

# 新規有機無機ペロブスカイト半導体の発光素子応用に 向けた研究

## Organic-inorganic perovskite semiconductor for application of light-emitting devices

京都工芸繊維大学 電気電子工学系 助教 西中 浩之  
Faculty of Electrical Engineering and Electronics,  
Kyoto Institute of Technology, Hiroyuki Nishinaka

### 要旨

有機無機ペロブスカイト材料は、塗布でシリコンに近い太陽電池効率が得られることから、その太陽電池応用に向けて盛んに研究が進められている。この有機無機ペロブスカイトは半導体としても魅力的な材料であり、可視光領域全体をカバーできる発光材料としても期待できる。本研究では、液体原料を用いながら気相反応で形成することができるミスト CVD 法での有機無機ペロブスカイト層の形成を行った。ミスト CVD 法では横型の反応部を利用することで気相反応を介して有機無機ペロブスカイトが形成できることが分かった。ミスト CVD 法での混晶化の検討を行い、500～540nm まで PL の発光波長を制御することに成功した。形成した有機無機ペロブスカイトは XRD より、相分離は見られず、混晶化していることが分かった。このようにミスト CVD 法は有機無機ペロブスカイトの発光素子応用に向けて有望な技術であることを示した。

### 1. はじめに

有機物であるメチルアンモニウム (MA) と無機物であるハロゲン化鉛 ( $\text{PbX}_3$ ) から形成される有機無機ペロブスカイト半導体は、塗布のような簡単な手法で形成しながらも、シリコンや化合物半導体に近い高効率な太陽電池が得られることから、ここ 5,6 年ほどで研究報告が急増している<sup>1-3)</sup>。

研究が始まったばかりの段階では、有機無機ペロブスカイト太陽電池は色素増感太陽電池の一種と考えられていたため、有機無機ペロブスカイト層は光吸収のみを担当する層として扱われてきた<sup>1)</sup>。そのため、半導体として有機無機ペロブスカイト層を取り扱う研究は少なかった。

近年この有機無機ペロブスカイト層が受光素子としてのみならず、光学的に良好な発光を示す半導体としても研究が進んできている。その研究例として、電流注入による発光<sup>4,5)</sup> や、外部光励起によるレーザー発振<sup>6)</sup> などが報告さ

れている。

この有機無機ペロブスカイト半導体は、構成する元素のハロゲンにより、異なるバンドギャップを持つ。そのバンドギャップは、ヨウ素：1.6 eV (775 nm)、臭素：2.3 eV (540 nm)、塩素：3.0 eV (410 nm) である。これら異なる元素のハロゲンから構成される  $\text{MAPbX}_3$  は全て同じ結晶構造であるため、混晶化により、ほぼ可視光領域全体 (400～780 nm) をカバーできることとなる。つまり任意の割合の混晶化が可能となれば、可視光全領域での発光が期待される材料であり、太陽電池のみならず発光素子としても大きな可能性を有している材料であるといえる。

その有機無機ペロブスカイト材料の半導体としての発光素子への応用に向けて、①pn 制御技術、②精密積層制御技術、③混晶化技術などが必要となると考えられる。しかしながら、これらの技術は全て密接に関連している技術であり、それらすべてを同時に満たすことができる

技術が必要である。例えば、太陽電池の検討で報告されているスピコートなどの塗布法では、混晶化技術についていくつかの報告例がある<sup>7-9)</sup>。しかしながら塗布法では数 nm といった量子井戸構造を形成することは液の凝集により困難であり、精密積層制御技術を満たすことができない。そこで我々は液体原料を利用しながら、酸化物の形成などで精密な積層技術が実現できるミスト CVD 法による有機無機ペロブスカイトの形成技術の確立を行うこととした。このミスト CVD 法は、塗布で用いられるような液体原料を使用しながらも、気相反応で形成することが可能である。そのため、混晶や不純物添加を行う場合には、原料溶液にそれらを同時に溶解するだけで、それらを満たすことができる<sup>10,11)</sup>。また、一方で液体原料を使いながらも気相反応で形成することができるため、エピタキシャル成長<sup>11-13)</sup>や量子井戸積層も可能な技術である。本研究では、有機無機ペロブスカイトの特徴である液体原料を利用しながら、積層技術が可能であるミスト CVD 法により有機無機ペロブスカイトの成長の検討と、混晶化の検討を行った。

