

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池の 結晶配向制御

2024 年度

神 川 郁 海

学位論文 博士（工学）

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池の
結晶配向制御

2024 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

神 川 郁 海

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 エネルギー問題と太陽電池	1
1.2 ペロブスカイト太陽電池とは	2
1.3 ペロブスカイト太陽電池の動作原理	4
1.4 ペロブスカイト太陽電池における主な正孔輸送材料	5
1.5 ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア再結合	6
1.6 ペロブスカイトの配向制御	6
1.7 有機半導体バッファ層	9
1.8 本研究の目的	10
1.9 本論文の構成	10
第 2 章 使用した材料と試料の作製方法	11
2.1 試料の評価手法	11
2.2 各種材料の特徴	16
2.2.1 ペンタセンとルブレン	16
2.2.2 PbI_2 と MAPbI_3	18
2.2.3 ITO と PEDOT:PSS	21
2.2.4 C_{60} と BCP	22
2.3 試薬と装置	23
2.4 ペロブスカイトの成膜手法	24
2.4.1 交互蒸着法	24
2.4.2 2 ステップ法	25
2.4.3 PbI_2 残留による影響	25
2.5 試料の作製方法	26
2.5.1 交互蒸着法	26
2.5.2 2 ステップ法	31
第 3 章 交互蒸着法により作製したペロブスカイト	33
3.1 目的	33
3.2 有機半導体バッファ層の条件最適化	33
3.3 交互蒸着法の条件最適化	41
3.4 ペロブスカイト太陽電池の性能評価	47

第 4 章 2 ステップ法により作製したペロブスカイト	55
4.1 目的	55
4.2 2 ステップ法の条件最適化	55
4.2.1 PbI_2 の膜厚.....	55
4.2.2 MAI 浸漬後のポストアニール条件	55
4.2.3 MAI の浸漬条件	56
4.3 MAPbI_3 の配向制御における下地材料の影響	58
4.4 ペロブスカイト太陽電池の性能評価	64
第 5 章 結論と今後の展望	68
参考文献	70
謝辞	73
研究業績	74

第1章 序論

1.1 エネルギー問題と太陽電池

現在、国際社会が抱えるエネルギー問題として、多くの化石燃料を消費している点、エネルギー自給率の低い国が多数存在している点が挙げられる。前者については、化石燃料が将来的に枯渇する恐れがあり、その消費によって地球温暖化を加速させることが懸念されている。後者については、国際情勢の悪化によってサプライチェーンに影響が生じた場合にエネルギー資源を他国からの輸入に頼る国ではエネルギー供給が不足する可能性がある。そこで、再生可能エネルギーを活用した持続可能なエネルギー供給網を構築することが世界的に要請されており、中でも太陽電池は有望なエネルギー資源のひとつである。太陽電池は家庭や公共施設など、実際に電気を使用する場所に設置することでエネルギー供給を効率的に実現できる。今日、主流となっているシリコン系太陽電池は、発電効率を確保するために数百 μm の厚いシリコン層を使用しており、重く、曲げられないといったデメリットを抱えている。そしてこれらの問題を解決するフレキシブル太陽電池として近年注目されているのがペロブスカイト太陽電池 (perovskite solar cell, 以下 PSC) である。

1.2 ペロブスカイト太陽電池とは

ペロブスカイトとは図 1-1 に示すような結晶構造（組成式 ABX_3 ）を有する材料の総称であり，A が一価のカチオン，B が二価のメタルカチオン，X が一価のアニオンであるイオン結晶である．鉱物として知られるチタン酸カルシウム $CaTiO_3$ [1]や，強誘電性材料のチタン酸バリウム $BaTiO_3$ [2]がその典型例である．

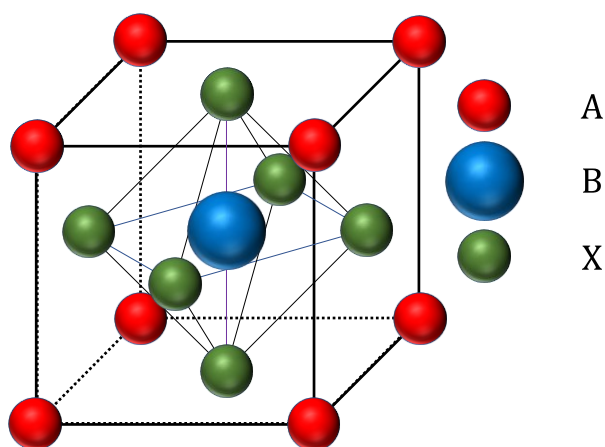


図 1-1 ペロブスカイトの結晶構造

Kojima らは 2009 年，このペロブスカイトを初めて太陽電池に使用した[3]．このとき報告されたのは色素増感太陽電池の色素増感剤としてのペロブスカイトで，組成式は $CH_3NH_3MX_3$ ($M = Pb^{2+}, Sn^{2+}$; $X = Br^-, I^-$)であった．色素増感太陽電池とは， TiO_2 などの酸化物ナノ粒子を電極として，色素増感剤が光を吸収して電子正孔対を生成し，それが電極に注入されることによって発電するデバイスである[4]．2012 年には Kim らが $CH_3NH_3PbI_3$ を使用した全固体型 PSC を報告し，変換効率として 9.7%を達成した[5]．全固体型太陽電池の開発は液体の漏出がなく，設計の自由度が高いといった点で重要であり，これが PSC の大きな転換点であったといえる．その後，上述した組成を含め，様々なペロブスカイトの組成が提案された．具体的には A, B, X として， $A = HC(NH_2)_2^+$ (FA^+), $CH_3NH_3^+$ (MA^+), Cs^+ ; $B = Pb^{2+}, Sn^{2+}$; $X = Cl^-, Br^-, I^-$ が報告されており[6]，中には A として 3

種類のカチオンを使用した CsFAMA 系ペロブスカイト[7]や X として 2 種類のアニオンを使用した混合アニオンペロブスカイト[8]も報告されている。これらの混合型ペロブスカイトでは、その混合比を調節することで変換効率を向上させることができるため、設計の自由度が高く研究例も多い。以上のように PSC の研究は、発見から 15 年で急速に成長し、2024 年現在、変換効率として 26.7 % を記録している[9]。また、これらとは別にペロブスカイトとシリコンを組み合わせたタンデム型太陽電池も盛んに研究されている。ペロブスカイトは紫外・可視光を、シリコンは赤外光をそれぞれ吸収しやすいため、これらを組み合わせることによって吸収効率を向上させることができる[10]。タンデム型については 2024 年現在、変換効率として 34 % を記録している[11]。

ペロブスカイトが光吸収材として有用であったのは、以下の 3 つの特性が優れていたためである。ひとつはバンドギャップが 1.5 eV[12]であり、可視光が吸収できる点である。バンドギャップとは半導体の伝導帯端と価電子帯端のエネルギー差であり、バンドギャップ以上のエネルギーを吸収することで価電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子正孔対が生成される。可視光の波長範囲はおよそ 400-800 nm で、そのエネルギー範囲は 1.55-3.1 eV となり、すべての可視光を吸収できる。2 つ目は可視光における吸光係数が 10^5 cm^{-1} 程度[13]であり、光吸収に必要な膜厚を 1 μm 未満にできる点である。吸光係数を 10^5 cm^{-1} とすると、照射光を比率 A で吸収するのに必要な膜厚 x は

$$x = \frac{\ln(1 - A)}{-10^5} \quad (1-1)$$

で与えられ、 $A = 0.9, 0.99$ の場合はそれぞれ $x = 230, 461 \text{ nm}$ と計算できる。このように、必要な膜厚が薄いことで軽くて曲げられるフレキシブルな太陽電池を実現できる。最後に 3 つ目として、キャリア（電子，正孔）拡散長が 800 nm 程度[14]であることで数百 nm の膜厚であればキャリア輸送が効率的に実現できる。以上のように、高い変換効率と柔軟性を兼ね備えた PSC は次世代型太陽電池として近年注目されている。

1.3 ペロブスカイト太陽電池の動作原理

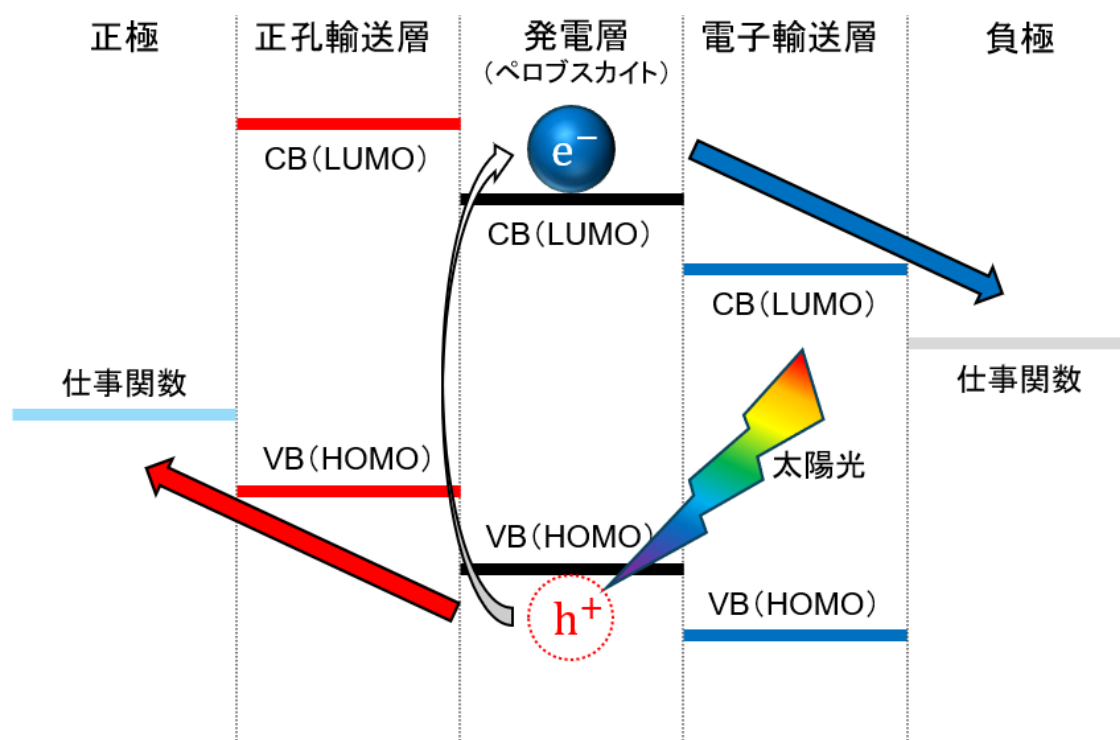


図 1-2 PSC の動作原理を示したエネルギーバンド図

PSC の動作原理を図 1-2 に示す。まず、発電層であるペロブスカイトが太陽光を吸収し、価電子帯 (VB) に存在する電子が伝導帯 (CB) へと励起される。これにより CB に電子 e^- が、VB に正孔 h^+ がそれぞれ生じる。なお、これらをまとめてキャリアとよぶ。図 1-2 には電子にとってのエネルギーバンドを示しているため、電子はエネルギー準位が低い方へ、正孔は高い方へと流れることになるから、電子は発電層→電子輸送層→負極に、正孔は発電層→正孔輸送層→正極に流れ、外部に電流を流すことができる。このエネルギーバンドの関係によって、電子は正孔輸送層に、正孔は電子輸送層にそれぞれ流れにくく、電子と正孔を分離する上でキャリア輸送層が重要な役割を果たす。また、この輸送過程において PSC の性能に大きく影響する要素がペロブスカイトにおけるキャリアの生成と、キャリア輸送層へのキャリアの移動である。前者は電流の元になるキャリアの生成量に関与しており、ここで生成したキャリアが多いほど多くの電流を外部

に流すことができる。後者は生成したキャリアの再結合確率に関与しており、再結合が少ないほどやはり多くの電流を取り出せる。キャリア輸送層にキャリアが移動できないと、ペロブスカイト層に電子と正孔が滞留することになるため再結合が起こりやすくなる。しかし、キャリア輸送層に移動してしまえば、電子と正孔は別々の層に流れることで再結合を回避できる。

1.4 ペロブスカイト太陽電池における主な正孔輸送材料

キャリア輸送材料の選択は PSC の性能向上につながる重要な要素であるが、現在広く使用されている正孔輸送材料 (hole transport material, 以下 HTM) として、図 1-3 (a), (b) に構造式を示した 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)[15] と poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA)[16]が挙げられる。また、これらの HTM は単体ではなく、PSC の性能向上のためにドーピングを伴って使用される。主なドーパントに lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, LiTFSI)と 2,5,8,11-Tetra-tert-butylperylene (tBP, 図 1-3 (c))があり、前者は通常の p 型ドーパントと同様、正孔の導電性向上のため[17]、後者は LiTFSI と Spiro-OMeTAD の分離を防ぐことでペロブスカイト/正孔輸送層 (hole transport layer, 以下 HTL) 及び HTL/電極界面における正孔輸送の効率化のため[18]に添加される。なお、PSC における典型的な電極である Au は Spiro-OMeTAD とオーミック接合を形成する[19]。

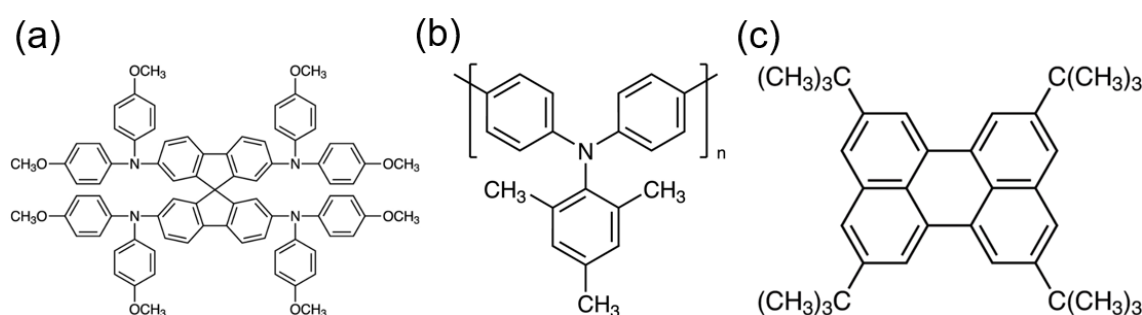


図 1-3 (a) Spiro-OMeTAD, (b) PTAA, (c) tBP の構造式

しかし両ドーパントは PSC の性能向上に寄与する一方で、耐久性の面で悪影響を及ぼす。tBP の揮発性が高く、LiTFSI の吸湿性が高いために、揮発した tBP によって生じた空隙に LiTFSI 由来の水分が蓄えられることでペロブスカイト層の劣化が引き起こされる[20]。このように、ドーピングした Spiro-OMeTAD や PTAA を HTM として使用すると PSC の劣化要因となるため、新規の HTM を探索することが重要である。

1.5 ペロブスカイト太陽電池におけるキャリア再結合

PSC の性能に影響を及ぼす要素として、キャリアの再結合が挙げられる。再結合とは、光照射によって励起された伝導帯の電子と価電子帯の正孔がエネルギーを放出して結合する現象であり、光を放出する発光再結合と熱を放出する非発光再結合に大別される。なお、PSC においては発光再結合の割合は少なく、非発光再結合が支配的である[21]。再結合によって電子正孔対が消滅するため、外部に取り出せる電流が減少することにつながり、PSC の開発において課題となっている。非発光再結合が発生するのはトラップ準位に電子や正孔が捕獲されている場合であり[22]、主にトラップ準位が存在するのは、ペロブスカイトの結晶粒界[23]、ペロブスカイト/HTL 界面またはペロブスカイト/電子輸送層 (electron transport layer, 以下 ETL) 界面[24]である。

1.6 ペロブスカイトの配向制御

非発光再結合を抑制するために研究されてきた要素にペロブスカイトの配向制御がある[25]。Bae らは MAPbI₃ 結晶について 2 種類の配向制御を実現し、配向性による PSC 性能への影響を電荷輸送効率に関連付けて報告した[26]。この報告では、基板表面に対して(112)または(200)が平行になる配向と(002)または(110)が平行になる配向を比較しており、逆型 PSC において前者の配向の方が高い変換効率を示した[26]。これに加えて、電荷輸送を促進することで再結合を抑制できる[27]ことから、ペロブスカイトの配向制御による再結合の抑制が期待できる。本研究では、ペロブスカイト自体の配向制御に加え、ペロブスカイト/キ

キャリア輸送層界面も制御できるよう、配向のそろったキャリア輸送層を下地として、ペロブスカイトの配向を誘導する手法を採用することにした。この手法において重要なのは、移動度が十分高く PSC におけるキャリア輸送を担える下地材料を選択することである。そこで、Miyadera らによって報告された単結晶ルブレン ($C_{42}H_{28}$, 図 1-4 (a)) を下地とした $MAPbI_3$ のヘテロエピタキシャル成長 [28] に注目し、ルブレンを $MAPbI_3$ の下地として使用することにした。

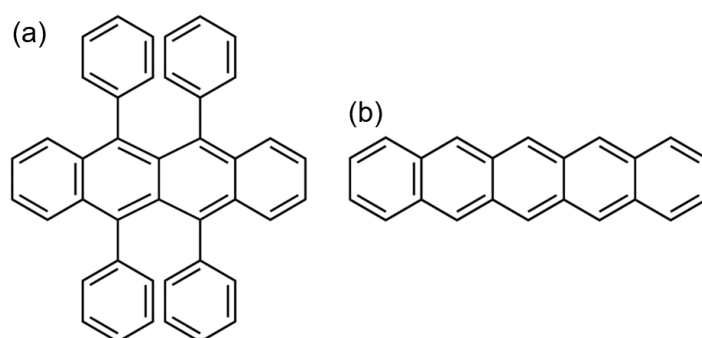


図 1-4 (a)ルブレン, (b)ペンタセンの分子構造

Takeya らによって、ルブレンの正孔移動度は $18 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (単結晶, ノンドープ) に達することが報告されている [29]. ドーピングした例については, Ohashi らによって FeCl_3 のドーピング量による正孔密度と移動度の変化が報告されている. 正孔密度はノンドープで 10^{15} cm^{-3} 程度であるのに対し, 100 ppm のドーピングによって 10^{17} cm^{-3} 程度まで増加した一方で, 移動度はドーピング量が 10 ppm を超えると急激に低下する [30]. また, ルブレンは HTL として PSC に使用された例がある [31,32]. しかし, 基板を適切に選択しないと, ルブレンはアモルファス膜になる [33]. よって Haemori らの報告 [34] に基づき, ルブレン膜の配向制御を実現するためにペンタセン ($C_{22}H_{14}$, 図 1-4 (b)) をルブレンの下地として使用した. ペンタセンも正孔移動度として $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (単結晶) が報告されていて [35], 既に PSC に使用されている材料である [36,37]. Borthakur らはペンタセンをチャンネル層とする有機薄膜トランジスタにおいて, 電極/ペンタセン界面にルブレンを挿入することによりコンタクト抵抗が改善することを報告しており [38], ルブレン/ペンタセンがキャリア輸送において良好な界面を形成することが期待でき

る。

ここでエピタキシャル成長について概説する。基板結晶格子の影響を受けて、特定の面内方位をもった結晶が出現する現象をエピタキシーと呼び、エピタキシーを伴う結晶成長をエピタキシャル成長と呼ぶ[39]。なお、基板材料と成長させる材料が同じ場合をホモエピタキシャル成長、異なる場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。エピタキシャル成長は、成長させる薄膜の結晶配向を制御できることから有用な成長手法といえる。ここで図 1-5 にエピタキシャル成長の概念図を示す。ホモエピタキシャル成長であれば、基板材料と成長材料の格子定数が一致するため、基板の結晶配列に従った成長が促進されるが、ヘテロエピタキシャル成長の場合、それらの格子定数は一致しない。そのため、材料の組み合わせによってエピタキシャル成長のしやすさが異なる。それを定量的に示すのがミスフィット（格子不整合）であり、(1-2)式で表せる。

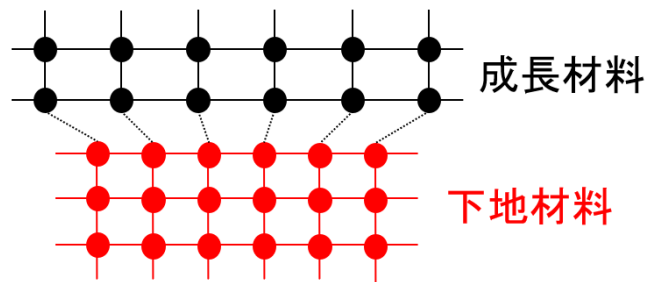


図 1-5 エピタキシャル成長の概念図

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s} \quad (1-2)$$

ここで、 a_s と a_d はそれぞれ基板材料、成長材料の格子間隔である。ミスフィットが大きいくほど、基板材料の結晶配列に倣って成長する際のひずみが大きくなり、エピタキシャル成長がしにくくなる。成長材料の膜厚が増えていくと、このひずみが増加し、やがてミスフィット転位が生じる。ミスフィット転位とは成長材料の格子と下地材料の格子の規則性が崩れる現象であり、これが生じる膜厚を臨界膜厚という。臨界膜厚 h_c は例えば People らによって提案された以下の(1-3)式で与えられる[40]。

$$h_c \cong \frac{b}{4\pi f(1+\nu)} \left[\ln \left(\frac{h_c}{b} \right) + 1 \right] \quad (1-3)$$

ここで, f は前述したミスフィット, b はバーガースベクトル, ν はポアソン比である. バーガースベクトルは転位のすべりの方向と大きさを示すベクトルであり, 転位を特徴づける量といえる[41]. ポアソン比は, 例えば一様な太さの棒を軸方向に引っ張る際の軸方向のひずみ $\varepsilon_{\parallel}$ と軸に垂直な方向のひずみ $\varepsilon_{\perp}$ の比率を用いて

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \quad (1-4)$$

のように与えられる[42].

1.7 有機半導体バッファ層

本研究ではルブレン, ペンタセンを有機半導体バッファ層 (organic semiconductor buffer layer, 以下 OSBL) と位置づけ, OSBL を下地として MAPbI₃ を成膜した. PSC におけるバッファ層の役割として以下の3つがある. ひとつはエネルギーアライメント (各層のエネルギー準位の位置関係) の調整で, ペロブスカイトとキャリア輸送層の間に導入することによりエネルギー障壁を抑制して PSC の性能を改善することができる[43]. 2つ目はペロブスカイト成膜時の表面張力の調整である. ペロブスカイトの結晶成長においては, 下地表面との相互作用による影響があるため, バッファ層を導入することで表面張力を調整し, 結果としてペロブスカイトの結晶成長を制御することができる. 例えば, 既存の親水性 HTM を疎水性の新規材料に置き換え, これを下地としてペロブスカイトを成膜することで PSC の性能が向上したことが報告されている[44]. 3つ目にペロブスカイト表面の欠陥のパッシベーションが挙げられ, この効果によりイオンマイグレーションが抑制できる[45]. イオンマイグレーションはペロブスカイトを構成するイオンの位置が移動する現象であり, 一部の結晶構造の

変化や、トラップの再分布といった影響によって PSC の性能を悪化させる要因である[46].

1.8 本研究の目的

MAPbI₃ の下地層に OSBL としてルブレ/ペンタセン二重層を用いることにより、MAPbI₃/OSBL 界面の状態を改善することに加えて MAPbI₃ の結晶配向を制御し、PSC の性能を向上させることを目的とする.

1.9 本論文の構成

本論文は以下のように全 5 章から構成されている.

第 1 章では、現在国際的に懸念されているエネルギー問題にふれたうえで太陽電池の役割を述べ、その中でも近年注目されているペロブスカイト太陽電池について概説した. 加えてペロブスカイト太陽電池の性能低下の要因となる再結合を抑止する手法として結晶配向制御を提案し、その実現のために使用する OSBL の役割について説明した. 最後に本研究の目的について述べた.

