The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Transformation Mechanism of Pb/Sn Perovskites and Exploration of Bi/Sb-Based Semiconductors as an Alternative
Author(s)	西久保, 綾佑
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82213
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　西久保　綾佑　）	
論文題名	Transformation Mechanism of Pb/Sn Perovskites and Exploration of Bi/Sb-Based Semiconductors as an Alternative （Pb/Snペロブスカイトの変性機構の解明と代替材料としてのBi/Sb系半導体の探索）

論文内容の要旨

$APbX_3$（A = Cs, CH_3NH_3, $HC(NH_2)_2$, X = I, Br, Cl）を構造式に持つペロブスカイト型鉛ハライド（LHP）を光吸収材料に用いたペロブスカイト太陽電池は、高性能かつ印刷プロセスが可能であることから大きな注目を集める一方、水蒸気や酸素への耐久性が低いことや有毒な鉛を含むことが問題視されている。近年は有害な鉛の代わりにスズを用いたペロブスカイト型スズハライド（THP）の研究も注目されているが、大気中の酸素によりSn(II)イオンがSn(IV)イオンへ容易に酸化され、素子が極めて速く劣化することが深刻な問題である。そこで、本論文では第1章の背景・目的に続き、第2章において、THPの酸化劣化に伴う光電気物性の時間変化をリアルタイムで評価した結果を述べている。時間分解マイクロ波伝導度法（TRMC）による非接触での伝導度評価を行いることで、THPの大気下における物性のminuteスケールでの変性過程を明らかにした。一方で、LHPは一部の極性分子と可逆的に吸脱着し、結晶相変化を起こすことが知られている。著者はLHPナノ粒子とメチルアミンの相互作用を利用して、温度応答性発光スイッチングの発現に成功した。さらに、各構成成分の有無によるサンプルの変化過程の観察と中間体の単結晶構造解析より、本現象の変性機構を明らかにした。

一方、LHPの毒性やTHPの耐久性が極めて低いことを鑑みると、代替材料となる塗布型半導体を探索することは重要な課題である。LHPやTHPの代替材料として、ビスマス（Bi）やアンチモン（Sb）系化合物が有望である。Bi, Sbは周期表においてPb, Snの右隣に位置し、イオン化することで類似の電子構造（$6s^26p^0$, $5s^25p^0$）を有する。LHPやTHPが有する高い吸光係数や電荷キャリア移動度、低い励起子結合エネルギーは、これらの電子構造に由来することが知られており、BiやSbを用いることで類似の特性を持つことが期待できる。そこで、第3章に述べる研究では、多様な無機半導体の中でも特に高い電気伝導特性を示す硫化ビスマス（Bi_2S_3）に着目した。硫化ビスマスは本来高い電子移動度と吸光係数を有するが、既存の薄膜作製プロセスでは結晶成長が不十分であるため、その薄膜の電気特性が低いことが課題であった。そこで、結晶サイズを向上させる新規成膜プロセス（CASC法）の開発を行った。CASC法は前駆体溶液の塗布とH_2S/N_2混合ガスを用いた熱アニール処理から成る。本手法で作製した薄膜は高い光伝導度と低い暗電流値を示し、光センサーとして、既存手法で成膜したBi_2S_3に比べて2桁高いon/off比（460倍: 疑似太陽光照射と暗下での電流比）とDetectivity（1.7×10^{11} Jones）を示した。

第4章に述べた研究では、2種類のビスマスハライド系半導体（Dimer: $A_3Bi_2I_9$, Double perovskite: $Cs_2AgBiBr_6$）に注目し、電荷輸送特性と電気化学物性の観点から太陽電池材料としての特性を総合的に検討した。TRMCを用い、電子・正孔輸送層と光吸収層からなる異種接合試料を評価することで、電荷輸送特性を明らかにした。Double perovskiteでは電子輸送層（TiO_2）への電子輸送は比較的高効率であったが、電荷分離効率が低く変換効率は0.72%にとどまった。そこで第5章の研究では、検討する化合物の範囲を拡大し、6種類の結晶構造、44通りの組成のBi, Sb系化合物の電気伝導特性と太陽電池性能を評価した。Bi, Sb系半導体材料としては様々な結晶構造・組成が報告されているが、それらを包括的に評価し、化合物の結晶構造や組成と素子性能をひもづける研究は他に類を見ない。TRMCによる材料スクリーニングの結果、Sb系化合物はBi系と比べて、電子輸送層（TiO_2）への電子輸送が高効率であることが明らかとなった。特に高い電子輸送特性を示したSbカルコハライド（SbSI）に注目すると、チオフェン環を構造中に有する正孔輸送材がSb系半導体との界面親和性が高く、正孔の輸送特性が大きく向上することも見出した。最終的にBi, Sb系では非常に高い変換効率（2.91%）が得られ、今後のデバイス設計における有用な指針を打ち出した。

本研究で得られた結果はペロブスカイト型金属ハライドと分子との相互作用および、Bi, Sb系半導体の光電気物性において重要な基礎科学的知見を与えるものである。以上の知見は今後、ペロブスカイト型金属ハライドやBi, Sb系半導体の新機能開拓・太陽電池性能の向上に大きく貢献することが期待できる。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　西久保　綾佑　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、太陽電池材料として注目されているペロブスカイト型鉛ハライド（LHP）とスズハライド（THP）の酸素や極性分子による物性変化過程の解明と、代替材料としてのビスマス・アンチモン系化合物半導体の探索、プロセス開発、物性解明に関する研究から成る。学位申請者はLHPやTHPと分子との相互作用に注目し、大気中における劣化過程の解明や温度応答発光スイッチング機能への展開、機構解明に成功した。また、毒性や耐久性に問題のあるLHPやTHPの代替材料として硫化ビスマス（Bi_2S_3）に注目し、新規な薄膜作製プロセス（CASC法）を開発した。これにより光センシング機能の向上に成功し、詳細な基礎物性の解明も行っている。さらに、44種類にのぼる多様な構造のビスマス・アンチモン系半導体を実験的に作製・評価することで、材料の組成や構造と光電気特性との相関を系統的に考察し、太陽電池性能向上の指針を新たに提案している。審査結果の主な内容を下記に示す。

