

## 異なるハロゲン種が有機-無機ハロゲン化合物ペロブスカイト結晶層の結晶化過程に与える影響

### Influence of Different Halogen Species on the Crystallization Process of Organic-Inorganic Perovskite Crystal Layers

柴山直之<sup>a</sup>, 榊一真<sup>a</sup>, 齋藤直<sup>a</sup>, 中村唯我<sup>b</sup>

Naoyuki Shibayama<sup>a</sup>, Kazuma Sakaki<sup>a</sup>, Nao Saito<sup>a</sup>, Yuiga Nakamura<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 桐蔭横浜大学, <sup>b</sup> (公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Toin University of Yokohama, <sup>b</sup>JASRI

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 25.5% に急速に上昇した。急激な変換効率の向上の一因は、発電層に用いられるペロブスカイト結晶の組成や作製方法が試行錯誤により改善され、より大きな結晶粒を作製できるようになったことである。しかし、更なる大粒径化のためには、溶液法による結晶化過程には膨大な実験的パラメータがあるため、結晶化過程のリアルタイム観察によって結晶化過程を明らかにし、結晶粒径を左右する因子を明らかにすることが不可欠である。しかし、結晶化速度が速いために実験室の X 線回折装置では結晶成長のリアルタイム観察が困難であり、結晶化過程には明らかになっていない点が多く存在する。本研究では、放射光 X 線を用いた広角 X 線散乱測定によって、加熱時のペロブスカイト結晶 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  および  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) の結晶成長をリアルタイムに観察した。その結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  では、塗布直後に形成される結晶が異なることを明らかにした。

**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、in situ 測定

#### 背景と研究目的:

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 25.5% に急速に上昇した[1]。このようなブレークスルーは、発電層に用いられるペロブスカイト層の組成や結晶化プロセスの最適化に起因している[2-4]。これらによってペロブスカイト結晶の大粒径化が達成され、ペロブスカイト太陽電池の変換効率は急速に向上した。ペロブスカイト結晶の結晶化は速く、短時間での結晶化が必要とされるロール to ロールなどの大量生産工程への適用が期待されている。しかし、この結晶成長の速さは結晶粒径の制御を難しくしており、太陽電池特性のばらつきの一因となっている[5]。

これまで、多くの研究者らが広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を用いてハロゲン化ペロブスカイトの結晶化過程を調査してきた。たとえば、Chen らはジメチルホルムアミド (DMF) とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒を用いた際、それぞれ単一の溶媒を使用した場合と比較して、より結晶が大きくなることを報告している[6]。また、Cs カチオンや臭化物イオンを添加したトリプルカチオンダブルハライドペロブスカイトの場合には、加熱する前から結晶成長が生じ、ポリタイプ構造を形成することが知られている[7]。しかし、結晶化過程に影響を与えている因子については、断片的な情報しか得られておらず、依然として大粒径化への指針が得られていないのが現状である。

本研究では、ハロゲン種の異なるペロブスカイト結晶 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  および  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ) の結晶化過程の違いを調査した。それにより、ハロゲン種の違いがペロブスカイト結晶の結晶化過程に与える影響を明らかにした。

#### 実験:

##### 試料作製法 [8-11]

ヨウ化鉛(II) (TCI 社製) とヨウ化メチルアンモニウム (TCI 社製) を 1:1 の割合で混合し、溶液

濃度が 1.0 mol/L になるように DMF に溶解させた。同様に、臭化鉛(II) (TCI 社製) と臭化メチルアンモニウム (TCI 社製) を 1:1 の割合で混合し、溶液濃度が 1.0 mol/L に調整した。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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  前駆体溶液をそれぞれ得た。

これらのペロブスカイト前駆体溶液をスピコート法を用いて FTO ガラス/ $\text{TiO}_2$  膜上に塗布し、10 秒間 1000 rpm でプレ回転させた後、30 秒間 4000 rpm させることで成膜した。これにより、in-situ heating WAXS 測定用のサンプルを作製した。

### 測定条件

In-situ heating 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 X 線波長が 12.39 keV (1 Å) となるように設定し、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 Zs, Rxs, Rys 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[12–14]。

### 結果および考察:

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  前駆体溶液を塗布し、in-situ heating WAXS 測定を用いることにより、異なるハロゲン種を用いた場合の結晶化過程の違いを調査した。Figure 1 の結果から、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  は塗布直後から完全に結晶化しており、錯体が存在する  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  よりも結晶化が速く生じることが分かった。

