

鉛およびスズ系ペロブスカイト太陽電池のための半導体材料の配向解析 Orientation Analysis of Semiconducting Materials for Lead and Tin Perovskite Solar Cells

中村 智也, 若宮 淳志
Tomoya Nakamura, Atsushi Wakamiya

京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University

著者らは、鉛系ペロブスカイト半導体材料について、その薄膜を加熱することによって表面に生成する PbI_2 が太陽電池特性の向上につながることを報告している。今回、加熱により PbI_2 が生成する過程を、*in situ* の 2D-GIXD 測定により詳細に検討した。130°C を超える温度でペロブスカイト薄膜を加熱すると PbI_2 が生成し始めること、および生じた PbI_2 は Pb-I のネットワークが基板に水平な方向に配向していることが明らかになった。

キーワード： ペロブスカイト半導体, ペロブスカイト太陽電池, 分子配向, 2D-GIXD

背景と研究目的：

ABX₃ 型のペロブスカイト半導体を光吸収層に用いた太陽電池が、次世代太陽電池として注目を集めている。本太陽電池は、ロール to ロール方式など、材料の溶液の塗布により作製でき、従来の太陽電池に比べて製造コストを大幅に下げることが可能である。著者らのグループでは、鉛系ペロブスカイト半導体材料 $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.80}\text{MA}_{0.15}\text{PbI}_{2.75}\text{Br}_{0.25}$ (FA: formaminidium, MA: methylammonium) について、その薄膜を 150°C で加熱すると表面に PbI_2 が生成すること、また生じた薄い PbI_2 層が電荷の再結合を抑制し、太陽電池特性の向上につながることを報告している[1]。

本研究では、加熱処理前のペロブスカイト薄膜に対して、ビームラインに設置したホットプレートを用いて *in situ* で 2D-GIXD 測定を行うことで、 PbI_2 生成のメカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

実験：

二次元検出器 (PILATUS300K) を用いた微小角入射法による半導体材料の薄膜の X 線回折測定を行った。具体的には、二結晶分光器からの光を高調波除去ミラーによって高調波を除去し、単色 X 線を 4 象限スリットで横 1 mm×縦 0.2 mm に整形し、入射 X 線強度はイオンチェンバーでモニターした。入射 X 線の波長は 1 Å (12.4 keV) とした。また、試料から検出カメラまでの距離は 175.7 mm とした。測定には多軸回折装置 (HUBER 社製) を用い、試料への X 線入射角は、半導体膜の全体に効率的に照射するため、全反射臨界角未満の 0.2° とした。

ITO 基板上に酸化スズ層を成膜したのち、ペロブスカイト薄膜をスピコート法により成膜した。このサンプルについて、ホットプレートを用いて徐々に温度を上げながら、*in situ* で 2D-GIXD 測定を行なった。

結果および考察：

加熱処理前のサンプルについて、ペロブスカイトの 110, 200, 211, 220, 310 面に由来する回折ピークが観測された (図 1a). 特に, 110 の回折は $q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ に観測され, 結晶構造中の面間隔 $d_{110} = 6.25 \text{ \AA}$ (図 1e) [2] と比べて妥当な値であった. 以上から, 加熱処理前にすでにペロブスカイト構造を形成していることがわかった.

このサンプルを徐々に加熱していくと, 100°C までは変化は観測されなかった (図 1b). 一方, 130°C で 10 分加熱すると, $q = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ に新たな回折が現れた (図 1c). この回折は PbI_2 の 001 面 ($d_{001} = 6.78 \text{ \AA}$) に由来すると帰属でき (図 1f), この温度で PbI_2 が生成し始めることがわかった. また, 130°C および 150°C でアニールしたサンプルについて, PbI_2 の 001 面に由来する回折ピークが q_z 方向に観測されたことから, 生じた PbI_2 は Pb-I のネットワークが基板に水平な方向に配向していることが明らかになった.

