

博士論文

ペロブスカイト系太陽電池の  
光起電力特性と微細構造に関する研究

滋賀県立大学大学院 工学研究科 先端工学専攻

上岡 直樹

## 【目次】

<b>第1章 序論</b> .....	1
1.1. ABX <sub>3</sub> ペロブスカイト結晶構造 .....	1
1.2. ペロブスカイト構造の電子構造.....	4
1.3. ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層.....	9
1.4. ペロブスカイト太陽電池の先行研究と課題.....	12
1.4.1. MA 脱離反応及び TiO <sub>2</sub> 電子輸送層 .....	12
1.4.2. CsSn <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> I <sub>3</sub> 及び MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> の形成評価 .....	14
1.4.3. CuBr または CuBr <sub>2</sub> 添加による電子構造への影響.....	16
1.4.4. Pb-Sn-Cu 合成における Cu <sup>2+</sup> 効果.....	20
1.4.5. CuCl <sub>2</sub> 添加及び MA <sub>2</sub> CuCl <sub>x</sub> Br <sub>4-x</sub> 形成評価.....	23
1.4.6. KCl 及び NaCl 添加効果.....	25
1.5. 本研究の目的および本論文の構成.....	27
参考文献.....	30
<b>第2章 光電変換デバイス形成及び評価方法</b> .....	35
2.1. 太陽電池の作製.....	35
2.1.1. 本研究で使用した試薬.....	35
2.1.2. 試薬の調整.....	37
2.1.3. 導電性基板の洗浄.....	37
2.1.4. 太陽電池セルの作製方法.....	38
2.1.5. 電気炉による熱処理条件.....	39
2.1.6. 真空蒸着法による金属電極の形成.....	40
2.2. 物性評価.....	41
2.2.1. 電流-電圧特性測定.....	41
2.2.2. 外部量子効率測定.....	42
2.2.3. 光吸収測定.....	42
2.2.4. インピーダンス測定.....	44
2.3. 微細構造解析.....	44
2.3.1. X線回折測定.....	44
2.3.2. 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察.....	45
2.3.3. 原子間力顕微鏡及び透過型電子顕微鏡観察.....	46
2.4. トランスファクター.....	46
2.5. 第一原理計算.....	46
<b>第3章 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した MA(Cs)Pb(Sn)I<sub>3</sub>(Cl)太陽電池</b> .....	48

3. 1.	緒言	48
3. 2.	試薬の調整方法および成膜方法	49
3. 3.	光学顕微鏡観察	49
3. 4.	走査型電子顕微鏡観察	50
3. 5.	X線回折測定	52
3. 6.	電流-電圧特性及び外部量子効率測定	53
3. 7.	考察	54
3. 7. 1.	粒成長機構	54
3. 7. 2.	キャリア輸送機構	56
3. 8.	結言	57
	参考文献	57
<b>第 4 章</b>	<b>PbI<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入による光起電力特性</b>	<b>59</b>
4. 1.	緒言	59
4. 2.	試薬の調整方法と成膜方法	60
4. 3.	走査型電子顕微鏡観察	60
4. 4.	原子間力顕微鏡観察	61
4. 5.	X線回折測定	62
4. 6.	電流-電圧特性及び外部量子効率測定	64
4. 7.	インピーダンス測定	65
4. 8.	安定性評価	66
4. 9.	考察	67
4. 9. 1.	TiO <sub>2</sub> ナノ粒子によるキャリア輸送	67
4. 9. 2.	PbI <sub>2</sub> によるキャリア輸送機構と安定性	68
4. 10.	結言	69
	参考文献	69
<b>第 5 章</b>	<b>MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> の形成および分解機構</b>	<b>71</b>
5. 1.	緒言	71
5. 2.	試薬の調整方法と成膜方法	72
5. 3.	走査型電子顕微鏡観察	73
5. 4.	X線回折測定	75
5. 5.	バンドギャップ測定	80
5. 6.	熱力学計算	81
5. 7.	電流-電圧特性及びヒステリシス	82
5. 8.	外部量子効率測定	84
5. 9.	考察	85

5.9.1. ペロブスカイト結晶の形成機構.....	85
5.9.2. ペロブスカイト結晶の分解機構.....	87
5.9.3. キャリア輸送機構.....	89
5.10. 結言.....	90
参考文献.....	91

## 第6章 CuBr<sub>2</sub> およびアルカリ金属ヨウ化物添加効果..... 92

6.1. 緒言.....	92
6.2. 第一原理計算.....	93
6.3. CuBr または CuBr <sub>2</sub> を添加した太陽電池セル.....	93
6.3.1. 試薬の調整方法.....	93
6.3.2. ペロブスカイト前駆体溶液の変化.....	94
6.3.3. X線回折測定.....	95
6.3.4. 走査型電子顕微鏡観察.....	96
6.3.5. 電流-電圧特性および外部量子効率測定.....	97
6.4. アルカリ金属ヨウ化物および CuBr <sub>2</sub> を添加した太陽電池セル.....	98
6.4.1. HOMO/LUMO における電子状態.....	98
6.4.2. 状態密度計算.....	99
6.4.3. IR 計算.....	101
6.4.4. 電流-電圧特性及び外部量子効率測定.....	102
6.4.5. X線回折測定.....	104
6.4.6. 走査型電子顕微鏡観察.....	105
6.4.7. 透過型電子顕微鏡観察.....	106
6.4.8. 太陽電池セルの耐久性評価.....	107
6.5. 考察.....	109
6.5.1. CuBr または CuBr <sub>2</sub> 添加による微細構造変化.....	109
6.5.2. キャリア輸送と安定性.....	112
6.6. 結言.....	113
参考文献.....	114

## 第7章 NaCl 添加による構造安定性評価..... 115

7.1. 緒言.....	115
7.2. 試薬の調整方法.....	116
7.3. 電流-電圧特性.....	117
7.4. 外部量子効率測定.....	120
7.5. X線回折測定.....	121
7.6. 光学顕微鏡観察.....	125

7.7.	走査型電子顕微鏡観察.....	126
7.8.	太陽電池セルの耐久性評価.....	129
7.9.	キャリアトラップ密度.....	130
7.10.	考察.....	133
7.10.1.	CuBr <sub>2</sub> /NaCl 添加による結晶成長.....	133
7.10.2.	CuBr <sub>2</sub> /NaCl 添加による高耐久化.....	134
7.10.3.	キャリア輸送.....	136
7.11.	結言.....	137
	参考文献.....	138
<b>第8章</b>	<b>長期耐久性と電子状態評価.....</b>	<b>140</b>
8.1.	緒言.....	140
8.2.	試薬の調整方法.....	141
8.3.	電流-電圧特性及び外部量子効率測定.....	142
8.4.	X線回折測定.....	143
8.5.	走査型電子顕微鏡観察.....	146
8.6.	熱力学計算.....	147
8.7.	キャリアトラップ密度.....	148
8.8.	第一原理計算による構造安定性評価.....	149
8.9.	状態密度計算.....	150
8.10.	電子密度分布.....	151
8.11.	バンド構造評価.....	152
8.12.	考察.....	154
8.12.1.	Na-Rb-Cu 導入による長期安定化.....	154
8.12.2.	キャリア輸送への影響.....	156
8.13.	結言.....	158
	参考文献.....	159
<b>第9章</b>	<b>総括.....</b>	<b>161</b>
9.1.	本研究のまとめ.....	161
9.2.	将来展望.....	164
	謝辞.....	165
	発表論文.....	166

## 第1章 序論

### 1.1. ABX<sub>3</sub> ペロブスカイト結晶構造

2009年、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>有機無機ハイブリッド型太陽電池は当初、3.8%の変換効率に過ぎなかったが、比較的安価に作製でき、フレキシブルである特徴から世界中で研究が行われ、わずか10年でシリコン太陽電池に匹敵する変換効率20%以上に達している[1-3]。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト結晶は高温状態(330 K以上)で立方晶( $\alpha$ -phase)、室温状態(162~327 K)で正方晶( $\beta$ -phase)、低温状態(161 K以下)で斜方晶( $\gamma$ -phase)を形成する。太陽電池として用いられる結晶構造は立方晶または正方晶が多く、1.5~1.6 eVのバンドギャップを有するため300–800 nmの可視光で光吸収を示す[4,5]。Fig. 1.1に立方晶系ペロブスカイト構造を示す。

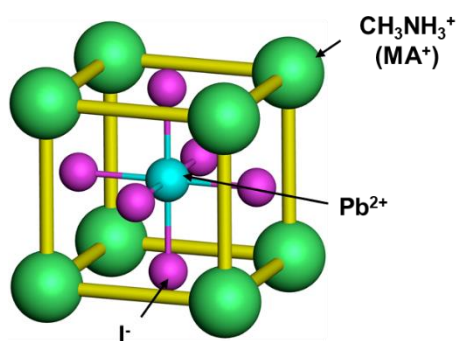


Fig. 1.1. Schematic illustration of cubic perovskite structure.

中心にPbが位置しており、Iと結合して八面体構造を形成している。ゴールドシュミットの許容因子は、カチオンが周囲のアニオンと密接に接触しているときに安定構造が形成されると仮定し、イオン半径で求められる式を提案した。ABX<sub>3</sub>結晶構造において、 $R_A$ をAのイオン半径、 $R_B$ をBのイオン半径、 $R_X$ をXのイオン半径とする。0.9 <  $t$  < 1で立方晶、0.71 <  $t$  < 0.9で斜方晶、1 <  $t$ で正方晶または六方晶へと構造が転移する。Table 1.1に組成と $t$ の値を示す[6]。

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_X + R_B)} \quad (1)$$

Table 1. 1. Calculated  $t$ -factor of the perovskite compounds.

Perovskite	Tolerance factor
MAPbI <sub>3</sub>	0.912
FAPbI <sub>3</sub>	0.987
CsPbI <sub>3</sub>	0.851

イオン半径( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ( $\text{MA}^+$ ): 2.17Å、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$  ( $\text{FA}^+$ ):2.53Å、 $\text{Cs}^+$ : 1.81 Å、 $\text{Pb}^{2+}$ : 1.96 Å、 $\text{I}^-$ : 2.20 Å)から導かれた  $t$  値より、FAPbI<sub>3</sub> は 1 に近いいため安定な構造をとることが期待される。しかし、FAPbI<sub>3</sub> の場合、 $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> の六方晶が確認されており、MAPbI<sub>3</sub> の熱処理温度は 100°C前後で  $\alpha$ -MAPbI<sub>3</sub> が形成されるのに対し、 $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> は 160°Cを要する。また、 $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> の膜は黄色となり、バンドギャップは 2.43 eV を示し、太陽電池の性能が低下する[7]。

トレランスファクターは、ペロブスカイト結晶の構造安定指数として多く使われている[8,9]。例えば Fig. 1. 2.に示すように、FAPbI<sub>3</sub> の FA 位置に Cs を導入することで、より安定な結晶構造が得られると予想できる[10]。ペロブスカイト太陽電池の光起電力特性および耐久性の向上において、組成制御は最も重要な解決策である。同様に、MAPbI<sub>3</sub> の MA 位置に Cs を導入した  $\text{MA}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{PbI}_3$  も変換効率が 5.51%から 7.68%まで向上した研究が報告されている[11]。しかしながら、Cs 添加濃度が 5%に達すると斜方晶の  $\delta$ -CsPbI<sub>3</sub> 結晶の回折ピークが確認され、添加量の最適化が必要である。

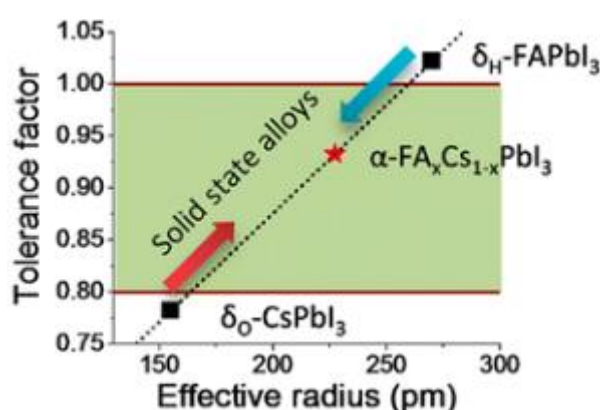


Fig. 1. 2. Correlation between tolerance factor, FA-to-Cs A-site composition, and crystal structure. Reprinted with permission from [10]. Copyright (2014) American Chemical Society.

Table 1. 2. Phase stability for various perovskite compositions.

Perovskite	Phase transition to cubic / pseudo cubic phase [K]
MAPbI <sub>3</sub>	327
FAPbI <sub>3</sub>	350
CsPbI <sub>3</sub>	583

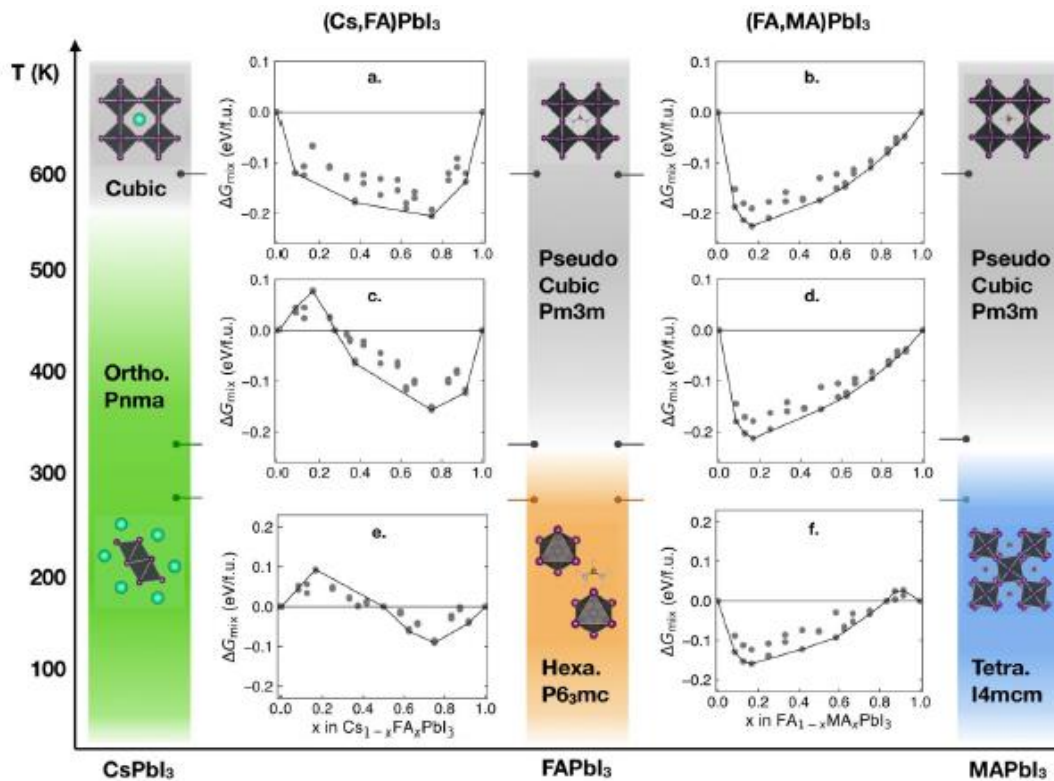


Fig. 1. 3. DFT calculated thermodynamics of mixing of mixed A-site halide perovskites. Calculated/Modeled Gibbs free energy of mixing ( $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta E_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ ) for  $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  and  $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$  in the assumed pseudo-cubic structure as a function of A-site composition ( $x$ ) is shown. Reprinted with permission from [12]. Copyright (2019) Royal Society of Chemistry.

Table 1.2 より、 $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub> を得るためには、他のペロブスカイト結晶よりも高温が必要である。Fig. 1.3 の密度汎関数理論(Density Functional Theory、DFT)を用いた第一原理計算の結果より、Cubic の場合、 $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$  において FA が増加するにつれて  $\Delta G < 0$  となり、Fig. 1.2. のトレランスファクターから予測される構造安定性とよい一致を示している。また、 $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$  においても擬立方晶の場合、 $x = 0.2$  で  $\Delta G$  が最小となり、MA が増加することで、FAPbI<sub>3</sub> に比べて低い温度で擬立方晶が得られる[12]。



## 1.2. ペロブスカイト構造の電子構造

Fig. 1.4 に示す状態密度から、価電子帯は Pb s 軌道と I p 軌道の結合、伝導帯は Pb p 軌道に支配的である。GaAs や CdTe の伝導帯は主に s 軌道により構成され、価電子帯は p 軌道により構成されている。これは、ペロブスカイト構造と逆のバンド構造を示している。有機分子の状態密度がバンド端から遠いため直接電子構造を決定していないことを意味し、有機カチオンの重要な役割は、ペロブスカイト構造の格子定数を変えるため構造安定性に寄与する方が大きいとされる[13]。

Fig. 1.5 に示すような $(\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times \sqrt{2})$ のスーパーセルから、MAPbI<sub>3</sub> の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  における電子構造を比較すると、Fig. 1.8 のように  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の電子構造は類似していることから、Pb-I-Pb 結合の歪みは電子構造を大きく変化させないことが示唆された。しかし、 $\delta$ -MAPbI<sub>3</sub> の場合、部分的に Pb-I 結合が切れ 3D [Pb-I] フレームワークが破壊されている。その結果、Pb-I 間のカップリングは弱くなり、s-p の反結合から成る価電子帯が下降し、バンドギャップが 2.31 eV まで増大したと考えられている[14]。局所密度近似(Local Density Approximation、LDA)関数は格子定数を過小評価し、一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation、GGA)関数は格子定数を過大評価する。MAPbI<sub>3</sub> における、交換・相関汎 (GGA-Perdew-Burke-Ernzerhof、GGA-PBE)関数で計算された格子パラメータの過大評価は、MA と [Pb-I] フレームワークとの間のファンデルワールス相互作用を無視しているためである。これに基づき、ファンデルワールス相互作用の重要性はペロブスカイト結晶において再検討する必要がある。これは、MAPbI<sub>3</sub> だけでなく他の化合物においても格子パラメータが過大評価となるため、特定の材料によるものではなく、機能的な問題である。

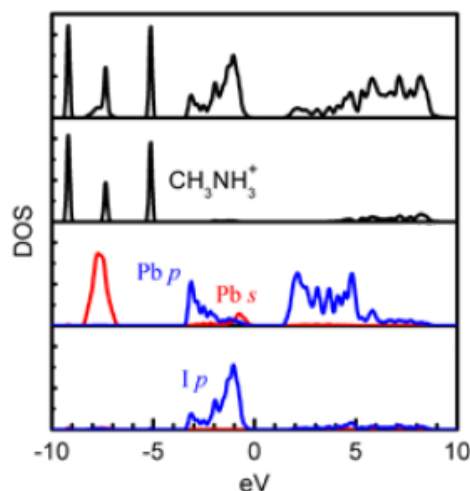


Fig. 1.4. Density of state (DOS) of MAPbI<sub>3</sub> using DFT-PBE calculations. Reprinted with permission from [13]. Copyright (2014) American Institute of Physics.

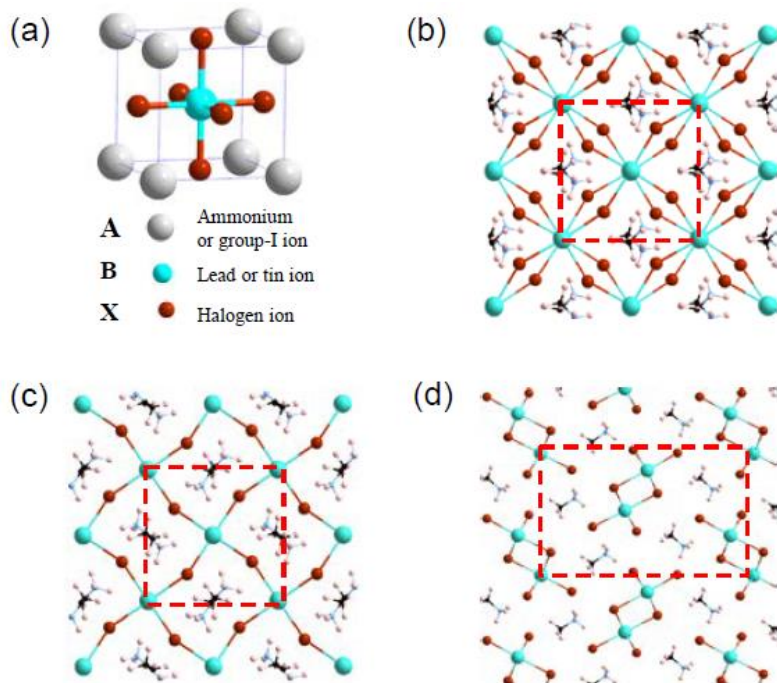


Fig. 1. 5. The atomic structure of (a)  $\alpha$  phase, (b)  $\beta$  phase, (c)  $\gamma$  phase, and (d)  $\delta$  phase MAPbI<sub>3</sub>. The unit cells of  $\beta$  and  $\gamma$  phases are  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times \sqrt{2})$ , based on the  $\alpha$  phase. Reprinted with permission from [14]. Copyright (2014) John Wiley and Sons.

分散的な相互作用が加わるためには、LDA と GGA を混合することによって LDA は過剰結合として化合物を評価するため、GGA エラーの修正を行うことができる。 $\alpha$ -MAPbI<sub>3</sub> において分子配向の乱雑さを特定することは不可能であるが、C-N 結合を [001]、[110]、[111] のそれぞれの面に沿った状態にした場合、エネルギー的に安定である面は [111] であることが確認されている。しかし、別の計算において [001] が最も安定とされているが、その違いはごくわずかなものであり、MA 分子の向きは MAPbI<sub>3</sub> の電子構造に大きな影響は与えないと考えられている。

DFT-PBE 計算で得られた  $\beta$ -MAPbI<sub>3</sub> のバンドギャップ 1.57 eV は実験値と近い値を示しているが、スピン軌道結合を無視しているため偶発的なものであり、MAPbBr<sub>3</sub> や MAPbCl<sub>3</sub> は実験値よりも低い値を示している。スピン軌道結合を考慮するためにスピン軌道相互作用(SOC)から PBE+SOC、HSE+SOC、GW+SOC などの高度な計算方法が研究されている。Table 1. 3 に示すバンドギャップの値から、SOC を用いた値は実験値から大きくはずれた値を示しており、Pb や Bi のような重い元素はスピン軌道の SOC 効果が大きい。例えば、PbTe や Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> のような半導体は、計算で SOC を含めた場合はバンド縮退や対称性が変化するが、SOC を含めない計算方法において、電子構造やバンドの特徴を十分に描写できる。

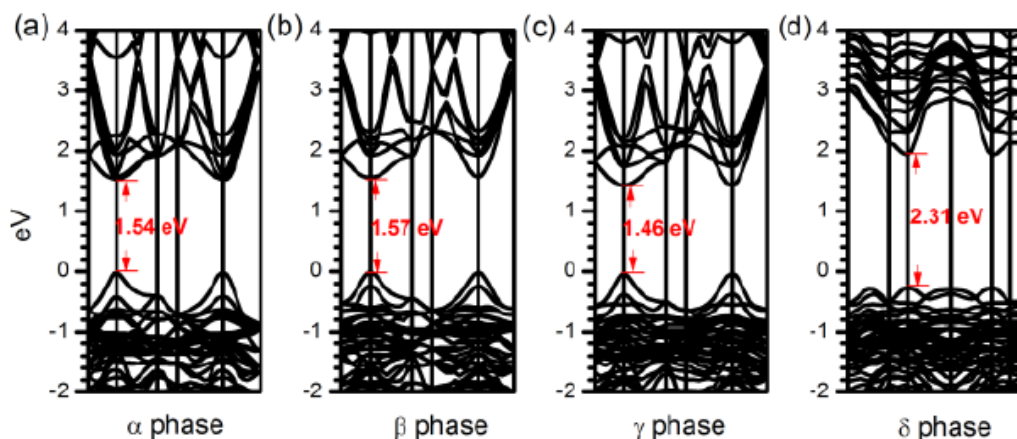


Fig. 1. 6. Band structure of (a)  $\alpha$  phase, (b)  $\beta$  phase, (c)  $\gamma$  phase, and (d)  $\delta$  phase  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .  $\alpha$  phase is calculated using the same tetragonal supercell as for  $\beta$  and  $\gamma$  phases. Reprinted with permission from [14]. Copyright (2014) John Wiley and Sons.

Table 1. 3. Phase stability for various perovskite compositions.

Perovskite	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	Band gap (eV)		
		PBE	PBE +SOC	HSE + SOC
$\text{MAPbI}_3$	6.39	1.53	0.46	1.14
$\text{MAPbBr}_3$	6.04	1.93	0.89	1.92
$\text{MAPbCl}_3$	5.78	2.40	1.33	2.57

Pb カルコゲン化物は、格子定数やバンドギャップの変動に影響を与える。Lang らは、 $\text{CsPbI}_3$ 、 $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{FAPbI}_3$  の順番でバンドギャップが増大すると予想した。これは、A サイトの分子によって格子定数が増大し、価電子帯が下方にシフトすることで起こると予想したものである。しかし、実験値として得られたバンドギャップは、 $\text{CsPbI}_3$  (1.67 eV)、 $\text{MAPbI}_3$  (1.52 eV)、 $\text{FAPbI}_3$  (1.48 eV)であった。さらに、 $\text{CsSnI}_3$  (1.30 eV)、 $\text{MASnI}_3$  (1.20 eV)、 $\text{FASnI}_3$  (1.41 eV)を示し、バンドギャップと格子定数の関係は、実験面と理論面の両方で慎重に議論しなければならない[15]。

$\delta$  phase は黄色を呈し、バンドギャップは 2 eV 以上となり、フラットなバンド構造になるため正孔の有効質量は非常に大きい。伝導帯の底部や価電子帯の上部に存在する電子や正孔の有効質量は次式を用いて求めることができる。バンド端の近くのバンド構造がより分散的であると有効質量は軽くなり、平坦であると有効質量は重くなる。

$$m^* = \hbar^2 \left[ \frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k} \right]^{-1} \quad (2)$$

ハロゲンサイトを置換することでバンドギャップと吸収スペクトルを制御することができる。MAPb(I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub>)<sub>3</sub> のバンドギャップは次式で与えられ、バンドギャップを 1.57~2.29 eV まで変化させることができる[16]。

$$E_g = 1.57 + 0.39x + 0.33x^2 \quad (3)$$

上記の式は、MAPbI<sub>3</sub> / MAPbBr<sub>3</sub> の混合化合物から成るヴェガード則から導かれる。Br が多くなることでバンドギャップが増大し、 $E_g(\text{MAPbI}_3) < E_g(\text{MAPbBr}_3) < E_g(\text{MAPbCl}_3)$  の関係にある。その一方で、Pb を Sn に置き換えると吸収端は長波長にシフトしバンドギャップは減少傾向にある[17]。Sn は Pb より小さいため B-X 距離は短くなる。したがって、バンドギャップは構造因子と電子因子の2つの異なる要因に起因する可能性がある。これまでの先行研究より、A サイトにおいて Cs、MA、FA と徐々にイオン半径が大きくなる場合、バンドギャップは小さくなる。B サイトに Pb よりイオン半径が小さい Sn を導入するとバンドギャップが小さくなる。

構造因子として、B-X-B の結合角や結合長さはペロブスカイト結晶の電子的特性および光学特性に影響を与え、結合長さよりも結合角が与える影響が大きいことが予想される。Fig. 1. 4 の状態密度図では、有機カチオンにおける状態密度はバンド構造から遠い位置を占めているが、有機カチオンの大きさや性質によって強く影響を受けると考えられる。Fig. 1. 7 より、より大きな有機カチオンが12個の最も近いハロゲンの位置を占めるとき、歪み角度は妨げられ、角度がより小さくなると考えられる[18]。

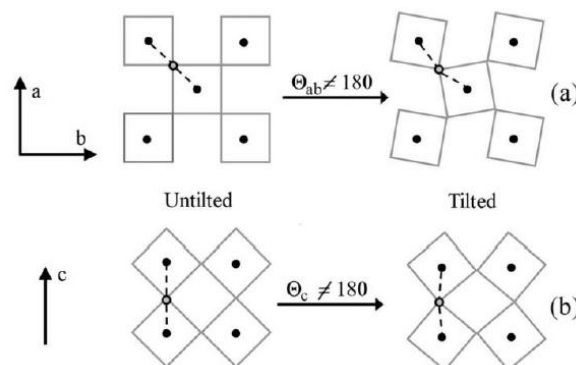


Fig. 1. 7. Comparison between an untilted cubic configuration and the tilted orthorhombic one in the *ab* plane (a) and along the *c* axis (b). Reprinted with permission from [18]. Copyright (2008) American Physical Society.

DFT 計算を用いて Pb-I 結合長さを 3.18Å と固定し結合角を 120°から 180°に変化したとき、角度歪みがペロブスカイト結晶のバンドギャップの影響を与えていることが示唆された。Fig. 1. 8 より、歪みが大きくなるにつれてバンドギャップが増大する傾向を示した[19]。X-B-X の角度が 180°、つまり Fig. 1. 8 の左下にいくほど対称的な構造となる。X-B-X の角度が低角にシフトし歪みが増大することで  $\pi$  相互作用としてエネルギーレベルが増加し伝導帯の重複した軌道が減少する。その結果、バンドギャップは増加すると考えられる。最適な角度を有機カチオンの大きさに制御することでバンドギャップを調整することが可能となる。

電子因子として、Sn の場合、Sn 5s 軌道は Pb 6s 軌道よりもエネルギーが低く、ヨウ素の p 軌道との相互作用が弱くなる。そのため、反結合性軌道が低エネルギー化し、価電子帯が下降する。結果として、Pb を Sn で置換するとバンドギャップが減少すると考えられる。

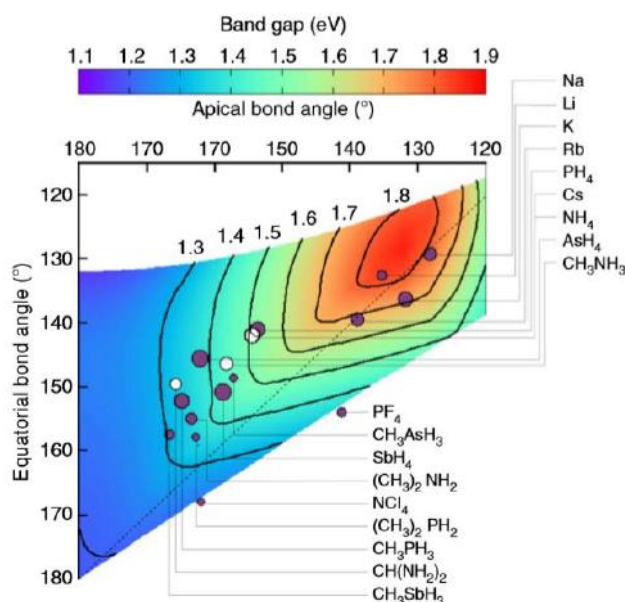


Fig. 1. 8. Representation of the change in DFT bandgap depending on the value of the apical and equatorial metal-halide-metal bond angles. The plot shows also which A cation would generate those specific B-X-B angles and the white discs indicate the cations that have already been used experimentally. The dashed line is just a guide to the eye to highlight that the plot is almost symmetric. Reprinted with permission from [19]. Copyright (2014) Springer Nature.

### 1.3. ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層

ペロブスカイト系太陽電池の積層構造は大きくわけて3つに分類される。Fig. 1.9に左からメソポーラス型、平面型、逆型デバイス構造を示す。一般的な積層構造はFTO/C-TiO<sub>2</sub>/Meso-TiO<sub>2</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Auが多く、2009年に桐蔭横浜大学の宮坂らによってTiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>セルが作製され、3.8%の変換効率を示した[20]。塗布製膜で作製が可能であり、世界中で注目される太陽電池として様々な積層構造をもつペロブスカイト太陽電池が報告されている。

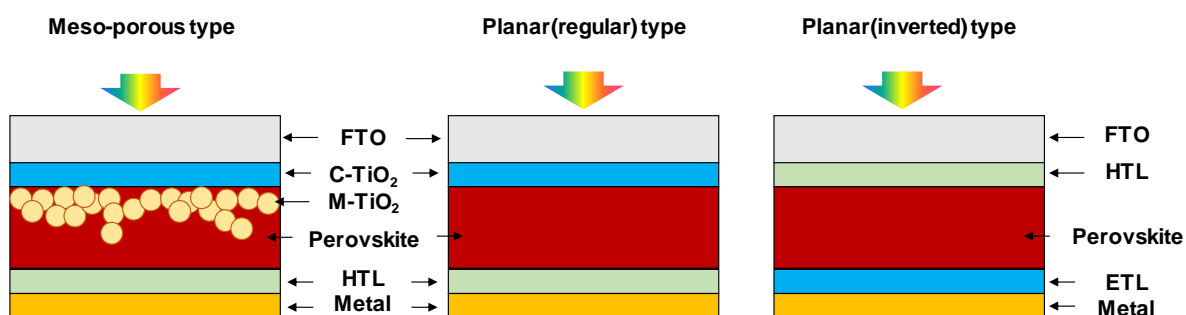


Fig. 1.9. Schematic illustration of meso-porous type, planar (regular) and planar (inverted) type of perovskite solar cells.

電子輸送層に用いられるコンパクト層には金属酸化物の c-TiO<sub>2</sub> や c-ZnO<sub>2</sub> などがあり、多孔質層には Mesoporous-TiO<sub>2</sub>、Mesoporous-SnO<sub>2</sub>、Mesoporous-ZrO<sub>2</sub> などが用いられる。TiO<sub>2</sub> の熱処理には 400°C以上が必要であるため、より低温で安価な材料として ZnO<sub>2</sub> が注目され、ZnO<sub>2</sub> のゾルゲルやナノ粒子などの研究も行われている[21-22]。多孔質膜を用いることで光吸収が増強し、ペロブスカイト層の足場材料としてヘテロ接合するため電子の輸送効率の促進が期待できる。また、Mesoporous-ZrO<sub>2</sub> を使用した先行研究では、正孔輸送層を使わない HTL フリーデバイスが報告されている[23]。HTL には Spiro-OMeTAD が使われていることが多いため、無機材料を使うことで耐久性の向上と低コスト化が期待されている。また、Zr を TiO<sub>2</sub> にドーピングすることで Fig. 1.10 に示すように伝導帯のエネルギー準位が高エネルギー側にシフトし TiO<sub>2</sub> の伝導帯とペロブスカイト層の伝導帯のエネルギー障壁が減少する。その結果、電子輸送特性の高効率化に効果を示している[24]。他に、TiO<sub>2</sub> に Nb<sup>5+</sup>をドーピングすることでキャリア濃度の増加や[25]、Li<sup>+</sup>をドーピングすることで Ti<sup>4+</sup>から Ti<sup>3+</sup>へ還元し TiO<sub>2</sub> 格子の酸素欠陥から生じるキャリアトラップ密度を不働態化することができる[26]。元素ドーピングをすることで TiO<sub>2</sub> の電子構造を制御できキャリア輸送特性の改善に期待される。

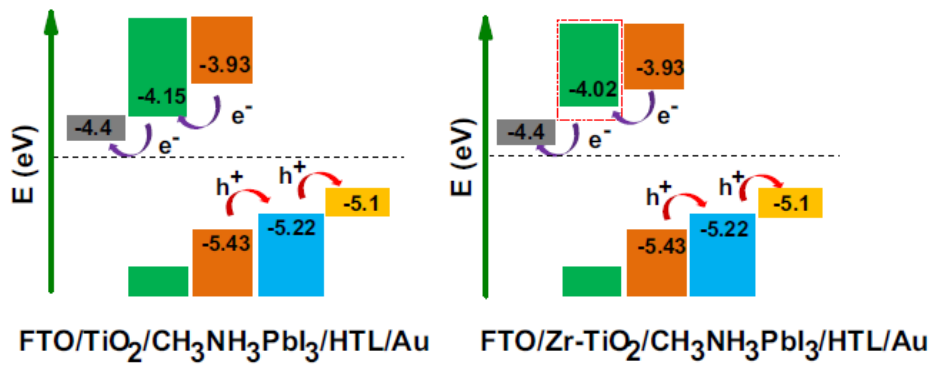


Fig. 1. 10. Schematic diagram of the band alignment. Reprinted with permission from [24]. Copyright (2016) Elsevier.

TiO<sub>2</sub> 電子輸送層は、ペロブスカイト層の下地としても機能しペロブスカイト結晶の成長に影響を与える。平面型ペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト層に 25 – 30 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると、ペロブスカイト粒子増大及び粒界の減少が確認されており、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を中心にペロブスカイト結晶の核形成を促進すると考えられている[27]。同様に平面型ペロブスカイト太陽電池の Compact TiO<sub>2</sub> 層の上に TiCl<sub>4</sub> を塗布し加熱することで Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面形態が平滑になることが確認されており、表面欠陥の減少が変換効率の高効率化に寄与したことが報告されている[28]。しかし、27 日後の変換効率は初日の 78%まで低下しており安定化に課題がある。また、別の研究グループが平面型ペロブスカイト太陽電池における FTO 透明電極基板の表面を平滑化することでヒステリシスが低下し、また Compact TiO<sub>2</sub> 層を TiCl<sub>4</sub> で塗布するとヒステリシスの低下と変換効率の向上を報告している[29]。通常 FTO 透明電極基板は、光閉じ込め効果を用いて、光活性層に入射した光を効率よく吸収するため、表面が凹凸に形成されている。

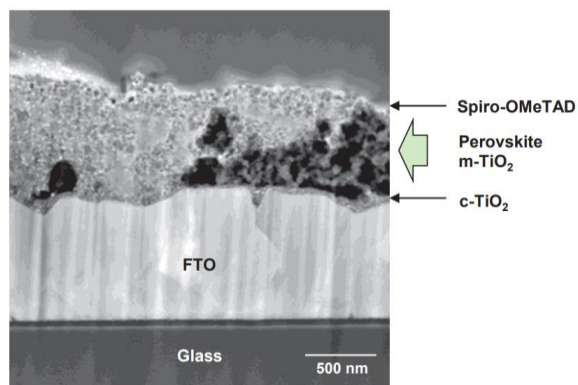


Fig. 1. 11. Cross-sectional TEM image of FTO/TiO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub> photovoltaic cell. Reprinted with permission from [30]. Copyright (2017) American Institute of Physics.

Fig. 1. 11 の断面像からも FTO 透明電極基板の凹凸を確認することができ、凹凸に沿うように Compact TiO<sub>2</sub> 層が成膜されていることがわかる[30]。平滑にすることで光閉じ込め効果が弱まると考えられる一方、Compact TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の接触界面においてキャリアの蓄積がヒステリシスの原因となるため、キャリア輸送が改善しヒステリシスが低下した[31]。しかし、Fig. 1.12 に示すように平滑な FTO 透明電極基板の場合では、界面において応力が高くなることが予想されるため欠陥や剥離が容易に起こり、ペロブスカイト太陽電池の劣化につながったと考えられる。

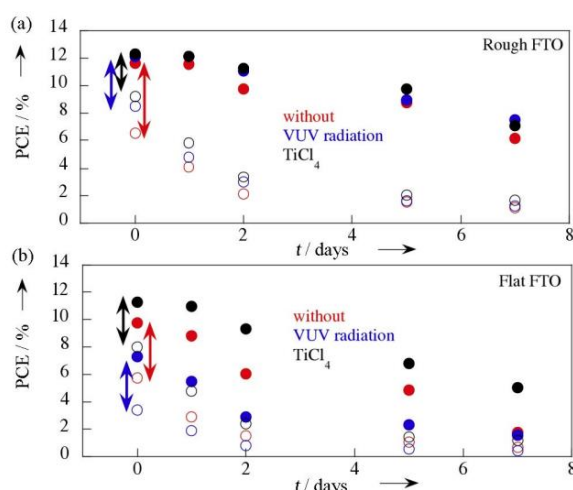


Fig. 1. 12. Stability of the perovskite solar cells prepared on (a) rough ( $R_a = 31$  nm) and (b) flat ( $R_a = 8.5$  nm) FTO. Closed circles: reverse scan; open circles: forward scan. Samples without encapsulation were stored in the dark under dry atmosphere.  $R_a$  is the surface roughness. Reprinted with permission from [29]. Copyright (2017) John Wiley and Sons.

Table 1. 4 に様々な積層構造や材料を用いたペロブスカイト太陽電池を示す。

Table 1. 4. Summary of engineering strategies for perovskite films in PSCs.

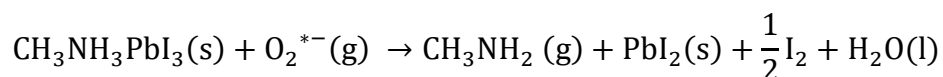
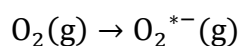
Device structure	Material	PCE (%)	Reference
FTO/C-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> / Spiro-OMeTAD/Au	HONH <sub>3</sub> Cl	11.2	32
FTO/C-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> (MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> ) /spiro-OMeTAD/Ag	TBP	10.6	33
FTO/C-TiO <sub>2</sub> /MAPbI <sub>3</sub> (2step)/spiro-OMeTAD/Au	PbI <sub>2</sub>	12.0	34
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI <sub>3</sub> / PCBM/C <sub>60</sub> /BCP/Al	DMF	15.6	35
FTO/SnO <sub>2</sub> /PCBM/MAPbI <sub>3</sub> / spiro-OMeTAD/Au	Pb(SCN) <sub>2</sub>	18.4	36
FTO/C-TiO <sub>2</sub> /M-TiO <sub>2</sub> /MgO/MAPbI <sub>3</sub> /spiro-OMeTAD/Au	MgO	13.9	37



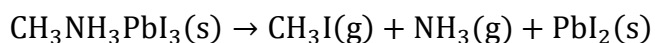
## 1.4. ペロブスカイト太陽電池の先行研究と課題

### 1.4.1. MA 脱離反応及び TiO<sub>2</sub> 電子輸送層

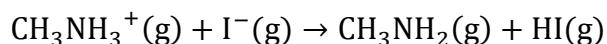
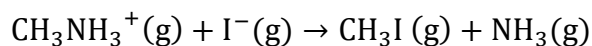
ペロブスカイト太陽電池は高効率を実現しているが、不安定性と有毒性を示す Pb の低減が大きな課題である。Table 1.4 に示すように高効率を示すペロブスカイト太陽電池のほとんどがペロブスカイト結晶に有毒性の Pb が用いられている。また、MAPbI<sub>3</sub> では大気中で MA 脱離が起こり分解し PbI<sub>2</sub> が形成される。ペロブスカイト層に酸素が吸着すると O<sup>2-</sup>が生成し I 欠陥を通り拡散し、O<sup>2-</sup>と MA<sup>+</sup>の酸塩基反応から MAPbI<sub>3</sub> が分解する。その結果、伝導帯近くに欠陥準位が形成し電子トラップが起こる[38]。



また、ペロブスカイト結晶は以下の 2 式の分解反応を示す[39,40]。



これらの分解反応は両方起こると予想されるが、Perez らの DFT 計算の結果から CH<sub>3</sub>I の方がより安定で生成しやすいことが明らかとなっている[40]。



これらの研究報告から、ペロブスカイト結晶の安定性を向上させるためには、MA や I の脱離を抑制する必要がある。

Fig. 1. 3 に示すように、MAPbI<sub>3</sub> の MA 位置に FA や Cs を置換することで、ギブズエネルギーが低下し安定化が期待できる。同時に、Pb フリー化を目指す試みとして最も多く用いられるのが Sn である。Sn を MAPbI<sub>3</sub> の Pb 位置に 50%置換することで吸収端がレッドシフトしバンドギャップは 1.18 eV まで低下し、この特性を活かし短絡電流密度を向上させることができる[41,42]。そこで、FASnI<sub>3</sub> や Cs<sub>x</sub>FA<sub>1-x</sub>SnI<sub>3</sub> のようにペロブスカイト結晶に MA や Pb を用いないペロブスカイト太陽電池が報告されている。FASnI<sub>3</sub> を用いた場合の変換効率は 7.14%を示すが、Cs<sub>0.08</sub>FA<sub>0.92</sub>SnI<sub>3</sub> では大気中であらゆる 5 時間経過後 6.08%から 4.8%まで変換効率が低下している[43,44]。Sn の Sn<sup>2+</sup> から Sn<sup>4+</sup> への酸化が不安定性の要因として考えられ、酸化反応を抑制するために一般的なペロブスカイト層の成膜温度 100°Cよりも低い 70°C、N<sub>2</sub> 雰囲気とし、保管の際も常に N<sub>2</sub> 雰囲気が必要となる[45,46]。ここで、Cs による安定化への効果は確認可能と考えられるため、第 3 章では、MAPbI<sub>3</sub> への MA 位置に Cs、Pb 位置に Sn、さらに I 脱離を抑制するために Cl で置換したペロブスカイト結晶を高温成膜し、安定化及び光起電力特性を評価することとする。

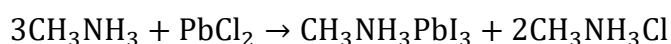
Fig. 1. 9 に示すようにペロブスカイト太陽電池には、メソポーラス型と平面ヘテロ型がある。平面ヘテロ型は低温プロセスでフレキシブルな積層構造を有するデバイスが作製可能であり、メソポーラス型と比べてペロブスカイト層の平滑な膜形成と TiO<sub>2</sub> とペロブスカイト層の界面での電子輸送によるヒステリシスが生じにくいことが長所である。さらに、前述で示したように平面型における Compact TiO<sub>2</sub> 層の上に TiCl<sub>4</sub> を塗布成膜することで表面欠陥の抑制及び平滑性に効果を示し、ペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層の界面構造における電子輸送特性を改善しヒステリシスを低減させることができる。一方で、メソポーラス型はペロブスカイト溶液が浸漬しペロブスカイト層の下地としての効果を示し、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子はペロブスカイト結晶の成長促進効果がある。先行研究では、NH<sub>4</sub>Cl をペロブスカイト層に添加すると粒界の減少と平滑な粒子膜の形成がメソポーラス型と平面型で確認されており、曲線因子(FF)の向上が報告されている[47,48]。しかしながらヒステリシスへの影響については未報告であり、ヒステリシスの原因は TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の界面における電子トラップが原因であると考えられる。そこで、ペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層の界面に着目し、メソポーラス型における Compact TiO<sub>2</sub> 層と Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の界面に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することは、キャリア輸送特性改善やペロブスカイト結晶成長にも有効と考えられ、第 3 章から第 4 章では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入による効果を調査することとする。

#### 1.4.2. CsSn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>I<sub>3</sub> 及び MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> の形成評価

前述したように、MAPbI<sub>3</sub>において MA や I の脱離は不安定性の大きな要因であり、Pb の代替元素に Sn を用いた FASnI<sub>3</sub> では高耐久化が困難と考えられ、MAPbI<sub>3</sub> に比べて開放電圧は 0.3 V と低く、変換効率の低下も確認されている[49]。2018 年には、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>I を用いて 2 次元と 3 次元のペロブスカイト構造が混合する新しい結晶構造を形成することで、変換効率向上を目指した研究が行われている[50]。一方で、MA を Cs で完全に置換した CsSnI<sub>3</sub> が研究されている。Table 1.2 に示すように、立方晶を得るためには CsPbI<sub>3</sub> は 583 K と MAPbI<sub>3</sub> の 327 K よりも高温成膜が必要となるが、MA 脱離を考慮する必要がない。そこで、CsPbI<sub>3</sub> の Pb を Sn で置換した CsSnI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> が合成され、Br 含有量によってバンドギャップの拡大と斜方晶から立方晶への構造転移が確認されている[51]。CsSnI<sub>3</sub> は斜方晶でバンドギャップが 1.25 eV であり、CsSnBr<sub>3</sub> では立方晶でバンドギャップは 1.75 eV となっている。しかしながら変換効率は CsSnI<sub>3</sub> で 1.66%、CsSnBr<sub>3</sub> で 0.95%となっており、I と Br が 2.9 : 0.1 の混合比のとき最高変換効率 1.76%と低いのが現状である。

Sn と Ge を混合した CsSn<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub> は変換効率 7.1%を示し、CsSnI<sub>3</sub> 系の中でより高い変換効率と耐久性を示すことが報告されている[52]。ペロブスカイト層の下地には PCBM が用いられており、ペロブスカイト層の成膜には蒸着法が用いられている。X 線光電子分光法で測定すると、Ge の 2 価と 4 価が確認され、ペロブスカイト層の表面上に Ge の酸化物が形成されていることが示唆された。その結果、ペロブスカイト層と大気との接触面積を減らすことで分解を抑制したと考えられている。同研究グループが MAPbI<sub>3</sub> と CsSn<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub> にそれぞれ光照射し、X 線回折強度をプロットすると 72 時間後には MAPbI<sub>3</sub> の回折ピークが消滅しているのに対し、CsSn<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>I<sub>3</sub> の回折強度はほとんど変化なく結晶構造が維持されていた。同様に CsPbI<sub>3</sub> の耐久性も評価されており、MAPbI<sub>3</sub> よりも回折強度の減少速度が速く分解が進行していることが示されている。すなわち、MA を完全に Cs で置き換えたペロブスカイト層でも耐久性が改善されず、蒸着による成膜方法はコストがかかり、産業用の実用化においても負荷となると考えられる。一方、Ge 酸化物のように大気中でも安定な材料でペロブスカイト層を被覆することで、MA 脱離を抑制できることが期待される。

標準ペロブスカイト前駆体溶液はヨウ化メチルアンモニウム(MAI)とヨウ化鉛(PbI<sub>2</sub>)を 1 : 1 で有機溶媒に溶かすのが一般的であるが、MAI と塩化鉛(PbCl<sub>2</sub>)を 3 : 1 で溶解した MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液も研究されている。MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液の場合のペロブスカイト結晶の形成反応を以下に示す[53]。



先行研究では、溶媒を *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)とし MAI:PbCl<sub>2</sub>=3:1.1 と僅かに PbCl<sub>2</sub>を過剰に添加すると PbI<sub>2</sub>の形成と変換効率の向上が確認されている[54]。また、別の研究グループでは MAI:PbCl<sub>2</sub>:PbI<sub>2</sub>=4:1:1 の混合添加したペロブスカイト前駆体溶液による膜形態の改善が報告されているが、安定性評価は未報告である[55]。Table 1.5 に先行研究における Pb/MA 比と変換効率をまとめる。

これらの先行研究では、ペロブスカイト層は 100 – 110°Cで成膜されており、MAI:PbCl<sub>2</sub> = 3 : 1 の MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を 140°C、10 分間熱処理すると Fig. 1.13 に示すようにペロブスカイト結晶の回折強度が最大になると報告されているが、耐久性や光起電力特性は未評価である[56]。さらに、PbI<sub>2</sub>を DMF で溶解するとおよそ 90°Cで結晶化することが知られている[57]。よって、MAI:PbCl<sub>2</sub>:PbI<sub>2</sub>=3:1:Y のように PbI<sub>2</sub> 添加を行い、110°C以上の高温成膜が有効である可能性があり、その評価を第 4 章から第 5 章で行うこととする。

Table 1.5. Ratios of Pb/MA and power conversion efficiency (PCE) of MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> solar cells.

MAI : PbCl <sub>2</sub> : PbI <sub>2</sub>	Pb/MA	PCE (%)	Reference
3 : 1.1 : 0	0.36	11.3	54
4 : 1 : 1	0.50	12.9	55
5 : 1 : 2	0.60	10.7	55

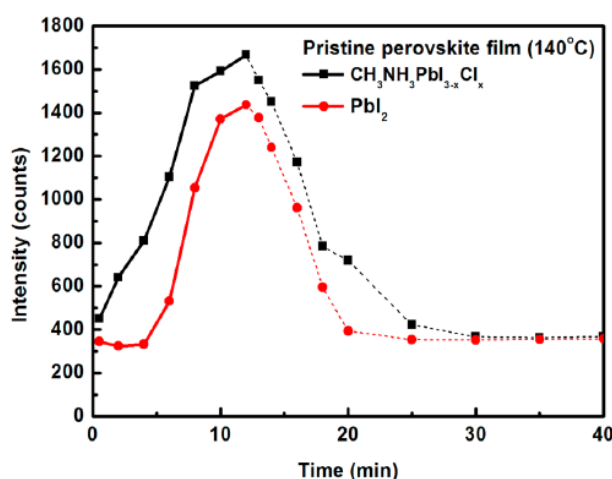


Fig. 1.13. Variation of the index peak intensities of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> and PbI<sub>2</sub> phases with time. Dashed lines show degradation to the amorphous phase. Reprinted with permission from [56]. Copyright (2016) American Chemical Society.

### 1. 4. 3. CuBr または CuBr<sub>2</sub> 添加による電子構造への影響

ペロブスカイト太陽電池の成膜方法として CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I : PbI<sub>2</sub> = 1:1 の混合溶液を使用するのが一般的であるが、他にも 2 ステップ法がある。PbI<sub>2</sub> 溶液と CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶液を用い PbI<sub>2</sub> 層を成膜後 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶液に浸漬することで、ペロブスカイト層を成膜する方法である[58]。有機アンモニウム塩溶液の溶媒には PbI<sub>2</sub> 層が不溶である溶媒を選ぶ必要があり、主に 2-プロパノールが用いられている[59]。先行研究より、DMF で溶解した PbI<sub>2</sub> 溶液に CuBr、CuI、NaI、AgI を添加すると、Fig. 1. 14 に示すように異なる粒子形態の PbI<sub>2</sub> が生成する[60]。

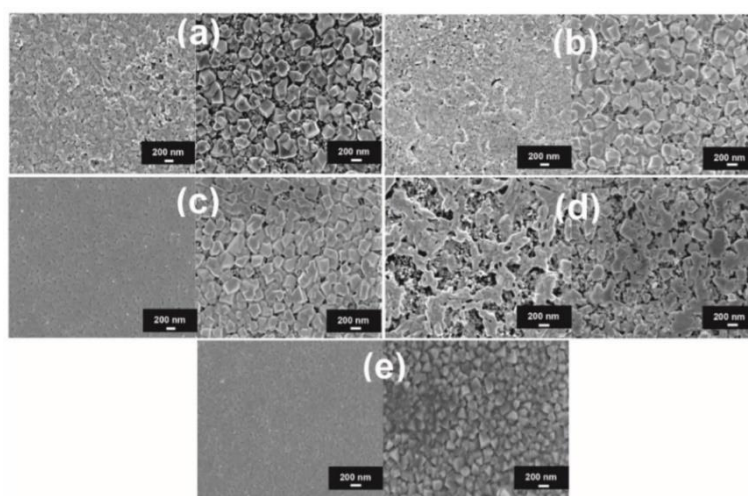


Fig. 1. 14. Top-view SEM images of PbI<sub>2</sub> (left side) and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> (right side) structures: a) pristine, b) CuBr-, c) CuI-, d) NaI-, and e) AgI-based perovskite samples deposited on a mesoporous TiO<sub>2</sub>-coated FTO. Reprinted with permission from [60]. Copyright (2016) John Wiley and Sons.

CuBr 添加では標準試料と変化はなく、NaI 添加では PbI<sub>2</sub> 粒子径の増大が確認され、Fig. 1. 14 (d)のように枝分かれ状に形成された。CuI と AgI 添加では PbI<sub>2</sub> 層のピンホールが標準試料に比べて減少し、Fig. 1. 14 (c)と(e)に示すように全面を被覆するように成膜されている。MAI 溶液に浸漬すると NaI 添加ではペロブスカイト粒子が増大し、CuI と AgI 添加では粒子径が減少した。さらに CuI と AgI 添加では、PbI<sub>2</sub> の残存が X 線回折測定の結果から確認され、NaI 添加ではペロブスカイト結晶のみが形成し、このことから多孔質状態の PbI<sub>2</sub> 層は CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶液が浸透することでペロブスカイト粒子の形成に効果をもたらしたものと予想される。このことは、前述で示した MAI : PbCl<sub>2</sub> : PbI<sub>2</sub> = 3 : 1 : Y のように PbI<sub>2</sub> 形成によるペロブスカイト粒成長への影響が予想される。

光吸収測定では、NaI 添加したペロブスカイト層の光吸収強度の増大が確認され、表面形態のラフネスやペロブスカイト層内部の光路長が拡大し光散乱強度が増大したためと考えられる。標準試料及び NaI、CuBr、CuI、AgI 添加したペロブスカイト層のそれぞれのアーバックエネルギーを求めると 15.6 meV、11.8 meV、12.8 meV、13.5 meV、15.2 meV であることが示された。ここでアーバックエネルギーとはすその広がりを示すパラメータである[61]。半導体はバンドギャップ値に応じて光吸収スペクトルが得られるが、アモルファスや原子配列の乱れ及び格子内欠陥によってサブバンドや禁制帯に欠陥準位が分布し、欠陥準位にある電子は移動しにくいため電気伝導に寄与しないと考えられる。また価電子帯と伝導帯の状態密度において、アーバックテールが生じ、バンドギャップ値より低エネルギー側で光吸収をもたらす。NaI 添加によるアーバックエネルギーの減少から格子内欠陥の抑制や電子構造の歪み緩和が考えられ、キャリア移動度の改善につながる。キャリア移動度はチャイルド則より、 $J$ : 電流密度 [ $\text{A m}^{-2}$ ]、 $\epsilon_0$ : 真空誘電率 [ $\text{F m}^{-1}$ ]、 $\epsilon_r$ : 比誘電率、 $V$ : 電圧 [V]、 $L$ : 膜厚 [m]、 $\mu$  [ $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] を用いて以下の式から求めることができる。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4)$$

ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) は、探針の仕事関数とペロブスカイト膜の表面の仕事関数の差によって生じる接触電位差を測定する顕微鏡であり物質の仕事関数を求めることができる。Au の仕事関数は 5.1 eV、標準試料のペロブスカイト層は 4.8 eV を示した[60]。CuBr、CuI、NaI、AgI を添加すると仕事関数が Au の仕事関数側へ 0.1 eV シフトしフェルミ準位が低エネルギーシフトしていることが示唆された。これについて2つの要因が考えられる。1つ目は、 $\text{Pb}^{2+}$ 位置で  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  がアクセプターとして機能し、価電子帯近傍にエネルギー準位を形成しフェルミ準位が価電子帯側へシフトしたことで、ペロブスカイト結晶が  $p$  型半導体になったと予想される。2つ目は CuBr、CuI、NaI、AgI を添加することでペロブスカイト層の表面欠陥が減少し、KPFM の探針との接触電位差が減少したためと考えられる。1つ目の要因は、ペロブスカイト結晶における電荷中性則が満たされなため生じにくいと予想される。しかし、Cu イオンは1価よりも2価で安定なイオンであるため、 $\text{Cu}^{2+}$ として酸化すると結晶構造に取り込まれる可能性がある。そこで、CuBr と  $\text{CuBr}_2$  に着目し  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液へ添加することで、1価または2価の Cu におけるペロブスカイト層について第6章で評価することとする。

また、 $\text{CuBr}_2$  は  $\text{PbI}_2$  に比べてジメチルスルホキシド (DMSO) に対する溶解性に優れており、 $\text{CuBr}_2 \cdot \text{DMSO}$  中間体は流動性が良く粒成長に効果があることが報告されている[62]。ここで、先行研究より DMF と DMSO の各溶媒における錯体構造と熱力学的物性評価について第一原理計算から  $(\text{MA})_2(\text{DMSO})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$  と  $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$  のそれぞれの形成エンタルピーが  $-390.4 \text{ kcal/mol}$ 、 $-180 \text{ kcal/mol}$  であることが示され、DMSO 中間体が優先して沈殿する可能性を示唆している[63]。さらに、Fig. 1. 15 に示すように MAI :  $\text{PbI}_2$  の混合比を変化することで得られる中間体が異なり、MAI :  $\text{PbI}_2 = 2 : 3$  では針状結晶、MAI :  $\text{PbI}_2 = 3 : 1$  では針状結晶を抑制することがわかり、ペロブスカイト層の表面形態の制御も可能である。

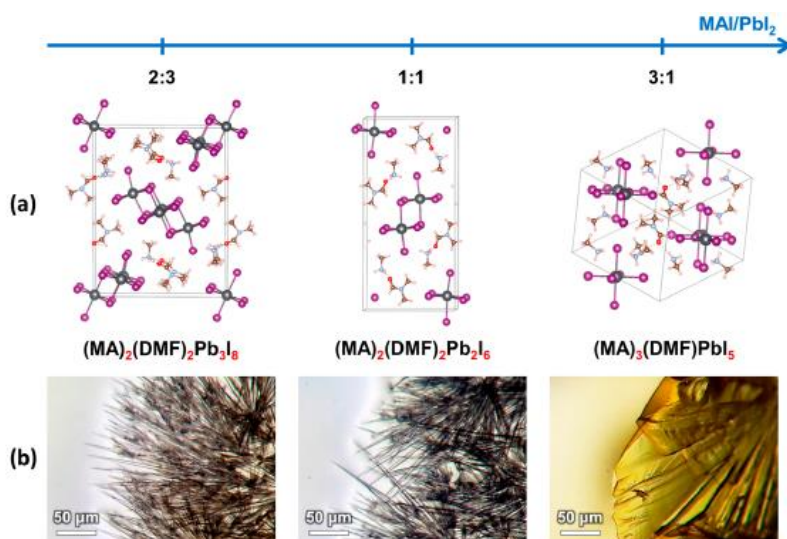


Fig. 1. 15. Crystal structure motives (a) and crystal shapes (b) of three intermediate phases: PbI<sub>2</sub>-rich  $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ , stoichiometric  $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_2\text{I}_6$ , and MAI-rich  $(\text{MA})_3(\text{DMF})\text{PbI}_5$ . Reprinted with permission from [63]. Copyright (2017) American Chemical Society.

そこで、前述した DMF で溶解した  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液に  $\text{CuBr}$  または  $\text{CuBr}_2$  添加し得られた粒子径から結晶粒の安定性評価についても第 6 章で行うこととする。第一原理計算から斜方晶(空間群  $\text{Pnma}$ )の  $2 \times 2 \times 1$  のスーパーセルにおいて  $\text{Cu}$  を導入すると Fig. 1. 16 に示すように価電子帯の  $0.05 \text{ eV}$  高エネルギー側に欠陥準位が確認されている[62]。欠陥準位は電子に占有されておらず、バンド構造の分散性が少ないことから  $\text{Cu}$  由来の欠陥状態が局在化することが示唆された。しかし、 $\text{Cu}$  ドープメントがアクセプターとして機能しペロブスカイト層が  $p$  型半導体となる可能性がある。

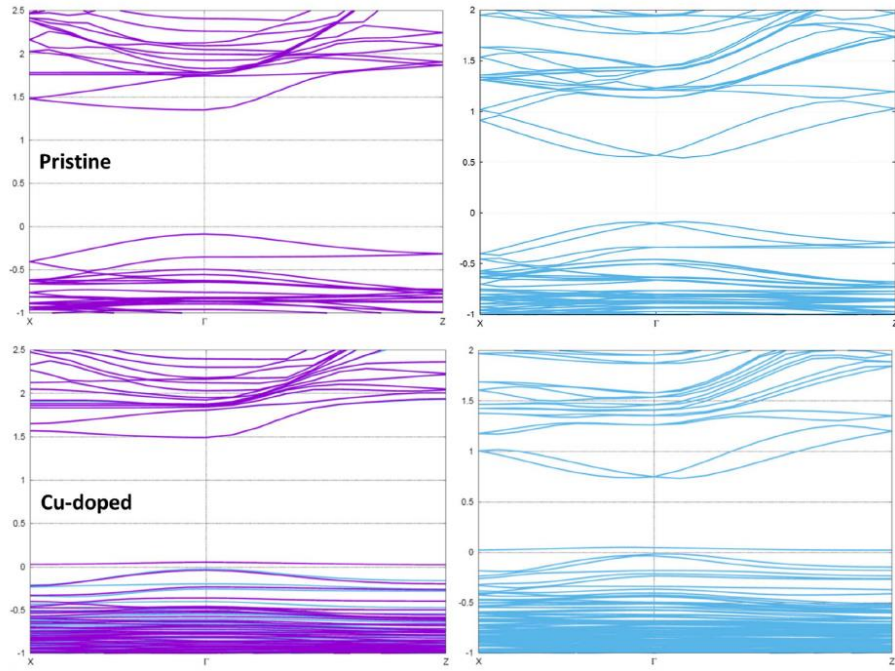


Fig. 1. 16. Calculated electronic band structure of pristine  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (upper panel) and Cu doped organometallic halide perovskite (lower panel) without (left) and with (right) the spin-orbit coupling interaction. The origin of the energy scale is taken at the top of the valence band [62]. Reprinted with permission from [62]. Copyright (2016) Elsevier.

