

令和2年度 博士論文

ペロブスカイト太陽電池の
光吸収層の電子物性と構造に関する研究

生命体工学研究科 生命体工学専攻

博士後期課程 パンディ研究室 廣谷 太佑

目次

1. はじめに	1
1.1 シリコン系太陽電池	1
1.1.1 単結晶シリコン太陽電池	1
1.1.2 多結晶シリコン太陽電池	2
1.1.3 アモルファスシリコン太陽電池	3
1.2 化合物系太陽電池	4
1.2.1 III-V族系太陽電池	4
1.2.2 CIGS系太陽電池	5
1.2.3 II-VI系太陽電池	6
1.3 有機薄膜太陽電池	7
1.4 量子ドット太陽電池	8
1.5 色素増感型太陽電池	9
1.6 ペロブスカイト太陽電池	11
2. 太陽電池の変換効率と理論	11
2.1 電流-電圧特性評価	11
2.2 量子効率	14
2.3 Shockley-Queisser 限界	15
3. ペロブスカイト太陽電池	18
3.1 ペロブスカイト太陽電池の構造	18
3.2 ペロブスカイト太陽電池の作製過程	19
3.3 発電機構とキャリアの輸送過程	20
3.4 ペロブスカイト層	21
3.5 ペロブスカイト太陽電池の課題	23
4. 研究目的	24
4.1 研究課題とアプローチ方法	24
4.1.1 結晶ひずみと太陽電池性能	25
4.1.2 太陽電池構造とキャリア輸送	25
5. 実験装置及び実験方法	25
5.1 材料	25

5.2 太陽電池作製プロセス	27
5.3 XRD 測定用サンプル	27
5.4 XRD 測定	27
5.4.1 Williamson-Hall plot 法を用いた結晶歪み解析	29
5.5 太陽電池出力評価	30
5.6 光学評価	31
5.6.1 UV-VIS 吸収スペクトル	31
5.6.2 蛍光スペクトルと時間分解蛍光スペクトル評価	32
5.7 電子物性評価	32
5.7.1 光電子収率分光法測定 (PYS)	32
5.7.2 ホール効果測定	33
5.8 表面粗さ評価	34
5.9 高速度カメラ観測	34
5.10 空間電荷限界電流測定 (SCLC)	35
6. 実験結果及び考察	36
6.1 結晶ひずみと太陽電池性能	37
6.1.1 XRD 解析	37
6.1.2 太陽電池評価	40
6.1.3 光学評価	42
6.1.3.1 UV-VIS 吸収スペクトル評価	42
6.1.3.2 蛍光スペクトルと時間分解蛍光スペクトル評価	43
6.1.4 電子物性評価	45
6.1.4.1 光電子収率分光による価電子帯評価	45
6.1.4.2 ホール効果測定	46
6.1.5 表面粗さ評価	48
6.1.6 アンチソルベントプロセスの高速度カメラ観測	48
6.1.7 結晶歪みと相転移	49
6.2 太陽電池構造とキャリア輸送	50
6.2.1 太陽電池性能	50
6.2.1.1 順構造型	50
6.2.1.2 逆構造型	52
6.2.2 エネルギーバンド構造と半導体特性	52
6.2.3 p-i-n 接合によるバンド構造のひずみ	54
6.2.4 電荷輸送過程	56

参考文献

1. はじめに

我が国では、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)において、太陽光発電開発戦略(NEDO PV Challenges)が策定され、太陽光発電の大量導入社会を円滑に実現する戦略として、①発電コストの低減、②信頼性向上、③立地制約の解消、④リサイクルシステムの確立、⑤産業の高付加価値化を示した。2013年での23円/KWhを2020年までに14円/KWh、2030年までに7円/KWhを目標とした。

実際に、太陽電池の用途ならびに需要は、多様化しており、従来の建物の屋根や空き地に設置する平面型¹⁾⁻⁵⁾の形態だけでは、十分に対応しきれない。近年では、車載可能な太陽電池⁶⁾⁻¹⁰⁾やウェアラブルデバイス¹¹⁾⁻¹⁸⁾に対応する太陽電池の開発が求められている。このように、幅広いエネルギー需要に対応するための多様な太陽電池開発において、プリントブルの低温プロセスで作製可能な太陽電池開発が盛んである¹⁹⁾⁻²³⁾。プリントブルと低温プロセスの条件と一致する太陽電池開発ができれば、ロール to ロールプロセス²⁴⁾⁻²⁶⁾による大量生産が可能となり、低コスト化を実現できる。また、フレキシブルなプラスチック基板の太陽電池が作られることで、軽量化による輸送コストの低減、使用用途の拡大を見込むことができる。

本章では、今までに使用、販売、研究開発されてきた太陽電池のそれぞれの性質を述べるとともに、現在の課題について議論する。各節で太陽電池の変換効率について述べている²⁷⁾が、太陽電池の性能を決定する方法については、『第2章 太陽電池の変換効率と理論』で述べる。

1.1 シリコン系太陽電池

1.1.1 単結晶シリコン太陽電池

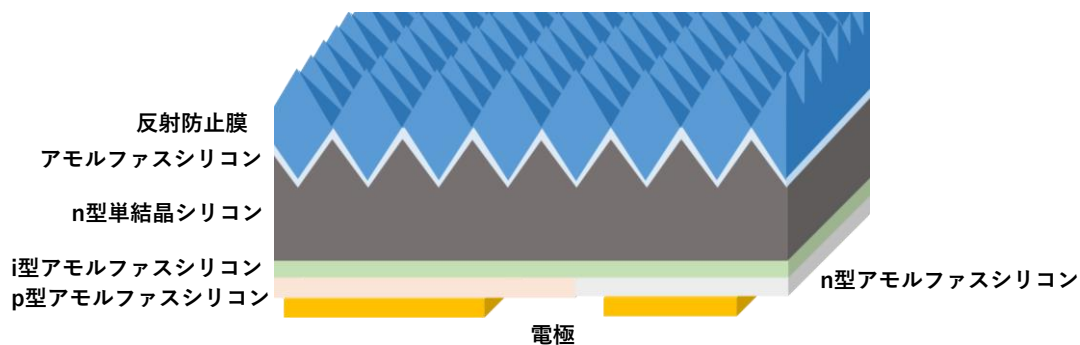


図 1.1 単結晶シリコン系太陽電池構造の一例に関する概念図

単結晶シリコン太陽電池は、変換効率が 26.1 %²⁷⁾と高い。集光用²⁸⁾⁻³⁰⁾のレンズを使用することで、さらに変換効率は、27.6 %²⁷⁾を示している。単結晶シリコン太陽電池の原料には、単結晶シリコンが用いられている。単結晶シリコン太陽電池は、効率だけでなく、熱や大気への耐久性に優れ³¹⁾⁻³⁴⁾、電源としての信頼性も高い。一方、単結晶シリコン太陽電池は、プロセスの問題によって、コストが高くなっている。単結晶シリコンは一般的に 1400-1500 °Cの高温で不純物を除去しながら結晶の種を成長させながら、少しずつインゴットを作製し、得られたインゴットを切り出すことで単結晶シリコンウェハーが得られる³⁵⁾⁻³⁷⁾。シリコンの純度は 99.99999999 % (イレブンナイン)と呼ばれるほど高く、高度な技術と時間をかけて得られる材料であるため、高コスト化が避けられない状況にある。さらに単結晶シリコンのインゴットは円柱状で、そこから切り出して使用するため、大面積化する点でも問題が残されている。現在の 25-27 %の変換効率は、理論変換効率程度まで実現しており、さらなる高効率化を実現するには、その他の太陽電池と組み合わせたタンデム型太陽電池の実現が必要である。実際の単結晶シリコン太陽電池は、図 1.1 に示すようにアモルファスシリコンなどのいくつかのシリコン系材料を組み合わせる場合が一般的で、複雑な構造となっているため、製造技術も高度である。図 1.1 の場合、光は上側から入射する。反射防止膜は、入射した光を発電層まで効率良く透過させるための層である。バッファ層となるアモルファスシリコンを通過し、発電層となるシリコン層に到達する。光によって励起された励起子は、p 型および n 型界面の電荷分離界面で電子とホールになり、それぞれ n 型半導体層、p 型半導体層へと注入され、電極まで輸送される。また、図のように、電子とホールの両方の電極を光の入射側に対して反対側に設ける太陽電池をバックコンタクト型という。

1.1.2 多結晶シリコン太陽電池

多結晶シリコン太陽電池は、変換効率 23.3 %²⁷⁾を示し、世界で最も生産されている太陽電

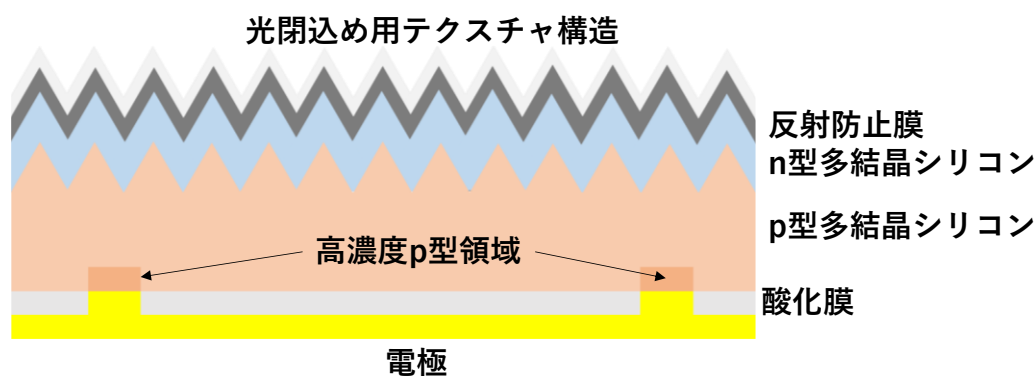


図 1.2 多結晶シリコン系太陽電池構造の一例に関する概念図

池である。多結晶シリコン太陽電池の原料には多結晶シリコンが用いられている。多結晶シリコン太陽電池は、単結晶シリコンと同じシリコンをもとに作られる太陽電池であるため、耐久性と信頼性は高い³⁸⁾⁻⁴⁰⁾。また、多結晶シリコンの作製プロセスは、単結晶シリコンの断片等を高温で溶解させ、鋳型に流し込んで冷やすことでインゴットを作製する。そこから多結晶シリコンのインゴットを切り出すことで多結晶シリコンウェハーを得る⁴¹⁾。単結晶シリコンと大きく異なる点は、プロセスによるコストが低減される点である。単結晶シリコンのインゴットは少しずつ結晶を成長させるプロセスであるのに対し、多結晶シリコンは鋳型に流し込んで冷やすため、プロセスは比較的簡便でコストを下げることができる。一方で、単結晶シリコン太陽電池は1つのセルがひと繋ぎで形成されているのに対し、多結晶シリコン太陽電池はいくつかの単結晶シリコンが継ぎはぎになっているため、生成された電子や正孔がその継ぎ目で輸送が阻害されたり、もともとの単結晶シリコンに比べると純度が下がったりしてしまうことから、変換効率が劣ってしまう⁴²⁾。

加えて、単結晶シリコン太陽電池と多結晶シリコン太陽電池は、1000°Cを超える高温プロセスによって作製されるため、150°C程度で変形してしまうフレキシブルなプラスチック基板とは組み合わせることができない。そのため、使用用途の更なる拡大には不向きな太陽電池である。構造は、図 1.2 に示す通りで、単結晶シリコン太陽電池に類似しており、単結晶シリコン太陽電池に対し、材料自体のコスト低減を目的とされたシリコン系の太陽電池の1つである。図 1.2 は「図 1.1 単結晶シリコン太陽電池構造の1例」と同じバックコンタクト型の太陽電池となっている。

1.1.3 アモルファスシリコン太陽電池

アモルファスシリコン太陽電池は、14.0%²⁷⁾の変換効率が示されている。変換効率が単結晶シリコンや多結晶シリコン太陽電池に比べて劣るのは、非晶質な材料であり、不規則な原子配列によって生成された電子や正孔の輸送が妨げられてしまうためである⁴³⁾⁻⁴⁵⁾。また、単結晶シリコンや多結晶シリコン太陽電池に比べると初期劣化が認められ、比較的信頼性

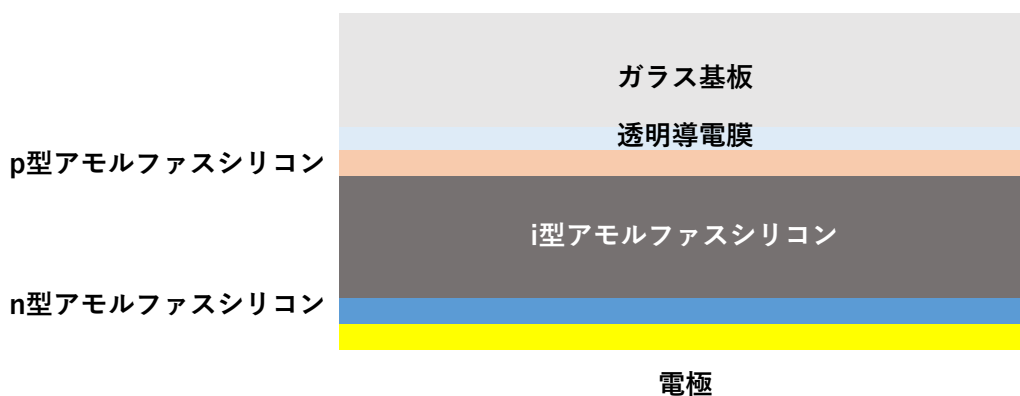


図 1.3 アモルファスシリコン系太陽電池構造の一例に関する概念図

は下がってしまう⁴⁶⁾。アモルファスシリコン太陽電池の原料は、シラン(SiH_4)ガスが用いられる⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾。シランガスを基板に化学気相成長法(Cheical Vapor Deposition: CVD)⁵¹⁾⁻⁵³⁾やプラズマ CVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)⁵⁴⁾⁻⁶⁰⁾などの方法で堆積させることで形成させる。単結晶シリコンや多結晶シリコンに比べ、膜厚制御性に優れるプロセスで形成され、 1000°C を超える高温プロセスはないため、プラスチック基板への形成が可能なシリコン系の太陽電池である⁶¹⁾⁻⁶⁴⁾。しかし、原料であるシランガスは扱いが難しく、事故発生が多い材料としても知られ、シランガスをを用いない代替材料の開発が行われている。変換効率が劣るアモルファスシリコン太陽電池であるが、上述したようにプラスチック基板上への形成が可能であることから、本来、単結晶シリコンや多結晶シリコン太陽電池が設置できなかった場所への用途拡大に強みを有する。アモルファスシリコン太陽電池の構造は図 1.3 のようになっており、単結晶・多結晶シリコン太陽電池に比べ、構造が単純化されている。図中における i 型アモルファスシリコンとは、真性(intrinsic)半導体型のアモルファスシリコンを示す。すなわち、p 型や n 型のようにキャリアを増加させるようなドーピング剤が用いられていないような材料である。一般的に、太陽電池では i 型半導体層は光吸収層として用いられることが多い。従って、図 1.3 の場合、光は上側から入射し、ガラス基板、透明導電膜、n 型半導体のアモルファスシリコン層を通過し、i 型アモルファスシリコン層に到達する。i 型アモルファスシリコン層で発生した励起子は、電子とホールとなって、n 型と p 型層に注入されて、電極まで輸送される。

1.2 化合物系太陽電池

1.2.1 III-V族系太陽電池

III-V族系太陽電池で最も変換効率を示しているガリウム/ヒ素(GaAs)太陽電池は、 29.1% ²⁷⁾が報告されている高効率な太陽電池である。GaAs 以外のIII-V族系太陽電池の材料には、イ

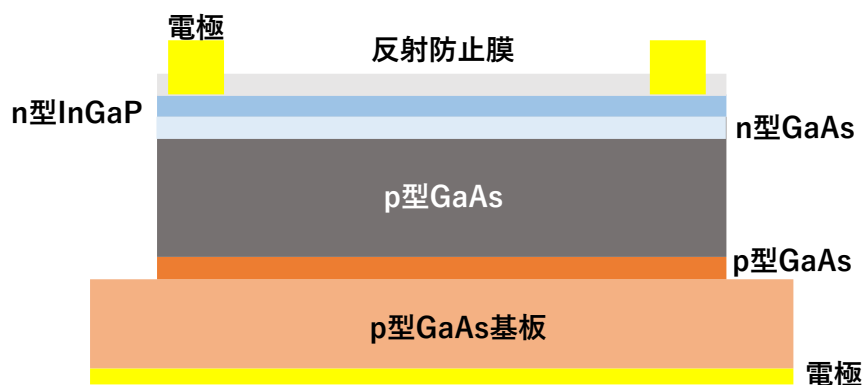


図 1.4 ガリウム/ヒ素(GaAs)太陽電池構造の一例に関する概念図

ンジウム(In)、リン(P)、アンチモン(Sb)、アルミニウム(Al)などが用いられる⁶⁵⁻⁷⁰)。III-V族系太陽電池は、いくつかの材料を多接合化することで太陽光の 300-1800 nm を効率良く吸収する事で高い変換効率が得られる。特に、シリコン系の太陽電池は、膜厚の制限によって、短波長領域 300-900 nm の吸収を十分に行えていない。その点で多接合のIII-V族系太陽電池は短波長領域を効率良く吸収することでシリコン系の太陽電池以上の変換効率を示すことができる。また、GaAs は材料としての性質も特異で、高い放射線耐性であることから宇宙太陽光発電用のパネルとしても実用化されている。加えて高温時の変換効率低下が小さく、集光型などの過酷環境下でも動作する太陽電池として優れている。しかし、ガリウム(Ga)やインジウム(In)などの希少金属(レアメタル)を使用することからコストが高くなる問題がある。比較的安価なアルミニウム系(アルミニウム/ヒ素: AlAs, アルミニウム/アンチモン: AlSb)はバンドギャップが 2.0 eV 程度と広く、GaAs の 1.42 eV のような高い変換効率は期待しにくい。また、高効率を示すIII-V族系太陽電池には、ヒ素(As)が用いられているが、毒性が高い材料として知られ、環境負荷や操作性の問題がある材料を用いている。図 1.4 に、III-V族化合物系 GaAs 太陽電池の構造の一例を示す。単結晶・多結晶シリコン太陽電池に比べ、構造はシンプルで製造プロセスが単純化される。図 1.4 の場合、光は上部から入射し、反射防止膜と p 型の InGaP を通過し、GaAs 層へと到達し、キャリアを生成する。生成されたキャリアは、電子は n 型半導体、ホールは p 型半導体へと注入されて、電極まで到達する。具体的には『2.3 Shockley-Queisser 限界』で述べるが、太陽電池の理想変換効率で最も期待されるバンドギャップは、1.4 eV 程度であることが知られ、GaAs は、その他の太陽電池に比べても極めて高い変換効率を示す報告が多い。

1.2.2 CIGS 系太陽電池

CIGS 系太陽電池の変換効率は 23.4 %²⁷⁾が示されている。CIGS は、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)、セレン(Se) (または硫黄:S)の化合物で $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ($0 < x < 1$)から形成さ

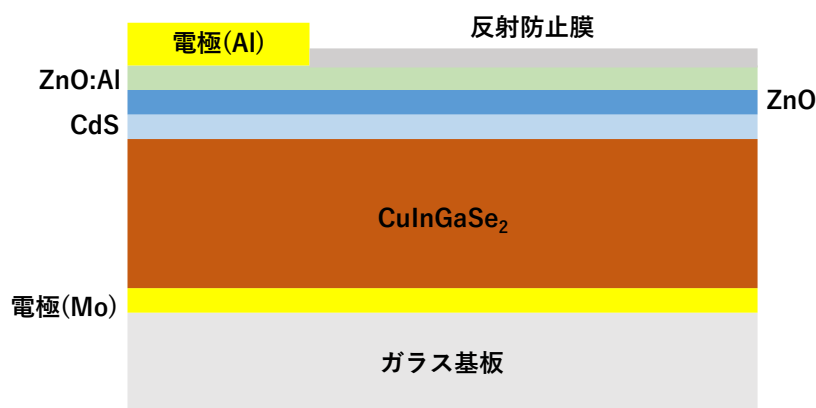


図 1.5 CIGS 系太陽電池太陽電池構造の一例に関する概念図

れる光吸収層を指す。一般的な CIGS 系太陽電池は、ガラス基板上にモリブデン(Mo)電極をスパッタ等で製膜した上に、CIGS 膜を形成して、化学析出法(Chemical Bath Deposition: CBD)でバッファ層を形成後、酸化亜鉛(ZnO)膜を形成することで太陽電池となる⁷⁰⁾⁻⁷⁶⁾。CIGS 膜の形成方法は、多元蒸着法⁷⁷⁾、セレン化法⁷⁸⁾、電着法⁷⁹⁾、スプレー法⁸⁰⁾など様々な手法があるが、高効率な CIGS 系太陽電池は多元蒸着法とセレン化法である。いずれの手法においても 500-600°C程度の高温処理が必要なプロセスである。CIGS 膜はIII-V族系太陽電池と同じく光吸収係数に優れるため、薄膜でも高効率な太陽電池とすることができ、放射線耐性や高温下での動作性も優れる。しかし、CIGS 系太陽電池においてもIII-V族系太陽電池と同じく、希少金属であるガリウムや人体への有毒性も高く、環境負荷も懸念されるセレンが用いられている。また、CIGS 膜上に形成するバッファ層には有害な硫化カドミウムが用いられることから環境負荷が大きい材料を使用している点に課題が残る。加えて、各層の成膜技術は高度技術も多くあり、汎用化へのボトルネックも懸念される。図 1.5 は、CIGS 系太陽電池構造の一例を示す。図中で光は、上側から入射し、窓層と呼ばれる ZnO:Al 及び n 型半導体の ZnO, CdS を透過し CIGS 層へと到達し、キャリアを生成する。CIGS は、光吸収層の役割と p 型半導体の役割を同時に担う。そのため、電子は CdS や ZnO の n 型半導体に注入されて電極まで到達するが、ホールは、CIGS 層の中を輸送して、電極に到達することで動作する。

1.2.3 II-VI系太陽電池

II-VI族系太陽電池の代表例としてカドミウム/テルル(CdTe)があり、変換効率は 22.1 %²⁷⁾を示している。CdTe 太陽電池は GaAs や CIGS 太陽電池と同じく高い光吸収層を有する太陽電池であるため、薄膜で動作する太陽電池である⁸¹⁾⁻⁸⁴⁾。また、高温時の効率低下も小さい。化合物系太陽電池の中で CdTe 太陽電池が有する優位性は、プロセスが比較的低温で、かつ短時間で製造することができる太陽電池であるため、低コストの太陽電池を実現可能

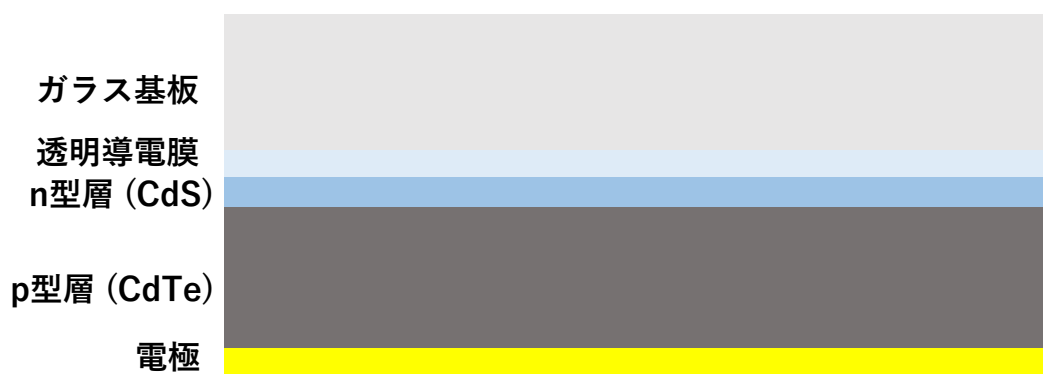


図 1.6 II-VI族(カドミウム/テルル(CdTe))系太陽電池太陽電池構造の一例に関する概念図

である。一般的に CdTe 太陽電池の構造は、電極、CdTe、CdS、透明電極というシンプルな構造となっており、短時間での製造を実現している。しかし、材料にカドミウムを含んでいることから環境負荷の問題が残されている。またテルル(Te)は、希少金属として知られているため更なる低コスト化を図る上では、代替材料の開発が求められる。図 1.6 は CdTe 太陽電池構造の一例を示す。図中で光は、上部のガラス、透明導電膜、n 型層の CdS を通過し、光吸収層である CdTe 層へと到達し、電荷を生成する。生成された電子は CdS 層へと注入され、透明導電膜を流れる。一方、ホールは p 型半導体層としての役割も担っている CdTe 層を輸送しながら、対極となる金属電極に到達して流れる。

1.3 有機薄膜太陽電池

有機薄膜太陽電池の変換効率は 17.4%²⁷⁾を示している。変換効率は、シリコン系太陽電池や化合物系太陽電池と比べ低いものの、次世代の太陽電池として期待されている。有機薄膜太陽電池は、C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 183.で初めて報告され、有機 n 型半導体及び有機 p 型半導体をヘテロ接合して形成された。有機 n 型半導体には、(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI)、有機 p 型半導体には、銅フタロシアニンが用いられ、変換効率 1%を示した。その後、N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Science 1992, 285, 1474.で、フラーレンが有機薄膜太陽電池に用いられ、フラーレンの優れた電荷分離性能が報告された。しかし、変換効率は 1%程度から大きな改善は示されなかった。その要因として、フラーレンの溶解性の問題があり、有機 p 型半導体ポリマーに対して低濃度のフラーレンという組み合わせによって太陽電池を形成していたことが問題であると考えられた。その後、フラーレン誘導体である phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) が J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, J. Org. Chem. 1995, 60, 532.から提案され、有機 p 型半導体ポリマーも改良され、2.5%まで変換効率は改善した(C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzatti, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, Chem. Phys. Lett. 2001, 340, 232.)。

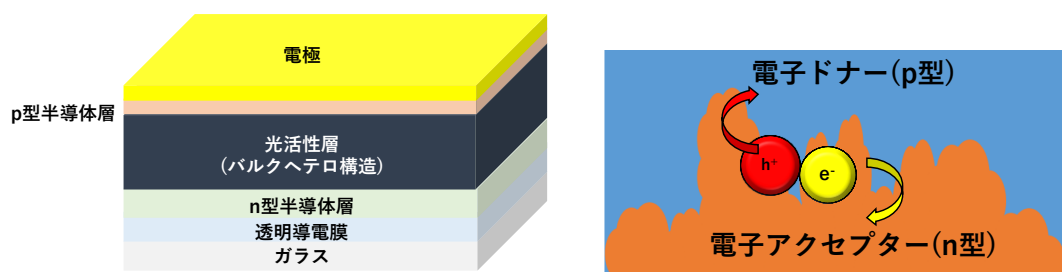


図 1.7 有機薄膜太陽電池構造の一例に関する概念図、(b) 有機薄膜太陽電池における光吸収層のバルクヘテロ構造に関する概念図

有機半導体の多くは、 π 電子共役の化合物を基本骨格としており、豊富な π 電子を有しているから、電子供与体(p型半導体)である。一方、電子受容体(n型半導体)の場合、本来の π 電子共役を曲げるか、 π 電子密度を減らすなどしてエネルギー準位を変更しなければならないため、p型半導体に比べ、種類が限定されている。その中でもフラーレンは球状になっており、 π 電子共役が曲げられており、優れた電子受容性を有する。しかし、電子親和性の高いフラーレンを用いた有機薄膜太陽電池は、開放電圧が十分に得られない。そのためフラーレン誘導体の研究開発が加速したものの、選択的な化学修飾の困難さや、純度向上のプロセスの問題から材料の高コスト化が問題になっている。

有機薄膜太陽電池の作製プロセスは、電子供与体と電子受容体を同一溶媒内に溶解して、基板にスピコートなどで一括塗布する方法が一般的に知られる。形成された光吸収層はバルクヘテロ構造になる。有機薄膜太陽電池は、その材料の多くに有機化合物を用いるため、低温プロセスで作製でき、プラスチック基板への形成が可能である。また材料選択次第で、使用する溶媒を選択できる優位性も持つ。更なる高効率化には、光吸収ならびに電荷輸送効率の良い有機半導体層の開発、各有機化合物の組み合わせに適合するデバイス構造設計が求められる。

図 1.7 (a)は有機薄膜太陽電池構造の一例を示し、(b)にバルクヘテロ構造の概念図を示す。図 1.7 (a)及び(b)によれば、光は図中下部のガラス基板側から入射し、透明導電膜、n型半導体層の順に通過し、光吸収層である有機材料のバルクヘテロ層に到達する。バルクヘテロ界面で電荷分離された電子とホールは、それぞれ電子アクセプター材料と電子ドナー材料を流れ、n型半導体層及びp型半導体層へと注入され、各電極まで到達する。

