

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18902

研究課題名（和文）光電変換効率の増強を示すハライド・ペロブスカイトの三次元フォトニック結晶の作製

研究課題名（英文）Fabrication of halide perovskite 3D photonic crystals with enhanced photoelectric conversion efficiency

研究代表者

三宅 正男（Miyake, Masao）

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属ハライド・ペロブスカイト化合物からなるフォトニック結晶の作製を目指した。テンプレートの空隙内に、ミストデポジション法によりペロブスカイト化合物（MA3Bi2I9）を成長させた後、テンプレートを除去することでペロブスカイト化合物の二次元周期構造体を得ることができた。また、三次元フォトニック結晶を得るために、テンプレート内への電析により、ヨウ化ビスマスの三次元多孔質構造を得た後、これをMABi2I9に変換するプロセスを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトニック結晶は、光の波長と同程度の間隔で屈折率分布を有するナノ周期構造をもつ人工結晶であり、特異的な光学的現象が観察される。一方、金属ハライド・ペロブスカイト化合物は、極めて高い光電変換効率を実現する材料として見出され、太陽電池周辺の半導体分野で活発に研究されている。この金属ハライド・ペロブスカイト化合物でフォトニック結晶を形成できれば、光電エネルギー変換の増強などの高度な制御の実現が期待できる。しかし、その作製法は十分に確立されていない。本研究では、ペロブスカイトからなるフォトニック結晶の実現に必要な技術的知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to fabricate photonic crystals composed of a metal halide perovskite compound. Two-dimensional periodic structures of a perovskite compound (MA3Bi2I9) were obtained by growing the perovskite compound in the voids of a template by mist deposition followed by removal of the template. In order to obtain three-dimensional photonic crystals, a process consisting of templated electrodeposition of bismuth iodide and its conversion to MABi2I9 was investigated.

研究分野：材料電気化学

キーワード：ペロブスカイト 多孔質

### 1. 研究開始当初の背景

半導体内に、光の波長と同程度の周期(サブミクロン)の周期的多孔質構造を形成すると、光と電子系とが強い相互作用を起こすため、光エネルギー変換の増強や抑制の高度な制御が可能となることが理論的に示されている。このような周期構造を三次元方向にもつ構造体は三次元(3D)フォトニック結晶と呼ばれ、高効率太陽電池や高感度光検出器、光電融合型情報処理機器などの様々な次世代光電変換デバイスを実現する基盤技術として期待されている。

しかし、理論予測通りの高変換効率を示す 3D フォトニック結晶は未だ実現されていない。この根本的な原因は、フォトニック結晶を構成する半導体の電気特性(電子の移動度や寿命)が、バルク形状の半導体の特性に比べて著しく低くなることにある。多孔質化した半導体に欠陥(転位や表面欠陥)が高密度で導入されることが避けられず、深いエネルギー準位をもつ欠陥に電子がトラップされてしまうことが、電気特性劣化の原因である。

一方、近年、メチルアンモニウムヨウ化鉛(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>)に代表されるペロブスカイト型の結晶構造をもつ金属ハライド化合物(以降、ペロブスカイト)が、極めて高い光電変換効率を実現する材料として見出され、太陽電池周辺の半導体分野で活発に研究されている。ペロブスカイトは、シリコンに代表される従来の半導体とは異なり、結晶内に欠陥が存在しても、欠陥が作るエネルギー準位が浅いため、電気特性の著しい劣化が起きない(=欠陥耐性が高い)ことが知られている [Science 2016]。

したがって、ペロブスカイトで 3D フォトニック結晶を形成すれば、電気特性の劣化の問題は回避され、理論予測通りの光電変換効率の増強を示すフォトニック結晶を実現できると考えられる。しかし、ハライド化合物であるペロブスカイトは、従来の半導体とは化学的性質が大きく異なる(多くのハライド・ペロブスカイトは熱および水に弱い)ため、従来の 3D フォトニック結晶の作製方法を、そのままペロブスカイトに適用することはできない。

