

# カリウムドーピングされた有機金属 ハライドペロブスカイト半導体による ヒステリシスフリー太陽電池特性

Hysteresis free photovoltaic performance by potassium doped organometal  
halide perovskite solar cells

別所毅隆\*

## 1. はじめに

有機金属ハライドペロブスカイトは低コストかつ高効率な太陽電池の有望な材料として、現在世界中で関心を集め、研究開発が行われている<sup>1-5)</sup>。有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池 (PSCs) のエネルギー変換効率 (PCE) は 23% を超える値が報告されており<sup>6)</sup>、単結晶シリコン太陽電池には及ばないものの、多結晶シリコン太陽電池 (21.9%)<sup>7)</sup>、CdTe 太陽電池 (22.1%)<sup>8)</sup>、CIGS 太陽電池 (22.6%)<sup>9)</sup> を超えている。有機金属ハライドペロブスカイトの一般的な構造は、 $ABX_3$  (A: 1 価カチオン, B: 2 価カチオン, X: 1 価ハロゲンアニオン) であり、これまでの研究から、材料組成が PCE の改善に重要な役割を果たすことが明らかである。例えば、1 価の有機カチオンであるメチルアンモニウム ( $MA^+$ ) の一部をホルムアミジニウム ( $FA^+$ ) に置換することにより、吸収端が 800nm から 850nm に広がり、PSCs の光電流が増加したことが確認されている<sup>10-12)</sup>。しかしながら、ホルムアミジニウムヨウ化鉛ペロブスカイト ( $FAPbI_3$ ) を作製する場合、可視光領域の吸収に脆弱なペロブスカイト相 ( $\delta$  相と表現される) が、同領域の光を効率よく吸収するペロブスカイト相 ( $\alpha$  相と表現される) に代わって生成されることに起因する太陽電池特性の低下が報告されている<sup>13-16)</sup>。 $\delta$  相の生成を防止する試みとして、塩化または臭化メチルアンモニウム ( $MACl$  または  $MABr$ ) のペロブスカイト結晶への一部置換が報告されており<sup>13,17,18)</sup>、PCE は 20% 以上に改善されたことが Sang II Seok 氏らによって報告された<sup>19)</sup>。またペロブスカイト結晶の A サイトへのセシウムカチオン ( $Cs^+$ ) の導入により  $\delta$  相の生成が抑制され、

ペロブスカイト相の安定性と PSCs 特性の再現性が著しく向上した<sup>20-23)</sup>。近年、Michael Grätzel 氏らは、ペロブスカイト結晶構造を形成するには小さ過ぎると考えられていたルビジウムカチオン ( $Rb^+$ ) (148 pm) を  $Cs^+$  (169 pm) と共にペロブスカイトへ添加し、PCE = 21% 以上を報告した<sup>24,25)</sup>。我々はこれらの知見を参考に、PSCs の光電変換特性をさらに改善する手法として、より小さなイオン半径を有するカリウムカチオン ( $K^+$ ) (133 pm) の導入を検討した。加えて、地殻中の存在量として、セシウム (90 ppm) やルビジウム (3 ppm) と比較してカリウム (21,000 ppm) は豊富であり、かつ人間の体に含まれている元素で安全また安価に入手可能であることから、将来的な大量生産と社会適合性に向いていると考えられる。

ところで、PSCs の電流電圧曲線 (IV) におけるヒステリシスは、太陽電池の正確な PCE の測定を困難にしていることが明らかである<sup>26-28)</sup>。ヒステリシスの原因として結晶を構成しているイオンの拡散<sup>29,30)</sup>、それに伴う分極<sup>31)</sup>、欠陥に起因するトラップ<sup>32)</sup>、および界面の電気容量成分<sup>33)</sup> 等が考察されている。従来の PSCs の構造では、電子を収集する  $TiO_2$  とペロブスカイトの伝導帯最下端の差に起因するエネルギー障壁が、ペロブスカイトから  $TiO_2$  への電子輸送を妨げ、ヒステリシスの原因となると考察されている<sup>23,38,39)</sup>。この課題を解決するために、 $TiO_2$  に比べ伝導帯がより深い位置に存在する  $SnO_2$  や塩素イオンドーピングされた  $TiO_2$  を電子輸送層に使用して障壁を除いた PSCs においては、ヒステリシスが減少したことが報告されている<sup>23,38,39)</sup>。これら

