

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.5 Organic and hybrid solar cells

📅 Thu. Sep 19, 2024 1:00 PM - 5:00 PM JST | Thu. Sep 19, 2024 4:00 AM - 8:00 AM UTC 🏠 C302 (Hotel Nikko 30F)

[19p-C302-1~13] 12.5 Organic and hybrid solar cells

Ryo Ishikawa(Saitama Univ.), Ryosuke Nishikubo(Osaka Univ.), Minh Anh TRUONG(京大)

1:00 PM - 1:30 PM JST | 4:00 AM - 4:30 AM UTC

[19p-C302-1]

[The 12th Molecular Electronics and Bioelectronics Division Achievement Award Speech]

Semiconductor physics of halide perovskites

○Yoshihiko Kanemitsu¹ (1.Kyoto Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[19p-C302-2]

Effects of sub-bandgap excitation in photo-induced phase segregation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$

○(M2)Koyo Nomura¹, Hisanobu Kameyama¹, Yasuhiro Yamada¹ (1.Chiba Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[19p-C302-3]

Perovskite Solar Cells via Simultaneous Formation of Hole Transport Layer and Perovskite Layer with multiple bonding anchors

○(M1C)Daiki Tomita¹, Ryo Ishikawa¹ (1.Saitama Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[19p-C302-4]

Photoexcited Carrier Dynamics in Iodine-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Single Crystals

○Dong Liu¹, Hua Li¹, Yusheng Li¹, Dandan Wang¹, Yongge Yang¹, Yuyao Wei¹, Shikai Chen¹, Guozheng Shi¹, Taro Toyoda¹, Shuzi Hayase¹, Qing Shen¹ (1.Univ. of Electro-commun.)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[19p-C302-5]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Fabrication of double heterostructures of $\text{CsPbBr}_3/\text{CsSnBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ by physical vapor codeposition

○Shohei Toyota¹, Zihao Liu¹, Yang Yemu¹, Masato Soutome², Tomonori Matsushita², Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng./ Univ. of Tokyo, 2.RCAST/ Univ. of Tokyo)

◆ English Presentation

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[19p-C302-6]

Vapor phase deposition of tin halide perovskite CsSnBr_3 on muscovite mica substrates

○(D)Zihao Liu¹, Hanbo Jung¹, Yemu Yang¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng., Univ. of Tokyo, 2.RCAST, Univ. of Tokyo)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[19p-C302-7]

Fabrication of inorganic CsPbI₂Br perovskite inverted solar cell by vapor phase co-deposition

OSHIJUN SHI^{1,2}, Masato Sotome², Kazuteru Nonomura^{2,3}, Hiroshi Segawa^{2,3}, Takashi Kondo^{1,2}
(1.School of Eng., Univ. of Tokyo, 2.RCAST, Univ. of Tokyo, 3.School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo)

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[19p-C302-8]

Organic-inorganic perovskite solar cells with asymmetric diamines (III) -Effect of metal cations-

O(M1C)Hirona Kobayashi¹, Daizo Hishida¹, Chunqing Li¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai², Masahiro Yoshizawa-Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹ (1.Sophia Univ., 2.NIMS)

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[19p-C302-9]

Fabrication of CsCl-added perovskite thin films and their application to perovskite solar cells

ORyo Ishikawa¹ (1.Saitama Univ)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[19p-C302-10]

Methylammonium tetrafluoroborate addition for improving heterointerfaces in FAPbI₃ perovskite solar cells

O(M2)Daisuke Kubota^{1,2}, Ryuzi Katoh³, Hiroyuki Kanda², Hiroyuki Yaguchi¹, Takurou Murakami², Naoyuki Nishimura² (1.Saitama Univ., 2.AIST, 3.Nihon Univ.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[19p-C302-11]

A study on orientation control of layered perovskite

(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇ thin films by solvent annealing (II)

OHiroki Oshima¹, Shoma Kawakami¹, Yasushi Sobajima², Norimitsu Yoshida² (1.Gifu Univ. Grad., 2.Gifu Univ.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[19p-C302-12]

Higher-Performing Perovskite Solar Cells Treated with Alkali Metal Hydroxide

Yuki Fujita¹, Zhanglin Guo¹, OToshinori Matsushima¹ (1.WPI-I2CNER (CESD), Kyushu Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[19p-C302-13]

Role of PDINO cathode buffer layers in perovskite solar cells

O(D)Yizhou Chen¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}
(1.Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba, 2.IQSST, Univ. of Tsukuba, 3.TREMS, Univ. of Tsukuba)

**光電相互変換材料としての
有機無機ハイブリッドペロブスカイトの基礎物性**
Semiconductor physics of halide perovskites

京大化研 金光義彦

Kyoto Univ.

E-mail: kanemitu@scl.kyoto-u.ac.jp

安価で簡便な方法により良質な単結晶や薄膜が作製できれば多くの研究者がその物質の研究に参加でき、幅広い視点からの研究や開発が一気に進み、物質科学の新しい分野を形成することができる。そのような物質の一つに ABX_3 で表される有機無機ハイブリッド金属ハライドペロブスカイトがある。A は1価のカチオンであり、有機物と無機物が利用される。B は2価の金属カチオン、X はハライドイオンである。なかでも、B サイトが鉛のハライドペロブスカイト半導体は、非輻射再結合中心となるバンドギャップ内欠陥の密度が極めて少なく、室温での発光量子効率も高い。常温溶液法で作製できる鉛ハライドペロブスカイトは、光から電気へ、電気から光への高効率変換が可能な新しい光電相互変換材料となる。さらに、ハライドペロブスカイトは従来の半導体とは異なり、光学特性やスピン特性などの基礎研究を室温で行うことができる。我々の研究グループでは、ハライドペロブスカイトの半導体物理を明らかにするために、欠陥の少ない単結晶、原子層薄膜、ナノ結晶を作製し、それらの精密光学分光計測により多くの基礎光学特性を解明してきた。本講演では、優れた光電相互変換材料であるハライドペロブスカイトの半導体としての基礎物性を紹介し、Si や GaAs などの無機共有結合性半導体との違いについて議論する。

講演の内容の多くは、共同研究者との成果をまとめたものである。特に、若宮淳志教授、寺西利治教授、山田泰裕教授に感謝します。NEDO-GI(JPNP21016)、JST-CREST(JPMJCR21B4)、JST-CREST(JPMJCR16N3)、科研費・特別推進研究(JP19H05465)の支援による。

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離における サブバンドギャップ光励起の効果

Effects of sub-bandgap excitation in photo-induced phase segregation of CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃

千葉大院理

○(M2)野村 晃陽, (M1)亀山 尚宜, 山田 泰裕

Chiba Univ.

