

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14120

研究課題名(和文)ペロブスカイト多結晶薄膜特性の結晶方位依存性に関する基礎的研究

研究課題名(英文)Fundamental study on the orientation dependence of polycrystalline perovskite thin film properties

研究代表者

馬 騰 (Ma, Teng)

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号：10734543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者が独自に開発した成膜法を活用し、均一性が高い、大粒径結晶粒を有するペロブスカイト多結晶膜の形成に成功した。また、結晶ごとにペロブスカイトの発光スペクトル及び伝導率を評価することで、膜中の結晶方位/界面応力と光学的・電気的性質の相関性を明らかにし、ペロブスカイト材料を利用した太陽電池やフォトディテクターなどの光電デバイスの性能向上に不可欠な知見を得た。さらに、大結晶の膜平行方向の高速チャージ輸送特性を活かし、新型構造を有するペロブスカイト太陽電池を提案し、ペロブスカイト太陽電池更なるの高効率化の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって確立された大結晶を有するペロブスカイト薄膜の成膜法は高性能ペロブスカイト光電変換デバイスの形成に新たな手法を提供した。また、結晶構造/界面応力とその光・電特性の関係を明らかにし、ペロブスカイト分野において有用な基礎的な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, an original film deposition method was utilized to create a perovskite polycrystalline film with uniform morphology and large crystal size. By evaluating the emission spectra and conductivity of perovskite for each crystal, we have been able to determine the correlation between crystal orientation/interfacial stresses and optical/electrical properties. The findings are essential for improving the performance of photovoltaic devices such as solar cells and photodetectors based on perovskite materials. Furthermore, the fast charge transport properties of the large crystals in the parallel direction of the film have been utilized to develop a new type of perovskite solar cells with a structure. The possibility of further increasing the efficiency of perovskite solar cells is demonstrated.

研究分野：光電デバイス、ナノ構造

キーワード：ペロブスカイト 光電変換デバイス 太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機金属ハライドペロブスカイト (Perovskite) 材料は高い吸光率と高いキャリア移動度を持ち、溶液プロセスで簡便に成膜できるため、様々な光電デバイス (太陽電池、フォトディテクター、LED など) の主材料として幅広い応用が期待されている。ペロブスカイト光電デバイスの性能を向上するために、ペロブスカイト薄膜の組成制御、結晶性の改善、薄膜界面の損失低減が精力的に行われてきたが、これら3点の改善の余地が殆どないのが現状である。ペロブスカイト光電デバイスの性能を更に向上するためには、新しい角度からペロブスカイト薄膜の性質の改善を図ることが必要になっている。

ペロブスカイト薄膜は異方性のある多結晶膜であるため、結晶粒の結晶方位が違えば、電氣的、光学的な性質も大きく変わる。フォトルミネセンスと光電流が結晶粒ごとに変わるという現象が既に報告されている。また、ペロブスカイト材料と基板材料の熱膨張係数の違いから、成膜時ペロブスカイト/基板界面で応力が発生してしまい、ペロブスカイト層の特性に影響を与える。光電デバイスの性能向上には結晶粒の結晶方位/基板界面での応力とペロブスカイト膜の電氣的・光学的性質の関係を明らかに必要がある。さらに、サンドイッチ構造ペロブスカイト太陽電池の内部量子効率が100%に達成していたことも報告されたため、太陽電池性能の更なる向上のために、新型構造を有するペロブスカイト太陽電池の構築必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に開発した成膜法を活用し、均一性が高い、大粒径結晶粒を有するペロブスカイト多結晶膜を形成し、膜中の結晶粒ごとに結晶方位/界面張力と光学的・電氣的性質の相関性を明らかにする。また、大結晶を有するペロブスカイト薄膜を用い、太陽電池やフォトディテクターなどの光電デバイスの性能向上を目指す。

3. 研究の方法

まず、結晶ごとに光学的・電氣的特性を調べるためには、結晶サイズの大きなペロブスカイト膜を得る必要がある。申請者は結晶粒サイズと高温アニール処理時間の関係を調べ、アニール時間と共に結晶粒サイズが大きくなるが、一定の時間を超えると、結晶間隙間が拡大し、独立な単結晶になること、結晶が分離するアニール時間はペロブスカイト膜の厚さや基板の材質と粗さに依存することを見出している。本研究では、これらの条件を変えながら結晶成長メカニズムの理解し、成膜条件の最適化を行う。

