様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月　 ３ 日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：若手研究
研究期間：2023～2024
課題番号：２３Ｋ１３８２６

研究課題名（和文）in-situ動的計測を駆使したSb, Bi系光電変換材料の自在形態制御学の構築と高機能化

研究課題名（英文）Development of film processing strategy and optoelectronic performance of Sb, Bi-based photoelectric matrial using in-situ dynamic characterization

研究代表者
西久保　綾佑（Nishikubo, Ryosuke）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：１０９０９１８８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,600,000円

研究成果の概要（和文）：　安定・低毒な非鉛光電変換材料としてBi，Sb系カルコハライド材料に注目して、材料探索・プロセス開発・新機能開拓を行い、15にのぼる論文発表、多数の国内外での学会発表、2件の受賞などの成果が得られた。特にSbカルコハライドであるSbSIに注目し、代表者が世界で初めて発見した電圧―波長応答現象（WDPE）に注目した研究展開と、気固相反応プロセスを用いた高品質SbSI成膜技術の開拓で進捗があった。これらの研究に関しては、既にpublishされた成果に加え、現在初稿が完成した論文が2件あり、さらに成果が増える予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義
Bi,Sb系材料は鉛ペロブスカイトに比べ低毒かつ耐水性が高いという強力な利点がある。しかし太陽電池性能は低く、その大きな要因として鉛ペロブスカイトのような大粒径・高純度・高被覆性の薄膜作製が難しかったことが挙げられる。本研究では気固相反応を用いることで高結晶性かつ高い被覆性を実現する成膜プロセスを開発し、カルコハライドや硫化物材料の今後の発展の足場となる知見が得られた。これは学術的にも社会的にも意義がある。また、独自発見の波長識別機能の機構解明、波長センシング性能の向上、メモリ機能発現に成功した。これを応用すればイメージセンサの超小型化や光電融合への適用などが期待され、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Focusing on Bi- and Sb-based chalcohalide materials as stable and low-toxicity alternatives to lead-based photovoltaic materials, we have pursued material discovery, process development, and the exploration of novel functionalities. These efforts have resulted in the publication of 15 research papers, numerous presentations at domestic and international conferences, and the receipt of two prestigious awards. In particular, significant progress has been made in the study of SbSI materials, with a focus on the wavelength-dependent photoresponse effect (WDPE), a phenomenon first discovered by the principal investigator. Advances have also been achieved in the development of high-quality SbSI thin-film fabrication techniques utilizing gas-solid reaction processes. In addition to the results already published, two manuscripts have been completed and are currently in preparation for submission, with further research outcomes anticipated.

研究分野：無機材料化学、物性化学、エネルギー関連化学、半導体、デバイス

キーワード：太陽電池　光センサー　波長識別　非鉛材料

１．研究開始当初の背景

近年鉛ハライドペロブスカイト（LHP）が光電変換材料として注目されているが、有害な鉛を含むことは重大な問題である。そこで Bi や Sb を用いた非鉛系光電変換材料は、低毒かつ優れた光吸収・電荷輸送特性を有するため、次世代の太陽電池・センサー材料として期待される。特に、Bi,Sb 系硫化物やカルコハライド材料においては、$AgBiS_2$ や SbSI など（**Figure 1a**）第一原理バンド計算において電荷有効質量が比較的小さい($0.35\sim0.72m_0$)ことなどが分かっており、光電変換材料として潜在的に期待できる。また代表者らは、本研究の前身の研究で行っていた「研究活動スタート支援」での研究において、$SbSI:Sb_2S_3$ 混合層を用いた光電変換素子が前例のない波長―電圧依存性(Wavelength-dependence photovoltaic effect: WDPE)を示すことを発見した（**Figure 1b**）。本現象を応用すればイメージセンサの１セル多色化など潜在的な有用性がある。