○Koyo Nomura, Hisanobu Kameyama, Yasuhiro Yamada

E-mail: 23wm2116@student.gs.chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト APbX₃ (A= CH₃NH₃, Cs; X = I, Br, Cl) は優れた光学特性を示し、太陽電池や発光デバイス応用の分野で注目を集める次世代半導体材料である。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、X サイトをヨウ素から臭素、塩素と置換していくことでバンドギャップエネルギーを可視域全体に亘って自由に制御できることから、オールペロブスカイトのタンデム型太陽電池の実現が期待されている。しかし、混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイト APb(Br_xI_{1-x})₃ を継続的に光励起すると光誘起相分離という現象が起き[1][2]、これによって生じる吸収・発光波長の変化はデバイス応用上大きな問題となる。特にタンデム型太陽電池のトップ層に用いられるバンドギャップエネルギーの大きな、したがって Br 割合の大きい混晶ペロブスカイトでは光誘起相分離は顕著に生じる。従来の研究においては、バンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光のみで励起した際の光誘起相分離現象の観測がなされ、その物理メカニズムに関しても理解が進められてきた [3]。一方で、光誘起相分離が起こると、低エネルギー側の I-rich 相が形成されるためサブバンドギャップの光吸収が生じる。そのため、太陽電池の応用を考えるにあたってサブバンドギャップ光励起が及ぼす影響を評価することは重要である。そこで本研究では、CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離において I-rich 相の吸収帯を励起した際の発光特性の変化を調べることで、光誘起相分離におけるサブバンドギャップ励起の影響の理解を目的とした。

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ バルク単結晶はアンチソルベント法により作製した。室温における発光励起分光(Photoluminescence Excitation, PLE)を行ったところ、サブバンドギャップ光励起による I-rich 相からの発光ピークエネルギーはバンドギャップエネルギー以上の光励起によるものよりも低エネルギー側にシフトした。このピークシフトは、I-rich 相の形状やハロゲンイオンの割合に起因していると考えられる。講演では PLE の温度依存性や時間分解発光の測定結果と合わせて、CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離におけるサブバンドギャップ励起の効果について議論する。

本研究は、千葉ヨウ素資源イノベーションセンターの支援による。

[1] E. T. Hoke, *et al.*, Chem. Sci. **6**, 613-617 (2015). [2] M. C. Brennan, *et al.*, ACS Energy Lett. **3**, 204–213 (2018). [3] Z. Chen, *et al.*, Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

多脚結合アンカーを用いた正孔輸送層・ペロブスカイト層の一括形成によるペロブスカイト太陽電池

Perovskite Solar Cells via Simultaneous Formation of Hole Transport Layer and Perovskite Layer with multiple bonding anchors



O(M1C) 富田 大貴¹, 石川 良¹ (1, 埼玉大院理工)

°(M1C) Daiki Tomita¹, Ryo Ishikawa¹ (1. Saitama Univ.)

E-mail: d.tomita.439@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】現在、ペロブスカイト太陽電池(PSC)用の正孔輸送材料の中でも自己組織化単分子膜(SAM)が注目されており、既に多数の材料が探索されている。その中で我々は、金属酸化物に対する結合アンカーを複数持つことにより、分子の配向方向を制御して効率的な正孔輸送を可能とするという多脚アンカーSAM材料^[1]に着目した。一方、我々は高沸点・低蒸気圧の助溶媒とLewis塩基の添加によりアンチソルベント法を用いずに大粒径・高結晶性のペロブスカイト薄膜の成膜手法を確立している^[2]。今回この成膜手法において、多脚アンカーSAMをペロブスカイト前駆体溶液に添加することによるSAM・ペロブスカイト層の一括成膜に関して検討を行い^[3]、結果を報告する。

【実験】図1に示す3PATAT-C3^[1]をペロブスカイト前駆体溶液に添加し、ITOガラス基板上に成膜してSAMとペロブスカイト層の一括形成を行った。この上にPC₆₁BM/BCP/Agを成膜してPSCデバイス(Target)を作製した。また、ITO上に3PATAT-C3層を成膜した上でペロブスカイト層を成膜、以降の手順を同様に作製したPSCをControlデバイスと置き、これらの特性を比較した。

【結果】チャンピオンデバイスにおけるJ-V特性曲線(RS sweep)を図2に示す。TargetデバイスではV_{OC}が約30 mV減少したが、PCEとしてはPCE_{Tar.}/PCE_{Con.} > 0.95より作製プロセスによる変化は小さかった。当日は、前駆体溶液へのSAM添加濃度変化によるペロブスカイト膜形態、及びPSCデバイス特性への影響を含めて報告する予定である。

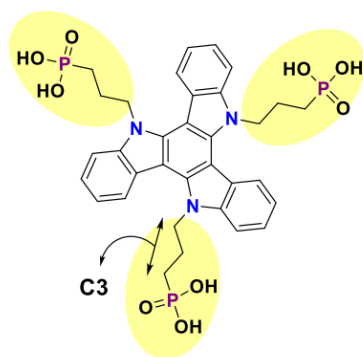


Fig.1. The structure of 3PATAT-C3^[1]

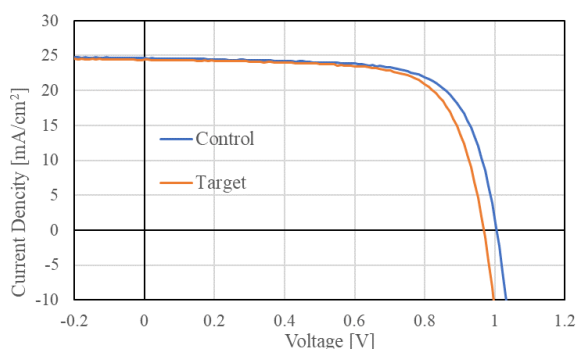


Fig.2. J-V curves of PSCs in reverse scan mode

[1] M. A. Truong, T. Funasaki, et.al, *J. Am. Chem. Soc.* 145, (2023) 7528-7539.

