

組成エンジニアリングによる鉛フリー錫ペロブスカイト
太陽電池の高効率化に関する研究

西村 滉平

電気通信大学大学院 情報理工学研究科 基盤理工学専攻
博士(工学)の学位申請論文

2022年3月

組成エンジニアリングによる鉛フリー錫ペロブスカイト
太陽電池の高効率化に関する研究

博士論文審査委員会

主査 早瀬 修二 特任教授

副査 沈 青 教授

委員 平野 誉 教授

委員 奥野 剛史 教授

委員 曾我部 東馬 准教授

著作権所有者

西村 滉平

2022年3月

Abstract

Title: Improvement of Conversion Efficiency for Pb free Sn Perovskite Solar Cells by
Composition Engineering

Name: Kohei Nishimura

Perovskite solar cells have achieved high power conversion efficiency of 25.5% comparable to that of silicon-based solar cells, in spite of using a low temperature printing technology. However, the conventional perovskite solar cell consists of lead ion as the main component in the light harvesting layer. The use of the lead ion in electrical products is limited by Restriction of Hazardous Substances Directive (RoHS directive). To solve this problem, the research on lead-free perovskite solar cells have been gaining attention from the academia and the industry. Among them, Pb free tin perovskite was the front runner, due to its excellent optoelectronic properties, such as high charge carrier mobility and the band gap suitable for high efficiency solar cells. However, the efficiency of tin perovskite solar cells was extremely low, compared with that of lead perovskite solar cells, due to the defect formed in crystal lattice and on the grain boundary. In addition, the presence of Sn^{4+} formed by the oxidation of Sn^{2+} in the lattice increases the carrier concentration in the perovskite layer, which reduces the efficiency.

In this study, we succeeded in improving the conversion efficiency of the Pb free tin perovskite solar cell by optimizing the ABX_3 perovskite composition, by which the crystal defect density was reduced, and the open circuit voltage loss was suppressed by decreasing the band offset of p-type semiconductor/ tin perovskite/ n-type semiconductor interface. The analysis of the carrier dynamics by time-resolved spectroscopy and Hall-effect gave the explanation that their high efficiency could be brought by the decrease in the carrier concentration and the increase in carrier diffusion length. In this research, a direction to improving the efficiency of the tin-based perovskite solar cell were shown.

和文概要

論文題目: 組成エンジニアリングによる鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池の高効率化に関する研究

氏名: 西村 滉平

ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池は安価かつ高効率な次世代太陽電池として注目されている。しかし、光吸収材料に電気製品への使用が規制されている鉛化合物が用いられているため鉛フリー化が求められる。錫系ペロブスカイト太陽電池が鉛フリーペロブスカイト太陽電池として期待されているが、変換効率の低さが課題となっている。

本研究では、ハロゲン化ペロブスカイトの組成エンジニアリングによる結晶欠陥密度の低減、p型材料/錫系ペロブスカイト/n型材料の伝導帯と価電子帯のエネルギー準位を最適化させることにより変換効率の向上に成功した。さらに時間分解分光法によりキャリアダイナミクスを調べ、それらの高効率化が不純物キャリア濃度の減少とキャリア寿命の増大により説明することができた。これらの結果より、錫系ペロブスカイト太陽電池の高効率化への指針を提案することができた。

目次

第 1 章 序論-----	1
1.1 研究背景-----	1
1.1.1 ペロブスカイト太陽電池-----	1
1.1.2 鉛フリーペロブスカイトと錫ペロブスカイト太陽電池-----	2
1.1.3 錫ペロブスカイト太陽電池の課題-----	2
1.2 研究目的-----	3
1.3 論文構成-----	4
第 2 章 ペロブスカイト太陽電池概要-----	5
2.1 はじめに-----	5
2.2 ペロブスカイト太陽電池の構造-----	5
2.2.1 透明導電膜付基板-----	6
2.2.2 p 型半導体層(ホール輸送層) -----	6
2.2.3 ペロブスカイト層(光電変換層) -----	7
2.2.4 n 型半導体層(電子輸送層) -----	8
2.2.5 対極-----	9
2.3 ペロブスカイト太陽電池の動作原理-----	9
2.4 各種測定機器と測定手法-----	11
2.4.1 電流-電圧(I-V)測定-----	11
2.4.2 暗電流測定-----	13
2.4.3 分光感度(IPCE)測定-----	14
2.4.4 走査型電子顕微鏡(SEM) -----	15
2.4.5 X 線回折測定 (XRD) -----	16
2.4.6 Williamson-Hall plot 法-----	17
2.4.7 X 線光電子分光測定(XPS) -----	18
2.4.8 紫外・可視分光測定(UV-vis) -----	18
2.4.9 光電子収量分光法測定(PYS) -----	20
2.4.10 フォトルミネッセンス測定(PL) -----	20
2.4.11 ホール効果測定-----	21

第3章 A サイト置換による結晶歪み（格子の乱れ）と変換効率-----	23
3.1 はじめに-----	23
3.2 実験項-----	23
3.2.1 材料-----	23
3.2.2 成膜手法-----	24
3.2.2.1 スピンコート法-----	24
3.2.2.2 真空蒸着法-----	25
3.2.3 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス-----	25
3.2.3.1 透明導電膜付基板-----	26
3.2.3.2 p 型半導体層-----	27
3.2.3.3 ペロブスカイト層-----	27
3.2.3.3.1 ペロブスカイト前駆体溶液の準備-----	27
3.2.3.3.2 ペロブスカイト型化合物の成膜-----	28
3.2.3.4 n 型半導体層-----	28
3.2.3.5 短絡防止層および対極-----	28
3.3 結果と考察-----	29
3.3.1 トレランスファクターと結晶歪み-----	29
3.3.2 太陽電池特性評価-----	34
3.3.3 電子物性評価-----	37
3.3.4 保管における変換効率と結晶歪み-----	38
3.3.5 エネルギーバンドレベルと開放電圧-----	39
3.4 まとめ-----	42
第4章 エチルアンモニウムイオン置換と太陽電池性能-----	43
4.1 はじめに-----	43
4.2 実験項-----	43
4.2.1 材料-----	43
4.2.2 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス-----	44
4.2.2.1 透明導電膜付基板-----	45
4.2.2.2 p 型半導体層-----	45
4.2.2.3 ペロブスカイト層-----	45
4.2.2.3.1 ペロブスカイト前駆体溶液の準備-----	45

4.2.2.3.2	ペロブスカイト型化合物の成膜	46
4.2.2.4	n型半導体層	46
4.2.2.5	短絡防止層および対極	46
4.3	結果と考察	46
4.3.1	結晶構造解析	47
4.3.2	エネルギーバンドアラインメント	50
4.3.3	太陽電池性能	53
4.3.4	ペロブスカイト膜の物性評価	56
4.3.5	ペロブスカイトの欠陥/トラップ密度評価	58
4.3.6	デバイス特性評価 電荷輸送メカニズム	62
4.3.7	EDA passivation	64
4.4	まとめ	66
第5章	臭素(Bromide)置換による錫ペロブスカイト太陽電池の高効率化	68
5.1	はじめに	68
5.2	実験項	68
5.2.1	材料	68
5.2.2	ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス	69
5.2.2.1	透明導電膜付基板	70
5.2.2.2	p型半導体層	70
5.2.2.3	ペロブスカイト層	70
5.2.2.3.1	ペロブスカイト前駆体溶液の準備	70
5.2.2.3.2	ペロブスカイト型化合物の成膜	71
5.2.2.4	n型半導体層	71
5.2.2.5	短絡防止層および対極	71
5.3	結果と考察	71
5.3.1	結晶構造解析	72
5.3.2	エネルギーバンドアラインメント	75
5.3.3	太陽電池性能	77
5.3.4	ペロブスカイト層の物性評価	80
5.3.5	ペロブスカイトの欠陥評価	82
5.3.6	大気安定性評価	84
5.4	まとめ	85

第 6 章 結論-----	86
参考文献-----	88
実績一覧-----	97
学術論文-----	97
国際学会発表-----	98
国内学会発表-----	99
謝辞-----	100

第1章 序論

1.1 研究背景

近年、化石燃料の使用に伴った人為的温室効果ガス排出による地球温暖化が世界規模で喫緊の課題となっている。温室効果ガスによって地球表面温度が上昇すると海面上昇や異常気象を引き起こし、食糧供給や居住環境に重大な影響を及ぼす恐れがあると予測されている。すでに、世界の年平均気温は1891年の統計開始以来、約1°C上昇しており、気温上昇とほぼ比例して温室効果ガスの主要因である二酸化炭素濃度も増加している。このような背景の中、2015年に気候変動枠組条約に加盟する全196カ国全てが参加するパリ協定において、地球温暖化防止のため脱炭素化に向けた長期目標が定められた。日本においても、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする(2050年カーボンニュートラル)脱炭素社会の実現を目指すと宣言した。しかし、我が国における1次エネルギー供給の大部分は未だ石油・石炭・天然ガスなどの化石燃料に依存しており^[1]、再生可能エネルギーへの転換が求められている。中でも、太陽光エネルギーを利用した太陽光発電は、脱炭素化社会実現に向けたエネルギー供給源の一つとして期待されている。太陽光発電は住宅用太陽光発電やメガソーラーとして普及し、太陽電池という呼称で世間に認知されている。現在、主に普及している太陽電池はシリコン(Si)を原材料としたシリコン系太陽電池である。シリコン系太陽電池は光電変換効率と耐久性に優れているが、イレブンナイン(99.99999999%)と呼ばれる高純度シリコンインゴットと高真空高温プロセスが必要であるため、製造コストが高く脱炭素化社会に向けた太陽電池の更なる普及の障壁となっている。

1.1.1 ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は、光吸収層にペロブスカイト結晶を用いた太陽電池であり、次世代型プリンタブル太陽電池として期待されている。このペロブスカイト太陽電池は、2009年に宮坂らにより初めて提案された。宮坂らは、有機鉛(Pb)ハライドペロブスカイト型化合物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{I}$ or Br)を増感色素として用いることにより3.81%^[2]の変換効率を得た。しかし、ホール輸送材料にヨウ素を含む電解液を用いたため、液漏れや電池性能の低さ等に課題があった。2012年には、グレッツェルらによってホール輸送材料に電解液ではなくSpiro-OMeTADを用いた全固体型ペロブスカイト太陽電池が報告^[3]され、同年Snaithらによって10.9%と当時では非常に高い変換効率を有するペロブスカイト太陽電池が報告さ

れた^[4]。以後、研究開発は激化し 2021 年現在のペロブスカイト太陽電池の変換効率は、単結晶シリコン太陽電池の変換効率($\eta = 26.1\%$ ^[5])と同程度となる 25.5%^[5]の高い変換効率を実現している。また、ペロブスカイト太陽電池は塗布プロセスによって作製できるという特徴を持つことからロール to ロールなどを用いた大量生産へ展開が可能となり、製造コストを大幅に下げることができる。さらに、PET などのフィルム基板を用いることによってフレキシブルで軽量の太陽電池が実現でき、シリコン系太陽電池では困難だった領域に設置することが可能になるため、太陽電池の更なる普及が期待できる。

1.1.2 鉛フリーペロブスカイトと錫ペロブスカイト太陽電池

高い変換効率を示すペロブスカイト太陽電池は、ペロブスカイト結晶の主材料として鉛が用いられている。そのため、高い変換効率や簡便な作製手法が期待されている一方で、鉛が及ぼす人体や環境への影響が懸念されている。鉛電子機器における鉛の使用は、鉛の持つ毒性から EU の有毒物質制限(RoSH)指令により $< 1000\text{ppm}$ (0.1wt%)に制限されている^[6]。また、鉛は植物による取り込み能力が高く、電子機器に使用されている鉛の漏洩が生じると深刻な環境汚染が発生すると示唆されている^[7]。そこで、実用化の観点から鉛を含有しないペロブスカイト太陽電池(鉛フリーペロブスカイト太陽電池)の研究も盛んに行われはじめた。光電変換材料として $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[8]、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ^[9]、 Ag_3BiI_6 ^[10]、 AgBi_2I_7 ^[11]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ ^[12] のようなハロゲン化ビスマス化合物、 $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ^[13] などのハロゲン化アンチモン化合物、 Cs_2TiBr_6 ^[14] などのハロゲン化チタン化合物、 MA_2CuI_4 ^[15] などのハロゲン化銅化合物など、鉛フリー化として様々な材料が検討されている。しかし、これらの化合物を用いたペロブスカイト太陽電池の変換効率は 5%以下であり、鉛ペロブスカイト太陽電池ほどの高性能化は実現できていない。鉛フリーペロブスカイトの中で最も有望視されているのが、鉛代替材料に錫(Sn)を用いた錫ペロブスカイト太陽電池である。錫ペロブスカイトは鉛ペロブスカイトと同様の結晶構造(ABX_3 , A: 有機及び無機カチオン, B: 金属カチオン, X: ハロゲン化物アニオン)を持ち、Shockley-Queisser 限界に近い理想的なバンドギャップ、高い電荷キャリア移動度、非常に長いホットキャリア寿命などの利点を有する^[16-21]。現在の錫ペロブスカイト太陽電池の最も高い変換効率は 14.81%^[22]であり、開放電圧の損失が大きいため鉛ペロブスカイト太陽電池ほど高効率には至っていない。

1.1.3 錫ペロブスカイト太陽電池の課題

錫ペロブスカイト太陽電池は光電変換効率や大気安静性において鉛ペロブスカイト太陽電池と比較すると劣っており、更なる性能向上が求められる。錫ペロブスカイト太陽電池の

変換効率の低さは曲線因子と開放電圧損失に起因している。大きな開放電圧損失は、錫ペロブスカイト結晶の不安定性に起因する Sn^{2+} サイトの欠陥と Sn^{2+} の酸化による Sn^{4+} の生成がバックグラウンドキャリア(ホール)密度を増加させることによって、光励起キャリアの再結合が増大するためだと考えられている。また、錫ペロブスカイトの速い結晶化速度は小さい結晶粒サイズやピンホールの生成などペロブスカイト膜品質(均一性や被覆率)を低下させ、粒界や界面における電荷再結合が生じ曲線因子低下の原因となる^[23-25]。多くの研究機関でバックグラウンドキャリア密度低減への取り組みがなされてきた。ひとつは、 Sn^{2+} の酸化を抑制するために金属を添加することである。Gu らは SnF_2 を還元剤として用いることで Sn^{4+} の生成抑制とキャリア密度低下効果があることを報告した^[26]。また、同様の効果が伊藤らによっても報告されており、 GeI_2 を添加することによって Ge^{2+} が酸化して Ge^{4+} になり、スズのペロブスカイト結晶を包む薄い GeO_4 保護層が形成され、効率が向上するだけでなく大気雰囲気下でのデバイスの安定性も大幅に向上した^[27]。また、錫ペロブスカイトの結晶化速度の緩和は、ヨウ化エチレンニアンモニウムやヨウ化グアニジニウムなどの A サイトカチオンの添加によって改善傾向にある^[28,29]。これにより、ピンホールの形成を抑制できるハロゲン化スズペロブスカイトのゆっくりとした結晶化が可能になる。しかしながら、バンドギャップと開放電圧から算出される錫ペロブスカイトの開放電圧損失は 0.7eV ほどであり、鉛ペロブスカイトの開放電圧損失(0.4eV)と比べると依然として大きく高効率化には至っていない。

1.2 研究目的

ペロブスカイト太陽電池は、高い光電変換効率を実現しつつ低コスト化や太陽電池の用途領域拡大が期待できる次世代型の太陽電池である。しかし、光吸収材料に鉛化合物が使用されているため実用化の観点から鉛フリー化が求められている。鉛フリーペロブスカイト太陽電池として期待される錫ペロブスカイト太陽電池は 1.1.3 「錫ペロブスカイト太陽電池の課題」で述べたように変換効率の低さが課題となっている。本研究の目的は錫を含むペロブスカイト太陽電池の開放電圧損失の原因解明と太陽電池特性の改善である。開放電圧損失の原因の探索から得られた高効率化への指針により、鉛フリーな錫ペロブスカイト太陽電池の太陽電池特性を改善するための方法および構造を提案する。

1.3 論文の構成

本論文は全 6 章で構成される。

第 1 章では、研究背景としてペロブスカイト太陽電池の開発の歴史と Sn を含むペロブスカイト太陽電池の課題について触れ、本研究の目的を記載した。

第 2 章では、ペロブスカイト太陽電池の構造と発電原理について述べた。また、本研究で用いた各種測定機器における原理と測定手法を記載した。

第 3 章では、イオン半径の異なる様々な A サイトカチオンを置換することによって錫ペロブスカイトの結晶歪みを変換効率に与える影響を検証した。

第 4 章では、第 3 章で得られた指針より、エチルアンモニウムを用いることによって錫ペロブスカイト結晶の改質を試みた。また、エチルアンモニウムの置換量を変えることによってエネルギーバンドレベルをコントロールし、太陽電池の高効率化を検討した。

第 5 章では、X サイトに臭素を用いて錫ペロブスカイトのバンドギャップを拡大させることによって開放電圧の改善を検討した。

第 6 章では、結論として本研究の成果をまとめた。

第2章 ペロブスカイト太陽電池概要

2.1 はじめに

本章では、ペロブスカイト太陽電池の構成部材および動作原理、本研究で用いた各測定機器の動作原理および測定手法について記載する。

2.2 ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池は主に、①透明導電膜付基板、②n型半導体層(電子輸送層)、③ペロブスカイト層(光電変換層)、④p型半導体層(ホール輸送層)、⑤対極の5つの層から構成されている。その配置により、順構造型と逆構造型に分けられ、順構造型はさらにメソポーラス型とプレーナー型に分かれる。図 2.2.1 に各ペロブスカイト太陽電池の構造を記載する。

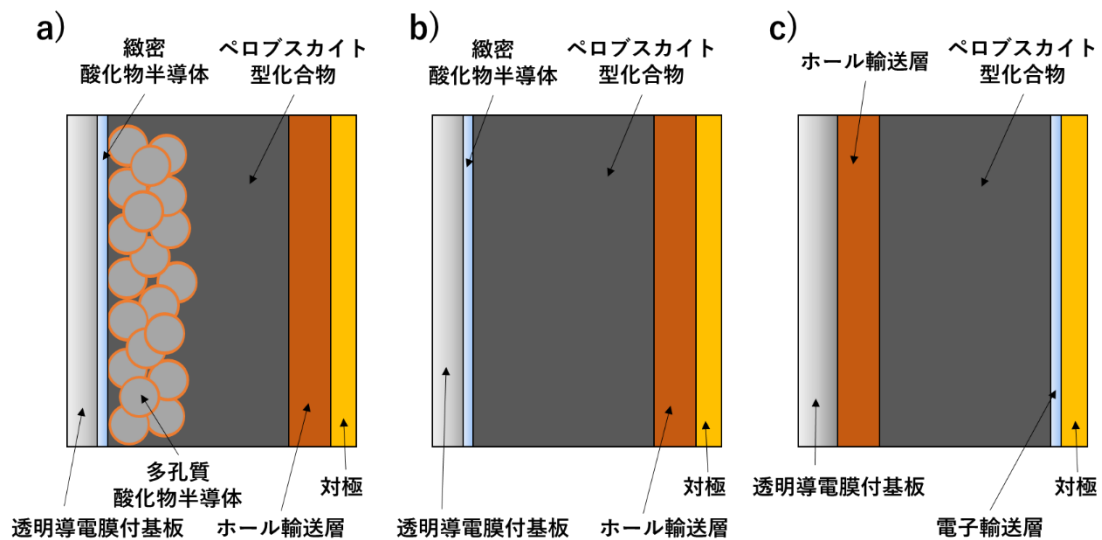


図 2.2.1 ペロブスカイト太陽電池の基本構造

a)メソポーラス型(順構造型), b)プレーナー型(順構造型), c)逆構造型

本研究では、透明導電膜付基板に FTO 基板および ITO 基板、p 型半導体層に PEDOT:PSS、光電変換層に錫ペロブスカイト、n 型半導体層にフラーレン(C₆₀)、対極に銀(Ag)および金

(Au)を使用した逆構造型の素子を用いている。図 2.2.2 に作製した素子構造を示す。

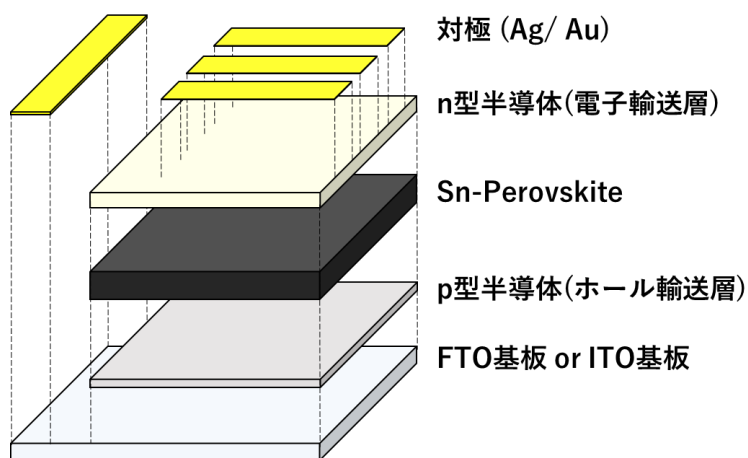


図 2.2.2 太陽電池素子構造

2.2.1 透明導電膜付基板

透明導電膜(Transparent Conducting Oxide: TCO)は、可視光領域(300nm~760nm)の光を透過し、導電性のある膜を指す。主に用いられるものとしては、フッ素ドープ酸化錫(FTO) やインジウムドープ酸化錫(ITO)がある。TCO の透過率や導電性は太陽電池特性に大きく影響することが報告 されている^[30-32]。表 2.2.1.1 に FTO および ITO の特徴を示す。

表 2.2.1.1 FTO および ITO の特徴

FTO (Fluorine doped Tin Oxide)	ITO (Indium doped Tin Oxide)
シート抵抗が高い	シート抵抗が低い
加熱によるシート抵抗増加が小さい	加熱によるシート抵抗増加が大きい
表面に微細な凹凸加工がなされている	表面の平滑性に優れている
耐薬品性が高い	耐薬品性が低い
透過度が低い	透過度が高い

2.2.2 p 型半導体層(ホール輸送層)

p 型半導体は電荷を運ぶキャリアに正孔が使われる半導体である。p 型半導体内部では結晶内に電子の欠落した部分があり、正の電荷を持つ正孔が移動することで電流が生じる。順

構造型のペロブスカイト太陽電池においては、Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン)やP3HT(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))が用いられており、逆構造型のペロブスカイト太陽電池においては、PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate))やNiOxがp型半導体層に用いられている。図2.2.2.1にPEDOT:PSSの分子構造^[33]を示す。

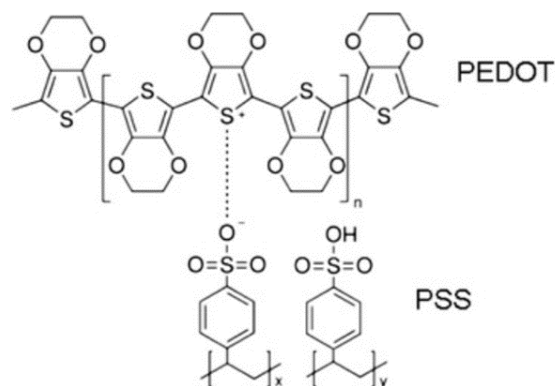


図 2.2.2.1 PEDOT:PSS の分子構造

2.2.3 ペロブスカイト層(光電変換層)

光電変換材料として用いられるペロブスカイト型化合物は、化学式 ABX_3 で表されるペロブスカイト結晶構造を持つ化合物である。A サイトには有機及び無機カチオン、B サイトには金属カチオン、X サイトにはヨウ素(I)や臭素(Br)などのハロゲンから構成されている。ペロブスカイト型化合物は高い光吸収係数を持ち、塗布による成膜プロセスが可能なることから薄膜・軽量・フレキシブルな太陽電池の作製が可能となる。図2.2.3.1にペロブスカイト型化合物の結晶構造を示す。

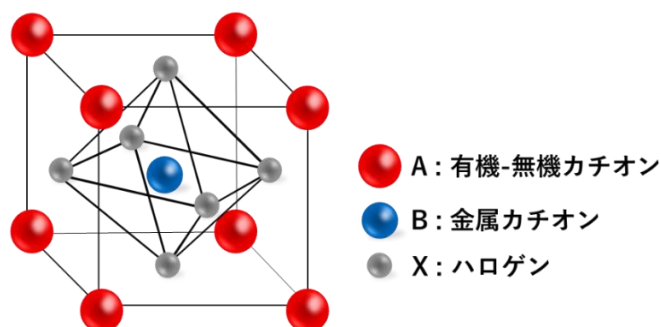


図 2.2.3.1 ペロブスカイト型化合物の結晶構造

ペロブスカイト型化合物は面心及び体心立方構造から成る。ペロブスカイト結晶構造の安定性の指標として許容係数(Tolerance factor: t)が一般的に用いられており、トレランスファクターは各サイトの構成元素及び分子のイオン半径から算出される。各サイトのイオン半径を r_A , r_B , r_X と置くと、トレランスファクター(t)は以下の式で表される。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.1)$$

トレランスファクターが $0.8 < t < 1.06$ の範囲でペロブスカイト(ABX_3)構造をとるとされている^[34]。トレランスファクターが $t = 1.0$ のとき対称性の高い立方晶(Cubic)となり安定なペロブスカイト結晶が得られるが、 $t = 0.9$ 程度まで小さくなると対称性の低い正方晶(Tetragonal)や直方晶(Orthorhombic)になる。そのため、ペロブスカイト結晶の A サイトに複数のイオンを組み込んだマルチカチオン型のペロブスカイト結晶構造にするによって、トレランスファクターを $t = 1$ に近づけ高効率・高耐久なペロブスカイト太陽電池を得た報告もある^[35-38]。マルチカチオン型ペロブスカイト結晶におけるトレランスファクター(t)は以下の式で表される^[39]。

$$t = \frac{(x * r_A + (1-x) * r_{A'}) + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.2)$$

ここで、 x および $(1-x)$ はイオン半径の異なる A サイトカチオン($r_A, r_{A'}$)の含有比率である。このように、複数のイオンを混合することでトレランスファクターの調節が可能となり高効率化や高耐久性に向けたペロブスカイト結晶構造の指標を得ることができる。しかし、トレランスファクターはあくまでも結晶安定性の指標であるため、実際の結晶構造は下地材料の格子定数や成膜プロセス・環境雰囲気など様々な要因によって変化することを考慮する必要がある。

2.2.4 n 型半導体層(電子輸送層)

n 型半導体はペロブスカイト層で励起した電子を陰極側へ抽出し、正孔の流入をブロックする役割を担う。これにより光電変換層と電極間での電荷再結合を抑制する。順構造型のペロブスカイト太陽電池においては、 TiO_2 ははじめ、 Al_2O_3 や ZnO などの酸化物半導体がいわれている^[40-42]。逆構造型ペロブスカイト太陽電池ではフラーレン(C_{60})、フラーレン誘導体である PCBM([6,6]-Phenyl- C_{61} -Butyric Acid Methyl Ester)や ICBA など用いられている^[43-45]。図 2.2.4.1 に C_{60} ^[46], PCBM^[47], ICBA^[48] の分子構造を示す。n 型半導体材料として

電気抵抗率や電荷注入効率、エネルギーバンドレベルなど各物性からペロブスカイト型化合物に最適な材料を選択する必要がある。

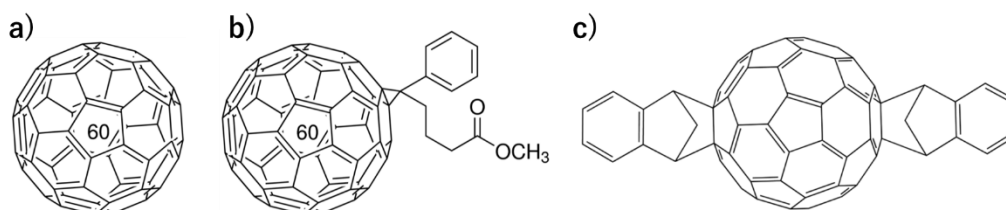


図 2.2.4.1 n 型層の分子構造 a)C₆₀, b)PCBM, c)ICBA

2.2.5 対極

対極には高い導電性が求められており、ペロブスカイト太陽電池においては主に Ag, Au, Al が用いられている。一般的には Au が用いられるが、コストが非常に高いため、より安価な Ag や Al を用いることもある。しかし、Ag や Al は太陽電池作成後数日間で腐食してしまい太陽電池素子の劣化を早める原因となる。これは、ペロブスカイト型化合物のヨウ素が銀電極まで移動しヨウ化銀となるためと報告されている^[49]。そのために、低コストかつ長寿命太陽電池を実現するために電極/半導体界面の改善検討も行われている。他には、金属電極の代わりにカーボンナノチューブを用いることにより、低コスト化やフレキシブル化に有利な電極の検討も行われている^[50]。

2.3 ペロブスカイト太陽電池の動作原理

ペロブスカイト太陽電池は光電変換層であるペロブスカイト型化合物が太陽光を吸収し、励起した電子(e⁻)が n 型半導体層(電子輸送層)の伝導帯(Conduction band)に注入され陰極に移動する。同時に、ホール(h⁺)は p 型半導体(ホール輸送層)の価電子帯(Valence band)に注入されることで電荷が分離され発電が起こる。図 2.3.1 にペロブスカイト太陽電池におけるキャリア移動を示す。

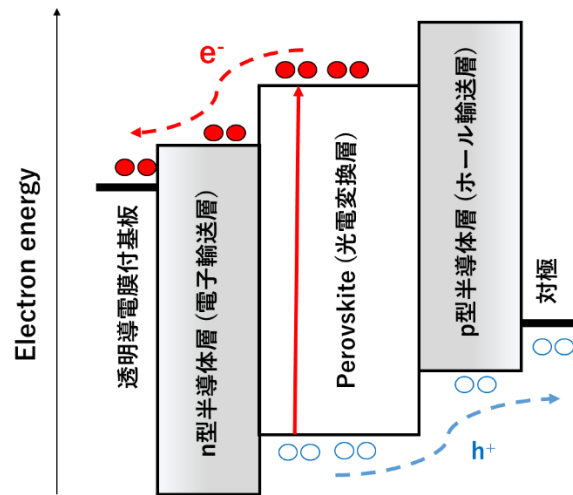


図 2.3.1 ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア移動

一方、電荷(キャリア)再結合は太陽電池の性能を低下させる要因の一つである。図 2.3.2 にペロブスカイト太陽電池における電荷(キャリア)再結合を示す。n 型半導体層、p 型半導体層およびペロブスカイト層がピンホール等によって緻密な膜の形成が出来ていない場合、そこから異種電荷(電子やホール)が漏れてしまう。すなわち、伝導帯に存在している電子が価電子帯にあるホールと再結合してしまふことで起電力が低下するため、太陽電池性能が低下する。電荷(キャリア)再結合を抑制することは太陽電池特性の向上には不可欠である。

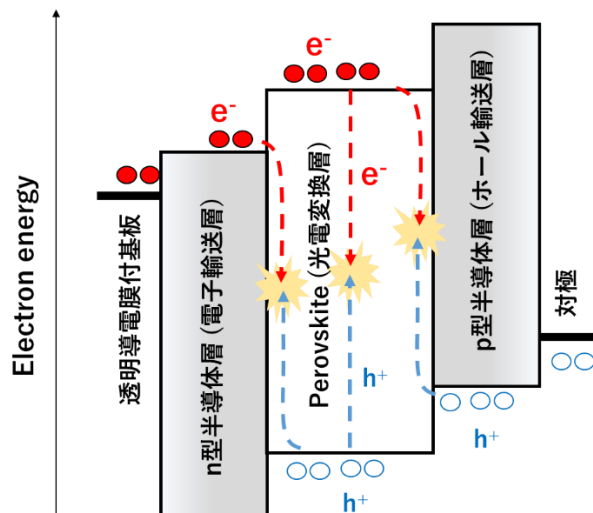


図 2.3.2 ペロブスカイト太陽電池における電荷(キャリア)再結合

2.4 各種測定機器と測定手法

2.4.1 電流-電圧(I-V)測定

IV 測定は太陽電池特性を評価する上で最も基本的で重要な測定法である。作製した素子に疑似太陽光(Air Mass 1.5 = 100mW/cm²)を照射し、素子内部に発生する開放電圧(Open Circuit Voltage: Voc)、短絡電流密度(Short Circuit Current Density: Jsc)、および抵抗成分に依存する曲線因子(Fill Factor: FF)を測定する。太陽光が地上に届くまでに通過する大気量をエアマス(Air Mass: AM)という。太陽光は大気を通過するときに空気などの分子によって吸収や散乱の影響を受ける。そのため、AM 表記により太陽光スペクトルを区別する。AM0 は大気の通過が無い大気圏外での太陽光スペクトル、AM1 は地上に垂直入射するときの太陽光スペクトルである。AM1 のとき、太陽光は地上に最短距離で届くことになる。入射角が小さくなるにつれて太陽光が地上に届くまでに通過する大気量は増加するため AM の数値は大きくなる。AM1 より大気通過量が 1.5 倍である AM1.5 が一般的に疑似太陽光として用いられる^[51-53]。なお、AM1.5 の太陽高度は 42° に相当する。

IV 測定は素子内部で発生している電圧と逆極性の電圧を任意の時間で印加電圧として変化させながら連続的に印加する。印加電圧が 0V のときに発生する電流が最大となり、このときの電流値を短絡電流密度という。また、流れる電流が 0A のときの電圧値を開放電圧という。図 2.4.1.1 に IV 特性曲線を示す。J_{max} および V_{max} は最大出力点(P_{max})における最大の電流密度および電圧である。

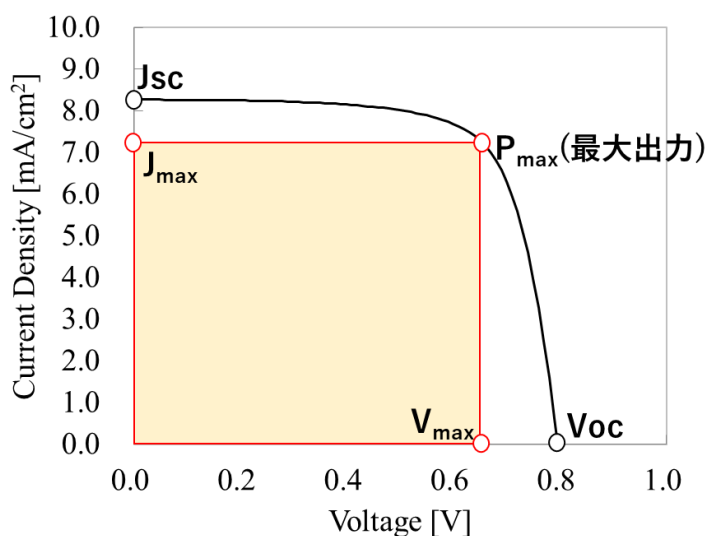


図 2.4.1.1 IV 特性曲線

図 2.4.1.1 に示す IV 特性曲線から FF を求めることができる。以下に FF の算出式を示す。

$$FF = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} * V_{oc}} \quad (2.4.1.1)$$