Fig. 1. 16.に示すバンド構造からスピン軌道相互作用(SOC)を考慮するとバンドギャップが過小評価され、紫外線光電子分光法スペクトル実験から  $\text{MAPbI}_3$  及び  $\text{MAPb}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{I}_{2.8}\text{Br}_{0.2}$  のそれぞれのバンドギャップを見積もると、1.58 eV、1.61 eVであった。このことから、Table 1. 3 にも示したように Cu ドープに関しても SOC を考慮しない一般近似勾配 GGA では、バンドギャップの誤差が小さいことが示された。また、 $\text{MAPb}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{I}_{2.8}\text{Br}_{0.2}$  は  $\text{MAPbI}_3$  に比べてバンドギャップが拡大しており、開放電圧( $V_{\text{oc}}$ )は以下の式で表すことができるため開放電圧の向上が期待できる。

$$V_{\text{oc}} \approx \frac{E_{\text{g}}}{q} - \frac{kT}{q} \log\left(\frac{A}{J_{\text{sc}}}\right) \quad (5)$$

$A$  の値は不純物密度や拡散長に依存するため不確定であり、再結合電流も無視することはできない。そこで、 $\text{Cu}^{2+}$  を導入したペロブスカイト結晶の電子状態やバンド構造を評価するため第 7 章と第 8 章では、第一原理計算を用いて実験結果と比較検討する。



#### 1.4.4. Pb-Sn-Cu 合成における Cu<sup>2+</sup>効果

前述したように、ABX<sub>3</sub>ペロブスカイト結晶のBサイトにはPbが用いられており、例えばPbI<sub>2</sub>/FAI = 1.16のようにPbI<sub>2</sub>の過剰添加で電荷再結合の抑制に効果を示すなど、ペロブスカイト太陽電池の高効率化に有効性を示す場合があるため、多くの先行研究にはPbが用いられている[64-66]。しかし、鉛の毒性は人体に影響を及ぼし、鉛中毒は古くから大きな問題となっている。そのため、本研究で用いるMAIとPbI<sub>2</sub>を混合したMAPbI<sub>3</sub>前駆体溶液やMAI、PbCl<sub>2</sub>及びPbI<sub>2</sub>を混合したMAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>前駆体溶液において、Pbの微量低減が課題であると考えられる。1.4.3では、Pbの代替元素としてCuの先行研究について述べ、CuBr<sub>2</sub>添加によりバンドギャップが拡大することが確認された。またMASnI<sub>3</sub>においてもFig. 1.17に示すように、IをBrで置換すると価電子帯が高エネルギーシフトしバンドギャップの拡大が報告されている[67,68]。

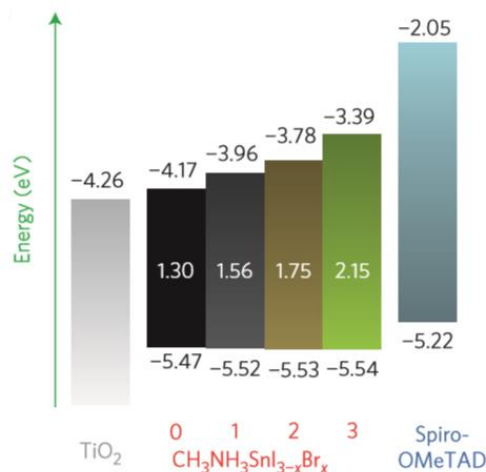


Fig. 1. 17. Energy-level diagram of TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub>/spiro-OMeTAD cell. Reprinted with permission from [67]. Copyright (2014) Springer Nature.

2018年には、PbI<sub>2</sub>、SnI<sub>2</sub>及びCuBr<sub>2</sub>を用いたMAPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.05</sub>I<sub>2.9</sub>Br<sub>0.1</sub>太陽電池が報告されている[69]。MAPbI<sub>3</sub>は1.59 eVを示し、CuBr<sub>2</sub>添加したMAPb<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>I<sub>2.9</sub>Br<sub>0.1</sub>は吸収端がブルーシフトしバンドギャップの拡大が確認されている。しかし、SnIを添加したMAPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.05</sub>I<sub>2.9</sub>Br<sub>0.1</sub>ではMAPbI<sub>3</sub>からほとんど変化せず1.58 eVであった。この時の価電子帯及び伝導帯の位置は変動していることが予想され、Fig. 1.10に示すように各層のエネルギー障壁は太陽電池の性能において小さいことが望ましい。第一原理計算を用いて元素ドーピングしたバンド構造における価電子帯や伝導帯位置のシフトについても予測でき、作製するデバイス設計に応用可能と考えられる。

また、キャリアの有効質量( $m^*$ )はバンド構造から前述した式(2)を用いて求めることができ、キャリア移動度( $\mu$ )、電荷( $q$ )、緩和時間( $\tau$ )の間には以下の関係式が成り立つ。

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (6)$$

これより、バンド構造における分散性のキャリアの低有効質量ほどキャリア移動度の改善につながると考えられ、第一原理計算から予測することができる。第8章では、第6章から第7章で述べる Cu ドープ系ペロブスカイト結晶について、第一原理計算から各パラメータを予測し、実験で検証することを検討する。

MA  $\text{Pb}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{I}_{2.9}\text{Br}_{0.1}$  太陽電池では、 $\text{N}_2$  雰囲気下でペロブスカイト層を成膜し高効率を実現した[69]。この際、 $\text{Cu}^{2+}$ はペロブスカイト粒子の成長速度を低下させ、Sn の  $\text{Sn}^{4+}$ への酸化抑制とペロブスカイト層のキャリアトラップ密度の減少に効果を示した。ここで、それぞれの結晶組成におけるトレランスファクターを Tabel 1. 6 にまとめる[6]。先にも述べたように、トレランスファクターはイオン半径のみによる立方晶の安定性目安となり、広く用いられているが注意が必要である。例えば、Pb-Sn-Cu 混合ペロブスカイトの場合、格子定数の変化はヴェガード則に従って結晶組成によって直線的に変化すると予想される。しかし、ペロブスカイト結晶を局所的に観察すれば、Cu 周囲や Sn 周囲に MA が配位すると、Table 1. 6 から Cu が中心金属の場合のトレランスファクターが 1 以上を示していることから MA-MA 間や MA-Cu 間の陽イオン反発が予想され、構造不安定化の要因となることが考えられる。大気中暗所にて、各ペロブスカイト太陽電池の耐久性についても評価されており、その結果を Fig. 1. 18 に示す。MAPbI<sub>3</sub> では 3 日後の変換効率は初期値の 8 割まで低下しており、MAPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.05</sub>Cu<sub>0.05</sub>I<sub>2.9</sub>Br<sub>0.1</sub> では初期値の 7 割まで低下し、変換効率の低下速度が速い結果を示した。これは上記に示したように、大気中における  $\text{Sn}^{4+}$ への酸化と  $\text{Cu}^{2+}$ による構造不安定化が原因と考えられる。

Table 1. 6. Tolerance factors of various perovskite structures. M is B site of ABX<sub>3</sub> perovskite.

Element M for MA(M)I <sub>3</sub>	Ionic radius of M	Tolerance factor
Pb	1.19	0.912
Sn	0.93	0.987
Cu	0.73	1.055

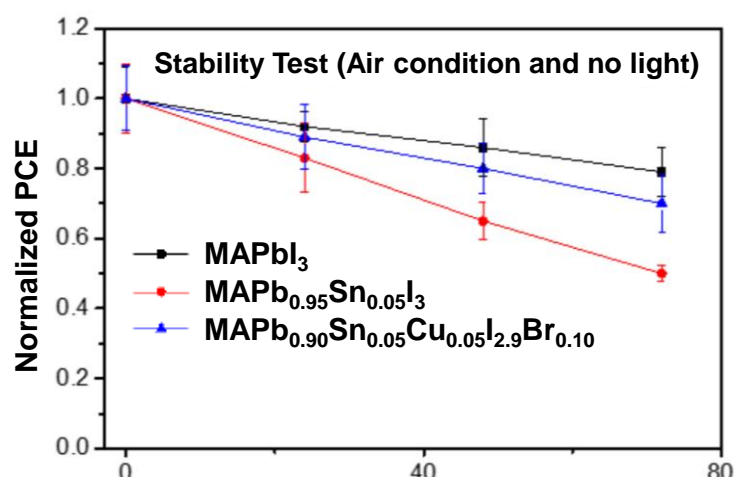


Fig. 1.18. Stability tests of perovskite solar cells in air conditions. Reprinted with permission from [69]. Copyright (2018) John Wiley and Sons.

また、1.4.1に示すようにペロブスカイト結晶の不安定性の要因としてMAやIの脱離が考えられる。そこで、1.4.1ではMAをFAやCsで置換した先行研究についても述べた。中心金属にPbを用いた $Cs_xFA_{1-x}PbI_3$ では、高効率化及び高安定化が実現化されCsやFAは現在でも広く研究されており[70,71]、さらにI位置にClを導入するとキャリア拡散長が拡大することも報告されている[72,73]。これらを考慮するとFAClやCsClはペロブスカイト太陽電池改善に期待される材料の一候補として考えられる。しかし、Pbの低減を目指すためにCuを用いた場合、MAよりイオン半径が大きいFAでは陽イオン間の反発から構造不安定化が予想される。一方Table 1.7に示すように、CsClは他のアルカリ金属塩化物に比べて高価である。KClやNaClは低価格であり、ペロブスカイト太陽電池作製における低コスト化も期待できる。K化合物及びNa化合物を用いた先行研究については、1.4.6にまとめる。

Table 1.7. Cost of various additives for the A site in the perovskite structure.

Additive	yen / g
MAI	852
CsCl	1,890
RbCl	1,230
KCl	140
NaCl	60
LiCl	1,480

### 1. 4. 5. CuCl<sub>2</sub> 添加及び MA<sub>2</sub>CuCl<sub>x</sub>Br<sub>4-x</sub> 形成評価

ペロブスカイト太陽電池の高耐久化および有毒性 Pb の低減を目指す中で、1. 4. 4. では Sn 及び Cu ドープによる構造不安定化の要因について予測し、MAPbI<sub>3</sub> の MA 位置をアルカリ金属元素、Pb 位置を Cu、I 位置を Cl で置換することを課題解決の有力な候補として着目した。特にアルカリ金属元素と Cu の混合添加は先行研究がなく、新規ペロブスカイト結晶組成の開拓としても新しい知見が得られると考えられる。

MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液の PbI<sub>2</sub> に対し CuCl<sub>2</sub> を 10% 添加した先行研究では、ペロブスカイト太陽電池の変換効率は 5.10% であった[74]。低効率の要因として、I の還元性で Cu<sup>2+</sup> から Cu<sup>+</sup> へ還元したことで *n* 型ペロブスカイト層と *p* 型ペロブスカイト層が混在し、ペロブスカイト層で電荷再結合が生じキャリア濃度が低下したことが示されている。ペロブスカイト結晶の格子欠陥には、ショットキー欠陥とフレンケル欠陥の 2 つの機構が存在する。ショットキー欠陥は構成イオンが結晶から脱離し生じる欠陥を示し、フレンケル欠陥は結晶中の格子位置にあるイオンが熱的に励起され格子間位置を占有し生じる欠陥である。1. 4. 3 でも述べたように、ペロブスカイト結晶は電荷中性則を満たすため、これらの欠陥が生じる際は陽イオンと陰イオンの各総和は等しくなければならない。しかし Fig. 1. 19 に示すように、MAPbI<sub>3</sub> 中の I 脱離によって *n* 型半導体になると予想され、Pb 脱離や格子間位置の占有及び MA 脱離と比べて、I 脱離に伴うエネルギーが小さいため[75]、Cu<sup>+</sup> がアクセプターとしてはたらき変換効率が低下した。このことから、Cu の還元を抑制するためにも Br や Cl で I を置換することが望ましいと考えられ、第 8 章では Cu 導入によるバンド構造評価を第一原理計算により行い、実際に作製したデバイスの長期安定性評価結果と比較検討する。

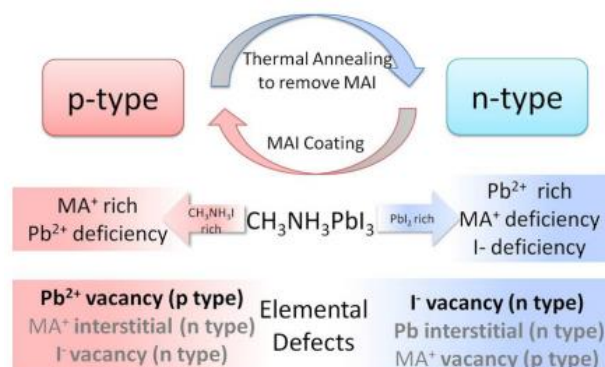


Fig. 1. 19. Schematic conductivity type conversions in perovskite films by excess MAI or excess PbI<sub>2</sub>. Possible point defects in perovskite films caused by composition variation were illustrated correspondingly. The elemental defects in gray color are less-likely to form in the films. Reprinted with permission from [75]. Copyright (2014) American Institute of Physics.

Pb フリーペロブスカイト結晶の一つに  $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{MABr}$ 、 $\text{MACl}$  を  $\text{EtOH}$  で攪拌し濾過して得られた 2 次元  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  では、 $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9 t_{2g}^6 e_g^3$ ) のヤーン・テラー歪みによって  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  の八面体錯体の中心長さや対角線の長さが異なる。Fig. 1. 20 (a) の構造モデルでは 2.921 Å、2.272 Å、2.436 Å と Cu-Cl 結合長が異なり、Cl や Br の配位位置が特定されている [76]。Fig. 1. 20 (b) の光吸収スペクトルでは 1 (Cl, Br  $p\sigma \rightarrow \text{Cu}_{dx^2-y^2}$ )、2 (Cl, Br  $p\pi \rightarrow \text{Cu}_{dx^2-y^2}$ )、3 ( $\text{Cu}_{d_{xy}} \rightarrow \text{Cu}_{dx^2-y^2}$ ) の 3 つの励起過程を示し、 $\text{Cu}^{2+}$  の結晶場分裂により d-d 遷移が起こり長波長の光吸収をもたらしたと考えられる。しかし、最高被占分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) がフラットであるため、正孔の有効質量が大きくキャリアが流れる方向に制限があることが示されている。これより、本研究で着目した  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液へ  $\text{CuBr}_2$  を添加すると、Cu の d 軌道によるフラットバンドによってキャリアの有効質量が大きくなることが予想される。すなわち、バンド構造の分散性を高めキャリア移動度の改善を図ることが必要であると考えられる。また、I、Br、Cl が Cu 周囲に配位した場合の構造安定化についても第 8 章で熱力学計算から評価を行うこととする。

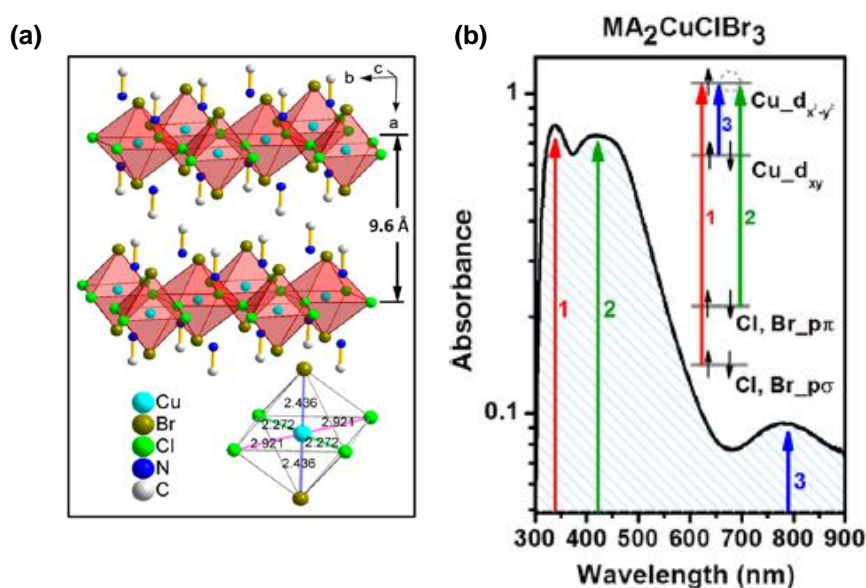


Fig. 1. 20. (a) Crystal structure of  $\text{MA}_2\text{CuCl}_2\text{Br}_2$  and (b) Representation of the electronic transitions for  $\text{MA}_2\text{CuClBr}_3$ . Reprinted with permission from [76]. Copyright (2016) American Chemical Society.

#### 1.4.6. KCl 及び NaCl 添加効果

1.4.4 では高効率を示した Pb-Sn-Cu の 3 元系ペロブスカイト太陽電池の安定性評価について述べた。ここでは、ペロブスカイト太陽電池の性能改善と低コスト化、低毒性化に期待される材料として KCl や NaCl に着目した。先行研究では KCl 添加で高い変換効率を示し、Fig. 1. 21 に示すように耐久性の向上が確認されている[77]。

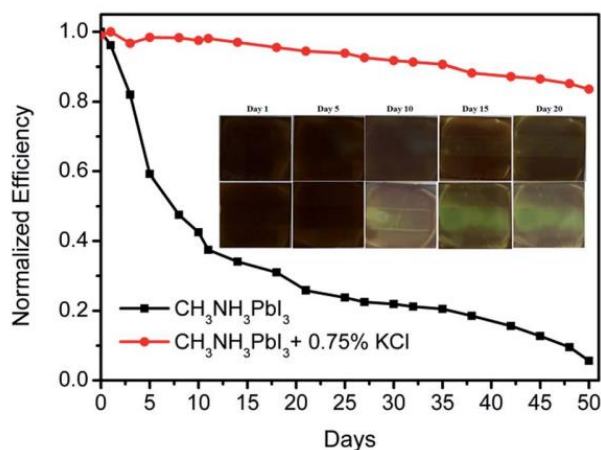


Fig. 1. 21. Normalized PCEs, over time, of perovskite solar cells prepared with and without KCl as an additive. Inset: photographic images of the color changes of the perovskite films in air. Reprinted with permission from [77]. Copyright (2016) Royal Society of Chemistry.

ここで、本研究におけるペロブスカイト太陽電池の Pb 低減と高耐久化を目指し、Pb 代替元素として Fig. 1. 18 に示した Pb-Sn-Cu 系ペロブスカイト太陽電池[69]及び、低コスト化と高耐久化に着目し Fig. 1. 21 に示した KCl 添加系ペロブスカイト太陽電池[77]において、初期値の変換効率( $\eta_0$ )と経時変化後の変換効率( $\eta_1$ )を用いて以下の式から 1 日あたりの変換効率の減少率( $R_D$ )を求めた。Table 1. 8 に成膜中の環境下と合わせてまとめる。

$$R_D = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0} \times 100 \div \text{day} \quad (7)$$

Table 1. 8. Decreasing rate of conversion efficiency for the perovskite solar cells.

Perovskite devices	Fablication atmosphere	Day	$R_D$ (% day <sup>-1</sup> )	Reference
MA(Pb,Sn,Cu)I <sub>3</sub> (Br)	N <sub>2</sub>	3	6.67	69
MA(K)PbI <sub>3</sub> (Cl)	N <sub>2</sub>	50	0.31	77

先行研究で示された安定性評価から、KCl を用いた場合でも 40 日後の変換効率は初期値の 90%を下回ることが示された。そこで、本研究の安定性目安として 40 日後の変換効率を初期値の 90%維持することを目標に設定する。

先行研究より、K 添加によってペロブスカイト結晶の格子定数の拡大を示すことが報告されている[78-81]。K のイオン半径は MA に比べて小さく、MA 位置を占有すれば格子定数の縮小が予想される。しかし実際には格子定数が拡大しており、これには二つの理由が考えられる。第一は、1.4.5 で述べたようにフレンケル欠陥として K が格子間位置を占有していることが示唆される。第二は、ペロブスカイト層の熱処理で既に生じていた MA 欠陥位置を K が占有したことで格子欠陥が消滅し格子定数が拡大したと考えられる。そこで本研究では、より安価な材料である NaCl を用いて実際に作製したデバイスにおける格子定数の評価や第一原理計算による構造最適化の評価から、Na の格子間位置占有の可能性や構造安定性への影響を評価することとする。

Fig. 1.22 に KCl、NaCl、LiCl を添加したペロブスカイト太陽電池のナイキストプロットの結果を示す[77]。横軸は等価回路における抵抗成分、縦軸はコンデンサの容量的成分を示し、低周波数をかけると抵抗成分が現れ、半円のグラフが得られる。この結果から、LiCl 添加では抵抗成分が増大し、NaCl 及び KCl 添加では抵抗成分が減少していることがわかる。これは、短絡電流密度と相関していると考えられ、NaCl や KCl 添加した場合それぞれ  $17.59 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $19.42 \text{ mA cm}^{-2}$  を示し、標準試料においては  $16.60 \text{ mA cm}^{-2}$  であったことから相関が一致している。また、縦軸に着目すると横軸の抵抗成分の減少とともに容量成分も減少し電荷の蓄積が抑制されている。本研究における第 3 章から第 4 章にかけて  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子効果についても、ペロブスカイト層と  $\text{TiO}_2$  層の界面構造における電荷輸送についてナイキストプロットを用いて評価を行う。

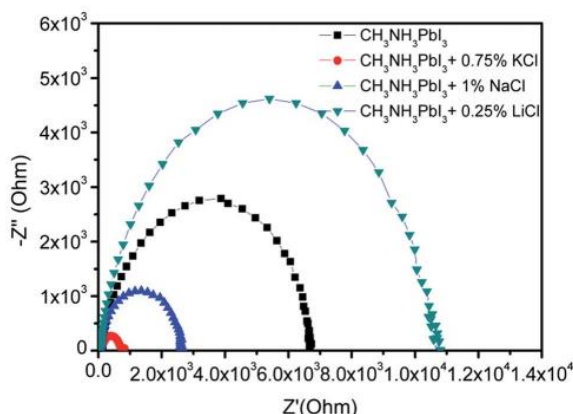


Fig. 1.22. Nyquist plots of perovskite solar cells with and without salt additives under AM1.5G 1 sun illumination. Reprinted with permission from [77]. Copyright (2016) Royal Society of Chemistry.

## 1.5. 本研究の目的および本論文の構成

ペロブスカイト太陽電池は簡易的な作製技術によって高効率化を実現でき、従来のペロブスカイト結晶  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ ) に様々な元素を導入することで、バンドギャップ制御や結晶構造の制御を可能とし粒子形態にも影響を与える。2009 年から現在に至るまでに様々な結晶組成や成膜方法が報告され目覚ましい発展を遂げており、次世代の太陽電池として期待されている。しかし、ペロブスカイト太陽電池の実用化においては、「ペロブスカイト結晶の不安定性」という最大の問題があり、大気中での形成・構造維持が困難なため実用化を大きく阻んでいる。またペロブスカイト結晶に含まれる  $\text{Pb}$  には毒性があり、環境調和の観点からも今後  $\text{Pb}$  使用量を微量ながらも低減することが必要だと考えられる。

本研究ではまず、「ペロブスカイト結晶を大気中で安定的に成長させるための基礎技術の確立」を第一の目的とした。このためにはペロブスカイト下地層形成や添加物制御法の確立が重要となる。さらにペロブスカイト結晶の安定化に向けて、「ペロブスカイト結晶への他元素導入による結晶構造安定化及び  $\text{Pb}$  微量低減の実現」を第二の目的とした。

ペロブスカイト結晶組成制御を検討し、光起電力特性および微細構造を明らかにしていき、第一原理計算の結果なども加味しながら、長期安定化が可能なペロブスカイト結晶の設計指針をまとめていく。Fig. 1. 23. に、本研究全体のフローチャートを示す。

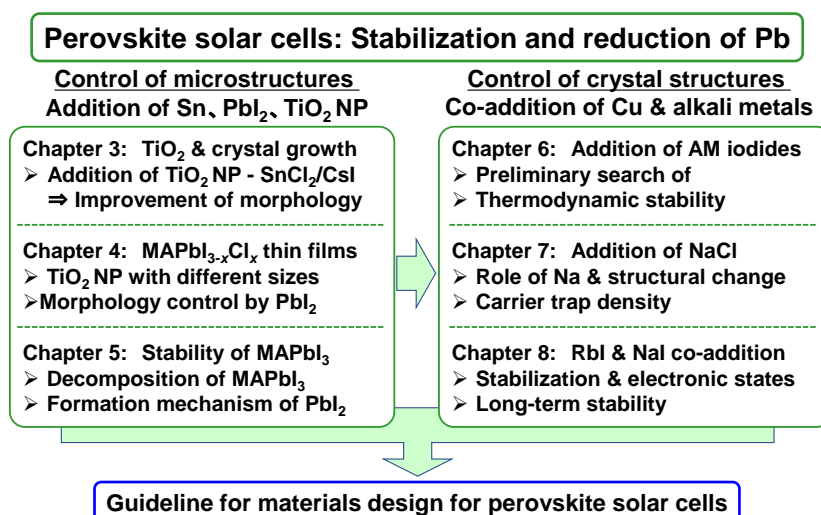


Fig. 1. 23. The flowchart of the present study.



本研究では、Pb 代替元素としてまず Sn に着目した。Sn 添加に関する先行研究の課題についてまとめると、第一に Sn は  $\text{Sn}^{2+}$  から  $\text{Sn}^{4+}$  へ酸化しやすくペロブスカイト層の成膜には低温かつ  $\text{N}_2$  雰囲気が必要である。第二に MA の代わりに FA を導入した  $\text{FASnI}_3$  では、効率低下及び不安定性が確認されている。そこで、アルカリ金属元素に着目し  $\text{MAPbI}_3$  において Cs-Sn-Cl で部分置換したペロブスカイト結晶を高温成膜し微細構造を評価する。この際、ペロブスカイト結晶の分解抑制のために  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を導入する。 $\text{TiO}_2$  電子輸送層は電荷輸送とペロブスカイト層の下地層としても機能し、ペロブスカイト粒子の安定成長と特性の改善効果を明らかにする。

続いて、MAI、 $\text{PbCl}_2$  及び  $\text{PbI}_2$  を混合添加した  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液における Pb 低減を目指し、高温成膜によるデバイス作製と特性評価を行う。同時に、異なる粒径の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子をペロブスカイト層と Compact  $\text{TiO}_2$  層の界面に導入し上記と同様に評価する。また、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液におけるペロブスカイト結晶の分解及び  $\text{PbI}_2$  形成について濃度を微調整し調査する。

さらに、本研究では Pb 代替元素として Cu にも着目した。Cu 添加に関する先行研究の課題についてまとめると、第一に Cu は Pb に比べてイオン半径が小さく、陽イオン反発により構造不安定化が予想される。第二に Cu 添加によりフラットバンドが形成しキャリアの有効質量が大きくなることや I の還元性によって  $\text{Cu}^{2+}$  から  $\text{Cu}^+$  へ還元し電荷再結合が起こることでキャリア濃度低下が考えられる。そこで、第一原理計算から Cu とアルカリ金属元素を混合添加したペロブスカイト結晶の安定性やバンド構造、電子密度分布などを予測し、実際に作製したデバイスと対応させ比較検討を行う。

本論文の構成は以下の通りである。

この第 1 章では、研究背景としてペロブスカイト太陽電池に用いられる  $\text{MAPbI}_3$  の結晶構造やバンド構造の特性、様々な積層構造のペロブスカイト太陽電池について触れ、実用化を目指す上での課題について取り上げ、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、本研究で使用する試薬と太陽電池セルの形成方法について示す。成膜プロセスとして各層のスピンコートや熱処理条件を示し、元素添加した各太陽電池セルの光起電力特性評価を行うための装置や、結晶構造および微細構造の観察を行うために使用した装置などを示す。また、第一原理計算の計算条件や用いた密度汎関数について記す。

第 3 章では、 $\text{MAPbI}_3$  前駆体溶液に CsI と  $\text{SnCl}_2$  を混合添加し、同時に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の導入効果について評価した結果を示す。ペロブスカイト層の足場材料・電子輸送

層となる  $\text{TiO}_2$  層に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を導入することで、界面でのキャリア輸送やペロブスカイト粒子成長を調べ考察する。またナノ粒子の表面や  $\text{TiO}_2$  層/ペロブスカイト層の界面における Cs や Sn の元素分布状態を観察し、特に界面における Sn の分布位置に着目し粒子と光起電力特性への影響について評価する。

第 4 章では、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の高温成膜によるペロブスカイト結晶について変換効率の経時変化を測定し安定性を評価する。さらに粒径の異なる  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子を導入し、光起電力特性および微細構造の変化を調査する。また  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の被覆状態を観察し、界面構造における電子輸送特性とペロブスカイト結晶構造への影響を調べる。

第 5 章では、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度微調整を行い、ペロブスカイト太陽電池セルの電流-電圧特性の経時変化を測定し耐久性を評価する。ペロブスカイト層の反応形成過程について、本章で使用した MAI、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbI}_2$  から微調整した前駆体溶液の濃度変化に応じて反応式を予測し、ペロブスカイト結晶の分解速度と分解によって析出する  $\text{PbI}_2$  の形成速度を X 線回折測定から見積もる。 $\text{PbI}_2$  の形成過程や光起電力特性に  $\text{PbI}_2$  が与える影響やペロブスカイト結晶の分解機構について考察する。

第 6 章では、Cu およびアルカリ金属の混合添加という新しい概念を世界で初めて提案する。第一原理計算により HOMO および最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital、LUMO)における電荷分布状態や構造安定性評価からキャリア輸送機構について考察する。実際に、 $\text{CuBr}_2$  およびアルカリ金属ヨウ化物を第 5 章で確立した  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液に混合添加し、高耐久化と高効率化を目指す。また、CuBr または  $\text{CuBr}_2$  を添加した溶液の攪拌時間による結晶構造変化や光起電力特性への影響についても検証する。

第 7 章では、安価な材料である NaCl 添加量を制御することで、表面形態観察やキャリアトラップ密度測定から、微細組織構造形成過程と光起電力特性への影響について調査する。また、 $\text{CuBr}_2$  と NaCl を混合添加した太陽電池セルの耐久性について光起電力特性や微細構造を調べ、ペロブスカイト結晶の対称性と耐久性に Na が与える影響を検証する。

第 8 章では、ペロブスカイト太陽電池への Cu-Rb-Na の混合添加による光起電力特性や構造解析について、より詳細な解析を行うため第一原理計算を用い、バンド構造や電子状態の評価、Cu が与える結晶構造歪みや構造安定性について調査する。さらに Cu 周囲に配位するハロゲン I、Br、Cl について熱力学的に考察し、長期安定化機構を明らかにし、実際に実験によりその効果を検証する。

第 9 章では、上記に示す研究結果を総括し、結論を述べる。

## 参考文献

1. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
2. X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Décoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **353**, 58 (2016).
3. Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. AlSaggaf, O. F. Mohammed, and Osman M. Bakr, *ACS Energy Lett.* **4**, 1258 (2019).
4. T. Oku, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **59**, 264 (2020).
5. Z. Ren, A. Ng, Q. Shen, H. C. Gokkaya, J. Wang, L. Yang, W.-K. Yiu, G. Bai, A. B. Djurišić, W. W.-f. Leung, J. Hao, W. K. Chan, and C. Surya, *Sci. Rep.* **4**, 6752 (2014).
6. H. Tanaka, T. Oku, and N. Ueoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RE12 (2018).
7. F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, and J. Qiao, *Chem. Sci.* **8**, 800 (2017).
8. M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. C.-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **354**, 206 (2016).
9. G.A. Tosado, Y.-Y. Lin, E. Zheng, and Q. Yu, *J. Mater. Chem. A* **6**, 17426 (2018).
10. Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, and K. Zhu, *Chem. Mater.* **28**, 284 (2016).
11. H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, and J. Y. Kimn, *Nano Energy* **7**, 80 (2014).
12. L. T. Schelhas, Z. Li, J. A. Christians, A. Goyal, P. Kairys, S. P. Harvey, D. H. Kim, K. H. Stone, J. M. Luther, K. Zhu, V. Stevanovic, and J. J. Berry, *Energy Environ. Sci.* **12**, 1341 (2019).
13. W. J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 063903 (2014).
14. W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, *Adv. Mater.* **26**, 4653 (2014).
15. L. Lang, J. H. Yang, H. R. Liu, H. J. Xiang, and X. G. Gong, *Phys. Lett. A* **378**, 290 (2014).
16. J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. Il Seok, *Nano Lett.* **13**, 1764 (2013).
17. Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, and S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1004 (2014).
18. I. Borriello, G. Cantele, and D. Ninno, *Phys. Rev. B* **77**, 235214 (2008).
19. M. R. Filip, G. E. Eperon, H. J. Snaith, and F. Giustino, *Nat. Commun.* **5**, 1 (2014).
20. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
21. L. Zuo, Z. Gu, T. Ye, W. Fu, G. Wu, H. Li, and H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2674 (2015).

22. Y. H. Cheng, Q. D. Yang, J. Y. Xiao, Q. F. Xue, H. W. Li, Z. Q. Guan, H. L. Yip, and S. W. Tsang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19986 (2015).
23. G. Grancini, C. Roldán-Carmona, I. Zimmermann, E. Mosconi, X. Lee, D. Martineau, S. Narbey, F. Oswald, F. De Angelis, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Nat. Commun.* **8**, 15684 (2017).
24. T. Bu, M. Wen, H. Zou, J. Wu, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, Y.-B. Cheng, and J. Zhong, *Solar Energy* **139**, 290 (2016).
25. J. Saito, T. Oku, A. Suzuki, and T. Akiyama, *AIP Conf. Proc.* **1709** 020027 (2015).
26. X. Hou, J. Zhou, S. Huang, W. O.-Yanga, L. Pan, and X. Chen, *Chem. Eng. J.* **330**, 947 (2017)
27. D. Wei, J. Ji, D. Song, M. Li, P. Cui, Y. Li, J. M. Mbengue, W. Zhou, Z. Ning, and N.-G. Park, *J. Mater. Chem. A* **5**, 1406 (2017).
28. E. Wang, P. Chen, X. Yin, B. Gao, and W. Que, *J. Ad. Dielect.* **8**, 1850009 (2018).
29. L. Cojocaru, S. Uchida, P. V. V. Jayaweera, S. Kaneko, H. Wang, J. Nakazaki, T. Kubo, and H. Segawa, *Energy Technol.* **5**, 1762 (2017).
30. T. Oku, N. Ueoka, K. Suzuki, A. Suzuki, M. Yamada, H. Sakamoto, S. Minami, S. Fukunishi, K. Kohno, and S. Miyauchi, *AIP. Proc.* **1807**, 020014 (2016).
31. F. Wu, R. Pathak, K. Chen, G. Wang, B. Bahrami, W.-H. Zhang, and Q. Qiao, *ACS Energy Lett.* **3**, 2457 (2018).
32. G.-H. Dong, T.-L. Ye, B.-Y. Pang, Y.-L. Yang, L. Sheng, Y. Shi, R.-Q. Fan, L.-G. Wei, and T. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 26254 (2016).
33. Y. Shi, X. Wang, H. Zhang, B. Li, H. Lu, T. Ma, and C. Hao, *J. Mater. Chem. A* **3** 22191 (2015).
34. Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song, S. Luo, Z. Hong, H.-S. Duan, L. Dou, Y. Liu, and Y. Yang, *Nano Lett.* **14**, 4158 (2014).
35. Z. Xiao, Q. Dong, C. Bi, Y. Shao, Y. Yuan, and J. Huang, *Adv. Mater.* **26** 6503 (2014).
36. W. Ke, C. Xiao, C. Wang, B. Saparov, H.-S. Duan, D. Zhao, Z. Xiao, P. Schulz, S. P. Harvey, W. Liao, W. Meng, Y. Yu, A. J. Cimaroli, C.-S. Jiang, K. Zhu, M. A.-Jassim, G. Fang, D. B. Mitzi, and Y. Yan, *Adv. Mater.* **28**, 5214 (2016).
37. X. D. Guo, H. P. Dong, W. Z. Li, N. Li, and L. D. Wang, *Chem. Phys. Chem.* **16** 1727 (2015).
38. N. Aristidou, C. Eames, I. Sanchez-Molina, X. Bu, J. Kosco, M. Saiful Islam, and S. A. Haque, *Nat. Commun.* **8**, 15218 (2017).

39. E. J. J.-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga, L. K. Ono, and Y. Qi, *Energy Environ. Sci.* **9**, 3406 (2016).
40. E. J. J.-Perez, L. K. Ono, M. Maeda, Y. Jiang, Z. Hawash, and Y. Qi, *J. Mater. Chem. A* **6**, 9604 (2018).
41. Y. Li, W. Sun, W. Yan, S. Ye, H. Rao, H. Peng, Z. Zhao, Z. Bian, Z. Liu, H. Zhou, and C. Huang, *Adv. Energy Mater.* **6**, 1601353 (2016).
42. X. Liu, Z. Yang, C.-C. Chueh, A. Rajagopal, S. T. Williams, Y. Sun, and A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **4**, 17939 (2016).
43. W. Ke, C. C. Stoumpos, M. Zhu, L. Mao, I. Spanopoulos, J. Liu, O. Y. Kontsevoi, M. Chen, D. Sarma, Y. Zhang, M. R. Wasielewski, and M. G. Kanatzidis, *Sci. Adv.* **3**, e1701293 (2017).
44. W. Gao, C. Ran, J. Li, H. Dong, B. Jiao, L. Zhang, X. Lan, X. Hou, and Z. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 6999 (2018).
45. N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herza, and Henry J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
46. T. Jiang, Z. Chen, X. Chen, T. Liu, X. Chen, W. E. I. Sha, H. Zhu, and Y. (Michael) Yang, *Sol RRL* **4**, 1900467 (2020).
47. C. Zuo, and L. Ding, *Nanoscale* **6**, 9935 (2014).
48. T. Oku, Y. Ohishi, A. Suzuki, and Y. Miyazawa, *JCS-Japan* **125**, 303 (2017).
49. S. J. Lee, S. S. Shin, Y. C. Kim, D. Kim, T. K. Ahn, J. H. Noh, J. Seo, and S. I. Seok, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3974 (2016).
50. S. Shao, J. Liu, G. Portale, H.-H. Fang, G. R. Blake, G. H. ten Brink, L. J. A. Koster, and M. A. Loi, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702019 (2018).
51. D. Sabba, H. K. Mulmudi, R. R. Prabhakar, T. Krishnamoorthy, T. Baikie, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, and N. Mathews, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1763 (2015).
52. M. Chen, M.-G. Ju, H. F. Garces, A. D. Carl, L. K. Ono, Z. Hawash, Y. Zhang, T. Shen, Y. Qi, R. L. Grimm, D. Pacifici, X. C. Zeng, Y. Zhou, and N. P. Padture, *Nat. Commun.* **10**, 16 (2019).
53. H. Yu, F. Wang, F. Xie, W. Li, J. Chen, and N. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7102 (2014).
54. Z. L. Zhang, B. Q. Men, Y. F. Liu, H. P. Gao, and Y. L. Mao, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 1 (2017).
55. D. Wang, Y. Chang, S. Pang, and G. Cui, *J. Semicond.* **38(1)**, 014002 (2017).

56. C.-Y. Chang, Y.-C. Huang, C.-S. Tsao, and W.-F. Su, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 26712 (2016).
57. A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Ogomi, S. Hayase, and Y. Murata, *Chem. Lett.* **43**, 711 (2014).
58. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and M. Gratzel, *Nature* **499**, 316 (2013).
59. J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 927 (2014).
60. M. A.-Jalebi, M. I. Dar, A. Sadhanala, S. P. Senanayak, M. Franckevičius, N. Arora, Y. Hu, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and R. H. Friend, *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502472 (2016).
61. S. D. Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035 (2014).
62. M. Jahandar, J. H. Heo, C. E. Song, K.-J. Kong, W. S. Shin, J.-C. Lee, S. H. Im, and S.-J. Moon, *Nano Energy* **27**, 330 (2016).
63. A. A. Petrov, I. P. Sokolova, N. A. Belich, G. S. Peters, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, V. N. Khrustalev, A. V. Petrov, M. Grätzel, E. A. Goodilin, and A. B. Tarasov, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20739 (2017).
64. D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, and J.-P. C. Baena, *Sci. Adv.* **2**, e1501170 (2016).
65. Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song, S. Luo, Z. Hong, H. S. Duan, L. Dou, Y. Liu, and Y. Yang, *Nano Lett.* **14**, 4158 (2014).
66. B. Roose, K. Dey, Y.-H. Chiang, R. H. Friend, and S. D. Stranks, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6505 (2020).
67. F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **8**, 489 (2014).
68. H. L. Zhu, J. Xiao, J. Mao, H. Zhang, Y. Zhao, and W. C. Choy, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1605469 (2017).
69. M. Li, Z.-K. Wang, M.-P. Zhuo, Y. Hu, K.-H. Hu, Q.-Q. Ye, S. M. Jain, Y.-G. Yang, X.-Y. Gao, and L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **30**, 1800258 (2018).
70. G. Kim, H. Min, K. S. Lee, D. Y. Lee, S. M. Yoon, and S. I. Seok, *Science*, 370 108 (2020).
71. J. Troughton, N. Gasparini, and D. Baran, *J. Mater. Chem. A* **6**, 21913 (2018).
72. F. H. Isikgor, B. Li, H. Zhu, Q. Xu, and J. Ouyang, *J. Mater. Chem. A* **4**, 12543 (2016).
73. F. Zhang, B. Yang, Y. Li, W. Deng, and R. He, *J. Mater. Chem. C* **5**, 8431 (2017).

74. X. Ge, X. Qu, L. He, Y. Sun, X. Guan, Z. Pang, C. Wang, L. Yang, F. Wang, and F. Rosei, *J. Mater. Chem. A* **7**, 27225 (2019).
75. Q. Wang, Y. Shao, H. Xie, L. Lyu, X. Liu, Y. Gao, and J. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 163508 (2014).
76. D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, and N. Mathews, *Inorg. Chem.* **55**, 1044 (2016).
77. K. M. Boopathia, R. Mohan, T.-Y. Huang, W. Budiawan, M.-Y. Lin, C.-H. Lee, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1591 (2016).
78. P. Zhao, W. Yin, M. Kim, M. Han, Y. J. Song, T. K. Ahn, and H. S. Jung, *J. Mater. Chem. A* **5**, 7905 (2017).
79. Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, and H. Segawa, *Sci. Rep.* **7**, 12183 (2017).
80. S. Kandori, T. Oku, K. Nishi, T. Kishimoto, N. Ueoka, and A. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **128**, 805 (2020).
81. H. Machiba, T. Oku, T. Kishimoto, N. Ueoka, and A. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **730**, 117 (2019).





ペロブスカイト前駆体溶液

- Methylamine Hydroiodide (Lower water content) (東京化成工業 M2556, 25 g)
- Lead(II) chloride (ALDRICH 203572-10G)
- Lead(II) Iodide (99.99%, trace metals basis) [for Perovskite precursor] (東京化成工業 L0279, 25 g)
- Formamidine Hydroiodide (Lower water content) (東京化成工業 F0974, 1 g)
- N,N-Dimethylformamide (DMF) 99% (ナカライテスク株式会社 13016-94, 500 mL)

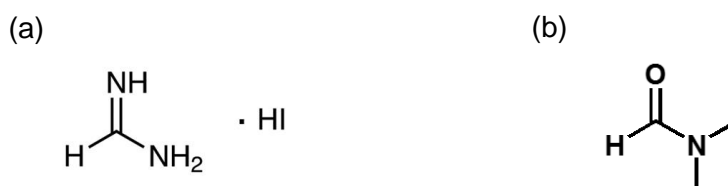


Fig. 2. 3. Molecular structures of (a) formamidine hydroiodide and (b) DMF.

Spiro-OMeTAD 前駆体溶液

- 2,2,7,7-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) (ALDRICH 792071-1G)
- Chlorobenzene (SIGMA-ALDRICH 284513-100ML)
- Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-(Li-TFSI) (東京化成工業株式会社 B2542, 25 g)
- Acetonitrile (SIGMA-ALDRICH 271004-100ML)
- 4-tert-Butylpyridine 96% (ALDRICH 142379-25G)

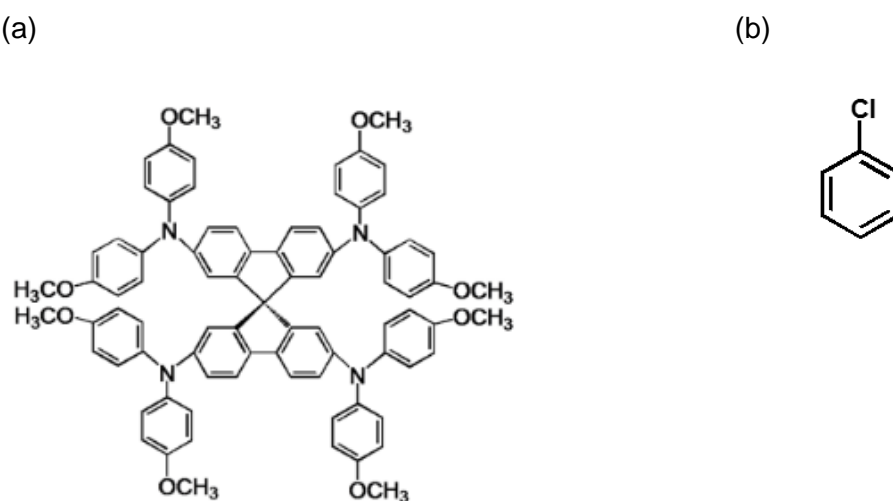


Fig. 2. 4. Molecular structures of (a) spiro-OMeTAD and (b) chlorobenzene.

### 2.1.2. 試薬の調整

- Compact TiO<sub>2</sub> の調整方法

Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)を 1-butanol に加え半日攪拌した。1-butanol 1000 μL に対して Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)を 55.0 μL 加えた前駆体溶液を 0.15 M とし、110 μL 加えた前駆体溶液を 0.3 M とした。

- Mesoporous TiO<sub>2</sub> の調整方法

TiO<sub>2</sub> 粉末(P-25) 100 mg と PEG(#20000) 10 mg に超純水 500 μL を加えて、超音波洗浄を用いて 5 分間分散させたあと、10 分間攪拌した。攪拌後、Acetylacetone 10.0 μL と界面活性剤 Triton-X 5.0 μL 加えて、30 分間攪拌した。その後、溶液中の気泡をなくすため 1 日静置した。

- Perovskite 前駆体溶液の調整方法

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I と PbCl<sub>2</sub> と PbI<sub>2</sub> の粉末をそれぞれ、190.7 mg、111.7 mg、18.4 mg を 500 μL の DMF で混合し、60°Cで攪拌した溶液を標準(Standard)とした。

- Spiro-OMeTAD 前駆体溶液の調整

Spiro-OMeTAD 36.1mg に chlorobenzene 500 μL を加え、1 日攪拌させた。一方で、Li-TFSI 260 mg に acetonitrile 500 μL を加え、1 日攪拌させた溶液を調整した。1 日攪拌させた Spiro-OMeTAD 溶液中に Li-TFSI 溶液を 8.8 μL と 4-tert-butylpyridine 14.4 μL を加え、70°Cで 30 分攪拌した。

### 2.1.3. 導電性基板の洗浄

本研究では、透明導電性基板として FTO(フッ素ドーパ酸化スズ)基板(FNT1.6 日本板硝子)を用いた。FTO 基板をメタノール溶液に浸し 1 回、アセトン溶液に浸し 2 回、それぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。洗浄を行ったあと、FTO 基板を超純水に浸し、窒素ガスにより基板上の水分を乾燥させた。乾燥させた FTO 基板に UV 照射を 15 分間行い、基板洗浄を完了とした。

## 2. 1. 4. 太陽電池セルの作製方法

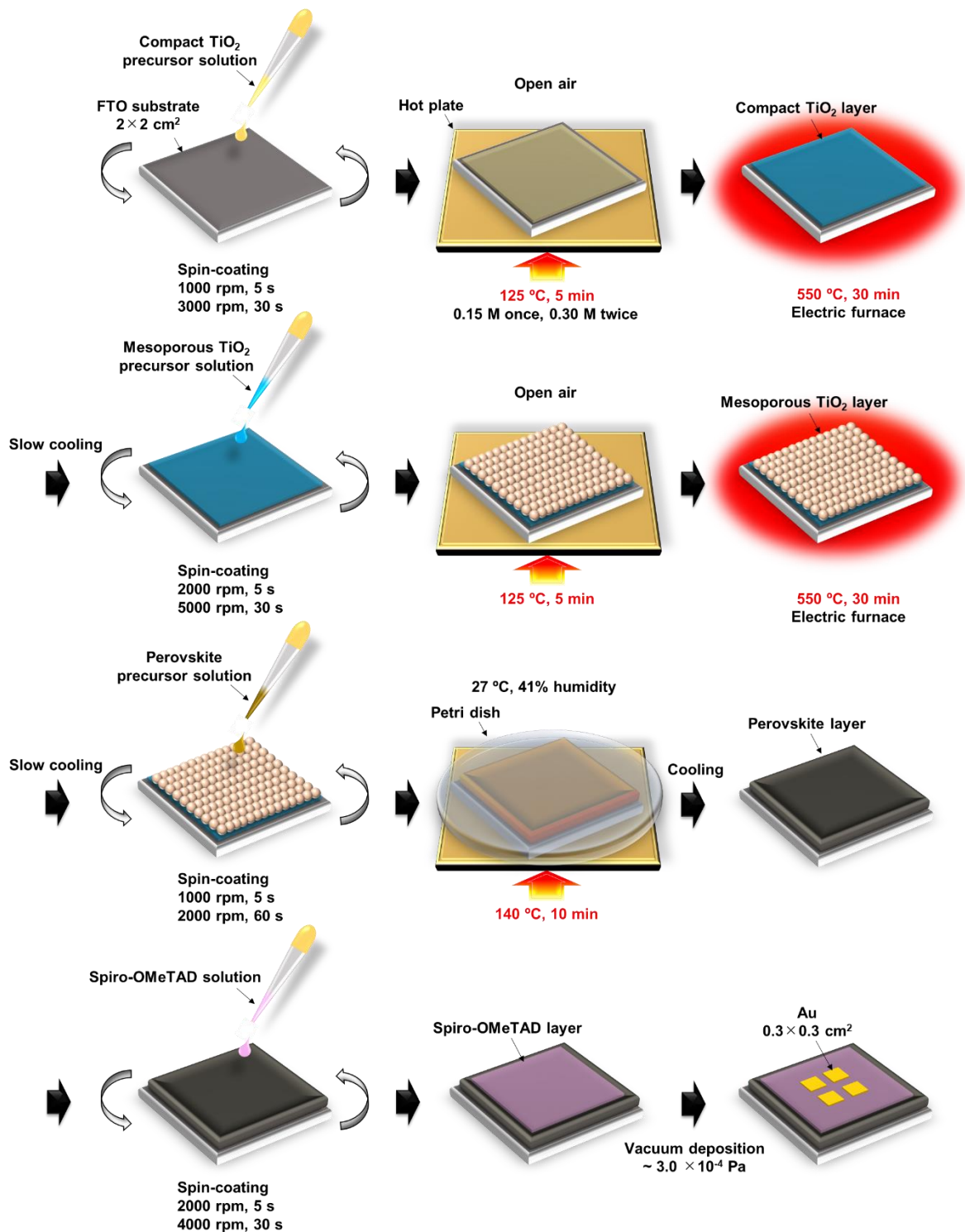


Fig. 2. 5. Schematic illustration of fabrication process of the present perovskite photovoltaic cell.

Fig. 2.5 に太陽電池セルの作製方法の概略図を示す。MS-A100 ミカサをスピコートとして用い、十分に洗浄した FTO 透明電極基板の上に Compact TiO<sub>2</sub> 前駆体溶液をスピコートし、ホットプレートで 125°C、5 分間熱処理を行う。0.15 M を 1 回、0.3 M を 2 回繰り返したあと、電気炉(AS ONE, SMF-1)で 550°C の熱処理を 30 分間行い成膜した。次に、Mesoporous TiO<sub>2</sub> も同様の熱処理条件で行い成膜した。続いて、ペロブスカイト前駆体溶液を 3 回スピコートし、大気中で 140°C、10 分間の熱処理を行った。この時、図に示すように上からシャーレを上から被せ、簡易的に大気中の湿気を遮断した。室温まで徐冷後、Spiro-OMeTAD 前駆体溶液をスピコートし、金電極を真空蒸着で成膜し図に示す太陽電池セルを作製した。

### 2.1.5. 電気炉による熱処理条件

熱処理のプログラムを Fig. 2.6 に示す。Compact TiO<sub>2</sub> 層および Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の熱処理条件として 15 分で 200°C に達したあと、15 分間 200°C で熱処理を行い、20 分後 550°C に達したあと、30 分間 550°C で熱処理を行った。その後、室温まで徐冷し電気炉内の温度が 100°C 以下のときにセルを取り出した。

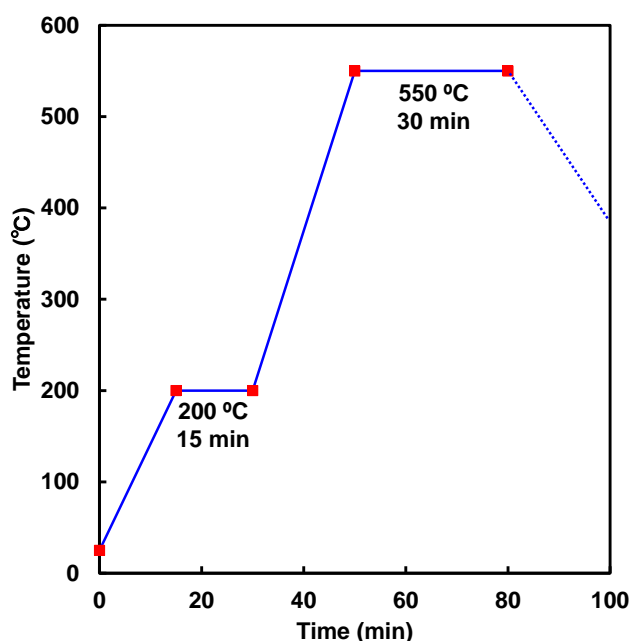


Fig. 2.6. Heat-treatment process.

### 2.1.6. 真空蒸着法による金属極の形成

金電極を取り付けるために真空蒸着法を用いた。真空蒸着法とは、真空中で蒸着材料を高温加熱し蒸発させて気体分子となり、基板上に付着し薄膜を形成する方法である。蒸着機内を真空にすることで蒸着材料が他の気体分子と衝突することを防ぐことができ、蒸着材料の蒸気圧の温度が下がるので通常の温度よりも低い温度で気化することが可能となる。また蒸着条件として、真空度が $\sim 2 \times 10^{-4} \text{Pa}$  となってから金の蒸着を開始した。蒸着機本体は、SANYU ELECTRON SVC-700TM SG、加熱調整装置には SANYU ELECTRON SVC-7PS800E、蒸着ゲージ制御装置は ToughGauge 102S を用いた。Fig. 2.7 に真空蒸着機の概略図を示す。なお、金の蒸着面積は  $0.09 \text{ cm}^2$  ( $0.3 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$ )となるよう専用マスクを使用し、Fig. 2.5 に示すように一つの太陽電池セルに4箇所金の電極を成膜した。

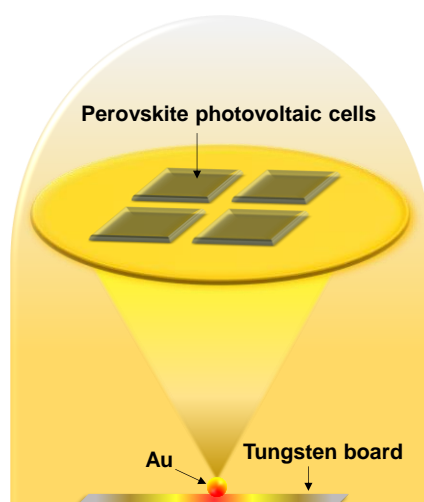


Fig. 2.7. Schematic illustration of vacuum deposition machine.

## 2.2. 物性評価

### 2.2.1. 電流-電圧特性測定

作製した太陽電池セルの電流-電圧特性を求めするため、ソーラーシミュレータ光源装置 XES-301S+E1-100 を用いて疑似太陽光を太陽電池セルに照射させ、測定を行った。光照射強度  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  にするため、小型日射計 ML-01B を用いた。光物性測定装置として、キーサイトテクノロジーB2901A と専用のエクセルから電流-電圧特性( $J$ - $V$ 特性)のパラメータを測定した。また、光照射面積は  $0.0784 \text{ cm}^2$  ( $0.28 \text{ cm} \times 0.28 \text{ cm}$ ) とした。ここで、電流-電圧特性曲線の概略図を Fig. 2.8 に示す。

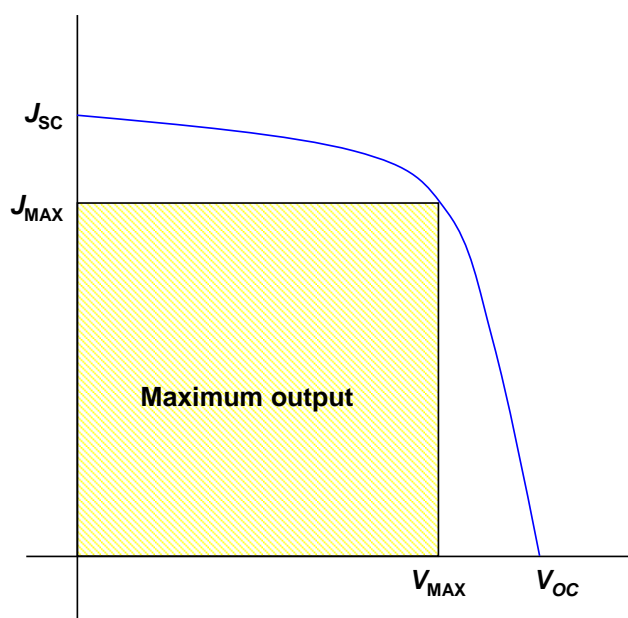


Fig. 2.8.  $J$ - $V$  characteristic curve.

太陽電池の最適動作点での電流密度( $J_{\text{MAX}}$ )と電圧( $V_{\text{MAX}}$ )の積が最大出力となる。電圧が  $0\text{V}$  の時の電流密度を短絡電流密度( $J_{\text{SC}}$ )、電流が流れていない時の電圧を開放電圧( $V_{\text{OC}}$ )と呼ぶ。 $J$ - $V$ 特性から得られたパラメータを用いて、太陽電池のエネルギー変換効率を得ることができる。そのために必要な値である曲線因子( $\text{FF}$ )を次の式から求める。

$$\text{FF} = \frac{V_{\text{MAX}} \times J_{\text{MAX}}}{V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}}} \quad (8)$$

前式より求めた FF 値に  $V_{OC}$  と  $J_{SC}$  をかけ算した値が太陽電池のエネルギー変換効率( $\eta$ )で表される。本研究でのソーラーシミュレータの入射光強度は  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  であり、エネルギー変換効率を求める式は以下ようになる。

$$\eta(\%) = \frac{V_{OC}(\text{V}) \times J_{SC}(\text{mA cm}^{-2}) \times \text{FF}}{100 (\text{mW cm}^{-2})} \times 100 \quad (9)$$

### 2.2.2. 外部量子効率測定

分光感度・量子効率測定装置(Enlitech QE-R3011)および電気物性測定装置(アクシス ネット ソースメータ 2450)を用いて外部量子効率(EQE)の測定を行った。外部量子効率とは照射する単色光に対して、ある特定の波長における光子数に対する外部回路に流れた電子数の割合を表したものである。電流密度  $J_{SC} (\text{mA cm}^{-2})$ 、波長  $\lambda (\text{nm})$ 、照射強度  $W (\text{W cm}^{-2})$ を用いて次式で表すことができる。

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{J_{SC}(\text{mA cm}^{-2})}{\lambda(\text{nm}) \times W(\text{W cm}^{-2})} \times 100 \quad (10)$$

### 2.2.3. 光吸収測定

紫外可視赤外分光光度計(日本分光 V-7770SPU)を用いて光吸収スペクトルを測定した。分光光度計とは単色光を試料に照射することで透過または反射した光量から各波長における吸光度を算出する装置である。本研究での測定領域は  $300\text{--}900 \text{ nm}$  とした。光子エネルギー  $E (\text{J})$ 、プランク定数  $h (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})$ 、振動数  $\nu (\text{Hz})$ 、真空中の光速  $c (2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})$ 、光の波長  $\lambda_L (\text{m})$ とすると、光子エネルギーは次の式で計算することができる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_L} \quad (11)$$

1 eV = 1.602 × 10<sup>-19</sup> J であり、 $h = 4.135 \times 10^{-15}$  (eV s) となる。よって、光子エネルギー  $E$  は以下の式で示される。

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda_L} = \frac{1240 \times 10^{-6}}{\lambda_L} \quad (12)$$

$\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) を吸収係数、 $\lambda$  (nm) を光の波長とし軸変換式には以下の式が用いられる。

$$\alpha = -\frac{\log_e \left( \frac{M}{1-R} \right) \times 10^8}{d} \quad (13)$$

吸収(Abs)スペクトルの場合、以下の式となる。

$$\alpha = \frac{\log_e 10 \times \text{Abs}(\lambda) \times 10^8}{d} \quad (14)$$

$M$  は透過率、 $R$  は反射率、 $d$  (Å) は試料の厚さを示す。バンドギャップをフィッティングで求めることができ、計算方法は試料の遷移の種類で決まる。直接許容遷移であるとき、 $(\alpha h\nu)^2 \propto h\nu - E_g$  が成り立ち、間接許容遷移では、 $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto h\nu - E_g$  が成り立つ。Fig. 2.9 に示すように傾斜線とベースラインとなる2つの線の交点をバンドギャップ値として計算することができる。

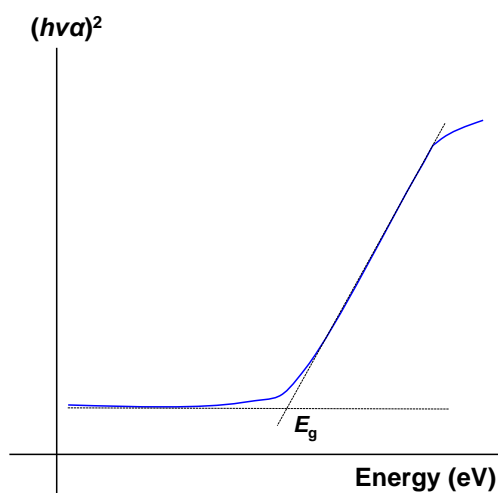


Fig. 2. 9. Schmetic illustration of Tauc plot.