[2] R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, *Thin Solid Films* 679, (2019) 27-34

[3] X. Zheng, Z. Li, Y. Zhang, M. Chen, et al. *Nature Energy* 8, (2023) 462-472.

Photoexcited Carrier Dynamics in Iodine-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Single Crystals

[○]Dong Liu¹, Hua Li¹, Yusheng Li¹, Dandan Wang¹, Yongge Yang¹, Yuyao Wei¹, Shikai Chen¹, Guozheng Shi¹, Taro Toyoda¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹

Univ. of Electro-Commun.¹

E-mail: liudong2018suzhou@gmail.com

Iodine-doped bromide perovskite single crystals (IBPSCs) have important applications in optoelectronic field such as solar cells. Currently, much research has aimed to study phase separation phenomenon and device performance improvements in IBPSCs. However, the important intrinsic photoexcited carrier dynamics are often overlooked in IBPSCs. Here, we explored the photoexcited carrier dynamics in typical iodine-doped MAPbBr_3 single crystals using the excitation intensity-dependent steady-state photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) technique. In our experiment, the $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.33$) single crystals have been synthesized using inverse temperature crystallization method. We confirmed the doping of iodine through optical absorption, PL, X-Ray Diffraction (XRD), and X-ray rocking curves measurements. According to the excitation intensity dependent PL, we found that the trap state density changes with the amount of doped iodine increasing, which own a similar change trend with the PL decay at early stage. Further, we noticed that there is an influence of carrier diffusion on the photoexcited carrier dynamics, and then as shown in Figure 1, we evaluated the carrier diffusion coefficients and recombination constants via numerical simulations of the PL kinetics [1]. Consequently, we found that the electron shallow trap-related carrier behaviors substantially impacted the PL kinetics. Our results greatly facilitate the deeper comprehension of the fundamental characteristics of mixed halide perovskite material.

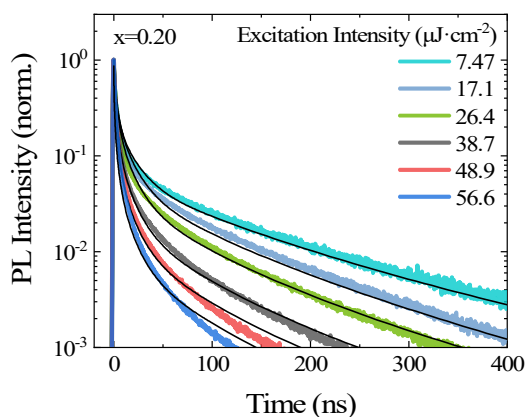


Figure 1. Numerical Simulations of PL decays in $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ($x=0.20$) single crystal.

[1] Nat Commun 8, 590 (2017).

Oral presentation 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.5 Organic and hybrid solar cells

 Thu. Sep 19, 2024 1:00 PM - 5:00 PM JST | Thu. Sep 19, 2024 4:00 AM - 8:00 AM UTC
  C302 (Hotel Nikko 30F)

[19p-C302-1~13] 12.5 Organic and hybrid solar cells

Ryo Ishikawa(Saitama Univ.), Ryosuke Nishikubo(Osaka Univ.), Minh Anh TRUONG(京大)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[19p-C302-5] [The 56th Young Scientist Presentation Award Speech]
 Fabrication of double heterostructures of CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ by
 physical vapor codeposition

OShohei Toyota¹, Zihao Liu¹, Yang Yemu¹, Masato Soutome², Tomonori Matsushita², Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng./ Univ. of Tokyo, 2.RCAST/ Univ. of Tokyo)

Keywords : perovskite semiconductors

Recently, metal halide perovskites (ABX₃) have attracted much attention as materials for optoelectronic devices due to their broad bandgap tunability by composition control and long optical carrier lifetime. We have previously reported that B-site substituted double-heterostructure (CsPbBr₃/ CsSnBr₃/CsPbBr₃) are stable for a long time and also construct a Type-I Quantum Well. In this study, we fabricated a double heterostructure of CsPbBr₃/ CsSnBr₃/ CsPbBr₃ in the several CsSnBr₃ layer thickness and evaluated its compositional distribution (XPS), crystallinity, optical and luminescence properties.

マイカ基板上的のハライドスズペロブスカイト CsSnBr₃ の気相成長

Vapor phase deposition of tin halide perovskite CsSnBr₃ on muscovite mica substrates

○(D)劉 子豪¹, 鄭 漢寶¹, 楊 野牧¹, 五月女 真人², 近藤 高志^{1,2}

東大工 (School of Eng., Univ. of Tokyo)¹, 東大先端研 (RCAST, Univ. of Tokyo)²

○Zihao Liu¹, Hanbo Jung¹, Yemu Yang¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: liuzihao@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Tin halide perovskites (THPs) are promising alternatives to lead-based perovskites due to their lower toxicity. Among them, all-inorganic CsSnBr₃ exhibits high thermal and chemical stability with the bandgap (~1.8 eV) suitable for tandem solar cells with Si [1]. However, solution-processed CsSnBr₃ thin films often suffer from oxidation by the dimethyl sulfoxide solvent and poor surface morphology due to the rapid crystallization. Vapor phase deposition (VPD) offers a solvent-free environment and precise control over the crystallization process and thickness, making it a more suitable method for the growth of THPs. We have previously demonstrated VPD of CsSnBr₃ thin films on glass substrates [2]. However, only island-shaped polycrystalline thin films can be formed on the amorphous substrates.

