

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02819

研究課題名(和文) 精密結晶成長制御による鉛フリーペロブスカイト太陽電池の高性能化

研究課題名(英文) High-performance lead-free perovskite solar cells by crystal growth control

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) 14,270,000円

研究成果の概要(和文)：In-situ赤外MAIRS法による鉛フリーペロブスカイトの結晶成長ダイナミクス解析および、エピタキシャル成長を活用した鉛含有ペロブスカイトの結晶成長制御と素子開発に取り組んだ。結晶成長ダイナミクス解析においてはSnI₂とヨウ化 Guanidinium (GAI)を出発原料として、ペロブスカイト(GASnI₃)が形成されるダイナミクスを解析し、Avramiモデルによる成長様式でペロブスカイトが形成されることを見出した。結晶成長制御については、高結晶ペンタセン/ルブレン積層薄膜上に高結晶ペロブスカイト(CH₃NH₃PbI₃)が形成されることを見出し、当該結晶成長手法を用いて太陽電池を作製し動作解析を行った。

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2013年以来急速に発展し、高効率かつ低コストな太陽電池として実用化が期待されている。一方で、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いないのが現状である。本研究ではin-situ赤外MAIRS法を用いたペロブスカイトの結晶成長ダイナミクス解析およびエピタキシャル成長を活用した高結晶性ペロブスカイトの形成とデバイス作製に関する成果を上げた。当該成果はペロブスカイト太陽電池のプロセス開発における結晶成長解析・制御の重要性を示唆するものであり、今後の発展に重要な指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：We investigated the crystal growth dynamics of lead-free perovskite by in-situ infrared MAIRS method, and the crystal growth control and device development of lead-halide perovskite using epitaxial growth. In the crystal growth dynamics analysis, SnI₂ and guanidinium iodide (GAI) were used as starting materials, and the dynamics of formation of perovskite (GASnI₃) was analyzed. As for crystal growth control, we found that highly crystalline perovskite (CH₃NH₃PbI₃) is formed on highly crystalline pentacene/rubrene layered thin films.

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 in-situ解析

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト太陽電池は2013年以來急速に発展し、現在その変換効率は25.2%に達成しており、他の薄膜系太陽電池を凌駕する性能を実現していることから、高効率かつ低コストな太陽電池として実用化が期待されている。一方で、これまで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。特に鉛の毒性に対する懸念から鉛フリーペロブスカイト太陽電池の開発が推進されてきているものの、製膜制御が困難であることや、大気暴露するとすぐに劣化してしまうといったことが問題となっている。成膜技術として真空蒸着法を用いることで、精密に製膜条件を制御できることが期待され、高品質の薄膜を再現性良く構築することができると考えられる。しかし構成材料であるハロゲン化アミンが真空中でガス化してしまい、高品質な薄膜を再現性良く構築できないことが問題となっている。高性能な鉛代替ペロブスカイト太陽電池を実用化させていくためには安定性の高い材料を再現性よく製膜し評価していく研究開発スキームの確立が急務であり、精密な成膜手法の開発とプロセス中の薄膜成長メカニズムの理解が重要となる。

研究代表者は主に真空蒸着によるペロブスカイト太陽電池の開発に取り組んできており、JST さきがけプロジェクト(2011~2014年度)の一環として、レーザー蒸着法により前述の真空蒸着法における課題であったハロゲン化アミンのガス化を抑制し、高い制御性をもつペロブスカイト薄膜作製技術を確立した(有機鉛ペロブスカイトで光電変換効率16%達成、*ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 26013 (2016).)。さらに、科研費若手A(2016~2018年度)に基づいて当該技術を発展させ、原子層レベルで構造制御されたエピタキシャル成長にも成功しており、真空蒸着によるペロブスカイト薄膜成長では世界トップレベルの研究水準にある。

また、研究代表者(宮寺)と研究分担者(丸山)は共同でSPring-8を活用した有機薄膜および有機鉛ペロブスカイトの結晶成長機構に関する研究を推進してきており、2017年にはSPring-8長期利用課題に採択され、独自の結晶成長リアルタイム解析装置を開発して緊密な共同研究を実施し、成果を挙げてきた。以上のように、応募者らは精密な薄膜成長技術を開拓したうえで、基礎メカニズムの解明から素子開発に至るまでシームレスな研究展開を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究ではこれまでに応募者らが開発してきた分子層レベルで組成制御が可能な精密結晶成長手法やリアルタイム薄膜成長解析手法を駆使して鉛代替ペロブスカイト太陽電池の研究開発を行う。材料探索、プロセス評価から素子開発に至るまでのフィードバックサイクルを構築することで、従来手法ではなしえないハイスループットな材料・素子開発を戦略的に推進し、環境負荷の低い鉛代替ペロブスカイト太陽電池の高性能化を実現する。