\* 東京大学先端科学技術研究センター 特任講師

の報告から、有機金属ハライドペロブスカイトと周辺材料の伝導帯または価電子帯の絶妙な調整が、ヒステリシスを減少させるために重要であることが示唆されている。

本研究では、有機金属ハライドペロブスカイトへの  $K^+$  の添加を検討した。結果として、ペロブスカイトへの少量の  $K^+$  の添加は、PSCs の PCE を増加し、かつ IV におけるヒステリシスを減少させることが明らかになった。この現象のメカニズムを理解するために、ペロブスカイト中の  $K^+$  比率を変化させ、その影響を調べた。

## 2. ペロブスカイト膜の特性

2 種の有機カチオンとハロゲンアニオンを含む  $(FA_{0.85}MA_{0.15})_{1.0}Pb_{1.05}(I_{0.85}Br_{0.15})_{3.1}$  ペロブスカイトの結晶構造は、室温で三方晶<sup>10,17)</sup> または立方晶<sup>41,42)</sup> であることが報告されている。ペロブスカイト結晶への  $K^+$  の添加の影響を調べるため、XRD 解析を行った (図 1a)。XRD のピークは、 $K^+$  比が増加するにつれて、 $Cs^+$  および  $Rb^+$  含有の場合には観察されない結晶格子の拡張を示す低角側へのシフトが確認された<sup>21,25)</sup>。  $2\theta = 28.4^\circ$  付近の (002) 面を示すピークに従って計算から求めた結晶格子定数を、 $K^+$  の仕込み量と相関させて示した (図 1b)。

Goldschmidt の許容係数 (tolerance factor) を考慮すると、比較的大きなイオン半径のカチオン ( $MA^+$  および  $FA^+$ ) からより小さいイオン半径の  $K^+$  カチオンへの置換率が高い場合、ペロブスカイト構造は形成されないと推察できる。しかしながら、10% 未満の  $K^+$  添加率のペロブスカイトは立方晶構造として維持されていることから、 $K^+$  が結晶中に均一に固溶した可能性が示唆された。  $FAPbI_3$  に由来する  $\delta$  相は、20%  $K^+$  組成比までは確認されなかった。

一方、 $K^+$  の固溶限度は図 1b から伺うことができ、20% 添加量以降の  $K^+$  にて非可視光活性相である  $KPbI_3$ <sup>43)</sup> の存在の可能性が推察される。

## 3. 光電変換デバイスの特性

$K^+$  添加の影響を調べるために、FTO/ $TiO_2$  緻密層 (LiMg ドープ) / 多孔質  $TiO_2$  層 (Li ドープ) / ペロブスカイト層 / Spiro-OMeTAD 層 / Au 層の構造を有する太陽電池デバイスを作製した。 $K^+$  の組成比が 0 ~ 20% のペロブスカイトを有する PSCs の PCE を図 2a に示した。最大 PCE は 5%  $K^+$  で得られたことが確認された。短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) およびフィルファクター (FF) の最大値も 5%  $K^+$  にて得られたが、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) は 2.5%  $K^+$  にて最大値を示したことが確認されている。一方、 $(PCE_{Reverse} - PCE_{Forward}) / PCE_{Reverse}$ <sup>44)</sup> によって定義した I-V 曲線のヒステリシス係数は、5%  $K^+$  比率において最小値を示した (図 2b)。先述の通り、 $KPbI_3$  層と  $\alpha$  相の相分離が確認される 10% 以上の  $K^+$  比率から、ヒステリシス係数が増加したことは留意すべき点である。ヒステリシス係数は 5%  $K^+$  の添加により最も抑制され、その時の平均のヒステリシス係数は 0.056 であり、 $K^+$  が含まれない場合の 0.171 に比べ小さく、 $K^+$  添加がヒステリシスを解消したことが明らかになった。5%  $K^+$  比に対する平均 PCE は 19.5% であり、最高値は 20.3%、最低値は 18.5% であった。

