

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：32621

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600119

研究課題名（和文）2次元無機有機ペロブスカイト物質の太陽電池材料への応用

研究課題名（英文）Optical study of two-dimensional organic-inorganic perovskite materials for solar cell applications

研究代表者

江馬 一弘 (EMA, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：40194021

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：近年注目を集めている無機有機ペロブスカイト物質の2次元構造（量子井戸）を太陽電池応用に適用するための研究を行った。具体的には、2次元構造の励起子物性と太陽光発電、および、3次元構造における励起子物性の研究を行った。3次元物質では励起子が存在しないと言われていたが、精密な光学測定により、励起子束縛エネルギーを評価し、臭素系では20～40meV、ヨウ素系では10～20meVであることが判明した。これにより、臭素系では室温においても励起子が安定であり、ヨウ素系では励起子が解離しているものと予想される。

さらに2次元構造を用いて太陽電池構造を作製し、効率は低いものの、発電することが確認された。

研究成果の概要（英文）： We studied optical properties in two-dimensional structure (quantum well) of inorganic-organic hybrid perovskite material which attracts much attention in recent years for application to solar cell. Specifically, we studied excitonic properties and solar-power generation for two-dimensional structure, and excitonic properties for three-dimensional structure.

Although several reports showed that excitons are absent in the three-dimensional materials, we have evaluated the exciton binding energy by precise optical measurements to be 20 ~ 40 meV for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and 10 ~ 20 meV for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. This result indicates that the excitons are stable even at room temperature in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, and excitons are dissociated in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Furthermore, we have succeeded in fabrication of the solar cell structure using the two-dimensional structure. We have confirmed that the solar cell shows power generation, although the power conversation efficiency was low at present.

研究分野：光物性

キーワード：無機有機ハイブリッド物質 励起子 太陽電池 量子井戸

1. 研究開始当初の背景

(1) 無機有機ハイブリッド物質の特徴

再生可能エネルギーの一つとして太陽電池が注目されているが、産業をも支えるような大規模なシステムを構築するためには、更なる高効率化と大幅な低コスト化が必要である。この問題に対して、2012年頃から、大きな可能性を有する材料が脚光を浴びだした(*Nature*, 2013年9月号 NEWS & VIEWS)。その材料とは**無機有機ハイブリッドペロブスカイト物質**(Hybrid Perovskite, 以下、「HP物質」と表記)である。HP物質とは、無機物質であるハロゲン化鉛をアルキルアンモニウム系の有機物を取り囲む構造であり、0次元から3次元構造まで様々な次元を取ることに特徴がある。しかも、どの次元の構造でも化学合成の手法を用いて、安価で容易に作製できるという大きな特長を持つ。すなわち、低コストの半導体薄膜というメリットを元々持っていた。それに加えて、3次元構造を持つHP物質が太陽電池として機能し、そのエネルギー変換効率が15%という大きな値が報告され(Liu, *Nature*, 2013), HP物質はこの分野でも一躍脚光を浴びるようになった(2017年現在では、変換効率は20%を超えている)。

(2) 本研究の特徴(斬新性)

HP物質の太陽電池応用に関する最初の報告は2009年のKojimaらによるもの(*J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050)で、色素増感型太陽電池の色素の代わりにHP物質を用いたものであった。その後、エネルギー変換効率などの性能が2~3年のうちに急速に向上した。

太陽電池材料として機能するためには、

- (a) 光を良く吸収すること、
- (b) 光によって生成された電子と正孔が分離すること、
- (c) それらを電力として効率良く取り出すこと、

の3つを兼ね備える必要がある。HP物質は光との相互作用が強いので、(a)に関しては、他の物質の追従を許さない程度の大きなメリットを持っていた。それに加えて、(b)の部分がごく最近発見された訳だが、実はHP物質内での電荷分離や電荷輸送のメカニズムは全くわかっていない。我々の研究の方向として、それらのメカニズムを解明するという道も考えられるが、長年HP物質の2次元構造を研究し続けていることを活かして、2次元物質への展開に舵を取った。それは、3次元物質よりも2次元物質の方がずっと魅力的だからである。

