

令和元年6月21日現在

機関番号：32717

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19108

研究課題名(和文)医療診断用ペロブスカイト光ダイオード型X線高感度検出素子の創製

研究課題名(英文) Perovskite photodiode-based high sensitivity X-ray detector for use in medical diagnosis

研究代表者

宮坂 力 (Miyasaka, Tsutomu)

桐蔭横浜大学・医用工学部・特任教授 【東京大学先端科学技術研究センター・フェロー】

研究者番号：00350687

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)：ペロブスカイトの単結晶を粉砕して作製した単結晶の微粒子を高温加熱式機械プレス装置によってプレスして、ペロブスカイト結晶が溶融して凝集した厚さ400ミクロンほどの半透明なフィルムを成形した。このフィルムに金属電極を蒸着して平板素子を作製し、素子にエネルギーが20eVから50eVのX線を照射し、素子の外部回路電圧として5～20Vを印加してX線照射応答電流を検出した。その結果、5nA以上の安定な応答を得ることに成功し、素子の応答は印加電圧とともに増加し、また、素子の温度を下げるほどバックグラウンドの電流が抑制されることが判明し、結果として高いS/N比で、X線応答が得られることを検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線の検出器は医療において画像診断に用いられておりシンチレータ(発光素子)と光ダイオードの2つを使ってX線の線量を間接的に計測するが、もう一つの方法としてX線を直接に半導体素子の電流応答に変換する方法が使われ、画像分解能の点で優れることが期待される。しかしこの直接法に用いる半導体はCdTeでありCdの有毒性が問題となる。本研究で用いたペロブスカイトはCdTeに代わる環境有害性の低い薄膜材料であり、学術的にX線に対して高い感度で電流応答をする可能性が明らかになったため、今後、ペロブスカイト結晶薄膜の質を高めることによって更なる性能向上が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The fine particles granulated from lead halide perovskite single crystal (MAPbI<sub>3</sub>) were pressed by a high temperature heating and pressing machine to form a semi-transparent film with a thickness of about 400 microns in which perovskite particles are partially fused. A metal electrode was vapor-deposited on this film to construct a planar device. The device irradiated with X-rays with energy of 20 to 50 eV under external bias of 5 to 20 V produced X-ray-induced current response. Current amplitude proportionally increased with X-ray energy. The device produced a stable current of 5 nA/cm<sup>2</sup> or more. It has been found that the background current of the device is highly suppressed as the temperature of the device is lowered, leading to achievement of high signal/noise ratio. The perovskite-based X-ray detector showed high sensitivity that can reach a value close to the commercial X-ray detector using CdTe as photoconductor.

研究分野：光電気化学

キーワード：X線検出 医療診断 ペロブスカイト 光電変換 光ダイオード

## 1. 研究開始当初の背景

研究を開始したころメチルアンモニウム鉛ヨウ化物を代表とする有機無機ペロブスカイトが優れた光電変換特性をもつ半導体であり、太陽電池に用いて20%を超えるエネルギー変換効率が得られていた。この光電変換技術は2006年に申請者らが発見した日本独自の技術であり、太陽電池の研究分野では将来実用化が期待されていたが、鉛の環境有害性が問題となるために、鉛を他金属に置き換える方法が試みられていた。しかし残念ながら金属置換はエネルギー変換能力を大きく落とす結果となっている。その一方で、ペロブスカイトに含む重原子の鉛が放射線の吸収係数を高くすることからX線の検出に応用できる可能性がわかっていた。そこで鉛の使用が可能になる分野として、ペロブスカイトを医療診断におけるX線画像センシングに応用するための技術開発に挑戦することを計画した。X線検出法としてはすでにX線シンチレータ等による蛍光出力を光ダイオードで捕えて電気信号で出力する方法(間接的検出法)が一般的になっていたが、本研究ではこれを直接検出法に変える可能性を見極めようとした。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、光電変換機能に優れる有機無機ハイブリッドペロブスカイト結晶材料( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ )を、医療におけるX線診断(レントゲン)用の高感度平面X線検出器へ応用するために必要なペロブスカイト結晶膜の形態を決めることである。X線の吸収能力を確保するために厚いペロブスカイト結晶層を高い質(緻密性、平坦性)で作製するための方法を構築し、素子を試作して外部に印加するバイアス電圧下でダイオード電流を取り出すことを試みる。本研究が目指す産業応用の出口は、ペロブスカイト材料を積層して作る平面X線吸収体によって、人体を透過した微弱なX線を、従来法のX線シンチレータ等による蛍光イメージへの変換を介することなく、ペロブスカイトのもつ光ダイオード機能を利用することで、電流信号に直接変換し、X線画像を高感度電子情報として画像化することである。