第 2 章では、本研究における試料の評価手法、各材料の結晶構造などの特徴、使用した試薬と装置、ペロブスカイトの成膜手法及び PSC の作製方法について述べる.

第 3 章では、ルブレ/ペンタセン二重層の有用性を示すために、まず OSBL の成膜条件を最適化することで配向制御された下地を構築した結果について述べる. その後交互蒸着法を用いた MAPbI₃ の成膜条件を最適化したうえでルブレ/ペンタセン二重層を含む 3 種類の OSBL を用いた PSC をそれぞれ作製した結果について述べる.

第 4 章では、交互蒸着法における MAI の制御性の問題を回避しつつ前章と同様にルブレ/ペンタセン二重層の有用性を示すために、2 ステップ法を用いた MAPbI₃ の成膜条件を最適化したうえでルブレ/ペンタセン二重層の有無で PSC の性能を比較した結果について述べる.

第 5 章では、結論と今後の展望について述べる.

第2章 使用した材料と試料の作製方法

2.1 試料の評価手法

- ・原子間力顕微鏡 (AFM)

測定は NanoNavi/E-sweep (SII ナノテクノロジー) を使用してダイナミックフォースモード (DFM) で実施し, カンチレバーには OMCL-AC200TS-R3 (OLYMPUS) を使用し, 20 μm スキャナーでスキャンした. DFM はカンチレバーを共振周波数 (またはその周辺) で振動させ, カンチレバー先端が試料表面に接近した際の振幅変化をモニタリングすることで高さ像を取得する手法である[47].

- ・X線回折 (XRD)

測定には SmartLab (リガク) を使用し, 入射 X 線は Cu $K\alpha 1$ 線で, 管電圧を 45 kV, 管電流を 200 mA とし, スキャン範囲を 5~35 deg, ステップを 0.01 deg, スピードを 3 deg/min として測定を実施した.

- ・電流—電圧 (J - V)

J - V 測定は太陽電池の変換効率を算出する手法であり, 測定結果は図 2-1 のようなグラフになる.

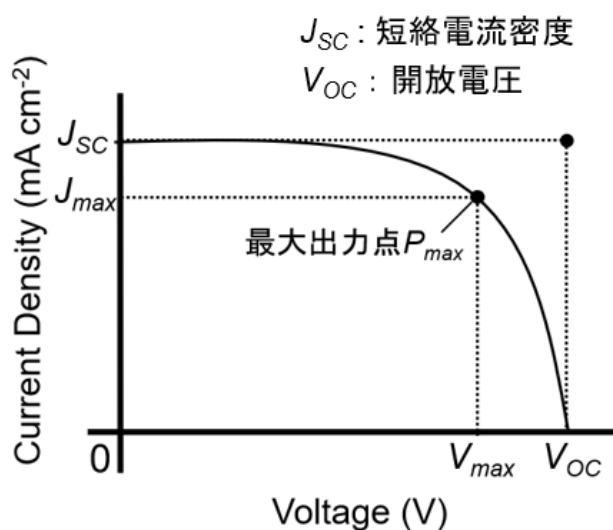


図 2-1 太陽電池の J - V 特性の例

ここで、曲線因子 FF と変換効率 η はそれぞれ以下の式で表せる。

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2-1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2-2)$$

(2-2)式の P_{in} は照射光出力で、一般に 100 mW/cm^2 が採用される。この出力は 1 SUN ともいい、地表における太陽光のエネルギー密度を指す。(2-2)式は P_{in} が 1 SUN の場合、特に

$$\eta = \frac{J_{sc}[\text{mA/cm}^2] \times V_{oc}[\text{V}] \times FF}{100 \text{ mW/cm}^2} \times 100 = J_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (2-3)$$

のように簡潔に表せる。本研究でも P_{in} は 1 SUN とし、ソーラーシミュレータを用いて疑似太陽光 (AM1.5G) を照射して J - V 測定を実施した。

・ 外部量子効率 (external quantum efficiency, EQE)

EQE 測定は波長別に光を照射し、照射した光子数に対する外部に取り出せた電子数の比率を算出する手法である。光源にはキセノンランプを使用し、波長の測定範囲は 300-900 nm で、10 nm 間隔で測定を実施した。

- ・斜入射広角 X 線散乱 (grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, GIWAXS)

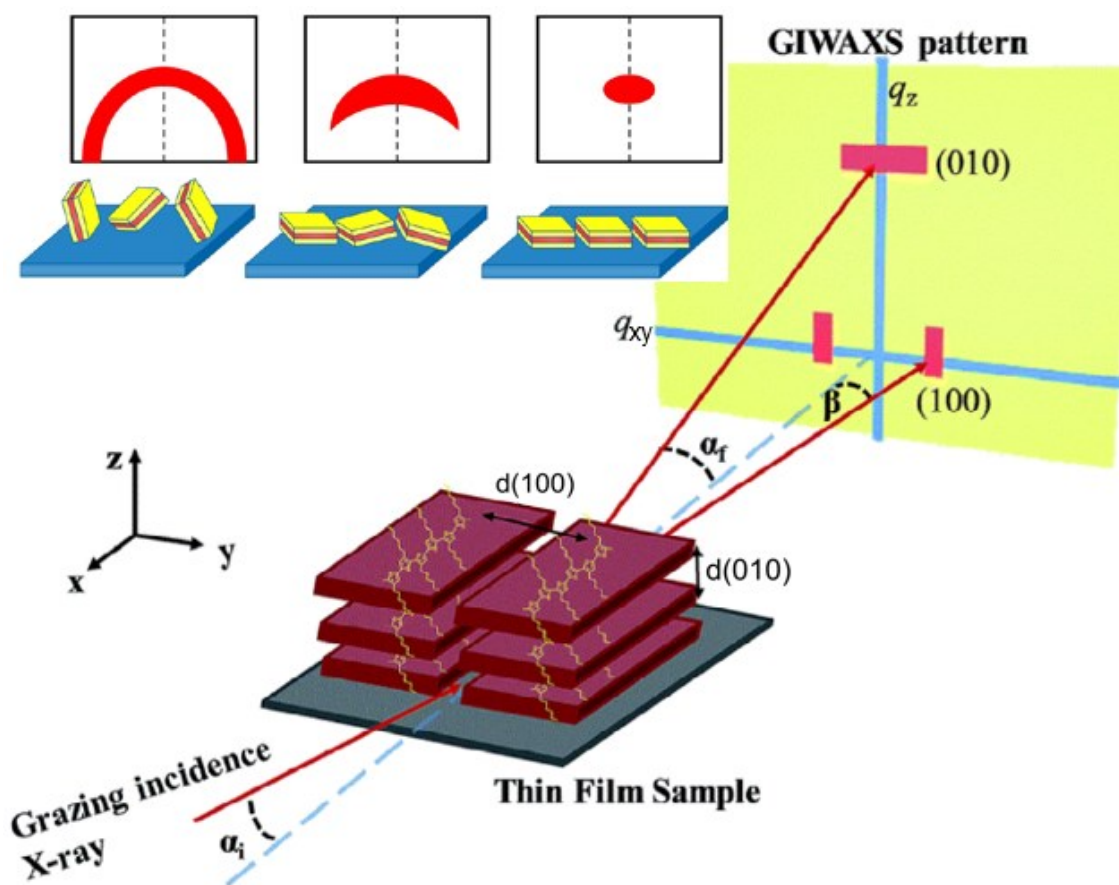


図 2-2 GIWAXS の概要図. 文献[48]より許可を得て一部を変更して転載.

Copyright (2020) Wiley-VCH.

図 2-2 に GIWAXS の概要図を示した. GIWAXS 測定では, X 線を試料表面に対して非常に浅い角度で入射させ, その散乱を 2 次元検出器で検出する. 次に図 2-3 にブラッグ回折の模式図と散乱ベクトル q を示した. ブラッグの回折条件は X 線の波長を λ とすれば,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-4)$$

のように表せ, 面間隔 d の結晶面に X 線が入射角 θ で入射するとき, 回折角 θ の方向に強い回折 X 線が生じることを意味する条件である.

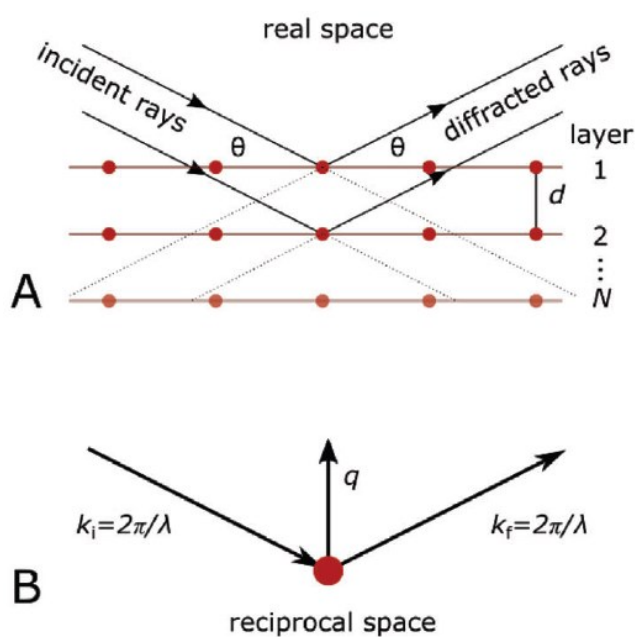


図 2-3 A)ブラッグ回折の模式図（実空間），B)散乱ベクトル q と入射 X 線，散乱 X 線の波数ベクトル k_i , k_f の関係（逆格子空間）．文献[49]より許可を得てそのまま転載． Copyright (2023) Wiley-VCH.

GIWAXS では，このブラッグ回折を逆格子空間で考え，入射 X 線，散乱 X 線の波数ベクトルをそれぞれ k_i , k_f として，散乱ベクトル q を以下のように定義する [49].

$$q = k_f - k_i \quad (2-5)$$

ここで， q は結晶面に対して垂直であることに注意する．こうして得られた q は各結晶面の方向によってさまざまな向きに存在しており， q を q_z - q_{xy} グラフにプロットしたのが GIWAXS パターンである．また， q は波数ベクトルの差で定義されるので，その大きさ q は面間隔 d と以下のような関係にある[49].

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (2-6)$$

このとき， q は q_{xy} , q_z 成分を用いて

$$q = \sqrt{q_{xy}^2 + q_z^2} \quad (2-7)$$

と表せる．図 2-2 には， q_z 軸上， q_{xy} 軸上にスポットが現れているが，前者は(010)面，後者は(100)面に由来するスポットである．このように，基板表面に平行な結晶面に由来するスポットは q_z 軸上に，垂直な結晶面に由来するスポットは q_{xy} 軸上に出現する．ただし，図 2-2 の左上に示したように，基板表面に対して結晶面の向きがバラバラだとリング状のパターンが出現するため，GIWAXS 測定は面外配向の制御性を評価できる手法といえる．本研究では GIWAXS 測定を大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL19B2 にて実施し，波長 1 Å の X 線を入射角 0.12 または 0.24 deg で入射することで測定を実施した．

2.2 各種材料の特徴

2.2.1 ペンタセンとルブレン

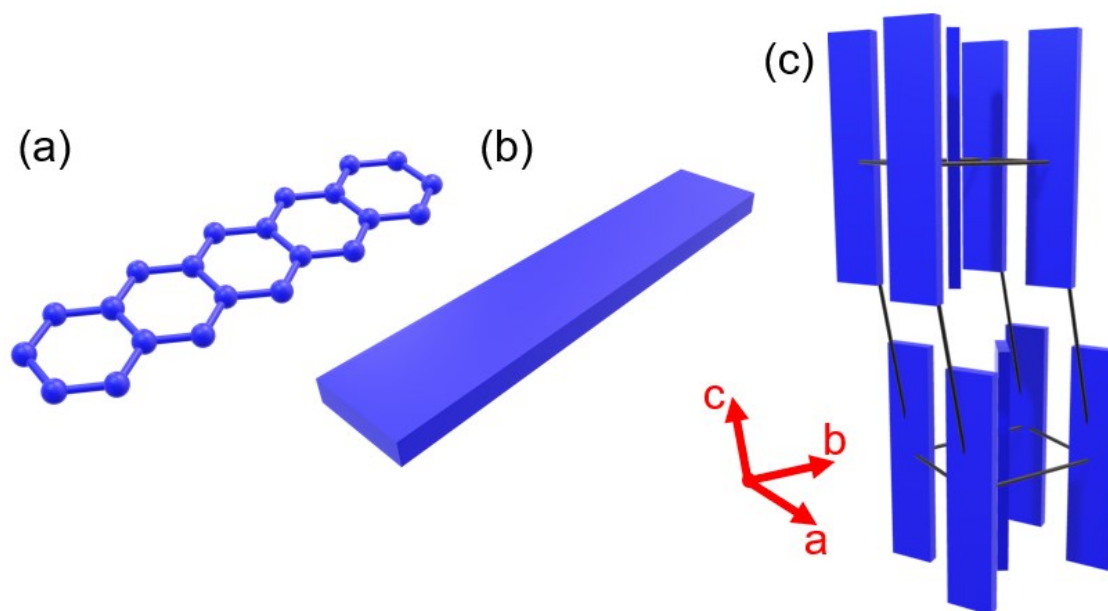


図 2-4 ペンタセンの(a)分子構造, (b)簡略化した分子, (c)単位格子 (薄膜相)

図 2-4 にペンタセンの分子構造と単位格子 (薄膜相) を示した. 薄膜相は三斜晶であり, 格子定数は $a = 5.93 \text{ \AA}$, $b = 7.56 \text{ \AA}$, $c = 15.65 \text{ \AA}$, $\alpha = 98.6 \text{ deg}$, $\beta = 93.3 \text{ deg}$, $\gamma = 89.8 \text{ deg}$ で, 結晶多形には主に薄膜相とバルク相がある[50]. どちらの結晶相になるかについては膜厚が関係しており, 50 nm までは薄膜相, それを超えると一部がバルク相になり, 膜厚が増えるほどバルク相の割合が増える[51].

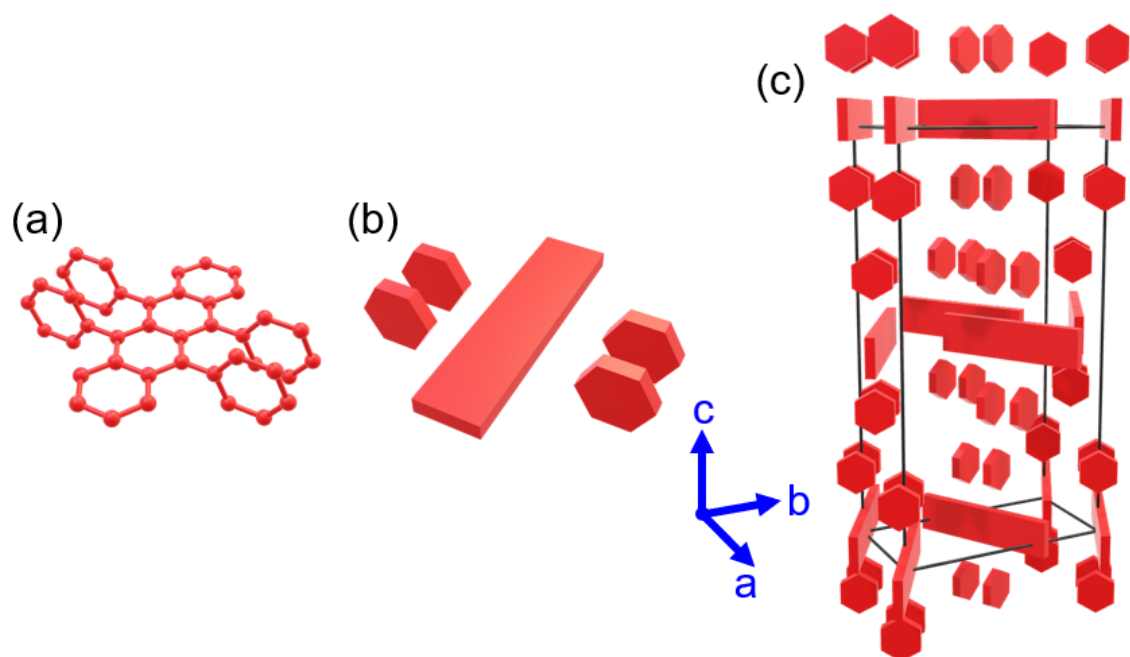


図 2-5 ルブレンの(a)分子構造, (b)簡略化した分子,
(c)単位格子 (直方晶)

図 2-5 にルブレンの分子構造と単位格子 (直方晶) を示した. 格子定数は $a = 7.081 \text{ \AA}$, $b = 14.099 \text{ \AA}$, $c = 26.776 \text{ \AA}$ で, 結晶多形には主に単斜晶, 三斜晶, 直方晶がある[52]. Haemori らはペンタセンを下地としてルブレンの配向制御を実現したが, このとき使用したペンタセンは単分子層であり, 成長したルブレンは c 軸が面外を向く直方晶であったことから[34], 本研究では薄膜相のペンタセンを成膜することで, その上に直方晶のルブレンを成長させることを前提とする.

2.2.2 PbI_2 と MAPbI_3

PbI_2 には複数の結晶多形が存在するが、典型的なものに六方晶の 2H 相があり、図 2-6 に示すように $\langle 001 \rangle$ が面外方向に向く構造で、格子定数は $a = 4.555 \text{ \AA}$, $c = 6.977 \text{ \AA}$ である[53].

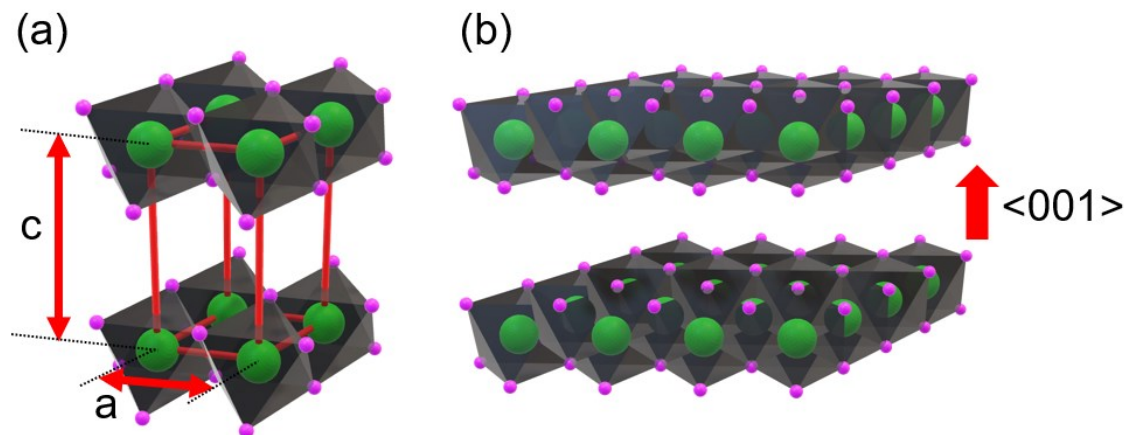


図 2-6 2H- PbI_2 の(a)単位格子, (b)結晶構造. 緑の球が Pb^{2+} , 紫の球が I^- .

PbI_2 は八面体の中心に Pb^{2+} , 各頂点に I^- が配置されている構造で, 2H 相では PbI_2 格子が傾いた状態で層状に広がっている. なお, 他の結晶相として例えば 4H 相があるが, 室温では 2H 相が安定構造で, 440 K 程度まで加熱すると 4H 相が出現する[54].

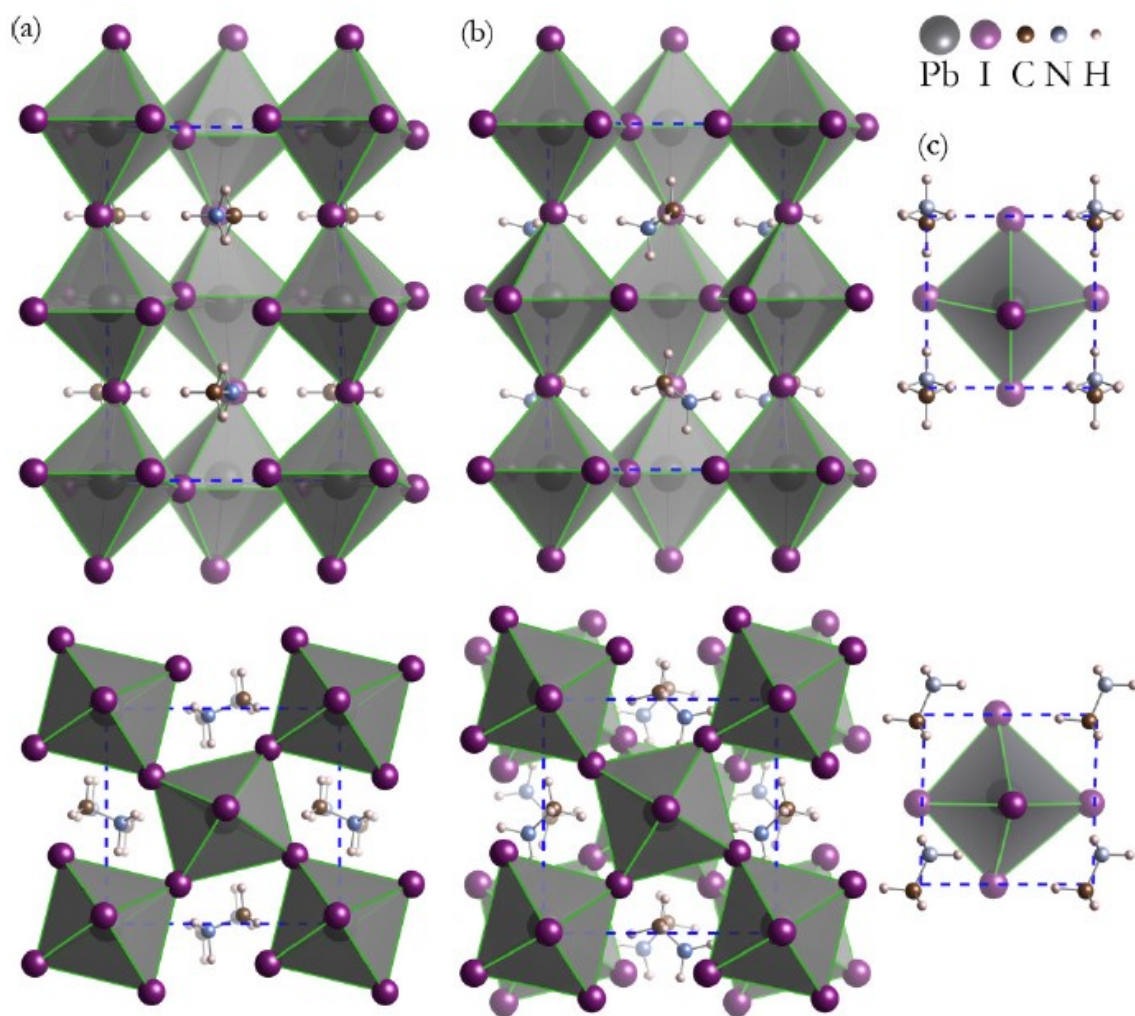


図 2-7 MAPbI₃ の結晶構造. (a)直方晶, (b)正方晶, (c)立方晶. 上の 3 つは <100>方向, 下の 3 つは<001>方向から見た図. 文献[55]より許可を得てそのまま転載. Copyright (2015) The American Physical Society.

図 2-7 には MAPbI₃ の 3 つの結晶構造を示した. 一般に立方晶を α 相, 正方晶を β 相, 直方晶を γ 相といい, 327.4 K を超えると α 相, 162.2~327.4 K で β 相, 162.2 K 未満で γ 相となる[56]. このことから本研究では, 合成した MAPbI₃ が常温で安定の β 相であるとして XRD における結晶面をアサインした. なお, β 層の格子定数は $a = 8.855 \text{ \AA}$, $c = 12.659 \text{ \AA}$ である[56].

