

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7692174号  
(P7692174)

(45)発行日 令和7年6月13日(2025.6.13)

(24)登録日 令和7年6月5日(2025.6.5)

(51)国際特許分類	F I
H 1 0 K 30/50 (2023.01)	H 1 0 K 30/50
H 1 0 K 30/40 (2023.01)	H 1 0 K 30/40
H 1 0 K 85/50 (2023.01)	H 1 0 K 85/50

請求項の数 8 (全26頁)

(21)出願番号	特願2023-554663(P2023-554663)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和4年10月14日(2022.10.14)	(74)代理人	110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/038486	(72)発明者	奥村 紘子 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニックホールディングス株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/063429	審査官	丸橋 凌
(87)国際公開日	令和5年4月20日(2023.4.20)		
審査請求日	令和6年4月10日(2024.4.10)		
(31)優先権主張番号	特願2021-169163(P2021-169163)		
(32)優先日	令和3年10月14日(2021.10.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換材料およびそれを用いた光電変換素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

A、B、X、およびIを含む結晶相を含有し、  
ここで、  
Aは、1価のカチオンであり、かつ、1価の無機カチオンを含み、  
Bは、2価のカチオンであり、かつ、Snを含み、  
Xは、Fであり、  
Bに対するXおよびIの合計のモル比は、2.80以上かつ3.25以下であり、  
Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.50以下であり、  
前記結晶相のCu-K線を用いたX線構造解析によって得られるX線回折パターンに  
おいて、 $25.14^\circ$ 以上かつ $25.17^\circ$ 以下、および $29.13^\circ$ 以上かつ $29.17^\circ$ 以下の回折角2θの範囲にピークが存在する、  
光電変換材料。

【請求項2】

前記Aに対する前記Bのモル比は、1.00超かつ1.30未満である、  
請求項1に記載の光電変換材料。

【請求項3】

Iに対する前記Xのモル比は0.03以上かつ0.19以下である、  
請求項1に記載の光電変換材料。

【請求項4】

前記結晶相は、ペロブスカイト構造を有する、  
請求項 1 に記載の光電変換材料。

【請求項 5】

前記 A は、1 価の有機カチオンをさらに含み、

前記 1 価の無機カチオンと前記 1 価の有機カチオンとの物質量の合計に対する前記 1 価の無機カチオンの物質量の割合が、5 mol % 以上 30 mol % 以下である、  
請求項 1 に記載の光電変換材料。

【請求項 6】

前記 A は、前記 1 価の無機カチオンである、

請求項 1 に記載の光電変換材料。

10

【請求項 7】

前記 1 価の無機カチオンは、Cs を含む、

請求項 1 に記載の光電変換材料。

【請求項 8】

第 1 電極、光電変換層、および第 2 電極を備え、

前記光電変換層は、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の光電変換材料を含む、  
光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、光電変換材料およびそれを用いた光電変換素子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

非特許文献 1 は、 $\text{SnF}_2$  が添加された  $\text{CsSnI}_3$  を用いた太陽電池を開示している。  
非特許文献 2 は、Sn ベースで、かつ I を含むペロブスカイト化合物について、安定性を有する構造を開示している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【文献】Mulmudi H. Kumar、他 13 名、Advanced Materials、2014 年 9 月、26 巻、41、p.7122 - 7127

30

【文献】Weiyin Gao、他 8 名、“Robust Stability of Efficient Lead-Free Formamidinium Tin Iodide Perovskite Solar Cells Realized by Structural Regulation”、J. Phys. Chem. Lett.、2018、9、p.6999-7006

【文献】R. D. SHANNON、“Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”、Acta Cryst.、1976、A32、p.751 - 767

40

【文献】Gregor Kieslich、Shijing Sun、他 1 名、“Solid-state principles applied to organic-inorganic perovskites: new tricks for an old dog”、Chem. Sci.、2014、5、4712 - 4715

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示の目的は、Sn を含む光電変換材料の光電変換効率を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本開示の光電変換材料は、A、B、X、およびIを含む結晶相を含有し、ここで、

Aは、1価のカチオンであり、かつ、1価の無機カチオンを含み、

Bは、2価のカチオンであり、かつ、Snを含み、

Xは、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1つであり、

Bに対するXおよびIの合計のモル比は、2.80以上かつ3.25以下であり、

Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.50以下である。

【発明の効果】

【0006】

本開示は、Snを含む光電変換材料の光電変換効率を向上させる。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、CsSnI<sub>3</sub>およびFASnI<sub>3</sub>について、Goldschmidt tolerance factorの値とAサイトのイオン半径との関係を示す図である。

【図2】図2は、第2実施形態による光電変換素子100の概略構成を示す断面図である。

【図3】図3は、実施例1から3および比較例1の光電変換素子のIV特性を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例5および比較例2の光電変換素子のIV特性を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例6から11および参考例の光電変換素子のIV特性を示すグラフである。

20

【図6】図6は、実施例1および比較例1の光電変換層単膜のフォトルミネッセンス(PL)発光寿命を示すグラフである。

【図7】図7は、比較例1の光電変換材料であるCsSnI<sub>3</sub>のX線回折パターンを示すグラフである。

【図8】図8は、実施例1の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

【図9】図9は、実施例2の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

【図10】図10は、比較例2の光電変換材料であるCsSnI<sub>3</sub>のX線回折パターンを示すグラフである。

【図11】図11は、実施例4の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

【図12】図12は、実施例5の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

30

【図13A】図13Aは、本開示の光電変換材料に含まれる立方晶に帰属される結晶構造を示す。

【図13B】図13Bは、本開示の光電変換材料に含まれる斜方晶に帰属される結晶構造を示す。

【図13C】図13Cは、CsSnI<sub>3</sub>に含まれる斜方晶に帰属される結晶構造を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[第1実施形態]

第1実施形態の光電変換材料は、A、B、X、およびIを含む結晶相を含有する。ここで、Aは、1価のカチオンであり、かつ、1価の無機カチオンを含む。Bは、2価のカチオンであり、かつ、Snを含む。Xは、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1つである。Bに対するXおよびIの合計のモル比は、2.80以上かつ3.25以下である。Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.50以下である。

40

【0009】

以上の構成によれば、光電変換材料の光電変換効率を向上させることができる。

【0010】

光電変換材料の変換効率を向上させるために、Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.30未満であってもよい。

【0011】

光電変換材料の変換効率を向上させるために、Iに対するXのモル比は0.03以上か

50

つ 0 . 1 9 以下であってもよい。

【 0 0 1 2 】

第 1 実施形態の光電変換材料に含まれる結晶相の C u - K 線を用いた X 線構造解析によって得られる X 線回折パターンにおいて、 $25.14^\circ$  以上かつ  $25.17^\circ$  以下、および  $29.13^\circ$  以上かつ  $29.17^\circ$  以下の回折角  $2\theta$  の範囲にピークが存在していてもよい。

【 0 0 1 3 】

第 1 実施形態の光電変換材料において、上記結晶相は、ペロブスカイト構造を有していてもよい。すなわち、第 1 実施形態の光電変換材料は、ペロブスカイト化合物であってもよい。

10

【 0 0 1 4 】

ペロブスカイト化合物とは、化学式  $ABX_3$  により表されるペロブスカイト結晶構造体およびそれに類似する結晶を有する構造体を意味する。ここで、A は 1 価のカチオン、B は 2 価のカチオン、および  $X'$  はハロゲンアニオンである。

【 0 0 1 5 】

第 1 実施形態の光電変換材料において、A で示される 1 価のカチオンは、1 価の無機カチオンを含む。1 価の無機カチオンの例は、アルカリ金属カチオンである。アルカリ金属カチオンの例は、カリウムカチオン ( $K^+$ )、セシウムカチオン ( $Cs^+$ )、またはルビジウムカチオン ( $Rb^+$ ) である。

【 0 0 1 6 】

A で示される 1 価のカチオンは、1 価の有機カチオンをさらに含んでいてもよい。すなわち、第 1 実施形態の光電変換材料において、A は、1 価の無機カチオンと 1 価の有機カチオンとを含んでいてもよい。この場合、1 価の無機カチオンと 1 価の有機カチオンとの物質量の合計に対する 1 価の無機カチオンの物質量の割合は、例えば 5 mol % 以上 30 mol % 以下であってもよい。

20

【 0 0 1 7 】

第 1 実施形態の光電変換材料において、A は、1 価の無機カチオンであってもよい。すなわち、A で示される 1 価のカチオンの 100 mol % が 1 価の無機カチオンであってもよい。

【 0 0 1 8 】

第 1 実施形態の光電変換材料において、A は、Cs を含んでいてもよい。A は、Cs を 8 mol % 以上含んでいてもよい。A は、Cs であってもよい。

30

【 0 0 1 9 】

1 価の有機カチオンの例は、メチルアンモニウムカチオン (すなわち、 $CH_3NH_3^+$  (以下、 $CH_3NH_3$  を「MA」と記載する。))、ホルムアミジニウムカチオン (すなわち、 $NH_2CHNH_2^+$  (以下、 $NH_2CHNH_2$  を「FA」と記載する。))、フェニルエチルアンモニウムカチオン (すなわち、 $C_6H_5C_2H_4NH_3^+$ )、またはグアニジニウムカチオン (すなわち、 $CH_6N_3^+$ ) である。