## 3. 研究の方法

ハロゲン化鉛ペロブスカイトの三次元ならびに二次元の結晶を用いて、これをX線の検出とダイオード電流への変換に最も優位な形(結晶の組成、結晶膜の厚み)に形成するための製膜条件を決める。X線検出素子に応用するためにはX線の吸収に必要な数 $10\ \mu\text{m}$ 以上(望ましくは数 $100\ \mu\text{m}$ 以上)の厚い平坦な結晶膜を、何らかの方法で電極基板上に接合する必要がある。このように作製した厚みの異なるペロブスカイト結晶膜の光物性を調べるには、第一に可視光を照射して、外部印加電圧(光ダイオードに印加する逆バイアスに相当)を高めた状態で光電流応答特性を比較する。第二に、光電流応答が確認できた質の高い結晶膜について、X線を照射して同様な光電流応答を計測する。このX線の照射にはX線ジェネレータが必要であり、本研究では宇宙航空研究開発機構(JAXA)の協力を得て照射設備を借用した。

## 4. 研究成果

ペロブスカイトにメチルアンモニウム鉛のハロゲン化物( $\text{MAPbI}_3$ )ならびにアミノ基の大きいブチルアンモニウム鉛ヨウ化物( $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ )を用いた。X線の吸収に必要な厚いペロブスカイト結晶層を担持するために、その下地膜(scaffold)として、酸化チタンの一次元配列したナノワイヤーを、水熱合成法を使って透明導電ガラス基板(FTO)に厚み $10\ \mu\text{m}$ 以上に製膜した(図1)。このscaffold上にX線吸収ペロブスカイト材料として、三次元(3D)結晶構造をもつ $\text{MAPbI}_3$ と配向性の二次元(2D)結晶構造を形成する $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ の2種をそれぞれ原料溶液のスピンコーティング法によって充填し、spiroOMeTADを正孔輸送層、金を対極として製膜して光電変換素子を作製した。図2は光電変換素子の作製の手順である。

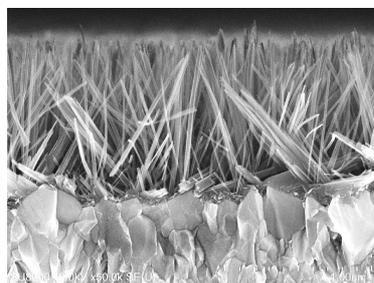
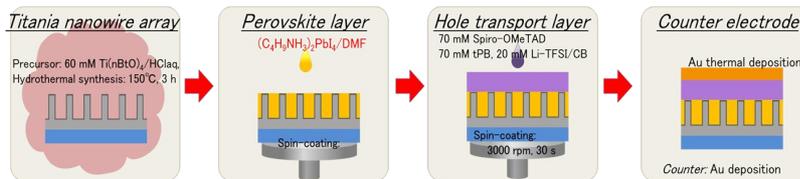


図1 酸化チタン  $\text{TiO}_2$  の一次元配列したナノワイヤー (TNW) 膜の合成

これらのペロブスカイト厚膜を用いる光電応答を可視光によって評価した。 $\text{MAPbI}_3$ を用いる素子では可視光照射によって短絡条件で外部量子効率が10%以上の光電流応答が得られた。一方、2Dペロブスカイトではナノワイヤーの厚み方向の配向(ランダム配向、水平配向)が光電流応答に影響する効果が得られた。この配向の程度は、図2に示すように、溶液のスピンコーティングの回転速度の条件によって変えることができた。2Dペロブスカイトの厚膜によ