具体的には、精密結晶成長およびリアルタイム解析を駆使した成膜プロセスの理解と得られた知見を実プロセスにフィードバックしていくことで鉛フリーペロブスカイト太陽電池の高性能化を推進することである。この目的を達成するために、赤外多角入射分解分光法(赤外MAIRS)を用いたリアルタイムプロセス解析、精密結晶成長手法を駆使した素子開発、に取り組み、得られた知見を相互に活用しながら現象の理解と素子特性の高性能化を推進する。

3. 研究の方法

本研究では真空蒸着プロセスをベースとした材料開発を行うことにより、原子・分子層レベルでの精密な材料設計・評価を行う。これにより溶液プロセスでは実現しえない、多自由度な材料開発が可能となる。材料探索においては研究分担者のグループで確立してきたコンビナトリアル成膜手法を軸としたハイスループット材料合成手法を活用して推進する。

また、研究分担者のグループで導入した赤外MAIRSを活用したリアルタイム結晶成長解析も世界で初めての試みであり、結晶構造解析のみでは得られない分子論的な観点から作製プロセスの理解を目指す。赤外分光法をベースとした赤外MAIRSは、結晶・非結晶にかかわらず官能基単位で定量的な配向決定が可能な強力な手法であり、本研究では特に、ペロブスカイト薄膜の相安定性や構造に大きな影響を与えている有機カチオンの配向や運動性を明らかにするために用いる。赤外MAIRSを用いることで、GIXDのみでは評価が困難な低結晶性の薄膜についても構造を評価できるのに加えて、吸収バンド位置からアルキル鎖等の官能基の運動性等に関する情報が得られるため、成膜中・ポスト処理中の有機カチオンの分子ダイナミクスも解明できる。

これらの独自手法を駆使して研究を推進し、得られた知見を相互に活用していくフィードバックサイクルを構築することで、従来手法ではなしえないハイスループットな材料開発および素子開発を戦略的に推進する。

4. 研究成果

In situ 赤外 MAIRS-蒸着複合装置によるリアルタイム製膜解析

これまでの研究で、SPring-8の放射光を用いてペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) のリアルタイム結晶成長解析の重要性を示してきた。本研究ではレーザー蒸着装置と赤外 MAIRS 装置を組み合わせたシステム (図 1 (a)) を活用して、鉛フリーペロブスカイトの形成過程のリアルタイム解析を実施した。材料系としては、 SnI_2 とヨウ化ガアニジニウム (GAI) を原料として得られるペロブスカイト (GASnI_3) を用いた。

反応ダイナミクスを解析するために、 SnI_2 を 30 、続いて GAI を -20 でそれぞれ蒸着させた GAI/ SnI_2 二層構造を作製し、ペロブスカイト化反応を凍結させたものを出発試料とした。基板温度を 20 に上昇させて反応を開始し、IR 等方スペクトルを取得した (図 1 (b))。GAI に由来する 3390 cm^{-1} の強いピーク (赤矢印) が徐々に減少し、 GASnI_3 に由来する 3452 cm^{-1} 、 3344 cm^{-1} のピーク (青矢印) 強度出発試料のスペクトルから形状が変化し、ペロブスカイトが形成されていく様子をリアルタイムで観察することに成功した。得られたスペクトル変化から、反応率の時間変化を解析した結果、結晶の核生成-成長過程を説明する Avrami モデルでよくフィットできることがわかった。

以上のように、鉛フリーペロブスカイト (GASnI_3) の蒸着プロセスの解析における赤外 MAIRS 法の有用性を実証することができた。今後、当該手法およびこれまで確立してきたリアルタイム X 線解析手法を駆使してペロブスカイト形成メカニズムを明らかにしていくことで、実際のプロセス開発に有用な知見を蓄積していくことを目指す。

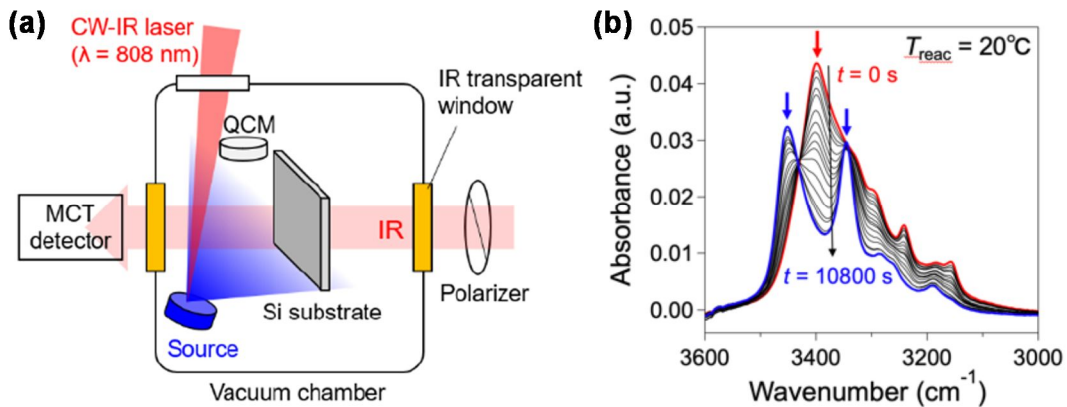


図 1 : (a) In-situ 赤外 MAIRS-レーザー蒸着複合装置模式図 (b) 基板温度 20°C における GAI/ SnI_2 積層薄膜の IR 等方スペクトルの時間変化。

結晶成長制御と太陽電池作製

これまでエピタキシャル成長により、p 型有機半導体であるルブレ単結晶上に高結晶なペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を形成できることを見出してきた。一方で、単結晶を用いて太陽電池素子を作製することは困難であり、素子作製手法として採用しうる高結晶なルブレ薄膜を形成する手法を確立することが重要となる。先行研究 (M. Haemori, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 6A, 3740-3742 (2005)) より、ペンタセン薄膜上に高結晶ルブレ薄膜が製膜可能であることに注目し、ITO/PEDOT:PSS/ペンタセン/ルブレ/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 構造で高い結晶性を有するルブレおよびペロブスカイト薄膜の構築を試みた。高結晶ペンタセンおよびルブレ薄膜上に製膜した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (図 2 (a)) と、アモルファス構造をもつ PEDOT:PSS 薄膜上に製膜した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (図 2 (b)) を比較すると、高結晶薄膜上に製膜した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の方が平坦で緻密な結晶を形成していることが分かった。エピタキシャル成長により高結晶ルブレ上では結晶性が向上したことが示唆される。

当該手法を用いて太陽電池素子を作製し、ITO / PEDOT:PSS / ペンタセン / ルブレ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / C_{60} / BCP / Ag 構造の素子で 4.5% の変換効率を得た (AM1.5G, 1-Sun 照射下)。

以上のように、鉛含有ペロブスカイトにおいてヘテロエピタキシャル成長による薄膜

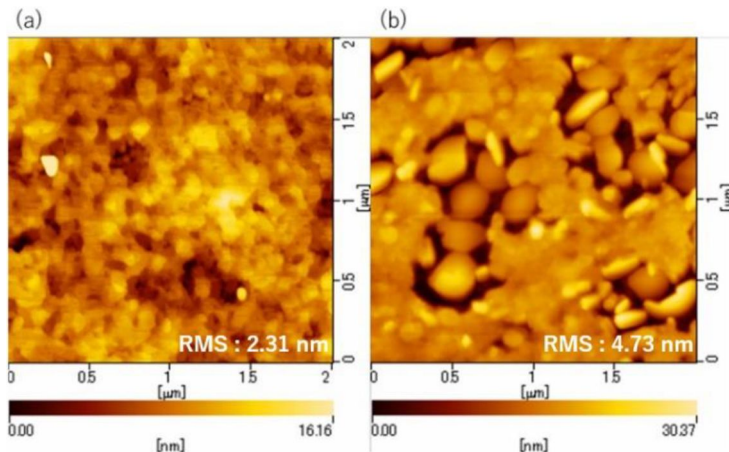


図 2 : (a) 高結晶ルブレ薄膜上および (b) PEDOT:PSS 上に製膜した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜の AFM 像。

の結晶性を示唆する結果を得ることができた。また、当該材料の組み合わせで太陽電池動作を確認しており、今後は当該手法を鉛フリーペロブスカイトへも展開し、結晶成長制御による素子性能の向上を目指す。

5. 主な発表論文等

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

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Miyadera Tetsuhiko, Auchi Yuto, Yamamoto Kohei, Ohashi Noboru, Koganezawa Tomoyuki, Yaguchi Hiroyuki, Yoshida Yuji, Chikamatsu Masayuki | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Insights into Microscopic Crystal Growth Dynamics of CH ₃ NH ₃ PbI ₃ under a Laser Deposition Process Revealed by In Situ X-ray Diffraction | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces | 6. 最初と最後の頁 22559 ~ 22566 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.1c04488 | 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15件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 7件）

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 宮寺哲彦 |
| 2. 発表標題 有機半導体における局在 / 非局在電荷の理論モデル |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮寺哲彦 |
| 2. 発表標題 有機半導体および有機無機ハイブリッドペロブスカイトにおける電子状態解析 |
| 3. 学会等名 電子情報通信学会 2022年ソサイエティ大会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮寺哲彦 |
| 2. 発表標題 リアルタイムX線回折によるペロブスカイト太陽電池の成膜プロセス解析 |
| 3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 神川 郁海, 山本晃平, 宮寺 哲彦, 吉田 郵司, 野田 啓 |
| 2. 発表標題 有機薄膜結晶上でヘテロエピタキシャル成長した ハロゲン化鉛ペロブスカイトの太陽電池特性評価 |
| 3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 島田 一輝、丸山 伸伍、宮寺 哲彦、神永 健一、松本 祐司 |
| 2. 発表標題 In situ 赤外MAIRS-蒸着複合装置を用いた二層膜からのGASnI3 生成過程の観察 |
| 3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazuki Shimada, Shingo Maruyama, Tetsuhiko Miyadera , Kenichi Kaminaga , Yuji Matsumoto |
| 2. 発表標題 Observation of Reaction Dynamics of GASnI3 Formation from Vacuum-deposited GAl and SnI2 Bilayer Thin Films by In-situ Infrared MAIRS |
| 3. 学会等名 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuki Shimada, Shingo Maruyama, Tetsuhiko Miyadera, Kenichi Kaminaga and Yuji Matsumoto |
| 2. 発表標題 In situ infrared MAIRS study of GASnI3 formation from vacuum-deposited GAl and SnI2 bi-layer thin films |
| 3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tetsuhiko Miyadera |
| 2. 発表標題 Crystal Growth Dynamics of Organolead Halide Perovskite |
| 3. 学会等名 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tetsuhiko Miyadera |
| 2. 発表標題 Vacuum Deposition and Crystal Growth of Organolead Halide Perovskite |
| 3. 学会等名 Electrochemical Society Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tetsuhiko Miyadera |
| 2. 発表標題 Crystal Growth Control of Organolead Halide Perovskite by Vacuum Deposition |
| 3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 神川 郁海, 宮寺 哲彦, 吉田 郵司, 野田 啓 |
| 2. 発表標題 有機薄膜結晶上のヘテロエピタキシャル成長によるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶の配向制御 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 島田 一輝, 丸山 伸伍, 宮寺 哲彦, 神永 健一, 松本 祐司 |
| 2. 発表標題 In situ赤外分光-蒸着複合装置による有機-無機ハイブリッド材料の薄膜成長過程の観察 |
| 3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮寺 哲彦 |
| 2. 発表標題 Vacuum deposition and crystal growth dynamics of metal halide perovskite |
| 3. 学会等名 THE TWENTY-SEVENTH INTERNATIONAL WORKSHOP ON ACTIVE-MATRIX FLATPANEL DISPLAYS AND DEVICES (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮寺 哲彦 |
| 2. 発表標題 Crystallization control of organolead-halide perovskite by vacuum deposition |
| 3. 学会等名 11th International Symposium on Organic Molecular Electronics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮寺 哲彦 |
| 2. 発表標題 交互積層蒸着法によるCH ₃ NH ₃ PbI ₃ の成膜制御 |
| 3. 学会等名 MRM forum2020 |
| 4. 発表年 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 |
|---------------|--|-----------------------------------|----|
| 研究 分担 者 | 丸山 伸伍 (Maruyama Shingo) (80732362) | 東北大学・工学研究科・准教授 (11301) | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|