

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：32717

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05680

研究課題名（和文）放射線検出を目的とするハロゲン化鉛系ペロブスカイト厚膜作製と物性評価

研究課題名（英文）Fabrication and characterization of lead halide perovskite thick films for radiation detection

研究代表者

池上 和志（Ikegami, Masashi）

桐蔭横浜大学・医用工学部・教授

研究者番号：30375414

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの放射線に対する高い耐久性に着目し、低コスト高感度X線素子の開発を目指したものである。

ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの単結晶は、高感度に放射線検出ができる。本研究では、再結晶法による単結晶作製に代わり、製造効率の向上を目指して、粉末からの熱プレス法に着目した。本研究期間中には、目的の特性を得ることができなかったが、当該材料の電子線等の照射に対する高い耐久性を実験的に調査する基盤を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射線診断機器の小型軽量化は、骨折、じん肺、尿路結石、心臓血管系疾患の早期診断と発見にも大きく貢献する。また、材料の欠陥診断やセキュリティ装置などの応用範囲も広い。その普及には、安価で製造可能であり、高分解能、高耐久性の放射線検出材料が必要となる。X線を検出に必要なハロゲン化鉛系ペロブスカイト厚さは数mmである。本研究では、このような素子の作製条件に関するデータを蓄積した。

研究成果の概要（英文）：In this research project, the development of low-cost high-sensitivity X-ray devices is carried out based on the high durability of lead halide perovskites against radiation.

It has been shown that single crystals of lead halide perovskites can be used for radiation detection with high sensitivity. In this study, instead of the recrystallization method, the heat-pressing method from the powder were carried out to fabricate pseudo-single crystal, which is considered to be more efficient for the fabrication of the devices.

Although the desired performance as an X-ray device was not obtained, the establishment a basis for investigating the high durability of the material under electron irradiation have been proceeded.

研究分野：光化学、光電気化学、材料工学

キーワード：ペロブスカイト 放射線 X線

1. 研究開始当初の背景

印刷方式で作製可能な高効率太陽電池であるハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池に注目が集まった2012年以降、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの特異な半導体特性が次々と明らかとなった。それらの半導体特性は、太陽電池以外にも様々な応用が可能である。例えば、発光素子としてもLEDやディスプレイへの応用も注目されている。その他に、X線検出素子としての応用も、ペロブスカイト太陽電池の研究の進展とともに、注目の研究分野となっている。桐蔭横浜大学の宮坂らにより、ペロブスカイト太陽電池において10%以上の変換効報告したのは2012年であるが、その時に報告したペロブスカイト化合物は、有機無機ハロゲン化鉛である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ であった[1]。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が光電変換素子として機能することが明らかになると、放射線の吸収についても再検討されることとなった。ハロゲン化鉛を構成する鉛は、X線をはじめとする放射線の吸収材料としても知られている。そのため、ハロゲン化鉛系化合物もX線をはじめとする放射線を吸収する可能性が示唆された。そのような背景から、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの中でも、室温で安定な単結晶を得ることができる CsPbBr_3 に注目が集まり、多くの研究論文が報告された。

ハロゲン化鉛ペロブスカイトが、X線吸収材料として注目されたのは、もう一つの理由がある。それは、放射線に対する耐久性の高さである。我々の研究室では、宇宙航空研究機構(JAXA)との共同研究により、宇宙用太陽電池の研究を進めている。その共同研究の結果として、きわめて高い宇宙放射線耐久性を明らかにしている[2]。

医療の高度化に伴い、X線診断装置には、小型軽量化、さらに、保守を最小化する高耐久性、また、高分解能のX線画像診断システムが求められる。従来型のX線検出器には、CdTe、CZTの半導体がいられるが、これらの素子よりも、さらに高分解能、高耐久性で、かつ、低コスト素子が求められている。SiやGeのような半導体もX線や γ 線を検出することが可能であるが、原子量が小さいとX線や γ 線の検出能力は小さく、また、半導体のバンドギャップが小さい場合、使用の際には十分に冷却する必要もある。その点で、室温での電子の熱的励起のない、バンドギャップが大きい太陽電池に用いる半導体材料をX線や γ 線検出に用いる検討が進められている。このことも、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトに注目が集まる理由となる。そこで、我々の研究室においても、ハロゲン化鉛ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いたX線検出素子を作製し、X線を照射した際の電流の変化を観測し、ペロブスカイト素子がX線検出できる可能性があることが確認された。

