

2019年度(令和元年度)完了

学術研究特別推進費 重点領域研究 概要

1 研究課題名 次世代光学素子を目指した有機無機ハイブリッド材料の開発

2 研究代表者: 竹岡 裕子

所属学部学科・職名: 理工学部物質生命理工学科・教授

3 研究課題の概要(ポイントを箇条書にて記入):

ハイブリッド材料である有機-無機ペロブスカイト化合物を利用し、有機、無機単独では実現しえない光学特性を発現させ、次世代に向けた光学素子への応用の礎を築くことを目的とした。

- (1) 三次元系化合物の光励起電子状態の解析
- (2) 二次元系化合物の結晶配向制御と太陽電池素子化
- (3) 二次元系化合物を用いた発光性ナノクリスタルの作製と発光メカニズム
- (4) 機能性分子を導入した新規二次元系化合物の開発と新たな物性発現

4 研究成果の概要(ポイントを箇条書にて記入):

- (1) 三次元系ペロブスカイト化合物において、非線形な発光を見出し、それをもとにこの物質における励起子構造の解析を行った。
- (2) 二次元系ペロブスカイト化合物の結晶配向の制御を2つの方法により達成し、太陽電池性能が向上した。
- (3) 発光量子収率が70%を超えるナノクリスタルの作製法と精製法を見出した。また、発光の温度依存性が特異なふるまいを示すことを見出した。
- (4) ホスホニウム基を有する新規ペロブスカイト化合物の合成に成功した。 $\pi$ 共役系高分子の有機層への導入により、エネルギー移動が示唆された。

5 研究期間:

2017年4月1日 ~ 2020年3月31日

6 研究分担者:

所属学部・学科/所属機関	氏名	職名
理工学部・物質生命理工学科	樫田 英之	准教授
東京大学	近藤 高志	教授

# 研究成果取組状況書

## (1) 国内外の学会発表

状況	発表者名, 発表課題, 学会等名, 発表年月日, 発表場所	招待講演
発表済	1. 出原勇磨・下迫直樹・室賀唯・櫻田英之・江馬一弘, 二次元臭化鉛ペロブスカイトにおける励起相関発光測定, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月14日, ポスター	
	2. 下迫直樹・長坂鴻輝・室賀唯・出原勇磨・竹岡裕子・櫻田英之・江馬一弘, 有機無機 2D ペロブスカイトナノ粒子薄膜の PL スペクトルの温度依存性, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月12日, ポスター	
	3. 室賀唯・下迫直樹・出原勇磨・中村唯我・松下智紀・近藤高志・櫻田英之・江馬一弘, 臭化鉛ペロブスカイトにおける励起子-励起子散乱発光の観測, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月12日, ポスター	
	4. 長坂鴻輝・藤田正博・下迫直樹・櫻田英之・江馬一弘・竹岡裕子・陸川政弘, LARP法による2Dペロブスカイトナノ粒子の作製, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月12日, 口頭	
	5. 星野克仁・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 光学活性アミンを用いたペロブスカイト化合物の光学特性評価(II) -アミンのキラリティによる構造の制御-, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月13日, 口頭	
	6. 秋吉美里・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 層状ペロブスカイト化合物の結晶成長制御による垂直配向化の検討, 第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月13日, ポスター	
	7. 竹岡裕子・荒井良介・藤田正博・陸川政弘, 有機無機ペロブスカイト化合物の機能化と配向制御, 第68回高分子討論会, 福井大学, 2019年9月26日, 口頭	○(依頼)
	8. 星野克仁・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 光学活性アミンを用いたペロブスカイト化合物の光学特性評価(I), 第80回応用物理学会, 北海道大学, 2019年9月19日, ポスター	
	9. 清水俊輔・藤田正博・櫻田英之・江馬一弘・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を用いた新規有機-無機ペロブスカイト化合物の作製(VII) -光学特性に及ぼす主鎖構造の影響-, 第68回高分子討論会, 福井大学, 2019年9月26日, 口頭	
	10. H. Nagasaka, M. Yoshizawa-Fujita, N. Shimosako, H. Kunugita, K. Ema, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Fabrication of 2D perovskite nanoparticles by LARP method, NIPHO20, Spain, Feb 24 <sup>th</sup> , 2020, Poster	
	11. Y. Takeoka, R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, M. Rikukawa, Factors determining the vertical orientation of two-dimensional perovskites, Materials Research Meeting 2019, Yokohama, Dec 13 <sup>th</sup> , 2019, Poster	
	12. S. Shimizu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Fabrication of novel organic-inorganic perovskites using $\pi$ -conjugated polymers (VI) -Effect of cation types and polymer introductions-, ACS Fall Meeting 2019, San Diego, August 27 <sup>th</sup> , 2019, Poster	
	13. 清水俊輔・藤田正博・櫻田英之・江馬一弘・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を導入した新規有機-無機ペロブスカイト化合物の作製(V)-ハロゲン混合効果-, 第99回日本化学会春季年会, 甲南大学, 2019年3月18日, 口頭	
	14. 竹岡裕子, 有機-無機ペロブスカイト化合物の機能化と構造制御, 第84化学工学会年会, 芝浦工業大学	○

