

## 有機無機鉛ペロブスカイト膜の結晶化過程に及ぼす溶媒の影響 Effect of Solvent on the Crystallization Process of Organic-Inorganic Lead Perovskite Films

柴山 直之  
Naoyuki Shibayama

国立研究開発法人理化学研究所  
RIKEN

ペロブスカイト太陽電池は発電層に  $ABX_3$  構造を有する有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶層を用いている。中心金属の B サイトには二価の金属イオン  $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、A サイトには一価の陽イオン  $CH_3NH_3^+$ 、 $Cs^+$ 、X サイトに、 $I^-$ 、 $Br^-$  などのハロゲン化物イオンが用いられる。これらを組み合わせることで発電層を形成している。

このペロブスカイト多結晶層は、塗布プロセスで作製されており、塗布プロセスに用いる溶媒の違いがおよぼす影響を調べることは重要である。本研究は、異なる溶媒を用いて作製した塗布直後の膜を 2 次元広角 X 線回折測定を用いて観察し、その違いを観察することで溶媒の違いが結晶化の初期に与える影響を調査した。

**キーワード：** 有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド結晶、ペロブスカイト太陽電池、2 次元広角 X 線回折測定、塗布膜

### 背景と研究目的：

太陽光発電は再生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、塗布プロセスと  $100^\circ C$  程度の加熱による結晶化プロセスで簡単に作製可能であるため、太陽電池の発電コストが低減できると試算されている[1]。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用な候補であると期待されている。

ペロブスカイト太陽電池は、発電層に有機無機ペロブスカイト多結晶層が用いられている。このペロブスカイト層は、一般に溶媒を用いたウエットプロセスで作製されている。そのため、この結晶化の過程を詳細に調査することは、ペロブスカイト太陽電池の特性を左右する。

本研究では、異なる溶媒を利用してペロブスカイト材料を溶解させ、これらを塗布した直後の組成を調査した。その分析方法として 2 次元広角 X 線回折測定(2D-WAXS)を行うことで、スピコート直後の塗布膜に存在する材料の違いを検証することを試みた。

### 実験：

#### 測定試料の作製方法

3 種類の異なる溶媒(DMF、 $\gamma$ -ブチロラクトン、DMSO)に Lead(II) Iodide ( $PbI_2$ /TCI 社製)と Methylammonium Iodide (MAI/TCI 社製)を 1:1 の割合で溶解させ、この溶液の濃度が  $1.0 \text{ mol/L}$  になるように溶解させた。その後、1 時間攪拌することでペロブスカイト前駆体溶液として  $CH_3NH_3PbI_3$  ( $MAPbI_3$ )前駆体溶液を得た。

次、スピコート法を用いて FTO ガラス/ $TiO_2$  膜上にペロブスカイト前駆体溶液を塗布し、10 秒間  $1000 \text{ rpm}$  でプレ回転させた後、30 秒間  $4000 \text{ rpm}$  させることで成膜した。これにより、2D-WAXS 測定用のサンプルを作製した[2,3]。

### 測定条件

2D-WAXS 測定は BL46XU に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて測定した。2 結晶分光器は  $12.39 \text{ keV}$  ( $1 \text{ \AA}$ )の X 線が最大になるようにセットし、2 結晶分光器下流に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料

に入射する X 線を H 0.02 × W 0.3 mm<sup>2</sup> 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの回折 X 線は、二次元検出器 PILATUS 300K を用いて検出した。光量の調整には、試料上流側にリボルバー式のアッテネータを 1 枚入れた。試料のアライメントは試料ステージ Z<sub>s</sub>, R<sub>xs</sub>, R<sub>ys</sub> 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。測定の際、試料への X 線入射角は回折計 Th 軸で設定した[4,5]。

### 結果および考察：

ペロブスカイト塗布膜の 2D-WAXS の測定結果を図 1 を示す。また、図 2 に、これらを 1 次元に変換した 1D WAXS プロファイルを示す。これらの結果から、DMF と  $\gamma$ -ブチロラク톤を前駆体の溶媒に用いた場合は、塗布膜には、DMF と  $\gamma$ -ブチロラク톤を用いた場合には、ペロブスカイト結晶と錯体が共存することが分かった。一方で、DMSO を溶媒に用いた場合、錯体のみが存在することが明らかになった。これらの違いが結晶化の過程に影響を与え、最終的に結晶性が異なる CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト結晶が形成される要因になると推察される。

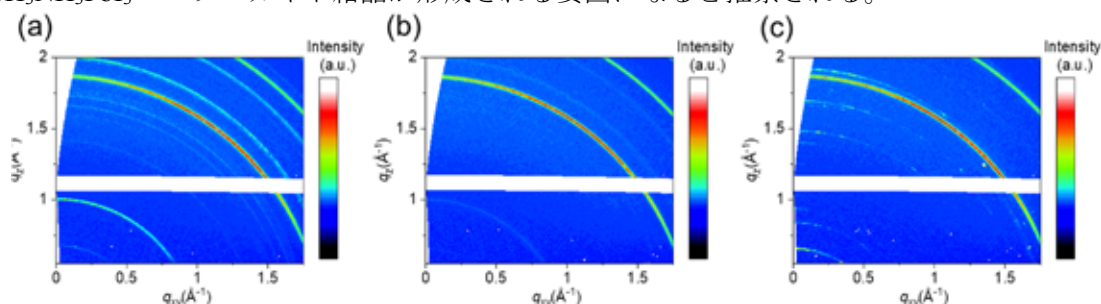


Figure 1 Two-dimensional (2D) WAXS pattern of MAPbI<sub>3</sub> precursor films immediately after spin coating (a) DMF, (b)  $\gamma$ -Butyrolactone, and (c) DMSO

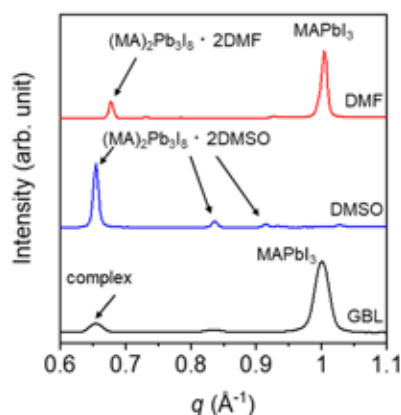


Figure 2 1D WAXS profiles obtained by azimuthally integrating 2D WAXS data (Figure 1) of MAPbI<sub>3</sub> precursor films immediately after spin coating.

### 結論

異なる溶媒を用いて作製したペロブスカイト前駆体溶液をスピコートし、スピコート直後の塗布膜の 2D-WAXS 測定を行った。DMF と  $\gamma$ -ブチロラク톤を用いた場合は、ペロブスカイト結晶と錯体が観察された。一方で、DMSO を用いた場合は、錯体のみが観察された。これらの違いが、結晶化の過程に影響を及ぼし、最終的なペロブスカイト結晶の結晶性に影響を与えると考えられる[6]。

### 参考文献：

- [1] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1058.
- [2] H. Kanda, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 1222.
- [3] N. Shibayama, et al, *APL Mater.*, **2019**, *7*, 031117.
- [4] Y. Nakamura, et al., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 6709.
- [5] N. Shibayama, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 50187.
- [6] Y. Nakamura, et al., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2685.