₩₩₩ 特集 I

ペロブスカイト太陽電池の将来

有機金属ペロブスカイトの結晶成長

Crystal growth of organometal halide perovskite

1. ペロブスカイト結晶

近年急速に発展しているペロブスカイト太陽電池 は、主に金属ハライドとハロゲン化有機アミンから 構成される有機無機ハイブリッド材料を発電層とし た太陽電池である.その名の通りペロブスカイト結 晶構造を基本骨格としており、その研究開発にはX 線回折などによる解析が重要な役割を果たしてい る.

ペロブスカイト構造は図1に示すように ABX₃の 組成をとり、Aサイトには有機アミン、Bサイトに は金属イオン、Xサイトにハロゲンが配置される. ここでは"有機"金属ペロブスカイトを例に挙げた が、AサイトにはCs等の無機イオンが用いられる 場合もある。特に実用化を考えた際に、鉛の毒性が 懸念されるため、鉛以外の金属を用いる研究も重要 となっているが、現状では太陽電池として高い特性 を示すのは有機鉛ペロブスカイトである。イオンの 組み合わせは膨大な数にのぼるが、ペロブスカイト 結晶構造をとるかどうかは Tolerance factor と呼ば れる指標で与えられる.

合成法としてはスピンコートや印刷法など,溶液 から作製するウェットプロセスや,真空蒸着や気相 成長法などで作製するドライプロセスが挙げられ る.ウェットプロセスは簡便な装置で作製できるた め,大掛かりな設備投資が不要であり,太陽電池の 作製コストを大幅に削減することが期待されてい る.また,比較的短い時間で多くのサンプルを作製 できるため,研究開発のスループットも高く,多く の研究者はこちらの手法を用いて研究を行ってい る.一方でドライプロセスは成膜設備にコストがか かるが,成膜条件を精密に制御して作製する事がで きる利点がある.従来の太陽電池製造プロセスは後 者のドライプロセスが基本となっており,ペロブス 宮寺哲彦*

カイト太陽電池の事業化を考える際には、大幅なコ スト削減を目指したウェットプロセスと、従来の技 術を踏襲して精密な制御を目指したドライプロセス のそれぞれの利点、欠点を考慮したうえでどちらを 選択するかが重要となる.

ペロブスカイト太陽電池が注目されて以来,結晶 構造や結晶成長過程の解析および結晶成長制御に関 する研究が数多く報告されてきた.本稿では最も典 型的なペロブスカイト材料である CH₃NH₃PbI₃ を例 にとり,筆者の研究を中心にその結晶成長に関する 研究動向を概説する.まず CH₃NH₃PbI₃の結晶構造 と結晶相について説明する.次に X線回折による 評価手法について解説する.そのうえで,放射光を 用いて CH₃NH₃PbI₃ が形成されていく様子をリアル タイムで解析した研究成果を,ウェットプロセスと ドライプロセスの両取り組みについて紹介する.

2. ペロブスカイト結晶

CH₃NH₃PbI₃の代表的な結晶相を図1に示す. 文献 4) より抜粋した構造情報を表1に示す. 室温付近で は β 相を取り, 330K付近で α 相に相転移する⁵⁻⁷⁾. どちらも正方晶に分類されるが,単位格子ベクトル の取り方が両者で異なっている. α 相は正方晶では あるが,限りなく立方晶に近い構造で,1つの中心 八面体を取り囲むように単位格子が組まれる. β 相 は八面体が図の矢印に示すようにねじれた構造を とっており,対称性が崩れているため α 相と異なる 単位格子ベクトルの取り方をする. α 軸, b軸に関 しては α 相格子の底面の対角線をとるように単位格 子ベクトルが組まれ,また, c軸方向も2倍に伸び ており,単位包の体積は α 相の4倍となる.単位格 子ベクトルの方向が異なるため,X線回折で現れる

^{*}国立研究開発法人産業技術総合研究所 太陽光発電研究セン ター



図1 α相(a), β相(b)のCH₃NH₃PbI₃の結晶構造と単位格子ベクトル, X線回折

表1 CH₃NH₃PbI₃の代表的な結晶相(α相,β相)の結晶構造

		α相	β相
結晶相		正方晶(Tetragonal)	正方晶 (Tetragonal)
結晶群		P4mm	I4cm
格子定数	а	6.3115(2) Å	8.849(2) Å
	b	6.3115(2) Å	8.849(2) Å
	С	6.3161(2) Å	12.642(2) Å
角度	α	90°	90°
	β	90°	90°
	γ	90°	90°
単位格子中の	Ζ	1	4
Pb 数			
温度		400(2) K	293(2) K

回折線ピークの呼称がα相とβ相で異なってくる. α相とβ相の結晶構造から算出されるX線回折パ ターンを図1(a)に示す. (一般的な波長 1.5418Å の CuK α 線を用い θ /2 θ 測定を想定した回折パ ターン). CH₂NH₂PbI₃において. 最も低角側に出て くる回折線は2 θ = 14.01°~14.03°付近に見られ, α相では100, β相では002, 110と呼ばれる. 単 位格子ベクトルの取り方の相違により回折線の呼称 が変わったが, α相とβ相の構造の違いはわずかで あるため得られる回折パターンは非常に似通ってい る. β相では単位格子ベクトルが長くなっているた め、14°以下の角度でも回折線が出るのではないか と思われる方もいるかもしれない. 例えば100 回折 がもし現れるなら10.00°,001 回折がもし現れるな ら 6.99°に出る計算となる.しかし,格子の取り方 は変わっても元の構造と非常に近いため、これらの 回折線はほとんど消滅してしまい、最低の回折角度

は 14° 付近となる. α 相と β 相を区別する指標としては, β 相における 211 回折と 213 回折があり, こ れらの回折線は α 相では現れない⁸.

以上が CH₃NH₃PbI₃の結晶構造の基本となる.他 の有機鉛ペロブスカイトの結晶においては、イオン 種ごとに異なる格子定数をもつペロブスカイト結晶 が構成される⁴.

3. 有機鉛ペロブスカイトの作製手法と結晶成 長解析

ペロブスカイトの結晶構造および結晶成長に関す る研究は基礎・応用の両観点から重要であり,当該分 野の黎明期よりさかんに研究されてきている⁹⁾⁻²⁶⁾.

Nam-Gyu Park のグループの Jeong-Hyeok Im ら は、ペロブスカイト結晶成長過程におけるモルフォ ロジー変化を電子顕微鏡により ex-situ 観察し、結 晶性が素子特性に与える影響を解析した¹⁰⁾. また、 若宮らは、単結晶 X 線構造解析を活用してペロブ スカイト作製の際の中間体や副生成物の構造を解析 した¹¹⁾.

作製プロセスのトレンドとして,最近ではスピン コートによりペロブスカイトを形成する際に貧溶媒 を滴下することで急速に結晶化することで均質な結 晶を構築する方法が主流であり,結晶成長に関して 様々な角度で研究が行われている^{12).13)}.さらに,原 料溶液に DMF や DMSO などの添加剤を混入し, 結晶成長を制御する手法が高効率の素子を作製する ために重要と考えられており,添加剤の配位したプ リカーサーが結晶成長に与える影響と素子特性など が議論されている^{12).14)-19)}.

さらに新しい試みとして結晶成長を制御する様々 な工夫が提案されており、スピンコート直後に急速 真空乾燥する手法²⁰⁾ や、ガスを吹き付ける方法、 溶媒蒸気に曝露する方法²¹⁾ などが報告されており、 それぞれの手法に対して結晶成長過程の解析が行わ れている²²⁾²³⁾.

また、例えば Br/I の混合系などにおいては混合 比によって連続的に格子定数が変化していく様子が 観察され²⁴⁾、最近では I 系ペロブスカイトと Br 系 ペロブスカイトが相分離した"Lateral double heterostructure"のようなものも報告されており²⁵⁾、 構造学的な観点からも興味がもたれる. CH₃NH₃PbI₃においても同一結晶中に Cubic 構造と Tetragonal 構造が μ m スケールで共存している状 態などが観察されており、この材料系に特異な現象 の存在を示唆している²⁶⁾.

以上のように有機金属ペロブスカイトの作製方法 に関して様々な手法が報告されており,それぞれの 手法に対して結晶構造やモルフォロジーなどの解析 がなされてきている.ペロブスカイト太陽電池の研 究を「作製ノウハウ探索」フェーズから「サイエン スに裏付けられた開拓」フェーズへと発展させるこ とが急務であり,成膜過程の結晶成長メカニズムを 研究することは重要である.