豊洲キャンパス, 2019年3月14日, 口頭	
15. 竹岡裕子, 太陽電池応用に向けた有機-無機ペロブスカイト化合物の開発, 関西学院大学-上智大学ジョイントシンポジウム, 関西学院大学三田キャンパス, 2019年3月8日, 口頭	○(依頼)
16. 竹岡裕子, 有機-無機ペロブスカイト化合物の配向制御, テニュアトラック教員主催セミナー「ハロゲン化金属ペロブスカイト研究の最前線」, 千葉大学西千葉キャンパス, 2019年3月7日, 口頭	○
17. 高田徳幸・山本和弥・櫻田英之・江馬一弘, 無機有機層状ペロブスカイト光共振器における強結合・弱結合状態, 電子情報通信学会, 有機エレクトロニクス(OME)研究会, 2019年1月22-23日	
18. 清水俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を導入した新規有機-無機ペロブスカイト化合物の作製(IV)-カチオンの立体障害-, 第28回日本MRS年次大会, 北九州国際会議場, 2018年12月19日, ポスター	
19. 竹岡裕子, 生体分子認識能を示す共役系高分子と有機無機ハイブリッド材料, 高分子学会九州支部フォーラム, 九州大学伊都キャンパス, 2018年9月21日, 口頭	○
20. 清水俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を導入した新規有機-無機ペロブスカイト化合物の作製(III)-有機アミンの電子状態と級数の影響-, 第79回応用物理学会秋季大会, 2018年9月19日, 口頭	
21. 長坂鴻輝・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 長鎖アミンを用いた有機-無機ペロブスカイト化合物の特性制御(III)-二級アミン導入の効果-, 第79回応用物理学会秋季大会, 2018年9月19日, ポスター	
22. 清水俊輔・島田友衣・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を導入した新規有機-無機ペロブスカイト化合物の作製(II)-有機アミンの電子状態と級数の影響-, 第67回高分子学会討論会, 2018年9月14日, 口頭	
23. H. Nagasaka, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Control of the properties of two-dimensional perovskites with long-chain alkylamines (II) –Effect of classification of amines, ACS Fall Meeting 2018, Boston, USA, August 20 <sup>th</sup> , 2018, Poster	
24. Y. Takeoka, Design and application of organic-inorganic perovskites, 日本化学会第98回春季年会 Asia International Symposium –Photochemistry-, 日本大学船橋キャンパス, 2018年3月23日	
25. 荒井良介・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 官能基を有するアミンを用いたペロブスカイト化合物の作製と評価(II)-構造と表面特性に及ぼす水素結合の効果-, 第65回応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018年3月20日, 口頭	
26. 竹岡裕子, 第65回応用物理学会 春季学術講演会, ペロブスカイト太陽電池に向けた材料開発, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2018年3月19日	○
27. 長坂鴻輝・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 長鎖アミンを用いたペロブスカイト化合物の特性制御(I)-アミン級数の影響-, 第65回応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2018年3月18日, 口頭	
28. 清水俊輔・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, $\pi$ 共役系高分子を用いたペロブスカイト化合物の作製(I)-ポリチオフエン誘導体導入の効果-, 第65回応用物理学会 春季学術講演会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2018年3月20日, ポスター	

29. 山本和弥・高田徳幸・江良正直・櫻田英之・江馬一弘, 無機有機複合型ペロブスカイト物質を用いた共振器ポラリトンの光物性, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 17-20 日	
30. Y. Uematsu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Perovskite solar cells using novel amines (IV)-Modification of photovoltaic cells by adding acetamidinium cation-, International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, Photonics and Optoelectronics (ABXPV-PEROPTO2018), Rennes, France, February 28 <sup>th</sup> , 2018, Poster	
31. R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Functionalization of two-dimensional perovskites by incorporating carboxy group, International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, Photonics and Optoelectronics (ABXPV PEROPTO2018), Rennes, France, February 28 <sup>th</sup> , 2018, Poster	
32. K. Yamamoto, N. Takada, M. Era, H. Kunugita, K. Ema, Optical properties of cavity polaritons in microcavities containing organic-inorganic two-dimensional perovskite materials, International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, Photonics and Optoelectronics (ABXPV-PEROPTO2018), Rennes, France, February 28 <sup>th</sup> , 2018, Poster	
33. M. Schulz, Y. Udagawa, Y. Nakamura, K. Kimura, C. Yura, K. Yamamoto, T. Matsushita, T. Kondo, H. Kunugita, K. Ema, Exciton Structure of Perovskite Single Crystals ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics, Photonics and Optoelectronics (ABXPV-PEROPTO2018), Rennes, France, February 28 <sup>th</sup> , 2018, Poster	
34. 櫻田英之, 有機無機ペロブスカイトの光学特性と物性評価, 応用電子物性分科会 研究例会 (ペロブスカイト発光デバイスの最前線), 大阪, 2017 年 12 月 13 日	○
35. R. Hamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Fabrication and application of formamidine based quasi two-dimensional perovskites, 2017 MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 30 <sup>th</sup> , 2017, Poster	
36. R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Application of two-dimensional perovskites having functional amines to solar cells (II) -Orientation control of two-dimensional perovskites-, 2017 NHSC, Himeji, October 9-10th, 2017, Poster	
37. Y. Uematsu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Perovskite solar cells using novel amines (III) -Effect on the thermal properties and crystal structures-, 2017 NHSC, Himeji, October 9-10th, 2017, Poster	
38. 上松祥希・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 新規アミンを用いたペロブスカイト太陽電池の作製(II) -熱的特性と結晶構造への影響-, 第78回応用物理学会 秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017年9月8日, 口頭	
39. 荒井良介・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 官能基を有するアミンを用いたペロブスカイト化合物の作製と評価(I) -カルボキシ記を有するアミン導入の効果-, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 7 日, 口頭	
40. 濱口龍樹・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘, 二次元ペロブスカイトの太陽電池への応用(IV) - A サイトカチオンが FA-based 準二次元ペロブスカイトに及ぼす影響-, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 5 日, ポスター	
41. Y. Takeoka, Two-dimensional perovskites prepared using various components, IUMRS-ICAM2017, University	○