## 2. 実験方法

成膜に利用したミスト CVD 装置の概念図を図 1 に示す。まずボトル内に保持した原料溶液に超音波を照射 (2.4MHz) することで、原料ミストをボトル内に噴霧させる。噴霧されたミストは粒径が 3  $\mu\text{m}$  程度であり、その時の静止場での終末沈降速度は  $10^{-2} \text{ cm/s}$  程度と小さい。そのためミストは、なかなか沈降せず、空气中に長時間漂うこととなる。そのようなミストはあたかも気体のように扱うことが可能となる。空气中に漂っているミストをキャリアガスで反応部に送り込み、加熱された基板上で成膜する。本実験では、液体による薄膜形成機構を検証するため、横型 (図 1 (a)) のミスト CVD 反応部と、上部からの吹き付ける縦型 (図 1 (b)) のミスト CVD 反応部を利用した。

原料溶液として、ハロゲン化鉛には臭化鉛、メチルアンモニウムには、臭化メチルアンモニ

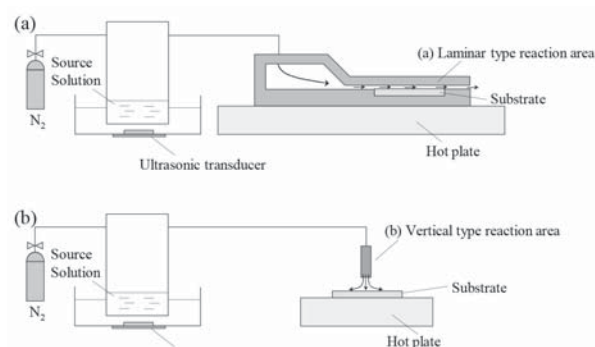


図 1. ミスト CVD 装置の概念図  
(a) 横型反応部、(b) 縦型反応部

ウムと塩化メチルアンモニウム、溶媒には *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を用いた。臭化鉛の濃度は、0.2 M で一定とした。臭化メチルアンモニウムと塩化メチルアンモニウムはハロゲン化物の混晶化を検討するために、合わせて 0.2 M の濃度となるようにした。基板には、無アルカリガラスを用い、下地層として  $\text{TiO}_2$  をスピコートにて形成した。また反応部をホットプレートの設定温度で  $40^\circ\text{C}$  として加熱することで、基板を加熱している。キャリアガスには窒素を用い、流量は 5 L/min とし、成膜時間は 10 min とした。得られた薄膜は、ノマルスキー顕微鏡、X 線回折測定 (XRD)、吸光度測定、ホトルミネセンス (PL) にて評価を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1. 薄膜形成機構

図 2 に横型と縦型のミスト CVD 反応部を用いて形成した有機無機ペロブスカイトの表面顕微鏡像を示す。縦型のミスト CVD 反応部については、表面形状がより明瞭に見えるように成膜時間は 10s としている。図 2 よりわかるように、横型のミスト CVD 反応部で形成したものについては、膜状での形成が確認できる。また、縦型のミスト CVD 反応部で形成したものについては、ミストの液滴痕が観察される。縦型のミスト CVD 反応部では、原料ミストが直接基板上に衝突していると考えられる。つまり、有機無機ペロブスカイトは気相中で気化せず、液状で基板に到達し液相反応で形成されていると

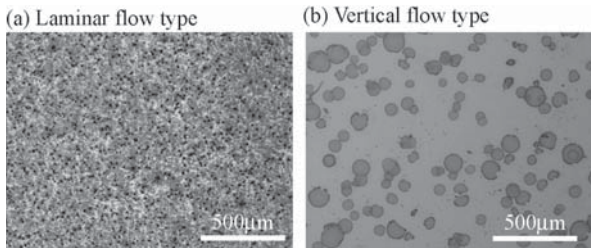


図 2. 2 種のみスト CVD 装置での有機無機ペロブスカイトの顕微鏡像

想定される。一方で横型のみスト CVD 反応部では液滴痕は観察されない。これにより横型のみスト CVD 反応部を利用した場合には、液相での反応ではなく、気相反応で成長していると考えられる。また、小さな粒径のみストを利用した特徴として、40°C といった低温での有機無機ペロブスカイトの形成に成功している。小さな粒径のみストは体積が小さいために、容易に蒸発する。そのため、低温でも基板上で液が凝集することなく、成膜することが可能になったと考えている。

### 3.2. 下地層 TiO<sub>2</sub> の影響

図 3 は下地層に TiO<sub>2</sub> を形成したものと、ガラス上に直接形成したものの表面顕微鏡像である。TiO<sub>2</sub> の下地層がない場合には、大きな結晶粒が成長するものの、基板との濡れ性が低い。一方で TiO<sub>2</sub> の下地層を挿入することで、抜けはあるものの、基板との濡れ性が改善していることが観察される。塗布法などの方法と同様に、TiO<sub>2</sub> の下地層の挿入により有機無機ペロブスカイト層の濡れ性が改善することが分かった。

### 3.3. ミスト CVD で形成した有機無機ペロブスカイト MAPbBr<sub>3</sub> の物性評価

作製した有機無機ペロブスカイト：MAPbBr<sub>3</sub>（横型のみスト CVD 反応部、TiO<sub>2</sub> 下地層有）の XRD の結果を図 4 に示す。また、塗布により形成された MAPbBr<sub>3</sub> の XRD の報告結果<sup>5)</sup> を図中に示す。図 4 より、得られた有機無機ペロブスカイトは他者の報告と同様のピークであることが観察されることから、MAPbBr<sub>3</sub> の多結晶が形成されていることがわかる。またこの有機無機ペロブスカイトの吸光