4. 放射光を用いた有機金属ペロブスカイトの 構造解析

有機金属ペロブスカイトの結晶成長メカニズムを 解析するにあたり、放射光を用いたX線回折測定 は強力なツールとなる.代表的な手法としては斜入 射X線回折(Grazing incident X-ray diffraction, GIXD)が挙げられる.図4に示すように、放射光 X線を基板に対して低角度で入射させて回折X線 を検出する手法である.検出には2次元検出器が用 いられることが多く、一定の範囲の回折X線を1 秒程度の短時間で一度に取得することができるため 測定のスループットが高く、温度をパラメータとし た相転移の研究²⁷⁾や*in-situ*のリアルタイム測定な どが容易に実行できる利点がある.有機鉛ペロブス カイトの結晶成長の解析に対しても当該手法が多く 用いられており、*in-situ*解析, *ex-situ*解析ともに多 くの論文が報告されている^{28)-42).}

筆者らは SPring-8 のビームライン(BL46XU)を 利用して有機鉛ペロブスカイト結晶成長過程の insitu 解析に取り組んできた⁴²⁾. CH₃NH₃PbI₃ 形成過 程の代表的な GIWAXS パターンを図2に示す.2 次元検出器を用いているため結晶の格子定数および 配向に関する情報を取得することが可能である.

5. 溶液プロセスによるペロブスカイト形成過 程リアルタイム解析

溶液プロセスによるペロブスカイト形成過程のリ アルタイム解析に関する筆者らの研究を紹介する. まず,出発原料として PbI₂ 蒸着膜を用い,試料を 測定ステージに静置して X 線防護ハッチを閉じた 後,測定のための位置合わせを行った.リアルタイ ム測定を開始した直後に,ハッチ外部からパソコン 操作により CH₃NH₃I 溶液(溶媒:2-プロパノール) を滴下することで有機鉛ペロブスカイトを形成さ



図2 放射光を用いた斜入射 X 線回折模式図

せ, その様子を in-situ 観察した. 原料として PbI₂ 蒸着膜を用いているため,反応前は明確に c 軸配向 した PbI₂ 薄膜が観察されている.反応を開始する と PbI₂のパターンが消失し,ペロブスカイトのピー クが出現した.出現したペロブスカイトは反応開始 直後には特定の2種類の配向をもった成長をしてお り,<110>方向を基板法線に向けた配向と,35°傾 いた配向が存在することが分かった.反応が進むに つれて配向性がなくなっていき,最終的にはランダ ムな配向をもつ結晶となった.また,ペロブスカイ トが形成されていく反応は通常の指数関数的な変化 ではなく,拡張指数関数



図3 PbI₂から CH₃NH₃PbI₃が形成される過程のリアルタイム解析. (a) 散乱ベクトルの時間変化. (b) 結晶方位の時間変化.

であらわされる時間変化をしていることが分かった.このことは、PbL 薄膜に CH₃NH₃I 溶液が浸透していく過程に異常拡散現象などの特異な現象が内在していることを示唆している.

以上のように、放射光を用いたGIXDリアルタイ ム解析によって有機鉛ペロブスカイト形成過程のダ イナミクスを解析することが可能となる.

5. 蒸着プロセスによるペロブスカイト形成過 程リアルタイム解析

真空蒸着による成膜手法は溶液プロセスよりも精密に条件を制御できるため、高品質な有機鉛ペロブスカイトを形成するために優位性のある手法であるといえる⁴³⁾⁻⁴⁵⁾.筆者らは、有機材料の成膜において高い制御性が報告されていた IR-レーザー蒸着法⁴⁰⁾⁻⁴⁹⁾を導入することで、加熱蒸着では製膜制御が困難であった CH₃NH₃Iの製膜制御に成功した⁵⁰⁾.

現在, SPring-8 長期利用課題(課題番号: 2017A0136, 2017B0136, 2018A0136, 2018B0136) に 基づいてレーザー蒸着プロセスのリアルタイム解析 に取り組んでいる. 図4に装置概要を示す. SPring-8のビームライン(BL46XU)に当該装置を 持ち込み,ビームライン上で実際にCH₃NH₃PbI₃を レーザー蒸着し,結晶形成過程のダイナミクスを解 析している.特に結晶配向に注目した解析を行って いる.

7. おわりに

近年活発に研究が行われている有機鉛ペロブスカ イトに関して、結晶構造および結晶成長をテーマと して研究動向を紹介した.膨大な数の情報が日々報 告されている当該分野を概観し、全貌を理解する一 助になれば幸いである.

文献

1) Z. Li et al., Chem. Mater. 28, 284-292 (2016).



図4 有機金属ペロブスカイト蒸着過程のリアルタイム観察.