	of Kyoto, 2017年8月29日	
	42. R. Hamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Introduction of formamidine and Cs cation to quasi two-dimensional perovskites, 2017 ACS Fall Meeting, Washington, USA, August 21 <sup>th</sup> , 2017, Poster	

(2) 雑誌論文 (学内誌含む)

状況	著者名, 論文課題, 雑誌名, 出版年, 巻・号, 開始ページ~終了ページ, 査読の有無
投稿中 投稿予定	1. M. Akiyoshi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, Effect of bar-coating method with DMSO additive on the preparation of perpendicularly oriented 2D perovskite thin films, in preparation
掲載済	2. 竹岡裕子, 地道な基礎研究が開く応用 有機無機ハイブリッド材料の設計と物性探索, 化学と工業, 72-12 (2019), 査読無 3. S. Shimizu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka*, M. Rikukawa, "Novel organic-inorganic perovskite compounds having phosphonium groups", <i>ACS Omega</i> , 4, 13260-13264 (2019). 査読有 4. R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka*, M. Rikukawa, "Factors determining the vertical orientation of two-dimensional perovskites", <i>CrystEngComm</i> , 21, 4529-4533 (2019). 査読有 5. S. Inaba, R. Arai, G. V. Mihal, O. Lazar, C. Moise, M. Enachescu, Y. Takeoka, V. Vohra, "Eco-friendly push-coated polymer solar cells with no active material wastes yield power conversion efficiencies over 5.5%", <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 11, 10785-10793 (2019). 査読有 6. H. Nagasaka, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, "Controlling the structure and optical properties of perovskites by changing the type and chain length of alkylamines", <i>ACS Omega</i> , 3(12), 18925-18929 (2018). 査読有 7. R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka*, M. Rikukawa, "Orientation control of two-dimensional perovskites by incorporating carboxylic acid moieties", <i>ACS Omega</i> , 2(5), 2333-2336 (2017). 査読有 8. R. Hamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, T. Miyasaka, H. Kunugita, K. Ema, Y. Takeoka*, M. Rikukawa, "Formamidine and cesium-based quasi-two-dimensional perovskites as photovoltaic absorbers", <i>Chem. Comm.</i> , 53, 4366-4369 (2017). 査読有 9. Y. Numata, A. Kogo, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema, Y. Sanehira, and T. Miyasaka*, "Controlled crystal grain growth in mixed cation halide perovskite by evaporated solvent vapor recycling method for high efficiency solar cells", <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 9, 18739-18747 (2017). 査読有 10. Q-D. Dao, A. Fujii, R. Tsuji, Y. Takeoka, M. Ozaki, "Efficiency enhancement in perovskite solar cell utilizing solution-processable phthalocyanine hole transport layer with thermal annealing", <i>Organic Electronics</i> , 43, 156-161 (2017). 査読有 11. 樺田英之, 江馬一弘, 有機無機ペロブスカイトの光学特性と物性評価, 応用電子物性学会誌, 23, 161-166 (2017). 査読有

(3) 図書等の出版

状況	著者名, 書名, 出版社, 発行年, 総ページ数
出版予定	1. Y. Takeoka and D. B. Mitzi, Halide perovskite materials, synthesis and crystal dimensions" in Chapter 2 of "Perovskite

	photovoltaics and optoelectronics – Fundamentals to advanced applications” edited by T. Miyasaka, Wiley, 2020
出版済	

(4) シンポジウム、講演会等の開催

状況	主催者名・協賛者名, 講演(発表タイトル), 実施年月日, 実施場所
開催済	
開催予定	

2. 外部資金申請状況（予定含む）および受託状況

状況	研究費の名称, 研究代表者名, 研究課題名, 研究開始年度, 研究終了年度, 研究経費
採択済	科研費基盤(c) (一般), 竹岡裕子, 光学活性分子を用いた有機無機ペロブスカイトの円偏光発光特性制御, 2020 年度, 2022 年度
受託済	JST-ALCA, 宮坂力, 有機無機ハイブリッド高効率太陽電池の開発, 2015 年度, 2017 年度
申請中	科研費, 学術変革領域研究(A), 足立匡, 量子スローダイナミクスと機能 – 基礎科学から新材料へ –

2020年4月19日作成

# 【重点領域研究／自由課題研究 研究 成果報告書】

研究課題名：次世代光学素子を目指した有機無機ハイブリッド材料の開発

研究代表者：竹岡裕子

研究分担者：樺田英之・近藤高志

## 1. 研究の目的及び背景

有機材料と無機材料を複合化させた有機・無機ハイブリッド材料は世の中に数多く存在する。私たちの体の骨格を形成している生体骨はその代表であり、硬い無機物(水酸アパタイト)と柔軟性に優れる有機物(コラーゲン)の複合化により、骨は強靱性と柔軟性をもち、私たちの体を支えている。人工的に合成される有機・無機ハイブリッド材料も多くあり、中には、有機、または無機系材料単独では実現しえない優れた性能を示すものがある。