【 0 0 2 0 】

B で示される 2 価のカチオンの例は、鉛カチオン ( $Pb^{2+}$ )、錫カチオン ( $Sn^{2+}$ )、またはゲルマニウムカチオン ( $Ge^{2+}$ ) である。第 1 実施形態の光電変換材料において、B は、少なくとも Sn を含む。B は、Sn であってもよい。

40

【 0 0 2 1 】

A および B は、いずれも複数種類のカチオンを含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

第 1 実施形態の光電変換材料において、X は、F および Cl からなる群より選択される少なくとも 1 つを含んでいてもよい。X は、F または Cl であってもよい。

【 0 0 2 3 】

第 1 実施形態の光電変換材料において A が 1 価の無機カチオンを含むことにより、第 1 実施形態の光電変換材料は、熱力学的安定性を維持しつつ、Sn に結合した I の一部を F

50

、C l、またはB rに置換することでS nを2価として安定させることができる。ここでは、C s S n I<sub>3</sub>を例に挙げてより詳しく説明する。図1は、C s S n I<sub>3</sub>、F A S n I<sub>3</sub>、およびM A S n I<sub>3</sub>について、G o l d s c h m i d t t o l e r a n c e f a c t o rの値とAサイトのイオン半径との関係を示す図である。非特許文献3を参照すると、I<sup>-</sup>のイオン径が2.20、C s<sup>+</sup>のイオン径が1.67である。また、本発明者がX R Dで測定した結果から算出したS n<sup>2+</sup>のイオン径が0.864である。これらの値を用いると、C s S n I<sub>3</sub>のG o l d s c h m i d t t o l e r a n c eは0.8932である。C s S n I<sub>3</sub>では、Iの一部をFに置換することで、G o l d s c h m i d t t o l e r a n c e f a c t o rの値を理想的な0.9から1の範囲へと近づけ、熱力学的安定性を向上させつつ、S nを2価の状態で安定化することができる。一方、AサイトがF A<sup>+</sup>やM A<sup>+</sup>などの有機カチオンの場合、非特許文献4によれば、F A<sup>+</sup>のイオン径が2.53、M A<sup>+</sup>は2.17であり、BサイトのS nに比べてAサイトの有機カチオンが大きく、G o l d s c h m i d t t o l e r a n c e f a c t o rが1を超えている。具体的には、F A S n I<sub>3</sub>のT o l e r a n c e F a c t o rは1.092、M A S n I<sub>3</sub>のT o l e r a n c e F a c t o rは1.009である。したがって、AサイトがF A<sup>+</sup>やM A<sup>+</sup>などの有機カチオンである場合にIの一部がFに置換されると、G o l d s c h m i d t T o l e r a n c e f a c t o rが上昇して不安定化するため、IのFへの置換がおきにくい。また、S n I<sub>2</sub>は大気で酸化してS nが4価になりやすいが、S n F<sub>2</sub>は大気でも安定でS nは2価で安定なため、C s S n I<sub>3</sub>のIの一部がFに置換されることで、耐酸化性も改善すると考えられる。

10

20

## 【0024】

第1実施形態の光電変換材料は、例えば、下記の方法により製造され得る。

## 【0025】

まず、第1実施形態の光電変換材料の前駆体溶液が調製される。前駆体溶液は、光電変換材料の原料を、例えば比較的高い沸点を有する溶媒に溶解させることによって調製され得る。第1実施形態の光電変換材料の前駆体溶液の調製に用いられる原料は、例えば、C s IのようなAおよびIを含む化合物、S n I<sub>2</sub>のようなBおよびIを含む化合物、ならびにS n F<sub>2</sub>のようなBおよびXを含む化合物である。溶媒の一例として、例えば、比較的高い沸点を有するD M S O (ジメチルスルホキシド (沸点189))を含む溶媒が挙げられる。溶媒は、複数の溶媒が含まれる混合溶媒であってもよいし、1種の溶媒で構成されていてもよい。前駆体溶液は、例えば、まずAおよびIを含む化合物、BおよびIを含む化合物、ならびに溶媒を含む第1前駆体溶液と、BおよびXを含む化合物ならびに溶媒を含む第2前駆体溶液とを調製し、第1前駆体溶液と第2前駆体溶液とを混合することによって調製されてもよい。次に、調製された前駆体溶液を、例えばスピンコートのような塗布法で基材に塗布し、得られた塗膜を所定の時間静置して、塗膜中に結晶の核を成長させる。その後、例えば溶媒の沸点に対して比較的低めの温度で、塗膜を焼成する。例えばD M F (ジメチルホルムアミド)およびD M S Oの混合溶媒(1:1の体積比)が用いられる場合は、例えば、室温で塗膜中に結晶の核を成長させた後、120程度の温度で塗膜が焼成されてもよい。

30

## 【0026】

一方、[背景技術]の欄で説明した非特許文献1に記載されているS n F<sub>2</sub>が添加されたC s S n I<sub>3</sub>は、C s S n I<sub>3</sub>、S n F<sub>2</sub>、および溶媒としてのD M S Oを含む前駆体溶液をスピンコートして、得られた塗膜を70でゆっくりと結晶化している。このような方法で作製された非特許文献1の光電変換材料では、前駆体溶液におけるS n F<sub>2</sub>の濃度を上げてX R Dのピークシフトが見られない。このことから、非特許文献1には、光電変換材料においてF<sup>-</sup>がI<sup>-</sup>を置き換えていないことが示されている。すなわち、非特許文献1に記載された光電変換材料は、A、B、X、およびIを含む結晶相を含有するものではない。

40

## 【0027】

[第2実施形態]

50

以下、第2実施形態の光電変換素子について説明する。第1実施形態において説明された事項は、適宜省略されうる。

【0028】

第2実施形態の光電変換素子は、第1電極、光電変換層、および第2電極を備える。光電変換層は、第1実施形態の光電変換材料を含む。このため、第2実施形態の光電変換素子は、高い光電変換効率を有する。

【0029】

図2は、第2実施形態の光電変換素子100の概略構成を示す断面図である。

【0030】

第2実施形態による光電変換素子100は、例えば、基板1、第1電極2、電子輸送層3、光電変換層4、正孔輸送層5、および第2電極6を、この順で備える。なお、基板1、電子輸送層3、および正孔輸送層5は、設けられていなくてもよい。

10

【0031】

光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を含む。

【0032】

光電変換素子100に光が照射されると、光電変換層4が光を吸収し、電子と正孔に電荷分離する。この電荷分離により生じた電子は、電子輸送層3を通り第1電極2に移動する。一方、光電変換層4で生じた正孔は、正孔輸送層5を介して第2電極6に移動する。これにより、光電変換素子100は、負極としての第1電極2と、正極としての第2電極6とから、電流を取り出すことができる。

20

【0033】

以下、光電変換素子の各構成要素について、具体的に説明する。

【0034】

(基板1)

基板1は、付随的な構成要素である。基板1は、光電変換素子100の各層を保持する役割を果たす。基板1は、透明な材料から形成することができる。基板1としては、例えば、ガラス基板またはプラスチック基板を用いることができる。プラスチック基板は、例えば、プラスチックフィルムであってもよい。

【0035】

第2電極6が透光性を有している場合には、基板1は、透光性を有さない材料から形成されていてもよい。このような材料として、金属、セラミックス、または透光性の小さい樹脂材料を用いることができる。

30

【0036】

第1電極2が十分な強度を有している場合、第1電極2によって各層を保持することができるため、基板1を設けなくてもよい。

【0037】

(第1電極2)

第1電極2は、導電性を有する。

【0038】

第1電極2は、透光性を有する。例えば、可視領域から近赤外領域の光を透過する。

40

【0039】

第1電極2は、例えば、透明であり導電性を有する材料から構成される。当該材料の例は、金属酸化物または金属窒化物である。このような材料の例は、

(i) リチウム、マグネシウム、ニオブ、およびフッ素からなる群より選択される少なくとも1種がドーパされた酸化チタン、

(ii) 錫およびシリコンからなる群より選択される少なくとも1種がドーパされた酸化ガリウム、

(iii) シリコンおよび酸素からなる群より選択される少なくとも1種がドーパされた窒化ガリウム、

(iv) アンチモンおよびフッ素からなる群より選択される少なくとも1種がドーパされ

50

た酸化錫、

(v) ホウ素、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選択される少なくとも1種がドーブされた酸化亜鉛、

(v i) インジウム - 錫複合酸化物、または、

(v i i) これらの複合物、

である。

【0040】

第1電極2は、光が透過するパターンを設けて形成されてもよい。光が透過するパターンの例は、線状、波線状、格子状、または多数の微細な貫通孔が規則的若しくは不規則に配列されたパンチングメタル状のパターンである。第1電極2がこれらのパターンを有すると、電極材料が存在しない部分を光が透過することができる。したがって、光が透過するパターンを設けることで、透明でない材料を用いることができる。透明でない電極材料の例は、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム、チタン、鉄、ニッケル、スズ、亜鉛、または、これらのいずれかを含む合金である。導電性を有する炭素材料が、透明でない電極材料として使用されてもよい。