1.4 量子ドット太陽電池

量子ドット太陽電池は、変換効率 16.6 %²⁷⁾が示されている。有機薄膜太陽電池と同様に、

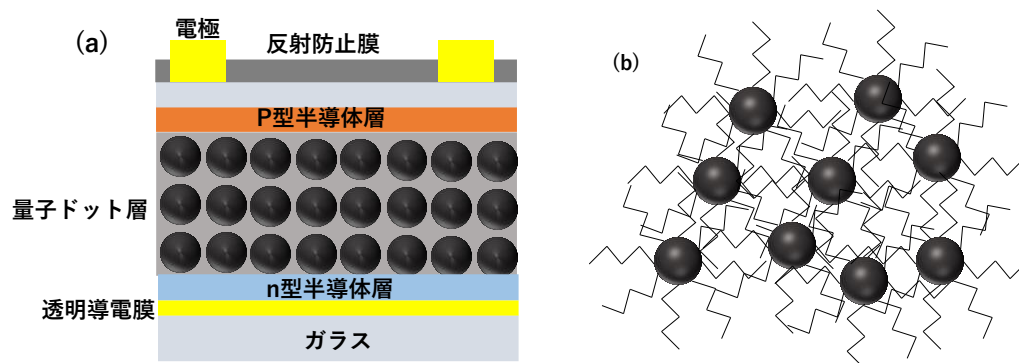


図 1.8 量子ドット型太陽電池構造の一例に関する概念図、(b) 量子ドットの界面活性剤による粒子間距離に関する概念図

変換効率はシリコン系太陽電池や化合物系太陽電池に比べ低いものの、現在提案されている太陽電池の種類の中でも最もポテンシャルの高い太陽電池で知られている^{84)~90)}。理論上の変換効率は、75%程度(シリコンの場合、29%程度)と極めて高い太陽電池である。

量子ドットの電子は、10 nm以下の粒子によって形成されるため、3次元的なバルク中の自由電子に比べ、運動に制約を受ける。そのため、バルクの電子が連続的なバンド構造を持つものに対して、量子ドット中の電子は閉じ込め効果⁹¹⁾によって、離散的なバンド構造を有する。本来、バンドギャップは物質によって変化させるが、量子ドットの場合、サイズ効果の方が優位になり、バンドギャップはサイズに依存する⁹²⁾。すなわち、原子または分子サイズまで粒子を小さくすることで、電子が運動できるエネルギー域が小さくなっていくため、価電子帯及び伝導帯の振動準位が小さくなりバンドギャップは広がることとなる。従って、量子ドット太陽電池では、バンドギャップは粒子サイズによって制御できることになるため、最適化するためのパラメータが材料依存性の一般的な太陽電池に比べ、選択性が高い。しかし、実際には量子ドット太陽電池の変換効率は16%程度と未だ低い状況にある。あわせて、量子ドット太陽電池の耐久性は低く、実用化までの大きな課題となっている。量子ドット太陽電池は、有機薄膜太陽電池と同様に塗布によっても形成することが可能である。ナノ粒子界面に界面活性剤を修飾させて⁹³⁾溶媒中にコロイダル分散させた溶液を基板に塗布することで量子ドット層を形成する方法である。ナノ粒子表面に修飾された界面活性剤によって粒子間距離を保持することで量子ドットを維持する方法であるが、実際に基板に塗布して薄膜を形成した場合には、粒子同士の干渉を完全に妨げることは難しく、結果的に完全な量子サイズの膜を形成することができない。さらに、粒子間の距離を保つために表面修飾する界面活性剤の分子量を上げてしまうと、生成されたキャリアの輸送がそれらの分子によって阻害されてしまい、変換効率の低下の要因となってしまう。

量子ドットの技術は、発光素子(LED)で様々な報告がなされており^{94)~98)}、その効果は十分に期待できるものの太陽電池デバイスとしての有用性については、新しい技術開発が必要となっている。

図 1.8 (a)及び(b)は、それぞれ量子ドット太陽電池構造の一例と界面活性剤による粒子間距離保持に関する概念図を示す。光は図中下部のガラス側から入射され、透明導電膜、n型半導体層を通過し、光吸収層である量子ドット層に到達する。量子ドット層で生成されたキャリアは、電子はn型半導体層、ホールはp型半導体層まで到達し、電極を流れる。量子ドット層は、界面活性剤によって3次元的に囲まれたナノ粒子が、界面活性剤のアルキル鎖によってナノ粒子間の距離を一定以上保つ構成になっている。

1.5 色素増感型太陽電池

色素増感型太陽電池は、変換効率 12.3%²⁷⁾が示されている。色素増感型太陽電池は、M. Grätzel によって 1991 年に報告され (O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737.)、7%程

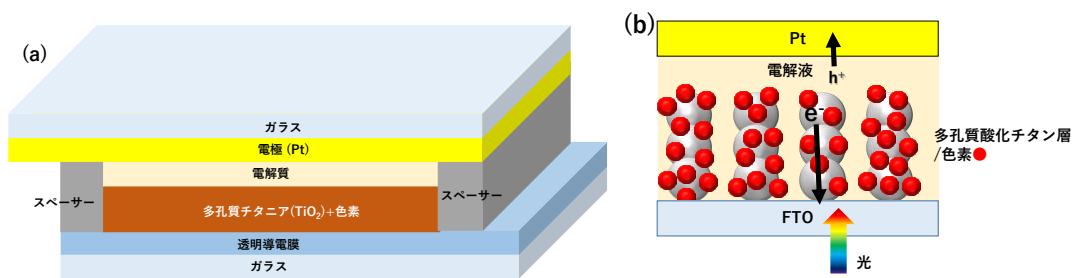


図 1.9 (a) 色素増感型太陽電池構造の一例に関する概念図、(b) 多孔質酸化チタン/色素/電解液における電子輸送過程に関する概念図

度を示した。一般的な色素増感型太陽電池の構造⁹⁹⁾⁻¹⁰³⁾は、透明導電膜付きガラス/多孔質-酸化チタン/色素/ヨウ素/白金電極の構造である。色素増感型太陽電池の光吸収層は、色素であり色素分子の単分子膜に覆われたナノ粒子によって構成される。図 1.9 (a)は色素増感太陽電池構造の 1 例を示す。光は図中下部のガラス側から入射され、透明導電膜を透過し多孔質の酸化チタン/色素まで到達する。色素は入射光によって励起され、キャリアを生成する。図 1.9 (b)に示すように、生成された電子は直ちに多孔質酸化チタンへと注入される。この時、色素分子は酸化した状態になり、電子を電解液内のヨウ素イオンから電子を受け取って還元される。電解液中のヨウ素は、白金電極から電子を受け取って還元される。この循環によって色素増感型太陽電池は動作している。色素増感型太陽電池は、透明導電膜付きガラス上に酸化チタンナノ粒子が分散されたペーストを塗り、加熱して多孔質酸化チタン層を得て、色素を吸着、白金対極と貼り合わせて電解液を注入すれば作製できる。そのため、色素増感型太陽電池は、作製プロセスのほとんどを塗布プロセスで作製可能であり、簡便かつ低コストで作製可能な太陽電池である。

色素増感型太陽電池の主たる研究は、新規色素の設計、カクテル色素の提案、色素吸着状態の改善、電解質材料の設計、電解液の固体化である。特に、新規色素の設計においては、最も効率が優れたルテニウム錯体色素よりも優れた色素の設計、提案がターゲットであった。例えば、ルテニウム錯体色素として知られる N719 は、700 nm 以下の波長を吸収としており、高い変換効率を示す色素として用いられてきたが、色素分子自体が高価になってしまう点に問題があった。ルテニウム錯体系色素に代わる色素として、ポルフィリン系¹⁰⁴⁾⁻¹⁰⁶⁾やフタロシアニン系¹⁰⁷⁾⁻¹⁰⁹⁾などが提案されが、いずれの色素においてもルテニウム錯体系色素よりも優れた効率は示されていない。また、色素増感型太陽電池の重大な課題として、構造中に電解液として液相の材料を含んでいる点にある。電解液に用いられる溶媒には、アセトニトリルや 4-tert ブチルピリジンなどの混合溶媒を用いるのだが、これらの溶媒は蒸気圧が高く、大気にさらしておくと気化してしまう。電解液の封止用に、スペーサー¹¹⁰⁾で断面をキャッピングするが、実際には、完全な気化を防ぐことは難しい。電解質は気化してしまうと、色素増感太陽電池は動作しなくなってしまう。そのため、電解質をゾルゲル化¹¹¹⁾⁻¹¹³⁾したり、

有機ホール輸送半導体¹¹⁴⁾⁻¹¹⁶⁾を用いたりするなどしたが、結果として太陽電池の変換効率は電解液に比べ劣ってしまった。これは、色素とホール輸送材料との界面がきれいに接触していないことが要因だと考えられた。これまでの研究成果によれば、電池全体の断面に対する強固な封止¹¹⁷⁾⁻¹¹⁹⁾によって、太陽電池性能の劣化を十分に妨げることが報告されている。

塗布プロセスや材料の低コスト化などの優位性を有する色素増感型太陽電池であるが、現在の最高変換効率 12.3%は、おおよそ理論変換効率に到達している。そのため、これ以上の変換効率改善は難しいという現状がある。

1.6 ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト太陽電池は、25.5%²⁷⁾の変換効率を示す太陽電池で、面積は小さいながらも多結晶シリコン太陽電池の変換効率と近い効率が報告されている。またペロブスカイト太陽電池は、溶液を基板にコーティングする塗布プロセスと 100-150℃程度の低温プロセスで作製できることから、ロール to ロールプロセスへの展開が期待でき、より安価で高効率な太陽電池として期待されている。一方で、大面積化、鉛フリー化、耐久性、再現性など、いくつかの課題が残されている。

具体的な構造や作製過程については3章で詳細に述べる。

2. 太陽電池の変換効率と理論

2.1 電流-電圧特性評価

太陽電池の性能評価方法として、電流-電圧特性評価(以降、 I - V 評価)が用いられる¹²⁰⁾⁻¹²³⁾。

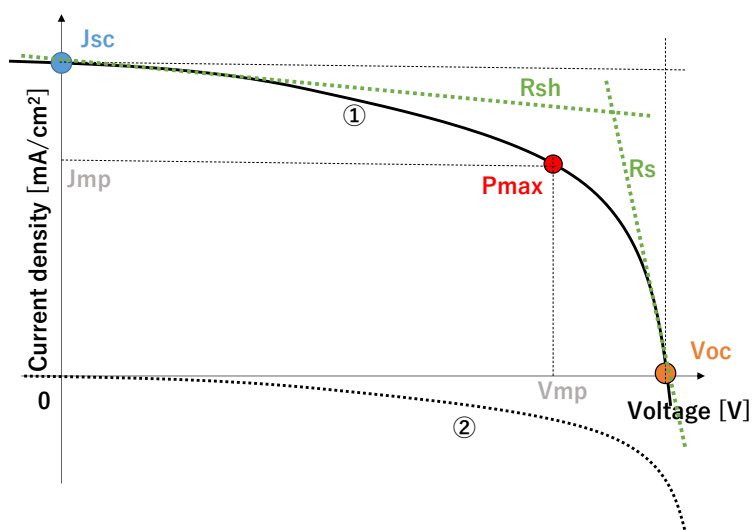


図 2.1 太陽電池測定における I - V 曲線例と各パラメータ値

太陽電池は最低 1 組の n 型及び p 型半導体によって構成されるため、 I - V 評価をすると、図 2.1 のようなカーブとなる。ここで、横軸は電圧、縦軸は電流密度である。図中にカーブが 2 つ示されている。原点を通っているカーブ②をダーク測定と呼び、ダイオード特性を評価する。例えば、ダーク測定で曲線が図のようでなく、比例直線に近いカーブとなっている場合、その太陽電池は n 型半導体もしくは p 型半導体層に欠陥があると評価される。また、ダーク測定から式[2.1]を用いて理想因子(ideality factor)を知ることができる¹²⁴⁾⁻¹²⁷⁾。

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad \text{式[2.1]}$$

ここで、 I は電流、 V は電圧、 I_0 は暗飽和電流、 k はボルツマン定数、 T は温度、 n は理想係数である。式[2.1]において、電圧(V)が低い範囲(50-100 mV)では、第一項が無視されるため、次式[2.2]へと変換できる。

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad \text{式[2.2]}$$

実際に、理想因子を決定するために、両辺に対数をとると、

$$\ln I = \ln I_0 + \left(\frac{q}{nkT}\right)V \quad \text{式[2.3]}$$

となる。すなわち、ダーク測定された I - V 曲線の縦軸(電流値)の自然対数をとると I - V は線形になる。例えば、その傾きを A とすると、

$$A = \left(\frac{q}{nkT}\right) \quad \text{式[2.4]}$$

とすることができ、 n を除く定数及び温度(T)を与えると理想係数 n が得られる。理想係数 n は 1 に近いほど、ダイオード特性として優れていると評価される。

次に、光を照射しながら I - V 測定した場合について論じる。光を照射しながら I - V 測定を行うと、図中②のようなカーブとなる。ダーク測定とは、異なり原点を通らず、縦軸に切片を持ち、一定の電圧でダーク測定と同様に降伏現象が生じ、電流密度値 0 mA/cm^2 を超えマイナス領域へと進行する。ここで、縦軸の切片を短絡電流密度(Short circuit current : J_{sc})と呼び、降伏が生じて電流値が 0 mA/cm^2 となる軸との交点を開放電圧(Open circuit voltage : V_{oc})と呼ぶ。太陽電池性能評価では、大変、重要視される 2 つのパラメータである。さて、太陽

電池の変換効率(η)を評価するためには、次式[2.5]を用いる。

$$\eta = J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF \quad \text{式[2.5]}$$

J_{sc} と V_{oc} については先に述べた通りである。 FF (Fill factor)は曲線因子と呼ばれるパラメータで、 J_{sc} と V_{oc} と同様に太陽電池性能を決定する重要なパラメータである。 FF は次式によって決定される。

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{式[2.6]}$$

ここで、 P_{max} は最大出力を意味する。図 2.1 に示すように、 P_{max} に準ずる電流値を J_{mp} 、電圧値を V_{mp} としている。従って FF は、最大値 1 を有する曲線因子である。実際に、曲線因子に影響を与えるパラメータとして並列抵抗(R_{sh})と直列抵抗(R_s)がある。 J_{sc} から降伏現象が見られる手前付近までの I - V 曲線の近似直線の傾きは R_{sh} で、値が大きいかほど FF は向上する。一方、 R_s は、 V_{oc} 近傍の電流降伏現象が生じた以降の I - V 曲線の近似直線の傾きから得られる。太陽電池の回路図¹²⁸⁾は、一般的に図 2.2 で表され、並列抵抗が高いほどロス小さく、直列抵抗が小さいほどキャリアが流れやすいデバイスと評価できる。

上述した通り、太陽電池性能を決定するパラメータは I - V 評価によって得られる。しかし、実際の測定においては電圧の掃引方向及び掃引速度、露光面積、光強度など複数のパラメータによって敏感に変化する。そのため、太陽電池評価においてはいくつかのパターンによって測定し、その値の信頼性について十分に吟味される必要がある。

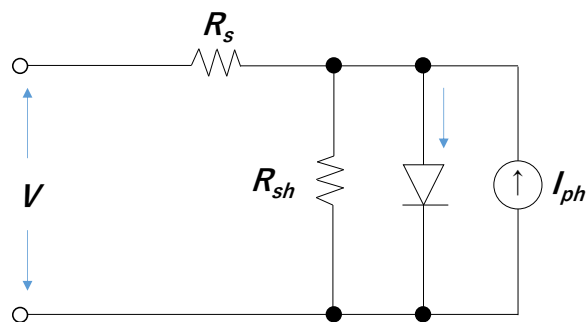


図 2.2 太陽電池の回路図

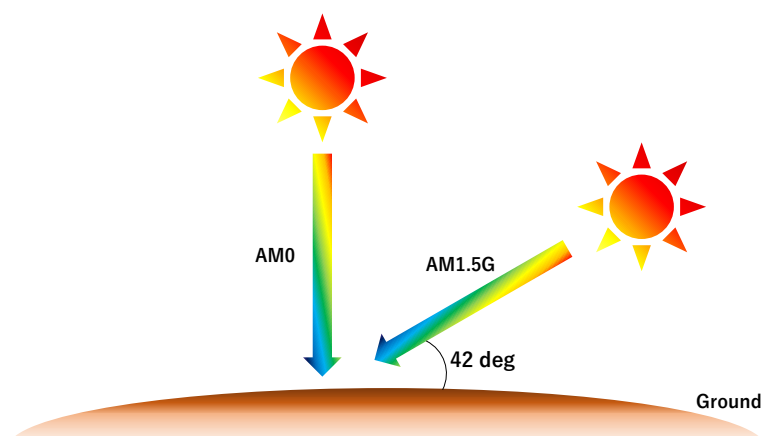


図 2.3 太陽電池測定のための擬似太陽光規格に関する概念図

2.2 量子効率

太陽電池性能評価において、測定時に露光する光の管理、校正は、極めて重要である。太陽電池の測定に用いられる擬似太陽光の基準は、一般的に Air mass 1.5G (AM1.5G) / 1 sun が用いられる^{129)・131)}。AM1.5G とは、図 2.3 に示すように、太陽光が地表に到達するまでの距離が、地表から太陽が垂直に位置する場合よりも 1.5 倍あることを意味する。ここで、AM1.5G は地表と太陽の角度が 42 度で照射されることになっている。これに対し、地表と太陽の位置関係が垂直にある時、Air mass 0 (AM0) と表される。この時、光の強度分布は図 2.4 のようになる。従って、AM0 と AM1.5 の異なる照射角度によって、大きく光の強度分布が異なることが分かる。

太陽電池のキャリア生成プロセスを単純化すると、光子(フォトン)が光吸収層まで到達すると、光吸収層の分子や結晶は励起されて、励起子(エキシトン)を生成する。励起子は 10^{-3}

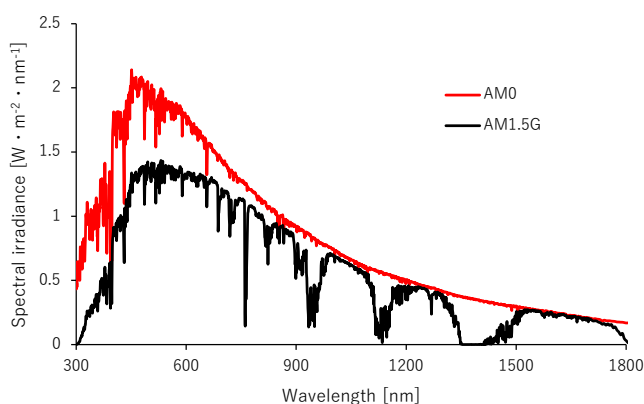


図 2.4 太陽電池測定のための擬似太陽光規格 AM0 及び AM1.5G の放射照度エネルギー分布

eV 程度の結合エネルギーを有しており、温度や p-n 接合面で電荷分離され、電子とホールを形成する。このことから、原則的に、1つの光子に対して1組のキャリア(電子とホール)が生成される。太陽電池評価において、これは内部量子効率(Internal quantum efficiency: IQE)として考えることができ、光吸収層まで到達した光子によって、どれだけのキャリアを生成されたのかについての割合が得られ、次式によって定義される¹³²⁾⁻¹³⁴⁾。

$$IQE = \frac{\text{electrons or holes}}{\text{absorber photons}} \quad \text{式[2.7]}$$

ここで、EQE とは外部量子効率(External quantum efficiency)であり、次式で定義される。

$$EQE = \frac{\text{electrons}}{\text{photons}} \quad \text{式[2.8]}$$

IQE と大きく異なるのは、光吸収層まで到達しなかった光も分母内に含んでいる点である。露光したフォトンの数に対して、どれだけの電流が得られるかという評価対象になっている。従って、式[2.7]は、

$$IQE = \frac{EQE}{1 - (\text{Reflectance} + \text{Transmittance})} \quad \text{式[2.9]}$$

と書き換えることで、具体的に IQE が評価できる。このことから、太陽電池の短絡電流(Jsc)は EQE との相関が取れる。太陽電池評価においては、分光感度測定(Incident photon to current efficiency: IPCE)が評価される。照射強度が既知である光の波長を変化させながら、太陽電池に露光する評価方法で、次式で定義される。

$$IPCE(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{W(\lambda)} \quad \text{式[2.10]}$$

ここで $I(\lambda)$ は、特定波長における電流値で単位は mA もしくは A、 $W(\lambda)$ は光強度で単位は W である。当然に、各波長の光強度は、AM1.5G/1 sun に近似された光を用いる。IPCE は割合であり、一般的に縦軸の単位は、%が用いられる。

2.3 Shockley-Queisser 限界¹³⁵⁾⁻¹⁴⁵⁾

太陽電池の発電効率限界は無制限に 100%になるのではなく、いくつかのパラメータによ

って制限され、用いる材料によって、その変換効率の限界が決まっている。その限界を一般的に Shockley-Queisser 限界 (S-Q limit)と呼ぶ。式[2.5]によれば、太陽電池の変換効率は、短絡電流(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)によって決定される。S-Q limit では、それぞれのパラメータがどのように制限されているのか、定義されている。

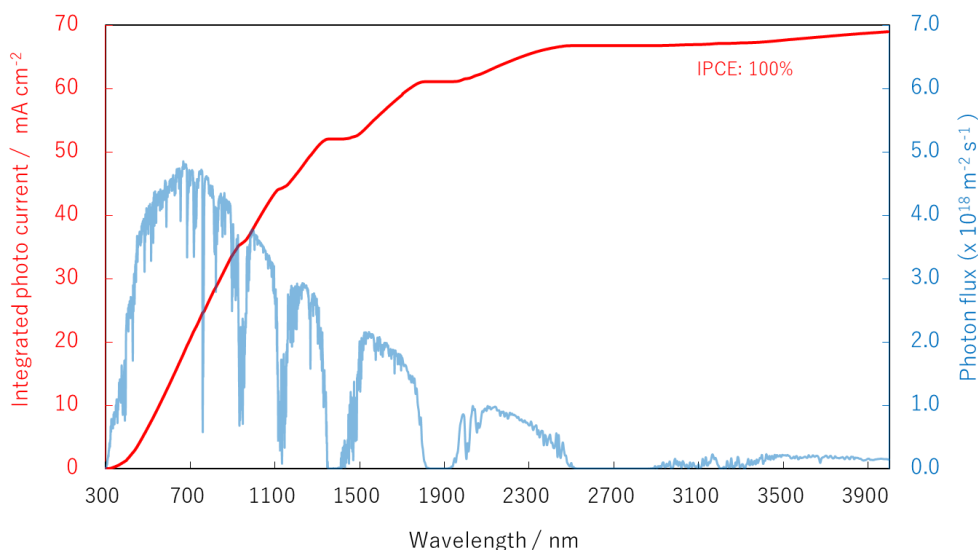


図 2.5 AM1.5G 露光された太陽電池における IPCE を 1 とした時の光吸収層の吸収端と短絡電流密度の関係

短絡電流の場合、『2.2 節 量子効率』で述べた擬太陽光強度の波長分布と関係がある。図 2.5 は IPCE が 100%の太陽電池における、短絡電流値を示している。物質は、光吸収の領域が無限大に存在しているのではないため、吸収端というものが各物質固有に存在する。例えば吸収端が 900 nm の材料を用いる場合には、図 2.5 から、30.4 mA/cm² を限界に有することとなる。このように物質固有の吸収領域によって、得られる短絡電流密度は変化する。従って、短絡電流密度は、吸収端が長波長であるほど、高い値が得られることとなる。

次に開放電圧は、光吸収層のバンドギャップを超える開放電圧にはならないという点から、理論変換効率は、制限を受ける。実際には、開放電圧の決定は太陽電池の種類によって異なっており、具体的な制限は、太陽電池によって異なるが、原則として、その物質のバンドギャップを超えないという点から S-Q limit は定義されている。そこで、バンドギャップがどのように決定されるかについてであるが、短絡電流値と同じく吸収端によって決定される。太陽電池の場合、吸収スペクトルから T_{auc} -plot を作成して、次式を用いてバンドギャップを算出する。

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{式[2.11]}$$

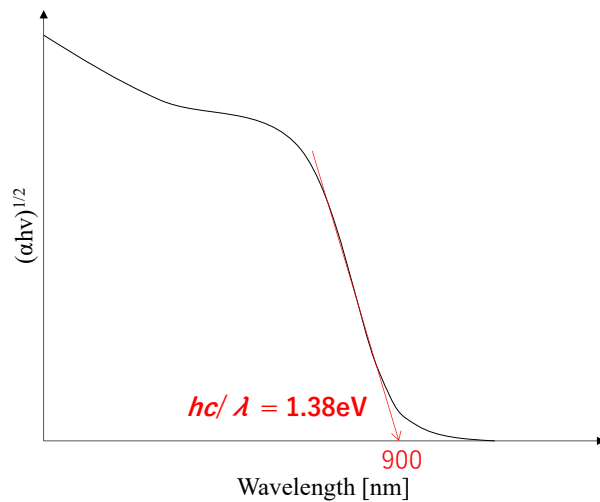


図 2.6 吸収スペクトルからエネルギーバンドギャップを算出する一例

ここで、 E はエネルギーで単位は eV、 h はプランク定数、 ν は振動数で単位は Hz、 c は光速の定数、 λ は波長である。図 2.6 は Tauc-plot の例であり、吸収端が 900 nm であるから、式[2.11]の λ に 900 を代入して、エネルギーを求めると、おおよそ 1.38 eV となる。式[2.11]の関係から短波長に吸収端を持つ材料ほどバンドギャップは広く、長波長に吸収端を持つ材料ほどバンドギャップは狭くなる。ここで、開放電圧は、バンドギャップ以上にならないという原則から、開放電圧は、その物質の吸収端が短波長にあるほど高い値となることが分かる。もちろん、太陽電池に用いられる材料は原則として半導体材料であることに限られる

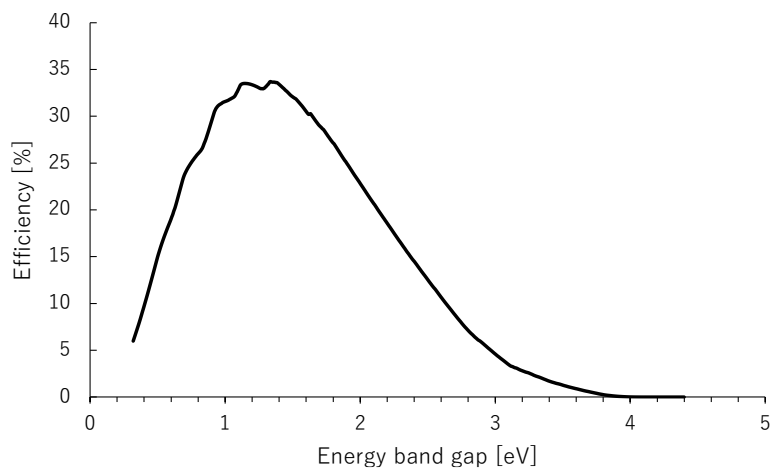


図 2.7 Shockley-Queisser 限界における光吸収層のエネルギーバンドギャップと理想変換効率の関係

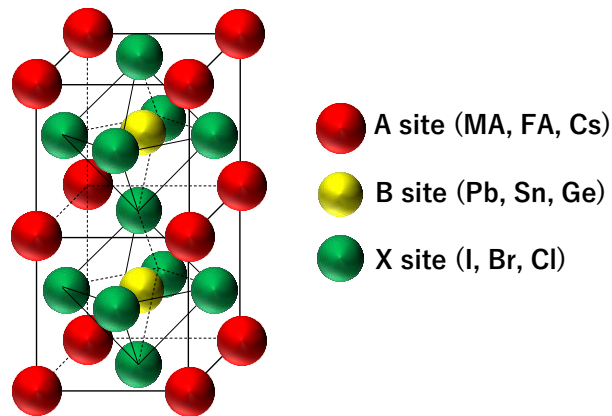


図 3.1 ペロブスカイト結晶構造の概念図

ため、絶縁体の様に広すぎるバンドギャップ材料は用いることが難しい。

ここで、短絡電流と開放電圧の関係がトレードオフの関係にある。この関係から、S-Q limit は、図 2.7 を与え、バンドギャップと理想変換効率の関係を示す。同図から、太陽電池の理想変換効率が最も高くなるバンドギャップは 1.45 eV 付近にあり、約 33 %が限界値であることが示されている。ただし、S-Q limit は 1 光子によって 1 組のキャリアが生成されるという原則付きのため、その法則が成り立たない量子ドット太陽電池や複数の太陽電池を組み合わせたタンデム型太陽電池などの場合は、S-Q limit の制限と一致しない。