図 2c および 2d に、200  $mV s^{-1}$  の走査速度における J-V 曲線と EQE 曲線をそれぞれ示す。J-V 曲線において順方向および逆方向スキャンから見積もられた PCE はそれぞれ 20% 以上を示した。EQE 曲線から得られる積分電流密度 (22.5  $mA cm^{-2}$ ) は、J-V 曲線から測定した短絡電流値 (22.9  $mA cm^{-2}$ ) とほぼ一致することが確認された。

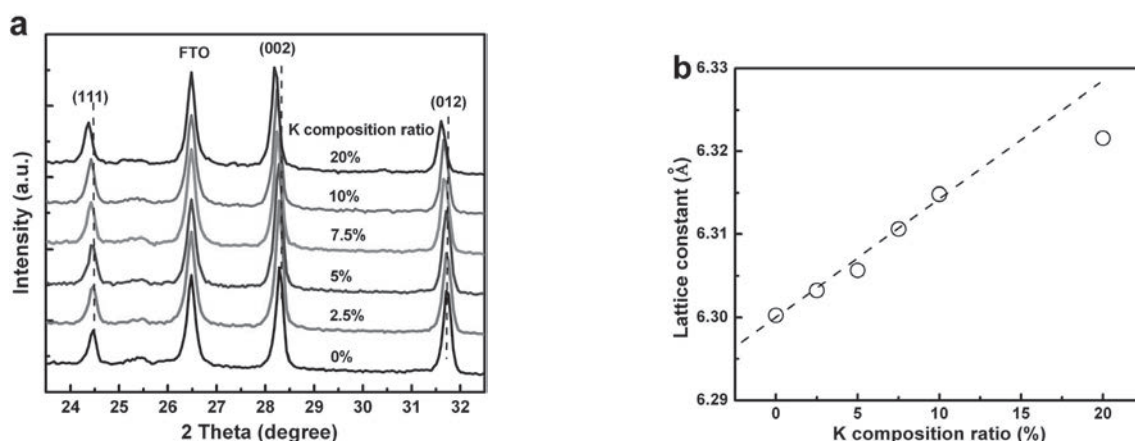


図1 カリウムカチオンを含有する有機金属ハライドペロブスカイト膜の XRD 解析結果と結晶格子定数。

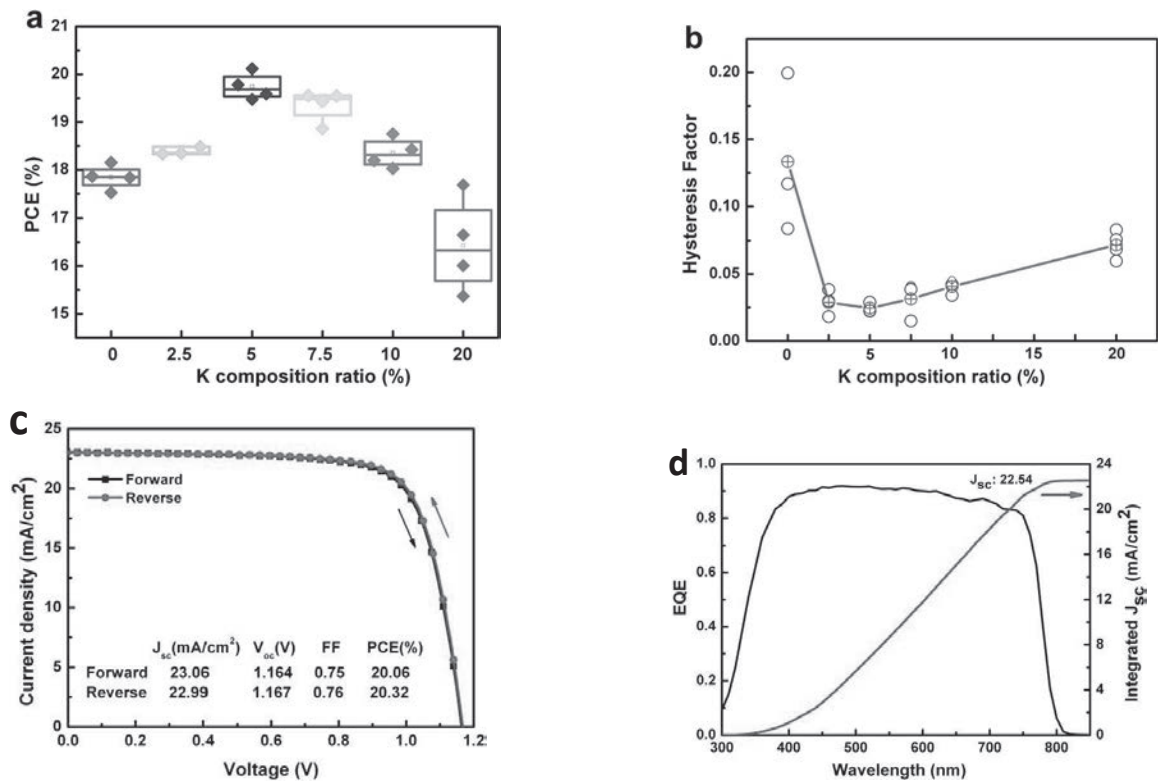


