

有機無機鉛ペロブスカイト多結晶薄膜の価電子帯にパッシベーション層 が与える影響

Effect of Passivation Layer on Valence Band in Organic-Inorganic Lead Perovskite Polycrystalline Thin Film

柴山 直之^a, 中村 唯我^a, 安野 聡^b
Naoyuki Shibayam^a, Yuiga Nakamura^a, Satoshi Yasuno^b

^a東京大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター,
^aThe University of Tokyo, ^bJASRI

有機無機鉛ペロブスカイト結晶を発電層に用いたペロブスカイト太陽電池が注目を集めている。この太陽電池の変換効率向上の手法として、ペロブスカイト層をパッシベーション層を利用して界面処理する手法がある。本研究では、硬X線光電子分光測定を利用してパッシベーション層上からペロブスカイト層の価電子帯端とフェルミ準位を測定し、その変化を調査した。さらに、光電子の取り出し角度を変化させて、深さ方向の変化を調査した。その結果、表面のパッシベーション層の影響によってペロブスカイト層のバンドが曲がっていることを示唆する結果を得た。

キーワード： 有機無機ペロブスカイト結晶、硬光電子分光、角度依存性、価電子帯端、フェルミ準位

背景と研究目的：

太陽光発電は再生可能エネルギーの中で最も普及している技術であるものの、未だ発電コストが高いという課題がある。ペロブスカイト太陽電池は、発電効率が高く、かつ、100 度程度の低温加熱プロセスで作製可能であるため、太陽電池の低コスト化につながると期待されている。そのため、ペロブスカイト太陽電池は、現行のシリコン太陽電池に代わる有力な候補であると位置づけられている。[1] ペロブスカイト太陽電池は、p 型半導体層/n 型ペロブスカイト多結晶層/n 型半導体層からなる p-i-n 構造型太陽電池であり、光吸収層であるペロブスカイト多結晶層で発生した電子と正孔を p 型-n 型半導体層に効率よく電荷分離することで高い変換効率を実現している。

ここで、GIGS 等の化合物半導体太陽電池では電荷分離効率を高める方法として、組成の変化を利用して、バンド構造に傾斜をつけることが行われている。ペロブスカイト太陽電池においても、同様の手法を用いることができれば、電荷分離効率を高めることができ、変換効率の向上が期待できるが、傾斜構造を確認する方法がなかった。

そこで、本研究ではペロブスカイト層上にパッシベーション層を設置することで、ペロブスカイト層の表面を改質し、バンド構造に傾斜を設けることを行った。このパッシベーション層の効果を確認するために、パッシベーション層の影響を避けつつ、ペロブスカイト層の価電子帯を角度分解硬X線光電子分光法を用いて測定した。

実験：

サンプルの作製

有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶である $\text{Cs}_{0.05}\text{MA}_{0.10}\text{FA}_{0.85}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ 多結晶薄膜：(MA: CH_3NH_3 , FA: CH_2N_2) を作製した。さらに、この上層に、パッシベーション層として、ポリシラザン層を用いて SiO_x 層を形成した。

作製方法の詳細手順は論文[2] を参考に作製した。混合溶媒(DMF/DMSO = 4/1 v/v)に PbI_2 1.2 M、 PbBr_2 0.15 M、FAI 1.0 M、MABr 0.15 M、CsI 0.13 M となるように調液したペロブスカイト前駆体を用意した。UV オゾン処理を行った FTO ガラス上にペロブスカイト前駆体溶液をスピコート法を用いて塗布を行った。スピコート法の条件は、回転速度を変化させた 2 段階プロセスを用いており、最初 1000 rpm で 10 秒間回転させた後、5000 rpm で 30 秒間回転させた。この時、5000 rpm 時に、トルエンを 300 mL 滴下した。その後、100°C で 1 時間焼結することでペロブスカイト多結晶薄膜を得た。

このペロブスカイト層上にスピコート法を用いてポリシラザンを塗布し、パッシベーション層を形成した。

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定は、BL46XU において行った。励起光のエネルギーは、7940 eV を用いており、光電子アナライザーにはシエンタオミクロン社製 R4000 を用いた。Pass Energy は 200 eV を用いて、分析深さを変化させるために光電子の検出角は 80、45、30、19.5° の 4 条件を用いた。