一方、 CsPbBr_3 (ハロゲン化鉛系ペロブスカイト三臭化鉛セシウム)は、常圧の下で、溶液からの再結晶により単結晶となり、X線検出素子にも対応可能な数mm角のサイズの単結晶も、再結晶法で作製可能であり、そのX線感度は、CdTe検出器と同等の高感度であることが報告された[3]。

2. 研究の目的

CsPbBr_3 (ハロゲン化鉛系ペロブスカイト三臭化鉛セシウム)は、常圧の下で、溶液からの再結晶により単結晶が得られるが、再結晶により、X線素子として必要十分な大きさの素子を作製することには依然として課題がある。そのため、効率のよい作製法を目指して熱プレス法に着目した。市販の粉末を原材料とし、熱プレスにより疑似単結晶を作製することができれば、作製が容易になるだけでなく、X線検出素子の形状も容易に変更することができる。このような背景に基づき、効率的なX線検出素子の作製方法の確立を目的として研究を進めた。また、粉末からの素子作製により、再結晶法では難しい複数材料を混合したX線検出素子の可能性も検証することも目的とした。

3. 研究の方法

市販の CsPbBr_3 の粉末を一定量測り取り、ダイスにセットして熱プレス機によりペレット状に成型した。また、X線検出材料として可能性がある、 BiI_3 の市販の粉末をメノウ乳鉢で混合することにより、複数粉末を原料とするペレットを作製した。プレス処理する時の荷重、ならびに、プレートの温度、また時間を変更してペレットを作製した。作製したペレットの外観の観察、表面粗さの測定、密度を計算した。電極を蒸着後、ペレットに電圧を印加し、抵抗値の測定を行い、X線検出素子の可能性を検討した。さらに、外部機関において、X線の検出感度を測定した。

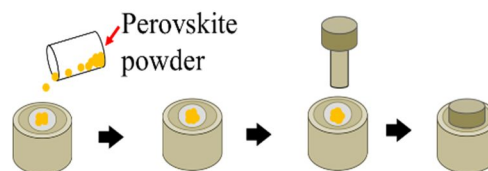


図1 ペレットの作製方法

4. 研究成果

市販の CsPbBr_3 の粉末を用いて、ペレットを作製したところ、図2に示すように直径7mmの円

柱形に成型することができた。荷重と温度を変えたところ、図2に示すように透明度が変化していた。これらのX線検出感度を測定したところ、X線に対して感度を有するペレットを作製することができた。

その検出感度は、 $400 \mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$ から $600 \mu\text{C Gy}^{-1} \text{cm}^{-2}$ であった。これは、 CsPbBr_3 の単結晶での計測で報告されている値よりも低いものであった。暗電流を低減させ、SN比についてもさらに向上させる必要があることが、測定より明らかとなった。粉末を用いた場合には、単結晶と異なり、粒界が多く存在する。そこが欠陥となり、暗電流が大きくなっていると予測された。この粒界については、熱プレス条件の、温度と荷重を変えることで少なくすることができると期待したが、本研究内での条件では難しかった。

本研究で作製したペレットの抵抗率は、約 1 G cm であり、低い抵抗率であった。既報の高感度のペレットでは、この10倍以上の値が報告されている[4]。これが、バックグラウンドの暗電流を増やし、検出感度とSN比が低い原因と考えられる。