3. ペロブスカイト太陽電池

3.1 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、光吸収層にペロブスカイト結晶を有する太陽電池であり、一般的にペロブスカイトは図 3.1 に示すような ABX_3 の構成を有する有機無機ハイブリッド型の結晶である¹⁴⁶⁾⁻¹⁵⁰⁾。代表的なペロブスカイト材料としてヨウ化メチルアンモニウム鉛 (methyl ammonium lead triiodide) が知られ、 ABX_3 において、それぞれ A サイトには、メチル

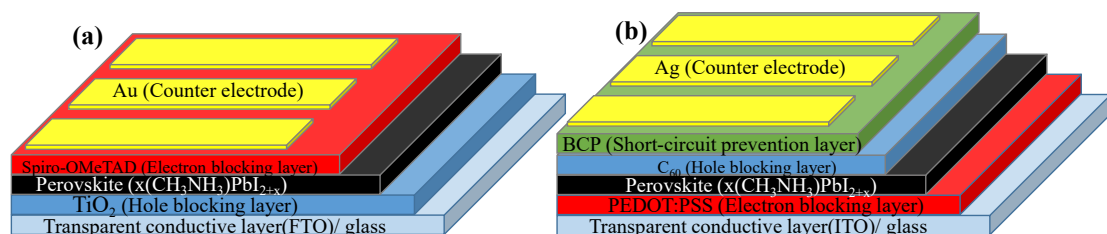


図 3.2(a) 順構造型ペロブスカイト太陽電池構造の概念図、(b) 逆構造型ペロブスカイト太陽電池構造の概念図

アンモニウムイオン(CH_3NH_3^+)、B サイトに鉛イオン(Pb^{2+})、X サイトにヨウ化物イオン(I^-)が対応し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を形成する。

ペロブスカイト太陽電池の構造は、順構造と逆構造の2種類があり、光の入射方向によって区別される。図3.2にそれぞれ(a) 順構造型ペロブスカイト太陽電池構造¹⁵¹⁾⁻¹⁵³⁾、(b) 逆構造型ペロブスカイト太陽電池構造¹⁵⁴⁾⁻¹⁵⁶⁾の概念図を示す。順構造の場合、透明導電膜付きのガラスを基板として、その上に酸化チタン(TiO_2)や酸化スズ(SnO_2)などのn型半導体、ペロブスカイト層の光吸収層、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((3-ヘキシルチオフェン)ポリマー)などのp型半導体、電極の順に構成される。次に、逆構造型ペロブスカイト太陽電池の場合、透明導電膜付きガラスを基板として、その上に酸化ニッケル(NiO_x)やPEDOT:PSS(ポリ(4-スチレンスルホン酸)ドーパポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン))などのp型半導体、ペロブスカイト層の光吸収層、フラーレン(C_{60})やPCBM(フェニルC61 酪酸メチルエステル)などのn型半導体、BCP(バトクプロイン 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)などの短絡防止層、電極の順で構成される。

図中及び上述から、順構造における光吸収層までの光の進行は、ガラス、透明導電膜、n型半導体層、ペロブスカイト層の順となる。逆構造の場合、ガラス、透明導電膜、p型半導体層、ペロブスカイト層の順となる。このように光の進行方向によって太陽電池の構造が大別されている。

3.2 ペロブスカイト太陽電池の作製過程

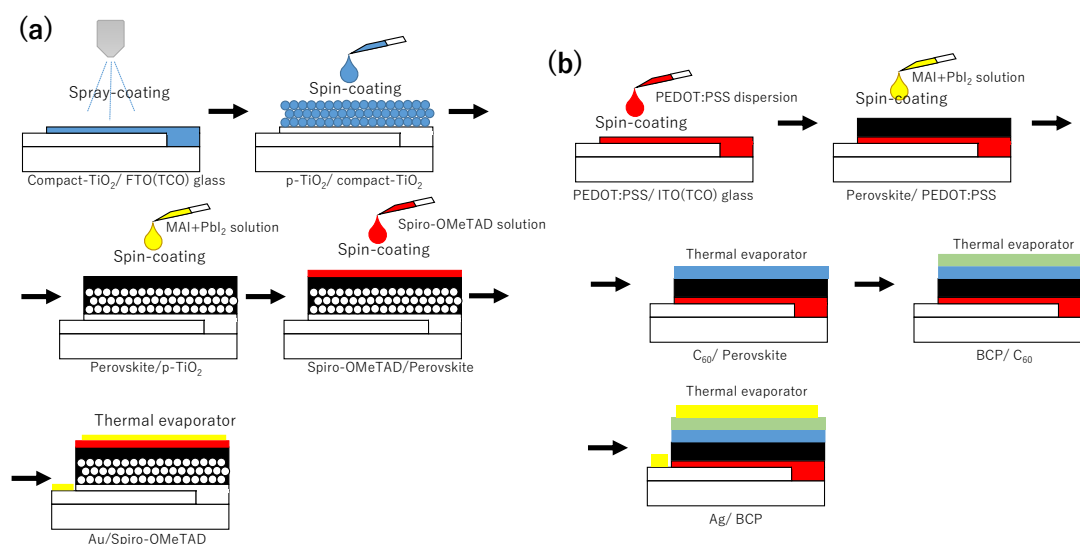


図 3.3(a) 順構造型ペロブスカイト太陽電池の作製手順の 1 例、(b) 逆構造型ペロブスカイト太陽電池の作製手順の 1 例

ペロブスカイト太陽電池の作製過程について順構造と逆構造で、それぞれ述べる。本節では、ガラス基板に成膜する場合における一般的なペロブスカイト太陽電池の作製手順について述べる。図 3.3(a)及び(b)に順構造、逆構造型のペロブスカイト太陽電池の作製手順に関する概念図を示す。順構造型の場合、基板の透明導電膜にはフッ素ドープ酸化スズ(FTO)が用いられる。一方、逆構造型の場合、基板の透明導電膜には、スズドープ酸化インジウム(ITO)が用いられる。FTO は、光透過性や熱耐久性に優れているが、膜のラフネスが大きい特長がある。ITO は、光透過性が FTO に比べ低く、熱耐久性にも優れないが、膜の平滑性、導電率は FTO に比べ高い¹⁵⁷⁾。続いて、順構造の場合、スプレー塗布装置やスピンドクターを用いて酸化チタン前駆体であるチタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトナート)(TAA)を塗布し、500 °Cでアニール処理する。このアニール処理の温度が順構造で ITO を用いることが難しい要因の 1 つである。一方、逆構造型の場合、スピンドクターを用いて PEDOT:PSS を ITO 上に塗布する。塗布後、140 °Cのホットプレート上でアニール処理する。その後、順構造及び逆構造で、同じ手順によりペロブスカイト層を形成していく。ペロブスカイトの材料については、『3.4 節 ペロブスカイト層』で詳細に述べる。ペロブスカイト層は、スピンドクターを用いて塗布される。スピンドクターの途中で、ペロブスカイト層が溶けない貧溶媒(酢酸エチル、クロロベンゼン、トルエンなど)を吹き付けて、アンチソルベント処理¹⁵⁸⁾⁻¹⁶²⁾をすることで、ペロブスカイト層の平滑性と結晶性が優れ、高い変換効率が得られる。スピンドクター終了後、80-100 °Cのホットプレート上で熱処理することでペロブスカイト層が得られる。ペロブスカイト層が形成されたら、順構造では、spiro-OMeTAD や P3HT などの有機 p 型半導体を塗布して乾燥させ、金を真空蒸着で形成すれば、順構造型太陽電池が完成する。逆構造の場合、ペロブスカイト層形成後、真空蒸着装置もしくはスピンドクターを使って、C₆₀ や PCBM などの n 型半導体層を形成した後、銀やアルミニウムなどの電極を形成すれば、逆構造型太陽電池が完成する。

3.3 発電機構とキャリアの輸送過程¹⁶³⁾⁻¹⁶⁸⁾

図 3.4 に順構造型のペロブスカイト太陽電池におけるエネルギーバンド構造を示す。光は図中の左側からガラス、透明導電膜、n 型半導体層の順に通過し、ペロブスカイト層まで到達する。ペロブスカイト層/n 型半導体界面近傍で、高強度の光によって、多くのキャリアが生成され、光強度は図中の右側へ進行していく程に減衰していく。ペロブスカイト層/n 型半導体界面近傍では、電子が直ちに n 型半導体へと注入される。しかし、ホールは、ペロブスカイト層内部を拡散しながら、p 型半導体に到達しなければいけない。逆に、ペロブスカイト層/p 型半導体界面では、ホールは直ちに p 型半導体に注入されるが、電子はペロブス

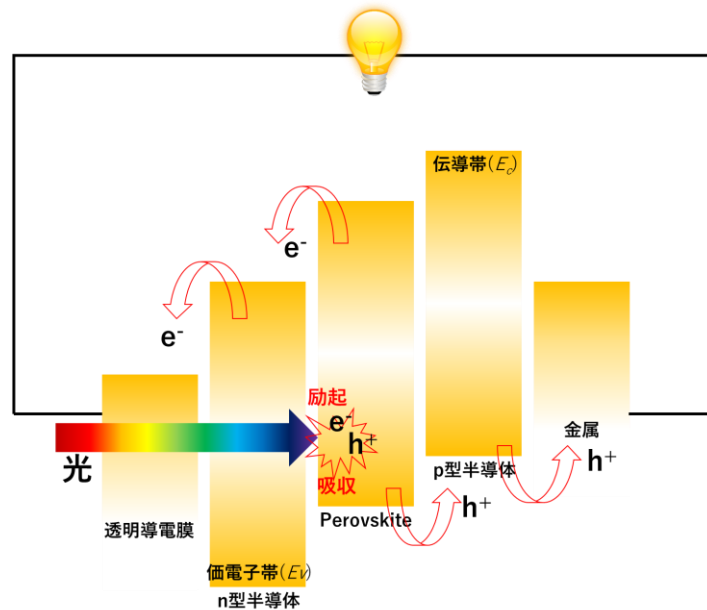


図 3.4 順構造型ペロブスカイト太陽電池におけるキャリアの輸送過程とエネルギーバンド図に関する概念図

カイト層を拡散して、n 型半導体まで到達しなければならない。逆構造型の場合には、上記と逆のキャリア輸送過程となる。

ここで、ペロブスカイト層におけるキャリア生成プロセスについて議論しておく。シリコン系の太陽電池であれば、キャリアの生成プロセスは、空乏層において、光励起によって生成された励起子が、電荷分離界面(n/p 型界面)で電子とホールに電荷分離される。電子は n 型シリコン層の伝導帯を輸送され、ホールは p 型シリコンの価電子帯で輸送される。一方、ペロブスカイト太陽電池では、励起子の結合エネルギーは、15 meV 程度¹⁶⁹⁾⁻¹⁷⁰⁾であり室温(0.026 eV)で励起子はキャリアに電荷分離される。そのためペロブスカイト層内では、励起子が輸送されるのではなく、直接、電子及びホールがそれぞれ輸送される。

3.4 ペロブスカイト層

20%を超える高効率なペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト層は、有機無機ハイブリッド型の化合物で形成される ABX_3 が発電層に用いられている。ペロブスカイト化合物の合成は、 BX_2 と AX の組み合わせの前駆体によって形成されることが、一般的である。例えば、ヨウ化メチルアンモニウム鉛($CH_3NH_3PbI_3$)型のペロブスカイト結晶層を作製する場合には、ヨウ化鉛(PbI_2)とヨウ化メチルアンモニウム(CH_3NH_3I)から形成される。このように無機材料の BX_2 と有機材料の AX の組み合わせによって有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト化合物を形成することができる¹⁷¹⁾⁻¹⁷⁸⁾。従って、B サイトを鉛(Pb)からスズ

(Sn)に置き換える場合、ヨウ化鉛(PbI₂)からヨウ化スズ(SnI₂)に変更することで、得られる化合物も変更される。また A サイトでは、メチルアンモニウム(CH₃NH₃)を用いたペロブスカイト太陽電池は、熱耐久性や大気安定性が低い点に問題を抱えていることから、ホルムアミジニウム(CN₂H₅)イオンに代替したり、セシウム(Cs)イオンに代替したりしたペロブスカイト化合物も知られている。この際、セシウム(Cs)に代替した時、ペロブスカイトを構成する材料はヨウ化セシウム(CsI)と BX₂ となるから、完全に無機なペロブスカイト材料であって有機無機ハイブリッド型のペロブスカイト化合物とは異なる。

太陽電池において、発電層のエネルギーバンドがどのように決定されているのかは、極めて重要である。鉛ペロブスカイトの場合、基本的には価電子帯と伝導帯が、それぞれ、鉛の 4s 軌道とヨウ素の 3p 軌道によって構成されている。しかし、ヨウ化鉛(PbI₂)は、当然にペロブスカイト結晶ではなく、斜方晶型で、吸収波長も 400 nm 程度のワイドバンドギャップである。この時、ペロブスカイト化合物において A サイトの必要性について議論される必要がある。上記を考慮した上で、A サイトイオンは、PbI₆ の 8 面体構造を保つ役割を果たしていると考えられる。このことから、ペロブスカイト化合物を形成するイオンの組み合わせは、各イオンのサイズ(イオン半径)に依存している。この関係は、下式の Goldschmidt tolerance factor によって一般化され、ペロブスカイト形成の指標になっている¹⁷⁹⁾⁻¹⁸⁰⁾。

$$\text{Tolerance factor} = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{式[3.1]}$$

本式において、 R_A は A サイトのイオン半径、 R_X は X サイトのイオン半径、 R_B は B サイトのイオン半径であり、図 3.5 の概念図の通りである。従って、トレランスファクターは 1 に近いほど、ペロブスカイトの立方晶系が安定していることを意味する。実際には、トレラン

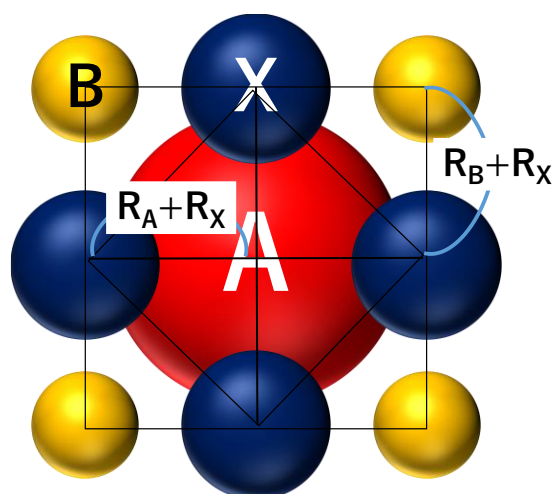


図 3.5 ペロブスカイト結晶のイオン間距離とトレランスファクター

スファクターは 0.8 から 1.1 の範囲で、ペロブスカイト結晶が形成される。そのため、ペロブスカイトを形成する材料の組み合わせは、トレランスファクターの指標を元にして、一定の範囲で制限される。また、高効率や高耐久性のペロブスカイト太陽電池に用いられるペロブスカイト層は、A サイトに複数のイオンを用いるマルチカチオン型のペロブスカイトが多く報告されている。実際報告されているペロブスカイトの A サイトには、メチルアンモニウム、ホルムアミジニウム、セシウム、ルビジウム、カリウムの様々な 1 価イオンが用いられている。マルチカチオン型のペロブスカイト材料における、Goldschmidt tolerance factor は、以下の様に表される¹⁸¹⁾。

$$\text{Tolerance factor} = \frac{(x)R_A + (1-x)R_{A'} + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad \text{式[3.2]}$$

ここで x は、イオン半径 R_A を有する材料の A サイトの割合を占める mol 比である。例えば、メチルアンモニウムとホルムアミジニウムが 0.3:0.7 の割合で A サイトを構成した場合、

$$0.3 \times (\text{メチルアンモニウムのイオン半径}) + 0.7 \times (\text{メチルアンモニウムのイオン半径})$$

という計算になる。そのため、単体の A サイトカチオンではトレランスファクターが、1 に近くなく、一致していない場合であっても、複数のイオンを混在させることでトレランスファクターを 1 に近づけることができる。

3.5 ペロブスカイト太陽電池の課題

ペロブスカイト太陽電池は、塗布・低温プロセスで作製でき、シリコン系の材料に比べて材料も安価、効率は 25 % で多結晶シリコン程度の効率を示しているといった、いくつかの点で優れた次世代型の太陽電池である。しかし、ペロブスカイト太陽電池には、次のような課題が残されている。

以下、ペロブスカイト太陽電池の課題について、①大面積化¹⁸²⁾、②鉛フリー化¹⁸³⁾、③再現性¹⁸⁴⁾、④耐久性¹⁸⁵⁾、をそれぞれ議論する。

①大面積化については、ペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト層の成膜方法に大きい課題があると言える。高効率なペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト層は、スピノコート法で成膜される。単にスピノコート法で成膜するという点では、大面積化には、それほど問題点はない。しかし、高効率なペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト層を形成するには、ペロブスカイト層のスピノコート時に、ペロブスカイト層が溶解しない貧溶媒を吹き付ける手法を用いる必要がある。この方法は、アンチソルベント法といわれ、ペロブスカイト層の結晶性やモルフォロジーを制御する重要なプロセスの 1 つである。しかし、大面積

化する場合において、本プロセスは大きい問題を残してしまう。スピコートの高速回転している基板の中心付近に、一定量の貧溶媒を一定速度で滴下するのだが、大面積となると貧溶媒の広がり方にムラが生じてしまい、均一で上質なペロブスカイト層を形成することが難しい。この問題を克服するためには、大面積基板に対する高再現性のアンチソルベント法を確立するか、新しいペロブスカイトの成膜手法を確立する必要がある。新しいペロブスカイトの成膜手法の1つとして、2step法が知られている。これは、例えばヨウ化メチルアンモニウム鉛($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)を形成しようと考えていた場合、基板には事前にスピコート法等でヨウ化鉛(PbI_2)のみを形成しておき、その後、ヨウ化メチルアンモニウム($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)溶液に PbI_2 を塗布した基板を浸漬処理することで、ペロブスカイト層を得る方法である。2step法は、ペロブスカイト太陽電池の大面積化の課題について、ほとんどを解決した技法である。しかし、②鉛フリー化を複合的に解決する上では、2step法は、適用が難しく、高再現性のアンチソルベント法の確立も、同時に進められていく必要がある。

次に②鉛フリー化は、平均して20%を超える変換効率を示すペロブスカイト太陽電池には、鉛が用いられているため、その鉛に代わる材料の実用化を目的とした課題である。鉛は、人体の健康や環境に大きな負荷を与える可能性が高い材料であり、産業においては、使用が一部制限されている等しており、結果として、ペロブスカイト太陽電池の普及の妨げになってしまう問題を含んでいる。鋭意研究によれば、鉛をスズに代えてペロブスカイト太陽電池を作製し、13%の変換効率を示した研究報告がある。鉛の変換効率25%には及ばないものの、鉛のペロブスカイト太陽電池に代わるペロブスカイト太陽電池として注目されている。しかし、スズのペロブスカイト層は、水や酸素の多い大気中に曝されると、急速に分解してしまい、耐久性が極めて低い問題が残されている。

また、近年では ABX_3 に代わる $\text{AA}'\text{BB}'\text{XX}'_6$ などのダブルペロブスカイトが期待されている。現在、銀-ビスマス系(Ag-Bi)や銅-インジウム系(Cu-In)のダブルペロブスカイト太陽電池への関心が高く、Ag-Bi系の太陽電池において報告されている最高効率は5%程度である。変換効率としては、現状低いものの様々なシミュレーション報告から期待できる材料の候補が、いくつか挙げられている。高効率なダブルペロブスカイト太陽電池の実現を達成することで、スズペロブスカイト太陽電池が抱えている、大気安定性を克服する太陽電池を実現しえるかもしれない。

4. 研究目的

4.1 研究課題とアプローチ方法

本研究における課題とそれに対するアプローチ方法について、以下4.11及び4.12節にそれぞれ述べる。

4.1.1 結晶ひずみと太陽電池性能

ペロブスカイト太陽電池におけるペロブスカイト層の材料構成は、トレランスファクターによって一定の制限を持っている。前述した通り、ペロブスカイト層の構成において、トレランスファクターが1程度にある時、ペロブスカイト結晶を形成することができる。この時、トレランスファクターは、あくまでも、ペロブスカイト結晶が立方晶を形成する指標を意味し、トレランスファクターには、具体的な物理量が与えられていない。そのため、トレランスファクターにおける数値の誤差が結晶構造にどのような影響を与えているか、また、それが太陽電池性能にどのような影響を及ぼすのかについては、議論されていない。

そこで本研究では、トレランスファクターを A サイトのイオン半径によって制御して、ペロブスカイト層を形成して、X 線結晶構造解析(XRD)測定から結晶の格子歪みについて解析した。また、それらのペロブスカイト層の光特性及び電子物性を測定、解析して結晶歪みがどのように太陽電池性能に影響を与えているのか議論した。

4.1.2 太陽電池構造とキャリア輸送

ペロブスカイト太陽電池において、ペロブスカイトの発電原理や機構は十分に理解されていない。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 型のペロブスカイト層は、ペロブスカイトの前駆体材料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 の比率を変化させることで p 型半導体と n 型半導体に変化させる性質を有する。この性質は、self-doping 効果として知られ、半導体物性制御が一定の範囲で容易な材料であることを意味する。この結果、ペロブスカイト層の半導体特性と太陽電池の構造によって電荷分離界面を容易に変更することができ、光の露光と電荷分離界面の位置関係も変化させることができる。

本研究では、これらの性質を応用して太陽電池の性能を比較し、ペロブスカイト太陽電池の発電機構の詳細とキャリアの輸送過程を議論した。また、ペロブスカイト結晶層内における各キャリア(電子、ホール)の移動度を測定して、キャリアの輸送過程について実証した。

5. 実験装置及び実験方法

5.1 材料

ペロブスカイト太陽電池を構成する材料について表 5.1 にまとめた。透明導電膜付きガラスは、フッ素ドープ酸化スズ膜(FTO)付きガラスを使用した。シート抵抗が、 $10\text{-}15 \ \Omega/\text{cm}^2$ の物を使用した。順構造型のペロブスカイト太陽電池の半導体層には n 型層は酸化チタン(TiO_2)、p 型層には Spiro-OMeTAD を用いた。酸化チタンは前駆体である TAA を用い、溶媒にはエタノールを使った。Spiro-OMeTAD は、以下の手順で調液した。

表 5.1 ペロブスカイト太陽電池に用いられる材料例

役割	材料名称
透明導電膜	フッ素ドープ酸化スズ(FTO) 酸化スズドープ酸化インジウム(ITO) 酸化アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO) 酸化インジウムドープ酸化亜鉛(IZO)
n 型半導体	酸化チタン(TiO ₂) 酸化スズ(SnO ₂) 酸化亜鉛(ZnO) フラーレン(C ₆₀) フェニル C ₆₁ 酪酸メチルエステル(PCBM) フラーレンインデンビス付加体(ICBA)
p 型半導体	Spiro-OMeTAD P3HT PTAA 酸化ニッケル(NiO _x)
短絡防止絶縁材、多孔質絶縁材	酸化アルミニウム(Al ₂ O ₃) 酸化ジルコニウム(ZrO ₃) 酸化モリブデン(MoO ₃) 酸化イットリウム(Y ₂ O ₃) BCP PMMA

- ① 144.6 mg の Spiro-OMeTAD を 2 ml のクロロベンゼンに溶解する。
- ② 520 mg の Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) を 1 ml のアセトニトリルに溶解する。
- ③ 300 mg のコバルト電解質 (tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)cobalt(III) tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide]) を同様に 1 ml のアセトニトリルに溶解する。
- ④ 56.5μl の 4-tert-Butylpyridine(TBP) を①で作製した溶液に加える。
- ⑤ ②で作製した溶液を 35μl、③で作製した溶液を 18 μl、④で作製した溶液に加え、溶液を完成させる。

順構造型ペロブスカイト太陽電池の対向電極には金を用いた。

逆構造型のペロブスカイト太陽電池の半導体層には、p型半導体層に PEDOT:PSS、n型半導体層に C₆₀ を用いた。対向電極は、銀を用いた。また、C₆₀ と銀の間に、短絡防止層として BCP を使用した。

ペロブスカイト材料は、ヨウ化メチルアンモニウム(MAI)とヨウ化ホルムアミジニウム(FAI)、ヨウ化鉛(PbI₂)を用いた。ペロブスカイト前駆体溶液の溶媒は、*N,N*-dimethylformamide (DMF) と dimethylsulfoxide (DMSO) を体積比率が DMF:DMSO = 4:1 の混合溶媒を用いた。

5.2 太陽電池作製プロセス

順構造型のペロブスカイト太陽電池は、中性洗剤、アセトン、2-イソプロパノール、純水の順に洗浄して、低圧プラズマ装置で親水化処理した FTO 付きガラス基板上に TAA 溶液を 50 μ l 滴下し、4000 r.p.m./30 sec でスピコートした。スピコート後、100 $^{\circ}$ C に保ったホットプレート上に 10 分間保持した後、500 $^{\circ}$ C の電気炉で 30 分間アニール処理した。アニール後、室温まで冷却させた基板を低圧プラズマ装置で親水化処理した後、TiO₂ 上にペロブスカイト溶液を 80 μ l 滴下し、4000 r.p.m./50 sec でスピコートした。スピコート開始から 15 秒後にエチルアセテートを 500 μ l 滴下し、アンチソルベント処理した。スピコート終了後、100 $^{\circ}$ C に保ったホットプレート上にペロブスカイトを塗布した基板を 10 分間保持した。室温まで冷却させたら、ペロブスカイト層上に、spiro-OMeTAD 溶液を 50 μ l 程度滴下し、4000 r.p.m./30 sec でスピコートした。室温で乾燥させた後、真空蒸着装置 (< 10⁻⁴ Pa) に基板を入れ、金を蒸着した。

逆構造型のペロブスカイト太陽電池は、順構造型ペロブスカイト太陽電池と同様の洗浄処理を施した後、PEDOT:PSS 分散液を FTO 基板上に 40 μ l 程度滴下して、4000 r.p.m./30 sec でスピコートした。スピコート終了後、140 $^{\circ}$ C に保ったホットプレート上に 30 分間保持した。室温まで基板を冷却した後、順構造型ペロブスカイト太陽電池と同じ方法でペロブスカイト層を成膜した。ペロブスカイト層を成膜した後、真空蒸着装置内に基板を入れ、C₆₀、BCP、銀の順に成膜した。

5.3 XRD 測定用サンプル

XRD 測定のために作製したサンプルは、中性洗剤、アセトン、IPA、純水で洗浄した後、プラズマ表面処理した 20mm 角のガラス基板(透明導電膜なし)上に、『5.2 太陽電池作製プロセス』で述べた方法と同様にペロブスカイト層を形成した。

5.4 XRD 測定

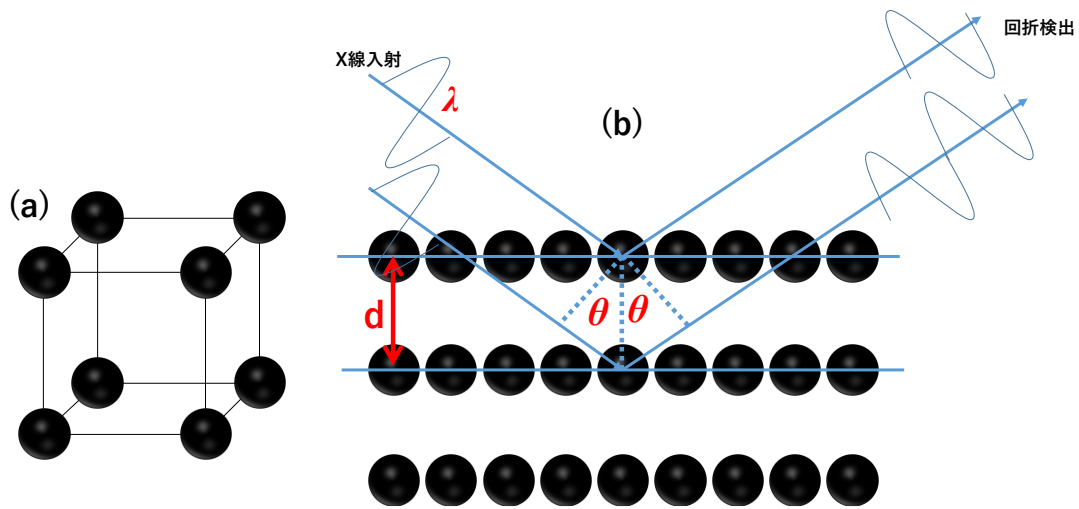


図 5.2(a) 結晶の単位格子の概念図 (b) XRD 測定における X 線回折の概念図とブラッグ式との関係

XRD 測定装置(Rigaku, SmartLab)を用いて、ガラス基板上に形成したペロブスカイト薄膜を結晶構造解析した。本研究では、 $2\theta/\theta$ 法を採用し、X 線には銅(Cu)の $K\alpha$ 線を使用した。X 線源の印加電圧及び電流は、それぞれ 45 kV、40 mA で一定とした。XRD 測定は、図 5.1 に示すような規則性をもって配列された原子や分子、イオンによって構成される物質に対し、X 線を照射して、反射した X 線から結晶構造を測定する装置である。例えば、図 5.1(a) のような立方体の各頂点に原子を有する結晶がある時、上の面から順に第 1、第 2、第 3 層面があるとする。この時、第 1 層と第 2 層面間の距離を d とすると、図 5.1(b) から以下の式が成り立つ。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{式[5.1]}$$