算出した FF および J_{sc} と V_{oc} から太陽電池の光電変換効率(η)を導出することができる。以下に、光電変換効率の算出式を示す。

$$\eta = FF * J_{sc} * V_{oc} \quad (2.4.1.2)$$

式 2.4.1.2 の通り、光電変換効率は J_{sc} , V_{oc} , FF の積算で決定されるため、高効率のためにはこの 3 つのパラメータの向上が重要である^[54]。

また、IV 特性曲線の勾配から直列抵抗 (Series Resistance: R_s) および並列抵抗 (Shunt Resistance: R_{sh}) を算出することができる。 R_s は $J_{sc} = 0$ の点と IV 特性曲線の接線の傾きの逆数から求められ、 R_{sh} は $V_{oc} = 0$ の点と IV 特性曲線の接線の傾きの逆数から求められる。図 2.4.1.2 に太陽電池の内部抵抗モデルおよび太陽電池の一般的な等価回路図^[55]を示す。 R_s が小さいほどキャリアは流れやすく、 R_{sh} が大きいほどロスが小さくなると評価できる。太陽電池においては、界面の抵抗やトラップ密度に依存して R_s は増加し、電荷再結合や逆電子移動などによる漏れ電流によって R_{sh} は減少する。 R_s が増加する、または R_{sh} が減少すると FF が低下するため、太陽電池性能の向上のためにはこれら抵抗成分を抑制することが必要となる。図 2.4.1.3 に R_s および R_{sh} の増減と IV 特性の関係を示す。

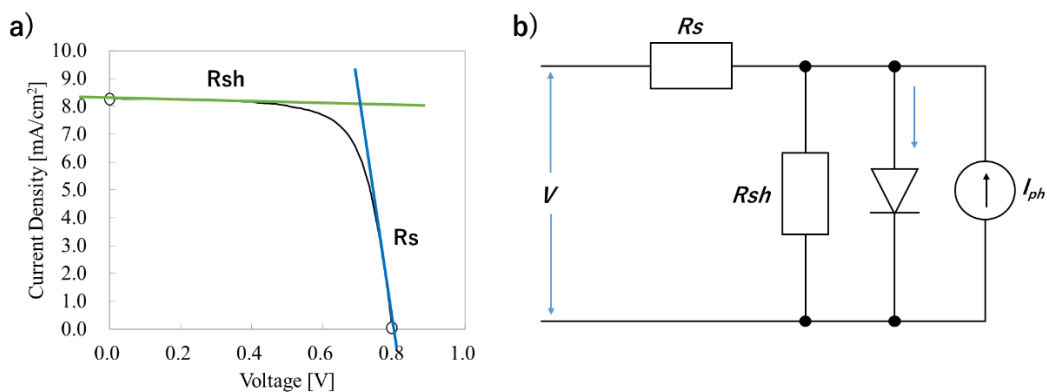


図 2.4.1.2 a) 太陽電池の直列抵抗(R_s)とシャント抵抗(R_{sh}), b) もっとも簡単な太陽電池等価回路

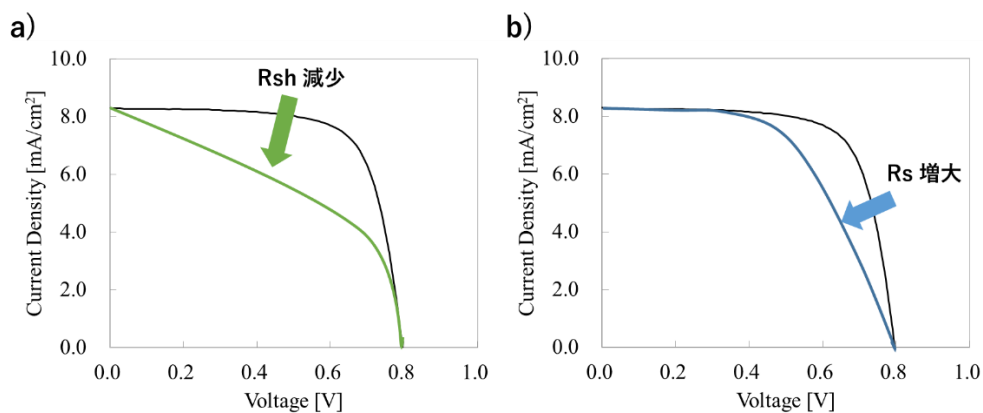


図 2.4.1.3 a)Rsh および b)Rs の増減と IV 特性の関係

2.4.2 暗電流測定

暗電流測定は電流電圧測定同様に太陽電池素子から電極をとり、暗状態(太陽光照射のない状態)において本来発生する電圧と逆極性の電圧を印加して測定する。一定以上の印加電圧が素子にかけると電流が流れだす。このとき、素子内部では人工的に作用電極側に電子が注入されており、素子内部の構造により電子の流れる量および電圧が異なる。すなわち、ペロブスカイト太陽電池においてはペロブスカイト型化合物のバンドギャップを超える印加電圧をかけると電流が勢いよく流れだす。また、ペロブスカイト結晶欠陥の存在やペロブスカイト/p型半導体界面およびペロブスカイト/n型半導体界面の接合不良などによって生じる電子流出(逆電子移動)が電圧低下を引き起こすため、以下にこれらを抑制するかが課題となる。図 2.4.2.1 に暗電流特性曲線を示す。

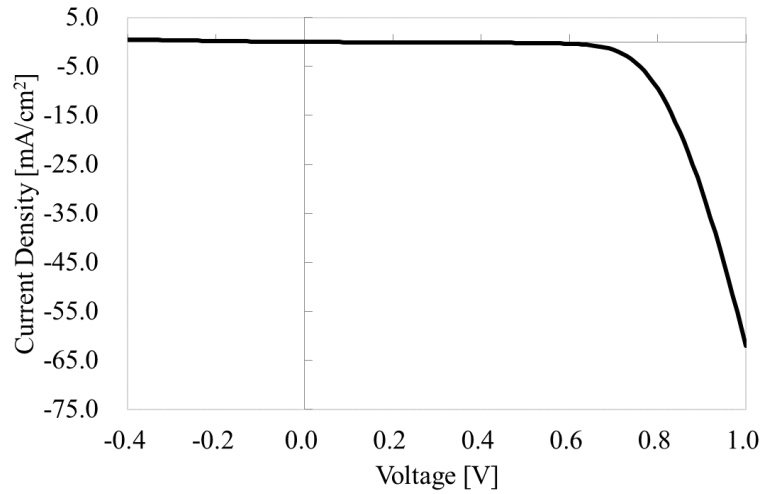


図 2.4.2.1 暗電流特性曲線

2.4.3 分光感度(IPCE)測定

分光感度(Incident Photon to Current Efficiency: IPCE)測定は太陽電池素子に入射した各波長の光がどの程度の効率で電流に変換されているかを評価する。IPCE の算出式を以下に示す。

$$\text{IPCE} = \eta_{th} * \eta_{inj} * \eta_{cc} \quad (2.4.3.1)$$

η_{th} は光捕集効率であり、入射光に対するペロブスカイト型化合物(光吸収層)の光吸収効率を表す。 η_{inj} は電子注入効率であり、光吸収量に対して n 型半導体(電子輸送層)へ電子注入した効率を表す。 η_{cc} は電子輸送効率であり、n 型半導体に注入された電子に対する電極へ電子輸送された効率を表す。IPCE 測定にはキセノンランプが用いられており、この白色光は多重回折格子によって単色光に変換される。この単色光を素子に照射したときに得られる短絡電流密度を以下の式に代入することにより IPCE は算出される。

$$\text{IPCE} = 1240 * \frac{J_{sc}}{\lambda \Phi} \quad (2.4.3.2)$$

J_{sc} は短絡電流密度[mA/cm²]、 λ は光の波長[nm]、 Φ は入射光フラックス[W/cm²]である。図 2.4.3.1 に IPCE 特性を示す。

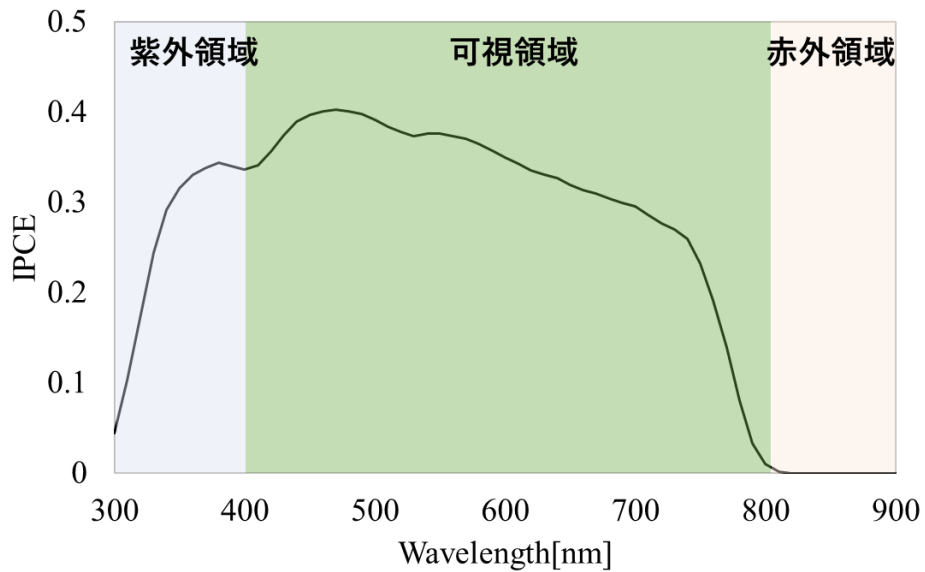


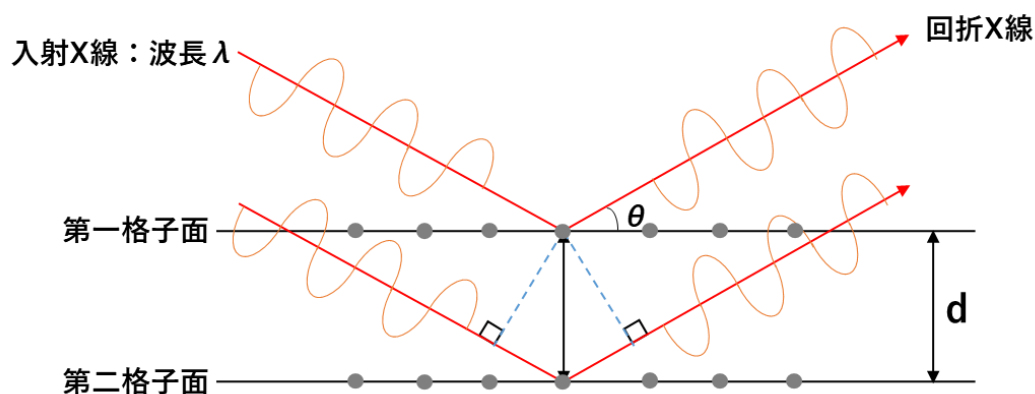
図 2.4.3.1 IPCE 特性

2.4.4 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)は電子線を試料に照射することで放出される二次電子・反射電子・X線などを検出することによって、試料表面の観察を行う装置である。光より波長の短い電子線を用いているため、光学顕微鏡では観察できない数nm～数 μm の微細な構造を観察することが可能である。SEMは電子を放出する電子銃、放出された電子を収束させる電子レンズ、収束された電子線を試料表面の観察領域に平滑に照射するための偏向器、試料から散乱する電子を検出する検出器から構成されている。電子源から発生した電子や試料から放出された電子は大気中ではエネルギーを失ってしまうため 10^{-3}Pa ほどの高真空環境が必要である。試料に照射された電子(1次電子)は、試料内部に入射しそのまま散乱する反射電子と、試料内部の電子が叩き出された2次電子の2種どちらかで検出される。2次電子は試料表面の凹凸に応じて検出される電子量が増減するため、その量に応じた白黒の濃淡によって凹凸を反映した画像を得ることができる。一方、反射電子は重い原子から多く反射する性質があるため、試料を構成する元素に応じた画像を得ることができる。また、2次電子が放出される際にX線も放出されるが、このX線が持つエネルギーによって元素の種類や分布をマッピングすることも可能である。

2.4.5 X線回折測定(XRD)

X線回折(X-ray Diffraction: XRD)は、規則性を持って配列している原子や分子およびイオンから構成される物質に対してX線を照射し、反射したX線を検出することによって試料の結晶構造を評価する装置である。試料に照射したX線が原子の周囲に存在する電子によって散乱および干渉し、その結果生じる回折したX線光を解析することを原理としている。物質の格子結晶はX線に対して回折格子の役割を果たすため、結晶に入射したX線(入射X線)と各原子の外殻電子からでる同波長の2次X線(回折X線)が互いに干渉する。この干渉により特定方向の強度が大きくなり、結晶構造を反映したスペクトルが得られる。図2.4.5.1にXRD測定におけるX線回折の概念図を示す。



2.4.5.1 XRD測定におけるX線回折の概念図

第一格子面で散乱されるX線と第二格子面で散乱されるX線の光路差が、入射X線の波長の整数倍の時に強めあう。すなわち、以下の式を満たすときに回折ピークが得られる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.4.5.1)$$

ここで、 d は格子面間隔、 θ はブラッグ角、 n は整数、 λ はX線の波長であり、この式をブラッグの式という。本研究におけるX線源はCuK α であるため λ 値は 1.54\AA を用いている。したがって、既知波長 λ の入射X線を試料に照射し、回折角 2θ とその回折X線強度を測定することによってX線回折スペクトルを得ることができる。得られたスペクトルのパターンから結晶構造が得られ、式(2.4.5.1)から格子定数が得られる。また、その試料の結晶子サイズの平均値を以下に示すシェラーの式から得ることができる。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.4.5.2)$$

ここで、D は結晶子サイズの平均値、 β は θ におけるブラッグピークの半値全幅、K はシェラー定数である。本研究で用いているペロブスカイト結晶におけるシェラー定数Kは0.94を適用している。

2.4.6 Williamson-Hall plot 法^[56-60]

XRD 測定から得られたデータから Williamson-Hall plot 法を用いることでペロブスカイト型化合物の結晶歪み評価を行うことができる。

格子間隔 d と結晶歪みに伴う結晶間隔のずれ Δd によって結晶歪み ε は以下の式で表される。

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \quad (2.4.6.1)$$

ブラッグの式から、式(2.4.6.1)は以下の式に置き換えられる。

$$2 \Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta = 0 \quad (2.4.6.2)$$

式(2.4.6.2)を θ の変化量で置き換えると以下の式で示される。

$$\Delta \theta = \varepsilon \tan \theta \quad (2.4.6.3)$$

次に、ブラッグ's ピークにおける結晶歪みに伴う線幅広がりには以下の式で表される。

$$\beta_{\text{strain}} = 2(\Delta 2\theta) \quad (2.4.6.4)$$

式(2.4.6.4)は式(2.4.6.3)から以下の式で置き換えられる。

$$\beta_{\text{strain}} = 4 \varepsilon \tan \theta \quad (2.4.6.5)$$

観測されたブラッグ's ピークの線幅広がり β_{obs} は結晶子サイズの線幅広がり β_{size} と結晶歪みの線幅広がり β_{strain} との和によるものと考えると以下の式で表される。

$$\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad (2.4.6.6)$$

β_{size} についてシェラーの式を導入すると以下の式で表される。

$$\beta_{\text{obs}} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{\text{size}}} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2.4.6.7)$$

式(2.4.6.7)を用いて Williamson-Hall plot を作成し、その傾きから結晶歪みを評価することができる。

2.4.7 X線光電子分光測定(XPS)

X線光電子分光測定(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は固体試料表面の構成元素やその化学結合状態を分析する電子分光法の一つである。固体試料表面に X 線を照射すると X 線によって励起された原子から光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーを検出することにより、元素の種類や結合状態を評価することができる。XPS で用いる照射 X 線エネルギーは一定であるため、原子核に結合している内殻電子を励起させるエネルギー(結合エネルギー)を求めることができる。この結合エネルギーは各元素固有の値を示すため、光電子スペクトルを観察することにより試料表面の構成元素を同定することが可能となる。試料表面から発生する光電子エネルギー E は以下の式で求められる。

$$E = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.4.7.1)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は周波数、 E_B は電子の結合エネルギー、 Φ は分光器の仕事関数である。また、光エネルギー $h\nu$ および E_B は既知の値であることから、検出器で観測された光電子エネルギー E を用いることにより、電子の結合エネルギー E_B を求めることができる。原子の化学結合状態が異なると結合エネルギーは数 eV ほど変化するため、この変化(化学シフト)の大きさから対象元素の化学結合状態が評価できる。

XPS には、アルゴン(Ar)エッチング機構が搭載されている装置もあり、Ar エッチングを行うことにより試料の深さ方向に対する分析も行うことが可能である。

2.4.8 紫外・可視分光測定(UV-vis)

紫外・可視分光測定(Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy: UV-vis)は、試料に紫外

線および可視光を連続的に照射し、試料を透過する光量を検出することによって試料が吸収した光量(吸光度)を評価する。本研究で用いた装置はダブルビーム型の様式であり、光源には赤外領域に重水素ランプ、可視光領域にハロゲンランプが用いられている。光源からの光は、回折格子で単色光に分光された後試料に入射し、その透過光強度 I を検出する。同時に、参照側を透過した光強度 I_0 を検出する。吸光度 A は以下の式で示す Lambert-Beer の法則から求められる。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl = \alpha l \quad (2.4.8.1)$$

ここで、 ε はモル吸光係数、 c は試料濃度、 l は光路長[cm]、 α は吸光係数である。また、吸収端の波長はエネルギーバンドギャップに相当し、吸光度を用いて物質のバンドギャップを得ることができる。以下に示す Tauc らが提案した関係式を用いてエネルギーバンドギャップ E_g が求められる。

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = k(h\nu - E_g) \quad (2.4.8.2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν は振動数、 α は吸光係数、 k は比例定数である。 n は半導体物質の遷移の種類で異なり、本研究で用いた試料は直接許容遷移のため $n = 1/2$ となる。縦軸に吸光度 A 、横軸に波長 λ の吸収スペクトルから、縦軸をエネルギー $h\nu$ と吸光係数 α の積の2乗 $(\alpha h\nu)^2$ 、横軸をエネルギー $h\nu$ に変換することで Tauc plot が得られる。Tauc plot において、 $(\alpha h\nu)^2$ 値はバンドギャップ付近で大きく上昇曲線を示すため、この上昇曲線の接線とベースラインとの交点のエネルギー[eV]がバンドギャップ E_g となる。図 2.4.8.1 に Tauc plot によるバンドギャップの求め方を示す。

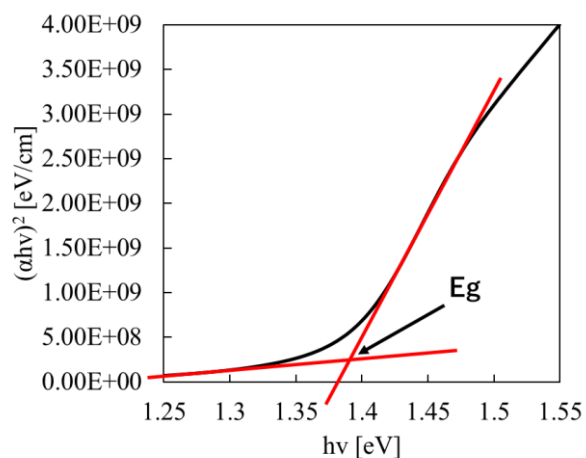


図 2.4.8.1 Tauc plot によるバンドギャップの求め方

2.4.9 光電子収量分光法測定(PYS)

試料に単色光を照射すると、試料から光電子が放出される。この光電子の収量を電流として測定し、励起単色光の波長を掃引して光電子の収量の変化からイオン化エネルギーを検出する方法を光電子収量分光法(Photoelectron Yield Spectroscopy: PYS)と呼ぶ^[61]。本研究では分光計器製の KV205-HK を用いており、光源には重水素ランプを用いて 2400 本/150nm の回折格子によって波長変更し、測定は高真空($<10^{-4}$ Pa)下で行っている。測定結果からは最高占有軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)を求めることができるため、PYS と UV-vis(Tauc plot)を用いて算出したバンドギャップの結果から試料のエネルギーバンドレベルを考察することができる。図 2.4.9.1 に PYS 測定による最高占有軌道の算出法を示す。

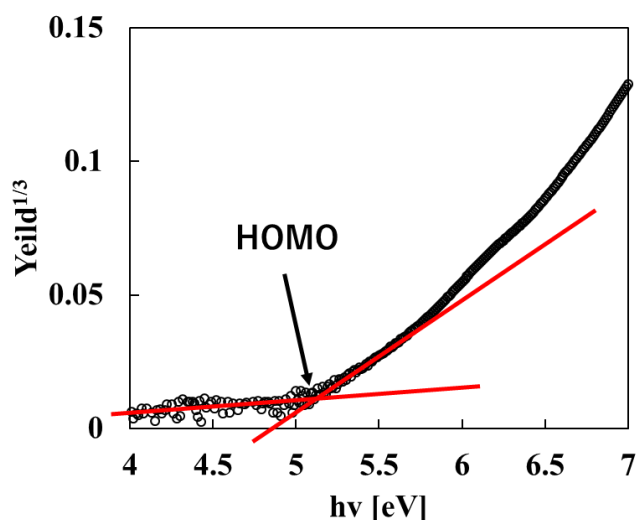


図 2.4.9.1 PYS 測定による最高占有軌道(HOMO)の算出法

2.4.10 フォトルミネッセンス測定(PL)

フォトルミネッセンス測定装置(Photo Luminescence: PL)は物質に光を照射し励起された電子が基底状態に戻る際に発生する光を観測することで、蛍光スペクトルや時間分解蛍光寿命を評価することができる。蛍光スペクトル測定は試料の蛍光ピーク波長や強度を評価する。しかし、観測される蛍光スペクトルは時間的な積分値であるため、測定試料に他の物質や反応および多層による電子の授受がある場合にはそれらの情報を分離することは

きない。一方、時間分解蛍光寿命測定は、時間をパラメータとして発光の推移を観測することが可能なため、同じ発光波長においても蛍光寿命が異なる場合、その成分を分離してその存在比率を算出することができる。時間分解蛍光寿命測定において、蛍光寿命 τ は以下の式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (2.4.10.1)$$

ここで、 τ_1 は非放射再結合寿命、 τ_2 は放射再結合寿命の 2 成分から構成されている。観測された時間分解蛍光曲線から式(2.4.10.2)の関数を用いてフィッティングすると平均蛍光寿命 τ_{ave} は式(2.4.10.3)で求められる。

$$I_t = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.4.10.2)$$

$$\tau_{ave} = \frac{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}{A_1 + A_2} \quad (2.4.10.3)$$

ここで t は時間、 I_t は t 時間後における蛍光強度、 A_1 , A_2 はそれぞれ非放射再結合寿命および放射再結合寿命の単位時間当たりの遷移確率である^[62-64]。本研究では、浜松ホトニクス社製の Quantaurs Tau を用いて測定した。

2.4.11 ホール効果測定

ホール効果は、半導体材料中に流れる電流に垂直方向の磁場を与えると電流と磁場の両方に直交な向きに起電力が生じる現象である^[65]。試料の x 軸方向に電流を流し、 z 軸方向に磁場をかけると試料中のキャリアは磁場によるローレンツ力を受けるため、 y 軸方向に電子は加速され試料側面にキャリアが溜まる。この溜まったキャリアにより電流と地場の両方に直交する向きにホール磁場が生じるために起電力が発生する。この時、ホール電圧の符号および大きさから半導体のキャリア(電子、正孔)および密度が評価できる。ホール電圧 V_H は以下の式で表される。

$$V_H = \frac{R_H I B}{d} \quad (2.4.11.1)$$

ここで、 I は電流、 B は磁束密度、 d は試料の膜厚、 R_H はホール定数である。ホール定数

は物質の種類や温度により決まり、以下の式により表される。

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} = \frac{1}{qn} \quad (2.4.11.2)$$

ここで、 q は電荷素量、 n は電子(正孔)密度である。また、移動度 μ は以下の式で表される。

$$\mu = R_H \sigma \quad (2.4.11.3)$$

ここで、 σ は電気伝導率であり、以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{I}{dV_H} \quad (2.4.11.4)$$

また、ホール効果測定と PL 測定の結果から拡散長 L を以下の式で求められる。

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (2.4.11.5)$$

ここで、 D はキャリアの拡散定数、 τ は蛍光寿命である。また、キャリアの拡散定数 D は以下の式で表される。

$$D = \frac{kT}{q\mu} \quad (2.4.11.6)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は熱力学温度である^[66,67]。
本研究では、ECOPIA 社製の Model HMS-3000 を用いて測定している。

第3章 A サイト置換による結晶歪み(格子の乱れ)と変換効率

3.1 はじめに

第1章および第2章に記述したように、錫ペロブスカイト太陽電池はバンドギャップから算出される開放電圧に比べて、実際に得られる素子の開放電圧は損失が大きいことが知られている。

光電変換層に用いられるペロブスカイト型化合物の組成はトレランスファクターによってある程度の制限を持ち、トレランスファクターが $t=1$ に近いほど立方晶の安定した結晶構造が得られるとされている。しかし、トレランスファクターはあくまで結晶安定性の指標として用いられているだけで、実際に結晶構造にどのような影響を及ぼし、太陽電池の性能にどのように影響するかは議論されていない。

そこで本研究では、A サイトにイオン半径の異なる材料を一部置換することによってトレランスファクター(t)を調節し、 t 値の異なる様々なペロブスカイト結晶において XRD を用いて結晶の格子歪みを評価した。また、各ペロブスカイト結晶における結晶の歪みが光特性や電子物性にどのように影響し、開放電圧損失や太陽電池特性との関連性を検討した。

3.2 実験項

3.2.1 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料を表(3.2.1.1)に示す。

表 3.2.1.1 ペロブスカイト太陽電池に用いた材料

layer	Materials	Purity	Company
透明導電膜付基板	インジウムドープ酸化スズ(ITO)	-	ジオマテック
p 型半導体層	PEDOT:PSS	-	Heraeus
ペロブスカイト層	Tin (II) iodide (SnI_2)	99.99%	Sigma Aldrich
	Tin (II) fluoride (SnF_2)	99%	Sigma Aldrich
	Germanium (II) iodide (GeI_2)	>99.8%	Sigma Aldrich

	Formamidinium iodide (FAI)	>98.0%	TCI
	Methylammonium iodide (MAI)	>98.0%	TCI
	Ethylammonium iodide (EAI)	>98.0%	Sigma Aldrich
	Potassium iodide (KI)	>99.99%	Sigma Aldrich
	Sodium iodide (NaI)	>99.99%	Sigma Aldrich
	Cesium iodide (CsI)	>99.99%	Sigma Aldrich
	Butylammonium iodide (BAI)	>97.0%	TCI
	N,N-Dimethylformamide (DMF)	99.80%	Sigma Aldrich
	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	≥99.9%	Sigma Aldrich
	Chlorobenzene	99.80%	Sigma Aldrich
n 型半導体層	PCBM	>99.5%	Sigma Aldrich
	C ₆₀	≥99.9%	nanom
短絡防止層	Bathocuproine (BCP)	96%	Sigma Aldrich
対極	Ag	99.99%	ニラコ
	Au	99.99+%	ニラコ

3.2.2 成膜手法

3.2.2.1 スピンコート法

本研究では、スピンコート法を用いて p 型半導体層およびペロブスカイト層の成膜を行っている。スピンコート法は、基板に溶液を塗布し高速回転させることにより遠心力で薄膜を形成させる成膜手法である。スピンコート法は代表的なウェットプロセスによる成膜法であり、半導体素子の作製工程に広く利用される。塗布する溶液に不純物や凝集物があると成膜後に塗布欠陥が生じるため、スピンコート前に溶液をろ過して異物を除去する必要がある。成膜後の膜厚は溶液の粘度、濃度、蒸発速度、回転数、回転時間などで決定される。図 3.2.2.1.1 にスピンコート法の簡略図を示す。



図 3.2.2.1.1 スピンコート法

3.2.2.2 真空蒸着法

本研究では、真空蒸着法を用いて n 型半導体、短絡防止膜、対極の成膜を行っている。真空蒸着法は、真空チャンバー内にて成膜する材料を加熱し気化もしくは昇華することで基板表面に付着させ、薄膜を形成させる成膜手法である。真空蒸着のためには 10^{-5} ~ 10^{-4} [Pa] 程度の真空度が必要である。これは、蒸着材料の分子が基板に達する前にチャンバー内の残存気体分子への衝突を防止することや、蒸着材料の蒸発温度を下げ蒸着を容易にするためである。真空蒸着法は速い成膜速度、分子のエネルギーが小さいことによる付着力の弱さ（基板が受けるダメージの少なさ）、水晶振動子センサによる容易な膜厚制御などの特徴をもつ。

3.2.3 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

図 3.2.3.1 にペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの模式図を示す。詳細は 3.2.3.1~3.2.3.5 に示す。

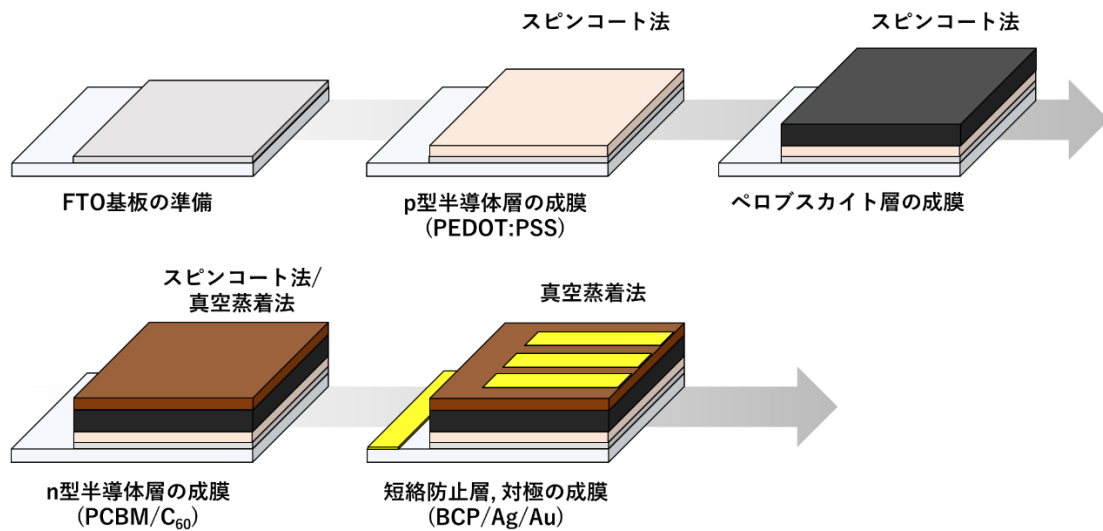


図 3.2.3.1 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

3.2.3.1 透明導電膜付基板

本研究では透明導電膜付基板にインジウムドープ酸化スズ(ITO)を用いた。作製する太陽電池素子是对極と導電膜の接触を防止する必要があるため、ITO 基板の片側をエッチングし一部 ITO 膜を取り除いた。ITO 基板を 100mm×20mm サイズに切り出しマスキングテープを用いて片側 5mm 程度露出させる形でマスクした。塩酸(6N)と亜鉛粉末を浸した綿棒を用いて導電膜をエッチングした。エッチング後に ITO 基板を 20mm×20mm サイズに切り出した。図 3.2.3.1.1 にエッチングした基板を示す。

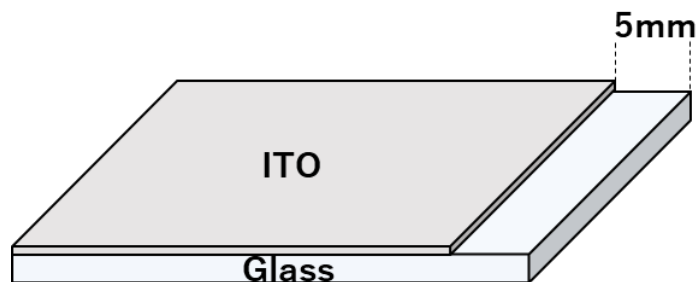


図 3.2.3.1.1 エッチング済の ITO 基板

次に、エッチングした ITO 基板を中性洗剤、蒸留水、アセトン、IPA、蒸留水の順で超音

波洗浄を行った。なお、超音波洗浄は各 15min 行った。基板洗浄後、低温プラズマ処理装置を用いて 5min のプラズマ処理を行った。

3.2.3.2 p 型半導体層

p 型半導体層には Heraeus 製 PEDOT:PSS を用いた。PEDOT:PSS は塗布前に 0.45 μ m PVDF を用いて濾過した。プラズマ処理後の ITO 基板の上に PEDOT:PSS 溶液を 100 μ l 滴下し、500rpm 9sec、5000rpm 50sec の条件でスピコートした。その後、150°C のホットプレートで 20 分間アニール処理を行った。p 型半導体層の成膜は大気環境下で行った。

3.2.3.3 ペロブスカイト層

3.2.3.3.1 ペロブスカイト前駆体溶液の準備

FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液は、SnI₂(745.0mg), SnF₂(31.3mg), FAI(258.0mg), MAI(79.0mg)を DMF(2000 μ l)と DMSO(500 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備し、QSnI₃ (Q = Na⁺, K⁺, Cs⁺, EA⁺, BA⁺)前駆体溶液は、SnI₂(298.0mg), SnF₂(12.5mg), 各 A サイト材料(NaI 119.9mg, KI 132.8mg, CsI 207.8mg, EAI 138.4 mg, BAI 160.8 mg)を DMF(800 μ l)と DMSO(200 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。Q_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI₃ 前駆体溶液は、FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液と QSnI₃ (Q = Na⁺, K⁺, Cs⁺, EA⁺, BA⁺)前駆体溶液を 9 : 1 の体積比で混合することによって準備し、BA_{0.05}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.95}SnI₃ 前駆体溶液は FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液と BASnI₃ 前駆体溶液を 9.5 : 0.5 の体積比で混合することによって準備した。

SnGe ペロブスカイト前駆体溶液は、FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液(1600 μ l)と GeI₂ 溶液(400 μ l)を混合することによって準備した。FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液は、SnI₂(670.5mg), SnF₂(28.2mg), FAI(232.2mg), MAI(71.1mg)を DMF(1344 μ l)と DMSO(256 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。GeI₂ 溶液は GeI₂(146.9mg)を DMF(2000 μ l)に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。GeI₂ 溶液は FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 前駆体溶液と混合させる前に 0.45 μ m PTFE フィルターを用いて濾過した。上記全ての溶液はグローブボックス(N₂環境下)で準備した。