- 2) J. H. Lee. et al., Chem. Mater. 28, 4259-4266 (2016).
- 3) W. Travis, et al., Chem. Sci. 7, 4548-4556 (2016).
- 4) C. C. Stoumpos, et al., *Inorg. Chem.* 52, 9019-9038 (2013).
- 5) A. Poglitsch, et al., J. Chem. Phys. 87, 6373 (1987).
- O. Yamamuro, et al., J. Phys. Chem. Solids 53, 277 (1992).
- 7) T. Baikie, et al., J. Mater. Chem. A 1, 5628-5641 (2013).
- S. Luo and Walid A. Daoud, *Materials* 9, 123 (2016).
- 9) M. L. Petrus, et al., Adv. Energy Mater. 7, 1700264 (2017).
- J.-H Im, et al., Nat. Nanotechnol. 9, 927-932 (2014).
- A. Wakamiya, et al., Chem. Lett. 43, 711-713 (2014).
- 12) N. J. Jeon, et al., Nat. Mater. 13, 897-903 (2014).
- S. Paek, et al., Chem. Mater. 29, 3490-3498 (2017).
- 14) Y. Yu, et al., Nanoscale 9, 2569-2578 (2017).
- Y. Wu, et al., *Energy Environ. Sci.* 7, 2934-2938 (2014).
- 16) Y. Guo, et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 15907-15914 (2015).
- A. A. Petrov, et al., J. Phys. Chem. C 121, 20739-20743 (2017).
- 18) B. J. Foley, et al., J. Mater. Chem. A 5, 113-123 (2017).
- X. Zhou, et al., J. Mater. Chem. A, 6, 3012 -3021 (2018).
- 20) X. Li et al., Science **353**, 58-62 (2016).
- Z. Xiao, et al., J. Adv. Mater. 26, 6503-6509 (2014).
- 22) P. Pistor et al., J. Phys. Chem. Lett. 5, 3308-3312 (2014).
- 23) B. Ding, et al., J. Mater. Chem. A 5, 6840-6848 (2017).
- 24) J. H. Noh, et al., Nano Lett. 13, 1764-1769 (2013).
- 25) Y. Wang, et al., ACS Nano 11, 3355-3364 (2017).
- 26) T. W. Kim et al., Advanced Materials 30, 1705230 (2018).
- 27) 山本晃平 金沢大学博士論文
- 28) J. Schlipf, et al., Adv. Energy Mater. 7, 1700131

(2017).

- 29) E. L. Unger, et al., Chem Mater 26, 7258 (2014).
- 30) K. W. Tan, et al., ACS Nano 8, 4730 (2014).
- D. T. Moore et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 2350-2358 (2015).
- 32) J. Zhao et al., Scientific Reports 6, 21976 (2016).
- 33) A. T. Barrows et al., Adv. Funct. Mater. 26, 4934-4942 (2016).
- 34) D. P. Nenon, et al., Energy Environ. Sci. 9, 2072-2082 (2016).
- 35) S. Lilliu et al., Cryst. Eng. Comm 18, 5448-5455 (2016).
- 36) L. H. Rossander, et al., Cryst. Eng. Comm, 18, 5083-5088 (2016).
- 37) Y. Yang, et al., Scientific Reports 7, 46724 (2017).
- 38) M. Alsari, et al., *Energy Environ. Sci.* **11**, 383 (2018).
- 39) H.-C. Chia, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 36897-36906 (2017).
- 40) B. Dou, et al., Chem. Mater. 29, 5931-5941 (2017).
- A. T. Barrows, et al., Adv. Funct. Mater. 26, 4934-4942 (2016).
- 42) T. Miyadera et al., Nano Lett. 15, 5630-5634 (2015).
- 43) M. Liu, et al., *Nature* **501**, 395-398 (2013).
- 44) L. K. Ono, et al, J. Mater. Chem. A 4, 6693-6713 (2016).
- 45) P. S. Shen, et al., APL Mater. 4, 091509 (2016).
- 46) S. Yaginuma, et al., J. Phys. : Conf. Ser. 59, 520-525 (2007).
- 47) S. Yaginuma, et al, *Appl. Phys. Express* 1, 015005 (2008).
- 48) S. Maruyama, et al., ACS Nano 4, 5946 (2010).
- 49) Y. Takeyama, et al., Sci. Technol. Adv. Mater.12, 054210 (2011).
- 50) T. Miyadera et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 26013-26018 (2016).

著者略歴

2006年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了,博士(理学)

- 2006年より理化学研究所研究員
- 2008年より産業技術総合研究所研究員
- 2011年より JST さきがけ研究者
- 2013年より産業技術総合研究所研究員