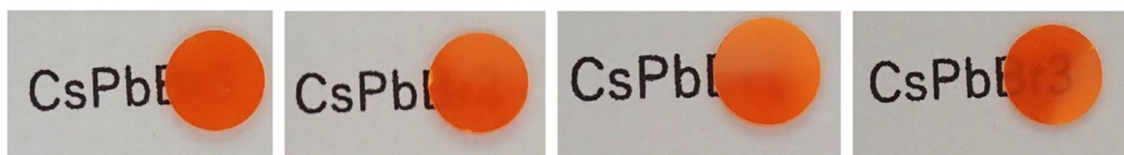


図2 熱プレス法で作製した CsPbBr_3 ペレットの外観。透明度の比較

抵抗率の低い原因が、結晶内の欠陥に起因すると考えた。そこで、さらに結晶を緻密化するために、メノウ乳鉢を用いて粉末を粉砕してから、ペレット化を行うことにした。また、 BiI_3 との複合化による高感度化を試みた。図3には、混合して作製したペレットにおけるXRDパターンを示した。このパターンからはどの条件においても、混晶などは生成していないと考えられた。それぞれの粉末がそのまま押し固められており、X線の検出感度は向上せず、むしろ低下する結果となった。

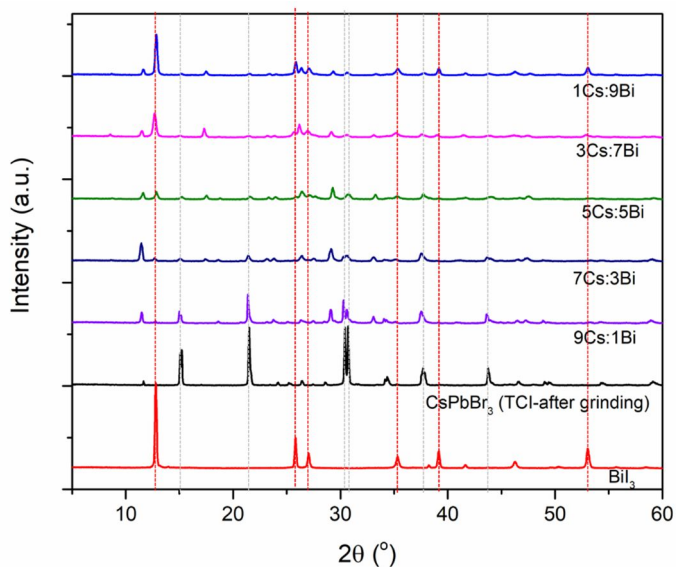


図3. 作製した CsPbBr_3 、 BiI_3 の混合ペレットと CsPbBr_3 を粉砕したペレット、 BiI_3 のペレットの XRD パターンの比較

本研究で取り組んだ熱プレス成形の手法では、単結晶の CsPbBr_3 に匹敵する X 線感度を達成できなかった。一方、すでに海外の研究グループでは、熱プレスによる CsPbBr_3 素子による高感度 X 線検出を報告している[5]。本研究の熱プレス成形法は、X 線検出感度の向上には、作製方法はさらに改善が必要であるが、粉末を成形し、それを崩れない形で取り扱うことができることを実証し、今後の X 線検出素子の作製の効率化に向けた基礎的な成果が得られた。

< 引用文献 >

- [1] A. Kojima, K. Teshima, T. Miyasaka, *J. Am. Chem.Soc.*, 131, 6050(2009)
- [2] Y. Miyazawa, M. Ikegami, H. W. Chen, T. Ohshima, M. Imaizumi, K. Hirose, T. Miyasaka, *iScience*, 3, 86 (2018)
- [3] C. C. Stoumpos, et al., *Cryst. Growth Des.* 13, 2722 (2013)
- [4] H. Zhang, F. Wang, Y. Lu, Q.Sun, Y. Xu, B. Zhang, W. Jiea and M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. C*, 8 1248 (2020)
- [5] W. Pan, et al, *Adv. Mater.* 31, 1904405 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Guo Zhanglin, Jena Ajay Kumar, Takei Izuru, Ikegami Masashi, Ishii Ayumi, Numata Youhei, Shibayama Naoyuki, Miyasaka Tsutomu	4. 巻 31
2. 論文標題 Dopant Free Polymer HTM Based CsPbI2Br Solar Cells with Efficiency Over 17% in Sunlight and 34% in Indoor Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2103614 ~ 2103614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202103614	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyazawa Yu, Kim Gyu Min, Ishii Ayumi, Ikegami Masashi, Miyasaka Tsutomu, Suzuki Yudai, Yamamoto Tomoyuki, Ohshima Takeshi, Kanaya Shusaku, Toyota Hiroyuki, Hirose Kazuyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Evaluation of Damage Coefficient for Minority-Carrier Diffusion Length of Triple-Cation Perovskite Solar Cells under 1 MeV Electron Irradiation for Space Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 13131 ~ 13137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c01590	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 成田 航、池上和志	4. 巻 43
2. 論文標題 スピノータを用いたフィルム型ペロブスカイト太陽電池の効率的作製法の研究	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 桐蔭論叢	6. 最初と最後の頁 75-81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.50937/00000393	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 池上和志	4. 巻 32
2. 論文標題 電池の最新動向 太陽電池の最新動向	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 成形加工（プラスチック成形加工学会誌）	6. 最初と最後の頁 202-205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Sanehira, N. Shibayama, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Low-temperature synthesized Nb-doped TiO ₂ electron transport layer enabling high-efficiency perovskite solar cells by band alignment tuning	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 15175-15182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b23485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Kanaya, G. M. Kim, M. Ikegami, T. Miyasaka, K. Suzuki, Y. Miyazawa, H. Toyota, K. Osonoe, T. Yamamoto and K. Hirose	4. 巻 10
2. 論文標題 Proton irradiation tolerance of high-efficiency perovskite absorbers for space applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 6990-6995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b02665	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 B. Chaudhary, A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, and T. Miyasaka	4. 巻 8
2. 論文標題 Tetrahydrofuran as an oxygen donor additive to enhance stability and reproducibility of perovskite solar cells fabricated in high relative humidity (50%) atmosphere	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Technology	6. 最初と最後の頁 1-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.201900990	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, and T. Miyasaka	4. 巻 55
2. 論文標題 Performance enhancement of AgBi ₂ I ₇ solar cells by modulating a solvent-mediated adduct and tuning remnant BiI ₃ in one-step crystallization	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Comm.	6. 最初と最後の頁 4031-4034
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC00733D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 宮澤 優、池上 和志、宮坂 力、金谷 周朔、豊田 裕之、廣瀬和之
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池の宇宙応用に向けて
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hideyuki Fuke, Shuusaku Kanaya, Yu Miyazawa, Hiroyuki Toyota, Kazuyuki Hirose, and Masashi Ikegami
2. 発表標題 BALLOON FLIGHT DEMONSTRATION OF PEROVSKITE SOLAR CELL TOWARD APPLICATIONS TO INFLATABLE STRUCTURES
3. 学会等名 PVSEC-30&GPVC 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本 絢穂、石河 睦生、遠藤 聡人、安井 伸太郎、池上 和志、宮坂 力
2. 発表標題 音響エネルギー式インクジェット法による有機無機ペロブスカイト結晶層の成膜
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 實平 義隆、沼田 陽平、池上 和志、宮坂 力
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層に向けたスズ酸塩薄膜の合成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 成田 航、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイト層のスピコート成膜における アンチソルベント法の自動化の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 阿部剛志、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 低温製膜ペロブスカイト太陽電池の変換効率に及ぼす微粒子酸化チタンナノ粒子層の焼成温度依存性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 鈴木遼河、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 MAPbI ₃ ペロブスカイトペレットを用いた光導電素子の電流電圧特性の温度依存性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 大曾根真輝、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 放射熱を用いたハロゲン化鉛ペロブスカイト層のアニーリングと固定治具の素材および焼成条件の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 八巻千晶、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 熱プレス法によるハロゲン化鉛ペロブスカイトペレットの作製と光検出素子応用へ向けた電極基板の表面処理の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 白石円香、池上和志、宮坂 力
2. 発表標題 フィルム型ペロブスカイト太陽電池の熱プレスによる電極作製法
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 貫平 義隆、沼田 陽平、池上 和志、宮坂 力
2. 発表標題 水蒸気流通下での熱処理によるMgドーパ酸化スズ電子輸送層の合成
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 成田 航、池上 和志、宮坂 力
2. 発表標題 スピコート法による順構造フィルム型ペロブスカイト太陽電池モジュールの作製に向けた基板表面処理法の改善
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------