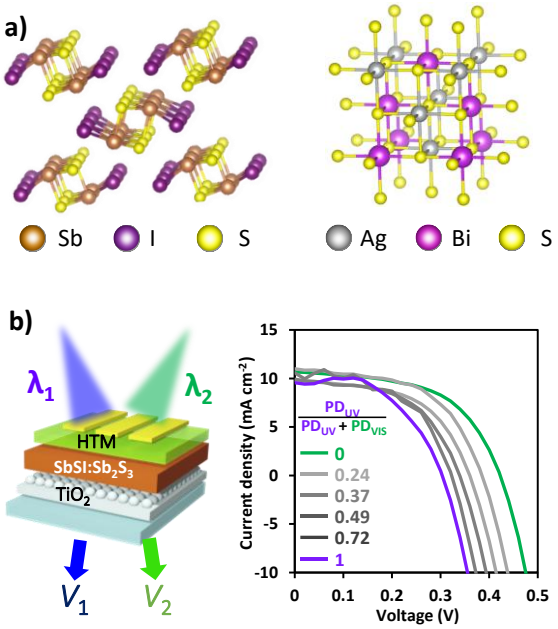

Figure 1. a) Crystal structures of SbSI and $AgBiS_2$. **b)** The first report of WDPE phenomena (*Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2201577).

しかしながらこれらのカルコハライドや硫化物材料における大きな問題として、高品質のバルク多結晶薄膜を作製することが困難であることが挙げられる。Bi,Sb カルコハライドや硫化物では、LHP で得られるような高品質膜が得られておらず、素子性能の足かせとなっている。また、代表者が独自発見した WDPE 現象においては、センシング応用が期待される反面、本現象の機構が不明であることや波長認識に数秒程度の時間を要するなど、学術・応用両面で課題があった。

２．研究の目的

以上の背景・課題を踏まえ、本研究では、Bi,Sb 系カルコハライドおよび多元系硫化物の高品質成膜プロセスの開発と界面処理法の探索を通して、SbSI 等の非鉛材料の太陽電池性能向上や、波長識別機能の向上に挑戦する。まずは SbSI に注目して研究を開始した。

また波長応答機能―WDPE に関しては、放射光測定実験などによりそのメカニズムの解明にも取り組んだ。

３．研究の方法

成膜プロセスにおいて、代表者は過去の研究において硫化ビスマス(Bi_2S_3)の非常に高品質な成膜手法を開発している。ここでは、Bi 源化合物と S 源化合物を溶解させた前駆体溶液の塗布・アニールにより非晶質 BiS_x 膜を作製し、その後 H_2S/N_2 混合ガス存在下で適切な温度・昇温速度・ガス濃度を保持して加熱することで、欠陥密度が低く大粒径な高品質膜

を得ることに成功している(*J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5392−5399)。この手法では、最初の溶液塗布で微量の Bi_2S_3 種結晶を生成しておき、その後気固相反応により徐々に S を供給して結晶成長させることで、平坦性・被覆性・結晶粒サイズを高い水準で向上させたものである。カルコハライド材料にも同様の戦略で膜品質を向上できると考えた。また界面欠陥をパッシベーションするには、SbSI に対してリン酸化合物や硫化物層を接合させることが効果的と考えた。

一方、波長応答現象に関しては、放射光測定による水吸着状態の評価が機構解明に有効と考えた。さらに、Bi,Sb 等の 3 価金属塩をペロブスカイト太陽電池に対してルイス酸として適用することで、ハロゲン相分離の抑制など新たな効果を見出すことも可能と考えた。

４．研究成果

（１）SbSI 薄膜の高品質成膜法開発とプロセスの in-situ 観察

まず **Figure 2a** にプロセスの概略を示す。まず SbI_3 および独自合成の Sb エチルザンテート塩 ($Sb(EtX)_3$) の混合溶液を塗布・アニールすることで、非晶質 SbS_xI_y 膜を得た。この SbS_xI_y 膜はヨウ素不足となるよう原料組成を調製して製膜している。次いでこれを SbI_3 ガス雰囲気下において加熱することで、ヨウ素を徐々に供給されて結晶成長する(Vapor-assisted crystallization: VAC と呼称)。この結晶成長段階が非常に条件に sensitive なプロセスであることが分かった。気固相反応の温度が低いと十分結晶化が進行しない。その一方で、光学顕微鏡を用いた結晶化過程の in-situ 観察を行うと、180℃以上の高温域において急激に薄膜の消失（すなわち揮発）が見られた。この詳細な原因は現状分かっていないが、SbS_xI_y と SbI_3 との反応により昇華性の物質が生成したと考えられる。そこで、基板温度とガス源温度を別個に制御することでこの問題を解決し、結晶粒サイズと被覆性を両立した高品質膜の作製に成功した(**Figure 2b**)。時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC)から、得られた SbSI/TiO_2 bilayer は非常に高い過渡伝導度を示し、SbSI から TiO_2 への優れた電子輸送特性を示すことが明らかになった。

