

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Fabrication of Metal Halide Perovskites via Mist Deposition Method
for Solar Cells and X-Ray Detection Applications

(ミストデポジション法による金属ハライドペロブスカイトの作製とその太陽電
池および X 線検出器への応用)

申請者 春田 優貴

最終学歴 令和 4 年 3 月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻博士後期課程
(研究指導認定見込)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 平藤 哲司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 土井 俊哉

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 藤本 仁

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	春田 優貴
論文題目	Fabrication of Metal Halide Perovskites via Mist Deposition Method for Solar Cells and X-Ray Detection Applications (ミストデポジション法による金属ハライドペロブスカイトの作製とその太陽電池および X 線検出器への応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、太陽電池や X 線検出器への応用が期待される半導体材料である金属ハライドペロブスカイトに関して、実用化への足がかりとなる成膜手法としてミストデポジション法を提案し、本手法による金属ハライドペロブスカイトの成膜とそのデバイス応用に関する研究をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、昨今のエネルギー問題に対する取り組みの一つとして、次世代の機能性材料を低エネルギー消費のプロセスで開発することの重要性を提起し、このコンセプトに基づく材料として、溶液プロセスでの作製が可能であり、かつ優れた光電変換特性を示す金属ハライドペロブスカイトについてまとめている。また、金属ハライドペロブスカイトのデバイス応用が期待される一方で、$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ などの有機カチオンを含む一部の金属ハライドペロブスカイトでは、常温環境下で容易に劣化が生じるといった耐久性の低さを指摘している。さらに金属ハライドペロブスカイト全体の課題として、太陽電池モジュールや X 線撮像素子など、大型デバイスへの適用が可能な、スケーラブルな成膜手法が未発達である点について指摘している。指摘した課題の解決策として、金属ハライドペロブスカイトの中でも特に耐久性に優れた材料として知られる CsPbBr_3 や $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ の利用を提案し、さらに、実用化への足がかりとなる新たなスケーラブルプロセスとして、ミストデポジション法を提案している。</p> <p>第2章では、ミストデポジション法による CsPbBr_3 の成膜についてまとめている。本手法で用いる溶媒の前駆体の溶解度と溶媒の粘度の重要性を考慮し、ジメチルスルホキシドとジメチルホルムアミドの2種の有機溶媒を混ぜた、混合溶媒を利用することを提案している。また、基板温度が得られる膜の形状や結晶配向性に与える影響について調べ、緻密かつ高配向性を有する CsPbBr_3 膜が得られる条件を明らかにしている。緻密な CsPbBr_3 膜が得られるような成膜条件において、成膜プロセスを何度も繰り返すことで、結晶がボトムアップに成長し、柱状結晶からなる緻密な厚膜が得られることを明らかにしている。さらに柱状結晶からなる CsPbBr_3 膜について、柱に沿った方向での電荷移動度が、単結晶 CsPbBr_3 に匹敵する高い値を示すことを明らかにしている。</p> <p>第3章では、ミストデポジション法で成膜した CsPbBr_3 膜の太陽電池応用について検討し</p>			

ている。本章の序論においては、従来の薄膜作製法であるスピコート法では、基板全面を均一に覆う CsPbBr_3 薄膜の作製が困難であり、これは CsBr の溶解度が低く、スピコート法による一度の溶液塗布、乾燥では基板全面を被覆できるだけの前駆体を供給しにくいことに起因すると指摘している。これに対し、ミストデポジション法では、低濃度の溶液を用いても、無数のミストによって基板に次々と結晶核が形成されるため、被覆率を向上できるのではないかと予想し、実際に厚さ 340 nm 程度の薄さでも基板全面を均一に被覆できたことを報告している。基板全面を被覆することで、従来の被覆率の悪い CsPbBr_3 薄膜を用いた太陽電池に比べ、漏れ電流が少なく、高い開放端電圧を示す太陽電池が得られている。