また、結晶方位を測定した大結晶を有するペロブスカイト薄膜に対して、蛍光顕微鏡を使って、結晶粒の蛍光強度と波長などの光学的性質を評価し、結晶方位/界面張力との関係性を見出す。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を使って、大結晶の表面電位と導電率など電氣的な特性を測定し、結晶方位/界面張力との関係性を明らかにする。

更に、デバイスの構造によって電流の流れ方向が変わるため、コンダクティブ AFM (c-AFM) で結晶粒ごとの光電流を測定して、大結晶膜に適したペロブスカイト光電デバイスの構造を改良し、性能向上を行う。

4. 研究成果

(1) 大結晶を有するペロブスカイト薄膜の成膜法の確立

先行研究では、大型結晶を有するペロブスカイト薄膜の形成方法を提案していたが、この方法は大気環境下で行われており、大気の湿度などのパラメータを精密に制御することが難しい。空気中の水分子は、高温でペロブスカイト材料と結合すると、ペロブスカイト材料の一部を分解し、メチルアミンなどのガスを生成し、小さな結晶の融合と成長を促進する。しかし、環境湿度の変化により、得られた膜の被覆率や結晶の大きさが不安定であり、季節によっては再現性の高い大きな結晶を得ることが困難であった。結晶性フィルム。本研究では、アニーリング中の環境要因をより良く制御するために、大結晶ペロブスカイト薄膜の成膜条件を最適化し、窒素雰囲気中でアニールすることで、従来の成膜法では湿度変化の影響を受けやすいという問題を解決し、再現性よく大結晶を有するペロブスカイト薄膜の形成に成功した(図1)。また、成膜時のアニール温度と有機成分の割合を制御することによって、より低い温度で大結晶膜を成膜させることに成功した。

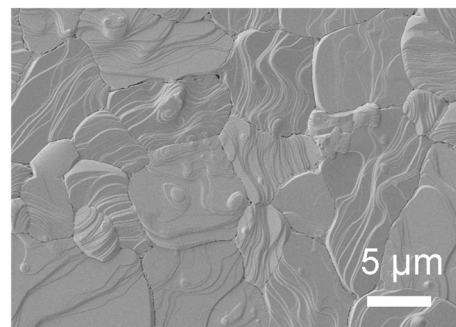


図1. 改良した成膜法で形成した大結晶を有するペロブスカイト薄膜

(2) 結晶ごとに光学特性の評価

ミクロンサイズのペロブスカイト結晶の結晶ごとに光学的な評価を行うために、現有する蛍光顕微鏡を改造し、高空間分解能を有する顕微観察装置を構築し、ペロブスカイト薄膜の結晶ごとに、フォトルミネッセンススペクトルを測定し、結晶の蛍光強度及びピーク位置についての定量評価に成功した。構築した観察系を利用し、違う成膜法で形成したペロブスカイト薄膜の蛍光ピーク位置と強度が違うことが発見した。小結晶で構成した膜の蛍光強度とピークは、異なる場所ではほぼ同じであった。これは、蛍光顕微鏡の分解能(約1μm)に制限があるため、得られる蛍光スペクトルが複数の小さい結晶から平均的なものである。一方、大きな結晶では、結晶の大きさが顕微鏡の分解能よりもはるかに大きいため、個々の結晶の分光試験を行うことができる(図2)。ペロブスカイト膜の蛍光強度をマッピングすることで、短いアニール時間で得られた大結晶膜が同じ結晶内でも蛍光強度は異なり、結晶の中心部では蛍光強度が高く、端部では蛍光強度が低くなることが観察できた(図3)。X線回折分析の結果と合わせることで、ペロブスカイト層/基板界面で応力が発生したことがわかった。この応力は、ペロブスカイト材料と基板材料の熱膨張係数の違いによって形成したものと考えられる。同一の大結晶内での蛍光強度の違いは、長時間アニールにより解消するが、全体の強度は低下すること