有機・無機ペロブスカイト型化合物は、人工的に合成可能なハイブリッド材料の一つであり、強い発光特性や波長変換特性など、特異な光学特性を示す。ペロブスカイト化合物は非常に自己組織性が高く、原料である有機アンモニウムとハロゲン化金属を化学両論比で溶解することで、簡便に単結晶や高品質な結晶性の高い膜として得ることができる。有機アンモニウムとハロゲン化金属の組み合わせを変えることで多種多様な構造群が得られる点が、ペロブスカイト型化合物の大きな特徴である。

図1のようなハロゲン化金属八面体を構成単位とし、八面体のつながり方は有機物の種類によって0次元(0D)~3次元(3D)まで自在に制御できる。例えば、式1に示すような比較的小さなメチルアンモニウムやホルムアミジニウムを有機アンモニウムに用いると、図2左端のようにハロゲン化金属八面体がxyz全ての方向に点を共有した3D構造が得られ、その八面体間隙にアンモニウムがおさまる。一方、炭素数nが3以上のアルキルアンモニウム $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ を用いると図2右端のようにアルキルアンモニウムからなる有機層とハロゲン化金属八面体が二次元(2D)的に連なった2D化合物が得られる。面白いことに、小さいアンモニウムとアルキルアンモニウムを混ぜると、図2の真ん中に示されるような八面体が多層積層した構

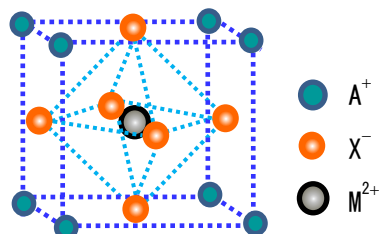


図1. ペロブスカイト化合物の単位格子。カチオン $A^+$ によって形成された立方体中にハロゲン化金属 $[MX_6]^+$ 八面体が配置した構造を形成する。



Methylammonium      Formamidinium

式1 3D ペロブスカイト化合物に用いられる有機アンモニウムの例。

造を得ることができる。これらは2Dと3Dの間をつなぐ化合物であり、準2D化合物と呼ばれている。

この次元性は構造上の特徴を表すのみならず、電子的な次元性をも表している。有機アンモニウムにバンドギャップの大きい絶縁性化合物を用い、ハロゲン化金属にバンドギャップの小さいハロゲン化鉛などの半導体を用いると、両者のバンドギャップの差が非常に大きいため、照射によって生じた励起子(電子と正孔の対のこと)は、ハロゲン化鉛部(無機部)に閉じ込められる。2D化合物の場合には、オングストロームレベルの非常に薄い2D平面に励起子が閉じ込められるため、いわゆる量子閉じ込め効果と呼ばれる特異な光学特性を発現することが知られている。

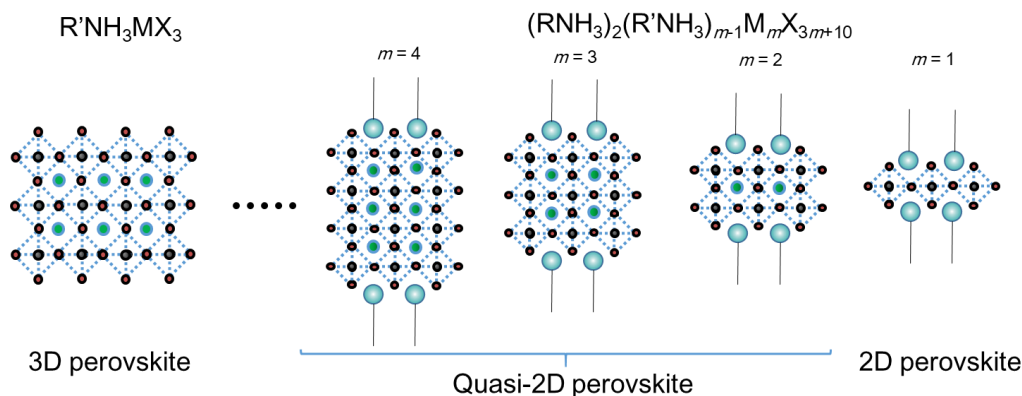


図2 3Dから2Dペロブスカイトへの構造の変化。



この中の 3D ペロブスカイト化合物を光吸収層に用いたペロブスカイト太陽電池は、2009 年の宮坂力教授の報告(A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *JACS*, **131**, 6050, 2009)以来、次世代太陽電池材料として、世界的に非常に注目を集めている。発電効率は現在ではシリコン系太陽電池に匹敵するほどであり、最初の報告から 10 年あまりで、20%以上も発電効率が向上するという驚異的な発展を見せている。一方で、湿度、酸素に対する化学的安定性が低く、改善が必要である。用いられる有機アンモニウムは数種類に限定されており、ペロブスカイト化合物の多様性を活かすことはできていない。

本研究では、有機部に多様なアンモニウムを用いることにより、結晶構造の制御、及び、有機と無機間の相互作用を誘発し、ハイブリッドの特徴を最大限に得られる材料系の開発を行い、次世代に向けた光学素子への応用の礎を築くことを目的とした。ペロブスカイト化合物は太陽電池材料として全世界的に急激に注目されているが、材料が限定されているうえ、無機物に依存した特性が主であり、また、有機物に絶縁性物質を用いる研究がほとんどであり、その特性は無機物に依存している。この現状は、ハイブリッド材料としての魅力を最大限に利用したものとはいえない。本研究では多様なペロブスカイト化合物の構築を行い、太陽電池のみならず、発光素子、非線形光学素子への応用を見据えた新規光学特性の開拓と光物性評価を行った。

