

# 強誘電性半導体ペロブスカイト太陽電池の開発

香川大学 創造工学部先端材料科学領域 馮 旗

## Development of Ferroelectric Semiconductor Perovskite Solar Cells

Qi FENG

Faculty of Engineering and Design, Kagawa University

ペロブスカイト太陽電池は非常に注目される新規太陽電池である。しかしこの太陽電池のメカニズムや使用されるハロゲンペロブスカイト物質の基本物性に対する理解が不十分である。本研究では  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  ペロブスカイトについて結晶構造解析や圧電性および強誘電性測定等を行い、その強誘電的挙動を明らかにした。 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  ペロブスカイトは反強誘電体であるが、電場印加による分極処理によって自発分極の方向が反転し、強誘電体へ相転移することができる。55°Cのキュリー温度以上では常誘電体へ変化し、室温に冷却すると、再び反強誘電体に戻る。この結果から強誘電性半導体太陽電池の電荷分離メカニズムを提案した。このメカニズムを用いてペロブスカイト太陽電池の I-V 曲線ヒステリシスや高いエネルギー変換率等の謎を説明できる。ペロブスカイト太陽電池では反強誘電性半導体および強誘電性半導体光吸収層が半導体と強誘電体の電荷分離相乗効果があるため、通常の半導体太陽電池より高いエネルギー変換率を実現できる。

The perovskite solar cells (PSCs) have allured massive scientific attention. However, fundamental understanding of the halide perovskites used in PSCs is still limited. We explore the ferroelectric (FE) behavior of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite by the structural analysis and the measurements of the piezoelectric and ferroelectric responses. Antiferroelectric (AFE) nature of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  perovskite was first experimentally proved by piezoelectric force microscopy measurements, which also undoubtedly demonstrates the transformation of the AFE phase to the FE phase by applying an electric field at the room temperature, and the FE phase can be returned to the AFE phase after heat treatment at above its Curie temperature (55 °C) and then cooling down to room temperature, namely being reversibly tunable between AFE and FE phases. Based on the AFE behavior, we propose a FE semiconductor charge separation mechanism for PSCs, which might help us to understand the origin of I-V hysteresis in the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells. The FE semiconductor solar cells will exhibit higher PCE performance than those of the normal semiconductor solar cells due to both the semiconductor charge separation and FE charge separation working in the FE semiconductor solar cells.

### 1. はじめに

( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) $\text{PbI}_3$  を代表する有機-無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の歴史が浅く、2009年に宮坂氏らに報告されてから、エネルギー変換率は4%から2017年に25%に

急速に向上し、結晶性シリコン太陽電池の変換率(25%)に急接近している<sup>1)</sup>。さらに原料コストが安く、低コスト溶液プロセスで大量製造できる有望な次世代太陽電池と期待されて精力的に研究開発が進められている。その高性能の理由は、優れた光電量子効率、光電子とホールの長い拡散距離と高い移動度等があげられている。しかし、この太陽電池の性能は作製条件や電極の構造によって大きく変動し、安定した太陽電池が作成しにくい。さらに測定時の電流 - 電圧 (I-V) 曲線のヒステリシスを示す等、これまでの半導体太陽電池と異なる挙動を示し、電荷分離や電荷移動メカニズムについて、これまでの半導体太陽電池の原理では説明できず、謎だらけである<sup>2,3)</sup>。更なる高性能化にはメカニズムの解明が不可欠である。

I-V 曲線のヒステリシスの謎を解くため、多くの研究が報告され、幾つかの可能性、例えば、イオン移動、界面による電荷トラップ、コンデンサー効果、強誘電効果等が提案された<sup>4-7)</sup>。最近、強誘電効果による説が最も有力視されているが、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  ペロブスカイトの強誘電性について測定条件によって異なり、強誘電性を示す場合と示さない場合が報告され、さらに謎を深めている。我々は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  ペロブスカイトの結晶構造と強誘電性との関係を結晶構造解析と強誘電特性測定で研究を進め、その結果から  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  ペロブスカイトは反強誘電性半導体であることを初めて提案した<sup>8,9)</sup>。しかし、従来の反強誘電体や強誘電体は絶縁体であり、強誘電特性が P-E ヒステリシス測定で評価できるが、反強誘電性半導体や強誘電性半導体はリーク電流が大きいため、P-E ヒステリシス測定による強誘電性評価は信頼できる結果が得られにくい問題がある。

そこで本研究では有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの圧電特性評価等を行い、その強誘電性挙動を調べ、太陽電池の特性、性能、光電変換メカニズム等に与える影響を解明し、強誘電性半導体ペロブスカイト太陽電池の電荷分離メカニズムと作動原理を確立する。さらに強誘電性半導体を利用した太陽電池高性能化の指針を提案する。

## 2. 実験方法

$\text{PbCl}_2$  (48.9mg) と MAI (83.9mg) の粉末のモル比が 1:3 となるように秤量し、DMSO (ジメチルスルホキシド) 溶媒 1ml を加えて攪拌し、 $\text{PbCl}_2$ -MAI 混合溶液を調製した。155℃ に加熱したガラス皿上にピペットを用いて溶液を少量ずつ滴下し反応させた。生成した固体を削り取り  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  粉末試料を得た。 $\text{PbCl}_2$  (166.9mg) と  $\text{MAI}$  (48.6mg) のモル比が 1:1.2 になるように秤量した。秤量した試料に DMSO (ジメチルスルホキシド) 溶媒 0.8ml を加えて攪拌し、 $\text{PbCl}_2$ -MAI 混合溶液を調製した。155℃ に加熱したガラス皿上にピペットを用いて溶液を少量ずつ滴下し反応させた。生成した固体を削り取り  $\text{MAPbCl}_3$  粉末試料を得た。

シリコン基板をエタノールで 10 分間超音波洗浄をして、金蒸着装置 (DESD TOP QUICK COATER SC-701) を用いて 4 min、7 mA で金薄膜を蒸着した。卓上型光表面処理装置 (セン特殊光源 PL16-110) を用いて金蒸着したシリコン基板の UV-オゾン洗浄を行い、基板を事前に 120℃ で加熱した。上記の方法で調製した  $\text{PbCl}_2$ -MAI 混合溶液および  $\text{PbCl}_2$ -MAI 混合溶液はスピコート法を用いて洗浄したシリコン基板上に  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  および  $\text{MAPbCl}_3$  ペロブスカイト膜を作製した。スピコーティング製膜条件は 2000 rpm、30 s で行った。作製した薄膜試料を暗所で 120℃、1 時間保持することでペロブスカイト薄膜が得られた。

合成した  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{MAPbCl}_3$  ペロブスカイト粉末試料を X 線回折装置 (XRD, SHIMADZU XRD-6100) を用いて XRD 測定し、結晶構造を解析した。作製したペロブスカイト薄膜の圧電特性は、走査プローブ顕微鏡 (SPM) システム (SPA-400/Nano Navi Station, SII, NanoTechnology Inc) の原子間力顕微鏡 (AFM) と圧電応答顕微鏡 (PRM) を用いて評価した。

### 3. 結果と考察

$\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  と  $\text{MAPbCl}_3$  試料について XRD を用いて結晶構造解析を行った。 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  は  $I4/mcm$  空間群を有する正方晶系の超格子ペロブスカイト構造を有することがわかった。 $I4/mcm$  空間群を有する正方晶系の超格子ペロブスカイト構造から反強誘電相であることが示唆される。一方、 $\text{MAPbCl}_3$  は  $Pm\bar{3}m$  空間群を有する立方晶系のペロブスカイト構造を有する。即ち、常誘電相であることがわかった。 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  試料の導電率と  $\text{MAPbCl}_3$  試料の導電率を測定した結果、それぞれ  $5 \times 10^{-8}$  [S/cm] と  $2.5 \times 10^{-9}$  [S/cm] であり、絶縁体に近い半導体である。そのため、P-E ヒステリシスを測定する時、リーク電流が高く、信頼できる結果が得られにくい。

強誘電体は圧電特性を示すことが知られており、圧電挙動を調べることで強誘電性を評価することができる。本研究では、圧電応答顕微鏡 (PRM) を用いて  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  と  $\text{MAPbCl}_3$  膜試料の圧電特性評価を行った。Fig. 1 には  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  の変位 - 印加電圧 (D-V) 曲線と  $d_{33}$ -V 曲線 ( $d_{33}=D/V$ ) を示す。注目すべきことは、D-V 曲線と  $d_{33}$ -V 曲線が測定条件によって大きく異なる。-10 V~10 V 電圧範囲で測定した場合、一回目の測定では D-V 曲線がマイナスの D 値を示さず、非強誘電性挙動を示した。 $d_{33}$ -V 曲線はダブルヒステリシス曲線となり、反強誘電性挙動を示した。この結果から  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  は反強誘電相であることが示唆される。しかし、同じ場所を繰り返し測定すると、D-V 曲線はマイナスの D 値を示す強誘電性的バタフライ曲線となり、 $d_{33}$ -V 曲線も強誘電性ヒステリシスへ変化した (Fig. 1(c))。この結果から繰り返し測定することによって  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  は反強誘電相から強誘電相へ変化したことがわかった。一方、 $\text{MAPbCl}_3$  膜試

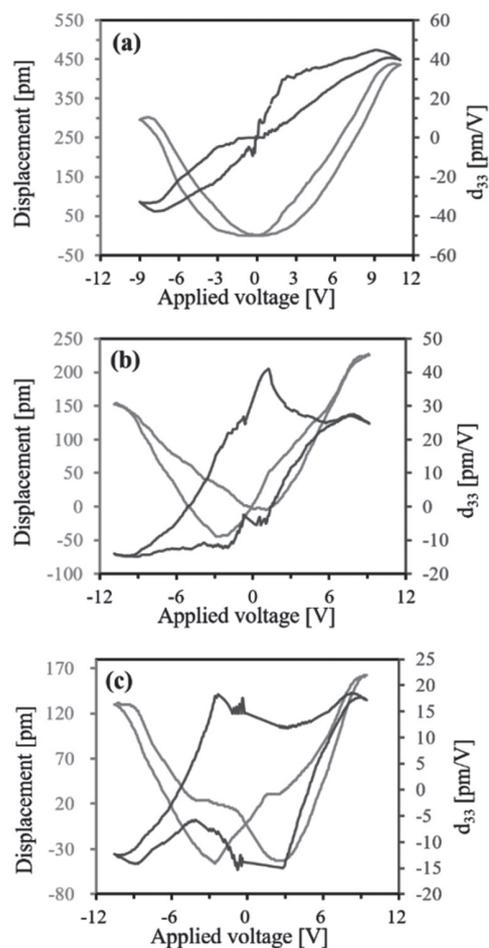


Fig. 1 Displacement-applied voltage (D-V) loops and piezoelectricity-voltage hysteresis loops ( $d_{33}$ -V, obtained by the calculation from  $d_{33}=D/V$ ) for  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  thin film after (a) first scanning, (b) 5<sup>th</sup> scanning and (c) 20<sup>th</sup> scanning in applied bias range of -10 to 10 V. The scanning time for each piezoresponse measurement was set to 200 ms.

料の D-V 曲線はマイナスの D 値を示さず、非強誘電性挙動を示し (Fig. 2)、繰り返し測定してもほとんど変化が見られない。MAPbCl<sub>3</sub> は立方晶であるため、常誘電相である。

さらに反強誘電相から強誘電相への変化について PRM を用いて詳細に調べ、その結果を Fig. 3 に示す。-6 V~6 V 電圧範囲で一回目測定した場合、反強誘電性ダブルヒステリシス d<sub>33</sub>-V 曲線を示し反強誘電性相であるが、-10 V~10 V 電圧範囲で三回目測定すると、強誘電性バタフライ D-V 曲線と強誘電ヒステリシス d<sub>33</sub>-V 曲線へ変化した。注目すべきことは、測定した試料を正方晶から立方晶への相転移温度 (55°C) 以上の 100°C で加熱し室温までに冷却した試料を再度 -6 V~6 V 範囲で測定した場合、再び反強誘電性ダブルヒステリシス d<sub>33</sub>-V 曲線を示した。それを再度 -10 V~10 V 範囲で三回目測定すると、強誘電性バタフライ D-V 曲線と強誘電ヒステリシス d<sub>33</sub>-V 曲線へ変化した。

以上の結果から MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> が反強誘電相であるが、電場を印加し分極処理すると、強誘電相へ相転移することができる。反強誘電相から強誘電相への相転移メカニズムを Fig. 4 に示す。室温では MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> が反強誘電相である。反強誘電相では自発分極が逆向きになっており、お互いに相殺して分極を示さない。しかし、電場を印加して分極処理すると、自発分極の方向が反転し、同じ方向に揃うようになり、まず、フェリ誘電相となり、さらに自発分極の方向が完全に同じ方向に揃うと、強誘電相となる。強誘電相をキュリー温度 (55°C) 以上に加熱すると、常誘電相の立方晶となり自発分極がなくなる。キュリー温度 (55°C) 以下に冷却すると、立方晶が正方晶となり再び反強誘電相に戻る。このサイクルは繰り返すことができる。実際に Fig. 3 の測定を三回繰り返し行い、再現よく反強誘電相から

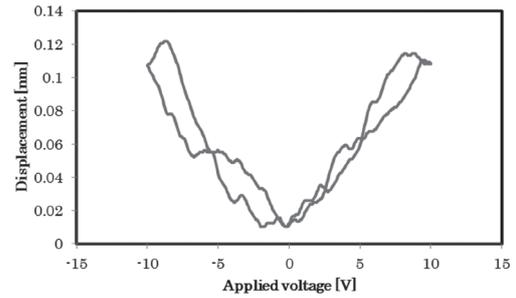


Fig. 2 Displacement-applied voltage (D-E) loop for MAPbCl<sub>3</sub> thin film scanning in applied bias range of -10 to 10 V.

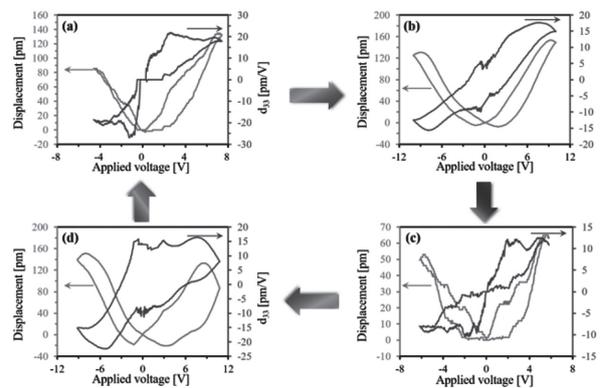


Fig. 3 Displacement-applied voltage (D-V) loops and piezoelectricity-voltage hysteresis loops (d<sub>33</sub>-V) for MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> thin film. (a) As-prepared thin film in applied bias range of -6 to 6 V (first scanning); (b) in applied bias range of -10 to 10 V (3th scanning); (c) after heat treatment at 100 °C in applied bias range of -6 to 6 V again (first scanning); (d) in applied bias range of -10 to 10 V (3th scanning).

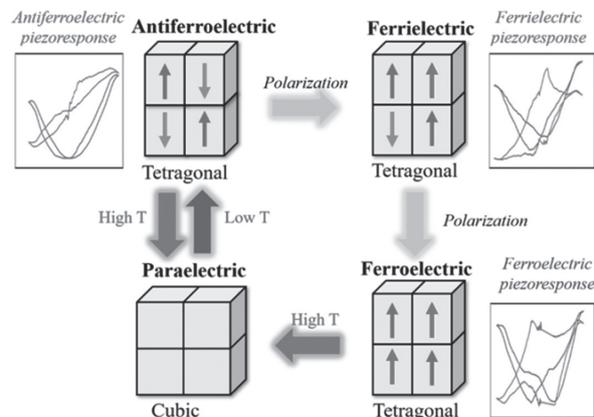


Fig. 4 Schematic representation of phase transition between the AFE, FE and paraelectric phases for MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite.

強誘電相へ、さらに強誘電相から反強誘電相への可逆的な相転移が確認された。

われわれは以上の述べた  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  の反強誘電性挙動がペロブスカイト太陽電池の性能を強く影響すると考え、強誘電性半導体太陽電池の作動原理を提案した。光吸収層半導体の反強誘電性はペロブスカイト太陽電池の電荷分離を促進し太陽電池の性能を向上させることができる。通常の半導体ペロブスカイト太陽電池および反強誘電性半導体ペロブスカイト太陽電池の電荷分離メカニズムを Fig. 5 (a) に示す。通常の半導体光吸収層を利用するペロブスカイト太陽電池では、光が光吸収層に照射すると、励起された光電子と正孔が生成し、電子が n 型半導体 ( $\text{TiO}_2$ ) の伝導帯へ移動し、正孔が p 型半導体 (HTM) の価電子帯へ移動して、プラスとマイナスの電荷が分離され光電流と光電圧が発生する。すなわち、半導体の p-n 接合による電荷分離メカニズムで光電流が取り出される。一方、光吸収層が反強誘電性半導体の場合、光を照射すると、まず半導体の場合と同様に p-n 接合による電荷分離メカニズムで光電圧が発生し、この光電圧によって反強誘電性ペロブスカイト光吸収層が分極処理され、強誘電相へ変化すると共に強誘電性残留分極が発生する。残留分極は光で励起した電子と正孔の分離を促進する。つまり、半導体の p-n 接合による電荷分離効果に加えて強誘電体の残留分極による電荷分離効果も同時に機能するため、高い電荷分離効果が得られ高性能を実現できる。ペロブスカイトが強誘電性半導体の場合でも、同様に強誘電性残留分極が発生し p-n 接合による電荷分離と強誘電性残留分極による電荷分離の相乗効果が得られる。われわれはこのような電荷分離メカニズムを有する太陽電池を、強誘電性半導体太陽電池と定義した。