結果および考察：

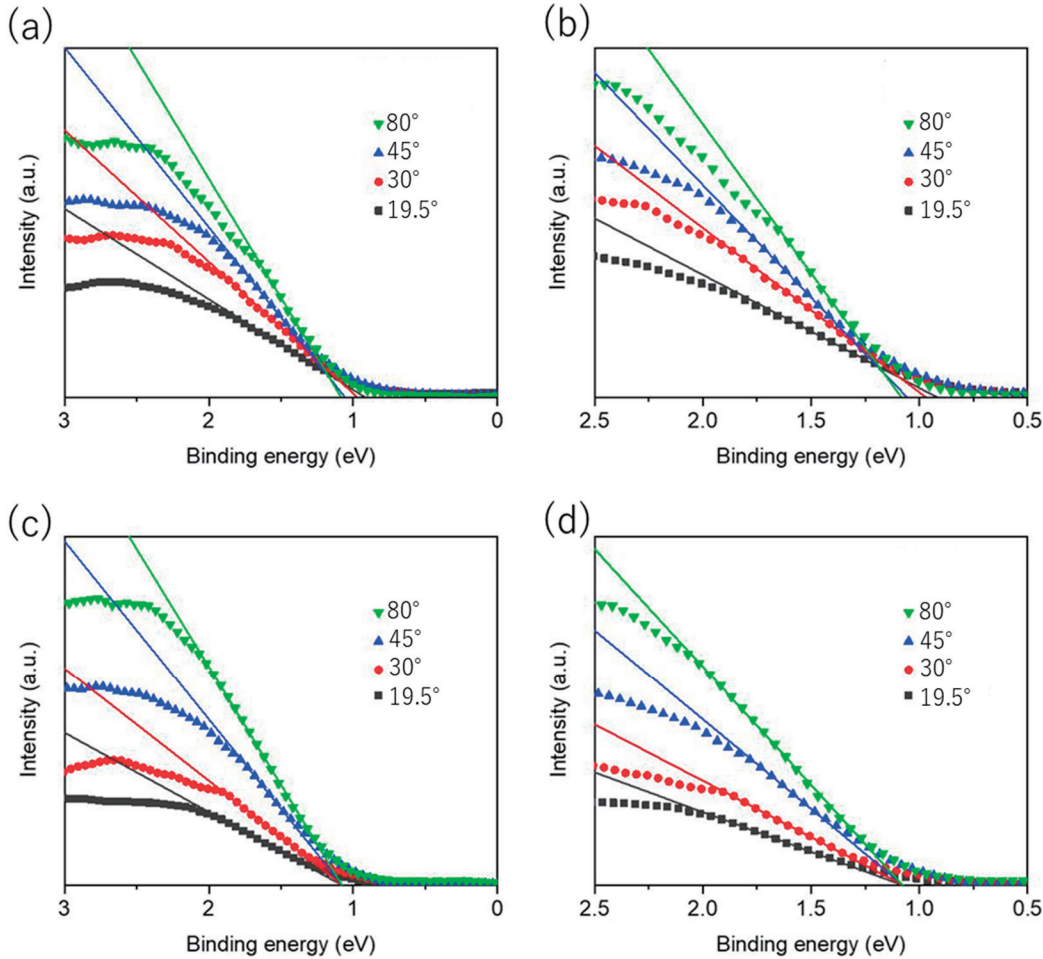


Figure 1 ペロブスカイト層の価電子帯端の測定結果

(a),(b)：パッシベーション層を設置した場合のペロブスカイト層の価電子帯端

(c),(d)：パッシベーション層を設置しなかった場合のペロブスカイト層の価電子帯端

Figure 1 に光電子の検出角度を変えた HAXPES の測定結果を示す。フェルミ準位を 0 eV とした際に、ピークの立ち上がりが価電子帯端に相当する。パッシベーション層を設置しなかった場合は、価電子帯端とフェルミ準位の差は変化がなかった。一方で、パッシベーション層を設置した場合、フェルミ準位と価電子帯端の差に変化があり、光電子の検出角度が小さいほど、フェルミ準位と価電子帯端の差が大きくなった。この結果から、表面のパッシベーション層はペロブスカイト層のバンドを曲げる効果があることが分かった。

参考文献

[1] Miyasaka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018, **91**, 1058.

[2] Kanda, H.; Shibayama, N.; Huckaba, A. J.; Lee, Y.; Paek, S.; Klipfel, N.; Roldán-Carmona, C.; Queloz, V. I. E.; Grancini, G.; Zhang, Y.; Abuhelaiqa, M.; Cho, K. T.; Li, M.; Mensi, M. D.; Kinge, S.; Nazeeruddin, M. K. *Energy Environ. Sci.* 2020, in press. DOI: 10.1039/C9EE02028D