

平成 30 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03573

研究課題名(和文)ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体を用いた発光デバイスの研究

研究課題名(英文) Study for light-emitting devices using metal-halide perovskite-type semiconductors

研究代表者

近藤 高志 (Kondo, Takashi)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：6020557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：日本発の新規太陽電池であるペロブスカイト太陽電池の光吸収層に用いられているハロゲン化金属ペロブスカイト型半導体を発光デバイスに応用することを念頭に、異なるメチルアンモニウムハロゲン化鉛を積層するヘテロ構造の作製を目指して研究をおこなった。真空蒸着法を用いて、多結晶ヘテロ構造を作製することに初めて成功した。また、臭化鉛ペロブスカイト単結晶基板上での単結晶ヘテロエピタキシャル薄膜の作製が可能であることも初めて示すことができた。あわせて、ペロブスカイト型半導体のバンドエンジニアリングの障害となり得る半導体混晶の光誘起相分離という新規現象についても検討した。

研究成果の概要(英文)：Metal-halide perovskite-type semiconductors are used in light-absorbing layers of the perovskite solar cells which have been invented by Japanese researchers. We have investigated fabrication of methylammonium lead halide heterostructures bearing potential applications to light-emitting devices in mind. We have succeeded in fabricating polycrystalline heterostructures by using vacuum evaporation technique for the first time. Moreover, we have also succeeded in the first demonstration of hetero-epitaxial thin-film formation on single-crystal lead-bromide perovskite substrates. In addition, we have studied a novel phenomenon, photo-induced phase separation of semiconductor alloys, which will hinder band engineering of the perovskite-type semiconductors.

研究分野：光デバイス材料

キーワード：ハロゲン化鉛ペロブスカイト ペロブスカイト型半導体 真空蒸着 ヘテロ構造 ダブルヘテロ構造 エピタキシャル薄膜 ヘテロエピタキシー

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン化金属ペロブスカイト型半導体は日本発のペロブスカイト太陽電池の光吸収層に使用されており、世界中でし烈な研究開発が行われている最もホットな光機能材料である。太陽電池応用のみならず、発光デバイスの材料としても注目を集めつつあった。しかしながら、これまでに研究されてきたペロブスカイト型半導体を用いた発光デバイスは、電荷輸送のために TiO₂ や有機半導体などを用いており、従来の半導体発光デバイスのようにペロブスカイト型半導体のみを用いる全ペロブスカイト化へのアプローチは皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、最も広く研究されているペロブスカイト型半導体であるメチルアンモニウムハロゲン化鉛 CH₃NH₃PbX₃ (X = I, Br, Cl) について、発光ダイオードや半導体レーザなどの発光デバイスへの応用を念頭に、ペロブスカイト型半導体ヘテロ接合、それを用いたダブルヘテロ構造の構築を目指した。ダブルヘテロ構造におけるキャリア閉じ込めと高い利得は高性能発光デバイスに不可欠であり、ヘテロ積層技術は半導体量子井戸の実現へもつながるので、将来のペロブスカイト型半導体フォトンクス創成の基盤となるものである。

3. 研究の方法

CH₃NH₃PbBr₃/CH₃NH₃PbI₃ などのヘテロ積層構造の実現を目標とし、従来の溶液法ではなく、ドライプロセスである真空蒸着法を採用した。多結晶ヘテロ構造・ダブルヘテロ構造作製を目指して、真空蒸着による異種ペロブスカイトの逐次積層に関する研究をおこなった。加えて、より高性能な光デバイスへの展開を念頭に、単結晶ヘテロ構造作製の基盤となる真空蒸着ヘテロエピタキシー技術の開発にも取り組んだ。また、研究の途上で判明した新現象であるペロブスカイト型半導体混晶の光誘起相分離の研究も併せて進めた。

4. 研究成果

(1) 多結晶ヘテロ積層膜作製

真空蒸着法による多結晶ヘテロ積層膜の作製に取り組んだ。最初にトライしたのは CH₃NH₃PbBr₃/CH₃NH₃PbI₃ 多結晶ヘテロ積層膜であった。真空蒸着によってそれぞれのペロブスカイト膜をガラス基板上に室温で順次堆積したところ、ヘテロ積層膜とはならず、全体が様な組成の混晶 CH₃NH₃PbBr_xI_{3-x} となっていることがわかった。これにはハロゲン化物イオンサイトの空孔を介したハロゲン化物イオンの相互拡散(イオン交換)が関与しているものと推測される。そこで、互いに混和しにくいとされる CH₃NH₃PbCl₃ と CH₃NH₃PbI₃ の組み合わせで順次積層膜を作