3.2.3.3.2 ペロブスカイト型化合物の成膜

ペロブスカイト薄膜の成膜方法にはアンチソルベント式によるスピコート法を採用した。PEDOT:PSS を成膜した基板にペロブスカイト前駆体溶液を 50 μl 滴下し、スピコータを用いて 5000rpm 50sec の条件でスピコートした。回転途中 15sec の段階で基板表面にクロロベンゼン 400 μl を滴下し、ペロブスカイト結晶の成長を助長した。回転終了後の基板は 70°C に加熱したホットプレート上で 10 min アニールした。図 3.2.3.3.2.1 にアンチソルベント式スピコート法によるペロブスカイト層の成膜方法を示す。

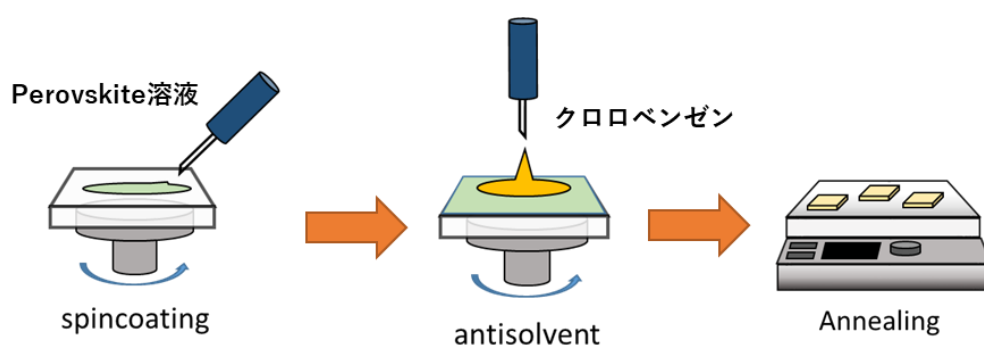


図 3.2.3.3.2.1 アンチソルベント式スピコート法によるペロブスカイト層の形成

3.2.3.4 n 型半導体層

n 型半導体層は、PCBM と C_{60} の二層を用いた。PCBM 溶液は PCBM(5mg) を 1,2-ジクロロベンゼン(1000 μl) に溶解し準備した。PCBM 膜はスピコート法により、ペロブスカイト成膜後の基板の上に 50 μl 塗布し、2000rpm 60sec の条件で成膜した。その後、12 時間グローブボックス内にて保管し、真空蒸着法にて C_{60} を 20nm 成膜した。

3.2.3.5 短絡防止層および対極

真空蒸着法にて、短絡防止層として BCP を 6nm、対極として Ag(60nm) および Au(30nm) をそれぞれ成膜した。

3.3 結果と考察

本研究では、A サイトのイオン半径を変化させるために(FA_{0.75}MA_{0.25})に Q カチオンを一部置換した Q_x(FA_{0.75}MA_{0.25})_{1-x}を A サイトとして用いている。また、錫ペロブスカイト型化合物は Q_x(FA_{0.75}MA_{0.25})_{1-x}SnI₃ である。Q は Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ethylammonium⁺ (EA⁺), Butylammonium⁺ (BA⁺)に置き換えられる。また、BA⁺以外のカチオンにおいて、置換比 x は x = 0.1 であり、BA⁺においては x = 0.05 および x = 0.1 を用いている。また、簡略化のために FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃ 及び Q 置換錫ペロブスカイトをそれぞれ FAMA, Na-0.1, K-0.1, Cs-0.1, EA-0.1, BA-0.05, BA-0.1 と表記する。表 3.3.1 に Q 置換錫ペロブスカイトにおける表記と組成式を示す。

表 3.3.1 Q 置換錫ペロブスカイトの表記と組成式

表記	Q cation	ratio (x)	Perovskite structure
Na-0.1	Na	0.1	Na _{0.1} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.9} SnI ₃
K-0.1	K	0.1	K _{0.1} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.9} SnI ₃
Cs-0.1	Cs	0.1	Cs _{0.1} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.9} SnI ₃
FAMA	-	-	(FA _{0.75} MA _{0.25})SnI ₃
EA-0.1	EA	0.1	EA _{0.1} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.9} SnI ₃
BA-0.05	BA	0.05	BA _{0.05} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.95} SnI ₃
BA-0.1	BA	0.1	BA _{0.1} (FA _{0.75} MA _{0.25}) _{0.9} SnI ₃

3.3.1 トレランスファクターと結晶歪み

まず、Q 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクター(t)を式(2.1)により算出した。なお、このときの r_A は以下の式(3.3.1.1)から算出した。

$$r_A = x * r_Q + (1 - x) * (0.75 * r_{FA} + 0.25 * r_{MA}) \quad (3.3.1.1)$$

ここで、r_Qは Q カチオンのイオン半径、x は Q カチオンの置換比率である。Q カチオンのイオン半径はそれぞれ Na⁺=102pm, K⁺=138pm, Cs⁺=167, MA⁺=216pm, FA⁺=253pm, EA⁺=274pm, BA⁺=860pm であり、Sn²⁺および I のイオン半径はそれぞれ Sn²⁺=115pm, I⁻=220pm である^[39,68,69]。図 3.3.1.1 に Q 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクターを示す。

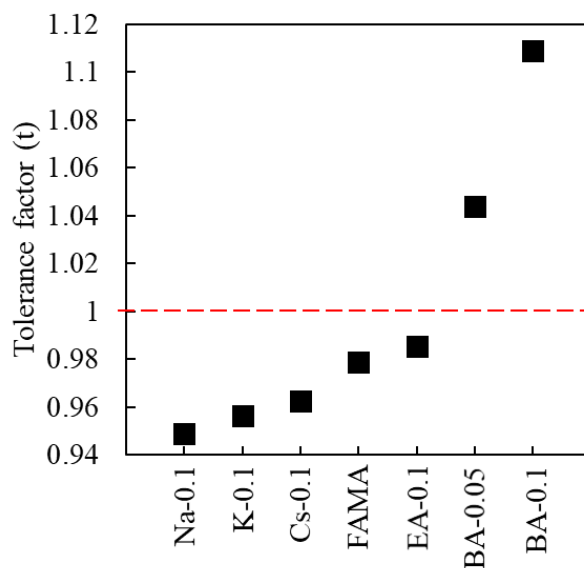


図 3.3.1.1 Q 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクター
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

次に、Q 置換ペロブスカイトの結晶評価を行った。図 3.3.1.2 に XRD 測定によって得られたスペクトルを示す。BA-0.1 以外の XRD スペクトルは(100), (120), (200), (211), (222), (300)に対応する典型的な 3D ペロブスカイト結晶構造を有していることを示した。しかし、BA-0.1 は $2\theta = 9^\circ$ 付近にピークが見られ、2D/3D 結晶構造を有していることが示された。また、Na-0.1, K-0.1, FAMA, BA-0.05, BA-0.1 の $2\theta = 14^\circ$ 付近のピーク位置はほぼ同じであったが、Cs-0.1 は高角度側にシフトし、EA-0.1 は低角度側にシフトしていることが観察された。これにより、Na-0.1, K-0.1, FAMA, BA-0.05, BA-0 は格子定数が変化せず、Cs-0.1 は格子定数が小さくなり、EA-0.1 は格子定数が大きくなっていることが分かった。図 3.3.1.3 に各 Q カチオンによる格子定数を示す。なお、格子定数は式(2.4.5.1)のブラッグの式より算出した。

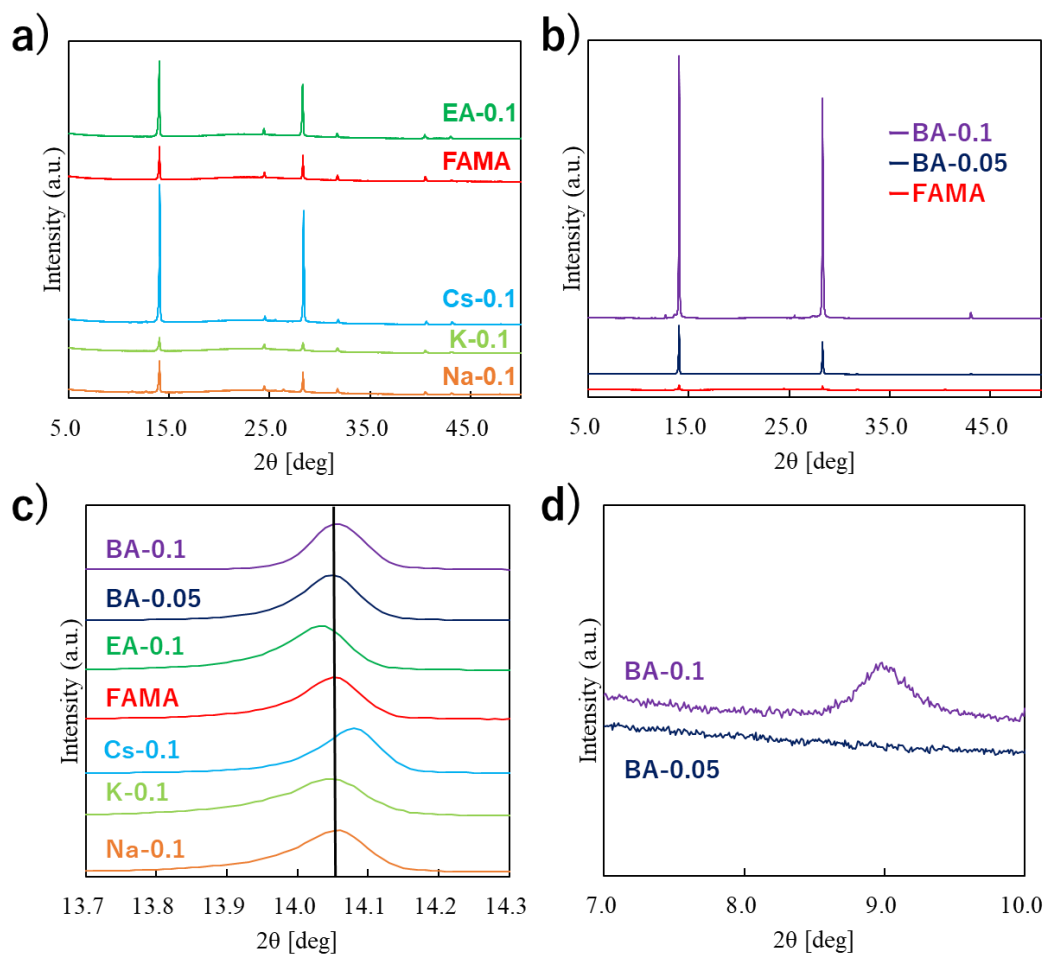
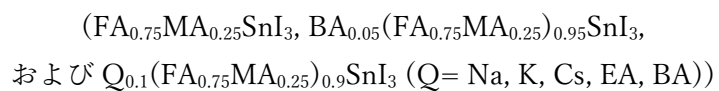


図 3.3.1.2 a) Na-0.1, K-0.1, Cs-0.1, FAMA, EA-0.1 の XRD スペクトル, b) BA-0.05, BA-0.1 の XRD スペクトル, c) 14° 付近のピーク, d) 9° 付近のピーク



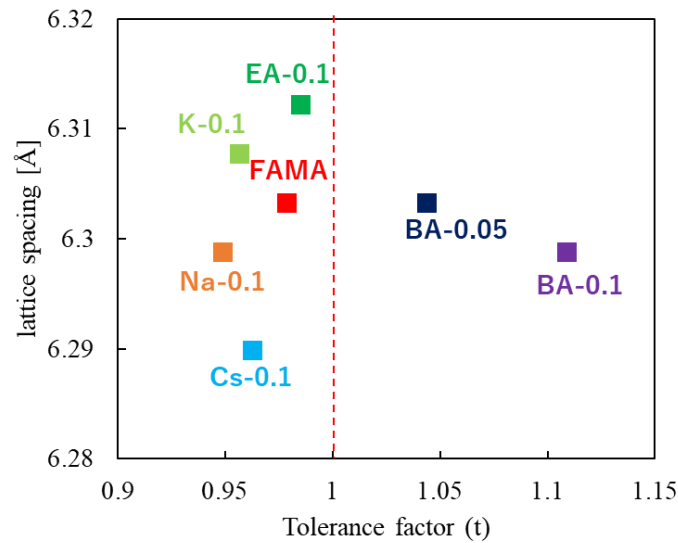


図 3.3.1.3 各 Q カチオンによる格子定数

$(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

格子の A サイトに Na^+ , K^+ および BA^+ が導入されている場合、格子定数は A サイトのイオン半径に応じて大きく変化するはずである。しかし、本結果では格子定数の変化はほとんど見られなかったことから Na^+ , K^+ , BA^+ の多くは粒界などに存在し表面パッシベーションとして機能している可能性がある。また、これらの元素が格子の A サイト内でなく、粒界に存在していたとしても表面の欠陥は内部の結晶歪みに影響を与えるため、XRD データから Williamson-Hall plot を用いて結晶歪みの評価を行った。図 3.3.1.4 に Q 置換錫ペロブスカイトの Williamson-Hall plot を示す。また、図 3.3.1.5 に Q 置換ペロブスカイトのトレランスファクターと結晶歪み(格子の乱れ)の関係を示す。

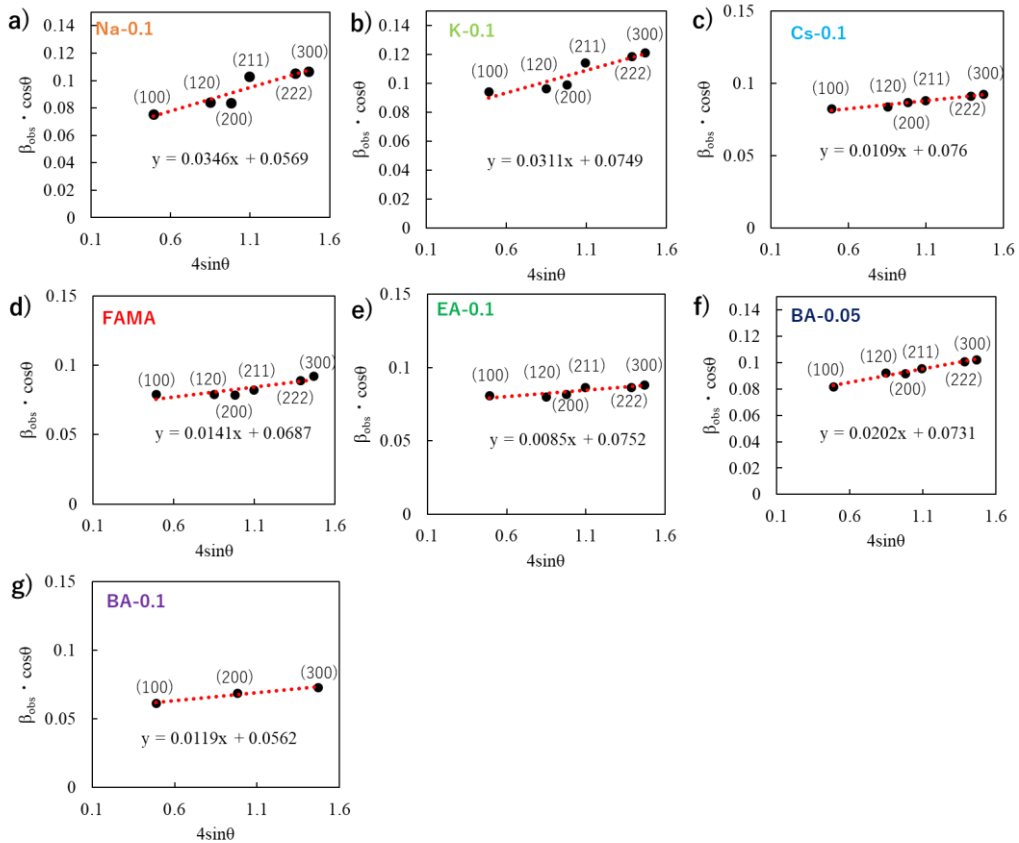


図 3.3.1.4 Q 置換錫ペロブスカイトの Williamson-Hall plot
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

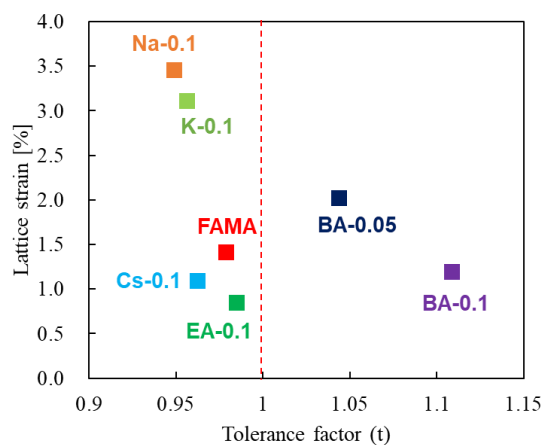


図 3.3.1.5 Q 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクターと結晶歪み(格子の乱れ)の関係
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

トレランスファクター(t)と結晶歪みには一定の傾向が見られた。最も t 値が小さい Na-0.1 は大きい結晶歪み(3.46%)を示し、Qカチオンのイオン半径が K^+ , Cs^+ の順に大きくなるにつれて結晶歪みは小さくなった。そして、最も $t = 1$ に近い EA-0.1 では最も小さい結晶歪み(0.85%)が得られた。また、 $t > 1$ である BA-0.05 では EA-0.1 よりも大きな結晶歪み(1.17%)を示した。これは、 BA^+ は錫ペロブスカイトに用いる A サイトカチオンとしてはイオン半径が大きすぎるため格子内に存在できず粒界などに存在し、結晶の歪みとして影響を与えていると考えられる。しかし、 BA^+ の比率を 10mol%(BA-0.1)に増やすと、さらに t 値は増加するが結晶歪みは小さくなった。これは、BA-0.1 のみに観察された 2D 構造のピーク(図 3.3.2.1)から考察すると、 BA^+ を含む 3D 構造の錫ペロブスカイトの一部分が 2D 構造に移行したことによって結晶歪みが緩和されていると考えられる。

3.3.2 太陽電池特性評価

図 3.3.2.1 に作製した太陽電池の素子構造を示す。太陽電池素子構造は ITO/PEDOT:PSS/Q 置換錫ペロブスカイト/PCBM/C60/Ag/Au の逆構造型のペロブスカイト太陽電池である。図 3.3.2.2 に Q 置換錫ペロブスカイト太陽電池の電流電圧(IV)測定結果を示す。また、図 3.3.2.3 に結晶歪みと太陽電池パラメータの関係、表 3.2.2.1 に Q 置換錫ペロブスカイト太陽電池の特性結果を示す。変換効率は結晶歪みと非常に良好な相関関係がみられた。結晶歪みが最も小さい EA-0.1 のときに最も高い変換効率を示し、結晶歪みの傾向 $EA-0.1 > BA-0.1, FAMA, Cs > BA-0.05 > K-0.1 > Na-0.1$ と同様の傾向が変換効率でも得られ、結晶歪みの大きい Na-0.1 や K-0.1 は他の Q カチオンよりも低い変換効率となった。太陽電池の各パラメータを見ても結晶歪みの緩和と共にすべてのパラメータが改善する傾向が得られた。

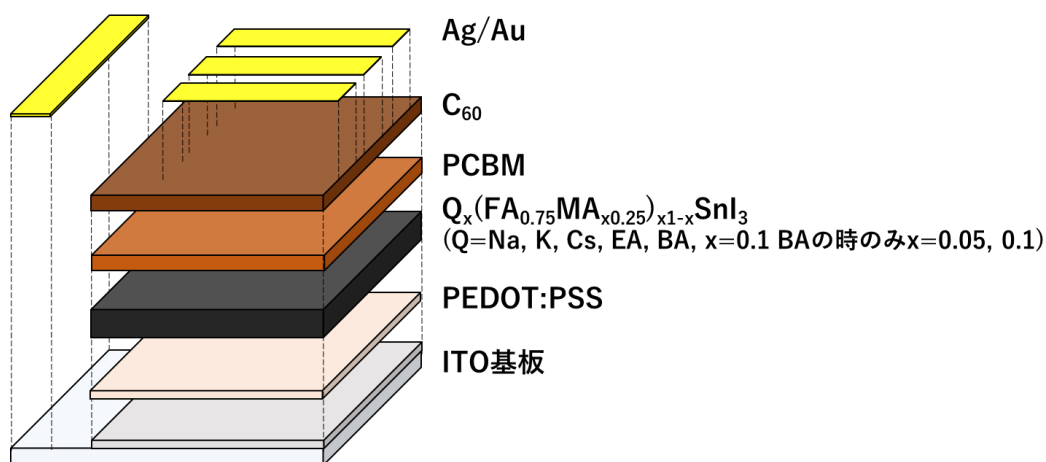


図 3.3.2.1 太陽電池の素子構造

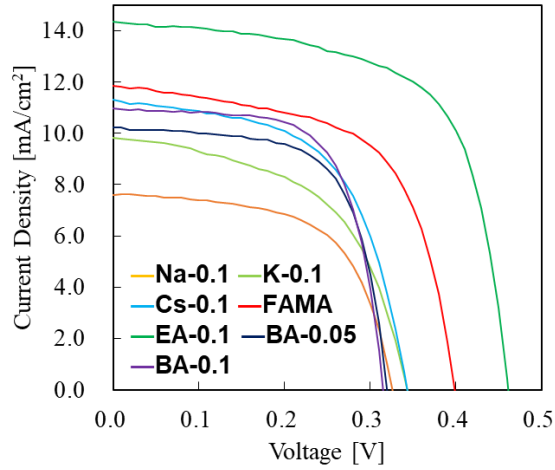


図 3.3.2.2 Q 置換ペロブスカイト太陽電池の IV 測定結果
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ ($\text{Q} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{EA}, \text{BA}$)

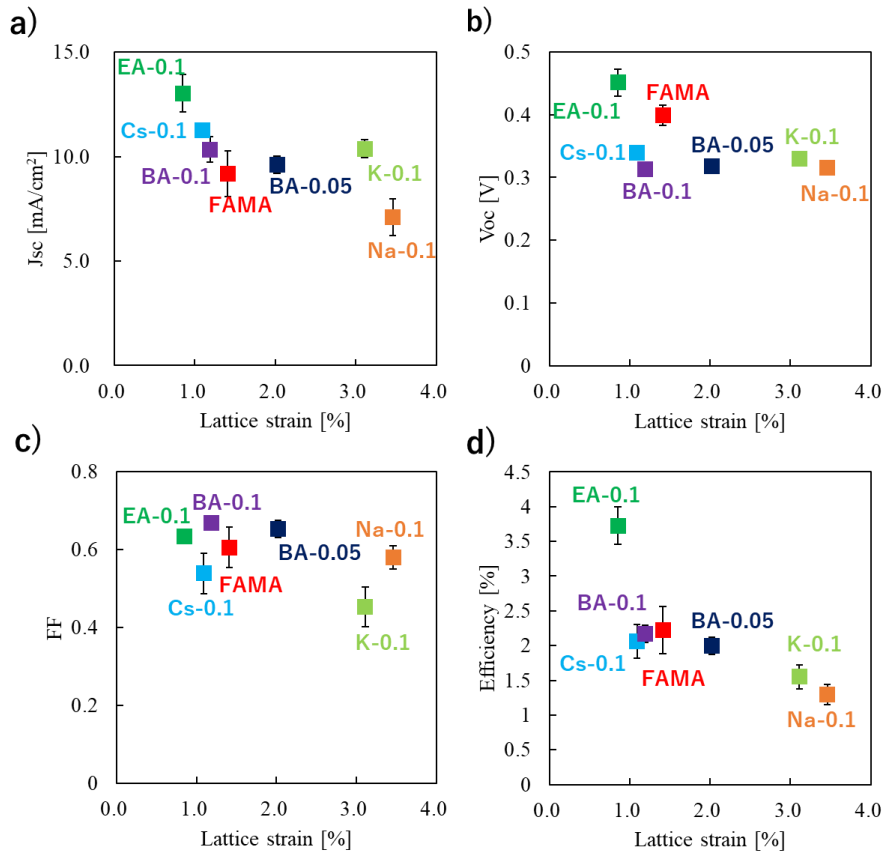


図 3.3.2.3 結晶歪みと太陽電池パラメータ a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF, d) Efficiency
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ ($\text{Q} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{EA}, \text{BA}$)

表 3.2.2.1 Q 置換ペロブスカイト太陽電池の特性結果

Q cations	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
Na-0.1	7.59 (7.10±0.88)	0.33 (0.32±0.01)	0.61 (0.58±0.03)	1.51 (1.29±0.15)
K-0.1	9.81 (10.37±0.43)	0.34 (0.33±0.01)	0.54 (0.45±0.05)	1.81 (1.55±0.17)
Cs-0.1	11.31 (11.28±0.04)	0.34 (0.34±0.01)	0.58 (0.54±0.05)	2.24 (2.07±0.24)
FAMA	11.84 (9.18±1.11)	0.4 (0.40±0.02)	0.61 (0.61±0.05)	2.86 (2.22±0.34)
EA-0.1	14.34 (13.03±0.9)	0.46 (0.45±0.02)	0.64 (0.63±0.01)	4.26 (3.73±0.27)
BA-0.05	10.22 (9.62±0.41)	0.32 (0.32±0.00)	0.66 (0.65±0.02)	2.15 (2.00±0.12)
BA-0.1	10.96 (10.34±0.61)	0.32 (0.31±0.01)	0.67 (0.67±0.00)	2.31 (2.17±0.12)

(FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃, BA_{0.05}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.95}SnI₃,
および Q_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI₃ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

最も良い性能を示した EA-0.1 において、作製した太陽電池素子をグローブボックス内に 4 日間保管したあと再測定すると 5.41%の変換効率を示した。図 3.3.2.4 に EA-0.1 の IV 測定および IPCE 測定結果、表 3.2.2.2 に EA-0.1 の太陽電池特性結果を示す。

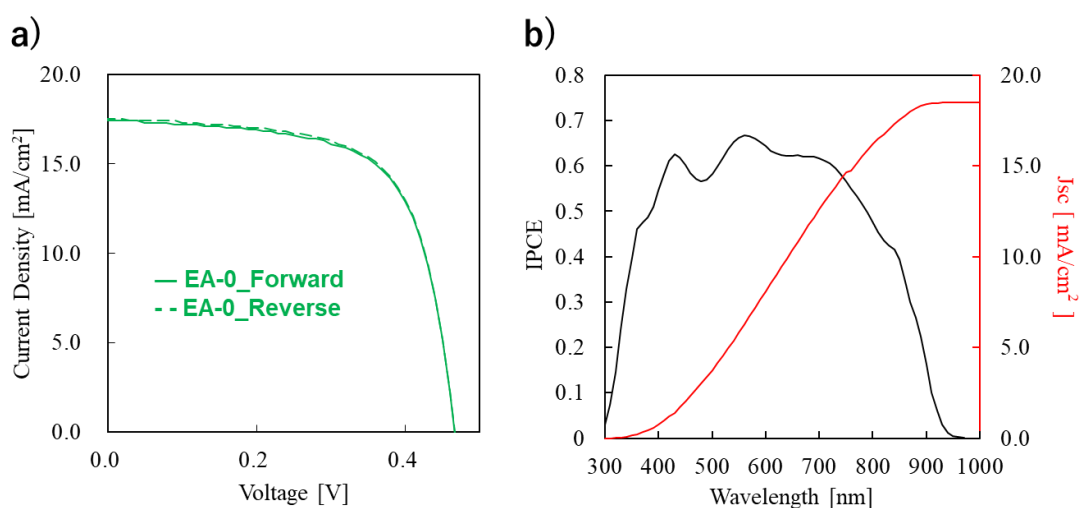


図 3.3.2.4 EA-0.1 の IV 測定および IPCE 測定結果
(EA_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI₃)

表 3.2.2.2 EA-0.1 の太陽電池特性結果

EA-0.1	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
Forward	17.45	0.47	0.66	5.41
Reverse	17.48	0.47	0.67	5.46

(EA_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI₃)

3.3.3 電子物性評価

結晶歪みによる電子物性への影響を検証するためにホール効果測定を行った。図 3.3.3.1 に結晶歪みに対するホールキャリア密度および移動度の関係を示す。Q カチオンによるホールキャリア密度と結晶歪みの相関は明確に得られなかった。しかし、変換効率の高い EA-0.1 のときのホールキャリア密度が最も小さい($4.60 \times 10^{15}/\text{cm}^3$)ことから、EA⁺カチオンの導入は電荷再結合確率の減少に効果がある可能性が示唆された。一方、移動度は結晶歪みと明確な相関が得られた。EA-0.1 および Cs-0.1 の移動度が最も高く、次いで BA-0.1 > FAMA > BA-0.05 > K-0.1 > Na-0.1 の順に結晶歪みが大きくなるにつれて移動度は低下する傾向にあった。結晶歪みはキャリアの移動度に関連しており、結晶歪みによる無秩序な部位が電荷再結合中心になる可能性がある。すなわち、結晶歪みがキャリアトラップサイトとして機能するためキャリアの収集が阻害され、錫ペロブスカイト太陽電池の性能が低下すると考えられる。鉛ペロブスカイトにおいて格子歪みが緩和されるとキャリア抽出が改善され変換効率が向上する^[70]ことが先行研究で報告されており、同様の現象が錫ペロブスカイトにおいても起きていると考えられる。

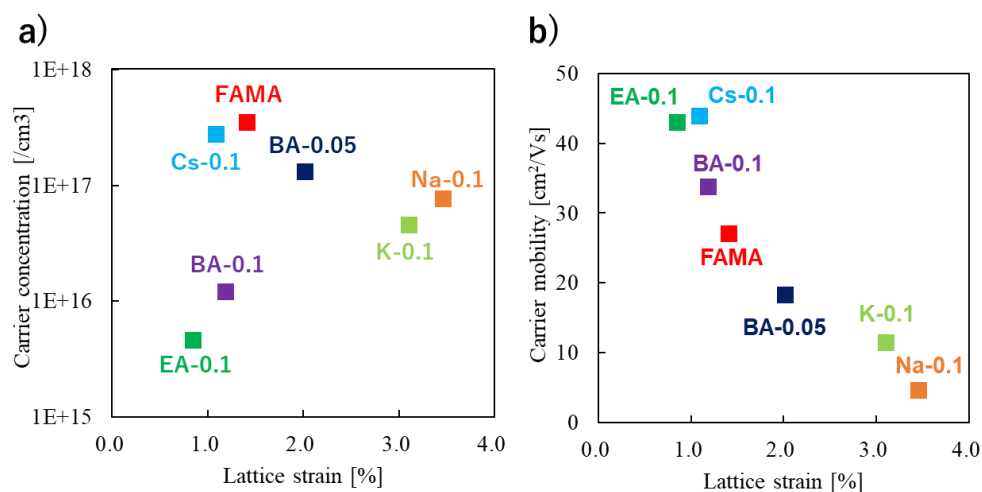


図 3.3.3.1 結晶歪みに対する a)ホールキャリア密度および b)移動度

(FA_{0.75}MA_{0.25}SnI₃, BA_{0.05}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.95}SnI₃,
 および Q_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI₃ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

3.3.4 保管による変換効率と結晶歪み

錫ペロブスカイト太陽電池において、作製した素子をグローブボックス(N₂環境下)に保管することによって徐々に変換効率が向上するという現象が多々報告されている^[27-29]。そこで本研究では、SnGe ペロブスカイト太陽電池を用いて保管による変換効率の変化を結晶歪みの観点から検討した。図 3.3.4.1 に太陽電池素子の保管時間による IV 測定結果および結晶歪みと変換効率の関係を示す。また、図 3.3.4.2 に結晶歪み(保管時間)に対する太陽電池のパラメータを示す。結晶歪みは 1.56%(1 日目)からグローブボックス内で保管することによって徐々に緩和され 5 日目には 0.26%に減少した。結晶歪みの緩和に伴い変換効率は 1 日目の 6.42%から 5 日目の 7.60%まで向上した。錫ペロブスカイトは結晶化速度が速いため結晶に歪みが生じて準安定状態にあり、歪みが存在することによってキャリアの収集を阻害し電荷再結合中心となってしまう。そのため素子作製初日は性能が低い、保管することによって時間と共に徐々に歪みが緩和され変換効率が向上すると考えられる。

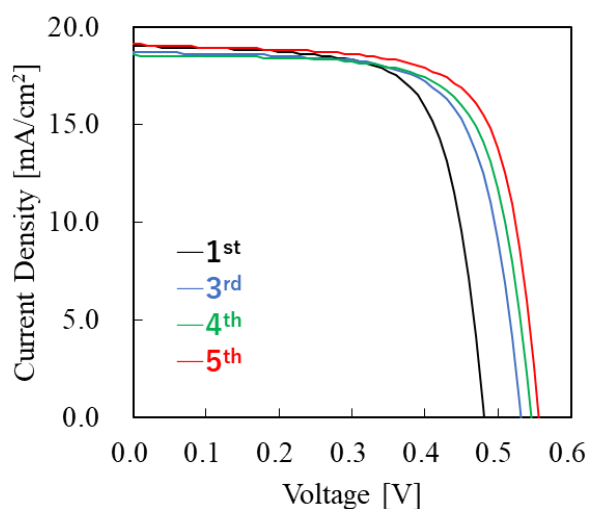


図 3.3.4.1 保管時間と太陽電池特性の関係

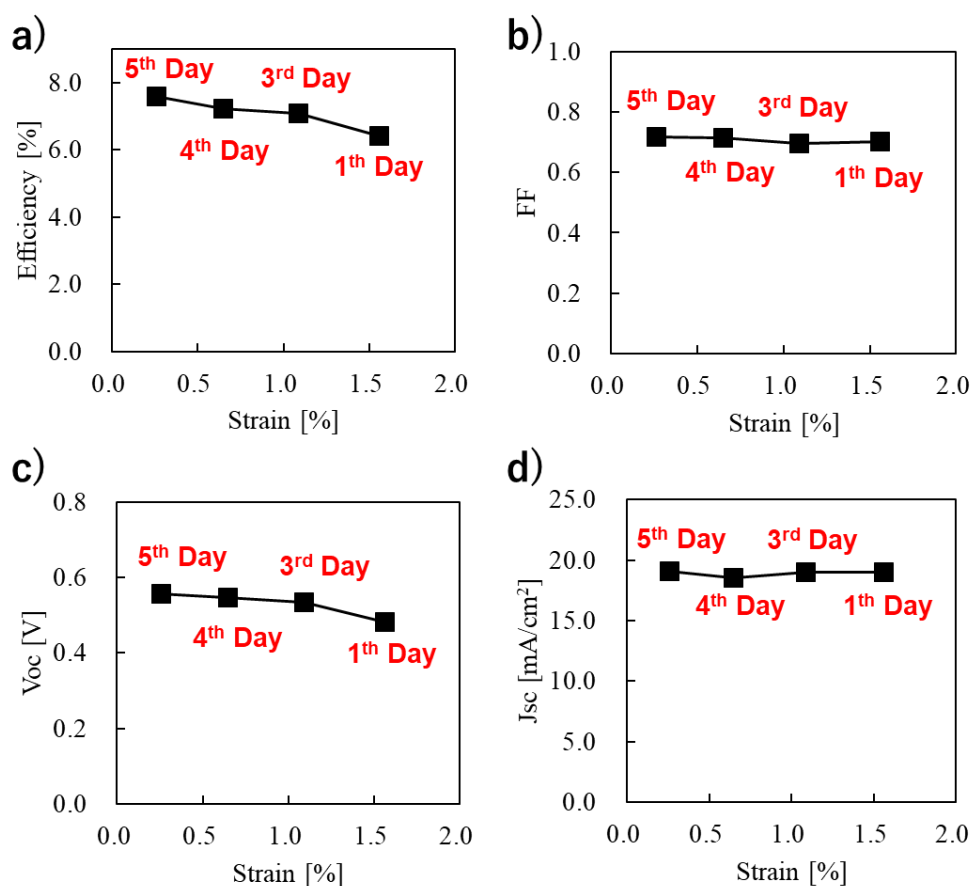


図 3.3.4.2 保管時間、結晶歪みと太陽電池性能の関係

3.3.5 エネルギーバンドレベルと開放電圧

図 3.3.5.1 に Q 置換錫ペロブスカイトのエネルギーバンド構造を示す。価電子帯 (Valence band: E_v) は光電子収量分光法 (PYS) を用いて測定した。伝導帯 (Conduction band: E_c) は、 E_v の値と UV-vis にて測定した吸収スペクトルから Tauc plot を用いて算出したバンドギャップ (Energy band gap: E_g) を加算することで導出した。図 3.3.5.2 に PYS 測定結果、図 3.3.5.3 に UV-vis 吸収スペクトルおよび Tauc plot を示す。Q カチオンの種類によってバンドギャップの大きさに変化は見られなかったが、トランスファクター $t < 1$ の範囲 (Na-0.1, K-0.1, Cs-0.1, FAMA, EA-0.1) では Q カチオンのイオン半径が大きいほどエネルギーバンドレベルが深くなる傾向が得られた。しかし、 BA^+ を置換するとエネルギーバンドレベルは浅くなり他の Q カチオンとは異なる傾向を示した。EA-0.1 のときのみ価電子帯は PEDOT:PSS より深くなっており、p 型半導体層へのホール注入が改善されている可能性がある。また、 $t < 1$ の範囲において、イオン半径の大きい Q カチオンの導入によってペロブスカイト/n 型