る光電流応答は、TiO<sub>2</sub>の一次元配列したナノワイヤー(TNW)膜を用いたセル構造によって、比較のTNWなしのセル構造(Planar型セル)に比べて高い値を示し、TNWと2Dペロブスカイトの組み合わせが有効なことが示された。さらに、2DペロブスカイトをTNW上でランダムあるいは垂直に配向させることによって、水平配向に比べて高い応答を引き出せることも明らかとなった。このようにして厚さが10μm以上のペロブスカイト膜からの光電応答を高めるための1つの構造を構築することができた。しかし、同じ厚さの膜を製膜した場合に、2Dは3Dペロブスカイトよりも依然として応答電流の絶対値は小さい傾向があり、さらに厚い膜による応答は3D材料を用いても十分得られることがわかった。このため、3Dペロブスカイトを使って厚みが100μm以上の製膜を可能にする方法を検討した。この方法が、下記に述べるようにペロブスカイトの微結晶粉末を、加熱プレス機を使って高温下で熔融させながらペレット状に製膜する方法である。

### TiO<sub>2</sub>ナノワイヤscaffold上への2Dペロブスカイト結晶の製膜



スピノートの回転速度を変えて製膜した2Dペロブスカイト結晶層の断面SEM  
ペロブスカイトが水平配向(左)とランダム配向(右)する例

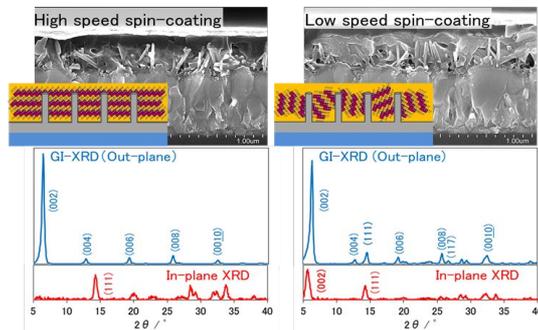
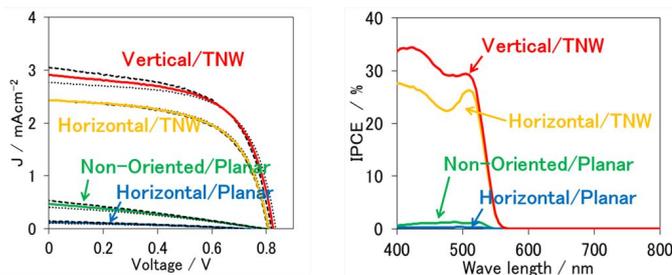


図2 TiO<sub>2</sub>の一次元配列ナノワイヤー(TNW)を用いたセルの作製とTNWに充填した2Dペロブスカイト((CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>)結晶の構造

TiO<sub>2</sub>ナノワイヤ(TNW)に製膜した2Dペロブスカイトの光電応答特性  
TNWを用いないセル(Planar型)との比較  
ペロブスカイトの水平配向と垂直配向の比較



TiO<sub>2</sub>ナノワイヤ(TNW)に製膜した2Dペロブスカイトの光電応答特性  
TNWを用いないセル(Planar型)との比較

TiO <sub>2</sub>	Crystalline Orientation	Jsc mA cm <sup>-2</sup>	Voc V	FF -	Efficiency %
Planar	Horizontal	0.05	0.69	0.29	0.01
	Non-oriented	0.43	0.78	0.30	0.10
TNW	Horizontal	2.13	0.80	0.57	0.97
	Vertical	2.79	0.80	0.59	1.31

図3 TiO<sub>2</sub>ナノワイヤ(TNW)に製膜した2Dペロブスカイトの光電応答特性  
(TNWを用いないセル(Planar型)との比較、およびペロブスカイトの水平配向と垂直配向の比較)