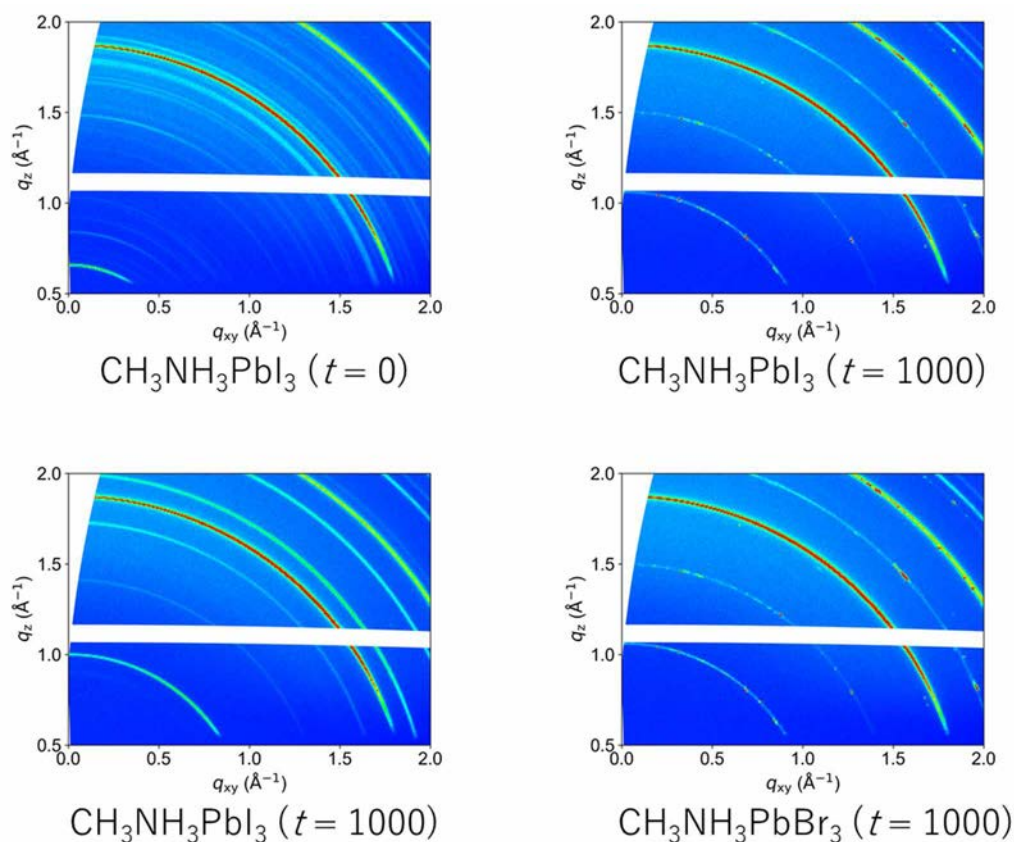


Figure 1. Two-dimensional (2D) WAXS patterns of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  precursor films immediately after spin coating and after heating ( $t = 1000$  s)

**結論：**

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>のほうがCH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>よりも結晶化が速く、粒径が大きいことが観察できた。ハロゲンの比率を制御することでペロブスカイト結晶の結晶化速度と粒径を制御できることが分かった。これらの実験から、ペロブスカイト太陽電池の特性のバラツキを抑制するための知見を得た[15]。

**参考文献：**

- [1] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1058.
- [2] N. G. Park, et al., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 7867.
- [3] H. Kanda, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 1222.
- [4] H. Kanda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 17113.
- [5] Y. Qi, et al., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 2147.
- [6] G. Chen, et al., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1706401.
- [7] X. Lu, et al., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1901284.
- [8] N. Shibayama, et al., *Mater. Res. Bull.*, **2018**, *106*, 433.
- [9] N. Shibayama, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 50187.
- [10] N. Shibayama, et al., *APL Mater.*, **2019**, *7*, 031117.
- [11] Y. Nakamura, et al., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 6709.
- [12] Y. Nakamura, et al., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2685.
- [13] N. Shibayama, et al., *submitted*.
- [14] 柴山直之、令和2年度 一般課題（産業利用分野） 課題実施報告書(2020A) 2020A1643.
- [15] 柴山直之、令和2年度 一般課題（産業利用分野） 課題実施報告書(2020A) 2020A1767.