図1に沃化鉛系での2次元物質と3次元物質の低温での吸収スペクトルを示す。一番下の3Dと表記したものが効率15~20%の値が報告されている3次元物質である。その上の, trilayer, bilayer, monolayerと表記して

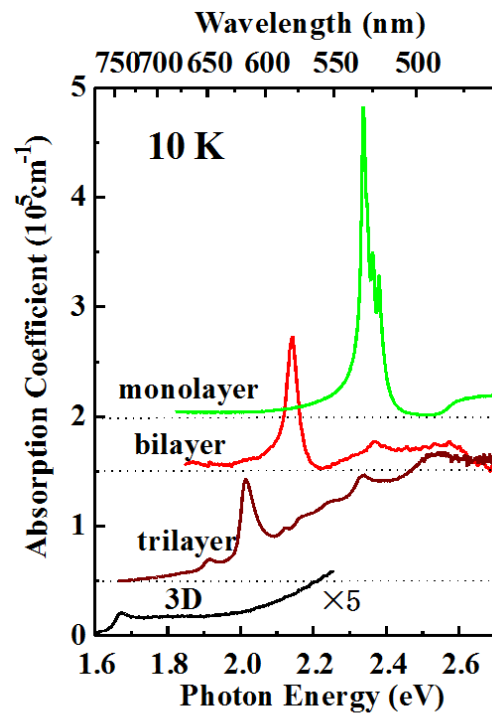


図1ヨウ系HP物質の吸収スペクトル

いるものが2次元物質であり、それぞれ、井戸層の厚さが3層, 2層, 1層のものである。これを見てわかるように、3次元物質に比べて2次元物質の吸収係数は格段に大きい。これは、同じ吸収量を得るために薄膜の厚さを薄くできることを意味しており、3次元物質に比べて圧倒的な有利な点である。しかし、井戸層が狭いものは励起子束縛エネルギーが大きく(monolayerに関して、沃素系で約350 meV, 臭素系で約400 meV), 光励起した電子と正孔の電荷分離が容易ではない。そのため、研究項目の「2」として、励起子のエネルギーを有機層の物質にエネルギー移動させることを考えた。その着想に至った理由は、有機層にナフタレンを導入したHP物質において、無機層から有機層へのほぼ100%に近いエネルギー移動が実現することが、申請者らの研究で明らかになっている(Ema, *Phys. Rev. Lett.* 2008)からである。

このように、HP物質の2次元構造について、我々のグループ以上に精通している研究グループはない。我々は1997年から2002年まで、JSTのCREST研究「自己組織化量子閉じ込め構造(代表: 讃井浩平)」において、HP物質の研究を行ってきた。その期間に、太陽電池応用まで意識が向かなかつたのは、痛恨の極みである。励起子研究から脱却して、このHP物質の2次元構造を太陽電池材料への道に持って行くことは、まさしく挑戦の萌芽研究であり、その道が拓かれたときには、格段に低コストで高効率な材料の誕生となるのが期待できる。

2. 研究の目的

上に述べたように、この物質は、光との相

相互作用が他の半導体に比べて桁違いに強い。HP物質の3次元構造が太陽電池としての性能が高いならば、3次元構造よりも、光吸収が1~2桁強い2次元構造は、更なる高効率化の可能性を秘めていると考え、**HP物質の2次元構造を太陽電池応用に結びつけるための研究を行うべき**という着想に至った。研究項目としては、研究開始当時は以下の「1」と「2」でスタートした。しかし、まずは太陽電池としての高効率の成果を挙げている3次元物質の励起子の特徴と抑えるべきと考え、「3」を追加し、その後、実際に2次元物質を利用した太陽電池デバイスを作製すること(研究項目「4」)を考えた。