## 2.2.4. インピーダンス測定

Fig. 2. 10(a)に示す等価回路を構成し、電気化学測定装置(ALS / CH Instruments model 650C)を用いて測定を行い、ナイキストプロットを作図した。得られるグラフは Fig. 2. 10(b)のような半円を示し、高い周波数をかけるとインピーダンスの抵抗成分は現れないが低周波数をかけ始めると抵抗成分が現れ、しだいに容量成分は完全に電流が流れなくなり抵抗成分のみとなる。

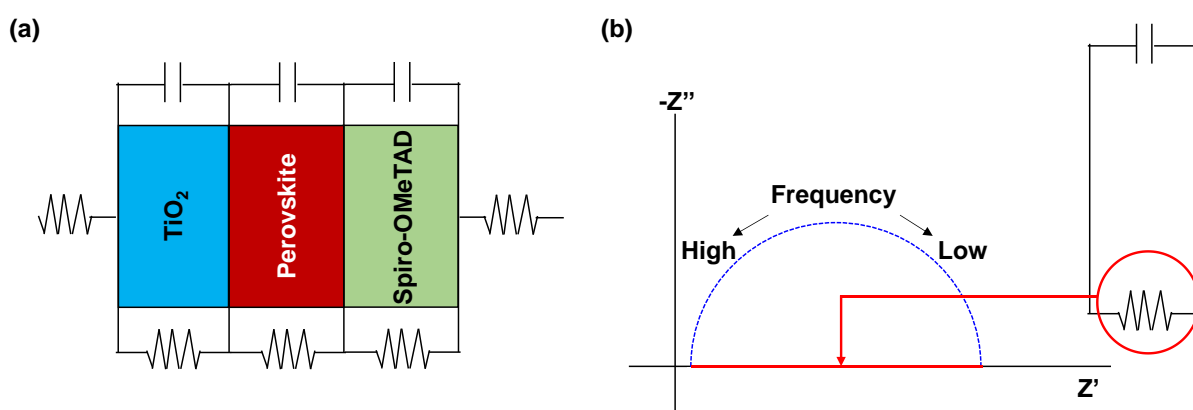


Fig. 2. 10. Schematic illustration of (a) equivalent circuit and (b) Nyquist plot.

## 2.3. 微細構造解析

### 2.3.1. X線回折測定

X線構造回折装置(BRUKER, D2PHASER/SO)を用いて作製した太陽電池セルの結晶構造を解析した。X線回折とはX線を照射し、その回折結果を解析することで原子配列を検出する装置である。シェラー定数  $K$  (0.9)、測定波長  $\lambda$  (Cu-K $\alpha$  線: 1.54Å)、半値幅  $\beta$ 、ブラッグ角  $\theta$  から、シェラーの式により結晶子サイズ  $D$  (Å)を求めることができる。また半値幅  $\beta$  は、実際に測定された回折線幅  $B$  と、装置による線幅 (装置定数)  $b$  を用いて、以下の関係式で示される。

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (16)$$

ブラッグの式より、面間隔  $d$  (Å) は以下の式から求められる。

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (17)$$

### 2.3.2. 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察

作製した太陽電池セルの表面形態を観察するために、光学顕微鏡(Optical Microscope, Nikon E600) および走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM, JSM-6010PLUS)を用いた。光学顕微鏡は太陽電池セルを設置し、FTO 透明電極基板側を光で照射しながら膜形態を観察することができるため、粒子の被覆状態や粒子の大きさを計測することができる。走査型電子顕微鏡は、Fig. 2.11 に示すように電子線を電場レンズで調整し試料表面上を走査させ、ペロブスカイト層の表面から発生する二次電子を検出して観察する装置である。表面形態を観察し、試料表面全体の情報を得ることができる。本研究の SEM 観察は加速電圧 20 kV で測定を行った。元素分布や組成分析を行うため、エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy :EDS)を用いた。EDS は電子線照射により発生する特性 X 線を検出し、エネルギーで分光することで分析を行うことができる。これにより、各元素のマッピングや組成定量評価を行うことでペロブスカイト層の表面状態における元素分布や含有の有無を確認することができ、ペロブスカイト層に含有している各元素の割合を求めることができる。本研究では、特に I、Br、Cl の含有比について Pb を基準に I/Pb、Br/Pb、Cl/Pb を求め評価した。

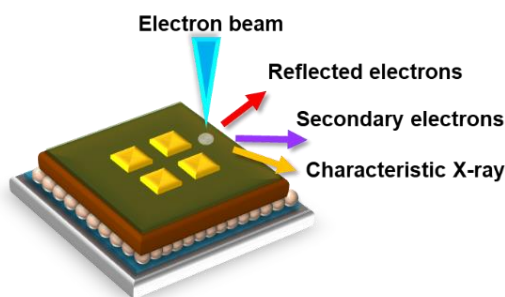


Fig. 2.11. Schematic illustration of SEM-EDS analysis.

### 2.3.3. 原子間力顕微鏡および透過型電子顕微鏡観察

原子間力顕微鏡(Atomic force microscope: AFM, SII-SPA400)を用いてデバイス表面の凹凸を測定した。原子間力顕微鏡は小さなバネ板の先端に鋭い探針を取り付けたカンチレバーを試料表面より数 nm の距離にまで近づけて、探針先端の原子と試料の原子の間で相互作用する原子間力によって試料の凹凸を測定する装置である。透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM, ThermoFisher Scientific, Talos F-200X)を用いてペロブスカイト結晶の格子縞および構成元素を元素マッピング(Velox ソフトウェア)で解析を試みた。

### 2.4. トランスファクター

トランスファクターは、第 1 章でも述べたように結晶格子の歪みを見積もるファクターであり、(1)式を用いる。イオン半径を Table 2.1 に示す

Table 2. 1. Values of the ionic radius.

Ion	Radii (Å)	Ion	Radii (Å)	Ion	Radii (Å)
MA <sup>+</sup>	2.17	Na <sup>+</sup>	1.16	I <sup>-</sup>	2.20
FA <sup>+</sup>	2.53	Pb <sup>2+</sup>	1.19	Br <sup>-</sup>	1.96
Rb <sup>+</sup>	1.72	Cu <sup>2+</sup>	0.73	Cl <sup>-</sup>	1.81

### 2.5. 第一原理計算

電子構造計算プログラム Gaussian 09 を用いて第一原理計算を行った。計算方法として、B3LYP (ハイブリッド密度汎関数法)を用いた DFT により、LANL2MB (基底関数)を採用した。格子定数は、立方晶構造の実験値を使用した。Pb<sup>2+</sup>の場合、singlet (S = 0)とし、Cu<sup>2+</sup>を導入した場合、doublet (S = 1/2)とした。さらに、quantum ESPRESSO を用いて GGA-PBE を用い、波動関数のカットオフエネルギー 25 Ry、電荷密度のカットオフエネルギーを 225 Ry、Cu<sup>2+</sup>導入した場合はスピンを考慮するため 0.5(-1 : all down spin、1 : all up spin)とした。

本章の数式等で使用した記号を以下の表にまとめて示す。

Table 2. 2. Symbols used in the present thesis (in Japanese).

記号	定義 / 説明	単位
$A$	平均回折ピーク強度	
$B$	回折線幅	
$b$	装置定数	
$c$	光速	$\text{m s}^{-1}$
$D$	結晶子サイズ	$\text{\AA}$
$D_{\text{trap}}$	キャリアトラップ密度	$\text{cm}^{-3}$
$d$	面間隔	$\text{\AA}$
$E$	エネルギー	$\text{J (eV)}$
$E_{\text{F}}$	フェルミエネルギー	$\text{eV}$
$E_{\text{g}}$	バンドギャップ	$\text{eV}$
$E_{\text{C}}$	伝導帯下端のエネルギー	$\text{eV}$
$E_{\text{V}}$	価電子帯上端のエネルギー	$\text{eV}$
$FF$	曲線因子	
$G$	ギブズエネルギー	$\text{J mol}^{-1}$
$H$	エンタルピー	$\text{J mol}^{-1}$
$h$	プランク定数	$\text{J s}$
$\hbar$	ディラック定数	$\text{J s}$
$I$	X線回折強度	
$J_{\text{SC}}$	短絡電流密度	$\text{mA cm}^{-2}$
$J$	電流密度	$\text{A m}^{-2}$
$K$	シェラー定数	
$k_{\text{B}}$	ボルツマン定数	$\text{J K}^{-1}$
$k$	波数	$\text{cm}^{-1}$
$k_1$	ペロブスカイト結晶の分解速度定数	$\text{s}^{-1}$
$k_2$	$\text{PbI}_2$ の形成速度定数	$\text{s}^{-1}$
$L$	膜厚	$\text{m}$
$l$	結晶粒サイズ	$\text{m}$
$M$	透過率	
$m^*$	キャリアの有効質量	$\text{Kg}$
$N$	基本粒子あたりの原子数	
$q$	電荷	$\text{C}$
$R$	反射率	
$R_{\text{S}}$	直列抵抗	$\Omega \text{ cm}^2$
$R_{\text{Sh}}$	並列抵抗	$\Omega \text{ cm}^2$
$R_{\text{D}}$	変換効率の減少率	$\% \text{ day}^{-1}$
$r_0$	初期粒径	$\text{m}$
$S$	エントロピー	$\text{J mol}^{-1}$
$T$	温度	$\text{K}$
$t$	トレランスファクター	
$V$	電圧	$\text{V}$
$V_{\text{OC}}$	開放電圧	$\text{V}$
$V_{\text{TFL}}$	トラップ電圧	$\text{V}$
$v$	反応速度	$\text{s}^{-1}$
$W$	光照射強度	$\text{W cm}^{-1}$
$X$	材料・温度に依存する定数	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
$Z$	状態密度	
$Z'$	等価回路の抵抗成分	$\Omega$
$Z''$	等価回路の容量成分	$\Omega$
$\alpha$	吸収係数	$\text{cm}^{-1}$
$\beta$	半値幅	
$\varepsilon$	ペロブスカイト結晶の誘電率	
$\varepsilon_0$	真空誘電率	$\text{F m}^{-1}$
$\varepsilon_{\text{r}}$	比誘電率	
$\eta$	変換効率	$\%$
$\theta$	X線回折角度	$\text{degree}$
$\lambda$	波長	$\text{m}$
$\mu$	キャリア移動度	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\nu$	振動数	$\text{Hz}$
$\rho$	個数密度	$\text{m}^{-3}$
$\sigma_{\text{p}}$	表面エネルギー	$\text{J m}^{-2}$
$\tau$	緩和時間	$\text{s}$

### 第3章 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した MA(Cs)Pb(Sn)I<sub>3</sub>(Cl)太陽電池

#### 3.1. 緒言

第1章で述べたように、MAPbI<sub>3</sub> に様々な元素をドーブした研究が数多く報告されている[1-3]。その中でペロブスカイト太陽電池の不安定性と Pb の有毒性に関する課題解決として、MA 位置を FA や Cs、Pb 位置を Sn、I 位置を Cl で部分置換し、Sn 添加における低温条件から高温成膜による高耐久化に着目した。

FA は MA よりイオン半径が大きく電荷が非局在的で2重結合を有する分子構造であることから MA よりも安定性に優れ、160°Cの高温で  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> を形成することができる[4-6]。Cs は、1価カチオンであるアルカリ金属元素の中でもイオン半径が 1.88 Å と最も大きく、MA 位置を占有し構造安定化の可能性はある。先行研究では、MA-FA-Cs の3元系ペロブスカイト結晶において Cs 添加で  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> の形成を抑制し高効率を実現した研究が報告されているが、中心金属は Pb であるのが現状である[7-10]。

Pb 代替元素として Sn が広く用いられており、Pb 低減を目指す研究が行われているが、N<sub>2</sub> 雰囲気や低温化が必要である[11-13]。そこで、I位置の Cl 置換を試みる。MAPbCl<sub>3</sub> は MAPbI<sub>3</sub> よりも安定でバンドギャップの拡大から開放電圧の改善が期待できる[14]。また、Cl のイオン半径は 1.81 Å で I のイオン半径 2.20 Å と比べて小さく、Cs-Sn-Cl で部分置換を検討する。

ペロブスカイト結晶成長をより安定化するために、TiO<sub>2</sub> 電子輸送への TiO<sub>2</sub> ナノ粒子導入効果について検討する。TiO<sub>2</sub> 層の他に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多孔質膜を用いたペロブスカイト太陽電池が報告されており、伝導帯が -0.9 eV と MAPbI<sub>3</sub> の伝導帯位置 -3.9 eV よりも高いエネルギー位置にあるため電子輸送が制限されるが逆電流を抑制できるなど[15]、電子輸送層の機能を向上させる取り組みは現在でも広く行われている。TiO<sub>2</sub> 層の伝導帯は -4.2 eV と MAPbI<sub>3</sub> よりも低いエネルギー位置であり、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子はペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層の界面における電子輸送特性の改善とペロブスカイト粒成長の改善という二つの効果が期待できる[16-19]。

本章では、MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液に CsI と SnCl<sub>2</sub> を混合添加し、さらに TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入したペロブスカイト太陽電池を作製し、評価することを目的とした。Sn の4価に酸化しやすい問題については、Cs-Sn-Cl の混合添加による結晶膜形成の改善を期待した。また、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は Compact TiO<sub>2</sub> 層と Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の界面を導入することを検討した。Cl ドープによるバンドギャップ拡大から短絡電流密度低下が予想されるが、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の電子輸送特性及びペロブスカイト膜が安定に成長可能な条件を調査し、その導入効果を明らかにすることを目的とした。

### 3.2. 試薬の調整方法および成膜方法

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は大阪ガスケミカル株式会社製の 16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた。成膜はスピコートで行い Fig. 2. 5 に示す 0.3 M Compact TiO<sub>2</sub> 層を 2 回目の熱処理後、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜した。スピコートと 125°C の熱処理を 2 回行い、電気炉で熱処理した。ペロブスカイト前駆体溶液としては、MAI、PbI<sub>2</sub>、CsI、SnCl<sub>2</sub> を溶媒で溶かし 60°C で加熱攪拌を行った後、スピコートし 100°C、30 分間熱処理し、MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> を成膜した。

### 3.3. 光学顕微鏡観察

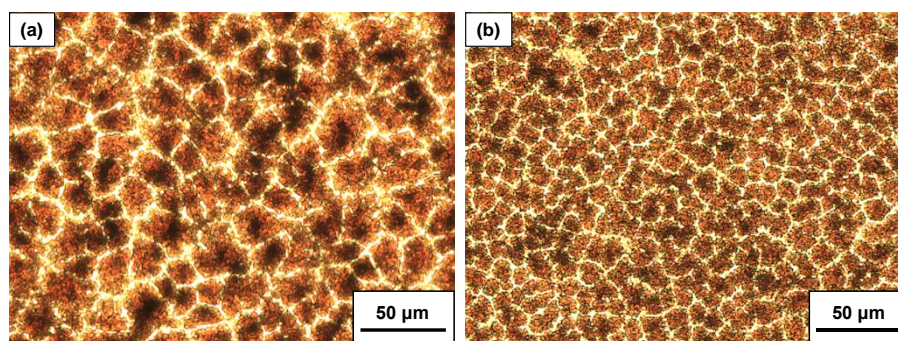


Fig. 3. 1. Optical maicroscopy images of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells with, (a) standard TiO<sub>2</sub> and (b) 16 nm TiO<sub>2</sub> layer.

光学顕微鏡観察を行った結果、Standard TiO<sub>2</sub> を使用した場合のペロブスカイト粒子のサイズは $\sim 25 \mu\text{m}$ 、16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した場合は $\sim 15 \mu\text{m}$  であり、粒子がより微細化して形成された。白いコントラストを示す亀裂のような位置には粒界が形成されており、16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると、より緻密にペロブスカイト粒子が積層された。また、先行研究と比較するとペロブスカイト粒子の大きさはおよそ  $10\text{--}30 \mu\text{m}$  程度であったため[20,21]、本研究における CsI と SnCl<sub>2</sub> の混合添加によってペロブスカイト粒子が増大したことが確認され、粒成長が促進されたことが明らかとなった。しかし、Fig. 3. 1 から粒子表面上に黒いコントラストが確認され、粒子形態が異なる粒子の形成が確認できる。

### 3. 4. 走査型電子顕微鏡観察

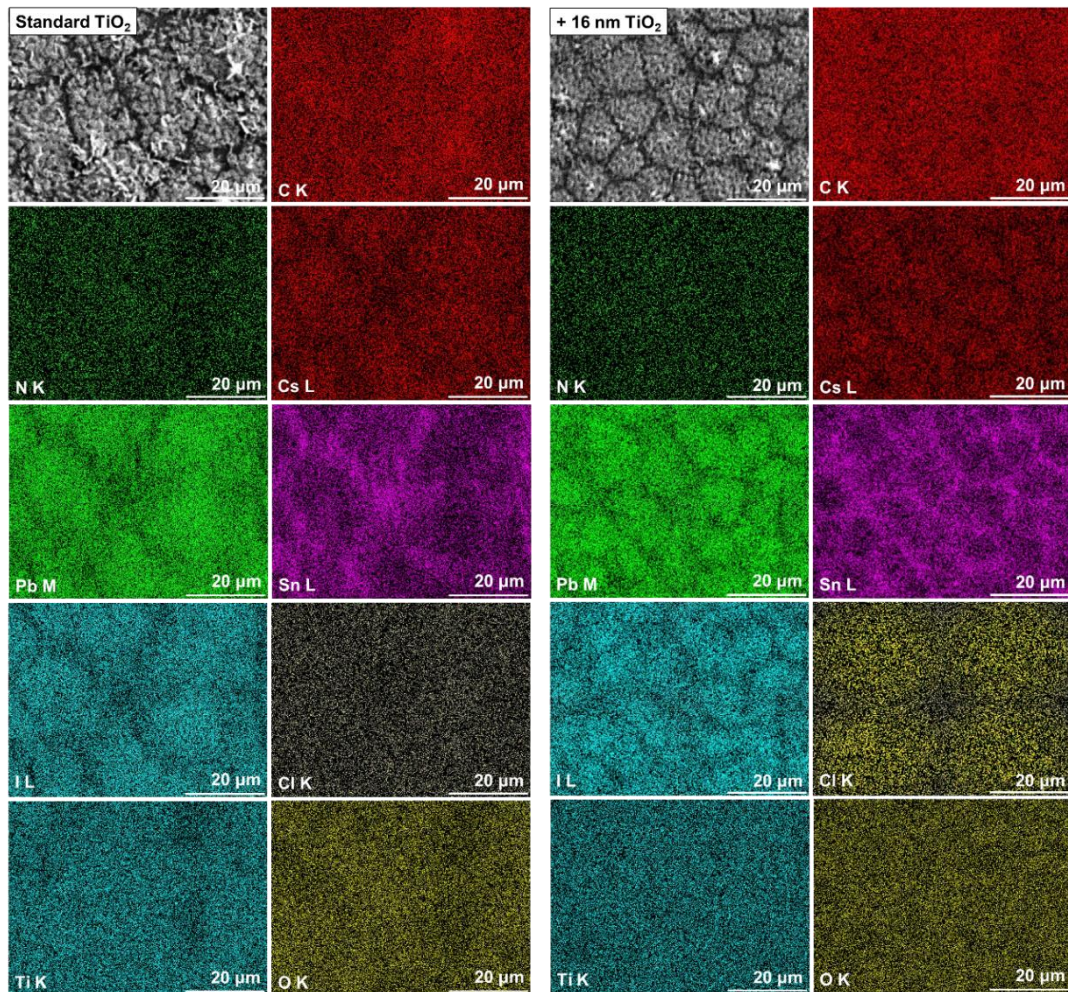


Fig. 3. 2. SEM images of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells with standard TiO<sub>2</sub> and 16 nm TiO<sub>2</sub> layer. Elemental mapping images of C K, N K, Cs L, Pb M, Sn L, I L, Cl K, Ti K, and O K lines.

Fig. 3.2 に SEM 像と元素マッピング像を示す。光学顕微鏡観察からペロブスカイト層の表面上で確認された黒い斑点のコントラストは、SEM 像でも確認することができ、PbI<sub>2</sub> 粒子が析出していると考えられる。しかし、16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると、PbI<sub>2</sub> 粒子と思われる粒子が減少し表面の平滑性が増しているように見える。また Cs、Sn、Cl が表面上に分散し、特に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると Cl が色濃く分布していることがわかる。また、Sn は粒界位置で色濃く分布していることから、FTO に含まれる Sn が検出されたと考えられる。

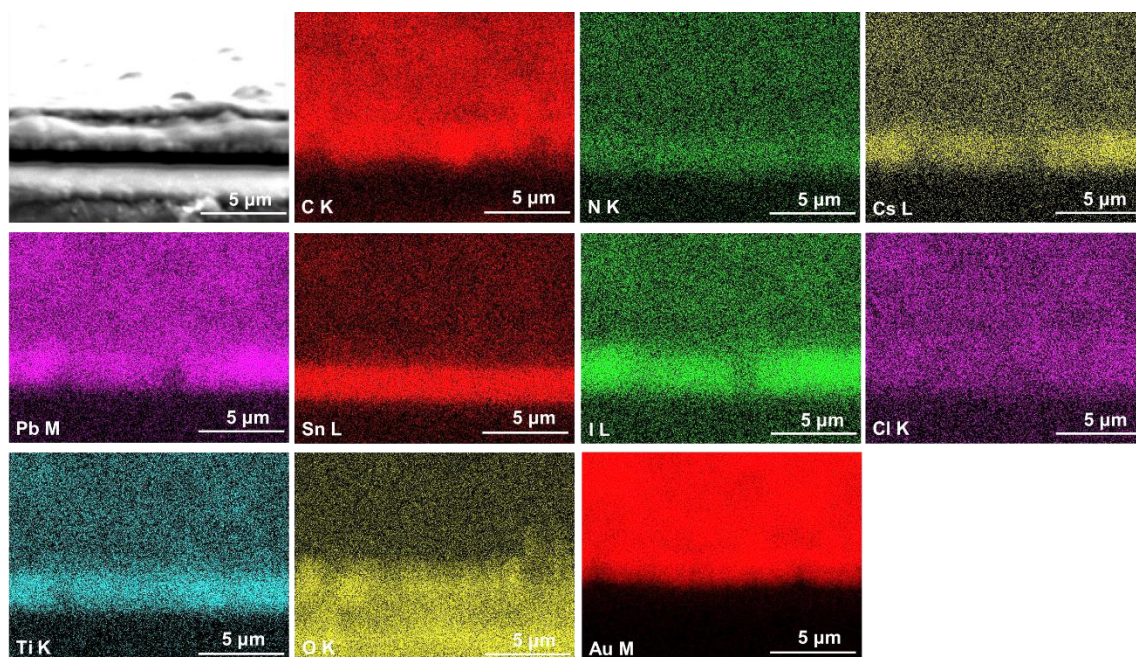


Fig. 3. 3. Cross-sectional SEM images of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells with standard TiO<sub>2</sub>. Elemental mapping images of C K, N K, Cs L, Pb M, Sn L, I L, Cl K, Ti K, and O K lines.

Fig. 3.3 の断面 SEM 像より、ペロブスカイト層と電極に使用される金(Au)の膜が確認できる。元素マッピングからも Au が上層に分布していることが確認でき、ペロブスカイト層の位置を特定することができた。ペロブスカイト結晶を構成する元素として、C、N、Cs、Pb、Sn、I、Cl がペロブスカイト層に沿って検出され、ペロブスカイト層内に分布していることがわかった。特に Cs、Sn、Cl の微量添加の場合には、ペロブスカイト層内部と表面上に分布していることが確かめられた。しかし、Sn に着目すると Sn を含有する FTO 側で色濃く分布し、ペロブスカイト層側に移るほど分布強度が弱いことが確認された。これについて、Pb や I の分布位置と比べても FTO 側で分布強度が強いことから、Sn がペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層の界面において分布している可能性が示唆された。Ti や O もペロブスカイト層に沿って分散していることから、Mesoporous TiO<sub>2</sub> による Ti と O が検出されておりペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層が混在し成膜されたと考えられる。



### 3. 5. X線回折測定

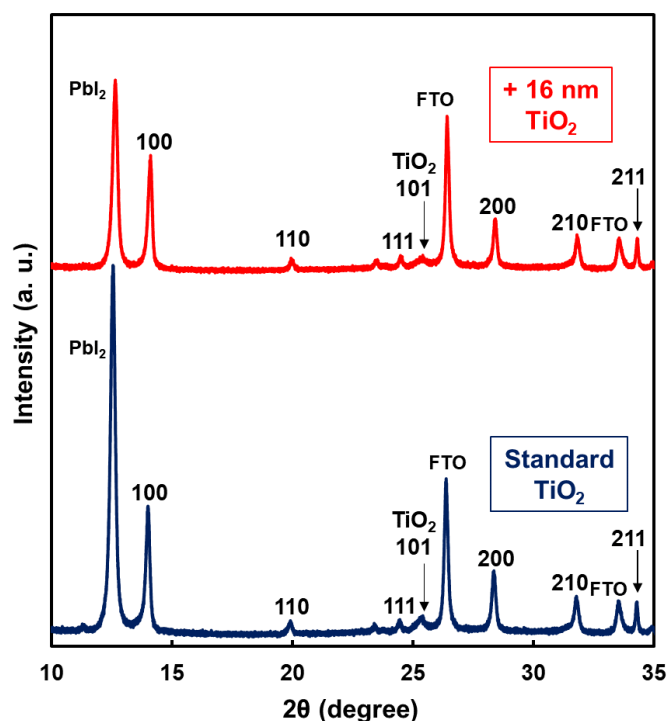


Fig. 3. 4. XRD patterns of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells.

Fig. 3. 4 に X 線回折測定の結果を示す。Standard TiO<sub>2</sub> において PbI<sub>2</sub> の回折ピークが確認され、光学顕微鏡と SEM 観察からペロブスカイト層の表面上に PbI<sub>2</sub> 粒子が析出したと考えられる。100°C の高温化によって MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> 形成と同時に粒子の分解が進行したと考えられる。16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した場合でも PbI<sub>2</sub> の回折ピークが確認されたが、強度が Standard TiO<sub>2</sub> と比べて小さく PbI<sub>2</sub> 形成を抑制していることがわかった。これにより、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の簡易的な導入によってペロブスカイト粒成長の安定化という効果を示したものと考えられる。Table 3. 1 に X 線回折測定から得られた各パラメータをまとめる。16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を Compact TiO<sub>2</sub> 層と Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の界面に導入すると、半値幅(full width at half maximum: FWHM) が小さくなり、TiO<sub>2</sub> の結晶子サイズが 342 Å から 670 Å まで増大した。ペロブスカイト結晶の格子定数及び結晶子サイズはわずかに小さい値を示した。以上のことから、16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入するとペロブスカイト結晶の分解と PbI<sub>2</sub> 形成を抑制し、TiO<sub>2</sub> の結晶成長にも効果があることが示された。

Table 3. 1. Measured XRD parameters of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells.

TiO <sub>2</sub> layer	Index	2θ (deg)	Lattice constant(Å)	FWHM (deg)	Crystallite size (Å)
Standard	Perovskite 100	14.09	6.278	0.192	530
	TiO <sub>2</sub> 101	25.41	3.502	0.266	342
+ 16 nm TiO <sub>2</sub>	Perovskite 100	14.10	6.274	0.192	527
	TiO <sub>2</sub> 101	25.41	3.502	0.169	670

### 3. 6. 電流-電圧特性及び外部量子効率測定

Fig. 3. 5 に電流-電圧特性曲線と外部量子効率の測定結果を示し、Table 3. 2 に電流-電圧特性から得た光起電力パラメータを示す。

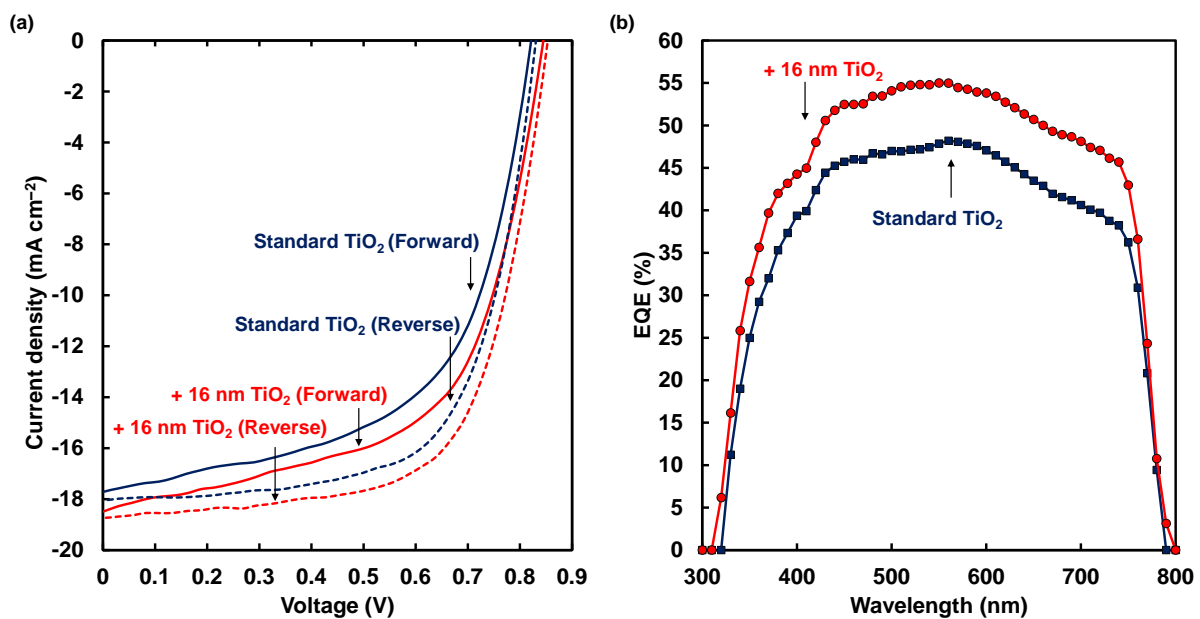


Fig. 3. 5. (a)  $J-V$  curves and (b) EQE spectra of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells.

Table 3. 2. Measured photovoltaic parameters of FTO/TiO<sub>2</sub>/MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>I<sub>2.90</sub>Cl<sub>0.10</sub> solar cells.

Cells	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Standard TiO <sub>2</sub>				
Forward	17.7	0.821	0.578	8.41
Reverse	18.0	0.830	0.658	9.87
+ 16 nm TiO <sub>2</sub>				
Forward	18.5	0.844	0.587	9.17
Reverse	18.7	0.853	0.656	10.47
Reference [20]				
MA <sub>0.95</sub> Cs <sub>0.05</sub> Pb <sub>0.95</sub> As <sub>0.05</sub> I <sub>3.05</sub> Cl <sub>0.15</sub>	13.9	0.837	0.728	8.49

本研究では、MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液に CsI と SnCl<sub>2</sub> を混合添加した。Standard TiO<sub>2</sub> では、変換効率 9.87%を示し、先行研究で報告された MA<sub>0.95</sub>Cs<sub>0.05</sub>Pb<sub>0.95</sub>As<sub>0.05</sub>I<sub>3.05</sub>Cl<sub>0.15</sub>[20]に比べて高い変換効率を示した。このことから、同じ Cs 添加系の中で有毒性 As を用いた Cs-As 系と比べて、Cs-Sn 混合添加系では変換効率の向上と低毒性化を示す結果が得られた。さらに本章において、16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を Compact TiO<sub>2</sub> 層に成膜すると、短絡電流密度が向上した。外部量子効率が増大していることから TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が励起電子を効率よく輸送したと考えられ、その結果変換効率が向上し 10.47%を示した。

### 3.7. 考察

#### 3.7.1. 粒成長機構

16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると、Compact TiO<sub>2</sub> 層と Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の界面で、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が凝集した形で成膜され、ペロブスカイト粒子は微細化し PbI<sub>2</sub> 形成を抑制したと考えられる。先行研究では、ペロブスカイト前駆体溶液中に含まれる MA<sup>+</sup>および Cl<sup>-</sup>は熱処理によって MACl 気化反応が発生すると報告されており[22]、本章においても 100°Cの高温化において MACl 気化反応が起こり、ペロブスカイト結晶が分解したと考えられる。また、Sn<sup>2+</sup>が 4 価に酸化し結晶構造が不安定となった可能性もあり、その結果 PbI<sub>2</sub> がペロブスカイト層の表面上に形成されたと考えられる。

Fig. 3.6 に  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子によるペロブスカイト粒成長機構の概略図を示す。 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が  $\text{TiO}_2$  とペロブスカイト層との接合界面でペロブスカイト粒成長に影響を与えたことが明らかとなり、ペロブスカイト結晶の回折強度が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子導入前と同じであったことからペロブスカイト粒成長速度を低下させ、ペロブスカイト層内部の欠陥抑制に効果を示したと考えられる。その結果、ペロブスカイト粒子が微細化し、同時に  $\text{MACl}$  の気化反応を抑制したことでペロブスカイト結晶に  $\text{Cl}$  が多く含まれている可能性が示唆される。 $\text{Cl}$  がペロブスカイト層に含まれることは、元素マッピングで  $\text{Cl}$  の検出強度が高かったことから確認され、その結果、格子定数が減少したと考えられる。 $\text{Pb-Cl}$  の結合長は  $\text{Pb-I}$  に比べて短く  $\text{MA}^+$  との強い相互作用が生じ、同様に  $\text{Sn-I}$  と比べて  $\text{Sn-Cl}$  の結合長が短いため格子の縮小に影響し、 $\text{Cl}$  と  $\text{MA}^+$  との相互作用が強くなると考えられる。その結果、ペロブスカイト結晶構造が安定化し分解による  $\text{PbI}_2$  形成を抑制したものと考えられる。

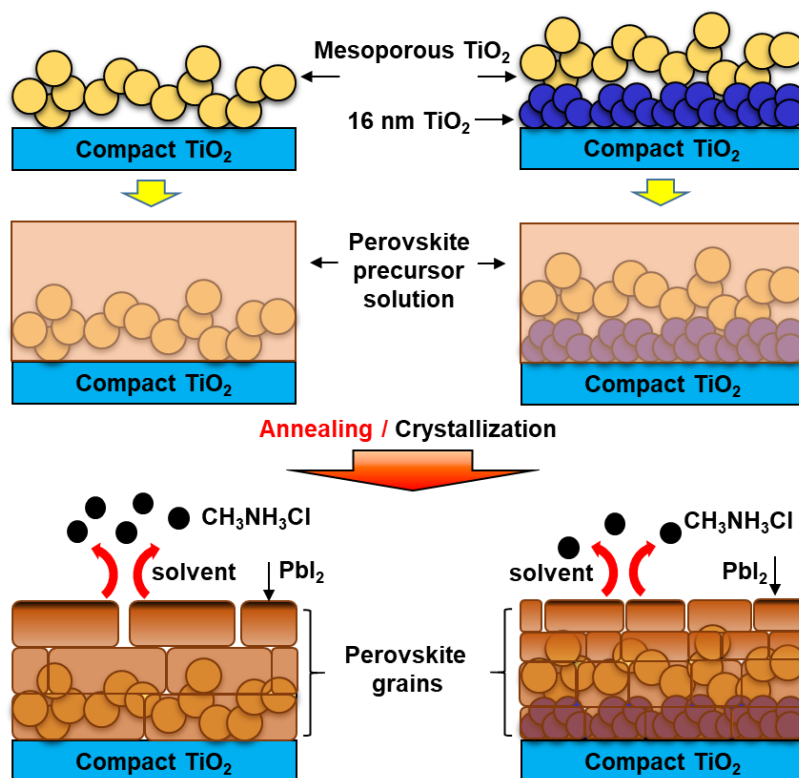


Fig. 3. 6. Schematic illustration of grain growth of perovskite grains.

### 3.7.2. キャリア輸送機構

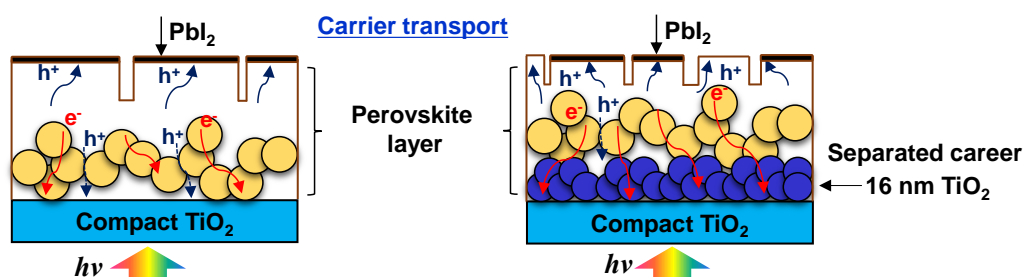


Fig. 3. 7. Schematic illustration of carrier transport in the perovskite layers.

Fig. 3. 7 にキャリア輸送の模式図を示す。本研究により、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することで短絡電流密度の向上が確認された。また外部量子効率測定の結果から、光電変換領域が 320–790 nm から 310–800 nm に拡大したことにより、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子がホールブロック効果として機能したと考えられる。つまり、Fig. 3. 7 に示すように TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入によって、TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の界面における電子輸送特性の改善に効果があることが明らかとなった。先行研究では、Sn が TiO<sub>2</sub> とペロブスカイト結晶の接合界面に導入された場合を第一原理計算から評価し、Sn 導入による構造歪みが TiO<sub>2</sub> とペロブスカイト結晶の界面に電荷分布のオーバーラップを引き起こすことが報告されている[23]。しかし、同様に Cl 導入による電荷分布が評価されており、接合界面における電荷分布のオーバーラップを解消する効果が示されている[23]。ペロブスカイト層で生成された電子は *n* 型半導体である TiO<sub>2</sub> 層へ輸送され、正孔は *p* 型半導体である Spiro-OMeTAD 層へ輸送される。しかし、各層の接合界面によって電荷分布がオーバーラップすることが電荷再結合の要因となっていることが考えられる。本章では、Sn が TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の界面に分布していることを元素マッピングから明らかにした。しかし、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することで MACl 気化が抑制され、ペロブスカイト層の Cl 含有量が増加したと考えられる。その結果、Cl 導入により界面における電荷再結合を抑制し、短絡電流密度の向上に寄与したと考えられる。先行研究と比較すると MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液に Cs-As 添加に比べて Cs-Sn 添加で粒子サイズが増大し、優れた変換効率を示した。

### 3. 8. 結言

Compact TiO<sub>2</sub> 層上に 16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜すると、短絡電流密度及び変換効率が向上した。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子導入による接合界面の電荷輸送特性向上を明らかにした。また、X 線回折測定からペロブスカイト層形成時の PbI<sub>2</sub> 析出を抑制し、粒子間の隙間減少と平滑な膜形成が可能となり、断面 SEM 観察では Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層にペロブスカイト前駆体溶液が浸漬しペロブスカイト層が形成されたことがわかり、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子がペロブスカイト粒成長に影響し、ペロブスカイト層の足場材料としても機能することを示した。また、SnCl<sub>2</sub> 添加で Sn が TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の界面に分布することを元素マッピングから明らかにし、ペロブスカイト粒子の微細化に有効であることを明らかにした。Cs-Sn-Cl の混合添加と高温成膜においてペロブスカイト粒子径の増大が確認され、ペロブスカイト粒子の成長安定化を示したが、分解によって PbI<sub>2</sub> 形成が生じたため標準前駆体溶液の調整において改善が求められる。この点については、第 4 章でさらに詳細に検討する。

### 参考文献

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
2. J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, and N.-G. Park, *Nanoscale* **3**, 4088 (2011).
3. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
4. F. Ma, J. Li, W. Li, N. Lin, L. Wang, and J. Qiao, *Chem. Sci.* **8**, 800 (2017).
5. Z. Chen, H. Zhang, F. Yao, C. Tao, G. Fang, and G. Li, *Cell Rep. Phys. Sci.* **1**, 100205 (2020).
6. F. Xu, Y. Tian, W. Wang, Y. Zhu, L. Zeng, B. Yao, Z. Fang, H. Xu, R. Xu, F. Xu, F. Hong, and L. Wang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30**, 8381 (2019).
7. Y. Yu, C. Wang, C. R. Grice, N. Shrestha, J. Chen, D. Zhao, W. Liao, A. J. Cimaroli, P. J. Roland, R. J. Ellingson, and Y. Yan, *ChemSusChem* **9**, 3288 (2016).
8. T. Matsui, J.-Y. Seo, M. Saliba, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.* **29**, 1606258 (2017).

9. T. Duong, Y. Wu, H. Shen, J. Peng, X. Fu, D. Jacobs, E. C. Wang, T. C. Kho, K. C. Fong, M. Stocks, E. Franklin, A. Blakers, N. Zin, K. McIntosh, W. Li, Y. B. Cheng, T. P. White, K. Weber, and K. Catchpole, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700228 (2017).
10. J. W. Lee, S. G. Kim, S. H. Bae, D. K. Lee, O. Lin, Y. Yang, and N. G. Park, *Nano Lett.* **17**, 4270 (2017).
11. F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *Nat. Photonics* **8**, 489 (2014).
12. F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang, and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094 (2014).
13. C.-M. Tsai, H.-P. Wu, S.-T. Chang, C.-F. Huang, C.-H. Wang, S. Narra, Y.-W. Yang, C.-L. Wang, C.-H. Hung, and E. W.-G. Diau, *ACS Energy Lett.* **1**, 1086 (2016).
14. A. Ciccioni, and A. Latini, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3756 (2018).
15. Y. Xiong, X. Zhu, A. Mei, F. Qin, S. Liu, S. Zhang, Y. Jiang, Y. Zhou, and H. Han, *Sol. RRL* **2**, 1800002 (2018).
16. A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. V. D. Krol, T. Moehl, M. Grätzel, and J. E. Moser, *Nat. Photonics* **8**, 250 (2014).
17. S. K. Pathak, A. Abate, P. Ruckdeschel, B. Roose, K. C. Gödel, Y. Vaynzof, A. Santhala, S. I. Watanabe, D. J. Hollman, N. Noel, A. Sepe, U. Wiesner, R. Friend, H. J. Snaith, and U. Steiner, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6046 (2014).
18. T. Bu, M. Wen, H. Zou, J. Wu, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Sol. Energy* **139**, 290 (2016).
19. J. K. Kim, S. U. Chai, Y. Ji, B. L.-Wendt, S. H. Kim, Y. Yi, T. F. Heinz, J. K. Nørskov, J. H. Park, and X. Zheng, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801717 (2018).
20. T. Hamatani and T. Oku, *AIP Conf. Proc.* **1929**, 020018 (2017).
21. T. Oku, N. Ueoka, K. Suzuki, A. Suzuki, M. Yamada, H. Sakamoto, S. Minami, S. Fukunishi, K. Kohno, and S. Miyauchi, *AIP. Conf. Proc.* **1807**, 020014 (2016).
22. F. Xi and W. C. H. Choy, *ACS Nano* **9**, 639 (2015).
23. R. Long and O. V. Prezhdo, *ACS Nano* **9**, 11143 (2015).

## 第4章 PbI<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の導入による光起電力特性

### 4.1. 緒言

第3章ではTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の有用性を示した。従来のペロブスカイト太陽電池の電子輸送層にはTiO<sub>2</sub>が用いられており、Compact TiO<sub>2</sub>層をFTO透明電極基板上に成膜し電子輸送と正孔をブロックする層として機能する。Mesoporous TiO<sub>2</sub>層は、電子抽出の役割と、ペロブスカイト層の下地としてペロブスカイト溶液が浸漬した際のペロブスカイト層の形成促進効果がある。先行研究では、平面型でTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を導入するとペロブスカイト結晶粒子が増大しており[1]、異なる粒子径のTiO<sub>2</sub>ナノ粒子はペロブスカイト粒子の形成に影響を与えると考えられる。一方で、TiにNb、Ta、Yなどを添加するとキャリア濃度増大や伝導帯におけるエネルギー障壁の減少などの可能性が報告されているが[2-6]、Nbなどの元素は非常に高価でコストがかかることが課題である。一方、安価な材料であるTiO<sub>2</sub>は低コスト化が期待でき、3-16 nm TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を導入した先行研究においても特性が改善され、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子の応用拡大が期待できる[7,8]。そこで、前章に続きサイズの異なるTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を導入し評価する。

ペロブスカイト前駆体溶液にはMAI、PbCl<sub>2</sub>及びPbI<sub>2</sub>を混合添加したMAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>前駆体溶液に着目した。第1章においてTable 1.5に示したように、ペロブスカイト前駆体溶液へのPb化合物の過剰添加で光起電力特性の改善が報告されている[9-11]。しかし、1.5で述べたように有毒性Pbの低減はペロブスカイト太陽電池の実用化や人体への影響を考慮しても重要な課題である。MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>前駆体溶液を用いた先行研究では、Table 1.5のMAI:PbCl<sub>2</sub>:PbI<sub>2</sub>=4:1:1の混合添加で12.9%の変換効率を示している[12]。ペロブスカイト層はN<sub>2</sub>雰囲気下100°Cで成膜されており、安定性評価は未報告である。

本章では、前章に続いてCompact TiO<sub>2</sub>層とMesoporous TiO<sub>2</sub>層の界面にTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を導入したペロブスカイト太陽電池を作製し、表面の塗布状態の観察やキャリア輸送特性を調査することを第一の目的とする。粒子の大きさは16 nmと23 nmを用いた。さらにMAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>前駆体溶液ではMAI:PbCl<sub>2</sub>:PbI<sub>2</sub>=3:1:Yとし、PbI<sub>2</sub>濃度調整を行い140°Cの高温条件を大気中で作製し、Pbの微量低減を目指し耐久性評価を行うことを第二の目的とする。



## 4.2. 試薬の調整方法と成膜方法

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子には、3 章と同様大阪ガスケミカル株式会社製の 16 nm と 23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を使用し Compact TiO<sub>2</sub> 層の上にスピコートと熱処理を行い、それぞれを成膜した。ペロブスカイト前駆体溶液には MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を用い、MAI : PbCl<sub>2</sub> : PbI<sub>2</sub> = (3 : 1 : Y)とし、MAI 2.4 M と PbCl<sub>2</sub> 0.8 M を固定し PbI<sub>2</sub> の微添加で調整した。Table 4. 1. に作製した太陽電池セルを示す。ここでは、PbCl<sub>2</sub> 濃度に対し添加した割合で表記する。

Table 4. 1. Present perovskite solar cells.

Cells	PbI <sub>2</sub> addition (M)	TiO <sub>2</sub> nanoparticles
+ PbI <sub>2</sub> 0% + 16 nm	0	16 nm
+ PbI <sub>2</sub> 1% + 16 nm	0.008	16 nm
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 16 nm	0.024	16 nm
+ PbI <sub>2</sub> 7% + 16 nm	0.056	16 nm
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 23 nm	0.024	23 nm

## 4.3. 走査型電子顕微鏡観察

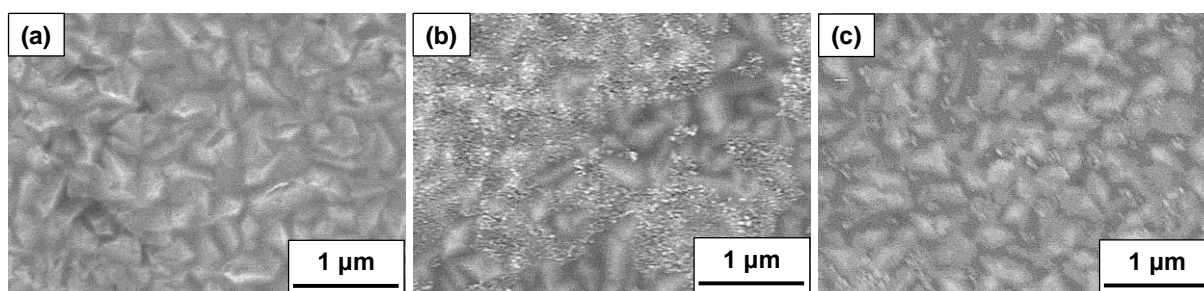


Fig. 4. 1. SEM images (a) compact TiO<sub>2</sub>, (b) + 16 nm TiO<sub>2</sub>, and (c) + 23 nm TiO<sub>2</sub> layers.

Fig. 4. 1 に Compact TiO<sub>2</sub> 層の SEM 像を示す。FTO 透明電極基板上に形成し Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面に凹凸があることがわかる。16 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、Compact TiO<sub>2</sub> 層の全面的に分散しており、23 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子では、より少数の粒子が Compact TiO<sub>2</sub> 層の凹凸を敷き詰めるように分散していることが確認され、これらの SEM 像から TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分散状態に違いがあることが確認された。

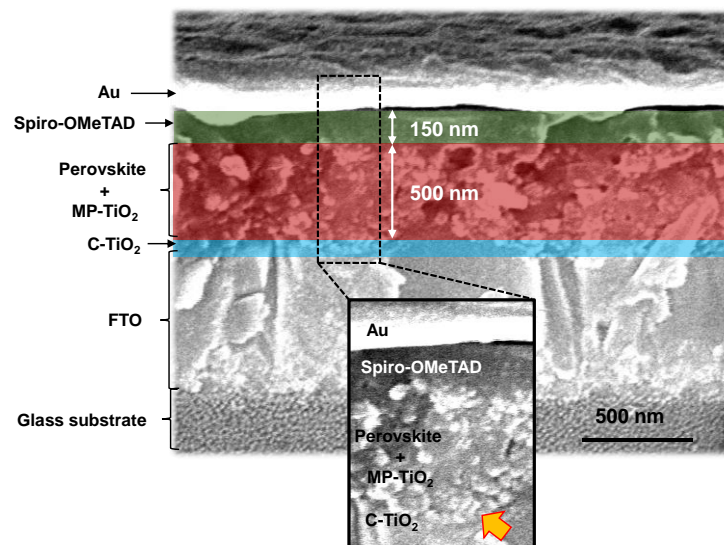


Fig. 4. 2. Cross-sectional SEM image of the PbI<sub>2</sub> added cell.

断面 SEM 像からペロブスカイト層の膜厚はおよそ 500 nm、Spiro-OMeTAD 層の膜厚はおよそ 150 nm であることがわかり、FTO 透明電極基板の凹凸に沿って膜形態が積層された。またペロブスカイト膜と TiO<sub>2</sub> 層との界面構造に着目すると、矢印に示すようにペロブスカイト粒子形態は小さく密に凝集し粒界を確認することができ、ペロブスカイト膜内部では、粒界が TiO<sub>2</sub> 層との界面に比べて少ないことが確認された。

#### 4. 4. 原子間力顕微鏡観察

Compact TiO<sub>2</sub> 層と TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した TiO<sub>2</sub> 層を原子間力顕微鏡で観察し、自乗平均表面粗さ(Root mean square: RMS)を求めた。その結果を Fig. 4. 3 に示し、RMS を Table 4. 2 に示す。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると平滑性が高くなることがわかった。

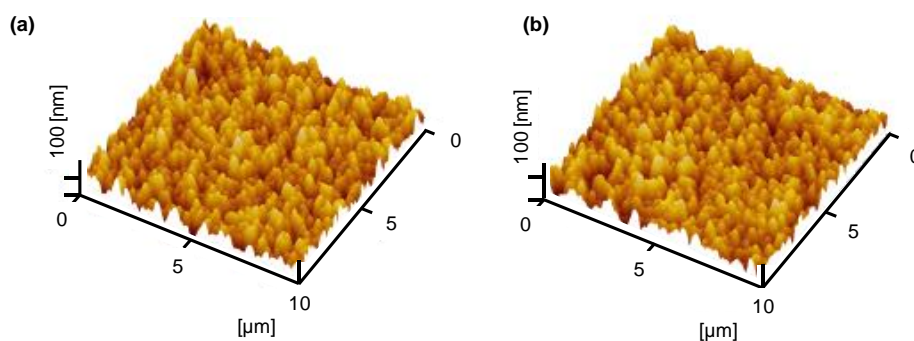


Fig. 4. 3. AFM images of (a) compact TiO<sub>2</sub> and (c) compact TiO<sub>2</sub>/23 nm TiO<sub>2</sub> layers.

Table 4. 2. RMS of the TiO<sub>2</sub> layers.

TiO <sub>2</sub>	RMS (nm)
Standard	26.2
+ 23 nm TiO <sub>2</sub> nanoparticles	20.3

#### 4. 5. X線回折測定

Fig. 4. 4 に X 線回折測定の結果を示す。PbI<sub>2</sub> を添加すると PbI<sub>2</sub> 結晶の 001 ピークが 12° 付近に確認され、Fig. 4. 4 (b) に示すように正方晶のペロブスカイト結晶が形成された。さらに、+PbI<sub>2</sub> 3% の太陽電池セルにおいて、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を 16 nm から 23 nm に変更するとペロブスカイト結晶の回折強度が増大し結晶成長の促進が確認された。

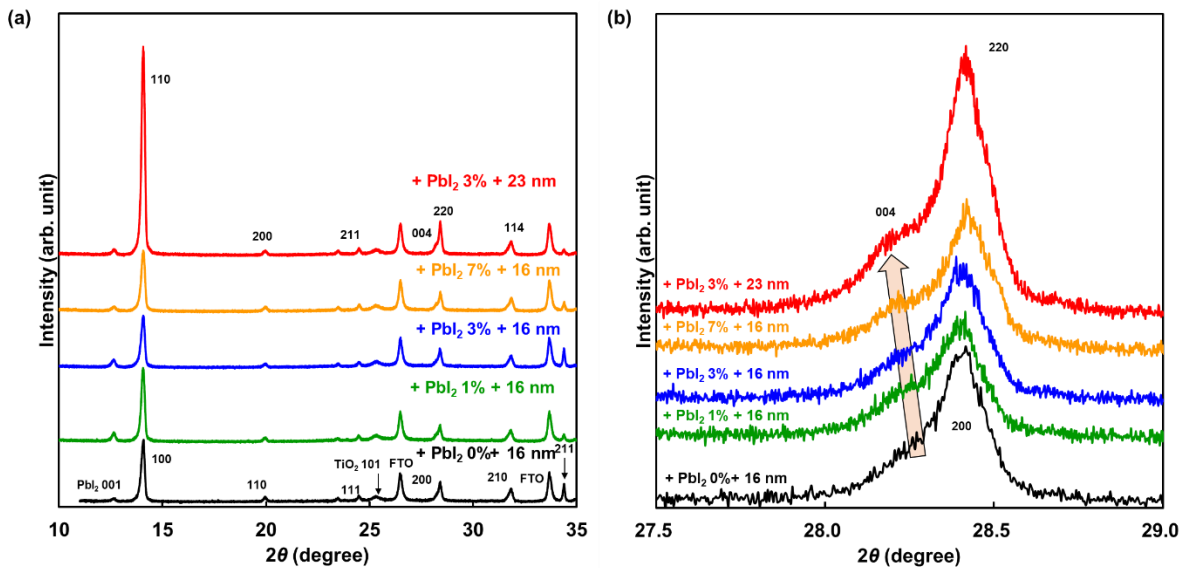


Fig. 4. 4. (a) XRD patterns of the perovskite photovoltaic cells and (b) enlarged XRD patterns for 200 or 220 reflection.

Table 4. 3. Measured XRD pattern of the perovskite photovoltaic cells.

Cells	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>Z</i>	<i>V</i> / <i>Z</i> (Å <sup>3</sup> )
+ PbI <sub>2</sub> 0% + 16 nm	6.296		247.4	1	247.4
+ PbI <sub>2</sub> 1% + 16 nm	8.904	12.62	1001.1	4	250.3
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 16 nm	8.913	12.63	1003.3	4	250.8
+ PbI <sub>2</sub> 7% + 16 nm	8.905	12.64	1002.4	4	250.6
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 23 nm	8.904	12.65	1000.3	4	250.7

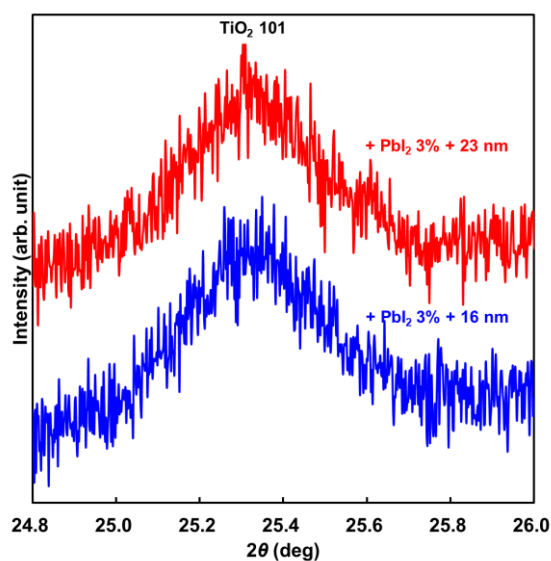


Fig.4 .5. Enlarged XRD patterns for TiO<sub>2</sub> 101 reflection.

Table 4. 4. Measured parameters of TiO<sub>2</sub>.

Cells	TiO <sub>2</sub> 101	
	FWHM (degree)	Crystallite size (Å)
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 16 nm	0.280	320
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 23 nm	0.269	337

Fig. 4. 5 に TiO<sub>2</sub> の X 線回折ピークを示し、Table 4. 4 に TiO<sub>2</sub> の回折ピークの半値幅と結晶子サイズを示す。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜後、Compact TiO<sub>2</sub> 層を 550°C で熱処理したため、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子と Compact TiO<sub>2</sub> 層は焼結し結合している可能性がある。さらに、Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層も 550°C で熱処理し成膜している。X 線回折測定からは、アナターゼ型の TiO<sub>2</sub> 101 ピークのみが確認され、ルチル型は確認されなかった。16 nm と 23 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を塗布後、結晶子サイズは 23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子でわずかに増大した。Fig. 4. 2 の断面 SEM より、Compact TiO<sub>2</sub> 層は数 10 nm の薄膜であり、TiO<sub>2</sub> 101 ピークは Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層に大きく影響されると考えられる。しかし、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の塗布によって、TiO<sub>2</sub> 層の結晶性に影響を与えた可能性があり、粒子径の増大に伴い、結晶子サイズの増大の可能性が示唆された。結晶子サイズの増大により、Fig. 4. 4 で観察されるペロブスカイト粒成長に効果を示したものと考えられる。

#### 4. 6. 電流-電圧特性及び外部量子効率測定

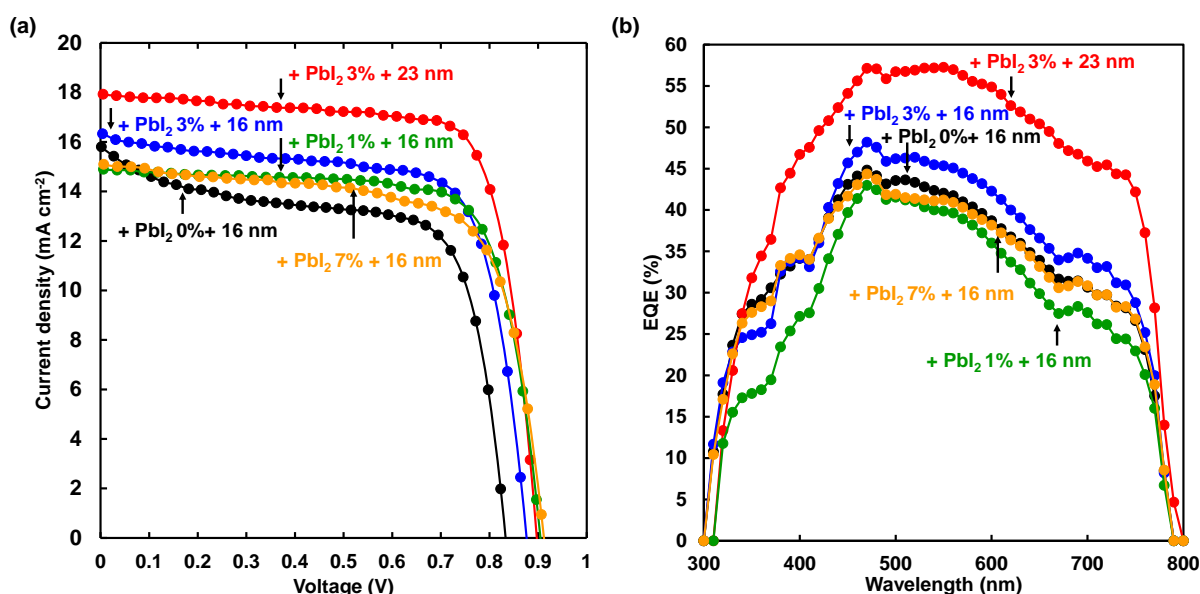


Fig. 4. 6. (a)  $J$ - $V$  characteristic and (b) EQE spectra of the perovskite photovoltaic cells.

Table 4. 5. Measured photovoltaic parameters of the perovskite photovoltaic cells.

Cells	$J_{SC}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
+ PbI <sub>2</sub> 0% + 16 nm	15.8	0.833	0.645	8.51	4.25	559
+ PbI <sub>2</sub> 1% + 16 nm	14.9	0.904	0.746	10.04	4.43	1890
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 16 nm	16.4	0.876	0.710	10.17	4.33	736
+ PbI <sub>2</sub> 7% + 16 nm	15.1	0.912	0.691	9.54	4.57	744
+ PbI <sub>2</sub> 3% + 23 nm	18.0	0.897	0.755	12.16	3.75	919

Fig. 4. 6 に電流-電圧特性曲線および外部量子効率の測定結果を示す。PbI<sub>2</sub> 添加において、曲線因子が 0.645 から 0.710 まで改善され変換効率が 8.51% から 10.17% まで向上した。さらに + PbI<sub>2</sub> 3% の太陽電池セルにおいて、16 nm から 23 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子へ変更すると短絡電流密度が 16.4 mA cm<sup>-2</sup> から 18.0 mA cm<sup>-2</sup> まで向上し、変換効率は 12.16% を示した。直列抵抗が 4.33  $\Omega$  cm<sup>2</sup> から 3.75  $\Omega$  cm<sup>2</sup> まで低下しており、EQE 測定の結果から 23 nm TiO<sub>2</sub> を用いることで 300–800 nm にかけて EQE が向上し 16 nm TiO<sub>2</sub> より優れる電子輸送特性を示した。

#### 4.7. インピーダンス測定

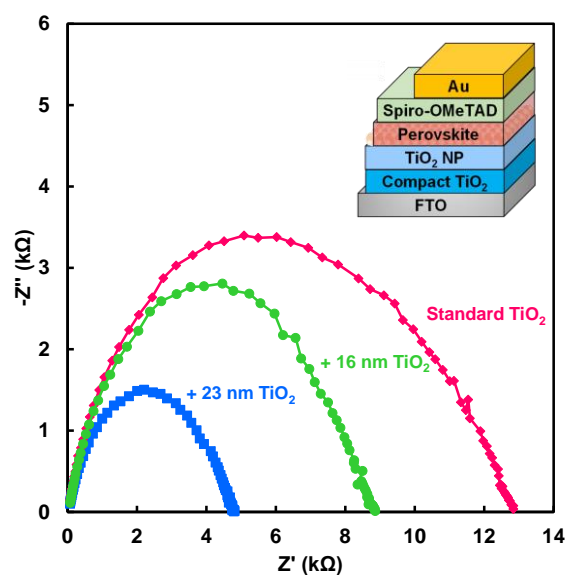


Fig. 4. 7. Nyquist plot of the cell.

Table 4. 6. Photovoltaic parameters of the cells.

TiO <sub>2</sub>	$J_{SC}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$-Z''$ (kΩ)	$Z'$ (kΩ)
Standard TiO <sub>2</sub>	15.8	3.4	12.8
+ 16 nm TiO <sub>2</sub> nanoparticles	16.4	2.8	8.9
+ 23 nm TiO <sub>2</sub> nanoparticles	18.0	1.5	4.8

Fig. 4.7 にナイキストプロットを示し、得られた抵抗値を Table 4.6 に示す。第 1 章の 1.4.6 にてナイキストプロットについて述べたように、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することでキャリアの蓄積や抵抗成分を比較し評価することができる。横軸は等価回路の抵抗成分( $Z'$ )を示し、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することで抵抗値は減少した。また、縦軸は容量成分( $-Z''$ )を示し、こちらも TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると減少することが確認された。この結果から、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入することで TiO<sub>2</sub> 層とペロブスカイト層の界面において電子を蓄積することなく効率的に輸送していることが明らかとなり、その結果短絡電流密度が向上した。また、23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入すると電流-電圧特性から直列抵抗が  $4.33 \Omega \text{ cm}^2$  から  $3.75 \Omega \text{ cm}^2$  に低下したことから同様に、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の簡易的な塗布製膜によって変換効率を向上できることが確認された。

#### 4. 8. 安定性評価

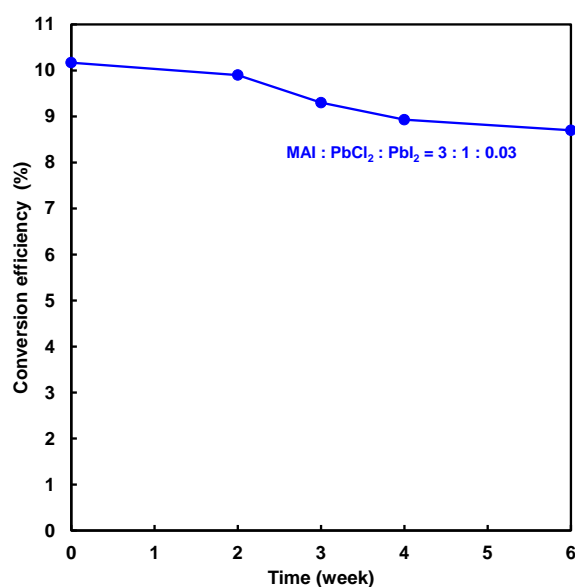


Fig. 4. 8. Changes in conversion efficiencies of the cell over time.