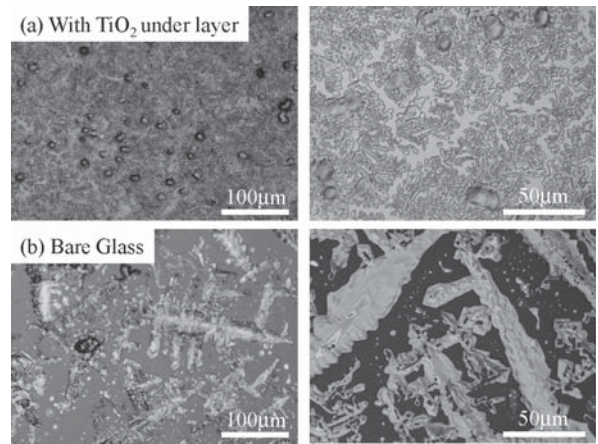


図 3. TiO<sub>2</sub> 下地層による有機無機ペロブスカイト層の濡れ性

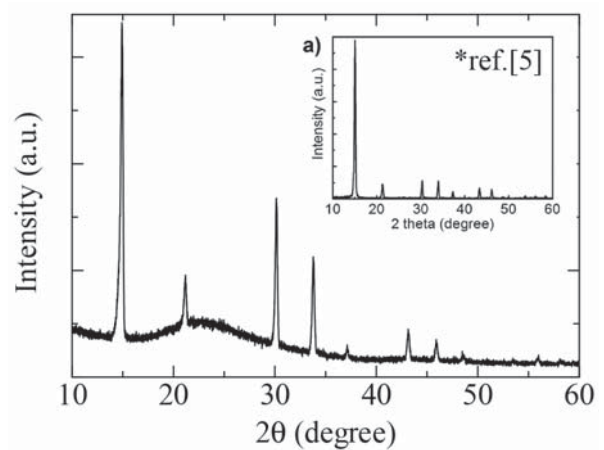


図 4. ミスト CVD で形成した MAPbBr<sub>3</sub> の XRD の結果

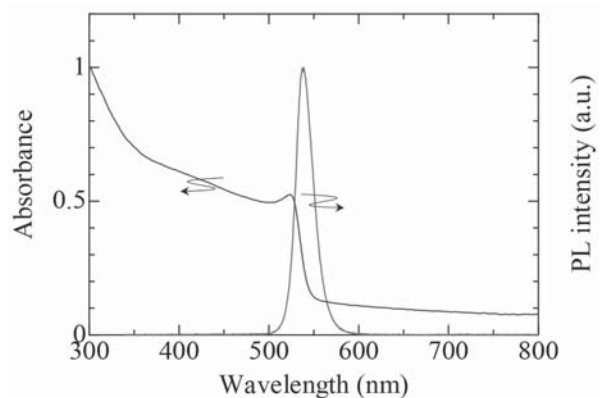


図 5. ミスト CVD で形成した MAPbBr<sub>3</sub> の吸光度と PL の結果

度と PL の結果を図 5 に示す。PL のピーク位置と吸光度の吸収端はほぼ一致しており、得られた有機無機ペロブスカイトはバンド端で発光していると考えられる。この時の PL のピーク

位置は、すでに報告されている MAPbBr<sub>3</sub> の発光波長の位置とほぼ一致している<sup>8)</sup>。また、PL はバンド端でのみ発光しており、深い準位などからの発光は見られず、光学的に良好な結晶が得られていることが分かる。

### 3.4. 混晶化技術

有機無機ペロブスカイトは構成するハロゲンについてヨウ素、臭素、塩素を混晶化することで、バンドギャップエンジニアリングが可能である。ミスト CVD 法では、溶液原料のハロゲン原料に複数の原料を同時に混ぜ、その割合を変えることで、有機無機ペロブスカイトの混晶化が可能である。図 6 は溶液中のハロゲン化物の MABr と MACl の割合を変えて形成した吸光度と PL の結果である。図よりわかるように、MABr に対して、MACl を混ぜることで、吸収端と PL の発光波長がブルーシフトしていることが観察された。発光波長としては、MAPbBr<sub>3</sub> の 540 nm から 500 nm まで変化させることに成功した。

また、Br / Cl の割合を変えて形成した有機無機ペロブスカイトの XRD の  $2\theta$  が 15° 付近のピークの結果を図 7 に示す。Cl の割合が大きくなることで、高角度側にピーク位置がシフトしていることが観察される。Br に対して、イオン半径の小さな Cl が置き換わることで高角度側にシフトしたと考えられる。また、この時のピークは単一のピークであり、相分離によるピークは観察されないことから、相分離せずに混晶化していることがわかる。このようにミスト CVD 法による有機無機ペロブスカイトの形成では、相分離せずに Br と Cl の混晶化によるバンドギャップエンジニアリングが可能であることを示した。

### 4. まとめ

本研究では、ミスト CVD 法を用いた有機無機ペロブスカイトの形成により発光素子応用に向けて重要なバンドギャップエンジニアリングとそれによる発光波長の制御が可能であることを示した。CVD による結晶成長技術は、量子