第4章では、ミストデポジション法で成膜した CsPbBr_3 膜の X 線検出器応用について検討している。X 線の吸収に必要な厚さを得るため、第2章と同様の手法で成膜時間を伸ばし、膜厚 100 μm 以上の厚膜の作製を試みた場合、膜が基板から剥離する問題が生じることを明らかにしている。基板と CsPbBr_3 膜の熱膨張係数の差に起因する熱応力が剥離の原因であると考察し、ヤング率の小さなポリマー層を間に緩衝層として挟むことで、剥離を抑制することに成功している。これにより、緻密な柱状結晶からなる膜厚 110 μm 程度の CsPbBr_3 厚膜を用いた X 線検出器を試作し、タングステン管球を用いて管電圧 70 kV で発生させた X 線の検出を実現している。

第5章では、本手法を他の金属ハライドペロブスカイトにも適用できることを示す一例として $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ の成膜を試みている。ミストデポジション法を用いることで、 CsPbBr_3 と同様に柱状結晶からなる $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 厚膜が成膜できることを明らかにしている。X 線検出器を試作し、先行研究における多結晶 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 厚膜を用いた検出器と比べても高い検出感度を示すことを明らかにしている。さらに、基板温度と原料溶液濃度を中心とした成膜条件の精査により、本手法で結晶が柱状に成長するメカニズムについて考察した結果について報告している。考察したメカニズムに基づき、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の柱状結晶膜の作製にも成功している。

第6章は総括で、本論文で得られた成果および今後の展望についてまとめている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率の太陽電池や高検出感度を示す X 線検出器への応用が期待される材料、金属ハライドペロブスカイトについて、実用化への足がかりとなる成膜手法としてミストデポジション法を提案し、本手法による金属ハライドペロブスカイトの成膜やその応用に関する研究をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. ミストデポジション法による CsPbBr₃ 成膜に取り組み、膜厚 0.5 μm から 110 μm 程度の範囲での膜厚制御に成功した。成膜温度を含む種々の条件の影響を調査し、特定の条件下で結晶が基板に垂直に成長した柱状構造を持つ膜が得られることを見出した。またこのような柱状構造を有する CsPbBr₃ 膜が、単結晶に匹敵する 13 cm² V⁻¹ s⁻¹ の優れた電荷移動度を示すことを明らかにした。
2. ミストデポジション法で酸化チタン薄膜と CsPbBr₃ 薄膜を連続成膜することで、より効率的に作製可能な太陽電池を提案した。ミストデポジション法を用いることで、従来のスピコート法では困難とされていた被覆率の高い CsPbBr₃ 薄膜を得ることに成功した。これを太陽電池に応用することで、最高で開放端電圧 1.51 V、変換効率 8.3% を示す太陽電池を実現した。
3. X 線検出器応用においては、110 μm 程度の CsPbBr₃ 膜の厚膜化を実現した。厚膜化に伴い生じる剥離の問題を、ポリマー層の導入により解決し、X 線検出器を作製した。この X 線検出器では、従来のアモルファスセレンを検出母材に用いた X 線検出器の数百倍に相当する、11,840 μC Gy_{air}⁻¹ cm⁻² の高検出感度が実現された。
4. 太陽電池の高変換効率や X 線検出器の高検出感度に寄与していると考えられる、柱状構造の形成過程について調査し、その成長メカニズムを明らかにした。この知見をもとに、Cs₂AgBiBr₆ や CH₃NH₃PbBr₃ など他の金属ハライドペロブスカイトについても、柱状構造を有する膜の作製に成功し、ミストデポジション法における結晶成長の一般性を示した。

本論文で得られた知見は、低エネルギー消費の成膜プロセスであるミストデポジション法による結晶成長過程に関して学術的知見を深め、さらに光電変換材料として期待されている金属ハライドペロブスカイトのデバイスの実用化を推し進めるものであり、学術上、実用上、エネルギー科学分野に重要な貢献が認められる。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降