

環境に優しいハロゲン化鉛系 ペロブスカイト太陽電池作製

Environmentally Friendly Preparation of Lead Halide Perovskite Solar Cell

江良正直*

1. はじめに

1990年代初頭、有機非線形光学材料のブームは去り有機ELへ注目が集まっていた。筆者もLB膜を用いたチェレンコフ型波長変換素子の実証を最後とし、新しいテーマを模索していた^{1,2)}。その際、人工二分子膜の金属錯体に関する総説の中にハロゲン化鉛系ペロブスカイトを見つけた(図1)。すぐさま、手元にあったアミン系合成二分子膜物質を水分散液からキャスト膜とし、ヨウ化鉛の飽和水溶液に一晩浸した後、UV光を照射すると鮮やかな緑色

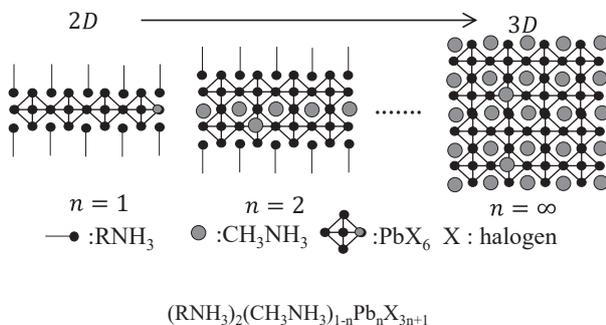


図1 ペロブスカイト構造の模式図

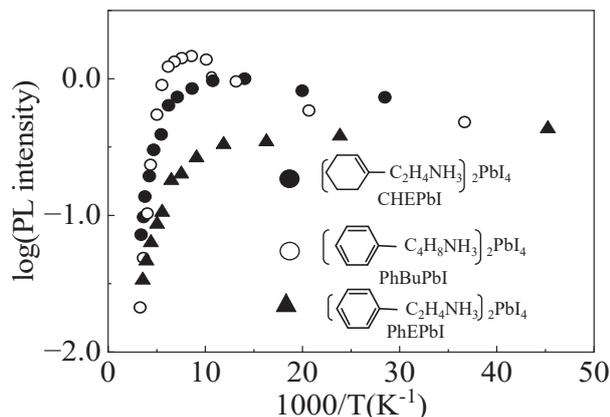


図2 励起子発光の温度依存性

の蛍光が観測された。直感的に、この物質系は面白い、使えると感じた。これより筆者は本格的にハロゲン化鉛系ペロブスカイト研究を開始した。後にペロブスカイト太陽電池に関係する成果もあげることができたのだが、時期尚早だったのか、多くの研究成果はあまり注目されず論文としても残さなかった。ここでは、これらの成果を含め、水を溶媒とした環境に優しいハロゲン化鉛系ペロブスカイト太陽電池に至る研究成果について述べたい。

2. ハロゲン化鉛系ペロブスカイト構造形成と水分

2.1 結晶作製と発光特性(発光デバイスの高効率化)

1994年冬、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの研究を始めてすぐに発光デバイス応用への可能性を示すことができた^{2,3)}。ヨウ化鉛系層状ペロブスカイト薄膜を発光層にオキサジアゾール誘導体を電子輸送層としたヘテロ構造EL素子で最高輝度12,000cdm⁻²内部変換効率0.54を実現できた。これらの値は、当時としてはかなり高いものであった。しかしこの性能は、100K程度の低温でしか得られず、室温では非常に低いものであった。原因は、図2に示すように100K以上の温度でPLの効率が大きく低下してしまうためであった。ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトの励起子の束縛エネルギーが数百meVと非常に大きいことを考えると、理解がたい結果であった。そこで、単結晶作製し光物性を測定し、その原因を明らかにすることを開始した。様々な有機アミンを用いて単結晶を作製し、ひたすら光物性、特に発光の温度依存性を測定した。この結晶作製の際に、水分の影響を経験することになる。