1. 沃素系および臭素系の2次元HP物質に関して、井戸層厚を広くした試料作製法を確立し、それらの詳細な光学特性と光励起キャリアの特性を評価する。
2. 上記試料における無機層から有機層へのエネルギー移動・電子移動の効率を測定する。
3. 3次元HP物質の励起子の特性を詳細に調べる。
4. 2次元HP物質を利用して実際に太陽電池セルを作製し、発電を確認する。

3. 研究の方法

いずれのテーマも、基本的には光学実験をメインとする光物性的な研究である。基礎光学スペクトル(反射, 発光, 吸収など)に加えて、時間分解発光, 非線形分光(本研究では、特に、励起子・励起子散乱測定と相関励起分光法を用いた)などを駆使して実験データを取得した。

試料作製と太陽電池セルとしての評価は、連携研究者の竹岡が担当した。

4. 研究成果

研究項目の「1」と「3」は並行して行った。また、研究項目「2」については、本研究期間中には研究を完了するには至らなかった。ここでは、研究項目「3」と「4」について報告する。

(1) 3次元構造の励起子

太陽電池として注目を集めているHP物質の3次元構造については、励起子の確認を行った。過去に励起子束縛エネルギーが76 meVあると報告された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ であるが、最近では、励起子束縛エネルギーはもっと小さく、室温では自由キャリアになっている、と主張する報告が多く出ている。光励起キャリアが自由キャリアなのか、励起子なのか、太陽電池応用で非常に重要な点であるため、励起子の存在を確認する研究を行った。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の低温から室温までのパン

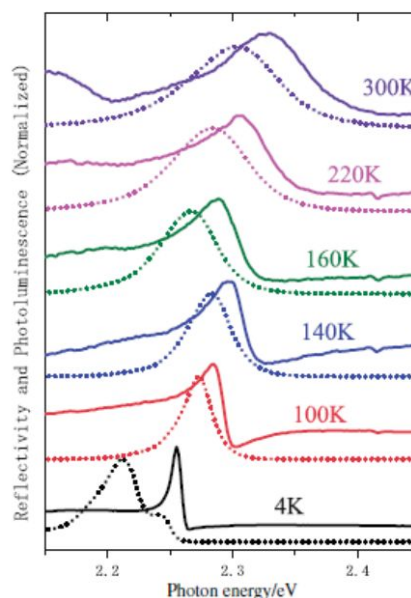


図2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の反射スペクトルと発光スペクトル

ド端近傍の反射スペクトルと発光スペクトルを測定したところ、図2のように励起子的な振る舞いが存在し、室温においても励起子が存在していることが確認された。また、この物質は、150 K 近傍で構造相転移を示すが、その前後でも励起子束縛エネルギーに変化がないことも確認された。

研究期間の後半では、励起子・励起子散乱発光を測定する非線形分光、および、キャリアダイナミクスを調べる相関励起分光を行った。その結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に関して、励起子束縛エネルギーを評価することに成功し、臭素系では20~40 meV、ヨウ素系では10~20meVであることが判明した。これにより、臭素系では室温においても励起子が安定であり、ヨウ素系では励起子が解離しているものと予想される。

(2) 太陽電池セルの評価

2次元物質での太陽電池を評価する前に、3次元物質で高い発電効率を得られるかを確認した。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いた太陽電池の製作に関しては、Tolerance Factorの調節を行うことにより、 CH_3NH_3 (MA)以外のペロブスカイト構造の作製を可能にするべく、種々のアミンの組み合わせを検討した。例えば、3次元系太陽電池にフラレンを導入したセルにおいて、発電効率16%を達成することができた。

2次元構造に関しては、新規にFAやCsをBサイトカチオンとして導入した多層井戸化合物を合成し、Bサイトカチオンを変化させることで、太陽電池に適した配向性を持たせることが可能であり、太陽電池特性が向上した。図3にMA, FA, Csをカチオンとした太

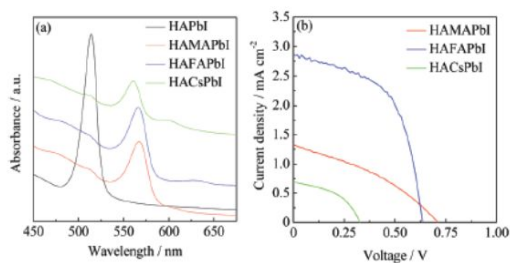


図3 2次元構造を用いた太陽電池セルの吸収スペクトルと電流-電圧特性

陽電池の吸収スペクトルと電流-電圧特性を示す。効率はいちのもの(FAを用いたものが最大で、約1%)、すべてのセルに対して、発電することが確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Youhei Numata, Atsushi Kogo, Yosuke Udagawa, Hideyuki Kunugita, Kazuhiro Ema, Yoshitaka Sanehira, and Tsutomu Miyasaka, "Controlled Crystal Grain Growth in Mixed Cation-Halide Perovskite by Evaporated Solvent Vapor Recycling Method for High Efficiency Solar Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, in press (2017). 査読有, DOI: 10.1021/acsami.7b02924

B. Chaudhary, A. Kulkarni, A. K. Jena, M. Ikegami, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, and T. Miyasaka, "Poly(4-Vinylpyridine)-Based Interfacial Passivation to Enhance Voltage and Moisture Stability of Lead Halide Perovskite Solar Cells", ChemSusChem, **10**, in press (2017). 査読有, doi: 10.1002/cssc.201700271

Ryuki Hamaguchi, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Tsutomu Miyasaka, Hideyuki Kunugita, Kazuhiro Ema, Y. Takeoka, and Masahiro Rikukawa, "Formamidinium and cesium-based quasi-two-dimensional perovskites as photovoltaic absorbers", ChemComm, **53**, 4366-4369 (2017). 査読有, DOI: 10.1039/c7cc00921f

Hideyuki Kunugita, Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, and Kazuhiro Ema, "Exciton-exciton scattering in perovskite CH₃NH₃PbBr₃ single crystal", Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 060304 (2016). 査読有, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.060304>

Hideyuki Kunugita, Tsubasa Hashimoto, Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Tsutomu Miyasaka, and Kazuhiro Ema, "Excitonic Feature in Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbBr₃ Single Crystals", Chem. Lett. **44**, 852-854(2015). 査読有, doi:10.1246/cl.150204

〔学会発表〕(計 19 件)

〔国際会議〕(計 5 件)

Yosuke Udagawa, Yuki Kiyota, Hideyuki Kunugita, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Junro Sano, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, and Kazuhiro Ema, "Estimation of the exciton binding energy in CH₃NH₃PbBr₃ Single Crystal", XXV International Materials Research Congress (IMRC), Cancun, Mexico, 14-19 August 2016.

Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, Y. Kiyota, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, and T. Kondo, "Exciton and bandgap energies of hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃", 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), 札幌コンベンションセンター(札幌市) 2015 年 9 月 29 日.

Yuki Kiyota, Yosuke Udagawa, Hideyuki Kunugita, Yuko Takeoka, Yuiga Nakamura, Tomonori Matsushita, Takashi Kondo, Tsutomu Miyasaka, and Kazuhiro Ema, "Excitonic Properties and Carrier Dynamics of CH₃NH₃PbBr₃ Single Crystals", 1st International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2015), Lausanne, Switzerland, 27-29 September 2015.

Yuko Takeoka, Mao Imada, Masahiro Yoshizawa-Fujita, Masahiro Rikukawa, "Control of perovskite structures using various organic amines", 1st International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2015), Lausanne, Switzerland, 27-29 September 2015.

T. Hashimoto, Y. Kiyota, Y. Udagawa, R. Ishii, Y. Kagaya, H. Kunugita, Y. Takeoka, K. Ema, Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, T. Kondo, and T. Miyasaka, "Optical and excitonic properties in lead-halide-based

perovskite-type crystals
CH₃NH₃PbBr₃, Fourth
International Conference on
Multifunctional, Hybrid and
Nanomaterials (Hybrid Materials
2015), Sitges, Spain, 9-13 March,
2015.

[国内学会](計14件)

濱口龍樹, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘, "新規アミンを用いたペロブスカイト太陽電池(I)-新規アミンを用いたペロブスカイト化合物の作製と諸特性評価-", 第64回応用物理学会, パシフィコ横浜, 2017年3月16日

宇田川洋祐, 清田祐貴, 中村唯我, 佐野惇郎, 松下智紀, 櫻田英之, 竹岡裕子, 近藤高志, 江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト物質 CH₃NH₃PbBr₃ の励起子物性」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月13-16日

上松祥希, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘, 「新規アミンを用いたペロブスカイト太陽電池(I)-新規アミンを用いたペロブスカイト化合物の作製と諸特性評価」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月13-16日

濱口龍樹, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘, 「二次元系ペロブスカイトの太陽電池への応用(II)-Intercalation 法による二次元三次元混合ペロブスカイト構造の作製」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月13-16日

今田真央, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘, 「機能性配位子を用いたペロブスカイト太陽電池(IV)-2種のフラレン誘導体を有するペロブスカイト薄膜の評価」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ, 新潟, 2016年9月13-16日

清田祐貴, 宇田川洋祐, 中村唯我, 佐野惇郎, 松下智紀, 櫻田英之, 竹岡裕子, 近藤高志, 江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト化合物の励起子物性」, 日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月16-19日.

櫻田英之, 江馬一弘:「ワイドギャップ半導体におけるコヒーレントフォノン二光子生成プラズマ結合モード」, 日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月16-19日.

江馬一弘: シンポジウム「国際光年における光と学術-光物理学の方向性を探って-」趣旨説明, 日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス, 2015年9月16-19日.

近藤高志, 江馬一弘:「ハロゲン化鉛

ペロブスカイト型半導体の電子状態と励起子」(シンポジウム講演) 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.

江良正直, 江馬一弘, フィリップス・リチャード:「高い励起子発光効率を有するヨウ化鉛系有機無機ペロブスカイトの基礎光物性」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.

江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト材料の光学特性」, 日本学術振興会, アモルファス・ナノ材料147委員会, 東京弘済会館, 2015年7月10日

江馬一弘:「有機無機ペロブスカイト型材料の光物性と新機能」, 2015日本化学会 ATP プログラム T1A「太陽エネルギー変換の新技術と展望」, 日本大学習志野キャンパス, 2015年3月28日

佐野惇郎, 中村唯我, 松下智紀, 橋本翼, 清田祐貴, 宇田川洋祐, 石井里歩, 加賀屋葉子, 櫻田英之, 竹岡裕子, 江馬一弘, 近藤高志:「臭素系ペロブスカイト型半導体 CH₃NH₃PbBr₃ の励起子特性」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015年3月11日-14日

江馬一弘, 竹岡裕子:「有機無機ハイブリッド材料の光学特性と薄膜作製技術」, 光機能材料研究会・第48回講演会「ペロブスカイト薄膜太陽電池の材料開発と最新技術」, 東京大学先端科学技術研究センター, 2014年5月23日

[図書](計1件)

江馬一弘

「ペロブスカイト薄膜太陽電池の開発と最新技術」宮坂力・瀬川浩司編, 第2編第4章「有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料の光学特性」p.69-77, 技術教育出版社, 2014年

[産業財産権]

出願状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

江馬一弘(EMA, Kazuhiro)
上智大学・理工学部・教授
研究者番号: 40194021

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

櫻田英之(KUNUGITA, Hideyuki)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 50296886

竹岡裕子 (TAKEOKA, Yuko)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号：50338430

(4)研究協力者

宇田川洋祐 (UDAGAWA, Yosuke)
清田祐貴 (KIYOTA, Yuki)