

新規塗布法による硫化ビスマス薄膜の光伝導度向上と光応答デバイスへの展開

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻
物性化学領域 博士前期課程二年

西久保 綾佑

1. 緒言

現在我々の身の回りでは、太陽電池や光センサ等で多くの光電変換材料が使われている。しかし、現在実用化されているシリコンや無機化合物半導体は、薄型化・製造コストに問題がある。近年、「有機無機ペロブスカイト」が注目されている。受光・発光両方において高い光電変換性能を持ち、既存の太陽電池にない特徴から実用化が期待されている。本材料には「鉛系」と「スズ系」の2種類があるが、現段階で性能がより高いのは鉛系である。一方、問題点として2種類のいずれも水や一部の極性分子に対する耐性が低いことが挙げられる。今後実用化を考えるうえで、極性分子との相互作用に関する知見は重要となる。また、スズ系ペロブスカイトでは酸素によるSn(II)イオンの酸化も大きな劣化要因である。ゆえにその酸化機構の研究も重要なテーマである。

また、有機無機ペロブスカイトに関する研究と同時に、低毒・高耐久・安価な新規材料の発掘も重要である。有機無機ペロブスカイトに準ずる高い光電変換機能を持ちつつその欠点を克服することができれば、非常にインパクトは大きい。しかしながら光電変換材料となり得る半導体の種類は非常に多く、また評価すべきパラメータも複数ある。パラメータの例としては、電荷キャリアの生成しやすさを表す内部量子効率や、キャリアの動き易さを表す移動度、キャリア寿命などがある。これらを定量的かつ同時に、さらに迅速に評価する特殊な手法として、本研究室が有する時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC法)がある^[1]。TRMC法を活用して迅速かつ定量的に評価

を行うことができる。さらに、素子化に向けて容易かつ高品質な薄膜を得るための成膜プロセスも必要となる。本研究では材料探索から新規成膜プロセス開発、素子化まで一貫して行い、硫化ビスマスを用いて高い応答性能を示す光センサを実現した。

2. 有機無機ペロブスカイトの分解特性研究

鉛系ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)と種々の極性溶媒との相互作用を調査したところ、アミン類に対して特に高い吸着特性を示し、共結晶を形成することが判明した^[2]。得られたアミン・ペロブスカイト共結晶は非常に脆弱であり、貧溶媒であるトルエンにも、少量の界面活性剤(オレイン酸)により容易に溶解した(図1.(i))。オレイン酸等の有機酸によるペロブスカイト分解は見られないが、アミンとの共結晶化により有機酸に対する耐性が低下したといえる。一方で、加熱により有機酸やアミンが脱離し、ペロブスカイト結晶が再生することも見出した(図1.(i, ii, iii))。このように低温では溶液状態、高温では析出する現象(LCST現象)は、非常に特異な性質である。このように、本研究では有機無機ペロブスカイトとアミン・有機酸が特異的な相互作用を起こすことを発見した。この発見は、ペロブスカイト太陽電池の使用環境や封止材に関する検討を行う上で役立つ知見となり得る。

また、スズ系ペロブスカイトの酸化プロセスの調査も行った^[3]。注目されている組成としてAサイトカチオンが CH_3NH_3^+ (MA⁺)と $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA⁺)の2種類で、粉末サンプルを作製した。これらについ

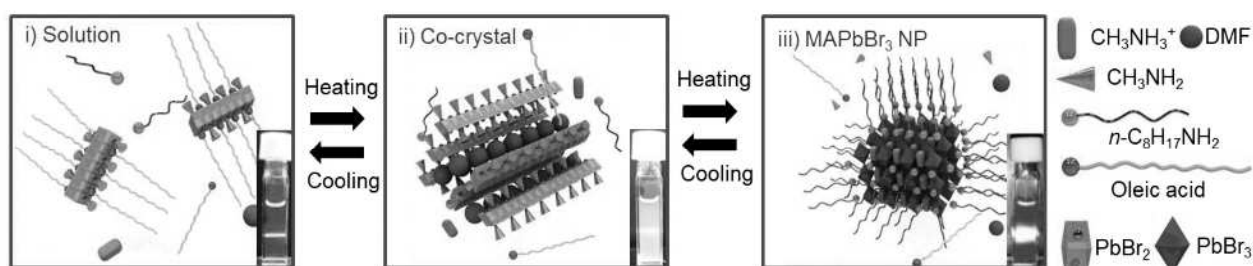


図1. 有機無機ペロブスカイトのメチルアミン・オレイン酸添加による特異な溶解特性の発現機構。^[2]

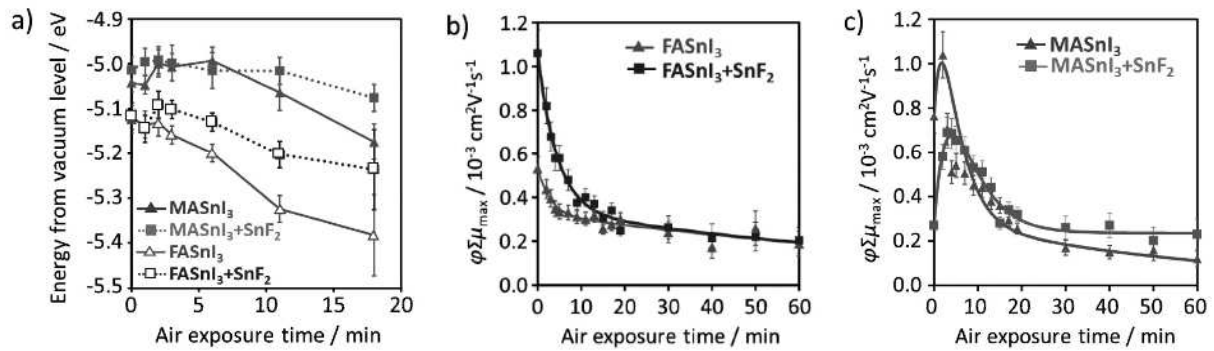


図2. a) スズ系ペロブスカイトの価電子帯準位変化。b, c) スズ系ペロブスカイトのTRMCシグナル最大値($\phi \Sigma \mu_{\max}$)変化。^[3]

て光電子収量測定(PYS)による価電子帯準位評価とTRMC測定によるキャリア移動度評価を行った結果、分スケールでの大幅な劣化が観察された(図2.)。まず価電子帯準位は両方のサンプルで低下しており、酸化による電子引き付けが伺える(図2.a)。TRMCによるキャリア移動度評価では、FAサンプルでは単調に移動度が低下した一方(図2.b)、MAサンプルでは最初の数分で移動度が上がり、その後低下した(図2.c)。この最初の移動度増加は新たな結晶相形成に起因し、その結晶相は電荷トラップとなる。ゆえに結晶相変化のないFA系が有利と考えられるが、劣化スピードはMA系がより緩やかなため、FAとMAの混合により双方の利点を獲得できると期待できる。

3. 新規非鉛系材料の探索

前章のように、まずは次世代の光電変換材料として注目されている有機無機ペロブスカイトの研究を行った。次いで有機無機ペロブスカイトの弱点(毒性・耐久性)を克服すべく、TRMC法を用いた新材料探索を行った。TRMC法ではレーザーによって励起された電荷キャリアのマイクロ波吸収から、材料の

性能を評価する。内部量子効率と局所キャリア移動度の積 $\phi \Sigma \mu$ の経時変化が得られ、光電変換材料の評価に有用である。種々の材料をスクリーニングした結果、特に硫化ビスマス(Bi₂S₃)が高いTRMC信号を示すことが判明した。Bi₂S₃はバンドギャップが狭く広範囲の光を吸収できる点も長所であり、以降はBi₂S₃に着目して高性能光デバイスの作製をめざした。

