

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06343

研究課題名（和文）ミストCVD法による有機無機ペロブスカイト太陽電池の形成技術に関する研究

研究課題名（英文）Mist CVD method for inorganic-organic perovskites solar-cell

研究代表者

西中 浩之（Nishinaka, Hiroyuki）

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・助教

研究者番号：70754399

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：溶液原料を用いながらも、気相反応を介して成膜が可能なミストCVD法は、液相法と気相法の両方の特徴を有する手法である。液体原料を用いて形成されることが多い有機無機ペロブスカイトにこのミストCVD法を適用する検討を行った。横型のミストCVD装置を用いることで、液体原料を利用しながらも気相反応で有機無機ペロブスカイトが形成できることを示した。またこのミストCVD法は液体原料に溶解することができれば、どのような材料も溶解できるといった特徴を有している。この特徴を活かして、混晶材料を同時に溶解させることで、有機無機ペロブスカイトの混晶膜の形成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Mist CVD method is a promising technique for the deposition technology of semiconductors to achieve the use of both solution precursors and vapor phase processes. We demonstrated the deposition of inorganic-organic perovskites in the capor phase via a chemical reaction using the solution precursors. The formation mechanism of the inorganic-organic perovskites grown by the laminar flow-type mist CVD method is a vapor phase reaction in spite of the fact that the solution were used as the CVD precursors. Furthermore, the mist CVD was applied to the growth process for alloying inorganic-organic perovskites taking advantages of using the solution precursors. We have successfully grown the alloying inorganic-organic perovskites (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb(Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>)<sub>3</sub>) by mist CVD.

研究分野：結晶成長

キーワード：有機無機ペロブスカイト ミストCVD 混晶

### 1. 研究開始当初の背景

本研究で取り上げる有機無機ペロブスカイト太陽電池 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ , X:ハロゲン) は安価な材料で、さらに塗布で簡易に形成できるにも関わらず、Si 系太陽電池に近い 20% 以上の変換効率が報告されており、ここ数年盛んに研究が進められている。この有機無機ペロブスカイト太陽電池は、色素増感太陽電池から派生した技術であり、その研究での成膜技術は塗布による手法で主に進められている。

その太陽電池の特性向上の一つとして、結晶粒の増大によるキャリアの再結合抑制が有効であり、その結晶粒の増大には成膜時の反応の制御が重要であることが報告されている。そのため加熱しながらスピコートすることや、焼成時に反応種材料を吹き付けながら形成する方法が検討されている。これらの報告から、有機無機ペロブスカイトの結晶粒の増大には、反応時の雰囲気と成膜時の加熱による結晶化が有効であると考えた。そこで、本研究ではさらなる特性向上をめざし、反応時の雰囲気制御と成膜時の加熱が同時に行えるミスト CVD 法を適用することを提案する。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、有機無機ペロブスカイトの新規形成技術として、ミスト CVD 法を適用し、その形成技術の確立を行うことである。さらに、そのミスト CVD での有機無機ペロブスカイトの形成に関する反応機構の解明を行う。

(2) この有機無機ペロブスカイト半導体は、構成する元素のハロゲンにより、異なるバンドギャップを持つ。そのバンドギャップは、ヨウ素: 1.6 eV (775 nm)、臭素: 2.3 eV (540 nm)、塩素: 3.0 eV (410 nm) である。これらのハロゲンの元素を置き換えることにより、バンドギャップの調整が可能である。また、ミスト CVD 法は、原料を溶媒に溶解できればどのようなものも検討が可能であるという特徴を有する。その特徴を利用し、有機無機ペロブスカイトの混晶膜の形成の検討を行う。これらの検討を行うことで、ミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイトの形成の優位性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) ミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイトの形成

ミスト CVD 法は酸化物半導体用に開発された成長方法であり、複数の成膜部の構造が提案されている。そのため、有機無機ペロブスカイトの形成に適したミスト CVD 法の成膜部の構造を決定する必要がある。そこで本研究では、図のような横型反応部 (図 1(a)) と縦型反応部 (図 1(b)) を利用し、有機無機ペロブスカイトの結晶成長の違いを検討した。

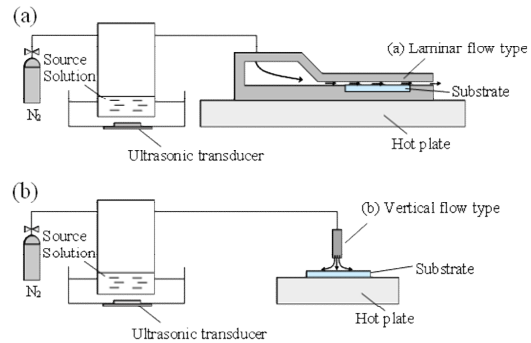


図 1. ミスト CVD 法概念図 (a)横型反応部、(b)縦型反応部

### (2) 混晶化技術

ミスト CVD 法の特徴である溶液にさえできればどのようなものも検討可能という特徴を活かし、混晶材料を同時に溶解させ、形成することで混晶を形成する検討を行った。

### 4. 研究成果

(1) ミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイトの形成

図 1 のミスト CVD 法を用いて、有機無機ペロブスカイトを形成した結果、縦型成膜部では、ミスト粒子起因と想定される液滴痕 (図 2(b)) が観察された一方で、横型成膜部では液滴痕は形成されず、膜状での形成が確認された (図 2(a))。縦型反応部ではミスト粒子が直接基板に付着し、乾燥、形成する液相反応であり、横型反応部ではミスト粒子は直接基板上に付着せず気相反応で形成していると考えられる。このように、横型のミスト CVD 法を適用することで、気相反応を介した有機無機ペロブスカイトの形成に成功した。また小さな粒径のミストを利用した特徴として、40°C といった低温での有機無機ペロブスカイトの形成に成功している。小さな粒径のミストは体積が小さいために、容易に蒸発することなく、成膜することが可能になったと考えられている。40°C といった低温での形成は PET 基板の利用が可能となる温度であり、より安価で柔軟性かつ可搬性のある太陽電池の形成に繋がる可能性を有している。

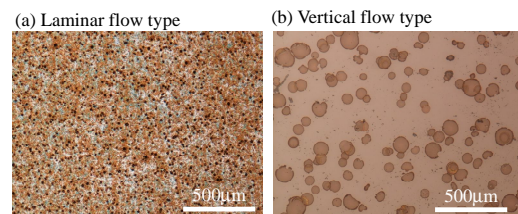


図 2. ミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイトの表面顕微鏡像

また、得られた有機無機ペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) は、従来の塗布法 (スピンコート法) で形成した薄膜と同様の XRD (X 線回折法) の回折ピークが観察されていた (図 3)。

得られた薄膜の光学物性の評価のため、吸光度とホトルミネセンス (PL) を行ったところ、得られた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  の PL のピーク位置と吸光度の吸収端はほぼ一致しており、得られた有機無機ペロブスカイトはバンド端で発光していると考えられる (図 4)。この時の PL のピーク位置は、すでに報告されている  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  の発光波長の位置とほぼ一致している。また、PL はバンド端でのみ発光しており、深い準位などからの発光は見られず、光学的に良好な結晶が得られていることが分かる。

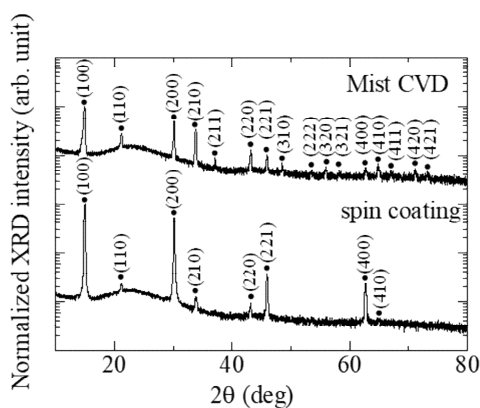


図 3. 有機無機ペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) の XRD 結果

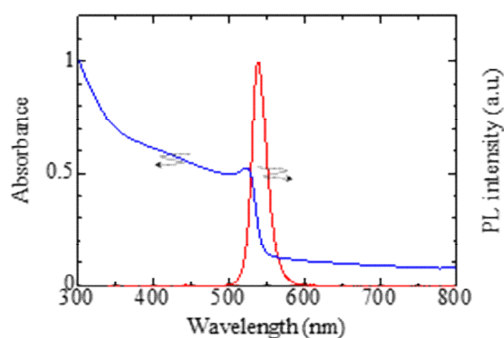


図 4. 有機無機ペロブスカイト ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) の吸光度と PL

## (2) 混晶化技術

有機無機ペロブスカイトは構成するハロゲンについてヨウ素、臭素、塩素を混晶化することで、バンドギャップエンジニアリングが可能である。また、ミスト CVD 法では、溶液原料のハロゲン原料に複数の原料を同時に混ぜ、その割合を変えることで、有機無機ペロブスカイトの混晶化することができる。このミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイトの混晶化の検証として、Br と Cl との混晶

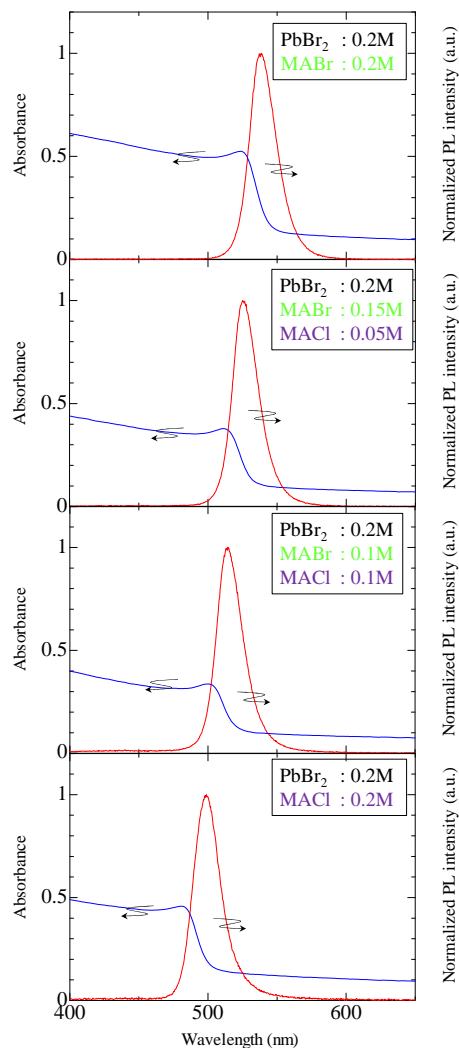


図 5. MABr と MACl の割合の異なる原料での吸光度と PL の結果

化の検討を行った。

図 5 は溶液中のハロゲン化物の  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  (MABr) と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  (MACl) の割合を変えて形成した吸光度と PL の結果である。図よりわかるように、MABr に対して、MACl を混ぜることで、吸収端と PL の発光波長がブルーシフトしていることが観察された。発光波長としては、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  の 540 nm から 500 nm まで変化させることに成功した。

また、この発光波長の変化した有機無機ペロブスカイトの結晶構造を解析したところ、混晶化による相分離は観察されず、Cl の割合が大きくなることで、高角度側にピーク位置がシフトしていることが観察された (図 6)。これは、Br に対して、イオン半径の小さな Cl が置き換わることで高角度側にシフトしたと考えられる。このように、CVD 法による有機無機ペロブスカイトの形成では、相分離せずに Br と Cl の混晶化によるバンドギャップエンジニアリングが可能であることを示した。

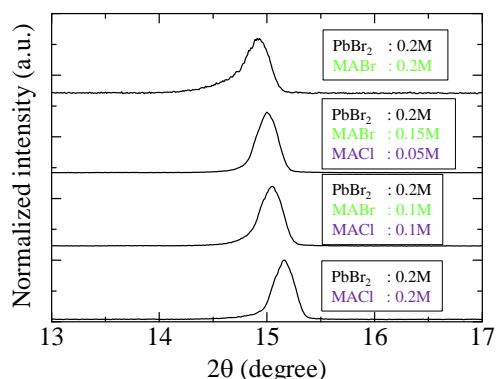


図6. MABr と MACl の割合の異なる原料溶液での XRD (15° 付近) の結果

## 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 1 件)

(1) Hiroyuki Nishinaka, and Masahiro Yoshimoto, "Solution-based mist CVD technique for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$  inorganic-organic perovskites", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有 55 (2016) 100308.  
doi:10.7567/JJAP.55.100308.

[学会発表](計 2 件)

(1) Hiroyuki Nishinaka, and Masahiro Yoshimoto, "Solution-based mist-CVD technique for hybrid organic-inorganic perovskite", The 35th Electronic Materials Symposium, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県、守山市) (2016年6月6-8日).  
(2) 西中浩之, 吉本昌広, "ミストを用いた有機無機ペロブスカイト材料の形成技術", 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門平成27年度第1回講演会・見学会 福井大学文京キャンパス(福井県、福井市) (2016年1月30日).

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

西中 浩之 (Nishinaka Hiroyuki)

京都工芸繊維大学・電気電子工学系・助教

研究者番号 : 70754399