作製後は暗所 28°C、湿度 30%の環境で保管し、電流-電圧特性を測定する際は大気中で行った。Fig. 4. 8 に変換効率をプロットしたグラフを示す。MAI : PbCl<sub>2</sub> : PbI<sub>2</sub> 比率が 3 : 1 : 0.03 で最も高い変換効率を示し、42 日経過後の変換効率は初期値の 85%を維持する結果を示した。減少率 RD を求めると 0.36 % day<sup>-1</sup>であり、Table 1. 8 に示したように Pb-Sn-Cu 系ペロブスカイト太陽電池や従来の MAPbI<sub>3</sub> よりも耐久性の向上を確認したが、40 日間の変換効率 90%維持する目標には達しなかった。Table 4. 7 には先行研究の Pb/MA 値を合わせて示し、本研究では微量ながら Pb を低減した。

Table 4. 7. Ratios of Pb/MA and power conversion efficiency (PCE) of MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> solar cells.

MAI : PbCl <sub>2</sub> : PbI <sub>2</sub>	Pb/MA	PCE (%)	Reference
3 : 1 : 0.03	0.34	12.2	This work
4 : 1 : 1	0.50	12.9	12
5 : 1 : 2	0.60	10.7	12
3 : 1.1 : 0	0.36	11.3	13

## 4.9. 考察

### 4.9.1. TiO<sub>2</sub> ナノ粒子によるキャリア輸送機構

本章では、16 nm または 23 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を Compact TiO<sub>2</sub> 層の上に塗布製膜した太陽電池を作製し、光起電力特性への影響について評価した。Fig. 4.1 に示す SEM 像から、それぞれの TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の分布状態が異なり、16 nm TiO<sub>2</sub> では比較的全面的に分散しており、23 nm TiO<sub>2</sub> では Compact TiO<sub>2</sub> 層の凹凸を少数の粒子が敷き詰める形で塗布されていた。23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入するとペロブスカイト結晶の X 線回折強度が増大したことからペロブスカイト結晶の成長促進に有効であることがわかった。また、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を塗布することで Compact TiO<sub>2</sub> 層の凹凸が低減され、抵抗成分減少から電子輸送特性の改善が明らかとなり、短絡電流密度及び変換効率が向上した。SEM 像や AFM 像をもとに、Fig. 4.9 に示す概略図から電子輸送機構について考察した。

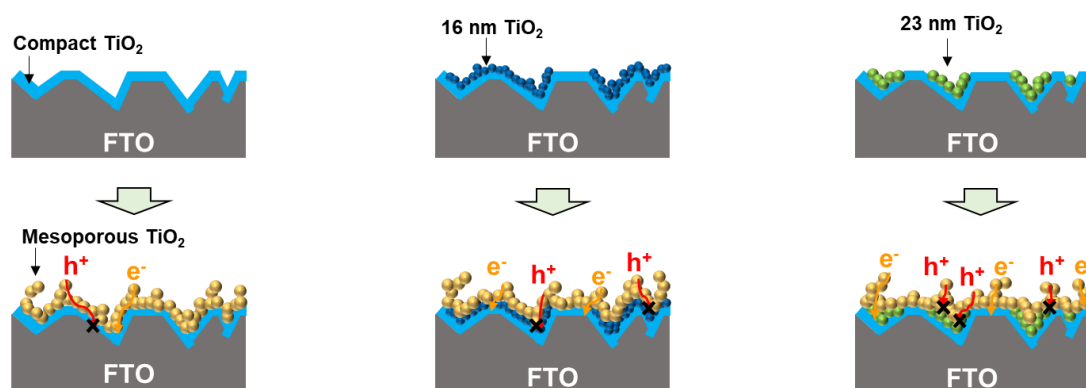


Fig. 4.9. Schematic illustration of carrier transport in the TiO<sub>2</sub> layers.

Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面凹凸は FTO 透明電極基板の凹凸が影響し、Mesoporous TiO<sub>2</sub> 層の成膜、さらにはペロブスカイト層の粒成長に影響を与えることが示唆される。16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は全面的に分散し凝集しており、それに対し 23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面凹凸の局所的な分散が確認された。この TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の凝集違いは電子輸送の抵抗を増大させることが予想され、その結果より少ない粒子で塗布された 23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子で電子輸送の高効率化が実現したと考えられる。また、粒子径の違いで塗布状態が異なり、例えば 23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜後、粒子径の小さな TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜することで、界面における電子トラップが抑制され用途が広がる可能性がある。



#### 4.9.2. $\text{PbI}_2$ によるキャリア輸送機構と安定性

MAI :  $\text{PbCl}_2$  :  $\text{PbI}_2$  の混合添加において、X 線回折測定の結果から  $\text{PbI}_2$  形成、電流-電圧特性から曲線因子の改善がそれぞれ確認された。さらに、3 : 1 : 0.03 の混合比と高温成膜を行うことにより高耐久化が可能になった。ここで、第 1 章の 1.4.2. で Ge 酸化物の表面被覆したペロブスカイト層と大気との接触面積減少による安定化の先行研究[14]を参考にすると、本研究では  $\text{PbI}_2$  がペロブスカイト層の粒界に分布することで MA 脱離を抑制し安定性向上に寄与した可能性が考えられる。さらに、ペロブスカイト層で生成したキャリアの再結合を抑制し曲線因子が向上したものと考えられる。Fig. 4.10 に粒成長とキャリア輸送機構の概略図を示す。本章で用いた  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液では、熱処理時に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  の気化反応を起こすが、溶液中の Pb 量が増加することで  $\text{MA}^+$  と反応しペロブスカイト結晶形成に寄与した結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  の気化が抑制されたと考えられる。同時に I 量の増加に伴い不安定性元素である I 脱離に対する I 供給により、格子欠陥を抑制したと考えられる。I 脱離が生じると欠陥準位の形成によるキャリアトラップや再結合が生じ、光起電力特性や結晶構造不安定化の原因となる[15]。 $\text{PbI}_2$  を 7% と過剰添加した場合、正方晶転移しバンドギャップが拡大したことで開放電圧が向上し、逆に短絡電流密度が低下したと考えられる。

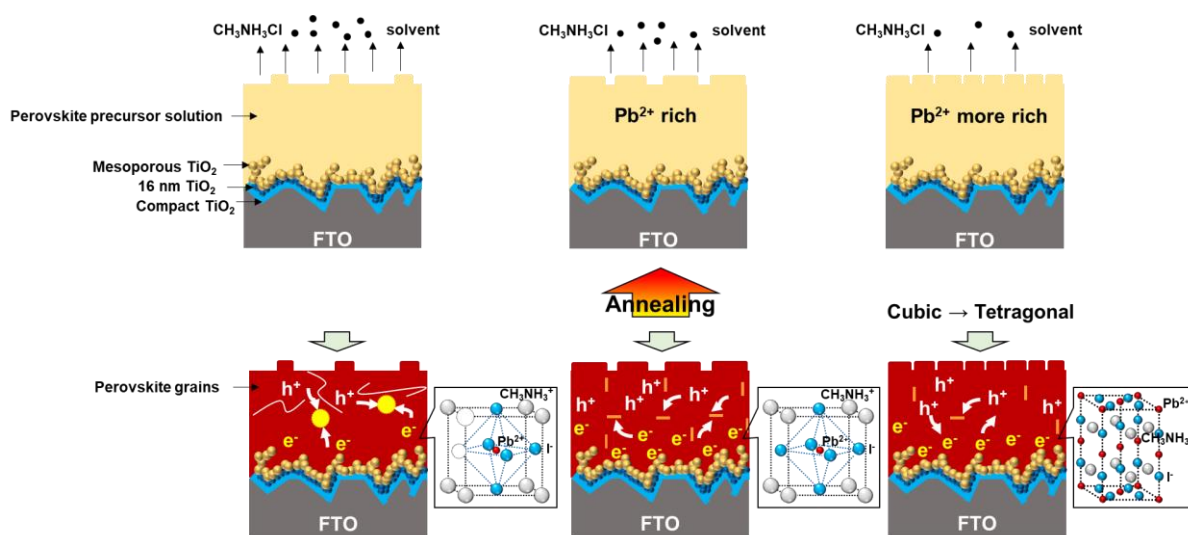


Fig. 4.10. Schematic illustration of grain growth of perovskite crystals and carrier transport in the perovskite layers.

## 4. 10. 結言

粒子径の異なる TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散溶液を用いて光電変換特性と微細構造について評価した。Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面凹凸に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が分散することで平滑性が向上し、23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の局所的な分散を確認しペロブスカイト粒成長の促進と電子輸送特性の向上を明らかにした。16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子においても従来の TiO<sub>2</sub> 層に比べて電子輸送の高効率化を確認した。粒子径が小さくなると粒子が凝集し電子輸送抵抗が増大する可能性があるため塗布状態や粒子径の制御によって、さらなる高効率化が期待される。MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液において MAI : PbCl<sub>2</sub> : PbI<sub>2</sub> = 3 : 1 : 0.03 の混合添加と高温成膜及び TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入によって従来と比較して Pb を微量低減させ、42 日経過後の変換効率を初期値の 85%を維持する高耐久化を示し、PbI<sub>2</sub> 形成による MA 脱離やキャリア再結合の抑制が示唆された。しかし、MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液におけるペロブスカイト結晶の形成及び分解機構と PbI<sub>2</sub> 形成における詳細なメカニズムは未解明であり、第 5 章でさらに詳しく検討する。

## 参考文献

1. D. Wei, J. Ji, D. Song, M. Li, P. Cui, Y. Li, J. M. Mbengue, W. Zhou, Z. Ning, and N.-G. Parkd, *J. Mater. Chem. A* **5**, 1406 (2017).
2. H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H.-S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, and Y. Yang, *Science* **345**, 542 (2014).
3. T. Oku, T. Iwata, and A. Suzuki, *Chem. Lett.* **44**, 1033 (2015).
4. J. Saito, A. Suzuki, T. Akiyama, and T. Oku, *AIP Conf. Proc.* **1807**, 020010 (2017).
5. J. K. Kim, S. U. Chai, Y. Ji, B. L.-Wedt, S. H. Kim, Y. Yi, T. F. Heinz, J. K. Nørskov, J. H. Park, and X. Zheng, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801717 (2018).
6. T. Bu, M. Wen, H. Zou, J. Wu, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Sol. Energy* **139**, 290 (2016).
7. M. Kanayama, T. Oku, A. Suzuki, M. Yamada, H. Sakamoto, S. Minami, and K. Kohno, *AIP Conf. Proc.* **1709**, 020019 (2016).
8. T. Oku, N. Ueoka, K. Suzuki, A. Suzuki, M. Yamada, H. Sakamoto, S. Minami, S. Fukunishi, K. Kohno, and S. Miyauchi, *AIP Conf. Proc.* **1807**, 020014 (2017).
9. C. R.-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancini, P. Gao, M. Graetzel, and M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **8**, 3550 (2015).
10. X. Cao, L. Zhi, Y. Jia, Y. Li, K. Zhao, X. Cui, L. Ci, K. Ding, J. Wei, *Electrochim. Acta* **275**, 1 (2018).

11. Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song, S. Luo, Z. Hong, H.-S. Duan, L. Dou, Y. Liu, and Y. Yang, *Nano Lett.* **14**, 4158 (2014).
12. D. Wang, Y. Chang, S. Pang, and G. Cui, *J. Semicond.* **38(1)**, 014002 (2017).
13. Z. L. Zhang, B. Q. Men, Y. F. Liu, H. P. Gao, and Y. L. Mao, *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 1 (2017).
14. M. Chen, M.-G. Ju, H. F. Garces, A. D. Carl, L. K. Ono, Z. Hawash, Y. Zhang, T. Shen, Y. Qi, R. L. Grimm, D. Pacifici, X. C. Zeng, Y. Zhou, and N. P. Padture, *Nat. Commun.* **10**, 16 (2019).
15. G. Nan, X. Zhang, M. A.-Jalebi, Z. A.-Garmaroudi, S. D. Stranks, G. Lu, and D. Beljonne, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702754 (2018).

## 第5章 MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>の形成および分解機構

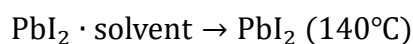
### 5.1. 緒言

第1章で述べたように、ペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト結晶は、従来の MAPbI<sub>3</sub> 結晶構造を基本とし、FTO/TiO<sub>2</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au が一般的な積層構造である[1,2]。現在までに、各層の新規材料によって発電効率および耐久性を向上させる試みが行われており、次世代の太陽電池として世界中で注目されている。この中で、本研究ではペロブスカイト前駆体溶液として、MAI : PbCl<sub>2</sub> を 3 : 1 で混合した MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液が用いている。PbCl<sub>2</sub> + 3 MAI → MAPbI<sub>3</sub> + 2MAICl (↑)の反応過程は、従来の MAI : PbI<sub>2</sub> = 1 : 1 とは異なり MAICl の気化反応が生じることで、ペロブスカイト粒子の成長速度が遅く緻密な膜の形成が確認されている[3-6]。また、PbCl<sub>2</sub> : MAI の混合比においても 1 : 2.64、1 : 2.83、1 : 3.00、1 : 3.17 で溶液を調整し 1 : 3.00 で最も高い変換特性が確認されている[7]。また、MAI と PbCl<sub>2</sub> を 2.4 M と 0.8 M となるように DMF で溶解し 60°C、1 日攪拌させたあと、成膜時の熱処理温度の最適化を検討し、大気中で 130°C、140°C、150°C で評価した結果、140°C、10 分間の熱処理によって最も高い変換効率が確認された[8]。ペロブスカイト結晶は湿度の影響で粒子膜が薄くなり光電変換特性が低下することから、多くの研究グループではグローブボックスを用いた N<sub>2</sub> 雰囲気下により湿度を除去した環境下で成膜している[9]。それに比べ、本研究の方法は、従来の熱処理温度よりも高い条件で成膜が可能であり、基板周りの水分による影響を低減できる可能性があると考えられる。

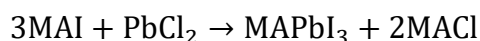
さらに、PbI<sub>2</sub> : PbCl<sub>2</sub> : MAI の比を 1 : 0 : 1、6 : 1 : 9、2 : 1 : 5、1 : 1 : 4、1 : 2 : 7、0 : 1 : 3 で評価し 1 : 1 : 4 で最も高い発電効率が確認されるなど[10]、MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液の濃度調整によるペロブスカイト結晶の形成および分解機構及び Cl 含有の有無についても詳しい調査が必要とされている。PbI<sub>2</sub> の過剰添加においては、粒界や膜の表面に PbI<sub>2</sub> が形成されることでペロブスカイト層の粒界で起こる電荷再結合を抑制し[11-13]、DMF で溶解した PbI<sub>2</sub> は 90°C で析出することも報告されている[14]。

本章では、MAI、PbCl<sub>2</sub> 及び PbI<sub>2</sub> から微調整した MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を用い、PbI<sub>2</sub> の形成およびペロブスカイト結晶成長や分解過程および光起電力特性の影響について評価することを目的とした。作製する太陽電池セルの積層構造は FTO/c-TiO<sub>2</sub>/Meso-TiO<sub>2</sub>/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au とし、ペロブスカイト結晶の形成反応過程においては、PbI<sub>2</sub> がペロブスカイト結晶よりも速い段階で析出することを想定し、以下の反応式を仮定した。

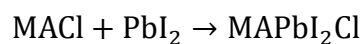
1. 140°Cの熱処理によって、PbI<sub>2</sub> ネットワークが形成される。



2. MAI と PbCl<sub>2</sub> の反応によって MAPbI<sub>3</sub> が形成される。



3. 1 によって形成された PbI<sub>2</sub> が MACl と反応し MAPbI<sub>2</sub>Cl が形成される。



## 5. 2. 試薬の調整方法と成膜方法

Table 5. 1 に MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を示す。それぞれの粉末を DMF で溶解し 60°C、1 日攪拌した。MAI と PbCl<sub>2</sub> を 3 : 1 で混合し溶解した前駆体溶液を Standard とし、PbI<sub>2</sub> と PbCl<sub>2</sub> を用いて濃度を微調整した前駆体溶液を PbI<sub>2</sub> セル、PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セル、PbI<sub>2</sub> (HC)セルと表記する。詳細な成膜方法は第 2 章に示したように、140°Cで行った。

Table 5. 1. Preparation composition of the perovskite compounds. The unit is mol L<sup>-1</sup> (M).

Cells	MAI	PbCl <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>
Standard	2.4 M	0.8 M	
PbI <sub>2</sub>	2.4 M	0.8 M	0.08 M
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	2.4 M	0.85 M	0.08 M
PbI <sub>2</sub> (HC)	2.7 M	0.9 M	0.08 M

(HC : High concentration)

### 5.3. 走査型電子顕微鏡観察

Fig. 5.1 にそれぞれのペロブスカイト層の SEM 像と Pb、I、Cl の元素マッピングを示す。第 3 章の Fig. 3.2 より、CsI と SnCl<sub>2</sub> で混合添加し得たペロブスカイト粒子と Standard デバイスのペロブスカイト粒子を比べると、粒径が小さく粒界も狭いことがわかる。表面上に析出した結晶粒の大きさが不均一に形成され、その間にも Pb や I が分布していることからペロブスカイト層が粒子で被覆していることが確認された。また、析出した粒子が PbI<sub>2</sub> セルの場合では微細化し、ペロブスカイト粒子が表面に多数形成された。PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルではさらに粒子が微細化し、PbI<sub>2</sub> (HC)セルでは結晶粒が大きく成長し粒子間の隙間は元素マッピングからも他のセルに比べて Pb や I の分布が一様でなく、粒子に沿って分布していることがわかる。一方、Cl は全てのセル表面に分布していることが確認された。

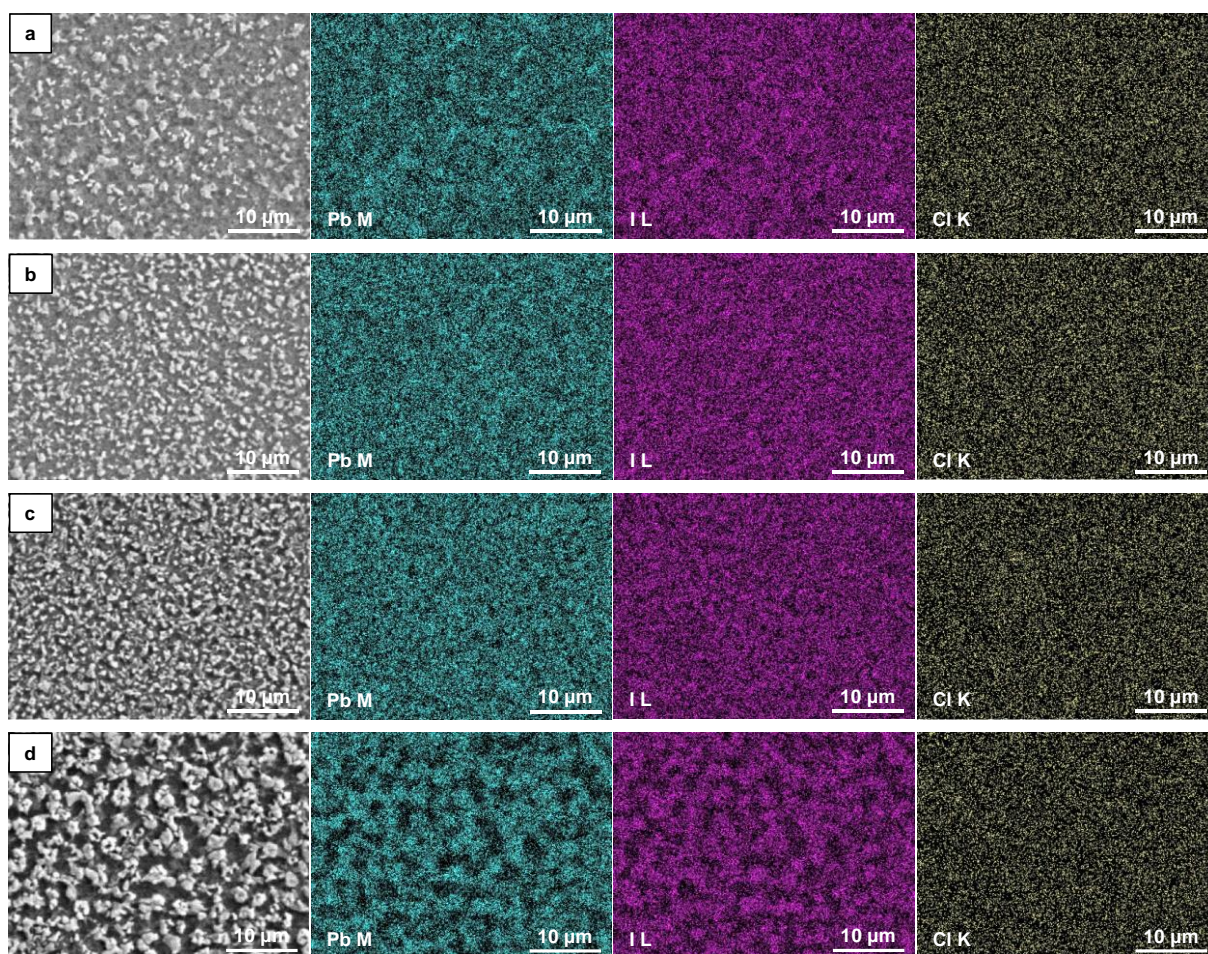


Fig. 5.1. SEM images of (a) Standard, (b) PbI<sub>2</sub>, (c) PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub>, and (d) PbI<sub>2</sub> (HC) cells, with corresponding elemental mapping of the Pb M, I L, and Cl K lines.

Standard と  $\text{PbI}_2$  セルのペロブスカイト層の表面形態をさらに拡大して SEM 観察を行った。Fig. 5. 2 に示すように、 $\text{PbI}_2$  セルの粒子表面は Standard に比べて白いコントラストを呈した箇所が多く、重元素である Pb がペロブスカイト粒子の表面に分布していることから  $\text{PbI}_2$  がペロブスカイト層の表面上に析出している可能性を示した。また、Standard と比較しても小さな粒子が分布していることから  $\text{PbI}_2$  添加によってペロブスカイト粒子の成長や形態制御されている可能性が示唆された。

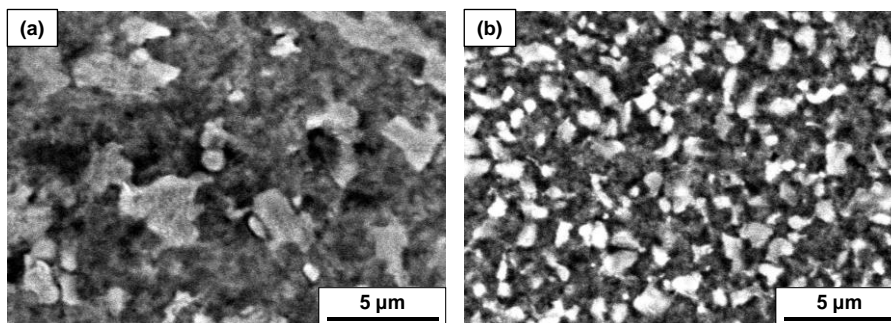


Fig. 5. 2. SEM images of (a) standard and (b)  $\text{PbI}_2$  cells.

全ての太陽電池セルにおいて、EDS より見積もった  $(\text{I}+\text{Cl})/\text{Pb}$ 、 $\text{I}/\text{Pb}$ 、 $\text{Cl}/\text{Pb}$  の値を製作当日から7週間プロットした図を Fig. 5. 3 に示す。7週間経過すると全てのセルにおいて  $\text{I}/\text{Pb}$  が減少していることと、 $\text{Cl}/\text{Pb}$  は一定に保たれていることが確認された。これにより、I に比べて Cl はペロブスカイト結晶から脱離しにくいことが、実際に製作したデバイスから明らかとなった。また、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルは他の太陽電池セルに比べてわずかに Cl の含有量が多い結果を示した。これは、 $\text{PbCl}_2$  の過剰添加によるものと考えられ、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液において Cl 含有量が増加すると、 $\text{MACl}$  として気化せず Cl が残存することが示唆された。

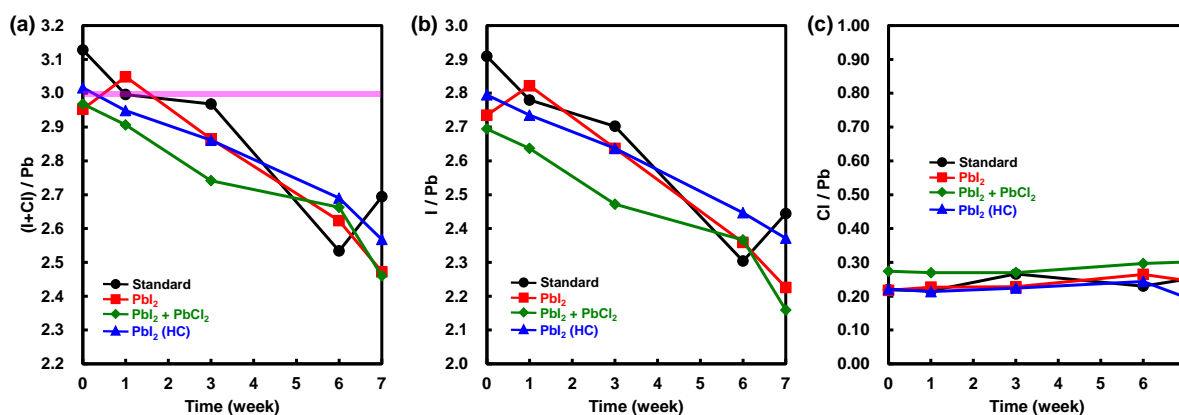


Fig. 5. 3. Changes in composition of (a)  $(\text{I}+\text{Cl})/\text{Pb}$ , (b)  $\text{I}/\text{Pb}$ , and (c)  $\text{Cl}/\text{Pb}$  for the perovskite photovoltaic devices, as measured by EDS.

## 5.4. X線回折測定

作製した太陽電池セルのX線回折測定の経時変化を Fig. 5.4 に示す。ペロブスカイト結晶の 100 に対応するピークは Standard に比べて  $\text{PbI}_2$  セルおよび  $\text{PbI}_2$  (HC) セルで増大し、粒成長が確認された。また、 $\text{PbI}_2$  セルおよび  $\text{PbI}_2$  (HC) セルの  $\text{PbI}_2$  結晶の 001 に対応するピーク強度がほぼ同じであることが確認された。時間経過とともに、ペロブスカイト結晶のピークは減少し、逆に  $\text{PbI}_2$  結晶のピークが増大したことから、ペロブスカイト結晶の分解によって  $\text{PbI}_2$  が析出することが明らかとなった。 $\text{PbI}_2$  セルおよび  $\text{PbI}_2$  (HC) セルの  $\text{PbI}_2$  結晶ピークは同じ強度を示しながら増大しており、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルは  $\text{PbI}_2$  結晶のピーク強度は他の太陽電池セルに比べて大きく、ペロブスカイト結晶の 100 ピークの回折強度は Standard より小さいことが確認された。これらの X 線回折の結果から得られたピーク強度を Standard の初日の値で規格化し、それぞれのセルのピーク強度をプロットした図を Fig. 5.5 に示す。

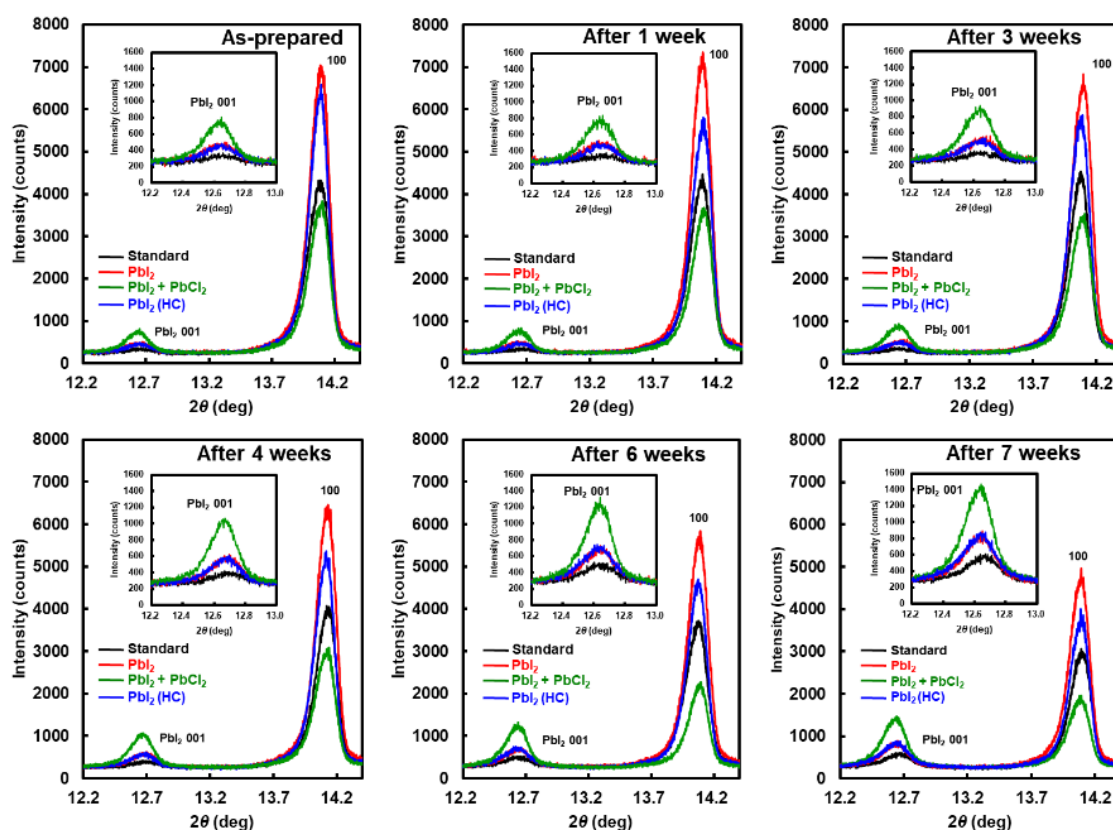


Fig. 5.4. XRD patterns of the perovskite photovoltaic cells recorded after various time lapses.



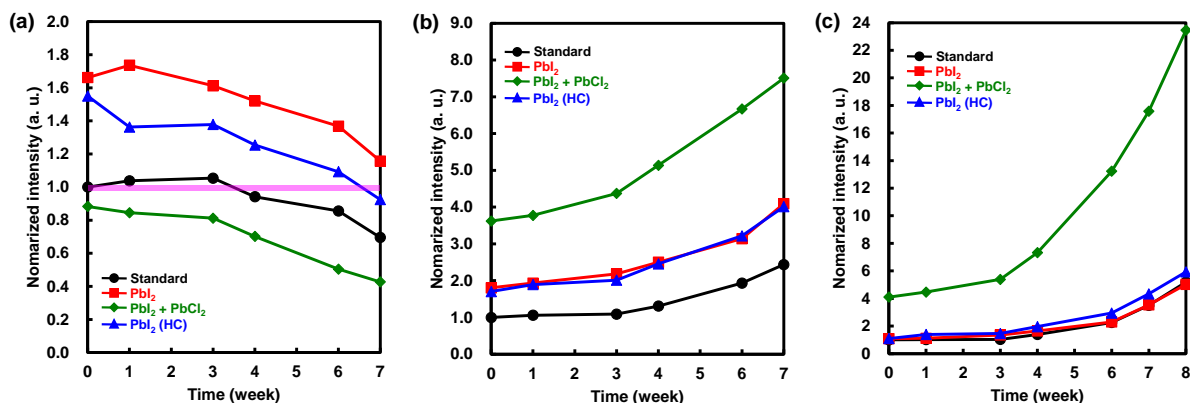


Fig. 5. 5. Normalized XRD intensities of the (a) 100 peak of perovskite and (b) 001 peak of  $\text{PbI}_2$ , and (c) 001  $\text{PbI}_2/100$  perovskite for the perovskite photovoltaic cells.

Standard および  $\text{PbI}_2$  セルでは、ペロブスカイト結晶の 100 ピークが初日に比べ増大した。しかしながら、 $\text{PbI}_2$  結晶のピークはすべてのセルで増大傾向を示し、室温でペロブスカイト結晶の成長と分解が生じることを示している。Fig. 5. 5 (c)より、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルでは  $\text{PbI}_2$  結晶の形成よりもペロブスカイト結晶の分解の方が速く進行することがわかった。また、セルを作製してから3週間経過すると  $\text{PbI}_2$  結晶のピーク強度の増大が加速していることから、ペロブスカイト結晶の分解が進行するにつれて  $\text{PbI}_2$  結晶の形成速度が速くなることが示唆された。バックグラウンド除去後の回折ピーク強度は、ペロブスカイト結晶と  $\text{PbI}_2$  結晶の単位体積当たりの物質質量に比例すると仮定し、以下の式を用いて反応速度定数を求めた。

$$k_1 = \frac{|[v]|}{[\bar{A}]^n} \quad (18)$$

$[v]$ を反応速度の絶対値、 $[\bar{A}]$ を平均ピーク強度とし、ペロブスカイト結晶の分解速度定数  $k_1$  および  $\text{PbI}_2$  結晶の形成速度定数  $k_2$  を求めた。それぞれの値を Table 5. 2 と 5. 3 に示す。 $\text{PbI}_2$  セルは Standard よりもペロブスカイト結晶の分解速度が遅く、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルは速いことから、ペロブスカイト層内に分布する  $\text{PbI}_2$  結晶が分解を抑制する一方、 $\text{Pb}$  量が増えると分解を促進することが示された。Table 5. 4 に X 線回折から得られた  $\text{PbI}_2$  結晶およびペロブスカイト結晶の各パラメータを示す。 $\text{PbI}_2$  結晶およびペロブスカイト結晶のそれぞれの結晶子サイズおよび格子定数の変化は、特に明確な規則性は示していなかった。

Table 5. 2. Diffraction intensities of 100 peak of perovskite crystal after background reduction and decomposition rate constants of perovskite crystals ( $k_1$ ).

Time (week)	Diffraction intensity	[Å]	$  \nu  $ ( $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )
Standard				
0	4117			
1	4273	4195	2.60	0.615
3	4338	4305	0.537	0.125
4	3876	4107	7.64	1.86
6	3522	3699	10.9	3.42
7	2862	3192	8.10	3.10
PbI <sub>2</sub>				
0	6841			
1	7149	6995	5.09	0.728
3	6637	6893	4.23	0.614
4	6260	6449	6.23	0.967
6	5634	5947	5.17	0.870
7	4764	5199	14.4	2.77
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>				
0	3634			
1	3480	3557	2.55	0.716
3	3342	3411	1.14	0.344
4	2888	3115	7.51	2.41
6	2075	2482	6.72	2.71
7	1758	1917	5.24	2.73
PbI <sub>2</sub> (HC)				
0	6383			
1	5610	5997	12.8	2.13
3	5674	5642	0.529	0.0938
4	5163	5419	8.45	1.56
6	4500	4832	5.48	1.13
7	3806	4153	11.4	2.76

Table 5. 3. Diffraction intensities of 001 peak of PbI<sub>2</sub> crystal after background reduction and formation rate constants of PbI<sub>2</sub> crystals ( $k_2$ ).

Time (week)	Diffraction intensity	[Å]	$  \nu  $ ( $\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ )
Standard				
0	169			
1	179	174	1.65	0.950
3	184	182	0.413	0.228
4	221	203	6.12	3.02
6	327	274	8.76	3.80
7	412	370	14.1	3.35
PbI <sub>2</sub>				
0	305			
1	327	316	3.64	1.15
3	369	348	3.47	0.998
4	423	396	8.93	2.25
6	531	477	8.93	1.87
7	692	612	26.6	4.35
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>				
0	612			
1	638	625	4.30	0.688
3	739	689	8.35	1.21
4	868	804	21.3	2.65
6	1127	998	21.4	2.15
7	1269	1198	23.5	1.96
PbI <sub>2</sub> (HC)				
0	288			
1	320	304	5.29	1.74
3	340	330	1.65	0.501
4	415	378	12.4	3.28
6	544	480	10.7	2.22
7	678	611	22.1	3.63

Table 5. 4. Measured XRD parameters of the perovskite photovoltaic cells.

Cells	PbI <sub>2</sub> 001 peak		Perovskite 100 peak		Perovskite crystal	
	<i>FWHM</i> (deg)	Crystallite size (Å)	<i>FWHM</i> (deg)	Crystallite size (Å)	Lattice constant (Å)	Cell volume (Å <sup>3</sup> )
As-prepared						
Standard	0.231	402	0.202	487	6.275	247.0
PbI <sub>2</sub>	0.216	441	0.180	588	6.274	246.9
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.194	518	0.187	554	6.272	246.7
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.217	439	0.172	639	6.277	247.3
After 1 week						
Standard	0.166	683	0.192	528	6.274	247.0
PbI <sub>2</sub>	0.222	425	0.181	583	6.274	247.0
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.196	512	0.187	552	6.269	246.4
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.204	479	0.187	552	6.274	246.9
After 3 weeks						
Standard	0.194	518	0.180	590	6.275	247.1
PbI <sub>2</sub>	0.219	434	0.187	552	6.272	246.7
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.215	446	0.192	529	6.271	246.6
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.219	433	0.184	565	6.276	247.2
After 4 weeks						
Standard	0.217	440	0.190	538	6.275	247.0
PbI <sub>2</sub>	0.213	452	0.181	586	6.275	247.0
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.208	466	0.185	564	6.271	246.6
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.220	429	0.180	589	6.275	247.0
After 6 weeks						
Standard	0.238	389	0.203	484	6.280	247.7
PbI <sub>2</sub>	0.222	426	0.185	562	6.277	247.4
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.194	517	0.182	579	6.274	246.9
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.257	350	0.185	563	6.279	247.5
After 7 weeks						
Standard	0.235	393	0.191	532	6.272	246.8
PbI <sub>2</sub>	0.224	420	0.179	595	6.275	247.1
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	0.211	458	0.191	534	6.273	246.8
PbI <sub>2</sub> (HC)	0.247	368	0.174	629	6.273	246.9

また、ペロブスカイト前駆体溶液の組成が微細構造に与える影響を調べるために、MAI 0.8 M と  $\text{PbI}_2$  0.8 M を DMF で溶解したペロブスカイト前駆体溶液 (A) と、MAI 2.4 M と  $\text{PbCl}_2$  0.8 M を DMF で同様に溶解したペロブスカイト前駆体溶液 (B) を用意した。(A) は  $100^\circ\text{C}$ 、30 分間、(B) は  $140^\circ\text{C}$ 、10 分間熱処理し得られたペロブスカイト結晶について、X 線回折測定を行った結果を Fig. 5.6 に示し、Table 5.5 に格子定数と配向性について示す。(A) では、 $\text{PbI}_2$  結晶が形成されており、ペロブスカイト結晶が分解したことが確認された。しかし、(B) では、(A) に比べて  $\text{PbI}_2$  がほぼ形成されず、しかもペロブスカイト結晶の高い(100)配向が確認された。

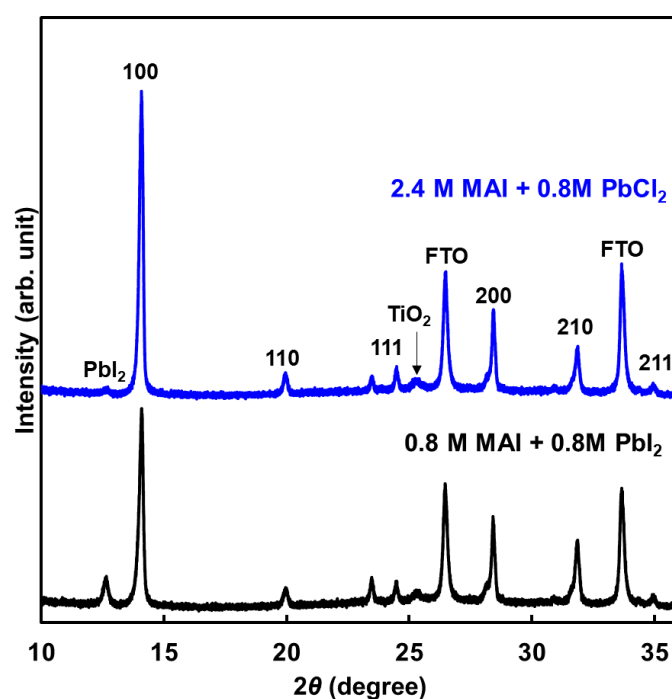


Fig. 5. 6. XRD patterns of the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite structures.

Table 5. 5. Lattice constants and ratios of 100 diffraction intensities ( $I_{100}$ ) to 210 diffraction intensities ( $I_{210}$ ) and FTO substrate diffraction intensities ( $I_{\text{FTO}}$ ), for the  $\text{MAPbI}_3$  perovskite structure.

No	Cells	Lattice constant ( $\text{\AA}$ )	$I_{100} / I_{210}$	$I_{100} / I_{\text{FTO}}$
(A)	0.8 M MAI + 0.8 M $\text{PbI}_2$	6.285(1)	2.5	1.5
(B)	2.4 M MAI + 0.8 M $\text{PbCl}_2$	6.282(2)	5.2	2.3

## 5.5. バンドギャップ測定

前述のペロブスカイト前駆体溶液(A)と(B)から得られたペロブスカイト結晶のバンドギャップを測定した。紫外可視近赤外分光法により得たスペクトルを縦軸  $(h\nu\alpha)^2$ 、横軸をエネルギー (eV)としてプロットした結果を Fig. 5.7 に示し、吸収端からフィッティングにより見積もったバンドギャップを Table 5.6 に示す。(B)の MAI 2.4 M と  $\text{PbCl}_2$  0.8 M から得られたペロブスカイト層のバンドギャップがわずかに大きく、EDS による Cl の分布と格子定数の縮小から、ペロブスカイト結晶構造の I 位置に Cl が部分置換されていることが示唆された。

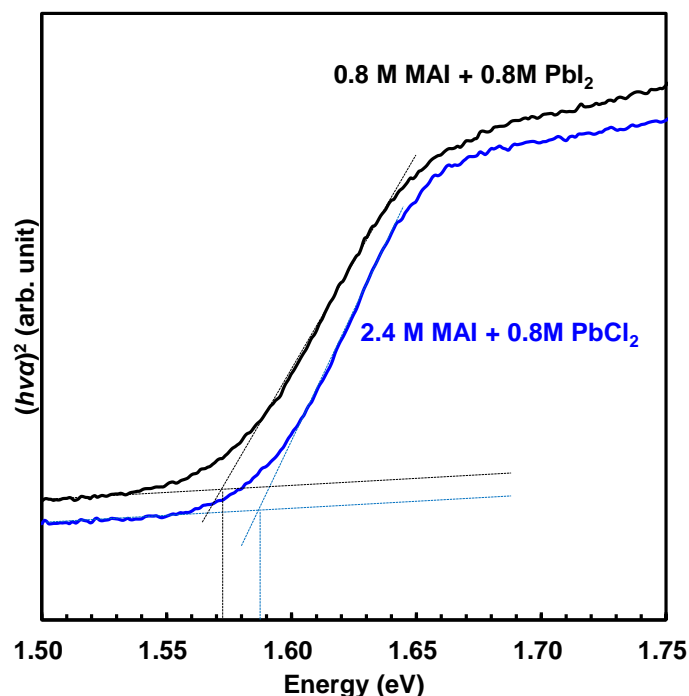


Fig. 5. 7. Tauc plots of FTO/ $\text{TiO}_2$ /perovskite cells.

Table 5. 6. Band gap values of the perovskite crystals.

No	Cells	Band gap (eV)
(A)	0.8 M MAI + 0.8 M $\text{PbI}_2$	1.574
(B)	2.4 M MAI + 0.8 M $\text{PbCl}_2$	1.587

## 5.6. 熱力学計算

熱力学計算ソフト(HSC Chemistry: Outotec Research Center)を用いて、各反応式におけるギブズ自由エネルギー変化  $\Delta G$  の温度変化をプロットしたグラフを Fig. 5.6 に示す。PbCl<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> との反応によって、PbI<sub>2</sub> が形成される反応は 0–300°C の範囲で  $\Delta G > 0$  を示す。一方で、PbI<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> との反応によって PbCl<sub>2</sub> が形成される反応は  $\Delta G < 0$  となった。Cl、I、Pb のそれぞれの電気陰性度は 3.16、2.66、2.33 であり、PbI<sub>2</sub> に比べて PbCl<sub>2</sub> のイオン結合が強いことから PbCl<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> の反応において PbI<sub>2</sub> が生成されないことが確認された。Fig. 5.4 に示す X 線回折測定結果より、MAI、PbCl<sub>2</sub> および PbI<sub>2</sub> を用いたペロブスカイト前駆体溶液を 140°C の熱処理で成膜することで PbI<sub>2</sub> の回折ピークが確認されたことから、PbI<sub>2</sub> 形成過程は PbI<sub>2</sub> 添加分に依存するものと示唆された。また、PbI<sub>2</sub> セルと PbI<sub>2</sub> (HC)セルにおいて PbI<sub>2</sub> の回折強度が同じであったことから、PbI<sub>2</sub> 形成は PbI<sub>2</sub> 添加に依存し、MAI と PbCl<sub>2</sub> の反応においてペロブスカイト結晶が形成されると考えられる。

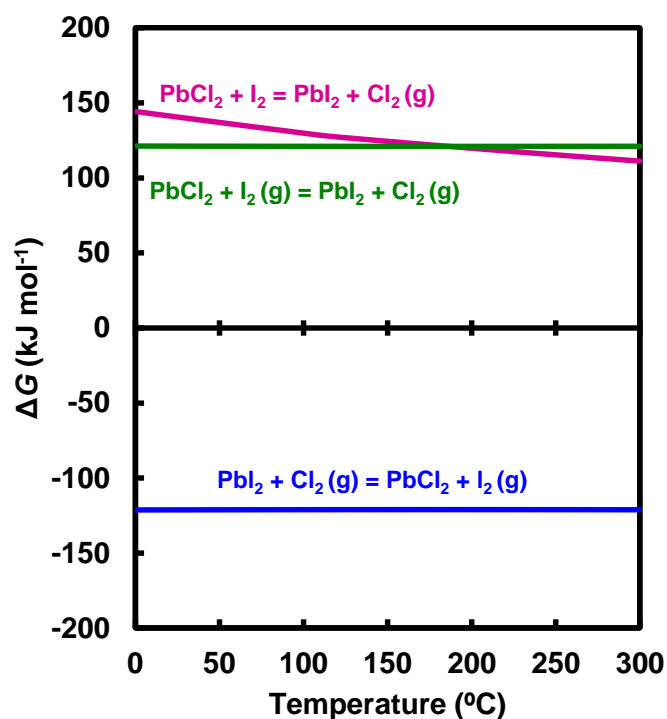


Fig. 5.6. Thermodynamic calculations of the Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) for the reaction.

## 5.7. 電流-電圧特性及びヒステリシス

作製した FTO/c-TiO<sub>2</sub>/meso-TiO<sub>2</sub>/perovskite/spiro-OMeTAD/Au から構成されたセルの  $J$ - $V$  パラメータ、ヒステリシス指数(HI)および7週間後の  $J$ - $V$  特性曲線を Fig. 5.7 に示し、パラメータを Table 5.5 に示す。Standard、PbI<sub>2</sub>セル、PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub>セルおよび PbI<sub>2</sub> (HC)セルの初日の変換効率はそれぞれ、8.41%、7.76%、8.26%、7.08%を示したが、1週間後に、11.54%、10.49%、11.18%、8.73%まで向上した。すべてのセルで開放電圧が増加し曲線因子が向上した。その後の経過として、PbI<sub>2</sub> (HC)セルの開放電圧および曲線因子が低下し7週間後の変換効率は3.27%まで低下した。さらに、7週間後のヒステリシスが增大していることも確認された。PbI<sub>2</sub>セルでは、7週間後の変換効率は10.33%示し、Standardの変換効率9.05%よりも高い数値を示した。その理由として、曲線因子が7週間後0.604と最も高い値を示しており、電荷再結合の抑制が示唆された。PbI<sub>2</sub>+PbCl<sub>2</sub>セルは7週間後7.39%の変化効率となり、Standardより低い値を示した。以上の結果から、本研究で用意したペロブスカイト前駆体溶液の混合比として MAI (2.4 M) : PbCl<sub>2</sub> (0.8M) : PbI<sub>2</sub> (0.08 M)が最適であることがわかった。

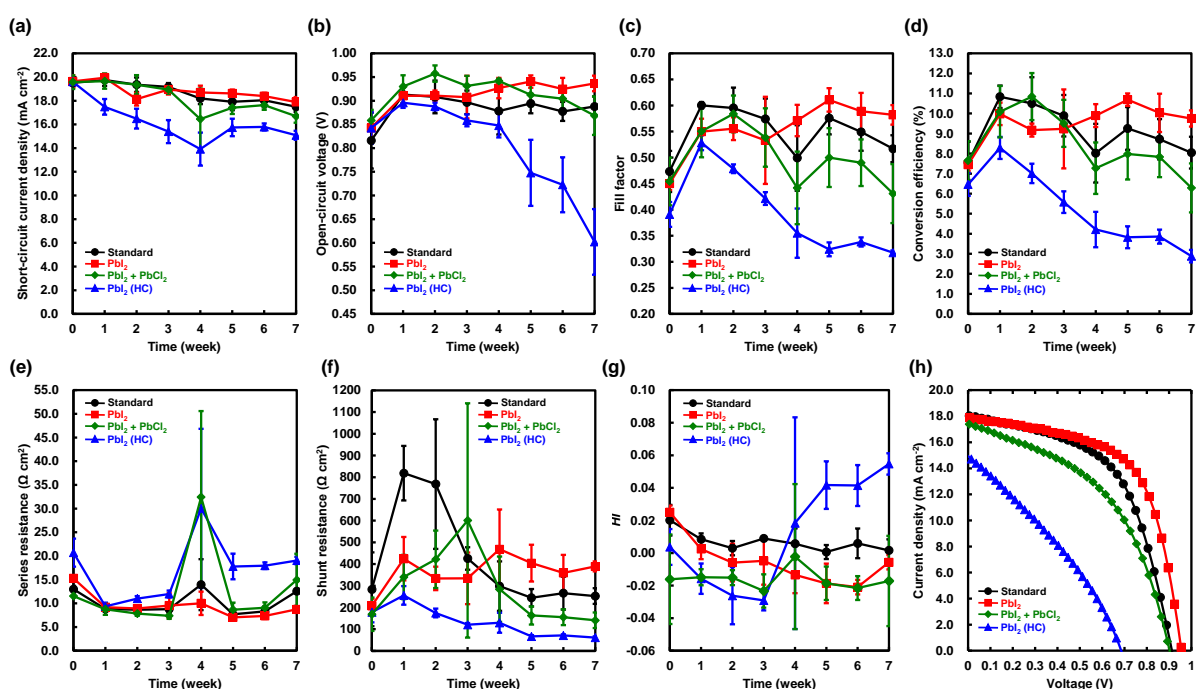


Fig. 5.7. Changes in (a) short-circuit current ( $J_{SC}$ ), (b) open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ), (c) FF, (d) conversion efficiency ( $\eta$ ), (e) series resistance ( $R_s$ ), (f) shunt resistance ( $R_{sh}$ ), and (g) HI for the perovskite photovoltaic devices. (h)  $J$ - $V$  characteristics for the perovskite photovoltaic cells after 7 weeks.

Table 5. 5. Photovoltaic parameters of the present perovskite photovoltaic cells.

Cells	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
As-prepared							
Standard	19.0	0.870	0.508	8.41	7.55	13.53	529
PbI <sub>2</sub>	19.5	0.861	0.463	7.76	7.44	15.58	248
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	19.0	0.867	0.502	8.26	7.65	11.19	267
PbI <sub>2</sub> (HC)	19.7	0.861	0.418	7.08	6.46	17.89	235
After 1 week							
Standard	20.4	0.932	0.605	11.54	10.83	8.62	718
PbI <sub>2</sub>	19.7	0.928	0.573	10.49	9.98	8.71	569
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	19.4	0.955	0.604	11.18	10.09	7.55	463
PbI <sub>2</sub> (HC)	17.7	0.902	0.547	8.73	8.28	8.66	309
After 2 weeks							
Standard	20.2	0.939	0.619	11.71	10.50	8.24	1109
PbI <sub>2</sub>	17.7	0.923	0.584	9.56	9.17	8.98	400
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	19.6	0.972	0.613	11.69	10.84	7.23	525
PbI <sub>2</sub> (HC)	17.5	0.894	0.478	7.49	7.01	11.78	171
After 3 weeks							
Standard	19.6	0.915	0.600	10.78	9.89	8.06	445
PbI <sub>2</sub>	19.4	0.931	0.578	10.46	9.23	8.07	351
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	18.8	0.958	0.620	11.15	9.51	7.05	1319
PbI <sub>2</sub> (HC)	16.7	0.877	0.435	6.39	5.58	11.02	120
After 4 weeks							
Standard	18.9	0.913	0.567	9.78	8.02	11.39	447
PbI <sub>2</sub>	18.5	0.934	0.618	10.55	9.89	7.38	415
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	18.0	0.948	0.447	9.64	7.27	24.50	405
PbI <sub>2</sub> (HC)	15.0	0.859	0.394	5.06	4.21	20.51	113
After 5 weeks							
Standard	18.8	0.915	0.616	10.57	9.25	6.65	299
PbI <sub>2</sub>	18.3	0.953	0.637	11.13	10.69	6.83	520
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	17.6	0.922	0.554	8.98	7.98	7.66	214
PbI <sub>2</sub> (HC)	16.4	0.796	0.331	4.32	3.82	16.26	67
After 6 weeks							
Standard	18.6	0.902	0.603	10.14	8.72	6.89	375
PbI <sub>2</sub>	18.8	0.952	0.620	11.11	10.03	7.01	466
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	17.8	0.912	0.536	8.69	7.83	7.94	197
PbI <sub>2</sub> (HC)	15.6	0.785	0.348	4.27	3.86	17.19	77
After 7 weeks							
Standard	18.0	0.912	0.550	9.05	8.05	11.83	284
PbI <sub>2</sub>	17.9	0.955	0.604	10.33	9.75	7.98	408
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	17.4	0.902	0.470	7.39	6.29	12.88	171
PbI <sub>2</sub> (HC)	14.9	0.686	0.319	3.27	2.88	19.84	67



## 5. 8. 外部量子効率測定

Fig. 5. 8 に作製から 1 週間後の外部量子効率測定の結果を示し、Table 5. 6 に 800 nm 付近のスペクトルからフィッティングにより得たバンドギャップを示す。PbI<sub>2</sub> (HC)セルにおいて、300–800 nm にかけて EQE が低く、Table 5. 5 に示した  $J_{SC}$  の値が他のセルに比べて低いことから EQE と相関関係を示した。

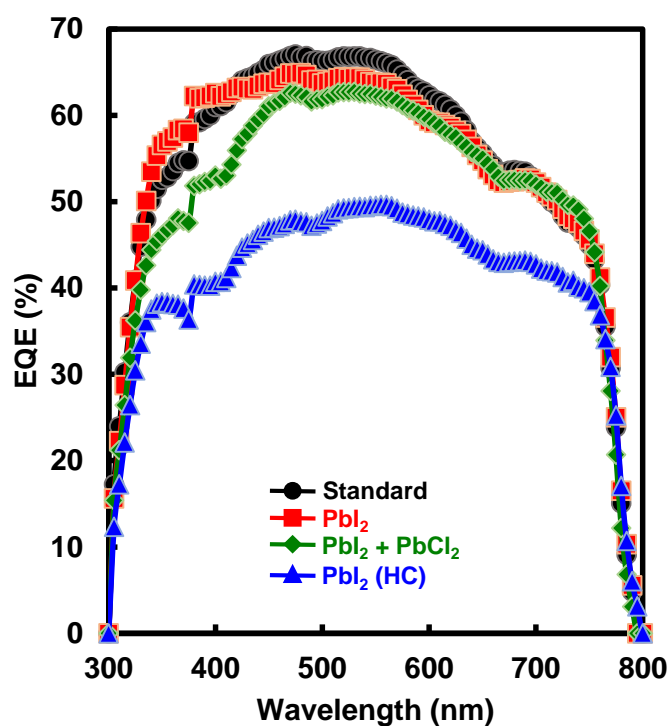


Fig. 5. 8. EQE spectra of the present perovskite photovoltaic cells.

Table 5. 6. The band gap of the present perovskite photovoltaic cells estimated from EQE measurements.

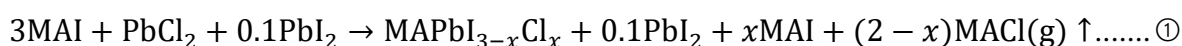
Cells	Band gap (eV)
Standard	1.57
PbI <sub>2</sub>	1.57
PbI <sub>2</sub> + PbCl <sub>2</sub>	1.57
PbI <sub>2</sub> (HC)	1.56

## 5.9. 考察

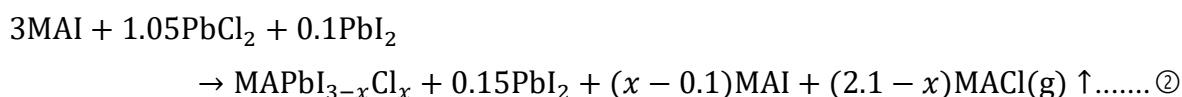
### 5.9.1. ペロブスカイト結晶の形成機構

本研究では、Table 5.1 に示す MAI、PbCl<sub>2</sub>、PbI<sub>2</sub> を用いて微調整した MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を用意し、それぞれの微細構造、光起電力特性および耐久性について評価した。まず、ペロブスカイト結晶の形成反応過程における考察を行った。Standard では XRD 測定の結果、PbI<sub>2</sub> 結晶のピークは確認されず、PbI<sub>2</sub> セルおよび PbI<sub>2</sub> (HC)セルにおいて、それぞれ同じ量の PbI<sub>2</sub> 粉末を添加すると同じピーク強度の PbI<sub>2</sub> 結晶が確認された。さらに、PbI<sub>2</sub> 結晶の形成反応として、Fig. 5.6 に示す熱力学計算の結果より、PbCl<sub>2</sub> + I<sub>2</sub> = PbI<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>(g)の反応では  $\Delta G > 0$  を示し、PbI<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>(g) = PbCl<sub>2</sub> + I<sub>2</sub>(g)の反応は  $\Delta G < 0$  を示したことから、PbI<sub>2</sub> 結晶は添加した PbI<sub>2</sub> 粉末に依存し析出したと考えられる。しかしながら、PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルにおいて、他のセルに比べて PbI<sub>2</sub> 結晶のピーク強度が大きい結果を示し、EDS では Cl の含有量が他のセルに比べて多いことを示した。Table 5.5 および 5.6 に示した格子定数とバンドギャップの値としては、2.4 M MAI + 0.8 M PbCl<sub>2</sub> から形成したペロブスカイト結晶は 6.282Å、1.587 eV であり、0.8 M MAI + 0.8 M PbI<sub>2</sub> では 6.285Å、1.574 eV であったことから I に比べてイオン半径が小さい Cl が含まれていることで格子定数が小さくなりバンドギャップが拡大したと考えられる。以上の結果から PbI<sub>2</sub> セルおよび PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルにおいて、次式の反応過程を考察した。

- PbI<sub>2</sub> セルの場合



- PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルの場合



本研究で用意したペロブスカイト前駆体溶液から得たペロブスカイト結晶は、MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> の形で示すように Cl の含有が不明確であったが I 位置に置換していることがわかった。添加した PbI<sub>2</sub> 粉末はほとんど PbI<sub>2</sub> 結晶として析出し、PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルでは上記反応式から PbI<sub>2</sub> 結晶がより多く析出したと考えられる。また、MAI が微量に析出していると考えられる。しかし、XRD で MAI のピークが確認されなかったことから、ごく微量が蒸発していると予想される。

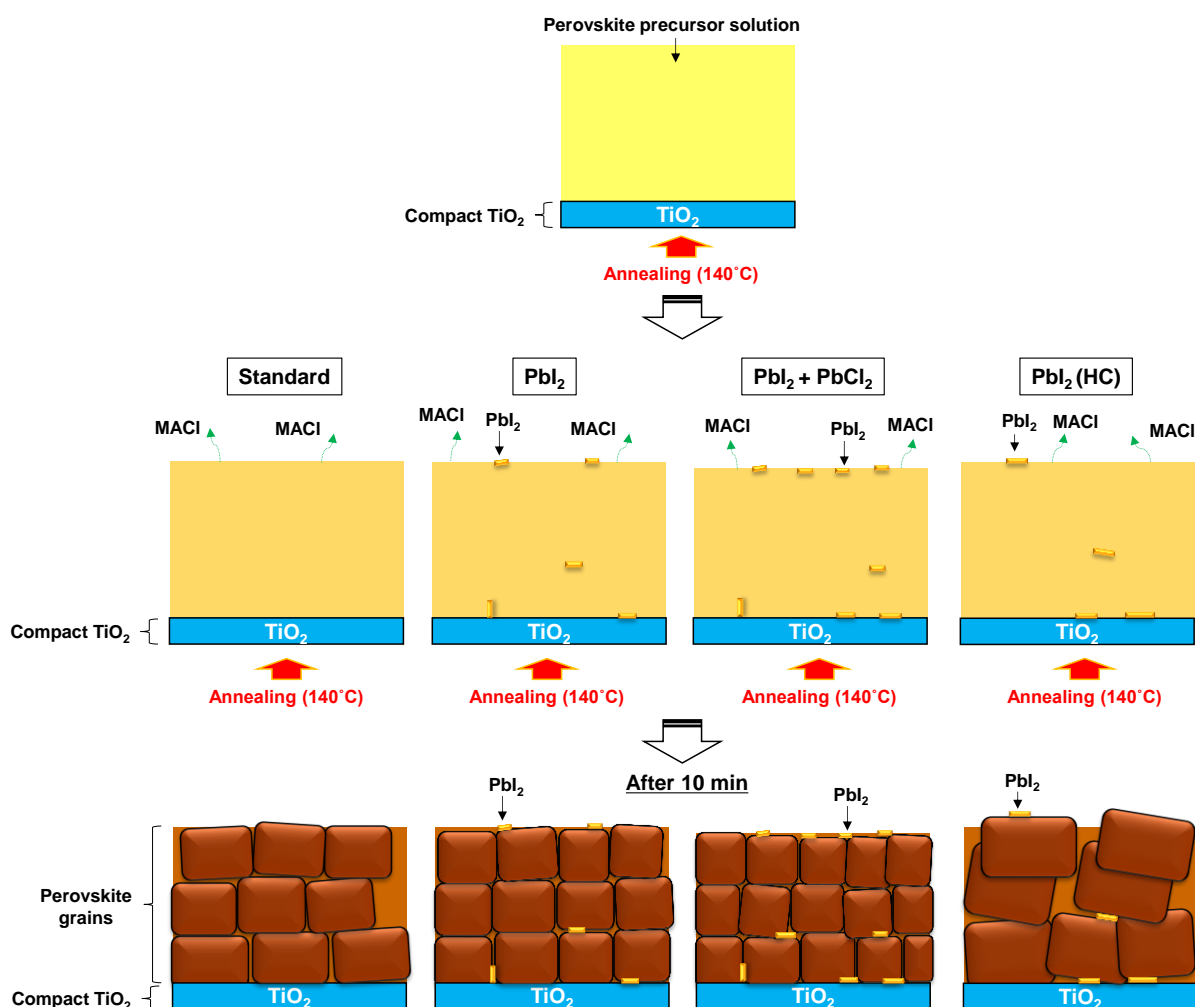


Fig. 5. 9. Schematic illustration of MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> formation mechanism.