これをブラッグ則と呼び、得られた XRD パターンピークの位置(θ)から格子間隔 d が得られる。ここで、 n は反射次数であり、一般的 1 として取り扱われる。また λ は X 線の波長であり、本研究では使用した X 線源が $\text{CuK}\alpha$ であったから、 1.54 \AA の定数となる。

また XRD 測定によって得られた XRD パターンピークから、その結晶の結晶子サイズの平均値を次式のシェラー式から得ることができる。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{式[5.2]}$$

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である。厳密に、 β は測定された β_{obs} から装置の線幅広がり β_{ins} を差し引いた値である。 K は、シェラー一定数である。シェラー一定数は一般的に 0.94 が用いられる。しかし厳密には、 D を定義する以下の条件で変化する。

- ① 球形結晶粒の体積加重平均直径で大きさを定義する ($K = 0.84882\dots$)
- ② 球形結晶粒の面積加重平均直径で大きさを定義する ($K = 0.47746\dots$)
- ③ 体積荷重平均厚さで定義する ($K = 0.63661\dots$)
- ④ 面積加重平均厚さで定義する ($K = 0.31830\dots$)

本来、0.94 という値は、結晶が立方晶系に属し、結晶粒の外形も立方体形状であり、ミラー指数が、 $\{h00\}$ で表される場合にのみ適用されるものである。従って、ペロブスカイト結晶の場合、代表的な 100 面 ($\theta \approx 14.5^\circ$)、200 面 ($\theta \approx 28^\circ$) では 0.94 は適用できる事とする。

5.4.1 Williamson-Hall plot 法を用いた結晶歪み解析 ¹⁸⁶⁾⁻¹⁹⁰⁾

本研究では、結晶歪み解析方法として Williamson-Hall plot 法を適用した。これまでにペロブスカイト結晶だけでなく、化合物太陽電池の結晶歪み解析にも用いられている解析手法である。

格子間隔(d)と結晶歪みに伴う格子間隔のずれ(Δd)によって結晶歪み(ε)を次式で表す。

$$\varepsilon = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \quad \text{式[5.3]}$$

ブラッグ式(式 5.1)から、式 5.3 は、

$$2\Delta d \sin\theta + 2\varepsilon \cos\theta = 0 \quad \text{式[5.4]}$$

と書き換えられ、 θ の変化量で書き換えれば、

$$\Delta\theta = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \tan\theta \quad \text{式[5.5]}$$

となる。次に、ブラッグピークにおける結晶歪みに伴う線幅広がり、

$$\beta_{strain} = 2(\Delta 2\theta) \quad \text{式[5.6]}$$

で表され、式 5.4 から、

$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \tan\theta \quad \text{式[5.7]}$$

と書き換えられる。観測されたブラッグピークの線幅広がり β_{obs} はサイズ効果による広がり β_{size} と結晶歪みによる広がり β_{strain} と考えれば、

$$\beta_{obs} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad \text{式[5.8]}$$

と書くことができ、 β_{size} についてシェラー式を導入すれば、

$$\beta_{obs}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D_{size}} + 4\varepsilon\sin\theta \quad \text{式[5.9]}$$

で表される。本式 5.9 によって Williamson-Hall plot を作成すれば、その傾きから、結晶歪みが得られる。

5.5 太陽電池出力評価

太陽電池を評価するため、ソーラーシミュレーター(分光計器;CEP-2000SRR)を用いた。疑似太陽光は AM1.5G/1sun となるように校正した。校正には、Si 太陽電池の標準セル(分光計器;BS-500BK)を用いた。またスペクトル近似の為に、発光分光放射計測器(LS-100)を用いた。CEP-2000SRR の疑似太陽光用光源は 2 灯式となっており、300-1200 nm をキセノンランプ、1200 nm~をハロゲンランプで照射する。2 種類の光源は、凹面鏡とレンズを介して、平行光として測定部まで到達する。

量子効率も同一装置で測定可能であるが、光源は疑似太陽光とは異なる。量子効率測定は、キセノンランプのみの 1 灯式である。発生した光源は、凹面鏡を介して、回折格子により波長変更され、レンズを通して測定部まで到達する。300-1500 nm 程度までの分光量子効率測定が可能であるが、測定光の校正は Si 太陽電池の標準セルを用いた。

サンプルと電極の取り回しは、専用治具を用いて行い、サンプル側電極へのダメージが最小限となるようスプリングプローブを採用した。露光時の電流をソースメーターで測定した。測定の遅延時間は 100 ms とし、サンプルの露光面(ガラス側)に測定範囲が 0.1 cm²(0.2×0.5 cm 角)となるような光学マスクを設置した。

5.6 光学評価

5.6.1 UV-VIS 吸収スペクトル

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層であるペロブスカイト層の吸収スペクトルを測定するために UV-VIS 吸収スペクトル装置(株式会社 日本分光 JASCO 社製; V-670)を用いた。本装置はダブルビーム型の測定様式としている。吸光度(A)は Lambert-Beer 則に従い、以下によって決定される。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl \quad \text{式[5.10]}$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は試料を透過した後の光の強度、 ε はモル吸光係数、 c は試料濃度、 l は光路長である。この時、 l の単位は cm を用いる。

また光吸収測定から、測定対象物質のエネルギーバンドギャップが得られる。光エネルギー(E)がその物質のエネルギーバンドギャップ(E_g)より小さい時、価電子帯(E_v)から電子が伝導帯(E_c)まで励起されないため、光が透過されるからである(式 2.11)。測定で得た吸収スペクトルの吸収端波長 λ を式 2.11 に代入すれば、 E_g が得られる。実際には、測定で得た実測値を膜厚で割り、吸光係数($A [\text{cm}^{-1}]$)を得た後、 $(Ah\nu)^{1/2}$ に縦軸を変更して Tauc-plot を作成してから吸収端を得る。

Urbach 則に従えば、次式から Urbach energy(E_u)¹⁹¹⁾⁻¹⁹³⁾が得られる。

$$Ah\nu = e^{-h\nu/E_u} \quad \text{式[5.11]}$$

Urbach energy (E_u)は、

$$E_u = akT + U \quad \text{式[5.12]}$$

で表され、 akT は温度 T の上昇に伴う結晶格子の乱れであり、 U は物質固有の結晶格子の乱れを表している。一般的に、Urbach energy は浅いトラップ、欠陥準位評価の指標として用いられる。

UV-VIS 吸収スペクトル測定用のサンプルは、中性洗剤、アセトン、IPA、純水で洗浄した後、プラズマ表面処理した 20mm 角のガラス基板上に、『5.2 太陽電池作製プロセス』で述

べた方法と同様にペロブスカイト層を形成した。

5.6.2 蛍光スペクトルと時間分解蛍光寿命評価

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層のペロブスカイト層の蛍光スペクトルと蛍光寿命を評価するために蛍光スペクトル及び時間分解蛍光寿命測定装置(株式会社浜松ホトニクス社製; QuantaTaurus Tau)を用いた。励起光は 470 nm レーザーを用いた。本装置において、蛍光測定の限界波長範囲は 380-1030 nm、測定時間レンジは 4×10^{-9} - 10 s だった。分光器はツェルニーターナー型モノクロメータを用いた。

時間分解蛍光寿命測定において、蛍光寿命(τ)は、次式で表され、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad \text{式[5.13]}$$

τ_r は輻射再結合寿命、 τ_{nr} は非輻射再結合寿命の 2 成分から構成されている。得られた時間分解蛍光測定カーブから、次式に従い、

$$I(t) = A_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \quad \text{式[5.14]}$$

上式の関数によって近似し、平均蛍光寿命 $\langle\tau\rangle$ を以下とし、

$$\tau_{PL} = \langle\tau\rangle = \alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2 \quad \text{式[5.15]}$$

ここで、

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2}, \alpha_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \quad \text{式[5.16]}$$

とした¹⁹⁴⁾⁻¹⁹⁶⁾。

蛍光スペクトル及び時間分解蛍光寿命測定に用いたサンプルは、『5.6.1 UV-VIS 吸収スペクトル』で用いたサンプルと同一サンプルを用いた。

5.7 電子物性評価

5.7.1 光電子収率分光法測定 (PYS)

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層のペロブスカイト層の価電子帯評価として、光電子収率分光測定装置(分光計器株式会社製; BIP-KV100)を用いた。測定室は、ドライポンプ及びターボ分子ポンプによって、真空($< 10^{-4}$ Pa)とした。励起光は、重水素ランプを使用し、2400本/150nm ブレーズの回折格子によって波長変更した。励起され真空準位に到達した光電子は、光電子倍增管を介して、サブフェムトアンペアリモートソースメータで検出した。本装置の測定領域は4.0-9.54 eVで、測定分解能は 10^{-15} -100 mAの範囲だった。検出器電極-サンプル表面間距離は1 mm以下とした。

イオン化ポテンシャル測定では、サンプルへの光照射前に光を photo counter でバックグラウンドとして測定し、入射光電流($I_{emission}$)を得てからサンプル測定し、次式¹⁹⁷⁾⁻¹⁹⁹⁾から、

$$\text{Yield}(E) = \frac{I_{photoelectron}}{I_{emission}} \quad \text{式[5.17]}$$

各エネルギーにおける収率分布を測定した。ここで $I_{photoelectron}$ は試料から放出された光電子による検出電流値である。

5.7.2 ホール効果測定²⁰⁰⁾

ホール効果とは、ある物質中に流れる電流に垂直方向の磁界を与えると電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象をさす。例えば、n型半導体における電子の運動で考える。本来、n型半導体の両端に電界を加えると、電流とは逆向きに電子は移動する。そこに、磁界 B をこの n型半導体に流れる電流と垂直方向に加える。磁界によって生じるローレンツ力を受けた電子は半導体内で偏りを生じる。ここで、n型半導体内で生じたキャリアの非平衡によって電界が生じる。これが、ホール電界(E_H)であり、それによって生じた電圧をホール電圧(V_H)という。例として n型半導体を挙げたが、p型半導体でも同様にキャリアの傾きから同様にホール効果が生じる。

ホール電圧 V_H は、電流 I 、磁束密度 B 、試料の膜厚 D とすると、

$$V_H = \frac{R_H I B}{D} \quad \text{式[5.18]}$$

となる。ここで、 R_H はホール定数と呼ばれ、物質の種類や温度によって決定される。また式(2.13)から、ホール定数 R_H は、

$$R_H = \frac{V_H D}{IB} = \frac{1}{qn} \quad \text{式[5.19]}$$

となる。ここで、 q はキャリアの電荷であり、 n は、電子密度である。
次にキャリアの移動度 μ は、

$$\mu = R\sigma \quad \text{式[5.20]}$$

となる。ただし、 σ は電気伝導率を表し、

$$\sigma = \frac{I}{DV_H} \quad \text{式[5.21]}$$

である。

5.8 表面粗さ評価

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層のペロブスカイト層のサンプルの表面粗さを、走査型プローブ顕微鏡(日本電子株式会社製; JSPM-5200)を用いて観察した。原子間力顕微鏡は、専用のカンチレバーを設置して観察した。カンチレバーの探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針と試料表面間の距離をフィードバックで制御しながら、水平に操作させて観察した(光てこ方式)。測定時は、レーザーをカンチレバー背面に照射させ、反射した光を4分割された位置センサに照射させることで、観察した。また、測定中のサンプルは真空測定チャンバ内に保管され、外気の水分などの影響を受けないようにした。

5.9 高速度カメラ観測

本研究のテーマの1つであるペロブスカイト太陽電池の光吸収層であるペロブスカイト層の結晶歪みと太陽電池性能の関係を明らかとする上で、結晶歪みが発生するドライビングフォースを明らかとする手法の1つとして、高速度カメラ観測を用いて、ペロブスカイト層成膜時のアンチソルベントプロセスを高速度カメラ(株式会社キーエンス社製; VW-9000SP1419(コントローラ), VW-600C(カラーユニット), VW-Z2(レンズ))で観察し、可視光領域で、色の変化を調べた。本研究で、ペロブスカイト成膜時のアンチソルベントプロセス観察では、高速度カメラの観察パラメータは統一し、シャッタースピードは 1/30000 sec、フレ

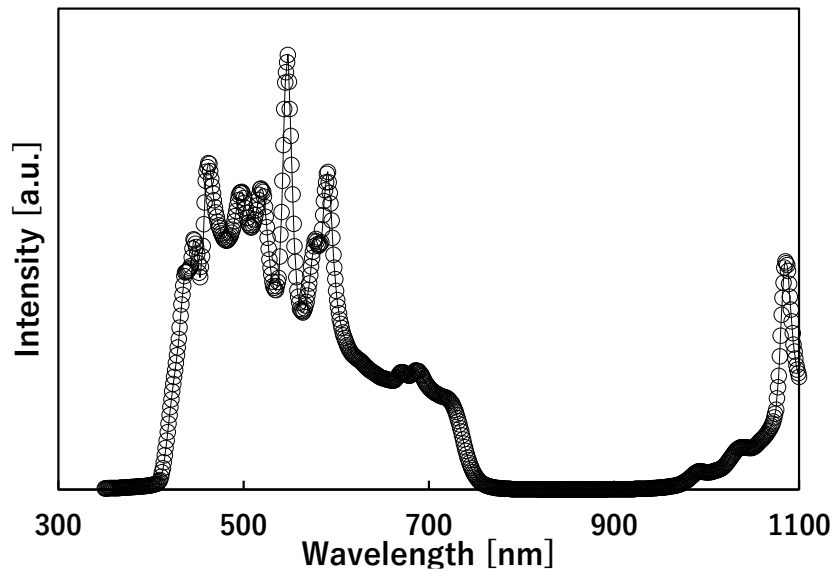


図 5.2 高速度カメラ観察用照明ライトの強度-波長分布

ームレートは 1000 fps とした。観察用照明は、専用のメタルハライドランプ(OP-84309 カラー用高演色ランプユニット)を用いた。本研究における本測定では、アンチソルベントプロセス中のペロブスカイト層形成を in-situ で色解析していくため、照明の光強度の波長分布を事前に発光分光測定装置(LS-100)を用いて測定した。光の強度分布は図 5.2 のようになり、410-770nm の領域で分布していることが分かる。従って、可視光領域のほとんどを本測定に用いた照明では、カバーしている。また成膜時には、研究室の室内灯が点灯しているが、観測に見えている発色は本装置による露光が支配的となっているため、その他の光源については、無視した。

5.10 空間電荷限界電流測定 (SCLC)²⁰¹⁾⁻²⁰²⁾

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層であるペロブスカイト層のトラップ密度とキャリア移動度を測定するため、空間電荷限界電流 (Space charge limited current: SCLC)測定を行った。測定装置には、太陽電池測定に用いたソーラーシミュレーター(CEP-2000SRR)と同じ装置を用いた。測定の電圧は、0-10 V に設定し、0.01 V ごとに 100 ms の delay time で測定した。

トラップ密度は、次式から算出した。

$$V_{TFL} = \frac{eN_t d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad \text{式[5.22]}$$

ここで V_{TFL} は、trap filled limited voltage を示し、SCLC 測定で得た I - V 特性から抵抗(Ohmic)領域とトラップ充填限界(TFL)領域との交点の電圧を V_{TFL} とする。また、 e は電荷素量、 d は膜厚、 ϵ は誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率を表している。ここで、トラップ密度の絶対値を得るためには、 ϵ である。そこで、ペロブスカイト層の誘電率を測定するために、インピーダンス測定によるキャパシタンス(C)測定を行い、次式から、ペロブスカイト層の誘電率を算出した。

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad \text{式[5.23]}$$

A は測定の面積であるので、電極面積(0.405 cm^2)とした。次に、ペロブスカイト層の移動度は、SCLC 領域の Child 領域の傾きと次式から算出した。

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu V^2}{8d^2} \quad \text{式[5.24]}$$

上式からも分かる通り、Child 領域では電流が電圧の 2 乗に比例する領域である。

測定用サンプルは、電子測定用デバイスとホール測定用デバイスの 2 種類準備した。中性洗剤、アセトン、IPA、純水で洗浄した後、プラズマ表面処理した透明導電膜付きガラスに、電子測定用デバイスには、酸化チタン(TiO_2)を成膜し、ホール測定用デバイスには、PEDOT:PSS を成膜した。それぞれの基板の上に、『5.2 太陽電池作製プロセス』で述べた方法と同様にペロブスカイト層を形成した。その後、ペロブスカイト上に電子測定用デバイスにはフラーレンを真空蒸着器で成膜し、ホール測定用デバイスには P3HT をスピコートで成膜した。最後に、電子測定用デバイスは、金電極(Au)、ホール測定用デバイスには、銀電極(Ag)を真空蒸着器で成膜した。

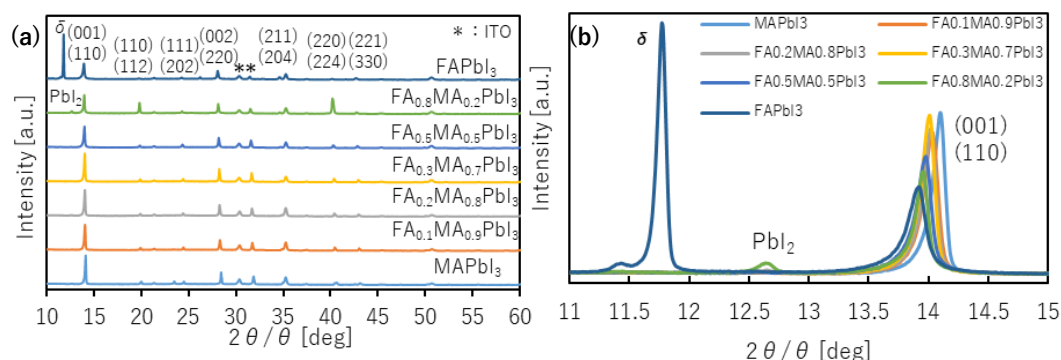


図 6.1(a) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の XRD パターン (b) 11 - 15° の Bragg ピーク重ね図

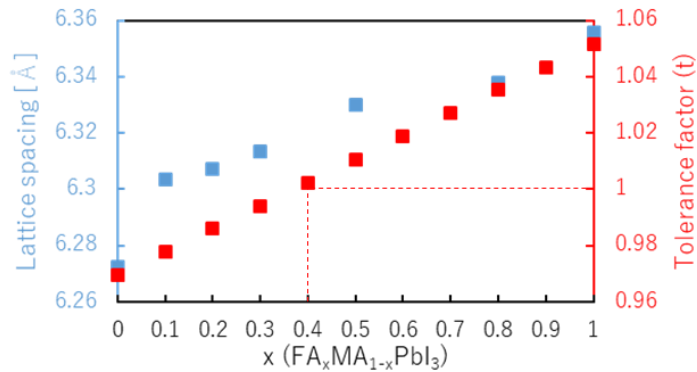


図 6.2 FA_xMA_{1-x}PbI₃ における FA 置換率と格子定数及びトレランスファクターの関係

6. 実験結果及び考察

6.1 結晶ひずみと太陽電池性能

6.1.1 XRD 解析

図 6.1(a)は、FAI の置換率が異なる FA_xMA_{1-x}PbI₃ 型のペロブスカイト層の $2\theta/\theta$ XRD パターンを示す。はじめに、有機無機ハイブリッド型ハライドペロブスカイトは、Cubic の α 相と Tetragonal の β 相の 2 種類の結晶状態が混在している²⁰³⁾⁻²⁰⁵⁾。そのため、ペロブスカイト結晶層の XRD パターンにおいて、Bragg ピークは、2 つのピークに分離される。図 6.1(a)からペロブスカイト結晶の α 相(001), (110), (111), (002), (211), (220), (221)がそれぞれ、 $2\theta/\theta=14, 20, 23, 28, 35, 40$ 付近に確認できた。同ピーク内に、 β 相(110), (112), (202), (220), (204), (224), (330)も混在した。また、FA_{0.8}MA_{0.2}PbI₃ では、 $2\theta/\theta=13^\circ$ 付近にペロブスカイトの前駆体となる PbI₂ も存在していた。加えて、FAPbI₃ では、 $2\theta/\theta=12^\circ$ 付近にペロブスカイトの hexagonal 相(δ 相)が確認された。本結果は、従前の研究とおおよそ一致しており²⁰⁶⁾、FAPbI₃ の相転移は、A サイトのイオン半径が大きく、ペロブスカイト結晶を維持できずに相転移したものと考えられる。図 6.1(b)は 11-15° 付近を拡大した図である。

図 6.2 は、FA 置換率を変えた、ペロブスカイト層の(001)面の Bragg ピーク位置から、Bragg 式 [5.1]を用いて格子間隔を評価した結果を示す。また同図において、FA 置換率と式[3.1]から算出したトレランスファクター(t)の関係を示す。まず、FA 置換率とトレランスファクターとの関係から、FA 置換率の上昇に伴い、トレランスファクターは比例直線的に増加する結果となった。また、トレランスファクターの理想値である 1 は、FA ≈ 0.4 程度であることが確認された。続いて、FA 置換率と格子間隔の関係は、FA 置換率の上昇に伴い、格子間隔が広がっている結果となった。本結果は、FA_xMA_{1-x}PbI₃ 型ペロブスカイトにおいて、FA 置換量が増加すると、ペロブスカイトの格子が膨張していく結果となった。本結果は、MA 及

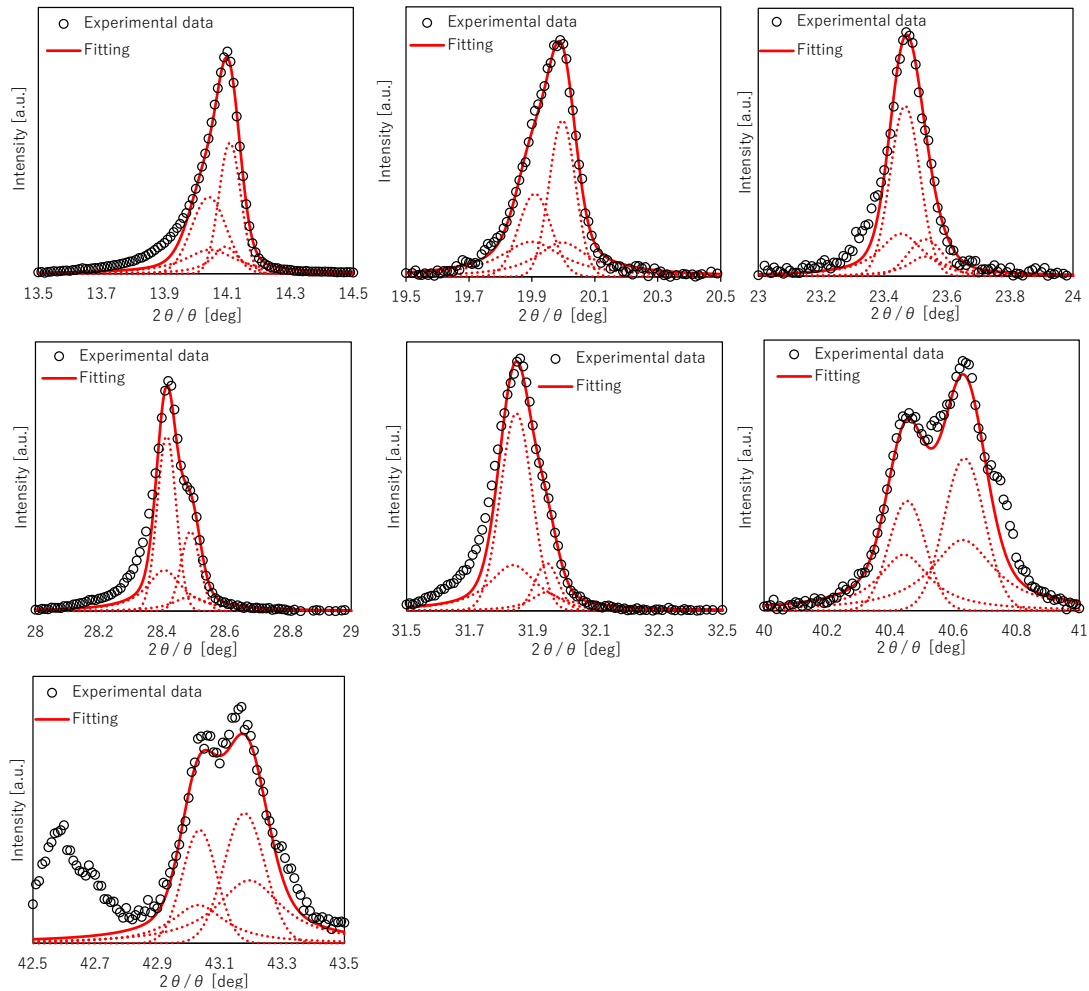


図 6.3 MAPbI₃ の XRD パターンにおける各 Bragg ピークのフィッティング

び FA のイオン半径の差異によって説明でき、MA = 217 pm, FA = 253 pm と FA のイオン半径が MA に比べ大きい事が由来していると考えられる。

次に、結晶歪みについて議論する。Williamson-Hall plot を用いて結晶ひずみを評価するためには、Bragg ピークの正確な半値全幅を得る必要がある。しかし、上述した通り、ペロブスカイト結晶は、 α 相と β 相が同一層内に混在してしまうため、正確な半値全幅を得ることが困難である。そこで本研究では、ペロブスカイトの Bragg ピークをそれぞれ α 相と β 相に波形分離することで α 相だけの半値全幅を得ることで、正確な半値全幅とした。Bragg ピークは、Gauss 関数と Lorentz 関数が畳み込み積分された Voigt 関数によって近似できる。図 6.3 は MAPbI₃ の Bragg ピークについて $2\theta/\theta = 14, 20, 23, 28, 32, 40, 43^\circ$ 、それぞれ α, β 相に分離したフィッティングデータを示す。ここで、 α 相は低角度側、 β 相は高角度側の Bragg ピークが一致する。いずれのピークにおいても 1 つの Voigt 関数によってはピークフィッティングができず、明らかに 2 種類の相が混在していることが確認された。ここで、XRD に

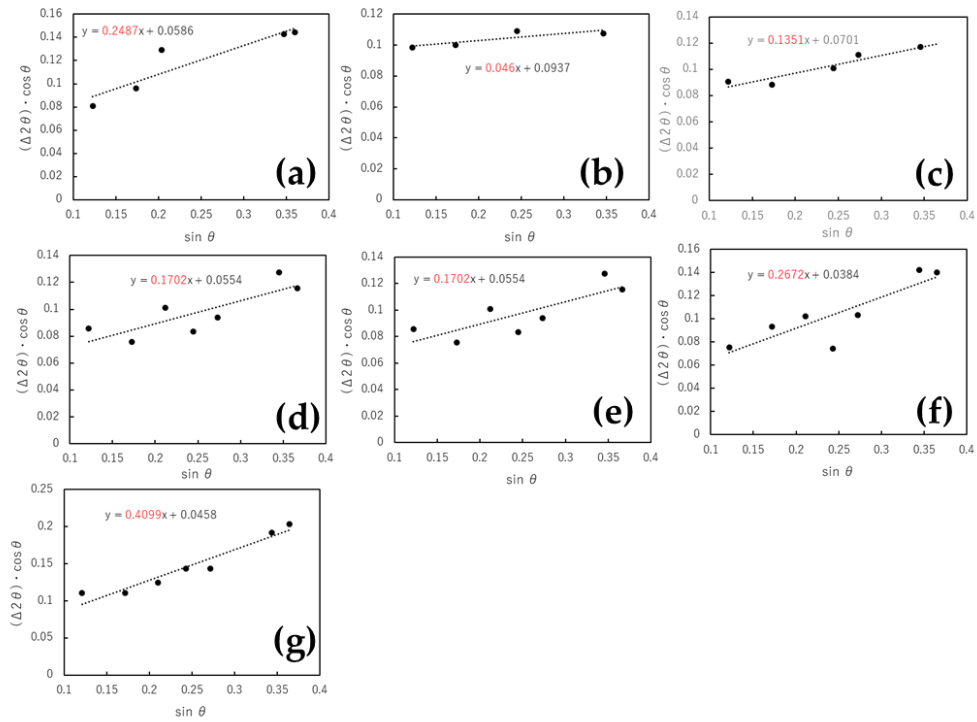


図 6.4 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における各 FA 置換率(a)0, (b)0.1, (c)0.2, (d)0.3, (e)0.5, (f)0.8, (g)1.0 の Williamson-Hall plot

用いた特性 X 線 $\text{CuK}\alpha$ 線には $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ の 2 種類が存在し、測定装置によって片方をフィルタリングすることが難しく、同時に異なる波長の X 線がサンプルに照射されている。そこで、 $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ のピーク分離も考慮する必要性について、述べておく。それぞれの X 線波長は、 $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$ 、 $\text{CuK}\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ である。この波長差によって、 $2\theta = 14^\circ$ において、