(1) THP の酸素酸化によるエネルギー準位・伝導度特性の変化過程を、光電子収量分光（PYS）・時間分解マイクロ波伝導度法（TRMC）を用い、”分”単位でリアルタイム評価することで明らかにした。このような時々刻々の物性変化過程を追跡した例は過去になく、新規性が高い。また、THP の組成や添加剤の効果を明らかにすることで、これらが性能向上において重要な要素であることを根拠づけた点も特筆すべきである。一方、LHP においては、LHP とメチルアミン分子との可逆な吸脱着に注目し、本現象を LHP ナノ粒子に対して初めて応用した。その結果、LHP が下部臨界溶解温度（LCST）を有し、温度応答発光スイッチング機能が発現することを発見した。LHP のようなイオン結晶で LCST を発現した例は過去に無いことから、極めて新規性が高い。また、光散乱評価や X 線構造解析等から本現象機構の解明にも成功している点は、基礎学術的にも高く評価できる。

(2) 高い伝導度特性を有する Bi_2S_3 に注目し、薄膜作製プロセス（CASC 法）を新たに開発した。既存の Bi_2S_3 薄膜作製プロセスでは低い結晶性や純度、粗いモルフォロジー等が問題であったが、溶液塗布と結晶化過程から成る 2 段階プロセスにより結晶成長を制御することで、上記の問題の克服に成功した。膜を形成する結晶サイズと膜のモルフォロジーはトレードオフになる場合が多く、それを改善した点は CASC 法の特長である。デバイス応用検討の結果、Bi_2S_3 は太陽電池としては高い性能が得られなかった一方、光センサーとして機能することを見出した。特に、CASC 法で得られた薄膜では他手法に比べ、非常に高い光センシング特性を得ることに成功した。このように、CASC 法の既存手法に対する優位性を示した点は重要な成果である。CASC 法を Bi_2S_3 以外の硫化物半導体の成膜にも適用し、本手法の汎用性が高いことを示した点も特筆すべき事項である。また、TRMC や過渡電流測定（TPC）を用いて温度可変測定を行うことで、Bi_2S_3 薄膜の伝導特性を解明している。従

って、デバイス応用と基礎物性の調査の両面において重要な研究を遂行したと判断できる。

(3) 異なる結晶構造を有するビスマスハライド系半導体（①$A_3Bi_2I_9$ (A = Cs, $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$), ②$Cs_2AgBiBr_6$）の電荷キャリアダイナミクスを明らかにした。これらの材料は新規太陽電池材料として注目されているが、基礎的な電荷輸送特性の点から①、②の材料を比較した例は無かった。そこで、上記の半導体と電荷輸送材料を接合した薄膜試料を TRMC 評価することで電荷の輸送特性を明らかにし、総合的な比較を行っている。その結果、②$Cs_2AgBiBr_6$ がより高い TRMC 信号を与えることを見出し、太陽電池材料としてより高いポテンシャルを有することを示した。このように、多数の構造・組成が考えられるビスマスハライド半導体において材料選択の指針を与えた点は重要な成果である。一方で、$Cs_2AgBiBr_6$ において電荷分離効率が低い等の問題点も見出しており、より優れた半導体材料の包括的探索の必要性を主張している。

(4) (3)で明らかにした $A_3Bi_2I_9$・$Cs_2AgBiBr_6$ の問題点を踏まえ、材料の結晶構造や組成の種類を大きく広げ、44 通りの Bi, Sb 系半導体に関してエネルギー準位評価と TRMC 測定を行った。電子輸送材料である酸化チタンと Bi, Sb 系半導体からなる 2 層膜の TRMC 測定を行うことで、優れた光電変換機能を有する化合物（SbSI, Sb_2S_3, $MASbSI_2$ 等）を見出した。また、SbSI を光活性層として多様な構造を有する正孔輸送材料（高分子 3 種類、低分子 3 種類、無機化合物 1 種類）を用いて太陽電池素子を作製・評価し、正孔取り出しに有利な化学構造を見出した。このように、多様な Bi, Sb 系太陽電池材料の探索指針や太陽電池素子の設計指針を打ち出した点は新規性が高く、薄膜太陽電池の分野において重要な知見を与えるものである。また、光吸収量や TRMC 信号といった基礎物性と太陽電池性能の相関を検討し、素子性能の支配因子となる要因を見出した。このような統計的なアプローチは独自性が高い。さらに、金属—エチルザンテートを用いた新規成膜手法により作製した SbSI 太陽電池では、本材料系において非常に高い変換効率（2.91%）を得ている。このような簡便かつ高い素子性能を与える成膜プロセスを開発した点も重要な成果と位置付けられる。

以上のように、本論文はペロブスカイト型金属ハライドにおける変性機構、ビスマス・アンチモン系太陽電池材料の探索、およびそれらの光機能素子（太陽電池、光センサー）設計において、基礎・応用両面において重要な知見を与えるものである。いずれの研究においても、得られた結果の新規性・独自性も高い。従って本論文は博士論文として価値あるものと認める。