Fig. 5. 1 の SEM 画像から、各セルにおける MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> の形成メカニズムの概略図を Fig. 5. 9 に示す。PbI<sub>2</sub> 粉末が含まれているセルは、140°Cで熱処理を行うと膜中に PbI<sub>2</sub> 結晶として粒界や膜表面に初めに分布し、それぞれのペロブスカイト結晶粒子は、PbI<sub>2</sub> 結晶により粒成長や粒子形態に影響し、PbI<sub>2</sub> セルの場合では Standard に比べてペロブスカイト結晶の回折ピーク強度が増大したことから PbI<sub>2</sub> が粒成長に寄与したと考えられる。一方、PbI<sub>2</sub> + PbCl<sub>2</sub> セルではわずかに PbI<sub>2</sub> 結晶の析出量が増大するとペロブスカイト結晶の成長が抑制されたことでピーク強度が低下し、粒子が小さく形成したと考えられる。PbI<sub>2</sub> (HC)セルでは、MAI を 2.4 M から 2.7 M にし、PbCl<sub>2</sub> を 0.8 M から 0.9 M へ僅かに濃度を高くすると他のセルに比べて大きな粒子が得られた。しかし、SEM 画像から、粒子間の隙間が広く形成していることから概略図に示すように膜中の粒子間の隙間もより広く形成していると考えられる。

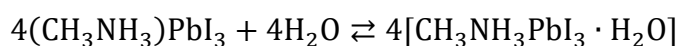
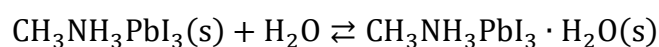
### 5.9.2. ペロブスカイト結晶の分解機構

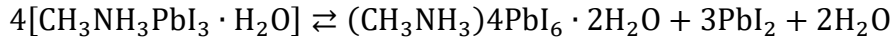
各太陽電池セルを作製したあと、1週間ごとに XRD 測定を行い、耐久性を評価した。ピーク強度から 7 週間経過したときのペロブスカイト結晶の平均分解速度定数 ( $k_1$ ) と  $\text{PbI}_2$  結晶の平均析出速度定数 ( $k_2$ ) を算出した結果を Table 5.7 に示す。

Table 5.7. Reaction rate constants for the decomposition of perovskite crystals ( $k_1$ ) and formation of  $\text{PbI}_2$  ( $k_2$ ).

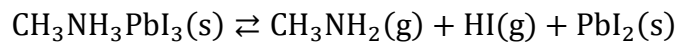
Cells	$k_1 \times 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2 \times 10^{-7} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Standard	1.36	2.24
$\text{PbI}_2$	1.19	2.13
$\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$	1.78	1.73
$\text{PbI}_2$ (HC)	1.54	2.28

Standard に比べて  $\text{PbI}_2$  セルのペロブスカイト結晶の分解が抑制されており、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルでは分解が進行していることが確認された。これまでの結果から、 $\text{PbI}_2$  結晶の分布によっては、ペロブスカイト結晶粒子の微細化や成長を促進させる効果があり、ペロブスカイト結晶の分解を抑制できると考えられる。その一方で過剰の  $\text{PbI}_2$  結晶が形成された場合、ペロブスカイト結晶を分解すると考えられる。その原因として、 $\text{PbI}_2$  結晶は、予め形成された箇所を中心に結晶成長していくと予想されるためである。先行研究より、ペロブスカイト結晶は酸素が吸着することによって、 $\text{O}^{2-}$  が生成し I 欠陥を通じて拡散することで、伝導帯近くに欠陥準位を形成する。その結果、電子トラップが起こり、 $\text{O}^{2-}$  と  $\text{MA}^+$  の酸塩基反応により  $\text{MAPbI}_3$  が分解すると報告されている [15]。また、ペロブスカイト結晶は  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体構造の 3D ネットワークによって形成されているが、水分との反応で 1 次元構造 (一水和物) から、0 次元構造 (二水和物) となり、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体構造と有機カチオンの結合力が弱まり分解が起こるとされている [16,17]。水分子によるこれらの分解過程を次の式に示す。





本研究における耐久性評価の一つに  $J-V$  特性測定があり、それ以外は低湿度環境下で保管しているため MA 脱離による分解反応の進行が、主たる要因であると考えられる。Fig. 5. 10 に示す  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  分解の概略図のように、EDS の結果からも  $\text{I/Pb}$  が経時変化で減少したことで  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  は  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  や  $\text{HI}$  となって分解していると推測される。



$\text{PbI}_2$  結晶が表面に形成されている箇所は大気の影響を低減でき、ペロブスカイト粒子を被覆することで MA 脱離が抑制され、ペロブスカイト分解が抑制されることが考えられる。一方で、 $\text{PbI}_2$  の析出量が多くなると  $\text{PbI}_2$  結晶を中心にペロブスカイト結晶の分解が起こり、 $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルにおいてはペロブスカイト結晶の分解が他のセルより進行したと考えられる。、Standard に比べて粒子間の隙間が広く緻密性に乏しい  $\text{PbI}_2$  (HC)セルの場合、耐久性が低いことから粒子サイズ増大によるペロブスカイト結晶の安定化には寄与せず、また、粒子が大きくなったことで  $\text{PbI}_2$  が粒子全体を被覆できず MA 脱離抑制に効果を示さなかったと考えられる。

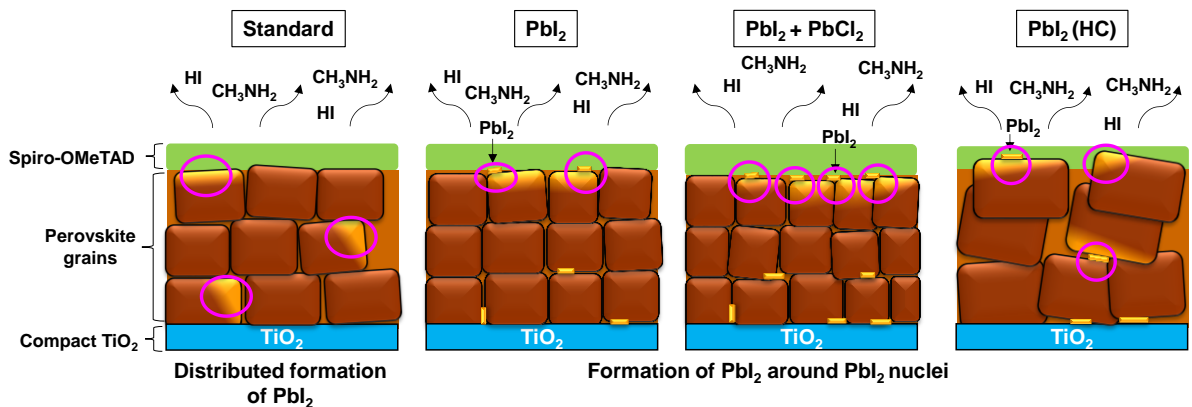


Fig. 5. 10. Schematic illustration of the decomposition mechanism for the perovskite photovoltaic cells.

### 5.9.3. キャリア輸送機構

Fig. 5.7 に示すように、光起電力特性について各セルの経時変化を測定した。1 週間後、全てのセルで曲線因子と開放電圧の向上が確認された。共通して起こった変化であるため、ペロブスカイト層ではなく Spiro-OMeTAD 層に原因があると考えられる。酸素と反応することによって酸化が進み、Spiro-OMeTAD<sup>+</sup>として正孔を輸送する働きが向上し、ペロブスカイト層と Spiro-OMeTAD 層の界面で電子と正孔の再結合が抑制され曲線因子が向上したと考えられる。7 週間後の変換効率は PbI<sub>2</sub> セルが最も高く 10.33%を示し、次いで Standard の 9.05%、PbI<sub>2</sub>+PbCl<sub>2</sub>セルの 7.39%、PbI<sub>2</sub>(HC)セルの 3.27%という結果となった。PbI<sub>2</sub> セルはペロブスカイト結晶の分解が抑制され、高い耐久性を示した。さらに、開放電圧が 0.955 V、曲線因子が 0.604 と他のデバイスよりも高い値を示した。

キャリア輸送特性について、Fig. 5.11 に概略図を示す。開放電圧および曲線因子の低下を抑えた要因は、PbI<sub>2</sub>による電荷再結合の抑制と考えられる。しかし、PbI<sub>2</sub>+PbCl<sub>2</sub>セルの場合にはペロブスカイト結晶の分解が進み、PbI<sub>2</sub>の析出量が多くなることで直列抵抗が増大し変換効率が低下したと考えられる。また、PbI<sub>2</sub>(HC)セルのように、結晶粒子の増大や粒子間に隙間が形成されたことで、リーク電流やキャリアトラップが生じたと考えられる。その結果、7 週間後の直列抵抗は PbI<sub>2</sub>セルの 7.98 Ω cm<sup>2</sup>に比べて 19.84 Ω cm<sup>2</sup>まで増大したと考えられる。

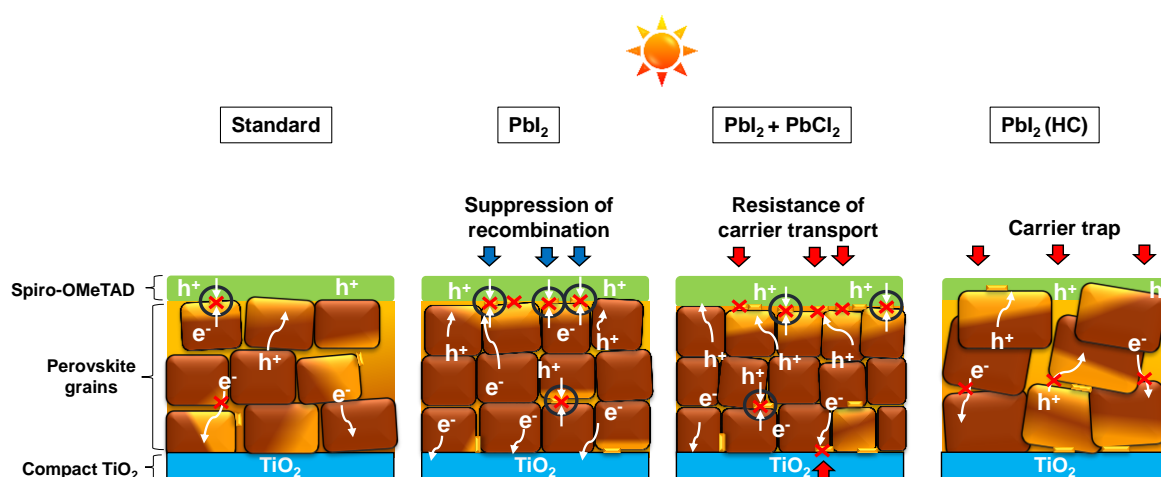


Fig. 5.11. Schematic illustration of the carrier transport mechanism for the perovskite photovoltaic cells.

## 5.10. 結言

本章では、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度微調整を行い、光起電力特性とペロブスカイト結晶の分解速度および  $\text{PbI}_2$  結晶の析出速度を XRD より導出し評価した。MAI、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbI}_2$  を 2.4 M、0.8 M、0.08M で調整したペロブスカイト前駆体溶液( $\text{PbI}_2$  セル)において、光電変換特性の改善と耐久性の向上を明らかにした。従来の  $\text{MAPbI}_3$  前駆体溶液から成膜し作製した太陽電池セルと比較すると、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液ではバンドギャップの拡大および高い(100)配向を示したことから、Cl の一部がペロブスカイト結晶の I 位置に置換されたことが示唆された。さらに、ペロブスカイト層内に析出した  $\text{PbI}_2$  の形成過程を実験および熱力学計算から調べると、溶液の調整時に添加した  $\text{PbI}_2$  粉末の添加量に依存することが示唆された。先行研究より DMF で溶解した  $\text{PbI}_2$  が  $90^\circ\text{C}$  で結晶化することから、仮定したペロブスカイト結晶の形成反応過程とは異なると考えられ、Cl の含有と  $\text{PbI}_2$  の形成による新たな反応式を導いた。その結果、ペロブスカイト結晶に Cl が取り込まれることで結晶構造の安定化が予測され、実際に 7 週間 Cl の含有量が一定であることを実験的に示した。また、 $\text{PbI}_2$  添加によってペロブスカイト結晶の回折強度増大や高い配向性を示したことから、 $\text{PbI}_2$  がペロブスカイト粒成長を制御している可能性を示した。析出した  $\text{PbI}_2$  はペロブスカイト層の表面や粒界に分布し、ペロブスカイト層と大気との接触面積を低減したことで高耐久化に寄与し、電荷トラップを抑制したことで開放電圧が向上したと考えられる。しかし、 $\text{PbI}_2$  の析出量が増大した  $\text{PbI}_2 + \text{PbCl}_2$  セルでは分解速度が速くなったため、 $\text{PbI}_2$  を中心にペロブスカイト結晶の分解が進行したと考えられる。粒子の緻密性において、 $\text{PbI}_2$  (HC)セルではペロブスカイト粒子が大きく直列抵抗が増大した。また、並列抵抗の低下が確認されたため、粒子間の隙間拡大による Spiro-OMeTAD 層とペロブスカイト層との界面やペロブスカイト層内部でのリーク電流が発生したと考えられる。このことから微粒子における緻密性は高耐久化と電荷輸送の改善に寄与するものと考えられる。

以上のことから、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度調整および微細構造評価により  $\text{PbI}_2$  形成過程とペロブスカイト結晶の分解・反応形成過程を明らかにした。 $\text{PbI}_2$  添加によって、ペロブスカイト結晶成長制御と光電変換特性向上が可能となる結果を得た。また、Cl の含有量が一定であったことから、ペロブスカイト結晶の高耐久性を目指す上で重要な元素であることが示された。本章の結果をもとに  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液のさらなる Pb 低減を目指し、第 6 章では Pb 代替元素として着目した Cu について述べる。

## 参考文献

1. T. Matsui, J.-Y. Seo, M. Saliba, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.* **29**, 1606258 (2017).
2. X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Décoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **353**, 58 (2016).
3. A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3250 (2014).
4. H. Yu, F. Wang, F. Xie, W. Li, J. Chen, and N. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 7102 (2014).
5. W. Wang, Z. Zhang, Y. Cai, J. Chen, J. Wang, R. Huang, X. Lu, X. Gao, L. Shui, S. Wu, and J.-M. Liu, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 1 (2016).
6. J. H. Heo, M. H. Lee, M. H. Jang, and S. H. Im, *J. Mater. Chem. A* **4**, 17636 (2016).
7. J. A. McLeod, Z. Wu, B. Sun, and L. Liu, *Nanoscale* **8**, 6361 (2016).
8. T. Oku and Y. Ohishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126**, 56 (2018).
9. M. Saliba, J.-P. C.-Baena, C. M. Wolff, M. Stollerfoht, N. Phung, S. Albrecht, D. Neher, and A. Abate, *Chem. Mater.* **30**, 4193 (2018).
10. D. Wang, Y. Chang, S. Pang, and G. Cui, *J. Semicond.* **38**, 014002 (2017).
11. Q. Chen, H. Zhou, T.-B. Song, S. Luo, Z. Hong, H.-S. Duan, L. Dou, Y. Liu, and Y. Yang, *Nano Lett.* **14**, 4158 (2014).
12. C. R.-Carmona, P. Gratia, I. Zimmermann, G. Grancin, P. Gao, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *Ener. Environ. Sci.* **8**, 3550 (2015).
13. D. H. Cao, C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, M. J. Katz, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, *APL Mater.* **2**, 091101 (2014).
14. A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Ogomi, S. Hayase, and Y. Murata, *Chem. Lett.* **43**, 711 (2014).
15. N. Aristidou, C. Eames, I. Sanchez-Molina, X. Bu, J. Kosco, M. Saiful Islam, and S. A. Haque, *Nat. Commun.* **8**, 15218 (2017).
16. A. M. Askar, G. M. Bernard, B. Wiltshire, K. Shankar, and V. K. Michaelis, *J. Phys. Chem. C* **121**, 1013 (2017).
17. A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. Van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, and P. R. F. Barnes, *Chem. Mater.* **27**, 3397 (2015).



## 第6章 CuBr<sub>2</sub> およびアルカリ金属ヨウ化物添加効果

### 6.1. 緒言

第5章では MAPb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液濃度を微調整し、ペロブスカイト結晶の分解機構を明らかにした。また、Cl ドーピングによってペロブスカイト結晶のさらなる高耐久化が期待された。先行研究において第一原理計算では、Cl や Br をドーピングすることでペロブスカイト結晶のギブズエネルギーが低下し、バンドギャップ制御可能なため、ペロブスカイト太陽電池の高耐久化と高発電効率化を目指す上で非常に重要な元素と考えられる[1-4]。また、MA 脱離の抑制が非常に大きな課題となっており、 $4\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{PbI}_2 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_3\text{NH}_2$  で示されるように酸素とペロブスカイト結晶の分解反応も生じる[5-7]。現在、世界中で報告されている成膜プロセスの大部分が、N<sub>2</sub> 雰囲気下における 100°C 程度の熱処理をベースとしており、粒子サイズの増大とピンホールフリー薄膜の形成が報告されている[8-10]。第3章と第4章では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入がペロブスカイト結晶の安定的成長と電子輸送特性の改善に有効であることを示した。さらに第5章では、MAPb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液を使用して、より高温の 140°C でなおかつ大気中で成膜することで緻密なペロブスカイト粒子と高い耐久性を示す光電変換デバイスを作製する形成過程の開発について述べた。

一方、第3章では Pb の代替元素として Sn 導入を試み Cs と混合添加すると粒成長に有効であったが、Sn が 2 価から 4 価へ酸化しやすいためか[11-13]、100°C の高温下において分解し PbI<sub>2</sub> 形成が確認された。そこで次の段階として本研究では、2 価で安定な遷移金属である Cu に着目した。CuCl、CuBr、CuI の微量添加に関する先行研究では、CuBr 添加で変換効率の向上が報告されている[14-17]。しかしながら、第1章の 1.4.3 で述べたように、Pb 位置を 1 価 Cu で置換することは電荷中性則を満たさないことや、1.4.5 で述べたように、アクセプターとして機能することでペロブスカイト層内部にて *p* 型と *n* 型の半導体が混在しキャリア再結合によるキャリア濃度低下が考えられる。CuBr と CuBr<sub>2</sub> を比較した先行研究では、CuBr<sub>2</sub> の微量添加で変換効率の向上が確認されているが[18]、CuBr 添加で 1 価の状態であるかは未解明であり、また Cu が 1 価から 2 価へ酸化することも考えられる。

本章では、第5章で述べた MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液に、CuBr<sub>2</sub> およびアルカリ金属ヨウ化物を混合添加するという新しい概念を提案し、太陽電池素子の高耐久化と光電変換効率向上への有効性を検証することを目的とした。第1章の 1.5 で述べたように Cu 添加に関する先行研究は少なく構造不安定化が予想され、ペロブスカイト太陽電池の重大な MA 脱離問題を解決するためにも、アルカリ金属元素(Na、K、Rb、Cs)はペロ

ブスカイト構造の安定性を向上できることが期待される。本章ではまず、第一原理計算から Cu-アルカリ金属元素を導入した構造モデルを構築し、ギブズエネルギーから構造安定性を評価し、状態密度からキャリア輸送の予測を試み、Cu およびアルカリ金属元素の混合添加という新規手法の有効性を検証した。その後、実際のデバイスを作製し光起電力特性を評価し、計算結果と対応させて考察した。さらに、CuBr と CuBr<sub>2</sub> 添加についてもそれぞれ評価した。

## 6.2. 第一原理計算

第一原理計算には、一般的に広く用いられるハイブリッド密度汎関数 B3LYP に加えて、遷移金属および Pb のような重元素を含むため基底関数 LANL2MB を用いた。作成した構造モデルを Fig. 6.1 に示す。2 × 2 × 2 セルの MAPbI<sub>3</sub> 立方晶系ペロブスカイト構造ユニットを構成し、格子定数を 6.391 Å とした。モデル中央の Pb を Cu で置換した MAPb(Cu)I<sub>3</sub>、MA を各アルカリ金属元素 (Alkali metal: AM) で置換した MA(AM)PbI<sub>3</sub> および Cu とアルカリ金属元素の両方で置換した MA(AM)Pb(Cu)I<sub>3</sub> の構造モデルを構築し、電荷分布、状態密度 (Density of state, DOS)、赤外吸収 (Infrared absorption, IR) スペクトルを計算し評価した。

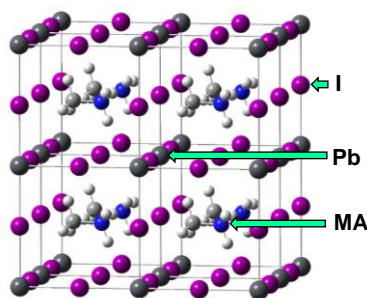


Fig. 6.1. Structure model of MAPbI<sub>3</sub>.

## 6.3. CuBr または CuBr<sub>2</sub> を添加した太陽電池セル

### 6.3.1. 試薬の調整方法

Table 6.1 にペロブスカイト前駆体溶液の添加量を示す。0.8 M に対し 1%濃度の CuBr および CuBr<sub>2</sub> を添加する際は PbCl<sub>2</sub> の添加量を減らし、アルカリ金属ヨウ化物を同様に 1%添加する際は MAI の添加量を減らし溶液を調整した。溶媒には DMF を用いた。

Table 6. 1. Preparation composition of the perovskite compounds. The unit is mol L<sup>-1</sup> (M).

Cells	MAI (M)	PbCl <sub>2</sub> (M)	PbI <sub>2</sub> (M)	CuBr (M)	CuBr <sub>2</sub> (M)	AMI (M)
Standard	2.4	0.8	0.08			
1% CuBr	2.4	0.792	0.08	0.008		
1% CuBr <sub>2</sub>	2.4	0.792	0.08		0.008	
1% CuBr <sub>2</sub> + 1% AM <sup>*</sup> I	2.376	0.792	0.08		0.008	0.008

(AM<sup>\*</sup>: Alkali metal = Na, K, Rb, or Cs)

### 6.3.2 ペロブスカイト前駆体溶液の変化

CuBr または CuBr<sub>2</sub> を添加したペロブスカイト前駆体溶液を 3 時間または 24 時間攪拌後の溶液状態を Fig. 6.2 に示す。Standard は黄色を呈し、24 時間攪拌後もほとんど変化はなかった。CuBr<sub>2</sub> を微量添加した場合、添加直後から茶褐色に変化した。3 時間から 24 時間まで攪拌時間を長くした結果、溶液の色は茶褐色の状態のままであり大きな変化は見られなかった。一方、CuBr を微量添加した場合、3 時間攪拌後溶液は Standard と同じ黄色を呈した。しかし、24 時間攪拌すると CuBr<sub>2</sub> と同様の茶褐色に変化することが確認された。

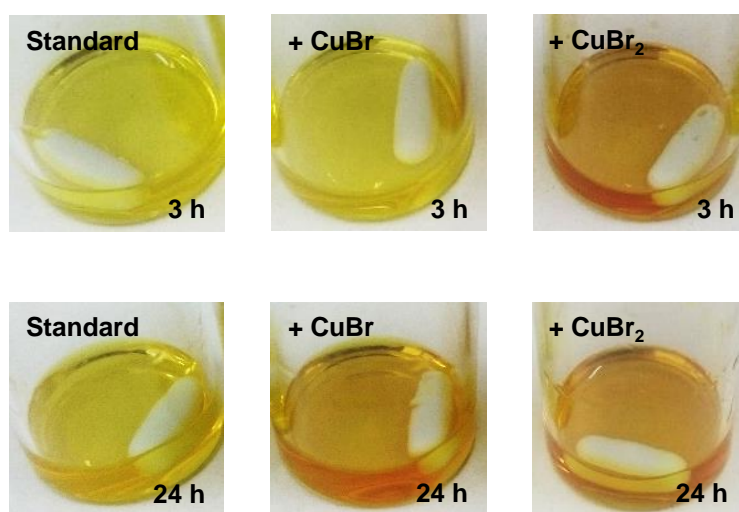


Fig. 6. 2. The photograph of the perovskite precursor solutions.

### 6.3.3. X線回折測定

Fig. 6.3 に X 線回折測定の結果を示し、格子定数、(100)配向、結晶子サイズを Table 6.2 に示す。CuBr を微量添加し 3 時間攪拌した溶液から得たペロブスカイト構造は、Standard と同じ立方晶の回折パターンを示し格子定数が縮小した。しかし、24 時間攪拌すると格子定数の拡大が確認され、 $I_{100}/I_{210}$  および  $I_{100}/I_{FTO}$  の値が攪拌 3 時間と比べるとそれぞれ 5.08 から 8.06、3.11 から 5.49 と増加しており、ペロブスカイト結晶の回折強度増大とともに(100)配向を示した。つまり、CuBr 添加において攪拌時間を長くすると結晶成長に有効であることが示唆された。CuBr<sub>2</sub> を微量添加した場合には 3 時間攪拌後で格子定数の拡大を示した。結晶子サイズを比べると、3 時間攪拌した場合には CuBr の微量添加により、619 Å から 800 Å まで増大し、反対に CuBr<sub>2</sub> の微量添加では 507 Å まで減少する結果となった。しかし、CuBr 添加後 24 時間攪拌することで結晶子サイズは 800 Å から 724 Å の減少を示した。これより CuBr を添加した場合、24 時間攪拌すると CuBr<sub>2</sub> 添加した際の格子定数拡大や結晶子サイズ減少と同様の変化が確認されたため、Cu が 1 価から 2 価に酸化したことが予想された。

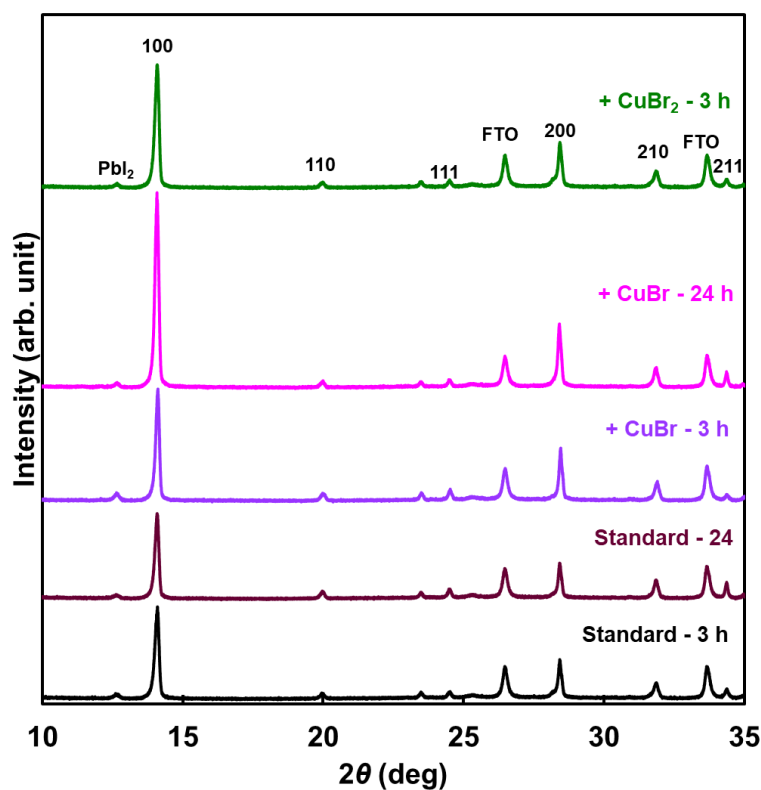


Fig. 6.3. XRD pattern of the perovskite solar cells.

Table 6. 2. Measured structural parameters of the perovskite structures.

Cells	Lattice constant (Å)	$I_{100} / I_{210}$	$I_{100} / I_{FTO}$	100 crystallite size (Å)
Stirring for 3 h				
Standard	6.279(2)	4.79	2.60	619
1% CuBr	6.272(1)	5.08	3.11	800
1% CuBr <sub>2</sub>	6.281(1)	5.58	3.43	507
Stirring for 24 h				
Standard	6.277(1)	3.89	2.66	692
1% CuBr	6.279(1)	8.06	5.49	724

#### 6. 3. 4. 走査型電子顕微鏡観察

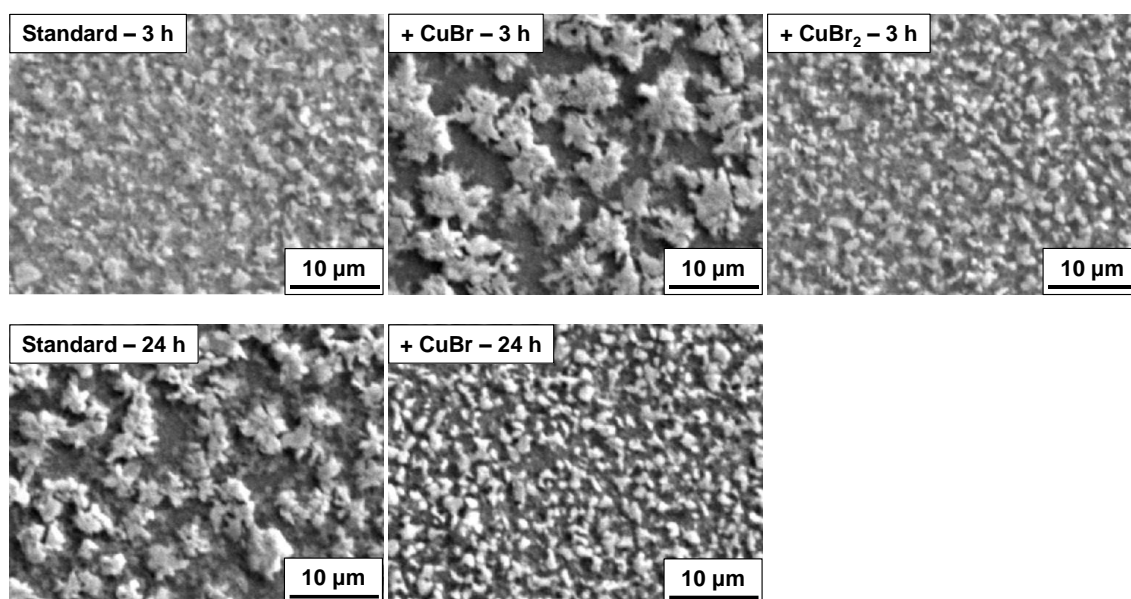


Fig. 6. 4. SEM images of perovskite layers for the solar cell devices.

CuBr または CuBr<sub>2</sub> を添加したペロブスカイト層の SEM 像を Fig. 6. 4 に示す。CuBr を微量添加し 3 時間攪拌することでペロブスカイト粒子が増大し、反対に CuBr<sub>2</sub> を添加すると微細化が確認された。24 時間攪拌すると、Standard ではペロブスカイト粒子の増大が確認され、CuBr を微量添加した場合には CuBr<sub>2</sub> を添加したペロブスカイト層の表面形態とよく似ており、ペロブスカイト粒子の微細化が確認された。

### 6.3.5. 電流-電圧特性および外部量子効率測定

CuBr または  $\text{CuBr}_2$  添加したペロブスカイト太陽電池の電流-電圧特性と外部量子効率の測定結果を Fig. 6.5 に示し、 $J$ - $V$  パラメータを Table 6.3 に示す。 $\text{CuBr}_2$  を添加すると開放電圧が 0.892 V から 0.946 V まで向上し変換効率は 12.6% を示した。Standard に比べて直列抵抗の減少と並列抵抗の増加を示した。CuBr 添加し 3 時間攪拌した場合、直列抵抗が増大し変換効率が低下した。しかし、24 時間攪拌すると、短絡電流密度が  $18.0 \text{ mA cm}^{-2}$  から  $20.7 \text{ mA cm}^{-2}$  まで増大し変換効率が 12.0% まで向上した。CuBr 添加では、攪拌時間を調整すると変換効率が向上することが明らかとなった。

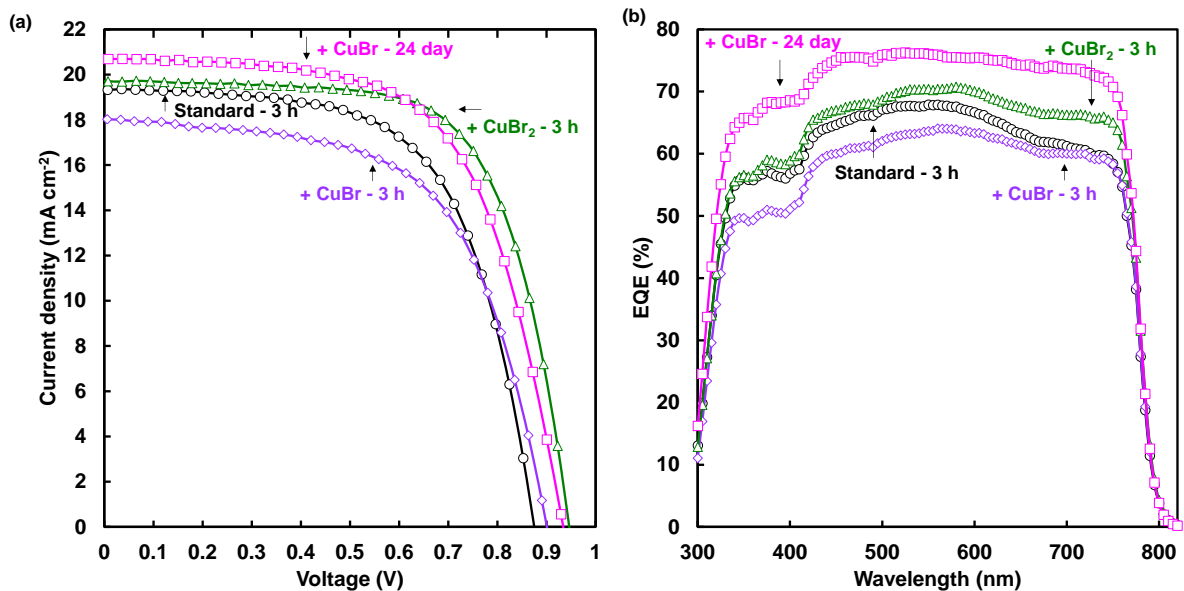


Fig. 6.5. (a)  $J$ - $V$  curves and (b) EQE spectra of the perovskite solar cells.

Table 6.3. Measured photovoltaic parameters of the perovskite solar cells.

Cells	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Standard - 3 h	19.2	0.892	0.615	10.6	10.3	6.72	872
CuBr - 3 h	18.0	0.900	0.604	9.8	9.6	7.96	604
CuBr - 24 h	20.7	0.934	0.622	12.0	8.5	7.75	1637
$\text{CuBr}_2$ - 3 h	19.7	0.946	0.674	12.6	12.3	5.87	2205

## 6.4. アルカリ金属ヨウ化物および $\text{CuBr}_2$ を添加した太陽電池セル

### 6.4.1. HOMO/LUMO における電子状態

第一原理計算より、HOMO および LUMO における電荷分布を Fig. 6.6 に示す。ここで、 $\alpha$  は $\uparrow$ スピン、 $\beta$  は $\downarrow$ スピンを示し、赤色はマイナス電荷、緑色はプラス電荷を示す。MAPb(Cu)I<sub>3</sub> の電荷分布状態は分散的であるのに対し、Cu とアルカリ金属元素 K、Rb、Cs を導入すると HOMO において平面的な電荷分布状態を示した。しかし、Na 導入に関しては、そのような変化は確認されなかった。

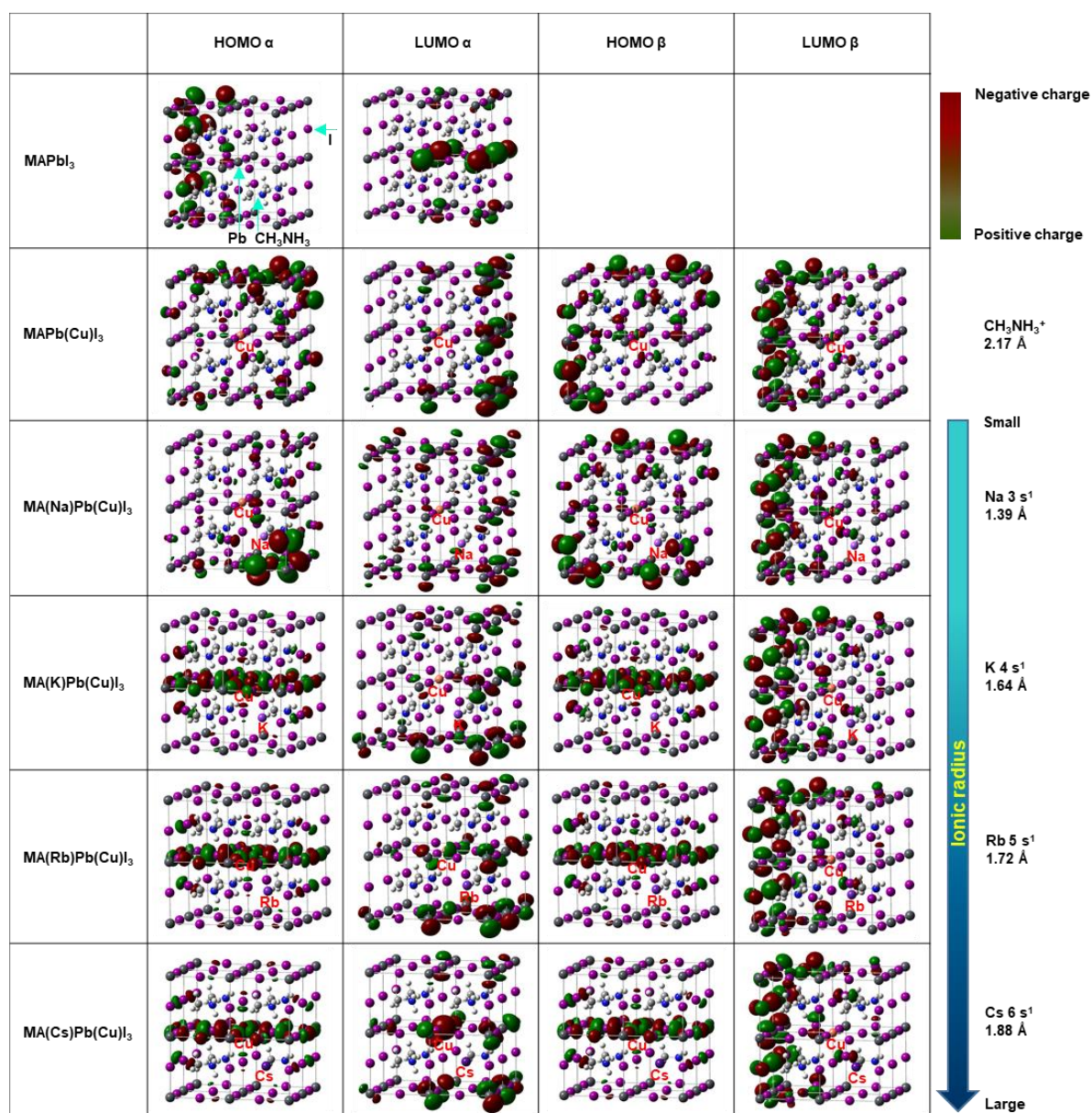


Fig. 6.6. Electronic structures at HOMO and LUMO of the MA(AM)Pb(Cu)I<sub>3</sub>.

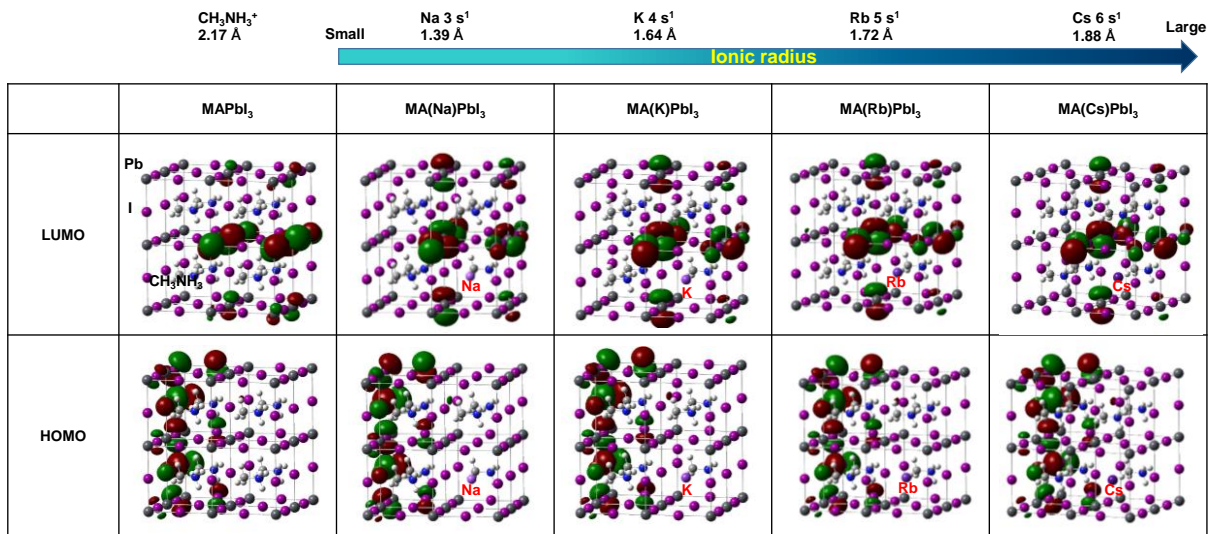


Fig. 6. 7. Electronic structures at HOMO and LUMO of the MA(AM)PbI<sub>3</sub>.

中央の Pb を固定化し、アルカリ金属元素 Na、K、Rb、Cs のみを導入した MA(AM)PbI<sub>3</sub> の電荷分布を Fig. 6. 7 に示す。Fig. 6. 6 と同様に I を中心とした電荷分布を示し、アルカリ金属元素導入後の LUMO における電荷分布状態は分散的であったが、HOMO においては大きな変化を示さなかった。このことから、Cu とアルカリ金属元素の相互作用が電荷分布に影響し、アルカリ金属元素の中でイオン半径が小さい Na では Cu との相互作用が弱いことが示唆された。

#### 6. 4. 2. 状態密度計算

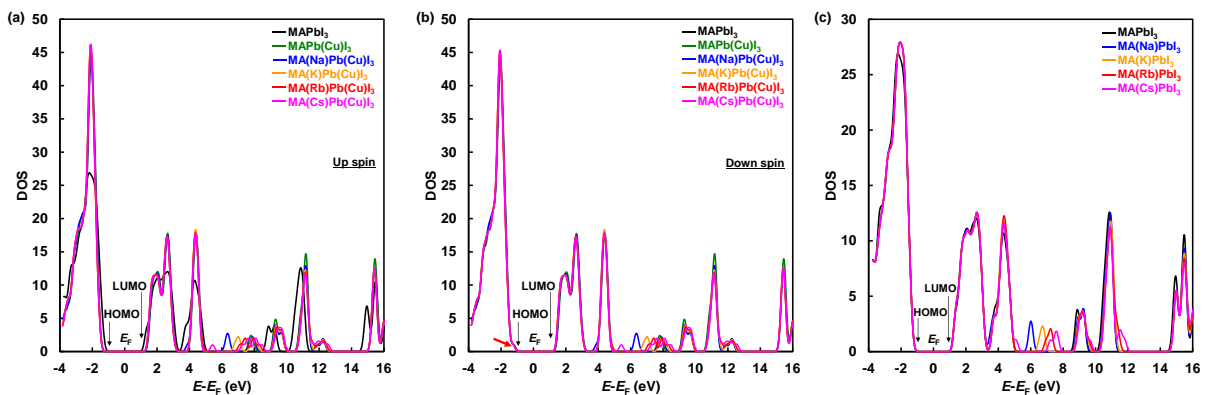


Fig. 6. 8. Total density of states of with (a) up- $\alpha$  spin and (b) down- $\beta$  spin of MA(AM) Pb(Cu)I<sub>3</sub>, and (c) MA(AM)PbI<sub>3</sub> structures, respectively.



Table 6. 4. Energy levels of the HOMO and LUMO, and energy gap ( $E_g$ ) for the perovskite structures.

Cells	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$E_g$ (eV)	$E_F$ (eV)
MAPbI <sub>3</sub>	-14.9	-17.6	2.70	-16.2
MA(Na)PbI <sub>3</sub>	-14.9	-17.6	2.71	-16.2
MA(K)PbI <sub>3</sub>	-14.9	-17.6	2.71	-16.2
MA(Rb)PbI <sub>3</sub>	-14.9	-17.6	2.71	-16.2
MA(Cs)PbI <sub>3</sub>	-14.9	-17.6	-2.71	-16.2
MAPb(Cu)I <sub>3</sub>	-14.6	-17.8	3.23	-16.2
MA(Na)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	-14.6	-17.8	3.22	-16.2
MA(K)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	-14.6	-17.7	3.17	-16.2
MA(Rb)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	-14.6	-17.7	3.16	-16.2
MA(Cs)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	-14.6	-17.7	3.15	-16.2

Fig. 6. 8 に、MA(AM)Pb(Cu)I<sub>3</sub> と MA(AM)PbI<sub>3</sub> の構造モデルにおける状態密度の計算結果を示す。Cu を導入することで HOMO における状態密度が増大しており、Fig. 6. 8 (b)の赤矢印に示すように、Cu の↓スピンの影響が HOMO の状態密度形成に影響することがわかる。また、LUMO よりも高エネルギー側に位置する 6–8 eV の間に、各アルカリ金属元素における s 軌道由来の状態密度が確認された。状態密度から求めた各構造モデルのエネルギーギャップを Table 6. 4 に示す。MAPbI<sub>3</sub> のエネルギーギャップは 2.70 eV を示し、アルカリ金属元素のみを導入した構造モデルのエネルギーギャップと大きな差は確認されなかった。しかし Cu 導入により、HOMO は低エネルギー側に、LUMO は高エネルギー側にエネルギーシフトし、3.23 eV までエネルギーギャップが拡大した。このことは、開放電圧の向上に寄与する可能性を示している。一方、Cu およびアルカリ金属元素の両方を同時に導入すると、HOMO が高エネルギー側にシフトし、エネルギーギャップの縮小傾向を示した。HOMO がフェルミ準位へシフトすることで、Spiro-OMeTAD の HOMO とのエネルギー障壁が小さくなり、正孔輸送特性の改善に寄与する可能性が考えられる。以上をまとめると、電荷分布と状態密度の計算結果から、Cu およびアルカリ金属元素の導入により、電荷分布の局在化とエネルギー障壁減少をもたらす電子構造の変化によって、ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率向上を示唆する結果が得られた。

### 6. 4. 3. IR 計算

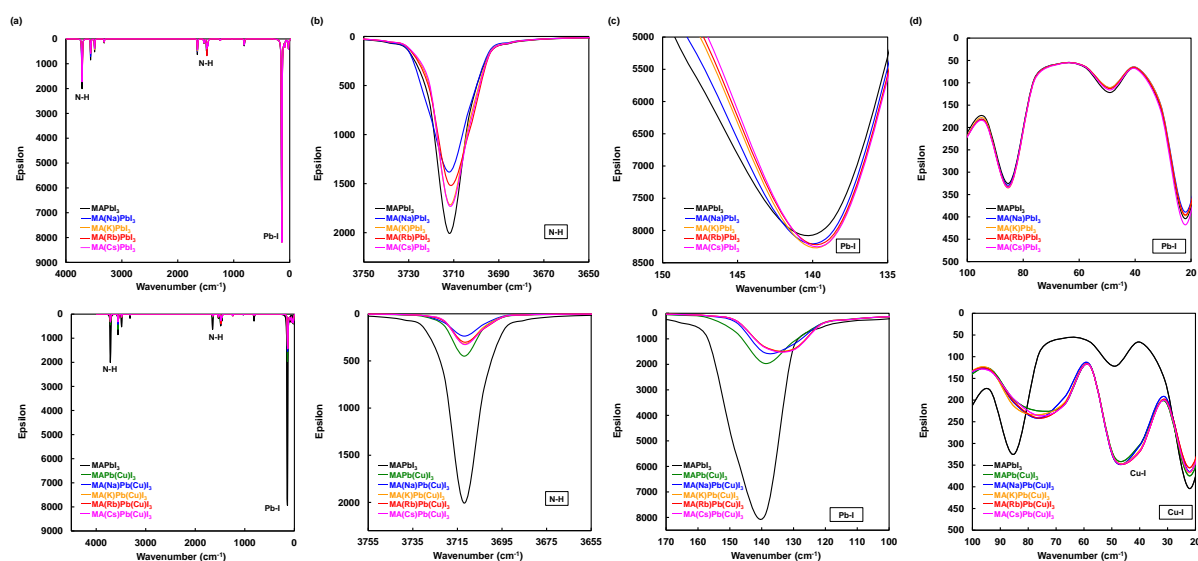


Fig. 6. 9. IR spectra of (a) total view, (b) N–H, (c) Pb–I, and (d) Cu–I stretching vibration of the perovskite structures.

Table 6. 5. Calculated thermodynamic parameters of the perovskite structures.  $G$ : Gibbs energy,  $H$ : enthalpy and  $S$ : entropy.

Cells	$G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
MAPbI <sub>3</sub>	946	2326	4.63
MA(Na)PbI <sub>3</sub>	728	2092	4.58
MA(K)PbI <sub>3</sub>	741	2090	4.53
MA(Rb)PbI <sub>3</sub>	721	2094	4.61
MA(Cs)PbI <sub>3</sub>	722	2097	4.61
MAPb(Cu)I <sub>3</sub>	958	2310	4.54
MA(Na)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	756	2074	4.42
MA(K)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	746	2076	4.46
MA(Rb)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	743	2078	4.48
MA(Cs)Pb(Cu)I <sub>3</sub>	729	2084	4.55

Fig. 6. 9 に MA(AM)PbI<sub>3</sub> および MA(AM)Pb(Cu)I<sub>3</sub> の IR スペクトル計算結果を示す。MA(AM)PbI<sub>3</sub> では、Fig. 6. 9 (b)に示すように Cs、Rb、K、Na を MA 位置に導入すると、アルカリ金属元素のイオン半径が小さくなると N-H 伸縮振動が小さくなる傾向があるが、Pb-I 伸縮振動に関しては振動モードが大きくなることがわかった。20–100 cm<sup>-1</sup> の波数域では Pb-I 伸縮振動が確認されたが、Fig. 6. 9 (d)に示すようにアルカリ金属元素のみの導入では、大きな変化は示さなかった。MA(AM)Pb(Cu)I<sub>3</sub> では、アルカリ金属元素に加え Cu を導入することで N-H 伸縮振動および Pb-I 伸縮振動ともに抑制される結果を示し、Cu-I 伸縮振動が 20 – 100 cm<sup>-1</sup> の波数域で確認された。Table 6. 5 には各構造モデルの熱力学的エネルギーを示す。Cu 導入した MAPb(Cu)I<sub>3</sub> のギブズエネルギーは 958 kJ mol<sup>-1</sup> と MAPbI<sub>3</sub> に比べて増大することがわかり、アルカリ金属元素を同時に導入するとギブズエネルギーが減少したため、Cu 導入におけるペロブスカイト結晶構造の不安定化に対し、安定化効果が予測された。

#### 6. 4. 4. 電流-電圧特性及び外部量子効率測定

CuBr<sub>2</sub> およびアルカリ金属ヨウ化物 (NaI、KI、RbI、CsI) を MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液に添加し作製したペロブスカイト太陽電池セルの電流-電圧特性と外部量子効率の測定結果を Fig. 6.10 に示し、得られたパラメータを Table 6. 6 に示す。

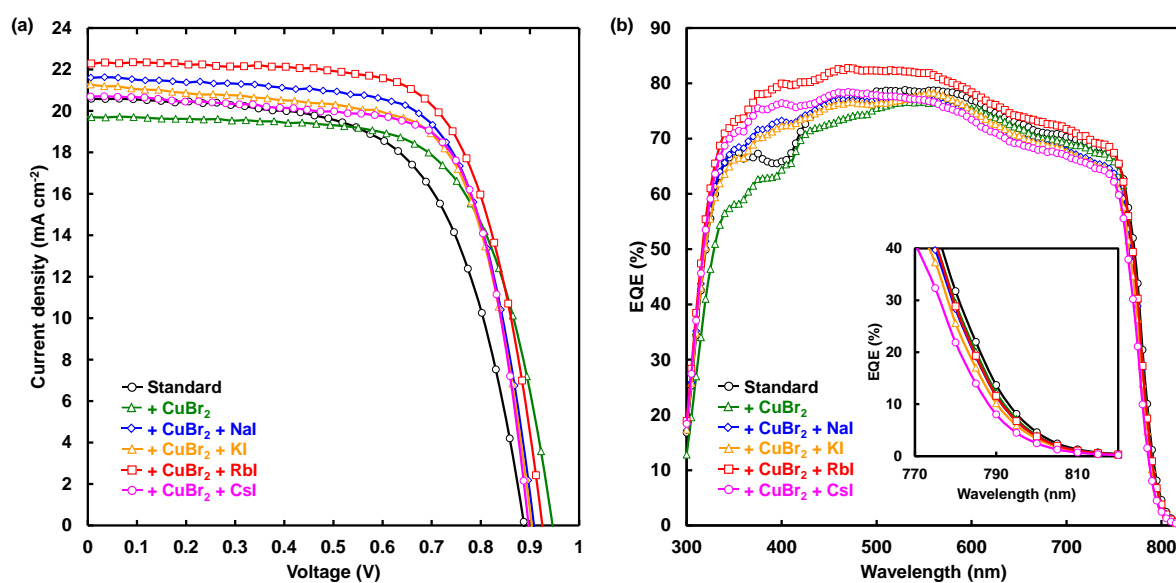


Fig. 6. 10. (a)  $J$ - $V$  curves and (b) EQE of the perovskite photovoltaic cells.

Table 6. 6. Measured photovoltaic parameters of the perovskite photovoltaic cells.

Cells	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
Standard	20.6	0.888	0.628	11.5	10.8	5.02	2330
+ CuBr <sub>2</sub>	19.7	0.946	0.674	12.6	12.3	5.87	2205
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.6	0.907	0.691	13.6	12.8	4.64	1068
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	21.3	0.903	0.688	13.2	12.4	4.60	618
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	22.3	0.925	0.690	14.2	13.8	4.77	4664
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	20.7	0.897	0.719	13.3	13.1	4.05	1131

CuBr<sub>2</sub>のみを添加すると、開放電圧が 0.888 V から 0.946 V まで向上し変換効率は 12.6%を示した。これは、第一原理計算において得られたエネルギーギャップの拡大に対応する結果であり、短絡電流密度はわずかに低下した。一方、各アルカリ金属化ヨウ化物と CuBr<sub>2</sub>を同時に混合添加することで、CuBr<sub>2</sub>添加のみに比べて短絡電流密度が向上した。アルカリ金属元素を添加すると、直列抵抗が減少しキャリア輸送特性が向上することが明らかとなった。CuBr<sub>2</sub>と RbIを混合添加した太陽電池セルが最も高い発電効率を示し、11.5%から 14.2%まで向上した。短絡電流密度が 19.7  $\text{mA cm}^{-2}$  から 22.3  $\text{mA cm}^{-2}$  まで向上し、さらに並列抵抗が 2330  $\Omega \text{ cm}^2$  から 4664  $\Omega \text{ cm}^2$  まで増大した。第 1 章の 1.4.6 で着目した KCl や NaCl 添加の結果と比べても高い短絡電流密度を示した。さらに曲線因子の向上も確認できることから、ペロブスカイト層と各層との接合界面における電荷再結合やリーク電流によるキャリア損失の低減を可能にしたと考えられる。

外部量子効率の測定結果では、各太陽電池セルの  $J-V$  測定から得られた短絡電流密度と、外部量子効率の積分値から得られた短絡電流密度との間の相関が一致することを確認し、Cu とアルカリ金属元素を混合添加することで光電変換特性が向上することが明らかになった。特に RbI と CuBr<sub>2</sub>を添加したペロブスカイト結晶で、可視光の範囲における光電変換特性が最も優れていることを新たに見出した。また、300–500 nm の短波長領域に着目すると、CuBr<sub>2</sub>のみを添加したセルでは EQE が減少しているのに対し、アルカリ金属ヨウ化物と CuBr<sub>2</sub>を同時に添加したすべての太陽電池セルで EQE が増大したことから、短波長領域の EQE 向上がアルカリ金属元素に起因することが示唆された。また、770 nm から 810 nm の範囲では EQE スペクトルがブルーシフトしバンドギャップの拡大を示しており、計算結果と対応することを確認した。

#### 6.4.5. X線回折測定

各セルの X 線回折測定の結果を Fig. 6. 11 に示す。また、各ペロブスカイト結晶の格子定数と 100 ピークにおける結晶子サイズを Table 6. 7 に示す。

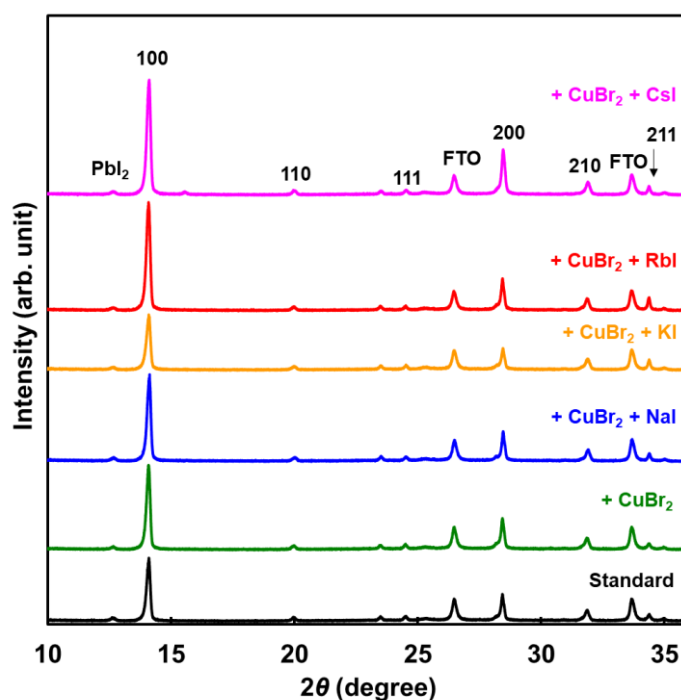


Fig. 6. 11. XRD patterns of the perovskite photovoltaic cells.

Table 6. 7. Measured XRD parameters of the present perovskite photovoltaic cells.

Cells	Lattice constant (Å)	Crystallite size (Å)	Intensity ratio of 100 peak	$I_{100}/I_{FTO}$	$I_{100}/I_{210}$
Standard	6.279 (2)	619	1.00	2.59	4.24
+ CuBr <sub>2</sub>	6.281 (1)	617	1.32	3.42	5.61
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	6.272 (1)	635	1.33	3.63	6.06
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	6.274 (2)	578	0.87	2.53	4.06
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	6.275 (2)	587	1.69	4.93	7.23
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	6.270 (1)	605	1.75	4.99	7.28

CuBr<sub>2</sub> を添加すると、格子定数が拡大し結晶子サイズは減少した。Standard の 100 回折ピークを基準にそれぞれの強度比を比べると、CsI 添加で 100 ピーク強度増大が最も大きく、(100)配向を示した。しかし Fig. 6. 11 に示すように、CsI 添加では 15°付近に不純物と見られるピークが確認された。Cu 添加では構造不安定化が予想されたが、CuBr<sub>2</sub> 1%添加においては Standard に比べてペロブスカイト結晶の回折ピーク強度が増大した。また、CuBr<sub>2</sub> とアルカリ金属ヨウ化物を混合添加すると、ペロブスカイト結晶の回折強度が増大し粒成長に効果を示したが、KI 添加では回折強度が減少した。これらの結果は、Cu およびアルカリ金属元素同時導入による第一原理計算結果である、格子振動の抑制やギブズエネルギー低下から予測された粒成長効果と対応する結果であったが、K や Cs においては不純物形成など新たな課題が見つかった。

#### 6. 4. 6. 走査型電子顕微鏡観察

SEM 像及び元素マッピングを Fig. 6. 12 に示す。

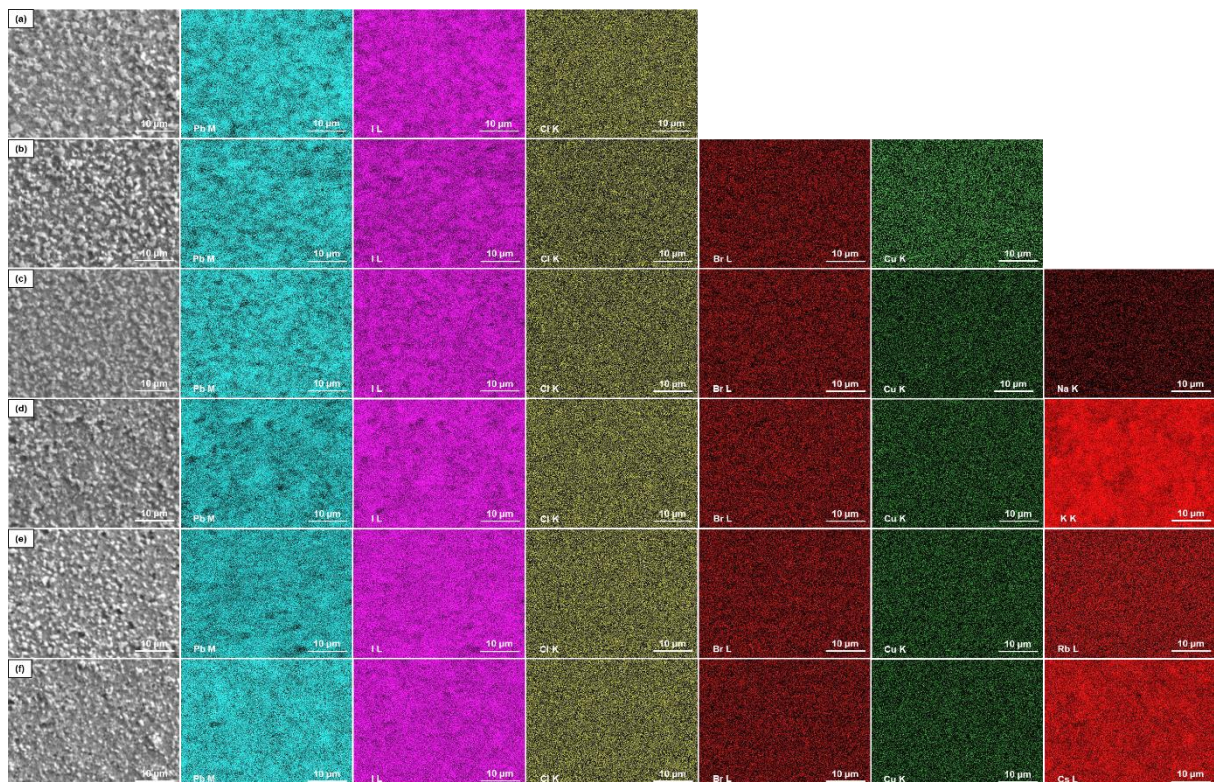


Fig. 6. 12. SEM images and corresponding elemental mappings of the Pb M, I L, Cl K, Br L, Na K, K K, Rb L, and Cs L lines (a) standard, (b) + CuBr<sub>2</sub>, (c) + CuBr<sub>2</sub> + NaI, (d) + CuBr<sub>2</sub> + KI, (e) + CuBr<sub>2</sub> + RbI and (f) + CuBr<sub>2</sub> + CsI perovskite photovoltaic cells.