### 2. 研究の目的

上記の背景の下、本研究では、ペロブスカイトからなるフォトニック結晶の作製技術の開発を行う(図 1)。

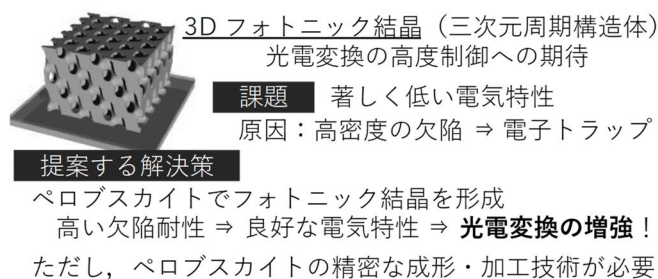


図 1. 本研究で解決を目指す課題

### 3. 研究の方法

ハライド・ペロブスカイト化合物の中から、有毒元素である Pb を含まず、なおかつ、鉛ハライド・ペロブスカイトと同様に優れた電荷移動特性を有するメチルアンモニウムヨウ化ビスマス(MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>)を選択し、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> からなるフォトニック結晶の作製を目指した。作製方法として、テンプレート法を基本とするプロセスを検討した。ポリスチレン・コロイド結晶をテンプレートとして使い、その空隙に MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> を成長させ、その後、テンプレートだけを溶解除去することで、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> からなるフォトニック結晶を得ることを試みた。

### 4. 研究成果

ガラス基板上にポリスチレン・コロイド結晶層を堆積させた後、この空隙に、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> をミストデポジション法で成長させることを試みた。ミストデポジション法による MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> の成膜条件を表 1 に示す。原料溶液には、溶媒の N,N ジメチルホルムアミド(DMF) にヨウ化メチルアンモニウム(MAI)とヨウ化ビスマス(BiI<sub>3</sub>)を MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> の化学量論比となるようにモル比 3:2 で DMF に溶解させたものを用いた。

表 1 MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 膜の成膜条件

MA <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> 濃度	60 mM
基板温度	100 °C
ノズル温度	45 °C

キャリアガス流量	0.5 L min <sup>-1</sup>
総ガス流量	5.00 L min <sup>-1</sup>
ステージ移動	4.0 mm s <sup>-1</sup> × 3–6 回
成膜幅	10 mm

ミストデポジション後の試料に対して、XRD 測定を行うと、検出された全ての回折ピークの位置は、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> のピーク位置と一致した。このことから、ミストデポジション法により、单相の MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 層が得られたことが確認できた。また、回折ピーク強度は、(006) 回折が最も強く、(00*l*) 回折の強度は比較的大きいものに対して、他の回折強度は弱いことから、得られた MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 層は (001) 面が基板と平行になるように、優先配向していることが分かった。

ミストデポジション後の試料からテンプレートのポリスチレン・コロイドを除去するために、試料をトルエンに浸漬し、ポリスチレンだけを溶解させることを試みた。トルエンに浸漬後の試料に対して、XRD 測定を行うと、トルエン浸漬前と同様に、検出された全ての回折ピーク位置は、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> の回折ピーク位置と一致した。ハライド・ペロブスカイトは、化学的な安定性が低く、多くの溶媒には、容易に溶解してしまうが、トルエンに対しては、溶解性が低いことが明らかとなった。一方、ポリスチレンはトルエンに溶解する。したがって、ポリスチレン製のテンプレートを用いた場合、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> の堆積後のテンプレートの除去は、トルエンによる溶解を利用することが有効であることが明らかとなった。

ミストデポジション後、およびトルエン浸漬後の試料の外観写真を図 2 に示す。ミストデポジションにより、橙色の MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 層が形成されたことが確認でき、トルエン浸漬後も、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 層がそのまま残存していることが分かる。

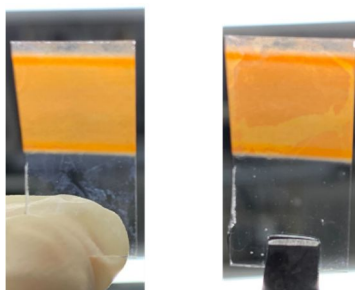


図 2. (左) ミストデポジション後および (右) トルエン浸漬後の試料の外観写真

ポリスチレン・テンプレート除去後の試料の断面 SEM 写真を図 3 に示す。コロイド結晶の構造を反映した三次元周期構造を一部に確認することができた。しかし、基板と MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> が直接接触していない箇所も多く見られた。また、厚いコロイド結晶テンプレートを用いた場合には、テンプレート除去後に、基板上に MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 層が残存しなかった。これは、ミストデポジション法では、原料ミストの粒子がテンプレートの空隙よりも大きいため、テンプレートの奥にまで原料が届かず、テンプレート表層にだけ MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> が析出することが原因と考えられた。基板温度やキャリアガス流量などの製膜条件を様々に変えてミストデポジションを行ったが、テンプレートの最深部にまで原料が浸透せず、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> が析出しない問題の解決には至らなかった。ミストデポジション法は、複雑な細孔内への物質の成長には不向きであることが明らかとなった。