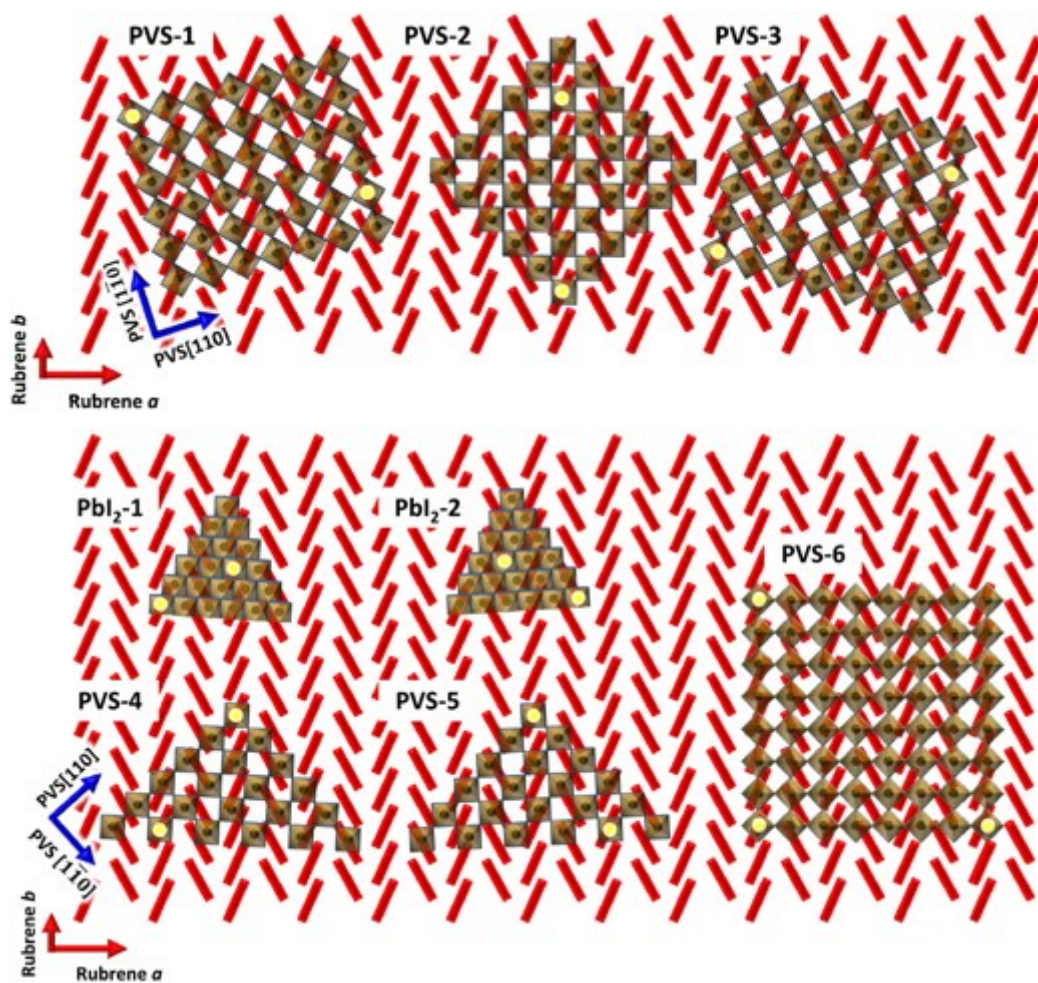


図 2-8 ルブレン上に成長した PbI_2 , MAPbI_3 (PVS) の結晶配向モデル. 文献[28]より許可を得てそのまま転載. Copyright (2020) Authors.

図 2-8 は文献[28]において予想された PbI_2 と MAPbI_3 の結晶配向モデルであり, 常温での成膜において PbI_2 は 2 種類, MAPbI_3 は 6 種類の配向が提案されている.

2.2.3 ITO と PEDOT:PSS

PSC は、発電層であるペロブスカイト層に太陽光を照射させるために、正極・負極のいずれかを透明電極にして太陽光を透過できるようにする必要がある。本研究では、正極として透明で導電性を有する ITO (Indium-Tin-Oxide) を使用し[57], ITO が塗布されたガラス基板上にペンタセン、ルブレン、MAPbI₃ を順に真空蒸着により成膜した。しかし、ITO 膜上に直接ペンタセンやルブレンを成膜すると、ITO 膜表面の凹凸が大きく、膜の平坦性が悪くなってしまう (図 2-9)。そこで、ITO 膜上にまず PEDOT:PSS をスピコートによって塗布し、PEDOT:PSS 上にペンタセン、ルブレンを成膜することにした。なお、PEDOT:PSS は図 2-10 に示すような PEDOT と PSS の混合物で、導電性ポリマーであり[58], ITO の表面粗さを改善することができる[59]。また、PEDOT:PSS は PSC における代表的な HTM である[60,61]。

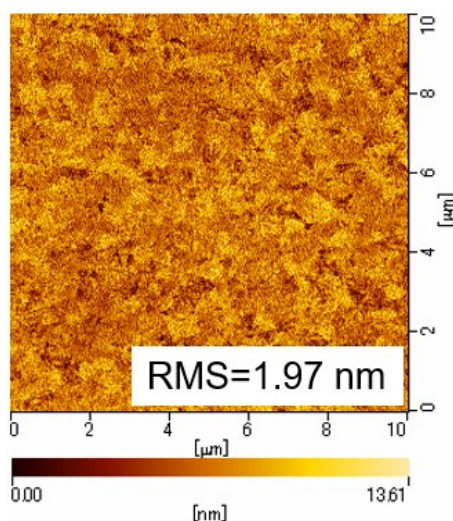


図 2-9 ITO の AFM 像 (10 μm $\times$ 10 μm)

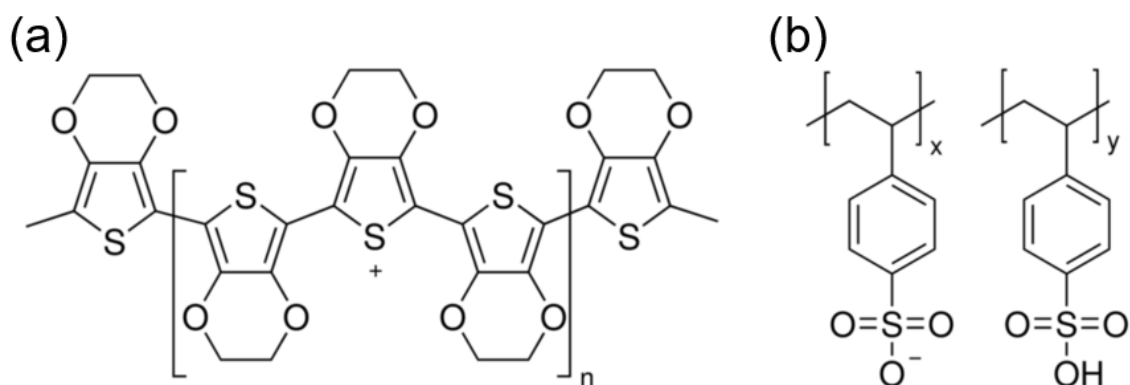


図 2-10 (a) PEDOT, (b) PSS の分子構造

2.2.4 C₆₀ と BCP

図 2-11 に C₆₀ と BCP の分子構造を示した。C₆₀ は MAPbI₃ とのエネルギーアライメントが良好である (C₆₀ の最低空軌道 (LUMO) が MAPbI₃ の CB よりわずかに深い) こと[62], 高い電子移動度 (1.6 cm²/V·s) を有すること[63]から, 電子輸送材料 (electron transport material, 以下 ETM) として使用した。また, BCP は励起子ブロック層として利用できる[64]一方で, 膜厚が 10 nm を超えると移動度や輸送効率の観点でデバイス性能が悪化する[65]ことから, 膜厚を 3 nm として C₆₀/電極界面に挿入した。なお, 励起子ブロック層は電極に励起子が到達するのを防止する役割を果たす層で[66], キャリア輸送効率向上に寄与する。

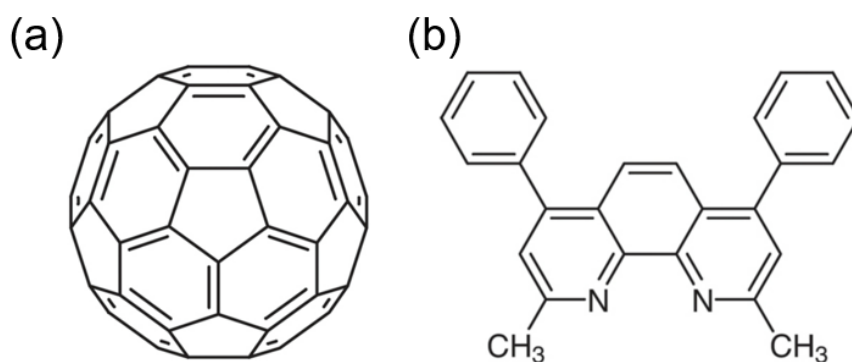


図 2-11 (a) C₆₀, (b) BCP の分子構造

2.3 試薬と装置

本研究で使用した試薬（基板）は以下の通りである.

- ・ ITO (indium tin oxide) 膜付ガラス基板

寸法：13 mm × 38 mm × t0.7, テクノプリント

- ・ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)

製品名：Clevios P VP AI 4083, Heraeus

- ・ Si パウダー (Thermo Scientific Chemicals)
- ・ ペンタセン ($C_{22}H_{14}$, NARD)
- ・ ルブレン ($C_{42}H_{28}$, Luminescence Technology)
- ・ ヨウ化鉛 (PbI_2 , 東京化成工業)
- ・ ヨウ化メチルアンモニウム (CH_3NH_3I (MAI), 東京化成工業)
- ・ 2-プロパノール (isopropyl alcohol (IPA), 富士フイルム和光純薬)
- ・ フラーレン (C_{60})

製品名：nanom purple, フロンティアカーボン

- ・ バソクプロイン (bathocuproine (BCP), $C_{26}H_{20}N_2$, 東京化成工業)
- ・ 銀 (Ag, ニラコ)

また、本章で使用した装置は以下の通りである.

- ・ 酸素プラズマクリーナ (PDC-32G, Harrick Plasma)
- ・ スピンコータ① (MS-A100, ミカサ)
- ・ スピンコータ② (MS-B150, ミカサ) ※ドライルーム内で使用
- ・ ホットプレート① (ND-1A, アズワン)
- ・ ホットプレート② (HP-2SA, アズワン) ※ドライルーム内で使用
- ・ ペンタセン, ルブレンのレーザ蒸着用真空チャンバー

チャンバー素材は SUS304, 粗引きポンプは RV8 (Edwards), 高真空ポンプは TwissTorr 304 FS (Agilent), 成膜中圧力は最大 1.0×10^{-5} Pa. 基板温度観測用の放射温度計は TMH91-L1350N50M10R5 (ジャパンセンサー), 放射温度の表示設定器は TMC9-MPB0 (ジャパンセンサー).

- ・ MAPbI₃ のレーザ蒸着用真空チャンバー

チャンバー素材は SUS304, 粗引きポンプは ISP-250B (ANESTIWATA), 高真空ポンプは nEXT400D (Edwards), 成膜中圧力は最大 2.0×10^{-3} Pa.

- ・ X 線回折装置 (X-ray diffraction, XRD, Cu K α 1 線)

製品名: SmartLab, リガク

- ・ 原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy, AFM)

製品名: NanoNavi/E-sweep, SII ナノテクノロジー

- ・ ソーラーシミュレータ① (HAL-320, 朝日分光)
- ・ ソーラーシミュレータ② (OTE-XL, 分光計器)
- ・ ソースメータ① (B2902A, キーサイト)
- ・ ソースメータ② (Keithley 2401, テクトロニクス)
- ・ キセノンランプ (BSO-X300LC, 分光計器)

2.4 ペロブスカイトの成膜手法

2.4.1 交互蒸着法

交互蒸着法は, ペロブスカイトの前駆体となる 2 つの材料を交互に蒸着する手法である. この手法は気相法のひとつであり, 現在広く採用されている塗布法にはない利点を有している. MAPbI₃ の代表的な前駆体はヨウ化鉛 (PbI₂) とヨウ化メチルアンモニウム (CH₃NH₃I, 以下 MAI) であるが, このうち PbI₂ は鉛を含有しており, 環境への負荷が大きい[67]. 塗布法でこれを成膜する場合, 有機溶媒を使用することになるため, 人体への影響も懸念される. なお, ペロブスカイトの成膜に使われる一般的な有機溶媒として *N,N*-dimethylformamide (DMF) や dimethyl sulfoxide (DMSO) が挙げられる[68,69]. これに加えて, 有機溶媒がペロブスカイトの下地材料にダメージを与えるリスクがあるため, 下地材料選択の自由度を制限することにつながる. 次に, 同じ気相法である共蒸着との違いについて述べる. 共蒸着は, 先に挙げた 2 つの前駆体材料を同時に蒸着する手法であり, 交互蒸着よりも成膜に要する時間を短くできる. 一方で, 2 つの材料間でクロスコンタミネーション (相互に蒸着源を汚染すること) のリスク[70]に加

え、各々の成膜量を区別して観測するのが困難であるという課題がある。以上のことから、本研究では交互蒸着法を採用する。

2.4.2 2ステップ法

2ステップ法は、 PbI_2 を成膜したあとに MAI を成膜することにより MAPbI_3 を合成する手法で、容易に作製でき、再現性の高い手法である[71]。この手法の有用な点は、 PbI_2 の成膜と MAI の成膜を完全に分離できる点であり、例えば PbI_2 を気相法で、MAI を塗布法で成膜するといったことができる。本研究では下地に OSBL を使用するため、これが有機溶媒に侵されないよう PbI_2 を蒸着で成膜した。次に MAI の成膜手法については、スピncコート法[72]と浸漬法[73]に大別され、いずれも溶媒に 2-プロパノールを使用する。スピncコートの場合、膜厚の分布が均一にならない点と、溶液の滴下量・滴下位置や滴下から回転までの時間について再現性に懸念がある点をふまえて、本研究では浸漬法を採用した。以上のことから、本研究では PbI_2 蒸着膜を MAI 溶液に浸漬する 2ステップ法を採用した。

2.4.3 PbI_2 残留による影響

MAPbI_3 を合成する際、交互蒸着法では PbI_2 の成膜量が過剰になるとそれが膜中に残留することは明らかであり、2ステップ法でも PbI_2 膜を厚くしすぎると MAI のインターカレーションが進行しきらず、下地との界面付近に未反応の PbI_2 が残留することが懸念される。Cao らは 2ステップ法における浸漬時間によって PbI_2 残留量が変化することを報告しており[74]、他にも、2ステップ法によって異なる ETL 上に MAPbI_3 を成膜し、 PbI_2 残留量に注目して各 ETL について PSC の性能を比較する例[75]や、1ステップ法（MAI と PbI_2 の混合溶液を塗布して MAPbI_3 を成膜する手法）と 2ステップ法における PbI_2 の残留形態の違いに注目して PSC の性能を比較する例[76]がある。 PbI_2 の残留が PSC に与える影響については、性能を向上させるとも悪化させるとも報告されており、Chen らによると MAPbI_3 /HTL 界面における PbI_2 の残留によって MAPbI_3 のバンド端が上に曲がり、電子が HTL に流出するのを防ぐことで再結合を減少できる[77]一方、残

留が多すぎると PbI_2 が MAPbI_3 のグレイン間を絶縁することによって電荷輸送を阻害する原因になる[78]. このように、 PbI_2 の残留が PSC の性能に影響する可能性があるため、本研究では PbI_2 の残留を極力回避できるよう成膜条件を検討する.

2.5 試料の作製方法

2.5.1 交互蒸着法

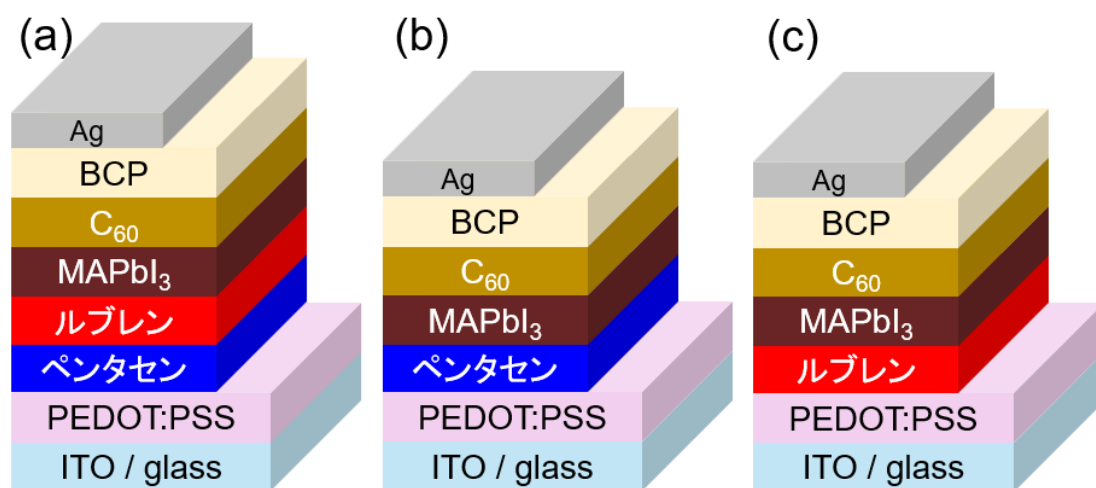


図 2-12 PSC の素子構造. MAPbI_3 (ペロブスカイト) の下地は (a)ルブレ/ペンタセン二重層, (b)ペンタセン, (c)ルブレ.

図 2-12 に本章で作製した PSC の素子構造を示した. MAPbI_3 の下地としてルブレ, ペンタセンまたはその両方を使用している. まず, ITO 膜付ガラス基板上に PEDOT:PSS を成膜するにあたり, PEDOT:PSS は水を溶媒としているため酸素プラズマクリーナで表面の親水化処理を行った. プラズマの条件は出力 18 W で 30 min, 装置内の圧力を 3.5×10^2 Pa に保った. 親水化処理後, スピンコータ①で PEDOT:PSS を ITO 膜上に成膜した. なお, PEDOT:PSS は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルター (ポリテトラフルオロエチレン製) でろ過したうえで滴下した. スピンコート条件は 500 rpm / 5 sec $\Rightarrow$ 3000 rpm / 180 sec であり, ホットプレート①で 135°C / 10 min でポストアニールした. 次にこの試料を窒素雰囲気グロー

ブボックスを経由して真空チャンバーに移送し、ペンタセン、ルブレン（またはその両方）を PEDOT:PSS 上に成膜した。なお、ここではレーザを蒸着源に照射することで材料を昇華させるレーザ蒸着を採用している。一般的な抵抗加熱蒸着では蒸着する材料を投入する「るつぼ」を介して間接的に材料を加熱するが、レーザ蒸着では材料表面を直接加熱することで昇温に要する時間を短縮でき、成膜レートの制御が容易であるという利点がある。図 2-13 にペンタセン、ルブレンの蒸着に使用した真空チャンバーの概略図を、図 2-14 にその写真を示した。レーザには波長 808 nm の CW レーザを使用した。当該チャンバーは、均一な膜を得るために成膜中の基板を加熱する構造となっており、SiC 製の黑板を基板に重ねてレーザを照射することで基板加熱を実現している。なお、基板温度は基板から発生した赤外放射をチャンバー上部の放射温度計で検知して測定し、外部放射率は 0.545 として、表示値をそのまま使用した。

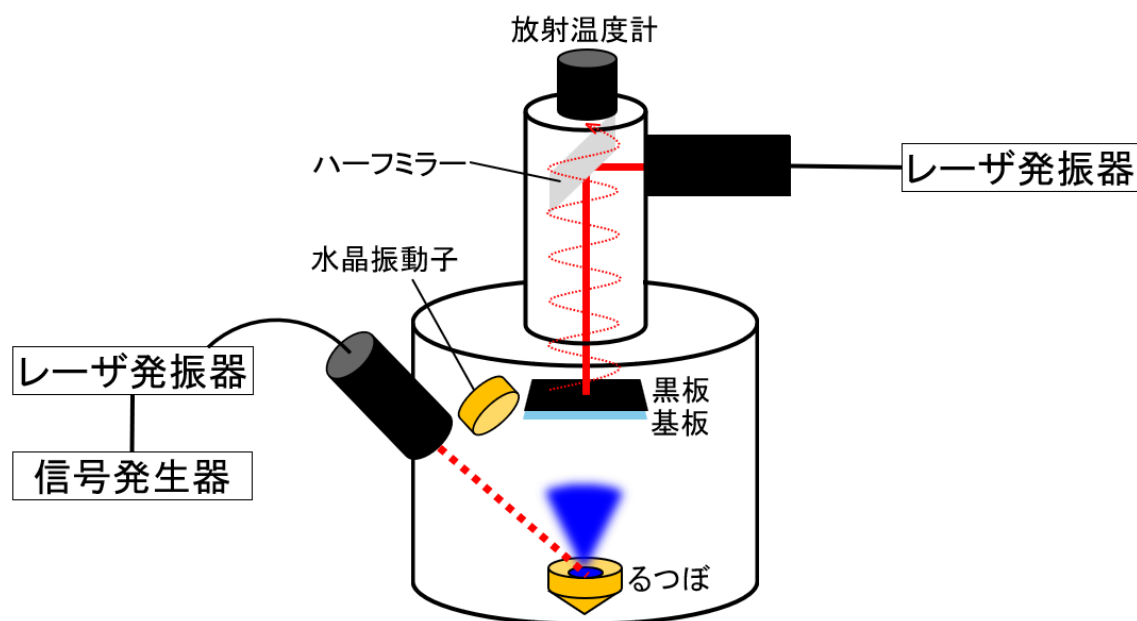


図 2-13 ペンタセン、ルブレンのレーザ蒸着用真空チャンバーの概略図

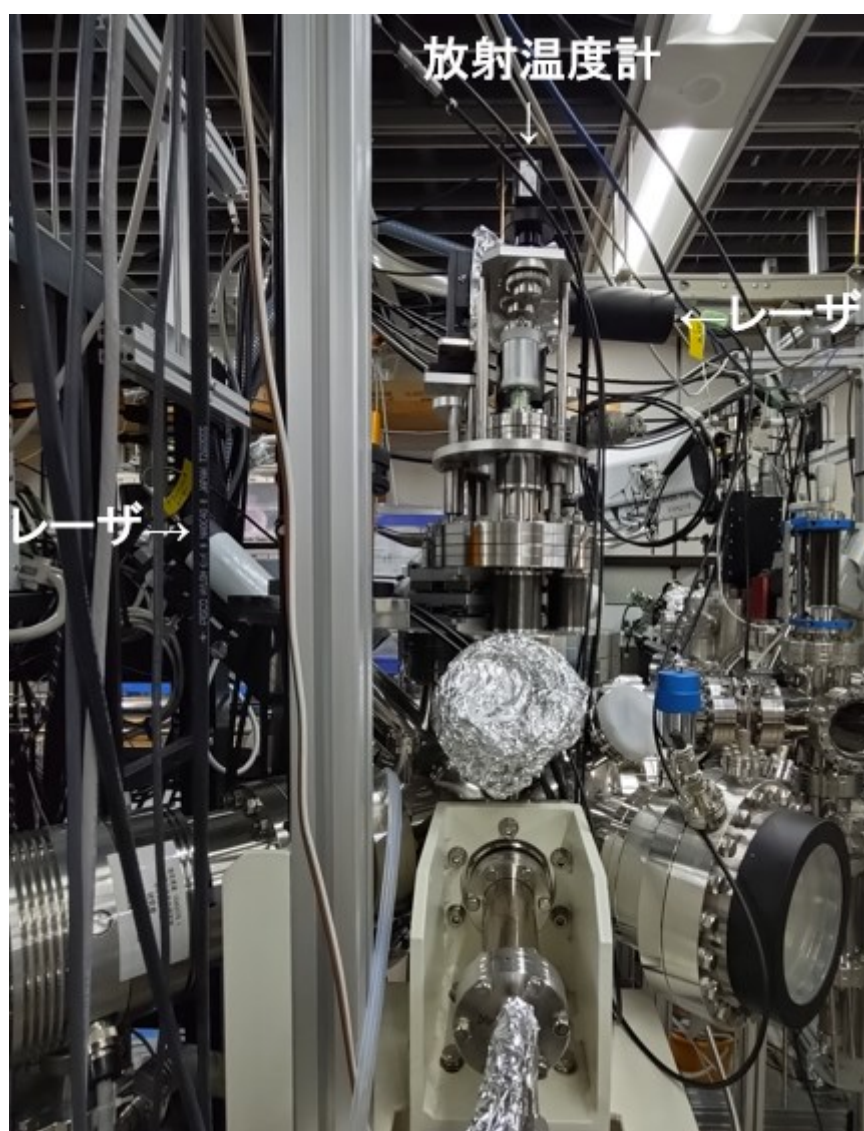


図 2-14 ペンタセン，ルブレンのレーザー蒸着用真空チャンバー写真

蒸着源を加熱するレーザーには，より制御性を高めるために信号発生器を用いて 10 Hz 変調をかけた．ここで，10 Hz 変調の例を図 2-15 に示す．図に示したように，1 周期を 0.1 s として信号発生器から入力する電圧の ON/OFF の継続時間の比（Duty 比）を変えることによってレーザーの出力を調整する．

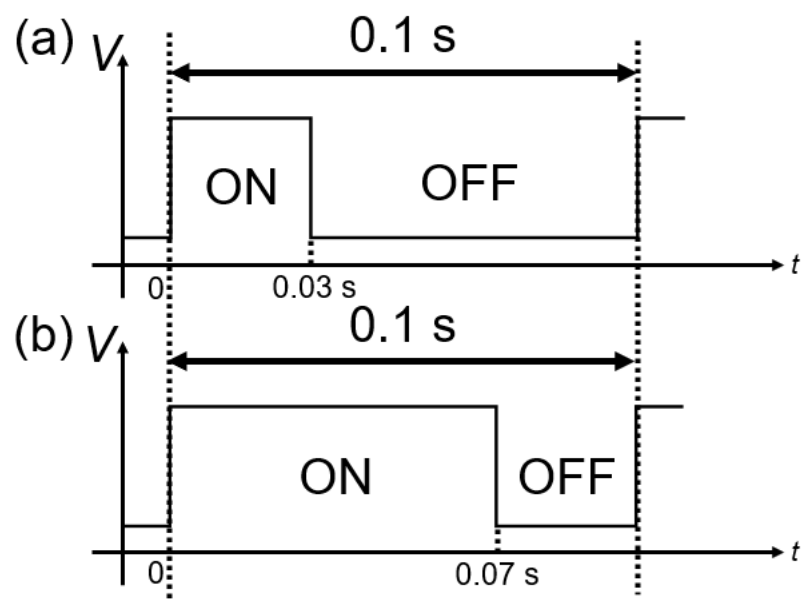


図 2-15 信号発生器による 10 Hz 変調の例. Duty 比は(a) 30 %, (b) 70 %.