半導体層間の伝導帯のバンドオフセットは小さくなり、Vocが改善する傾向が得られた。この結果から、Aサイトのマルチカチオン化のようにペロブスカイト型化合物の組成を変化させることによってエネルギーバンドレベルをコントロールすることが可能であり、エネルギーバンドレベルの最適化によって更なるVocの改善が可能であることが示唆された。図3.3.5.4にペロブスカイト/C₆₀間のバンドオフセットとVocの関係を示す。

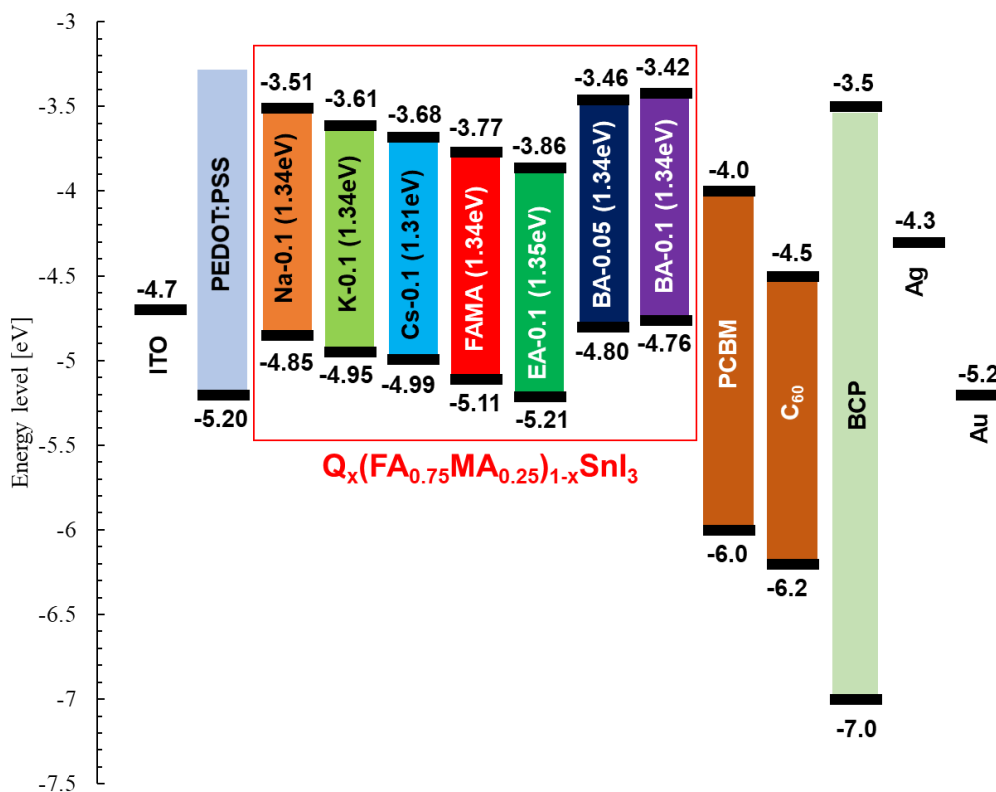


図 3.3.5.1 Q 置換錫ペロブスカイトのエネルギーバンド構造
 $(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3, \text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3,$
 および $Q_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA)

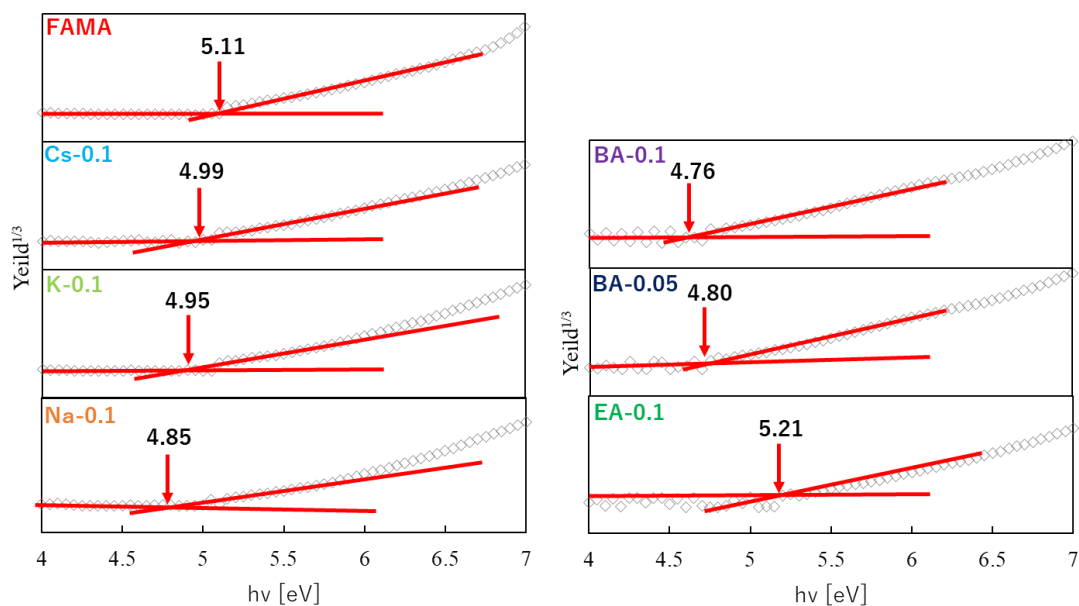


図 3.3.5.2 Q 置換錫ペロブスカイトの PYS 曲線と価電子帯準位

($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$, $\text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3$,
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

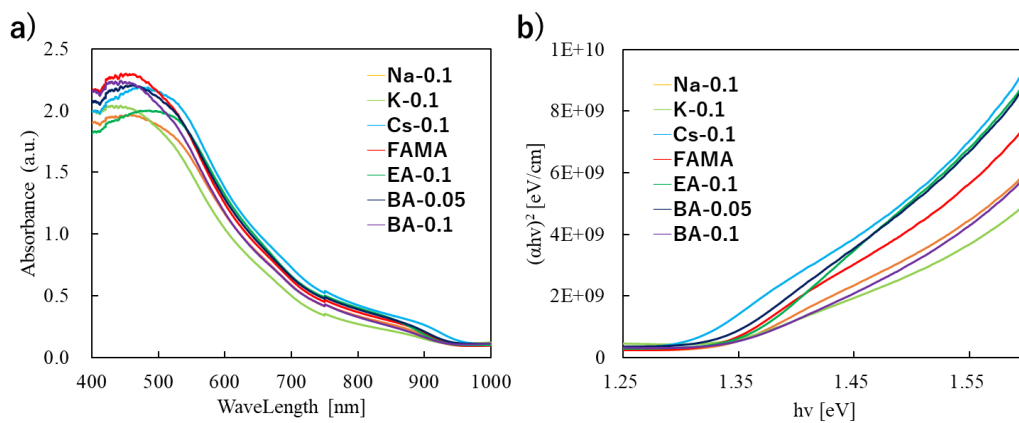


図 3.3.5.3 a) Q 置換錫ペロブスカイトの UV-vis 吸収スペクトルおよび b) Tauc plot

($\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{SnI}_3$, $\text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.95}\text{SnI}_3$,
 および $\text{Q}_{0.1}(\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25})_{0.9}\text{SnI}_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

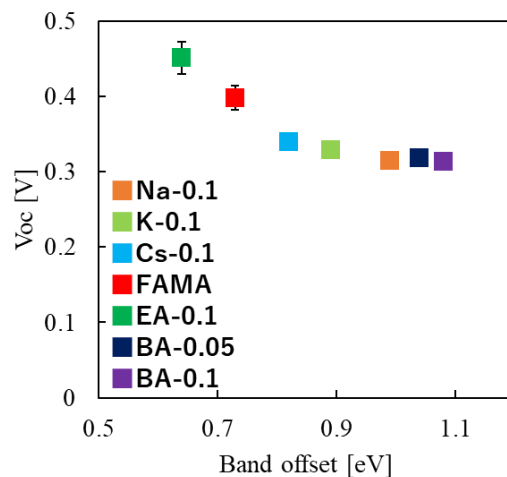


図 3.3.5.4 Q 置換錫ペロブスカイト/ C_{60} の伝導帯バンドオフセットと Voc の関係

($FA_{0.75}MA_{0.25}SnI_3$, $BA_{0.05}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.95}SnI_3$,
 および $Q_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI_3$ (Q= Na, K, Cs, EA, BA))

3.4 まとめ

鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池の低い太陽電池特性の原因解明のため、ペロブスカイト結晶安定性の指標として用いられているトレランスファクター(t)を基に A サイトのイオン半径を変化させ、結晶歪みと太陽電池特性の関係性を評価した。トレランスファクターが $t=1$ に近づくと結晶歪みは緩和され、最も $t=1$ に近く結晶歪みが小さい EA-0.1 のときに高い変換効率を得られることが明らかとなった。また、結晶歪みの緩和はキャリアの移動度に影響を及ぼし、小さい歪みのときに高い移動度が得られることが判明した。これらの結果から、結晶の歪みがキャリアの移動を阻害し電荷再結合中心となっていることが示唆された。太陽電池素子の保管によって変換効率が改善する現象においても、時間経過によって結晶歪みが緩和されキャリアの移動がスムーズになったことで変換効率が向上すると説明できる。また、錫ペロブスカイト型化合物の A サイト置換によってトレランスファクターの調整を行うと共にエネルギーバンドレベルを最適化することは Voc の向上に寄与する可能性を示した。

第 4 章 エチルアンモニウムイオン置換と太陽電池性能

4.1 はじめに

錫ペロブスカイト太陽電池における性能の低さは、 Sn^{2+} サイトの欠陥と Sn^{2+} の酸化による Sn^{4+} の生成によってバックグラウンドキャリア(ホール)密度が増加し、電荷再結合確率が増大するためだと考えられている。また、錫ペロブスカイトの速い結晶化速度が小さい結晶粒サイズやピンホールの生成などペロブスカイト膜品質(均一性や被覆率)を低下させ、粒界や界面における電荷再結合が生じる原因となる。これらにより、開放電圧損失が生じ太陽電池性能を低下させる。第 3 章では、大きなイオン半径を有する A サイトカチオンを置換することによって $t=1$ に近い結晶構造を形成し、結晶歪みの観点から変換効率の改善を試みた。その結果、結晶歪みの緩和によってキャリアの移動度が改善され、太陽電池性能は向上した。また、錫ペロブスカイトの A サイトへのカチオンの置換によってエネルギーバンドレベルを調整することが可能であり、エネルギーバンドレベルの調整が V_{oc} 改善に寄与する可能性があること示唆された。様々な A サイトカチオンの中で、エチルアンモニウム⁺(EA^+)カチオンを導入したときに低いホールキャリア密度や高い移動度などの高効率化が期待できる結果が示された。そのため、本章では A サイトにエチルアンモニウムを導入することによって Sn^{2+} 欠陥の抑制や Sn^{4+} 生成の抑制に対する効果を検証した。また、エチルアンモニウムの A サイトへの置換量を変えてエネルギーバンドレベルをコントロールすることによって開放電圧の改善および変換効率の向上を試みた。

4.2 実験項

4.2.1 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料を表(4.2.1.1)に示す。

表 4.2.1.1 ペロブスカイト太陽電池に用いた材料

layer	Materials	Purity	Company
透明導電膜付基板	フッ素ドープ酸化スズ(FTO)		アステラテック

p 型半導体層	PEDOT:PSS	-	Heraeus
ペロブスカイト層	Tin (II) iodide (SnI_2)	99.99%	Sigma Aldrich
	Tin (II) fluoride (SnF_2)	99%	Sigma Aldrich
	Germanium (II) iodide (GeI_2)	>99.8%	Sigma Aldrich
	Formamidinium iodide (FAI)	>98.0%	TCI
	Ethylammonium iodide (EAI)	>98.0%	Sigma Aldrich
	Ethylenediammonium diiodide (EDAI_2)	$\geq 98.0\%$	Sigma Aldrich
	N,N-Dimethylformamide (DMF)	99.80%	Sigma Aldrich
	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	$\geq 99.9\%$	Sigma Aldrich
	Chlorobenzene	99.80%	Sigma Aldrich
表面処理	1,2-diaminoethane (EDA)	99%	Sigma Aldrich
n 型半導体層	C_{60}	$\geq 99.9\%$	nanom
短絡防止層	Bathocuproine (BCP)	96%	Sigma Aldrich
対極	Ag	99.99%	ニラコ
	Au	99.99+%	ニラコ

4.2.2 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

図.4.2.2.1 にペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの模式図を示す。詳細は4.2.2.1~4.2.2.5 に示す。

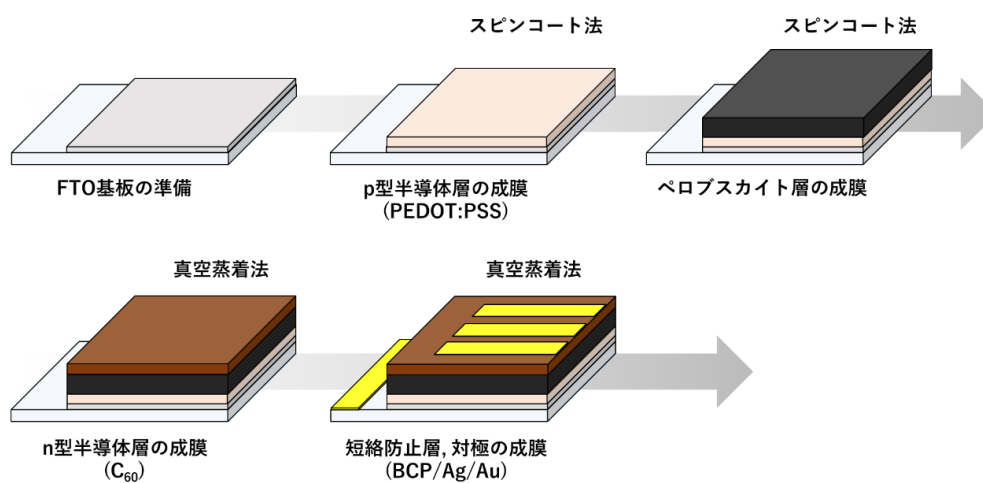


図.4.2.2.1 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

4.2.2.1 透明導電膜付基板

本研究では透明導電膜付基板にフッ素ドープ酸化スズ(FTO)を用いた。作製する太陽電池素子是对極と導電膜の接触を防止するため、FTO 基板の片側をエッチングし一部 FTO 膜を取り除いた。FTO 基板を 100mm×20mm サイズに切り出しマスキングテープを用いて片側 5mm 程度露出させる形でマスクした。塩酸(6N)と亜鉛粉末を浸した綿棒を用いて導電膜をエッチングした。エッチング後に FTO 基板を 20mm×20mm サイズに切り出した。

次に、エッチングした FTO 基板を中性洗剤、蒸留水、アセトン、IPA、蒸留水の順で超音波洗浄を行った。なお、超音波洗浄は各 15min 行った。基板洗浄後、低温プラズマ処理装置を用いて 5min のプラズマ処理を行った。

4.2.2.2 p 型半導体層

p 型半導体層には Heraeus 製 PEDOT:PSS を用いた。PEDOT:PSS は塗布前に 0.45 μ m PVDF を用いて濾過した。プラズマ処理後の FTO 基板上に PEDOT:PSS 溶液を 100 μ l 滴下し、500rpm 10sec、5000rpm 30sec の条件でスピコートした。その後、150°Cのホットプレートで 20min アニール処理を行った。p 型半導体層の成膜は大気環境下で行った。

4.2.2.3 ペロブスカイト層

4.2.2.3.1 ペロブスカイト前駆体溶液の準備

1M GeI₂ doped FA_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液は、FAI(337.1mg), EDAl₂(6.3mg), SnI₂(745.0mg), SnF₂(31.3mg), GeI₂(32.6mg)を DMF(1600 μ l)と DMSO(400 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。1M GeI₂ doped EA_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液は EAI(169.5mg), EDAl₂(3.1mg), SnI₂(372.5mg), SnF₂(15.7mg), GeI₂(16.3mg)を DMF(800 μ l)と DMSO(200 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。そして、1M GeI₂ doped (FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液は、GeI₂ doped FA_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液と GeI₂ doped EA_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液を 0.2 μ mFTFE フィルターでろ過した後に x=0, 0.05, 0.1, 0.2 のモル比で混合することによって準備した。上記全ての溶液はグローブボックス(N₂環境下)で準備した。

4.2.2.3.2 ペロブスカイト型化合物の成膜

ペロブスカイト薄膜の成膜方法にはアンチソルベント式によるスピコート法を採用した。PEDOT:PSS を成膜した基板にペロブスカイト前駆体溶液を 50 μl 滴下し、スピコータを用いて 5000rpm 50sec の条件でスピコートした。回転途中 15sec の段階で基板表面にクロロベンゼン 650 μl を滴下し、ペロブスカイト結晶の成長を助長した。回転終了後の基板は 70°C に加熱したホットプレート上で 20min アニールした。

4.2.2.4 n 型半導体層

n 型半導体層には C_{60} を用いており、真空蒸着法にて 30nm 成膜した。

4.2.2.5 短絡防止層および対極

真空蒸着法にて、短絡防止層として BCP を 7nm、対極として Ag(100nm) および Au(30nm) をそれぞれ成膜した。

4.3 結果と考察

本研究では、 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ の構造をもつ錫ペロブスカイト型化合物を用いている。置換比率 x は $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ であり、簡略化のためにそれぞれ EA-0, EA-0.05, EA-0.1, EA-0.2 と表記する。表 4.3.1 に EA 置換錫ペロブスカイトにおける表記と組成式を示す。

表 4.3.1 EA 置換錫ペロブスカイトの表記と組成式

表記	ratio (x)	Perovskite structure
EA-0	0	GeI_2 doped $\text{FA}_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$
EA-0.05	0.05	GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.95}\text{EA}_{0.05})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$
EA-0.1	0.1	GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$
EA-0.2	0.2	GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.8}\text{EA}_{0.2})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$

4.3.1 結晶構造解析

まず、EA 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクター(t)を式(2.1)により算出した。なお、このときの r_A は以下の式(4.3.1.1)から算出した。

$$r_A = ((1-x) * r_{FA} + x * r_{EA}) * 0.98 + r_{EDA} * 0.01 \quad (4.3.1.1)$$

ここで、 r_{FA} , r_{EA} , r_{EDA} はそれぞれ FA^+ , EA^+ , EDA^{2+} カチオンのイオン半径、 x は EA^+ カチオンの置換比率である。 FA^+ , EA^+ , Sn^{2+} , I^- のイオン半径は、 $FA^+=253\text{pm}$, $EA^+=274\text{pm}$, $Sn^{2+}=115\text{pm}$, $I^-=220\text{pm}$ である^[39,68,69]。 EDA^{2+} カチオンのイオン半径は分子動力学計算により算出した 305pm を用いた。図 4.3.1.1 に EA^+ カチオンの置換比率に対するトレランスファクターを示す。 EA^+ の導入によってトレランスファクターは増大し、EA-0.1 のときに $t=1$ に最も近い $t=0.9985$ となり、EA-0.2 では $t > 1$ となった。

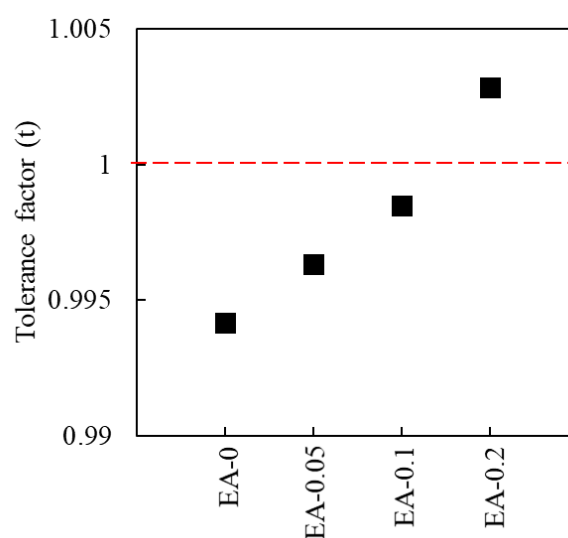


図 4.3.1.1 EA 置換比とトレランスファクター
 GeI_2 doped $(FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

次に、EA 置換錫ペロブスカイトの結晶評価を行った。図 4.3.1.1 に XRD 測定によって得られたスペクトルを示す。錫ペロブスカイトに EA^+ カチオンを導入しても結晶構造は変化せず、(100), (120), (200), (211), (222), (300) に対応する典型的な 3D ペロブスカイト結晶構造を有していることが XRD スペクトルによって示された。また、ブラッグの式から格子定数を算出した。EA 置換により $2\theta=14^\circ$ 付近のピーク位置は徐々に低角度側にシフトし、

結晶が格子膨張していることが観察された。このことから EA⁺カチオンは結晶格子内に組み込まれていると考えられる。さらに、Williamson-Hall plot の式を用いて結晶歪みの評価を行った。EA-0 のときの結晶歪みは 6.25%なのに対して、EA-0.05 および EA-0.1 のときはそれぞれ 4.38%および 5.40%となり、EA⁺カチオンの導入によって結晶歪みは緩和されることが示された。しかし $t > 1$ となる EA-0.2 のときには結晶歪みが大きくなる結果が示された。これは、FA⁺より大きなイオン半径である EA⁺の過剰な導入によって格子が膨張し、歪みとして結晶に影響を与えていると考えられる。の図 4.3.1.2 に EA 置換比に対する格子定数、結晶歪みおよび Williamson-Hall plot を示す。

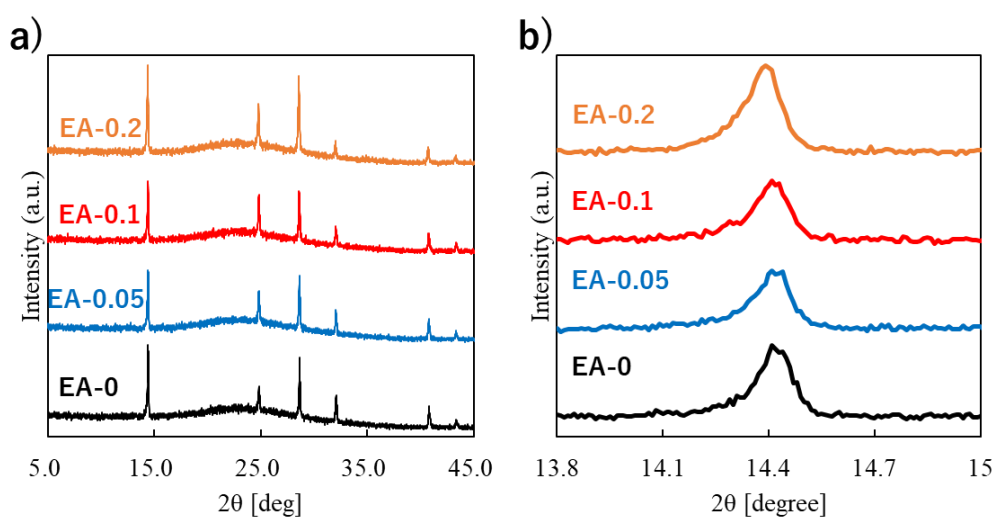


図 4.3.1.1 a)EA を置換した場合の XRD スペクトル, b) 2θ が 14° 付近の拡大ピーク
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

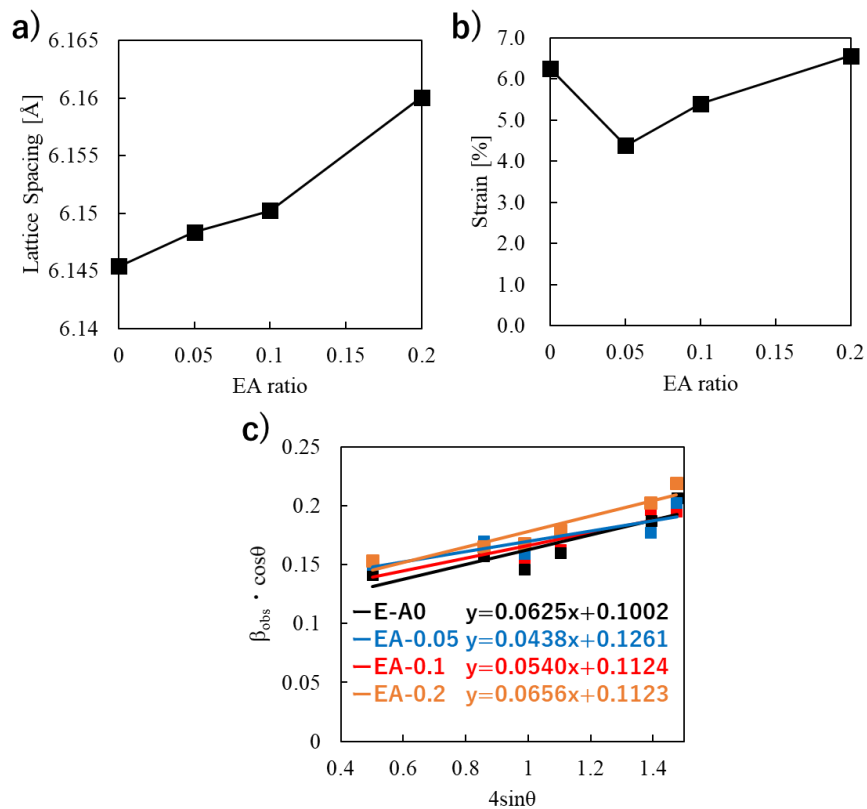


図 4.3.1.2 EA 置換錫ペロブスカイトの a)格子定数、b)結晶歪み(格子の乱れ),
c)Williamson-Hall plot

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

図 4.3.1.2 に EA 置換錫ペロブスカイトの SEM 像を示す。SEM 像からは結晶粒サイズに明らかな変化は見られなかったが、EA-0.2 のときペロブスカイト結晶表面が他のサンプルより粗く不均一になっているように見える。結晶の歪みが大きくなったことが膜表面の粗さに起因している可能性がある。

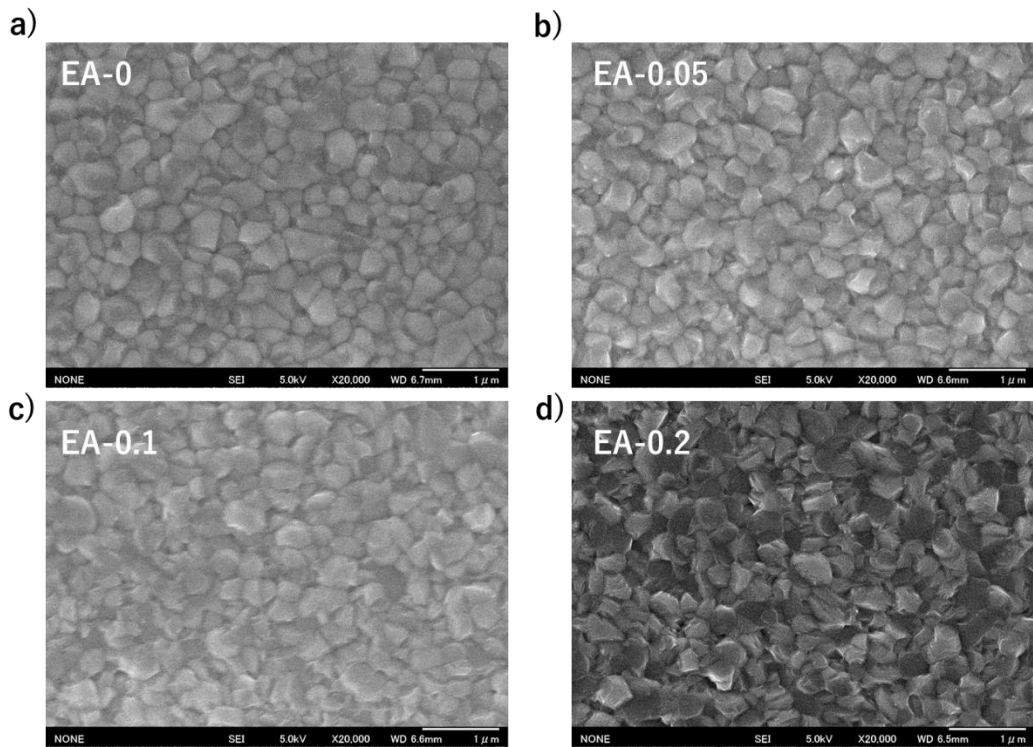


図 4.3.1.2 EA 置換錫ペロブスカイトの SEM 像 a)EA-0.1, b)EA-0.05, c)EA-0.1, d)EA-0.2
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

4.3.2 エネルギーバンドアラインメント

図 4.3.2.1 に EA 置換錫ペロブスカイトの UV-vis 吸収スペクトルおよび Tauc plot を示す。吸収スペクトルから、EA+カチオンの導入によってバンド端の吸収波長は徐々に短波長側にシフトする傾向が観察された。また、Tauc plot からバンドギャップを算出した。バンドギャップはそれぞれ 1.39eV(EA-0), 1.41 eV(EA-0.05), 1.42 eV(EA-0.1), 1.45 eV(EA0.2) となり、EA+カチオンの導入によってバンドギャップは拡大する傾向を示した。

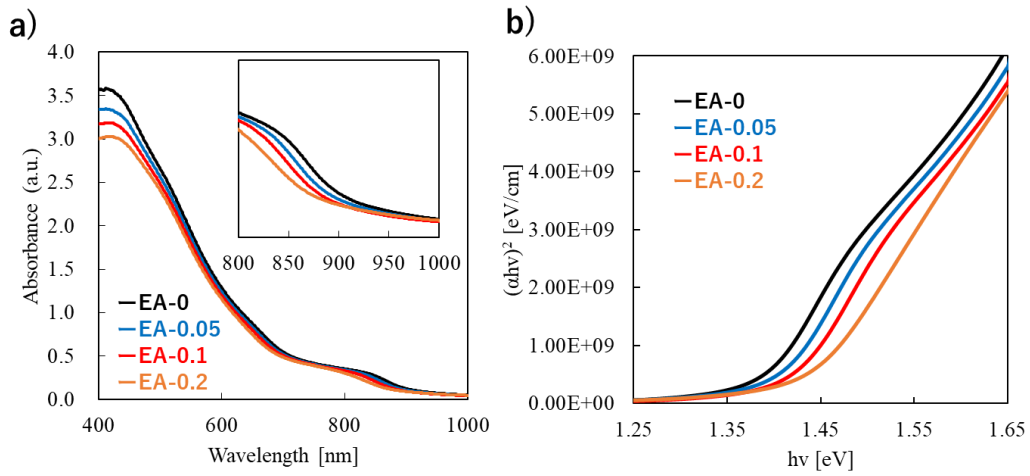


図 4.3.2.1 EA 置換比と a)UV-vis 吸収スペクトルおよび b)Tauc plot の関係
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

図 4.3.2.2 に PEDOT:PSS および EA 置換錫ペロブスカイトの PYS 測定結果を示す。EA 置換比率が増加するにつれて価電子帯エネルギーは小さくなる傾向を示した。

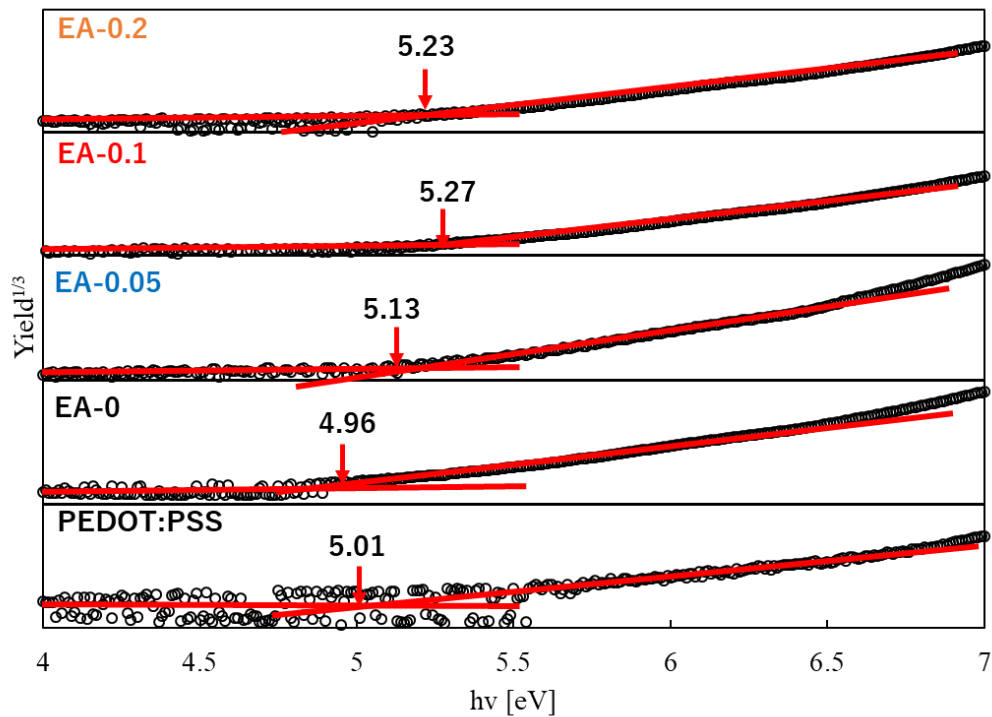


図 4.3.5.2 PEDOT:PSS および EA 置換錫ペロブスカイトの PYS 曲線と価電子帯準位
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

UV-vis 測定および PYS 測定から得られた結果から、エネルギーバンド図を作成した。図 4.3.2.3 に EA 置換錫ペロブスカイトのエネルギーバンド構造を示す。EA-0 の価電子帯は PEDOT:PSS の価電子帯よりも浅いが、EA⁺を置換すると PEDOT:PSS よりも価電子帯が深くなる。したがって、EA⁺の導入はペロブスカイト層から PEDOT:PSS へのより円滑な正孔注入が期待できる。また、EA⁺を導入すると吸収層(ペロブスカイト)の伝導帯と電子輸送層(C₆₀)の伝導帯のバンドオフセットが小さくなっていることから、ペロブスカイト/n 型半導体界面での電荷抽出が改善される可能性がある。ペロブスカイト/C₆₀ 界面でのエネルギー障壁が低い結果として、再結合プロセスが抑制されることが予測される^[71,72]。また、EA 置換によるエネルギー準位の深化に関わらず、表面フェルミ準位(E_f)はほぼ同値であった。これは、ペロブスカイト層の表面フェルミ準位が浅い方向にシフトしたと言い換えることができる。ハロゲン化錫ペロブスカイトは酸化時に Sn⁴⁺が形成されるために p 型の挙動を示す傾向があることはよく知られているが^[73]、EA 置換により表面 E_fが伝導帯に向かってシフトしていることから、EA⁺の導入が欠陥やトラップを不動態化しホールキャリア密度を減少させている可能性が示唆された。

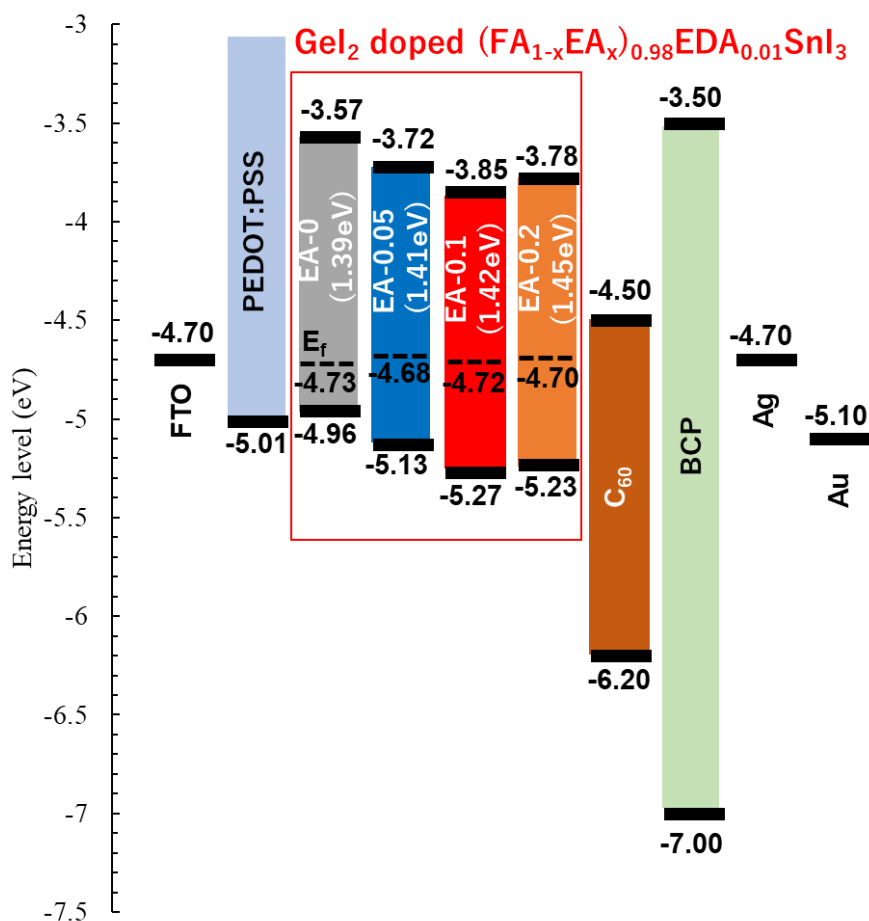


図 4.3.2.3 EA 置換錫ペロブスカイトのエネルギーバンド構造
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

4.3.3 太陽電池性能

図 4.3.3.1 に太陽電池の素子構造を示す。太陽電池素子は FTO/PEDOT:PSS/EA 置換錫ペロブスカイト/C₆₀/BCP/Ag/Au の逆構造型のペロブスカイト太陽電池を用いている。

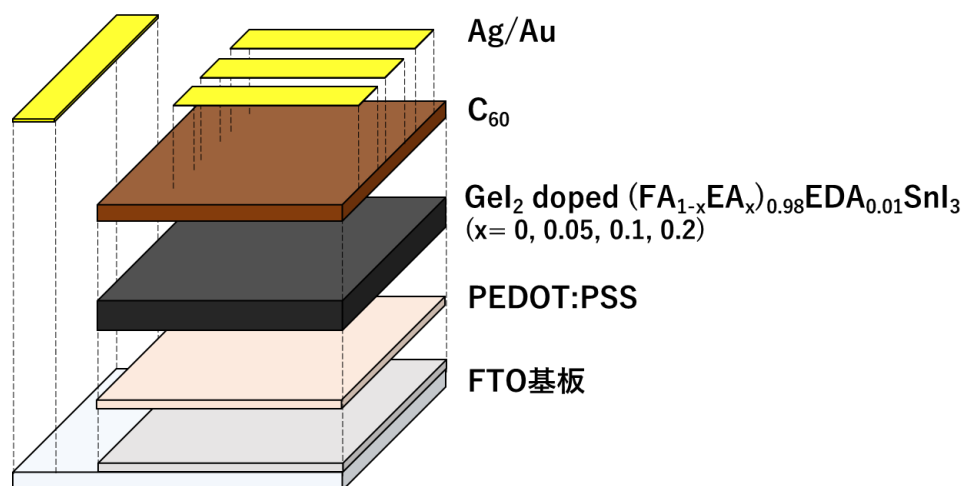


図 4.3.3.1 太陽電池の素子構造

図 4.3.3.2 に EA 置換比に対する電流電圧(IV)測定および IPCE 測定の結果を示す。また、表 4.3.3.1 に EA 置換比に対する太陽電池特性結果を示す。EA+カチオンを含まない EA-0 の変換効率は 9.20%であったが、EA+カチオンを導入することによって変換効率は向上し、最高で EA-0.1 のとき 10.80%の変換効率を示した。しかし、EA-0.2 では 9.29%に低下した。図 4.3.3.3 に EA 置換比率に対する太陽電池の各パラメータを示す。EA+カチオンの導入による変換効率の向上は主に Voc と FF の改善に起因する。図 4.3.2.3 に示したエネルギーバンドレベルから考察すると、ペロブスカイト/電子輸送層(C₆₀)間のエネルギー障壁の低下による効率的な電荷キャリア抽出によって Voc および FF が改善されたと考えられる。しかし、EA 置換によって Jsc は低下傾向を示した。IPCE 測定結果から、すべての条件において IPCE スペクトルは類似していること観察された。しかし、EA 置換比が増加すると 400nm~800nm の可視光領域において光子から電流への変換率が減少している。これは、EA 置換ペロブスカイトが光吸収するための十分な膜厚が無いことを示す。そのため、ペロブスカイト前駆体溶液の濃度を濃くし膜厚を増加することで Jsc は改善される可能性がある。また、IPCE 測定および UV-vis 測定にて示されたように EA+カチオンの導入によってバンドギャップが拡大し、光吸収波長領域が減少するため Jsc は低下したと考えられる。

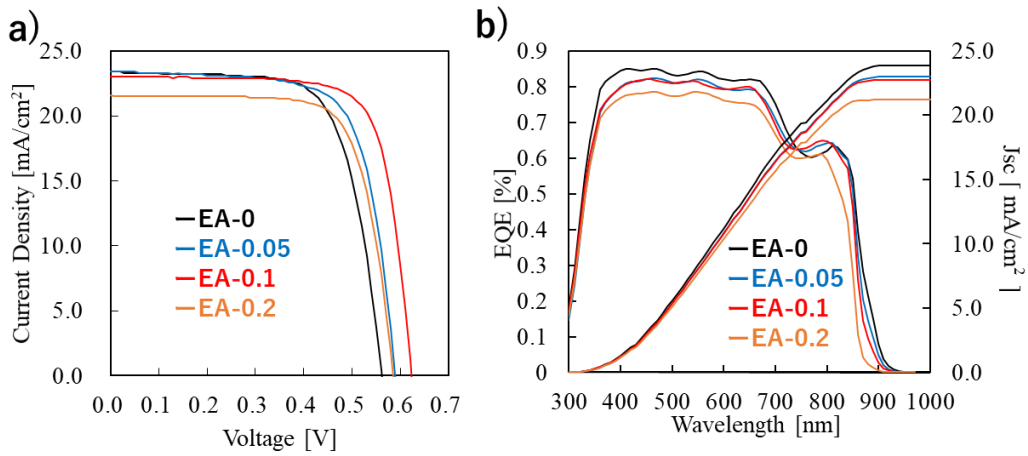


図 4.3.3.2 EA 置換比における a)電流電圧(IV)測定および b)IPCE 測定結果
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

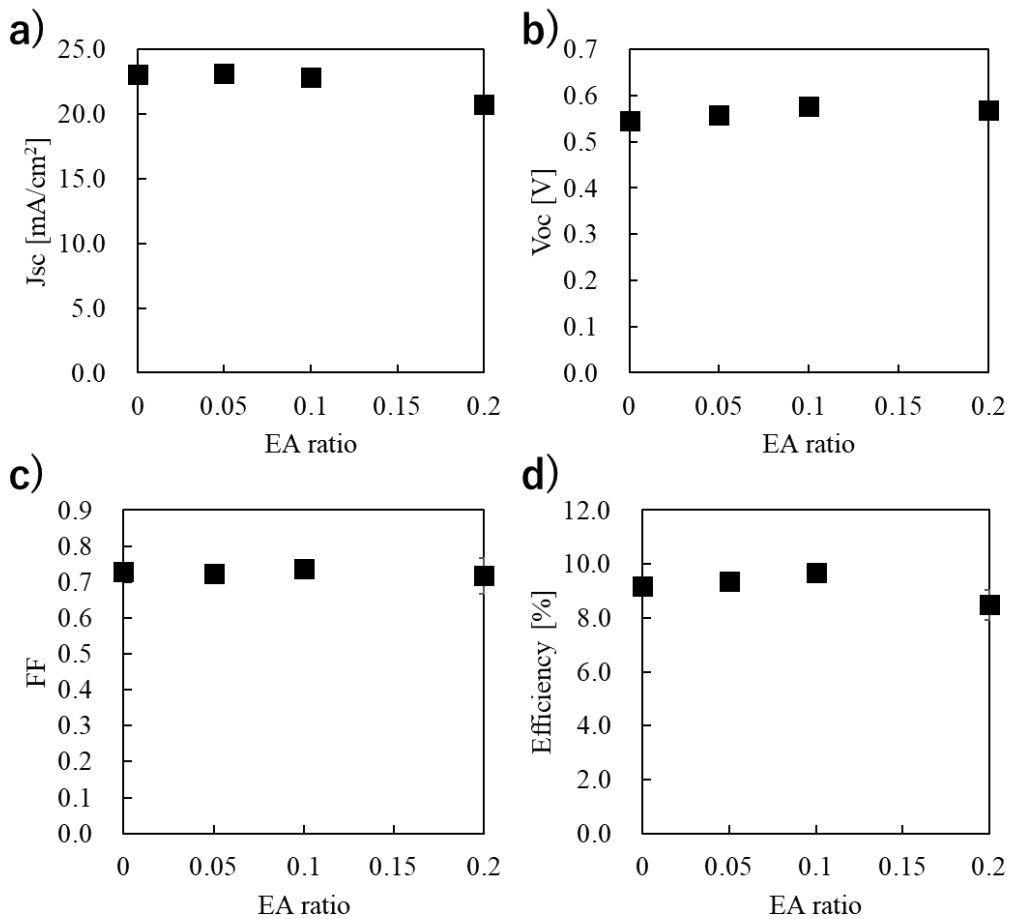


図 4.3.3.3 EA 置換比と太陽電池パラメータの関係
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

表 4.3.3.1 EA 置換比と太陽電池特性

EA ratio	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
EA-0	23.38 (23.10±0.36)	0.56 (0.55±0.01)	0.70 (0.73±0.02)	9.20 (9.17±0.23)
EA-0.05	23.41 (23.18±0.36)	0.59 (0.56±0.01)	0.71 (0.72±0.02)	9.86 (9.36±0.29)
EA-0.1	23.05 (22.82±0.40)	0.62 (0.58±0.01)	0.75 (0.74±0.02)	10.80 (9.69±0.26)
EA-0.2	21.58 (20.77±0.62)	0.59 (0.57±0.02)	0.74 (0.72±0.05)	9.29 (8.48±0.57)

GeI₂ doped (FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2)

参照サンプル EA-0 と最も良い性能を示した EA-0.1 において、作製した太陽電池素子をグローブボックス内にて 4 日間保管したあとに再測定を行った。図 4.3.3.4 に IV 測定結果、表 4.3.3.2 に太陽電池特性結果を示す。EA⁺カチオンを含まない EA-0 は保管後に 9.20% から 9.03% へ変換効率は低下したが、EA⁺を導入した EA-0.1 では 10.80% から 11.75% へ向上した。また、EA-0.1 の別の素子では開放電圧は最高で 0.7V まで向上した。

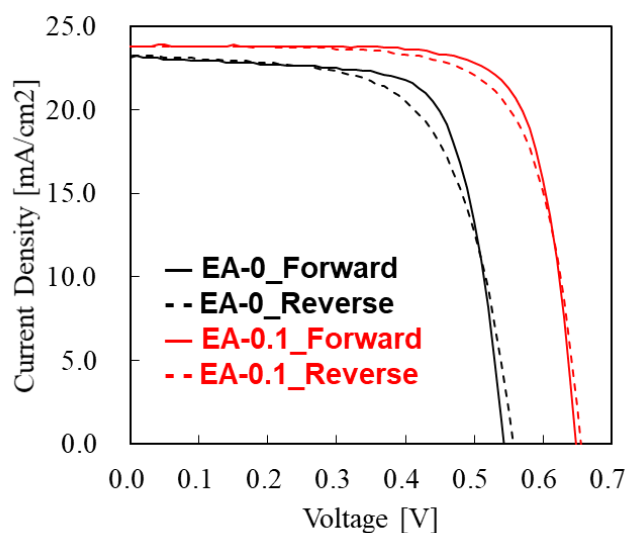


図 4.3.3.4 保管後の IV 測定結果
GeI₂ doped (FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ (x=0, 0.1)

表 4.3.3.2 EA-0.1 の太陽電池特性結果

sample		Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
EA-0	Forward	23.15	0.54	0.72	9.03
	Reverse	23.23	0.56	0.64	8.28
EA-0.1	Forward	23.84	0.65	0.76	11.75
	Reverse	23.78	0.66	0.72	11.20
EA-0.1	Forward	22.04	0.70	0.73	11.35

(Voc best)

GeI₂ doped (FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ (x=0, 0.1)

4.3.4 ペロブスカイト膜の物性評価

EA⁺カチオンの導入によって変換効率が向上した要因を検証するため、ペロブスカイト層単膜における物性評価を行った。まず、PL測定からEA置換比による蛍光寿命を評価した。図4.3.4にEA置換比率による蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の変化を示す。また、表4.3.4.1にPL測定結果を示す。PLピークはEA置換によって短波長シフトすることが確認された。これはUV-vis結果とも一致している。 τ_1 はトラップ支援再結合に関するキャリア寿命であり、その比例係数が A_1 である。 τ_2 は放射再結合に関するキャリア寿命であり、その比例係数が A_2 である。そのため、 $A_1/(A_1+A_2)$ はトラップに関する電荷再結合の割合を表す。EA-0のときの $A_1/(A_1+A_2)$ は43.85%なのに対し、EA-0.1では35.06%まで減少した。これは、EA⁺カチオンの導入によって開放電圧損失の原因となるトラップを介した電荷再結合の割合が減少していることを意味する。また、平均キャリア寿命 τ_{ave} は、EA-0で12.9ns、EA-0.05で15.1ns、EA-0.1で20.1ns、EA-0.2で15.5nsとなり、EA⁺カチオンの導入によりペロブスカイト型化合物のキャリア寿命が改善される結果が得られた。すなわち、EA⁺カチオンの導入は電荷再結合中心になる欠陥やトラップを抑制する効果がある可能性が示唆された。

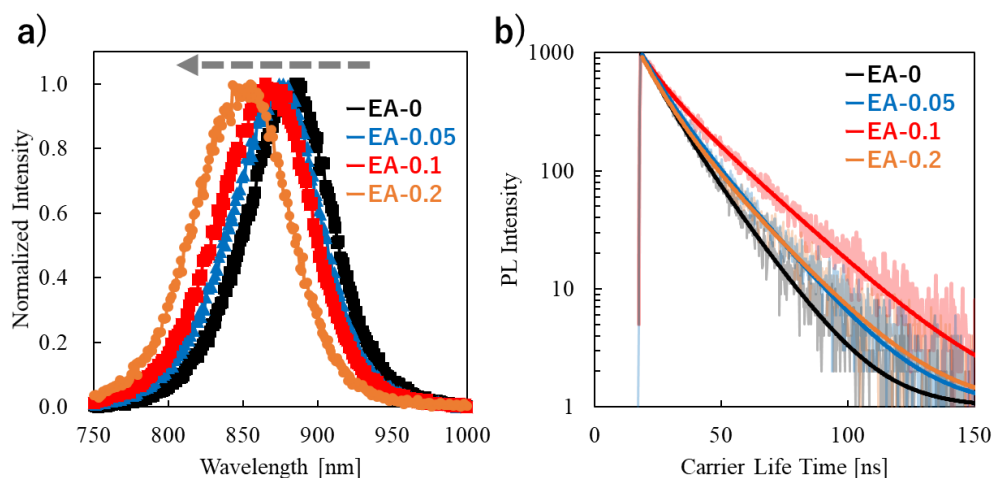


図 4.3.4.1 EA 置換比と a) 蛍光スペクトルおよび b) 蛍光寿命
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

表 4.3.4.1 EA 置換錫ペロブスカイトの PL 測定結果まとめ

	PL peak [nm]	τ [ns]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	A_1	A_2	$A_1/(A_1+A_2)$
EA-0	885	12.86	7.78	14.93	438.0	560.8	43.85
EA-0.05	874	15.13	7.95	17.59	423.7	557.4	43.19
EA-0.1	865	20.06	7.91	22.38	338.8	627.5	35.06
EA-0.2	855	15.49	8.36	19.39	520.9	409.8	55.97

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

次に、ホール効果測定を用いてペロブスカイト層の電子物性を調べた。図 4.3.4.2 に EA 置換比率に対するホールキャリア密度および移動度を示す。また、表 4.3.4.2 にホール効果測定結果を示す。ペロブスカイト結晶への EA⁺カチオンの導入によりホールキャリア密度は 2 桁も減少した。ホールキャリア密度の低下は励起された電子がペロブスカイト層で電荷再結合される確率が減少することを意味し、再結合中心となる欠陥やトラップが減少していると考えられる。また、EA 置換により導電率も低下し、EA-0 と比較して EA-0.1 はより高い移動度を示した。さらに、ホール効果測定とキャリア寿命の結果から、キャリア拡散長を算出した。キャリアの拡散長は EA-0 のとき 88.7nm だが、EA-0.1 で 348nm に達するまで大幅に改善された。EA⁺カチオンの導入による拡散長の改善によって、電子が正孔に捕捉される前に電子輸送層に移動できるようになったため Voc が改善されたと考えられる。

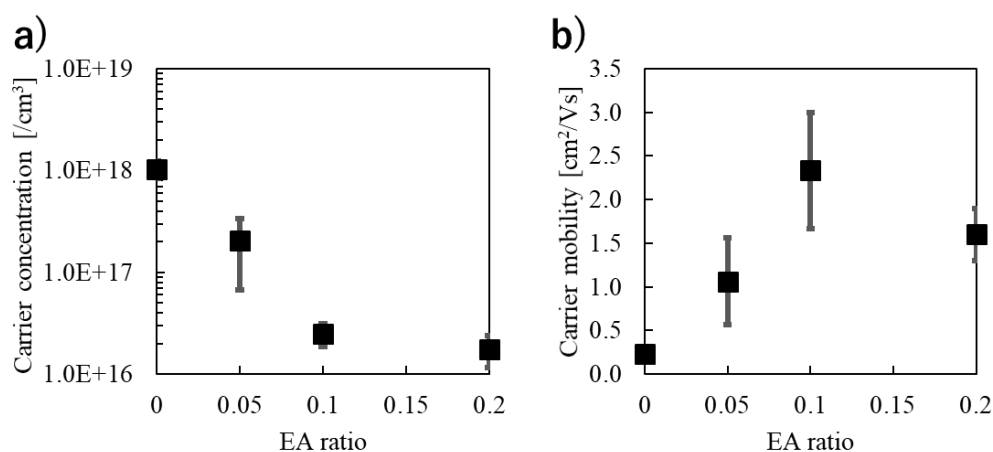


図 4.3.4.2 EA 置換比と a) キャリア密度および b) 移動度の関係
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

表 4.3.4.2 EA 置換錫ペロブスカイトのホール効果測定結果まとめ

Sample	N_{Hall} [cm^{-3}]	μ [cm^2/Vs]	σ [Ω/cm]	拡散長 [nm]
EA-0	$1.0 \times 10^{18} \pm 2.0 \times 10^{17}$	0.24 ± 0.06	$3.9 \times 10^{-2} \pm 5.8 \times 10^{-4}$	88.7
EA-0.05	$2.0 \times 10^{17} \pm 1.4 \times 10^{17}$	1.06 ± 0.50	$2.9 \times 10^{-2} \pm 5.8 \times 10^{-4}$	204.0
EA-0.1	$2.5 \times 10^{16} \pm 6.6 \times 10^{15}$	2.33 ± 0.67	$9.2 \times 10^{-3} \pm 7.1 \times 10^{-4}$	348.0
EA-0.2	$1.8 \times 10^{16} \pm 6.0 \times 10^{15}$	1.60 ± 0.30	$4.8 \times 10^{-3} \pm 2.5 \times 10^{-3}$	253.2

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

4.3.5 ペロブスカイトの欠陥/トラップ密度評価

電荷再結合中心となる欠陥やトラップ密度を評価するために元素分析(XPS)および SCLC 測定を行った。図 4.3.5.1 に EA 置換比に対する Sn3d の XPS ピークを示す。Sn²⁺と Sn⁴⁺のピークを分離するためにガウス-ローレンツフィットでフィッティングしている。

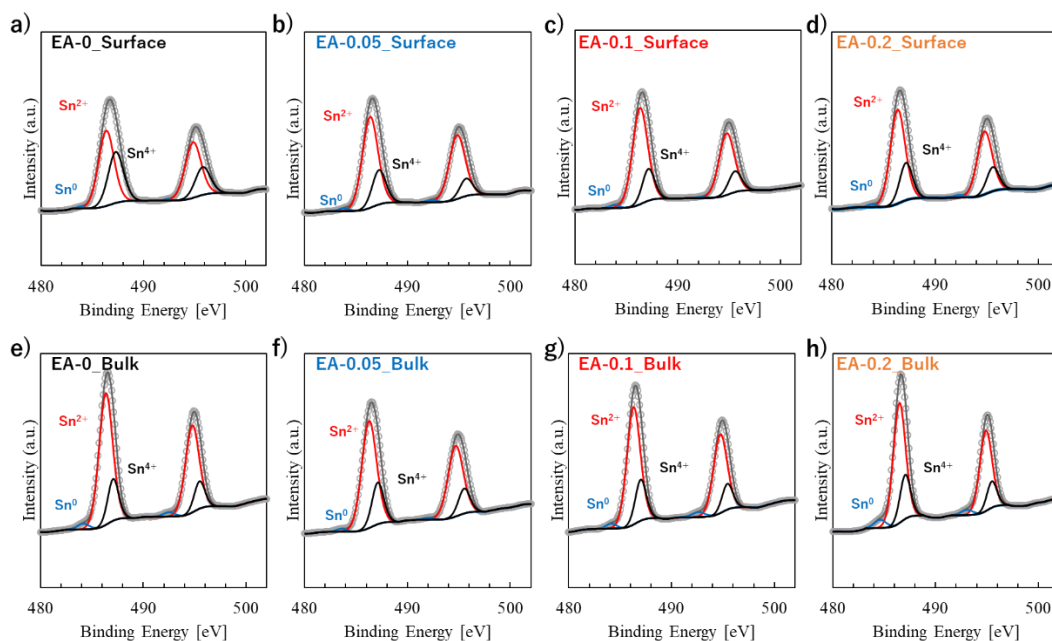


図 4.3.5.1 EA 置換比と Sn3d の XPS ピーク a)EA-0_Surface, b)EA-0.05_Surface, c)EA-0.1_Surface, d)EA-0.2_Surface, e)EA-0_bulk, f)EA-0.05_bulk, g)EA-0.1_bulk, h)EA-0.2_bulk



図 4.3.5.2 に EA 置換錫ペロブスカイトの Sn^{4+} 含有比率および錫に対するヨウ素の含有比率を示す。ペロブスカイト表面では EA-0 のとき Sn^{4+} 含有量が 31.04% と最も高く、次に EA-0.05 (21.39%) および EA-0.1 (21.25%) の順に減少する。しかし、EA-0.2 の場合の Sn^{4+} 含有量は 24.25% に増加した。ペロブスカイト膜のバルク特性を評価するために、Ar エッチングを 10 秒間実行し、XPS 測定を再度実行した。ペロブスカイト膜内部では EA+カチオンの有無に関わらず Sn^{4+} の含有量はほぼ同じであることを示した。すなわち、EA+の導入はペロブスカイト膜表面の Sn^{2+} の酸化を抑制していることが示された。さらに、ペロブスカイト結晶に含まれる錫に対するヨウ素の割合も算出した。理論的には Sn:I の比率は 1:3 である必要があるが、EA-0 のときの錫とヨウ素の比率は $\text{Sn}:\text{I} = 1:1.18$ と示され、ヨウ素が非常に欠乏していることが分かった。EA+カチオンを導入するとヨウ素の割合は増加し、EA-0.1 では $\text{Sn}:\text{I} = 1:1.49$ となった。ペロブスカイト膜内部においても EA+カチオンの導入によってヨウ素の割合が増加する傾向を示した。すなわち、ペロブスカイト膜表面と内部の両方で EA+カチオンの導入によってヨウ素の欠陥が抑制されていると考えられる。大きな開放電圧損失は、ハロゲン化スズペロブスカイトのヨウ化物の欠乏と膜表面の Sn^{4+} の存在に起因と考えられる。しかし、これらの問題は EA+カチオンの導入によって改善することが可能であると示された。表 4.3.5.1 に EA 置換比における Sn^{4+} 含有比率、表 4.3.5.1 EA 置換比に対する各元素含有比率を示す。

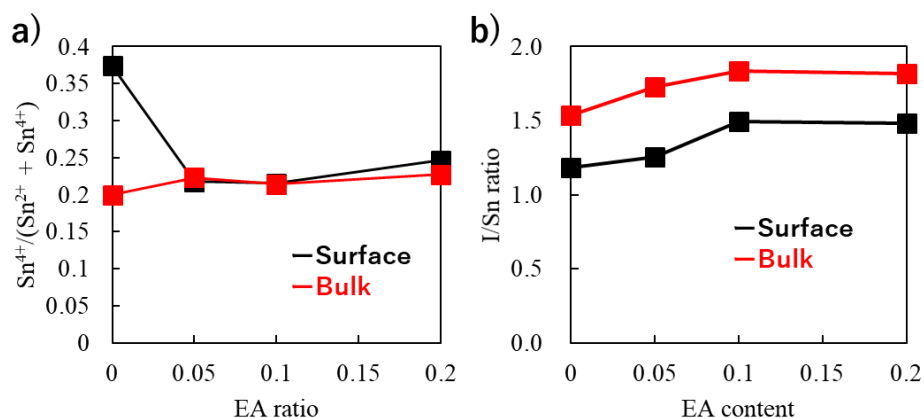


図 4.3.5.2 EA 置換比と a) $\text{Sn}^{4+}/(\text{Sn}^{4+} + \text{Sn}^{2+})$ 比率および b) ヨウ素/錫比率
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

表 4.3.5.1 EA 置換錫ペロブスカイトの $\text{Sn}^{4+}/(\text{Sn}^{4+} + \text{Sn}^{2+})$ 比率

Sample		Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sn
EA-0	Surface	60.32	36.02	0.65
	Bulk	77.56	19.37	3.08
EA-0.05	Surface	76.93	21.39	1.67
	Bulk	77.67	22.00	1.33
EA-0.1	Surface	77.54	21.25	1.21
	Bulk	75.90	20.67	3.42
EA-0.2	Surface	74.20	24.25	1.55
	Bulk	73.43	21.63	4.94

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

表 4.3.5.2 EA 置換錫ペロブスカイトの各元素含有比率

Sample		C 1s	N 1s	O 1s	Sn 3d	I 3d	I/Sn	O/Sn
EA-0	Surface	34.16	15.68	13.34	16.85	19.96	1.18	0.79
	Bulk	-	18.49	8.00	28.99	44.53	1.54	0.28
EA-0.05	Surface	26.19	17.57	16.49	17.64	22.12	1.25	0.93
	Bulk	-	20.16	10.80	25.33	43.71	1.73	0.43
EA-0.1	Surface	17.09	21.77	13.74	19.02	28.37	1.49	0.72
	Bulk	-	20.82	6.70	25.57	46.90	1.83	0.26
EA-0.2	Surface	25.36	16.56	14.68	17.51	25.90	1.48	0.84
	Bulk	-	9.95	12.78	27.40	49.87	1.82	0.47

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

EA-0 および EA-0.1 においてホールのみデバイス (FTO/ PEDOT:PSS/ EA-0 or EA-0.1 の錫ペロブスカイト/ P3HT/ Ag/ Au) を用いて、空間電荷制限電流 (SCLC) 測定によりトラップ密度の評価を行った。暗電流電圧特性は SCLC 測定から得られた 3 つの典型的な領域 (オーミック領域/トラップで満たされた限界領域/SCLC 領域) を示す。次の式を使用して、トラップ密度 N_t を算出できる。

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (4.3.5.1)$$

ここで、 V_{TFL} はトラップで満たされた限界電圧、 q は電荷素量、 d はペロブスカイトの膜厚、 ϵ はペロブスカイトの比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。ペロブスカイトの比誘電率 ϵ は Mott-Schottky plot から以下の式を用いて算出することができる。

$$C^{-2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_d} \left(V - V_{bi} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (4.3.5.2)$$

ここで、 C はキャパシタンス、 N_d はドーピング密度、 V は電圧、 V_{bi} はビルトインポテンシャル、 k_B はボルツマン定数、 T は熱力学温度である^[74-76]。図 4.3.5.3 に SCLC 測定結果を示す。EA-0 の場合トラップ密度は $1.38 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ だったが、EA-0.1 の場合のトラップ密度は $2.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり 1 桁も減少した。これは、EA⁺カチオンの導入によってホールトラップが大幅に減少し、 V_{oc} の改善に役立ったことを明確に示している。

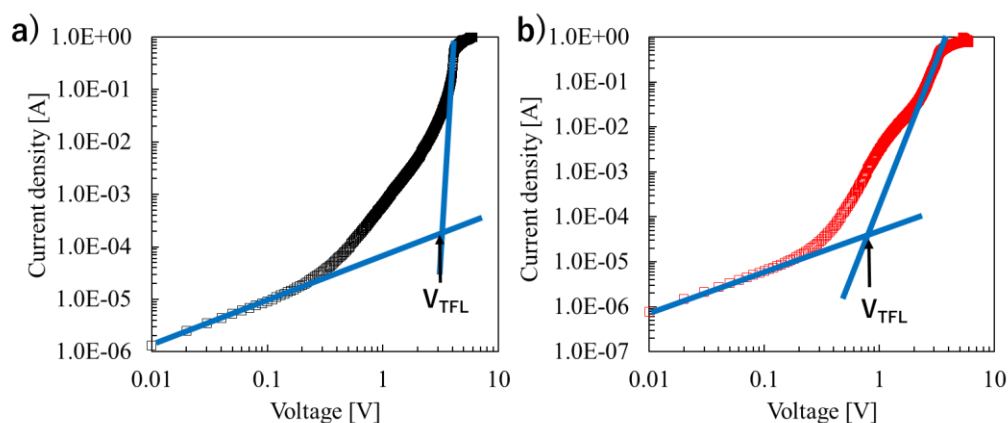


図 4.3.5.3 a)EA-0 および b)EA-0.1 のときの SCLC 測定結果
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.1$)

4.3.6 デバイス特性評価 電荷輸送メカニズム

ペロブスカイト太陽電池素子を用いて電荷輸送メカニズムについて評価した。図 4.3.6.1 に開回路電圧減衰(OCVD)測定結果を示す。EA-0 のときの速い減衰曲線は大きな再結合プロセスを経験することを示した。一方、EA+カチオンを導入すると EA-0.1 のときに最も長いキャリア寿命が得られ、電荷の再結合プロセスが抑制されていることが示された。

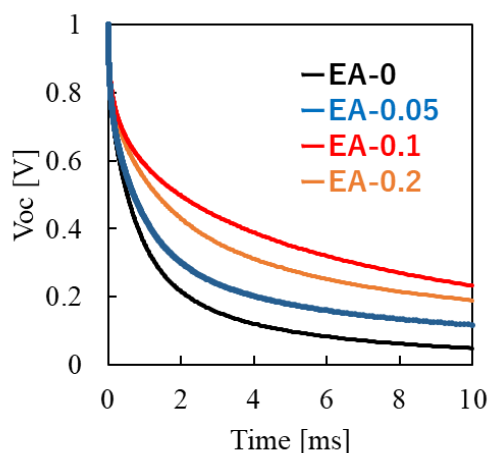


図 4.3.6.1 EA 置換比と開回路電圧減衰(OCVD)測定結果
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

次に光強度の関数として Voc をプロットし、以下の式を用いて理想因子 n を求めた。

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{I}{I_0} + 1\right)$$

ここで、I は光強度、 I_0 は初期光強度である^[77]。Voc は光強度に伴って直線的に変化し、線形フィッティングの傾きは $1 < n < 2$ の範囲で得られ、 $n = 1$ に近いほど二分子再結合が支配的であり、 $n = 2$ に近いほどトラップ支援再結合が主な再結合プロセスであることを示す。図 4.3.6.2 に EA 置換比による理想因子を示す。理想因子 n はそれぞれ 1.47(EA-0), 1.31(EA-0.05), 1.26(EA-0.1) および 1.67(EA-0.2) となり、EA-0.1 のときに最もトラップ支援再結合が少ないことが分かった。すなわち、EA+カチオンの導入がペロブスカイト結晶表面およびペロブスカイト/n 型(p 型)半導体界面におけるトラップを不動態化していると考えられる。

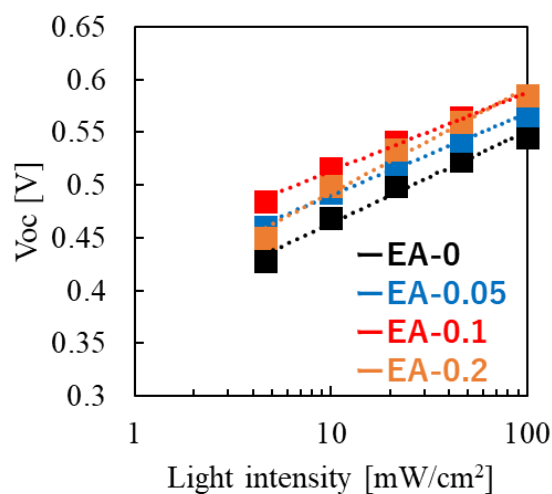


図 4.3.6.2 EA 置換比と理想因子

GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)

また、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定により、電荷移動メカニズムをさらに評価した。図 4.3.6.3 に電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定によるナイキストプロットを示す。ナイキストプロットから、高周波での直列抵抗 R_s と、低周波での再結合抵抗 R_{rec} が得られる。小さい R_s はペロブスカイト層から他層への効率的な電荷移動を可能にし、大きい R_{rec} はペロブスカイト内の再結合プロセスが抑制されたことを意味する。 R_s は EA-0 のとき $5.64\Omega\text{cm}^2$ であるが、EA-0.1 では $4.46\Omega\text{cm}^2$ に減少した。さらに、 R_{rec} は、EA0 ($38.7\text{k}\Omega\text{cm}^2$) < EA0.2 ($523.5\text{k}\Omega\text{cm}^2$) < EA0.05 ($583.9\text{k}\Omega\text{cm}^2$) < EA0.1 ($818.1\text{k}\Omega\text{cm}^2$) の順で大幅に増加した。これは、エネルギーバンドレベルの結果と合わせて考察すると、EA+カチオン導入によってペロブスカイト層と電荷輸送層の間のバンドオフセットが最小限に抑えられたことで、円滑な電荷移動と少ない電荷再結合プロセスが可能となったと考えられる。その結果、 V_{oc} および FF が改善したと考えられる。

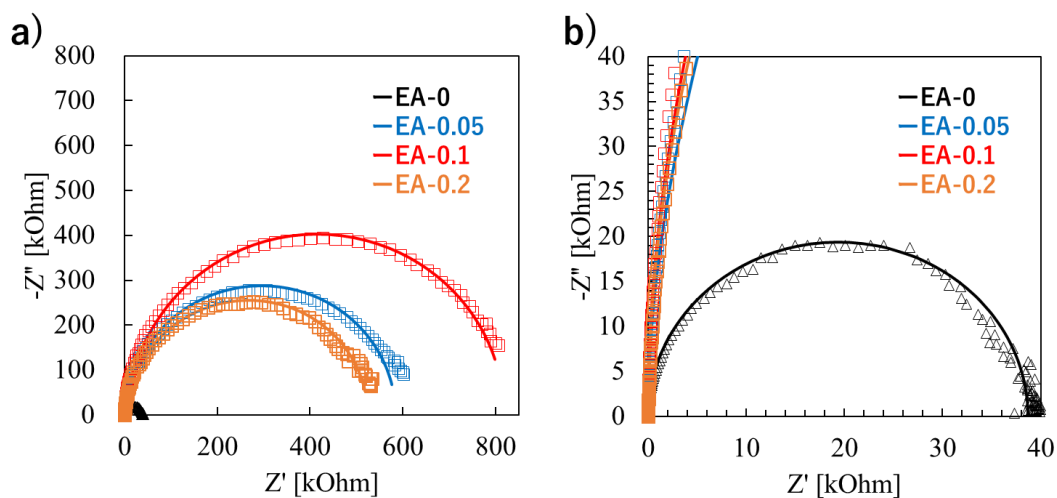


図 4.3.6.3 a)EA 置換比と電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定結果, b)EA-0 の EIS 測定結果拡大図



4.3.7 EDA passivation

EA+カチオン導入のなかで最も太陽電池性能の良かった EA-0.1 において、更なる変換効率向上のために EA 置換ペロブスカイト膜上に 1,2-diaminoethane (EDA)を用いて表面処理を行い、太陽電池素子の作製および太陽電池性能評価を行った。EDA 溶液はクロロベンゼンで 0.05mM の濃度になるように希釈することによって準備した。EDA 表面処理はスピコート法により、EDA 溶液を基板に 50 μ l 滴下し 5000rpm 50sec の条件で成膜した。その後 70°Cのホットプレートで 10min アニールした。図 4.3.7.1 に太陽電池素子作製プロセスを示す。また、図 4.3.7.2 に EDA 表面処理を含む太陽電池素子構造を示す。EA 置換錫ペロブスカイト膜上に EDA 表面処理を行うことによって、 J_{sc} : 20.32 mA/cm²、FF: 0.78、 V_{oc} : 0.84 V の結果が得られ、その変換効率は 13.24%と世界で初めて 13%を超える変換効率が得られた。EDA 表面処理はペロブスカイト膜表面の酸化物を溶解し、配位不足の Sn 種と反応して表面に 2D ペロブスカイトの薄層を形成する。これにより、ペロブスカイト/n 型半導体界面での電荷再結合が抑制され、キャリア拡散長や電荷収集効率が改善される^[78]。これが V_{oc} の大幅な改善に寄与し、変換効率が向上したと考えられる。図 4.3.7.3 に EDA 表面処理を行った素子の IV 測定と IPCE 測定の結果、表 4.3.7.1 に EDA 表面処理後の太陽電池特性を示す。

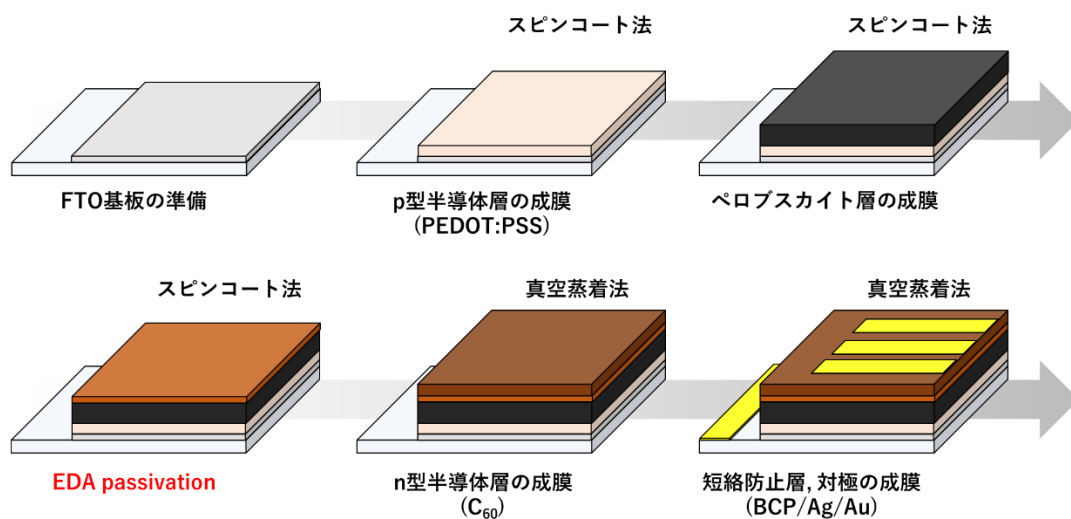


図 4.3.7.1 EDA 表面処理工程を含む太陽電池素子作製プロセス

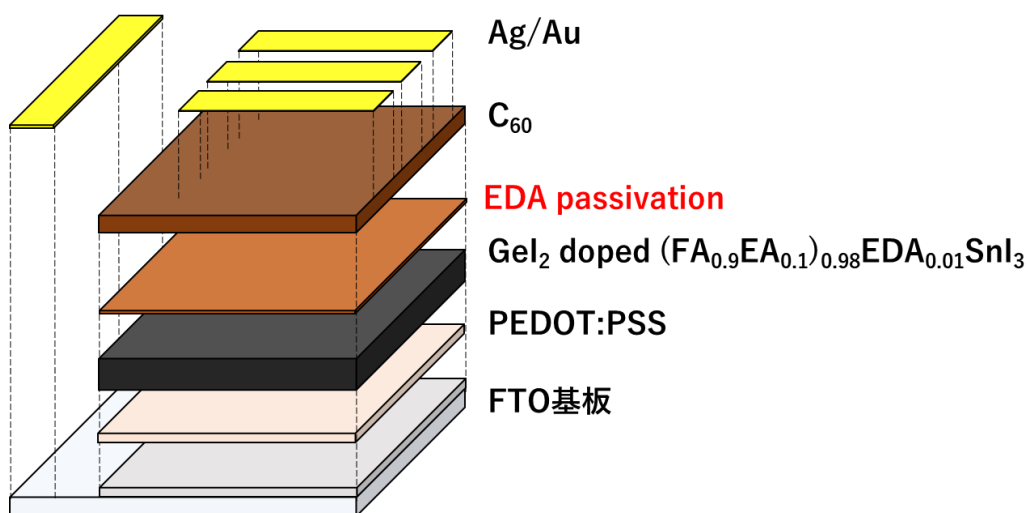


図 4.3.7.2 EDA 表面処理を含む太陽電池の素子構造

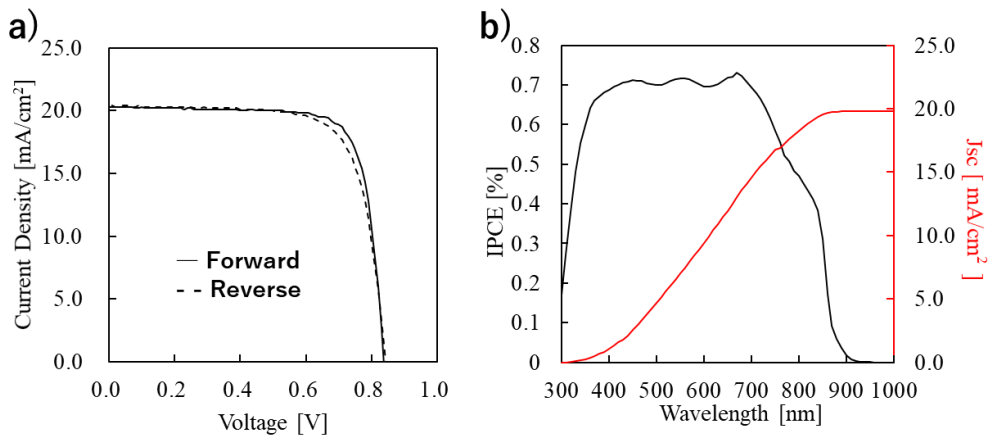


図 4.3.7.3 EDA 表面処理を行った素子の a)IV 測定と b)IPCE 測定結果
(FTO/ PEDOT:PSS/ GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃/ EDA passivation/ C₆₀/ BCP/
Ag/ Au)

表 4.3.7.1 EDA 表面処理後の太陽電池特性

EDA passivation	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
Forward	20.32	0.84	0.78	13.24
Reverse	20.38	0.84	0.74	12.64

組成、構造は図 4.3.7.2 を参照

4.4 まとめ

本章では、第 3 章の結果を踏まえて最も高効率化への期待値が高いエチルアンモニウム⁺(EA⁺)カチオンを用いて太陽電池特性の向上を試みた。EA⁺カチオンを A サイトに一部置換した GeI₂ doped (FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃(x=0, 0.05, 0.1, 0.2)の構造をもつ錫ペロブスカイト型化合物を準備し、EA 置換量の比較によって EA がペロブスカイト結晶や各種物性に与える影響を検証した。ペロブスカイト単膜の評価においては、A サイトへの EA⁺カチオンの導入によって Sn²⁺やヨウ素の欠陥が減少しトラップ密度は大きく改善された。その結果、ホールキャリア密度の減少やキャリアの長寿命化、キャリア拡散長が改善され開放で夏損失の原因となる電荷再結合が抑制された。また、EA 置換によって EA⁺カチオンは格子内に組み込まれ、バンドギャップが拡大すると共にエネルギーバンドレベルは深くなることが分かった。これにより、デバイス化したときに p 型半導体/ペロブスカイト、ペロブスカイト/n 型半導体におけるエネルギー準位の障壁が小さくなり、界面での電荷再結合が抑制され効率的な電荷輸送が可能になった。すなわち、EA⁺カチオンの導入によってペロブスカイ

ト膜内部と界面のそれぞれで生じる電荷再結合を抑制することができたため太陽電池性能は向上したと考えられる。結果として、EA を含まない素子の開放電圧及び変換効率は $V_{oc}=0.56V/\eta=9.03\%$ であるのに対し、EA⁺カチオンを導入することによって $V_{oc}=0.70V/\eta=11.75\%$ まで改善された。さらに、EA 置換錫ペロブスカイト素子に EDA 表面処理を行うことで $V_{oc}=0.84V/\eta=13.24\%$ まで向上させることに成功した。

第5章 臭素(Bromide)置換による錫ペロブスカイト太陽電池の高効率化

5.1 はじめに

第3章および第4章では、 ABX_3 結晶構造を有するペロブスカイト型化合物のAサイトに着目し、Aサイトへのカチオンの置換によって開放電圧損失の改善を検討した。Aサイトに EA^+ カチオンを用いることによるペロブスカイト膜の品質改善に加えて、エネルギーバンドレベルの最適化が開放電圧の改善や高効率化に寄与した。本章では ABX_3 のXサイトに着目し、臭素(Bromide: Br)を一部置換することによって更なる開放電圧の改善を試みた。Brアニオンの組み込みはバンドギャップを拡大させるため V_{oc} の向上に寄与する可能性がある^[79-81]。また、鉛フリーペロブスカイト太陽電池は大気安定性が低いことも一つの課題であるが、Brアニオンの導入によって大気安定性が改善するという報告がいくつかある^[79,82-90]。そのため、高効率化を達成した GeI_2 doped $(FA_{1-x}EA_x)_{0.98}EDA_{0.01}SnI_3$ においてもXサイトにBrアニオンを導入することによって大気安定性が改善されるか検討した。

5.2 実験項

5.2.1 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料を表(5.2.1.1)に示す。

表 5.2.1.1 ペロブスカイト太陽電池に用いた材料

layer	Materials	Purity	Company
透明導電膜付基板	フッ素ドープ酸化スズ(FTO)		アステラテック
p型半導体層	PEDOT:PSS	-	Heraeus
ペロブスカイト層	Tin (II) iodide (SnI_2)	99.99%	Sigma Aldrich
	Tin (II) fluoride (SnF_2)	99%	Sigma Aldrich
	Germanium (II) iodide (GeI_2)	>99.8%	Sigma Aldrich
	Formamidinium iodide (FAI)	>98.0%	Sigma Aldrich
	Ethylammonium iodide (EAI)	>98.0%	Sigma Aldrich

	Ethylenediammonium diiodide (EDAI ₂)	≥98.0%	Sigma Aldrich
	N,N-Dimethylformamide (DMF)	99.80%	Sigma Aldrich
	Tin (II) bromide (SnBr ₂)	>97.0%	TCI
	Formamidinium bromide (FABr)	≥99%	Sigma Aldrich
	Ethylammonium bromide (EABr)	≥98%	Sigma Aldrich
	Ethylenediammonium bromide (EDABr ₂)	≥98%	Sigma Aldrich
	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	≥99.9%	Sigma Aldrich
	Chlorobenzene	99.80%	Sigma Aldrich
n 型半導体層	C ₆₀	≥99.9%	nanom
短絡防止層	Bathocuproine (BCP)	96%	Sigma Aldrich
対極	Ag	99.99%	ニラコ

5.2.2 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

図.5.2.2.1 にペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの模式図を示す。詳細は5.2.2.1~5.2.2.6 に示す。

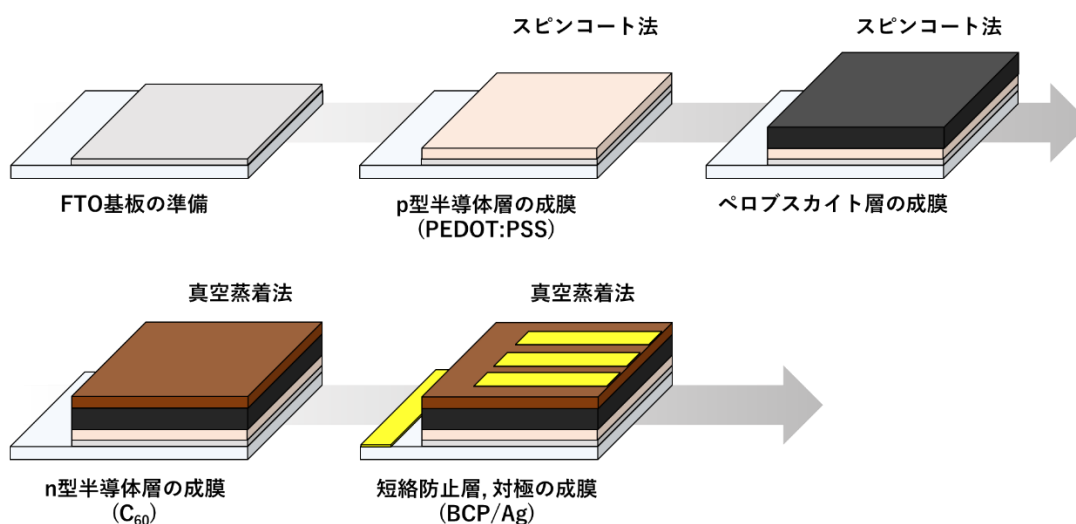


図.5.2.2.1 ペロブスカイト太陽電池の作製プロセス

5.2.2.1 透明導電膜付基板

本研究では透明導電膜付基板にフッ素ドーパド酸化スズ(FTO)を用いた。作製する太陽電池素子是对極と導電膜の接触を防止する必要があるため、FTO 基板の片側をエッチングし一部 FTO 膜を取り除いた。FTO 基板を 100mm×20mm サイズに切り出しマスキングテープを用いて片側 5mm 程度露出させる形でマスクした。塩酸(6N)と亜鉛粉末を浸した綿棒を用いて導電膜をエッチングした。エッチング後に FTO 基板を 20mm×20mm サイズに切り出した。

次に、エッチングした FTO 基板を中性洗剤、蒸留水、アセトン、IPA、蒸留水の順で超音波洗浄を行った。なお、超音波洗浄は各 15min 行った。基板洗浄後、低温プラズマ処理装置を用いて 5min のプラズマ処理を行った。

5.2.2.2 p 型半導体層

p 型半導体層には Heraeus 製 PEDOT:PSS を用いた。PEDOT:PSS は塗布前に 0.45 μ m PVDF を用いて濾過した。プラズマ処理後の FTO 基板上に PEDOT:PSS 溶液を 100 μ l 滴下し、500rpm 10sec、5000rpm 40sec の条件でスピコートした。その後、150°C のホットプレートで 20min アニール処理を行った。p 型半導体層の成膜は大気環境下で行った。

5.2.2.3 ペロブスカイト層

5.2.2.3.1 ペロブスカイト前駆体溶液の準備

1.2M GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液は、FAI(364.0mg), EAI(40.7mg), EDAl₂(7.5mg), SnI₂(894.0mg), SnF₂(37.6mg), GeI₂(39.2mg) を DMF(1600 μ l) と DMSO(400 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。1.2M GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnBr₃ 前駆体溶液は、FABr(264.5mg), EABr(29.6mg), EDABr₂(3.7mg), SnBr₂(668.4mg), SnF₂(37.6mg), GeI₂(39.2mg) を DMF(1600 μ l) と DMSO(400 μ l)の混合溶媒に溶解し室温で 2 時間攪拌することによって準備した。そして、1.2M GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ 前駆体溶液は、GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnI₃ 前駆体溶液と GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}SnBr₃ 前駆体溶液を 0.2 μ m FTFE フィルターでろ過した後に x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13 のモル比で混合するこ

とによって準備した。上記全ての溶液はグローブボックス(N₂環境下)で準備した。

5.2.2.3.2 ペロブスカイト型化合物の成膜

ペロブスカイト薄膜の成膜方法にはアンチソルベント式によるスピコート法を採用した。PEDOT:PSS を成膜した基板にペロブスカイト前駆体溶液を 50 μ l 滴下し、スピコータを用いて 5000rpm 50 sec の条件でスピコートした。回転途中 15sec の段階で基板表面にクロロベンゼン 650 μ l を滴下し、ペロブスカイト結晶の成長を助長した。回転終了後の基板は 70°C に加熱したホットプレート上で 30min アニールした。

5.2.2.4 n 型半導体層

n 型半導体層には C₆₀ を用いており、真空蒸着法にて 30nm 成膜した。

5.2.2.5 短絡防止層および対極

真空蒸着法にて、短絡防止層として BCP を 7nm、対極として Ag(150nm)をそれぞれ成膜した。

5.3 結果と考察

本研究では、GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ の構造をもつ錫ペロブスカイト型化合物を用いている。置換比 x は x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13 であり、簡略化のためにそれぞれ Br-0, Br-0.03, Br-0.07, Br-0.1, Br-0.13 と表記する。表 4.3.1 に Br 置換錫ペロブスカイトにおける表記と組成式を示す。

表 5.3.1 Br 置換錫ペロブスカイトの表記と組成式

表記	ratio (x)	Perovskite structure
Br-0	0	GeI ₂ doped (FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} EDA _{0.01} SnI ₃
Br-0.03	0.03	GeI ₂ doped (FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} EDA _{0.01} Sn(I _{0.97} Br _{0.03}) ₃
Br-0.07	0.07	GeI ₂ doped (FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} EDA _{0.01} Sn(I _{0.93} Br _{0.07}) ₃
Br-0.1	0.1	GeI ₂ doped (FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} EDA _{0.01} Sn(I _{0.9} Br _{0.1}) ₃
EA-0.13	0.13	GeI ₂ doped (FA _{0.9} EA _{0.1}) _{0.98} EDA _{0.01} Sn(I _{0.87} Br _{0.13}) ₃

5.3.1 結晶構造解析

まず、Br 置換錫ペロブスカイトのトレランスファクター(t)を式(2.1)により算出した。なお、このときの r_X は以下の式(4.3.1.1)から算出した。

$$r_X = (1 - x) * r_I + x * r_{Br} \quad (4.3.1.1)$$

ここで、 r_I および r_{Br} はそれぞれ I および Br⁻ アニオンのイオン半径、 x は Br⁻ アニオンの置換比率である。I および Br⁻ のイオン半径は、 $r_I=220\text{pm}$, $r_{Br}=196\text{pm}$ である [63-65]。図 5.3.1.1 に Br 置換比に対するトレランスファクターの傾向を示す。Br⁻ の導入によってトレランスファクターは増大し、Br-0.07 のときに $t = 1$ に最も近い $t = 0.99996$ となり、Br-0.1 では $t > 1$ となった。

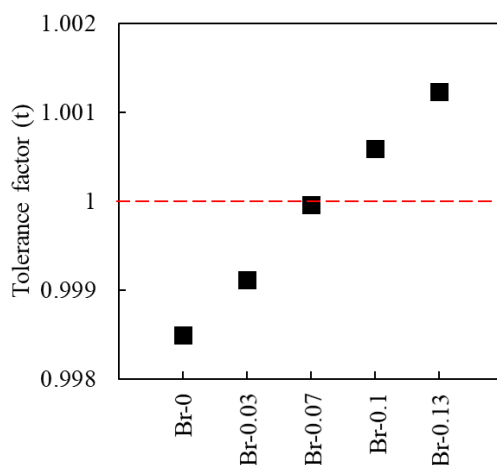
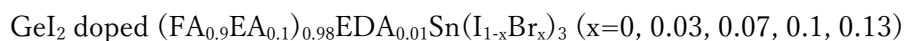


図 5.3.1.1 Br 置換比とトレランスファクター



次に、Br 置換錫ペロブスカイトの結晶評価を行った。図 5.3.1.1 に XRD 測定によって得られたスペクトルを示す。錫ペロブスカイトに Br⁻ アニオンを導入しても結晶構造は変化せず、(100), (120), (200), (211), (222), (300) に対応する典型的な 3D ペロブスカイト結晶構造を有していることが XRD スペクトルによって示された。また、これらのピークの強度の増加から Br⁻ アニオンの導入により (100) および (200) の優先結晶配向に向けて結晶成長を促進していることが観察された。また、ブラッグの式から格子定数を算出した。Br 置換により 14° 付近のピーク位置は徐々に高角度側にシフトし、結晶が格子収縮していることが観

察された。このことから、Br⁻アニオンは結晶格子内に組み込まれていると考えられる。また、Williamson-Hall plot の式を用いて格子歪みの評価を行った。Br⁻アニオンを導入することによって徐々に結晶歪みは緩和されることが示された。図 5.3.1.2 に Br 置換比に対する格子定数、結晶子サイズおよび結晶歪みを示す。また、図 5.3.1.3 に Br 置換比における williamson-Hall plot を示す。

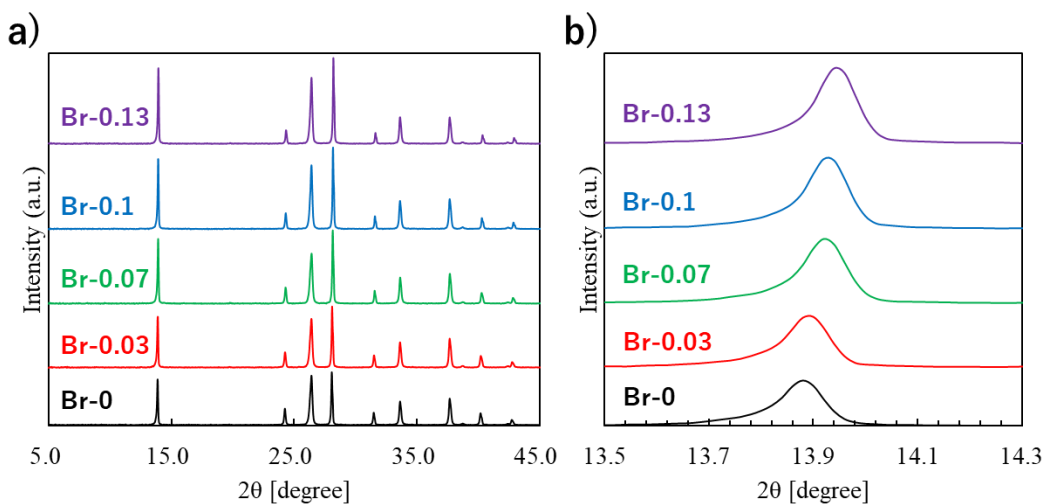


図 5.3.1.1 Br 置換比と a)XRD スペクトル, b) $2\theta = 14^\circ$ 付近の拡大ピーク
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

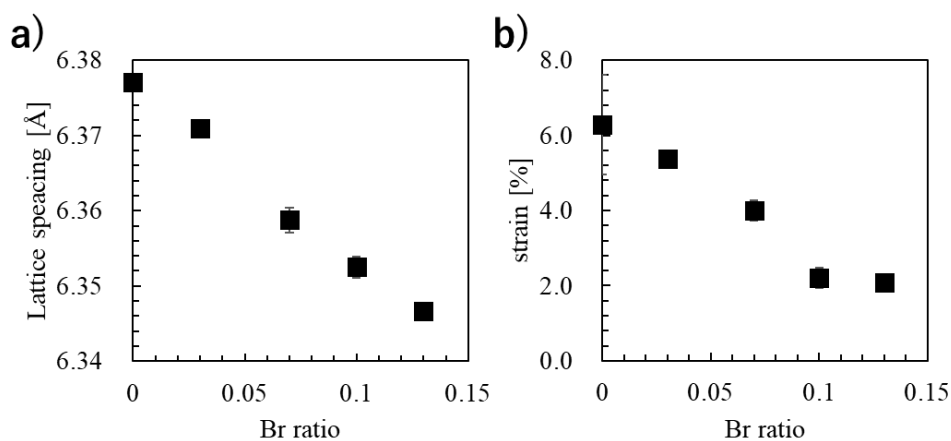


図 5.3.1.2 Br 置換比と a)格子定数, b)結晶歪みの関係
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

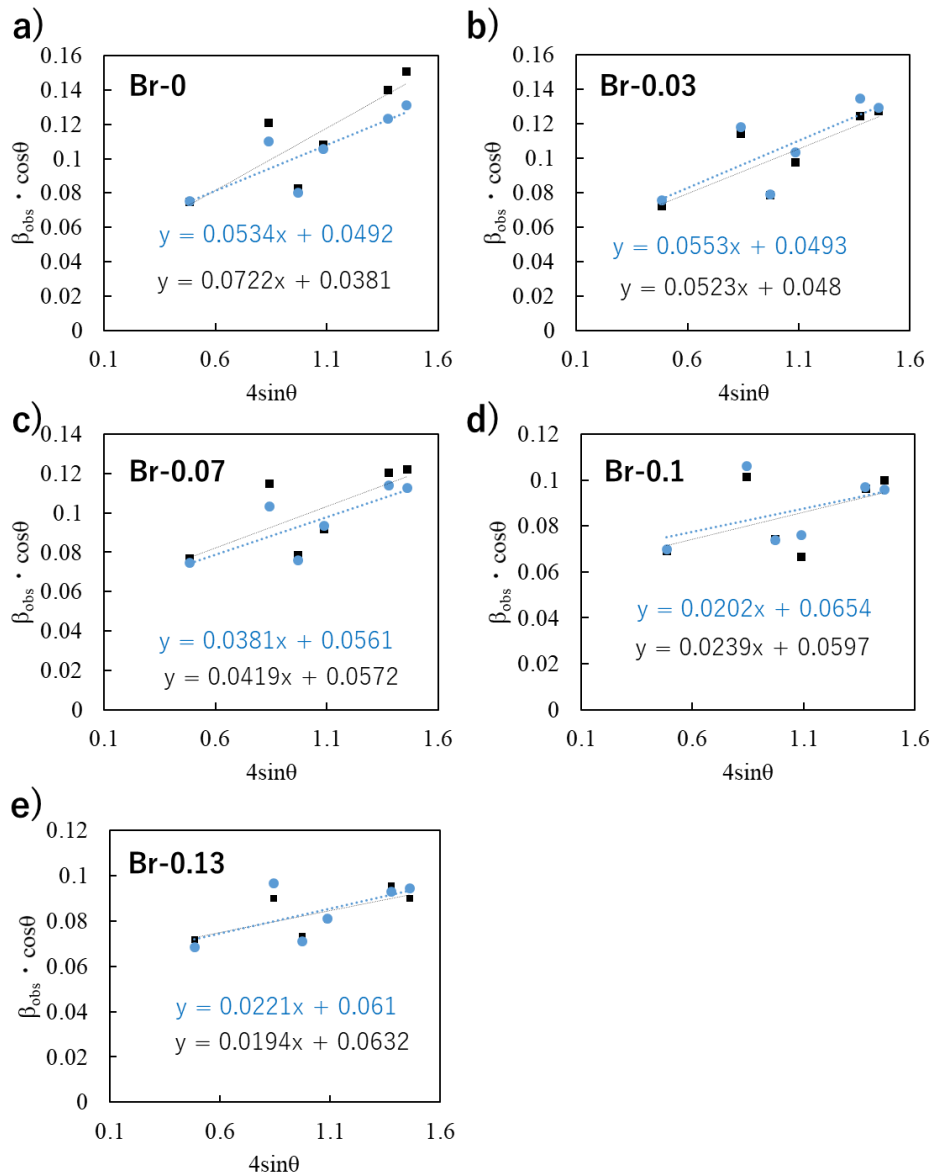


図 5.3.1.3 Br 置換錫ペロブスカイトの williamson-Hall plot a)Br-0, b)Br-0.03, c)Br-0.07, d)Br-0.1, e)Br-0.13

GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

図 5.3.1.4 に Br 置換比に対する SEM 像を示す。SEM 像から Br アニオンの導入によって結晶粒サイズは明らかに大きくなっていることが観察された。結晶粒サイズが拡大すると再結合サイトとなる結晶粒界が減少するため太陽電池性能は向上する可能性がある。XRD 測定から観測された結晶歪みと SEM 像から観測された結晶粒サイズから Br 置換によって結晶性は向上していると考えられる。

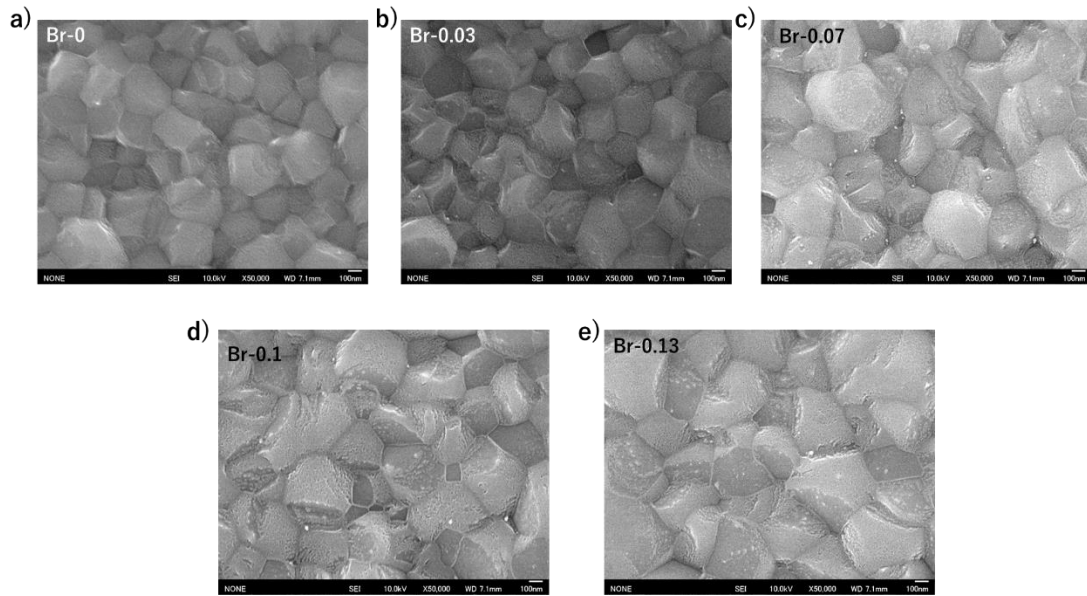


図 5.3.1.4 Br 置換比と SEM 像 a)Br-0, b)Br-0.03, c)Br-0.07, d)Br-0.1, e)Br-0.13
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

5.3.2 エネルギーバンドアラインメント

図 5.3.2.1 に Br 置換比における UV-vis 吸収スペクトルおよび Tauc plot を示す。吸収スペクトルから、バンド端の吸収は Br 置換によって徐々に短波長側にシフトする傾向が見られた。また、Tauc plot から算出されたバンドギャップはそれぞれ 1.43eV(Br-0), 1.46eV(Br-0.03), 1.49eV(Br-0.07), 1.51eV(Br-0.1), 1.54eV(Br-0.13)であり Br 置換はバンドギャップを拡大する傾向を示した。

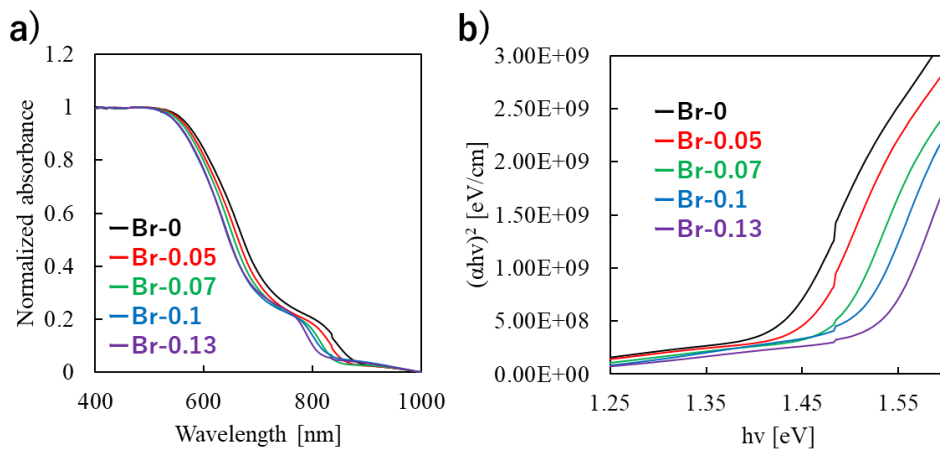


図 5.3.2.1 Br 置換比と a)UV-vis 吸収スペクトルおよび b)Tauc plot
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

図 5.3.2.2 に Br 置換による錫ペロブスカイトの PYS 測定結果を示す。Br 置換比が増加するにつれて PYS を用いて測定された価電子帯エネルギーは大きくなる傾向を示した。

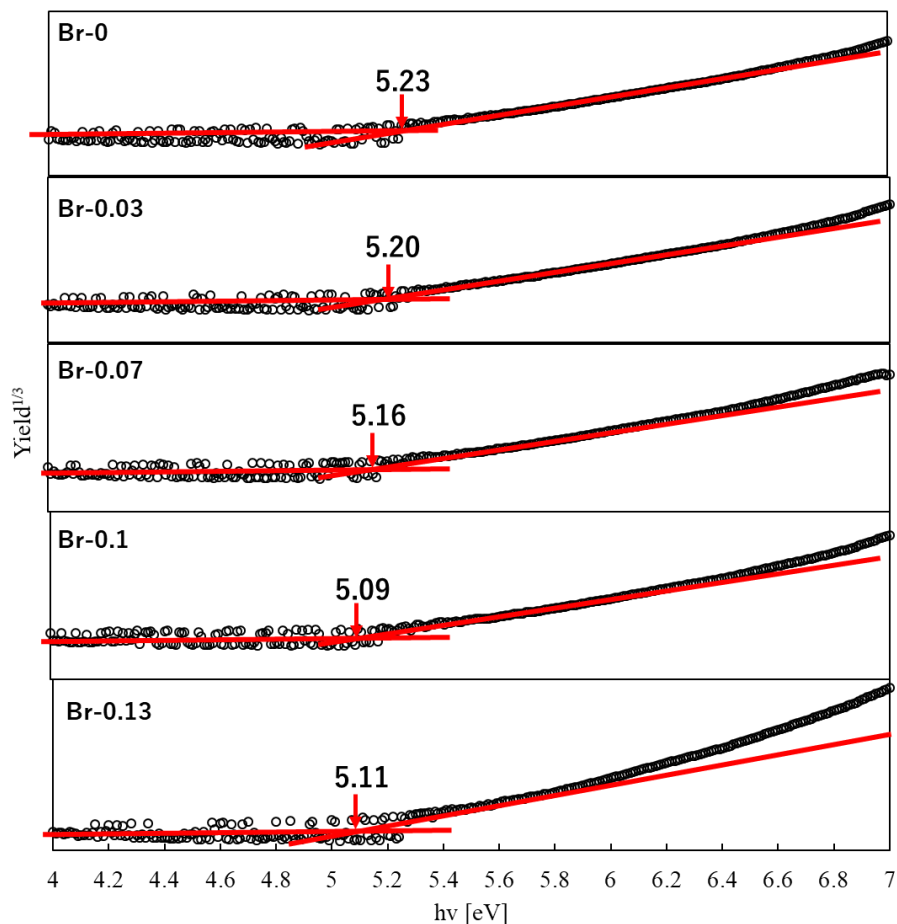


図 5.3.5.2 Br 置換比と錫ペロブスカイトの PYS 曲線および価電子帯準位 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

UV-vis 測定および PYS 測定から得られた結果から、エネルギーバンド図を作成した。図 5.3.2.3 に Br 置換錫ペロブスカイトのエネルギーバンド構造を示す。Br アニオンを置換することによってペロブスカイトのバンドギャップは拡大し、エネルギーバンドレベルは浅い方向に推移する傾向が示された。ペロブスカイトの伝導帯が浅くなることによってペロブスカイト/ n 型半導体層の伝導帯のバンドオフセットが拡大するため、ペロブスカイト/ C_{60} 界面での電荷再結合が増加してしまう可能性があり、あまり好ましくない結果だと考えられる。

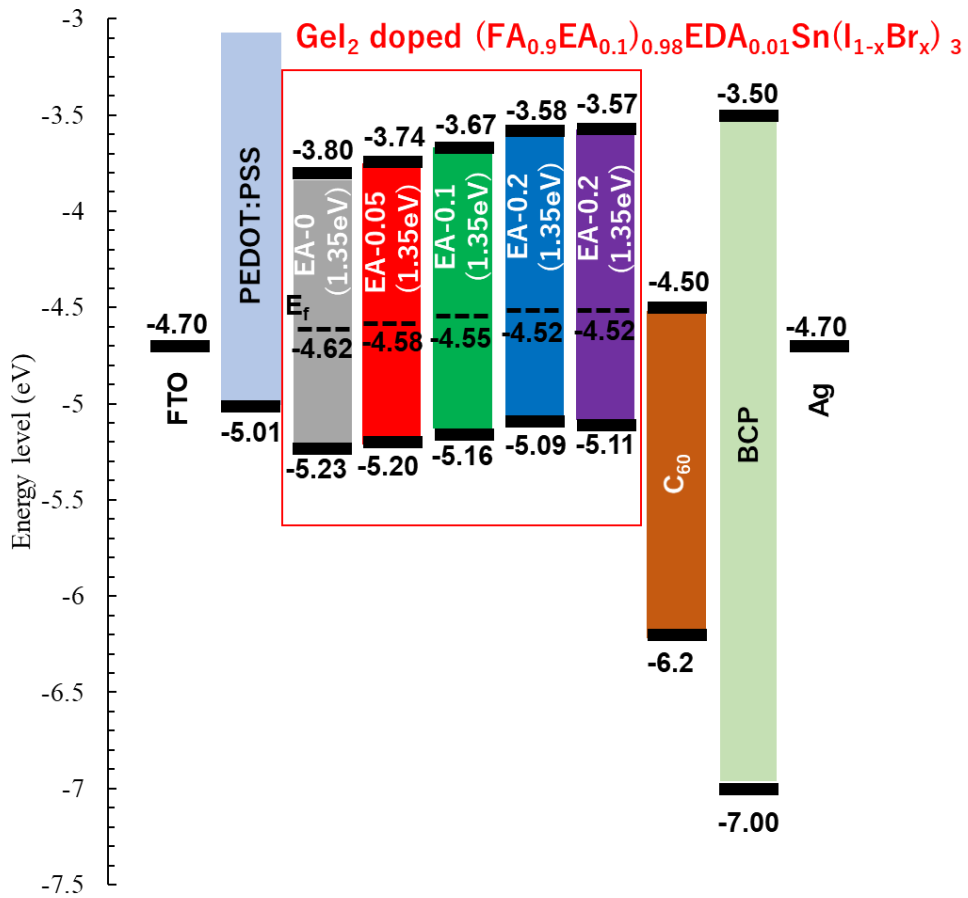


図 5.3.2.3 Br 置換錫ペロブスカイトのバンドエネルギーレベル
 GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)

5.3.3 太陽電池性能

図 5.3.3.1 に太陽電池の素子構造を示す。太陽電池素子は FTO/ PEDOT:PSS/ Br 置換錫ペロブスカイト/ C₆₀/ BCP/ Ag の逆構造型のペロブスカイト太陽電池を用いている。

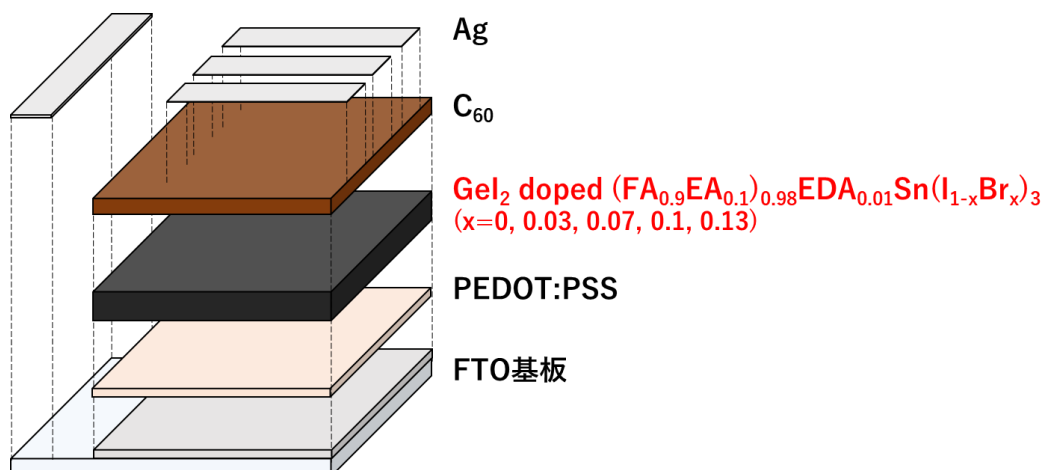


図 5.3.3.1 太陽電池の素子構造

図 5.3.3.2 に Br 置換比に対する電流電圧(IV)測定および IPCE 測定結果を示す。また、表 5.3.3.1 に Br 置換比に対する太陽電池特性結果を示す。Br アニオンを含まない Br-0 の変換効率は 10.18%であったが、Br を置換することによって変換効率は向上し、最高で Br-0.07 のとき 10.64%の変換効率を示した。しかし、Br-0.13 のときには 9.65%に低下した。図 5.3.3.3 に各太陽電池パラメータを示す。Br 置換による太陽電池特性の向上は主に FF の改善に起因する。しかし、Br 置換によって J_{sc} は低下傾向を示した。これは、IPCE 測定結果から考察すると、Br アニオンの導入によってバンドギャップが拡大し光吸収波長領域が減少するため J_{sc} は低下したと考えられる。

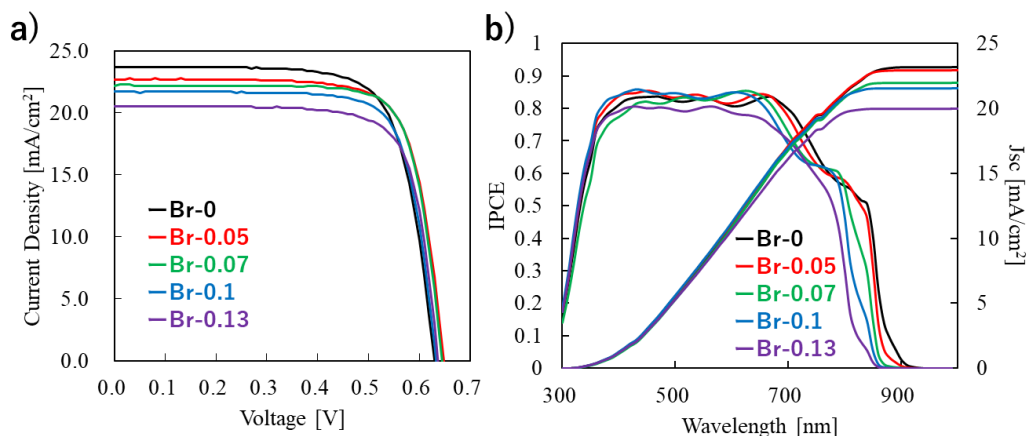


図 5.3.3.2 Br 置換比における a)電流電圧(IV)測定および b)IPCE 測定結果
 GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{Sn}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)

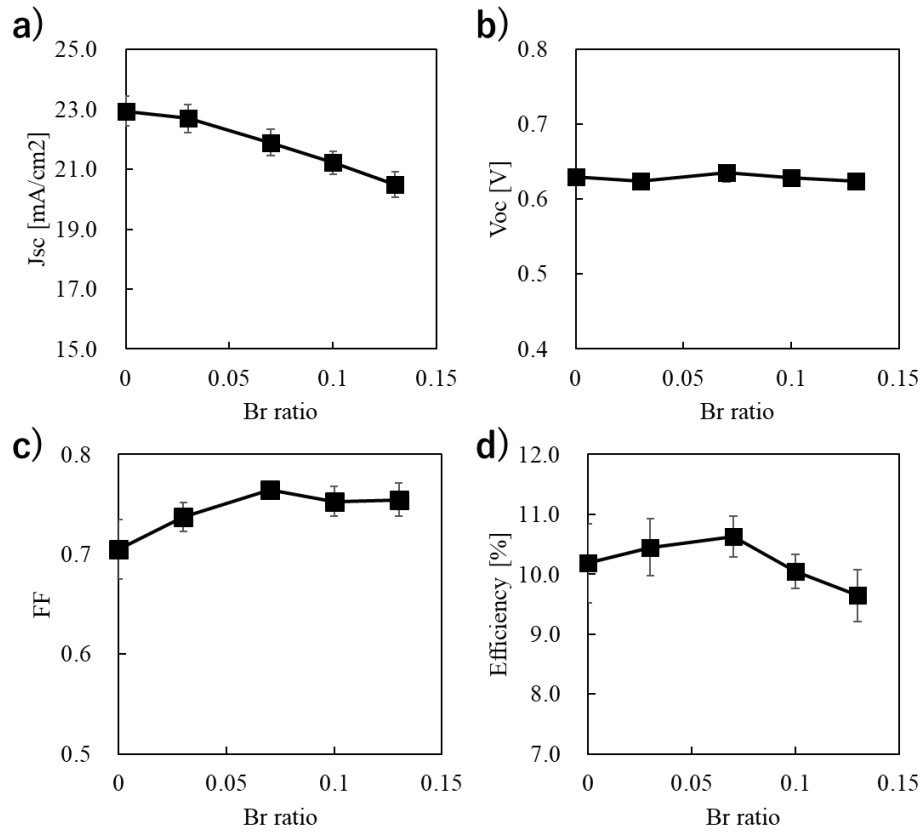


図 5.3.3.3 Br 置換比と太陽電池パラメータの関係

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)

表 5.3.3.1 Br 置換比と太陽電池特性の詳細

Br ratio	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]
Br-0	23.72 (22.94 ± 0.49)	0.63 (0.63 ± 0.02)	0.70 (0.70 ± 0.02)	11.01 (10.18 ± 0.65)
Br-0.03	22.72 (22.70 ± 0.47)	0.65 (0.62 ± 0.02)	0.75 (0.74 ± 0.02)	11.08 (10.45 ± 0.47)
Br-0.07	22.24 (21.89 ± 0.44)	0.65 (0.64 ± 0.01)	0.77 (0.76 ± 0.01)	11.08 (10.64 ± 0.34)
Br-0.1	21.72 (21.22 ± 0.37)	0.63 (0.63 ± 0.01)	0.77 (0.75 ± 0.01)	10.55 (10.05 ± 0.28)
Br-0.13	20.47 (20.49 ± 0.42)	0.64 (0.62 ± 0.61)	0.76 (0.75 ± 0.01)	9.95 (9.65 ± 0.44)

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)

参照サンプル Br-0 と最も良い性能を示した Br-0.07 において、作製した太陽電池素子をグローブボックス内にて保管したあとに再測定を行った。図 5.3.3.4 に IV 測定および IPCE 測定結果、表 5.3.3.2 に太陽電池特性結果を示す。Br-0 は保管後に 11.01% から 13.46% へ変換効率は向上したが、Br-0.07 では 11.08% から 13.52% へ向上した。Br を含まない素子と比較して Br⁻ アニオンを導入することで、Voc は 0.8V, FF は 0.79 まで向上した。

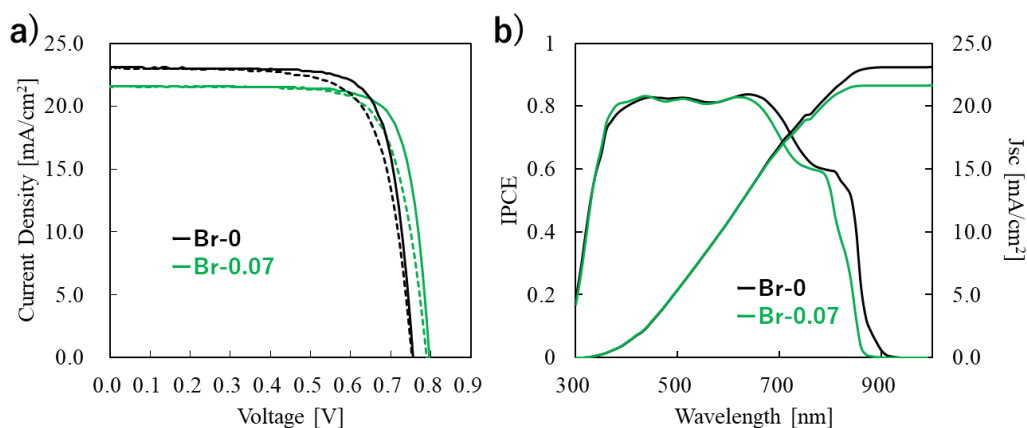


図 5.3.3.4 Br 導入前後のペロブスカイト太陽電池の IV 測定および IPCE 測定結果
GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

表 5.3.3.2 保管後の太陽電池特性まとめ

Sample		Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	Efficiency [%]
Br-0	Forward	23.07	0.76	0.77	13.46
	Reverse	23.05	0.75	0.73	12.63
Br-0.07	Forward	21.57	0.80	0.79	13.52
	Reverse	21.54	0.79	0.75	12.78

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

5.3.4 ペロブスカイト層の物性評価

Br⁻ アニオンの導入による変換効率向上への影響を検証するため、ペロブスカイト層単膜における物性評価を行った。まず、Br 置換錫ペロブスカイトの PL 測定を行った。図 5.3.4 に Br 置換による蛍光スペクトルおよび Br-0 と Br-0.07 蛍光寿命の変化を示す。また、表 5.3.4.1 に PL 測定結果を示す。PL ピークは Br 置換によって短波長シフトすることが確認

された。これは UV-vis 結果とも一致している。PL 強度は Br⁻アニオンの導入によって、特に Br-0.07 のときに増大する結果が得られた。さらに Br-0 と Br-0.07 の再結合割合とキャリア寿命を評価した。トラップ支援再結合の割合 $A_1/(A_1+A_2)$ は Br⁻アニオンを含まない Br-0 のとき 14.5% であるのに対して Br-0.07 のときには 9.52% に減少した。キャリア寿命は Br-0 のとき 2.84ns であったのに対して Br-0.07 では 3.20ns まで長寿命化した。Br⁻アニオンの導入によりペロブスカイト型化合物の PL 強度の増大とキャリア寿命の改善から、電荷再結合中心になる可能性のある欠陥やトラップが Br 置換によって抑制されていると考えられる。

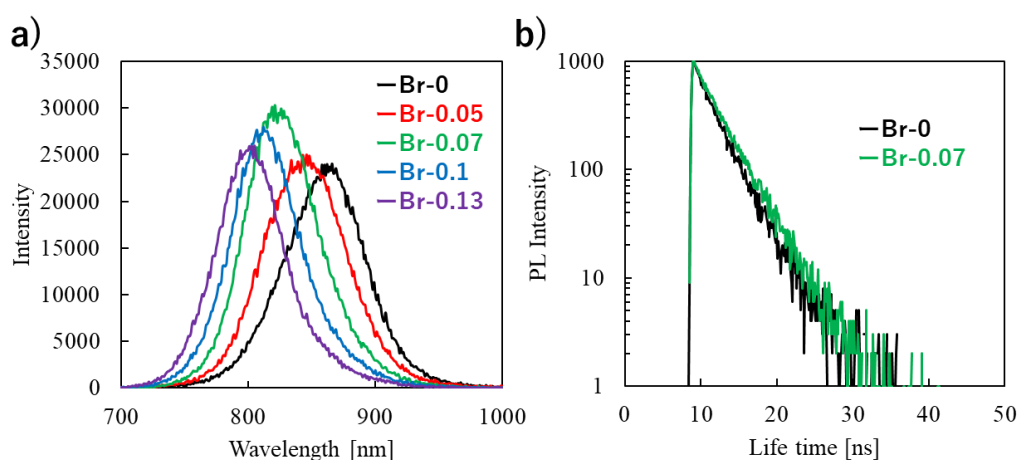


図 5.3.4.1 Br 置換比と蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の関係

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13)

表 5.3.4.1 Br 置換比率と PL 寿命の詳細

	PL peak [nm]	τ [ns]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	A_1	A_2	$A_1/(A_1+A_2)$
Br-0	864	2.84	0.73	2.92	149.88	883.43	14.50
Br 0.07	819	3.20	0.34	3.24	101.67	966.83	9.52

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

また、ホール効果測定を用いて Br-0 および Br-0.07 のペロブスカイト層の電子特性を評価した。表 5.3.4.1 にホール効果測定結果を示す。ペロブスカイト結晶への Br⁻アニオンの導入によりホールキャリア密度は減少し、Br-0 と比較して Br-0.07 はより高い移動度を示した。ホール効果測定結果とキャリア寿命の結果から、キャリア拡散長を算出した。Br を含まない Br-0 のときのキャリア拡散長は 224.7nm であったが、Br⁻アニオンを導入した Br-0.07 では 307.0 nm に改善された。低いホールキャリア密度、長いキャリア寿命や拡散長の

結果から、ペロブスカイト膜の品質は Br⁻アニオンを導入することによって改善され、電荷再結合は抑制されていると考えられる。

表 5.3.4.2 Br 導入比とホール効果測定結果

Sample	$N_{\text{Hall}} [/\text{cm}^3]$	$\mu [\text{cm}^2 / \text{Vs}]$	$\sigma [\Omega/\text{cm}]$	拡散長 [nm]
Br-0	9.72×10^{15}	6.88	5.47×10^{-3}	224.7
Br-0.07	2.14×10^{15}	11.38	3.17×10^{-3}	307.0

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

5.3.5 ペロブスカイトの欠陥評価

元素分析(XPS)を用いてペロブスカイト結晶の欠陥評価を行った。図 5.3.5.1 に Br-0 および Br-0.07 における Sn3d の XPS ピークを示す。Sn²⁺と Sn⁴⁺のピークを分離するためにガウス-ローレンツフィットでフィッティングしている。表 5.3.5.1 に Br-0 および Br-0.07 における Sn⁴⁺含有割合を示す。ペロブスカイト膜表面の Sn⁴⁺含有割合は、Br-0 のとき 12.9%であったが、Br-0.07 では 9.7%に減少した。すなわち Br⁻アニオンの導入によって Sn²⁺の酸化が抑制された。また、ペロブスカイト膜のバルク特性を評価するために Ar エッチングを 10 秒間実行し、XPS 測定を再度実行した。ペロブスカイト膜内部の Sn⁴⁺の含有割合は Br-0 のとき 5.80%、Br-0.07 のとき 5.48%であり、Br⁻アニオンの有無に関わらず Sn⁴⁺の含有割合は変化しないことが示された。すなわち、Br 置換は特にペロブスカイト膜表面の Sn²⁺の酸化を抑制する効果があることが示された。次に、表 5.3.5.2 に Br 置換比における膜表面の各元素の百分率を示す。理論的には、Sn : X site の比率は 1 : 3 である。Br-0 のときの比率は Sn : X site(I⁻) = 1 : 1.45 に対して、Br⁻アニオンを導入すると Sn : X site(I⁻+Br⁻) = 1 : 1.58 となり、Br 置換によって X site 成分(I および Br)は増加した。この結果から、X サイト(I⁻ or Br⁻)欠陥が Br⁻アニオンの導入によって減少していると考えられる。したがって、Br⁻アニオンの導入はペロブスカイト膜表面の X サイト(I⁻ or Br⁻)欠陥の減少と Sn²⁺の酸化を抑制する効果があると考えられる。

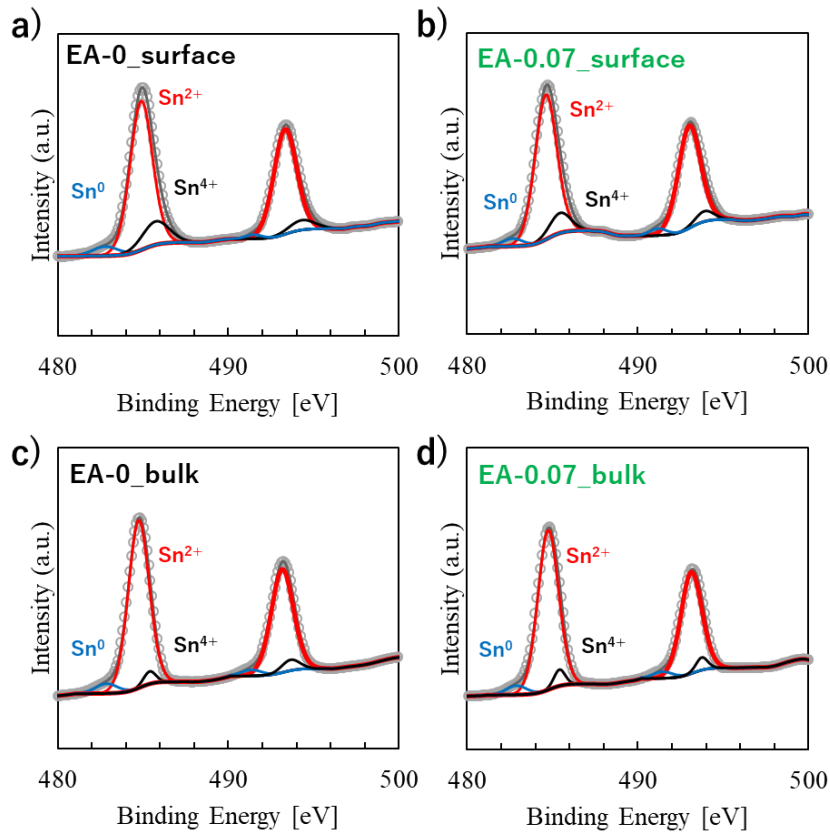


図 5.3.5.1 Br-0 と Br-0.07 における Sn3d の XPS ピーク a)Br-0_Surface, b)Br-0.07_Surface, c)Br-0_Bulk, d)Br-0.07_Bulk
 GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

表 5.3.5.1 Br 置換比と Sn⁴⁺含有量

Sample		Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sn
Br-0	Surface	83.54	12.32	4.14
	Bulk	88.95	5.80	5.25
Br-0.07	Surface	85.88	9.23	4.46
	Bulk	89.26	5.48	5.27

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

表 5.3.5.2 Br 導入前後の元素百分率

Sample		C 1s	N 1s	O 1s	Sn 3d	I 3d	Br 3d	X site/Sn
Br-0	Surface	34.50	12.44	10.34	17.25	25.47	-	1.45
Br-0.07	Surface	32.70	17.67	7.15	16.45	21.51	4.53	1.58

GeI₂ doped (FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0, 0.07)

X site/Sn は、Br-0 の場合は I 3d/ Sn 3d で求められ、Br-0.07 の場合は(I 3d + Br 3d)/Sn3d で求められる。

5.3.6 大気安定性評価

最大電力点追従制御装置(Maximum Power Point Tracking: MPPT)を用いて、鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池の大気安定性を評価した。MPPT は、太陽電池が発電する時に出力を最大化できる最適な電流×電圧の値(最大電力点、あるいは最適動作点)を自動で求めることができる制御装置のことである。図 5.3.3.5 に MPPT 測定結果を示す。Br-0 は 60min 後には最大変換効率の 88%まで低下するが、Br-0.07 は 60min 後に 92%の変換効率を保持しており、Br-アニオンの導入が大気安定性向上に効果があることが分かる。ペロブスカイト型化合物のイオン欠陥、特に陰イオン欠陥はペロブスカイト太陽電池が周囲空気中で動作するときに高速酸素拡散の経路となる^[91-93]。光の存在下でハロゲン化物空孔を占める酸素分子は電子スカベンジャーとして機能し、ペロブスカイトから生成された電子は、酸素と直接反応してスーパーオキシドラジカルを形成する。スーパーオキシドラジカルは、その強力な酸化能力のためにペロブスカイトの安定性に悪影響を及ぼす^[94,95]。大気中におけるペロブスカイト膜への酸素の拡散は避けられないが、Br 置換による陰イオン欠陥の減少はスーパーオキシドラジカルの形成を減らし、大気中でのペロブスカイト太陽電池の安定性を高めていると考えられる。

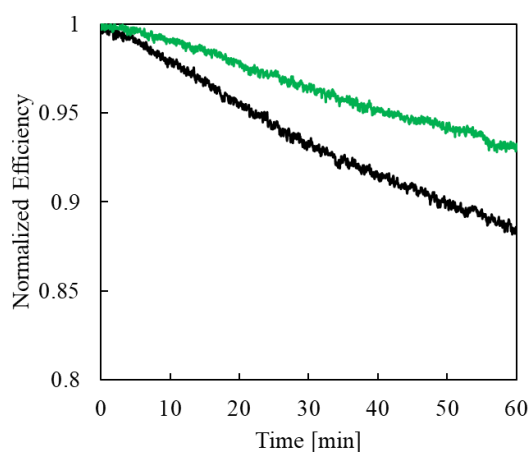


図 5.3.7.1 Br 導入前後のペロブスカイト太陽電池の大気安定性比較(封止なし)



5.4 まとめ

本章では、第4章で最も高効率であった GeI_2 doped $(\text{FA}_{0.9}\text{EA}_{0.1})_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$ の構造をもつ錫ペロブスカイト型化合物の X サイトに臭素(Bromide: Br)を導入し、バンドギャップの拡大による開放電圧の改善と高効率化を検討した。結晶分析から Br^- アニオンは格子内に組み込まれ歪みの減少、結晶粒サイズの拡大が観察された。また元素分析から Br 置換によって Sn^{2+} やハロゲン化アニオン(I, Br^-)の欠陥および Sn^{2+} の酸化が抑制されていることが分かった。すなわち、 Br^- アニオンの導入はペロブスカイト結晶の品質を改善する効果があることが示唆された。その結果、ペロブスカイト単膜におけるホールキャリア密度の減少やキャリアの長寿命化、キャリア拡散長が改善された。このことから、ペロブスカイト結晶欠陥に起因する電荷トラップが減少し変換効率低下要因となる電荷再結合されていると考えられる。したがって、太陽電池性能は Br を含まない素子の FF および V_{oc} はそれぞれ $\text{FF}=0.77/ V_{oc}=0.76\text{V}$ に対して Br を導入することによって $\text{FF}=0.79/ V_{oc}=0.80\text{V}$ に改善された。しかし、変換効率は Br-0 の 13.46% に対して Br-0.07 は 13.52% と若干の向上にとどまった。この理由として、素子のエネルギーバンドレベルから考察すると、Br 置換によってバンドギャップは拡大するがエネルギーレベルが浅くなるため、ペロブスカイト/n 型半導体間のバンドオフセットが拡大する。そのため、界面での電荷注入能力が低下している可能性がある。したがって、今後の検討課題として、n 型層の伝導帯エネルギーを浅くしペロブスカイト/n 型半導体界面の電荷注入を改善することで更なる太陽電池性能の向上が見込めると考えられる。また、Br の導入によってハロゲン化アニオン(I, Br^-)の欠陥が減少したことでペロブスカイト結晶への酸素拡散が減少し、大気安定性が改善された。

第6章 結論

高効率なペロブスカイト太陽電池は主材料に鉛を用いているため、人体や環境への影響が懸念されている。そこで、鉛を含まない鉛フリーペロブスカイト太陽電池の研究が多く行われている。中でも、鉛代替材料として錫を用いた錫ペロブスカイト太陽電池は、安心安全なペロブスカイト太陽電池として期待されている。しかし、太陽電池性能は Si 系太陽電池や鉛ペロブスカイト太陽電池と比較すると依然として劣っており、高効率化が求められていた。

錫ペロブスカイト太陽電池の変換効率の低さは曲線因子と開放電圧損失に起因している。この大きな開放電圧損失は、錫ペロブスカイト結晶の不安定性に起因する Sn^{2+} サイトの欠陥と酸化による Sn^{4+} の生成がバックグラウンドキャリア(ホール)密度を増加させることによって、光励起キャリアの再結合が増大するためだと考えられている。また、錫ペロブスカイトの速い結晶化速度は小さい結晶粒サイズやピンホールの生成などペロブスカイト膜品質(均一性や被覆率)を低下させ、粒界や界面における電荷再結合が生じる原因となる。

本研究では ABX_3 結晶構造を有する鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池において、組成エンジニアリングを行うことによって電荷再結合の原因となる結晶欠陥/トラップの抑制を行った。また、エネルギーレベルの調節によって開放電圧損失の改善および変換効率の向上を検討した。