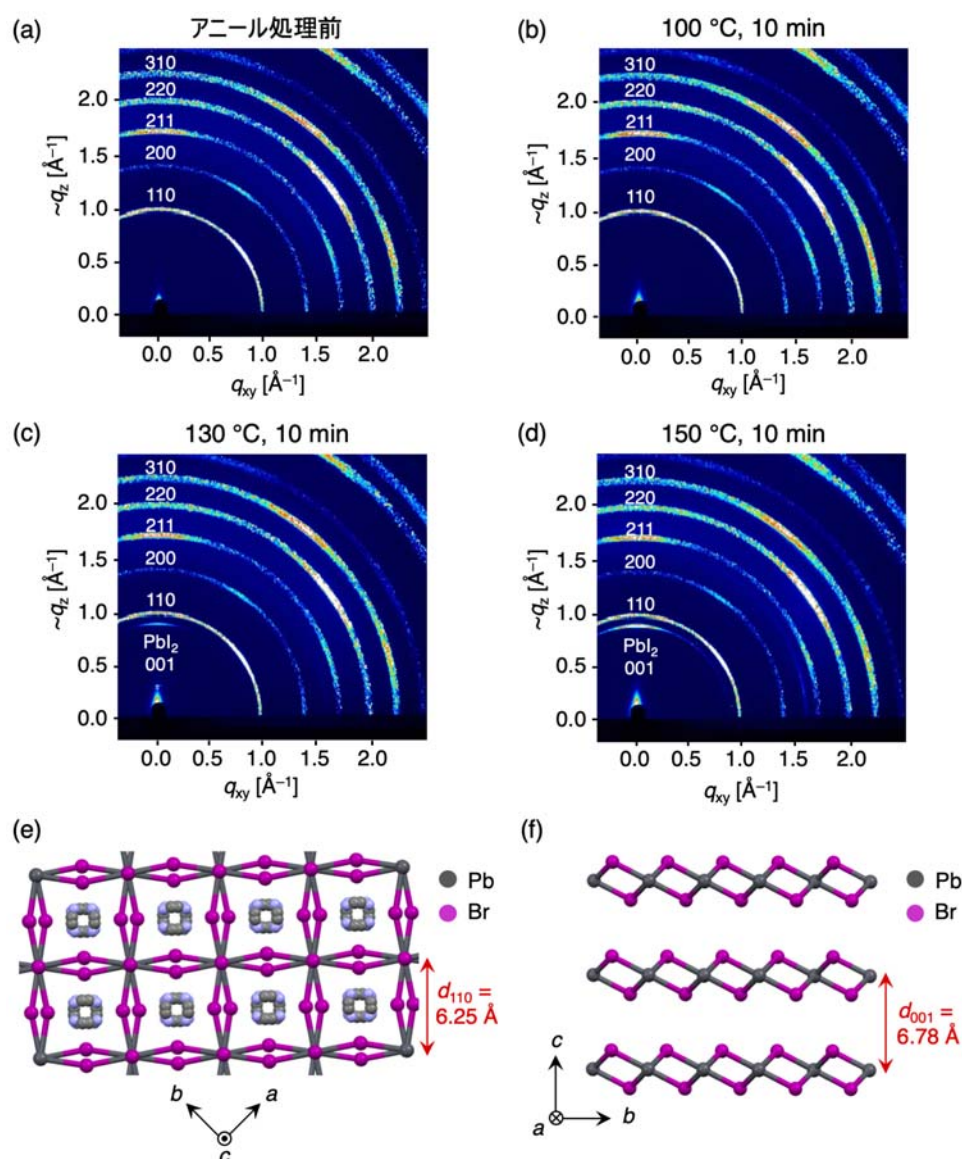


図 1. ITO/ SnO_2 上に成膜した鉛系ペロブスカイト薄膜の, (a)加熱処理前, (b) 100°C で 10 分, (c) 130°C で 10 分, (d) 150°C で 10 分加熱後の 2D-GIXD 像. (e) MAPbI_3 [2] および (f) PbI_2 の結晶構造.

参考文献：

- [1] M. Ozaki, et al. *J. Mater. Chem. A* **7**, 16947, (2019).
 [2] Y. Yamada, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10456, (2015).