Standard と  $\text{CuBr}_2$  添加したペロブスカイト層については Fig. 6. 4 で述べたように、ペロブスカイト層表面上に多数の結晶粒が確認された。アルカリ金属ヨウ化物と  $\text{CuBr}_2$  を混合添加すると結晶粒が微細化され、ペロブスカイト層の表面上に析出した粒子の微細化により表面凹凸が低減する。Pb と I は構成元素として多いため粒子上の元素分布を確認することができるが、Br、Cl、Cu に関しては微量添加であるため元素マッピングの違いは確認されなかった。アルカリ金属元素では、K と Cs の元素マッピングが色濃く分布していることがわかり、Na や Rb と比べてペロブスカイト層の表面に多く分布していると予想される。

#### 6. 4. 7. 透過型電子顕微鏡観察

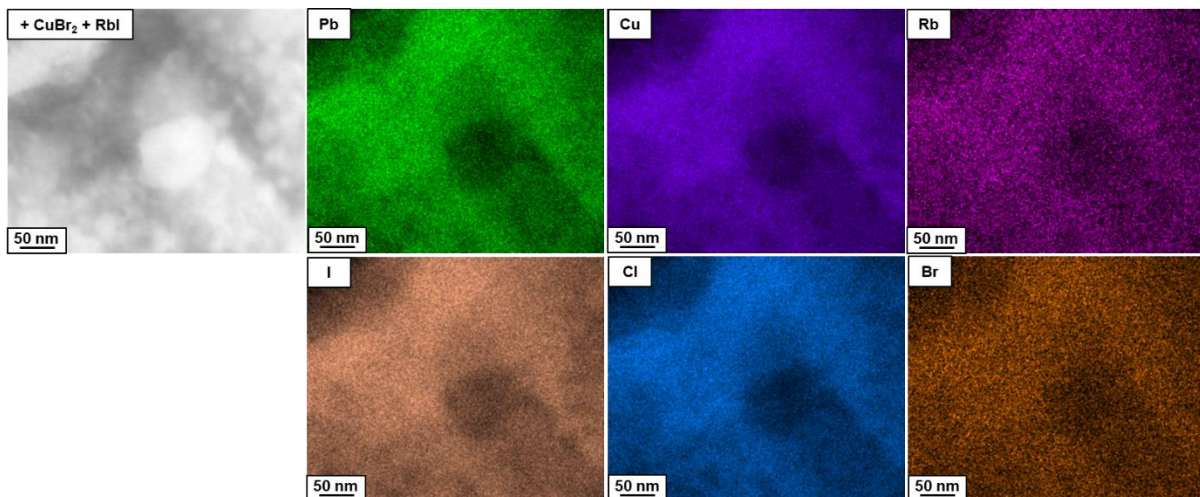


Fig. 6. 13. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy image and corresponding elemental mappings of the Pb L, Cu K, Rb K, I K, Cl K and Br K lines of (+  $\text{CuBr}_2$  + RbI) perovskite photovoltaic cell.

RbI と  $\text{CuBr}_2$  を混合添加し形成したペロブスカイト層の TEM 観察の結果を Fig. 6. 13 に示す。TiO<sub>2</sub>/Perovskite サンプルの表面を削りグリッドに配置し観察を行った。Fig. 6. 12 に示す元素マッピングでは Br、Cl、Cu の有無が明確ではなかったが、TEM 観察による元素マッピング評価を行うと、Pb、Cu、Rb、I、Cl、Br がペロブスカイト結晶粒内部で同様の分布状態を示し、これらの元素がペロブスカイト層に含有されていることがわかった。また局所的な分布はなく、ペロブスカイト層に一様に元素が分散していることが示された。

### 6.4.8. 太陽電池セルの耐久性評価

各太陽電池セルの耐久性評価として1週間ごとに  $J-V$  特性を測定し、各パラメータをプロットしたグラフを Fig. 6.14 に示す。測定するまでは、太陽電池セルを温度  $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $22\%$  の環境で保管した。元素添加を行っていない Standard に関しては、時間経過とともに  $J_{\text{SC}}$ 、 $V_{\text{OC}}$ 、FF すべてが低下し、7週間後には変換効率が  $11.5\%$  から  $6.7\%$  まで低下した。また、HI が大きくなり、ヒステリシスが確認された。しかし、 $\text{CuBr}_2$  とアルカリ金属化合物を同時添加すると耐久性が向上した。特に、変換効率が最も高い値を示した  $\text{CuBr}_2$  および  $\text{RbI}$  を同時添加した太陽電池セルでは、7週間後でも  $J_{\text{SC}}$ 、 $V_{\text{OC}}$ 、FF とともに安定した値を示し、 $14.0\%$  の変換効率が得られ、高い耐久性が確認された。 $\text{CuBr}_2$  のみを添加したセルでは、 $V_{\text{OC}}$  は低下することなく Standard に比べて高い値を示した。しかし、HI の値が時間経過とともに上昇しヒステリシスが確認されたが、アルカリ金属ヨウ化物と同時に添加することで、太陽電池セルの  $J-V$  特性の Forward scan および Reverse scan におけるヒステリシスが抑制された。これらの結果から、アルカリ金属ヨウ化物と  $\text{CuBr}_2$  を同時に添加することが高い有効性を示すことがわかった。

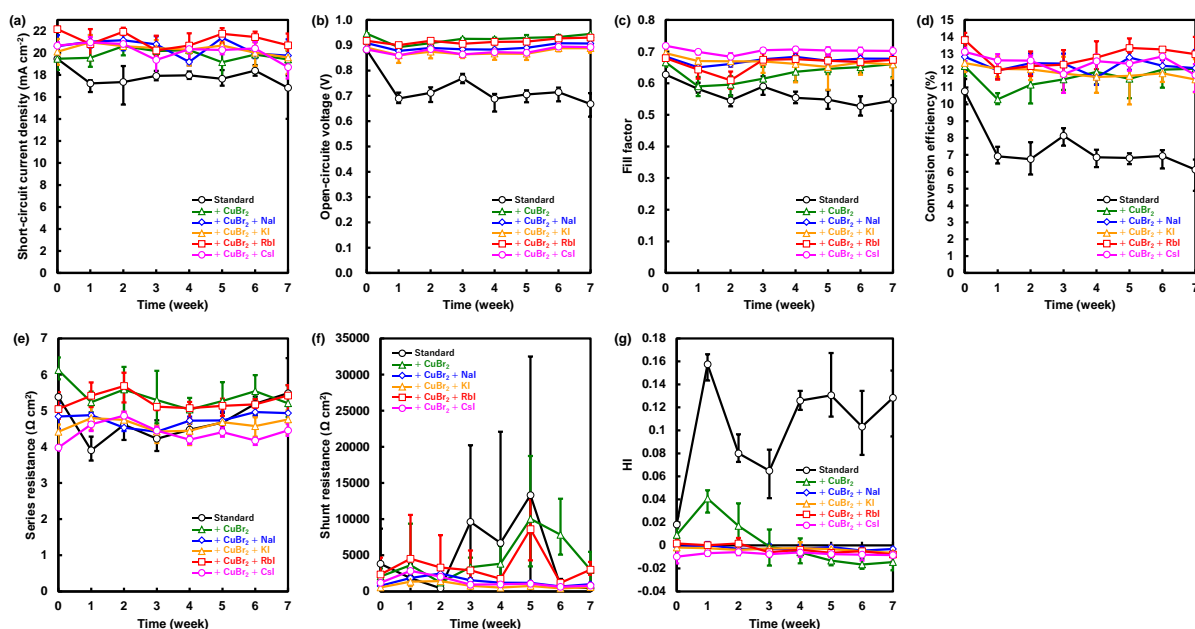


Fig. 6.14. Changes in (a) short-circuit current density ( $J_{\text{SC}}$ ), (b) open-circuit voltage ( $V_{\text{OC}}$ ), (c) fill factor (FF), (d) conversion efficiency ( $\eta$ ), (e) series resistance ( $R_s$ ), (f) shunt resistance ( $R_{\text{Sh}}$ ), and (g) hysteresis index (HI) for the present perovskite photovoltaic cells.



Table 6. 8. Measured photovoltaic parameters of the present perovskite photovoltaic cells.

Cells	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
After 1 week							
Standard	17.5	0.713	0.601	7.5	6.9	3.62	3788
+ CuBr <sub>2</sub>	20.6	0.892	0.580	10.7	10.3	5.12	1344
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.6	0.882	0.653	12.5	12.0	4.83	2440
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	21.6	0.878	0.676	12.8	12.1	4.88	2200
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	22.1	0.900	0.625	12.5	12.0	5.10	1980
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	21.4	0.863	0.701	13.0	12.6	4.44	2540
After 2 weeks							
Standard	18.8	0.734	0.562	7.8	6.8	4.49	674
+ CuBr <sub>2</sub>	21.1	0.917	0.622	12.0	11.2	5.42	1926
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.7	0.893	0.671	13.0	12.4	4.44	1810
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	20.6	0.891	0.681	12.5	12.1	4.97	1485
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	22.3	0.925	0.637	13.1	12.3	5.23	7785
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	21.0	0.883	0.695	12.9	12.6	4.81	1534
After 3 weeks							
Standard	17.5	0.787	0.622	8.6	8.1	3.89	20222
+ CuBr <sub>2</sub>	20.6	0.928	0.652	12.5	11.5	4.65	4317
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.5	0.887	0.681	13.0	12.4	4.34	1803
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	21.2	0.884	0.685	12.8	11.8	4.58	1230
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	21.6	0.910	0.673	13.2	12.4	5.10	2224
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	20.2	0.860	0.708	12.3	11.8	4.42	1067
After 4 weeks							
Standard	18.0	0.706	0.573	7.3	6.9	4.34	22089
+ CuBr <sub>2</sub>	20.2	0.930	0.679	12.7	11.9	4.79	5675
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	19.3	0.887	0.691	11.8	11.6	4.66	1361
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	20.8	0.890	0.691	12.8	11.6	4.55	654
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	21.8	0.925	0.682	13.7	12.8	4.77	1814
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	20.8	0.879	0.707	13.0	12.6	4.29	891
After 5 weeks							
Standard	17.0	0.722	0.578	7.1	6.8	4.48	18415
+ CuBr <sub>2</sub>	20.7	0.940	0.679	13.2	11.5	4.71	18738
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.8	0.894	0.684	13.3	12.8	4.54	1426
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	20.9	0.887	0.679	12.6	11.7	4.85	1325
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	22.0	0.918	0.690	13.9	13.3	4.86	10343
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	20.7	0.868	0.713	12.8	12.4	4.28	1017
After 6 weeks							
Standard	17.9	0.726	0.559	7.3	6.9	4.87	1733
+ CuBr <sub>2</sub>	21.3	0.940	0.662	13.3	12.1	5.32	12829
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	20.3	0.912	0.683	12.6	12.3	4.85	691
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	20.6	0.907	0.689	12.9	11.8	4.45	506
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	21.0	0.921	0.690	13.3	13.3	5.07	1426
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	21.0	0.892	0.712	13.3	12.8	4.05	723
After 7 weeks							
Standard	17.4	0.711	0.543	6.7	6.1	5.04	812
+ CuBr <sub>2</sub>	20.2	0.946	0.682	13.0	12.1	4.90	5476
+ CuBr <sub>2</sub> + NaI	21.2	0.918	0.678	13.2	12.1	4.71	972
+ CuBr <sub>2</sub> + KI	20.3	0.909	0.688	12.7	11.4	4.85	894
+ CuBr <sub>2</sub> + RbI	21.7	0.937	0.688	14.0	13.0	4.93	4077
+ CuBr <sub>2</sub> + CsI	19.5	0.906	0.699	12.4	11.7	4.50	820

## 6.5. 考察

### 6.5.1. CuBr または CuBr<sub>2</sub> 添加による微細構造変化

本研究では、CuBr または CuBr<sub>2</sub> を添加したペロブスカイト前駆体溶液の攪拌時間を 3 時間と 24 時間で比較し評価した。CuBr を添加した溶液の攪拌時間を 3 時間から 24 時間に変更すると、溶液の色は茶褐色に変化したことから、一部の Cu<sup>+</sup>の Cu<sup>2+</sup>への酸化が進行したと考えられる。その結果、SEM 観察では 2 価の Cu<sup>2+</sup>の影響により結晶粒が微細化し、CuBr<sub>2</sub> 添加した太陽電池セルとよく似た表面形態を形成したと考えられる。また、攪拌時間を 24 時間に変更したことによって、CuBr<sub>2</sub> と同様に Cu<sup>2+</sup>の影響により格子定数が拡大したものと考えられる。格子定数が拡大した理由は、Cu<sup>2+</sup>によるヤーン・テラー効果が原因と推測される。Cu による八面体錯体の基底状態の電子配置は縮退しており、その縮退を解くことで低エネルギーとなる。Fig. 6.15 に示すように、e<sub>g</sub> 軌道の d<sub>z<sup>2</sup></sub> 方向に伸長するか、あるいは d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 方向に広がることで低エネルギー化し、対称性が低くなり構造ひずみが生じる。一般的に、ヤーン・テラー効果による構造ひずみは高温高压条件で立方晶に戻るということが知られているが、Cu の微量添加によりその条件が満たされておらず、格子定数が拡大したと考えられる。このことから、CuBr 溶解後、攪拌時間が 3 時間の場合 Cu が 1 価として存在し、24 時間にすると 2 価になると考えられる。

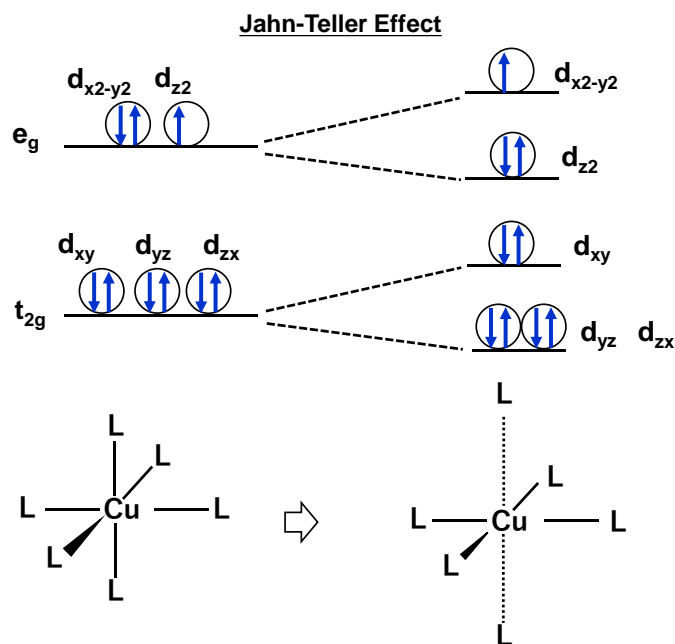


Fig. 6.15. Ligand field splitting for the Jahn-Teller effect of Cu<sup>2+</sup>.

3 時間攪拌した太陽電池セルにおいて、ペロブスカイト結晶を SEM 観察した結果、CuBr を添加すると結晶粒が大きく成長し、CuBr<sub>2</sub> では結晶粒が微細化した。ここで、基本粒子を 100 回折ピーク解析から得た結晶子サイズとして、以下に示す式から結晶粒子の自由エネルギーを求め考察した。

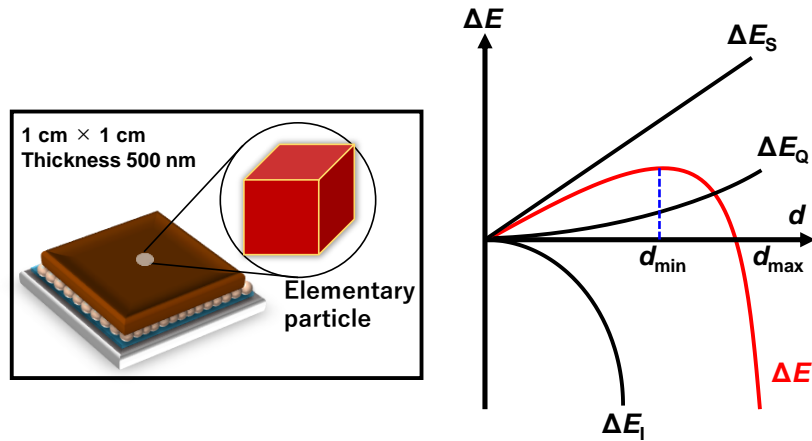


Fig. 6. 16. Schematic illustration of energy changes in grains.

$$\Delta E = (3\pi l^2 + 6\pi D_p l)\sigma_p + \frac{4}{3}\pi G_V l^3 + \rho N k_B T \frac{\pi}{6} l^3 \quad (19)$$

全体のエネルギー:  $\Delta E$  [J]、結晶粒径:  $l$  [m]、 $D_p$ : 基本粒子サイズ [m]、表面エネルギー:  $\sigma_p$  [ $\text{J m}^{-2}$ ]、個数密度:  $\rho$  [ $\text{m}^{-3}$ ]、基本粒子 1 個あたりの原子数:  $N$ 、ボルツマン定数:  $k_B$ 、温度:  $T$  [K]とする。 $\Delta E_s$  を表面自由エネルギー変化、 $\Delta E_l$  を内部の自由エネルギー変化、 $\Delta E_Q$  をエントロピーに温度を乗じて得られるエネルギー変化とすると、全体エネルギー変化  $\Delta E$  は、結晶粒径が最大の  $l_{\max}$  において 0 を示し、最小の  $l_{\min}$  においては、全エネルギーの式を  $R$  で微分すると 0 となる。よって、 $l_{\max}$  および  $l_{\min}$  における  $\Delta E$  の 2 式の連立方程式を用いて、結晶粒の単位体積あたりの自由エネルギー  $G_V$  と表面エネルギー  $\sigma_p$  を求めることができる[19,20]。CuBr を 3 時間および 24 時間攪拌して得られた結晶粒からそれぞれのパラメータを求めたものをまとめて Table 6. 9 に示す。

Table 6.9. Thermodynamic parameters for the present perovskite grains.

Perovskite	$l_{\min}$ (m)	$l_{\max}$ (m)	$\sigma_p$ (J m <sup>-2</sup> )	$G_V$ (J m <sup>-3</sup> )	$\Delta G_V$ (J m <sup>-3</sup> )
Standard	$3.0 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$	0.88	$-9.3 \times 10^7$	-
CuBr – 3h	$5.0 \times 10^{-6}$	$12.5 \times 10^{-6}$	0.22	$-4.2 \times 10^7$	$1.8 \times 10^4$
CuBr – 24 h	$2.5 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	0.89	$-4.3 \times 10^7$	$-3.3 \times 10^5$
CuBr <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-6}$	1.1	$-4.3 \times 10^7$	$-1.4 \times 10^6$

次に、結晶粒径の変化  $\Delta l$  と結晶粒の自由エネルギー変化  $\Delta G_V$  の関係式は以下のよう  
に表すことができる[19]。

$$(6\pi\sigma_p + 8\pi l G_V + \pi\rho N k_B T l)\Delta l + 4\pi l^2 \Delta G_V = 0 \quad (20)$$

Table 6.9 の値を用いると、それぞれの式を得ることができる。

$$\Delta G_V = 1.8 \times 10^9 \Delta l \quad (\text{CuBr} - 3 \text{ h})$$

$$\Delta G_V = 1.1 \times 10^{11} \Delta l \quad (\text{CuBr} - 24 \text{ h})$$

$$\Delta G_V = 3.0 \times 10^{11} \Delta l \quad (\text{CuBr}_2 - 3 \text{ h})$$

これらの式を用いて、結晶粒内部の自由エネルギー変化  $\Delta G_V$  を求めることができる。Standard の  $l_{\max} = 8.0 \mu\text{m}$  からそれぞれの粒径変化を式に代入すると CuBr を添加し 3 時間攪拌した場合、 $1.8 \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$ 、24 時間攪拌した場合は  $-3.3 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$ 、CuBr<sub>2</sub> を添加し 3 時間攪拌した場合、 $-1.4 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$  の自由エネルギー変化を示した。このことから、CuBr<sub>2</sub> を微量添加すると自由エネルギー変化が負に大きいことから結晶粒の安定化が示唆された。すなわち、Cu<sup>2+</sup>及び Br<sup>-</sup>がそれぞれ Pb<sup>2+</sup>及び I位置に導入された場合、粒子が微細化と安定化をもたらす、反対に Cu<sup>+</sup>が導入された場合、粒子径の増大と不安定性への影響を及ぼすことが示唆された。また、CuBr に関しては溶液の攪拌時間により酸化反応および結晶粒の微細構造を制御できる可能性を示した。

## 6.5.2. キャリア輸送と安定性

HOMO および LUMO における電子状態を評価した結果、HOMO における電荷分布は、Cu とアルカリ金属元素を導入することによって平面的な形状となり正孔の供給がより効率的に輸送されると予想された。また、Fig. 6.7 に示すようにアルカリ金属元素のみの導入では電荷分布に影響はなく、アルカリ金属元素と Cu の相互作用における影響と予想された。状態密度の計算結果では、Cu を導入するとエネルギーギャップが 2.70 eV から 3.23 eV まで増大する結果が得られ、さらに、LUMO よりも高いエネルギー位置にアルカリ金属元素の s 軌道による状態密度の形成が確認された。これらの結果から、エネルギーギャップ増大による開放電圧の向上と、光吸収による短波長領域での光電変換特性に寄与する可能性があることを示唆した。IR の結果から、ギブズエネルギーの低下によるペロブスカイト結晶の安定化は、アルカリ金属元素の導入効果と予想された。

作製した太陽電池セルの評価を行った結果、CuBr<sub>2</sub> を添加すると開放電圧が 0.888 V から 0.946 V まで向上し、他のアルカリ金属元素と同時添加した太陽電池セルにおいても、Standard と比べて高い開放電圧を示し、EQE からバンドギャップ増大が確認された。また、各アルカリ金属元素を導入すると 300–500 nm の短波長領域において EQE 増大が確認され、短絡電流密度が向上した。これらは、計算結果から得られたエネルギーギャップの増大および Fig. 6.16 に示すようにアルカリ金属元素のエネルギー準位形成によるキャリア輸送の向上と対応する結果と考えられる。

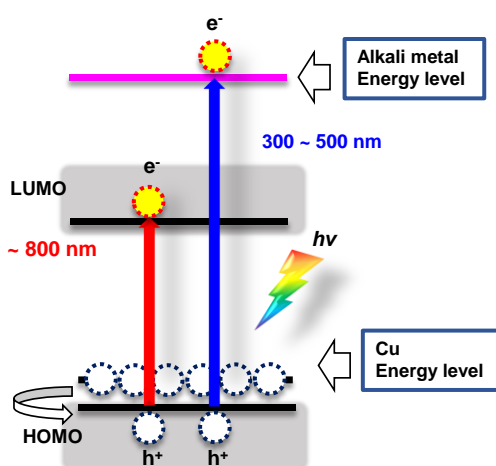


Fig. 6.16. Schematic illustration of the carrier transport mechanism.

IRの結果より、Cuを導入したことでギブズエネルギーが増大しており、これは実験的に求められた格子歪による結晶構造の不安定性、Cuのヤーン・テラー効果の発現に対応していると考えられる。しかし、各アルカリ金属元素を導入することで、ギブズエネルギーが低下し結晶構造が安定化する結果が得られた。実際に作製した太陽電池セルの耐久性を評価した結果、長期間変換効率を維持し、MAに代わるアルカリ金属元素の導入によりペロブスカイト構造の高い耐久性を示したと考えられる。

## 6.6. 結言

CuBrおよびCuBr<sub>2</sub>を添加したペロブスカイト前駆体溶液の攪拌時間を3時間と24時間で比較し評価した。CuBrを添加し24時間攪拌すると、CuBr<sub>2</sub>を添加した溶液と同様の茶褐色に変化し、格子定数の拡大とペロブスカイト粒子の微細化が確認されたことから、2価のCuにおけるヤーン・テラー効果が発現したことによる構造歪みが生じたと推測された。3時間から24時間まで長時間加熱攪拌するとCuが1価から2価へ酸化したと考えられる。また、CuBrを添加したペロブスカイト粒子の自由エネルギーを評価した結果、Cuが1価の状態では、ペロブスカイト結晶粒の内部の自由エネルギーが増大し不安定になることが示唆された。

CuBr<sub>2</sub>およびアルカリ金属ヨウ化物を混合添加することで、光電変換特性が向上することを世界で初めて明らかにした。第一原理計算の結果から、Cu導入によるエネルギーギャップの拡大とアルカリ金属元素の軌道がLUMOよりも高いエネルギー位置に形成されることが示された。実際に作製したデバイスで開放電圧の向上を確認し、短波長領域における光電変換特性の向上には、アルカリ金属元素が寄与する可能性が示唆された。また、Cuに加えてアルカリ金属元素を同時に導入すると、ギブズエネルギーが低下し結晶構造が安定化する結果を得た。変換効率の長期耐久性評価を行った結果、アルカリ金属ヨウ化物を添加したすべての太陽電池セルにおいて耐久性の向上を確認し、特にCuとRbを同時添加した新たな系において、ペロブスカイト太陽電池の高耐久化と効率向上を実現した。変換効率の減少率を求めると、0.034% day<sup>-1</sup>を示し42日後の変換効率は初期値の98%を維持し目標であった40日間90%維持を達成することができた。さらに添加量を制御することで、Pb微量低減およびペロブスカイト結晶の安定化が期待される。

## 参考文献

1. Y.-Y. Zhang, S. Chen, P. Xu, H. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Chin. Phys. Lett.* **35**, 036104 (2018).
2. A. Ciccioni and A. Latini, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3756 (2018).
3. E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Chem. Sci.* **6**, 613 (2015).
4. W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. Wei, *J. Mater. Chem. A* **3**, 8926 (2015).
5. N. Aristidou, C. Eames, I. S. Molina, X. Bu, J. Kosco, M. Saiful Islam, and S. A. Haque, *Nat. Commun.* **8**, 15218 (2017).
6. N. Aristidou, I. S.-Molina, T. Chotchuangchutchaval, Mi. Brown, L. Martinez, T. Rath, and S. A. Haque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 8208 (2015).
7. F. T. F. O'Mahony, Y. H. Lee, C. Jellett, S. Dmitrov, D. T. J. Bryant, J. R. Durrant, B. C. O'Regan, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, and S. A. Haque, *J. Mater. Chem. A* **3**, 7219 (2015).
8. M. Li, Z.-K. Wang, M.-P. Zhuo, Y. Hu, K.-H. Hu, Q.-Q. Ye, S. M. Jain, Y.-G. Yang, X.-Y. Gao, and L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **30**, 1800258 (2018).
9. J. Lee and S. Baik, *RSV Adv.* **8**, 1005 (2018).
10. T. Bu, M. Wen, H. Zou, J. Wu, P. Zhou, W. Li, Z. Ku, Y. Peng, Q. Li, F. Huang, Y.-B. Cheng, J. Zhong, *Sol. Ener.* **139**, 290 (2016).
11. C. M. Tsai, H. P. Wu, S. T. Chang, C. F. Huang, C. H. Wang, S. Narra, Y. W. Yang, C. L. Wang, C. H. Hung, and E. W. G. Diau, *ACS Energy Lett.* **1**, 1086 (2016).
12. C. C. Soumpos, C. D. Mallikas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **52**, 9019 (2013).
13. N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, and A. Sadhanala, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
14. Y. Shirahata and T. Oku, *Phys. Status Solidi A* **214**, 1700268 (2014).
15. H. Tanaka, Y. Ohishi, and T. Oku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RE10 (2018).
16. T. Oku, Y. Ohishi, and N. Ueoka, *RSC Adv.* **8**, 10389 (2018).
17. T. Oku, Y. Ohishi, and H. Tanaka, *AIP Conf. Proc.* **1929**, 020010 (2018).
18. Y. Shirahata and T. Oku, *Phys. Status Solidi* **214**, 1700268 (2017).
19. 牧野 和孝, エレクトロセラミクス素材物性学, 日刊工業新聞社 (1992).
20. 村石 治人, 新版 基礎固体化学, 三共出版 (2016).

## 第7章 NaCl 添加による構造安定性評価

### 7.1. 緒言

MAPbI<sub>3</sub> の MA<sup>+</sup>位置に、分子サイズが大きい CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (FA<sup>+</sup>, 2.53 Å)の他に、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (EA<sup>+</sup>, 2.74 Å)や C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (GA<sup>+</sup>, 2.78 Å)を部分置換したペロブスカイト太陽電池が報告されている。FA はペロブスカイト太陽電池研究の早期段階から用いられ始め、バンドギャップ縮小や MA よりも安定な分子構造を有する一方で、第1章で示したように  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> を形成するため、太陽電池としての機能を阻害することも報告されている[1-4]。また GA を添加すると、2D ペロブスカイト結晶 FAGAPbI<sub>4</sub> 形成やキャリアトラップ密度や粒界の減少が確認され、効率が向上することが報告されている[5-11]。このキャリアトラップの主たる要因は、粒界によるものと考えられている[12]。また EA 添加においても、ペロブスカイト粒子サイズの増大に効果があることが報告されており、MA より大きい有機カチオンが注目されている[13,14]。しかし、これらの大部分の高効率発電デバイスでは、ペロブスカイト結晶の B サイト金属に現在も Pb が使用されている。さらに、GA 添加でさえも室温下で 14 日経過後、変換効率は初期値の 9 割を下回るなど[6]、ペロブスカイト太陽電池における Pb 使用の低減と安定化は重大な課題のままである。一方、アルカリ金属元素添加として Cs や Rb を用いた研究報告が多い。Cs をドーピングすると、FA とは逆にバンドギャップが拡大し、FA または MAFA の混合カチオンペロブスカイト構造に Cs をドーピングすることで  $\delta$ -FAPbI<sub>3</sub> 形成を抑制したことが報告されている[15-17]。また、Rb においても Cs と同様の研究結果が報告され、ヒステリシス低下やキャリア移動度の向上など、粒成長の促進に加え光起電力特性への寄与も大きいことが示されている[18-20]。しかし、CsI や RbI は MAI に比べてコストが高く、低コスト・低毒性材料が求められる。

本章では、CuBr<sub>2</sub> に加えてアルカリ金属塩化物の中で最も安価な材料である NaCl を混合添加することで、上記課題の解決を試みることを目的とした。Na を用いた先行研究はほとんどなく、NaCl は低コスト・低毒性材料として最適であると考えられ、特に Na と Cu の同時添加による新規ペロブスカイト結晶を使用した太陽電池は世界で初めてである。Na または Cu の添加効果を明確にするため、個々の添加量を制御した太陽電池セルを作製し、長期安定評価を行い、Na が与える効果を検証した。



## 7.2. 試薬の調整方法

CuBr<sub>2</sub> および NaCl を用いて調整したペロブスカイト前駆体溶液の組成を Table 7. 1 に示す。第 6 章と同様に、CuBr<sub>2</sub> を添加する際は PbCl<sub>2</sub> の添加量を減らし、NaCl を添加する際は MAI の添加量を減らした。また、本章では Cl による構造安定化を評価するため NaI も同様に用いて溶液の調整を行った。溶媒には DMF を用い、60°C、3 時間の加熱撹拌を行った。

Table 7. 1. Preparation composition of the perovskite compounds. The unit is mol L<sup>-1</sup> (M).

Cells	MAI (M)	PbCl <sub>2</sub> (M)	PbI <sub>2</sub> (M)	CuBr <sub>2</sub> (M)	NaCl (M)	NaI (M)
Standard	2.4	0.8	0.08			
1% CuBr <sub>2</sub>	2.4	0.792	0.08	0.008		
1% CuBr <sub>2</sub> + 1 % NaCl	2.376	0.792	0.08	0.008	0.008	
2% CuBr <sub>2</sub>	2.4	0.784	0.08	0.016		
2% NaCl	2.352	0.8	0.08		0.016	
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaI	2.352	0.784	0.08	0.016		0.016
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	2.352	0.784	0.08	0.016	0.016	
5% CuBr <sub>2</sub>	2.4	0.76	0.08	0.04		
5% NaCl	2.28	0.8	0.08		0.04	
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	2.28	0.76	0.08	0.04	0.04	
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	2.28	0.744	0.08	0.056	0.04	
10% CuBr <sub>2</sub>	2.4	0.72	0.08	0.08		
10% NaCl	2.16	0.8	0.08		0.08	
10% CuBr <sub>2</sub> + 10% NaCl	2.16	0.72	0.08	0.08	0.08	

### 7.3. 電流-電圧特性

各太陽電池セルの短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、変換効率を縦軸とし横軸を添加量としたグラフを Fig. 7. 1 に示し、Table 7. 2 に値を示す。CuBr<sub>2</sub> を 1–2% 添加すると、開放電圧および曲線因子が改善され変換効率が向上した。CuBr<sub>2</sub> の添加量を増やすと短絡電流密度が低下し、変換効率が低下した。しかし、10% 添加すると開放電圧が 0.934 V まで回復したが、CuBr<sub>2</sub> の添加は 1–2% が最適値であることが確認された。

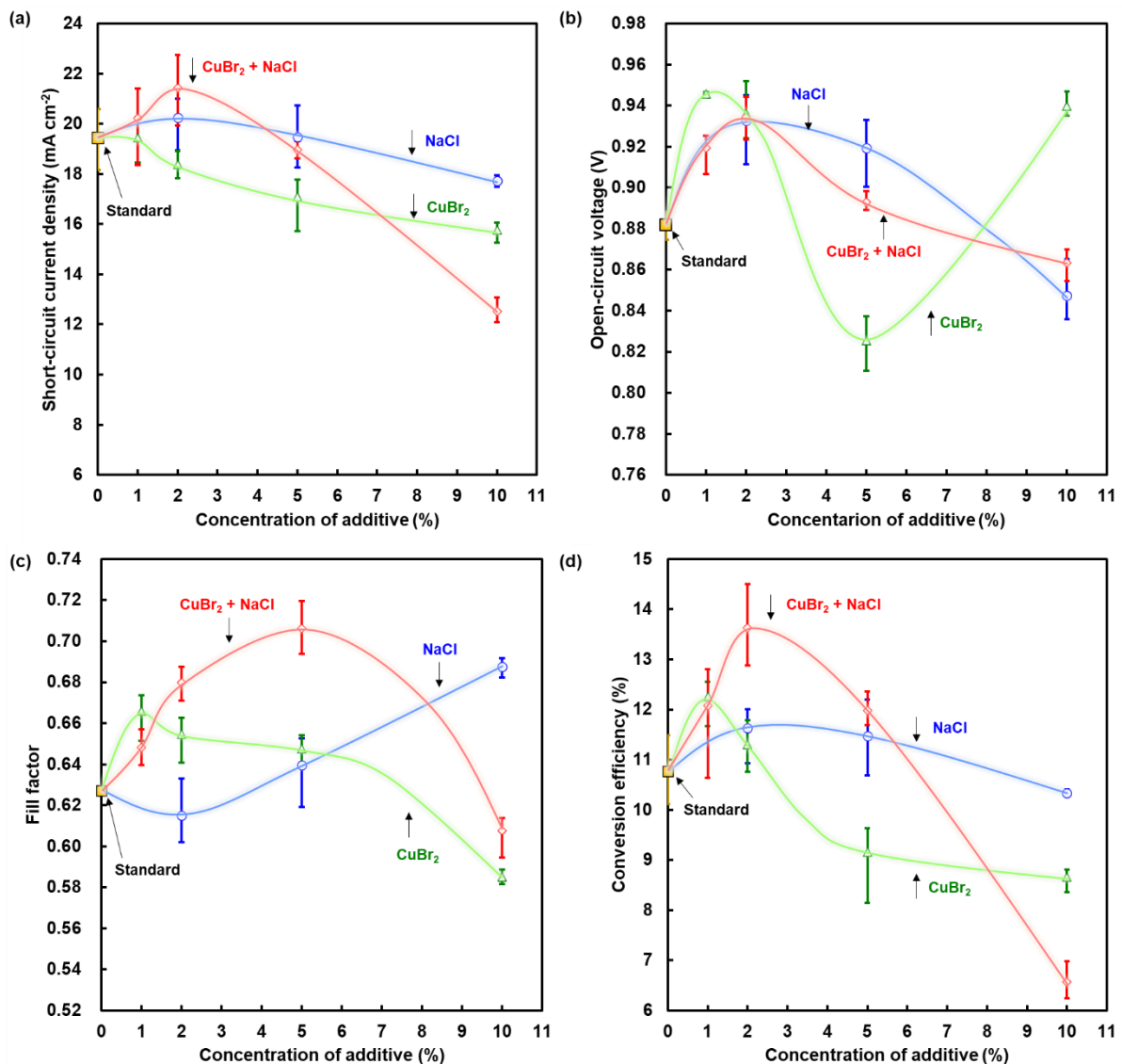


Fig. 7. 1. Maximum photovoltaic parameters plots for (a) short-circuit current density, (b) open-circuit voltage, (c) fill factor, and (d) conversion efficiency as a function of additive concentration for the present perovskite solar cells.

NaCl のみを 10%まで添加すると曲線因子が向上したが、開放電圧および短絡電流密度は低下することがわかった。その結果、NaCl の添加量は 2–5%が最適値であることが確認され、2%添加のときは 12.0%、5%添加のときは 12.2%の変換効率を示した。CuBr<sub>2</sub> と NaCl を混合添加すると、1–2%で短絡電流密度が大きく向上し 22.7 mA cm<sup>-2</sup>を示した。これは NaCl を 2%添加した際の短絡電流密度 20.9 mA cm<sup>-2</sup> よりも高い値であり、CuBr<sub>2</sub> と NaCl を混合添加すると光電変換効率が 11.5%から 14.5%まで向上することが明らかとなった。また、CuBr<sub>2</sub> と NaI を混合添加した系では、短絡電流密度が 21.0 mA cm<sup>-2</sup>、変換効率が 13.5%であったことから、NaCl 添加中の Cl が光電変換特性に寄与していることが示唆された。しかしながら、CuBr<sub>2</sub> と NaCl の混合添加量を 10%まで増やすと変換効率が 7.0%まで低下し、CuBr<sub>2</sub> のみを添加したときと比べて低い値を示した。その結果、CuBr<sub>2</sub> と NaCl の混合添加において 2%の添加量が最適値であることが確認された。

Table 7. 2. Measured photovoltaic parameters of the perovskite photovoltaic cells.  $\eta_{ave}$ : average of conversion efficiency,  $R_S$ : series resistance, and  $R_{Sh}$ ; shunt resistance.

Cells	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)	$R_S$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{Sh}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )
Standard	20.6	0.888	0.628	11.5	10.8	5.02	2330
1% CuBr <sub>2</sub>	19.7	0.946	0.674	12.6	12.3	5.87	2205
1% CuBr <sub>2</sub> + 1 % NaCl	21.4	0.925	0.646	12.8	12.1	5.47	1348
2% CuBr <sub>2</sub>	18.9	0.952	0.655	11.8	11.3	6.34	1815
2% NaCl	20.9	0.942	0.610	12.0	11.6	6.93	657
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaI	21.0	0.901	0.713	13.5	12.8	4.14	705
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	22.7	0.944	0.676	14.5	13.6	5.93	2567
5% CuBr <sub>2</sub>	17.8	0.828	0.674	9.6	9.2	4.55	304
5% NaCl	20.5	0.920	0.647	12.2	11.5	6.27	1161
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	19.2	0.893	0.720	12.4	12.0	4.26	726
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	18.6	0.924	0.719	12.4	11.5	4.28	721
10% CuBr <sub>2</sub>	15.8	0.943	0.589	8.8	8.7	8.71	301
10% NaCl	18.0	0.841	0.689	10.4	10.2	4.58	689
10% CuBr <sub>2</sub> + 10% NaCl	13.1	0.870	0.614	7.0	6.6	6.82	354

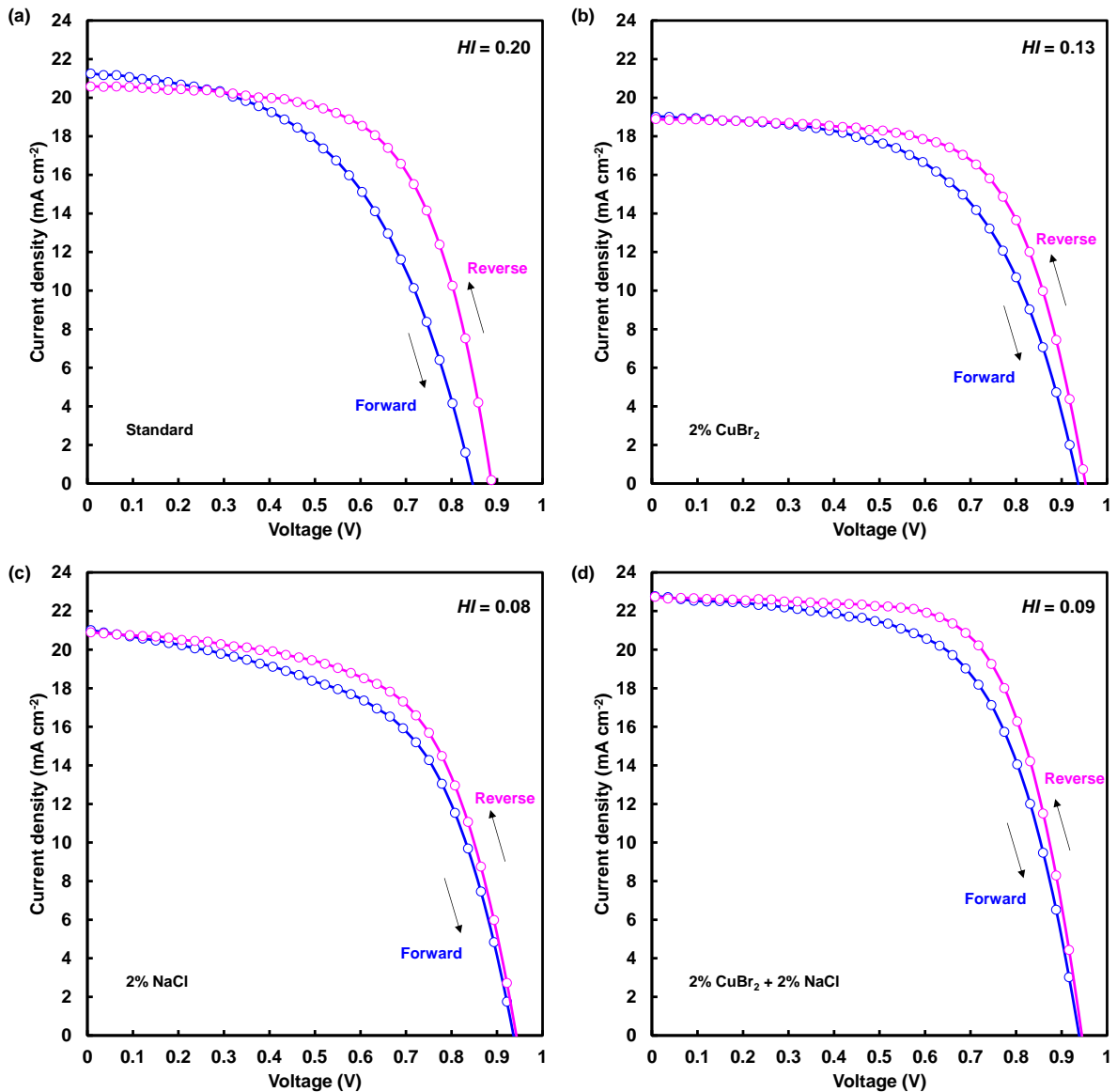


Fig. 7. 2.  $J$ - $V$  hysteresis of (a) Standard, (b) 2%  $\text{CuBr}_2$ -, (c) 2%  $\text{NaCl}$ - and (d) (2%  $\text{CuBr}_2$  + 2%  $\text{NaCl}$ )-added devices. Hysteresis index ( $\text{HI}$ ) =  $\text{PCE}_{(\text{reverse})} - \text{PCE}_{(\text{forward})} / \text{PCE}_{(\text{reverse})}$

Fig. 7. 2 に各太陽電池セルの電流-電圧特性曲線を示す。ヒステリシス指数(HI)を光電変換効率から求めた。ヒステリシス低減は、変換効率のばらつきを小さくする上でも重要であり、Standard、2%  $\text{CuBr}_2$ 、2% $\text{NaCl}$ 、2%  $\text{CuBr}_2$ +2%  $\text{NaCl}$  のデバイスにおいてはそれぞれ、0.20、0.13、0.08、0.09 となった。Standard において Forward と Reverse の  $J$ - $V$  曲線が大きくずれヒステリシスが確認されたが、 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  の両方を添加することでヒステリシスが低減できることが確認された。

#### 7. 4. 外部量子効率測定

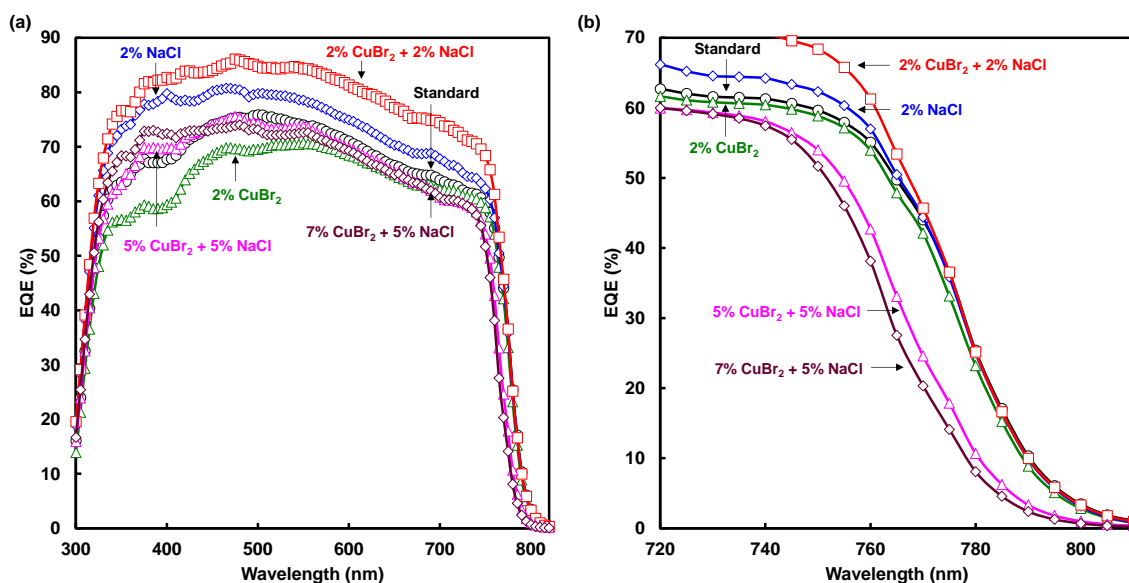


Fig. 7. 3. (a) EQE spectra and (b) enlarged EQE spectra of the present perovskite photovoltaic cells added with CuBr<sub>2</sub> and NaCl.

Table 7. 3. Band gap energies of the present perovskite photovoltaic cells by EQE.

Cells	Band gap (eV)
Standard	1.559
2% CuBr <sub>2</sub>	1.563
2% NaCl	1.558
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	1.559
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	1.574
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	1.581

Fig. 7. 3 に外部量子効率の測定結果を示し、Enlitech QE-R3011 のフィッティング法により求めたバンドギャップを Table 7. 3 に示す。CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2% 混合添加すると、300 – 800 nm の範囲で EQE が増大し光電変換特性の向上が明らかとなり、CuBr<sub>2</sub>/NaCl 混合添加することの有効性が示された。また、添加量を増やすとバンドギャップが拡大し、Br や Cl が I 位置に置換されていることが示唆された。また、第 6 章でも確認された 300 – 500 nm の EQE 増大を確認することができる。

## 7.5. X線回折測定

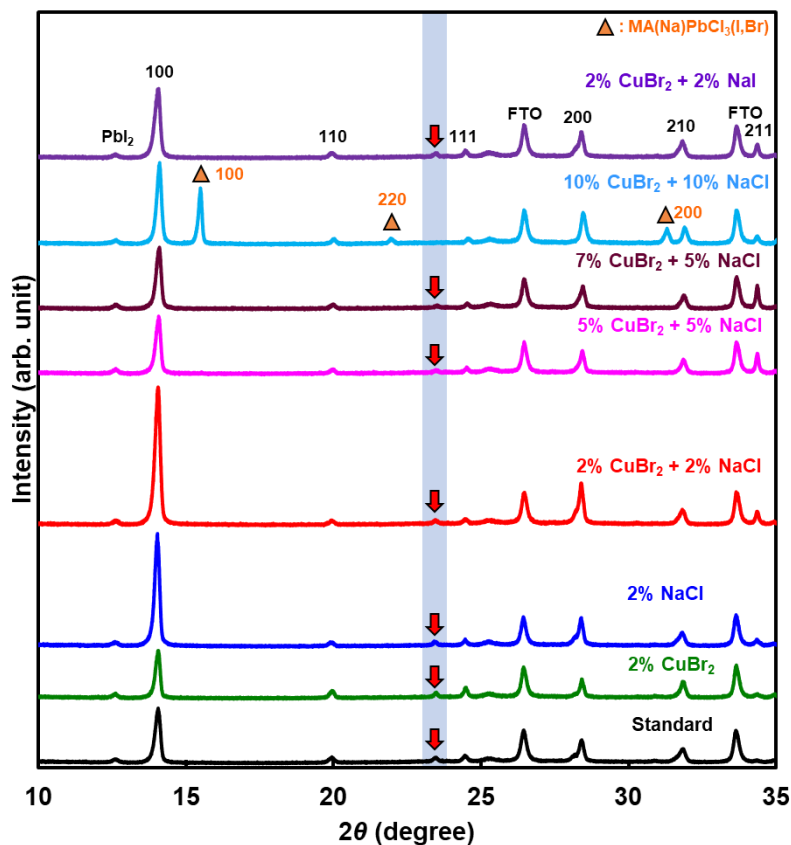


Fig. 7. 4. XRD patterns of the present perovskite photovoltaic cells added with  $\text{CuBr}_2$  and Na halides.

各太陽電池セルの X 線回折測定結果を Fig. 7. 4 に示す。 $\text{CuBr}_2$  を 2% 添加すると、ペロブスカイト結晶の回折強度が減少し、粒成長が阻害された可能性を示唆した。一方、 $\text{NaCl}$  を 2% 添加すると回折強度が増大し粒成長が促進されたことが示唆された。 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  を 2% 混合添加すると、さらに回折強度が増大する結果を示し、 $\text{NaI}$  と比べても、高い(100)配向を示した。また、グラフ上の赤矢印で示す  $23.4^\circ$  付近の回折ピークは正方晶の 211 ピークであるが、回折パターンはほとんど立方晶に類似しているため、立方晶がわずかに歪んだ擬立方晶が形成されていると考えられる。さらに、 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  を 10% 混合添加した場合、正方晶の回折ピークは完全に消滅し、 $\text{MAPbCl}_3$  の回折ピークが  $15^\circ$  付近に確認された。

NaCl と CuBr<sub>2</sub> をそれぞれ 10%混合添加した太陽電池セルの X 線回折測定の結果を Fig 7.5(a)に示す。一部を拡大した Fig. 7.5(b)中の Standard および 10% NaCl の XRD パターン中の黄色と赤矢印に示されるピークは、それぞれ正方晶の 211 と 004 ピークに由来する。ところが、10% CuBr<sub>2</sub> および 10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl において、これらの回折ピークが消滅していることから、擬立方晶（正方晶）から立方晶へ構造転移し、特に CuBr<sub>2</sub> の添加量が構造転移に大きく影響することが示唆された。また、NaCl を 10% 添加すると MAPbCl<sub>3</sub> が形成されたが、10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl では MAPbCl<sub>3</sub> の回折強度が減少し、CuBr<sub>2</sub> 添加により MAPbCl<sub>3</sub> 生成が抑制されることが示唆された。

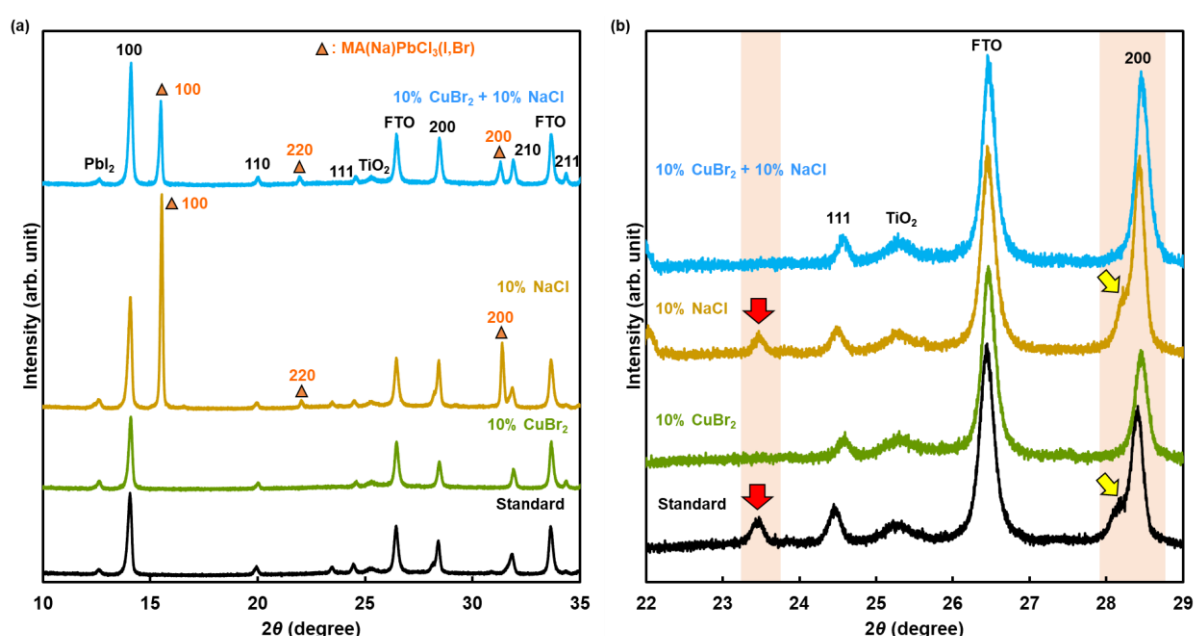


Fig. 7. 5. (a) XRD patterns of the perovskite cells. (b) Enlarged XRD patterns around the peaks of tetragonal perovskite structure.

5% CuBr<sub>2</sub>、5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl において、10 週間後の X 線回折測定結果を Fig. 7.6 に示す。NaCl を 5%添加することでペロブスカイト結晶の回折ピーク強度の減少が抑えられたことから、ペロブスカイト結晶の分解が抑制されたことが確認された。また、23.4°における回折ピークを拡大すると、5% CuBr<sub>2</sub> では 10 週間後も正方晶のピークが現れたが、5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl では、10 週間後に正方晶のピークが消滅し、特に 7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl においては完全に消滅した。NaCl を添加することで 10 週間経過後、ペロブスカイト結晶の対称性が高くなり擬立方晶から完全な立方晶へ構造転移したことが明らかになった。

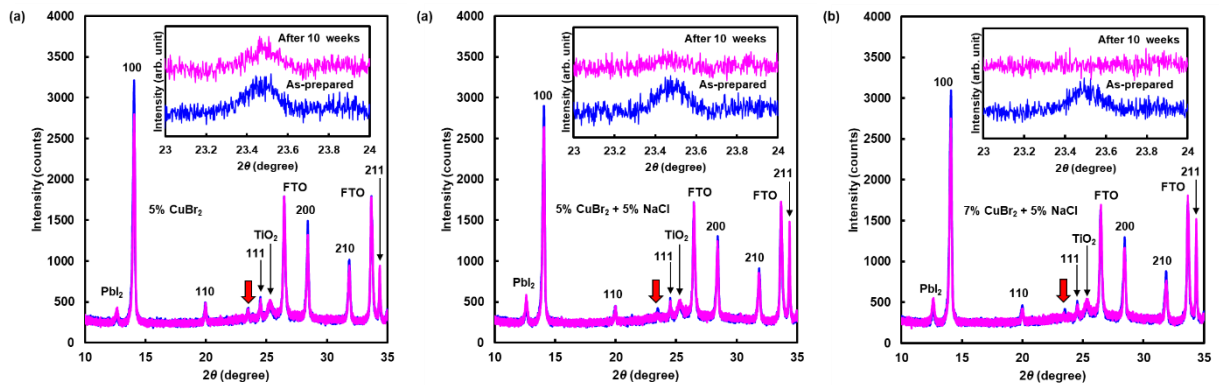


Fig. 7. 6. XRD patterns of (a) 5% CuBr<sub>2</sub>-, (b) (5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, and (c) (7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-added cells measured after 10 weeks.

格子定数および結晶子サイズを縦軸、横軸を添加物の濃度でプロットしたグラフを Fig. 7. 7 に示し、それぞれの値を Table 7. 4 に示す。

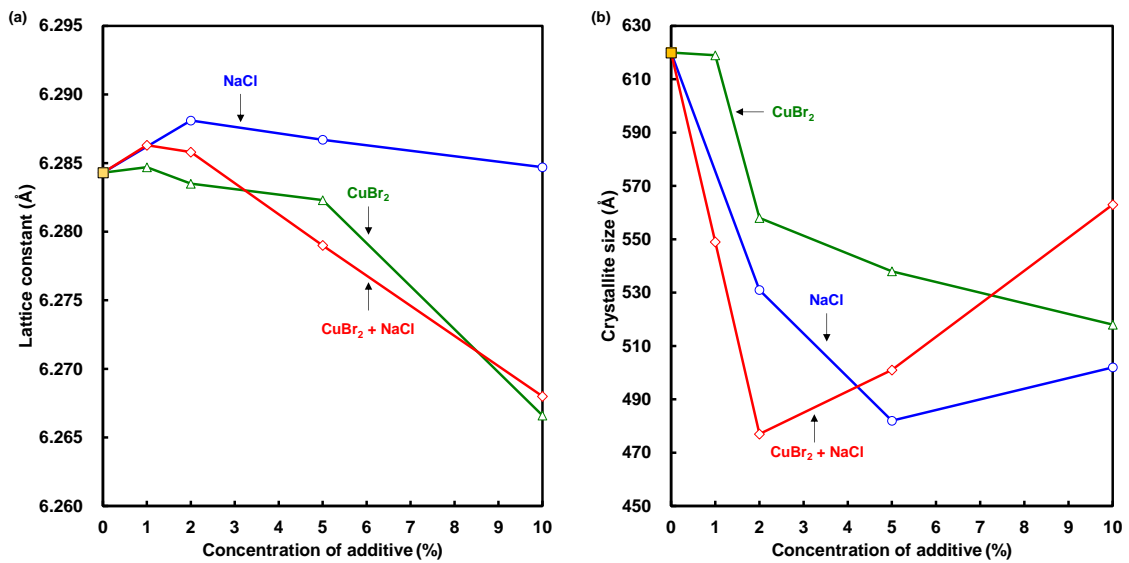


Fig. 7. 7. (a) Lattice constant of perovskite compounds and (b) crystallite sizes of the perovskite crystals estimated from the XRD peaks.



Table 7. 4. Measured lattice constants of perovskite compounds for the photovoltaic cells.

Cells	Lattice constant (Å)	100 peak Crystallite size (Å)
Standard	6.284	620
1% CuBr <sub>2</sub>	6.285	619
1% CuBr <sub>2</sub> + 1 % NaCl	6.286	549
2% CuBr <sub>2</sub>	6.284	558
2% NaCl	6.288	531
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaI	6.286	477
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	6.288	430
5% CuBr <sub>2</sub>	6.282	538
5% NaCl	6.287	482
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	6.279	501
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	6.277	490
10% CuBr <sub>2</sub>	6.267	518
10% NaCl	6.285	502
10% CuBr <sub>2</sub> + 10% NaCl	6.268	563
After 10 weeks		
5% CuBr <sub>2</sub>	6.281	530
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	6.278	540
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	6.273	514

CuBr<sub>2</sub> を 1% 添加すると格子が若干拡大しており、前章で示したヤーン・テラー効果によるものと考えられる。2% 以上添加すると格子定数は減少することが明らかとなった。同様に、NaCl を 2% 添加すると格子定数が増大し、2% 以上添加すると格子定数は減少することが示された。結晶子サイズは添加量を増やすと減少することが示されたが、NaCl を 10% 添加すると結晶子サイズが増大した。また、5% CuBr<sub>2</sub>、5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl の各太陽電池セルにおいて、10 週間後格子定数が減少し、結晶子サイズが増大することが確認された。

## 7.6. 光学顕微鏡観察

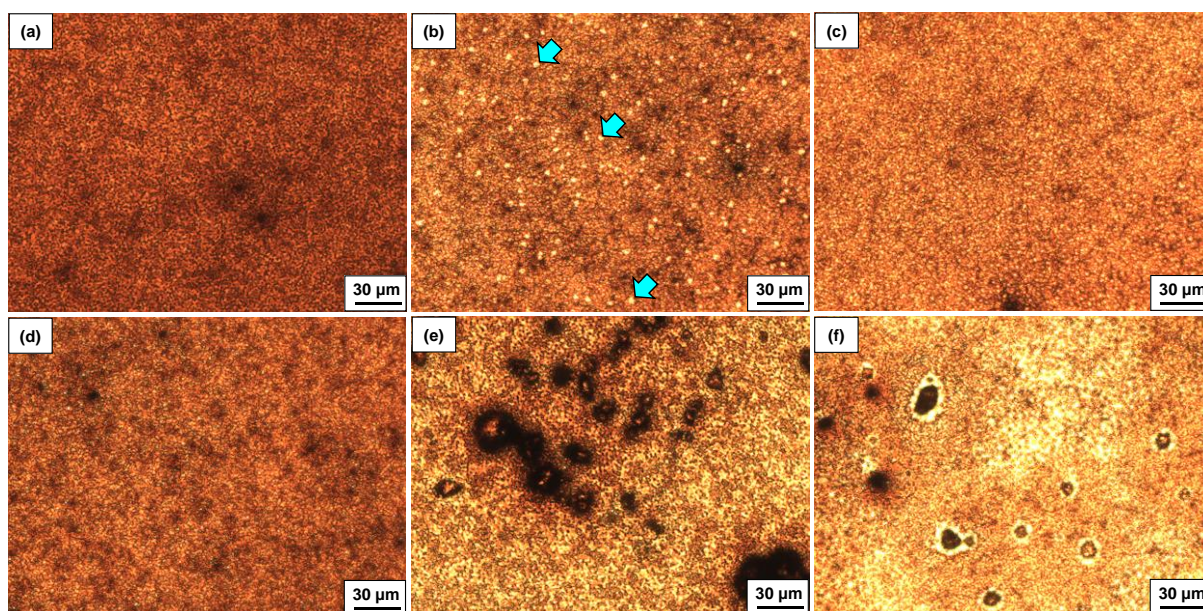


Fig. 7. 8. Optical microscopy images of f (a) (2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl)-, (b) (5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, (c) (7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, (d) (2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaI), (e) 10% NaCl-, and (f) (10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl)-added cells.