製してみたところ、図1に示すように多結晶ヘテロ積層構造ができていることが確認できた。ヨウ化物イオンと塩化物イオンの半径が大きく異なるために、イオン相互拡散が抑制できていることがヘテロ構造作製の成功につながったものと考えられる。

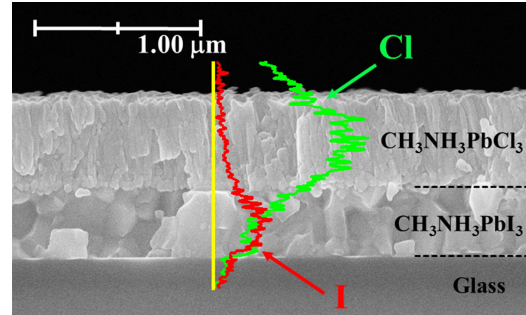


図1 CH₃NH₃PbCl₃/CH₃NH₃PbI₃ の多結晶ヘテロ積層膜の断面 SEM 像。EDX によるハロゲン元素線分布も示した。

同様の手法でダブルヘテロ構造の作製にも成功した。ただし、蒸着の技術的な問題のために、現在のところ中間層の膜厚を十分に薄くできず、量子井戸構造の実現には至っていない。

(2) 単結晶ヘテロ積層構造の作製

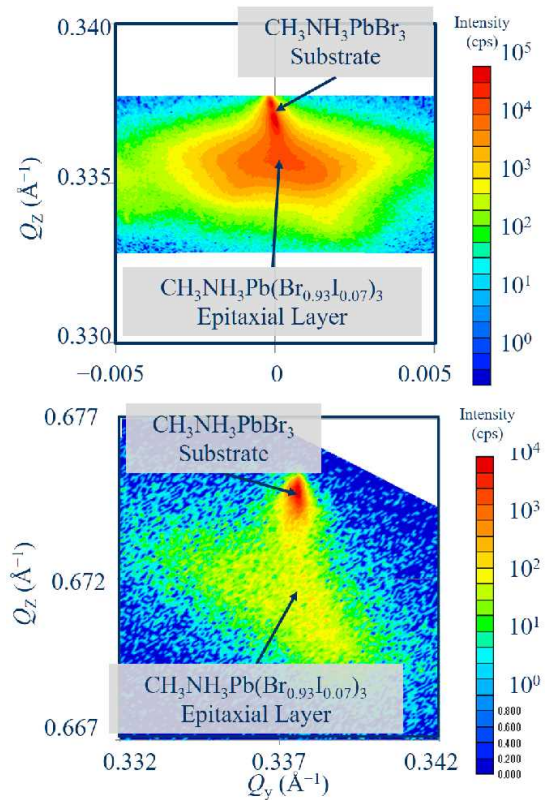


図2 CH₃NH₃PbBr_xI_{3-x} のヘテロエピタキシャル膜の X 線回折逆格子マッピング。上が(002)回折点、下が(024)回折点。

単結晶ヘテロ構造の作製も重要な課題である。逆温度法で成長した CH₃NH₃PbBr₃ (001)

単結晶基板上へ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 を照射する 2 元真空蒸着法により、イオン交換による混晶化が起こるものの単結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ (001) 薄膜をコヒーレントに成長させることができることを確認した (図 2 に作製したヘテロエピタキシャル膜の X 線回折逆格子マッピングの測定結果を示す)。これはハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体のヘテロエピタキシーの最初の成功例であり、ペロブスカイト光エレクトロニクスの実現へ向けた第一歩として極めて重要な成果である。

(3) 光誘起相分離

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 混晶が光照射下で相分離するという奇妙な現象を確認した。数十 mW/cm^2 程度の強度の光照射によって均一混晶が異なる Br 組成の 2 つの相に分離するという信じがたい現象である。相分離組成の温度依存性を図 3 に示す。温度上昇に伴って分離相の組成が近づいており、これはスピノーダル分解を思い起こさせる。驚くべきことに、この相分離は完全に可逆的であり、光照射を停止すると再び均一な混晶へと復帰する。この光誘起相分離の駆動力がなにであるかは現状では不明であるが、この現象にハロゲン化物イオン移動が関連していることは間違いない。ヘテロ構造作製にも影響を及ぼす現象であり、今後、詳細な研究が必要と考えている。

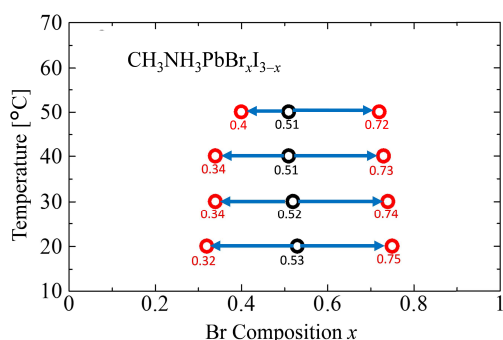


図 3 波長 403 nm, 強度 $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ のレーザー光照射下での $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_x\text{I}_{3-x}$ の分離組成の温度依存性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Kunugita, T. Hashimoto, Y. Kiyota, Y. Udagawa, Y. Takeoka, Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, T. Kondo, T. Miyasaka, and K. Ema, “Excitonic feature in hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystals,” *Chem. Lett.* **44**, 852—854 (2015). 査読あり
DOI:10.1246/cl.150204
- ② 近藤高志, 「ハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体の物性」, オプトロニクス (2015) No. 7, 71—75. 査読なし
<http://www.optronics.co.jp/magazine/opt.ph>

p?year=2015&month=7

- ③ H. Kunugita, Y. Kiyota, Y. Udagawa, Y. Takeoka, Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, T. Kondo, and K. Ema, “Exciton-exciton scattering in perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 060304-1—3 (2016). 査読あり
DOI: 10.7567/JJAP.55.060304
- ④ 近藤高志, 「ペロブスカイト型半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の基礎物性」, 光機能材料研究会会報光触媒, 第 49 号, 16—19 (2016). 査読なし
<http://pfma.jp/会報/>
- ⑤ T. W. Kim, S. Uchida, T. Matsushita, L. Cojocar, R. Jono, K. Kimura, D. Matsubara, M. Shirai, K. Ito, H. Matsumoto, T. Kondo, and H. Segawa, “Self-organized superlattice and phase coexistence inside thin film organometal halide perovskite,” *Adv. Mater.* **30**, 1705230-1—8 (2018). 査読あり
DOI: 10.1002/adma.201705230
- ⑥ 近藤高志, 「ハロゲン化金属ペロブスカイト型物質」, フォトニクスニュース, **4**, 30—34 (2018). 査読なし
<http://annex.jsap.or.jp/photonics/backnumber/4-1>

[学会発表] (計 25 件)

- ① 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ の電子状態と励起子」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場 (14a-1G-10). シンポジウム「有機無機ペロブスカイト太陽電池の現状と今後の展望」(招待講演)
- ② 佐野惇郎, 中村唯我, 松下智紀, 近藤高志, 「 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ヘテロ積層真空蒸着膜の自発的混晶化」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋国際会議場 (14p-1G-6).
- ③ 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, 2015 年 9 月 18 日, 関西大学千里山キャンパス (18pPSA-32).
- ④ Y. Kiyota, Y. Udagawa, H. Kunugita, Y. Takeoka, Y. Nakamura, T. Matsushita, T. Kondo, T. Miyasaka, and K. Ema, “Excitonic properties and carrier dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ single crystals,” 1st

International Conference on Perovskite Solar Cells and Optoelectronics (PSCO-2015), 28 September, 2015, Lausanne, Switzerland.

- ⑤ Y. Nakamura, J. Sano, T. Matsushita, Y. Kiyota, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, and T. Kondo, “Exciton and Bandgap Energies of Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$,” 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2015), September 29, 2015, Sapporo Convention Center, Japan (PS-15-1).
- ⑥ 松下智紀, 紺野晃央, 佐野惇郎, 中村唯我, 近藤高志, 「太陽電池応用へ向けた真空蒸着法を用いたホルムアミジニウムヨウ化鉛多結晶薄膜の作製」, 第 13 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 5 月 19 日, アオーレ長岡 (新潟) (P-7).
- ⑦ 近藤高志, 「ハロゲン化金属ペロブスカイト型半導体と太陽電池応用」, The 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD 16) チュートリアル講演, 2016 年 7 月 6 日, 龍谷大響都ホール (京都) . (Invited)
- ⑧ 近藤高志, 「ペロブスカイト型半導体の基礎物性」, 光機能材料研究会 第 60 回講演会「ペロブスカイト太陽電池の研究開発・実用化最新動向」, 2016 年 7 月 19 日, 理科大森戸記念館 (東京) .
- ⑨ 紺野晃央, 松下智紀, 佐野惇郎, 中村唯我, 近藤高志, 「真空蒸着を用いた高安定性ホルムアミジニウムヨウ化鉛多結晶薄膜の作製」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 9 月 13 日, 朱鷺メッセ (13p-P9-22).
- ⑩ 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の励起子物性」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 9 月 15 日, 朱鷺メッセ (15p-A41-6).
- ⑪ 木村浩平, 松下智紀, 近藤高志, 「ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体のヘテロエピタキシャル薄膜形成」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日, パシフィコ横浜 (14p-303-5).
- ⑫ 佐野惇郎, 松下智紀, 近藤高志, 「ハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体混晶の光誘起スピノーダル分解の温度依存性」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜 (16a-303-3).
- ⑬ Taewoong Kim, Satoshi Uchida, Tomonori Matsushita, Ludmila Cojocaru, Takashi Kondo, Hiroshi Segawa, “Transmission electron microscopy observation of phase coexistence in organometal halide perovskite solar cell,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜 (16a-303-2).
- ⑭ 近藤高志, 「ペロブスカイト型半導体の基礎物性と結晶工学」, 第 146 回結晶工学分科会研究会「ペロブスカイトは結晶か? 有機金属ハライド太陽電池の特殊性・一般性と可能性」, 2017 年 4 月 14 日, 東京大学先端科学技術研究センター.
- ⑮ K. Wang, Y. Nakamura, T. Kondo, K. Kobayashi, and S. Yamaguchi, “The partial conductivity measurements on methylammonium lead tribromide perovskite materials,” 21st International Conference on Solid State Ionics, 20 June, 2017, Padua, Italy.
- ⑯ K. Wang, Y. Nakamura, T. Kondo, and S. Yamaguchi, “The photoelectrochemical properties of methylammonium lead tribromide perovskite materials governed by ion migration and its application to photo-electrochemical devices,” 21st International Conference on Solid State Ionics, 20 June, 2017, Padua, Italy.
- ⑰ K. Kimura, T. Matsushita, and T. Kondo, “Formation of Epitaxial Thin Films of Lead Halide Perovskite Semiconductor,” Photonics@SG 2017, 3 August, 2017, Sands Expo and Convention Center, Singapore (3-3D-5).
- ⑱ 中村唯我, 松下智紀, 近藤高志, 「ガスソースを用いた真空蒸着による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多結晶薄膜の作製」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月 8 日, 福岡国際会議場 (8a-A501-7).
- ⑲ 山口周, Kai Wang, 小林清, 中村唯我, 近藤高志, 「単結晶 MAPbBr_3 の部分電気伝導度測定とその欠陥化学」, 第 43 回固体イオニクス討論会, 2017 年 12 月 6 日, 山形天童温泉 (2A-07).
- ⑳ S. Uchida, T. W. Kim, L. Cojocaru, T. Kondo, and H. Segawa, “A new discovery of double phase coexistence inside the perovskite solar cells,” International Conference on Perovskite Thin Film

Photovoltaics (ABXPV18), February 29, 2018, Rennes, France (A2-6).

- 21 Y. Nakamura, T. Matsushita, S. Yamaguchi, and T. Kondo, “Defect chemistry analysis on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ toward conductivity control of lead-halide perovskites,” International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics (ABXPV18), February 29, 2018, Rennes, France.
- 22 M. Schulz, Y. Udagawa, Y. Nakamura, K. Kimura, C. Yura, K. Yamamoto, T. Matsushita, T. Kondo, H. Kunugita, and K. Ema, “Exciton structure of perovskite single crystals ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$),” International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics (ABXPV18), February 29, 2018, Rennes, France.
- 23 高島駿, 中村唯我, 松下智紀, 近藤高志, 「真空蒸着法による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ヘテロ積層構造の作製」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 18 日, 早稲田大学 (18p-G205-1).
- 24 木村浩平, 松下智紀, 近藤高志, 「ハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体のヘテロエピタキシャル薄膜形成(II)」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 18 日, 早稲田大学 (18p-G205-2).
- 25 T. W. Kim, S. Uchida, T. Matsushita, L. Cojocar, T. Kondo, H. Segawa, “Direct observation of self-organized superlattices and phase coexistence in organometal halide perovskite solar cell with transmission electron microscopy,” { 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 20 日, 早稲田大学 (20a-G202-8).

[その他]

ホームページ

<http://www.castle.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 高志 (KONDO, Takashi)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号 : 60205557

(2) 連携研究者

宮坂 力 (MIYASAKA, Tsutomu)

桐蔭横浜大学・医用工学部・特任教授

研究者番号 : 00350687

江馬 一弘 (EMA, Kazuhiro)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号 : 40194021

(3) 研究協力者

中村 唯我 (NAKAMURA, Yuiga)

佐野 惇郎 (SANO, Junro)

木村 浩平 (KIMURA, Kohei)

高島 駿 (TAKASHIMA, Shun)