

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05978

研究課題名(和文)有機鉛ペロブスカイト太陽電池高効率化のための結晶成長制御

研究課題名(英文)Crystal growth control of organolead halide perovskite for high efficiency solar cells

研究代表者

宮寺 哲彦(Miyadera, Tetsuhiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：30443039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,210,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池の高性能化を目指し、有機鉛ペロブスカイトの結晶成長制御に取り組んだ。代表的な有機半導体であるルブレン単結晶上に有機鉛ペロブスカイトを製膜することで、高い結晶性を有し、原子層レベルで構造制御されたエピタキシャル薄膜を構築することに成功した。また、リアルタイムX線回折実験を行うシステムを構築した。有機鉛ペロブスカイト結晶成長過程をその場観察し、結晶成長ダイナミクスに関する知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト太陽電池は光電変換効率が急速に向上しており、次世代太陽電池として注目を集めているが、結晶成長に関する基礎的な知見が得られておらず、各研究機関のノウハウに頼った研究開発となっているのが現状である。本研究では有機鉛ペロブスカイトの結晶成長制御手法の確立および結晶成長メカニズムの解明に成功した。これらの成果は今後のプロセス開発や素子開発に重要な知見を与え、ペロブスカイト太陽電池のさらなる発展に資するものである。

研究成果の概要(英文)：For the further development of the efficiency of perovskite solar cells, we focused on the crystallization control of organolead-halide perovskite. We attempted the growth of perovskite on the single crystal rubrene, which is typical organic semiconducting materials. We succeeded in the construction of epitaxial perovskite film with high crystallinity and atomically ordered morphology. Next, the system to conduct real-time X-ray diffraction measurement was constructed. The real-time analysis of crystallization process of organolead-halide perovskite was conducted and some feature for the crystallization dynamics are successfully obtained.

研究分野：有機デバイス

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 結晶成長 有機無機ハイブリッド材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は 2013 年以来急速に発展し、20%を超える変換効率が報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、これまで有機鉛ペロブスカイト太陽電池の研究開発は、製膜過程の背後にある基礎メカニズムに関する知見はほとんど得られておらず、各研究機関のノウハウに頼った開発となっているのが現状である。真空蒸着プロセスによって精密な成膜制御が実現すると期待されていたが、ペロブスカイト構成要素であるアミン化合物の蒸気圧が高く、真空中でガス化してしまうため製膜レートが制御できないという技術的な問題があった。我々のグループではレーザー共蒸着システムを導入することで、蒸着レートを精密に制御することに成功している。本研究では、この独自技術を基盤とし、結晶成長メカニズムを解明するとともに、高度に制御された有機鉛ペロブスカイト結晶の構築を目指す。

### 2. 研究の目的

まず、高度に制御された有機鉛ペロブスカイトの構築のため、単結晶上基板上でのエピタキシャル成長を実現させる。エピタキシャル成長とは基板結晶と結晶方位をそろえて成長する結晶成長手法であり、本手法により高品質な結晶を得ることが可能となる。次に、結晶成長メカニズムの解明をめざし、リアルタイム結晶成長解析に取り組む。得られた技術基盤および知見をもとに、太陽電池の高効率化を目指した開発に取り組む。

### 3. 研究の方法

様々な単結晶基板(酸化物および有機半導体)を基板として有機鉛ペロブスカイトを製膜し、エピタキシャル成長の可否を検討する。大型放射光施設 SPring-8 にて、ペロブスカイト結晶成長メカニズム解明のためのリアルタイム X 線回折実験を行う。エピタキシャル成長可能な基板材料のうち電荷輸送層となりうるものを採用し、当該材料を用いて太陽電池を作製する。有機鉛ペロブスカイトの結晶性と素子特性の相関について検討する。

### 4. 研究成果

#### エピタキシャル成長

様々な単結晶基板上にレーザー蒸着法(図 1(a))を用いて代表的なペロブスカイト材料である  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の結晶成長を試みた。その結果有機半導体であるルブレン単結晶上に方位をそろえたエピタキシャル成長をする事が明らかとなった。

ルブレン単結晶上に有機鉛ペロブスカイト  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  を蒸着した試料について SPring-8 にて斜入射 X 線回折(GIXD)を測定し、配向性を評価した結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の回折が特定の方向に見られた(図 1(c))。本実験により  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  がルブレン単結晶上にエピタキシャル成長することが示された。また、成長温度の依存性を検討したところ、室温では  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の結晶方位が 7 パターン観察される一方、温度を上げて(80、120)製膜した試料では 3 パターンに減少した。温度を上げることで  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  構成分子が、格子不整合のより小さくなる安定な位置へ動いたために、結晶方位のパターンが減少したと考えられる。また、成長温度が高くなるにつれて結晶粒の大きさが増大した。これは製膜中の分子拡散が促進されたためと考えられる。

得られた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  結晶を、原子間力顕微鏡で観察した。図 2 に示すとおり、非常に平坦性が高く、0.6 nm の高さのステップが観察された。これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の結晶ユニットに相当し、分子層ごとに制御され

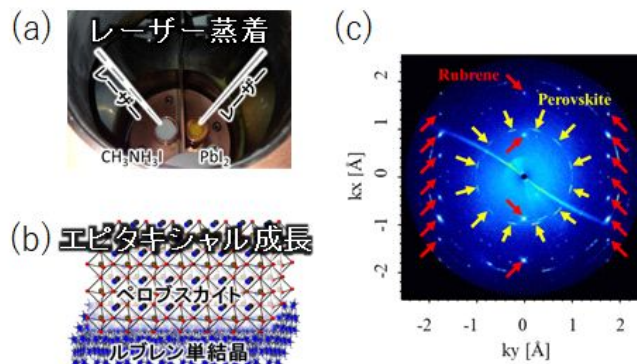


図 1 .(a) レーザー蒸着法による有機鉛ペロブスカイトの成膜。(b) エピタキシャル成長の概念図。ルブレン上にエピタキシャル成長した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の X 線回折像 2 次元逆格子マッピング。

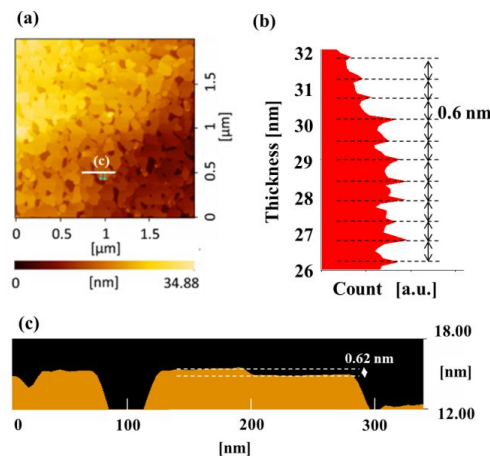


図 2 .(a) エピタキシャル成長した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の原子間力顕微鏡像 (b) 高さ像のヒストグラム。(c) 断面図。

た結晶成長が実現していることが明らかとなった。

以上のように、有機単結晶基板にペロブスカイト薄膜を成長させることで、結晶性が高く、分子レベルで平坦なペロブスカイト結晶を得ることに成功した。

### 結晶成長メカニズムの解明

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  結晶の成長メカニズムを明らかにすることを目的とし、放射光施設 (SPring-8) におけるリアルタイム X 線回折に取り組んだ。本実験は SPring-8 長期利用課題の枠組みでビームタイムを取得して推進した。レーザー蒸着をしながら同時に X 線回折が測定可能な専用の装置を構築し、SPring-8 の BL46XU に設置した (図 3)。

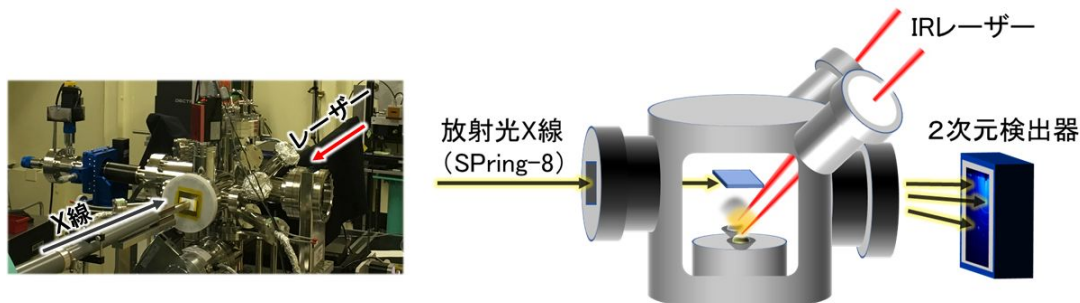


図 3 . 本研究で開発したリアルタイム結晶成長解析システム。レーザー蒸着システムと X 線透過窓で構成され、SPring-8 BL46XU に設置して実験を行う。