ペロブスカイト層の光学顕微鏡写真を Fig. 7. 8 に示す。CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2% ずつ添加すると、ペロブスカイト結晶粒子が全面を被覆し、均一な粒子径でペロブスカイト層が形成された。それぞれの添加量を 5% まで増やすと、青矢印に示すピンホールがペロブスカイト結晶膜の表面に形成された。これは、観察時に FTO 透明電極基板側から光照射しているため粒子間に隙間が生じた場合、このようなピンホールを確認することができる。しかし、CuBr<sub>2</sub> の添加量を 5% から 7% に微量増加することで、ピンホールが減少することが明らかとなった。Fig. 7. 8. (e) に示すように、NaCl を 10% 添加するとペロブスカイト層の表面上に不純物の形成を確認した。NaCl と CuBr<sub>2</sub> を 10% ずつ添加した場合でも Fig. 7. 8. (f) に示す不純物が形成されたが、粒子形態も小さくペロブスカイト層の全面を観察すると減少していることを確認した。

## 7.7. 走査型電子顕微鏡観察

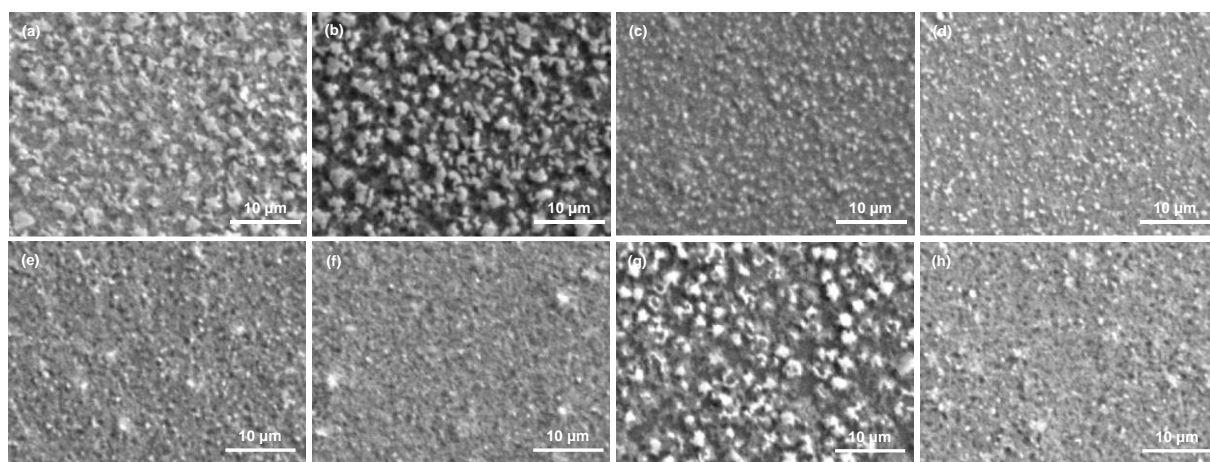


Fig. 7. 9. SEM images of (a) standard, (b) 2% CuBr<sub>2</sub>-, (c) 2% NaCl-, (d) (2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl)-, (e) (5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, (f) (7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, (g) (10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl)-, and (h) (2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaI)-added cells.

ペロブスカイト層の SEM 像を Fig. 7.9 に示す。Standard では、粒子サイズの不均一性が確認された。Fig. 7.9. (c)に示す 2% NaCl においてはペロブスカイト粒子が微細化し、Standard と比較すると表面凹凸が少なくなり、平滑性の高い膜が形成されたことを示している。Fig. 7.9. (d)に示す CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2%混合添加した場合でも同様に、さらにペロブスカイト粒子が微細化し、2% CuBr<sub>2</sub> と比較すると NaCl 添加による粒子径変化の影響が大きいことが明らかとなった。Fig. 7.9. (e)に示す 5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl では、光学顕微鏡写真からピンホールが確認されており、SEM 像ではペロブスカイト層の表面上に黒い斑点として確認することができる。7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl ではこれらの黒い斑点が減少していることが確認され、Fig. 7.9. (g)に示す 10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl では粒子サイズ拡大が確認された。Table 7.4 に示すように、10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl では 563 Å、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl では 490 Å と結晶子サイズが拡大しており、CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 10%混合添加したことで粒成長することがわかった。第 6 章より、Fig. 6. 12 (e)に示す CuBr<sub>2</sub> と RbI を 1%混合添加したペロブスカイト層と比較しても、CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2%混合添加したペロブスカイト粒子径の均一性が確認された。

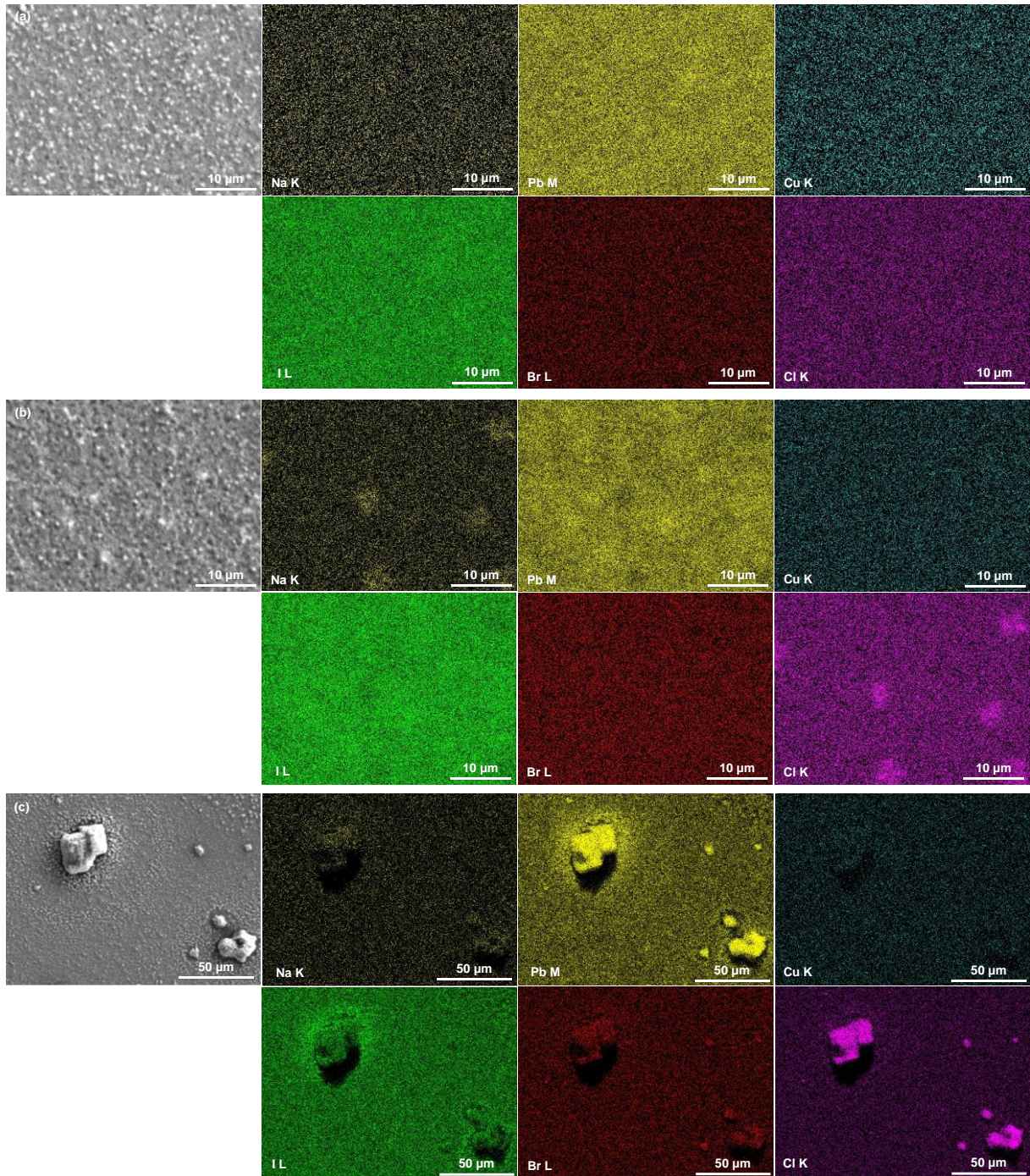


Fig. 7. 10. SEM images and corresponding elemental mappings of the Na K, Pb M, Cu K, I L, Br L, and Cl K lines of (a) (2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl)-, (b) (5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl)-, and (c) (10% CuBr<sub>2</sub> + 10% NaCl)-added cells.

Fig. 7. 10 に SEM 像と元素マッピング像を示す。CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2%混合添加した場合、各元素はペロブスカイト層内に一様の分散を確認し、5%混合添加すると Na や Cl が局所的に色濃く分布していることが確認された。10%混合添加では、ペロブスカ

イト層表面上に  $40\ \mu\text{m}$  サイズの粒子が形成されており、Pb 位置に Cl が局所分布していることが確認された。Fig. 7.5 の X 線回折測定から  $\text{MAPbCl}_3$  形成が確認されていることから、 $\text{MAPbCl}_3$  粒子がペロブスカイト層の表面上に析出したと考えられる。元素マッピングから Na や Br も同じ粒子表面上に分布していることから、ペロブスカイト結晶の MA 位置に Na、I 位置に Br が部分置換されていることが示唆された。また、それぞれの太陽電池セルにおけるハロゲン含有量を EDS から見積もった値を Table 7.5 に示す。 $\text{CuBr}_2$  と NaCl の混合添加量の増加によって、I 含有量の減少と Br および Cl 含有量の増大が示された。

Table 7. 5. I/Pb, Br/Pb, and Cl/Pb measured by EDS for the perovskite photovoltaic cells.

Cells	I/Pb	Br/Pb	Cl/Pb
2% $\text{CuBr}_2$ + 2% NaCl	2.85	0.01	0.14
5% $\text{CuBr}_2$ + 5% NaCl	2.56	0.09	0.35
10% $\text{CuBr}_2$ + 10% NaCl	2.08	0.18	0.74

NaCl のみ添加した場合の、I/Pb および Cl/Pb をプロットしたグラフを Fig. 7.11 に示す。NaCl 添加に伴い、I の含有量が減少し、Cl の含有量の増大が確認された。

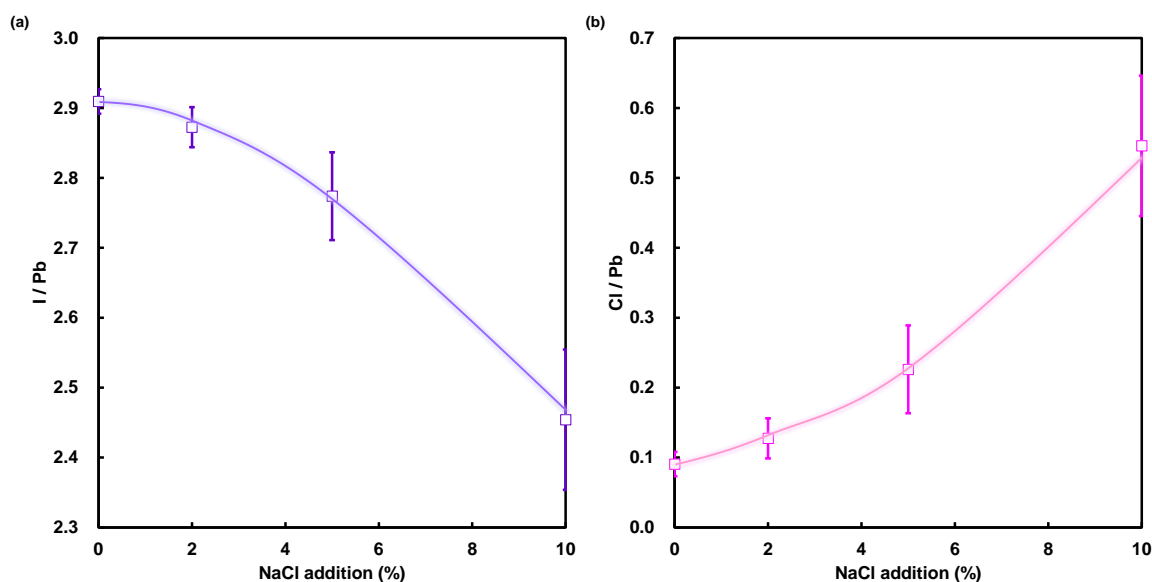


Fig. 7. 11. Changes in composition of of (a) I/Pb and (b) Cl/Pb for NaCl added perovskite photovoltaic devices estimated by EDS.

## 7.8. 太陽電池セルの耐久性評価

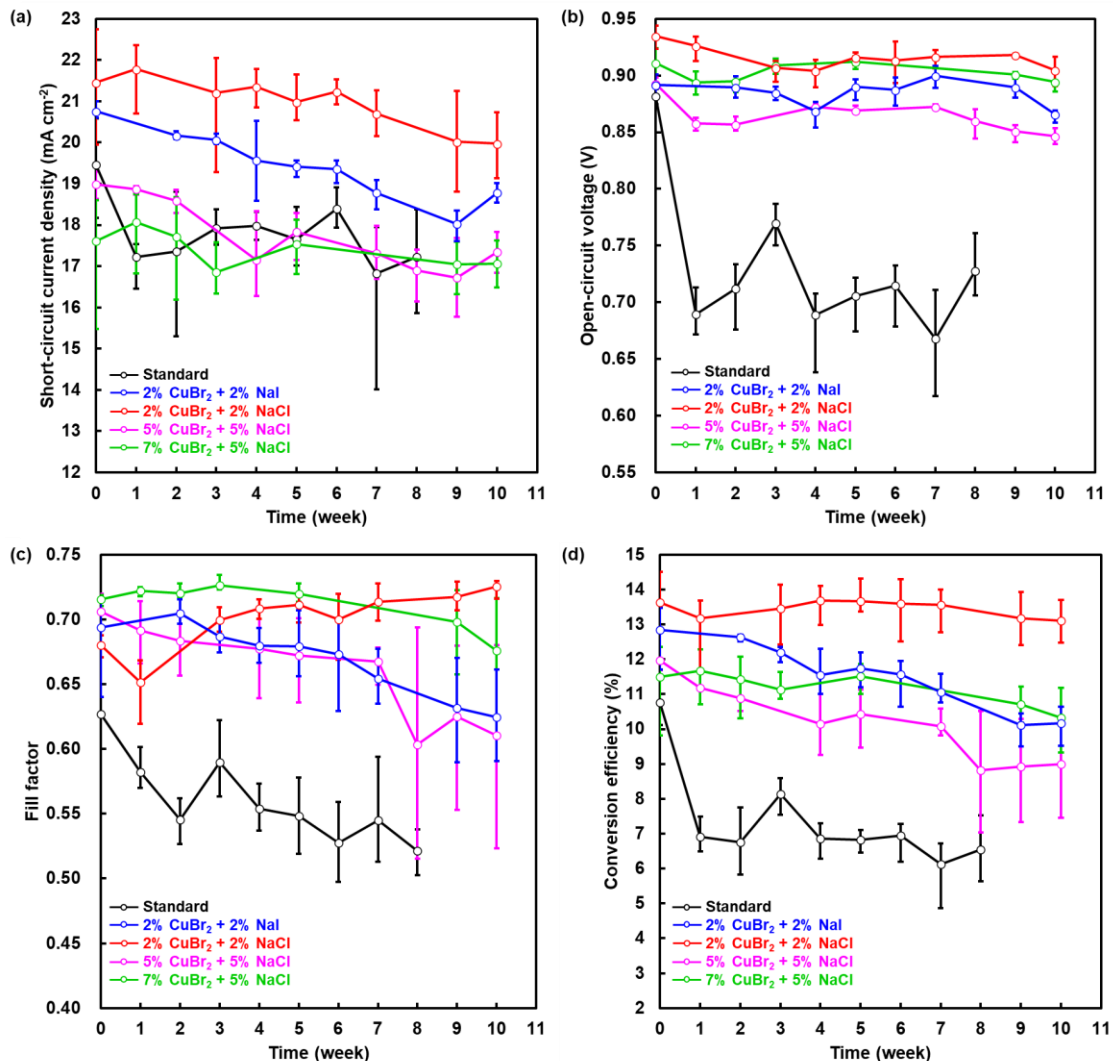


Fig. 7. 12. Changes in (a) short-circuit current density, (b) open-circuit voltage, (c) fill factor, and (d) conversion efficiency for the present perovskite photovoltaic cells.

各太陽電池セルの経時変化における電流-電圧特性の各パラメータをプロットしたグラフを Fig. 7. 12 に示す。最も高い光電変換効率を示した 2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl において、初期値の 14.5% から、10 週間後においても 13.7% を示し、94% を維持する結果が得られた。また、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl においては 5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl と比較すると優れた曲線因子を 10 週間維持し、初期変換効率 12.4% から、10 週間後でも 11.2% の低下にまで留め、90% 維持を実現した。前章の CuBr<sub>2</sub> + RbI と比較すると CuBr<sub>2</sub> 含有量が多い条件での高耐久化を示す結果が得られた。NaI と比較しても NaCl 添加の方が高効率を維持しており Cl ドープによる効果も明らかとなった。

## 7.9. キャリアトラップ密度

各太陽電池セルの暗電流測定結果を Fig. 7.13 に示し、得られたキャリアトラップ密度を Table 7.6 に示す。

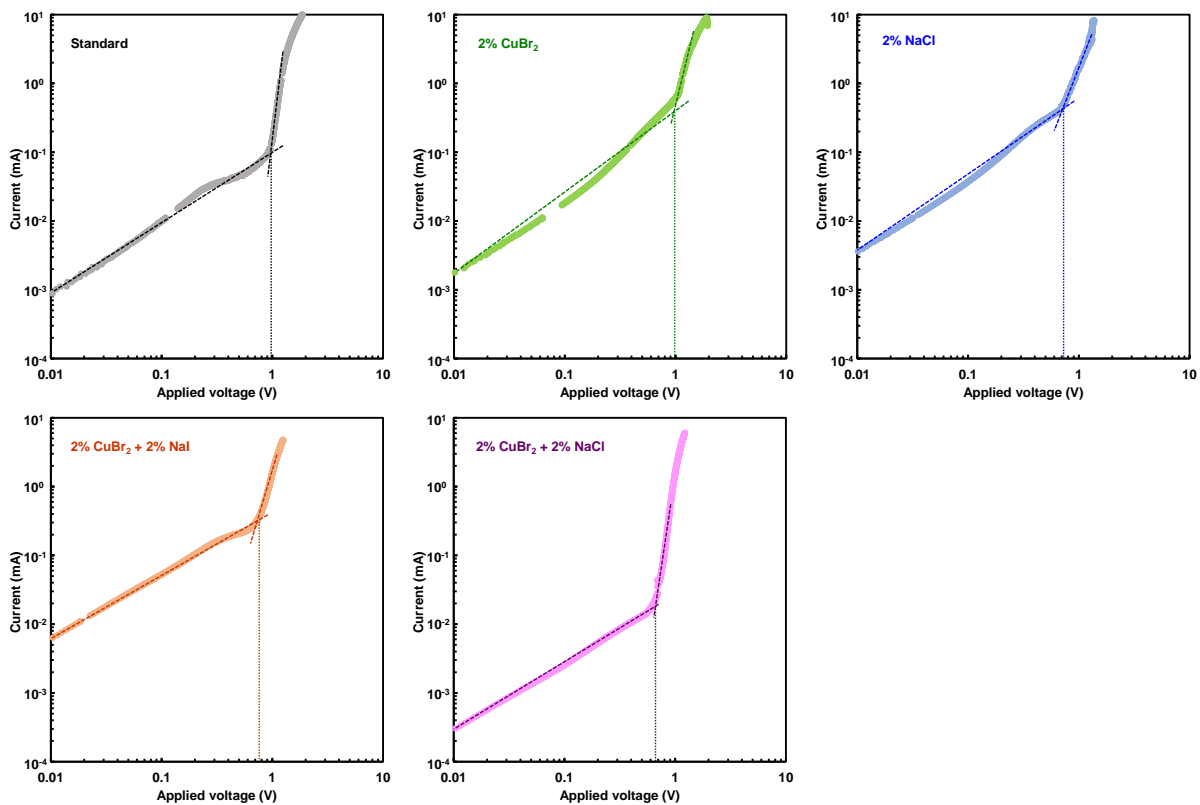


Fig. 7.13. Dark current-voltage characteristics of the present perovskite cells.

Table 7.6.  $V_{TFL}$  and  $D_{trap}$  values for the present perovskite photovoltaic devices.

Cells	$V_{TFL}$ (V)	$D_{trap}$ ( $\times 10^{16}$ cm $^{-3}$ )
Standard	0.914	1.90
2% CuBr $_2$	0.934	1.94
2% NaCl	0.713	1.48
2% CuBr $_2$ + 2% NaI	0.728	1.51
2% CuBr $_2$ + 2% NaCl	0.619	1.29

$$D_{trap} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon V_{TFL}}{qL^2} \quad (21)$$

キャリアトラップ密度は上記式から求めることができ、 $\varepsilon_0$ :  $8.854 \times 10^{-14}$  [F cm<sup>-1</sup>]、 $\varepsilon$ : 誘電率 46.9、 $V_{TFL}$ : トラップ電圧 [V]、 $q$ : 電荷  $1.6 \times 10^{-19}$  [C]、 $L$ : 膜厚 500 [nm]を用いた。無機半導体に比べてキャリア移動度が低い場合、 $V_{TFL}$  (trap-filled limit: TFL) より低い電圧では  $J_d \propto V^n$  において、 $n = 1$  となり、オームの法則に従う。 $V_{TFL}$  より高電界ではオームの法則からずれ、 $n > 3$  が成り立ち、ペロブスカイト結晶中に電荷が蓄積した状態となる。それぞれの  $V_{TFL}$  を用いて算出すると、CuBr<sub>2</sub> 添加では、わずかにキャリアトラップ密度が増大した。これにより、CuBr<sub>2</sub> の添加量を増大させると、 $J_{SC}$  が低下したことから、キャリアトラップが要因であることがわかった。CuBr<sub>2</sub> と NaCl 混合添加では、 $1.90 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> から  $1.29 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> へのキャリアトラップ密度減少を確認し、この混合添加の有効性が示された。また、NaI 添加と比較しても、NaCl 添加によりキャリアトラップ密度が減少しており、I が脱離しやすいのに対し、Cl がキャリアトラップの抑制に効果を示すことが明らかとなった。

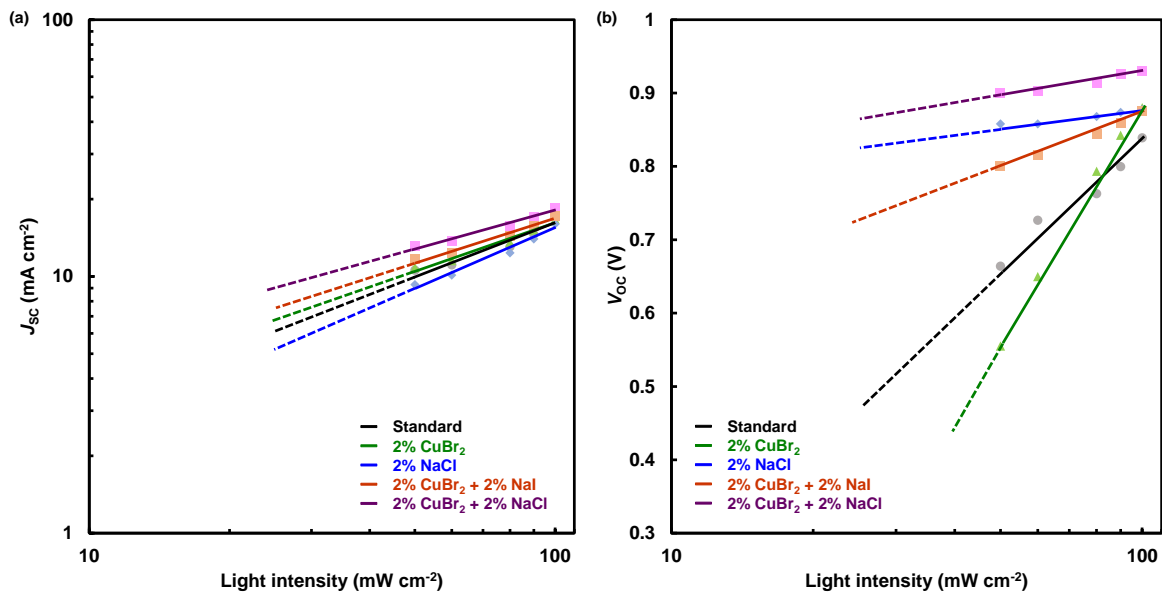


Fig. 7. 14. Light intensity-dependent  $J_{SC}$  and (b) light intensity-dependent  $V_{OC}$  characteristics of the present perovskite devices after 10 weeks.



Table 7. 7.  $\alpha$  and  $m$  values for the present perovskite devices after 10 weeks.

Cells	$\alpha$	$m$
Standard	0.68	8.93
2% CuBr <sub>2</sub>	0.62	18.46
2% NaCl	0.77	1.17
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaI	0.55	4.09
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	0.49	1.72

Fig. 7. 14 に作製から 10 週間後のデバイスにおいて、光照射強度を横軸、 $J_{SC}$  と  $V_{OC}$  をそれぞれ縦軸にプロットしたグラフを示す。ここで、短絡電流密度( $J_{SC}$ )および開放電圧( $V_{OC}$ )について、光照射強度( $I$ )と以下の関係式が成り立つ。

$$J_{SC} \propto I^{\alpha} (\alpha \leq 1) \quad (22)$$

$$V_{OC} \propto m \frac{k_B T}{q} \ln(I) \quad (23)$$

$\alpha$  と  $m$  の値を Table 7. 7 に示す。上記の式は、有機バルクヘテロ接合太陽電池の単分子再結合と二分子再結合損失の定量で用いられており、 $\alpha \approx 1$  では、二分子再結合損失が最小となり、 $m$  が大きくなるほど、単分子再結合損失が起こりやすく、 $V_{OC}$  が低下する。単分子再結合は、電子またはホールが層界面や層内部で捕獲されることを示し、二分子再結合は電子とホールが再結合することを示す[21-25]。 $\alpha$  値を比較すると、2% NaCl で 0.77 と最も高く、2% NaCl + 2% CuBr<sub>2</sub> で 0.49 と最も低い値を示した。このことは、2% NaCl で電子とホールの再結合が起こりにくく、反対に 2% NaCl + 2% CuBr<sub>2</sub> では起こりやすいことを示している。 $m$  値を比較すると、2% CuBr<sub>2</sub> で 18.46 と最も高く、格子欠陥や粒界でキャリアがトラップされ再結合しやすく、逆に 2% NaCl や 2% NaCl + 2% CuBr<sub>2</sub> では  $m$  値が小さく、キャリアトラップの抑制が示された。

ここで、ペロブスカイト太陽電池は第 2 章の Fig. 2. 10 の等価回路で示すことができ、充電されたコンデンサの静電エネルギー  $U$  (J) は次式で求めることができる。

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (24)$$

また、コンデンサの電気容量  $C$  (F)は断面積  $s$  ( $\text{m}^2$ )と膜厚  $l$  (m)を用いて次式で示される。

$$C = \epsilon \frac{s}{l} \quad (25)$$

誘電率は全て等しいと仮定し、各デバイスの  $V_{\text{TFL}}$  を用いると静電エネルギーは 2% NaCl + 2% CuBr<sub>2</sub> で最も小さい値を示すことがわかる。つまり、ペロブスカイト層にキャリアが蓄積せず、TiO<sub>2</sub> 層や Spiro-OMeTAD 層へ移動しやすいと予想される。

## 7.10. 考察

### 7.10.1. CuBr<sub>2</sub>/NaCl の添加による結晶成長

本章では、CuBr<sub>2</sub> と NaCl の添加量を変えながら光起電力特性および微細組織構造を調べた。Fig. 7.8 の光学顕微鏡写真や Fig. 7.9 の SEM 像から、CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 2% 混合添加した太陽電池セルの表面では、ペロブスカイト層粒子が微細化しており均一な膜が形成された。これは、ペロブスカイト層上に成膜する Spiro-OMeTAD 層との接触界面において、接合性の向上に効果的と考えられる。この効果は、リーク電流抑制にも重要な役割を果たし、短絡電流密度の向上に寄与すると考えられる。一方、5%混合添加した太陽電池セルにおいては、ペロブスカイト層上にピンホールが形成された。これは、ペロブスカイト前駆体溶液中の Cl 濃度が NaCl 添加で増加し、ペロブスカイト膜の熱処理中に、MACl が気化した影響によるものと考えられる[26]。ピンホール形成でペロブスカイト層の下地である酸化チタンと Spiro-OMeTAD 層が接触しリーク電流が発生したことが、短絡電流密度低下の一因だと考えられる。また、Fig. 7.10 の SEM 像および元素マッピング像より、5%混合添加でペロブスカイト層の表面上で Na や Cl の局所的な分布を示し、10%混合添加ではペロブスカイト層の表面上に MAPbCl<sub>3</sub> 粒子の析出を確認した。先行研究より、MAPbCl<sub>3</sub> の格子定数は 5.71 Å と示されており[27]、本章では 5.67 Å と小さいことを確認し、Na の MA 位置への部分置換によって MA(Na)PbCl<sub>3</sub>(I,Br)が形成し格子定数が縮小したと考えられる。5%混合添加ではピンホールが確認されたが、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl では CuBr<sub>2</sub> 添加でピンホール発生が抑制されることが明らかとなった。これらの結果から、粒子形成機構の考察結果を Fig. 7.15 に示す。

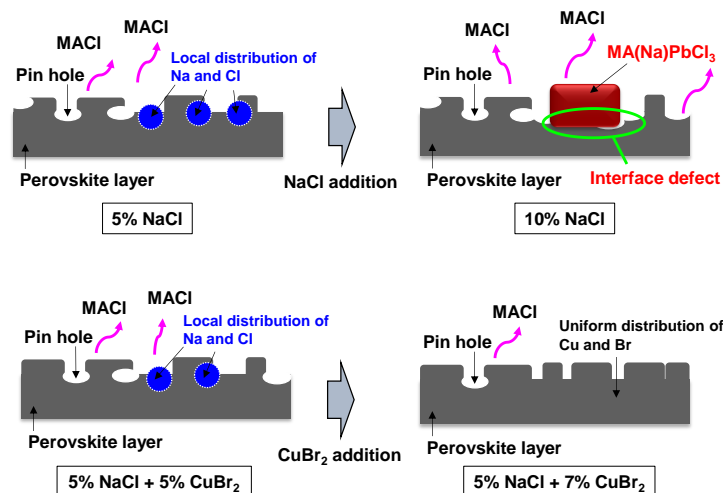


Fig. 7. 15. Schematic illustrations of the perovskite layer formation mechanisms.

NaCl の添加量を増やすことで、MA(Na)PbCl<sub>3</sub> がペロブスカイト層の表面上に析出し、界面欠陥が形成されることが光電変換特性低下の一因と考えられる。トレランスファクターの値からは、MAPbCl<sub>3</sub> は 0.938 を示し、MAPbI<sub>3</sub> の 0.912 より 1 に近く立方晶として安定な結晶構造であると予想でき、NaCl 添加で溶液中の Cl 濃度が増加したことで、MAPbCl<sub>3</sub> が優先的に形成し粒成長したと考えられる。しかし、CuBr<sub>2</sub> の添加量を増やすことは結果的に PbCl<sub>2</sub> 添加量を減らし溶液中の Cl 濃度を低下させたことで、微細構造を制御できピンホール形成の抑制と NaCl との混合添加による均一性薄膜の形成から、変換効率の低下を抑制できたと考えられる。

### 7. 10. 2. CuBr<sub>2</sub>/NaCl の添加による高耐久性

X 線回折測定から NaCl 添加で格子定数の増大が明らかとなった。Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>のイオン半径は、それぞれ MA<sup>+</sup>と I<sup>-</sup>のイオン半径よりも小さいため、格子定数の減少が予想されるが、格子定数が増大したことで、一部の Na が格子間位置を占有した可能性がある。さらに CuBr<sub>2</sub> と NaCl の混合添加量を増やすと格子定数は減少した。また、Fig. 7. 6 に示す 5% CuBr<sub>2</sub>、5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl の 10 週間後のペロブスカイト結晶の X 線回折パターンにおいては、23.4°付近の回折ピークは正方晶 211 ピークに由来するが、10 週間後、NaCl 添加した 5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl において 211 ピークが消滅し、立方晶へ構造転移したことが確認された。Fig. 7. 16 に構造転移及び耐久性メカニズムの概略図を示す。

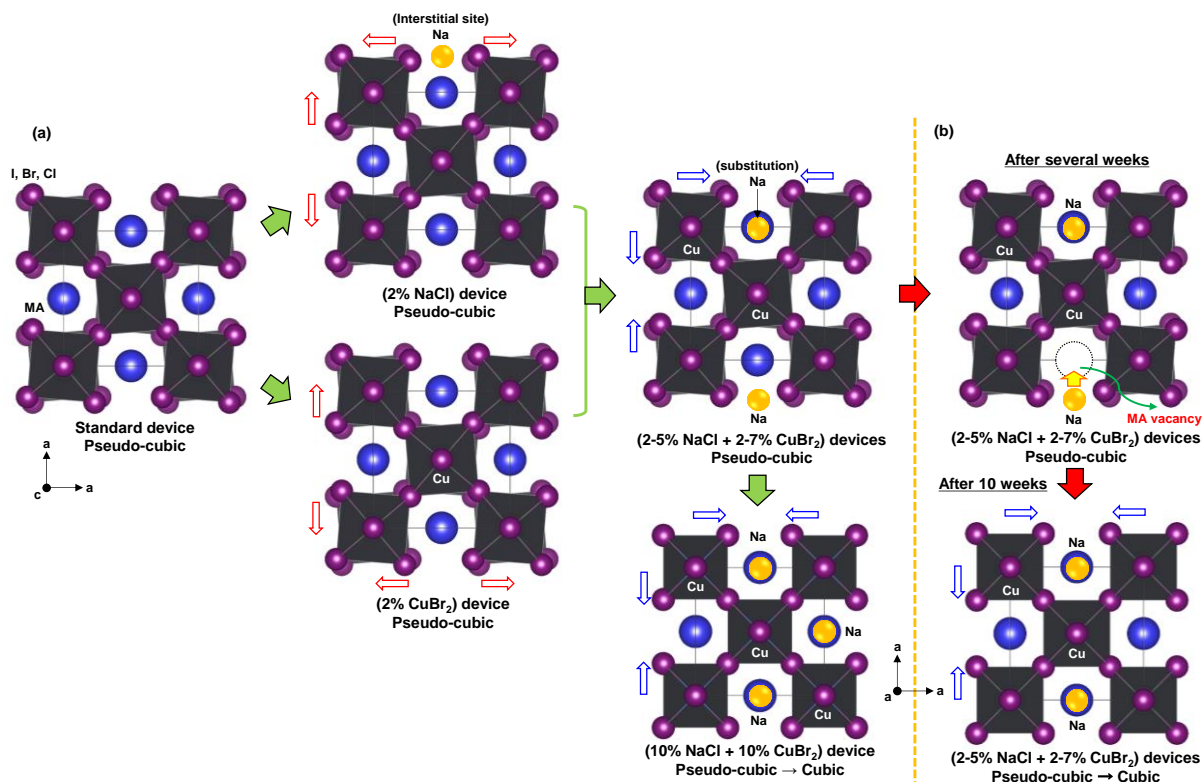


Fig. 7. 16. Schematic illustration of (a) the Na and Cu-substituted perovskite crystals and (b) the stability mechanism for the Na-added perovskite crystals.

ここで正方晶構造の弱い 211 回折ピークが現れながら、格子定数  $a$  と  $c$  がほぼ同じ値で、 $\text{PbI}_6$  八面体構造が歪んだ構造を擬立方晶構造と定義した。Na が格子間位置を占有した場合、Na と Cu あるいは Na と Pb の陽イオンどうしの反発が生じ格子定数が拡大すると考えられ、Cu はヤーン・テラー効果による格子歪みが生じ格子定数が拡大すると考えられる。2-5% NaCl と 2-7% CuBr<sub>2</sub> の混合添加では、23.4° の回折ピークや 200 ピークにショルダーピークがあり、擬立方晶として形成されていることを確認した。10 週間後、MA 脱離により MA 欠陥サイトを Na が占有し、結晶構造の対称性が高くなったことで擬立方晶から立方晶へ構造転移したと考えられる。5% CuBr<sub>2</sub> では、正方晶の回折ピークの消滅が確認されなかったことや 5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl の格子定数が 10 週間後には減少したことから、Na 位置の移動が結晶構造の対称性に影響していることが示唆された。また、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl においても 10 週間変換効率が維持されていたことから、ピンホール形成の抑制と結晶構造の高対称性がペロブスカイト太陽電池の高耐久化に寄与する可能性を示した。

10 週間後、5% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl と 7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl のペロブスカイト結晶の結晶子サイズが増大した。ここで、結晶成長を定量的に評価するため以下の式を用いて  $X$  の値を求めた。

$$r^n - r_0^n = Xt' \quad (26)$$

上式は一般的に粒成長に伴う式であり、 $r_0$ : 初期粒径 [m]、 $t'$ : 温度保持時間 [s]、 $X$ : 材料・温度に依存する定数、 $n$ : 2(一般に 2 より大きい値を示すがここでは 2 として計算した)を示す。計算結果を Table 7. 8 に示す。

Table 7. 8. Measured  $K$  parameter calculated by the formula.

Cells	$X [\times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$
5% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	6.71
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	3.98

表の値を比較すると、7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl の粒成長が遅く、CuBr<sub>2</sub> の添加量が増えるごとに粒成長が遅くなると予想される。また、5% CuBr<sub>2</sub> においては 10 週間後の結晶子サイズは減少しており、NaCl 添加したことで結晶構造の対称性が高くなり安定化して、室温下で粒成長したと考えられる。

### 7. 10. 3. キャリア輸送

Fig. 7. 17 にキャリア輸送について概略図を示す。 $\alpha \approx 1$  から離れると二分子再結合損失が起こりやすく、 $m$  値が大きくなると、単分子再結合が起こりやすくなる。キャリアトラップ密度を測定した結果、2% CuBr<sub>2</sub> では増大し、2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl では減少する結果を示した。キャリアトラップ密度は、粒界や欠陥、パッシベーション、イオンマイグレーションに影響されると考えられる。CuBr<sub>2</sub> の添加量が増えると、格子欠陥の形成により、キャリアトラップ密度が増大したと考えられる。また、 $m$  値も大きくなり、キャリアトラップの増大を示したことで同様の傾向が示された。しかし、2% CuBr<sub>2</sub> + 2% NaCl では  $\alpha$  値が小さく、キャリア再結合が示唆された。これは、ペロブスカイト層のキャリア濃度の増大が寄与しているためと考えられる。第 6 章において、Cu と Na を導入した構造モデルの Pb-I の格子振動や N-H の分子振動が抑制され

る結果を示した。ペロブスカイト層の電子やホールは、フォノンの散乱により消滅すると考えられるが、本研究の  $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合添加では、フォノン散乱を抑制し、キャリア濃度の増大に寄与した可能性がある。無機半導体に見られるワニエ励起子とは違い、有機半導体や分子性結晶では、対電荷が近傍にあるフレンケル励起子によって再結合が起こりやすく、先行研究では、 $\text{MAPbI}_3$  の励起子の束縛エネルギーが  $50 \text{ meV}$  を示し、 $\text{GaAs}$  や  $\text{CIS}$  に比べて大きいことが明らかになっている[28]。これより、キャリア濃度の増大に伴い、キャリア再結合が起こりやすくなると考えられる。しかし、 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  の混合添加では、静電エネルギーが小さくなることがわかった。このことから、ペロブスカイト層にキャリアが蓄積すると、界面でキャリア再結合が起こると予想されるため、キャリア再結合の損失に比べて、キャリア輸送特性の改善の寄与が大きく、短絡電流密度および変換効率が向上したと考えられる。また、光照射強度が低下しても、短絡電流密度低下が抑制されており、他のデバイスに比べて安定な光電変換特性を示した。

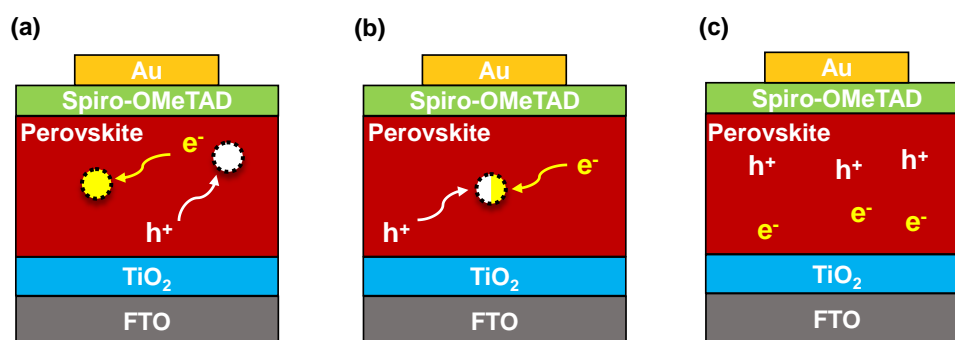


Fig. 7. 17. Schematic illustrations of (a) monomolecular process, (b) bimolecular process, and (c) carrier charge.

## 7. 11. 結言

$\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  を混合添加すると光電変換効率が向上し、さらに 10 週間後においても、 $2\% \text{ CuBr}_2 + 2\% \text{ NaCl}$  では  $94\%$ 、 $7\% \text{ CuBr}_2 + 5\% \text{ NaCl}$  では  $90\%$  光電変換効率を維持することが確認された。 $\text{NaCl}$  を添加すると格子定数が拡大したことから、 $\text{Na}$  が格子間位置を占有している可能性があり、 $\text{MA}$  欠陥サイトを  $\text{Na}$  が占有したことで結晶構造の対称性が高くなり、ペロブスカイト太陽電池の耐久性の向上に寄与したものと

考えられる。また、NaCl 添加で MAPbCl<sub>3</sub> とピンホール形成が確認されたが、CuBr<sub>2</sub> との混合添加でペロブスカイト膜の微細構造を制御することができ、Na と Cu が高効率化と高耐久化に有効であることを示した。また、CuBr<sub>2</sub> と NaCl の混合添加によって、キャリアトラップ密度が減少することが明らかとなり、格子欠陥の抑制を示唆する結果が得られた。

## 参考文献

1. M. Hu, L. Liu, A. Mei, Y. Yang, T. Liu, and H. Han, *J. Mater. Chem. A* **2**, 17115 (2014).
2. D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J.-P. C. Baena, J.-D. Decoppet, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and A. Hagfeldt, *Sci. Adv.* **2**, 1501170 (2016).
3. N. Li, Z. Zhu, C.-C. Chueh, H. Liu, B. Peng, A. Petrone, X. Li, L. Wang, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601307 (2017).
4. J. A. Aguiar, S. Wozny, T. G. Holesinger, T. Aoki, M. K. Patel, M. Yang, J. J. Berry, M. A.-Jassim, W. Zhou, and K. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **9**, 2372 (2016).
5. W. Zhang, J. Xiong, J. Li, and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A* **7**, 9486 (2019).
6. N. Cheng, W. Lib, M. Zhang, H. Wu, S. Sun, Z. Zhao, Z. Xiao, Z. Sun, W. Zi, L. Fang, *Curr. Appl. Phys.* **19**, 25 (2019).
7. L. Dimesso, A. Quintilla, Y.-M. Kim, U. Lemmer, and W. Jaegermann, *Mater. Sci. Eng.*, **204**, 27 (2016).
8. O. Nazarenko, M. R. Kotyrba, S. Yakunin, M. Aebli, G. Rainó, B. M. Benin, M. Wörle, and M. V. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3850 (2018).
9. N. Cheng, W. Li, M. Zhang, H. Wu, S. Sun, Z. Zhao, Z. Xiao, Z. Sun, W. Zia, and L. Fang, *Curr. Appl. Phys.* **19**, 25 (2019).
10. W. Zhang, J. Xiong, J. Li, and W. A. Daoud, *J. Mater. Chem. A* **7**, 9486 (2019).
11. T. Kishimoto, A. Suzuki, N. Ueoka, and T. Oku, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **127**, 491 (2019).
12. D. W. de Quilettes, S. M. Vorpahl, S. D. Stranks, H. Nagaoka, G. E. Eperon, M. E. Ziffer, H. J. Snaith, and D. S. Ginger, *Science* **348**, 683 (2015).
13. S. Shao, J. Dong, H. Duim, G. H. ten Brink, G. R. Blake, G. Portale, M. A. Loi, *Nano Energy* **60**, 810 (2019).
14. E. A. Alharbi, A. Y. Alyamani, D. J. Kubicki, A. R. Uhl, B. J. Walder, A. Q. Alanazi, J. Luo,

- A. B.-Caminal, A. Albadri, H. Albrithen, M. H. Alotaibi, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, F. Giordano, L. Emsley, and Michael Grätzel, *Nat. Commun.* **10**, 3008 (2019).
15. H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G. H. Kim, and J. Y. Kim, *Nano Energy* **7**, 80 (2014).
  16. T. Matsui, J.-Y. Seo, M. Saliba, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Mater.* **29**, 1606258 (2017).
  17. M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. C.-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **9**, 1989 (2016).
  18. M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. C.-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Science* **354** 206 (2016).
  19. S.-H. T.-Cruz, M. Saliba, M. T. Mayer, H. J.-Santiesteban, X. Mathew, L. Nienhaus, W. Tress, M. P. Erodici, M.-J. Sher, M. G. Bawendi, M. Grätzel, A. Abate, A. Hagfeldt and J.-P. C.-Baena, *Energy Environ. Sci.* **11**, 78 (2018).
  20. M. Zhang, J. S. Yun, Q. Ma, J. Zheng, C. F. J. Lau, X. Deng, J. Kim, D. Kim, J. Seidel, M. A. Green, S. Huang, and A. W. Y. H.-Baillie, *ACS Energy Lett.* **2**, 438 (2017).
  21. R. Singh, S. Sandhu, H. Yadav, and J.-J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 29941 (2019).
  22. T. Jianga and W. Fu, *RSC Adv.* **8**, 5897 (2018).
  23. A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Nano Lett.* **13**, 3796 (2013).
  24. V. Gupta, A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, S. Chand, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Sci. Rep.* **3**, 1965 (2013).
  25. Y. Liu, C.-C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G. Li, and Y. Yang, *Sci. Rep.* **3**, 3556 (2013).
  26. T. Oku, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **59**, 264 (2020).
  27. G. Maculan, A. D. Sheikh, A. L. Abdelhady, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O.F. Mohammed, T. Wu, and O. M. Bakr, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3781 (2015).
  28. V. D’Innocenzo, G. Grancini, M. J.P. Alcocer, A. R. S. Kandada, S. D. Stranks, M. M. Lee, G. Lanzani, H. J. Snaith, and A. Petrozza, *Nat. Commun.* **5**, 3586 (2014).



## 第 8 章 長期耐久性と電子状態評価

### 8.1. 緒言

第 1 章で示したように、Cu の少量添加として  $\text{CuCl}_2$  と  $\text{CuBr}_2$  が報告されている。 $\text{MAPbI}_3$  は 162 K から 327 K の間は正方晶構造となり、立方晶構造を維持するためには 327 K 以上が必要である[1-3]。300 K 程度の室温においては立方晶構造を維持することができないと考えられるが、 $\text{CuCl}_2$  添加で立方晶構造への転移を示し高対称性と粒子径の増大が確認され、DMSO と Cl による効果でペロブスカイト粒子形成速度の低下が報告されている[4,5]。第 7 章でも  $\text{CuBr}_2$  を 10% 添加すると立方晶転移を確認したが、変換効率は低下した。 $\text{CuBr}_2$  と NaCl を混合添加するとペロブスカイト結晶の安定化と、経時変化における立方晶転移も安定性向上の一因と考えられる。第 3 章から第 5 章にかけて高温成膜により高耐久化を示し、Pb 代替元素として Sn の 4 価への酸化を考慮しながら[8-10]、2 価で安定な Cu による結晶組成制御を行い変換効率の向上と高耐久化を示した。一方で、第 1 章の 1.4.5 で述べた Pb フリーペロブスカイト結晶である  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  では、Cu の d 軌道は分散性が弱くフラットバンドとなるため有効質量が大きくキャリア移動度の低下につながると考えられる[6]。 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{SnI}_2$  を添加した先行研究では高効率を示してはいるが、3 日で初期変換効率の 80% 以下まで低下と不安定性の問題解決には至っていない[7]。

ここで、Cu 導入に関する未解明な点についてまとめると、第一は Cu とアルカリ金属元素の組み合わせで高耐久化を示した理由である。MA 代替元素としてアルカリ金属元素に着目したが、1.5 で述べたように Cu 導入による陽イオン反発は MA より大きい分子では構造不安定化になると予想した。しかし実験的評価は実施されていないため、例えば、現在でも広く用いられている FA のみの添加は高安定化や高効率化に効果を示しており[11]、Cu-FA 混合添加を検討することで、アルカリ金属の効果が明らかになる可能性がある。第二は第 7 章で示唆された Na の格子間位置占有の有意性である。そして第三は、第 6 章と第 7 章で確認したアルカリ金属元素導入による短波長での EQE 増大機構のより詳細なエネルギー位置の特定である。

そこで本章では、第一原理計算を用いて、より詳細に Cu-AM 混合添加による構造安定化および光起電力特性への影響を評価することを目的とした。第 6 章で最良の特性を示した  $\text{CuBr}_2$  と RbI を添加した太陽電池セルを Standard とし、NaI、KI、RbI、FAI を添加し、1 年間という長期耐久性評価を行った。さらに、バンド構造、電子密度分布及びフラットバンドの課題点や、ハロゲン I、Br、Cl における配位位置に着目した構造安定化についても考察を行う。

## 8. 2. 試薬の調整方法

ペロブスカイト前駆体溶液を Table 8. 1 に示す。60°C、3 時間の攪拌を行い、これまでと同様の手順でスピコートし太陽電池セルを作製した。また、各ペロブスカイト結晶のトレランスファクターの値を示す。

Table 8. 1. Preparation composition of the perovskite compounds. The unit is mol L<sup>-1</sup> (M).

Cell	MAI (M)	RbI (M)	PbCl <sub>2</sub> (M)	PbI <sub>2</sub> (M)	CuBr <sub>2</sub> (M)	NaI (M)	KI (M)	FAI (M)
Standard	2.376	0.008	0.792	0.08	0.008			
+ NaI	2.352	0.008	0.792	0.08	0.008	0.008		
+ KI	2.352	0.008	0.792	0.08	0.008		0.008	
+ RbI	2.352	0.016	0.792	0.08	0.008			
+ FAI	2.352	0.008	0.792	0.08	0.008			0.008
Perovskite compound	<i>t</i> -factor			Perovskite compound	<i>t</i> -factor			
MAPbI <sub>3</sub>	0.912			RbPbI <sub>3</sub>	0.818			
MAPbBr <sub>3</sub>	0.927			RbPbBr <sub>3</sub>	0.826			
MAPbCl <sub>3</sub>	0.938			RbPbCl <sub>3</sub>	0.832			
MACuI <sub>3</sub>	1.05			RbCuI <sub>3</sub>	0.946			
MACuBr <sub>3</sub>	1.09			RbCuBr <sub>3</sub>	0.967			
MACuCl <sub>3</sub>	1.11			RbCuCl <sub>3</sub>	0.983			

### 8.3. 電流-電圧特性及び外部量子効率測定

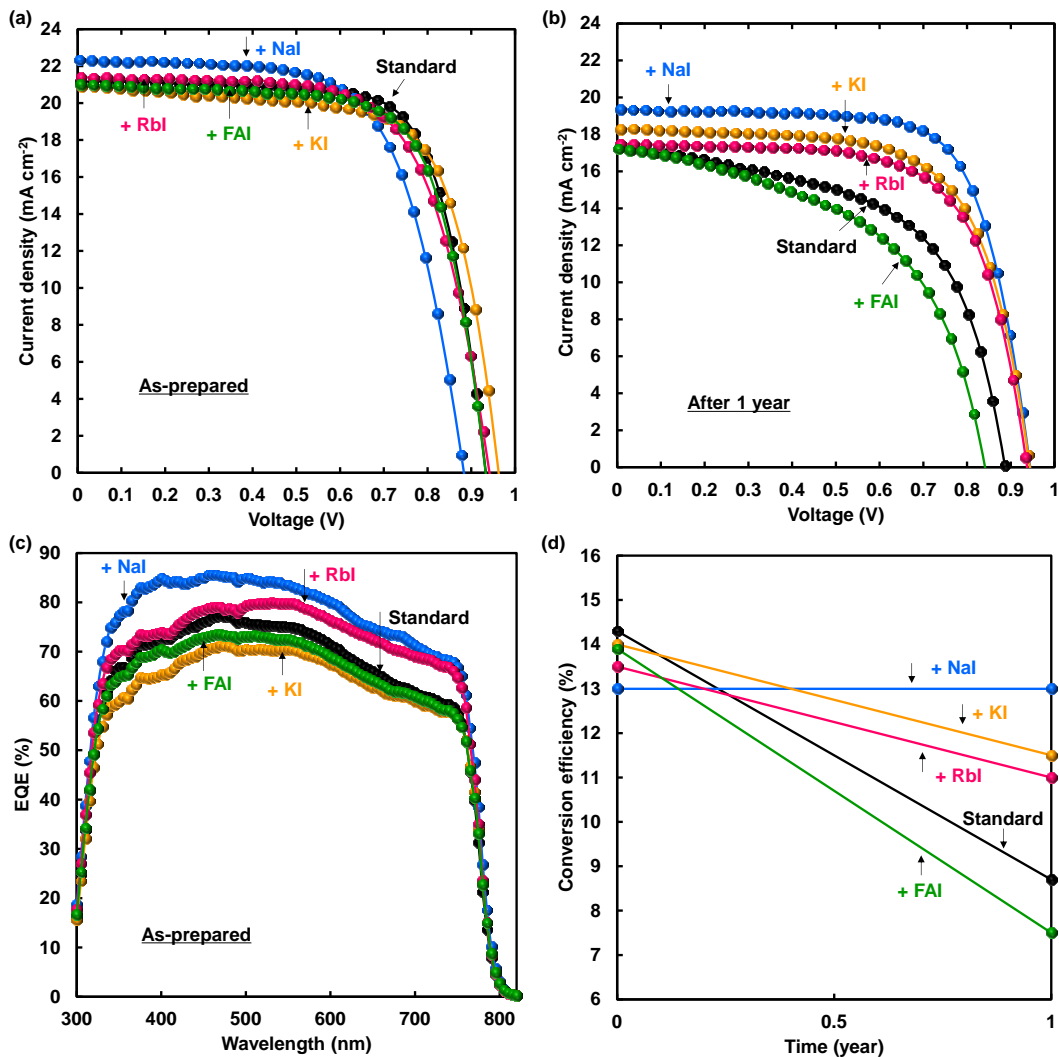


Fig. 8. 1.  $J-V$  curves of the (a) as-prepared perovskite photovoltaic cells. (b)  $J-V$  curves after one year. (c) EQE spectra and (d) Changes of the conversion efficiencies of the cells.

作製直後は、 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{RbI}$  を添加した Standard デバイスが、最も高い変換効率 14.3% を示した。しかし  $\text{NaI}$  を添加すると、短絡電流密度が  $22.3 \text{ mA cm}^{-2}$  まで上昇し、外部量子効率測定では 300–500 nm で EQE 増大が確認された。1 年経過後、同様の測定を行ったところ、全ての太陽電池セルにおいて短絡電流密度が低下したが、 $\text{NaI}$  を添加したデバイスにおいては、1 年経過後の光電変換効率は 13.0% を示し、初日の変換効率と同等の値を示した。特に、開放電圧が 0.883 V から 0.944 V まで向上し、曲線因子も 0.712 と初日より高い値を示し、 $\text{KI}$  や  $\text{RbI}$  添加に比べて安定化することが明らかになった。一方、 $\text{FAI}$  添加では、1 年後に 7.5% まで変換効率が低下した。

Table 8. 2. Measured photovoltaic parameters of the perovskite photovoltaic cells.  $\eta_{ave}$ : average conversion efficiency,  $R_S$ : series resistance,  $R_{Sh}$ : shunt resistance

Cell	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_S$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{Sh}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\eta$ (%)	$\eta_{ave}$ (%)
<b>As-prepared</b>							
Standard	21.2	0.932	0.724	4.46	2360	14.3	13.8
+ NaI	22.3	0.883	0.657	5.90	3322	13.0	12.0
+ KI	20.9	0.962	0.696	4.74	701	14.0	12.8
+ RbI	21.4	0.941	0.672	5.95	2692	13.5	13.4
+ FAI	21.0	0.932	0.707	4.52	1369	13.9	13.2
<b>After one year</b>							
Standard	17.3	0.887	0.569	5.57	345	8.7	7.0
+ NaI	19.4	0.944	0.712	5.20	5075	13.0	12.7
+ KI	18.3	0.943	0.667	4.97	1137	11.5	10.2
+ RbI	17.5	0.937	0.673	5.11	2267	11.0	10.8
+ FAI	17.2	0.840	0.518	6.67	282	7.5	6.4

#### 8. 4. X線回折測定

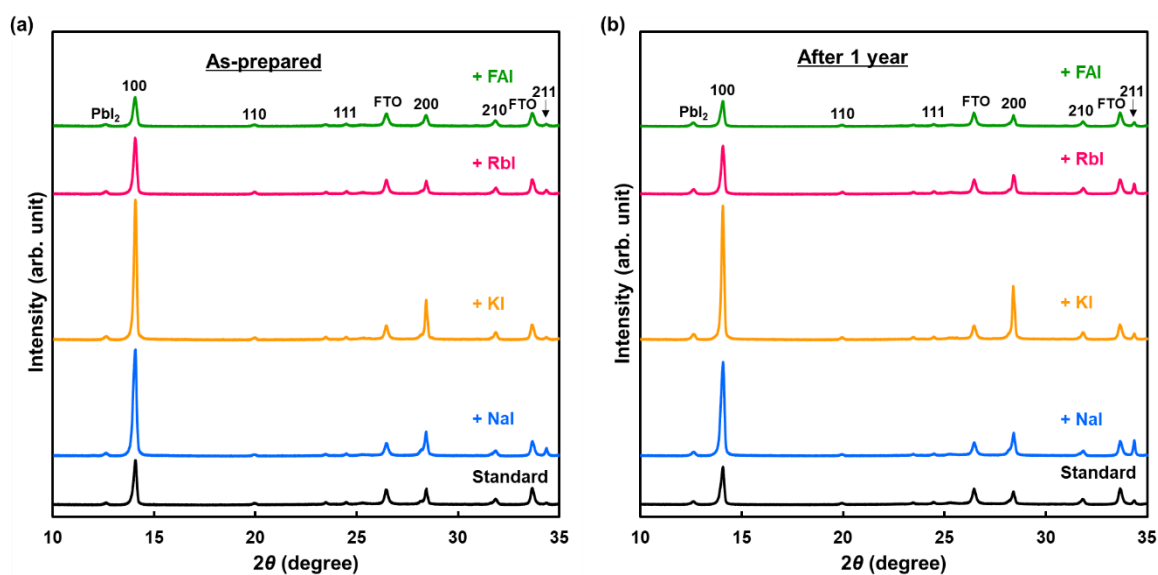


Fig. 8. 2. (a) XRD patterns of as-prepared perovskite photovoltaic cells. (b) XRD patterns after one year.

Table 8. 3. Measured structural parameters of the perovskite photovoltaic cells.

Cell	Lattice constant (Å)	100 crystallite size (Å)	$I_{100}/I_{210}$	$I_{100}/I_{FTO}$
As-prepared				
Standard	6.281 (2)	564	8.2	3.1
+ NaI	6.284 (2)	505	21.0	8.8
+ KI	6.278 (1)	692	19.5	10.6
+ RbI	6.279 (2)	552	9.3	4.2
+ FAI	6.282 (1)	423	5.2	2.5
After one year				
Standard	6.287 (2)	541	7.2	2.6
+ NaI	6.285 (2)	489	19.5	7.6
+ KI	6.282 (1)	579	19.6	10.5
+ RbI	6.280 (1)	583	8.7	3.6
+ FAI	6.284 (2)	493	5.4	2.0

Fig. 8. 2 に作製直後と 1 年経過後の X 線回折測定結果を示し、格子定数、結晶子サイズ、(100)配向をまとめたものを Table 8. 3 に示す。FAI を添加すると Standard デバイスに比べてペロブスカイト結晶の 100 回折ピーク強度が減少し、反対に NaI、KI、RbI を添加すると強度が増大した。このことから、CuBr<sub>2</sub> と FAI の混合添加では、結晶成長の効果がアルカリ金属元素より見込めないと考えられる。一方、Cu とアルカリ金属元素の混合添加により、結晶成長促進効果が確認された。特に NaI と KI の添加において、 $I_{100}/I_{210}$  が 21.0 と 19.5 と他の太陽電池セルより高い(100)配向性を示す結晶膜が形成され、1 年経過後も配向性はほぼ一定であった。また、作製直後の格子定数は NaI を添加するとわずかに増大した。1 年経過後の格子定数を比較すると作製直後に比べて全ての太陽電池セルにおいて格子定数の増大を確認した。

Standard、+ NaI、+ FAI の各太陽電池セルの PbI<sub>2</sub> 結晶の 001 ピークとペロブスカイト結晶の 200 ピークを拡大したグラフを Fig. 8. 3 に示す。作製直後では立方晶構造の対称性の低下により緑色の矢印に示すようにショルダーピークが確認された。しかし、1 年経過後に測定を行うと、PbI<sub>2</sub> 結晶のピーク強度が+FAI で最も増大し、対称性低下によるショルダーピークがすべてのデバイスで消滅したことが確認された。このピークは正方晶の 004 反射に由来し、ピークが消滅したことで対称性が高くなり立方晶に転移したことがわかる。このことは、第 7 章にも示したように結晶構造の対称性がわずかに低下したことで、Fig. 7. 15 に示したような擬立方晶から、1 年経過後に立方晶構造へ構造転移し、Na の導入だけでなく、Standard である CuBr<sub>2</sub> と RbI 添加でも同様の構造転移が確認された。

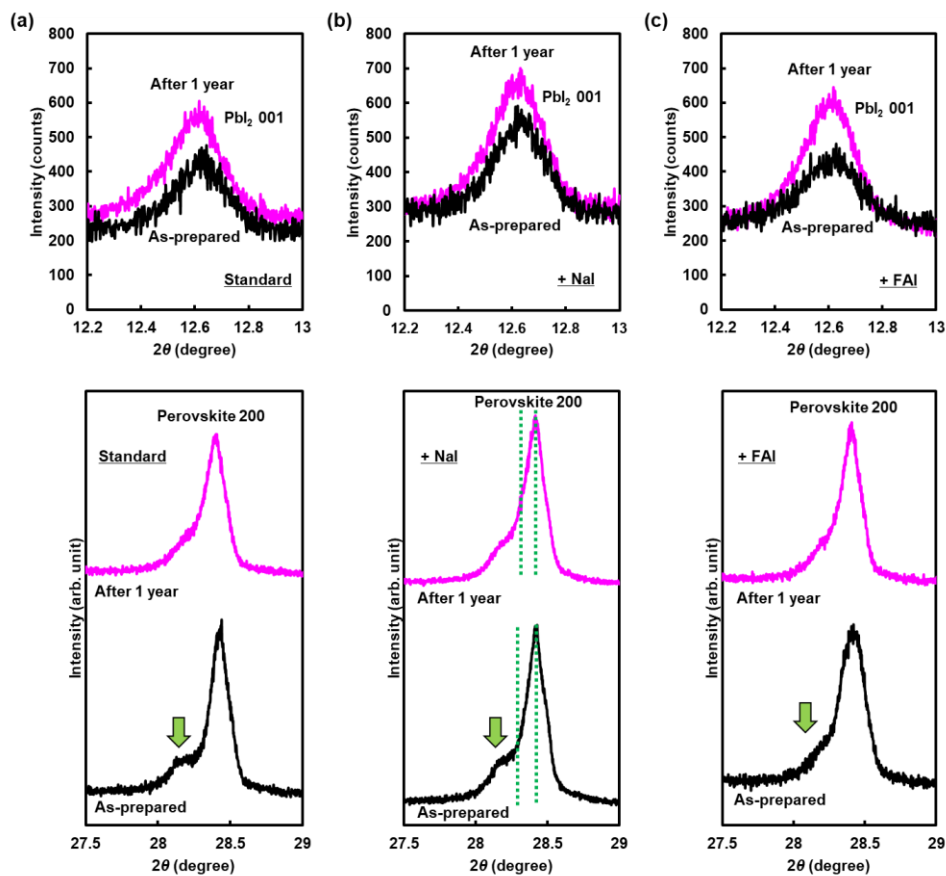


Fig. 8. 3. XRD patterns of the (a) standard, (b) + NaI, and (c) + FAI cells.