なお、ルブレンについてはレーザの吸光効率を上げるために Si パウダーを蒸着源に加えた。ペンタセン、ルブレンの成膜条件については後述する。

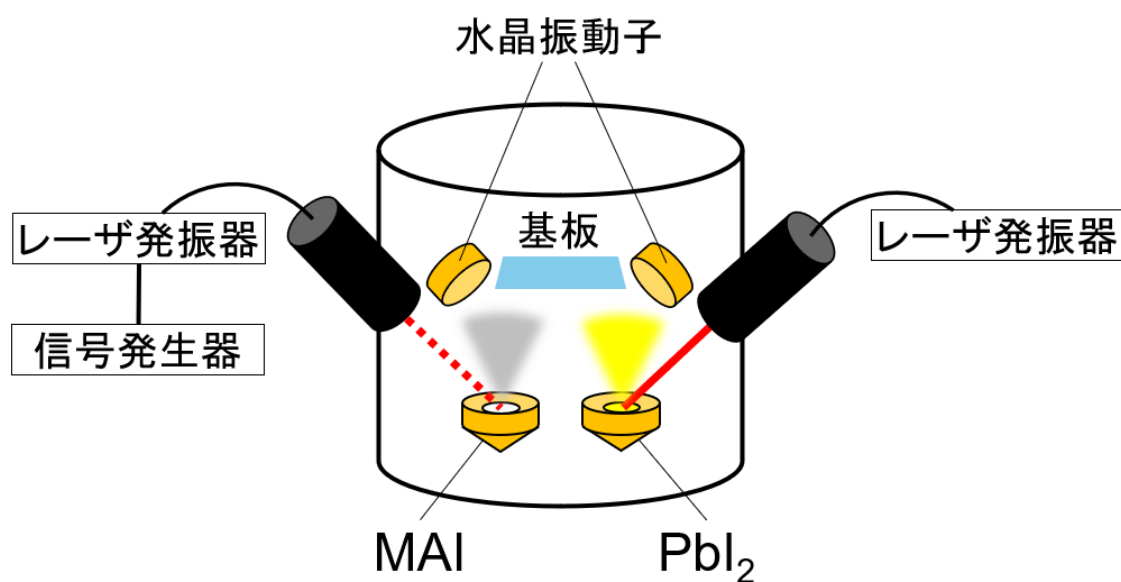


図 2-16 MAPbI_3 のレーザ蒸着用真空チャンバーの概略図

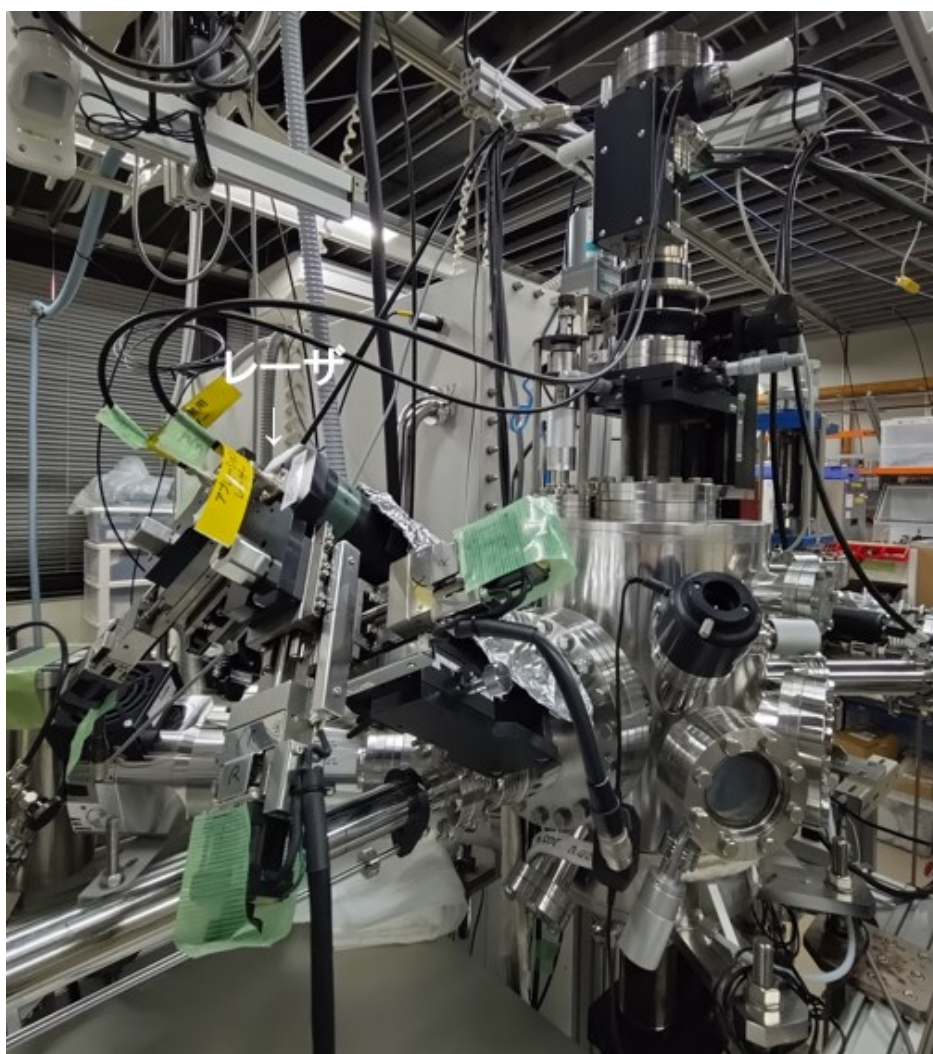


図 2-17 MAPbI₃ のレーザー蒸着用真空チャンバー写真

次にペンタセン上，またはルブレン上に MAPbI₃ を成膜した．使用した真空チャンバーは図 2-16 に示した通り（写真は図 2-17）で，PbI₂ と MAI を交互に蒸着し，反応式



によって MAPbI₃ を得る．MAI については蒸気圧が高く[79–81]，成膜レート制御のために慎重に加熱することが要請されるため，信号発生器による 10 Hz 変調をかけたレーザーを照射し，吸光効率を上げるために Si パウダーを蒸着源に加えた（Si が基板に蒸着されないことは X 線光電子分光法により確認している）

[82]. MAPbI_3 を蒸着で成膜する場合、 MAI と PbI_2 を同時に蒸着する共蒸着という手法が存在するが、この手法では双方の成膜レートを正確に区別できない。成膜条件は(2-8)式において化学量論比を考えることにより最適化するが、共蒸着で MAI と PbI_2 の比率を制御することは困難であるため交互蒸着法を採用した。 MAPbI_3 の成膜条件については後述する。 MAPbI_3 の成膜後、試料を再び図 2-13 の真空チャンバーに移送して、 C_{60} を 7 nm、BCP を 3 nm 順にレーザ蒸着した。このとき、基板加熱は行っていない。BCP 蒸着源には吸光効率を上げるために Si パウダーを加えた。最後に、試料を抵抗加熱蒸着用チャンバーに移送し、Ag を 100 nm 蒸着した。

2.5.2 2ステップ法

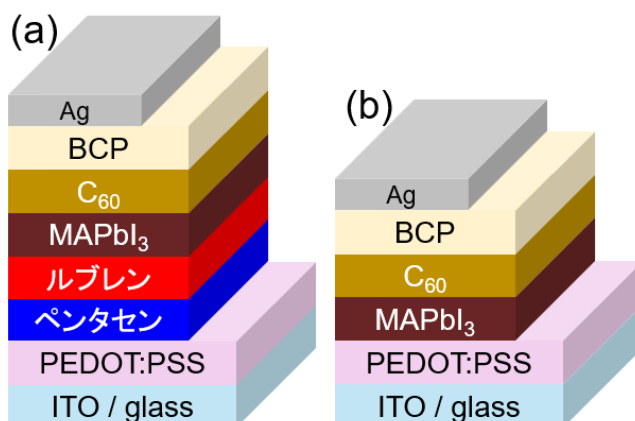


図 2-18 PSC の素子構造。 MAPbI_3 (ペロブスカイト) の下地は (a)ルブレン/ペンタセン二重層, (b)PEDOT:PSS.

図 2-18 に本章で作製した PSC の素子構造を示した。 MAPbI_3 の下地としてルブレン/ペンタセン二重層または PEDOT:PSS を使用している。図 2-18(a)は図 2-12(a)と共通であるが、図 2-18(b)は新たに導入した素子構造である。PEDOT:PSS, ペンタセン, ルブレン, C_{60} , BCP, Ag の成膜については 2.5.1 項と同様である。以下では、 PbI_2 と MAI の成膜方法すなわち 2 ステップ法について述べる (成膜条件は後述)。

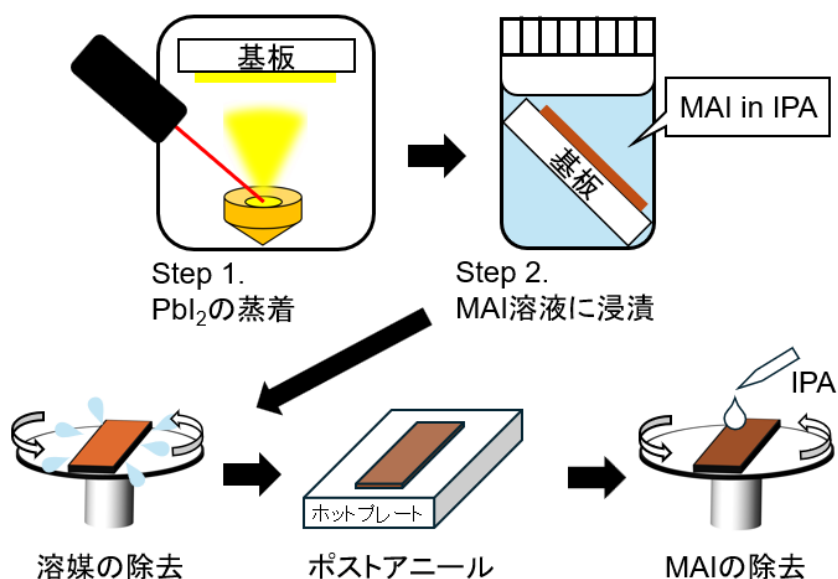


図 2-19 2 ステップ法の概要

図 2-19 に本研究で実施した 2 ステップ法の概要を示した。まず、ルブレン上または PEDOT:PSS 上に図 2-16 に示した真空チャンバーで PbI_2 をレーザ蒸着した。次に試料をドライルームに移送して MAI 溶液に浸漬した。なお MAI 溶液は、スクリー管に MAI をはかりとり、そこに溶媒の IPA を入れ、スターラーを用いて 1 h 攪拌して準備した。浸漬後に基板を回収し、ただちにスピスコータ②を用いて 1000 rpm / 10 sec で回転させて余分な溶媒を除去し、その後ホットプレート②でポストアニールを実施した。最後に IPA をスピスコート (1000 rpm / 10 sec) することで基板表面に析出した MAI を除去し、試料を図 2-13 に示した真空チャンバーに移送して、2.5.1 項と同様に C_{60} 、BCP、Ag を成膜した。ただし、 C_{60} については膜厚を 80 nm とした。膜厚を増やした理由は、 MAPbI_3 表面を ETL で十分に覆うことで、 MAPbI_3 /負極間でショートすることを防止するためである。

第3章 交互蒸着法により作製したペロブスカイト

3.1 目的

本章ではペロブスカイトの下地材料兼 HTM としてペンタセン、ルブレンを使用し、下地材料による配向成長を実現するために MAPbI_3 を交互蒸着法によって成膜する。本研究で提案するペンタセン/ルブレン二重層が PSC の性能向上に貢献することを示す。

3.2 有機半導体バッファ層の条件最適化

MAPbI_3 の下地として配向性、平坦性ともに優れたルブレン/ペンタセン二重層を作製する必要がある。まず、PEDOT:PSS 膜の AFM 像を図 3-1 に示す。二乗平均平方根粗さ（Root mean square, 以下 RMS）は 1.40 nm と非常に平坦な膜が得られており、図 2-9 の ITO 膜と比べて RMS が減少していることがわかる。これは、PEDOT:PSS をスピスコートで成膜したことで、ITO 表面の溝に PEDOT:PSS 分子が入り込み、より平坦な表面を形成したものと考えられる。

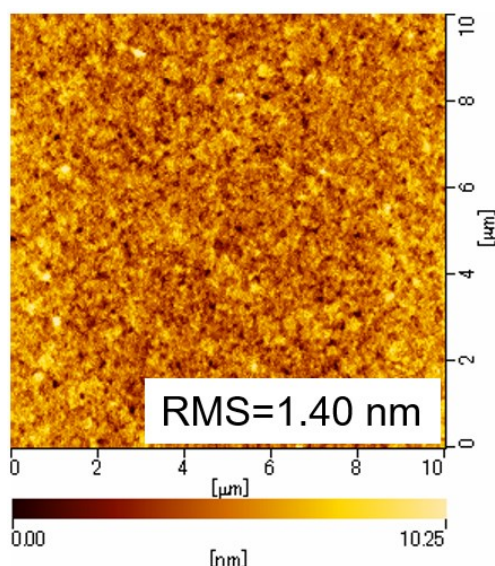


図 3-1 PEDOT:PSS/ITO の AFM 像 ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)

次に、PEDOT:PSS 上にペンタセンを成膜した。ここでは成膜条件のパラメータとして成膜温度、膜厚に注目し、まず成膜温度の最適化を行う。

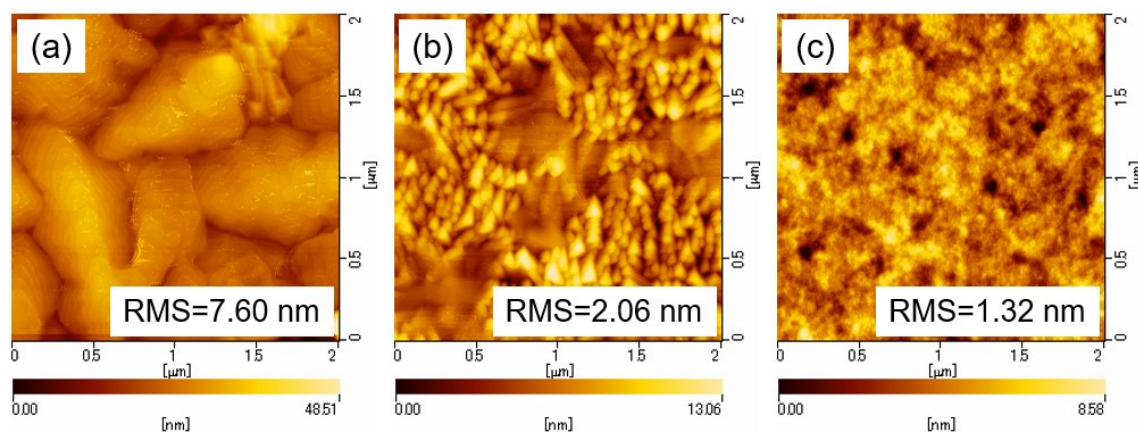


図 3-2 成膜温度の異なるペンタセン/PEDOT:PSS の AFM 像 ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$).

(a) 常温 (R.T.), (b) 50 °C, (c) 60 °C.

図 3-2 には成膜温度を常温（基板加熱なし）、50 °C、60 °C としたペンタセン膜の AFM 像を示した。RMS は成膜温度が上がるにつれて小さくなり、平坦な膜が得られているのがわかるが、(c)の 60 °C については図 3-1 と同程度の RMS であり、ペンタセンが再蒸発して堆積できておらず、PEDOT:PSS 膜が露出している可能性がある。基板への堆積量は、基板への材料吸着と基板からの再蒸発のバランスによって決まり、成膜温度が高すぎると再蒸発量が吸着量を上回って堆積されない場合がある。

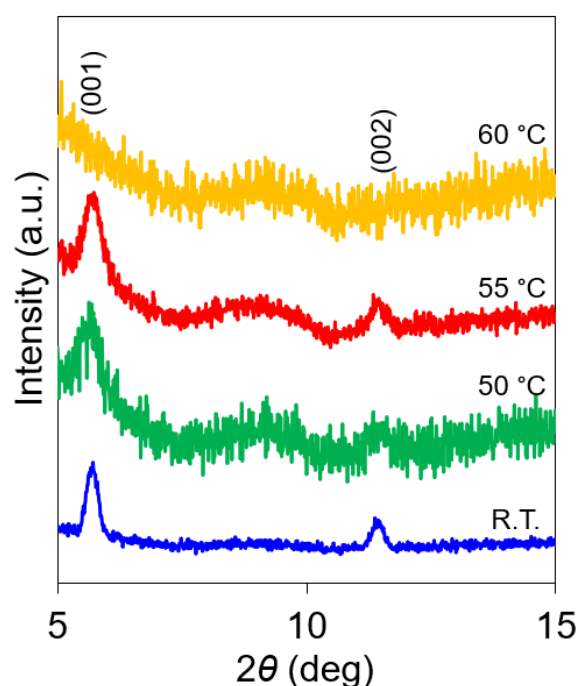


図 3-3 成膜温度の異なるペンタセン/PEDOT:PSS の面外 XRD パターン

そこで、ペンタセンの有無を確認するため、成膜温度を常温（基板加熱なし）、50 °C、55 °C、60 °C としたペンタセン膜の XRD パターンを図 3-3 に示した。図中の(001)、(002)はペンタセンの薄膜相における(001)面の 1 次、2 次回折ピークであり、55 °C 以下の試料ではペンタセンが存在するものの、60 °C では再蒸発により消失しており、再蒸発温度は 55-60 °C であることがわかる。以上に加えて、蒸着では成膜温度が高いほど基板表面における材料の拡散が多くなり平坦な膜が得られることに留意して、ペンタセンの最適な成膜温度を 55 °C とした。次にペンタセンの膜厚について比較するため、図 3-4 に膜厚を 10, 35, 50 nm としたペンタセンの AFM 像を示した。

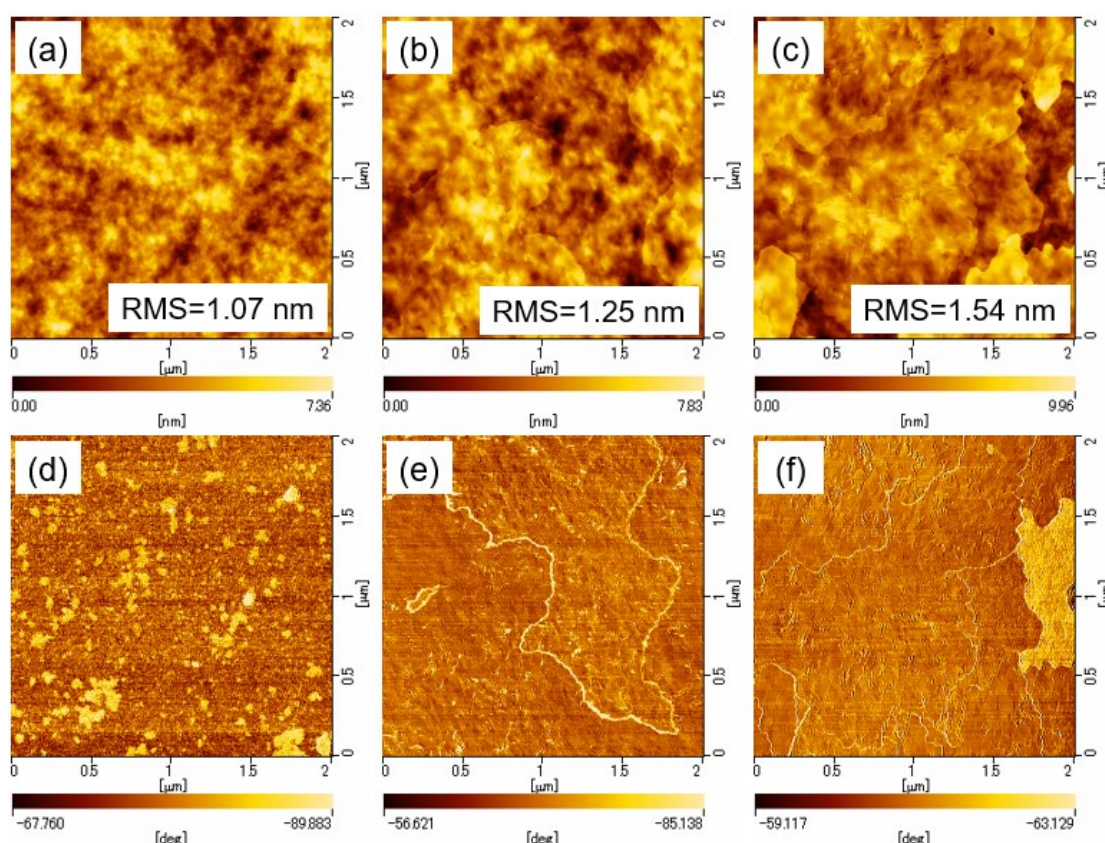


図 3-4 膜厚の異なるペンタセン/PEDOT:PSS の AFM 像 ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). (a)-(c)は TOPO 像, (d)-(f)は位相像. (a)(d) 10 nm, (b)(e) 35 nm, (c)(f) 50 nm.

ペンタセン膜については、ステップ・テラス構造をとって成長する例が複数報告されている[83–85]が、図 3-4 のいずれの TOPO 像においてもステップ・テラス構造を明確に確認することはできない。一方で、位相像に注目すると、(e)と(f)において境界を確認することができ、対応する TOPO 像ではその境界部がクラックになっていないため、これがステップ・テラス構造のステップに相当する部分であると考えられる。理想的なテラス領域は分子が規則的に並ぶことで平坦になるが、(a)-(c)にはいずれも高低差 10 nm 未満の凹凸が存在している。これは、下地である PEDOT:PSS の凹凸を反映しているか、基板を加熱したことによりテラス領域の分子の一部が再蒸発したためと考えられる。なお、(d)で境界が確認できないのは、膜厚が 10 nm と薄いことで 2 段目のテラスが成長しなかったためであり、最も平坦な膜が形成されている。しかし、(b)についても RMS は

1.25 nm と低く平坦な膜といえるため、いったんペンタセンの膜厚は 10 nm または 35 nm が最適であるとし、それぞれのペンタセン膜の上にルブレン膜を成膜することにした。まず、ルブレンの成膜温度について考える。ペンタセンの場合は 60 °C で再蒸発により堆積できないことは先に述べたが、ルブレンでも同様に、堆積可能なしきい値温度があることが予想される。しかし、ルブレンを 60 °C 以上の温度で成膜する場合、ペンタセン膜への影響が懸念される。加えて、その影響度はルブレンの成膜を開始する前の基板の予備加熱時間により変化するため、再現性を確保する観点からルブレンの成膜温度は 55 °C 以下とした。そこで、55 °C でルブレンが堆積可能か確かめるため、PEDOT:PSS 上、ペンタセン (35 nm) 上にルブレンを成膜し、XRD パターンを確認した。その結果を図 3-5 に示す。

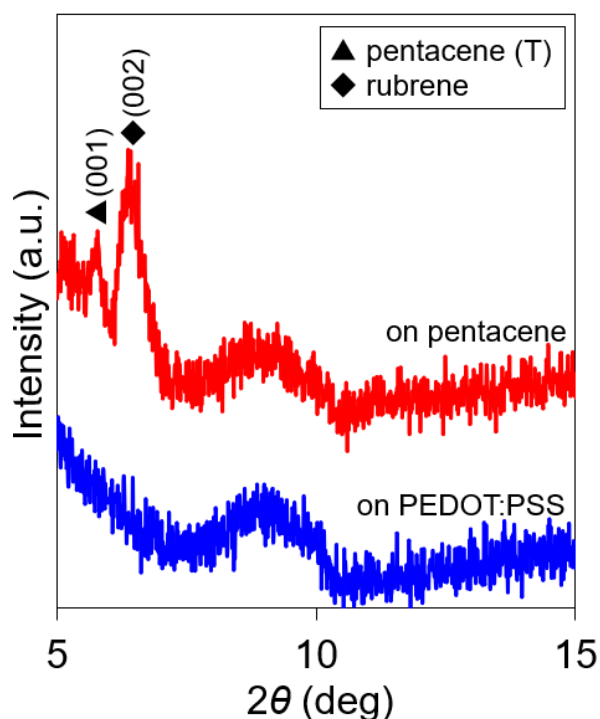


図 3-5 異なる下地を使用して 55 °C で成膜した
ルブレンの面外 XRD パターン

この結果より、成膜温度を 55 °C としてルブレンを堆積することができること、

ルブレンはペンタセン上では配向成長する一方、PEDOT:PSS 上ではアモルファス膜となっていることがわかった。

次にペンタセン，ルブレンの膜厚を決定するため，表 3-1 に示した(a)-(f)の 6 条件について AFM 像を観察した．その結果を図 3-6 に示す．

表 3-1 ペンタセン，ルブレンの膜厚

ペンタセン＼ルブレン	5 nm	15 nm	30 nm
10 nm	a	b	c
35 nm	d	e	f

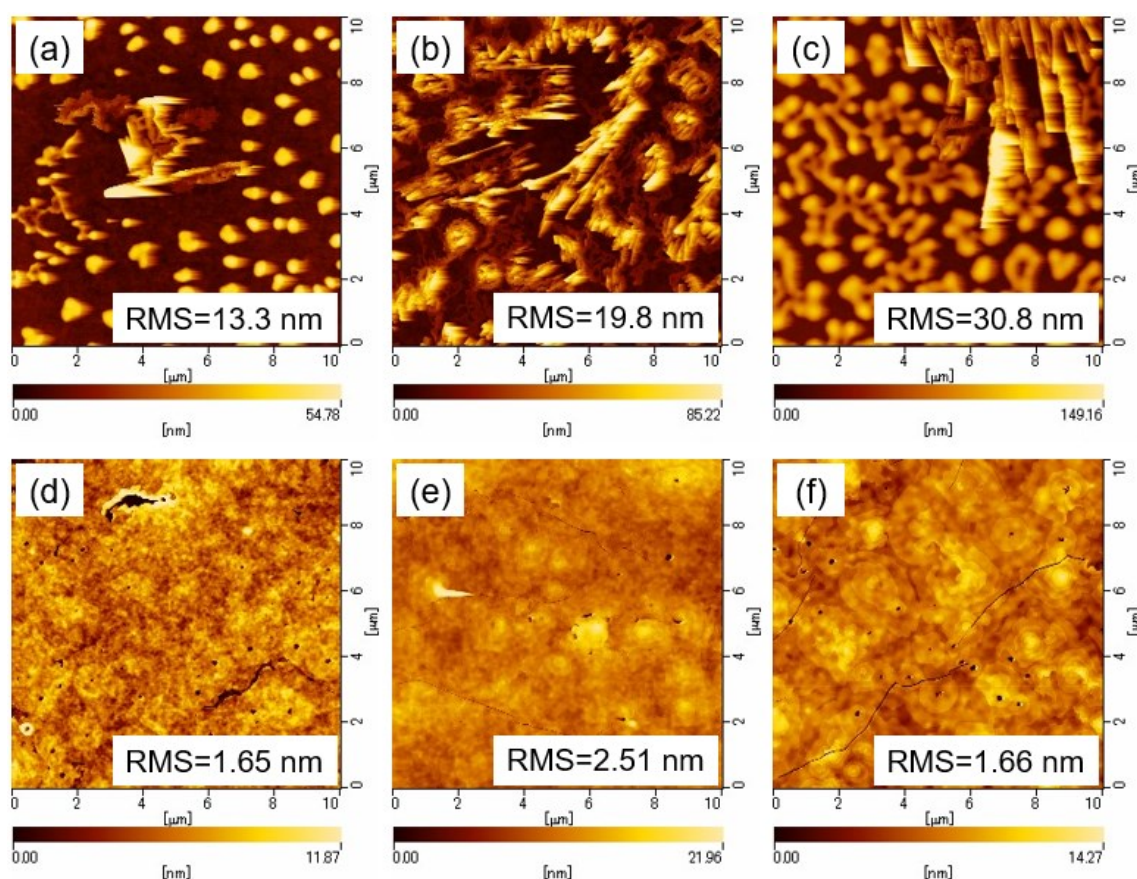


図 3-6 表 3-1 に示した 6 条件で作製した
ルブレン/ペンタセンの AFM 像 (10 μm × 10 μm)

図 3-6 より、ルブレンの成膜温度を 55°C としてルブレン膜の堆積が可能であること、ペンタセンの膜厚を 10 nm とすると、平坦性が極端に悪いルブレン膜となるが、ペンタセンの膜厚を 35 nm とすると、平坦性の高いルブレン膜が得られることがわかった。一方で図 3-6 (d)-(f)においてはクラックと穴が確認されている。これはペンタセンの結晶格子に従ってルブレンが成長し、格子不整合によるストレスを緩和した結果であると予想される。このことからルブレンの成膜温度は 55°C とし、ペンタセンの最適な膜厚は 35 nm とした。ここで、図 3-6 (d)-(f)に示した膜の $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方の AFM 像を図 3-7 に示す。

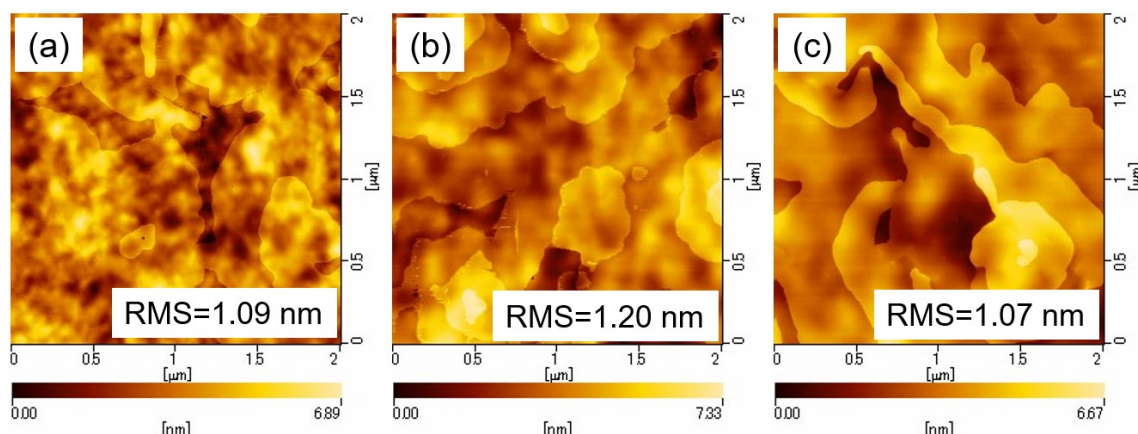


図 3-7 ルブレン/ペンタセンの AFM 像 ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$).

ルブレンの膜厚は(a) 5 nm , (b) 15 nm , (c) 30 nm .

(a)-(c)のすべての AFM 像において、ステップ・テラス構造（テラスの凹凸発生については図 3-4 (a)-(c)と同様の理由である）が確認できた。なお、ここで得られたルブレン膜のモルフォロジーは Zeng らによる報告結果 (Figure 8) とよく似ている[86]。ルブレンの最適な膜厚については、PSC の HTL として使用することを考えるとできる限り薄くすべきであるが、 5 nm のルブレン膜は図 3-6 (d)のようにクラックの幅が大きく、被覆率が小さくなる懸念があることから 15 nm を採用する。以上の検討から、有機半導体バッファ層の成膜条件は表 3-2 のように決定した。

表 3-2 有機半導体バッファ層の成膜条件

	成膜温度	膜厚
ペンタセン	55 °C	35 nm
ルブレン	55 °C	15 nm

ここで図 3-8 に、表 3-2 の条件を用いて作製したペンタセン、ルブレンの GIWAXS パターンを示した。(a)のピークには薄膜相のペンタセンの面指数を、(b)のピークには直方晶のルブレンの面指数をアサインした。(b)については、下地をペンタセンとしているため(a)と同様のピークが検出された。

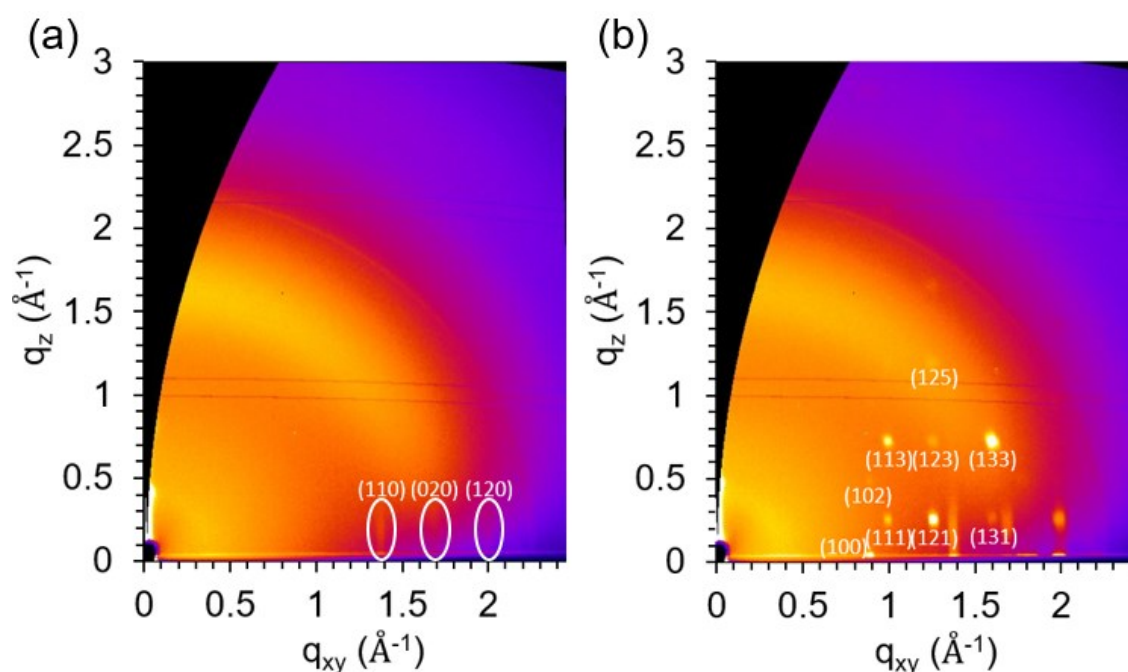


図 3-8 (a)ペンタセン/PEDOT:PSS, (b)ルブレン/ペンタセンの GIWAXS パターン. 入射角は 0.12 deg.

(b)ではルブレンのスポットが検出され、配向性が高いことがわかるが、(a)についてはスポットではなく縦線状のピークとなっている。これは Bragg rods と呼ばれるピークで、2次元方向のみの配向成長を示唆するものである[49]。このビ

ークの出現は図 3-4 でステップ・テラス構造が不明瞭だったことと関連しており、2 次元的な成長であったためにステップやテラスが明確に形成されなかったものと考えられる。

3.3 交互蒸着法の条件最適化

交互蒸着法における成膜条件として PbI_2 と MAI の膜厚比に注目し、 MAPbI_3 膜の XRD パターンにおける膜厚比の影響を比較した。その結果を図 3-9 に示す。

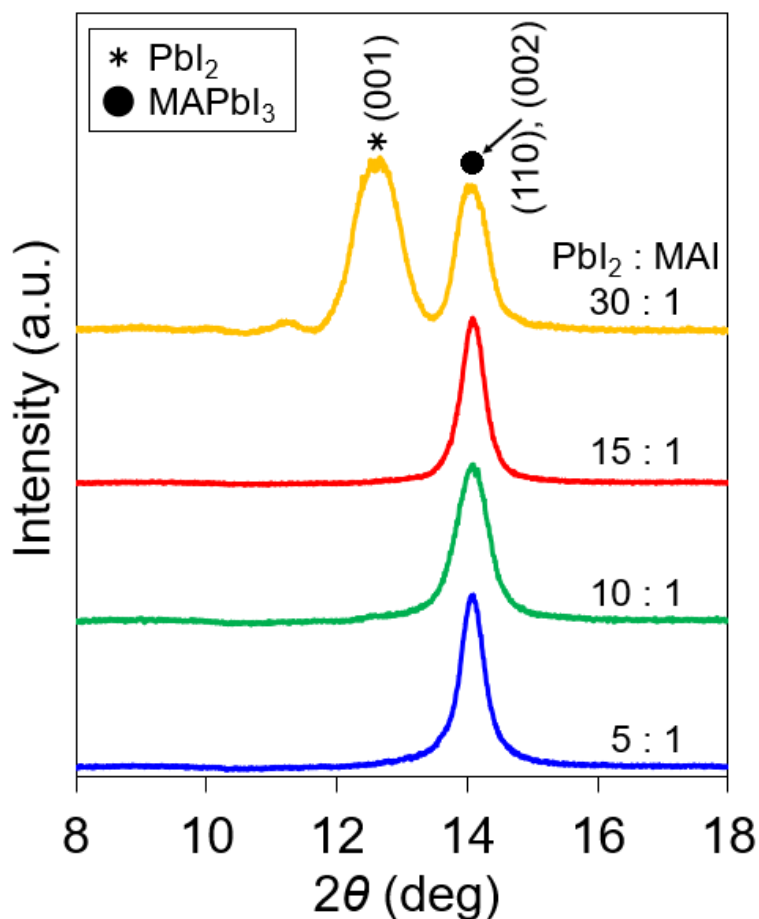


図 3-9 膜厚比の異なる MAPbI_3 の面外 XRD パターン。下地はすべてルブレ
ン/ペンタセンで、成膜回数は上から 2, 4, 5, 10 回。

膜厚比は成膜 1 回あたりの膜厚 (nm) を基準として示してある。なお、膜厚については膜厚計に表示された値をそのまま使用した。この結果から、成膜 1 回

あたりの PbI_2 の膜厚を 15 nm 以下とすれば PbI_2 の残留が生じないことがわかった。 PbI_2 の膜厚を減らすと、逆に MAI が残留することになるが、図 3-9 では MAI のピーク（10 deg 付近に現れる[87]）は確認できない。これは、MAI 分子が PbI_2 結晶格子の隙間に侵入することで MAI が結晶として存在しておらず、XRD パターンにおいてピークを検出できないものと思われる。よって、 PbI_2 が残留しない条件のうち、最も PbI_2 の膜厚比が高く MAI が残留する可能性が低い $\text{PbI}_2 : \text{MAI} = 15 : 1$ を採用し、成膜回数を 30 回に増やして MAPbI_3 膜を作製した。作製した MAPbI_3 膜の XRD パターンを図 3-10 に示す。ここでは下地によって PbI_2 の残留量に差異がないかも併せて確認した。

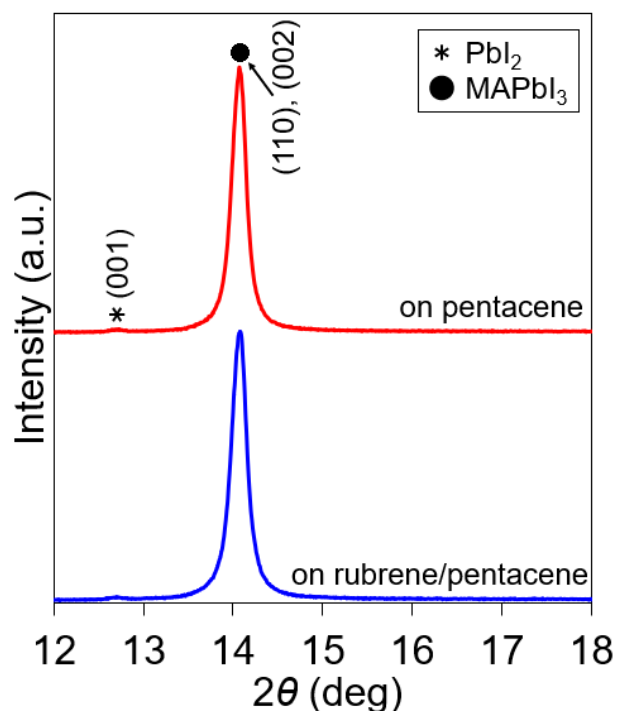


図 3-10 下地の異なる MAPbI_3 の面外 XRD パターン。
膜厚比は $\text{PbI}_2 : \text{MAI} = 15 : 1$ 。

図 3-10 において、どちらの下地を使用しても PbI_2 がわずかに残留していることがわかり、成膜回数を増やしたことで PbI_2 の残留を検出できるようになったといえる。そこで、膜厚比を $\text{PbI}_2 : \text{MAI} = 10 : 1$ に変更し、 PbI_2 の成膜総量を等し

くするために成膜回数は 45 回として MAPbI₃ 膜を作製した。作製した MAPbI₃ 膜の XRD パターンを図 3-11 に示す。

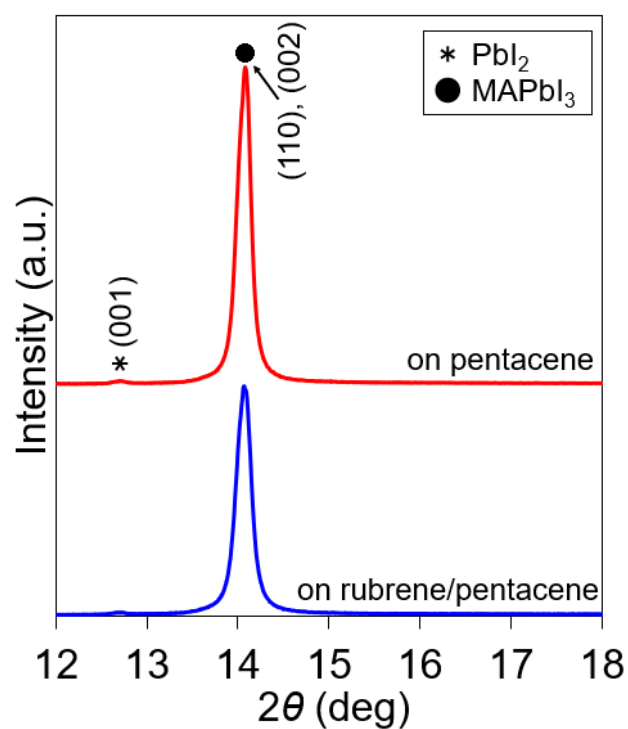


図 3-11 下地の異なる MAPbI₃ の面外 XRD パターン。

膜厚比は PbI₂ : MAI = 10 : 1.

膜厚比を変更した図 3-11 においても、やはり PbI₂ の残留が検出される結果となった。ここで、表 3-3 に図 3-10, 図 3-11 の MAPbI₃ に対する PbI₂ のピーク強度比を示した。

表 3-3 図 3-10, 図 3-11 における膜厚比, 下地による $\text{MAPbI}_3(\bullet)$ に対する $\text{PbI}_2(*)$ のピーク強度比の比較. r/p はルブレ/ペンタセン, p はペンタセン.

$\text{PbI}_2 : \text{MAI}$	下地	$*/\bullet$
15 : 1	r/p	0.006
15 : 1	p	0.006
10 : 1	r/p	0.007
10 : 1	p	0.006

表 3-3 から, どちらの膜厚比を選んでも, 下地に関係なく PbI_2 の残留量は 1 % 未満であり, 膜厚比を 10 : 1 としても減少は確認できない. このことから, 下地がペンタセン, ルブレ/ペンタセンの場合を比較すると, MAPbI_3 の成長における影響が似ていることが示唆される. この結果より PbI_2 の残留を完全に解消することは困難であると判断し, $\text{PbI}_2 : \text{MAI} = 10 : 1$ を最適な膜厚比とした. そこで, 下地としてルブレ, ルブレ/ペンタセンを比較することにし, デバイスの作製前に薄膜で違いを調べるため, 膜厚比を $\text{PbI}_2 : \text{MAI} = 10 : 1$, 成膜回数を 5 回として PbI_2 の残留が生じないかを MAPbI_3 膜の XRD パターンで確認した (図 3-12).

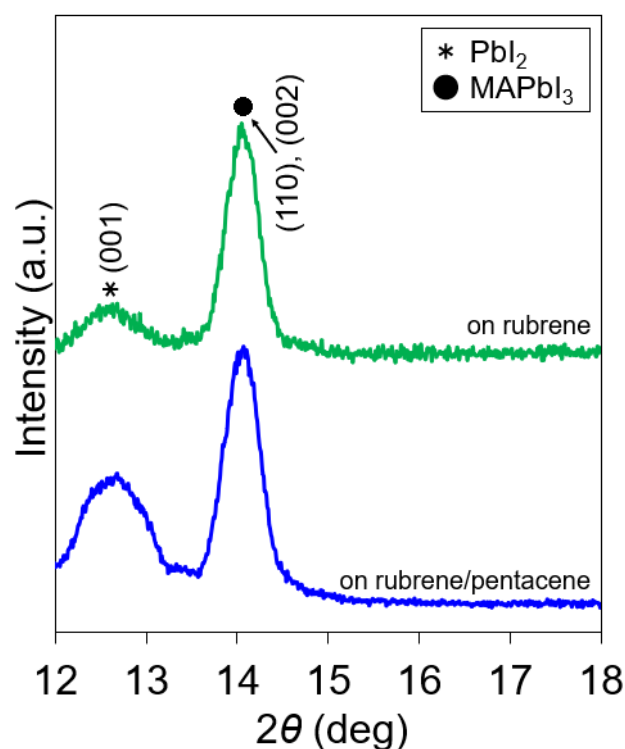


図 3-12 ルブレンまたはルブレン/ペンタセンを下地とした MAPbI₃ の面外 XRD パターン．膜厚比は PbI₂ : MAI = 10 : 1.

図 3-12 から、PbI₂ : MAI = 10 : 1 で成膜するとどちらの下地においても PbI₂ の残留が生じた。ルブレン/ペンタセンを使用した試料の結果は、同じ条件で成膜した図 3-9 と異なっており再現性が得られていないため、膜厚比を再検討する必要がある。残留が生じた要因としては MAI の蒸気圧が高い点が挙げられる。真空チャンバー内で MAI を蒸着すると、チャンバー内壁に MAI 分子が付着するが、これが次回の蒸着時に再蒸発する。図 3-10、図 3-11 の試料作製時に長時間 MAI を蒸着していたため、チャンバー内壁に大量の MAI 分子が付着したことで再現性を失ったものと考えられる。これを解決する手法としてチャンバーをベーキングする手法が挙げられるが、ベーキング中に装置が使用できないこと、ベーキングによって大量に再蒸発した MAI が装置内部に悪影響を及ぼすことが懸念されるため、本研究ではベーキングを実施していない。よって、膜厚比を PbI₂ : MAI = 5 : 1 としたうえで、PbI₂ の残留の有無について複数回確認することにした。

表 3-4 XRD パターンにおける下地による MAPbI₃(●)に対する PbI₂(*)のピーク強度比の比較. r/p はルブレ/ペンタセン, r はルブレ.

バッチ	成膜回数	下地	*/●
A	10	r/p	0
		r	0
B	10	r/p	0.042
		r	0.028
C	70	r/p	0.006
		r	0
D	70	r/p	0.010
		r	0

表 3-4 にはバッチごとの PbI₂ の残留量を示した. どのバッチでも残留量は 5 % 未満に抑えられていることがわかる. また, バッチ C, D については下地をルブレとした場合に PbI₂ のピークが検出されなかった. この要因について表 3-5 を用いて述べる.

表 3-5 下地の異なる試料における XRD パターンの MAPbI₃ 強度比. r/p はルブレ/ペンタセン, p はペンタセン, r はルブレ.

PbI ₂ : MAI	下地	MAPbI ₃ 強度比
15 : 1	r/p vs p	0.984
10 : 1	r/p vs p	1.381
5 : 1	r/p vs r	0.021
5 : 1	r/p vs r	0.008

表 3-5 は, 表 3-3 の 4 つの試料および表 3-4 のバッチ C, D の 4 試料について, XRD パターンにおける 14 deg 付近の MAPbI₃ の強度比をまとめたものである. ここで示した強度比は, ルブレ/ペンタセンを使用した試料に対するペンタセンのみ (またはルブレのみ) を使用した試料の強度比を表しており, 下地によって MAPbI₃ の強度に差があるかを確かめるために示したものである. この結果

から、r/p と p を比較すると MAPbI₃ の強度が同程度であるのに対し、r/p と r を比較するとルブレンのみ使用した試料の MAPbI₃ の強度が極端に弱いことがわかる。この結果より、表 3-4 のバッチ C、D において PbI₂ が検出されなかったのは、ルブレンのみを下地とした方が PbI₂ の残留量が少ないためではなく、PbI₂ の (001)面が基板と平行になっている割合が少ないためと考えられる。以上のように PbI₂ の残留量について再現性が得られたため、PbI₂ : MAI = 5 : 1 を最適な膜厚比とした。

3.4 ペロブスカイト太陽電池の性能評価

下地をペンタセンまたはルブレン/ペンタセンとした PSC をひとつずつ作製した。試料ひとつにつきセルは 3 つあり、図 3-13 に最も変換効率が高いセルの $J-V$ 特性を、表 3-6 にその性能パラメータを示す。なお、この PSC は図 3-12 による検証前に作製したため、膜厚比として PbI₂ : MAI = 10 : 1 を採用し、交互成膜回数を 45 回として作製している。

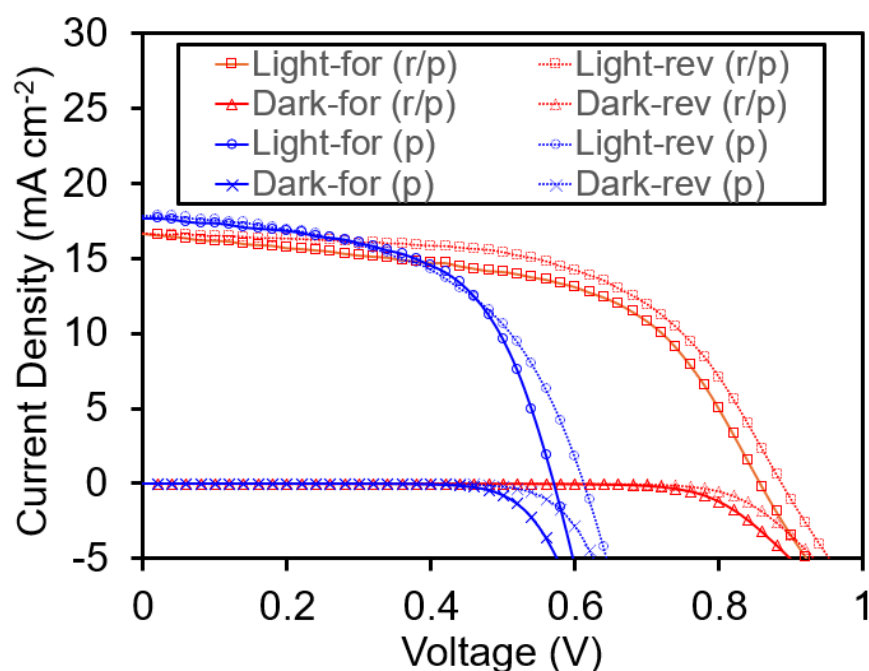


図 3-13 下地の異なる PSC の $J-V$ 特性。

r/p はルブレン/ペンタセン，p はペンタセン。

表 3-6 図 3-13 に示した下地の異なる PSC の性能パラメータ. 短絡電流密度 J_{sc} , 開放電圧 V_{oc} , フィルファクター FF, 変換効率 η .

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
r/p	16.64	0.89	0.58	8.50
p	17.87	0.57	0.59	6.05

これらの結果から, 下地をルブレン/ペンタセンとした方が高い変換効率を示すことがわかった. 性能パラメータのうち, 特に差が大きい V_{oc} について考える.

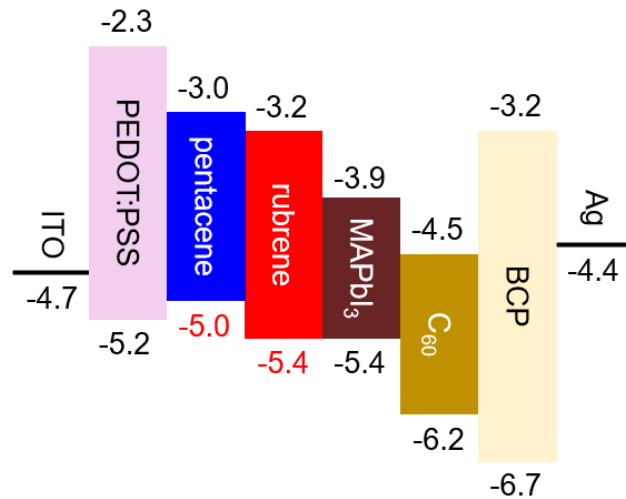


図 3-14 PSC のエネルギーダイアグラム. ITO, Ag には仕事関数を, それ以外の各層には上端に LUMO (CB) 準位, 下端に HOMO (VB) 準位を記載した. 単位はすべて eV.

図 3-14 に PSC のエネルギーダイアグラムを示した. 各エネルギー準位は先行研究に従っており (ITO[36], PEDOT:PSS[88], ペンタセン[36], ルブレン[89] MAPbI₃[36], C₆₀[36], BCP[36], Ag[36]), 真空準位を基準としている. ここで, ペンタセンとルブレンの HOMO 準位に差があることがわかる. PSC において MAPbI₃ に隣接する HTL の最高被占軌道 (HOMO) 準位が深いほど V_{oc} が大きくなる[90] ことから, V_{oc} の向上はこの HOMO 準位の差に起因していると考えられる. ただし, HTL の HOMO 準位が MAPbI₃ の VB より深いと, かって正孔輸送を阻

害することに留意する必要がある。更に、今回交互蒸着で採用した膜厚比は PbI_2 : $\text{MAI} = 10 : 1$ であるが、表 3-3 に示したように PbI_2 の残留量に差はなく、PSC の性能に影響はないといえる。なお、より正確にエネルギー準位の影響を評価する場合、半導体のヘテロ接合界面におけるバンド曲がりを考慮する必要がある。本研究では特に、 MAPbI_3 /ルブレイン界面、ルブレイン/ペンタセン界面の解析が重要であるが、X 線光電子分光法 (XPS) や紫外光電子分光法 (UPS) といった測定を実施していないため、図 3-14 のような界面の効果を無視したエネルギーダイアグラムを示した。以下に界面の解析を実施している研究例を 2 例紹介する。まず、Ji らは MAPbI_3 膜上にルブレインを蒸着することで、 MAPbI_3 側に約 0.1 eV の上向きのバンド曲がり、ルブレイン側に約 0.3 eV の下向きのバンド曲がりが生じることを明らかにし、この結果、 MAPbI_3 /ルブレイン界面で正孔を輸送しやすく、電子をブロックできることを報告した[32]。次に、Mao らは copper hexadecafluorophthalocyanine (F_{16}CuPc) 膜上に copper(II) phthalocyanine (CuPc) を蒸着することで、 CuPc 側に約 0.6 eV の上向きのバンド曲がりが生じることを明らかにした[91]。この例で使用した材料は本研究と無関係であるが、 F_{16}CuPc と CuPc はともにペンタセンやルブレインのような π 共役系分子であり、かつ edge-on 配向で成長した膜であるため紹介した。

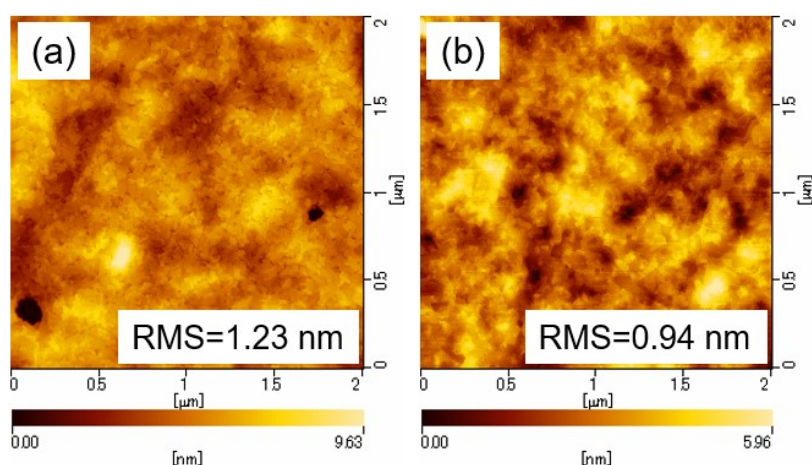


図 3-15 下地の異なる MAPbI₃ の AFM 像 (2μm × 2μm).

(a) MAPbI₃/ルブレン/ペンタセン, (b) MAPbI₃/ペンタセン.

次に、成膜回数を 5 回とした MAPbI₃ 膜の AFM 像を図 3-15 に示した. いずれも RMS が 1 nm 程度の平坦な膜であることから、成膜初期段階すなわち MAPbI₃/HTL 界面付近のモルフォロジーが良好であり、PSC の再結合における影響の差は少ないといえる. 以上の検討から、表 3-6 に示した PSC の性能差は、主にペンタセンとルブレンの HOMO 準位の差に起因していると考えられる.

その後、下地をルブレンまたはルブレン/ペンタセンとした PSC をひとつずつ作製した. 試料ひとつにつきセルは 3 つあり、図 3-16 に最も変換効率が高いセルの $J-V$ 特性を、表 3-7 にその性能パラメータを示す. なお、この PSC は膜厚比として PbI₂ : MAI = 5 : 1 を採用し、交互成膜回数を 50 回として作製した.

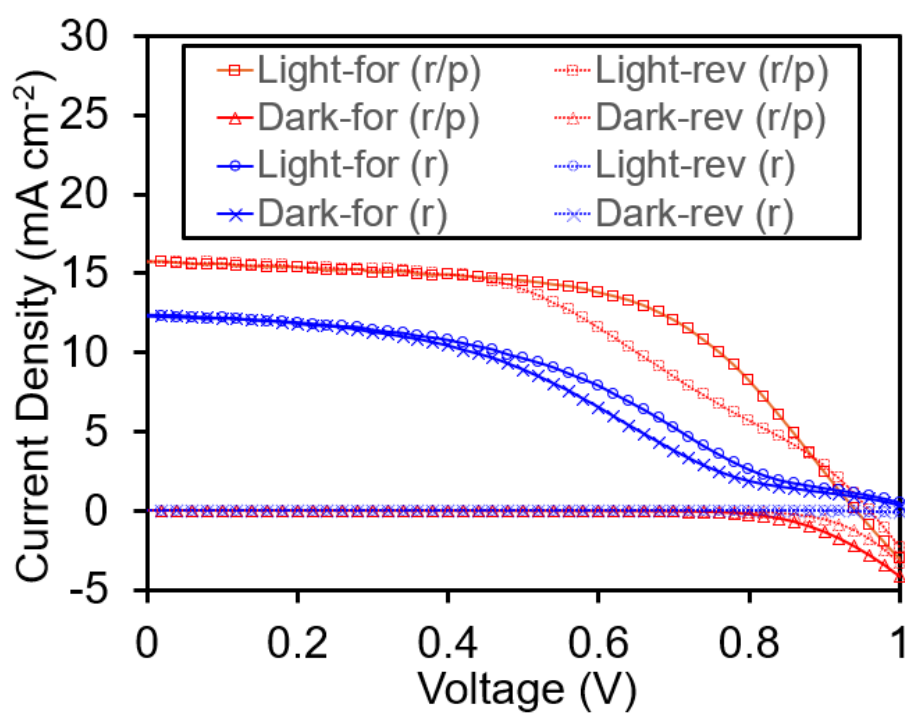


図 3-16 下地の異なる PSC の J - V 特性.
 r/p はルブレン/ペンタセン, r はルブレン.

表 3-7 図 3-16 に示した下地の異なる PSC の性能パラメータ

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
r/p	15.77	0.94	0.58	8.57
r	12.40	1.02	0.35	4.49

これらの結果から, 下地をルブレン/ペンタセンとした方が高い変換効率を示すことがわかった. 性能パラメータのうち, 特に差が大きい J_{sc} について考える.

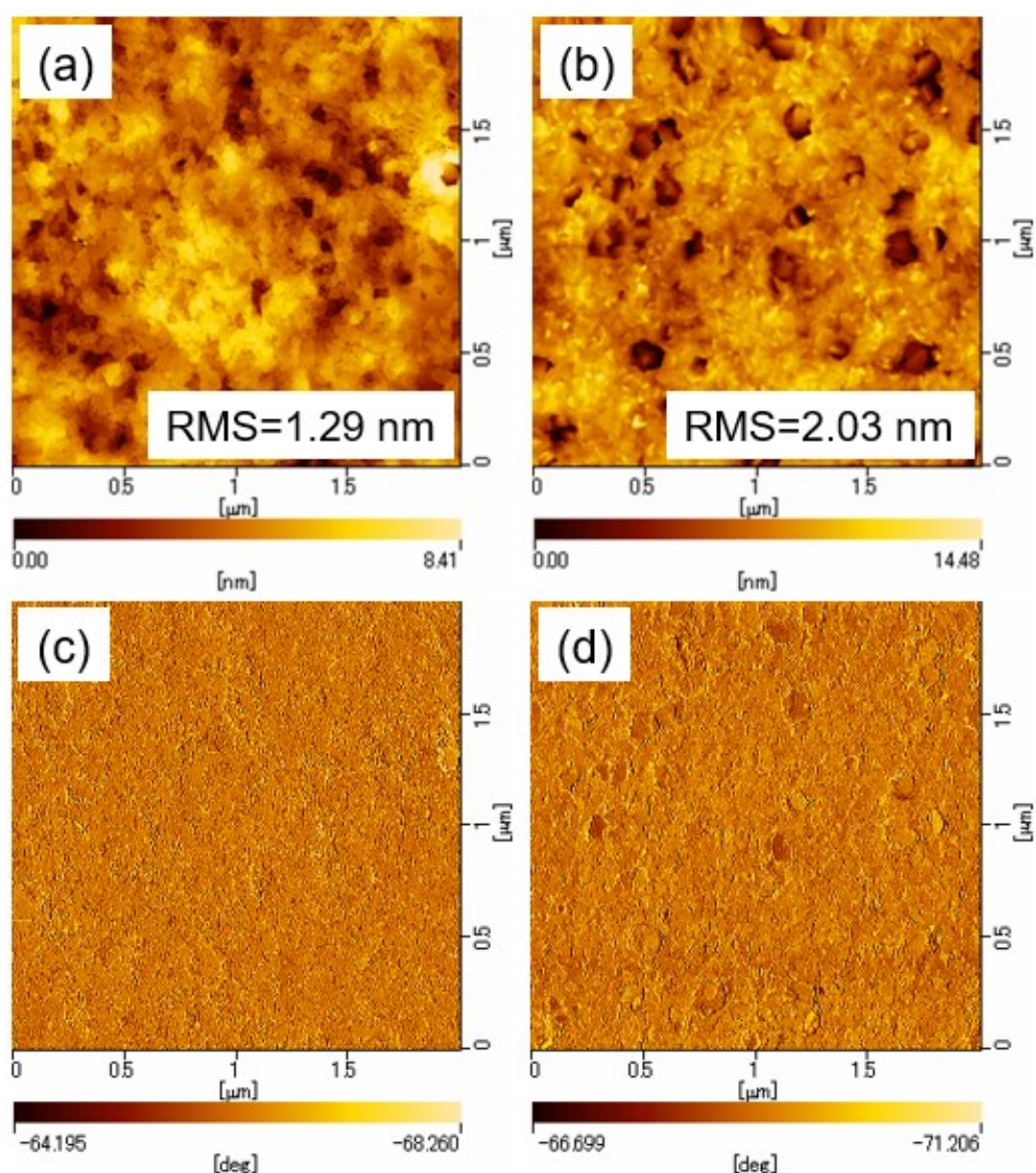


図 3-17 下地の異なる MAPbI₃ の AFM 像 (2μm × 2μm).

(a), (b)は TOPO 像, (c), (d)は位相像.

(a)(c) MAPbI₃/ルブレン/ペンタセン, (b)(d) MAPbI₃/ルブレン.

図 3-17 に下地をルブレン/ペンタセン, ルブレンとした MAPbI₃ の AFM 像を示した. なお, MAPbI₃ の交互成膜回数は 5 回とした. ルブレンを下地とした(b)では表面にボイドが存在しており, (a)と比べて RMS が大きいことがわかる. ボイドが存在することにより, MAPbI₃/ルブレン界面の接触面積が減少し, 正孔の

輸送効率が低下する。この結果、界面において再結合が起こりやすくなり、 J_{SC} が低下したものと考えられる。以上のように、ルブレन、ペンタセン、ルブレン/ペンタセンを下地とする PSC の性能を比較することで、ルブレン/ペンタセン二重層が最も優れた変換効率を示し、HTL としての有効性を確認できた。次に、下地による MAPbI₃ の配向性の違いを確認するため、GIWAXS パターンを図 3-18 に示した。

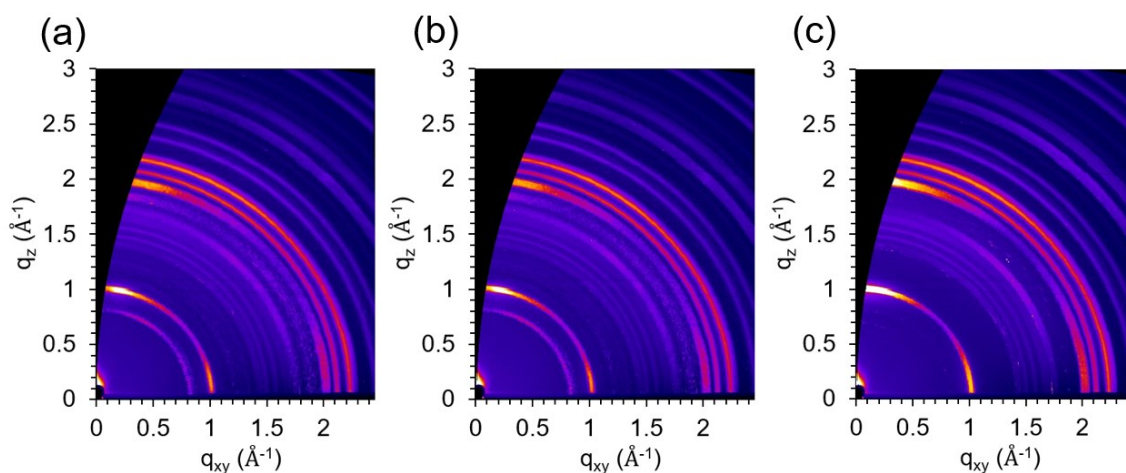


図 3-18 交互蒸着法により作製した下地の異なる MAPbI₃ の GIWAXS パターン。入射角は 0.24 deg. (a) MAPbI₃/ルブレン/ペンタセン, (b) MAPbI₃/ペンタセン, (c) MAPbI₃/ルブレン。

図 3-18 のように、どの下地を使用してもスポットパターンは確認できず、面外配向制御ができていないことがわかった。これについては、交互蒸着における MAI の供給量が過剰であったためと考えられる。配向制御されたルブレン上に PbI₂ が堆積され、ルブレンの結晶格子に従って成長しても、MAI が過剰に供給されると合成された MAPbI₃ 結晶の格子間隔が変化して歪みが生じ、結果として配向成長を阻害したと推測できる。なお、(a)と(b)において半径 0.83 Å⁻¹ 程度のリングパターンが確認されている。MAI 結晶は、常温では正方晶（格子定数は $a = 5.11$ Å, $c = 8.95$ Å）が安定であり[92], XRD パターンにおいては 9.8 deg 付近に (001)面が、19.8 deg 付近に(002)または(101)面が検出され[93], これらは GIWAXS

パターンのリング径ではそれぞれ 0.7 , $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ に相当し, (001) 面を除いて半径 $1 \text{ \AA}^{-1}$ 未満のリングを形成する MAI の結晶面はないため, 半径 $0.83 \text{ \AA}^{-1}$ のリングは MAI 結晶由来ではないと思われる. 一方 PbI_2 について 2.2.2 項に記載した格子定数に従うと, 図 3-9 などの XRD パターンで 12.6 deg 付近に検出される PbI_2 の (002) 面のリングは半径が $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ となり, やはり異なっている. これが何の結晶面由来であるか特定できていないが, PbI_2 結晶格子に MAI 分子が過剰に侵入したことで PbI_2 の格子間隔が広がり, これを検出した可能性が挙げられる.

本章では交互蒸着法を用いて PSC を作製してきた. 交互蒸着の成膜回数を増やすと MAPbI_3 の膜厚が増えて変換効率向上が期待できる一方, 成膜時間の長期化により MAI 成膜の制御性が悪化する課題を抱えている. これに加えて図 3-18 に示したように面外配向制御を実現できていない. そこで次章では, MAPbI_3 の成膜手法を変更することとし, MAI の蒸着プロセスを回避できる 2 ステップ法を使用する.

第4章 2ステップ法により作製したペロブスカイト

4.1 目的

本章では、蒸着プロセスにおける課題であった MAI の蒸着を回避するため、 PbI_2 蒸着膜を MAI 溶液に浸漬する 2 ステップ法によって MAPbI_3 を成膜する。下地による MAPbI_3 の配向性の違いを確認したうえで、本研究で提案するペンタセン/ルブレニ二重層が PSC の性能向上に貢献することを示す。

4.2 2 ステップ法の条件最適化

4.2.1 PbI_2 の膜厚

まず、 PbI_2 の成膜条件として、その膜厚に注目した。 PbI_2 膜が厚ければ、それだけ反応後の MAPbI_3 膜は厚くなり PSC における光吸収量が多くなるため、 PbI_2 の膜厚は重要な要素である。一方で、 PbI_2 膜を厚くしすぎると MAI が膜内部まで浸透しきれず、未反応の PbI_2 が残留し、かえって PSC の性能を悪化させることにつながる。更に、本研究では PbI_2 の下地を変えて比較するため、MAI の浸透度合いが下地に依存する可能性があり、 PbI_2 の残留量が異なっていた場合 PSC の性能に影響することが考えられる。これでは PSC の性能における下地の影響を評価することが困難であるため、 PbI_2 の残留が生じさせないために、 PbI_2 の膜厚は 100 nm とした。MAI の浸漬条件を検討しても PbI_2 の残留が解消できない場合は、 PbI_2 の膜厚を薄くする必要があることに注意する。

4.2.2 MAI 浸漬後のポストアニール条件

MAI 浸漬後のポストアニール温度については Wang らによってその影響が検討されており、90 °C から 130 °C までポストアニール温度を 10 °C ずつ上げると、PSC の変換効率は 120 °C で最大となり、130 °C で MAPbI_3 膜の一部が分解されることにより低下することを報告している[94]。よってポストアニール温度は 120 °C とした。なお、ポストアニール時間は 20 min として実験を行った。

4.2.3 MAI の浸漬条件

PbI_2 を MAI 溶液に浸漬する場合、主なパラメータは浸漬時間と溶液濃度である。そこで、浸漬時間を 1 または 10 min とし、溶液濃度を 10 または 20 mg/mL とした計 4 条件について XRD パターンを比較した。図 4-1 にその結果を示す。

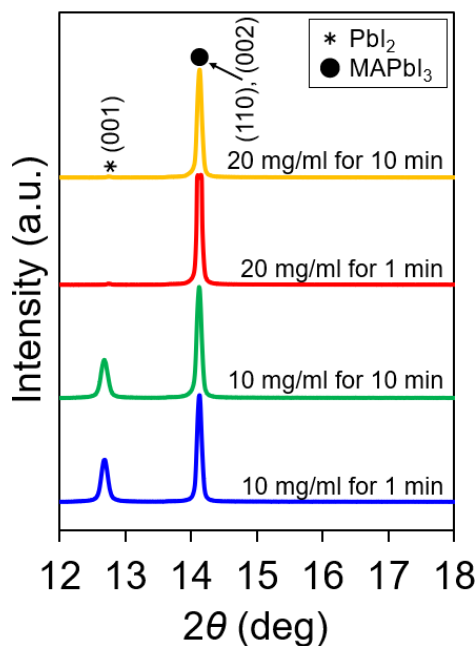


図 4-1 2 ステップ法により作製した浸漬条件の異なる MAPbI₃ の面外 XRD パターン。下地はすべてルブレノ/ペンタセンとした。

この結果から、 PbI_2 の膜厚を 100 nm とした場合、MAI 溶液の濃度を 10 mg/mL とすると未反応の PbI_2 が残留するものの、20 mg/mL とすればほとんど残留しないことがわかった。さらに注目すべきは、表 4-1 に示したように、濃度 10 mg/mL においては浸漬時間を 1 min から 10 min と 10 倍にしても、 PbI_2 と MAPbI₃ の強度比は 0.3 以上であるのに対し、濃度を 2 倍にすると浸漬時間 1 min でも大幅に残留が解消されている点である。このことから、 PbI_2 膜に対する MAI のインターカレーションは 1 min 程度で十分進行し、その度合いは MAI の濃度に依存していることがわかる。

表 4-1 図 4-1 における MAPbI_3 (●)に対する PbI_2 (*)のピーク強度比

MAI 濃度(mg/mL)	浸漬時間(min)	* / ●
10	1	0.360
10	10	0.307
20	1	0.007
20	10	0.009

以上から, MAI 溶液の濃度は 20 mg/mL とし, 浸漬時間は実験時間を短縮するために 1 min とした. ここで, 下地を変えた MAPbI_3 膜の XRD パターンを図 4-2 に示した. この結果から, 今回採用した 2 ステップ法の条件により, 下地によらずに PbI_2 の残留を回避できる (MAPbI_3 (●)に対する PbI_2 (*)のピーク強度比はいずれも 1 %未満) ことが確認できる.

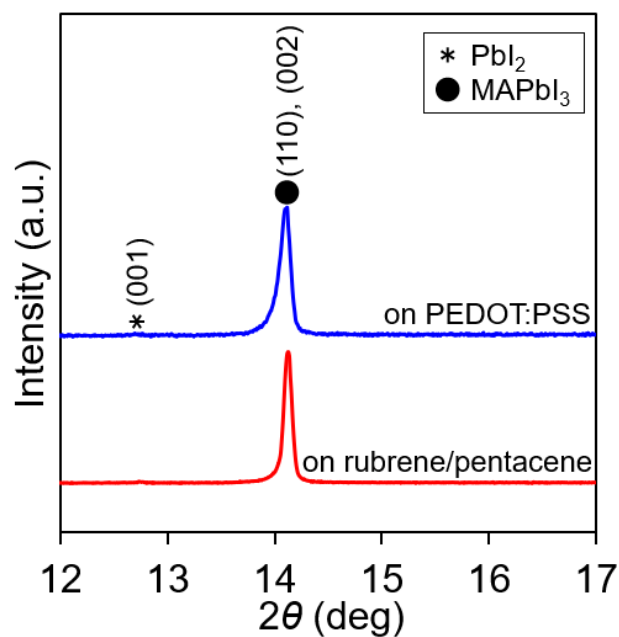


図 4-2 2 ステップ法により作製した下地の異なる MAPbI_3 の面外 XRD パターン. 浸漬条件はすべて濃度を 20 mg/mL, 時間を 1 min とした.

4.3 MAPbI₃ の配向制御における下地材料の影響

PbI₂ 膜と MAPbI₃ 膜について、表面モルフォロジーにおける下地の影響を調べるために AFM 像を観察した。図 4-3 にその結果を示す。

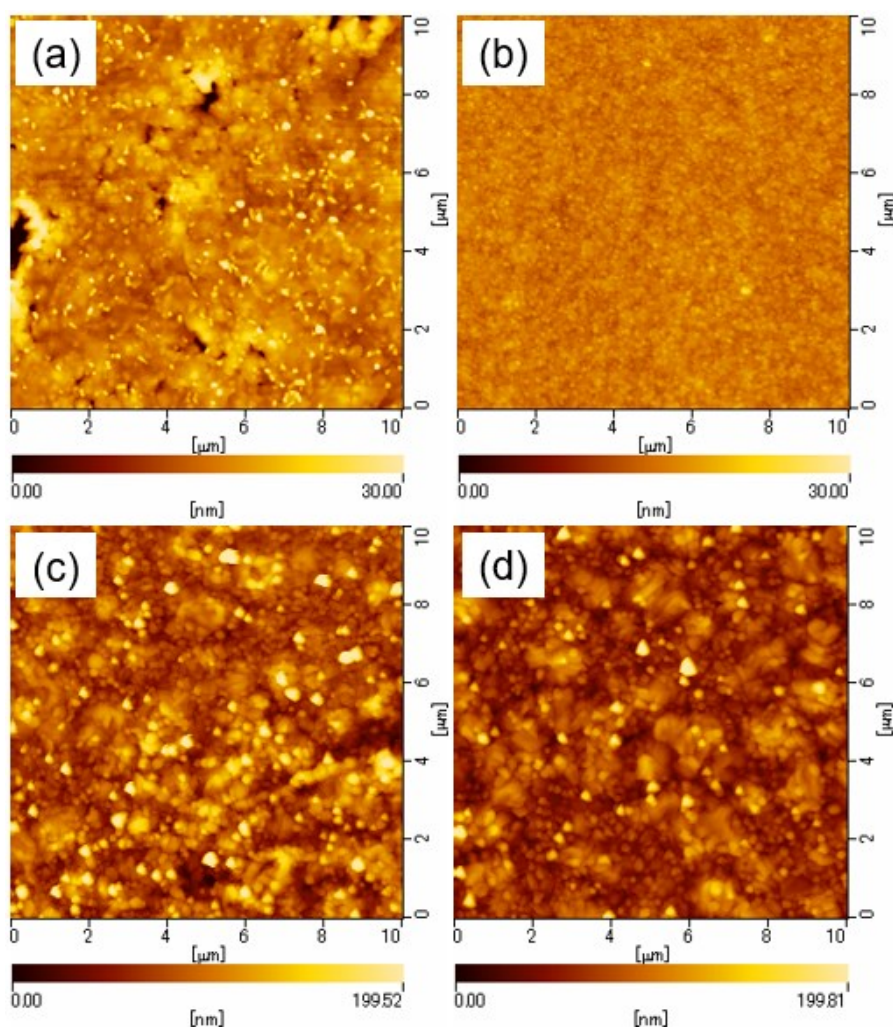


図 4-3 PbI₂, MAPbI₃ の AFM 像 (10 μm × 10 μm). (a) PbI₂/ルブレン/ペンタセン, (b) PbI₂/PEDOT:PSS, (c) MAPbI₃/ルブレン/ペンタセン, (d) MAPbI₃/PEDOT:PSS.

まず PbI₂ 膜については下地による影響が大きく, (a)ルブレン/ペンタセンの場合, 全体は層状に成長しているものの一部にクラックと凝集が生じており, (b) PEDOT:PSS の場合, 粒径 100 nm 程度の粒子が均一に密集している。図 4-4 に示

した XRD パターンのように、PEDOT:PSS はアモルファス膜であり配向性を有しないが、 PbI_2 膜は面外方向について PEDOT:PSS 上でも(001)面配向成長が認められるため、(b)の成長様式は、 PbI_2 が下地と無関係に、自律的に成長した結果であると思われる。これに対して(a)では配向成長したルブレ膜の影響を受けており、 PbI_2 がルブレの結晶格子に従って成長した結果、図 3-6 (d)-(f)にみられるルブレ膜のクラックが反映されたか、格子不整合によるひずみを緩和するためにクラックが生じたと考えられる。なお、 PbI_2 がルブレ上で配向成長する点については既に報告例がある[28]。

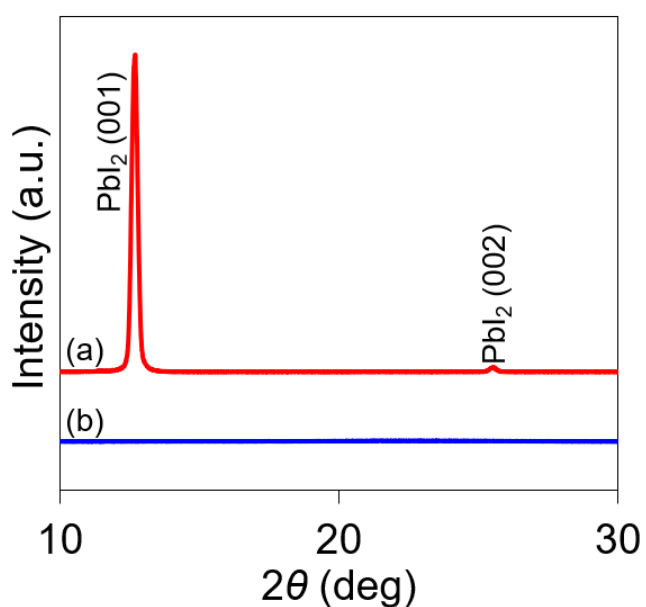


図 4-4 (a) PbI_2 /PEDOT:PSS, (b) PEDOT:PSS の面外 XRD パターン

これに加えて, PbI_2 の GIWAXS パターンを図 4-5 に示した.

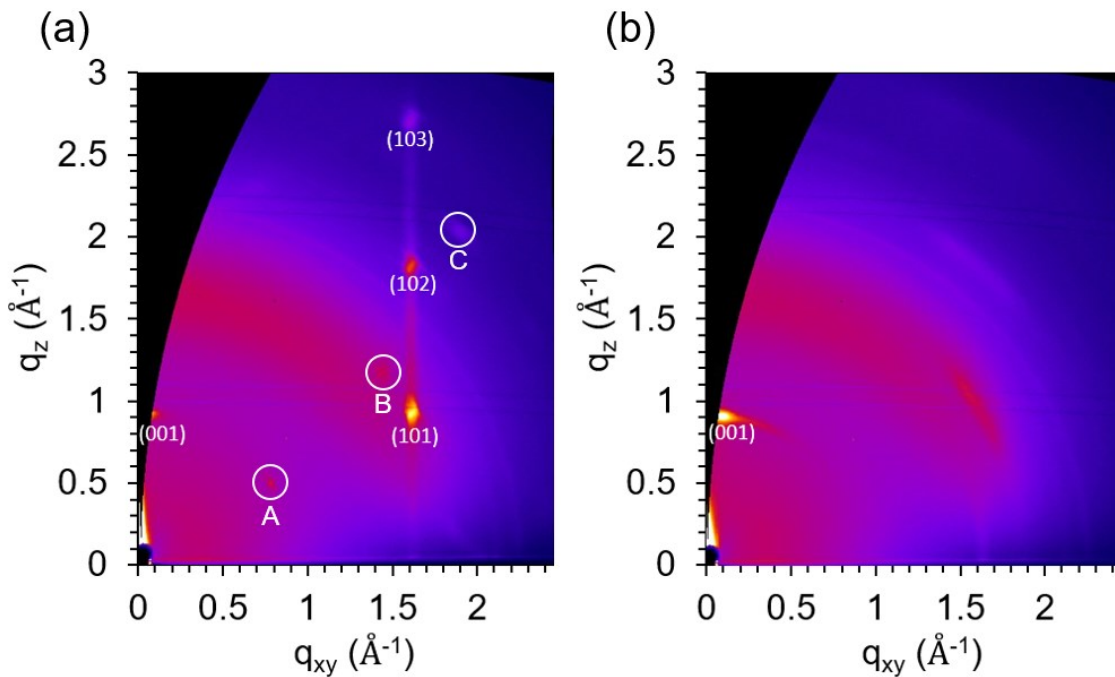


図 4-5 PbI_2 の GIWAXS パターン. 入射角は 0.12 deg.

(a) PbI_2 /ルブレン/ペンタセン, (b) PbI_2 /PEDOT:PSS.

図 4-5 について, ルブレン/ペンタセンを下地とした(a)にのみ PbI_2 の(101), (102), (103)面のスポットパターンが検出された. この結果は, PbI_2 結晶がその c 軸を基板表面と垂直になるように成長していることを示唆しており, ルブレン/ペンタセンによる PbI_2 の面外配向成長を確認できた. 一方で(a)では異なる配向性を示す A~C のスポットも検出された. B, C についてはどの結晶面由来のスポットか不明であるが, A については(001)面由来であると考えられる. このことから PbI_2 結晶の c 軸が基板表面に対して特定の方角を向いて成長していることが予想され, 少なくとも 2 種類の配向が存在していると考えられる. 一方で MAPbI_3 膜について図 4-3(c), (d)を比較すると, 表面はいずれも粒径 100 nm 程度の粒子で構成されており, 構造が酷似していることがわかる. このことから 2 ステップ法によって MAPbI_3 膜を作製した場合, 少なくとも膜表面近傍の配向性については下地による影響がないといえる.

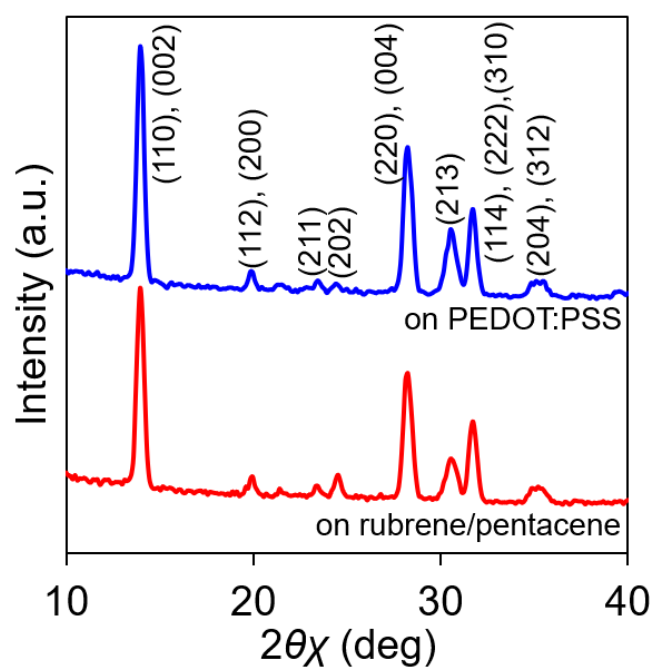


図 4-6 2 ステップ法により作製した下地の異なる
MAPbI₃ の面内 XRD パターン

図 4-6 に MAPbI₃ 膜の面内 XRD パターンを示した。この結果から、複数の配向が面内方向に存在しており、下地をルブレン/ペンタセン、PEDOT:PSS のいずれとした場合でも、膜表面近傍については面内配向が無秩序であることがわかる。そこで、面内、面外とは異なる方向の配向性について確認するため、GIWAXS パターンを取得した (図 4-7)。

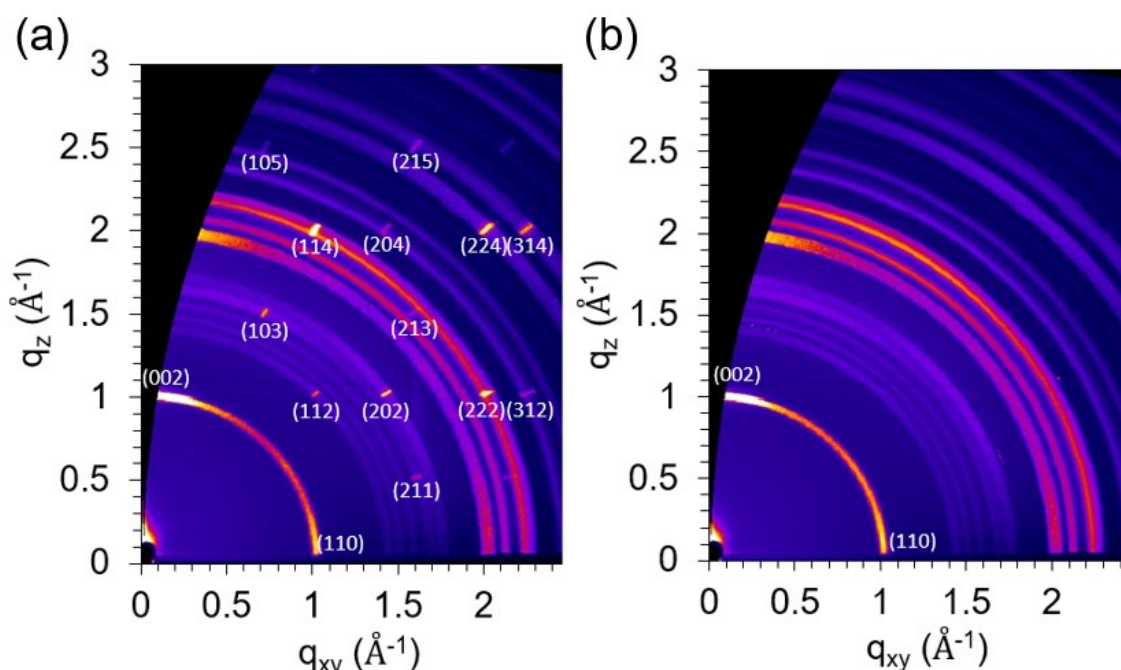
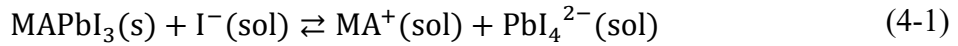


図 4-7 2 ステップ法により作製した下地の異なる

MAPbI₃ の GIWAXS パターン. 入射角は 0.24 deg.

(a) MAPbI₃/ルブレン/ペンタセン, (b) MAPbI₃/PEDOT:PSS.

図 4-7 から, 下地をルブレン/ペンタセンとした試料にのみ MAPbI₃ 由来のスポットパターンが検出され, 配向制御が実現していることがわかる. 一方, (a)と(b)には共通して複数のリングパターンがあり, どちらを下地としても配向が無秩序な領域の存在を示唆している. この無秩序な領域は, 図 4-3(c), (d)が酷似していることから表面近傍に存在しているものと予想することができ, その形成は以下の溶解 - 再結晶過程 (dissolution-recrystallization process) によって説明することができる. 溶解 - 再結晶過程は Chauhan らによって報告されている 2 ステップ法の MAPbI₃ 合成時にみられる過程である[95]. まず, PbI₂ 膜表面に MAI 溶液が滴下されると, 最表面の PbI₂ と MAI が反応して MAPbI₃ の保護層が形成される. この保護層は PbI₂ 膜内部に MAI が浸透するのを障害し, MAPbI₃ の合成反応を妨げるはずである. しかし実際には最終的に膜内部の PbI₂ も MAPbI₃ に変化しているため, その合成過程において保護層が溶解することを考慮したのが溶解 - 再結晶過程であり,



のように表せる。右に向かう反応は、膜として存在する MAPbI_3 がヨウ化物イオンと反応することで溶解する過程を、左に向かう反応は MAPbI_3 が再結晶化する過程をそれぞれ示している。下地をルブレン/ペンタセンとした場合、配向制御された PbI_2 膜を MAI に浸漬することになるが、表面では結晶化した MAPbI_3 が溶解すると、 MA^+ や PbI_4^{2-} が一度膜表面から離れることで下地による配向制御が失われ、それが再結晶化することで配向が無秩序な表面が形成されていると考えられる。なお、図 4-5(a)では PbI_2 の複数の配向成長が確認されたが、図 4-7(a)では c 軸が基板表面に垂直になる配向のみが確認されている。これは、 PbI_2 が MAI と反応して MAPbI_3 に変化する際に、図 2-6 のような八面体が倒れている状態から図 2-7 のように八面体が立ち上がる状態に遷移するため、 MAPbI_3 の配向が統一されたものと考えられる。

4.4 ペロブスカイト太陽電池の性能評価

図 2-18 に示した素子構造で下地の異なる PSC を作製し，その J - V 特性を測定した。

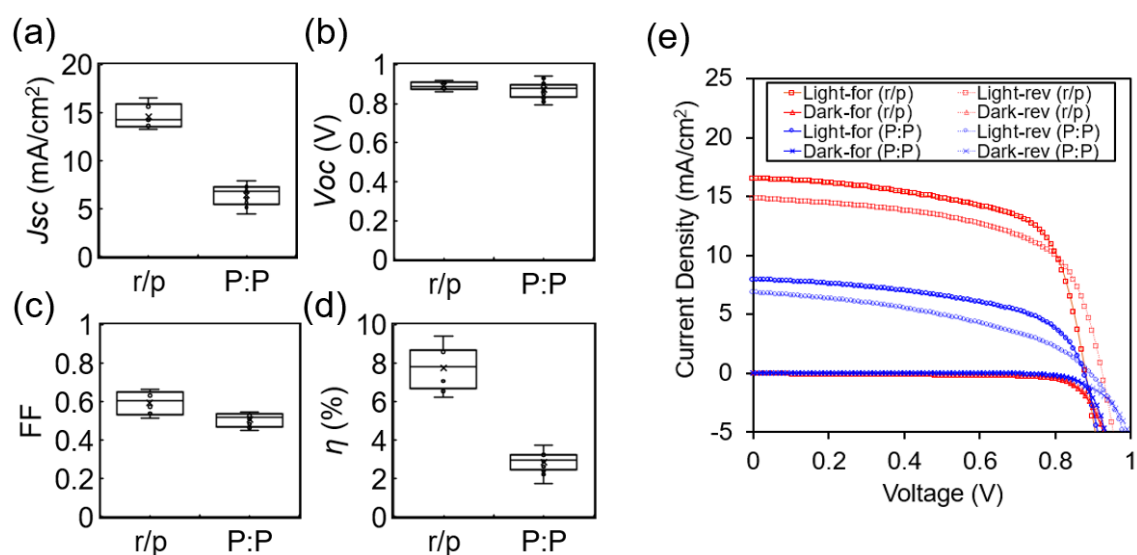


図 4-8 (a)-(d) PSC 性能パラメータの箱ひげ図，(e)変換効率が最大だったセル（チャンピオンセル）の J - V 特性．(a)短絡電流密度 J_{SC} ，(b)開放電圧 V_{OC} ，(c)フィルファクターFF，変換効率 η ．r/p はルブレノ/ペンタセン，P:P は PEDOT:PSS.

表 4-2 図 4-8 の PSC 性能パラメータ．平均値 $\pm$ 標準偏差で表しており，括弧内にはチャンピオンセルの値を示してある．

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
r/p	14.60 $\pm$ 1.13 (16.51)	0.89 $\pm$ 0.02 (0.88)	0.59 $\pm$ 0.06 (0.65)	7.76 $\pm$ 1.20 (9.42)
P:P	6.45 $\pm$ 1.03 (7.94)	0.87 $\pm$ 0.04 (0.88)	0.51 $\pm$ 0.03 (0.54)	2.85 $\pm$ 0.54 (3.73)

図 4-8, 表 4-2 に MAPbI_3 の下地をルブレノ/ペンタセン, PEDOT:PSS とした場合の J - V 特性の測定結果を示した。これらの結果より, 下地をルブレノ/ペンタセンした場合の方が変換効率は明らかに高くなっており, ルブレノ/ペンタセンが HTL として優れていることが示された。各パラメータに注目すると, V_{oc} はほとんど同じ値となっている一方で J_{sc} における差が大きく, これが変換効率に影響しているといえる。まず V_{oc} は HTL が異なっていることから, その HOMO 準位の差によってルブレノ/ペンタセンを使用した方が高い値になることが予想されたが, 実際には差がない結果となっている。 V_{oc} は光を吸収して生成される電子と正孔のエネルギー準位差に基づく数値であり, MAPbI_3 のバンドギャップを考えると損失がなければ 1 V を超えるのが一般的である。今回作製した試料では, より高効率なルブレノ/ペンタセンを使用した試料でも V_{oc} は 0.9 V を下回っている。このことから, HTL の準位差以前にキャリア輸送における抵抗が大きいたことが懸念され, 特に今回検討していない ETL の膜厚を変更することで改善が期待できる。次に J_{sc} の差について, それがキャリア再結合に依存していることから, 再結合の起きやすさが下地によって異なっているためと考えられる。 MAPbI_3 の再結合中心は ETL, HTL それぞれの界面に存在するが, 4.3 節で述べたように, ETL との界面付近における MAPbI_3 のモルフォロジーについては下地による影響が少ない。よって J_{sc} の差異が生じた要因は HTL/ MAPbI_3 界面にあると考えた。下地がルブレノ/ペンタセンの場合, ルブレノの結晶格子に従って MAPbI_3 結晶が成長しているため, HTL/ MAPbI_3 界面が密着しており, 正孔が効率的に輸送され再結合が起きにくい。一方で下地が PEDOT:PSS の場合, PEDOT:PSS はアモルファス膜で, MAPbI_3 は粒子状に成長しているため, HTL/ MAPbI_3 界面が密着しておらず HTL に正孔が輸送される前に再結合が起こりやすい。このことを確かめるため, J_{sc} の照射強度依存性を調べた。その結果を図 4-9 に示す。照射強度を 100 mW/cm^2 とすると, J_{sc} はルブレノ/ペンタセンを下地とした試料の方が明らかに高いが, $10, 25 \text{ mW/cm}^2$ ではその差はほとんどなくなり, PEDOT:PSS の方が高くなっている。このような照射強度依存性はキャリアの輸送効率に関係していると考えられる。

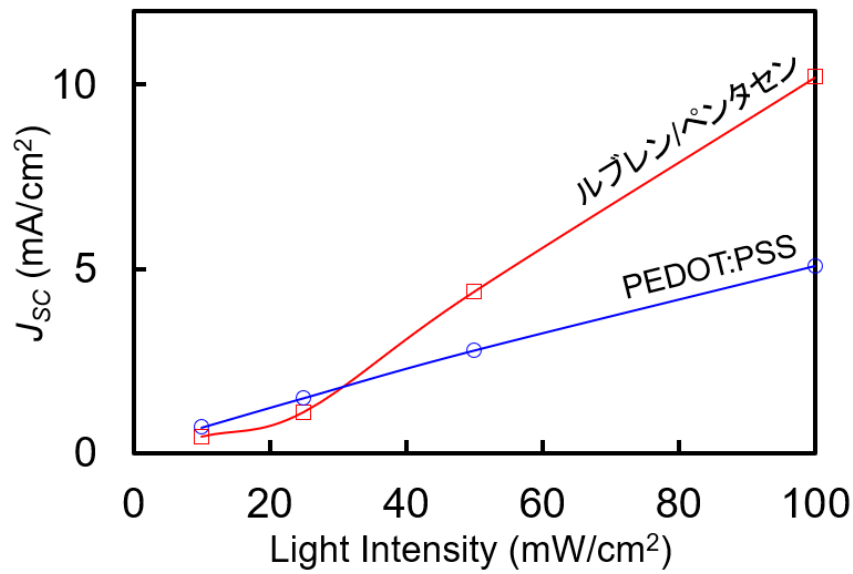


図 4-9 J_{sc} の照射強度依存性.

測定したのは図 4-8(e)に示したチャンピオンセル.

光を吸収した MAPbI_3 層で発生した正孔はやがて HTL/ MAPbI_3 界面に到達し、その後 HTL へと輸送される. このとき、輸送効率が高ければ同時に多数の正孔を輸送することができるが、輸送効率が低いと、同時に輸送できる正孔が少なく、 MAPbI_3 内に残った正孔が再結合により失われる. この過程は照射強度が高いほど大きく影響し、PSC の J - V 特性を測定する際に重要な要素となる. 逆に、一度に照射する強度が低い場合、たとえば波長別に光を照射する EQE スペクトルにおいては両者の差は小さくなると予想できる.

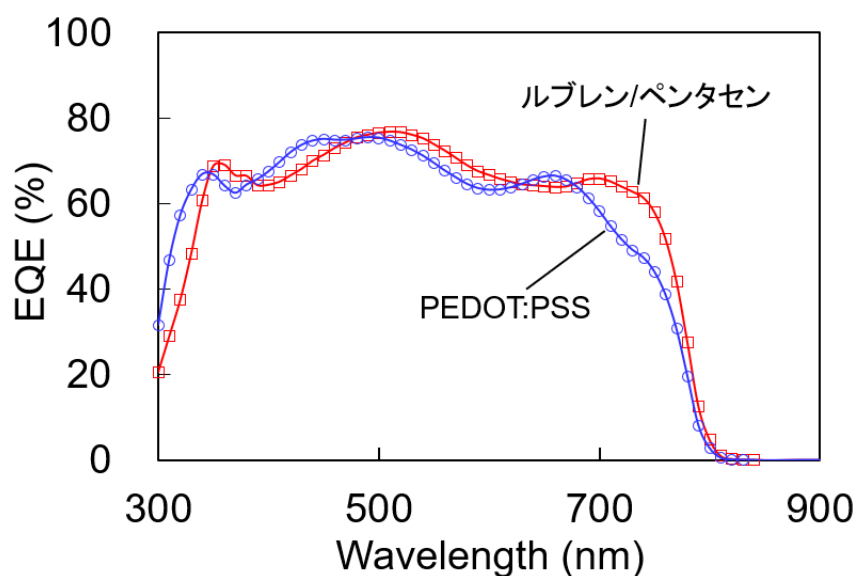


図 4-10 PSC の EQE スペクトル.

測定したのは図 4-8(e)に示したチャンピオンセル.

図 4-10 に図 4-8(e)のチャンピオンセルの EQE スペクトルを示した. J - V 特性における J_{SC} は 2 倍ほどの差があったが, EQE スペクトルから計算される J_{SC} はルブレン/ペンタセンの場合で 17.33 mA/cm^2 , PEDOT:PSS の場合で 16.45 mA/cm^2 と, 差が小さくなっている. このことから, 下地によって再結合の起こりやすさに差が生じている可能性が示唆された. 以上の検討により, MAPbI_3 の下地としてルブレン/ペンタセンを使用することで, PEDOT:PSS のみを使用した場合よりも優れた性能を有する PSC を作製でき, MAPbI_3 の成膜手法を 2 ステップ法とした場合においてもルブレン/ペンタセン二重層の有用性を示すことができた.

第5章 結論と今後の展望

本博士論文では、ルブレン/ペンタセン二重層を用いて $\text{MAPbI}_3/\text{OSBL}$ 界面の状態を改善し、さらに MAPbI_3 の結晶配向を制御することにより、PSC におけるキャリア輸送の効率化と再結合の低減を実現して変換効率が向上することを提言してきた。

第3章では、まず OSBL の成膜条件を最適化し、ペンタセンを使用することでルブレンの配向制御が実現できることを確認したうえで、平坦性に優れた下地を作製する手法を示した。その後 MAI と PbI_2 を用いた交互蒸着法により MAPbI_3 を成膜し、MAI と PbI_2 の膜厚比を制御してどの OSBL を下地としても PbI_2 の残留が生じない成膜条件を見出した。そこで OSBL としてルブレン、ペンタセン、ルブレン/ペンタセン二重層を使用して PSC を作製したところ、ルブレン/ペンタセン二重層を使用した試料が最も優れた変換効率を示した。

第4章では、第3章で示した手法で OSBL を作製し、これを下地として成長させた PbI_2 蒸着膜を MAI 溶液に浸漬する2ステップ法により MAPbI_3 を成膜し、MAI 溶液の濃度と浸漬時間を制御して OSBL の有無によらずに PbI_2 の残留が生じない成膜条件を確立した。最後に、OSBL としてルブレン/ペンタセン二重層を使用した場合と、OSBL を挿入しない場合で PSC の性能を比較したところ、交互蒸着法よりも高い変換効率を達成することができ、ルブレン/ペンタセン二重層が PSC 性能の向上に寄与することがわかった。

本博士論文内で成膜した MAPbI_3 膜は膜厚が 300 nm 以下となっており、光吸収、ひいては PSC の変換効率を向上させるうえでは膜厚を増やす余地が残されている。交互蒸着法においては MAI の高い蒸気圧による成膜制御性の問題が存在するが、2ステップ法であれば PbI_2 の膜厚を増やして MAI 溶液の濃度や浸漬時間を変えることで、より厚い MAPbI_3 膜を成膜することは十分可能であると考えている。ただし、膜厚を増やした場合、ルブレン/ペンタセン二重層による MAPbI_3 の配向制御が維持できるかという点に注意しなければならない。また、変換効率向上とは別に、PSC を実用化する上では耐久性向上も重要なテーマであるが、本研究ではこの点を評価できていない。配向性による違いが耐久性向上

にも寄与するかについては今後調査したい。これに加えて、キャリア輸送層の膜厚依存性についても確認する必要がある。ルブレनやペンタセンだけでなく、 C_{60} や BCP についても最適な膜厚を PSC の変換効率に基づいて評価する。更に配向性についても再考する必要がある。本研究で $MAPbI_3$ の下地としたルブレン、ペンタセンはいずれも分子が edge-on 配向していることから π 電子雲が基板表面と平行に広がっており、PSC の構造だとキャリア輸送において不利になってしまうため、これらを face-on 配向にするか、別の有機半導体を選択することを視野に入れるべきである。一方 $MAPbI_3$ については、今回(002)面が基板表面と平行に配向するよう成長させたが、1.6 節で述べたように、これとは異なる配向の方が PSC の性能において有利である可能性があるため、下地を変更したり、添加剤を加えたりするなどして $MAPbI_3$ の配向を変えることも興味深いテーマとなる。最後に、本研究で採用した蒸着・溶液プロセスを併用した 2 ステップ法を将来的に量産化の手法とする場合、コスト削減と再現性のトレードオフが重要な観点となる。スピンコートを使用する場合、試料 1 つに対して溶液を毎回消費するが、浸漬法では同じ溶液を複数回使用することができるため、コスト削減につながる。一方で繰り返し浸漬することにより、基板に成膜した材料(PbI_2 など)が溶出し、再現性に問題が生じる懸念がある。今後の研究課題としてこの点を追求し、2 ステップ法が量産化手法として有効であるかを検討したい。

蒸着プロセスによってペロブスカイトを成膜することは下地材料を侵すことがない点で非常に有用である。今回提案した OSBL に限らずペロブスカイトの配向制御や界面制御のために自由に下地を選択できることに加え、シリコンを併用したタンデム型太陽電池への応用も期待できる。

参考文献

- [1] B. Truffet et al., *Phys. Earth Planet. Inter.* **334**, 106968 (2023)
- [2] R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992)
- [3] A. Kojima et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009)
- [4] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **4**, 145 (2003)
- [5] H. S. Kim et al., *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012)
- [6] L. Liu et al., *Mater. Rep. Energy* **1**, 100064 (2021)
- [7] Y. S. Lee et al., *Nano Energy* **106**, 108066 (2023)
- [8] F. Di Giacomo et al., *J. Power Sources* **251**, 152 (2014)
- [9] M. A. Green et al., *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **32**, 425 (2024)
- [10] Y. Cheng et al., *SusMat* **1**, 324 (2021)
- [11] J. Liu et al., *Nature* **635**, 596 (2024)
- [12] S. Lv et al., *Electrochim. Acta* **182**, 733 (2015)
- [13] P. Löper et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 66 (2015)
- [14] S. Bai et al., *Nano Res.* **7**, 1749 (2014)
- [15] J. Burschka et al., *Nature* **499**, 316 (2013)
- [16] W. S. Yang et al., *Science (1979)* **356**, 1376 (2017)
- [17] H. J. Snaith et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262114 (2006)
- [18] E. J. Juarez-Perez et al., *Chem. Mater.* **28**, 5702 (2016)
- [19] T. Pratyusha et al., *Mater. Today: Proc.* **4**, 6820 (2017)
- [20] S. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16720 (2018)
- [21] T. S. Sherkar et al., *ACS Energy Lett.* **2**, 1214 (2017)
- [22] D. Głowienka et al., *Nano Energy* **67**, 104186 (2020)
- [23] J. S. Yun et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 875 (2015)
- [24] Z. Yang et al., *Solar RRL* **2**, 1800177 (2018)
- [25] J. Chen et al., *Adv. Mater.* **31**, 1803019 (2019)
- [26] S. Bae et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 77 (2017)
- [27] H. Zhou et al., *Science (1979)* **345**, 542 (2014)
- [28] T. Miyadera et al., *APL Mater.* **8**, 041104 (2020)
- [29] J. Takeya et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007)
- [30] C. Ohashi et al., *Adv. Mater.* **29**, 1605619 (2017)
- [31] S. Cong et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 2295 (2017)
- [32] G. Ji et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 6546 (2017)
- [33] H. H. Fong et al., *Chem. Phys.* **298**, 119 (2004)
- [34] M. Haemori et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **44**, 3740 (2005)
- [35] O. D. Jurchescu et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004)
- [36] X. Yang et al., *Curr. Appl. Phys.* **18**, 1095 (2018)
- [37] X. Zhang et al., *Dyes Pigm.* **160**, 285 (2019)
- [38] T. Borthakur et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **11**, 045005 (2022)
- [39] 八瀬清志ほか (2020)「分子の薄膜化技術」 コロナ社

- [40] R. People et al., *Appl. Phys. Lett.* **47**, 322 (1985)
- [41] Y. Moriyoshi, *Gypsum & Lime* **1979**, 23 (1979)
- [42] T. Takigawa, *Kobunshi* **43**, 558 (1994)
- [43] B. S. Kim et al., *Org. Electron.* **17**, 102 (2015)
- [44] C. Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2528 (2016)
- [45] Y. Shao et al., *Energy Environ. Sci.* **9**, 1752 (2016)
- [46] H. Zai et al., *J. Energy Chem.* **63**, 528 (2021)
- [47] H. Y. Nie et al., *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007)
- [48] A. Mahmood et al., *Solar RRL* **4**, 2000337 (2020)
- [49] J. A. Steele et al., *Adv. Energy Mater.* **13**, 2300760 (2023)
- [50] H. Yoshida et al., *Phys. Rev. B - Condense. Matter Mater. Phys.* **77**, 235205 (2008)
- [51] O. Werzer et al., *Eur. Phys. J. B* **66**, 455 (2008)
- [52] X. Wang et al., *CrystEngComm* **18**, 7353 (2016)
- [53] B. P. Dhamaniya et al., *ACS Omega* **5**, 31180 (2020)
- [54] R. J. M. Konings et al., *J. Alloys Compd.* **230**, 85 (1995)
- [55] F. Brivio et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 144308 (2015)
- [56] A. Poglitsch et al., *J. Chem. Phys.* **87**, 6373 (1987)
- [57] H. Kim et al., *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999)
- [58] T. Takano et al., *Macromolecules* **45**, 3859 (2012)
- [59] T. C. Li et al., *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **1**, 329 (2014)
- [60] W. Nie et al., *Science (1979)* **347**, 522 (2015)
- [61] J. H. Heo et al., *Energy Environ. Sci.* **8**, 1602 (2015)
- [62] P. Schulz et al., *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1400532 (2015)
- [63] P. W. Liang et al., *Adv. Energy Mater.* **5**, 1402321 (2015)
- [64] P. Peumans et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2650 (2000)
- [65] H. Yoon et al., *Energy Environ. Sci.* **9**, 2262 (2016)
- [66] B. E. Lassiter et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 243307 (2011)
- [67] S. Wang et al., *Curr. Opin. Electrochem.* **11**, 130 (2018)
- [68] N. Ahn et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8696 (2015)
- [69] W. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10399 (2015)
- [70] H. Li et al., *Sci. Adv* **8**, eabo7422 (2022)
- [71] Y. Han et al., *Solar RRL* **6**, 2101007 (2022)
- [72] Z. Xiao et al., *Energy Environ. Sci.* **7**, 2619 (2014)
- [73] J. Burschka et al., *Nature* **499**, 316 (2013)
- [74] D. H. Cao et al., *APL Mater.* **2**, 91101 (2014)
- [75] A. G. Kuba et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 10731 (2022)
- [76] N. Pant et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 6215 (2020)
- [77] Q. Chen et al., *Nano Lett.* **14**, 4158 (2014)
- [78] T. J. Jacobsson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10331 (2016)
- [79] R. Swartwout et al., *Energy Environ. Mater.* **2**, 119 (2019)
- [80] B. S. Kim et al., *J. Mater. Chem. A* **4**, 5663 (2016)

- [81] S. Wang et al., *J. Mater. Chem. A* **3**, 14631 (2015)
- [82] T. Miyadera et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 26013 (2016)
- [83] P. Parisse et al., *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7469 (2006)
- [84] I. P. M. Bouchoms et al., *Synth. Met.* **104**, 175 (1999)
- [85] L. Zhang et al., *Phys. Rev. B* **93**, 075443 (2016)
- [86] X. Zeng et al., *Cryst. Growth Des.* **8**, 1617 (2008)
- [87] P. M et al., *Mater. Chem. Phys.* **239**, 122084 (2020)
- [88] Z. Jiang et al., *J. Mater. Res.* **34**, 2407 (2019)
- [89] W. Sheng et al., *Energy Environ Sci* **14**, 3532 (2021)
- [90] S. Ryu et al., *Energy Environ. Sci.* **7**, 2614 (2014)
- [91] H. Y. Mao et al., *Org. Electron.* **12**, 534 (2011)
- [92] H. Ishida et al., *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **50**, 876 (1995)
- [93] C. H. Chiang et al., *J. Mater. Chem. A* **2**, 15897 (2014)
- [94] S. Wang et al., *Nanoscale* **8**, 6600 (2016)
- [95] M. Chauhan et al., *J. Mater. Chem. A* **8**, 5086 (2020)

謝辞

本博士論文は、慶應義塾大学理工学部電気情報工学科 野田啓 教授のご指導の下で作成いたしました。

副査を務めてくださった慶應義塾大学理工学部電気情報工学科 Paul Fons 教授、田中貴久 准教授、同大学理工学部物理情報工学科 清水智子 准教授に心より感謝いたします。

本研究は産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター有機系太陽電池研究チームにてリサーチアシスタントおよび技術研修生として実施したものです。同チームの宮寺哲彦氏、山本晃平氏、村上拓郎氏、今村好美氏、近松真之氏に心より感謝いたします。また、同所福島再生可能エネルギー研究所の吉田郵司氏に心より感謝いたします。

本博士論文に掲載した GIWAXS パターンは大型放射光施設 SPring-8 の BL19B2 にて取得したものです（課題番号 2024B1567）。実験にご尽力いただきました東北大学大学院工学研究科 丸山伸伍 准教授、高輝度光科学研究センター（JASRI）の小金澤智之氏に心より感謝いたします。

これまで私を支えてくれた家族に心より感謝いたします。

本研究は JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2123 の助成を受けたものです。

最後に、研究に関して日頃多くの指導を直接していただき、研究者として、人としてその姿勢から色々なことを学ばせていただいた野田啓 教授、宮寺哲彦氏、山本晃平氏に改めて心から御礼申し上げます。

研究業績

原著論文

1. Kamikawa, I., Yamamoto, K., Miyadera, T., Yoshida, Y., Murakami N. T. and Noda, K., “Controlling growth of lead halide perovskites on organic semiconductor buffer layers”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 63, No. 3, 03SP86 (2024).
2. Kamikawa, I., Miyadera, T., Yamamoto, K., Yoshida, Y., Murakami N. T. and Noda, K., “CH₃NH₃PbI₃ deposited on rubrene/pentacene bilayer by two-step method and its photovoltaic performance”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 63, No. 12, 12SP08 (2024).

国際学会発表（本人登壇分）

1. Kamikawa, I.*, Yamamoto, K., Miyadera, T., Yoshida, Y., Murakami N. T. and Noda, K., “Controlling growth of lead halide perovskites on organic semiconductor buffer layers”, PS-6-01, 2023 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2023), Nagoya, Japan (September 2023).
2. Kamikawa, I.*, Miyadera, T., Yamamoto, K., Yoshida, Y., Murakami N. T. and Noda, K., "Orientation control of CH₃NH₃PbI₃ deposited by two-step method on organic semiconductor buffer layers", FP1-05, The 11th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE11), Matsue, Japan (June 2024).

国内学会発表（本人登壇分）

1. 神川郁海*, 宮寺哲彦, 吉田郵司, 野田啓, 「有機薄膜結晶上のヘテロエピタキシャル成長によるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶の配向制御」, 11p-N322-4, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン (2021 年 9 月)
2. 神川郁海*, 山本晃平, 宮寺哲彦, 吉田郵司, 野田 啓, 「有機薄膜結晶上でヘテロエピタキシャル成長したハロゲン化鉛ペロブスカイトの太陽電池特性評価」, 22a-B103-12, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 東北大学 川内北キャンパス (2022 年 9 月)
3. 神川郁海*, 宮寺哲彦, 山本晃平, 吉田郵司, 村上拓郎, 小金澤智之, 野田啓, 「蒸着・溶液プロセスを併用した 2 ステップ法により有機薄膜結晶上に成長させたハロゲン化鉛ペロブスカイトの結晶配向制御」, 15a-K402-6, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 東京理科大学 野田キャンパス (2025 年 3 月発表予定)