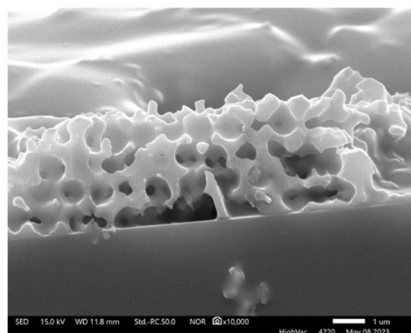


図 3. ポリスチレン・コロイドテンプレート上にミストデポジションを行い、MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> を堆積させた後、トルエンによってテンプレートを除去して得られた試料の断面 SEM 像

テンプレートの最奥部にまで MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> を析出させるために、電析法の利用を検討した。電析法では、導電部にしか析出が起こらないため、原理的に、テンプレートの底から再表面に向かって物質が成長し、テンプレートの細孔を完全に埋めることができると考えられる。MA<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> を

直接電析することは、現時点ではできないため、まず、 $\text{BiI}_3$  を電析させた後、 $\text{BiI}_3$  と MAI 溶液を反応させることで、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  を生成するプロセスを検討した。テンプレート内に  $\text{BiI}_3$  を電析させた後、テンプレートを除去し、 $\text{BiI}_3$  の周期多孔構造体を得た後、これを MAI と反応させることで、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  の周期構造体が得られると考えられる。

ヨウ素、硝酸ビスマス五水和物、硝酸ナトリウムを溶解させたエタノール/水混合溶液を電解液として用い、定電位電解を行うことで、カソード基板上に  $\text{BiI}_3$  層が得られた。得られた  $\text{BiI}_3$  膜を 60 の MAI イソプロパノール溶液に 35 分浸漬すると、 $\text{BiI}_3$  層が  $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  層になることが確認できた。しかし、ポリスチレン・コロイド結晶テンプレート内に  $\text{BiI}_3$  を電析させる際、 $\text{BiI}_3$  結晶がコロイド結晶を持ち上げるように成長することが多く、大面積に周期構造を得ることは困難であった。今後、テンプレートを持ち上げることなく、テンプレート内に結晶が成長するような電析条件を見出すことができれば、本プロセスによって、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  フォトニック結晶の作製が可能となると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Y. Nakano, T. Ikenoue, M. Miyake, and T. Hirato
2. 発表標題 Control of grain size and effect of PAN addition in MA3Bi2I9 films for X-ray detection
3. 学会等名 42nd Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中野佑宇唯, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 PAN 添加溶液を用いた高感度 MA3Bi2I9 膜の作製
3. 学会等名 第 84 回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川上未央子, 春田優貴, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 PEAI を含む溶液からの高抵抗 (CH3NH3)3Bi2I9 膜の成膜
3. 学会等名 第 70 回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Nakano, M. Kawakami, Y. Haruta, T. Ikenoue, M. Miyake, and T. Hirato
2. 発表標題 Large-area fabrication of MA3Bi2I9 films via mist deposition method
3. 学会等名 41st Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Kawakami, Y. Haruta, T. Ikenoue, M. Miyake, and T. Hirato
2. 発表標題 Preparation of MA3Bi2I9 Thick Films via Mist Deposition Method for X-Ray Detection
3. 学会等名 41st Electronic Materials Symposium
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川上未央子, 春田優貴, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 X線撮像に向けた(CH3NH3)3Bi2I9膜の表面パッシベーション処理による高抵抗化
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 中野佑宇唯, 川上未央子, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミストデポジション法による(CH3NH3)3Bi2I9大面積膜の作製
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

〔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	平藤 哲司	京都大学・エネルギー科学研究科・教授	
	(Hirato Tetsuji)		
	(70208833)	(14301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	池之上 卓己  (Ikenoue Takumi)  (00633538)	京都大学・エネルギー科学研究科・助教     (14301)	

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