Fig. 8. 3.に示すように、 $\text{CuBr}_2$ の添加量を1%で固定し、 $\text{RbI}$ の添加量を1%と2%としたペロブスカイト結晶の回折ピークの、ピークトップ位置と重心位置のずれ $\Delta 2\theta$ をプロットしたグラフをFig. 8. 4に示す。

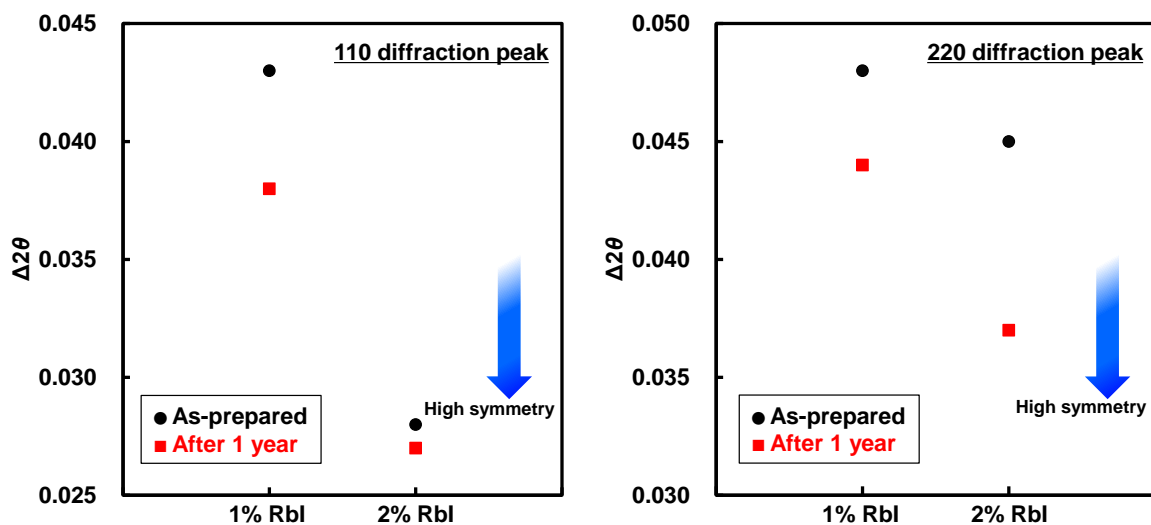


Fig. 8. 4.  $\Delta 2\theta$  between peak top and peak center for 110 and 220 diffraction peaks, respectively.

作製直後では、RbI を 2%添加すると 110 および 220 ピークにおいて、ピークトップ位置と重心位置のずれが小さくなっており、ペロブスカイト結晶の対称性が高くなっている。1 年経過後、さらに対称性が高くなり、Rb が結晶構造の対称性の向上に寄与していることが確認された。

## 8. 5. 走査型電子顕微鏡観察

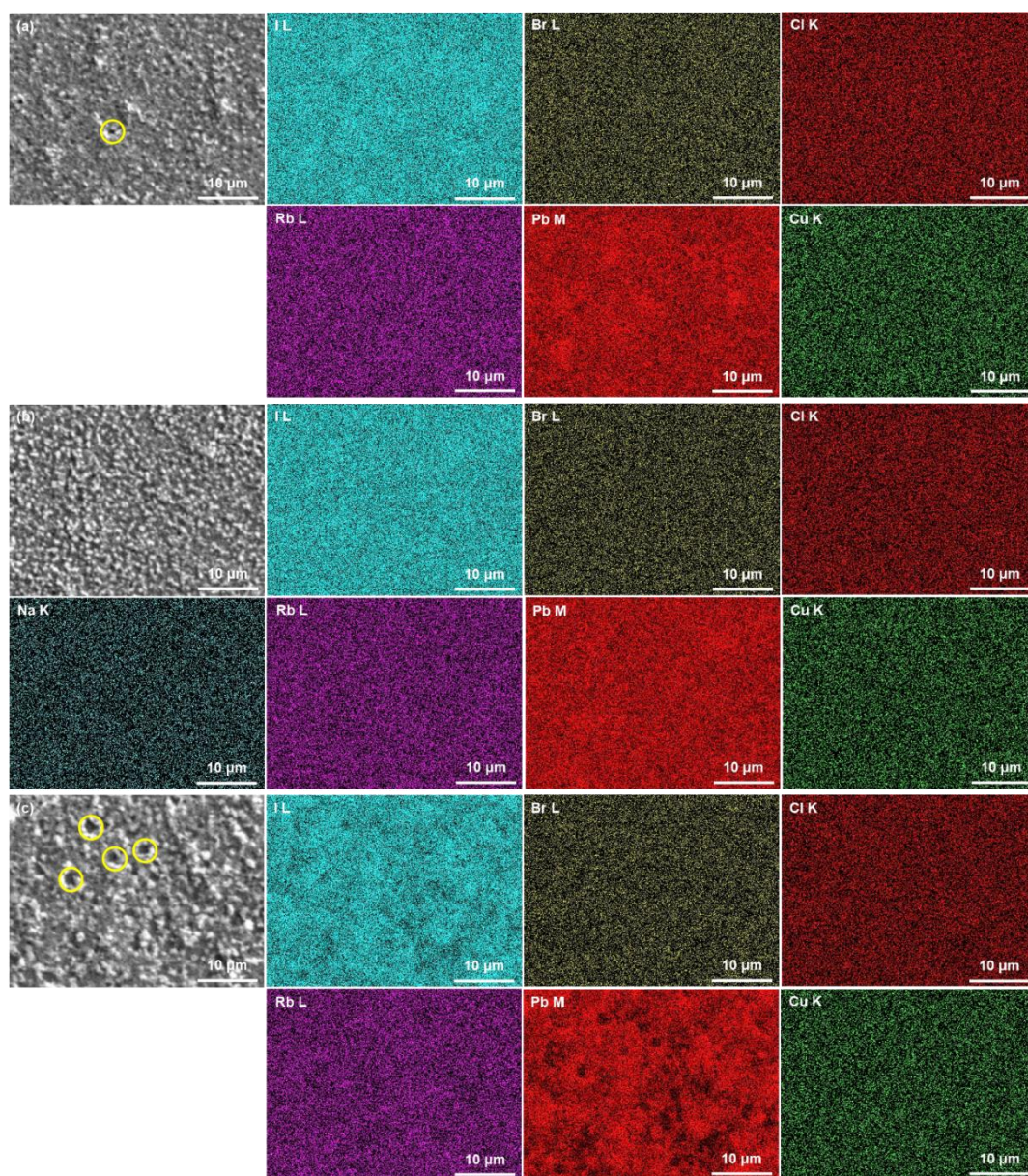


Fig. 8. 5. SEM images and corresponding elemental mapping images of the Pb M, Cu K, I L, Br L, Cl K, Rb L, and Na K lines of the (a) standard, (b) +KI, and (c) +Rb cells after one year.

Fig. 8.5 に Standard、+NaI、+FAI 各太陽電池セルの 1 年後の SEM 像と元素マッピング像を示す。黄色の円に示したように、Standard および+ FAI においてペロブスカイト層の表面上にピンホールの形成が確認されたが、+ NaI では観察されなかった。元素マッピングとピンホール位置を比較すると、Pb の分布の強度が弱くペロブスカイト層の表面形態に粒子間の欠陥が形成されていることがわかった。このことは、X 線回折測定の結果からも、FAI 添加ではペロブスカイト結晶のピーク強度が減少し結晶膜の改善に効果を示さなかったと考えられる。+NaI、すなわち  $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{NaI}$  を混合添加すると、 $\text{CuBr}_2$  と  $\text{RbI}$  の添加に比べてより緻密に粒子が形成され、X 線回折測定の結果からも結晶成長している結果が得られているため、長期経過後のペロブスカイト層の劣化を抑制する効果があることが明らかになった。

## 8.6. 熱力学計算

各化合物のギブズエネルギーの計算結果を Fig. 8.6 に示す。室温において  $\text{CuI}_2$  は  $\text{CuCl}_2$  よりもギブズエネルギーが大きく不安定となっている。また、同様に  $\text{PbI}_2$  のギブズエネルギーは  $\text{PbCl}_2$  よりも大きくなっている。Cu 化合物と Pb 化合物を比較すると、Cu 化合物のギブズエネルギーが大きいことがわかった。

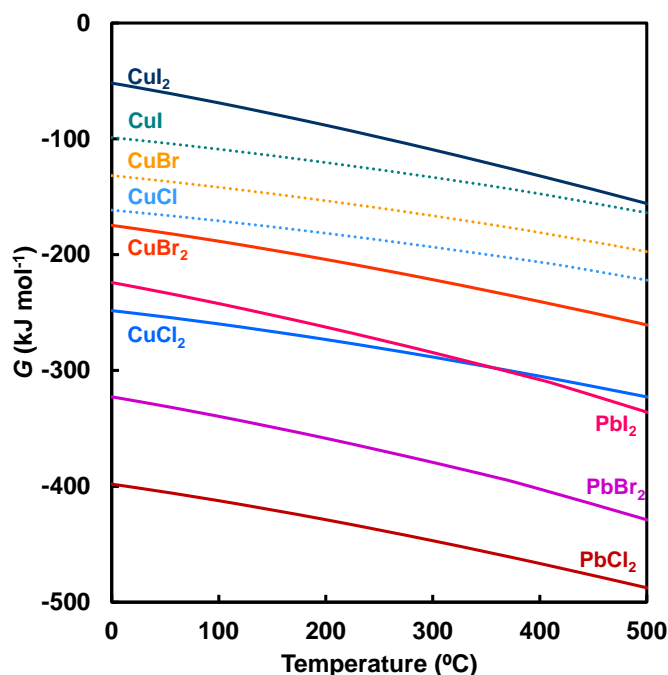


Fig. 8.6. Calculated Gibbs free energies ( $G$ ) of the compounds.



## 8.7. キャリアトラップ密度

各太陽電池セルの暗電流の測定を行った結果を Fig. 8.7 に示し、第7章で示した式を用いて得られたキャリアトラップ密度を Table 8.4 にまとめた。Standard が  $1.60 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であるのに対し、FAI を添加すると  $1.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  まで増大した。しかし、NaI、KI、RbI を添加するとキャリアトラップ密度が減少し、特に NaI を添加すると  $1.43 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と最も低い値を示した。また縦軸は暗電流を表しており、NaI を添加すると最も低く、FAI を添加すると暗電流が大きくなることが確認された。このことから、NaI を添加するとリーク電流を低減できることが明らかとなった。

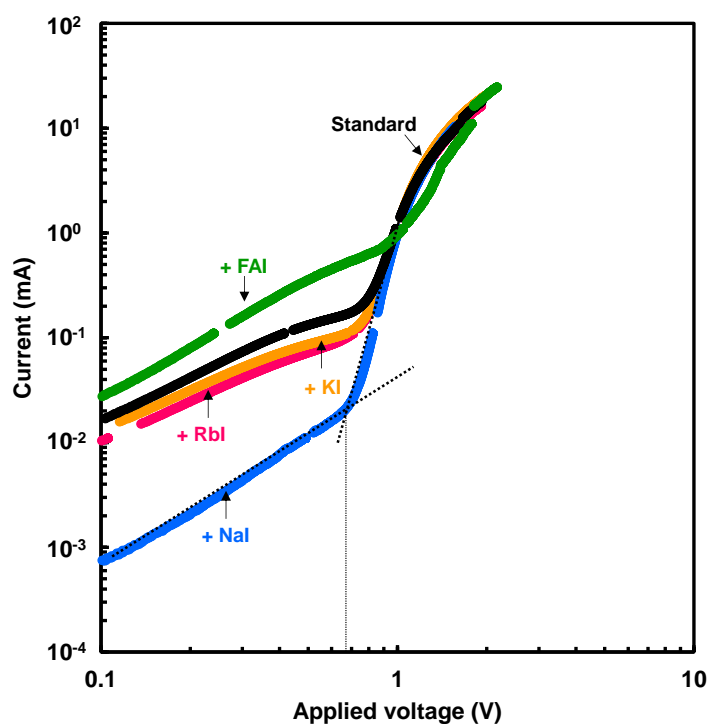


Fig. 8.7. Dark current-voltage characteristics for the photovoltaic cells after one year.

Table 8.4. Measured  $V_{\text{TFL}}$  and  $D_{\text{trap}}$  of the perovskite photovoltaic cells.

Cell	$V_{\text{TFL}}$ (V)	$D_{\text{trap}}$ ( $\times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ )
Standard	0.773	1.60
+ NaI	0.693	1.43
+ KI	0.759	1.57
+ RbI	0.756	1.56
+ FAI	0.955	1.98

これらのキャリアトラップ密度はそれぞれのデバイスを作製してから 1 年後の値を示している。ここで、第 7 章の Table 7. 6 に示す値と比較すると作製直後で最も低い値を示した 2% NaCl で  $1.48 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  である。すなわち、本章で作製した CuBr<sub>2</sub>、RbI、NaI を添加したデバイスの 1 年後とほとんど変わらない値を示している。このことから、ペロブスカイト結晶の格子欠陥の抑制に効果を示したものと考えられる。XRD や表面形態観察及びキャリアトラップ密度から、Cu-FA の混合添加においてはペロブスカイト結晶構造が不安定化していることが考えられる。

## 8. 8. 第一原理計算による構造最適化評価

Fig. 8. 8 に示す結晶構造モデルの構造最適化を行った。3×3×3 のスーパーセルとし、Rb、Na、Cu の濃度を 1/27 (3.7%) とした。Rb と Cu を混合導入した MA<sub>0.97</sub>Rb<sub>0.03</sub>Pb<sub>0.97</sub>Cu<sub>0.03</sub>I<sub>3</sub> では、Fig. 8. 8(a) のように CuI<sub>6</sub> 八面体が周期構造との配列に大きな乱れを生じさせていることが確認された。しかし、Cu の周囲に Na や Rb を導入した MA<sub>0.926</sub>Rb<sub>0.037</sub>Na<sub>0.037</sub>Pb<sub>0.963</sub>Cu<sub>0.037</sub>I<sub>3</sub> や MA<sub>0.926</sub>Rb<sub>0.074</sub>Pb<sub>0.963</sub>Cu<sub>0.037</sub>I<sub>3</sub> では、格子歪みが緩和され、Rb や Na が単位格子の中心から少しずれ格子間位置に近づくことがわかった。このことから、第二の課題に示した Na の格子間位置の占有が示唆され、Na のイオン半径が小さいことで Na-I 結合を形成し安定化していると考えられる。

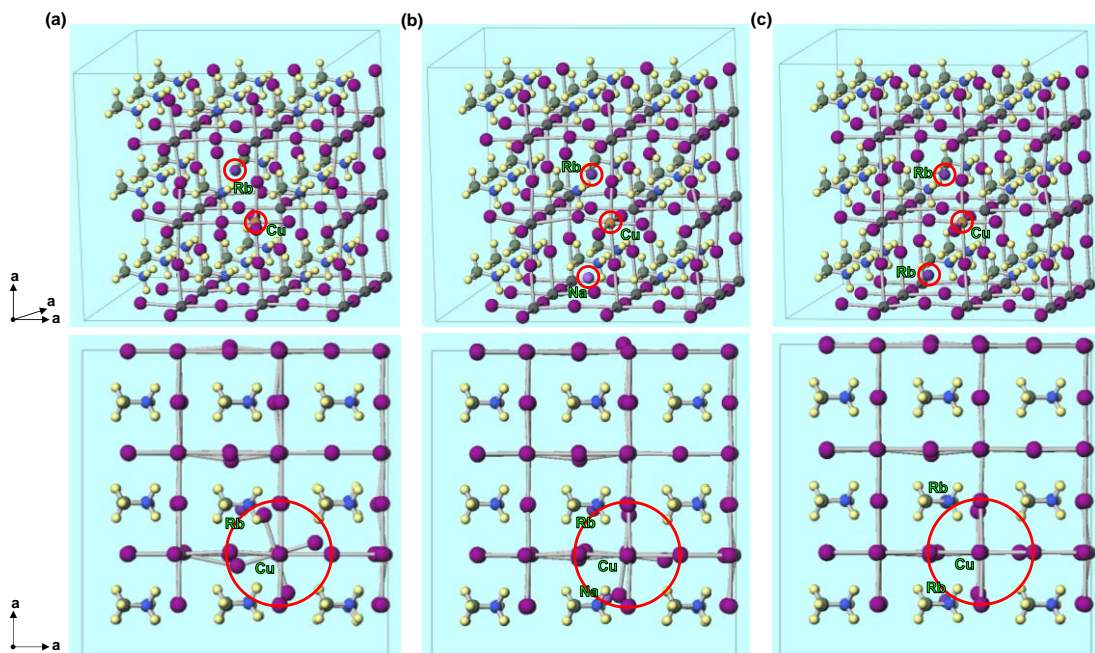


Fig. 8. 8. Structure models of (a) MA<sub>0.963</sub>Rb<sub>0.037</sub>Pb<sub>0.963</sub>Cu<sub>0.037</sub>I<sub>3</sub>, (b) MA<sub>0.926</sub>Rb<sub>0.037</sub>Na<sub>0.037</sub>Pb<sub>0.963</sub>Cu<sub>0.037</sub>I<sub>3</sub>, and (c) MA<sub>0.926</sub>Rb<sub>0.074</sub>Pb<sub>0.963</sub>Cu<sub>0.037</sub>I<sub>3</sub> perovskites.

## 8. 9. 状态密度计算

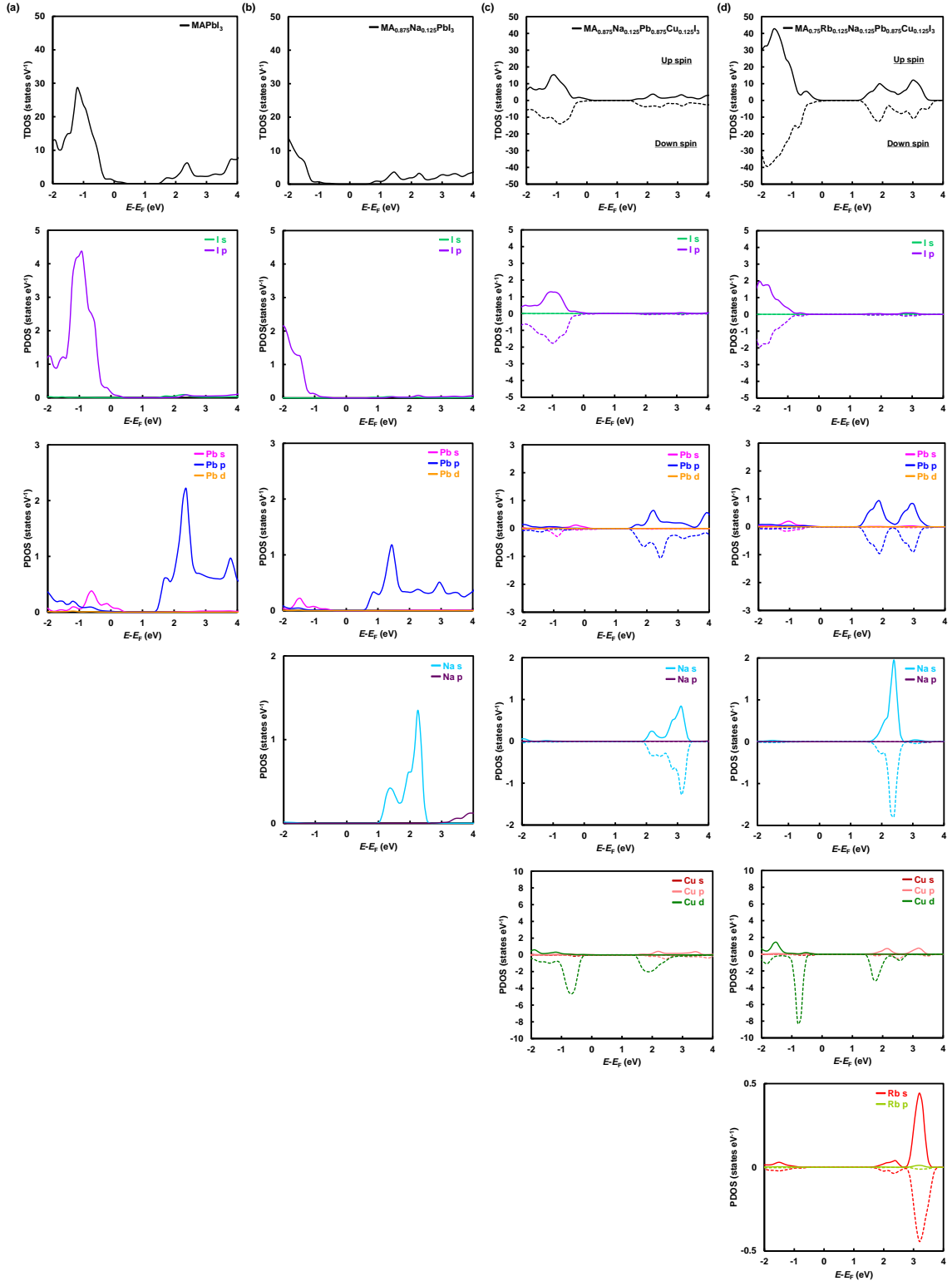


Fig. 8. 9. Total and partial density of states of I, Pb, Na, Cu, and Rb of (a)  $\text{MAPbI}_3$ , (b)  $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PbI}_3$ , (c)  $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  and (d)  $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$ .

Na、Rb、Cu を混合導入した  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルを構築し、MAPbI<sub>3</sub>、MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>PbI<sub>3</sub>、MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub>、MA<sub>0.75</sub>Rb<sub>0.125</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub> の組成比に基づく構造モデルのバンド計算を行った。計算条件として、Cu は 2 価で 1 つスピンを有するため starting spin polarization (-1 で↓スピン、1 で↑スピン)を 0.5 とし、格子定数は実験結果を基に設定した。得られた状態密度の計算結果を Fig. 8.9 に示す。状態密度は単位体積あたり、単位エネルギーあたりの電子が占める電子状態の数を示す。伝導帯と価電子帯に占める電子と正孔の状態密度はゾンマーフェルトの金属モデルより以下の式で表される。

$$Z_e(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

$$Z_e(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h^*)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

得られた結果から MAPbI<sub>3</sub> において、価電子帯は I p 軌道と Pb s 軌道が支配的であることがわかる。MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>PbI<sub>3</sub> では、Na s 軌道が価電子帯より少し上の 1–2.5 eV の範囲を占有することが確認された。MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub> では、Na s 軌道の状態密度が 2–3 eV にシフトしており、Cu d 軌道の↓スピンの伝導帯と価電子帯を占有していることが確認された。MA<sub>0.75</sub>Rb<sub>0.125</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub> では、新たに Rb を導入すると 2–4 eV の領域で Rb s 軌道の状態密度が出現することがわかった。

## 8.10. 電子密度分布

Rb、Na、Cu を混合導入した MA<sub>0.75</sub>Rb<sub>0.125</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub> の電子密度分布を Fig. 8.10 に示す。数字は電子の存在確率を示す。電子密度は上記の状態密度の式とフェルミ分布関数の積で求めることができる。Cu と Pb の電子密度分布を比較すると、水色の分布で確認できるように Cu の方がわずかに高い存在確率を示す。このことは、Cu > Pb > アルカリ金属元素の順に電子密度の存在確率が高くなることを示し、Cu 中心に電子密度が局在化する傾向を示した。また、Na と Rb を比較すると Rb の方がわずかに電子密度分布に広がりをもつことが確認された。しかし、Cu や Pb に比べて電子の存在確率を示す値は非常に小さいことが確認された。

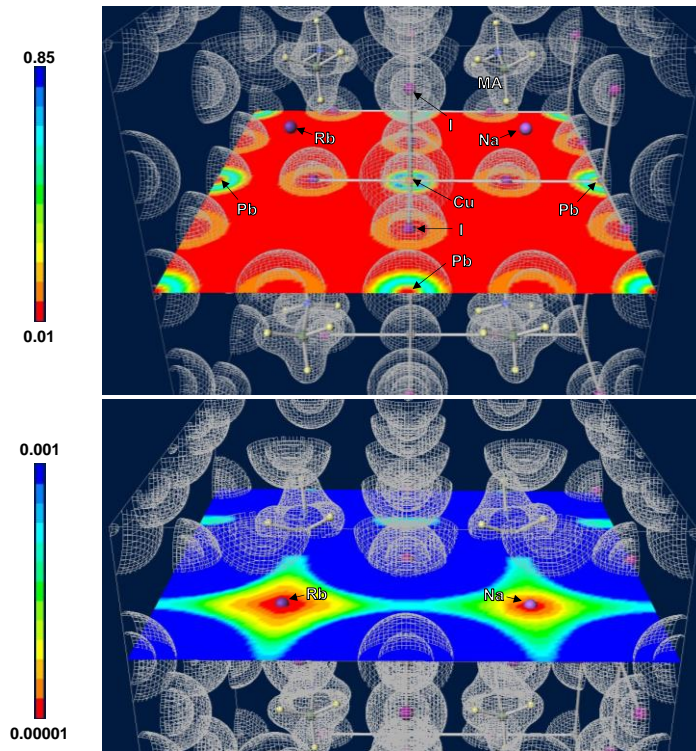


Fig. 8. 10. Charge density distribution of  $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$ .

### 8. 11. バンド構造評価

第一原理計算より得られた  $\text{MAPbI}_3$ 、 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PbI}_3$ 、 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$ 、 $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  のバンド構造を Fig. 8. 11 に示す。それぞれのバンドギャップは、 $\text{MAPbI}_3$  で 1.35 eV、 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PbI}_3$  で 1.37 eV、 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  で 1.25 eV、 $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  で 0.93 eV を示した。 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  では、Cu を導入することによって伝導帯のバンド構造の分散性が弱まっていることから、状態密度と照らし合わせると Cu d 軌道による影響であることが示唆された。一方、 $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  では、Rb を導入することで伝導帯におけるバンド構造の分散性が確認でき、Rb s 軌道による影響であると考えられる。Table 8. 5 に各ペロブスカイト構造における電子と正孔の有効質量比を示す。 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  では、Cu d 軌道の影響により、伝導帯で電子が重くなり、価電子帯では正孔が軽くなることが確認された。さらに、Rb を導入した  $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  では、Rb s 軌道の分散性により電子の有効質量が小さくなった。

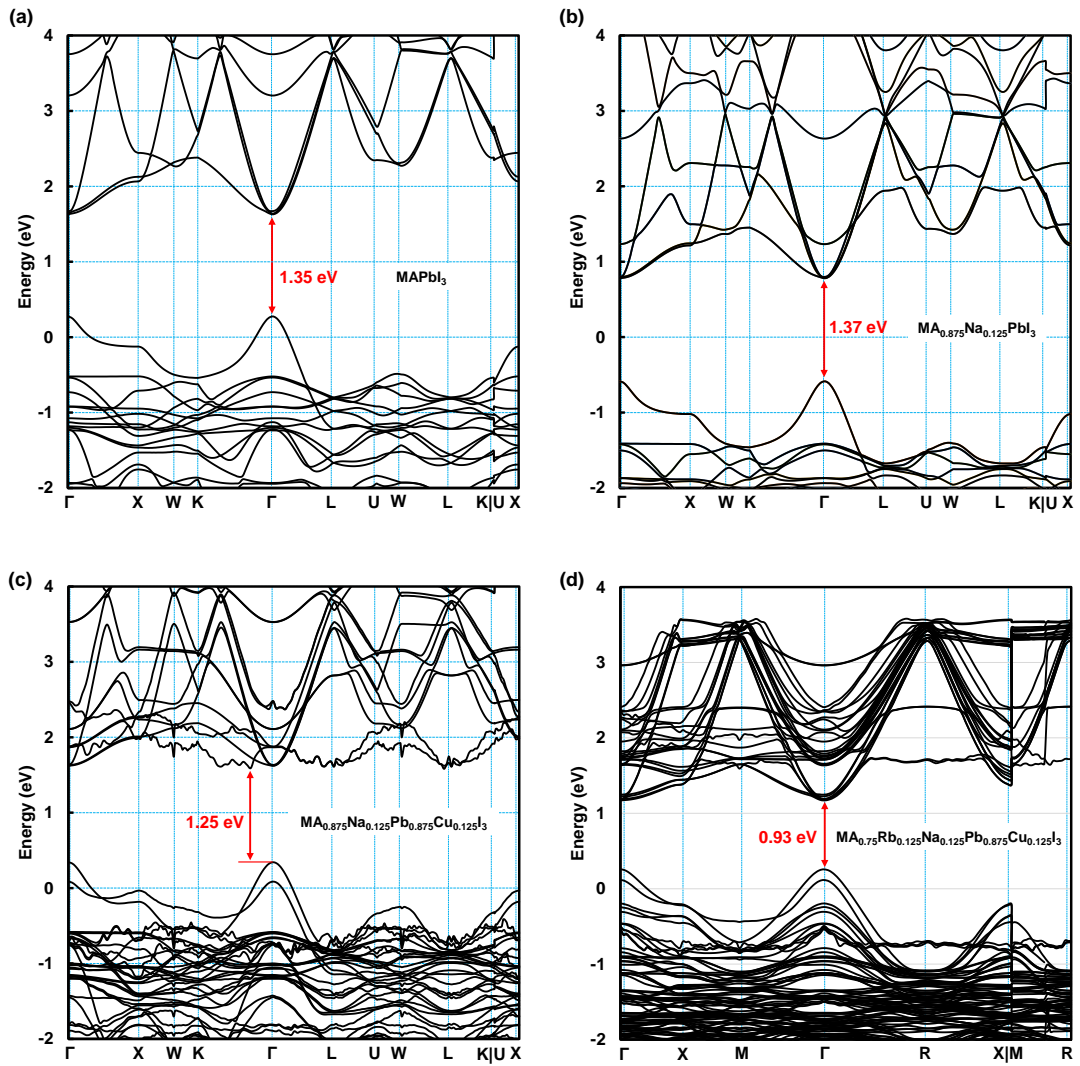


Fig. 8. 11. Band structures of (a)  $\text{MAPbI}_3$ , (b)  $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PbI}_3$ , (c)  $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  and (d)  $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$ .

Table 8. 5. The values of  $m_e / m_0$  and  $m_h / m_0$  for the present perovskite structures.

Perovskite structure	$m_e / m_0$	$m_h / m_0$
$\text{MAPbI}_3$	0.61	0.59
$\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{PbI}_3$	0.64	0.56
$\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$	0.95	0.44
$\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$	0.67	0.48

## 8. 12. 考察

### 8. 12. 1. Na-Rb-Cu 導入による長期安定化

1 年経過後の変換効率を測定すると、CuBr<sub>2</sub> と RbI を混合添加した太陽電池セル (Standard) では、14.3% から 8.7% まで低下した。一方、NaI、KI、RbI を混合添加した場合、変換効率はそれぞれ 13.0%、11.5%、11.0% と Standard より高い値を示し、NaI 添加した太陽電池セルは Fig. 8. 1(d) に示すように一定の変換効率を維持する高い耐久性を示す結果となった。また FAI を添加した場合、13.9% から 7.5% まで変換効率が低下した。それぞれのキャリアトラップ密度を求めた結果、Standard では  $1.60 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、+NaI は  $1.43 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、+FAI は  $1.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  となり、SEM 観察から Standard や +FAI でペロブスカイト層の粒子配列の乱れが確認されたことから、粒界によるキャリアトラップが要因として考えられる。また、1 年経過後に X 線回折測定を行ったところ、Standard や +FAI で検出された PbI<sub>2</sub> 結晶のピーク強度の増大率 (1 年後/初日の比) が 1.30、1.40 あるのに対し、+NaI では 1.20 であり、PbI<sub>2</sub> 結晶生成・ペロブスカイト結晶分解が抑制されている。これは、NaI 添加でペロブスカイト粒子内部の分解による欠陥生成を抑制し、キャリアトラップ密度の増加を抑制したと考えられる。

第 7 章でも着目した立方晶ペロブスカイト構造の 200 ピークを確認すると、初日では正方晶の 004 ピークに由来するショルダーピークが確認されており、対称性が低下し擬立方晶構造が形成された。しかし、1 年経過後にはショルダーピークが消滅し構造歪みの緩和が生じたと考えられる。これを確認するため、第一原理計算の構造最適化から考察した。Fig. 8. 8 に示すように、まず Cu 導入による構造歪みを評価したところ、CuI<sub>6</sub> 八面体によって原子配列に大きな乱れが生じていることが確認された。しかし、Cu の周囲に配位する MA カチオンを Rb または Na に置換することによって、CuI<sub>6</sub> 八面体による格子歪みが緩和されており、格子欠陥抑制を示唆する結果が得られた。これらの結果から、Fig. 8. 12 に示すようなイオン拡散が生じていると考えられる。作製直後では Na、Rb、Cu、Br を導入することで、一部の Na は格子間位置を占有し、Rb や Na はペロブスカイト層内部に分散していると考えられる。Cu の周囲を占有するハロゲンとしては、I よりも Cl や Br が配位しやすいと考えられる。これは、Fig. 8. 6 に示すギブズエネルギーから、CuCl<sub>2</sub> や CuBr<sub>2</sub> は CuI<sub>2</sub> に比べて安定性を示すためである。1 年経過後、ペロブスカイト結晶には MA 欠陥が形成されるが、先行研究ではペロブスカイト結晶の中性条件を満たすために MA と同時に I が脱離するため [12,13]、Cu を中心とした八面体の場合には Br や Cl が配位しているため結晶構造が維持されたと考えられる。

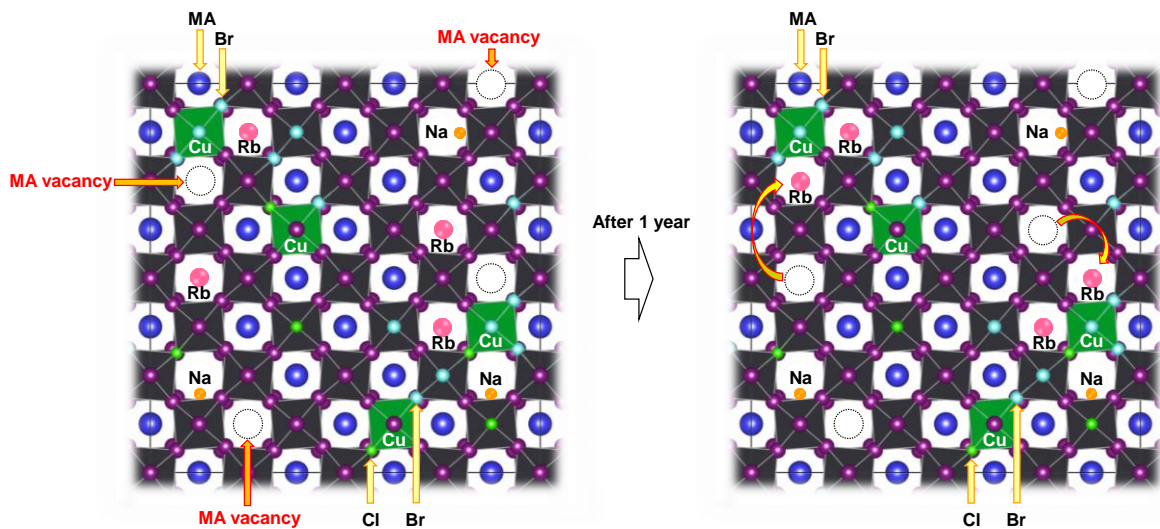


Fig. 8. 12. Schematic illustration of the ionic migration of  $\text{Rb}^+$  and  $\text{MA}^+$  for the + NaI cell.

先行研究より、ペロブスカイト結晶に光照射するとイオン拡散が生じ、電子-フォノンの相互作用によってペロブスカイト構造に格子歪みを与えることが報告されている[14]。本研究では、ペロブスカイト結晶の分解によって形成した MA 欠陥の空孔位置を、イオン拡散が生じることで Rb が占有し、これにより  $\text{CuI}_6$  八面体の構造歪みが緩和され擬立方晶から立方晶へ構造転移したと考えられる。また、トレランスファクターの値から、 $\text{MACuI}_3$  に比べて  $\text{RbCuBr}_3$  の方が 1 に近いことから立方晶構造として対称性が高くなったと考えられる。Na がペロブスカイト結晶に導入された場合、Na は格子間位置に近い位置を占有し I との結合力が Rb に比べて強いと考えられ、I との結合力が大きいことで I 脱離の抑制効果があり、構造として不安定な MA 欠陥生成を抑制する効果があったものと考えられる。FA は MA よりも、分子構造としては電荷が非局在であり、二重結合を有していることから安定である。しかし、FA のイオン半径は  $2.53\text{\AA}$  と MA のイオン半径  $2.17\text{\AA}$  に比べて大きく、Cu の周囲に配位する場合トレランスファクターの値は 1 を超え、FA 同士の反発も大きくなるため Na に比べて不安定になったと考えられる。ペロブスカイト層内部に粒界が生じている場合、イオン拡散は粒界によってトラップされることが報告されている[15,16]。第 6 章で述べたように、 $\text{CuBr}_2$  を添加するとペロブスカイト粒子サイズが小さくなるため粒界が増大し、Rb や Na が拡散しトラップされる位置は Cu 周囲の可能性が高いと考えられ、その結果、ペロブスカイト結晶の安定性が向上されたと考えられる。



### 8. 12. 2. キャリア輸送への影響

第一原理計算を用いてバンド構造の評価を行ったところ、MAPbI<sub>3</sub> のバンドギャップは 1.35 eV を示し、Table 7.3 に示す 1.559 eV に近い値を示した。Na を 10%以上導入した MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>PbI<sub>3</sub> では、バンドギャップの値は 1.37 eV とほとんど変わらない値であった。しかし、伝導帯および価電子帯が下方にシフトしていることから伝導帯に着目すると TiO<sub>2</sub> の伝導帯とのエネルギー障壁が小さくなり、電子の損失を低減することができる。さらに状態密度では、Na の s 軌道が 2–3 eV に確認できる。第 6 章における計算では、6–8 eV に各アルカリ金属元素の s 軌道の状態密度が確認されたが、本章でのバンド計算によって、300–500 nm の短波長領域での EQE 増大はアルカリ金属元素によるエネルギー準位の形成による可能性が高いことが確かめられた。また、同様に Rb の s 軌道は 2–4 eV に確認することができ、MA<sub>0.875</sub>Na<sub>0.125</sub>Pb<sub>0.875</sub>Cu<sub>0.125</sub>I<sub>3</sub> のバンド構造においては 1.25 eV のバンドギャップを示し、Cu の d 軌道の↓スピンの価電子帯で支配的であることがわかった。このことから、RbI、CuBr<sub>2</sub> そして NaI を混合添加した際のキャリア生成を Fig. 8. 13 に模式的に示す。数値は計算結果から見積もった値を記載した。短波長光によって励起された電子は、Rb のエネルギー準位に到達する。Cu の↓スピンは Fig. 8. 11(c)に示すように 0 eV (フェルミ準位)に到達していることから、電子で満たされており電子と正孔の供給に寄与するものと考えられる。励起電子は TiO<sub>2</sub> 層の伝導帯へ輸送されるが、熱的エネルギーに変換されキャリアの損失が生じることがある。しかし、Rb のエネルギー準位の近くに Na のエネルギー準位が存在するためキャリア損失が抑えられ、TiO<sub>2</sub> 層へ電子輸送されると考えられる。これにより第三に示した課題が説明でき、アルカリ金属元素である Rb や Na を添加すると短波長における EQE 増大に寄与し短絡電流密度が向上したと考えられる。

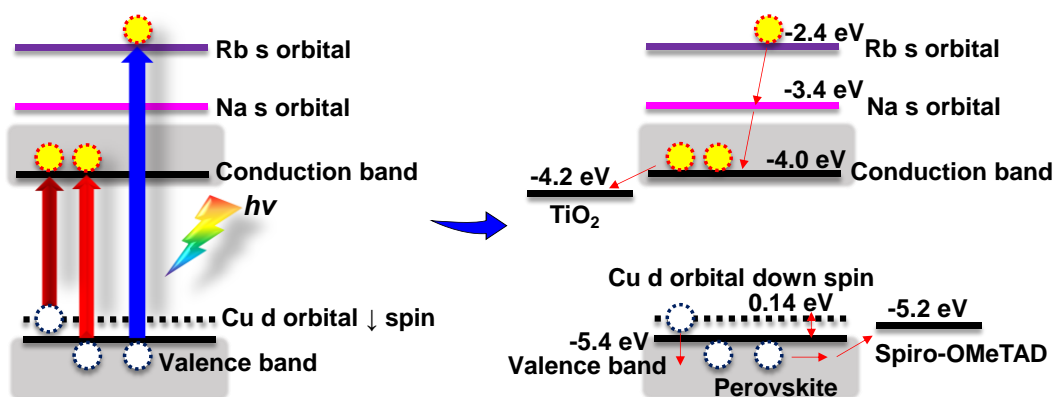


Fig. 8. 13. Schematic illustrations of carrier transport mechanism of perovskite cells added with Rb, Na, and Cu.

一方、 $\text{MA}_{0.875}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  の価電子帯のバンド構造は、Cu の d 軌道による影響により分散性が弱まり若干の間接遷移型に変化したことが示唆された。また、電子密度分布では Pb に比べてわずかに Cu を中心に電子密度分布が局在する傾向を示した。これは、電子生成に有効である一方で、電子密度が高まると電子が局在化するためキャリア輸送抵抗につながると考えられる。このことは、第 7 章に示す実験結果から CuBr<sub>2</sub> と NaCl の添加量を 2% から 10% まで増大させると、直列抵抗が  $5.93 \Omega \text{ cm}^2$  から  $6.82 \Omega \text{ cm}^2$  まで増大したことに対応している。また間接遷移型の場合、光吸収が直接遷移型に比べて小さくなるため効率が低下する。こちらも同様に、CuBr<sub>2</sub> と NaCl を 10% 添加した太陽電池セルでは変換効率が 7.0% までの低下を確認している。

一方、 $\text{MA}_{0.75}\text{Rb}_{0.125}\text{Na}_{0.125}\text{Pb}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{I}_3$  ではフラットバンドが形成されつつも、Rb を導入することで伝導帯の Cu の d 軌道によるバンド構造の分散性に影響し、間接遷移型から直接遷移型に戻ることがわかった。これは、Rb の s 軌道が 2–4 eV 領域を占有しているためであり、電子構造の制御が可能であることが確認された。また、バンドギャップは 0.93 eV と MAPbI<sub>3</sub> に比べて非常に小さい値を示した。結晶構造モデルに用いたハロゲンは全て I であるため、Fig. 8. 12 に示したように Br や Cl の導入を考慮する必要がある。先行研究より、MAPbI<sub>3</sub> に Br や Cl をドーピングすると価電子帯が下方にシフトしバンドギャップが拡大することが報告されており、MAPbCl<sub>3</sub> > MAPbBr<sub>3</sub> > MAPbI<sub>3</sub> の順にバンドギャップ大きいことが知られている[17-19]。本研究での元素添加は非常に微量であり、Fig. 8. 1(b)の EQE スペクトルの 800 nm 付近に着目すると全スペクトルが一致していることからバンドギャップに大きな差はないと考えられる。そこで、第 7 章に示した 7% CuBr<sub>2</sub> + 5% NaCl のバンドギャップと Standard を比較すると 1.559 eV から 1.581 eV まで拡大しているが、大きな差でないことがわかる。本研究での第一原理計算では Cu のドーピング量を 12.5% とした際の状態密度を確認すると、価電子帯、伝導帯ともに I よりも支配的であることが確認された。したがって、電子構造の影響はハロゲンの方が小さく、特に Cu の 3d 軌道の ↓ スピンによる影響が大きいことがわかり、バンドギャップが縮小されると考えられる。

Table 8. 6 には、本研究で得られた光電変換効率と先行研究で報告されている変換効率の減少率を合わせて示す。本研究では、MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 前駆体溶液に CuBr<sub>2</sub> とアルカリ金属化合物の同時混合添加による新規ペロブスカイト結晶の大気中形成により、従来よりも優れた耐久性を示すペロブスカイト太陽電池を作製することができた。

Table 8. 6. Decrease rates of conversion efficiencies for the perovskite solar cells.

Perovskite devices	Fablication atmosphere	Day	$R_D$ (% day <sup>-1</sup> )	Reference
2% CuBr <sub>2</sub> + 2% NaCl	Open air	70	0.078	This work
7% CuBr <sub>2</sub> + 5% NaCl	Open air	70	0.095	This work
1% CuBr <sub>2</sub> + 1% RbI + 1% NaI	Open air	365	0.00	This work
5% SnI <sub>2</sub> + 5% CuBr <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	3	6.67	20
0.75% KCl	N <sub>2</sub>	50	0.31	21

### 8. 13. 結言

第 6 章より CuBr<sub>2</sub> と RbI の添加によって変換効率が向上することが明らかとなり、第 7 章では、Na 導入によるペロブスカイト構造の対称性に着目した安定性評価を行い、CuBr<sub>2</sub> と NaCl の添加によって 10 週間の変換効率の維持が確認された。本章では、CuBr<sub>2</sub>、RbI、NaI を混合添加することによって、変換効率の 1 年間維持という結果が得られた。1 年経過後では、全ての太陽電池セルにおいて擬立方晶から立方晶構造への構造転移が確認され、Rb によるイオン拡散が原因であると考えられた。第一原理計算による構造評価から、Cu<sub>6</sub> 八面体が大きく結晶の原子配列から乱れており、格子欠陥などの要因につながると考えられるが、Rb や Na を Cu の周囲に導入することで原子配列乱れが緩和され、RbCuBr<sub>3</sub> や RbCuCl<sub>3</sub> のトレランスファクターが 1 に近いことからペロブスカイト結晶構造の対称性が高くなることが確認された。このことから、全ての太陽電池セルに含まれる Rb の拡散によって構造転移が生じたと予想される。また Na と Rb 位置に着目すると、Na の方が格子間に近い位置を占有することがわかり、これにより Na と Pb または Na と Cu の陽イオン同士の反発により格子定数が増大したと考えられる。しかし、Na と I との結合によって I 脱離が抑制されペロブスカイト結晶の分解が抑制されたと考えられる。

状態密度計算から、Na および Rb の s 軌道がそれぞれ 2 – 4 eV の範囲で確認され、短波長光で励起した電子が Rb のエネルギー準位に到達し、その後 Na のエネルギー準位に移動することでキャリアの損失低減の効果が期待でき、実際に実験でも Na と Rb の混合添加によって短絡電流密度の向上が確認された。また、Cu の↓スピンの価電子帯および伝導帯で支配的であるため、Cu のドーピング量が 10%程度でもハロゲン

よりバンド構造への影響が大きいことがわかった。特に d 軌道は分散性が弱いためフラットバンドを形成し、キャリアの有効質量増大が懸念される。しかしながら、伝導帯に近い位置に占める Rb の s 軌道によって間接遷移型から直接遷移型へ半導体特性を制御可能であることがわかり、Na と Rb の混合導入により Cu 導入による構造不安定性と光電変換特性を改善できることが明らかとなった。

## 参考文献

1. S. Luo and W. A. Daoud, *Mater.* **9**, 123 (2016).
2. K. Amnuyswat and P. Thanomngam, *Integr. Ferroelectr.* **177(1)**, 1-9 (2017).
3. T. Oku, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **59**, 264 (2020).
4. Y. Rong, Z. Tang, Y. Zhao, X. Zhong, S. Venkatesan, H. Graham, M. Patton, Y. Jing, A. M. Guloy and Y. Yao, *Nanoscale* **7**, 10595 (2015).
5. S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Science* **342**, 341 (2013).
6. N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, A. Sadhanala, G. E. Eperon, S. K. Pathak, M. B. Johnston, A. Petrozza, L. M. Herza, and Henry J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3061 (2014).
7. T. Jiang, Z. Chen, X. Chen, T. Liu, X. Chen, W. E. I. Sha, H. Zhu, and Y. (Michael) Yang, *Sol RRL* **4**, 1900467 (2020).
8. E. J. J.-Perez, Z. Hawash, S. R. Raga, L. K. Ono, and Y. Qi, *Energy Environ. Sci.* **9**, 3406 (2016).
9. D. Cortecchia, H. A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P. P. Boix, M. Gratzel, S. Mhaisalkar, C. Soci and N. Mathews, *Inorg. Chem.* **55**, 1044 (2016).
10. M. Li, Z.-Kui Wang, M.-P. Zhuo, Y. Hu, K.-H. Hu, Q.-Q. Ye, S. M. Jain, Y.-G. Yang, X.-Y. Gao, and L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **30**, 1800258 (2018).
11. Y. Zhang, G. Grancini, Y. Feng, A. M. Asiri, and M. K. Nazeeruddin, *ACS Energy Lett.* **2**, 802 (2017).
12. S. Wang, Y. Jiang, E. J. J.-Perez, L. K. Ono, and Y. Qi, *Nat. Energy* **2**, 16195 (2016).
13. N. Aristidou, C. Eames, I. S.-Molina, X. Bu, J. Kosco, M. S. Islam and S. A. Haque, *Nat. Commun.* **8**, 15218 (2017).
14. C. G. Bischak, C. L. Hetherington, H. Wu, S. Aloni, D. F. Ogletree, D. T. Limmer, and N.

- S. Ginsberg, *Nano Lett.* **17**, 1028 (2017).
15. N. Phung, A. A.-Ashouri, S. Meloni, A. Mattoni, S. Albrecht, E. L. Unger, A. Merdasa, and A. Abate, *Adv. Energy Mater.* **10**, 1903735 (2020).
  16. J. Zhao, Y. Deng, H. Wei, X. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, J. E. Shield, and J. Huang, *Sci. Adv.* **3**, eaao5616 (2017).
  17. C. Li, J. Wei, M. Sato, H. Koike, Z.-Z. Xie, Y.-Q. Li, K. Kanai, S. Kera, N. Ueno, and J.-X. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 11526 (2016).
  18. D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, *Science* **351**, 151 (2016).
  19. E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Chem. Sci.* **6**, 613 (2015).
  20. M. Li, Z.-K. Wang, M.-P. Zhuo, Y. Hu, K.-H. Hu, Q.-Q. Ye, S. M. Jain, Y.-G. Yang, X.-Y. Gao, and L.-S. Liao, *Adv. Mater.* **30**, 1800258 (2018).
  21. K. M. Boopathia, R. Mohan, T.-Y. Huang, W. Budiawan, M.-Y. Lin, C.-H. Lee, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1591 (2016).

## 第9章 総括

### 9.1. 本研究のまとめ

現在世界中で進められているペロブスカイト系太陽電池に関して、結晶構造安定化と Pb 微量低減を目標として、ペロブスカイト層の微細組織および結晶構造を制御し、作製されたデバイスの光起電力特性評価や理論計算による電子構造等を評価しながら、本研究を遂行した。本研究の結果をまとめると以下のようになる。

第1章では、ペロブスカイト太陽電池の特性や現状の課題についてまとめ、特に代替元素や部分的な置換による組成制御の重要性を説明した。その中で、Pb に代わる代替材料や MAPbI<sub>3</sub> の分解抑制に関する解決策に着目し、Sn や Cu および MAPbI<sub>3</sub> の分解機構に関する研究事例についてまとめ、本研究の目的について述べた。

第2章では、太陽電池セルの作製に関する試薬や詳細な成膜条件および物性評価に方法についてまとめた。

第3章では、MAPbI<sub>3</sub> 前駆体溶液に CsI と SnCl<sub>2</sub> を添加したペロブスカイト太陽電池セルを作製し、16 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の導入効果について評価した。結果として、compact TiO<sub>2</sub> 層に 16 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を成膜した場合、短絡電流密度の向上を確認した。さらに、ペロブスカイト層形成時の PbI<sub>2</sub> 結晶の析出を抑制し、ペロブスカイト層の足場材料として機能することを示した。Cs、Sn および Cl がペロブスカイト層内に分布していることが確認された。Sn がペロブスカイト層と TiO<sub>2</sub> 層の界面に分布し Sn-Cl の結合によって、ペロブスカイト構造での MA<sup>+</sup>との相互作用が強くなり、TiO<sub>2</sub> 層から離れた結果、電荷分布のオーバーラップが減少し電荷再結合抑制に効果を示すものと考えられる。

第4章では、異なるサイズの TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散溶液を用いてペロブスカイト太陽電池を作製し特性を評価した。Compact TiO<sub>2</sub> 層の表面上に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が分散していることを確認し、16 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は細かく粒子が凝集しており、23 nm の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は局所的に凹凸を敷き詰める状態となっていることが確認された。23 nm TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いると短絡電流密度が向上し、ペロブスカイト結晶が立方晶から正方晶構造へ転移しバンドギャップが拡大したことで開放電圧が向上したと考えられる。さらに、ペロブスカイト層に PbI<sub>2</sub> 結晶が分布することによって電荷再結合を抑制し、その結果、曲線因子が向上した。TiO<sub>2</sub> ナノ粒子によって、ペロブスカイト結晶の回折強度が増大し性能の改善に寄与することが明らかになったため TiO<sub>2</sub> ナノ粒

子のサイズ制御や成膜方法を改善することで、さらに太陽電池としての機能改善が見込まれる。

第5章では、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度調整を行い、光起電力特性とペロブスカイト結晶の分解速度および  $\text{PbI}_2$  結晶の析出速度を評価した。結果として、MAI、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbI}_2$  を 2.4 M、0.8 M、0.08M で調整することで光起電力特性の改善と耐久性の向上を実現した。また、Cl が完全に  $\text{MACl}$  となって気化せずペロブスカイト層に残ることがわかり、 $\text{PbI}_2$  結晶は添加した  $\text{PbI}_2$  粉末の添加量に依存することが熱力学計算結果から示唆され、 $\text{PbI}_2$  結晶がペロブスカイト結晶の成長や配向性に影響を与えていると考えられ、ペロブスカイト結晶の形成反応機構を提案した。 $\text{PbI}_2$  結晶が一部ペロブスカイト層の表面に析出することで、ペロブスカイト層と spiro-OMeTAD 層との界面における電荷再結合を抑制する可能性を示した。しかし、 $\text{PbI}_2$  析出量が多くなるとペロブスカイト結晶の分解速度が速くなり、 $\text{PbI}_2$  を中心に分解が進行したと考えられる。MAI 2.7 M、 $\text{PbCl}_2$  0.9 M、 $\text{PbI}_2$  0.08 M と  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  前駆体溶液の濃度を上げると粒子サイズの増大とともに直列抵抗が増大し、ペロブスカイト結晶の分解速度が進行した。これは、粒子間の隙間が広いことで、酸素が表面に吸着し生成した  $\text{O}^{2-}$  がペロブスカイト層を拡散したことで耐久性が低下したものと考えられる

第6章では、 $\text{CuBr}$  および  $\text{CuBr}_2$  を添加したペロブスカイト前駆体溶液の攪拌時間を変えながら評価した。また、 $\text{CuBr}_2$  と各アルカリ金属ヨウ化物( $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{CsI}$ ) を同時添加した太陽電池セルを作製し第一原理計算を用いて、キャリア輸送機構について考察した。 $\text{CuBr}$  を添加し溶液の攪拌時間を長くすると、格子定数の拡大から  $\text{Cu}$  が1価から2価へ酸化したことでヤーン・テラー効果が発現したこともと考えられる。また  $\text{CuBr}_2$  およびアルカリ金属ヨウ化物を添加することによって、変換効率が向上することを明らかにした。 $\text{Cu}$  導入によるエネルギーギャップ拡大、アルカリ金属元素のエネルギー準位形成による短波長領域の光電変換特性の改善に寄与する可能性と、ギブズエネルギーの低下から安定性向上が示唆され、これらの計算結果は実験結果と対応することが確認された。このように  $\text{Cu}$  とアルカリ金属元素を同時に導入する新しい組成制御法を見出した。

第7章では、 $\text{CuBr}_2$  および  $\text{NaCl}$  をペロブスカイト前駆体溶液に添加した際の、光起電力特性と微細構造の変化を評価した。 $\text{PbCl}_2$  濃度に対し  $\text{CuBr}_2$  と  $\text{NaCl}$  を2%ずつ添加することによって、キャリアトラップ密度が減少し変換効率および耐久性が向上することを明らかにした。 $\text{Na}$  が格子間位置に占有していることが示唆され、その後  $\text{Na}$  が  $\text{MA}$  欠陥サイトを占有し立方晶に転移したことによって、耐久性が向上することを確認した。また、10週間後において結晶子サイズが増大しており  $\text{Na}$  と  $\text{Cu}$  の添加に

よって、擬立方晶から対称性が高い立方晶へ転移したことで、室温で粒成長したと考えられる。添加量を増やすとピンホールや  $\text{MAPbCl}_3$  の回折ピークが確認され、元素マッピングによって Na や Br が部分置換されている可能性を示した。溶液中の Cl 濃度が上がると、 $\text{MgCl}_2$  の気化反応と  $\text{MAPbCl}_3$  の形成を誘発し、 $\text{CuBr}_2$  によって抑制できることを確認した。

第 8 章では、第 6 章および第 7 章で述べた結果を踏まえて長期間後の結晶構造変化や、第一原理計算による電子状態およびバンド構造を比較した。 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{RbI}$ 、 $\text{NaI}$  を添加することによって光電変換効率が長期間保持され、高い耐久性を示した。ペロブスカイト結晶の分解が抑制され、対称性歪みが緩和されていることが確認され、光照射によって起こるイオン拡散によって Rb や Na が Cu の周りを占有することが考えられた。第一原理計算による構造最適化からは、 $\text{CuI}_6$  八面体を中心に確認された原子配列の乱れが Rb や Na を導入することで緩和されており、また Na が格子間に近い位置に占有していることから Na と I 間の結合により I の脱離を抑制したと考えられる。さらに、電子状態やバンド構造の計算結果から、Na と Rb の導入によって励起キャリアの損失を抑制する効果が示唆され、Cu の d 軌道が価電子帯および伝導帯に支配的であることが明らかとなった。Cu を 10%以上導入するとフラットバンドが形成される一方で、Rb や Na の s 軌道の分散性により伝導帯のバンド構造を制御可能であることが示された。



## 9.2. 将来展望

最後に、本研究が契機となり展開されると期待される学術的基礎研究や、産業応用的展望について述べる。

本研究では、ペロブスカイト太陽電池の課題として重要な、結晶構造安定化と Pb 微量削減に関する基礎研究に取り組んだ。結果として、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子、Cs、Sn、Cl 導入によりペロブスカイト結晶粒子サイズが増大し安定的にペロブスカイト結晶が成長し、短絡電流密度の向上が確認された。さらに CuBr<sub>2</sub> とアルカリ金属化合物の混合添加を試み、光電変換効率と構造安定性が大幅に向上することを見出した。

本研究を基にした学術的基礎研究の展開として、ペロブスカイト太陽電池の高耐久化機構やキャリア輸送機構について、第一原理計算による予測が有効であることが示されたため、今後さらに計算による新規材料開発や材料設計指針の構築が展開されることが期待される。特に Cu、Na 添加など、これまで世界的にもほとんど行われていない領域で、新たな展開のきっかけとなることが期待される。従来、元素添加、元素置換に関する研究は、試行錯誤的な実験により数々の新しい発見が成し遂げられてきたが、第一原理計算を組み合わせた計算と実験による検証を結合させた、統合的な材料開発手法により、従来では予想しなかった新規なペロブスカイト結晶の提案やその研究開発の展開が期待される。

産業応用的展望として、ペロブスカイト太陽電池の実用化において大きな課題とされている結晶構造不安定性と有毒性 Pb の低減について、本研究で取り組んだ Cu-Na-Rb の混合添加は光電変換特性の向上と長期安定化を実現し、さらに低毒性元素を導入したことで Pb 低減にも貢献できると期待される。また全世界中におけるほとんどの研究グループにおいて、ペロブスカイト太陽電池の作製は N<sub>2</sub> 中などの不活性雰囲気下で行われており、大気中での不安定性が数多く報告されている。これに対し、本研究の MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> を基本としたペロブスカイト前駆体溶液の大気中高温成膜は長期高耐久化を示し、作業効率改善・低コスト化も期待できる。さらに、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子や NaCl は安価であるため、ペロブスカイト太陽電池のさらなる低コスト化が可能な材料としての展開が期待される。

以上のことより、本研究で得られたペロブスカイト太陽電池に関する基礎的知見は、次世代太陽電池として注目されるペロブスカイト太陽電池のさらなる学術的基礎研究の発展および産業応用への展開へ大きく寄与していくことが期待される。

## 謝辞

本研究を進めるに当たって、丁寧にご指導していただいた滋賀県立大学工学部 材料科学科 教授・奥健夫先生に厚く御礼申し上げます。

第一原理計算等でご指導いただきました、講師・鈴木厚志先生に厚く御礼申し上げます。また X 線回折の解析にご協力いただきました特別研究員・田中大基博士に深く感謝申し上げます。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散液を提供していただき成膜過程に関する議論をいただきました、大阪ガス株式会社エネルギー技術研究所の、阪本浩規様、山田昌宏様、大阪ガスケミカル株式会社フロンティアマテリアル研究所の大北正信様、南聡史様、高野一史様、宮内信輔様、塚田慎一郎様に厚く御礼申し上げます。

滋賀県立大学工学部・材料科学科 教授・バラチャンドラン・ジャヤデワン先生、電子システム工学科 教授・酒井道先生には、本論文作成に当たり適切な助言を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

また准教授・秋山毅先生、実習助手・深谷美咲様、研究室の皆様には、様々な面でお世話になり深く感謝申し上げます。

本研究は JSPS 科研費 JP19J15017 の助成を受けたものです。ここに深く感謝申し上げます。

## 発表論文

1. Fabrication and characterization of  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{Cs})\text{Pb}(\text{Sn})\text{I}_3(\text{Cl})$  perovskite solar cells with  $\text{TiO}_2$  nanoparticle layers  
N. Ueoka, T. Oku, A. Suzuki, H. Sakamoto, M. Yamada, S. Minami, and S. Miyauchi  
Japanese Journal of Applied Physics 57 (2018) 02CE03-1-7.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02CE03>  
(第 3 章)
2. Effects of  $\text{PbI}_2$  addition and  $\text{TiO}_2$  electron transport layers for perovskite solar cells  
N. Ueoka, T. Oku, H. Tanaka, A. Suzuki, H. Sakamoto, M. Yamada, S. Minami, S. Miyauchi, and S. Tsukada  
Japanese Journal of Applied Physics 57 (2018) 08RE05-1-7.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.57.08RE05>  
(第 4 章)
3. Stability characterization of  $\text{PbI}_2$ -added  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  photovoltaic devices  
N. Ueoka and T. Oku  
ACS Applied Materials & Interfaces 10 (2018) 44443-44451.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b16029>  
(第 5 章)
4. Additive effects of alkali metals on Cu-modified  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-\delta}\text{Cl}_\delta$  photovoltaic devices  
N. Ueoka, T. Oku and A. Suzuki  
RSC Advances 9 (2019) 24231-24240.  
<https://doi.org/10.1039/c9ra03068a>  
(第 6 章)
5. Effects of co-addition of sodium chloride and copper(II) bromide to mixed-cation mixed-halide perovskite photovoltaic devices  
N. Ueoka and T. Oku  
ACS Applied Energy Materials 3 (2020) 7272–7283.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c00182>  
(第 7 章)
6. Effect of doping with Na, K, Rb, and formamidinium cations on  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.99}\text{Rb}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{I}_{3-x}(\text{Cl}, \text{Br})_x$  perovskite photovoltaic cells  
N. Ueoka, T. Oku, and A. Suzuki  
AIP Advances 10 (2020) 125023–1–12.  
<https://doi.org/10.1063/5.0029162>  
(第 8 章)