In this study, CsSnBr₃ thin films were grown on the freshly cleaved muscovite mica substrates to facilitate the epitaxial growth by co-evaporation of SnBr₂ and CsBr at substrate temperatures of $T_{\text{sub}}=30^{\circ}\text{C}$ and 300°C . The formation of CsSnBr₃ was corroborated by the absorption spectra for both samples [Fig. (a)]. The enhanced absorption of the CsSnBr₃ thin film grown at 300°C was attributed to the better crystallinity, as evidenced by the X-ray diffraction $2\theta/\theta$ patterns [Fig. (b)]. The 30°C sample showed multiple weak reflection peaks of CsSnBr₃ with non-perovskite impurities (upper panel), whereas the 300°C sample showed only CsSnBr₃ ($hh0$) peaks with comparable intensities to the mica substrate (lower panel). The 300°C sample was further found to be epitaxial by reciprocal space mapping and atomic force microscopy. The superior crystallinity of the CsSnBr₃ grown at 300°C can be attributed to the higher surface diffusivity of adatoms. Detailed properties of these CsSnBr₃ thin films will be discussed in the presentation.

[1] B. Li, R. Long, Y. Xia, and Q. Mi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 13154 (2018).

[2] Z. Liu, H. Jung, M. Sotome, and T. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 02SP23 (2024).

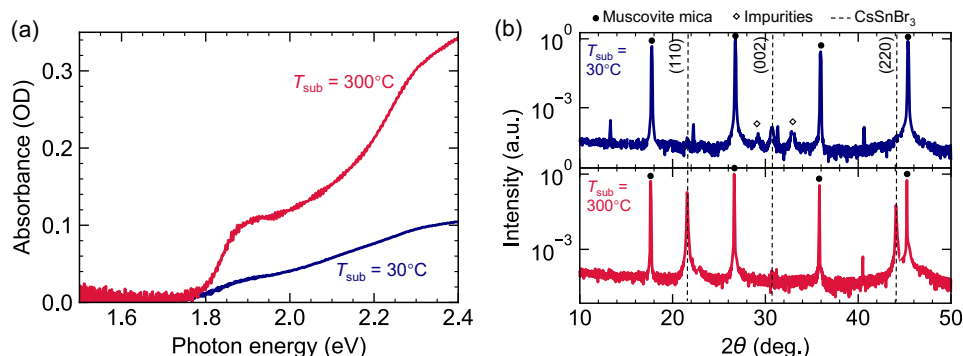


Figure (a) Absorbance spectra and (b) $2\theta/\theta$ patterns of the CsSnBr₃ thin films grown on muscovite mica substrates with $T_{\text{sub}}=30^{\circ}\text{C}$ (blue) and 300°C (red).

真空共蒸着法による無機ペロブスカイト CsPbI₂Br 逆型太陽電池の作製と評価

Fabrication of inorganic CsPbI₂Br perovskite inverted solar cell by vapor phase co-deposition

○(D3)石 仕駿^{1,2}, 五月女 真人², 野々村 一輝^{2,3}, 瀬川 浩司^{2,3}, 近藤 高志^{1,2}

東大工 (School of Eng., Univ. of Tokyo)¹, 東大先端研 (RCAST, Univ. of Tokyo)², 東大
総合文化 (School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo)³

○Shijun Shi^{1,2}, Masato Sotome², Kazuteru Nonomura^{2,3}, Hiroshi Segawa^{2,3}, Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: shi@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Recently, perovskite solar cells (SCs) with lead halide perovskite APbX₃ (A: monovalent cations, X: Cl, Br, I) as light-absorbing layers have attracted significant research attentions. All-inorganic perovskite semiconductors with inorganic A-site cation have been investigated to address the effects of moisture, oxygen, heat, and UV light [1]. Among the all-inorganic perovskites with robustness to these environmental factors, CsPbI₂Br has a bandgap of $E_g = 1.9$ eV suitable for the tandem-SCs with silicon SCs [2]. The morphology of the thin film on the previous study [3] suggested that spin coating is difficult for CsPbI₂Br because it crystallizes quickly and forms uneven, hole-filled films. CsPbI₂Br thin film can be fabricated by physical vapor co-deposition (PVD), and it has been shown to have high-quality (7.7% in its normal structure SC) [4]. However, the optimum growth conditions of PVD (supply rate and ratio, substrate temperature, annealing treatment etc.) have not been established.

Firstly, we grow CsPbI₂Br thin film on glass substrates by co-evaporation of CsBr and PbI₂ with the substrate temperature (T_{sub}) kept at 23°C or 100°C (blue and black lines in Figure 1a). The $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$ sample with 300°C 10 s annealing in dry N₂ atmosphere after the growth (red line in Figure 1a) exhibited a higher absorption coefficient, and it was superior to previous reports of spin-coating [3] and PVD [4]. Then we fabricated inverted perovskite SCs with CsPbI₂Br light-absorbing layer (Fig. 1b). SCs with the perovskite thin film ($T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$ and w/ post-annealing) showed the power conversion efficiency of 3.84% (Fig. 1c). In the presentation, we will discuss the optoelectronic properties of the CsPbI₂Br SCs, and its growth condition dependences.

[1] J.S. Niezgoda *et al.*, ACS Energy Lett **2**, 1043 (2017). [2] R. J. Sutton *et al.*, Adv. Energy Mater **6**, 1502458 (2016). [3] R. Beal *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 746 (2016). [4] Q. Ma *et al.*, J. Phys. Chem. C **21**, 19642 (2017).

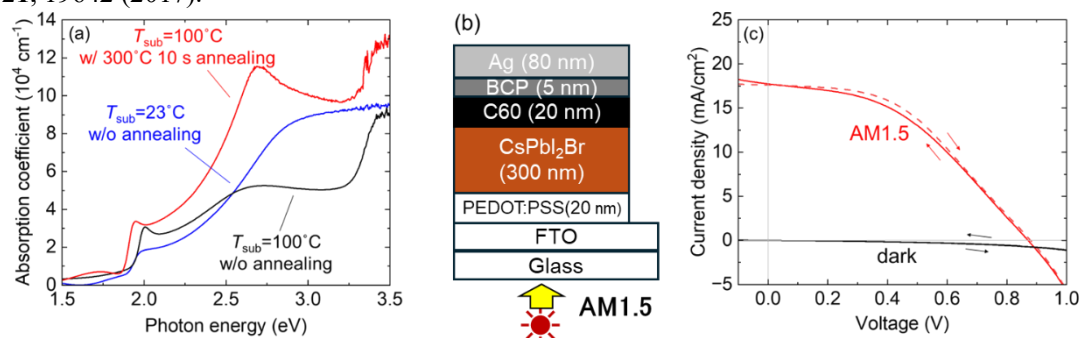


Fig. 1. (a) Absorption spectra of the CsPbI₂Br thin films. (b) Schematics of the CsPbI₂Br inverted-structure SC, and (c) its IV characteristics under dark and AM1.5 conditions.



非対称ジアミンを用いた有機-無機ペロブスカイト太陽電池(Ⅲ) —金属カチオンの影響—

Organic-inorganic perovskite solar cells with asymmetric diamines (III)

-Effect of metal cations-

上智大理工¹, 物材研² ^{○(MIC)}小林 広奈¹, 菱田 大蔵¹,

李 春慶¹, 柳田 真利², 白井 康裕², 藤田 正博¹, 陸川 政弘¹, 竹岡 裕子¹

Sophia Univ.¹, NIMS², ^{○(M1)}Hirona Kobayashi¹, Daizo Hishida¹, Li Chunqing¹, Masatoshi Yanagida²,

Yasuhiro Shirai², Masahiro Yoshizawa-Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail : y-tabuch@ sophia.ac.jp

【目的】次世代太陽電池材料として期待されている有機 - 無機ヨウ化鉛系ペロブスカイト化合物の中でも、3D と 2D ペロブスカイト化合物の中間構造である q-2D ペロブスカイト化合物は、優れた光電変換特性と高安定性を併せ持つため、注目されている。ヨウ化金属から構成される無機層の配向性は太陽電池におけるキャリア輸送特性に影響を与えるため、その制御が重要である。現在、Pb ペロブスカイト化合物がペロブスカイト太陽電池材料の主流となっているが、その毒性から代替材料として Sn ペロブスカイトに着目した。本研究では、Pb 系において特徴的な配向性示す PhDA (図 1)を用いた q-2D ペロブスカイト化合物に着目し、Pb-Sn 混合のペロブスカイト化合物を作製し、基板に対する配向性及び安定性を評価した。

【実験】PhDA のヨウ化水素化物、MAI、PbI₂ と SnI₂ の混合物をそれぞれ物質質量比 1 : 3 : 4 で dimethyl sulfoxide に溶解し、ペロブスカイト前駆体溶液を調製した。このとき、物質質量比は Pb : Sn = 9 : 1, 8 : 2, 5 : 5 とし、Pb と Sn の比を制御した。前駆体溶液を親水性ガラス基板上にそれぞれスピコートし、(PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ 薄膜を作製した。薄膜の光学特性を UV-vis 吸収スペクトル測定、各薄膜における無機層の配向性を in-plane、out-of-plane XRD 測定、および GIWAXS 測定により評価した。

【結果と考察】作製した(PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ 薄膜の in-plane 測定の結果を図 2 に示す。In-plane XRD 測定の結果、Pb:Sn=9 : 1 では(110)由来の回折が 14.1°に観察された。Sn 含有量の増加に伴い 15.0°にシフトした。Out-of-plane 測定では、いずれの組成においても 14.1°に回折が観察された。GIWAXS 測定の結果、無機層がランダム配向性を示し、Pb のみの薄膜で見られた特異な配向性が Sn の導入により変化することがわかった。

【謝辞】本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的カーボンニュートラル技術開発(ALCA-Next) JPMJAN23B2 の支援を受けたものです。



Figure 1. Structure of PhDA.

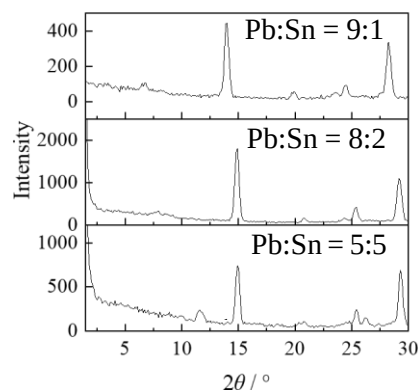


Figure 2. In-plane XRD patterns of (PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ spin-coated films ($n = 0.9, 0.8$, and 0.7).

CsCl 添加ペロブスカイト薄膜の成膜とペロブスカイト太陽電池への応用

Fabrication of CsCl-added perovskite thin films and their application to perovskite solar cells

埼玉大院理工¹ ○石川 良¹

Saitama Univ.¹ ○Ryo Ishikawa¹

E-mail: ryoishikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【序論】 Pb-Perovskite を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池は溶液法で簡便に成膜が可能であり、高い光電変換効率を示し注目を集めている。ペロブスカイト前駆体の溶媒としては N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)が主溶媒として用いられているが、DMF は発がん性の恐れが指摘されている。一方、2-メトキシエタノール(2-ME)が DMF に替わる溶媒として注目を集めているが[1]、耐熱性に優れた $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃)を室温で安定化させる CsI や CsPbI₃ に対する溶解度が非常に低い問題がある。一方、CsCl は 2-ME に対して 0.1 M 以上の溶解度があり、今回 CsCl を添加して FAPbI₃ ベースのペロブスカイト薄膜を作製したので報告する。

【実験】 ITO コート基板に 1 mg/mL の PFN 溶液(メタノール:酢酸 9:1 v/v)をスピンコートし、2.0wt%の SnO₂ 溶液の塗布・加熱乾燥により電子輸送層を形成した。この上に、FAPbI₃ の 2-ME:CHP 溶液(CsCl=0 ~7.5 mol% to PbI₂)を 6000 rpm でスピンコートして、150℃、10 分のアニールによりペロブスカイト薄膜を成膜した[2]。

【結果】 Fig.1 にペロブスカイト薄膜の XRD パターンを示す。CsCl 無添加の場合は 11.8°付近にδ体のピークが観測され、α体の 14°付近の主ピークの半値幅も 0.14°と広い。CsCl を添加するとδ体のピークが消失し、α体の主ピークも高角度側にシフトし膜中に Cs⁺が取り込まれた事を示唆しており、半値幅も 0.08°以下となり結晶性が向上した。

当日は太陽電池作製の結果を含めて報告する予定である。

[1] Koen H. Hendriks et al, J. Mater. Chem. A 5, (2017), 2346.

[2] R. Ishikawa et al, Thin Solid Films 679, (2019) 27.

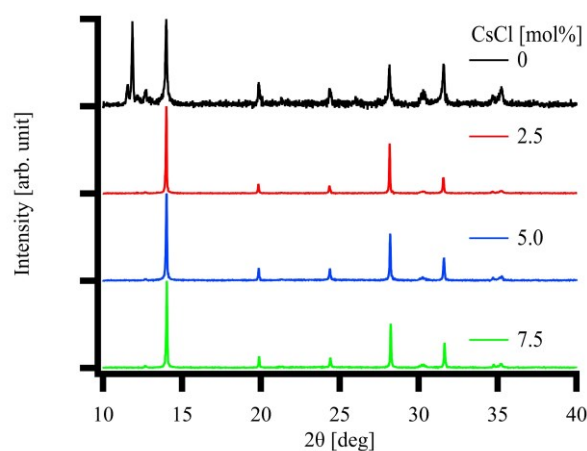


Fig. 1 XRD patterns of perovskite thin films

テトラフルオロホウ酸メチルアンモニウム添加による FAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池のヘテロ界面改善

○(M2)久保田 大介^{1,2}, 加藤 隆二³, 神田 広之², 矢口 裕之¹, 村上 拓郎², 西村 直之²

Saitama Univ.¹, AIST², Nihon Univ.³

E-mail: naoyuki-nishimura@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) の変換効率は、ペロブスカイト光吸収層の改質とともに、2009 年から現在にかけて飛躍的に向上した。近年、ホルムアミジニウム鉛ヨウ化物 (FAPbI₃) を含む光吸収層は、狭いバンドギャップ特性を有し、高い電流値が得られることから、従来の太陽電池特性を超える光吸収材料として更なる開発が期待されている。しかしながら、FAPbI₃ の結晶安定性を向上させるために、単原子イオン (Cs⁺や Br⁻など) を添加すると、FAPbI₃ 光吸収層のバンドギャップが拡大してしまい、電流値の低下が生じる。この課題を解決するために、分子イオンであるテトラフルオロホウ酸 (BF₄⁻) アニオンからなる材料に注目した。この材料は、ワイドギャップペロブスカイト光吸収層への添加剤として使用事例があり、バンドギャップを拡大せずに、ペロブスカイト結晶の成長を促進できるため、FAPbI₃ 光吸収層の添加剤としても適していると考えられる。一方で、FAPbI₃ 光吸収層に適した BF₄⁻ からなる添加剤はまだ開発されていない。これは、FAPbI₃ の形成に必要な温度が、ワイドギャップペロブスカイトに必要な温度よりも高く、BF₄ 系添加剤を使用したときに従来のワイドギャップペロブスカイトへの添加効果から変化させてしまうためと推定される。

本研究では、メチルアンモニウム (MA) BF₄ を FAPbI₃ 光吸収層の添加剤として用いた。MABF₄ を FAPbI₃ 光吸収層へ添加すると、結晶成長を促進するだけでなく、FAPbI₃ とキャリア輸送材料間のヘテロ界面での欠陥形成を抑制でき、変換効率 (PCE) が向上できることを明らかにした (Figure 1)。特に、FAPbI₃ と電子輸送材料の界面では、添加した BF₄⁻ が偏析し、キャリアトラップを効果的に除去できることを見出した。本研究により、MABF₄ を FAPbI₃ 光吸収層へと添加することで、狭いバンドギャップ特性を維持したまま PSC の高性能化に成功した。

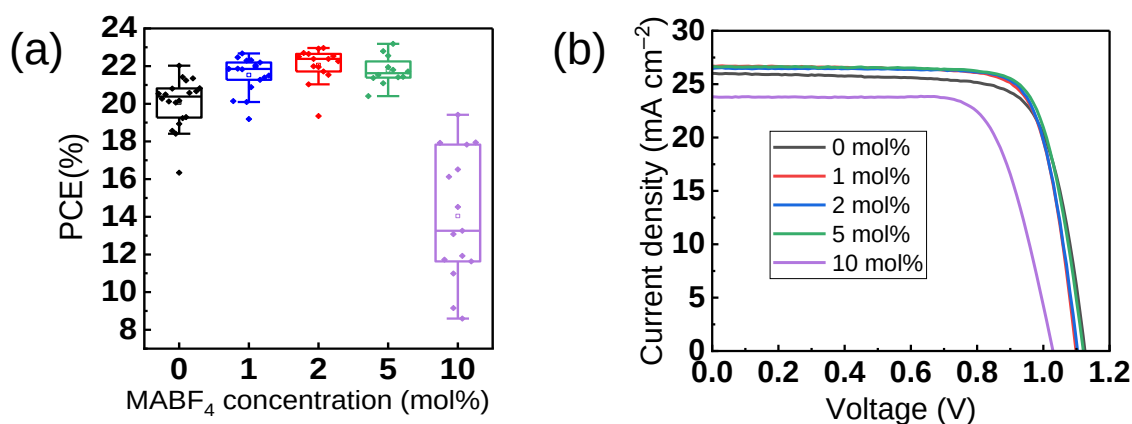


Figure1. PV performance of the PSCs with and without MABF₄: (a) distribution of the PCE; (b) J-V Curve

層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜の ソルベントアニールによる配向制御に関する研究 (II)

A study on orientation control of layered perovskite

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ thin films by solvent annealing (II)