メチルアンモニウム鉛のハロゲン化物(MAPbI<sub>3</sub> ならびに MAPbBr<sub>3</sub> )の単結晶を化学晶析法によって生成し、これを粉碎して粒子サイズがサブミクロンから 10 μm のペロブスカイト単結晶の微粒子を作製した。次にこの微粒子粉末を、本研究予算で購入した高温加熱式機械プレス装置を使って厚さが 400μm までのペレット状のフィルムに成形した。この際に、圧力 2000 kg/cm<sup>2</sup> の条件で温度を 100 まで昇温し、微粒子が半融結したフィルムを形成するのに最適な成型条件を決定した。この結果、MAPbI<sub>3</sub> を用いた場合にペロブスカイト結晶が溶融して凝集した半透明な結晶フィルムが得られた。

このフィルムに金属電極を蒸着して平板素子を作製した。X 線ジェネレータを用いてエネルギーが 20eV から 50eV の X 線を照射し、素子の外部回路電圧として 5 ~ 20V を印加して X 線照射応答電流を検出した。図 4 は計測に用いたシステムで、微弱な電流応答はオシロスコープによって計測した。その結果 X 線の照射と同期して、5nA 以上の安定な電流応答を得ることに成功した(図 5)。また、応答特性を調べた結果、素子の応答は印加電圧とともに増加し、また、素子の温度を下げるほどバックグラウンドの電流が大きく抑制されることが判明した。温度を 0 まで下げることによってバックグラウンドの電流は 3 桁も低下し、応答電流がほぼ消滅し、この結果として高い S/N 比で、X 線応答が得られることを検証した。低温における応答特性の最適値から得られる応答電流値の量子効率をもとに応答感度を見積もった結果、感度は実用化している CdTe を用いた X 線素子に近い値まで到達すると考えられる。