図2 ペロブスカイト太陽電池の発電特性.

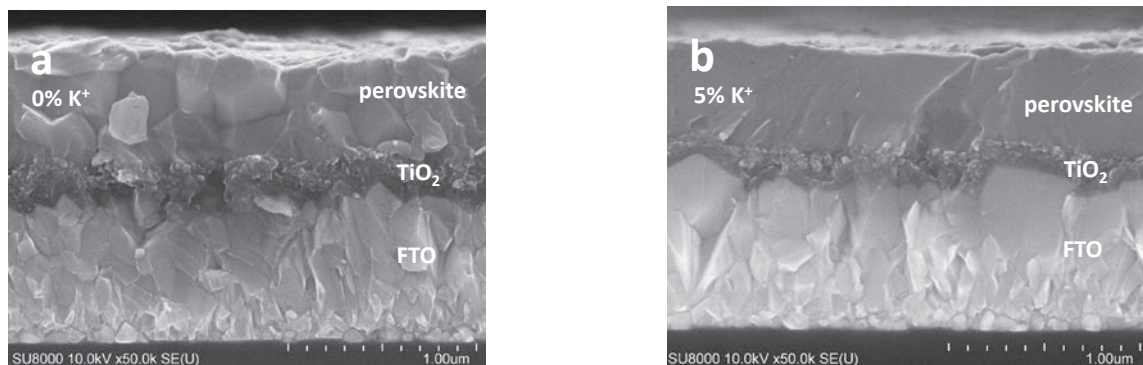


図3 ペロブスカイト膜の断面 SEM 像

#### 4. 膜形状と発光減衰

ペロブスカイトの膜形態に及ぼす K<sup>+</sup>の影響を調べるため、膜の微細観察を SEM にて行った。K<sup>+</sup>比率が0および5%のペロブスカイト膜の断面 SEM 像を図3に示す。興味深いことに、断面画像からは K<sup>+</sup>を含まないペロブスカイト膜中には粒界の存在が確認されるが、K<sup>+</sup>の導入後に粒界が解消されていたことが確認された。結晶粒界を含まない膜構造によるキャリアの円滑な拡散により、キャリアを効率良く回収できることは容易に想像できる。

K<sup>+</sup>添加により粒界が減少したペロブスカイト膜の特性を検証するために、0%と5%K<sup>+</sup>の膜のキャリア寿命を、石英基板および多孔質 TiO<sub>2</sub>を FTO

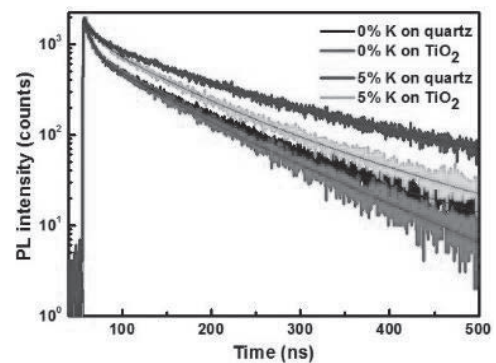


図4 異なる基板に作製されたペロブスカイト膜の時間分解発光減衰観察.

基板上に製膜したサンプルを用い、時間分解発光減衰を調べた (図4)。両基板におけるキャリアの寿



命は、 $K^+$ の添加により増加したことが明らかになった。また0% $K^+$ の場合の両基板におけるキャリアの寿命はほぼ同じであるが、5%の添加後、 $TiO_2$ 基板を用いた場合のキャリア寿命は石英上に作製された膜のキャリア寿命のおよそ7割程度に減少したことが確認された。 $K^+$ の添加により、ペロブスカイト膜中の電子が $TiO_2$ へより容易に移動するようになったことを示唆している。

## 5. バンドアライメントの調査

バンド構造における $K^+$ 添加の影響を調査するため、光電子分光器を用いてペロブスカイト膜と酸化チタンの価電子帯最上端のエネルギー位置の測定を行い、分光光度計から得られた光吸収曲線と膜厚から膜のバンドギャップを算出し、それらから伝導帯最下端のエネルギー位置を導いた。結果として、5% $K^+$ 添加のペロブスカイトの価電子帯最上端は、 $K^+$ を含まない場合よりも、エネルギー値として浅い方向に移動したことが確認された。また太陽電池において、ペロブスカイトから電子注入されるLi処理された多孔質 $TiO_2$ 膜の伝導帯最下端に対し、5% $K^+$ を含むペロブスカイト膜の伝導帯最下端のエネルギー位置は浅いことが確認された。以上から、 $K^+$ により電子注入が円滑に行われる電子構造に変化したと予想され、実際に $K^+$ の有無におけるPSCsの過渡光電流の応答を調べたところ(図5)、5% $K^+$ を含むPSCsの電流応答は $K^+$ が含まれないPSCsよりも速く、電子が容易に移動したことが明らかになった。

## 6. まとめ

ペロブスカイト膜への少量の $K^+$ の添加により、PSCsの太陽電池としてのエネルギー変換効率は向上し、ヒステリシスが解消された。実験結果として、ペロブスカイト膜の結晶の格子定数は、一定の $K^+$

添加量まで増加することが明らかになった。また断面SEM観察より膜中の結晶粒界が解消されたことが明らかになり、発光の時間分解解析からキャリアの長寿命化が示唆された。さらに、電子が注入される側の多孔質 $TiO_2$ よりも $K^+$ を含むペロブスカイトの伝導帯最下端のエネルギー位置が浅くなったことが明らかになり、界面におけるエネルギー障壁が緩和された。これらの相乗的な効果により、ヒステリシスは解消され、かつPCEが20%以上を示す太陽電池の作製が可能となったと考察される。

## 謝辞

本研究は、NEDO「革新的新構造太陽電池の研究開発／ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発」の研究成果である。加えて、唐澤国博士、木下卓巳博士、瀬川浩司教授ほか、東京大学先端科学技術研究センターならびに大学院総合文化研究科所属の共同研究者の皆様に感謝申し上げる。

## 7. 参考文献

- 1) Grätzel, M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13 (2014), 838-842.
- 2) Jotaro NAKAZAKI, Hiroshi SEGAWA. Evolution of Organometal Halide Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35 (2018), 74-107.
- 3) Lee, M. M., et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338 (2012), 643-647.
- 4) Kim, H.-S., et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2 (2012), 591.
- 5) Heo, J. H., et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 7 (2013), 486-491.
- 6) Green, M. A., et al. Solar cell efficiency tables (version 53). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 27 (2019), 3-12.
- 7) Zhang, S., et al. 335-W world-record p-type monocrystalline module with 20.6% efficient PERC solar cells. *IEEE J. Photovoltaics*, 6 (2016), 145-152.
- 8) Krum, S. & Haymore, S. First Solar achieves

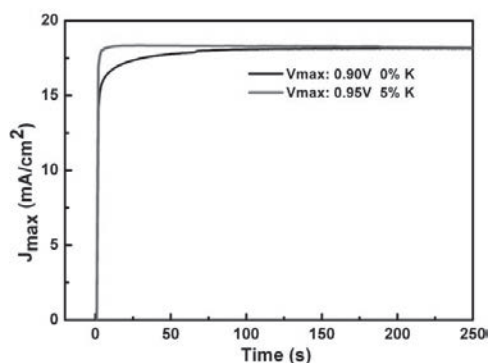


図5 照射に応答する太陽電池の光電流値の評価

- yet another cell conversion efficiency world record. *First Sol.*, (2016).
- 9) Jackson, P. et al. Effects of heavy alkali elements in Cu (In,Ga) Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.*, 10 (2016), 583-586.
  - 10) Pang, S., et al. NH<sub>2</sub>CH=NH<sub>2</sub>PbI<sub>3</sub>: An alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem. Mater.*, 26 (2014), 1485-1491.
  - 11) Koh, T. M., et al. Formamidinium-containing metal-halide: An alternative material for near-IR absorption perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014), 16458-16462.
  - 12) Pellet, N., et al. Mixed-organic-cation perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angew. Chemie, Int. Ed.*, 53 (2014), 3151-3157.
  - 13) Binek, A., et al. Stabilization of the trigonal high-temperature phase of formamidinium lead iodide. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015), 1249-1253.
  - 14) Eperon, G. E., et al. Efficient, semitransparent neutral-colored solar cells based on microstructured formamidinium lead trihalide perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015), 129-138.
  - 15) Eperon, G. E., et al. Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014), 982-988.
  - 16) Ma, F., et al. Stable  $\alpha/\delta$  phase junction of formamidinium lead iodide perovskites for enhanced near-infrared emission. *Chem. Sci.*, 8 (2016), 800-805.
  - 17) Jeon, N. J., et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517 (2015), 476-480.
  - 18) Zheng, X., et al. Improved phase stability of formamidinium lead triiodide perovskite by strain relaxation. *ACS Energy Letter*, 1 (2016), 1014-1020.
  - 19) Yang, W. S., et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348 (2015), 1234-1237.
  - 20) Li, Z., et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid state alloys. *Chem. Mater.*, 28 (2016), 284-292.
  - 21) Saliba, M., et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016), 1989-1997.
  - 22) Lee, J. W., et al. Formamidinium and cesium hybridization for photo- and moisture-stable perovskite solar cell. *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015), 1501310.
  - 23) Tan, H. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation. *Science*, 355 (2017), 722-726.
  - 24) Syzgantseva, O. A., et al. Stabilization of the perovskite phase of formamidinium lead triiodide by methylammonium, Cs, and/or Rb doping. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (2017), 1191-1196.
  - 25) Saliba, M., et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science* 354 (2016), 206-209.
  - 26) Snaith, H. J., et al. Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014), 1511-1515.
  - 27) Sánchez, R. S., et al. Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. Characteristic times and hysteresis. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014), 2357-2363.
  - 28) Wu, B., et al. Charge accumulation and hysteresis in perovskite-based solar cells: An electro-optical analysis. *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015), 1500829.
  - 29) Levine, I., et al. Interface-dependent ion migration/accumulation controls hysteresis in MAPbI<sub>3</sub> solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016), 16399-16411.
  - 30) Yuan, Y. & Huang, J. Ion migration in organometal trihalide perovskite and its impact on photovoltaic efficiency and stability. *Acc. Chem. Res.*, 49 (2016), 286-293.
  - 31) Meloni, S., et al. Ionic polarization-induced current-voltage hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 7 (2016), 10334.