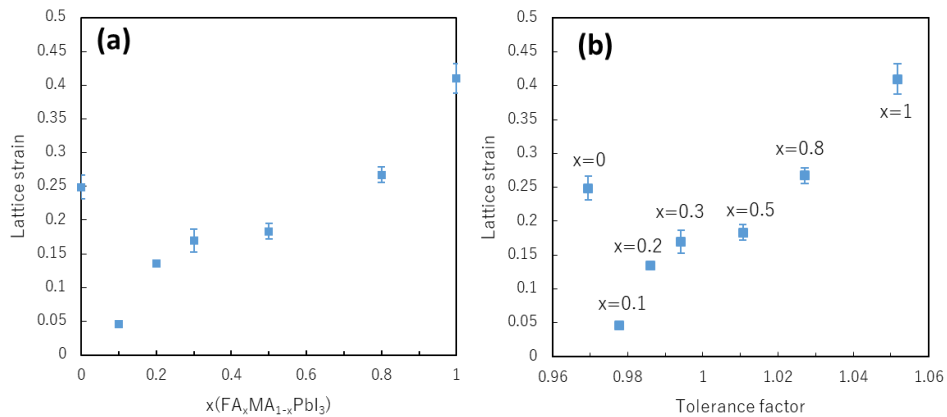


図 6.5(a) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における FA 置換率と格子歪みの関係, (b) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の Tolerance factor と格子歪みの関係

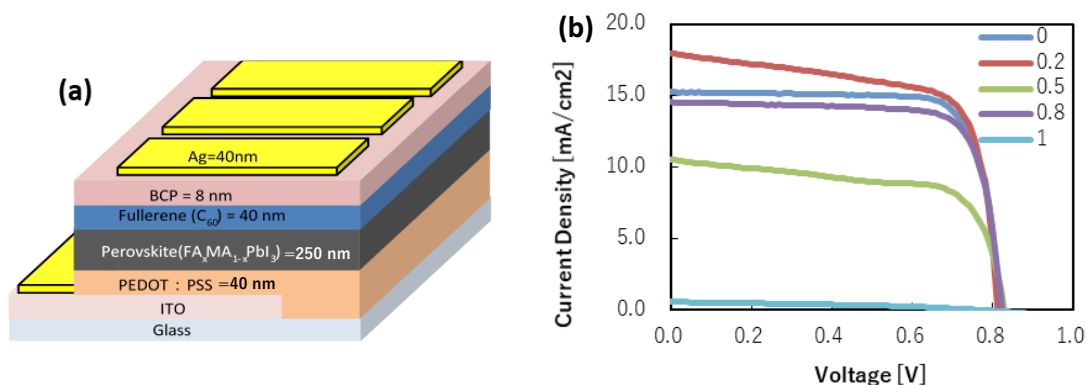


図 6.6(a)太陽電池構造の概念図, (b) 各 FA 置換率の $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ をペロブスカイト層に有するペロブスカイト太陽電池の最大変換効率を示した露光 I - V 曲線

格子間隔の差 Δd は、 0.00785\AA 程度の変化量を与えるパラメータであった。図 6.3 から 2 ピークのスプリット量は、波長の違いによる影響よりも明らかに大きい。そこで本研究では、使用した特性 X 線の波長の違いによるピーク分離については無視した。フィッティングから得たペロブスカイト結晶の Bragg ピークの半値全幅から、式 5.9 を用いて Williamson-Hall plot を作成したグラフを図 6.4 に示す。それぞれ、FA=(a)0, (b)0.1, (c)0.2, (d)0.3, (e)0.5, (f)0.8, (g)1.0 である。図 6.4 の Williamson-Hall plot 傾きが結晶歪みを示している。図 6.5(a)に FA 置換率と結晶歪みの関係を示す。結晶歪みは、FA = 0-0.2 の範囲で最小となり、FA = 0.3 よりも置換率を増加させると、格子歪みは増加していく結果となった。ここで、算出した結晶歪みとトランスファクターの関係を図 6.5 (b)に示す。本来、トランスファクターは 1 の時に理想値となるが、実際に結晶歪みとの関係を見ると、1 よりも小さい値で 0.98 付近が結晶歪みの最小値となっていた。本結果は、従来のペロブスカイト太陽電池の報告と一定範囲で一致しており、確かに、ペロブスカイト太陽電池においてトランスファクターを 1 に調整したペロブスカイト層を用いるよりも、トランスファクターが 0.95-0.98 程度になるように調整されたペロブスカイトを用いたペロブスカイト太陽電池の変換効率が高い。ここで、本研究によって、あくまでも指標として取り扱われてきたトランスファクターを結晶歪みによって定量化することができた。

6.2 太陽電池評価

図 6.6(a)は、本研究で作製したペロブスカイト太陽電池構造の概念図とそれぞれの膜厚を示す。図の通り、太陽電池構造は、ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/ C_{60} /BCP/Ag とした。次に、図 6.6(b)は、FA 置換率を変えた太陽電池評価の最高効率を示した、それぞれの I - V 特性曲線を示す。FA = 0 から FA = 0.2 で、 J_{sc} 値が 15 mA/cm^2 から 18 mA/cm^2 まで改善した。その後、FA = 0.5-1.0 で J_{sc} 値は低下した。一方で、 V_{oc} は FA の置換率に伴い、大きい変化は見られな

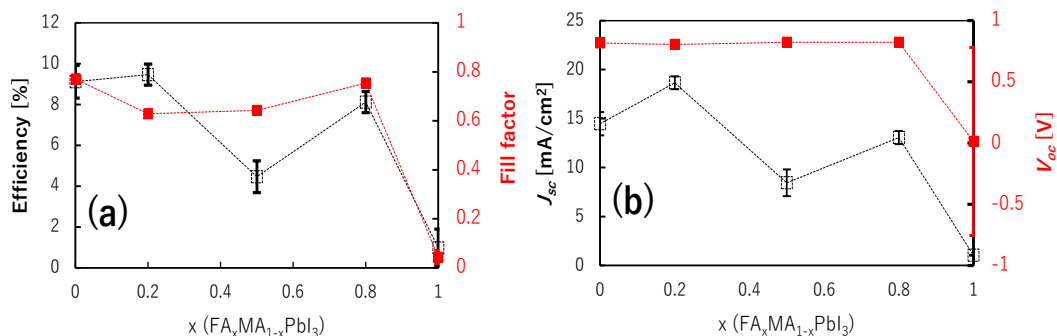


図 6.7 FA_xMA_{1-x}PbI₃ における FA 置換率と太陽電池性能パラメータの平均値の関係 (a) 変換効率, 曲線因子(*FF*) (b) 短絡電流密度(*J_{sc}*), 開放電圧(*V_{oc}*) (各エラーバーは9データの最大値と最小値)

かった。次に、図 6.7 (a), (b)に、各 FA 置換率 6 データの太陽電池性能パラメータの平均値と FA 置換率の関係を示す。(a)は、左軸に変換効率、右軸に Fill factor (*FF*)、(b)は、左軸に *J_{sc}*、右軸に *V_{oc}*を示す。はじめに、FA 置換率と変換効率の関係は、FA=0 の時、9.81%だったのに対し、FA = 0.2 の時に 10.23 %と改善した。FA = 0.5 の時、変換効率は急激に低下した。FA = 0.8 の時、変換効率は FA = 0.5 に比べ改善したが、FA = 0.2 に比べると効率は低くなった。次いで、FA = 1.0 の時、変換効率が急激に低下し、おおよそ 0%となり、全ての系の中で一番低い変換効率となった。その他のパラメータである *FF*, *J_{sc}*, *V_{oc}* について見ていくと、変換効率の傾向を最も強く反映しているパラメータが *J_{sc}*であった。一方で *V_{oc}*, *FF* については、FA = 0-0.8 の範囲では、大きな変化が見られず、変換効率に与えた影響としては小さいパラメータであった。

続いて、ペロブスカイト太陽電池の太陽電池性能パラメータである効率, *FF*, *V_{oc}*, *J_{sc}*と結

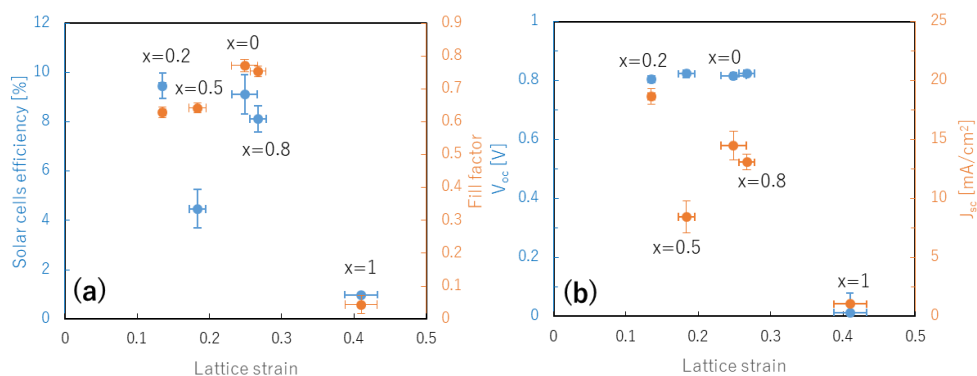


図 6.8 FA_xMA_{1-x}PbI₃ における格子歪みと太陽電池性能パラメータの平均値の関係 (a) 変換効率, 曲線因子(*FF*) (b) 短絡電流密度(*J_{sc}*), 開放電圧(*V_{oc}*) (各エラーバーは9データの最大値と最小値)

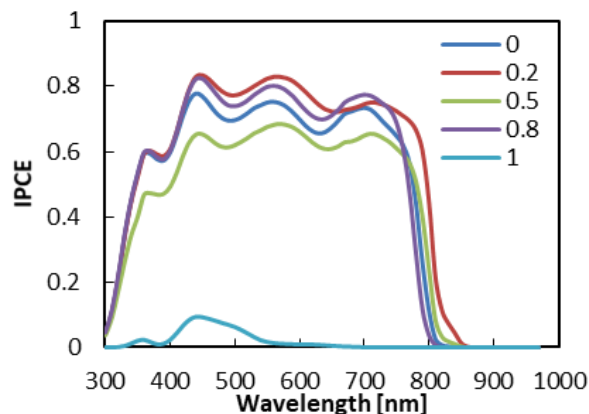


図 6.9 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における各 FA 置換率で最大変換効率を示した太陽電池の IPCE スペクトル

晶歪みの関係を図 6.8(a), (b)にそれぞれ示す。(a)は左軸に変換効率、右軸に FF 、(b)は左軸に V_{oc} 、右軸に J_{sc} を示す。変換効率は、 $\text{FA} = 0.5$ を除き、結晶歪みとの相関が見られ、結晶歪みが小さい時、変換効率が低くなった。変換効率と同じく、結晶歪みとの相関が見られたパラメータは J_{sc} であった。 J_{sc} も変換効率と同じく、 $\text{FA} = 0.5$ を除き、結晶歪みが小さい時に高い値を示した。 V_{oc} と FF は、変換効率や J_{sc} のような結晶歪みとの相関関係は確認できなかった。

図 6.9 に各 FA 置換率のペロブスカイト太陽電池の最高効率を示した IPCE を示す。従って、図 6.7(b)と同一のサンプルである。 $\text{FA} = 0$ から $\text{FA} = 0.2$ の時、400-800 nm 付近の IPCE が改善した。この時、作製条件を統一化したペロブスカイト層は膜厚が ± 10 nm の範囲で一定であることを確認している。そのため、400-800 nm 付近での IPCE 改善は膜厚による影響ではなかった。従って、この領域の改善は、太陽電池のキャリア輸送が改善されていたことが示唆される。 FA の置換に伴い、結晶歪みが小さくなっていることから、ペロブスカイト層における電気伝導率が改善していると考えられる。また $\text{FA} = 0.2$ の時、IPCE は 800 nm から 850 nm へと長波長化していることが確認された。従前までの研究で、大きいイオンを加えることで、ペロブスカイトが長波長化する報告がいくつもあるが、その原因は説明されていなかった。一方で、A サイトのイオン半径を大きくすることで、B-X 結合状態が変化する理論研究が行われた。Pb 系ペロブスカイトの価電子帯と伝導帯は Pb と I の電子軌道によって構成されていて、直接的に A サイトがペロブスカイトの価電子帯と伝導帯を構成していないが、A サイトのイオン半径によって、Pb と I の電子軌道が変化することで、エネルギーバンドが変化する。本研究から、結晶歪みのパラメータによって一定の範囲で、上述の内容を説明できた。

6.1.3 光学評価

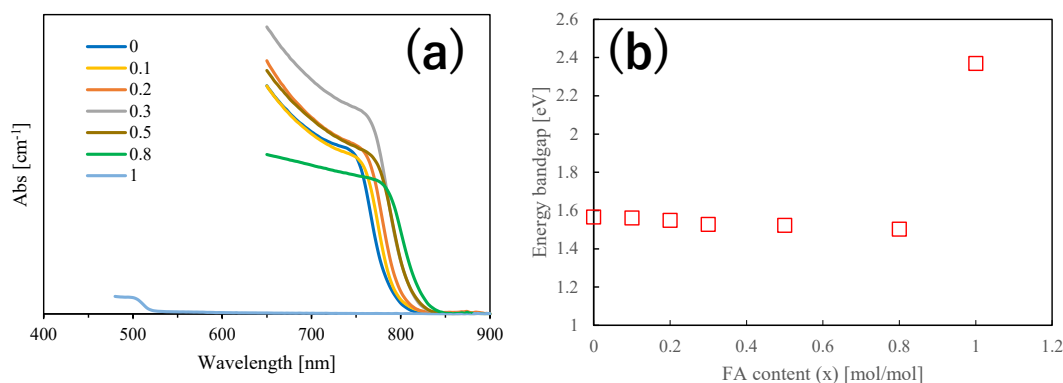


図 6.10 (a) 各 FA 置換率 $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ の UV-VIS スペクトル (b) FA 置換率とエネルギーバンドギャップの関係

6.1.3.1 UV-VIS 吸収スペクトル評価

図 6.10(a)に FA 置換率を変えた $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ 型ペロブスカイトの UV-VIS 吸収スペクトルを示す。FA = 0-0.8 のペロブスカイト層において、吸収スペクトルの吸収端は、800-850 nm に分布した。FA = 1.0 の時は、吸収スペクトルの吸収端は 520 nm 近傍に分布した。FA = 1.0 は、XRD パターンから相転移している事を説明した。FA = 1.0 の吸収スペクトルは、 δ 相が支配的で、 α 相、 β 相の吸収は確認できなかった。FA = 0-0.8 において、吸収スペクトルの吸収端は、FA 置換率の増加に伴い、800 nm から 850nm にかけて長波長化した。それに伴い、ペロブスカイト層のエネルギーバンドギャップは、1.56 eV から 1.50 eV まで低バンドギャップ化した。FA 置換率とペロブスカイト層のバンドギャップの関係を図 6.10(b)に示す。FA = 0-0.8 の範囲で、ペロブスカイト層のエネルギーバンドギャップが狭くなっていることが明らかとなった。

UV-VIS の吸収スペクトルの結果と 6.2 節で述べた IPCE の結果は一致しなかった。IPCE スペクトルにおいて、FA = 0 を基準として、最も長波長化したのは FA = 0.2 であった。しかし、吸収スペクトルでは FA = 0.8 まで長波長化した。この結果から、FA = 0.2 における長波長化は光電変換に寄与するが、FA = 0.5, 0.8 では光電変換に寄与しない吸収の変化が生じていることが示唆される。従って FA = 0.5, 0.8 における長波長化した領域は、トラップ準位の増加に伴い、見かけでバンドギャップが狭くなったことが要因であると考えられる。

6.1.3.2 蛍光スペクトルと時間分解蛍光分光測定評価

図 6.11(a)に、FA 置換率を変えた $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ 型ペロブスカイト層の蛍光スペクトルを示す。事前に、本測定装置は、絶対量子発光効率を測定するものではなかったため、全てのスペクトルは、最高強度値で規格化した。図によれば、FA = 0-0.8 において、FA 置換率の増加

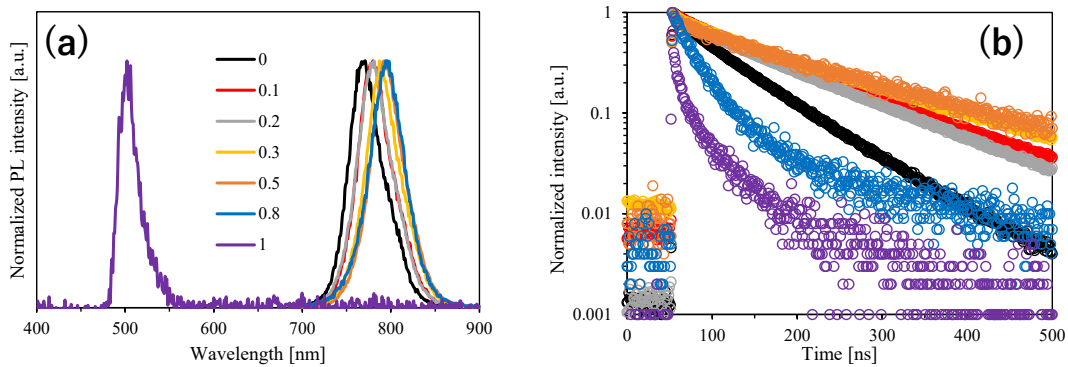


図 6.11 各 FA 置換率の $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の(a)蛍光スペクトル及び(b)時間分解蛍光スペクトル

に伴い、蛍光スペクトルのエネルギー-強度分布が長波長側にシフトした。FA=1.0 は、吸収スペクトルと同様に 530 nm 付近に最高発光強度を示した。本結果は、6.1.3.2.1 節における UV-VIS 吸収スペクトルの結果と一致し、いずれの FA 置換率条件においても、蛍光スペクトルのピーク位置は、吸収スペクトルの第一励起ピーク位置と概ね一致する結果となり、アンチストークスシフトやストークシフトは、認められなかった。

続いて、図 6.11(b)に、時間分解蛍光分光測定カーブを示す。同図は、縦軸の発光強度は規格化され、片対数グラフになっている。図 6.13(b)曲線を式[5.14]から[5.16]に従い、二次関数でフィッティングして、 $\langle\tau\rangle$ を算出し、FA 置換率との関係を図 6.12(a)に示した。FA = 0 では、蛍光寿命は 75.69 ns であったのに対し、FA = 0.1 で 129.44 ns に増加した。FA = 0.5 を除く、FA = 0.2-1.0 で蛍光寿命は減衰していく傾向を示した。得られた蛍光寿命と結晶ひずみの関係を図 6.12(b)を示すと、結晶歪みと蛍光寿命の関係が比例関係にあることが明らかとなった。

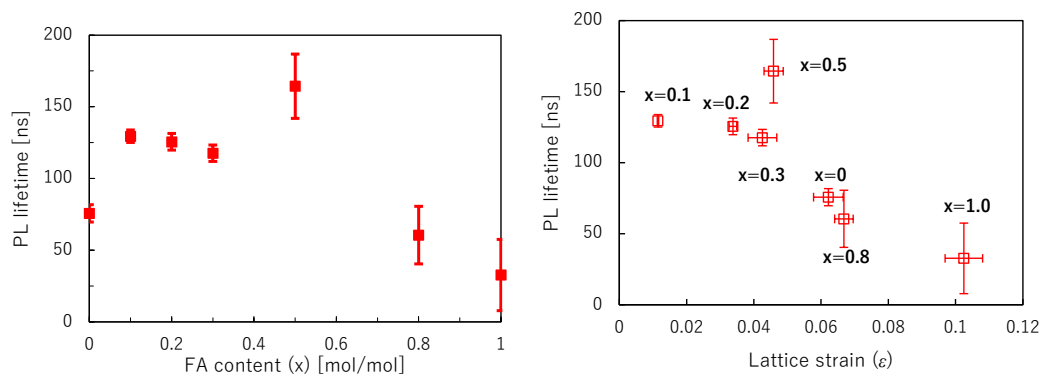


図 6.12(a) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における FA 置換率と PL 寿命の関係、(b) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の格子歪みと PL 寿命の関係

これまでの結果から、結晶歪みが太陽電池性能に及ぼす影響の1つとして、キャリア寿命が関与していることが明らかとなった。結果として、キャリア寿命が長くなることで、短絡電流密度(J_{sc})が改善していた。

6.1.4 電子物性評価

6.1.4.1 光電子収率分光による価電子帯評価

図 6.13 に FA 置換率が異なる $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ 膜の光電子収率分光スペクトルを示す。全ての条件下におけるペロブスカイト層で光電子発生の特長が確認できる。そこで、それぞれのスペクトルからイオン化ポテンシャルを算出し、FA 置換率との関係を図 6.14(a) に示した。同図によれば、FA = 0 において 6 eV を示したイオン化ポテンシャルは、FA = 0.1, 0.2 で、0.4 eV 程度、浅くなった。FA = 0.3-0.8 では、大きく変化することなく、6 eV 程度で一定の結果を示した。FA = 1.0 では、FA = 0-0.8 とは全く異なるエネルギー

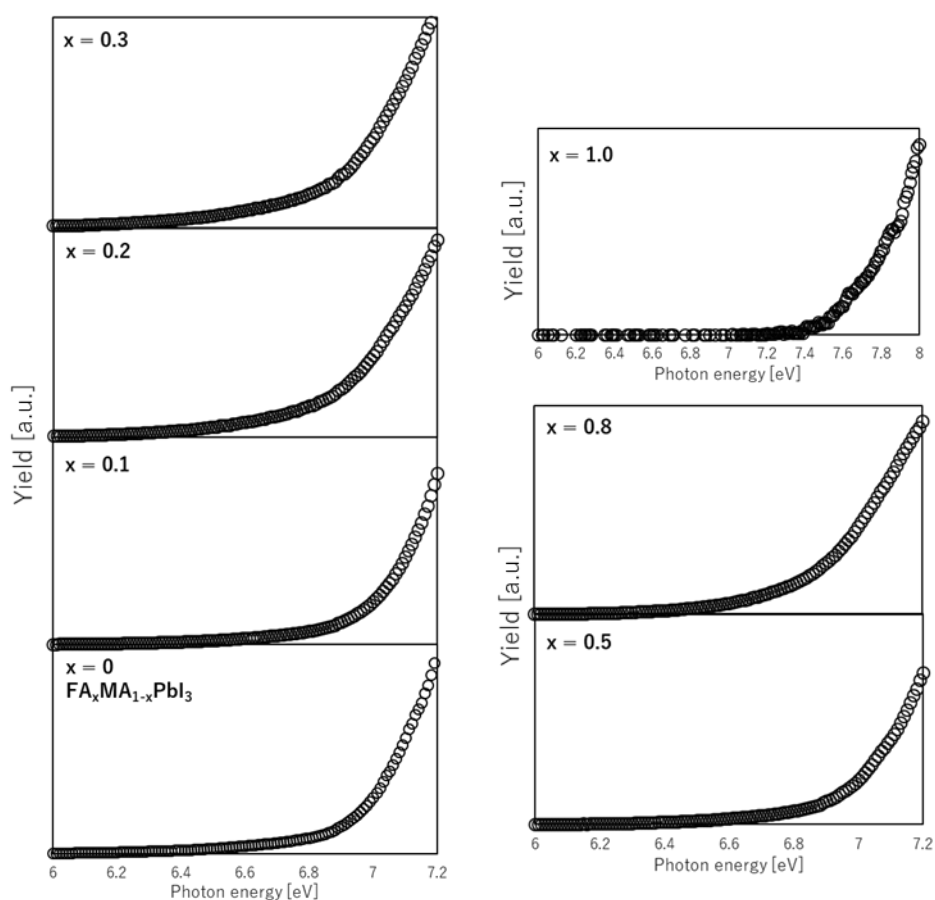


図 6.13 各 FA 置換率の $FA_xMA_{1-x}PbI_3$ における光電子収率分光スペクトル

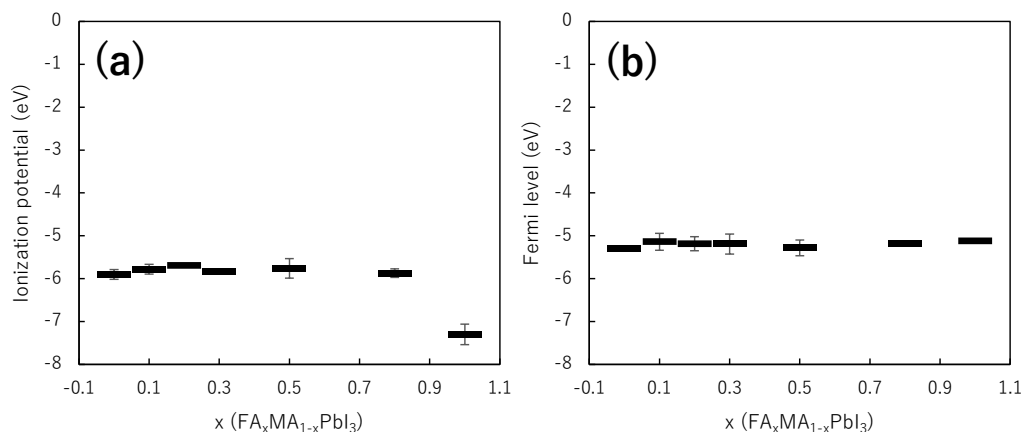


図 6.14(a) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における FA 置換率とイオン化ポテンシャルの関係 (b) $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における FA 置換率とフェルミ準位の関係

一域にイオン化ポテンシャルを示したが、この結果は、XRD パターンにおける δ 相の確認と UV-VIS 吸収スペクトルで示したバンドギャップの拡大から、説明できる。

次に、図 6.14(b) に FA 置換率とフェルミ準位の関係を示す。フェルミ準位は、FA 置換率の変化による大きな変化は示さず、FA = 0-0.8 の範囲では、イオン化ポテンシャルの傾向と同様の結果となった。

FA = 0-0.8 で、イオン化ポテンシャルとフェルミ準位が同様の傾向であった結果から、ペロブスカイト層の価電子帯と伝導帯のエネルギー準位に差異が生じながらも、フェルミ準位も、それに準じて変動しているのだから、当該 FA 置換率において、大きいキャリア密度の変化が生じていないことを示している。ただし、本節に示したイオン化ポテンシャル及びフェルミ準位は測定手法の制限に伴い、ペロブスカイト層の表面だけの情報が反映されている。結晶内部における電子物性については次節『6.1.4.2 ホール効果測定』で議論することとする。

6.1.4.2 ホール効果測定

図 6.15 は、結晶歪みとホール効果測定から評価したキャリア密度の関係を示す。FA 置換率に対するキャリア密度の変化において、結晶歪みとの相関は明確に見られなかった。しかし、FA = 0.2 の時にキャリア密度は、 $1.39 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ で最小値となった。次いで、FA = 0.1 の時、 $5.45 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ で小さかった。XRD の歪み解析で結晶歪みが小さい領域は、FA = 0.1-0.2 だった。加えて、太陽電池性能評価から、FA = 0.2 で最高変換効率となった。両者とキャリア密度の関係から、キャリア密度が低い時に太陽電池性能が低い傾向にあることが分かった。

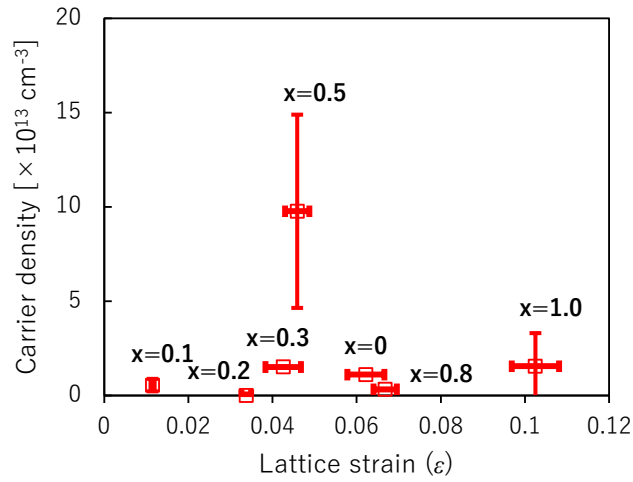


図 6.15 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における格子歪みとキャリア密度の関係

同図において、 $\text{FA} = 0.5$ でキャリア密度は $9.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ で他の FA 置換率と比べ高い数値を示した。ホール効果測定におけるキャリア密度評価だけでなく、太陽電池性能評価や蛍光寿命測定においても $\text{FA} = 0.5$ の時だけ、その他の FA 置換率で示された傾向と一致しなかった。Chongwen Li らによれば、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 型ペロブスカイトにおける $\text{FA} = 0.5$ では、完全な FA と MA によるマルチカチオン型のペロブスカイト格子が形成される前段階に位置し、イオンの排出が積極的に行われる領域であることが示されている。従って、 $\text{FA} = 0.5$ のペロブスカイト層では、非結合性のイオンが多く存在していることから、キャリア密度が急

