

Chap 2

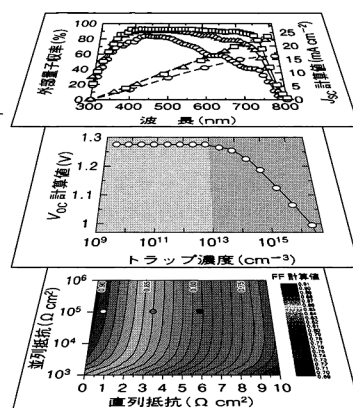
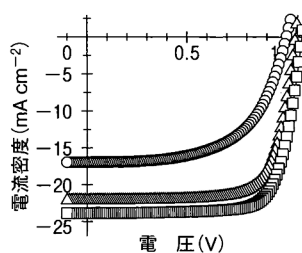
ペロブスカイト太陽電池
の発電特性解析Device Analyses for Photovoltaic
Performance of Perovskite Solar Cells

大北 英生

(京都大学大学院工学研究科)

Overview

次世代太陽電池として脚光を集めているペロブスカイト太陽電池は2012年にエネルギー変換効率(power conversion efficiency : PCE) 10%を超える固体素子が報告されて以来、研究開発が急速に進展し、2022年にはエネルギー変換効率は25%を超えるに至っている。この急速な効率向上を可能にしたのは、新規材料系の開発とともに、発電特性解析による損失過程の解明が同時に進められたことが大きいといえる。本章では、発電特性解析に焦点を当てて、太陽電池の主要パラメータである短絡電流密度(short-circuit current density)、開放電圧(open-circuit voltage)、曲線因子(fill factor)における限界値と実測値との差についてデバイス物理に基づき解析した研究事例を紹介する。



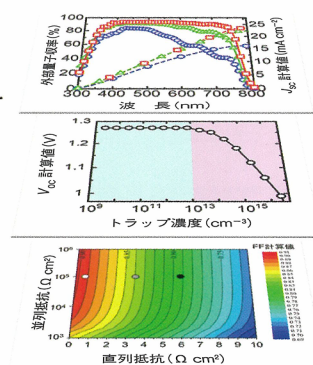
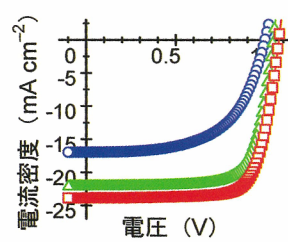
▲ペロブスカイト発電特性解析の概略図

[カラー口絵参照]

■ KEYWORD □マークは用語解説参照

- 短絡電流密度 (short-circuit current density)
- 開放電圧 (open-circuit voltage)
- 曲線因子 (fill factor)
- エネルギー変換効率 (power conversion efficiency : PCE)
- 輻射再結合 (radiative recombination) □

- 外部量子収率 (external quantum efficiency : EQE)
- 無輻射再結合 (nonradiative recombination) □
- 理想因子 (ideality factor)
- 直列抵抗 (series resistance) □
- 並列抵抗 (parallel resistance) □



2章 ペロブスカイト発電特性解析の概略図
(p. 62 参照)

はじめに

ペロブスカイト太陽電池は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に代表される ABX_3 型構造からなる金属ハライドペロブスカイトを発電層に用いた電池である。Aサイトに CH_3NH_3 のような有機アミンが用いられることがあるが、光・電子物性を支配しているのは BX_3 構造の金属ハライドであり、基本的には無機半導体であるといえる。しかし、シリコンなどの無機半導体と異なり、金属ハライドペロブスカイトは室温で有機溶媒に溶解するので溶液塗布による製膜、つまり印刷技術による生産が可能のため、次世代太陽電池として注目を集めている。また、低温での製膜が可能のため、プラスチックなどのフレキシブル基板を用いた生産が可能であり、超軽量な太陽電池とすることにより従来設置できなかったような場所での発電が期待されている。

ペロブスカイト太陽電池の原型は、2009年の宮坂らの報告^[1]にさかのぼることができ、当初は色素増感太陽電池の増感色素の代わりにペロブスカイト材料が用いられていた。大きな転機となったのは、固体化された素子を用いてエネルギー変換効率(power conversion efficiency: PCE)10%を超える報告^[2,3]が2012年になされたことであり、それ以来急速に研究開発が進展した。しかし、当初はデータのばらつきが大きく、2012年の論文でも10%を超える素子のごくわずかであり、ほぼ0%の素子まで広く分布している^[2]。また、電流-電圧特性に大きなヒステリシスがみられるなどの課題もあり、物性を詳細に解析することは困難な状態がしばらく続いた。

第二の転機は、材料純度の向上^[4]と非溶媒を用いた製膜法の確立^[5,6]であり、高品質なペロブスカイト膜が得られることにより素子特性が向上し、再現性の向上とヒステリシスの低減も同時に実現されるようになった。これにより物性研究も大きく進展し、素子特性のさらなる向上に大きく貢献することとなった。

本章では、非溶媒を用いた製膜法により作製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池について、短絡電流密度(short-circuit current density, J_{sc})、開放電圧(open-circuit voltage, V_{oc})、曲線因子(fill

factor, FF)の各パラメータについてデバイス物理の観点から損失過程を定量的に解析した研究事例^[7,8]を紹介する。

1 短絡電流密度

光電流は光活性層に捕集される光子数に依存するので、 J_{sc} に対する光活性層の膜厚依存性について検討した。ペロブスカイト前駆体溶液の濃度を系統的に変えて光活性層を製膜することにより、膜厚(L)が $\sim 100\text{ nm}$ 、 $\sim 300\text{ nm}$ 、 $\sim 500\text{ nm}$ の素子を作製し膜厚による J_{sc} の違いについて検討するため、各素子の外部量子収率(external quantum efficiency: EQE)スペクトルを測定した。図2-1に示すように膜厚が薄くなるにつれて長波長域にEQE値が低下していることがわかる。得られたEQEスペクトルとAM(エアマス)1.5Gの太陽光スペクトルを用いて得られる光電流 $J_{\text{sc}}^{\text{calc}}$ を求めると、膜厚の薄い素子から順に計算値は 16.5 mA cm^{-2} 、 22.2 mA cm^{-2} 、 23.5 mA cm^{-2} となり、 J_{sc} の実測値とはほぼ一致することがわかる。すなわち、薄膜素子における J_{sc} の低下は、EQEスペクトルにおける長波長域の低下によるものであるといえる。

さらに、これらのEQEスペクトルは各素子の反射モードでの吸収スペクトル(図2-1のプロット)とほぼ一致していることから、長波長域におけるEQE値の低下は膜厚の減少による吸収の低下に起因していると結論できる。薄膜素子においてEQE

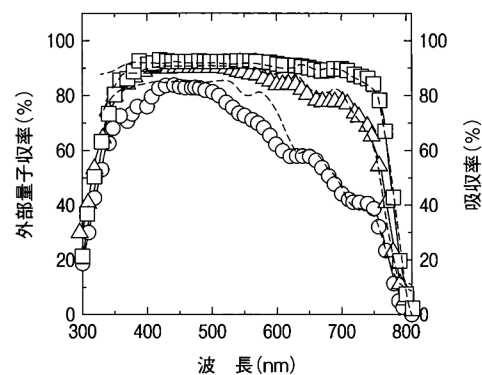


図2-1 ペロブスカイト太陽電池の外部量子収率(プロット)および吸収スペクトル(破線)
活性層の膜厚 $\sim 100\text{ nm}$ (○), $\sim 300\text{ nm}$ (△), $\sim 500\text{ nm}$ (□)。

スペクトルと反射モードでの吸収スペクトルの一致がやや悪いのは、反射モードでの吸収測定において光軸が鉛直からやや傾いて測定しているために干渉効果が異なっているためである。その違いを除けば EQE スペクトルと反射モードでの吸収スペクトルはほぼ一致しており、これから求められる内部量子収率(internal quantum efficiency : IQE) はほぼ 100%であることを示している。

したがって、これらの結果は、全波長域にわたって高い EQE 値を実現するには、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトからなる光活性層の膜厚としては 500 nm 程度必要であることを意味している。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池に対する光学シミュレーションに関する研究^[9]においても、同様に J_{SC} は膜厚 500 nm 程度で飽和することが報告されており、IQE=100%の条件において 23.8 mA cm^{-2} と見積もっている。この値は、 J_{SC} の実測値とほぼ一致しており、今回作製した素子においても IQE はほぼ 100%を実現しているといえる。つまり、光捕集から電流発生までにおいて損失過程はほぼゼロであることを意味しており、ペロブスカイト太陽電池の高い発電特性を裏づけている。

2 開放電圧

次に、 V_{OC} の粒径依存性について検討する。粒径(膜厚)が増加するにつれて V_{OC} は 1.00 V から 1.08 V へと 1 割近くも向上しており、再結合機構に違いがあると考えられる。照射下における擬フェルミ準位分裂が V_{OC} に等しいとすると、開放電圧は式(1)で表される。

$$qV_{\text{OC}} = E_g - k_B T \ln \left(\frac{N_c N_v}{np} \right) \quad (1)$$

ここで、 q は電気素量、 E_g はペロブスカイトのバンドギャップ、 k_B はボルツマン定数、 T は素子の温度、 N_c および N_v はそれぞれ伝導体および価電子帯の有効状態密度、 n および p はそれぞれ電子濃度および正孔(ホール)濃度である。回路開放状態では電流はゼロであるので、電荷生成速度 $G(=J_{\text{SC}}/qL)$ と電荷再結合速度 R は等しい。電荷再結合がバンド間の

直接輻射再結合のみである場合には、 R_{rad} はキャリア濃度 np に比例するので $np \propto R = G \propto J_{\text{SC}}$ の関係を示す。

電荷再結合がトラップを介した Shockley-Read-Hall 機構^[10,11]による SRH 再結合のみである場合には、 R_{SRH} は $n \approx p$ の条件ではキャリア濃度 n とトラップ濃度 p_t の積 np_t に比例するので $n \propto R = G \propto J_{\text{SC}}$ の関係を示す(電子トラップの場合は n と p が入れ替わるだけで再結合速度がキャリア濃度の一次に比例することは変わらない)。

一方、ダイオードである太陽電池素子の理想因子(ideality factor)を n_{id} 、逆バイアス下での飽和電流密度を J_0 とすると等価回路モデルから式(2)が得られる。

$$qV_{\text{OC}} = n_{\text{id}} k_B T \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}}{J_0} \right) \quad (2)$$

したがって、電荷再結合がバンド間の直接輻射再結合のみである場合には理想因子は 1 になり、SRH 再結合($n \approx p$ の条件で)では理想因子が 2 になることがわかる。実際の素子では、直接輻射再結合と SRH 再結合の両方の機構が関与するので、再結合速度 R は式(3)で与えられる。

$$\begin{aligned} R &= R_{\text{rad}} + R_{\text{SRH}} \\ &= \left(B_{\text{rad}} + \frac{C_n C_p N_t}{C_n (n + n_1) + C_p (p + p_1)} \right) (np - n_i^2) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 B_{rad} は輻射再結合(radiative recombination)係数、 C_n および C_p はトラップサイトにおける電子および正孔の捕獲係数、 N_t はトラップ濃度、 n_1 および p_1 はフェルミ準位がトラップ準位 E_t にあるときの電子および正孔濃度、 n_i は真性キャリア濃度である。上述の場合と同様に、 $R = G \propto J_{\text{SC}}$ の関係と式(3)を用いることで理想因子と関連づけることができる。式(3)において再結合に関する B_{rad} 、 C_n 、 C_p などのパラメータはペロブスカイトの物性値から見積もることができる。

したがって、実測される理想因子を再現するように式(3)の残りのトラップに関するパラメータを選

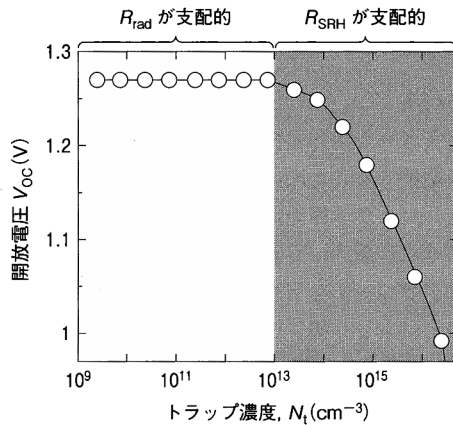


図 2-2 ペロブスカイト太陽電池の開放電圧のトラップ濃度依存性

ぶことによりトラップ濃度 N_t を見積もることができる。 J_{sc} の対数と V_{oc} の関係は各膜厚の素子に対してトラップ濃度をそれぞれ $N_t = 5.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 100 \text{ nm}$), $N_t = 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 300 \text{ nm}$), $N_t = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 500 \text{ nm}$) とすることによりよく再現できることから、膜厚の増加とともにトラップ濃度が減少していることがわかった。つまり、粒径が大きくなるにつれてトラップ濃度の低い質のよい結晶が得られているといえる。

上述の解析により得られた開放電圧とトラップ濃度の関係を図 2-2 に示す。トラップ濃度 N_t が 10^{13} cm^{-3} 程度までは N_t の低下とともに V_{oc} が向上していることから、この領域では SRH 再結合が支配的であるといえる。これに対して、 N_t が 10^{13} cm^{-3} 以下では N_t によらず V_{oc} は 1.27 V で飽和し一定値を示していることから、この領域では直接輻射再結合が支配的であるといえる。つまり、トラップ濃度を 10^{13} cm^{-3} 程度にまで低減することができれば、

V_{oc} はほぼ上限値を実現できることを意味している。

3 曲線因子

曲線因子は、太陽電池の等価回路において直列抵抗 (series resistance) R_s および並列抵抗 (parallel resistance) R_p がともに無視できる場合には式 (4) の経験式がよい近似を与える^[12~14]。

$$FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{1 + v_{oc}} \quad (4)$$

ここで v_{oc} は規格化された電圧 $v_{oc} = qV_{oc}/n_{id}k_B T$ である。一方、 R_s あるいは R_p が無視できない場合には式 (5) にて表される^[12~14]。

$$FF = FF_s \left(1 - \frac{v_{oc} + 0.7}{v_{oc}} \frac{FF_s}{r_p} \right) \quad (5)$$

ただし、 $FF_s = FF_0(1 - 1.1r_s) + \frac{r_s^2}{5.4}$, $r_s = R_s \frac{J_{sc}}{V_{oc}}$, $r_p = R_p \frac{J_{sc}}{V_{oc}}$ である。

つまり、曲線因子は J_{sc} や V_{oc} などの太陽電池特性と n_{id} , R_s , R_p などのダイオード特性により予測できることを示している。

そこで、太陽電池素子の暗電流特性を等価回路モデルにより解析し、ダイオード特性 n_{id} , R_s , R_p を評価し、式 (5) を用いて得られる FF と実測の FF を比較した。表 2-1 は正孔(ホール)輸送層 (hole-transporting layer) の膜厚が異なる素子に対して、実測値と計算値の比較をまとめたものである。いずれの膜厚の素子に対しても数%の誤差範囲で計算値と実測値は一致しており、ペロブスカイト太陽電池においても経験式が有効であることを示している。すなわちペロブスカイト太陽電池の曲線因子は、太陽電池特性ならびにダイオード特性に支配されてい

表 2-1 ペロブスカイト太陽電池のダイオード特性と曲線因子の関係^{a)}

正孔輸送層の膜厚 (nm)	理想因子	直列抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)	並列抵抗 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	FF 計算値	FF 実測値
130	1.6	6.0	200	0.72	0.71
170	1.6	6.0	100	0.72	0.72
230	1.6	7.5	800	0.69	0.69
310	1.6	9.0	200	0.67	0.67

a) 順方向掃引での測定値。

★ COLUMN ★

★いま一番気になっている研究者

Martin Stolterfoht 博士

(ドイツ・ポツダム大学物理学・宇宙物理学研究所)

Martin Stolterfoht 博士はポツダム大学の物理学・宇宙物理学研究所のソフトマター物理グループにてペロブスカイトサブグループを率いている。デバイス物理の観点からペロブスカイト太陽電池の素子特性を解析し、定量的に損失機構を明らかにしている。

にしている。

たとえば、定常および時間分解発光測定による解析を駆使することにより擬フェルミ準位分裂を実測し、バルクや界面における無輻射再結合損失をそれぞれ定量的に評価することに成功している。

このアプローチをデバイスからの面発光に適用することにより、擬フェルミ準位分裂のマッピングを作成することが可能であり、デバイスにおける無輻射損失の可視化を実現している。

ることを意味する。

上述の解析により求めた直列抵抗を正孔輸送層の膜厚に対してプロットし、傾きから正孔輸送層の導電率を評価すると $\sigma = 5.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と見積もられた。興味深いことに、切片は原点を通らないことから正孔輸送層以外に抵抗成分が存在していることを示している。切片での体積抵抗率は $3.4 \Omega \text{ cm}^2$ であり、電子輸送層 (electron-transporting layer) である TiO_2 膜の体積抵抗率 $0.4 \Omega \text{ cm}^2$ よりも 1 桁以上大きいことから、電子・正孔輸送層だけでなく界面に由来する抵抗成分も存在していることを示唆している。

④ エネルギー変換効率

最後に、これまでの解析結果をもとにエネルギー変換効率について議論する。短絡電流密度 J_{sc} に対しては、内部量子率がほぼ 100% と電荷生成から回収に至る過程には損失はほとんどみられず光捕集が律速過程である。実際、500 nm 程度の膜厚があれば光捕集はほぼ飽和しており 24 mA cm^{-2} 程度が得られている。開放電圧 V_{oc} は再結合機構に依存しており、SRH 再結合などの無輻射再結合による損失 (nonradiative recombination) をできるだけ抑制し、避けることのできない輻射再結合損失のみにすることができれば理論限界値を得ることができる。上述の解析に基づけば、輻射再結合損失のみの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池では開放電圧

の上限値は 1.27 V を見積もられる。曲線因子 FF は素子の太陽電池特性およびダイオード特性によって経験式に見積もることができる。上述の解析に基づけば、直列抵抗および理想因子の低減により FF 向上の余地があり、たとえばシリコン太陽電池と同じく $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ 程度にまで低減できれば 0.83 にまで向上し、同時に理想因子も 1 にすることができれば 0.89 にまで向上すると期待される。

これらをまとめると表 2-2 のように整理され、理想的な条件では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率は 27% にまで向上する余地があるといえる。参考までに、2022 年の時点で報告されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池の最高効率は 22.1% であり^[15]、各パラメータは $J_{\text{sc}} = 23.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{\text{oc}} = 1.13 \text{ V}$ 、 $\text{FF} = 0.818$ であるので、開放電圧に向上の余地が多く残されているといえる。

⑤ まとめと今後の展望

ペロブスカイト太陽電池の各太陽電池特性についてデバイス物理の観点から解析し損失原因について議論した。その結果、 J_{sc} については、損失過程はほとんどみられずほぼ上限の値が得られていることがわかった。 V_{oc} については、トラップを介した無輻射再結合がおもな損失要因であり、極限にまで無輻射再結合損失を低減することにより 1.27 V にまで向上しうると期待される。FF については、素子

表 2-2 MAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池の効率予測^{a)}

素子特性	MAPbI ₃ ペロブスカイト太陽電池				c-Si 太陽電池 ^[16]
	2017 ^[8]	低直列抵抗	理想因子 1	理想因子 1 低直列抵抗	
$N_t(\text{cm}^{-3})$	$\approx 10^{15}$	$\approx 10^{15}$	$< 10^{13}$	$< 10^{13}$	$< 10^{13}$
n_{id}	1.6	1.6	1	1	1
$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	6.0	0.5	6.0	0.5	0.5
$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	10^5	10^5	10^5	10^5	$\approx 10^4$
$J_{\text{sc}}(\text{mA cm}^{-2})$	23.6	24	24	24	41.8
$V_{\text{oc}}(\text{V})$	1.06	1.06	1.27	1.27	0.740
FF	0.768	0.83	0.79	0.89	0.827
PCE(%)	19.2	21	24	27	25.6

a) MA : methylammonium.

のダイオード特性として直列抵抗を $0.5 \Omega \text{ cm}^2$ にまで低減し、無輻射再結合損失のない理想因子が 1 の状態を実現できれば 0.89 にまで向上すると期待される。したがって、これらの条件を同時に実現できればエネルギー変換効率は 27% にまで向上しうるといえる。

本章では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトに限定して話を進めたが、ほかのペロブスカイトについても同様の解析が可能であり、エネルギー変換効率をできるだけ高めるためにはどの損失過程を低減する必要があるのかを明確にすることができる。

◆ 文 献 ◆

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
- [2] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
- [3] H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.*, **2**, 591 (2012).
- [4] A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokito, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Murata, *Chem. Lett.*, **43**, 711 (2014).
- [5] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014).
- [6] M. Xiao, F. Huang, W. Huang, Y. Dkhissi, Y. Zhu, J. Etheridge, A. Gray-Weale, U. Bach, Y.-B. Cheng, L. Spiccia, *Angew. Chem.*, **126**, 10056 (2014).
- [7] H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Mater.*, **28**, 917 (2016).
- [8] H. D. Kim, H. Ohkita, *Sol. RRL*, **1**, 1700027 (2017).
- [9] J. M. Ball, S. D. Stranks, M. T. Hörantner, S. Hüttner, W. Zhang, E. J. W. Crossland, I. Ramirez, M. Riede, M. B. Johnston, R. H. Friend, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 602 (2015).
- [10] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [11] R. N. Hall, *Phys. Rev.*, **83**, 228 (1951).
- [12] M. A. Green, *Solid State Electron.*, **24**, 788 (1981).
- [13] M. A. Green, *Sol. Cells*, **7**, 337 (1982).
- [14] B. Qi, J. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 8972 (2013).
- [15] N. Li, A. Feng, X. Guo, J. Wu, S. Xie, Q. Lin, X. Jiang, Y. Liu, Z. Chen, X. Tao, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103241 (2022).
- [16] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **23**, 805 (2015).