## 2. 研究方法

有機-無機ペロブスカイト化合物は有機アミンハロゲン化合物(アンモニウム塩)とハロゲン化金属を化学両論比で混合し、薄膜化、あるいは結晶化することによって簡便に得ることができる。本研究では、ハロゲン化金属としてヨウ化鉛、臭化鉛を選択し、有機アミンとして methylamine (MA)、formidine (FA)、hexylamine ( $C_6H_{13}NH_2$ ; HA)、heptylamine ( $C_7H_{15}NH_2$ ; HE)、7-amino heptanoic acid ( $HOCC_5H_{10}NH_2$ ; 7-AHA)を用いた。これらの物質群を用いて、主に以下の 4 つの課題に取り組んだ。

- (1) 高い発電効率を示す太陽電池材料として、注目されている 3D ペロブスカイト化合物について、その励起子物性、特に光物性の解明を行った。
- (2) 2D ペロブスカイト化合物のキャリア伝導面の垂直化を目指し、結晶配向の制御を検討した。得られた配向制御膜について、太陽電池素子化を行い、配向制御の効果を調べた。
- (3) 発光性の 2D ペロブスカイトナノ結晶の作製法と精製法を開発し、発光特性について調べた。
- (4) 有機部と無機部の相互作用による新たな物性の発現を期待し、機能性分子を導入した新規ペロブスカイト化合物を開発した。

具体的な手法や目的については 3 節にて紹介するが、既に論文発表を終えている(2)を中心に述べ、その他の論文投稿中の内容に関しては、詳細を割愛する。

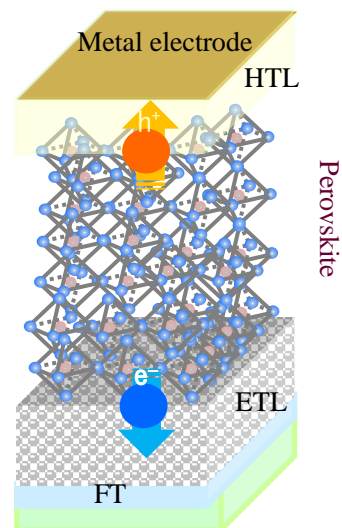


図 3. ペロブスカイト太陽電池の基本的な構造

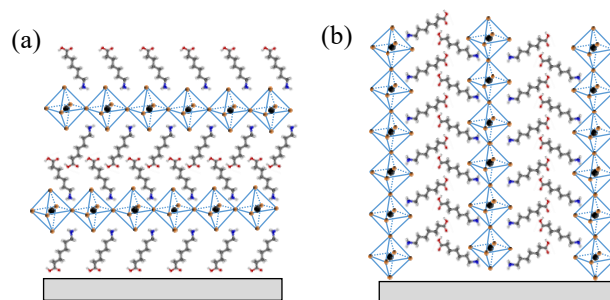


図 4. 2D ペロブスカイト化合物の配向性。

## 3. 研究成果, 問題点, 考察, 新たな研究課題

### (1) 3D 化合物の光物性の解明

臭素系三次元ペロブスカイト化合物は太陽電池 (PSC)と発光デバイスの両方の材料として高い性質を示す珍しい物質であるが、その光学的性質は現在のところ解明されていない部分が多い。原因の一つとして、多くの研究がフィルム状の試料を用いて行われているために、試料ごとに測定結果のばらつきが大きいことがあげられる。本研究では、単結晶かつ同一の試料を用いて発光の励起光波長依存性と発光寿命を測定した。なお、ペロブスカイト化合物の単結晶成長法を確立した東大近藤研が試料を提供し、これを上智大で測定した。

得られた結果を詳細に解析することによって、光励起下でのこの物質の電子状態を明らかにした。特にこの物質では、励起強度の増加とともに非線形に立ち上がる発光信号が現れるという特徴があることを見出した。同様な発光スペクトルがいくつかのグループで報告されるようになり、その起源として、束縛励起子やラッシュバ効果が議論されている。これに対して、我々はこの信号を、励起子が高密度で光生成されたことによる励起子-励起子散乱過程に由来したものであると考えている。励起子-励起子散乱に由来する発光のスペクトル位置は励起子の特定の準位間エネルギーに対



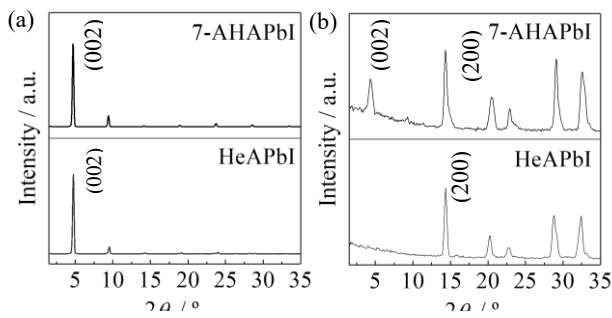


図 5. 7-AHAPbI と HeAPbI 薄膜の(a) *Out-of-plane*、(b) *in-plane* X線回折図。

応することが知られており、我々の観測結果をそれに当てはめると、他の手法による励起子束縛エネルギーとほぼ一致することがその理由である。

励起子-励起子散乱は半導体におけるレーザー発振過程のトリガーの一つとされており、この臭素系三次元ペロブスカイト化合物でこの信号が観測されたことは、レーザーデバイス材料への応用の可能性を示している。

一方、この物質を 2D 化すると、励起子間に引力が働き、励起子分子となることがわかっている。そのためこの物質は次元性に依存した非線形光物性という基礎科学的観点からも大変興味深いことがわかる。

## (2) 2D ペロブスカイト化合物の垂直配向化

上述のように、3D ペロブスカイト化合物は太陽電池に用いられ、Si 太陽電池に匹敵する非常に高い発電効率を示すことが知られる一方、安定性が低く、実用化への障壁となっている。一方で、2D 化合物は 3D 化合物に比べ非常に安定性に優れ、ペロブスカイト太陽電池の長寿命化に向けて有用な化合物であることが、私達のグループ<sup>1)</sup>や他のグループからも報告されている。しかし、2D ペロブスカイトを光吸収層とすることによるデメリットも生じる。それは電荷移動である。3D ペロブスカイトの場合、図 3 に示す負極-正極間はハロゲン化鉛八面体ネットワークが三次元的につながっており、電子と正孔を効率的に外部に取り出すことができる。2D ペロブスカイトの場合には結晶の配向性によって、特性の異方性が強く生じる。図 4(a) のようにペロブスカイト層が基板に水平な方向に配向した場合には、電荷移動が起こらないのに対し、結晶配向を制御し、図 4(b) のように基板に垂直な配向を得られれば、電荷輸送に有利である。本研究では、3 種類の方法によって、垂直配向化を検討した。

まず、1 つ目の方法は、水素結合を分子内で形成するカルボキシ基含有アルキルアミン 7-amino heptanoic acid (7-AHA) を用いて、ヨウ化鉛との複合膜を作製し、その基板配向性を検討した。図 5(a) に示す薄膜の *out-of-plane* XRD 測定の結果、7-AHAPbI (カルボキシ基あり)、HeAPbI 薄

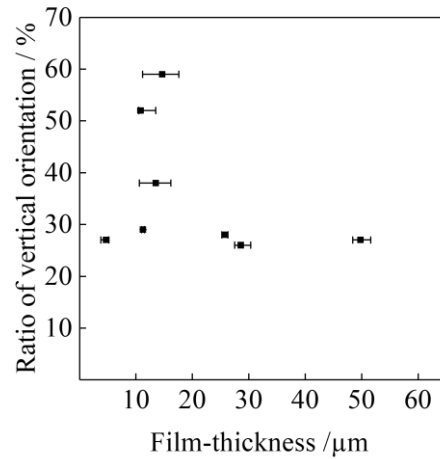


図 6. 7-AHAPbI キャスト膜における膜厚と垂直配向度の関係。

膜(カルボキシ基無し)において、 $4.7^\circ$ 、 $4.8^\circ$ を第一回折とする一連の回折パターンがそれぞれ観察された。第一回折から算出される  $d$  値はそれぞれ  $18.4 \text{ \AA}$ 、 $18.7 \text{ \AA}$  であった。これは基板に水平方向に積層したペロブスカイト層間距離と考えられる。図 5(b) に *In-plane* XRD 測定の結果を示す。各薄膜において、 $14^\circ$  付近に  $d$  値約  $6.2 \text{ \AA}$  の回折が観察された。 $[\text{PbI}_6]^{+}$  八面体の大きさが  $6.2 \text{ \AA}$  に相当するため、 $[\text{PbI}_6]^{+}$  層が基板に対して水平に配向していることが示された。7-AHAPbI 薄膜においては、 $14^\circ$  付近の回折に加えて、 $4.4^\circ$  に明瞭な回折が観察された。この回折は *out-of-plane* XRD 測定の第一回折と同等であり、 $[\text{PbI}_6]^{+}$  層が基板に対して垂直に配向した結晶が存在することが示された。HeAPbI 薄膜は高い水平配向性を有するが、7-AHAPbI 薄膜は一部垂直配向性を有するランダムな配向性を有することが明らかになった。7-AHAPbI、HeAPbI 薄膜の水に対する接触角はそれぞれ  $7.2^\circ$ 、 $55.7^\circ$  であり、カルボキシ基含有アミンを用いた 2D ペロブスカイトの親水性が高くなった。よって、製膜雰囲気下の湿度が配向性に影響を与える可能性が示唆された。

7-AHAPbI の垂直配向しやすい傾向を活かし、さらに垂直配向の結晶をより多く形成させるため、製膜雰囲気を空気から窒素に変え、溶媒に *N, N*-dimethylacetamide を用い、前駆体溶液の滴下量を  $80 \mu\text{L}$ 、 $30 \mu\text{L}$ 、 $10 \mu\text{L}$  と変化させてキャスト法により 7-AHAPbI 薄膜を作製した。*In-plane* XRD で観察された垂直配向結晶に由来する  $4.7^\circ$  の回折ピークと水平配向結晶に由来する  $14^\circ$  の回折ピークの強度比はそれぞれ  $26 : 74$ 、 $59 : 41$ 、 $27 : 73$  であった。作製条件を変えることで配向を制御させることが可能であった。溶液滴下量  $30 \mu\text{L}$  の薄膜の断面 SEM 測定の結果、基板に対して垂直方向に結晶成長した様子が観察された。図 4 に断面 SEM 観察より求めた薄膜の膜厚と XRD より求めた垂直配向度の関係を示す。膜厚の増加に伴い、ペロブスカイト層の基板に対する垂直配向度は増加し、膜厚が約  $15 \mu\text{m}$  の時に極大値をとることが分かった。膜厚が  $15 \mu\text{m}$  を超えると垂直配向度は 30% 付近

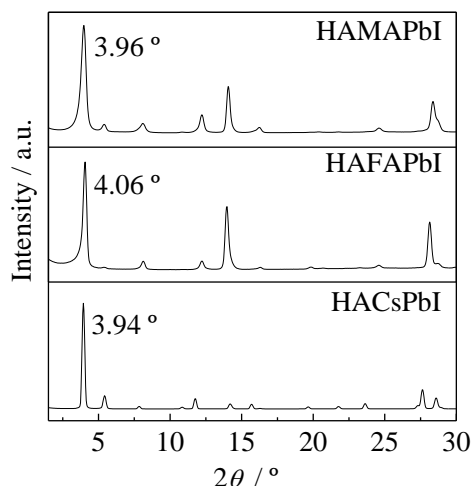


図 7. 準 2D 薄膜の *out-of-plane* X 線回折図。

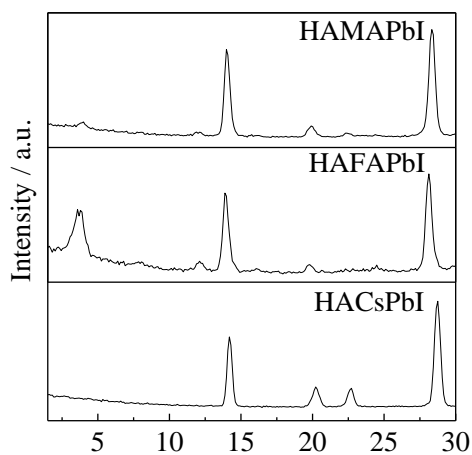


図 8. 準 2D 薄膜の *in-plane* X 線回折図。

に落ち着いた。2D ペロブスカイトの親水性を高くすることで、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 層は基板に対して垂直に配向しやすくなり、「製膜時の雰囲気」や「膜厚」を変化させることで配向制御できることが明らかになった。

上記により、垂直配向性の高い膜を得ることが出来たが、その膜厚は  $15 \mu\text{m}$  であり、太陽電池や他の光学デバイスに用いるには厚すぎるという問題点があった。そこで、2つ目の方法では、上記の 7-AHAPbI 薄膜に添加剤を加え、bar-coat 法によって製膜することにより、垂直配向化を検討した。その結果、Pb : 添加剤のモル比を制御し、加温条件で bar-coat 法を適用することにより、膜厚  $900 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$  において垂直配向な結晶構造が得られることが分かった。

3つ目の手法では、準 2D ペロブスカイト ( $\text{A}_2\text{B}_{m-1}\text{Pb}_m\text{X}_{3m+1}$ ; A, B: 有機アミン, X: ハロゲン)の A サイトに HA、八面体間隙(B サイト)に MAI, FA, またはセシウム Cs を用いて、B サイトカチオンが配向性に及ぼす影響を評価した。B サイトが MA, FA または Cs である準 2D ペロブスカイトをそれぞれ HAMAPbI, HAFAPbI, HACsPbI と表す。図 7 に各準 2D 薄膜の *out of plane* XRD 測定の結果を示す。層状構造に基づく一連の回折ピークが確認された。第一ピークはいずれの膜

においても約  $4^\circ$  であり、層間距離に B サイトカチオンはほとんど影響を表さないことが分かった。図 8 に *in-plane* XRD 測定の結果を示す。各薄膜から  $14^\circ$  と  $28^\circ$  付近に(111)と(222)面での回折に基づくピークが確認された。これは膜表面での無機層の形成と結晶成長が基板に対して水平であることを示している。一方、HAFAPbI のみ  $3.8^\circ$  にピークが確認された。この値は図 7 の HAFAPbI のピーク位置と近い値であるため、膜表面の一部における準二次元ペロブスカイト構造の形成が示唆された。これは結晶成長が基板に対して垂直であることを意味する。この特異的な結晶成長では、電荷が輸送層間を容易に移動できるため太陽電池応用上有利であることが予測できる。各準 2D を用いて作製した太陽電池素子の短絡電流密度( $J_{sc}$ )、開放電圧( $V_{oc}$ )、fill factor 値( $FF$ )と光電変換効率(PCE)を表に示す。他と比べ HAFAPbI の  $J_{sc}$  が二倍以上であった。これは HAFAPbI の太陽電池応用に適した特異的な結晶成長により PSC 中での電荷移動が容易になったことに起因すると考えられる。一般的な 3D 化合物が 1 週間以内で劣化するのに対し、HAFAPbI は 1 年後も構造劣化が全く生じないことが分かった。

Table. Photovoltaic properties of PSCs

Perovskites	$J_{sc} /$	$V_{oc} /$	$FF$	PCE
	$\text{mA cm}^{-2}$	V		
HAMAPbI	1.33	0.710	0.355	0.336
HAFAPbI	2.86	0.635	0.546	1.03
HACsPbI	0.682	0.327	0.462	0.103