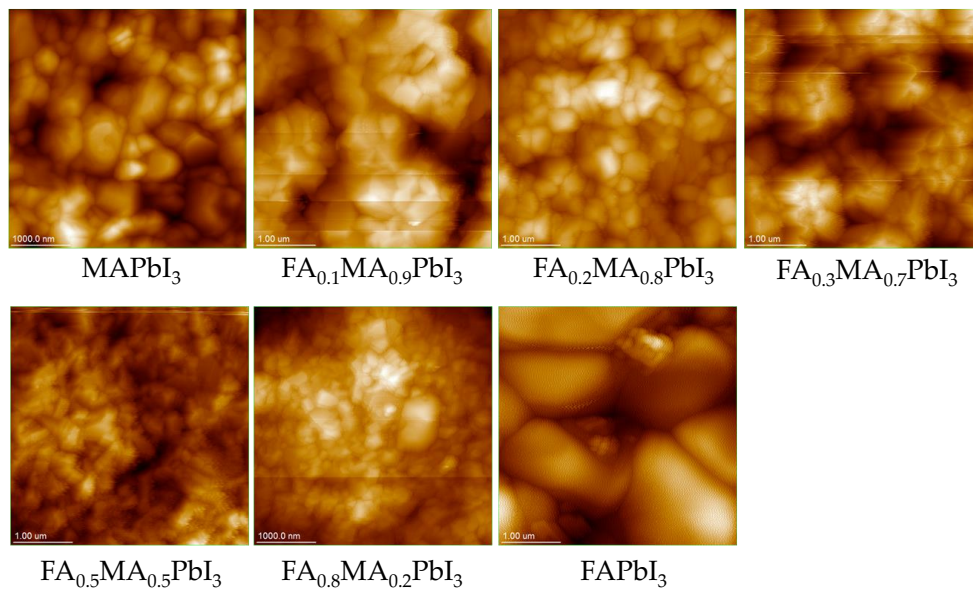


図 6.16 各 FA 置換率の $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における表面 AFM 像

激に増加したものと考えられる。

6.1.5 表面粗さ評価

図 6.16 に FA 置換率を変えた $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ の原子間力顕微鏡観察像を示す。FA=0-0.8 において、ペロブスカイト層のモルフォロジーに大きな変化は認められなかった。従って、結晶歪みの結晶粒サイズに対する影響は小さいと考えられる。ただし、FA=0.2 において、FA=0, 0.1 と比べ、ピンホールが少なかった。

6.1.6 アンチソルベントプロセスの高速カメラ観測

これまでの 6.1 節から、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 型ペロブスカイト結晶において FA 置換率によって結晶の歪みに変化が生じることを説明した。続いて、議論するのはペロブスカイト層形成において、どのプロセス中で歪みが発生するのか考える。

ペロブスカイト層形成プロセスは、塗布、加熱の 2 つのプロセスに大別できる。ペロブスカイト結晶は、塗布プロセス時における、アンチソルベント処理によって、最初の結晶化が開始される。そこで、ペロブスカイト層形成時におけるアンチソルベント処理の高速カメラ観察を行い、結晶化プロセスを in-situ で観察した。

事前に高速カメラ観察の再現性について、 MAPbI_3 (FA = 0) のペロブスカイト膜形成時のアンチソルベント処理から確認した。計 3 回観察分の高速カメラのデータを図 6.17 に示す。同図において、横軸は経過時間で単位を秒とし、縦軸は、色の変化量を数値化し、単位は任意単位である。0.04 s 付近で色の急速な変化が見られる。この時、ペロブスカイト溶液が塗布された基板に貧溶媒が吹付けられ、膜の色が変化し始めた時間である。その後、グラフの立ち上がり部分は、0.07 s 付近で飽和しており、この時点でアンチソルベント処理に

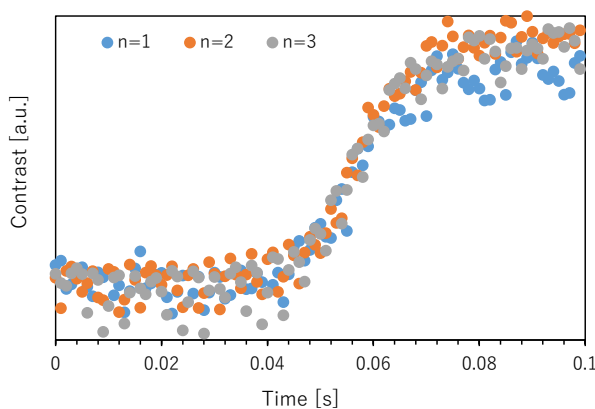


図 6.17 MAPbI_3 成膜時のアンチソルベント処理における高速カメラ観察のコントラスト変化による再現性確認

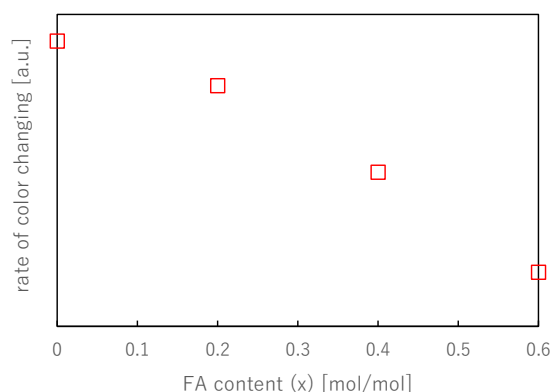


図 6.18 FA 置換率ごとの $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 成膜時のアンチソルベント処理におけるコントラスト変化率

よる MAPbI_3 のペロブスカイト結晶が形成されていると考えられる。本結果から、 MAPbI_3 膜形成時のアンチソルベント処理観察において、3 回がともにグラフの傾きにおおよそ一致することが確認された。このことから、本研究における、高速度カメラによるペロブスカイト層形成時のアンチソルベント処理の *in-situ* 観察が有用であったことが示された。

続いて、FA 置換率を変化させたペロブスカイト層形成時のアンチソルベント処理における高速度カメラ観察の結果を述べる。はじめに、時間経過に対するコントラスト変化のグラフから、第一回目の変色の傾きを FA 置換率でプロットした結果を図 6.18 に示す。同図から、FA 置換率を増加していくとともに、変色していく速度が遅くなっていることが確認できた。結果として、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ における FA 置換率が増加すると、アンチソルベント処理における結晶化速度が遅くなることが確認できた。

6.1.7 結晶歪みと相転移

ペロブスカイト太陽電池において、ペロブスカイト結晶層の格子歪みは、太陽電池性能に影響を与えている結果を示した。また、ペロブスカイト結晶層の歪みは、蛍光寿命測定から、キャリアライフタイムに影響を及ぼしている結果も示した。一方で、キャリア密度への影響は、ほとんど見られず、格子の歪みに伴うキャリアの放出は確認できなかった。

これらの結果から、ペロブスカイト結晶における A サイトイオン半径による結晶構造の変化は、 $\text{FA}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ において、FA = 1.0 の時に相転移が生じた。一方、FA = 0-0.8 においては、相転移は生じないものの、格子の歪みが FA = 0.2 付近で緩和し、FA > 0.3 で促進していく結果となった。本結果は、おおよそトレランスファクターによって説明でき、 $t \approx 1$ の時、最も格子歪みが小さく、効率も高かった。

6.2 太陽電池構造とキャリア輸送

6.2.1 太陽電池性能

以下、6.2.1.1 及び 6.2.1.2 節において、順構造、逆構造型で作製したペロブスカイト太陽電池の性能評価について述べる。

6.2.1.1 順構造型

図 6.19 は、順構造型で作製した各 MAI:PbI₂ 比率のペロブスカイト太陽電池の性能を評価

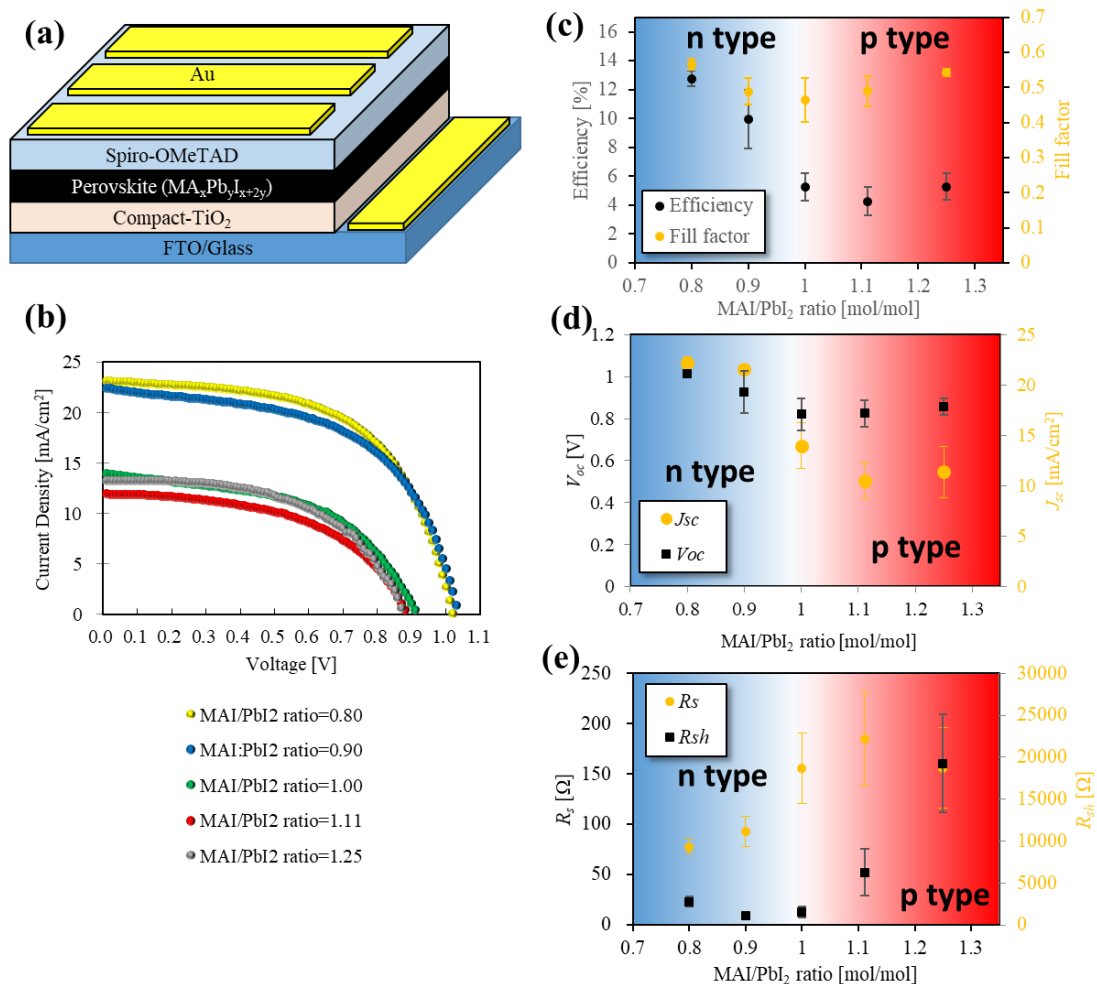


図 6.19(a) 順構造型ペロブスカイト太陽電池構造の概念図, (b) 各 MAI/PbI₂ 比率の順構造型ペロブスカイト太陽電池で最大変換効率を示した I - V 曲線, MAI/PbI₂ 比と太陽電池性能パラメータの関係 (c)変換効率及び FF , (d) V_{oc} 及び J_{sc} , (e) R_s 及び R_{sh}

した結果を示す。図 6.19 (a)は、作製したペロブスカイト太陽電池構造の概念図を示す。図中の通り、FTO/TiO₂/ペロブスカイト/Spiro-OMeTAD/Au の構造とした。次に図 6.19(b)は、各 MAI:PbI₂ 比率のペロブスカイト太陽電池の最高効率を示した I - V 曲線を示す。順構造型ペロブスカイト太陽電池において最高効率を示した太陽電池性能は、MAI/PbI₂ = 0.8, 0.9, 1.0, 1.25, 1.1 の順に高かった。各 MAI/PbI₂ 比率と、9 データを平均化した効率、 FF , J_{sc} , V_{oc} , R_s , R_{sh} の関係を図 6.19 (c), (d), (e) に示す。変換効率は、図 6.19(b) に示した I - V 曲線の結果と同じ傾向を示した。変換効率の傾向は、 FF , V_{oc} , J_{sc} , R_s , R_{sh} で同様の結果が見られ、太陽電池性能を決定する全てのパラメータが変換効率に影響を与えている事を示した。

この時、ペロブスカイトは、MAI 比率が高い条件下で p 型半導体の性質を示すことが知られ、一方で PbI₂ 比率が高い条件下で n 型半導体の性質を示すことが知られている。従って、順構造型ペロブスカイト太陽電池において、ペロブスカイト層が n 型の性質を示す時に

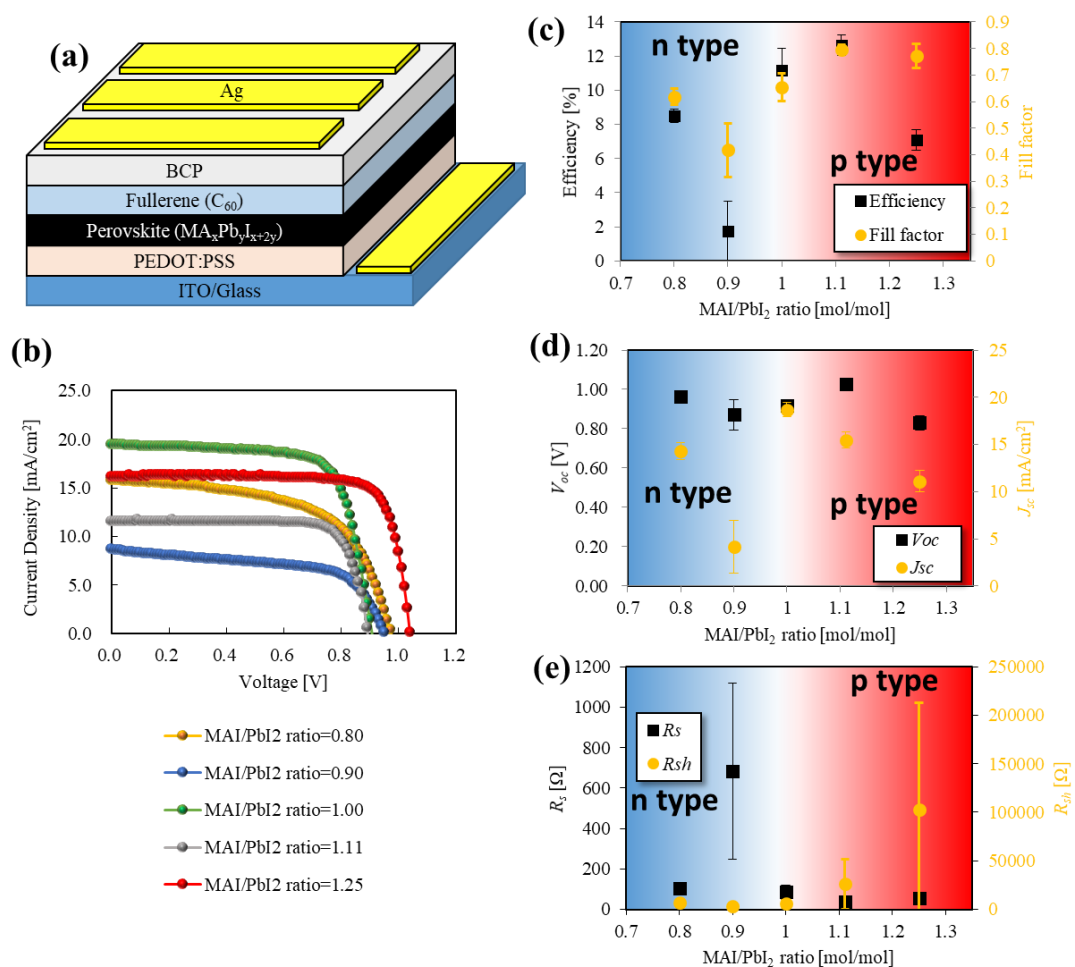


図 6.20(a) 逆構造型ペロブスカイト太陽電池構造の概念図, (b) 各 MAI/PbI₂ 比率の逆構造型ペロブスカイト太陽電池で最大変換効率を示した I - V 曲線, MAI/PbI₂ 比と太陽電池性能パラメータの関係 (c) 変換効率及び FF , (d) V_{oc} 及び J_{sc} , (e) R_s 及び R_{sh}

高い変換効率を示した。

6.2.1.2 逆構造型

図 6.20 は、逆構造型で作製した各 MAI:PbI₂ 比率のペロブスカイト太陽電池の性能を評価した結果を示す。はじめに、図 6.20 (a)は、作製したペロブスカイト太陽電池構造の概念図を示す。図中の通り、ITO/PEDOT:PSS/ペロブスカイト/C₆₀/BCP/Ag の構造とした。次に図 6.20(b)は、各 MAI:PbI₂ 比率のペロブスカイト太陽電池の最高効率を示した *I-V* 曲線を示す。逆構造型ペロブスカイト太陽電池において最高効率を示した太陽電池性能は、MAI/PbI₂ = 1.1, 1.0, 0.8, 1.25, 0.9 の順に高かった。各 MAI/PbI₂ 比率と、9 データを平均化した効率、*FF*, *J_{sc}*, *V_{oc}*, *R_s*, *R_{sh}* の関係を図 6.19 (c), (d), (e)に示す。変換効率は、図 6.19(b)に示した *I-V* 曲線の結果と同じ傾向を示した。変換効率の傾向は、*FF*, *V_{oc}*, *J_{sc}* で同様の結果が見られ、太陽電池性能を決定する全てのパラメータが変換効率に影響を与えている事を示した。

逆構造型ペロブスカイト太陽電池において、ペロブスカイト層が p 型の性質を示す時に高い変換効率を示した。従って、6.2.1.1 節で述べた順構造型のペロブスカイト太陽電池の傾向とは逆側の性質を示した。その要因について、以下の物性解明から議論する。

6.2.2 エネルギーバンド構造と半導体特性

図 6.21(a)は、各 MAI/PbI₂ 比率で作製したペロブスカイトを、ホール効果測定装置でキャリア密度測定した結果を示す。ここで、符号がマイナスを示した時、n 型の性質を示し、プラスを示した時、p 型の性質を示す。MAI/PbI₂ = 0.8-1.0 において、ペロブスカイトは、n 型半導体のキャリア密度を示した。一方、MAI/PbI₂ = 1.11-1.25 において、ペロブスカイトは、p 型半導体のキャリア密度を示した。本結果は、これまでの鋭意研究と一致しており、ペロ

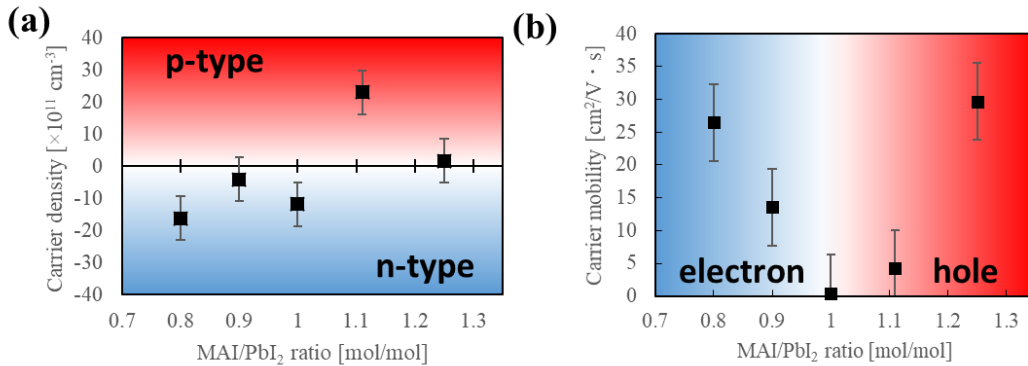


図 6.21 MAI/PbI₂ 比率と (a) キャリア密度及び (b) キャリア移動度の関係

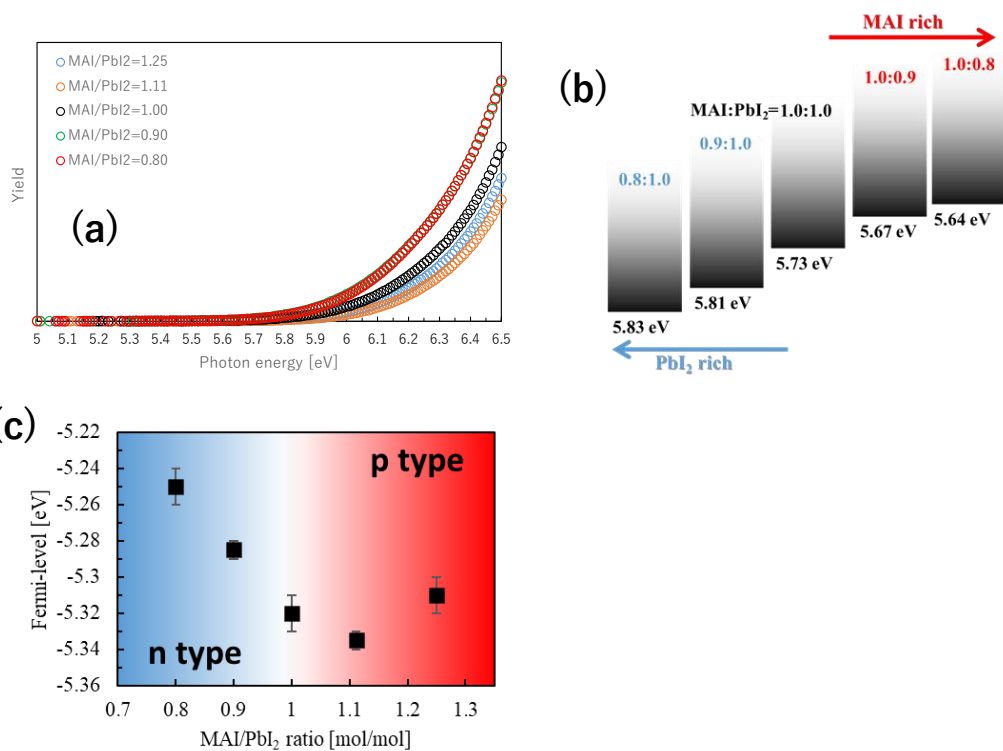


図 6.22 (a)各 MAI/PbI₂ 比の光電子収率分光スペクトル (b)光電子収率分光スペクトルから算出した各 MAI/PbI₂ 比の価電子帯についてのエネルギーバンド図 (c) MAI/PbI₂ 比率とフェルミ準位の関係

ブスカイトのセルフドーピング効果によるキャリア生成が影響したと考えられる。同様に、図 6.21(b)はホール効果測定で、各 MAI/PbI₂ 比率のペロブスカイトキャリア移動度を測定した結果を示す。キャリア移動度は、MAI/PbI₂=1.0 の時に、最も低く、MAI または PbI₂ が過剰に添加されている時に、キャリア移動度が高かった。この時、ホール効果測定から得られたキャリア移動度は、多数キャリアであり、MAI/PbI₂ 比率の変化に伴いペロブスカイト層の極性は異なったから、それぞれ電子とホールキャリアの移動度を示している。

図 6.22(a)は、各 MAI/PbI₂ 比率で作製したペロブスカイトの PYS スペクトルを示す。図 6.22(b)は、図 6.22(a)から算出したペロブスカイト層の価電子帯準位と MAI/PbI₂ 比率の関係を示す。価電子帯準位は、MAI 比率が低い順に、5.83, 5.81, 5.73, 5.67, 5.64 eV だった。MAI 比率の増加と共に、ペロブスカイト層の価電子帯が低エネルギー側にシフトしている結果だった。この結果からもペロブスカイト層が PbI₂ リッチな時には、電子受容体の性質を示し、一方で、MAI リッチな時に、ホール受容体の性質を示していることから、それぞれで n 型半導体、p 型半導体の性質を示したと考えられる。次に、図 6.22(c)は、ケルビンプローブ測定装置を用いて測定した各 MAI/PbI₂ 比率のフェルミレベルを示す。本図からも、PbI₂ が多く含まれているペロブスカイト層は、n 型半導体の性質を示し、MAI が多く含まれるペロブスカイト層は、p 型半導体の性質を示した。

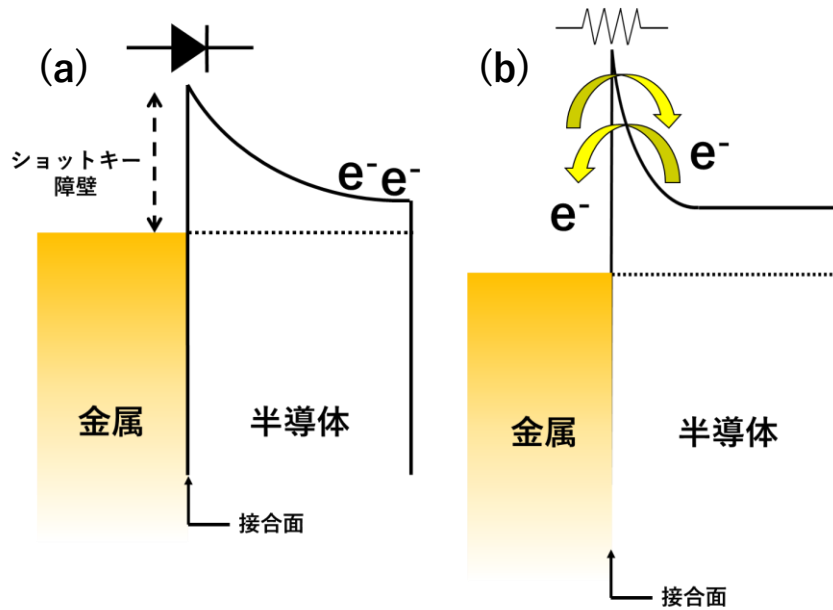


図 6.23 (a)金属-半導体間におけるショットキー接合の概念図 (b) 金属-半導体間におけるオーミック接合の概念図

6.2.3 p-i-n 接合によるバンド構造のひずみ

半導体材料の接合において、ショットキー接合とオーミック接合が生じる。これらは、それぞれの材料のフェルミレベルに合わせようとする作用に伴うエネルギーバンド構造のひずみに起因する。図 6.23(a)にショットキー接合におけるエネルギーバンド構造と、(b)にオ

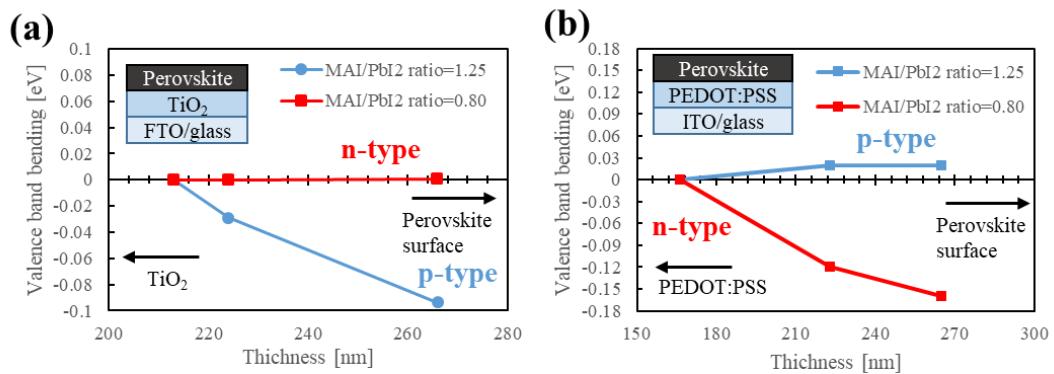


図 6.24 (a) TiO_2 上に形成した各 MAI/ PbI_2 比ペロブスカイトの膜厚ごとの価電子帯変化量 (b) PEDOT:PSS 上に形成した各 MAI/ PbI_2 比ペロブスカイトの膜厚ごとの価電子帯変化量

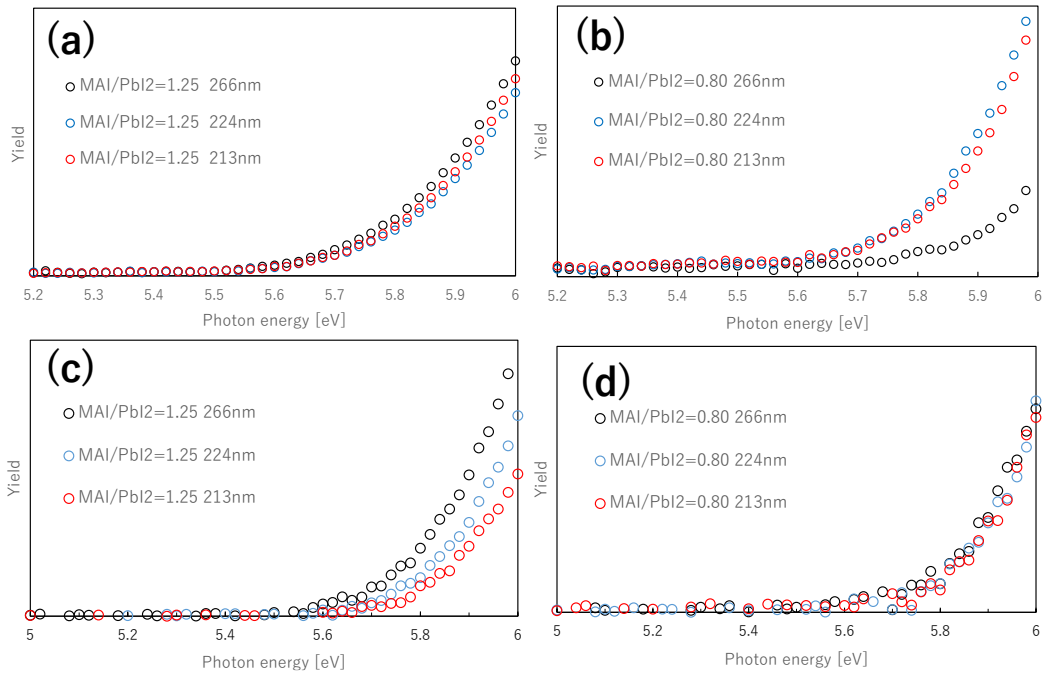


図 6.25 各膜厚で PEDOT:PSS 上に形成した (a) MAI/PbI₂ = 1.25 ならびに (b) MAI/PbI₂ = 0.80 のペロブスカイト層の PYS スペクトル, 各膜厚で TiO₂ 上に形成した (c) MAI/PbI₂ = 1.25 ならびに (d) MAI/PbI₂ = 0.80 のペロブスカイト層の PYS スペクトル

オーミック接合におけるエネルギーバンド構造の概念図を示す。図 6.23(a)のようにショットキー障壁が生じた場合、界面で整流性が生じる。一方で、図 6.23(b)のようにオーミック接合が生じた時、電子は金属側、半導体側の両方に流れる。

本研究では、ペロブスカイト層の半導体特性(n 型及び p 型)を変えて、各種半導体界面で生じるエネルギーバンド構造の歪みを測定した。図 6.24(a),(b)は、それぞれ n 型半導体、p 型半導体層上に、MAI/PbI₂ 比率を変えたペロブスカイト層を各膜厚で形成し、PYS 測定から価電子帯を評価し、その変化量を算出した結果を示す。n 型半導体層上に形成したペロブスカイト層のエネルギーバンド歪みは、ペロブスカイトが n 型の時には、バンド構造に変化が生じなかったが、ペロブスカイトが p 型の時、バンド構造に歪みが生じた。一方、p 型半導体層上に形成したペロブスカイト層のエネルギーバンド歪みは、ペロブスカイトが p 型の時にはバンド構造が生じなかったが、ペロブスカイトが n 型の時、バンド構造に歪みが生じた。両方のエネルギーバンド歪みで膜厚に対して、緩やかなバンド歪み構造が確認され、ショットキー接合が生じていることが推察された。各条件での PYS スペクトルを図 6.25 にそれぞれ示す。

この際、接合に伴うバンド歪みであることを確認するため、同様の条件下で、フェルミ準

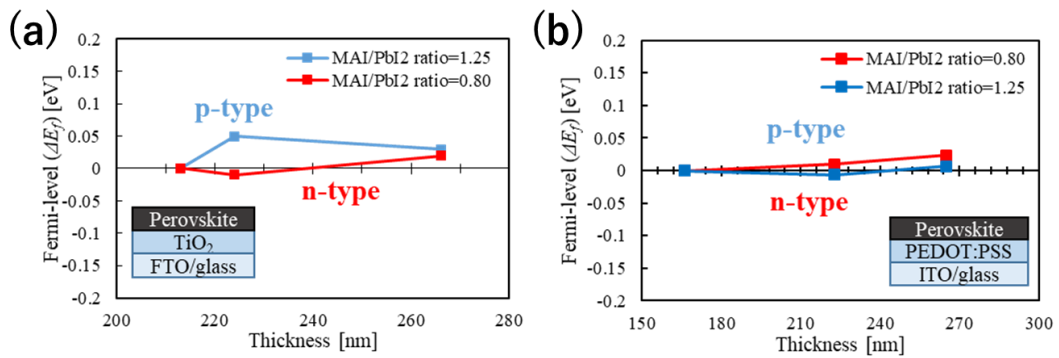


図 6.26 (a) TiO₂上に形成した各 MAI/PbI₂比ペロブスカイトの膜厚ごとのフェルミ準位変化量 (b) PEDOT:PSS上に形成した各 MAI/PbI₂比ペロブスカイトの膜厚ごとのフェルミ準位変化量

位をケルビンプローブ測定から測定した結果を図 6.26(a)及び(b)に示す。全ての条件で、価電子帯程度の変化は生じず、変化を確認できなかった。従って、ペロブスカイト層は、透明導電膜のフェルミ準位と一致するようにバンドを変化させたと考えられ、界面では、本来のエネルギー準位でピンングされ、エネルギーバンド構造に歪みが生じたものと考えられる。

6.2.4 電荷輸送過程

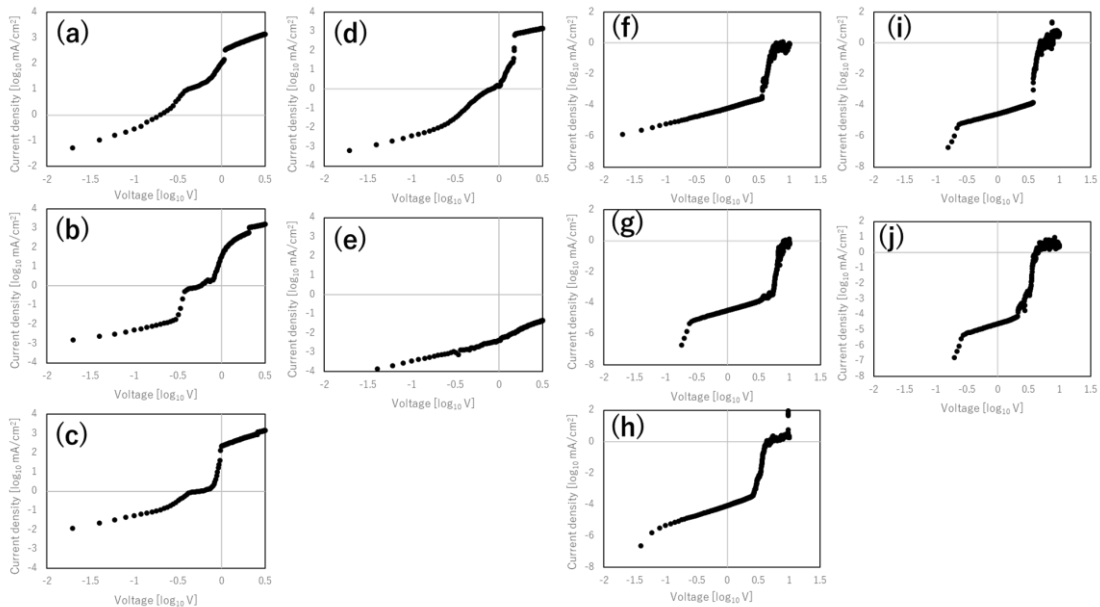


図 6.27 (a)-(e)電子デバイス及び(f)-(j)ホールデバイス中の各 MAI/PbI₂ 比率(a),(f) MAI/PbI₂ = 0.80, (b),(g) MAI/PbI₂ = 0.90, (c),(h) MAI/PbI₂ = 1.00, (d),(i) MAI/PbI₂ = 1.11, (e),(j) MAI/PbI₂=1.25 の SCLC 曲線

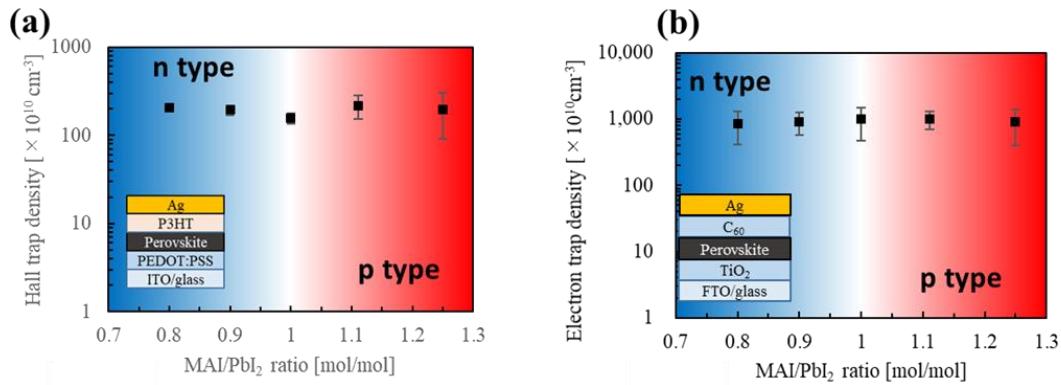


図 6.28 (a) MAI/PbI₂ 比率とホールトラップ密度の関係, (b) MAI/PbI₂ 比率と電子トラップ密度の関係

ペロブスカイト層の極性(n 型, p 型)の違いによるキャリアの輸送過程を議論するため、電子デバイスとホールデバイスを作製し、空間電荷制限電流(SCLC)測定し、それぞれ、電子及びホールのトラップ密度、移動度を評価した。

図 6.27 (a)から(e)に、電子デバイスで作製した各 MAI/PbI₂ 比率のペロブスカイトにおける SCLC 曲線を示す。(f)-(j)に、ホールデバイスで作製した各 MAI/PbI₂ 比率のペロブスカイトにおけ SCLC 曲線を示す。全ての曲線図に、低電圧領域から順に、オーミック伝導領域とトラップ充填領域、Child 領域が確認できた。各トラップ密度は、SCLC 曲線におけるオーミック伝導領域とトラップ充填領域の交点(V_{TFL})から、式 5.20 を用いて算出した。各キャリア移動度は、Child 領域の傾きと式 5.21 から算出した。

図 6.28(a)及び(b)に、SCLC 測定から得た電子トラップ及びホールトラップ密度と MAI/PbI₂ 比率の関係を示す。トラップ密度は、電子及びホールで、ペロブスカイトの比率変化に伴う大きな変化は確認できなかった。従って、本研究で用いたペロブスカイトのセルフドーピング効果は、トラップ密度の増加に寄与していなかったことが示唆された。同様に、図 6.29(a)

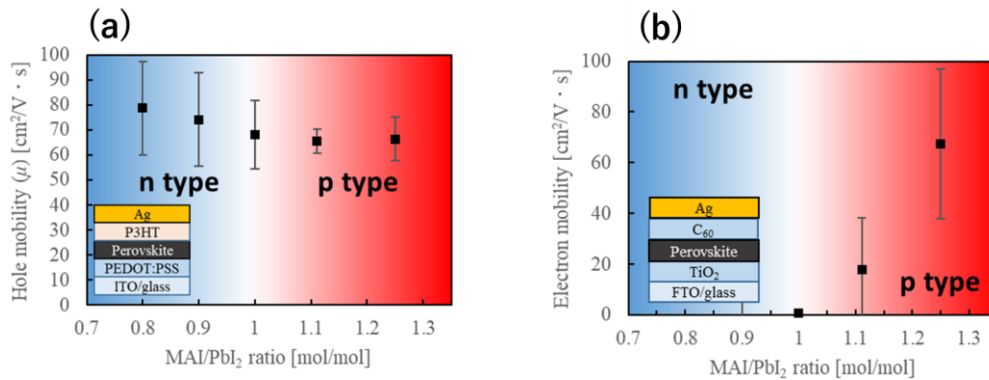


図 6.29(a) MAI/PbI₂ 比率とホール移動度の関係, (b) MAI/PbI₂ 比率と電子移動度の関係

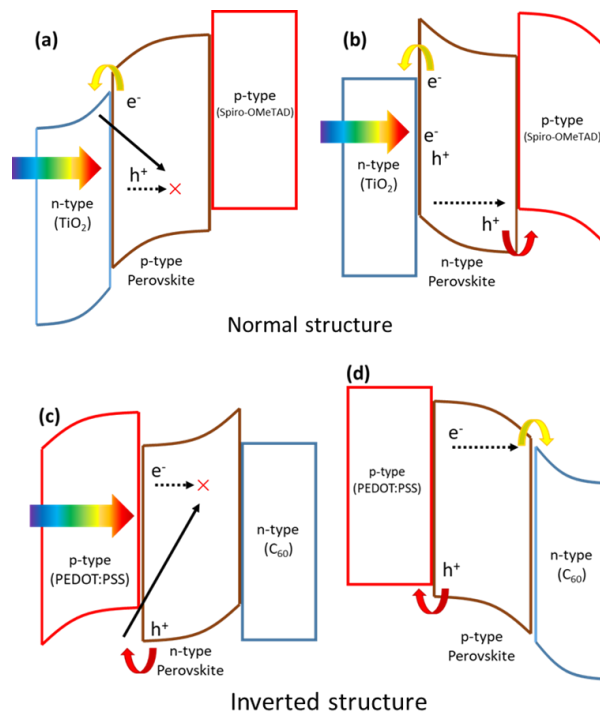


図 6.30 (a) 順構造型/p 型ペロブスカイトにおけるキャリア輸送過程とエネルギーバンド構造, (b) 順構造型/n 型ペロブスカイトにおけるキャリア輸送過程とエネルギーバンド構造, (c) 逆構造型/p 型ペロブスカイトにおけるキャリア輸送過程とエネルギーバンド構造, (d) 逆構造型/n 型ペロブスカイトにおけるキャリア輸送過程とエネルギーバンド構造

及び(b)に、SCLC 測定から評価した電子及びホール移動度と MAI/PbI₂ 比率の関係をそれぞれ示す。まず、ホール移動度は、MAI/PbI₂ = 0.80, 0.90, 1.00, 1.11, 1.25 の順に高かった。すなわち、PbI₂ が過剰に含まれるペロブスカイトの時、ホール移動度は高い結果となった。この時、ペロブスカイトは n 型半導体と推定されるから、ホールは少数キャリアである。次に、電子移動度は、MAI/PbI₂ = 1.25, 1.11, 1.00, 0.90, 0.80 の順に高い結果となり、ホール移動度とは逆の傾向を示した。従って、MAI が過剰に含まれるペロブスカイトにおいて、電子移動度は高い傾向にあることが分かった。ここで、MAI が過剰に含まれているペロブスカイトは p 型半導体と推定されるため、ホール移動度と同じく、少数キャリアである時に、移動度が高いという結果だった。

これまでの結果から、ペロブスカイト太陽電池におけるキャリアの輸送過程を議論する。図 6.30(a)-(d)は、順構造及び逆構造型のペロブスカイト太陽電池においてペロブスカイト層の極性(n 型、p 型)が異なる場合におけるエネルギーバンド構造の概念図を示す。

順構造型の場合、基板には n 型半導体層が用いられ、その上にペロブスカイト層が形成される。この際、ペロブスカイト層が p 型(MAI 過剰)の場合、n 型半導体/ペロブスカイト界面

でエネルギーバンド構造の歪みが生じるが、ペロブスカイト/p 型半導体界面ではエネルギーバンド構造に歪みは生じない。一方、ペロブスカイト層が n 型(PbI₂ 過剰)の場合、n 型半導体/ペロブスカイト界面にエネルギーバンド構造に歪みが生じず、ペロブスカイト/p 型半導体界面で、エネルギーバンド構造に歪みが生じる。順構造型では、n 型半導体/ペロブスカイト界面近傍のペロブスカイト層で多くのキャリアが形成され、電子は直ちに n 型半導体層に注入されるが、ホールはペロブスカイト層の膜厚分を拡散しながら、ペロブスカイト/p 型半導体界面まで到達して、p 型半導体へと注入される。この時、ペロブスカイト層が n 型半導体である場合、ホールは少数キャリアとなり、ペロブスカイト中をスムーズに輸送される。逆に、ペロブスカイト層が p 型半導体の場合、ホールは多数キャリアとなり、移動度が低いためにキャリア再結合が生じ、デバイスの性能を下げる。

逆構造の場合、基板には p 型半導体層が用いられ、その上にペロブスカイト層が形成される。この際、ペロブスカイト層が n 型(PbI₂ 過剰)の場合、p 型半導体/ペロブスカイト界面にエネルギーバンド構造に歪みが生じ、ペロブスカイト/n 型半導体界面では、エネルギーバンド構造に歪みは生じない。一方、ペロブスカイト層が p 型(MAI 過剰)の場合、p 型半導体/ペロブスカイト界面ではエネルギーバンド構造に歪みは生じないが、ペロブスカイト/n 型半導体界面でエネルギーバンド構造の歪みが生じる。逆構造型では、p 型半導体/ペロブスカイト界面近傍のペロブスカイト層で多くのキャリアが形成され、ホールは直ちに p 型半導体層に注入されるが、電子はペロブスカイト層の膜厚分を拡散しながら、ペロブスカイト/n 型半導体界面まで到達して、n 型半導体へと注入される。この時、ペロブスカイト層が p 型半導体である場合、電子は少数キャリアとなり、ペロブスカイト中をスムーズに輸送される。逆に、ペロブスカイト層が n 型半導体の場合、電子は多数キャリアとなり、移動度が低いためにキャリア再結合が生じ、デバイスの性能を下げる。

7. おわりに

ペロブスカイト太陽電池における光吸収層の電子物性と構造に関する本研究から、以下の 8 点を明らかとした。

1. FA_xMA_{1-x}PbI₃ において、FA 置換率を増加させると結晶格子が膨張した。
2. 1 つの指標であったトレランスファクターを結晶歪みから説明できた。
3. 結晶の歪みは、キャリア寿命に影響を与え、太陽電池パラメータにおいては、短絡電流密度を低下させることを明らかとした。
4. FA 置換率を増加させると、ペロブスカイト成膜時のアンチソルベント処理における結晶化速度が遅延された。
5. MAPbI₃ のペロブスカイトにおいて前駆体比率(MAI/PbI₂)を変化させることでペロブスカイト層の半導体特性を変化させることができた。
6. ペロブスカイトの極性(p, n)に対してヘテロ接合となる半導体界面では、ショットキー接

合になっており、エネルギーバンド歪みが生じており、ホモ接合になる半導体界面では、エネルギーバンド歪みは生じなかった。

7. ペロブスカイト層において、少数キャリアの移動度が多数キャリアに対して高かった。
8. ペロブスカイト太陽電池において、光の入射側の半導体層の極性に対してホモ接合となるようにペロブスカイトの極性を整合させることで変換効率の向上が見込めた。

参考文献

- 1) 小西 正暉, 鈴木 竜宏, 蒲谷 昌生 (2011), 太陽光発電システムがわかる本, オーム社
- 2) 一般社団法人 太陽光発電協会 (2015), 太陽光発電システムの設計と施工, オーム社
- 3) 小長井 誠, 近藤 道雄, 山口 真史 (2010), 太陽電池の基礎と応用, 培風館
- 4) PV 普及研究会 (2010), 太陽電池&太陽光発電のしくみがよくわかる本(イラスト・図解), 技術評論社
- 5) Zimmer, J., & DiLabio, M. (1998). U.S. Patent Application No. 29/066,097.
- 6) Attia, H., Mohsen, M., Qadoor, B., Al Shamsi, M., Abdulsalam, O., & Rahman, Z. (2020). New Design and Implementation of a Solar Car of the American University of Ras Al Khaimah: Electrical Vision. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 8(3), 452-463.
- 7) Kano, F., Kasai, Y., Kimura, H., & Funato, H. (2020). MPPT circuit with analog control suitable for solar cars. *Electrical Engineering in Japan*.
- 8) Oosthuizen, Christiaan, et al. "Development of Solar Irradiance Forecast Confidence Intervals for Solar Electric Vehicle Energy Simulations." 2020 International SAUPEC/RobMech/PRASA Conference. IEEE, 2020.
- 9) Hajar, I., & Yendra, A. (2020, February). Design of mini electric car with electric charging using solar cells. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1450, p. 012054).
- 10) Selimin, S. A. B. (2020). Residential energy ecosystem: achieving zero carbon lifestyle through solar self-consumption for an all electric household with an electric car in Catalonia (Master's thesis, Universitat Politècnica de Catalunya).
- 11) TAKEUCHI, K. (2016). 1. ウェアラブルデバイス向けエネルギーハーベスティング技術. *Electrochemistry*, 84(3), 157-163.
- 12) 吉田学. (2015). ウェアラブルデバイスと印刷技術. *日本印刷学会誌*, 52(4), 288-292.
- 13) 増田敦士, & 辻亮宏. (2016). 太陽光発電テキスタイルの開発. *繊維製品消費科学*, 57(9), 655-657.
- 14) Pan, S., Yang, Z., Chen, P., Deng, J., Li, H., & Peng, H. (2014). Wearable solar cells by stacking textile electrodes. *Angewandte Chemie*, 126(24), 6224-6228.
- 15) O'Connor, Timothy F., et al. "Wearable organic solar cells with high cyclic bending

stability: Materials selection criteria." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 144 (2016): 438-444.

16) Kim, Byeong Jo, et al. "Highly efficient and bending durable perovskite solar cells: toward a wearable power source." *Energy & Environmental Science* 8.3 (2015): 916-921.

17) Simões, R., & Neto, V. (2016). Graphene oxide nanocomposites for potential wearable solar cells--A review. *Journal of Materials Research*, 31(12), 1633.

18) Lee, Gunhee, et al. "Ultra-flexible perovskite solar cells with crumpling durability: toward a wearable power source." *Energy & Environmental Science* 12.10 (2019): 3182-3191.

19) Bae, Sang-Hoon, et al. "Printable solar cells from advanced solution-processible materials." *Chem* 1.2 (2016): 197-219.

20) Kang, Qian, et al. "A printable organic cathode interlayer enables over 13% efficiency for 1-cm² organic solar cells." *Joule* 3.1 (2019): 227-239.

21) Liu, L., Mei, A., Liu, T., Jiang, P., Sheng, Y., Zhang, L., & Han, H. (2015). Fully printable mesoscopic perovskite solar cells with organic silane self-assembled monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5), 1790-1793.

22) Kang, Q., Yang, B., Xu, Y., Xu, B., & Hou, J. (2018). Printable MoO_x anode interlayers for organic solar cells. *Advanced Materials*, 30(35), 1801718.

23) Ko, S. G., Ryu, G. I., Kim, B., Cha, G. J., Ri, J. H., Sonu, G. S., & Kim, U. C. (2019). Effects of thiourea on the perovskite crystallization for fully printable solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 196, 105-110.

24) Krebs, F. C., Tromholt, T., & Jørgensen, M. (2010). Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale*, 2(6), 873-886.

25) Krebs, F. C. (2009). Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 465-475.

26) Andersen, Thomas R., et al. "Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules." *Energy & Environmental Science* 7.9 (2014): 2925-2933.

27) NREL, Best Research-Cell Efficiency, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

28) 齊藤健司, 安彦義哉, 鳥谷和正, 森宏治, 古結靖和, & 岩崎孝. (2013). 集光型太陽光発電システムの開発. *SEI テクニカルレビュー* 第, (182), 18.

29) 三上壘, 稲垣充, 守口正生, 北山賢一, 小中博之, & 岩崎孝. (2016). 集光型太陽光発電システムの高日射地域における性能優位性. *SEI テクニカルレビュー* 第, (188), 123-127.

30) 荒木建次, 近藤道雄, & 山口真史. (2002). 集光太陽光発電用 2 次光学系の開発. *電気製鋼*, 73(4), 221-228.

31) 阪本貞夫. (2010). 太陽電池モジュールの信頼性と評価手法. *応用物理*, 79(5), 440-443.

- 32) Sawada, Toru, et al. "High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell." Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion-WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC). Vol. 2. IEEE, 1994.
- 33) Lee, Y., Gong, D., Balaji, N., Lee, Y. J., & Yi, J. (2012). Stability of SiN_x/SiN_x double stack antireflection coating for single crystalline silicon solar cells. *Nanoscale research letters*, 7(1), 1-6.
- 34) Sawada, Toru, et al. "High-efficiency a-Si/c-Si heterojunction solar cell." Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion-WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC). Vol. 2. IEEE, 1994.
- 35) Khang, Dahl-Young, et al. "A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates." *Science* 311.5758 (2006): 208-212.
- 36) Petersen, K. E. (1982). Silicon as a mechanical material. *Proceedings of the IEEE*, 70(5), 420-457.
- 37) Zhou, L., Eda, H., Shimizu, J., Kamiya, S., Iwase, H., Kimura, S., & Sato, H. (2006). Defect-free fabrication for single crystal silicon substrate by chemo-mechanical grinding. *CIRP annals*, 55(1), 313-316.
- 38) Fang, P. H., L. Ephrath, and W. B. Nowak. "Polycrystalline silicon films on aluminum sheets for solar cell application." *Applied Physics Letters* 25.10 (1974): 583-584.
- 39) Zolper, John C., et al. "16.7% efficient, laser textured, buried contact polycrystalline silicon solar cell." *Applied Physics Letters* 55.22 (1989): 2363-2365.
- 40) Wen, C., Fu, C., Tang, J., Liu, D., Hu, S., & Xing, Z. (2012). The influence of environment temperatures on single crystalline and polycrystalline silicon solar cell performance. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 55(2), 235-241.
- 41) Hwang, J. H., Kim, Y. J., Shur, J. W., & Yoon, D. H. (2007, January). Effects of Geometrical Parameters in the DS Method for the Growth of Large Sized Polycrystal Silicon. In *Heat Transfer Summer Conference* (Vol. 42746, pp. 307-314).
- 42) Halder, N. C., & Williams, T. R. (1983). Grain boundary effects in polycrystalline silicon solar cells I. Solution of the three-dimensional diffusion equation by the Green's function method. *Solar Cells*, 8(3), 201-223.
- 43) Carlson, David E., and Christopher R. Wronski. "Amorphous silicon solar cell." *Applied Physics Letters* 28.11 (1976): 671-673.
- 44) Carlson, D. E. (1977). Amorphous silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 24(4), 449-453.
- 45) Deckman, H. W., Wronski, C. R., Witzke, H., & Yablonovitch, E. (1983). Optically enhanced amorphous silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 42(11), 968-970.
- 46) Staebler, D. L., R. S. Crandall, and R. Williams. "Stability of n - i - p amorphous silicon

solar cells." *Applied Physics Letters* 39.9 (1981): 733-735.

47) Ishihara, S. I., Kitagawa, M., Hirao, T., Wasa, K., Arita, T., & Mori, K. (1987). Effects of discharge parameters on deposition rate of hydrogenated amorphous silicon for solar cells from pure SiH₄ plasma. *Journal of applied physics*, 62(2), 485-491.

48) Ogawa, S., Okabe, M., Itoh, T., Yoshida, N., & Nonomura, S. (2008). Amorphous Si_{1-x}C_x: H films prepared by hot-wire CVD using SiH₃CH₃ and SiH₄ mixture gas and its application to window layer for silicon thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 516(5), 758-760.

49) Wang, Y. H., Lin, J., & Huan, C. H. A. (2003). Structural and optical properties of a-Si: H/nc-Si: H thin films grown from Ar-H₂-SiH₄ mixture by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering: B*, 104(1-2), 80-87.

50) Park, J. H., Kwon, H. S., & Lee, J. Y. (1992). Structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon carbide deposited by glow discharge from C₃H₈ - SiH₄ - H₂ mixture. *Journal of applied physics*, 72(11), 5246-5252.

51) Gordon, R. G., Proscia, J., Ellis Jr, F. B., & Delahoy, A. E. (1989). Textured tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin and their usefulness in producing light trapping in thin film amorphous silicon solar cells. *Solar Energy Materials*, 18(5), 263-281.

52) Wang, T. H., Iwaniczko, E., Page, M. R., Levi, D. H., Yan, Y., Branz, H. M., & Wang, Q. (2006). Effect of emitter deposition temperature on surface passivation in hot-wire chemical vapor deposited silicon heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 501(1-2), 284-287.

53) Schropp, R. E. (2004). Present status of micro-and polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 451, 455-465.

54) Kakiuchi, H., Matsumoto, M., Ebata, Y., Ohmi, H., Yasutake, K., Yoshii, K., & Mori, Y. (2005). Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition. *Journal of non-crystalline solids*, 351(8-9), 741-747.

55) Miyajima, S., Irikawa, J., Yamada, A., & Konagai, M. (2009). High quality aluminum oxide passivation layer for crystalline silicon solar cells deposited by parallel-plate plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Express*, 3(1), 012301.

56) Roschek, T., Repmann, T., Müller, J., Rech, B., & Wagner, H. (2002). Comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56 MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(2), 492-498.

57) Raniero, L., Zhang, S., Aguas, H., Ferreira, I., Igreja, R., Fortunato, E., & Martins, R. (2005). Role of buffer layer on the performances of amorphous silicon solar cells with incorporated nanoparticles produced by plasma enhanced chemical vapor deposition at 27.12

MHz. *Thin Solid Films*, 487(1-2), 170-173.

- 58) Madan, A., Rava, P., Schropp, R. E. I., & Von Roedern, B. (1993). A new modular multichamber plasma enhanced chemical vapor deposition system. *Applied surface science*, 70, 716-721.
- 59) Kushner, M. J. (1988). A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *Journal of applied physics*, 63(8), 2532-2551.
- 60) Koh, J., Ferlauto, A. S., Rovira, P. I., Wronski, C. R., & Collins, R. W. (1999). Evolutionary phase diagrams for plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films from hydrogen-diluted silane. *Applied physics letters*, 75(15), 2286-2288.
- 61) Ni, Jian, et al. "Effect of pretreatment on PET films and its application for flexible amorphous silicon solar cells." 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, 2009.
- 62) LIN, Q., CHEN, X. L., NI, J., ZHANG, D. K., SUN, J., ZHAO, Y., & GENG, X. H. (2011). Surface textured ZnO-TCO thin films grown on PET flexible substrates and the applications in thin-film solar cells [J]. *Journal of Optoelectronics. Laser*, 5.
- 63) Ramakrishna, M., Kumari, J., Venkanna, K., & Agarwal, P. (2018, May). Hydrogenated amorphous silicon solar cells fabricated at low substrate temperature 110° C on flexible PET substrate. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1953, No. 1, p. 100040). AIP Publishing LLC.
- 64) Bailat, J., et al. "Recent development of solar cells on low-cost plastic substrates." *Proceedings of the 20th EU Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, Spain. 2005.
- 65) Hua, P., Zhibin, Z., Rongqiang, C., Qinghao, Y., Qianjun, P., Mingbo, C., & Liang, Z. (2005). Research on III-V Bandgap Graded Solar Cells [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 5.
- 66) Lei, Y., & Lijuan, Y. (2010). Research Progress on III-V Materials for Multi-Junction Solar Cells. *Micronanoelectronic Technology*, 6.
- 67) Oh, G., Kim, Y., Lee, S. J., & Kim, E. K. (2020). Broadband antireflective coatings for high efficiency InGaP/GaAs/InGaAsP/InGaAs multi-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 207, 110359.
- 68) LI, M. M., SU, X. P., FENG, D. S., WANG, X. W., & ZUO, J. L. (2010). New Development of Germanium Single Crystal Applied in GaAs/Ge Solar Cells [J]. *Metallic Functional Materials*, 6, 78-82.
- 69) Shuai, C., Ruixia, Y., & Yamei, W. (2015). Research Process of Tunnel Junction Models in III-V Multi-Junction Solar Cells. *Micronanoelectronic Technology*, (9), 1.
- 70) LIN, Wei-zhi, et al. "Influence of III/V Ratio on MOCVD Growth of AlGaInP [J]." *Semiconductor Optoelectronics 2* (2007).

- 71) Kessler, F., & Rudmann, D. (2004). Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6), 685-695.
- 72) Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., & Negami, T. (2001). Characterization of the Cu (In, Ga) Se₂/Mo interface in CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 118-122.
- 73) Reinhard, P., Chirilă, A., Blösch, P., Pianezzi, F., Nishiwaki, S., Buechelers, S., & Tiwari, A. N. (2012, June). Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules. In 2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) PART 2 (pp. 1-9). IEEE.
- 74) Powalla, M., & Dimmler, B. (2000). Scaling up issues of CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 361, 540-546.
- 75) Wada, T., Hashimoto, Y., Nishiwaki, S., Satoh, T., Hayashi, S., Negami, T., & Miyake, H. (2001). High-efficiency CIGS solar cells with modified CIGS surface. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1-4), 305-310.
- 76) Naghavi, N., Spiering, S., Powalla, M., Cavana, B., & Lincot, D. (2003). High - efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11(7), 437-443.
- 77) Jung, S., Ahn, S., Yun, J. H., Gwak, J., Kim, D., & Yoon, K. (2010). Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-evaporation technique. *Current Applied Physics*, 10(4), 990-996.
- 78) Kaelin, M., Rudmann, D., Kurdesau, F., Zogg, H., Meyer, T., & Tiwari, A. N. (2005). Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization. *Thin Solid Films*, 480, 486-490.
- 79) Başol, B. M., et al. "Status of electroplating based CIGS technology development." 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). IEEE, 2009.
- 80) Lee, Dong-Yeup, SeJun Park, and JunHo Kim. "Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition." *Current Applied Physics* 11.1 (2011): S88-S92.
- 81) Britt, J., & Ferekides, C. (1993). Thin - film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied physics letters*, 62(22), 2851-2852.
- 82) Aramoto, Tetsuya, et al. "16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells." *Japanese Journal of Applied Physics* 36.10R (1997): 6304.
- 83) Cusano, D. A. (1963). CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II-VI compounds. *Solid-State Electronics*, 6(3), 217-232.
- 84) Nozik, A. J. (2002). Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2), 115-120.
- 85) Aroutiounian, V., Petrosyan, S., Khachatryan, A., & Touryan, K. (2001). Quantum dot solar cells. *Journal of Applied Physics*, 89(4), 2268-2271.

- 86) Lan, Xinzheng, et al. "Passivation using molecular halides increases quantum dot solar cell performance." *Advanced Materials* 28.2 (2016): 299-304.
- 87) Raffaele, R. P., Castro, S. L., Hepp, A. F., & Bailey, S. G. (2002). Quantum dot solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(6), 433-439.
- 88) Kongkanand, A., Tvrdy, K., Takechi, K., Kuno, M., & Kamat, P. V. (2008). Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe– TiO₂ architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 130(12), 4007-4015.
- 89) Okada, Y., Morioka, T., Yoshida, K., Oshima, R., Shoji, Y., Inoue, T., & Kita, T. (2011). Increase in photocurrent by optical transitions via intermediate quantum states in direct-doped InAs/GaNAs strain-compensated quantum dot solar cell. *Journal of Applied Physics*, 109(2), 024301.
- 90) Lan, Xinzheng, et al. "10.6% certified colloidal quantum dot solar cells via solvent-polarity-engineered halide passivation." *Nano letters* 16.7 (2016): 4630-4634.
- 91) 舩本泰章 (2015), 量子ドットの基礎と応用, 裳華房
- 92) Segets, D., Lucas, J. M., Klupp Taylor, R. N., Scheele, M., Zheng, H., Alivisatos, A. P., & Peukert, W. (2012). Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements. *Acs Nano*, 6(10), 9021-9032.
- 93) Danek, M., Jensen, K. F., Murray, C. B., & Bawendi, M. G. (1996). Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe. *Chemistry of Materials*, 8(1), 173-180.
- 94) Haverinen, H. M., Myllyla, R. A., & Jabbour, G. E. (2010). Inkjet printed RGB quantum dot-hybrid LED. *Journal of display technology*, 6(3), 87-89.
- 95) Caruge, J. M., Halpert, J. E., Wood, V., Bulović, V., & Bawendi, M. G. (2008). Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nature photonics*, 2(4), 247-250.
- 96) Han, Hau-Vei, et al. "Resonant-enhanced full-color emission of quantum-dot-based micro LED display technology." *Optics express* 23.25 (2015): 32504-32515.
- 97) Son, D. I., Kim, H. H., Cho, S., Hwang, D. K., Seo, J. W., & Choi, W. K. (2014). Carrier transport of inverted quantum dot LED with PEIE polymer. *Organic Electronics*, 15(4), 886-892.
- 98) Woo, J. Y., Kim, K. N., Jeong, S., & Han, C. S. (2010). Thermal behavior of a quantum dot nanocomposite as a color converting material and its application to white LED. *Nanotechnology*, 21(49), 495704.
- 99) Palomares, E., Clifford, J. N., Haque, S. A., Lutz, T., & Durrant, J. R. (2002). Slow charge recombination in dye-sensitized solar cells (DSSC) using Al₂O₃ coated nanoporous TiO₂

films. *Chemical Communications*, (14), 1464-1465.

100) Ko, K. H., Lee, Y. C., & Jung, Y. J. (2005). Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of colloid and interface science*, 283(2), 482-487.

101) Ahmad, M. S., Pandey, A. K., & Abd Rahim, N. (2017). Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89-108.

102) Alhamed, M., Issa, A. S., & Doubal, A. W. (2012). Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC). *Journal of electron Devices*, 16(11), 1370-1383.

103) Roslan, N., Ya'acob, M. E., Radzi, M. A. M., Hashimoto, Y., Jamaludin, D., & Chen, G. (2018). Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) greenhouse shading: New insights for solar radiation manipulation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 171-186.

104) Birel, Ö., Nadeem, S., & Duman, H. (2017). Porphyrin-based dye-sensitized solar cells (DSSCs): a review. *Journal of fluorescence*, 27(3), 1075-1085.

105) Ladomenou, K., Kitsopoulos, T. N., Sharma, G. D., & Coutsolelos, A. G. (2014). The importance of various anchoring groups attached on porphyrins as potential dyes for DSSC applications. *Rsc Advances*, 4(41), 21379-21404.

106) Di Carlo, G., Biroli, A. O., Tessore, F., Caramori, S., & Pizzotti, M. (2018). β -Substituted ZnII porphyrins as dyes for DSSC: A possible approach to photovoltaic windows. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 153-177.

107) Balraju, P., Kumar, M., Roy, M. S., & Sharma, G. D. (2009). Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on modified iron phthalocyanine nanostructured TiO₂ electrode and PEDOT: PSS counter electrode. *Synthetic Metals*, 159(13), 1325-1331.

108) Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64.

109) Ince, M., Yum, J. H., Kim, Y., Mathew, S., Grätzel, M., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K. (2014). Molecular engineering of phthalocyanine sensitizers for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 17166-17170.

110) Li, W., Wang, J., Chen, J., Bai, F. Q., & Zhang, H. X. (2014). Theoretical investigation of triphenylamine-based sensitizers with different π -spacers for DSSC. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1144-1151.

111) Khan, A. A., Kamarudin, M. A., Qasim, M. M., & Wilkinson, T. D. (2017). Formation of physical-gel redox electrolytes through self-assembly of discotic liquid crystals: Applications in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 244, 162-171.

112) Chatzivasiloglou, E., Stergiopoulos, T., Kontos, A. G., Alexis, N., Prodromidis, M., &

- Falaras, P. (2007). The influence of the metal cation and the filler on the performance of dye-sensitized solar cells using polymer-gel redox electrolytes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 192(1), 49-55.
- 113) Kim, D. W., Jeong, Y. B., Kim, S. H., Lee, D. Y., & Song, J. S. (2005). Photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell assembled with gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 149, 112-116.
- 114) Yue, G., Wu, J., Xiao, Y., Ye, H., Lin, J., & Huang, M. (2011). Flexible dye-sensitized solar cell based on PCBM/P3HT heterojunction. *Chinese Science Bulletin*, 56(3), 325-330.
- 115) Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Palomares, E., Haque, S. A., & Durrant, J. R. (2006). Impedance spectroscopy study of dye-sensitized solar cells with undoped spiro-OMeTAD as hole conductor. *Journal of applied physics*, 100(3), 034510.
- 116) Hsu, C. Y., Chen, Y. C., Lin, R. Y. Y., Ho, K. C., & Lin, J. T. (2012). Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(41), 14099-14109.
- 117) Huang, L. T., Lin, M. C., Chang, M. L., Wang, R. R., & Lin, H. C. (2009). Thin film encapsulation of DSSCs on plastic substrate. *Thin Solid Films*, 517(14), 4207-4210.
- 118) Yang, J., Min, M., Yoon, Y., Kim, W. J., Kim, S., & Lee, H. (2016). Impermeable flexible liquid barrier film for encapsulation of DSSC metal electrodes. *Scientific reports*, 6(1), 1-8.
- 119) Choi, Hyunbong, et al. "An Efficient Dye - Sensitized Solar Cell with an Organic Sensitizer Encapsulated in a Cyclodextrin Cavity." *Angewandte Chemie* 121.32 (2009): 6052-6055.
- 120) 王道洪, 石川裕記, & 内藤治夫. (2002). 太陽電池 VI 特性瞬時測定の一方法. *電気学会論文誌 D (産業応用部門誌)*, 122(8), 881-882.
- 121) MURAKAMI, T. (2016). 3. 交流インピーダンス測定法による太陽電池の特性評価. *Electrochemistry*, 84(12), 991-997.
- 122) 平田陽一, & 谷辰夫. (1993). 太陽光スペクトル分布を考慮した太陽電池モジュールの出力評価. *電気学会論文誌. D, 産業応用部門誌*, 113(9), 1027-1034.
- 123) Zimmermann, Eugen, et al. "Characterization of perovskite solar cells: Towards a reliable measurement protocol." *Apl Materials* 4.9 (2016): 091901.
- 124) 韓礼元, & 小出直城. (2006). 色素増感太陽電池の高効率化技術. *応用物理*, 75(8), 982-987.
- 125) 小長井誠. (2010). 薄膜シリコン太陽電池の高効率化技術. *応用物理*, 79(5), 393-403.
- 126) Tress, Wolfgang, et al. "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 & Environmental Science* 11.1 (2018): 151-165.

- 127) Almora, Osbel, et al. "Discerning recombination mechanisms and ideality factors through impedance analysis of high-efficiency perovskite solar cells." *Nano Energy* 48 (2018): 63-72.
- 128) 大庭勝實, 藤卷忠雄, & 江田覚. (1989). 大陽電池モジュールの動的等価回路. 電気学会論文誌. D, 産業応用部門誌, 109(8), 542-548.
- 129) Krawicz, A., Cedeno, D., & Moore, G. F. (2014). Energetics and efficiency analysis of a cobaloxime-modified semiconductor under simulated air mass 1.5 illumination. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30), 15818-15824.
- 130) Chung, B. C., Virshup, G. F., Hikido, S., & Kaminar, N. R. (1989). 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. *Applied Physics Letters*, 55(17), 1741-1743.
- 131) NREL Reference Air Mass 1.5 Spectra <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>
- 132) Park, Sung Heum, et al. "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%." *Nature photonics* 3.5 (2009): 297-302.
- 133) Burkhard, G. F., Hoke, E. T., & McGehee, M. D. (2010). Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells. *Advanced Materials*, 22(30), 3293-3297.
- 134) Slooff, L. H., Veenstra, S. C., Kroon, J. M., Moet, D. J. D., Sweelssen, J., & Koetse, M. M. (2007). Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling. *Applied Physics Letters*, 90(14), 143506.
- 135) Stolterfoht, M., Wolff, C. M., Amir, Y., Paulke, A., Perdigón-Toro, L., Caprioglio, P., & Neher, D. (2017). Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(6), 1530-1539.
- 136) Sha, W. E., Ren, X., Chen, L., & Choy, W. C. (2015). The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(22), 221104.
- 137) Kahmann, S., & Loi, M. A. (2019). Hot carrier solar cells and the potential of perovskites for breaking the Shockley–Queisser limit. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(9), 2471-2486.
- 138) Jayawardena, K. D. G. I., et al. "Approaching the Shockley–Queisser limit for fill factors in lead–tin mixed perovskite photovoltaics." *Journal of Materials Chemistry A* 8.2 (2020): 693-705.
- 139) Rao, A., & Friend, R. H. (2017). Harnessing singlet exciton fission to break the Shockley–Queisser limit. *Nature reviews materials*, 2(11), 1-12.
- 140) Rephaeli, E., & Fan, S. (2009). Absorber and emitter for solar thermo-photovoltaic systems to achieve efficiency exceeding the Shockley-Queisser limit. *Optics express*, 17(17), 15145-15159.

- 141) Spanier, Jonathan E., et al. "Power conversion efficiency exceeding the Shockley–Queisser limit in a ferroelectric insulator." *Nature Photonics* 10.9 (2016): 611-616.
- 142) Xu, Y., Gong, T., & Munday, J. N. (2015). The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells. *Scientific reports*, 5, 13536.
- 143) Wang, X., Khan, M. R., Gray, J. L., Alam, M. A., & Lundstrom, M. S. (2013). Design of GaAs solar cells operating close to the Shockley–Queisser limit. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(2), 737-744.
- 144) Nelson, C. A., Monahan, N. R., & Zhu, X. Y. (2013). Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3508-3519.
- 145) Shockley, W. (1961). The Shockley-Queisser limit. *J. Appl. Phys*, 32, 510-519.
- 146) Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008). Formability of ABX₃ (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6), 702-707.
- 147) Lang, L., Yang, J. H., Liu, H. R., Xiang, H. J., & Gong, X. G. (2014). First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX₃ halide perovskites. *Physics Letters A*, 378(3), 290-293.
- 148) Qian, J., Xu, B., & Tian, W. (2016). A comprehensive theoretical study of halide perovskites ABX₃. *Organic Electronics*, 37, 61-73.
- 149) Qiu, L., He, S., Ono, L. K., & Qi, Y. (2020). Progress of Surface Science Studies on ABX₃ - Based Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 10(13), 1902726.
- 150) Carpenter, M. A., & Howard, C. J. (2009). Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn–Teller transitions in ABX₃ perovskites. I. Theory. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 65(2), 134-146.
- 151) Kim, H. S., & Park, N. G. (2014). Parameters affecting I–V hysteresis of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO₂ layer. *The journal of physical chemistry letters*, 5(17), 2927-2934.
- 152) Lu, H., Tian, W., Gu, B., Zhu, Y., & Li, L. (2017). TiO₂ electron transport bilayer for highly efficient planar perovskite solar cell. *Small*, 13(38), 1701535.
- 153) Moehl, Thomas, et al. "Strong photocurrent amplification in perovskite solar cells with a porous TiO₂ blocking layer under reverse bias." *The journal of physical chemistry letters* 5.21 (2014): 3931-3936.
- 154) Mali, S. S., Kim, H., Kim, H. H., Shim, S. E., & Hong, C. K. (2018). Nanoporous p-type NiO_x electrode for pin inverted perovskite solar cell toward air stability. *Materials Today*, 21(5), 483-500.

- 155) Li, W., Zhang, X., Zhang, X., Yao, J., & Zhan, C. (2017). High-performance solution-processed single-junction polymer solar cell achievable by post-treatment of PEDOT: PSS layer with water-containing methanol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(2), 1446-1452.
- 156) Jokar, E., Huang, Z. Y., Narra, S., Wang, C. Y., Kattoor, V., Chung, C. C., & Diao, E. W. G. (2018). Anomalous Charge - Extraction Behavior for Graphene - Oxide (GO) and Reduced Graphene - Oxide (rGO) Films as Efficient p - Contact Layers for High - Performance Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1701640.
- 157) Sima, C., Grigoriu, C., & Antohe, S. (2010). Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films*, 519(2), 595-597.
- 158) Zheng, X., Chen, B., Wu, C., & Priya, S. (2015). Room temperature fabrication of CH₃NH₃PbBr₃ by anti-solvent assisted crystallization approach for perovskite solar cells with fast response and small J-V hysteresis. *Nano Energy*, 17, 269-278.
- 159) Tavakoli, M. M., Yadav, P., Prochowicz, D., Sponseller, M., Osharov, A., Bulović, V., & Kong, J. (2019). Controllable perovskite crystallization via antisolvent technique using chloride additives for highly efficient planar perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 9(17), 1803587.
- 160) Paek, S., et al. "From nano-to micrometer scale: the role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells." *Chemistry of Materials* 29.8 (2017): 3490-3498.
- 161) Zhao, Pengjun, et al. "Antisolvent with an ultrawide processing window for the one - step fabrication of efficient and large - area perovskite solar cells." *Advanced Materials* 30.49 (2018): 1802763.
- 162) Cohen, B. E., Aharon, S., Dymshits, A., & Etgar, L. (2016). Impact of antisolvent treatment on carrier density in efficient hole-conductor-free perovskite-based solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 142-147.
- 163) Zhao, Y., & Zhu, K. (2014). CH₃NH₃Cl-assisted one-step solution growth of CH₃NH₃PbI₃: structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(18), 9412-9418.
- 164) Shi, J., Li, Y., Li, Y., Li, D., Luo, Y., Wu, H., & Meng, Q. (2018). From ultrafast to ultraslow: charge-carrier dynamics of perovskite solar cells. *Joule*, 2(5), 879-901.
- 165) Solanki, A., Yadav, P., Turren-Cruz, S. H., Lim, S. S., Saliba, M., & Sum, T. C. (2019). Cation influence on carrier dynamics in perovskite solar cells. *Nano Energy*, 58, 604-611.
- 166) Zhou, Huanping, et al. "Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells." *Science* 345.6196 (2014): 542-546.
- 167) Yamashita, D., Handa, T., Ihara, T., Tahara, H., Shimazaki, A., Wakamiya, A., & Kanemitsu, Y. (2016). Charge injection at the heterointerface in perovskite CH₃NH₃PbI₃

solar cells studied by simultaneous microscopic photoluminescence and photocurrent imaging spectroscopy. *The journal of physical chemistry letters*, 7(16), 3186-3191.

168) Handa, T., Tex, D. M., Shimazaki, A., Wakamiya, A., & Kanemitsu, Y. (2017). Charge injection mechanism at heterointerfaces in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells revealed by simultaneous time-resolved photoluminescence and photocurrent measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(5), 954-960.

169) Miyata, Atsuhiko, et al. "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites." *Nature Physics* 11.7 (2015): 582-587.

170) Zheng, Kaibo, et al. "Exciton binding energy and the nature of emissive states in organometal halide perovskites." *The journal of physical chemistry letters* 6.15 (2015): 2969-2975.

171) Park, Byung-wook, et al. "Understanding how excess lead iodide precursor improves halide perovskite solar cell performance." *Nature communications* 9.1 (2018): 1-8.

172) Aldibaja, F. K., Badia, L., Mas-Marzá, E., Sánchez, R. S., Barea, E. M., & Mora-Sero, I. (2015). Effect of different lead precursors on perovskite solar cell performance and stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 9194-9200.

173) Chang, J., Zhu, H., Li, B., Isikgor, F. H., Hao, Y., Xu, Q., & Ouyang, J. (2016). Boosting the performance of planar heterojunction perovskite solar cell by controlling the precursor purity of perovskite materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(3), 887-893.

174) Qing, Jian, et al. "Chlorine incorporation for enhanced performance of planar perovskite solar cell based on lead acetate precursor." *ACS Applied Materials & Interfaces* 7.41 (2015): 23110-23116.

175) Chang, Jingjing, et al. "Enhancing the planar heterojunction perovskite solar cell performance through tuning the precursor ratio." *Journal of Materials Chemistry A* 4.20 (2016): 7943-7949.

176) Lau, Cho Fai Jonathan, et al. "Enhanced performance via partial lead replacement with calcium for a CsPbI₃ perovskite solar cell exceeding 13% power conversion efficiency." *Journal of Materials Chemistry A* 6.14 (2018): 5580-5586.

177) Luo, Deying, et al. "Dual - source precursor approach for highly efficient inverted planar heterojunction perovskite solar cells." *Advanced Materials* 29.19 (2017): 1604758.

178) Wu, N., Shi, C., Ying, C., Zhang, J., & Wang, M. (2015). PbI₂: a new precursor solution for efficient planar perovskite solar cell by vapor-assisted solution process. *Applied Surface Science*, 357, 2372-2377.

179) Li, Z., Yang, M., Park, J. S., Wei, S. H., Berry, J. J., & Zhu, K. (2016). Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: formation of formamidinium and cesium lead

iodide solid-state alloys. *Chemistry of Materials*, 28(1), 284-292.

180) Saliba, Michael, et al. "Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance." *Science* 354.6309 (2016): 206-209.

181) Sun, Y., Peng, J., Chen, Y., Yao, Y., & Liang, Z. (2017). Triple-cation mixed-halide perovskites: towards efficient, annealing-free and air-stable solar cells enabled by Pb (SCN) 2 additive. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.

182) Huang, H., Shi, J., Zhu, L., Li, D., Luo, Y., & Meng, Q. (2016). Two-step ultrasonic spray deposition of CH₃NH₃PbI₃ for efficient and large-area perovskite solar cell. *Nano Energy*, 27, 352-358.

183) Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P., & Kanatzidis, M. G. (2014). Lead-free solid-state organic–inorganic halide perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(6), 489-494.

184) Saliba, Michael, et al. "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency." *Energy & environmental science* 9.6 (2016): 1989-1997.

185) Mei, Anyi, et al. "A hole-conductor–free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability." *science* 345.6194 (2014): 295-298.

186) Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256.

187) Venkateswarlu, K., Bose, A. C., & Rameshbabu, N. (2010). X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(20), 4256-4261.

188) Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2012). Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1), 6.

189) Ungár, T., & Borbély, A. (1996). The effect of dislocation contrast on x - ray line broadening: a new approach to line profile analysis. *Applied Physics Letters*, 69(21), 3173-3175.

190) Zheng, X., Wu, C., Jha, S. K., Li, Z., Zhu, K., & Priya, S. (2016). Improved phase stability of formamidinium lead triiodide perovskite by strain relaxation. *ACS Energy Letters*, 1(5), 1014-1020.

191) Ledinsky, Martin, et al. "Temperature dependence of the urbach energy in lead iodide perovskites." *The journal of physical chemistry letters* 10.6 (2019): 1368-1373.

192) Mehdizadeh - Rad, H., & Singh, J. (2019). Influence of urbach energy, temperature, and longitudinal position in the active layer on carrier diffusion length in perovskite solar cells.

ChemPhysChem, 20(20), 2712-2717.

193) Chantana, J., Kawano, Y., Nishimura, T., Mavlonov, A., & Minemoto, T. (2020). Impact of Urbach energy on open-circuit voltage deficit of thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 210, 110502.

194) Handa, T., Tex, D. M., Shimazaki, A., Wakamiya, A., & Kanemitsu, Y. (2017). Charge injection mechanism at heterointerfaces in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells revealed by simultaneous time-resolved photoluminescence and photocurrent measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(5), 954-960.

195) Baloch, A. A., Alharbi, F. H., Grancini, G., Hossain, M. I., Nazeeruddin, M. K., & Tabet, N. (2018). Analysis of Photocarrier Dynamics at Interfaces in Perovskite Solar Cells by Time-Resolved Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(47), 26805-26815.

196) Yamada, Y., Endo, M., Wakamiya, A., & Kanemitsu, Y. (2015). Spontaneous defect annihilation in CH₃NH₃PbI₃ thin films at room temperature revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *The journal of physical chemistry letters*, 6(3), 482-486.

197) 石井久夫, 津波大介, 末永保, 佐藤信之, 木村康男, & 庭野道夫. (2007). 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(5), 264-270.

198) 小波佳祐, 藤巻康人, 中川貴文, & 松尾豊. (2018). 大気中光電子収量分光分析による有機薄膜半導体のエネルギー準位の測定. *分析化学*, 67(11), 647-651.

199) Yang, Fu, et al. "Magnesium-doped MAPbI₃ perovskite layers for enhanced photovoltaic performance in humid air atmosphere." *ACS applied materials & interfaces* 10.29 (2018): 24543-24548.

200) 近藤憲治. (2009). 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(2), 55-60.

201) Kuang, Chaoyang, et al. "Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells." *Nano letters* 15.4 (2015): 2756-2762.

202) Kim, Guan-Woo, et al. "Dopant-free polymeric hole transport materials for highly efficient and stable perovskite solar cells." *Energy & Environmental Science* 9.7 (2016): 2326-2333.

203) Quarti, Claudio, et al. "Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: implications for perovskite solar cells." *Energy & Environmental Science* 9.1 (2016): 155-163.

204) Wang, Q., Lyu, M., Zhang, M., Yun, J. H., Chen, H., & Wang, L. (2015). Transition from the tetragonal to cubic phase of organohalide perovskite: The role of chlorine in crystal formation of CH₃NH₃PbI₃ on TiO₂ substrates. *The journal of physical chemistry letters*, 6(21), 4379-4384.

- 205) Saidi, W. A., & Choi, J. J. (2016). Nature of the cubic to tetragonal phase transition in methylammonium lead iodide perovskite. *The Journal of chemical physics*, 145(14), 144702.
- 206) Zheng, H., Dai, J., Duan, J., Chen, F., Zhu, G., Wang, F., & Xu, C. (2017). Temperature-dependent photoluminescence properties of mixed-cation methylammonium–formamidium lead iodide $[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]_x[\text{CH}_3\text{NH}_3]_{1-x}\text{PbI}_3$ perovskite nanostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(46), 12057-12061.

謝 辞

本研究に際し、ご指導ならびに、ご協力頂きました九州工業大学 パンディ シヤム スディール 准教授、馬 廷麗 教授、飯久保 智 准教授、宮崎 康次 教授、機器分析センター 山本 克巳 様、武尾 政俊 様、電気通信大学 早瀬 修二 特任教授、沈 青 教授、豊田 太郎 名誉教授に厚く御礼申し上げます。