- 32) Shao, Y., Xiao, Z., Bi, C., Yuan, Y. & Huang, J. Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  planar heterojunction solar cells. *Nat. Commun.*, 5 (2014), 5784.
- 33) Cojocaru, L., et al. Origin of the hysteresis in I-V curves for planar structure perovskite solar cells rationalized with a surface boundary-induced capacitance model. *Chem. Lett.*, 44 (2015), 1750-1752.
- 34) Cojocaru, L., et al. Simulation of Current-Voltage Curves for Inverted Planar Structure Perovskite Solar Cells Using Equivalent Circuit Model with Inductance. *Appl. Phys. Ex.*, 10 (2017), 025701.
- 35) Cojocaru, L., et al. Reply to "Comment on 'Simulation of Current-Voltage Curves for Inverted Structure Perovskite Solar Cells Using Equivalent Circuit Model with Inductance'". *Appl. Phys. Ex.*, 10 (2017), 059102.
- 36) Cojocaru, L., et al. Effect of  $\text{TiO}_2$  Surface Treatment on the Current-Voltage Hysteresis of Planar-Structure Perovskite Solar Cells Prepared on Rough and Flat Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates. *Energy Technology*, 5 (10) (2017), 1762-1766.
- 37) Cojocaru, L., et al. Determination of Unique Power Conversion Efficiency of Solar Cell Showing Hysteresis in the I-V Curve Under Various Light Intensities. *Scientific Reports* 7 (2017), 11790.
- 38) Jiang, Q., et al. Enhanced electron extraction using  $\text{SnO}_2$  for high-efficiency planar-structure  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells. *Nat. Energy*, 1 (2016), 16177.
- 39) Tress, W., et al. Inverted current-voltage hysteresis in mixed perovskite solar cells: Polarization, energy barriers, and defect recombination. *Adv. Energy Mater.*, 6 (2016), 1600396.
- 40) Baena, J. P. C., et al. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering. *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015), 2928-2934.
- 41) Weller, M. T., et al. Cubic perovskite structure of black formamidinium lead Iodide,  $\alpha\text{-}[\text{HC}(\text{NH}_2)_2]\text{PbI}_3$ , at 298 K. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015), 3209-3212.
- 42) Xie, L.-Q., et al. Understanding the cubic phase stabilization and crystallization kinetics in mixed cations and halides perovskite single crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017), 3320-3323.
- 43) Dimesso, L., et al. Inorganic alkali lead iodide semiconducting  $\text{APbI}_3$  ( $\text{A} = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) and  $\text{NH}_4\text{PbI}_3$  films prepared from solution: Structure, morphology, and electronic structure. *AIMS Materials Science*, 3 (2016), 737-755.
- 44) Li, Z., et al. Acid additives enhancing the conductivity of Spiro-OMeTAD toward high-efficiency and hysteresis-less planar perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 7 (2017), 1601451.

## 略歴



芝浦工業大学にて、2006年3月に材料工学専攻修士課程を修了、2009年3月に地域環境システム専攻博士課程を修了した。その際の研究対象は色素増感型太陽電池であり、主に高効率化を目指したものであった。この間、研究留学としてスイスローザンヌ工科大学のGraetzel教授に師事した。さらに2年間、客員研究員としてGraetzel研究室にて研究活動に携わった後、2011年10月にソニー株式会社に入社し、色素増感型太陽電池の実用化に向けた研究開発、並びに光電変換技術を活用したセンサーの研究開発に従事した。2015年10月に東京大学・先端科学技術研究センターに特任講師として勤務を開始、ペロブスカイト太陽電池の研究開発を主務とし、現在に至る。