### (3) 発光性の 2D ペロブスカイトナノ結晶の作製

(2)で示した太陽電池性能の他にもペロブスカイト化合物は量子閉じ込め構造に基づく非常に強い発光性に注目が集まっている。2015 年、3D 系で有機配位子の添加によるナノサイズ化により、光学特性の大幅な向上が報告されて以降、発光材料としてペロブスカイトナノ結晶が大きな注目を集めている。本研究では、バルク状態で 3D ペロブスカイト化合物と比較して優れた発光を示す 2D ペロブスカイト化合物に着目し、発光性能の向上を目的としてナノメートルオーダーの 2D ペロブスカイト結晶の作製を試みた。

アミン前駆体、 $\text{PbBr}_2$  と有機配位子を含む 1-octadecene 溶液に chloroform を滴下することでナノ結晶を作製した。滴下 1 日後の分散溶液の吸収と蛍光スペクトルの結果、準 2D 構造を有するナノ結晶が得られたことが示された。経時的な測定の結果、最初はハロゲン化鉛は八面体層が 2 層の準 2D 構造が形成され、その後、3 層の準 2D 構造に変化することが示唆された。蛍光強度は滴下後の経過時間に伴い強くなり、滴下 1 日後の蛍光量子収率は 69% であり、粒子を AcOEt で洗浄することで 75% に増加した。

既報では 2D P-NPs の蛍光量子収率は 30%程度であり、2倍以上高い値を示し、3D の P-NPs に匹敵する効率が得られた。今後、円偏光発光ナノ結晶の作製や電界発光 LED 素子などへの応用を検討したいと考えている。

#### (4) 機能性分子を導入した新規ペロブスカイト化合物の開発

二次元ペロブスカイトの有機層に新規アミンを導入し、X線構造解析により構造を、DSC、吸収、蛍光測定により熱的、光学的特性を調べた。新規アミンとして、通常用いられる 1 級アンモニウムほかに、2 級、3 級、4 級アンモニウムを導入したペロブスカイト化合物を合成し、アミンの高さがペロブスカイトの構造と物性に及ぼす影響を検討した。アンモニウムの代わりに、ホスホニウムをペロブスカイト化合物に新規導入することに成功し、カチオンサイトが物性に及ぼす影響を調べた。この系は特許出願を行った。有機層と無機層間の励起状態の相互作用を誘発できる系を開発するため、 $\pi$  共役系高分子を合成した。特に、先の研究を活かし、4 級アンモニウムと 4 級ホスホニウムを選択し、これらを側鎖末端に有するポリチオフェン誘導体を分子量制御可能な精密合成法により合成し、ペロブスカイト化を行った。ハロゲンを混合させることで、ペロブスカイトの励起子吸収とポリチオフェンの  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に基づく吸収領域が重なり合う系を創出した。

#### 4. 研究成果の発信・公表方法（主な発表論文等）

本重点領域研究の成果は、学会発表、原著論文、図書として公表済みである。主な発表論文を以下に列挙する。

- 1) S. Shimizu, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka\*, M. Rikukawa, “Novel organic-inorganic perovskite compounds having phosphonium groups”, *ACS Omega*, 4, 13260-13264 (2019).
- 2) R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka\*, M. Rikukawa, “Factors determining the vertical orientation of two-dimensional perovskites”, *CrystEngComm*, 21, 4529-4533 (2019). Journal の Back cover に採択。
- 3) H. Nagasaka, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa, “Controlling the structure and optical properties of perovskites by changing the type and chain length of alkylamines”, *ACS Omega*, 3(12), 18925-18929 (2018).
- 4) R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka\*, M. Rikukawa, “Orientation control of two-dimensional perovskites by incorporating carboxylic acid moieties”, *ACS Omega*, 2(5), 2333-2336 (2017).
- 5) R. Hamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, T. Miyasaka, H. Kunugita, K. Ema, Y. Takeoka\*, M. Rikukawa, “Formamidinium and cesium-based quasi-two-dimensional perovskites as photovoltaic absorbers”, *Chem. Comm.*, 53, 4366-4369 (2017). Most Downloaded Article (Energy Chemistry) in RSC に選出。
- 6) Y. Numata, A. Kogo, Y. Udagawa, H. Kunugita, K. Ema,

Y. Sanehira, and T. Miyasaka\*, “Controlled crystal grain growth in mixed cation halide perovskite by evaporated solvent vapor recycling method for high efficiency solar cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 18739-18747 (2017).

- 7) 樺田英之, 江馬一弘, 有機無機ペロブスカイトの光学特性と物性評価, 応用電子物性学会誌, 23, 161-166 (2017).

その他、矢野研究所発光の Yano E plus2020 年 4 月号に竹岡研のペロブスカイト研究が取り上げられた他、上智大学プレスリリース「次世代太陽電池を牽引する光吸収材料 - ペロブスカイトの垂直配向性向上に成功」(2018.11.19 付)、及び Yomiuri Online, “ニュースを紐解く-期待を集めるペロブスカイト太陽電池 上智大学の研究も大きく貢献”<http://www.yomiuri.co.jp/adv/sophia/> (2017.11.1)などに成果が公表された。

期間中、代表者は 2 件の受賞対象となった。(Highly cited author of RSC in 2019、応用物理学会 第 10 回女性研究者研究業績・人材育成賞(小館香椎子賞)研究業績部門 2019)