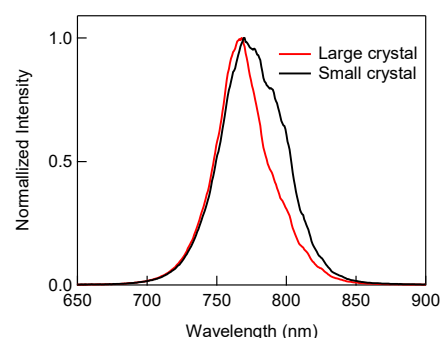


図2. ペロブスカイト薄膜の結晶大きさによる発光スペクトルの違い

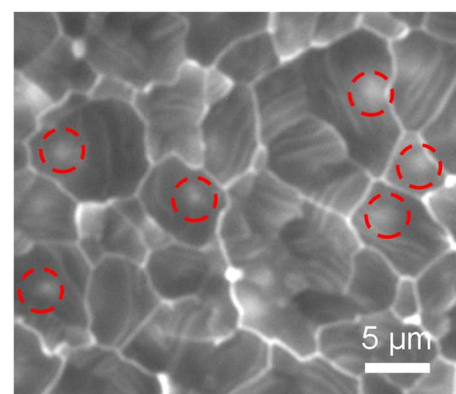


図3. 大結晶を有するペロブスカイト薄膜の蛍光像

がわかった。これは、ペロブスカイト結晶と基板の結合は長時間アニールによって強くなったと考えられる。高性能なデバイスを実現するためには、界面での応力を軽減する必要がある。また、界面では疎水性界面修飾剤を導入することで、この目的を達成することが実験結果からわかった。

(3) 結晶ごとに電気特性の評価

コンダクティブ原子力顕微鏡(c-AFM)を用いて、ペロブスカイト薄膜中の異なる方向でのキャリア輸送効率を測定した。まず、導電性基板(ITO/TiO₂)上に結晶サイズの異なるペロブスカイト膜を形成し、Pt/Irコーティングされたカンチレバーを用いて、フィルム内の平行方向のキャリア輸送特性を測定した。小さい結晶で構成した膜上の個々の結晶間の導電性に大きな差があることがわかった。これは、小さな結晶膜が低温で短時間で形成した結晶の方向はランダムであることに起因すると考えられる。大きい結晶を有する膜は、より高い温度とより長いアニール時間が必要であることから、基板は膜の結晶化方向に大きな影響を与えるため、各結晶間の導電率の差は比較的小さい。さらに、基板の表面改質により、結晶化方向の整合性をさらに高めることができた。また、絶縁

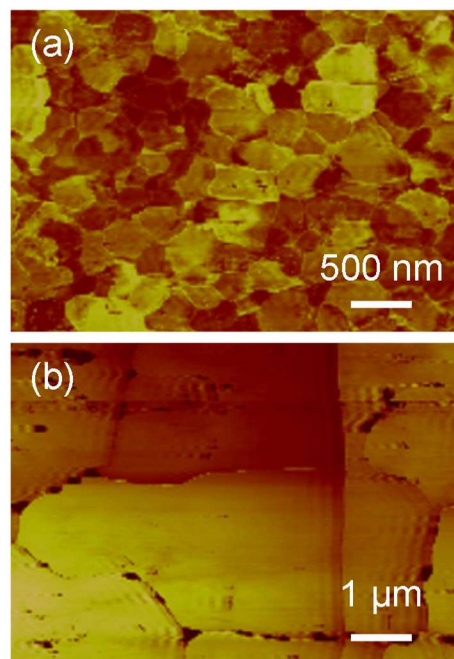


図4. 小結晶(a)と大結晶(b)膜貫通方向でのキャリア輸送の比較

性 SiO₂基板上にペロブスカイト膜を形成し、その上に金電極を形成した。このように、c-AFMを用いて横方向のキャリア輸送特性を測定した。その結果、大きな結晶では、小さな結晶膜に比べてキャリア輸送が速いことがわかった。これは、小さな結晶膜中に多数の粒界が存在することで、キャリアを散乱させ、複合を促進するためである。一方、大型の単結晶からなるペロブスカイト膜では、キャリア損失は少ない。しかし、大結晶と大結晶との間には、粒界での輸送抵抗が格段に大きいことがわかった。これは、大きな結晶の成膜過程で表面張力が存在することによるもので、結晶の成長に伴って結晶間の境界部の接触面積も徐々に減少していた。したがって、より良いデバイス性能を得るためには、デバイスの有効部分をできるだけ単結晶上で形成する必要がある。