ペロブスカイト太陽電池は従来の半導体太陽電池と異なり、電流 - 電圧 (I-V) 曲線ヒステリシスを示す。つまり、Fig. 5 (b) に示すように低電圧から高電圧へ測定した光電流値は高電圧から低電圧へ測定した光電流値より低い現象である。この I-V 曲線ヒステリシスは以上に述べた強誘電性半導体太陽電池のメカニズムで説明できる。低電圧から高電圧へ光電流を測定する場合、最初は  $\text{MAPbI}_3$  ペロブスカイトが反強誘電体であり、残留分極がなく半導体の p-n 接合による電荷分離効果のみ働く。一方、高電圧から低電圧へ電流を測定する場合、ペロブスカイト光吸収層に電圧が印加され、反強誘電相が強誘電相へ変化すると共に分極処理され残留分極が生じる。それによって強誘電体の残留分極による電荷分離効果も働くようになり、p-n 接合と残留分極電荷分離相乗効果が出現し、高い光電流値が得られる。すなわち、Fig. 5 (b) に示すように低電圧から高電圧へ測定した I-V 曲線と高電

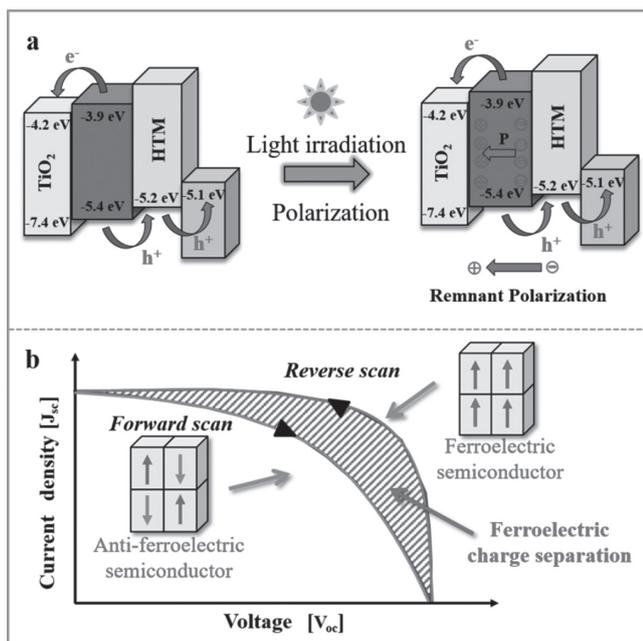


Fig. 5 Schematic illustrations for mysterious behaviors in PSCs. (a) Charge separation mechanism in the AFE semiconductor solar cells and (b) the explanation for J-V hysteresis based on charge separation mechanism.

Table 1. J-V hysteresis and cell performances of perovskite solar cells using different perovskite materials.

Material	Crystal system	Lattice constant (c/a)	Ferroelectricity	Polarization direction	PCE (%)
FAPbI <sub>3</sub>	Hexagonal (P6 <sub>3</sub> mc)	-	Non-ferroelectric	-	4.3 <sup>[12]</sup>
(FAPbI <sub>3</sub> ) <sub>0.85</sub> -(MAPbBr <sub>3</sub> ) <sub>0.15</sub>	Trigonal (P3m1)	1	Ferroelectric	[111]	19.7 <sup>[10]</sup>
MAPbI <sub>3</sub>	Tetragonal (I4/mcm)	1.01	Antiferroelectric	[001]	16.4 <sup>[13]</sup>
MAPbBr <sub>3</sub>	Cubic	1	Paraelectric	-	5.9 <sup>[14]</sup>
MAPbCl <sub>3</sub>	Cubic	1	Non-ferroelectric	-	-
MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	Tetragonal (I4/mcm)	1.007	Antiferroelectric	[001]	19.3 <sup>[11]</sup>
MAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub>	Pseudo-Cubic	1	Weak-ferroelectric	[001]	12.3 <sup>[15]</sup>

圧から低電圧へ測定した I-V 曲線との差は、強誘電性残留分極による電荷分離効果に対応する。このように考えると、I-V 曲線ヒステリシスは、強誘電性半導体太陽電池の電荷分離効率が通常の半導体太陽電池の電荷分離効率より高い証拠である。

近年、各種ハロゲンペロブスカイト化合物はペロブスカイト太陽電池材料として研究されており、Table 1 には代表的なペロブスカイト化合物の結晶構造と太陽電池のエネルギー変換率(PCE)の文献値を示す。その結晶構造から強誘電性、反強誘電性、常誘電性を予想することができる。強誘電性 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.85</sub>-(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub> ペロブスカイトおよび反強誘電性 MAPbI<sub>3</sub> と MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> ペロブスカイトは、高いエネルギー変換率を示し顕著な I-V ヒステリシスを示す。この結果から強誘電性と反強誘電性ペロブスカイトを利用すれば、高性能太陽電池を実現できると示唆される。ハロゲンペロブスカイト化合物に限らず、他の強誘電性半導体や反強誘電性半導体も高性能太陽電池材料になる可能性があると期待される。また、これまでの研究では I-V ヒステリシスがペロブスカイト太陽電池の欠点と認識され、できるだけ I-V ヒステリシスをなくす努力してきた。しかし、以上に述べたように I-V ヒステリシスは強誘電性半導体太陽電池の特徴であり、それを利用すれば高性能太陽電池を実現できる。さらにこれまで I-V ヒステリシスを示すペロブスカイト太陽電池の性能評価においては、低電圧から高電圧への測定結果と高電圧から低電圧への測定結果の平均値で評価されてきたが、強誘電性半導体太陽電池のメカニズムから、高電圧から低電圧への測定結果で強誘電性半導体太陽電池本来の特性に対応しそれで評価すべきと思う。

#### 4. 結論

MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> ペロブスカイトは反強誘電体であるが、電場印加分極処理によって自発分極の方向が反転し、強誘電体へ相転移することができる。55℃のキュリー温度以上では常誘電体となり室温に冷却すると、再び反強誘電体に戻る。この特性はペロブスカイト太陽電池の性能に影響する。ペロブスカイト太陽電池では、反強誘電性半導体および強誘電性半導体光吸収層が半導体の p-n 接合による電荷分離と強誘電性残留分極の電荷分離相乗効果が得られるため、通常の半導体太陽電池より高いエネルギー変換率を実現できる。ペロブスカイト太陽電池の I-V ヒステリシスは、強誘電性半導体太陽電池の特徴である p-n 接合と残留分極の電荷分離相乗効果によるものであり高性能の印である。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心から感謝致します。

## 6. 参考文献

- 1) W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, *Science* **2017**, 356, 1376-1379.
- 2) B. Chen, M. Yang, S. Priya, K. Zhu, *J Phys Chem Lett* **2016**, 7, 905-917.
- 3) N. K. Elumalai, A. Uddin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 157, 476-509.
- 4) H. W. Chen, N. Sakai, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J Phys Chem Lett* **2015**, 6, 164-169.
- 5) J. Beilsten-Edmands, G. E. Eperon, R. D. Johnson, H. J. Snaith, P. G. Radaelli, *Applied Physics Letters* **2015**, 106, 173502.
- 6) S. van Reenen, M. Kemerink, H. J. Snaith, *J Phys Chem Lett* **2015**, 6, 3808-3814.
- 7) Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, *Nat Mater* **2015**, 14, 193-198.
- 8) G. A. Sewvandi, K. Kodera, H. Ma, S. Nakanishi, Q. Feng, *Sci Rep* **2016**, 6, 30680.
- 9) G. A. Sewvandi, D. Hu, C. Chen, H. Ma, T. Kusunose, Y. Tanaka, S. Nakanishi, Q. Feng, *Physical Review Applied* **2016**, 6, 024007.
- 10) W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science* **2015**, 348, 1234-1237.
- 11) H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. B. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* **2014**, 345, 542-546.
- 12) T. M. Koh, K. Fu, Y. Fang, S. Chen, T. C. Sum, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, P. P. Boix, T. Baikie, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 118, 16458-16462.
- 13) N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat Mater* **2014**, 13, 897-903.
- 14) S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. Chan Kim, W. S. Yang, J. Seo, S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2614-2618.
- 15) J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, S. I. Seok, *Nano Lett* **2013**, 13, 1764-1769.
- 16) N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Nature* **2015**, 517, 476-480.