トレランスファクター(t)を基に選定した様々なカチオンを ABX_3 結晶構造の A サイトに一部置換することによって、A サイト置換による結晶の歪みと変換効率の関係を評価した。ペロブスカイトには $\text{Q}(\text{FAMA})\text{SnI}_3$ を用いた。ここで、A サイトは $\text{Q}(\text{FAMA})$ であり、 Q は Na, K, Cs, EA, BA に置き換えられる。 $t = 1$ に近いほど結晶の歪みが減少し、変換効率は結晶歪みの減少によって改善された。エチルアンモニウムカチオン(EA^+)を用いた時に結晶歪みは最小となり、EA 置換で最高効率(5.41%)を示した。さらに、キャリアの移動度は歪み減少によって改善される傾向が示された。すなわち、結晶歪みの減少によってキャリアの移動が改善され変換効率が向上したと考えられる。さらに、 $t < 1$ の範囲では A サイトのイオン半径が大きいほどエネルギーバンドレベルは深くなり、 V_{oc} との明らかな相関が得られた。この結果から、組成エンジニアリングによってエネルギーレベルを調整することが V_{oc} の改善や高効率化に寄与することが示唆された。

錫ペロブスカイト太陽電池は N_2 環境下に保管することによって変換効率が向上するという現象があった。しかし、その原因は不明のままであった。そこで、本研究では結晶歪みの観点から変換効率との関係を検証した。その結果、太陽電池素子の保管による結晶歪みの緩和が変換効率の改善に寄与していることが明らかになった。

上記の研究結果を基に EA^+ を A サイトカチオンに用いて、 EA^+ の置換量を最適化することで更なる高効率化を試みた。ペロブスカイトには GeI_2 doped $(\text{FA}_{1-x}\text{EA}_x)_{0.98}\text{EDA}_{0.01}\text{SnI}_3$,

($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$)を用いた。A サイトへ EA^+ を置換したペロブスカイト膜は、低いホールキャリア密度、長いキャリア寿命や拡散長が得られた。また、ペロブスカイト膜表面における Sn^{2+} の酸化抑制、膜内部および表面のヨウ素の欠陥が抑制され、トラップ密度が減少する結果が示された。すなわち、 EA^+ カチオンを導入したペロブスカイト膜は結晶欠陥/トラップが減少しており電荷再結合が抑制されていることが明らかになった。さらに、太陽電池デバイスとしての電荷移動メカニズムを検証した結果、太陽電池素子における漏れ電流やトラップ支援再結合が減少していることが示された。また、EA 置換を行いエネルギーバンドレベルが深くなったことによって、p 型半導体/ペロブスカイト、ペロブスカイト/n 型半導体の界面でのバンドオフセットが小さくなることが分かった。すなわち、このバンドオフセットの減少がペロブスカイト層から他層への電荷輸送を容易にし、界面での電荷再結合が抑制されたと考えられる。その結果、太陽電池性能は EA を含まない素子では $V_{oc}=0.54V/\eta=9.03\%$ であったのに対して、EA 置換を行った素子は $V_{oc}=0.70V/\eta=11.75\%$ まで向上した。更にジアミノエタン(EDA)を用いて EA 置換ペロブスカイト膜表面処理を行い配位不足の Sn^{2+} を不動態化することによって $V_{oc}=0.84V/\eta=13.24\%$ まで向上し世界で初めて 13% を超える変換効率を達成した。

次に、 ABX_3 結晶構造の X サイトに一部臭素(Br)を置換することによる変換効率の改善を検討した。Br 置換はバンドギャップを拡大させるため V_{oc} の改善が期待できる。ペロブスカイトには GeI_2 doped $(FA_{0.9}EA_{0.1})_{0.98}EDA_{0.01}Sn(I_{1-x}Br_x)_3$, ($x=0, 0.03, 0.07, 0.1, 0.13$)を用いた。Br を導入することにより、ペロブスカイト結晶は(100)(200)方向に優先的に成長し、結晶粒サイズは大きくなることが観察された。また、 Sn^{2+} の酸化とハロゲン欠陥が抑制され、ホールキャリア密度の減少と拡散長の増加の傾向が得られた。欠陥の抑制と結晶粒の増大によってトラップサイトとなる粒界が減少することで、電荷再結合が抑制されたと考えられる。太陽電池性能は Br を含まない素子では $V_{oc}=0.76V/\eta=13.48\%$ に対して Br を置換した素子は $V_{oc}=0.8V/\eta=13.52\%$ と V_{oc} は改善されたが変換効率は多少の改善にとどまった。これは Br の導入によりバンドギャップが拡大するため光吸収波長が減少し J_{sc} が減少したことがひとつの理由である。また、Br 置換によりペロブスカイトのエネルギーバンドレベルが浅くなったことからペロブスカイト/n 型半導体の伝導帯バンドオフセットが拡大した。そのため、界面での電荷再結合が増加し電荷輸送を妨げている可能性がある。したがって、n 型半導体層のエネルギーレベルを調整することにより更なる高効率化が可能であることが示唆された。

以上の結果から、鉛フリーな錫ペロブスカイトの組成エンジニアリングにおけるペロブスカイト膜の品質改善およびバンドアラインメントによる効率化を実証し、更なる高効率化への知見を提供することができた。

参考文献

- [1] 日本のエネルギー 2020年度版 「エネルギーの今を知る10の質問」 | 広報パンフレット | 資源エネルギー庁, <https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2020/>
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050.
- [3] S. H. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. H. Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Gratzel, N. G. Park, Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%, *Sci. Rep.* 2 (2012). <https://doi.org/10.1038/SREP00591>.
- [4] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science*. 338 (2012) 643–647. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1228604>.
- [5] Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [6] EU, Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, *Off. J. Eur. Union*. 25 (2014) 1682–1690. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- [7] J. Li, H. L. Cao, W. B. Jiao, Q. Wang, M. Wei, I. Cantone, J. Lü, A. Abate, Biological impact of lead from halide perovskites reveals the risk of introducing a safe threshold, *Nat. Commun.* 11 (2020) 310. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13910-y>.
- [8] F. Bai, Y. Hu, Y. Hu, T. Qiu, X. Miao, S. Zhang, Lead-free, air-stable ultrathin Cs₃Bi₂I₉ perovskite nanosheets for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 184 (2018) 15–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.032>.
- [9] Z. Huang, Z. Zhang, X. Xia, X. Li, Z. Wang, B. Lei, Y. Gao, High-Quality (CH₃NH₃)₃Bi₂I₉ Film-Based Solar Cells: Pushing Efficiency up to 1.64% , *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 4300–4307. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b01952>.
- [10] I. Turkevych, S. Kazaoui, E. Ito, T. Urano, K. Yamada, H. Tomiyasu, H. Yamagishi, M. Kondo, S. Aramaki, Photovoltaic Rudorffites: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites, *ChemSusChem*. 10 (2017) 3754–3759. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700980>.
- [11] E. H. Sargent, R. Comin, O. Voznyy, A. Jain, F. P. García de Arquer, M. Liu, Y. Kim, Z. Yang, G. H. Kim, J. Z. Fan, L. N. Quan, Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates AgBi₂I₇ for Thin-Film Photovoltaics , *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 9586–9590. <https://doi.org/10.1002/anie.201603608>.

- [12] W. Gao, C. Ran, J. Xi, B. Jiao, W. Zhang, M. Wu, X. Hou, Z. Wu, High-Quality $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency, *ChemPhysChem*. 19 (2018) 1696–1700. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800346>.
- [13] T. M. Koh, Y. T. Teng, H. K. Mulmudi, B. Ghosh, S. Mhaisalkar, K. Thirumal, T. W. Goh, M. Lockrey, P. C. Harikesh, K. Weber, N. Mathews, S. Li, Rb as an Alternative Cation for Templating Inorganic Lead-Free Perovskites for Solution Processed Photovoltaics, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7496–7504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03310>.
- [14] A. D. Carl, M. G. Ju, J. Gu, Y. Zhou, M. Chen, N. P. Padture, Y. Zong, R. L. Grimm, X. C. Zeng, Cesium Titanium(IV) Bromide Thin Films Based Stable Lead-free Perovskite Solar Cells, *Joule*. 2 (2018) 558–570. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.009>.
- [15] Z. Shi, J. Guo, Y. Chen, Q. Li, Y. Pan, H. Zhang, Y. Xia, W. Huang, Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1605005. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201605005>.
- [16] A. Toshniwal, V. Kheraj, Development of organic-inorganic tin halide perovskites: A review, *Sol. Energy*. 149 (2017) 54–59. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.03.077>.
- [17] F. Giustino, H. J. Snaith, Toward Lead-Free Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 1233–1240. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00499>.
- [18] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [19] H. H. Fang, S. Adjokatse, S. Shao, J. Even, M. A. Loi, Long-lived hot-carrier light emission and large blue shift in formamidinium tin triiodide perovskites, *Nat. Commun.* 9 (2018) 243. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02684-w>.
- [20] D. B. Mitzi, C. A. Feild, Z. Schlesinger, R. B. Laibowitz, Transport, optical, and magnetic properties of the conducting halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, *J. Solid State Chem.* 114 (1995) 159–163. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1023>.
- [21] Y. Takahashi, H. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Inabe, Hall mobility in tin iodide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$: Evidence for a doped semiconductor, *J. Solid State Chem.* 205 (2013) 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.008>.
- [22] B. B. Yu, Z. Chen, Y. Zhu, Y. Wang, B. Han, G. Chen, X. Zhang, Z. Du, Z. He, Heterogeneous 2D/3D Tin-Halides Perovskite Solar Cells with Certified Conversion Efficiency Breaking 14%, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2102055. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202102055>.

- [23] T. Yokoyama, D. H. Cao, C. C. Stoumpos, T. Bin Song, Y. Sato, S. Aramaki, M. G. Kanatzidis, Overcoming Short-Circuit in Lead-Free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Perovskite Solar Cells via Kinetically Controlled Gas-Solid Reaction Film Fabrication Process, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 776–782. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00118>.
- [24] F. Hao, C. C. Stoumpos, P. Guo, N. Zhou, T. J. Marks, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Solvent-Mediated Crystallization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Films for Heterojunction Depleted Perovskite Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 11445–11452. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06658>.
- [25] F. Hao, C. C. Stoumpos, D. H. Cao, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells, *Nat. Photonics* 2014 86. 8 (2014) 489–494. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.82>.
- [26] F. Gu, S. Ye, Z. Zhao, H. Rao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, Improving Performance of Lead-Free Formamidinium Tin Triiodide Perovskite Solar Cells by Tin Source Purification, *Sol. RRL*. 2 (2018) 1800136. <https://doi.org/10.1002/solr.201800136>.
- [27] N. Ito, M. A. Kamarudin, D. Hirotani, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Ogomi, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Mixed Sn-Ge Perovskite for Enhanced Perovskite Solar Cell Performance in Air, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 1682–1688. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00275>.
- [28] E. Jokar, C. H. Chien, C. M. Tsai, A. Fathi, E. W. G. Diau, Robust Tin-Based Perovskite Solar Cells with Hybrid Organic Cations to Attain Efficiency Approaching 10%, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201804835>.
- [29] E. Jokar, C. H. Chien, A. Fathi, M. Rameez, Y. H. Chang, E. W. G. Diau, Slow surface passivation and crystal relaxation with additives to improve device performance and durability for tin-based perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2353–2362. <https://doi.org/10.1039/C8EE00956B>.
- [30] J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, An electrical model of the dye-sensitized solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 53 (1998) 29–54. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00005-1).
- [31] J. Muto, M. Suzuki, An analysis of the electrical characteristics of DSC under inhomogeneous solar illumination, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 79 (2003) 265–272. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(03\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(03)00105-3).
- [32] K. Hamada, M. A. Kamarudin, W. Zhen, D. Hirotani, Q. Shen, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, T. Toyoda, S. Hayase, The Effect of Transparent Conductive Oxide Substrate on the Efficiency of SnGe-perovskite Solar Cells, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 32 (2019) 597–602. <https://doi.org/10.2494/PHOTOPOLYMER.32.597>.
- [33] I. Karbovnyk, I. Olenych, O. Aksimentyeva, H. Klym, O. Dzdzdzelyuk, Y. Olenych, O.

- Hrushetska, Effect of Radiation on the Electrical Properties of PEDOT-Based Nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 84. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1293-0>.
- [34] V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*. 14 (1926) 477.
- [35] D. Y. Son, S. G. Kim, J. Y. Seo, S. H. Lee, H. Shin, D. Lee, N. G. Park, Universal Approach toward Hysteresis-Free Perovskite Solar Cell via Defect Engineering, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 1358–1364. <https://doi.org/10.1021/JACS.7B10430>.
- [36] J. S. Park, M. Yang, K. Zhu, Z. Li, S. H. Wei, J. J. Berry, Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys, *Chem. Mater.* 28 (2015) 284–292. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04107>.
- [37] Z. Tang, T. Bessho, F. Awai, T. Kinoshita, M. M. Maitani, R. Jono, T. N. Murakami, H. Wang, T. Kubo, S. Uchida, H. Segawa, Hysteresis-free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12436-x>.
- [38] S. Gholipour, A. M. Ali, J. P. Correa-Baena, S. H. Turren-Cruz, F. Tajabadi, W. Tress, N. Taghavinia, M. Grätzel, A. Abate, F. De Angelis, C.A. Gaggioli, E. Mosconi, A. Hagfeldt, M. Saliba, Globularity-Selected Large Molecules for a New Generation of Multication Perovskites, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1702005. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201702005>.
- [39] Y. Sun, J. Peng, Y. Chen, Y. Yao, Z. Liang, Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb(SCN)₂ additive, *Sci. Reports* 2017 71. 7 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep46193>.
- [40] Y. Yang, K. Ri, A. Mei, L. Liu, M. Hu, T. Liu, X. Li, H. Han, The size effect of TiO₂ nanoparticles on a printable mesoscopic perovskite solar cell, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 9103–9107. <https://doi.org/10.1039/C4TA07030E>.
- [41] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. B. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Photovoltaics. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science*, 345 (2014) 542–546. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1254050>.
- [42] L. Zuo, Z. Gu, T. Ye, W. Fu, G. Wu, H. Li, H. Chen, Enhanced Photovoltaic Performance of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells through Interfacial Engineering Using Self-Assembling Monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2674–2679. <https://doi.org/10.1021/JA512518R>.
- [43] J. You, Z. Hong, Y. (Michael) Yang, Q. Chen, M. Cai, T. B. Song, C. C. Chen, S. Lu, Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang, Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with

- High Efficiency and Flexibility, *ACS Nano*. 8 (2014) 1674–1680.
<https://doi.org/10.1021/NN406020D>.
- [44] K. Wojciechowski, T. Leijtens, S. Siprova, C. Schlueter, M. T. Hörantner, J.T. W. Wang, C. Z. Li, A. K. Y. Jen, T. L. Lee, H. J. Snaith, C_{60} as an Efficient n-Type Compact Layer in Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 2399–2405.
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.5B00902>.
- [45] J. Y. Jeng, Y. F. Chiang, M. H. Lee, S. R. Peng, T. F. Guo, P. Chen, T. C. Wen, $CH_3NH_3PbI_3$ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3727–3732. <https://doi.org/10.1002/adma.201301327>.
- [46] Fullerene- C_{60} 99.5% | 99685-96-8, (n.d.).
<https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/379646>.
- [47] [6,6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester >99.9% | 160848-22-6, (n.d.).
<https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/684457?context=product>.
- [48] ICBA 99% (HPLC) | 1207461-57-1, (n.d.).
<https://www.sigmaaldrich.com/JP/en/product/aldrich/753955?context=product>.
- [49] Y. Kato, L. K. Ono, M. V. Lee, S. Wang, S. R. Raga, Y. Qi, Silver Iodide Formation in Methyl Ammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells with Silver Top Electrodes, *Adv. Mater. Interfaces*. 2 (2015) 1500195. <https://doi.org/10.1002/ADMI.201500195>.
- [50] I. Jeon, S. Seo, Y. Sato, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotubes Both as Cathode and as Anode, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 25743–25749.
<https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B10334>.
- [51] A. Krawicz, D. Cedeno, G. F. Moore, Energetics and efficiency analysis of a cobaloxime-modified semiconductor under simulated air mass 1.5 illumination, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15818–15824. <https://doi.org/10.1039/C4CP00495G>.
- [52] B. C. Chung, G. F. Virshup, S. Hikido, N. R. Kaminar, 27.6% efficiency (1 sun, air mass 1.5) monolithic $Al_{0.37}Ga_{0.63}As/GaAs$ two - junction cascade solar cell with prismatic cover glass, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1998) 1741. <https://doi.org/10.1063/1.102204>.
- [53] Reference Air Mass 1.5 Spectra | Grid Modernization | NREL, (n.d.).
<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>
- [54] K. Sayama, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, S. Suga, H. Arakawa, Significant effects of the distance between the cyanine dye skeleton and the semiconductor surface on the photoelectrochemical properties of dye-sensitized porous semiconductor electrodes, *New J. Chem.* 25 (2001) 200–202. <https://doi.org/10.1039/B007840I>.
- [55] K. Ohniwa, T. Fujimaki, S. Eda, On a Dynamic Equivalent Circuit of Photovoltaic Solar Cell Module, *IEEJ Trans. Ind. Appl.* 109 (1989) 542–548.

- <https://doi.org/10.1541/IEEJIAS.109.542>.
- [56] A. K. Zak, W.H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2010.11.024>.
- [57] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, N. Rameshbabu, X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 4256–4261. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2010.07.020>.
- [58] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 2012 61. 6 (2012) 1–8. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
- [59] T. Ungár, A. Borbély, The effect of dislocation contrast on x - ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1998) 3173. <https://doi.org/10.1063/1.117951>.
- [60] X. Zheng, C. Wu, S. K. Jha, Z. Li, K. Zhu, S. Priya, Improved Phase Stability of Formamidinium Lead Triiodide Perovskite by Strain Relaxation, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 1014–1020. <https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.6B00457>.
- [61] 久夫石井, 大介津波, 保未永, 信之佐藤, 康男木村, 道夫庭野, 光電子収量分光による有機エレクトロニクス材料・界面の電子構造評価, *表面科学*. 28 (2007) 264–270. <https://doi.org/10.1380/JSSSJ.28.264>.
- [62] T. Handa, D. M. Tex, A. Shimazaki, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Charge Injection Mechanism at Heterointerfaces in CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells Revealed by Simultaneous Time-Resolved Photoluminescence and Photocurrent Measurements, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 954–960. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.6B02847>.
- [63] A. A. B. Baloch, F. H. Alharbi, G. Grancini, M. I. Hossain, M. K. Nazeeruddin, N. Tabet, Analysis of Photocurrent Dynamics at Interfaces in Perovskite Solar Cells by Time-Resolved Photoluminescence, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 26805–26815. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B07069>.
- [64] Y. Yamada, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Spontaneous Defect Annihilation in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films at Room Temperature Revealed by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 482–486. <https://doi.org/10.1021/JZ5026596>.
- [65] 憲治近藤, ホール効果と異常ホール効果, そしてその先にあるもの, *まてりあ*. 48 (2009) 55–60. <https://doi.org/10.2320/MATERIA.48.55>.
- [66] L. Ma, F. Hao, C. C. Stoumpos, B. T. Phelan, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, Carrier Diffusion Lengths of over 500 nm in Lead-Free Perovskite CH₃NH₃SnI₃ Films, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14750–14755. <https://doi.org/10.1021/JACS.6B09257>.

- [67] C. H. Ng, K. Nishimura, N. Ito, K. Hamada, D. Hirotsu, Z. Wang, F. Yang, S. Iikubo, Q. Shen, K. Yoshino, T. Minemoto, S. Hayase, Role of GeI₂ and SnF₂ additives for SnGe perovskite solar cells, *Nano Energy*. 58 (2019) 130–137. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2019.01.026>.
- [68] G. Kieslich, S. Sun, A. K. Cheetham, An extended Tolerance Factor approach for organic-inorganic perovskites, *Chem. Sci.* 6 (2015) 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/c5sc00961h>.
- [69] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [70] C. Zhu, X. Niu, Y. Fu, N. Li, C. Hu, Y. Chen, X. He, G. Na, P. Liu, H. Zai, Y. Ge, Y. Lu, X. Ke, Y. Bai, S. Yang, P. Chen, Y. Li, M. Sui, L. Zhang, H. Zhou, Q. Chen, Strain engineering in perovskite solar cells and its impacts on carrier dynamics, *Nat. Commun.* 10 (2019) 815. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08507-4>.
- [71] X. Liu, Y. Wang, F. Xie, X. Yang, L. Han, Improving the Performance of Inverted Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells by Reducing the Energy-Level Mismatch, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1116–1121. <https://doi.org/10.1021/ACSENERGYLETT.8B00383>.
- [72] M. Zhang, Q. Chen, R. Xue, Y. Zhan, C. Wang, J. Lai, J. Yang, H. Lin, J. Yao, Y. Li, L. Chen, Y. Li, Reconfiguration of interfacial energy band structure for high-performance inverted structure perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4593. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12613-8>.
- [73] 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. Herz, H. J. Snaith, Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3061–3068. <https://doi.org/10.1039/c4ee01076k>.
- [74] D. Yang, R. Yang, K. Wang, C. Wu, X. Zhu, J. Feng, X. Ren, G. Fang, S. Priya, S. (Frank) Liu, High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3239. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05760-x>.
- [75] C. Kuang, G. Tang, T. Jiu, H. Yang, H. Liu, B. Li, W. Luo, X. Li, W. Zhang, F. Lu, J. Fang, Y. Li, Highly Efficient Electron Transport Obtained by Doping PCBM with Graphdiyne in Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells, *Nano Lett.* 15 (2015) 2756–2762. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00787>.
- [76] G. W. Kim, G. Kang, J. Kim, G. Y. Lee, H. I. Kim, L. Pyeon, J. Lee, T. Park, Dopant-free polymeric hole transport materials for highly efficient and stable perovskite solar cells,

- Energy Environ. Sci. 9 (2016) 2326–2333. <https://doi.org/10.1039/C6EE00709K>.
- [77] W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. C. Baena, A. Hagfeldt, M. Graetzel, Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 151–165. <https://doi.org/10.1039/C7EE02415K>.
- [78] M. A. Kamarudin, D. Hirotsu, Z. Wang, K. Hamada, K. Nishimura, Q. Shen, T. Toyoda, S. Iikubo, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Hayase, Suppression of charge carrier recombination in lead-free tin halide perovskite via lewis base post-treatment, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02024>.
- [79] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, *Nano Lett.* 13 (2013) 1764–1769. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>.
- [80] M. Zhang, M. Lyu, J. H. Yun, M. Noori, X. Zhou, N. A. Cooling, Q. Wang, H. Yu, P. C. Dastoor, L. Wang, Low-temperature processed solar cells with formamidinium tin halide perovskite/fullerene heterojunctions, *Nano Res.* 9 (2016) 1570–1577. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1051-8>.
- [81] D. Sabba, H. K. Mulmudi, R. R. Prabhakar, T. Krishnamoorthy, T. Baikie, P. P. Boix, S. Mhaisalkar, N. Mathews, Impact of Anionic Br⁻ Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite (CsSnI_{3-x}Br_x) Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 1763–1767. <https://doi.org/10.1021/jp5126624>.
- [82] S. Pont, D. Bryant, C. T. Lin, N. Aristidou, S. Wheeler, X. Ma, R. Godin, S.A. Haque, J. R. Durrant, Tuning CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskite oxygen stability in thin films and solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 9553–9560. <https://doi.org/10.1039/C7TA00058H>.
- [83] 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, M. G. Kanatzidis, Enhanced photovoltaic performance and stability with a new type of hollow 3D perovskite FASnI₃, *Sci. Adv.* 3 (2017). <https://doi.org/10.1126/SCIADV.1701293>.
- [84] F. Ansari, M. S. Niasari, P. Nazari, N. Mir, V. Ahmadi, B. A. Nejand, B. Abdollahi Nejand, Long-Term Durability of Bromide Incorporated Perovskite Solar Cells via Modified Vapor-Assisted Solution Process, *ACS Appl. Energy Mater.* 11 (2018) 6018–6026. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01075>.
- [85] S. Svanström, T. J. Jacobsson, T. Sloboda, E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, H. Rensmo, U. B. Cappel, Effect of halide ratio and Cs⁺ addition on the photochemical stability of lead halide perovskites, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 22134–22144.

- <https://doi.org/10.1039/C8TA05795H>.
- [86] R. G. Balakrishna, S. M. Kobosko, P. V Kamat, Mixed Halide Perovskite Solar Cells. Consequence of Iodide Treatment on Phase Segregation Recovery, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 2267–2272. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01450>.
- [87] R. G. Rodriguez, N. A. Vosk, A. Sa'ar, J.L. Coffey, Phase Control in Mixed Halide Methylammonium Lead Perovskites Using Silicon Nanotube Templates, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 20040–20045. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06824>.
- [88] P. Pistor, T. Burwig, C. Brzuska, B. Weber, W. Fränzel, Thermal stability and miscibility of co-evaporated methyl ammonium lead halide (MAPbX₃, X = I, Br, Cl) thin films analysed by in situ X-ray diffraction, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 11496–11506. <https://doi.org/10.1039/C8TA02775G>.
- [89] M. Ouafi, B. Jaber, L. Atourki, R. Bekkari, L. Laânb, Improving UV stability of MAPbI₃ perovskite thin films by bromide incorporation, *J. Alloys Compd.* 746 (2018) 391–398. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.02.240>.
- [90] G. Longo, C. Momblona, M. G. L. Placa, L. G. Escrig, M. Sessolo, H. J. Bolink, Fully Vacuum-Processed Wide Band Gap Mixed-Halide Perovskite Solar Cells, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 214–219. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01217>.
- [91] N. Aristidou, C. Eames, I. S. Molina, X. Bu, J. Kosco, M. S. Islam, S. A. Haque, Fast oxygen diffusion and iodide defects mediate oxygen-induced degradation of perovskite solar cells, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15218. <https://doi.org/10.1038/ncomms15218>.
- [92] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, I. S. Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J. R. Durrant, S. A. Haque, Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1655–1660. <https://doi.org/10.1039/C6EE00409A>.
- [93] N. Aristidou, I. S. Molina, T. Chotchuangchutchaval, M. Brown, L. Martinez, T. Rath, S. A. Haque, The Role of Oxygen in the Degradation of Methylammonium Lead Trihalide Perovskite Photoactive Layers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 54 (2015) 8208–8212. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201503153>.
- [94] K. C. Hsiao, M. H. Jao, B. T. Li, T. H. Lin, S. H. C. Liao, M. C. Wu, W. F. Su, Enhancing Efficiency and Stability of Hot Casting p–i–n Perovskite Solar Cell via Dipolar Ion Passivation, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4821–4832. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00486>.
- [95] A. Aziz, N. Aristidou, X. Bu, R. J. E. Westbrook, S. A. Haque, M. S. Islam, Understanding the Enhanced Stability of Bromide Substitution in Lead Iodide Perovskites, *Chem. Mater.* 32 (2020) 400–409. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04000>.

関連論文及び参考論文の印刷公表の方法及び時期

学術論文

(1) Kohei Nishimura, Daisuke Hirotsu, Muhammad Akmal Kamarudin, Qing Shen, Taro Toyoda, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase, “Relationship between Lattice Strain and Efficiency for Sn-Perovskite Solar Cells” ACS Applied Materials & Interfaces 2019. 10.1021/acsami.9b09564.

(2) Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Kengo Hamada, Qing Shen, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase, “Lead-free Tin-halide Perovskite Solar Cells with 13% Efficiency” Nano Energy. 2020. 10.1016/j.nanoen.2020.104858

(3) Daisuke Hirotsu, Kohei Nishimura, Yaohong Zhang, Qing Shen and Shuzi Hayase, “Preparation of nanocomposites of PbS quantum dots dispersed in MAPbI₃ matrix from precursor solution of Pb xanthate” Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 12, pp. 035005, 2021.

(4) Daisuke Hirotsu, Kohei Nishimura, Kengo Hamada, Muhammad Akmal Kamarudin, Satoshi Iikubo, Qing Shen, Taro Toyoda and Shuzi Hayase, “Relationship between perovskite solar cell efficiency and lattice disordering” Japanese journal of applied physics, Vol. 60, pp. 035001, 2021.

(5) Chi Huey Ng, Kohei Nishimura, Nozomi Ito, Kengo Hamada, Daisuke Hirotsu, Zhen Wang, Fu Yang, Satoshi Iikubo, Qing Shen, Kenji Yoshino, Takashi Minemoto and Shuzi Hayase, “Role of GeI₂ and SnF₂ Additives for SnGe Perovskite Solar Cells” Nano Energy, Vol. 58, pp. 130-137, 2019.

(6) Zheng Zhang, Ajay Kumar Baranwal, Shahrir Razeq Sahamir, Gaurav Kapil, Yoshitaka Sanehira, Mengmeng Chen, Kohei Nishimura, Chao Ding, Dong Liu, Hua Li, Yusheng Li, Muhammad Akmal Kamarudin, Qing Shen, Teresa S. Ripolles, Juan Bisquert, and Shuzi Hayase, “Large Grain Growth and Energy Alignment Optimization by Dimethylammonium Iodide Substitution at A Site in Lead-Free Tin Halide Perovskite Solar Cells” Solar RRL,

2100633, 2021.

(7) Mengmeng Chen, Muhammad Akmal Kamarudin, Ajay K. Baranwal, Gaurav Kapil, Teresa S. Ripolles, Kohei Nishimura, Daisuke Hirotsu, Shahrir Razey Sahamir, Zheng Zhang, Chao Ding, Yoshitaka Sanehira, Juan Bisquert, Qing Shen and Shuzi Hayase, “High-Efficiency Lead-Free Wide Band Gap Perovskite Solar Cells via Guanidinium Bromide Incorporation” ACS Applied Energy Materials, Vol. 4, pp. 5615 – 5624, 2021.

(8) Ajay Kumar Baranwal, Shrikant Saini, Zhen Wang, Kengo Hamada, Daisuke Hirotsu, Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Gaurav Kapil, Tomohide Yabuki, Satoshi Iikubo, Qing Shen, Koji Miyazaki and Shuzi Hayase, “Effect of Precursor Solution Aging on the Thermoelectric Performance of CsSnI₃ Thin Film” Journal of Electronic Materials, Vol. 49, pp. 2698-2703, 2020.

(9) Mengmeng Chen, Shahrir R. Sahamir, Gaurav Kapil, Ajay K. Baranwal, Muhamad Akmal Kamarudin, Yaohong Zhang, Kohei Nishimura, Chao Ding, Dong Liu, Daisuke Hirotsu, Qing Shen and Shuzi Hayase, “Inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability in ambient atmosphere via formamidinium incorporation” Solar Energy Materials and Cells, Vol. 218, pp. 110741, 2020.

(10) Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Zhen Wang, Kengo Hamada, Kohei Nishimura, Qing Shen, Taro Toyoda, Satoshi Iikubo, Takashi, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase, “Suppression of Charge Carrier Recombination in Lead-free Tin Perovskite via Lewis Base post-treatment” The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 10, pp. 5277-5283, 2019.

(11) Kengo Hamada, Daisuke Hirotsu, Muhammad Akmal Kamarudin, Kohei Nishimura, Qing Shen, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase, “Pb-free Sn Perovskite Solar Cells Doped with Samarium iodide” Chemistry Letters, Vol. 48, pp. 836-839, 2019.

国際学会発表

(1) Poster: ○Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Kengo Hamada, Qing Shen, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase,

“Tin-halide perovskite solar cells beyond 13% efficiency” Pacificchem 2021, December 16-21, 2021, Honolulu, Hawaii, USA & Virtual

(2) Poster: ○Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Kengo Hamada, Qing Shen, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase, “Over 13% Efficiency for Pb-free Tin Perovskite Solar Cells” MRM2021 Materials Research Meeting, December 13-17, 2021, Yokohama, Japan

(3) Poster: ○Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Satoshi Iikubo, Kenji Yoshino, Takashi Minemoto, Qing Shen, Taro Toyoda and Shuzi Hayase, “Relationship between Lattice Strain Relaxation and Enhancement of Efficiency during Storage for Pb-free Perovskite Solar Cells” 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit, December 3, 2019, Boston, Massachusetts, USA

(4) Poster: ○Kohei Nishimura, Daisuke Hirotsu, Muhammad Akmal Kamarudin, Qing Shen, Taro Toyoda, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino and Shuzi Hayase “Investigation of A-site substitution of Sn-Perovskite on the solar cells performance” 2019 International Conference on Solid State Devices and Materials, September 4, 2019, Nagoya University, Aichi, Japan

国内学会発表

(1) Oral: ○西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 沈 青, 飯久保 智, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “マルチアニオンによるスズ-ペロブスカイト太陽電池の効率改善” 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 2021 年 9 月 10-13 日, オンライン開催

(2) Oral: ○西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 沈 青, 飯久保 智, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “Br を用いたスズ-ペロブスカイト太陽電池の変換効率改善” 2021 年電気化学秋季大会, 2021 年 9 月 8-9 日, オンライン開催

(3) Oral: ○Kohei Nishimura, Muhammad Akmal Kamarudin, Daisuke Hirotsu, Kengo Hamada, Qing Shen, Taro Toyoda, Satoshi Iikubo, Takashi Minemoto, Kenji Yoshino, Shuzi Hayase, “Efficiency Improvement of Tin Perovskite Solar cells using Ethylammonium” 第 30 回日本 MRS 年次大会, 2020 年 12 月 9-11 日, オンライン開催

(4) Oral: 西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 廣谷 太佑, 濱田 健吾, 飯久保 智, 沈 青, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “エチルアンモニウムを用いた錫ペロブスカイト太陽電池の効率改善” 第 17 回「次世代の太陽電池発電システム」シンポジウム, 2020 年 10 月 15-16 日, オンライン開催, **Inovative PV 奨励賞受賞**

(5) Oral: 西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 廣谷 太佑, 濱田 健吾, 飯久保 智, 沈 青, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “A サイトマルチカチオン化による Sn-perovskite 太陽電池の効率改善” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020 年 9 月 8-11 日, オンライン開催

(6) Oral: 西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 廣谷 太佑, 濱田 健吾, 沈 青, 飯久保 智, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “SnGe-perovskite 太陽電池のエチルアンモニウム置換による変換効率向上” 電気化学会第 87 回大会, 2020 年 3 月 17-19 日, 名古屋工業大学

(7) Oral: 西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 廣谷 太佑, 濱田 健吾, 飯久保 智, 沈 青, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “エチルアンモニウム置換による SnGe-ペロブスカイト太陽電池の変換効率向上に関して” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020 年 3 月 12-15 日, 上智大学

(8) Oral: 西村 滉平, Muhammad Akmal Kamarudin, 廣谷 太佑, 濱田 健吾, 飯久保 智, 沈 青, 豊田 太郎, 峯元 高志, 吉野 賢二, 早瀬 修二, “Sn-ペロブスカイト太陽電池の保管による結晶歪みと変換効率の関係” 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月 18-21 日, 北海道大学

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切親身なご指導とご鞭撻を賜りました電気通信大学 早瀬 修二 特任教授、沈 青 教授に心から感謝いたします。

共同研究グループとして様々な検討をして頂きました電気通信大学 豊田 太郎 名誉教授、宮崎大学 吉野 賢二 教授、立命館大学 峯元 高志 教授、九州大学 飯久保 智 教授に心より御礼申し上げます。

本研究は、多くの方々の御支援、御協力の下に行われており、諸氏に改めて感謝の意を表します。

2022 年 3 月 西村 滉平