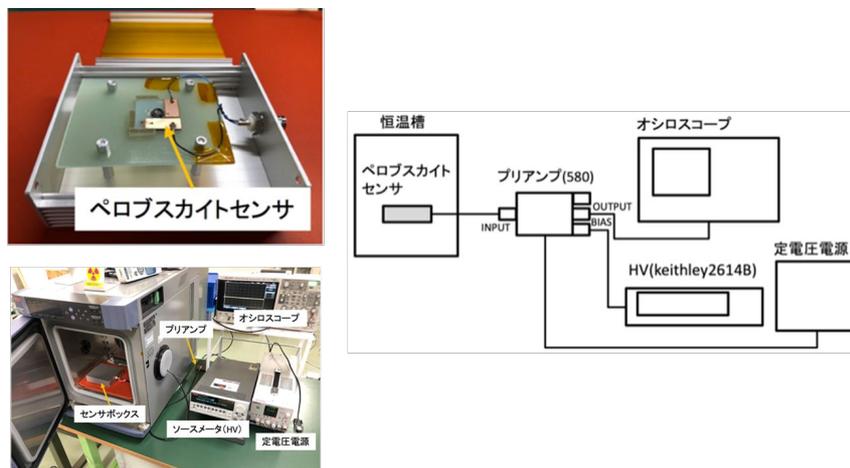


図 4 MAPbI<sub>3</sub> の加熱プレス成型膜( 400μm )を用いる X 線検出素子の電流応答計測システム

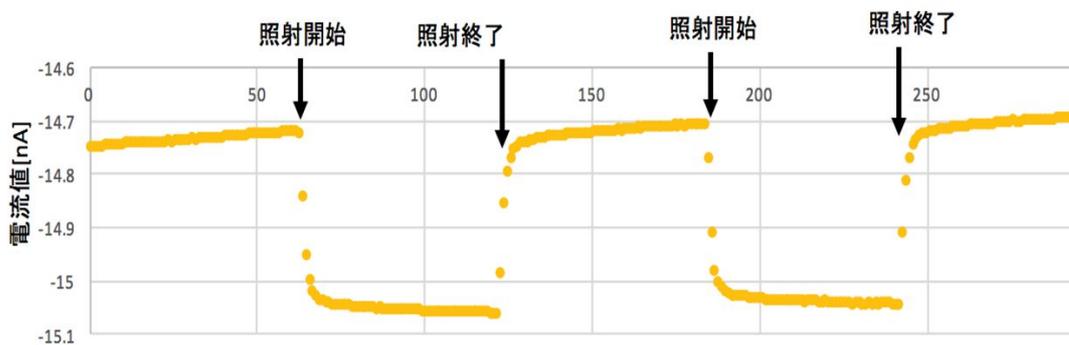


図 5 MAPbI<sub>3</sub> の加熱プレス成型膜( 400μm )の素子からの X 線応答電流の波形

以上のように、X 線の吸収に十分な厚さの膜を使うことによって、X 線照射量を直接に電流値として、そして高い感度で検出することに成功した。今回は、エネルギー強度が 50eV までの X 線を用いたが、さらに高い X 線エネルギーを検出する場合は、厚さを mm 以上まで厚くする必要がある。また、今後の研究でペロブスカイトの応答を高めるためには、加熱プレスの条件(温度、時間、エージング処理など)を変えて結晶膜の質を高める(欠陥を抑制し、より緻密性の高い単結晶膜に近い質の膜を用いる)検討が必要となると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Photovoltaic properties of two-dimensional  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  perovskite crystals oriented with  $\text{TiO}_2$  nanowire array", *Chem. Lett.*, 2017, 46, 1204-1206. 審査付き

Y. Sanehira, Y. Numata, M. Ikegami, and T. Miyasaka, "Spontaneous synthesis of highly crystalline  $\text{TiO}_2$  compact/mesoporous stacked films by a low-temperature steam-annealing method for efficient perovskite solar cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 17195-17202. 審査付き

A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects", *Chem. Rev.*, 2019, 119, 3036-3103. 審査付き

〔学会発表〕(計 8 件)

【国内】

宮坂 力、「有機無機ペロブスカイト太陽電池の創製と高効率化 Creation and efficiency enhancement of organic inorganic perovskite solar cells」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、招待講演、2018 年 9 月 18-21 日

宮坂 力、「ペロブスカイト太陽電池の効率と耐久性向上」, 日本化学会第 99 春季年会、甲南大学、招待講演、2019 年 3 月 16 日

實平義隆、沼田陽平、池上和志、宮坂 力、「高効率ペロブスカイト太陽電池に向けた水蒸気加熱法による IT0 基板上への高結晶性酸化チタン膜の低温製膜」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018 年 3 月 17-20 日

大曾根真輝、池上和志、宮坂 力、「ペロブスカイト太陽電池における透明電極基板への酸化チタン微粒子層の低温製膜とその抵抗評価」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

塚本絢穂、池上和志、宮坂 力、「高結晶性酸化チタンナノ微粒子をコンパクト層として用いる低温製膜ペロブスカイト太陽電池」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、2018 年 9 月 18-21 日

宮坂 力、「有機無機ペロブスカイト光電変換デバイスの開発最前線と今後の展望」, 学振 162 委員会研究会「新規発光材料・新構造デバイスの最前線と今後の展開」, サンバレー富士見、2017 年 12 月 15 日。

【国外】

T. Miyasaka, "Metal oxide-based high efficiency and durable perovskite solar cells: current progress and perspectives", *Conference on the Material Challenges in Alternative Renewable Energy (MCARE 2018)*, Vancouver, B.C. Canada, 招待講演、August 21, 2018.

T. Miyasaka, "Photovoltaics of Halide Perovskites and Perspectives of Extensive Applications from the Ground to the Universe", *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, 招待講演、November 27, 2018.

〔図書〕(計 1 件)

N. -G. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka, "Organic-Inorganic Halide Perovskite Photovoltaics", Springer International Publishing, 2016.  
(DOI: 10.1007/978-3-319-35114-8)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

研究室ホームページ (業績紹介):

<http://www.cc.toin.ac.jp/sc/miyasaka/publication/index.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。