4. 成膜プロセスの開発

光センサや太陽電池といった素子を作製する上で、材料の薄膜化が必要である。しかしBi₂S₃は水や有機溶媒に不溶であるため、単純な溶解塗布は困難である。このような無機系材料に関して、これまで様々な成膜プロセスが報告されてきた。基板上での反応によりBi₂S₃を得る手法や^[4-6]、Bi₂S₃ナノ粒子分散液を堆積させて膜を得る手法^[7]、真空蒸着を用いる手法^[8]等である。しかしこれらを検討した結果、いずれもキャリア移動度や膜平坦性に問題があることが明らかとなった。素子化を行う上で、これらの問題の同時解決が求められる。

キャリア移動度と膜平坦性を両立すべく、

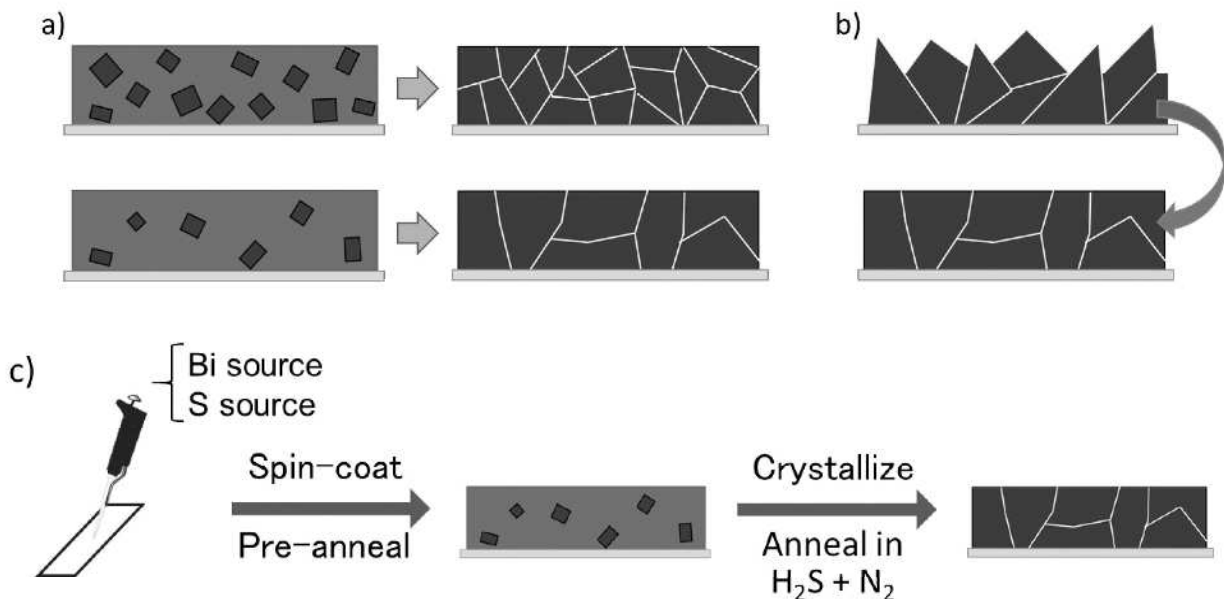


図3. a) 種結晶の量が結晶サイズに与える影響。b) 急激な結晶成長(上)と緩やかな結晶成長(下)の差。c) CASCプロセスの概要図。

新規成膜プロセスの開発に移行した。キャリア移動度は主に結晶サイズに依存し、膜平坦性は結晶成長過程に依存する。そこで、(1)少ない種結晶から成長させることで結晶サイズを向上させる、(2)緩やかな結晶成長過程により無造作な結晶成長を防ぐという2つのコンセプトを考えた(図3. a, b)。それらのコンセプトに基づき、前駆体溶液塗布→プレアニール→結晶化過程からなる独自の成膜プロセス(CASC法)の開発に至った(図3.c)。

得られた薄膜について原子間力顕微鏡(AFM)によりモルフォロジーの評価を行ったところ、CASC法により結晶サイズ(〜300 nm)と膜平坦性(平均粗さ $R_a=1.73\text{nm}$)双方において良好な薄膜が得られることが分かった。一方既報の成膜手法を用いて得られた薄膜では、結晶サイズは大きいものの平坦性が著しく悪い、或いはその逆となるものばかりである。続いてTRMC法による測定も行い、高純度の粉末試料と比較してより高い信号が得られた。CASC法では結晶サイズが大きいために高いTRMC信号が得られ、さらに膜平坦性も両立できている点特徴的である。このように、CASC法は Bi_2S_3 本来の高い光電変換機能を引き出しつつ、素子化に適した平坦な薄膜を与えることができる。

5. 光応答素子の試作

研究の最終段階として、実際に光センサを試作して光電気応答の評価を行った。図4.に示すように、光照射により電荷キャリアが励起されることで電極間抵抗が低下する。光照射時と非照射時の抵抗値の差が大きいほど、センサのon/off性能は高い。素子構造は非常に単純であるため、簡便かつ純粋に材料の光電気応答を評価できる。

CASC法を用いて試作した光センサの性能を、種々のリファレンスと比較した。比較対象としては、既報手法により得られた Bi_2S_3 薄膜に加え、代表的な光電変換材料として注目される有機無機ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)やP3HTを用いた。その結果、CASC法を用いた光センサは光伝導度が高い一方暗電流は低く抑えられており、他と比較して非常に高い

on/off性能が得られた。ここで、on/off性能は光照射時と非照射時の抵抗値の比率として算出しており、CASC法で450を超える高い値が得られた。高い光伝導度が得られた理由としては、結晶性や純度、膜緻密性が高いことが挙げられる。一方で暗電流は低く、不純物ドーパなどの影響が無いことが伺える。このように、CASC法で得られた薄膜は既存の成膜手法に比べ高い光電気応答性能を示し、材料本来の性能を引き出すことに成功した。また、有機無機ペロブスカイトに比べ安全かつ非常に耐久性も高く、実用性は高いといえる。

6. 総括

本研究の成果を以下にまとめる。

1. 有機無機ペロブスカイトナノ粒子の特異な温度応答特性を実現した。
2. スズ系ペロブスカイトの劣化機構および電子物性を明らかにした。
3. Bi_2S_3 本来の光電気応答性能を引き出す独自の薄膜化プロセスを開発し、高いon/off性能を持つ光センサを試作した。

*参考文献

- 1) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19035.
- 2) R. Nishikubo, N. Tohnai, I. Hisaki, A. Saeki, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700047.
- 3) R. Nishikubo, N. Ishida, Y. Katsuki, A. Wakamiya, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19650.
- 4) A. J. MacLachlan, F. T. F. O'Mahony, A. L. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy, J. Nelson, S. A. Haque, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1019.
- 5) S. S. Raut, J. A. Dhobale, B. R. Sankapal, *Physica E*, **2017**, *87*, 209.
- 6) M. Khadraoui, N. Benramdane, R. Miloua, A. Bouzidi, K. Sahraoui, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **2015**, *9*, 1167.
- 7) M. Bernechea, Y. Cao, G. Konstantatos, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 20642.
- 8) D. B. Li, J. Tang, *et al. ACS photonics* **2016**, *3*, 2122.

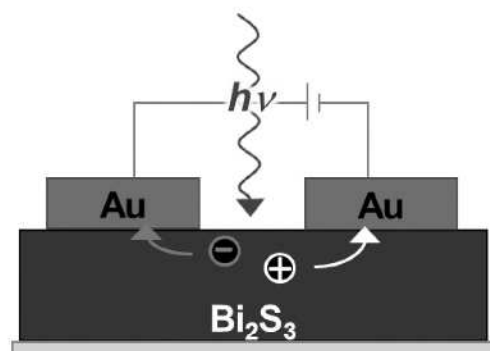


図4. 試作した光センサの概要



大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 博士後期課程1年
日本学術振興会特別研究員(DC1)

従来にはない「安価・安全・高耐久・高性能」な新規光電変換材料の開発と光エレクトロニクス応用を目指し、研究に取り組んでおります。