岐阜大院自然研¹、岐阜大工² °大島 浩暉¹、川上 翔万¹、傍島 靖²、吉田 憲充^{2*}

Gifu Univ., °Hiroki Oshima, Shoma Kawakami, Yasushi Sobajima,

*Norimitsu Yoshida

*E-mail: yoshida.norimitsu.v0@f.gifu-u.ac.jp

近年、新たな太陽電池材料として注目されるペロブスカイト材料の中でも、比較的大気中での安定性に優れる層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=1\sim4$)^[1]が注目されている。我々は、タンデム型太陽電池のトップセルへの展開のために、2.0 eV という大きなバンドギャップを持つ $n=2$ の層状ペロブスカイトについて研究を行っている。問題点としては、室温条件下で製膜を行った場合に電流パスとして機能する Pb-I 層が基板に対して水平方向に成長し、キャリア輸送が阻害されてしまう^[1]ことが挙げられる。これまでに我々は、製膜時の熱アニール処理^[2]や $50^\circ\text{C}\sim 135^\circ\text{C}$ でのソルベントアニール^[3]などによって、Pb-I 層を基板に対して垂直に成長させ得ることを報告してきた。本研究では、配向性のさらなる改善のために室温条件下でのソルベントアニールを行った。

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜はスピンコーティング法を用いて作製した^[1,2]。溶質として、ヨウ化鉛(PbI_2)、ブチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{HI}$)、メチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{CH}_5\text{N}\cdot\text{HI}$)、溶媒として N,N -ジメチルホルムミド($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: DMF)を用いた。この溶液を加熱温度 80°C で 30 分間攪拌した後、10 分間室温で自然冷却した。基板には SnO_2 (縦横 16 mm $\times$ 16 mm、厚さ 1.1 mm)を用いた^[2]。この基板に溶液を 100 μl 滴下し 6000 rpm でスピンコーティングを行うと同時に、基板から 10 cm の位置から窒素ガス流を吹き付けて^[4]製膜を行った。その後、容量 200 ml のビーカー内にて DMF を用いて^[3]室温下で 0~20 分間ソルベントアニール処理を行った。あわせて貧溶媒アニールも用い同様の実験を行った。

作製した試料の配向性は X 線回折測定 (θ - 2θ 法) により評価した。配向性は、Pb-I 層が基板に対して平行に成長していることを示す (060) 面からのピークの面積強度 $I_{(060)}$

($2\theta = 13.5^\circ$)と、Pb-I 層が基板に対して垂直に成長していることを示す(202) 面からのピークの面積強度 $I_{(202)}$ ($2\theta = 28.3^\circ$) の比 $r = I_{(202)} / I_{(060)}$ で評価した。

Figure 1(a)に製膜直後の、Fig.1(b)にソルベントアニール処理を 17.5 分行った試料の X 線回折パターンを示す。また、粉末試料のパターン^[5]もあわせて示す。Fig. 1(b)より、ソルベントアニールにより (0k0) 面からのピークが(202) 面からのピークと比較して小さくなっていることがわかる。面積強度の比 $r = I_{(202)} / I_{(060)}$ については、ソルベントアニールによって最大 $r = 58$ となった。以上より、室温条件下でソルベントアニール処理を行うことで、Pb-I 層の基板に対する優先配向を改善することができた。

[1] D. H. Cao *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 7843. [2] Y. Futamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SK1007. [3] 川上ら, 2023 年秋季応物学会, 22p-C601-14 (2023). [4] V. O. Eze *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 02BF08. [5] C. C. Stoumpos *et al.*, Chem. Mater., 28 (2016) 2852.

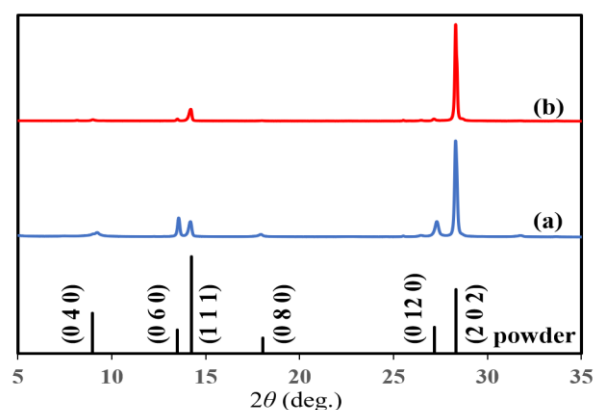


Figure 1 X-ray diffraction patterns of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ thin films (a) before and (b) after (17.5 min.) solvent annealing. Main powder patterns of the material are also indicated.

アルカリ金属水酸化物処理を行った高性能ペロブスカイト太陽電池

Higher-Performing Perovskite Solar Cells Treated with Alkali Metal Hydroxide

九大 WPI-I2CNER (CESD) 藤田 悠希, 郭 章林, °松島 敏則

WPI-I2CNER (CESD), Kyushu Univ. Y. Fujita, Z. Guo, °T. Matsushima

E-mail: tmatusim@i2cner.kyushu-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の性能は飛躍的に向上し、実用化に向けて研究・開発が進められている。光電変換性能を向上させるためにペロブスカイト層の表面の欠陥パッシベーションが用いられる。さらに、ペロブスカイト層下部の輸送層の表面処理も重要である。SnO₂ 電子輸送層の表面を KOH により処理すると光電変換性能が向上することが知られている[1,2]。本研究では、様々なアルカリ金属水酸化物を用いて SnO₂ 電子輸送層の表面処理を行った。適切なアルカリ金属水酸化物の選択および表面処理法の最適化を行うと効率と高温耐久性が同時に向上することを見出した。

SnO₂ 電子輸送層を LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH を用いて表面処理した。未処理と比較すると、LiOH、NaOH、KOH により表面処理を行うと初期効率 (AM1.5G、100 mW cm⁻²) は向上するが、高温耐久性 (光照射+85°C) が低下した (図 1 と図 2)。TOF-SIMS、XPS、PL、XRD、SEM 測定結果より、LiOH、NaOH、KOH 処理を行うとペロブスカイトの膜質が改善されること及び SnO₂ 電子輸送層への電子取り出しが向上することを見出した。しかし、RbOH や CsOH を用いて表面処理を行うと初期効率は低下する一方で高温耐久性は向上した (図 1 と図 2)。次に、KOH と CsOH の混合溶液 (図中 KOH+CsOH) を用いた表面処理や KOH→CsOH (図中の KOH/CsOH) もしくは CsOH→KOH (図中の CsOH/KOH) の逐次処理を試みた。理由は未だ明らかではないが、最初に KOH、次に CsOH を用いた逐次処理 (KOH/CsOH) を行うと、光電変換効率と高温耐久性が同時に向上することを見出した (図 1 と図 2)。

[1] F. Deng et al., ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 401–410.

[2] J. Du et al., ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5, 1914–1921.

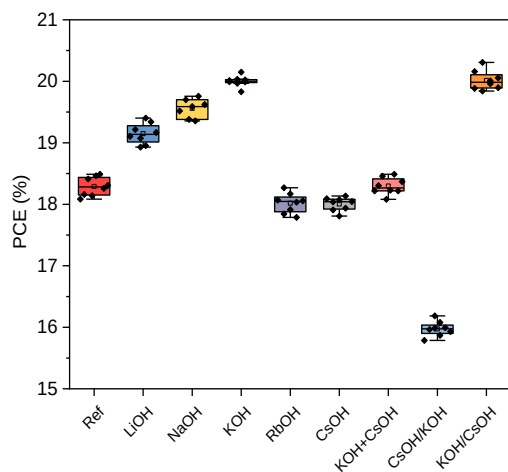


図 1. 光電変換効率 (AM1.5G、100 mW cm⁻²)

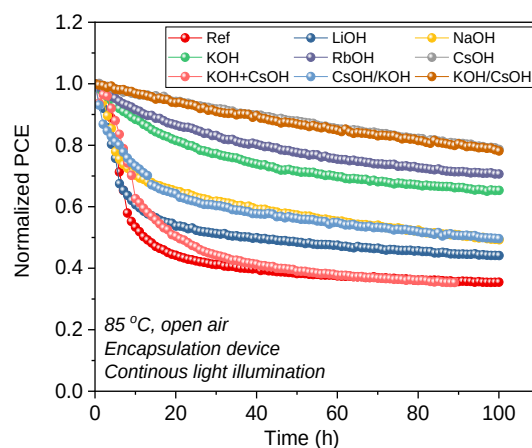


図 2. 高温耐久性 (光照射+85°C)

ペロブスカイト太陽電池における PDINO カソードバッファ層の役割

Role of PDINO cathode buffer layers in perovskite solar cells

筑波大数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(D)陳 奕舟¹, 山口 世力^{1,2}, 井上 開渡¹, 佐藤 睦¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, IQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Yizhou Chen¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2330083@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

〔序論〕ペロブスカイト太陽電池は、低コスト、高効率、フレキシブルなどの利点から、次世代太陽電池のひとつとして期待されている。PDINO (Fig. 1) のカソードバッファ層 (CBL) は、電子輸送材料 PC₆₁BM と Ag 電極の間に界面双極子層を形成し、その界面におけるショットキーバリアの形成を抑制することで逆構造ペロブスカイト太陽電池の性能を向上させると報告されている[1]。一方で、双極子の向きや役割などについては統一的な理解がなされていない。本研究では、PDINO の電荷状態を電子スピン共鳴 (ESR) 法で観測し、その CBL の役割について調査した。

〔実験〕本研究では、ITO/PEDOT:PSS/(BA_{0.5}PEA_{0.5})₂FA₃Sn₄I₁₃/PC₆₁BM/PDINO/Ag 構造の太陽電池素子を用いた (Fig. 2)。PEDOT:PSS、ペロブスカイト、PC₆₁BM および PDINO はスピンコート法により、Ag は真空蒸着法により製膜した。薄膜試料も同様な手順で作製した。作製したサンプルを窒素雰囲気下で封止し、室温および 70 K の低温で ESR 測定を行った。

〔結果と考察〕70 K で、PC₆₁BM、PC₆₁BM/Ag、PC₆₁BM/PDINO、および PC₆₁BM/PDINO/Ag の ESR 測定を行った (Fig. 3)。PC₆₁BM 単膜、PC₆₁BM/Ag の 2 層膜では、明瞭な ESR シグナルが観測されなかった。PC₆₁BM/PDINO の 2 層膜では、PDINO アニオン由来の $g = 2.0033$ の ESR シグナルが観測された。さらに、PC₆₁BM/PDINO/Ag の 3 層膜では、PDINO アニオン由来のシグナルに加えて、PC₆₁BM アニオン由来の $g = 1.9998$ の ESR シグナルが観測された。これは、PDINO カソードバッファ層が PC₆₁BM と PDINO の間に界面双極子層として働き、Ag の仕事関数を実効的に低減させた結果、積層によるフェルミ準位の一致過程で、Ag から PC₆₁BM に電子が拡散したことを示唆する。この電子拡散により、PC₆₁BM と Ag の間にショットキー接触ではなく、オーミック接触が形成し、太陽電池素子の V_{oc} と FF の向上に寄与すると考えられる。

参考文献 : [1] Y. Hou *et al.*, *Adv. Mater.* **28** (2016) 5112.

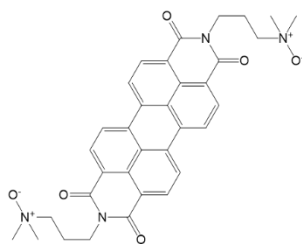


Fig. 1. Molecular structure of PDINO.

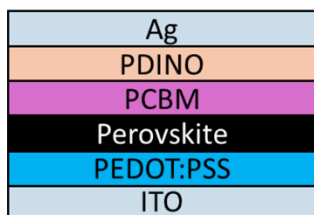


Fig. 2. Schematic structure of solar cell devices.

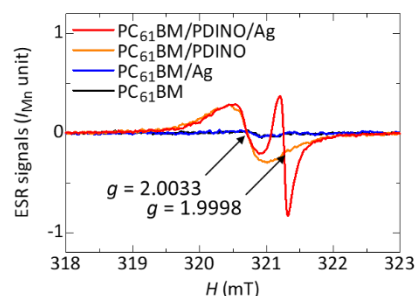


Fig. 3. ESR spectra of thin-film samples at 70 K.