(4) 新型構造を有するペロブスカイト太陽電池の創出

c-AFMの結果から、大きな結晶を有する膜では、小さな結晶で構成した膜に比べて、膜の平行方向(横方向)での電荷輸送特性が優れていることがわかった。そこで、横方向キャリア輸送を利用した新しい太陽電池構造を提案した。この構造では、ペロブスカイト膜の同じ側に電極が分布しているため、高価な透明電極材料を使用する必要がない。また、ペロブスカイト層に直接光を当てることができるため、光の損失が少なくなる。さらに、従来のサンドイッチ構造に比べてピンホールに強く、電池の大面积化を助長する構造となっている。この構造の有効性と利点を有限要素シミュレーションの結果をもとに検証した。新構造を活用することで、10%以上の性能向上が期待される。現在新構造太陽電池を作製し、既存のサンドイッチ構造の太陽電池と同等以上の性能が得られるよう、製造方法のさらなる最適化を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Teng Ma, Qingwen Song, Daisuke Tadaki, Michio Niwano, Ayumi Hirano-Iwata | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Unveil the Full Potential of Integrated-Back-Contact Perovskite Solar Cells Using Numerical Simulation | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials | 6. 最初と最後の頁 970 ~ 975 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b00044 | 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 Feng Xingyao, Ma Teng, Yamaura Daichi, Tadaki Daisuke, Hirano-Iwata Ayumi | 4. 巻 123 |
| 2. 論文標題 Formation and Characterization of Air-Stable Lipid Bilayer Membranes Incorporated with Phthalocyanine Molecules | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B | 6. 最初と最後の頁 6515 ~ 6520 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b05135 | 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 Ma Teng, Feng Xingyao, Ohori Takeshi, Miyata Ryusuke, Tadaki Daisuke, Yamaura Daichi, Deguchi Takafumi, Komiya Maki, Kanomata Kensaku, Hirose Fumihiko, Niwano Michio, Hirano-Iwata Ayumi | 4. 巻 4 |
| 2. 論文標題 Modulation of Photoinduced Transmembrane Currents in a Fullerene-Doped Freestanding Lipid Bilayer by a Lateral Bias | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Omega | 6. 最初と最後の頁 18299 ~ 18303 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b02336 | 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 Feng Xingyao, Ma Teng, Tadaki Daisuke, Hirano-Iwata Ayumi | 4. 巻 159 |
| 2. 論文標題 Self-Assembly of Hybrid Lipid Membranes Doped with Hydrophobic Organic Molecules at the Water/Air Interface | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Visualized Experiments | 6. 最初と最後の頁 e60957 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3791/60957 | 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 - |

[学会発表] 計11件(うち招待講演 2件/うち国際学会 10件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Daisuke Tadaki, Michio Niwano and Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 The full potential of integrated-back-contacted perovskite solar cells unveiled by numerical simulation technique |
| 3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Daisuke Tadaki, Michio Niwano, and Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Lateral charge transport in perovskite solar cells |
| 3. 学会等名 電子デバイス研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Boosting the performance of the perovskite solar cells by structural optimization |
| 3. 学会等名 E-MRS Spring Meeting 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Advantages of interdigitated structure over traditional sandwich structure for highly efficient perovskite solar cells |
| 3. 学会等名 12th Aseanian Conference on Nano-hybrid Solar Cells (NHSC) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Structural evolution for highly efficient perovskite solar cells |
| 3. 学会等名 Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma |
| 2. 発表標題 Back-contact structure for highly efficient perovskite solar cells |
| 3. 学会等名 10th International Workshop on Nanostructures & Nanoelectronics (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma |
| 2. 発表標題 Nano-molecular devices |
| 3. 学会等名 The 9th Zijin High-level Forum for Foreign Young Scholars (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Lateral structure for stable and highly efficient perovskite photovoltaics |
| 3. 学会等名 2019 E-MRS Spring Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Michio Niwano, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 New geometry for thin-film perovskite photovoltaics |
| 3. 学会等名 19th international conference on solid films and surfaces (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Michio Niwano, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Large single-crystal grains for highly efficient integrated back-contact perovskite solar cells |
| 3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Teng Ma, Michio Niwano, Ayumi Hirano-Iwata |
| 2. 発表標題 Boosting the performance of back-contact perovskite solar cells by enlarging crystal size |
| 3. 学会等名 IPEROP-20 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | | | |