

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 高橋 冨実

軽量かつ高性能な次世代太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池は、 $ABX_3$  で表されるペロブスカイト型の結晶構造を持つ有機金属ハライド化合物を発電層に用いた太陽電池の総称であり、この発電層の結晶性は太陽電池の光電変換特性に大きく影響すると考えられている。これまで、成膜手法や材料組成の改良により、発電層の結晶性の改善を試みた研究が報告されてきたが、結晶性に深くかかわる結晶成長過程に関する研究は限られていた。本論文は、このようなペロブスカイト太陽電池の発電層の結晶性に着目し、その結晶性に影響を及ぼす要因を解明するとともに結晶成長過程を直接観測することを試みた研究の結果を纏めたものである。

第 1 章では、ペロブスカイト太陽電池に関連する研究開発動向を示した上で、その現状と課題を述べている。

第 2 章では、発電層として最も初期から使われてきた単純な有機金属ハライドペロブスカイトである  $MAPbI_3$  を用いて、材料組成や成膜方法を変更せずにペロブスカイトの結晶性を制御する手法を検討した結果を述べている。具体的には、太陽電池の基板に用いる FTO 電極について、表面の凹凸が結晶性に与える影響を検討している。その結果、一般的に入手できる凹凸の大きな FTO 基板を用いた場合、ペロブスカイト層内に多数の結晶粒界が形成されること、平滑化した FTO 基板を用いた場合には著しく結晶粒界が減少することを明らかにしている。この効果により、平滑な基板を用いた場合に光電変換特性が向上することを確認している。次に、凹凸の大きな FTO 基板を用いた場合でも、電子輸送層である酸化チタンを緻密層と多孔層の二層構造にすることによって、結晶粒界が大幅に減少することを見出し、その結果光電変換特性の大幅な向上を確認している。このように、本研究では成膜手法や材料組成が同一であっても、基板の構造に依存して発電層の結晶性が大きく変わり、光電変換特性が向上することを初めて明らかにしている。

第 3 章では、ペロブスカイト調整溶液の中に含まれる主要なハロゲンであるヨウ素に少量の塩素を加えることで、発電層の結晶性にどのような影響が及ぶのか検討している。塩素添加した調整溶液を用いて作製したペロブスカイト膜は、塩素添加していないものと比較して断面にみられる結晶粒界が消失すること、結晶粒子サイズが増大することなどが明らかにされている。しかしながら、実際に生成した薄膜の吸収波長は塩素添加量によらずほとんど同じで塩素を含まない  $MAPbI_3$  と近い値であること、薄膜の組成分析からも塩素量が非常に少ないことなどから、添加した塩素は加熱焼成によって気化することを確認している。加えて、生成したペロブスカイト膜は X 線回折の結果より結晶の面方位が揃った結晶性の高い膜となっていることを明らかにしている。これらのことから、調整溶液に添加した塩素は、ペロブスカイトの組成を変えることなく結晶性のみを向上させることを明らかにしている。

第 4 章では、有機金属ハライドペロブスカイトの結晶化過程を直接観察することで結晶性に果たす塩素の役割を検討している。特に、ペロブスカイトの前駆体溶液および加熱前の膜に生成されるペロブスカイトの中間体に着目し、X 線回折の実験とシミュレーションの

両面から考察している。その結果、中間体に含まれる塩素原子は特定の末端ヨウ素とのみ置き換わっていることが明らかになり、同時に中間体においても焼成後のペロブスカイト膜と同様に塩素添加物が増加するにつれて結晶の方位が揃った膜が得られ、塩素原子を含む面方位は含まない面方位と比較して結晶成長が遅くなることと結論している。

第 5 章では、本研究の総括が述べられている。本研究の結果により、高い太陽電池性能を実現するためにはキャリア移動を阻害する結晶粒界を可能な限り減らすことが重要であり、そのためにはまずペロブスカイトの結晶粒子が成長する方向を制御することが有用であることを示している。また、基板の変更により、ペロブスカイトの組成を変化させることなく結晶性のみを改善することができることも明らかにしている。以上のように本論文は、これまで未解明であった有機金属ハライドペロブスカイトの結晶成長過程を明らかにするとともに、その制御により太陽電池特性の向上につながる発電層の結晶性向上が実現できることを実証したもので、今後さらなるペロブスカイト太陽電池の性能向上の一助となることも期待され、学術的に大きな意義がある。よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。