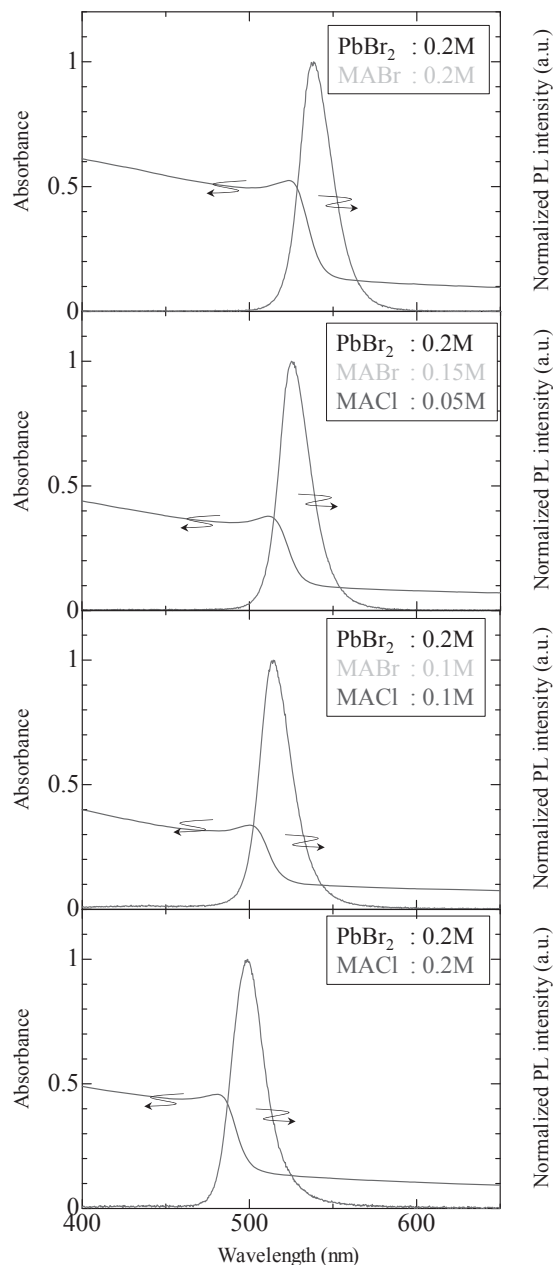


図 6. MABr と MACl の割合の異なる原料溶液での吸光度と PL の結果

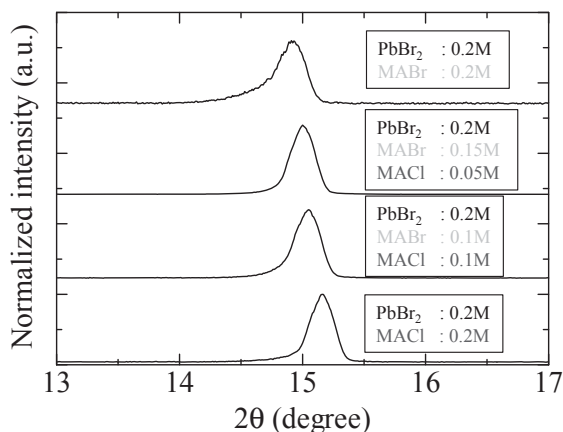


図 7. MABr と MACl の割合の異なる原料溶液での XRD (15° 付近) の結果

井戸などの精密な積層技術に繋がる技術であり、有機無機ペロブスカイト半導体の発光素子応用に向けて、有望な技術であると考えている。

#### 謝辞

本研究は京都工芸繊維大学電気電子工学系の吉本昌広教授との共同研究です。本研究をご支援くださいました公益財団法人 京都技術科学センターに深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6051 (2009).
- [2] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, *Nature* **499**, 316 (2013).
- [3] Y. Dong, W. Li, X. Zhang, Q. Xu, Q. Liu, C. Li, and Z. Bo, *Small* **12**, 1098 (2016).
- [4] S. D. Stranks, and H. J. Snaith, *Nature Nanotechnology* **10**, 391 (2015).
- [5] Y.-H. Kim, H. Cho, J. H. Heo, T.-S. Kim, N. Myoung, C.-L. Lee, S. H. Im, and T.-W. Lee, *Adv. Mater.* **27**, 1248 (2015).
- [6] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D.-D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, M. Atatüre, R. T. Phillips, and R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1421 (2014).
- [7] A. Sadhanala, F. Deschler, T. H. Thomas, S. E. Dutton, K. C. Goedel, F. C. Hanusch, M. L. Lai, U. Steiner, T. Bein, P. Docampo, D. Cahen, and R. H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2501 (2014).
- [8] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, *Chem. Lett.* **6**, 613 (2015).
- [9] A. Sadhanala, S. Ahmad, B. Zhao, N. Giesbrecht, P. M. Pearce, F. Deschler, R. L. Z. Hoyer, K. C. Goedel, T. Bein, P. Docampo, S. E. Dutton, M. F. L. De Volder, and R. H. Friend, *Nano Lett.* **15**, 6095 (2015).
- [10] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He, and B. H. Zhao **101**, 083705 (2007).
- [11] H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, and S. Fujita, *Phys. Stat. Sol. (b)* **247**, 1460 (2010).
- [12] H. Nishinaka, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth* **310**, 5007 (2008).
- [13] H. Nishinaka, Y. Kamada, N. Kameyama, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 121103 (2009).

#### 研究成果発表

- [1] 西中浩之、吉本昌広、日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会平成27年度第1回講演会・見学会、P-18.