10

【0041】

第1電極2の透光性は、上記のような光が透過するパターンによって実現されたものでなくてもよい。例えば、第1電極2は、10nm程度の厚さで成膜された薄膜金属で形成されていてもよい。このような薄膜金属は、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム、チタン、鉄、ニッケル、スズ、亜鉛、または、これらのいずれかを含む合金である。これらの金属材料の代わりに、導電性を有する炭素材料が使用されてもよい。

20

【0042】

光電変換素子100が電子輸送層3を備えていない場合、第1電極2は、光電変換層4からの正孔に対するブロック性を有する。この場合、第1電極2は、光電変換層4とオーミック接触しない。さらに、光電変換層4からの正孔に対するブロック性とは、光電変換層4で発生した電子のみ通過させ、正孔を通過させない性質のことである。このような性質を有する材料のフェルミエネルギーは、光電変換層4の価電子帯上端のエネルギーよりも高い。このような性質を有する材料のフェルミエネルギーは、光電変換層4のフェルミエネルギーよりも高くてもよい。具体的な材料としては、アルミニウムが挙げられる。

30

【0043】

光電変換素子100が電子輸送層3を備えている場合、第1電極2は、光電変換層4からの正孔に対するブロック性を有していてもよい。この場合、第1電極2は、光電変換層4との間でオーミック接触を形成可能な材料から構成され得る。この場合、第1電極2は、光電変換層4はとオーミック接触していてもよいし、していてもよい。

【0044】

第1電極2の光の透過率は、例えば50%以上であってもよく、80%以上であってもよい。第1電極2が透過すべき光の波長は、光電変換層4の吸収波長に依存する。

【0045】

第1電極2の厚さは、例えば、1nm以上かつ1000nm以下であってもよい。

40

【0046】

(電子輸送層3)

電子輸送層3は、半導体を含む。電子輸送層3は、バンドギャップが3.0eV以上の半導体から形成されていてもよい。これにより、可視光および赤外光を光電変換層4まで透過させることができる。半導体の例は、無機のn型半導体である。

【0047】

無機のn型半導体の例は、金属酸化物、金属窒化物、またはペロブスカイト型酸化物である。金属酸化物の例は、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、またはCrの酸化物である。金属窒化物は、例えば、G

50

a Nである。ペロブスカイト型酸化物は、例えば、 $SrTiO_3$ または $CaTiO_3$ である。

【0048】

特に、紫外光を効果的に光電変換層4まで透過させる場合は、電子輸送層3は、バンドギャップが6.0 eV以上の半導体を用いてもよい。このような半導体の例は、フッ化リチウム、フッ化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化マグネシウムなどのアルカリ金属酸化物、または二酸化ケイ素である。この場合、電子輸送層3の電子輸送性を確保するために、電子輸送層3は、例えば、10 nm以下の厚みを有していてもよい。

【0049】

電子輸送層3は、互いに異なる材料からなる複数の層を含んでいてもよい。

10

【0050】

(光電変換層4)

光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を含む。

【0051】

光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を主として含んでもよい。ここで、「光電変換層4が、第1実施形態の光電変換材料を主として含む」とは、光電変換層4が、第1実施形態の光電変換材料を50質量%以上含むことである。光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を70質量%以上含んでいてもよい。光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を90質量%以上含んでいてもよい。光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料からなってもよい。光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料を含んでい

20

【0052】

光電変換層4は、第1実施形態の光電変換材料とは異なる光電変換材料をも含んでいてもよい。

【0053】

光電変換層4の厚みは、例えば、50 nm以上かつ10 μm以下である。

【0054】

光電変換層4は、溶液による塗布法、印刷法、または蒸着法により形成され得る。塗布法の例は、ドクターブレード法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、インクジェット法、スリットコート法(すなわち、ダイコート法)、またはスピコート法である。

30

【0055】

(正孔輸送層5)

正孔輸送層5は、正孔輸送材料を含有する。正孔輸送材料は、正孔を輸送する材料である。正孔輸送材料は、例えば、有機半導体または無機半導体である。

【0056】

有機半導体の例は、トリフェニルアミン、トリアリルアミン、フェニルベンジジン、フェニレンビニレン、テトラチアフルバレン、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾール、チオフェン、アニリン、ピロール、カルバゾール、トリプチセン、フルオレン、アズレン、ピレン、ペンタセン、ペリレン、アクリジン、またはフタロシアニンである。

40

【0057】

正孔輸送材料として用いられる代表的な有機半導体の例は、2,2',7,7'-tetraakis-(N,N-dimethoxyphenyl)amine、9,9'-spirobifluorene、poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (以下、「PTAA」ともいう)、poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)、poly(3,4-ethylenedioxythiophene)、または銅フタロシアニンである。

【0058】

正孔輸送材料として用いられる無機半導体は、p型の半導体である。無機半導体の例は

50

、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{CuSCN}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、または酸化グラフェンのようなカーボン材料である。ここで、 $x$ は、 $x > 0$ を満たす。

【0059】

正孔輸送層5は、互いに異なる材料からなる複数の層を含んでいてもよい。例えば、光電変換層4のイオン化ポテンシャルに対して、正孔輸送層5のイオン化ポテンシャルが順々に小さくなるように複数の層が積層されることにより、正孔輸送特性が改善される。

【0060】

正孔輸送層5の厚みは、1nm以上かつ1000nm以下であってもよく、10nm以上かつ50nm以下であってもよい。これにより、十分な正孔輸送特性を発現できる。したがって、光電変換素子100の低抵抗を維持することができ、高い光電変換効率を実現できる。

10

【0061】

正孔輸送層5は、例えば、塗布法、印刷法、または蒸着法により形成される。これは、光電変換層4と同様である。塗布法の例は、ドクターブレード法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、インクジェット法、スリットコート法（すなわち、ダイコート法）、またはスピコート法である。印刷法の例は、スクリーン印刷法である。必要に応じて、複数の材料を混合して正孔輸送層5を作製し、加圧または焼成するなどしてもよい。正孔輸送層5の材料が有機の低分子体または無機半導体である場合には、真空蒸着法によって、正孔輸送層5を作製することも可能である。

【0062】

正孔輸送層5は、導電性を高めるために、正孔輸送材料だけでなく、添加剤を含んでいてもよい。添加剤の例は、支持電解質、溶媒、またはドーパントである。支持電解質および溶媒は、正孔輸送層5中の正孔を安定化させる効果を有する。ドーパントは、正孔輸送層5中の正孔数を増す効果を有する。

20

【0063】

支持電解質の例は、アンモニウム塩、アルカリ土類金属塩、または遷移金属塩である。アンモニウム塩の例は、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニウム、イミダゾリウム塩、またはピリジニウム塩である。アルカリ金属塩の例は、過塩素酸リチウムまたは四フッ化ホウ素カリウムである。アルカリ土類金属塩の例は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカルシウム(II)である。遷移金属塩の例は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド亜鉛(II)またはトリス[4-tert-ブチル-2-(1H-ピラゾール-1-イル)ピリジン]コバルト(III)トリス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドである。

30

【0064】

ドーパントの例は、含フッ素芳香族ホウ素化合物である。含フッ素芳香族ホウ素化合物の例は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0065】

正孔輸送層5に含まれる溶媒は、優れたイオン伝導性を有していてもよい。当該溶媒は、水系溶媒であってもよく、有機溶媒であってもよい。溶質をより安定化するために、正孔輸送層5に含まれる溶媒は、有機溶媒であってもよい。有機溶媒の例は、tert-ブチルピリジン、ピリジン、およびn-メチルピロリドンのような複素環化合物溶媒である。

40

【0066】

溶媒として、イオン液体が使用されてもよい。イオン液体は、単独で使用されてもよく、他の溶媒と混合されて使用されてもよい。イオン液体は、揮発性が低く、難燃性が高い点で望ましい。

【0067】

イオン液体の例は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレートのようなイミダゾリウム系、ピリジン系、脂環式アミン系、脂肪族アミン系、またはアゾニウムアミン系である。

50

## 【 0 0 6 8 】

( 第 2 電 極 6 )

第 2 電 極 6 は、導 電 性 を 有 す る。

## 【 0 0 6 9 】

光電変換素子 1 0 0 が正孔輸送層 5 を備えていない場合、第 2 電極 6 は、光電変換層 4 からの電子に対するブロック性を有する。この場合、第 2 電極 6 は、光電変換層 4 とオーミック接触しない。光電変換層 4 からの電子に対するブロック性とは、光電変換層 4 で発生した正孔のみを通過させ、電子を通過させない性質のことである。このような性質を有する材料のフェルミエネルギーは、光電変換層 4 の伝導帯下端のエネルギーよりも低い。このような性質を有する材料のフェルミエネルギーは、光電変換層 4 のフェルミエネルギーよりも低くてもよい。具体的な材料としては、白金、金、またはグラフェンのような炭素材料である。

10

## 【 0 0 7 0 】

光電変換素子 1 0 0 が正孔輸送層 5 を備えている場合、第 2 電極 6 は、光電変換層 4 からの電子に対するブロック性を有していなくてもよい。この場合、第 2 電極 6 は、光電変換層 4 との間でオーミック接触を形成可能な材料から構成され得る。これにより、第 2 電極 6 を、透光性を有するように形成することができる。