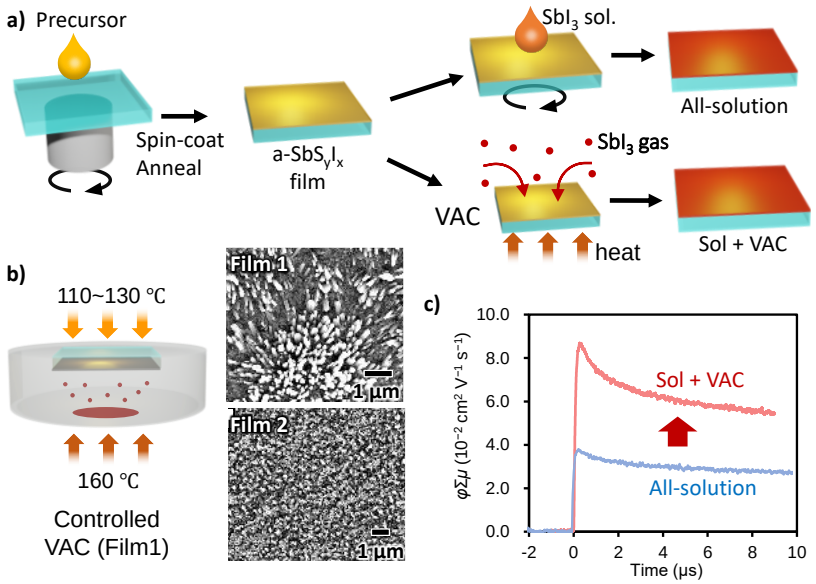

Figure 2. a) All-solution and vapor-assisted SbSI film fabrication methods. **b)** Originally developed controlled VAC and obtained SEM images. **c)** TRMC decay of SbSI/TiO_2 bilayer films

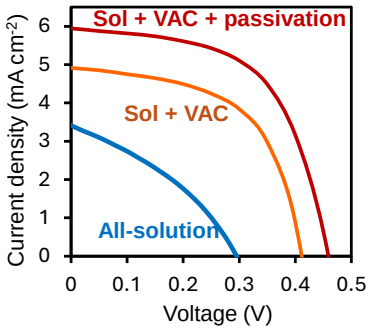

Figure 3. J-V curves of the SbSI solar cells processed with all-solution process, sol+VAC process, and sol+VAC with passivation.

（２）界面処理法の探索による素子性能向上

続いて上記の SbSI 薄膜に対して、上下界面の欠陥をそれぞれ CdS, MeO-2PACz によりパッシベーションできることも発見した。既存手法である溶液プロセス(**Figure 2a** All-solution)に比べ、大幅な性能向上が達成された(**Figure 3**)。なお、この時用いた素子構造は、FTO/TiO_2/(CdS)/SbSI/HTM/Au (HTM: PBDB-T) である。変換効率は最大 1.6%となり、実用に足る十分な性能とはいえないが、これは SbSI がワイドギャップ材料(Eg = 2eV)であることや、1 次元結晶であり self-trapping によるエネルギーロスが大きいといった原因が考えられる。よりナローギャップかつ 3 次元結晶である $ABiS_2$ (A=Ag, Cu) とうに注目し、類似のアプローチをとることで大幅な高性能化が期待される。

（３）波長応答現象 WDPE の機構解明と波長センシング性能の向上

以前の研究で、WDPE は紫外光照射時に TiO_2/SbSI:Sb_2S_3 界面または SbSI:Sb_2S_3/ホール輸送層界面において電荷トラップが生成することで、開放電圧が一時的に減少するという電気的機構が分かっている。今回は、化学的機構に関して放射光 X 線吸収測定等を用いて調査を行った。その結果、大気中の水分がデバイス内部に入り込み、電子輸送層である TiO_2 上にて光触媒反応を受けることで電荷トラップ種を生成することが分かった(**Figure 4a**)。さらにこの知見をもとに、親水性ポリマーを素子中に導入することで水吸着を促進し、波長応答速度を向上できないかと考えた。実際に poly-styrene sulfonic acid (PSS) を導入し、UV 照射時の電圧変化速度を 200~300 ms 程度に高速化することに成功した(**Figure 4b**)。

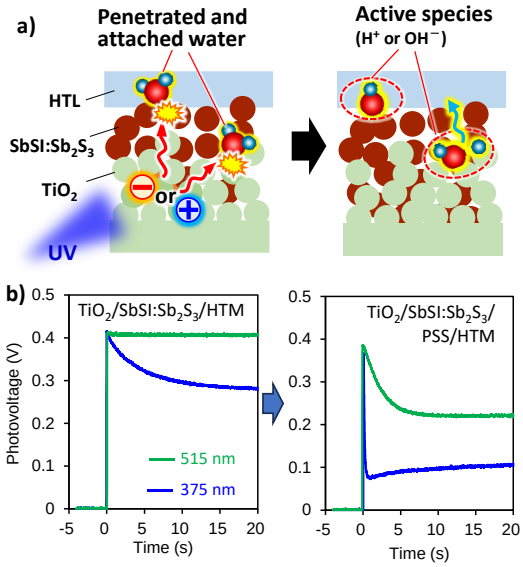

Figure 4. a) Schematic image of WDPE mechanism. **b)** Enhancement of color-sensing speed by introducing PSS.

（４）ルイス酸系金属ハロゲン化物の LHP 太陽電池への適用

$BiCl_3$, $SbCl_3$ などのルイス酸系金属ハロゲン化物を LHP 太陽電池への添加剤として適用する試みも行った。その結果、Bi や Sb は LHP 構造内に取り込まれ再結合中心として作用する一方、$InCl_3$ は結晶表面に偏析し、ハロゲンマイグレーションを抑制する効果があることが判明した（XRD の Williamson-Hall 解析や発光、過渡伝導度測定より解明）。これにより I/Br 混合系 LHP 太陽電池の素子性能が向上するだけでなく、電圧スキャンに対する耐性が大幅に向上することが分かった(**Figure 5a,b**)。本成果は ACS Appl. Energy Mater.誌のカバーアートとしても選ばれている(**Figure 5c**, *ACS Appl. Energy Mater.* 2024, 7, 24, 11818.)。

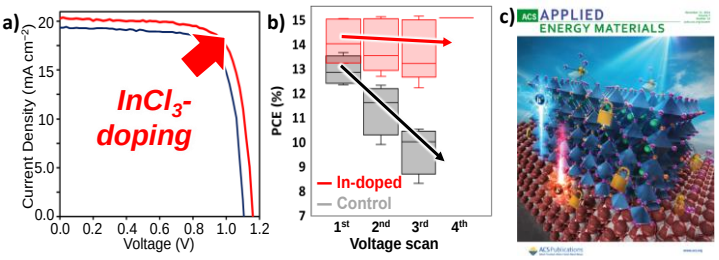

Figure 5. a) J-V curve and **b)** device stability of LHP solar cell with/without $InCl_3$ doping. **c)** Cover art

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計13件（うち査読付論文　8件／うち国際共著　1件／うちオープンアクセス　2件）

１．著者名 Kobayashi Tai、Nishikubo Ryosuke、Chen Yizhou、Marumoto Kazuhiro、Saeki Akinori	４．巻 34
２．論文標題 Wavelength‐Recognizable SbSI:Sb2S3 Photovoltaic Devices: Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Advanced Functional Materials	６．最初と最後の頁 2311794/1~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.202311794	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 Yeion Park、Ryosuke Nishikubo、Akinori Saeki	４．巻 36
２．論文標題 Compositional Dependence of Charge Carrier Dynamics in Multi-Cation/Halide Wide Bandgap Perovskites	５．発行年 2023年
３．雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	６．最初と最後の頁 359~366
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 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 Akai Ryota、Oka Kouki、Dekura Shun、Yoshimi Kazuyoshi、Mori Hatsumi、Nishikubo Ryosuke、Saeki Akinori、Tohnai Norimitsu	４．巻 14
２．論文標題 Precise Control of the Molecular Arrangement of Organic Semiconductors for High Charge Carrier Mobility	５．発行年 2023年
３．雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	６．最初と最後の頁 3461～3467
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpclett.3c00334	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 Nishikawa Chisato、Nishikubo Ryosuke、Ishiwari Fumitaka、Saeki Akinori	４．巻 3
２．論文標題 Exploration of Solution-Processed Bi/Sb Solar Cells by Automated Robotic Experiments Equipped with Microwave Conductivity	５．発行年 2023年
３．雑誌名 JACS Au	６．最初と最後の頁 3194～3203
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacsau.3c00519	査読の有無 有
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 Kranthiraja Kakaraparthi、Nishikubo Ryosuke、Saeki Akinori	4．巻 2
2．論文標題 A chlorinated polythiophene-based polymer as a dopant-free hole transport material in perovskite solar cells	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Energy Advances	6．最初と最後の頁 1030～1035
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3ya00113j	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 Shimono Rei、Nishikubo Ryosuke、Pylnev Mikhail、Ishiwari Fumitaka、Wakamiya Atsushi、Saeki Akinori	4．巻 6
2．論文標題 Bar Coating Process of Two-Dimensional Lead Iodide Perovskite Solar Cells: Effects of Vertical Orientation, Anisotropic Photoconductivity, and Conversion Time	5．発行年 2023年
3．雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6．最初と最後の頁 9381～9389
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.3c01329	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 Fukui Tomoya、Hofuku Kensuke、Kosaka Atsuko、Minoi Nanaki、Nishikubo Ryosuke、Ishiwari Fumitaka、Sato Hiroyasu、Saeki Akinori、Fukushima Takanori	4．巻 5
2．論文標題 Triammonium Molecular Tripods as Organic Building Blocks for Hybrid Perovskite Solar Cells	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Small Structures	6．最初と最後の頁 2300411/1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/sstr.202300411	査読の有無 有
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 Ajayakumar Avija、Muthu Chinnadurai、Basavarajappa Manasa G.、Dev Amarjith V.、Nishikubo Ryosuke、Chakraborty Sudip、Saeki Akinori、Dou Letian、Vijayakumar Chakkooth	4．巻 34
2．論文標題 Zero‐Dimensional Tin Halide Perovskite with Long Charge Carrier Lifetime and Anisotropic Photoconductivity for Selective Deep‐UV Photodetection	5．発行年 2023年
3．雑誌名 Advanced Functional Materials	6．最初と最後の頁 2304899/1~9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.202304899	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 該当する

1．著者名 Liu Tingting、Cho Sungwoon、Nishikubo Ryosuke、Pylnev Mikhail、Ishiwari Fumitaka、Wakamiya Atsushi、Saeki Akinori	4．巻 1
2．論文標題 Mechanochemical pretreatment of tin iodide perovskite precursors: effects of grinding temperature and time on solar cell performance	5．発行年 2025年
3．雑誌名 EES Solar	6．最初と最後の頁 78～88
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D4EL00034J	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 Pylnev Mikhail、Nishikubo Ryosuke、Ishiwari Fumitaka、Wakamiya Atsushi、Saeki Akinori	4．巻 12
2．論文標題 Performance Boost by Dark Electro Treatment in MACl‐Added FAPbI3 Perovskite Solar Cells	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Advanced Optical Materials	6．最初と最後の頁 2401902 /1~9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202401902	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 Minoi Nanaki、Ishiwari Fumitaka、Omine Takuya、Murotani Kazuharu、Nishikubo Ryosuke、Saeki Akinori	4．巻 8
2．論文標題 Evolving bifacial molecule strategy for surface passivation of lead halide perovskite solar cells	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6．最初と最後の頁 4453～4460
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d4se01096e	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 Park Yieon、Nishikubo Ryosuke、Pylnev Mikhail、Shimomura Ryoji、Saeki Akinori	4．巻 7
2．論文標題 Trivalent Metal Chloride Doping for Interfacial Passivation and Enhanced Charge Transfer in Wide Bandgap Perovskite Solar Cells	5．発行年 2024年
3．雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6．最初と最後の頁 11818～11826
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.4c02157	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 Pylnev Mikhail、Nishikubo Ryosuke、Ishiwari Fumitaka、Wakamiya Atsushi、Saeki Akinori	4．巻 8
2．論文標題 Sequential Deposition of Diluted Aqueous SnO2 Dispersion for Perovskite Solar Cells	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Solar RRL	6．最初と最後の頁 2100415/1~10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/solr.202400415	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 －

〔学会発表〕　計13件（うち招待講演　2件／うち国際学会　6件）

1．発表者名 Ryosuke Nishikubo
2．発表標題 Compositional dependence of charge carrier dynamics in multication/ halide wide bandgap perovskites
3．学会等名 ICPST-40 (Photopolymer conference)（国際学会）
4．発表年 2023年

1．発表者名 西久保 綾佑
2．発表標題 独自の有機無機光電変換素子における新奇な波長・蒸気応答
3．学会等名 応用物理学会2023年秋季学術講演会（招待講演）
4．発表年 2023年

1．発表者名 西久保 綾佑、Park Yieon、佐伯 昭紀
2．発表標題 ワイドギャップペロブスカイトにおける組成・足場材料と電荷輸送特性との相関解明
3．学会等名 応用物理学会2023年秋季学術講演会
4．発表年 2023年

１．発表者名
Ryosuke Nishikubo

２．発表標題
Unique Wavelength- and Moisture-Sensitive Organic-Inorganic Photovoltaic Devices

３．学会等名
Perovskite International Research Collaboration Center (PIRCC) Workshop（国際学会）

４．発表年
2023年

１．発表者名
Ryosuke Nishikubo, Shaoxian Li, Tai Kobayashi, Akinori Saeki

２．発表標題
Antimony Chalcohalide Photovoltaics with Unique Color-Sensing Property

３．学会等名
M&BE11（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
小林 泰，西久保 綾佑，佐伯 昭紀

２．発表標題
波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発

３．学会等名
応用物理学会2024年秋季学術講演会

４．発表年
2024年

１．発表者名
村山 彰祐，西久保 綾佑，佐伯 昭紀

２．発表標題
気固相反応によるSbSI薄膜の結晶性・膜形態制御法の開発

３．学会等名
応用物理学会2024年秋季学術講演会

４．発表年
2024年

１．発表者名
西久保 綾佑，Park Yieon，佐伯 昭紀

２．発表標題
ハロゲン混合ペロブスカイトの結晶化過程に注目した品質支配因子

３．学会等名
応用物理学会2024年秋季学術講演会

４．発表年
2024年

１．発表者名
坂上 大地，西久保 綾佑，石割 文崇，佐伯 昭紀

２．発表標題
Cu-Bi-Sb-I系光電変換材料とその高品質成膜プロセスの探索

３．学会等名
応用物理学会2024年秋季学術講演会

４．発表年
2024年

１．発表者名
Ryosuke Nishikubo, Yieon Park, Akinori Saeki

２．発表標題
Compositional and additive engineering of wide-bandgap perovskite toward improved performance and stability

３．学会等名
PVSEC-35（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
Ryosuke Nishikubo, Yieon Park, Akinori Saeki

２．発表標題
Inorganic Additive-Based Approach for Wide-Bandgap Perovskites and Their Crystallization Mechanism

３．学会等名
ECS-PRiME（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名 Ryosuke Nishikubo
２．発表標題 Monitoring perovskite crystallization dynamics via multimodal in-situ optical spectroscopy
３．学会等名 PIRCC Symposium（国際学会）
４．発表年 2024年

１．発表者名 西久保 綾佑
２．発表標題 ペロブスカイト太陽電池の添加剤効果とin-situ測定を駆使した結晶化機構の研究
３．学会等名 フロンティア太陽電池セミナー（招待講演）
４．発表年 2024年

〔図書〕　計1件

１．著者名 早瀬 修二，西久保 綾佑，他58名	４．発行年 2024年
２．出版社 技術情報協会	５．総ページ数 449
３．書名 ペロブスカイト太陽電池の 開発動向と特性改善	

〔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

インド	NIIST	Homi Bhabha National Institute		
韓国	SKKU	仁川国際大学		