原料となる  $\text{PbI}_2$  薄膜を成長させ、その上で  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  を製膜する 2 段階成膜法を行った。室温下で製膜した際の回折像を図 4 に示す。 $\text{PbI}_2$  の結晶成長過程において成長初期過程にラウエ振動が観察され、平坦性の高い薄膜が形成されていることが分かった。また、強い面外配向を示す  $\text{PbI}_2$  が形成されることが分かった。次に、この高配向  $\text{PbI}_2$  に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  を供給し、ペロブスカイト結晶に転換されていく様子を観察した。 $\text{PbI}_2$  膜に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  を蒸着したところ、 $\text{PbI}_2$  の回折強度が弱まっていき、次第に  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の回折が現れ始める過程のリアルタイム観察に成功した。変換された  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  も強く面外配向をしていることが分かった。これらの結果はペロブスカイトの結晶成長における初期構造の重要性を示す知見であると言える。

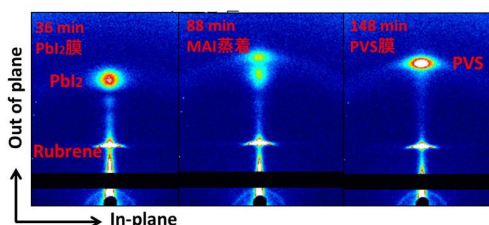


図 4 .  $\text{PbI}_2$  から  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  へ転換されるプロセスのリアルタイム X 線回折像。

### 太陽電池作製

これまでに確立した結晶成長手法を用いてペロブスカイト太陽電池を構築することを試みた。透明電極上に高結晶パラセキシフェニルを製膜し、その上にルブレンを製膜することで高結晶ルブレンを得た。高結晶ルブレン上にペロブスカイトをエピタキシャル成長させ、電子輸送層 (C60/BCP) と上部電極 (Al) を製膜し、太陽電池素子を構築した。本手法で構築した素子が太陽電池として動作することを確認した。

### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

- 1 . 宮寺哲彦、「有機鉛ペロブスカイトの結晶成長」、第 79 回応用物理学会周期学術講演会 (招待講演) 201、8 年
- 2 . 宮寺哲彦、「有機鉛ペロブスカイトの結晶成長」、ハロゲン化金属ペロブスカイト研究の最前線 (招待講演) 2019 年
- 3 . 宮寺哲彦、阿内悠人、小金澤智之、矢口裕之、吉田郵司、近松真之、「真空プロセスによる有機鉛ペロブスカイトの結晶成長制御」第 67 回高分子討論会、2018 年
- 4 . Y. Auchi, T. Miyadera, T. Koganezawa, H. Yaguchi, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, "Epitaxial growth of organolead-halide perovskite on rubrene single crystals",

- Solid state device meeting 2018, 2018 年
- 5 . 宮寺哲彦 他、「正逆光電子分光による有機鉛ペロブスカイト/ホール輸送界面の電子状態解析」、応用物理学会第 65 回春季学術講演会, 2018 年
  - 6 . 宮寺哲彦、” Crystallization of organolead halide perovskite: vacuum deposition and real-time analysis ”, 7th Korea-Japan Joint Symposium on Semiconductor Physics and Technology (招待講演), 2017 年
  - 7 . T. Miyadera, “Development of coevaporation technique for the organic solar cells”, Energy Materials Nanotechnology East Meeting (招待講演), 2016 年
  - 8 . T. Miyadera et al., “Laser deposition for the highly controlled co-deposition of organolead halide perovskite ”, Materials Research Society 2016 fall meeting. 2016 年

〔図書〕(計 5 件)

1. 宮寺哲彦「有機金属ペロブスカイトの結晶成長」太陽エネルギー 45, No. 1, (2019).
2. 宮寺哲彦「ペロブスカイト太陽電池の結晶成長制御と評価」月刊ファインケミカル 特集ペロブスカイト太陽電池の新たなる展開 CMC 出版 (2018)
3. 宮寺哲彦, 他「斜入射 X 線回折を用いた有機半導体薄膜・有機鉛ペロブスカイト薄膜の結晶性評価と制御」応用物理学会・有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌 Vol.29, No.2 (2018).
4. 宮寺哲彦「蒸着法によるハロゲン化有機金属ペロブスカイト作製」応用物理学会・有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌 Vol.26, No.4 (2016).
5. 宮寺哲彦, 他「有機薄膜太陽電池・ペロブスカイト太陽電池の開発における共蒸着制御」応用物理学会・有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌 Vol.27 116 (2016)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。