* 佐賀大学理工学部准教授

単結晶作製には、ゲル化法、貧溶媒法、溶媒蒸発法などがあるが、筆者は単純なアセトンからの溶媒蒸発法を選んだ。ゲル化法などは大きな結晶を作製できるが、不純物の混入が気になったためである。結晶作製の際に、有機アミンのハロゲン化水素酸塩とハロゲン化鉛をモル比2:1で有機溶媒に溶解させるのであるが、ほとんど解けたところで、突然、白い結晶が析出し、それを溶解するため大量の溶媒が必要であった。これは溶媒中に含まれる微量の水分により生成した水和物であったのであるが、それと気付くのに多くの時間を要した。気づけば簡単に、窒素でバブリングし水分を取り除くことによりこの問題は解決した。これが水分との最初のかかわりである。

発光効率の低下の原因は有機分子の格子振動が原因ではないかと考え分子形状や強直性に着目し研究を進めていたのだが、結局、原因は解明できなかった。しかし、後述するように、ハロゲン化鉛系ペロブスカイトの光学的振る舞いを明らかにし⁵⁾、加えてハイブリッド励起子系への研究^{13,14)}の展開につながった。

2.2 高効率励起子発光を示す有機アミン分子（シクロヘキセニルエチルアミン）

様々な有機アミンを用いる中で、励起子発光効率を上げる物質を見つけることができた、それがシクロヘキセニルエチルアミンである（図2中CHEPbI）。これは層状ペロブスカイトによく使われるようになった有機アミンである。この発見は偶然で、シクロヘキシルエチルアミンを発注した際、業者のミスで届いたものである。しかし、これを有機層として用いると、非常に大きくきれいな直方体の結晶を得ることができた。また、結晶性の良いものほど、発光効率が良いという定性的な関係性を見出すことになった。また、大きな結晶が得られたことにより詳細な光学特性の評価が可能となった。特に1994年ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所に留学する機会を得た際、特異な光学物性を見出せたのだが、当時、筆者の知識では説明できないでいた。後に上智大江馬教授の理論的解析により、ハロゲン化鉛系層状ペロブスカイトの光物性の振る舞いを合理的に説明できた（詳細はref. 5）。

2.3 LB法とメカノケミカル法によるペロブスカイト作製法の発見

上記の二つの手法には関係性はないように見えるが、メカノケミカル法はLB法によりペロブスカイト薄膜を作製しようと試みた際に発見した。LB法

は、層状ペロブスカイト構造がLB膜構造に酷似していることから試みることにした（図1）。単純に水相にハロゲン化鉛を溶かし水面上にアルキルアミンを展開して累積すればペロブスカイト薄膜ができると考えたのだが、簡単にはペロブスカイト構造はできなかった。そこで、平衡論的な考えからペロブスカイト構造形成には水相の臭化鉛の濃度を高くすることが必要ではないかと考えた。そして、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ を臭化鉛と一緒に溶解させることで、錯体化し高濃度で溶解することを試みた（これにより、LB法によるペロブスカイト薄膜の作製に成功することになる⁶⁾）。その水溶液作製の際、偶然、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 と一緒に秤量した際、両者が触れ合った部分がオレンジ色に変化した、すなわちペロブスカイトが固相で生成することを確認した。また、この現象が湿度の高い時ほどできやすいことにも気づいた。このことから、乳鉢でアンモニウムブロマイドと臭化鉛と一緒にすり潰すことでペロブスカイトが形成できること、さらに単結晶に比べ高い発光効率を示すこと（機械的なナノ粒子の形成？）を確認した（図3）。この結果得てから数年後、2002年の応用物理学会で発表した⁷⁾、ほとんど注目されることはなく、論文化することは見送った。

後に北京大学の鄒教授との共同研究で論文発表することになるが⁸⁾、残念ながら、すでに他の研究者によりメカノケミカル法は発表されていた⁹⁾。

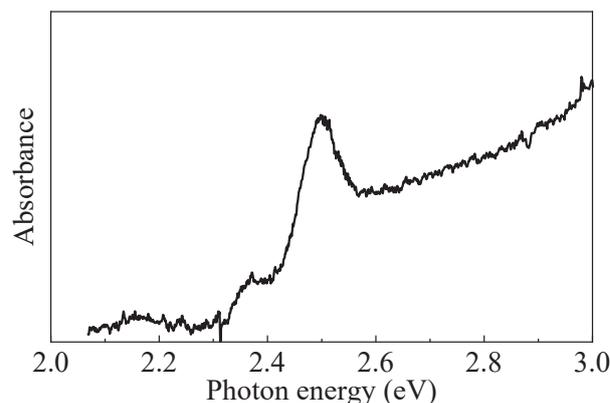
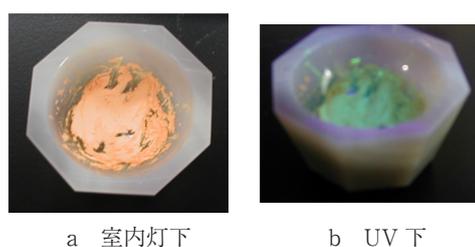


図3 メカノケミカル法による臭化鉛系ペロブスカイトの写真と吸収スペクトル

2.4 蒸着法によるペロブスカイト薄膜作製

1996年10月の検討会で、修士2年の服部君が共蒸着法によるペロブスカイト薄膜の作製を提案した。私を含め研究室のスタッフが全員否定的であった。しかし、彼が検討会が終わって2時間後ぐらいにオレンジ色の薄膜試料をもって“共蒸着でペロブスカイト薄膜が作製できました”といった場面はわすれられない。共蒸着法誕生の瞬間であった¹⁰⁾。その後、彼を中心に蒸着条件の最適化、エピタキシャル成長などの検討を進め、フルオロカーボン鎖を持つものやバルキーな構造のもの以外では、高品質のハロゲン化鉛系やハロゲン化錫系のペロブスカイト薄膜が作製できるようになった(図4)。また、臭化鉛系ペロブスカイト($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$)蒸着膜では、高効率の緑色発光が観測されることも見出している。これは、微小結晶化によりナノ粒子と同じ特性を示したものと考えられる¹¹⁾。

さらに、 PbI_2 が層状化合物であることから、 PbI_2 薄膜にヨウ化アンモニウム分子を晒すことでペロブスカイト薄膜ができるのではないかと考え、より簡便な方法として二段階蒸着法(当時はインターカレーション法と呼んだ)へ作製法を展開した¹²⁾。実際に、ペロブスカイト薄膜を作製することができたのであるが、このペロブスカイト形成に水分が重要な役割を果たしていることがわかった。図5に二段階蒸着法で作製した $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ 薄膜の吸収スペクトルを示す。蒸着直後は3 eV付近の励起子吸収は非常に小さく、乾燥空気中に1時間放置して

もほとんど変化は見られなかった、それに対して通常の空気に晒すと大きな励起子吸収が観測された。さらに、蒸着直後、蒸気に晒すとすぐにペロブスカイト構造の形成が完了することがわかった。明らかに、ペロブスカイト構造形成を微量の水分が促進することを示している。これも、1998年の応用物理学会で発表した¹³⁾、興味を持たれることはなかった。

このほかにも分子LEGO法を用いたハイブリッド励起子系量子井戸薄膜の作製と巨大光非線形性発現に関する研究やLB法を用いたキャビティポラリトンデバイス作製に関する研究も行っているが、省略させていただく^{14,15)}。

3. 環境に優しいハロゲン化鉛系ペロブスカイトの作製法

最初の出会ってから水を溶媒としてハロゲン化鉛系ペロブスカイトを作製していた。また上記に述べたように、微量の水分はペロブスカイト構造の形成を促進することがわかっていた。また、水分が劣化の第一の原因であることもわかっていた。後者の影響が大きく、実験に支障をきたすことが多かったため水を溶媒としてハロゲン化鉛系ペロブスカイト作製する発想には至らなかった。また、ペロブスカイト太陽電池に関する講演をさせていただく際には、徹底的に水分を排除することが重要であることを言ってきた。

しかし、LB法でペロブスカイト薄膜を作製する際に用いた水相溶液をうっかり放置してしまい乾燥させてしまった際、臭化鉛系ペロブスカイト結晶が形成したことなどの経験から、濃厚溶液であれば形成可能ではないかとダメもとで行った結果が、この水を溶媒としたペロブスカイト作製法へつながっ

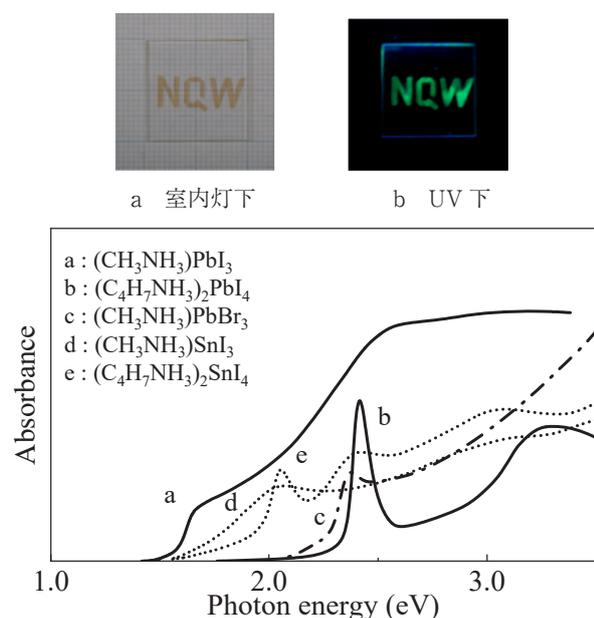


図4 共蒸着法によるペロブスカイトの写真と吸収スペクトル

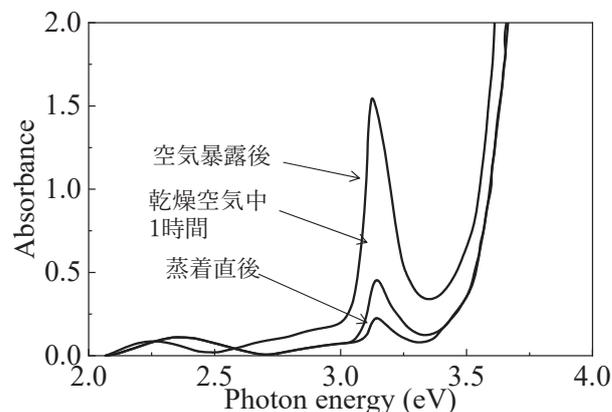
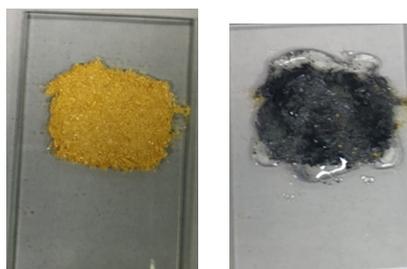


図5 二段階蒸着法による臭化鉛系ペロブスカイトの吸収スペクトル



a 臭化鉛系ペロブスカイト



b ヨウ化鉛系ペロブスカイト

図6 臭化鉛及びヨウ化鉛にメチルアミン臭化水素酸塩、メチルアミンヨウ化水素酸塩の飽和水溶液の滴下によるペロブスカイト形成

た。図6に臭化鉛及びヨウ化鉛粉末に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ 及び $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 飽和水溶液を滴下した前後の写真を示す。臭化鉛の場合は白色からオレンジ色へ、ヨウ化鉛の場合はオレンジ色から黒色に変化し、ペロブスカイト構造が形成したことがわかる。ref.16に示しているようにペロブスカイト構造の形成は反射スペクトルやX線回折からも確認されている。また、この方法を用いて作製した太陽電池で3%と変換効率はまだ低いものの太陽電池応用の可能性が示された。

4. おわりに

水を溶媒としたペロブスカイト太陽電池に関する研究は、まだ始まったばかりである。実用化のためには、成膜法の開発の段階から多くの課題を有している。しかし、有毒な極性溶媒を使うことなく作製できること、またなにより、劣化の主な原因であった水が、ある条件下で影響を与えないということを示している。これらは、ペロブスカイト太陽電池実用化に向けた大きなアドバンテージになる。現在、新たなブレークスルーによる実用化に向けて、尽力しているところである。

参考文献

1) M. Era, "Design of non-linear optical films by Langmuir-Blodgett technique", in New

Development in Construction and Functions of Organic Thin Films (Elsevier, Netherland, 1996) ed. By T. Kajiyama and M. Aizawa, Elsevier, p287-p321.

- 2) 江良正直, "ラングミュア・プロジェクト法を用いた二次非線形光学デバイス材料の設計", 旭硝子財団研究報告, 1994, (104), 13-17 (1994).
- 3) M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito, "Electroluminescent device using two dimensional semiconductor $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ as an emitter", Appl. Phys. Lett., 71, 2013-2014 (1995).
- 4) T. Hattori, T. Taira, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito, "Highly efficient electro-luminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound", Chem. Phys. Lett., 254, 103-108 (1996).
- 5) M. Era and K. Ema, "Optical properties of lead iodide-based layered perovskite quantum well with cyclohexenylethyl ammonium cations", Jpn J. Appl. Phys., 58, SF0C01-1-SF0C01-4 (2019).
- 6) M. Era and S. Oka, "PbBr-based layered perovskite film using the Langmuir-Lodgett technique", Thin Solid Films, 376, 232-235 (2000).
- 7) 江良正直, 納戸光治, "固相反応による臭化鉛系有機 - 無機ペロブスカイトの作製", 2002年 春季第49回応用物理学関係連合講演会.
- 8) S. Tang et al., "Solvent-free mechanochemical synthesis of a systematic series of pure-phase mixed-halide perovskites $\text{MAPb}(\text{IxBrl-X})_3$ and $\text{MAPb}(\text{BexClI1-x})_3$ for continuous composition and bandgap tuning", ChemPlusChem., 85, 240-246 (2020).
- 9) C. Constantinou et al. Inorg. Chem., "Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transition, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties." Inorg. Chem., 52, 9019-9038 (2013).
- 10) M. Era, T. Hattori, T. Taira, and T. Tsutsui, "Self-organized growth of PbI-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition", Chem. Mater., 9, 8-10 (1997).
- 11) 前田康司, 平良隆博, 江良正直, 筒井哲夫, "真空蒸着法によるペロブスカイト化合物

- ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) 薄膜の作製とその光学特性”, 1996年第57回応用物理学会学術講演会.
- 12) M. Era, K. Maeda, and T. Tsutsui, “Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide-based layer perovskite”, *Thin Solid Films*, 331, 285-290 (1998).
- 13) 阿野哲也, 柿山誠之, 江良正直, 永野正光, “インターカレーション法による PbBr 系有機/無機ペロブスカイト超格子薄膜の合成”, 1998年第59回応用物理学会学術講演会.
- 14) M. Era, “Lead bromide-based layered perovskite quantum-well films having aromatic chromophores in organic layer”, the *IEICE Transactions*, E106C, 6 244-247 (2023).
- 15) M. Era and N. Takada “Squeezed-out technique to prepare high-quality PbBr-based layered perovskite Langmuir-Blodgett films applicable to cavity polariton devices”, *Langmuir*, 35, 12224-12228 (2019).
- 16) M. Era and Y. Kariya, “Environmentally friendly synthesis of lead halide perovskite using aqueous solutions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 62, 118001-1-118001-3, (2023).

著者略歴



江良正直 (エラ マサナオ)

1983年九州大学工学部卒業, 同年九州大学総合理工学研究科修士課程進学, 1985年修士課程修了, 1985年博士後期課程進学, 1987年博士後期課程中退後, 九州大学総合理工学研究科助手, 1998年佐賀大学理工学部助教授, 2000年同准教授, 現在に至る. 主に有機半導体や有機無機ナノハイブリッドの光電子物性について研究を行っている.