## 【 0 0 7 1 】

第 1 電極 2 および第 2 電極 6 のうち、光を入射させる側の電極が透光性を有していればよい。したがって、第 1 電極 2 および第 2 電極 6 の一方は、透光性を有さなくてもよい。すなわち、第 1 電極 2 および第 2 電極 6 の一方は、透光性を有する材料を用いていなくてもよいし、光を透過させる開口部分を含むパターンを有していなくてもよい。

20

## 【 0 0 7 2 】

( 多 孔 質 層 )

多孔質層は、電子輸送層 3 の上に、例えば、塗布法によって形成される。光電変換素子 1 0 0 が電子輸送層 3 を備えない場合は、第 1 電極 2 の上に形成される。

## 【 0 0 7 3 】

多孔質層によって導入された細孔構造は、光電変換層 4 を形成する際の土台となる。多孔質層は、光電変換層 4 の光吸収、および光電変換層 4 から電子輸送層 3 への電子移動を阻害しない。

30

## 【 0 0 7 4 】

多孔質層は、多孔質体を含む。

## 【 0 0 7 5 】

多孔質体は、例えば、絶縁性または半導体の粒子の連なりによって形成される。絶縁性の粒子の例は、酸化アルミニウム粒子または酸化ケイ素粒子である。半導体の粒子の例は、無機半導体粒子である。無機半導体の例は、金属酸化物、金属元素のペロブスカイト酸化物、金属元素の硫化物、または金属カルコゲナイドである。金属酸化物の例は、C d、Z n、I n、P b、M o、W、S b、B i、C u、H g、T i、A g、M n、F e、V、S n、Z r、S r、G a、S i、またはC rの酸化物である。金属酸化物は、例えば、T i O<sub>2</sub>である。金属元素のペロブスカイト酸化物の例は、S r T i O<sub>3</sub>またはC a T i O<sub>3</sub>である。金属元素の硫化物の例は、C d S、Z n S、I n<sub>2</sub> S<sub>3</sub>、P b S、M o<sub>2</sub> S、W S<sub>2</sub>、S b<sub>2</sub> S<sub>3</sub>、B i<sub>2</sub> S<sub>3</sub>、Z n C d S<sub>2</sub>、またはC u<sub>2</sub> Sである。金属カルコゲナイドの例は、C s S e、I n<sub>2</sub> S e<sub>3</sub>、W S e<sub>2</sub>、H g S、P b S e、またはC d T eである。

40

## 【 0 0 7 6 】

多孔質層の厚みは、0 . 0 1 μ m 以上かつ 1 0 μ m 以下であってもよく、0 . 0 5 μ m 以上かつ 1 μ m 以下であってもよい。

## 【 0 0 7 7 】

多孔質層の表面粗さについては、実効面積 / 投影面積で与えられる表面粗さ係数が 1 0 以上であってもよく、1 0 0 以上であってもよい。投影面積とは、物体を真正面から光で照らしたときに、後ろにできる影の面積である。実効面積とは、物体の実際の表面積のこ

50

とである。実効面積は、物体の投影面積および厚さから求められる体積と、物体を構成する材料の比表面積および嵩密度とから計算することができる。比表面積は、例えば、窒素吸着法によって測定される。

【0078】

多孔質層中の空隙は、多孔質層の一方の主面から、他方の主面まで繋がっている。すなわち、多孔質層中の空隙は、光電変換層4と接する多孔質層の主面から電子輸送層3と接する多孔質層の主面まで繋がっている。これにより、光電変換層4の材料が多孔質層の空隙を充填し、電子輸送層3の表面まで到達することができる。したがって、光電変換層4と電子輸送層3とは直接接触しているため、電子の授受が可能である。

【0079】

多孔質層を設けることにより、光電変換層4を容易に形成できるという効果が得られる。多孔質層が設けられることにより、多孔質層の空隙に光電変換層4の材料が侵入し、多孔質層が光電変換層4の足場となる。そのため、光電変換層4の材料が多孔質層の表面で弾かれたり、凝集したりすることが起こりにくい。したがって、光電変換層4は容易に均一な膜として形成されることができる。光電変換層4は、上記の塗布法、印刷法、または蒸着法などによって形成できる。

【0080】

多孔質層によってペロブスカイト層と電子輸送層の間の接触面積が増大し、電子の輸送と集電に有益となると考えられる。

【0081】

[他の実施形態]

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

【0082】

(技術1)

A、B、X、およびIを含む結晶相を含有し、ここで、

Aは、1価のカチオンであり、かつ、1価の無機カチオンを含み、

Bは、2価のカチオンであり、かつ、Snを含み、

Xは、F、Cl、およびBrからなる群より選択される少なくとも1つであり、

Bに対するXおよびIの合計のモル比は、2.80以上かつ3.25以下であり、

Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.50以下である、

光電変換材料。

【0083】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率を向上させることができる。

【0084】

(技術2)

Aに対するBのモル比は、1.00超かつ1.30未満である、技術1に記載の光電変換材料。

【0085】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0086】

(技術3)

Iに対するXのモル比は0.03以上かつ0.19以下である、技術1または2に記載の光電変換材料。

【0087】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0088】

(技術4)

前記結晶相のCu-K線を用いたX線構造解析によって得られるX線回折パターンに

10

20

30

40

50

において、 $25.14^\circ$ 以上かつ $25.17^\circ$ 以下、および $29.13^\circ$ 以上かつ $29.17^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲にピークが存在する、技術1から3のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0089】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0090】

(技術5)

前記結晶相は、ペロブスカイト構造を有する、技術1から4のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0091】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0092】

(技術6)

前記Aは、1価の有機カチオンをさらに含み、前記1価の無機カチオンと前記1価の有機カチオンとの物質量の合計に対する1価の無機カチオンの物質量の割合が $5\text{mol}\%$ 以上 $30\text{mol}\%$ 以下である、技術1から5のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0093】

この構成により、光電変換材料の安定性を向上させることができる。

【0094】

(技術7)

前記Aは、前記1価の無機カチオンである、技術1から5のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0095】

この構成により、光電変換材料の安定性を向上させることができる。

【0096】

(技術8)

前記1価の無機カチオンは、Csを含む、技術1から7のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0097】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0098】

(技術9)

Xは、FおよびClからなる群より選択される少なくとも1つを含む、技術1から8のいずれか一項に記載の光電変換材料。

【0099】

この構成により、光電変換材料の光電変換効率をより向上させることができる。

【0100】

(技術10)

第1電極、光電変換層、および第2電極を備え、

前記光電変換層は、技術1から9のいずれか一項に記載の光電変換材料を含む、光電変換素子。

【0101】

この構成により、光電変換効率が向上した光電変換素子を提供できる。

【実施例】

【0102】

以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

【0103】

以下、光電変換層および正孔輸送層の原料溶液の調整および成膜は、酸素濃度および水分濃度が $1\text{ppm}$ 以下のグローブボックス中で行われた。

【0104】

10

20

30

40

50

<光電変換素子の作製（順積層）：実施例1から3および比較例1>

まず、ガラス基板を用意した。当該基板は、本開示の光電変換素子における支持材の役割を果たす。

【0105】

基板上に、スパッタ法により、ITO (Indium Tin Oxide) の層およびATO (Antimony Tin Oxide) の層がこの順で形成された。このようにして、第1電極が形成された。

【0106】

次に、ATOの層上に、スパッタ法により酸化チタン ( $TiO_2$ ) の緻密な層が形成された。この酸化チタン ( $TiO_2$ ) の緻密な層は、例えば上記の第1実施形態で説明した電子輸送層に相当する。

【0107】

次に、30NR-D (Gratcell Solar Materials Pty Ltd 製) の酸化チタンペースト 0.3g をブタノール溶液 2mL に溶解させた。得られた溶液をスピコートにより電子輸送層上に塗布した後、500 で30分間焼成した。このようにして、酸化チタンの多孔質層が形成された。スピコートは、4000rpm で20秒間行われた。なお、上記の酸化チタン ( $TiO_2$ ) の緻密な層と、上記の酸化チタンの多孔質層とは、共に電子輸送性を有する。したがって、上記の酸化チタン ( $TiO_2$ ) の緻密な層と、上記の酸化チタンの多孔質層とによって、電子輸送層が構成されているとみなすことも可能である。

【0108】

光電変換層の前駆体溶液をスピコートにより多孔質層上に塗布した後、室温で10分間静置した後に120 で30分間焼成した。このようにして、光電変換層が形成された。スピコートは、貧溶媒であるクロロベンゼンを滴下しながら、5000rpm で30秒間行われた。

【0109】

光電変換層の前駆体溶液は、次のようにして得られた。まず、 $SnI_2$  および  $CsI$  を DMF および DMSO の混合溶液 (1:1 の体積比) に添加することにより、0.8M の第1溶液を調製した。次に、 $SnF_2$  を DMF および DMSO の混合溶液 (1:1 の体積比) に添加することにより、0.8M の第2溶液を調製した。第1溶液へ第2溶液を添加した。これにより、前駆体溶液が得られた。

【0110】

実施例では、3種類の前駆体溶液を調製した。第2溶液の添加濃度が15mol%、20mol%、および25mol%の前駆体溶液を、それぞれ実施例1、2、および3とした。比較例1では、第2溶液を添加せず、第1溶液のみを光電変換層の前駆体溶液として使用した。

【0111】

次に、正孔輸送層の原料溶液をスピコートにより光電変換層上に塗布した。このようにして、正孔輸送層が形成された。正孔輸送層の原料溶液は、PTAA (ポリ[ビス(4-フェニル)(2,4,6-トリフェニル)アミン]) 18mg をクロロベンゼン 1mL に溶解させて調製した。スピコートは、4000rpm で20秒間行われた。

【0112】

次に、正孔輸送層上に、蒸着により金の膜を形成した。このようにして、200nm の厚みを有する第2電極が形成された。

【0113】

最後に、UV硬化型エポキシ樹脂を基板の周囲に塗布し、もう1枚のガラス基板と貼り合わせてUV照射した。このようにして、エポキシ樹脂を硬化させ、発電要素を封止した。

【0114】

<光電変換素子の作製（逆積層）：実施例4、実施例5および比較例2>

まず、ガラス基板を用意した。当該基板は、本開示の太陽電池における支持材の役割を果たす。

10

20

30

40

50

## 【0115】

基板上に、スパッタ法によりITOの層が形成された。このようにして、第1電極が形成された。

## 【0116】

次に、第1電極上に、PEDOT:PSS水溶液(Heraeus製)をスピコートし、正孔輸送層が形成された。スピコートは、4000rpmで行われた。

## 【0117】

光電変換層の前駆体溶液をスピコートにより正孔輸送層上に塗布した後、室温で10分間静置した後に120℃で30分間焼成した。このようにして、光電変換層が形成された。スピコートは、2500rpmで30秒間行われた。

10

## 【0118】

光電変換層の前駆体溶液は、次のようにして得られた。まず、 $\text{SnI}_2$ およびCsIをDMFおよびDMSO混合溶液(1:1の体積比)に添加することにより、0.8Mの第1溶液を調製した。次に、 $\text{SnCl}_2$ をDMFおよびDMSOの混合溶液(1:1の体積比)に添加することにより、0.8Mの第2溶液を調製した。第1溶液へ第2溶液を5mol%、および10mol%添加した。このようにして、実施例4、および実施例5の光電変換層の前駆体溶液を得た。比較例2では、第2溶液を添加せず、第1溶液のみを光電変換層の前駆体溶液として使用した。

## 【0119】

光電変換層上に、PCBM(フェニル $\text{C}_{61}$ 酪酸メチルエステル)20mgをクロロベンゼン1mLに溶解させて得られた溶液を、4000rpmで20秒間スピコートした。

20

## 【0120】

続けて、蒸着により、BCP(バソクプロイン)の膜を形成した。このようにして、6nmの厚みを有する電子注入層が形成された。

## 【0121】

次に、蒸着により、銀の膜を形成した。このようにして、200nmの厚みを有する第2電極が形成された。

## 【0122】

最後に、UV硬化型エポキシ樹脂を基板周囲に塗布し、もう1枚のガラス基板と貼り合わせてUV照射した。このようにして、エポキシ樹脂を硬化させ、発電要素を封止した。

30

## 【0123】

<光電変換素子の作製(順積層):実施例6から11、および参考例>

光電変換層の前駆体溶液以外は、実施例1から3および比較例1と同様に作製された。

## 【0124】

光電変換層の前駆体溶液は、次のようにして得られた。まず、 $\text{SnI}_2$ 、MAI、およびCsIをDMFおよびDMSOの混合溶液(1:1の体積比)に添加して、CsIとMAIのモル比(CsI:MAI)が100:0、5:95、10:90、20:80、30:70、50:50、0:100の7水準から成る0.8Mの第1溶液を調製した。次に、 $\text{SnF}_2$ をDMFおよびDMSOの混合溶液(1:1の体積比)に添加することにより、0.8Mの第2溶液を調製した。第1溶液へ第2溶液を15mol%添加した。これにより、前駆体溶液が得られた。

40

## 【0125】

<光電変換素子の特性評価>

実施例および比較例の光電変換素子について、IV特性を評価した。

## 【0126】

特性の評価には、ソーラーシミュレーター(分光計器株式会社製)および電気化学アナライザーALS(ピー・イー・エス株式会社製)を用いた。1sunの疑似太陽光下を光電変換素子に照射した。ソーラーシミュレーターの出力は、100mW/cm<sup>2</sup>に設定した。電気化学アナライザーを用いて印加電圧を変化させながら出力電流値を測定することにより、光電変換素子の電流電圧特性(すなわち、IV特性)を測定した。

50

## 【 0 1 2 7 】

測定結果は、表 1 および 2 に示される。  $\eta$  は、変換効率を表す。  $J_{SC}$  は、短絡電流密度を表す。  $V_{OC}$  は、開放電圧を表す。  $FF$  は、フィルファクターを表す。また、表 1 には、光電変換材料における B に対する X および I の合計のモル比 ( $(X + I) / B$ )、および、A に対する B のモル比 ( $B / A$ ) も併せて示す。これらのモル比は仕込み比で示した。なお、本実施例の方法で作製された光電変換材料における上記モル比は、仕込み比から求められるモル比と実質的に同じであった。

## 【 0 1 2 8 】

【表 1】

	SnF <sub>2</sub> 又は SnCl <sub>2</sub> の 添加量 (mol %)	(X+I) /B	B/A	$\eta$ (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
実施例 1	15	2.87	1.15	2.15	24.000	0.196	0.457
実施例 2	20	2.83	1.20	2.15	23.660	0.192	0.473
実施例 3	25	2.80	1.25	1.42	17.190	0.187	0.441
比較例 1	0	3.00	1.00	0.00	3.174	0.011	0.000
実施例 5	10	2.91	1.10	0.29	7.865	0.109	0.337
比較例 2	0	3.00	1.00	0.00	-1.999	-0.002	0.000

10

20

## 【 0 1 2 9 】

【表 2】

	CsI と MAI のモル比 (CsI:MAI)	$\eta$ (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
実施例 6	100:0	1.32	21.730	0.178	0.341
実施例 7	5:95	1.50	22.650	0.169	0.393
実施例 8	10:90	1.48	22.620	0.169	0.388
実施例 9	20:80	1.91	23.980	0.178	0.446
実施例 10	30:70	1.54	23.240	0.175	0.379
実施例 11	50:50	1.08	20.280	0.165	0.322
参考例	0:100	0.61	17.770	0.103	0.336

30

40

## 【 0 1 3 0 】

図 3 は、実施例 1 から 3 および比較例 1 の光電変換素子の I V 特性を示すグラフである。図 4 は、実施例 5 および比較例 2 の光電変換素子の I V 特性を示すグラフである。図 5 は、実施例 6 から 11 および参考例の光電変換素子の I V 特性を示すグラフである。図 3 から図 5 の横軸は印加電圧、縦軸は電流密度を示す。なお、図 4 には、実施例 5 の光電変換素子の I V カーブが 2 つ示されている。これらは、高電圧側（順掃引）から掃引した I

50

Vカーブと、低電圧側（逆掃引）から掃引したIVカーブである。なお、低電圧側から掃引した場合の方が、変換効率が良い。表1には、実施例5について、高電圧側から掃引した場合の結果が示されている。

【0131】

表1、図3、および図4に示された結果から、実施例1から3の光電変換素子は、比較例1の光電変換素子に対し、デバイスの整流性が改善して、光電変換効率が向上したことがわかった。また、実施例5の光電変換素子は、比較例2の光電変換素子に対し、デバイスに整流性が生まれて、光電変換効率が向上したこともわかった。

【0132】

図1において、 $ASnI_3$ （Aは、Cs、MA、またはFA）のIの一部がFへ置換されるとGoldschmidt tolerance factorは上昇することが示されている。また、 $SnF_2$ を15mol%添加した時の $CsSnI_3$ のGoldschmidt tolerance factorは0.8933であり、 $MASnI_3$ は1.009であるため、理想値の0.9~1.0の範囲で推移するようIの一部をFに置換しつつ、 $Cs^+$ に対する $MA^+$ の配合比を調整することが良いと考えられた。

【0133】

実施例6から11の光電変換素子は、A、B、X、およびIを含む光電変換材料であって、かつAが1価の無機カチオン（ここでは、 $Cs^+$ ）を含む光電変換材料を含む光電変換層を備えていた。これに対し、参考例の光電変換素子では、光電変換材料におけるAが1価の有機カチオン（ここでは、 $MA^+$ ）のみからなっていた。表2および図5に示された結果から、実施例6から11の光電変換素子は、参考例の光電変換素子よりも、高い光電変換効率を有していた。また、 $Cs^+$ と $MA^+$ との物質量の合計に対する $Cs^+$ の物質量の割合が5mol%以上30mol%以下の範囲内である実施例7から10の光電変換素子は、より高い光電変換効率を有していた。特にペロブスカイト結晶中の $Cs^+$ と $MA^+$ のモル比（ $Cs^+ : MA^+$ ）が20 : 80の時に最も光電変換効率が向上した。ここで、実施例6の光電変換素子は、上述のとおり、実施例1の光電変換素子と同じ方法で作製されたものである。したがって、理論上は、実施例6の光電変換素子は、実施例1の光電変換素子と同じ性能を示すことになる。しかし、実際は、表1および表2に示されているように、実施例6の光電変換素子の光電変換効率は、実施例1の光電変換素子よりも低かった。これは、製造装置における製造雰囲気中の酸素濃度および水素濃度の違いによるものと推測される。実施例6では、製造雰囲気中の酸素濃度および水素濃度の調整のための準備が実施例1ほどは十分でなかったため、その影響により性能が実施例1よりも低くなったと考えられる。なお、実施例7から11および参考例の光電変換素子の製造は、実施例6と同様の装置で、かつ同じ製造雰囲気下（すなわち、同じ酸素濃度および水素濃度下）で実施されたため、実施例6から11および参考例の光電変換素子間での性能評価の比較は正しいものである。

【0134】

実施例1、実施例2、および比較例1の光電変換層に対し、Cu-K線を用いたX線回折を測定した。X線回折の測定には、全自動多目的X線回折装置SmartLab（株式会社リガク製）を用いた。X線回折装置内のソフトウェアPDXLを用いて、RIR法により、結晶構造を同定した。その結果を表3および表4に示す。表3に、X線回折パターンにおけるピーク位置を示す。表3のNo.は、X線回折で検出されたピークについて、低い角度から順番に番号をふったものである。表4に記載のPDF card No.は、同定された空間群の結晶構造のデータ番号を表す。表4は、さらに、解析された結晶の格子定数を表す。また、図7は、比較例1の光電変換材料である $CsSnI_3$ のX線回折パターンを示すグラフである。図8は、実施例1の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。図9は、実施例2の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

【0135】

10

20

30

40

50

【表 3】

No.	比較例 1 CsSnI <sub>3</sub> [2θ (deg)]	実施例1 CsSnI <sub>3</sub> +15mol%SnF <sub>2</sub> [2θ (deg)]	実施例2 CsSnI <sub>3</sub> +20mol%SnF <sub>2</sub> [2θ (deg)]
1	14.455	14.463	14.455
2	20.571	20.551	20.560
3	22.989	21.35	21.40
4	24.10	23.001	23.001
5	25.139	25.160	24.119
6	25.66	27.193	25.149
7	27.19	29.1517	27.179
8	28.757	30.384	29.142
9	29.1229	32.75	30.366
10	30.357	33.71	33.71
11	33.58	35.315	35.307
12	35.251	35.931	35.949
13	35.941	37.495	37.47
14	37.49	41.61	41.48
15	41.470	43.09	41.793
16	44.284	45.48	43.11
17	45.74	50.78	45.46
18	50.68	51.65	50.752
19	60.419	60.450	51.61
20	64.608	74.58	60.30

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 4】

PDF card No.		比較例1 CsSnI <sub>3</sub>	実施例1 CsSnI <sub>3</sub> +15mol%SnF <sub>2</sub>	実施例2 CsSnI <sub>3</sub> +20mol%SnF <sub>2</sub>
立方晶 Cubic 04-014-1735 04-006-8982	a(Å)	6.127	6.124	6.132
	b(Å)	6.127	6.124	6.132
	c(Å)	6.127	6.124	6.132
	割合	71%	87%	0.2%
斜方晶 Orthorhombic 01-080-8703	a(Å)	8.664	8.676	8.690
	b(Å)	12.402	12.257	12.257
	c(Å)	8.405	8.630	8.614
	割合	21%	13%	99.8%
斜方晶 Orthorhombic 04-014-1737	a(Å)	8.662	—	—
	b(Å)	8.562	—	—
	c(Å)	12.409	—	—
	割合	8%	0%	0%

10

20

## 【0137】

表3と表4、および図7から図9に示された結果から、CsSnI<sub>3</sub>にSnF<sub>2</sub>を15mol%添加したことで2θのピークシフトが見られた。また、RIR法から算出されたCsSnI<sub>3</sub>結晶に占める立方晶の割合は比較例1では71%であったが、実施例1では87%へ増加して結晶の対称性が増加した。更に、実施例1のX線回折により立方晶格子定数から算出されたXサイトのイオン径は2.198Åで、I<sup>-</sup>のイオン径2.20Åから僅かに小さくなっており、Goldschmidt tolerance factorを算出すると0.8933となり、SnF<sub>2</sub>を添加する前の0.8932から僅かに値が上昇して理想値の0.9に近づいたことが分かった。これらのことから添加されたSnF<sub>2</sub>によりF<sup>-</sup>がI<sup>-</sup>を置き換えて、結晶相を構成したと考えられた。

30

## 【0138】

実施例4、実施例5、および比較例2の光電変換層に対しても、実施例1、実施例2、および比較例1と同様の方法でCu-Kα線をを用いたX線回折を測定した。X線回折装置内のソフトウェアPDXLを用いて、RIR法により、結晶構造を同定した。その結果を表5および表6に示す。表5に、X線回折パターンにおけるピーク位置を示す。表5のNo.は、X線回折で検出されたピークについて、低い角度から順番に番号を付したものである。表6に記載のPDF card No.は、同定された空間群の結晶構造のデータ番号を表す。表6は、さらに、解析された結晶の格子定数を表す。図10は、比較例2の光電変換材料であるCsSnI<sub>3</sub>のX線回折パターンを示すグラフである。図11は、実施例4のX線回折パターンを示すグラフである。図12は、実施例5の光電変換材料のX線回折パターンを示すグラフである。

40

## 【0139】

50

【表 5】

No.	比較例2 CsSnI <sub>3</sub> [2θ (deg)]	実施例4 CsSnI <sub>3</sub> +5mol%SnCl <sub>2</sub> [2θ (deg)]	実施例5 CsSnI <sub>3</sub> +10mol%SnCl <sub>2</sub> [2θ (deg)]
1	14.450	14.456	20.552
2	20.419	20.545	22.978
3	20.570	22.961	24.067
4	22.979	25.119	25.134
5	25.157	29.139	27.139
6	27.16	35.287	27.832
7	29.136	35.911	29.116
8	32.732	37.397	30.17
9	35.269	41.44	32.67
10	35.920	41.809	35.273
11	41.461	43.153	35.891
12	41.822	45.38	37.508
13	43.11	50.61	41.419
14	45.70	60.396	41.804
15	50.64	74.63	42.995
16	60.440	—	45.06
17	—	—	50.707
18	—	—	55.87
19	—	—	60.30
20	—	—	68.40
21	—	—	74.62

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

PDF card No.		比較例2 CsSnI <sub>3</sub>	実施例4 CsSnI <sub>3</sub> +5mol%SnCl <sub>2</sub>	実施例5 CsSnI <sub>3</sub> +10mol%SnCl <sub>2</sub>
立方晶 Cubic 04-006-8982	a(Å)	6.119	6.120	—
	b(Å)	6.119	6.120	—
	c(Å)	6.119	6.120	—
	割合	60%	100%	0%
斜方晶 Orthorhombic 04-014-1737	a(Å)	8.614	—	8.688
	b(Å)	12.360	—	8.643
	c(Å)	8.658	—	12.373
	割合	40%	0%	100%

10

## 【0141】

表5と表6、および図10から図12に示された結果から、CsSnI<sub>3</sub>にSnCl<sub>2</sub>を添加したことで2のピークシフトが見られた、また、RIR法から算出されたCsSnI<sub>3</sub>結晶に占める立方晶の割合は比較例2では60%であったが、実施例4では100%へ増加して結晶の対称性が増加した。更に、実施例4のX線回折により立方晶格子定数から算出されたXサイトのイオン径は2.196で、Iのイオン径2.20から僅かに小さくなっており、Goldschmidt tolerance factorを算出すると0.8934となり、SnF<sub>2</sub>を添加する前の0.8932から僅かに値が上昇して理想値の0.9に近づいたことが分かった。これらのことから、添加されたSnCl<sub>2</sub>によりCl<sup>-</sup>がI<sup>-</sup>を置き換えて、結晶相を構成していると考えられた。

20

## 【0142】

図13Aは、本開示の光電変換材料に含まれる立方晶に帰属される結晶構造を示す。図13Bは、本開示の光電変換材料に含まれる斜方晶に帰属される結晶構造を示す。図13Cは、CsSnI<sub>3</sub>に含まれる斜方晶に帰属される結晶構造を示す。

30

## 【0143】

表4から分かるように、CsSnI<sub>3</sub>へSnF<sub>2</sub>を15mol%添加したことにより、同定された立方晶の格子定数が小さくなっている。したがって、SnF<sub>2</sub>によりF<sup>-</sup>がI<sup>-</sup>を一部置き換えたと考えられた。また、CsSnI<sub>3</sub>へSnF<sub>2</sub>を20mol%添加したことにより、結晶構造の対称性が低下し、ほとんどが斜方晶になった。

## 【0144】

実施例1を実施例2と比較すると、同定された斜方晶(PDF card No. 01-080-8703)の単位格子の体積は917.76<sup>3</sup>から917.52<sup>3</sup>へ減少した。このことから、斜方晶においては、単位格子内の原子間距離が短くなったことによるため、SnF<sub>2</sub>によりF<sup>-</sup>がI<sup>-</sup>を一部置き換えたと考えられた。

40

## 【0145】

図6は、実施例1および比較例1の光電変換層単膜のPL発光寿命を示すグラフである。

## 【0146】

PL発光寿命は、近赤外蛍光寿命測定装置(浜松ホトニクス製、C7990VIS/NIR)を用いて測定された。構成装置のうちフォトセンサモジュールには、H7422が使用された。測定結果は、蛍光寿命ソフトウェアU8167-03で解析した。

## 【0147】

光電変換層のPL発光寿命を測定するための測定用サンプルは、光電変換素子の光電変

50

換層と同じ手順で作製された。具体的には、光電変換層の前駆体溶液をスピコートにより素ガラス基板上に塗布した後、120 で30分間焼成して単膜を成膜した。スピコートは、貧溶媒であるクロロベンゼンを滴下しながら、5000rpmで30秒間行われた。次に、UV硬化型エポキシ樹脂を基板の周囲に塗布し、もう1枚のガラス基板と貼り合わせてUV照射した。このようにして、エポキシ樹脂を硬化させ、測定用サンプルを封止した。CsSnI<sub>3</sub>へSnF<sub>2</sub>を添加したことにより、2.3nsから6.4nsへPL発光寿命が伸びて、キャリア拡散長が改善したと考えられた。このことから、光電変換材料の結晶中の欠陥が抑制されたと考えられる。

#### 【0148】

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)による測定とイオンクロマトグラフィー(IC)による測定を行うための測定用サンプルは、光電変換素子の光電変換層と同じ手順で作製された。具体的には、光電変換層の前駆体溶液をスピコートにより素ガラス基板上に塗布した後、120 で30分間焼成して単膜を成膜した。CsSnI<sub>3</sub>にSnF<sub>2</sub>を仕込み量で15mol%添加した実施例1の膜を2枚と、CsSnI<sub>3</sub>にSnCl<sub>2</sub>を仕込み量で10mol%添加した実施例4の膜を2枚用意した。実施例1と実施例4の膜それぞれ1枚をそれぞれのガラス製ビーカーに入れ、純水を加えて基板の膜を溶解させ、純水で希釈定容を行った。そしてこの溶液のICを行い、Iと、FもしくはClの定量を行った。ICに用いた分析装置はダイオネクス社製のDX-500を使用した。また、一部については後から塩酸を添加した後に純水で希釈定容し、ICP-MSを行い、Csの定量を行った。ICP-MSはアジレントテクノロジー社製のAgilent-7700を使用した。

#### 【0149】

更に、実施例1と実施例4の別の膜をそれぞれ1枚ずつそれぞれのガラス製ビーカーに入れ、塩酸を加えてガラス基板の膜を溶解し、純水で希釈定容を行った。この溶解液について、ICP-MSにより、Cs、Snの定量を行った。Snは純水溶解では加水分解を起こしてSn(OH)<sub>2</sub>を生成する為、塩酸溶液を使用する必要がある。また、純水中でも塩酸溶液中でも完全溶解するCsの定量値を使って、純水溶解液と塩酸溶解液の間の補正係数を算出した。算出した補正係数を塩酸溶解液中のSn定量結果に乗じて純水溶液中に存在するSn定量値を求めた。そのSn定量値と純水溶液中のCs、I、F、Cl定量結果を用いて結晶膜の組成計算を行った。この結晶膜の組成分析結果をモル比でCs = 1.0として表7に示した。Csに対して、SnF<sub>2</sub>およびSnCl<sub>2</sub>は仕込み量に近い量が検出された。

#### 【0150】

#### 【表7】

	Cs	Sn	I	SnF <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>
CsSnI <sub>3</sub> +15mol%SnF <sub>2</sub>	1.0	0.98	3.2	0.14	—
CsSnI <sub>3</sub> +10mol%SnCl <sub>2</sub>	1.0	0.95	3.1	—	0.10

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0151】

本開示の光電変換素子は、例えば、太陽電池において使用できる。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

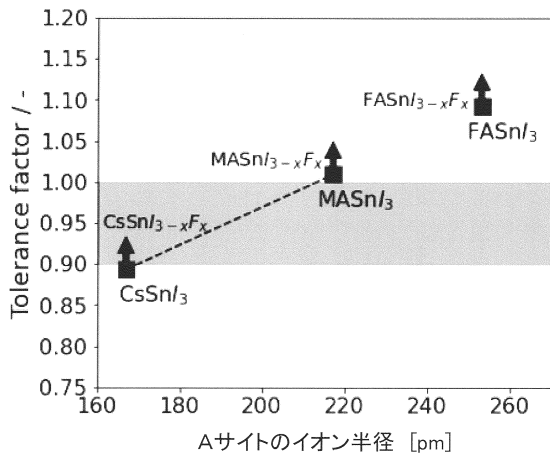


FIG. 1

【図 2】

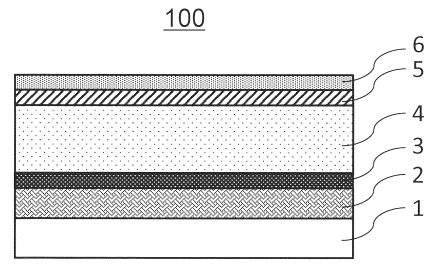


FIG. 2

10

【図 3】

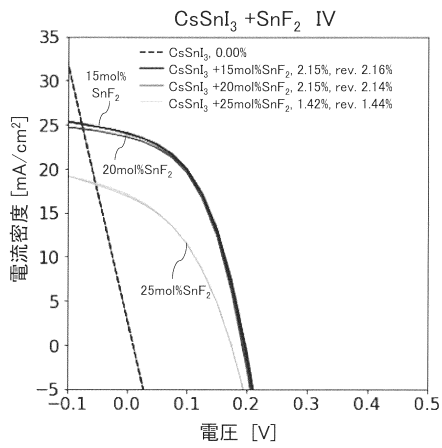


FIG. 3

【図 4】

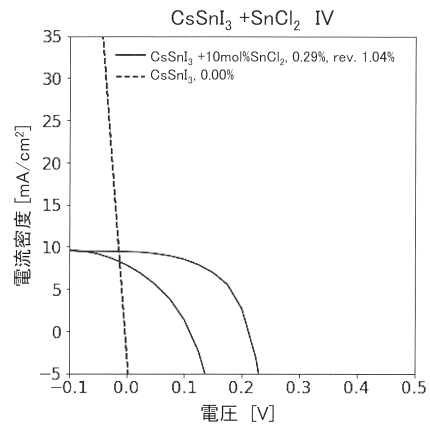


FIG. 4

20

30

40

50

【 図 5 】

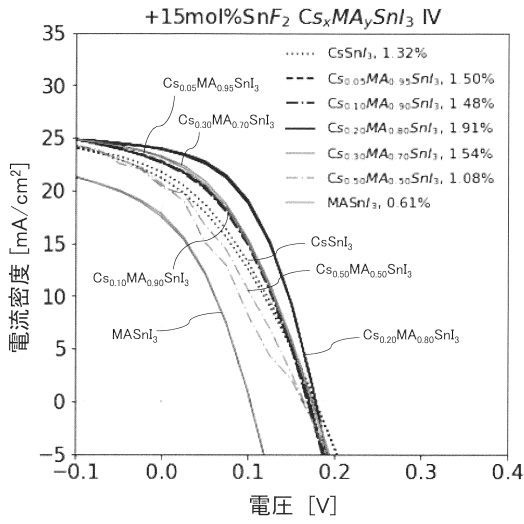


FIG. 5

【 図 6 】

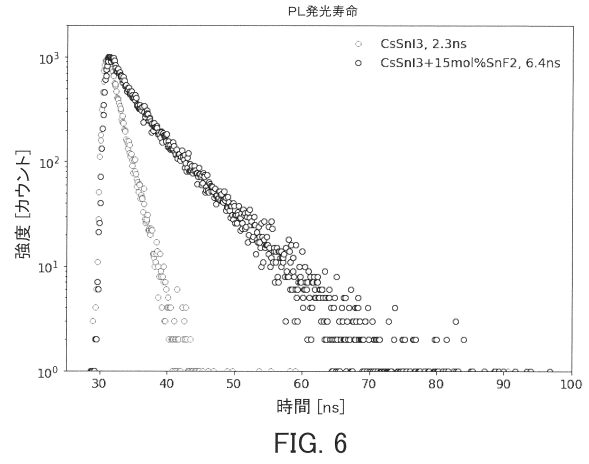


FIG. 6

【 図 7 】

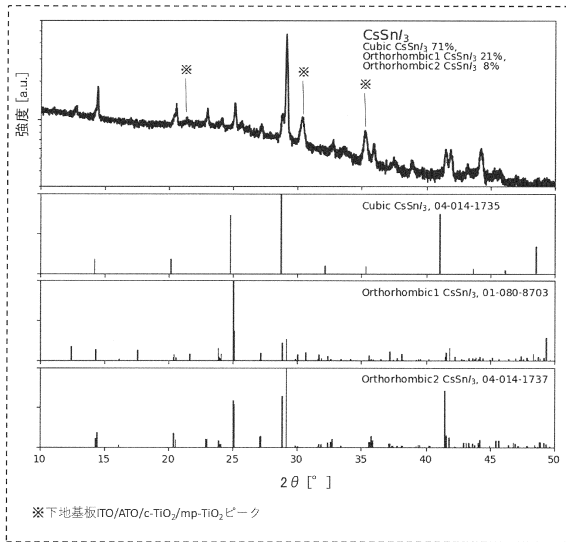


FIG. 7

【 図 8 】

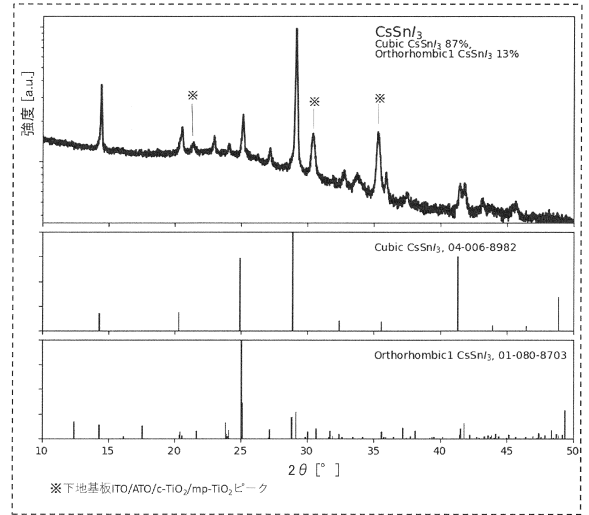


FIG. 8

10

20

30

40

50

【図 9】

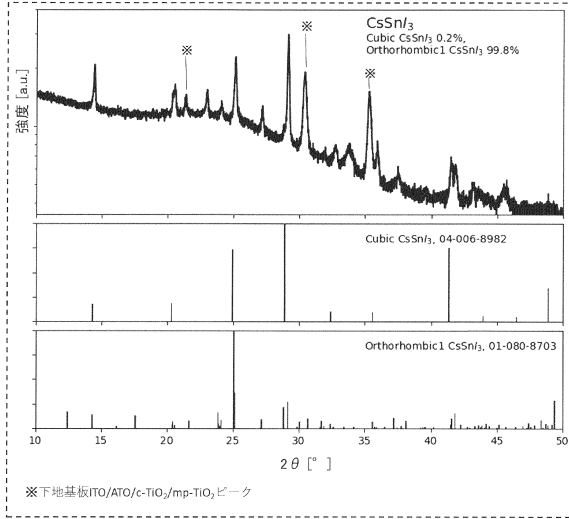


FIG. 9

【図 10】

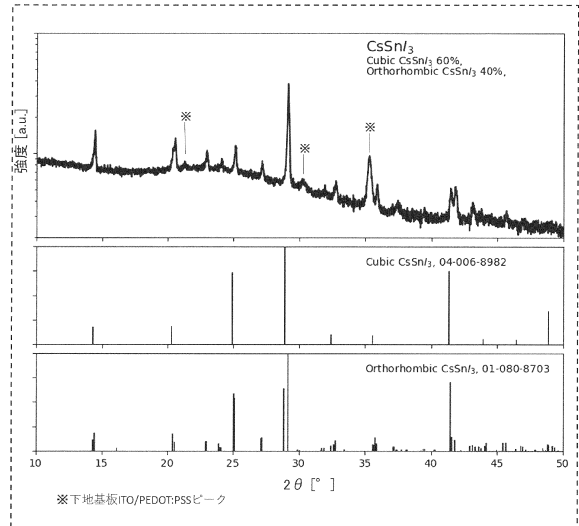


FIG. 10

10

【図 11】

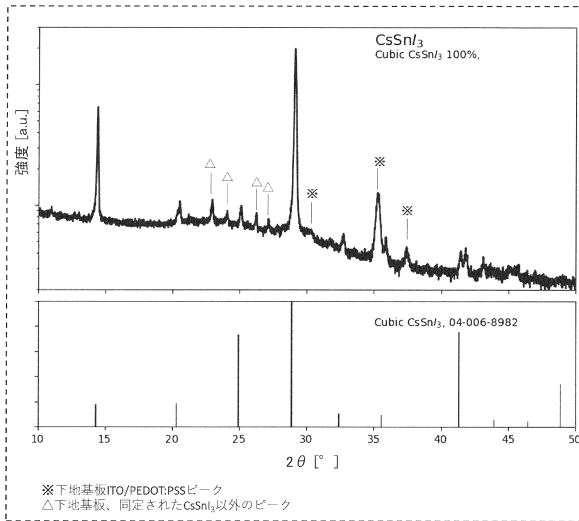


FIG. 11

【図 12】

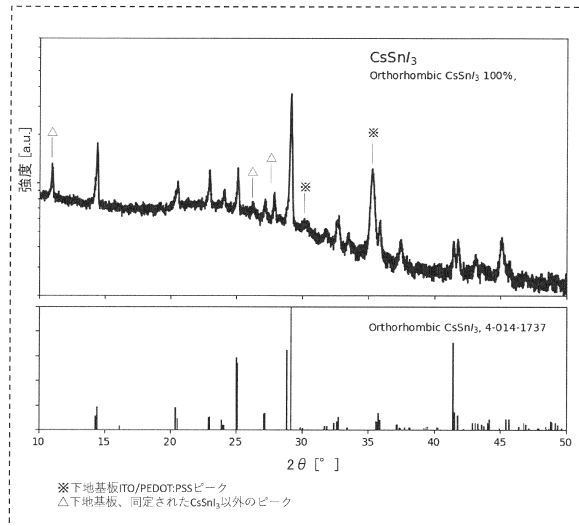



FIG. 12

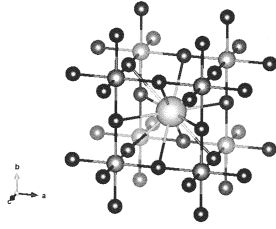
20

30

40


50

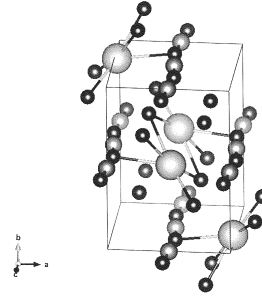
【 1 3 A】



PDF card No.04-014-1735  
04-006-8982


FIG. 13A

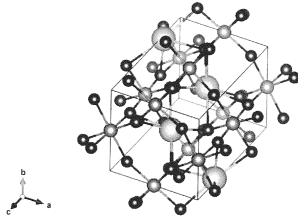
【 1 3 B】



PDF card No. 01-080-8703

FIG. 13B

【 1 3 C】



PDF card No. 04-014-1737

FIG. 13C

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第 1 1 0 2 4 6 9 7 1 ( C N , A )  
特表 2 0 1 6 - 5 0 2 2 8 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 9 / 1 9 8 1 5 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 2 0 - 0 1 3 9 8 2 ( J P , A )  
SABBA, Dharani et al. , Impact of Anionic Br- Substitution on Open Circuit Voltage in Lead Free Perovskite (CsSnI3-xBrx) Solar Cells , The Journal of Physical Chemistry C , 2015年 , Vol. 119 , pp. 1763-1767  
XU, Peng et al. , Influence of Defects and Synthesis Conditions on the Photovoltaic Performance of Perovskite Semiconductor CsSnI3 , Chemistry of Materials , 2014年 , Vol. 26 , pp. 6068-6072  
CHEN, Lin-Jer et al. , Synthesis and Optical Properties of Lead-Free Cesium Tin Halide Perovskite Quantum Rods with High-Performance Solar Cell Application , The Journal of Physical Chemistry Letters , 2016年 , Vol. 7 , pp. 5028-5035  
SONG, Tze-Bin et al. , Performance Enhancement of Lead-Free Tin-Based Perovskite Solar Cells with Reducing Atmosphere-Assisted Dispersible Additive , ACS Energy Letters , 2017年 , Vol. 2 , pp. 897-903  
WU, Junsheng et al. , Fluorine ion induced phase evolution of tin-based perovskite thin films: structure and properties , RSC Advances , 2019年 , Vol. 9 , pp. 37119-37126  
CAO, H. et al. , The effect of defects in tin-based perovskites and their photovoltaic devices , Materials Today Physics , 2021年09月02日 , Vol. 21, Article number: 100513 , pp. 1-16  
PEEDIKAKKANDY, Lekha and BHARGAVA, Parag , Composition dependent optical, structural and photoluminescence characteristics of cesium tin halide perovskites , RSC Advances , 2016年 , Vol. 6 , pp. 19857-19860  
MARSHALL, K. P. et al. , Enhanced stability and efficiency in hole-transport-layer-free CsSnI3 perovskite photovoltaics , Nature Energy , 2016年 , Vol. 1 , Article number: 16178 , pp. 1-9  
KUMAR, Mulmudi Hemant et al. , Lead-Free Halide Perovskite Solar Cells with High Photocurrents Realized Through Vacancy Modulation , Advanced Materials , 2014年09月11日 , Vol. 26 , pp. 7122-7127
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H 1 0 K 3 0 / 0 0 - 5 9 / 9 5  
H 1 0 K 8 5 / 5 0  
J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )