

## 有機無機鉛ペロブスカイト結晶の結晶化プロセスの観察 Observation of the crystallization process of organic-inorganic lead perovskite crystals

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。これは、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の最適化により、大きな結晶を作製できるようになったことが要因である。しかし、結晶化過程は非常に早く、未だに大きな結晶を作製するための因子はよくわかっていない。

本研究では、広角 X 線散乱測定を用いて *in situ* で加熱することにより、ハロゲン化物ペロブスカイト結晶 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) の結晶化ダイナミクスを観察した。その結果、錯体からペロブスカイト結晶への変換中に結晶成長が起こることを明らかにした。加えて、結晶化の速度が速いほど、大きな結晶が作製できることも明らかにした。

**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の最適化や結晶化プロセスの改善を通じたペロブスカイト層の製造プロセスの革新に起因している[2-4]。これらの検討の結果、大きなペロブスカイト結晶が得られ、急速な変換効率の向上に貢献した。ペロブスカイト層の結晶化は非常に短時間で起きるため、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。ただし、この早い結晶成長は変換効率の低下やばらつきの原因となっている[5]。

これまで、多くの研究者が広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を用いてハロゲン化物ペロブスカイトの結晶化プロセスを調査してきた。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) の混合物は、単一の溶媒を使用する場合と比較して、より大きな粒子の成長に有用であると報告している[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では乾燥過程に結晶成長が生じ、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、最も代表的な  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) ですら、結晶粒径に与える要因は未だによくわかっていない。

本研究では、MAPbI<sub>3</sub> の加熱過程における結晶化過程を調査した。それにより、MAPbI<sub>3</sub> の粒径に与える要因を精査した。

### 実験：

#### 測定試料の作製方法 [8,9]

Lead(II) Iodide (PbI<sub>2</sub>/TCI 社製) と Methylammonium Iodide (MAI/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 3 種類の異なる溶媒 (DMF、DMSO、 $\gamma$ -ブチロラクトン) 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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (MAPbI<sub>3</sub>) 前駆体溶液を得た。

次、スピコート法を用いて FTO ガラス/TiO<sub>2</sub> 膜上にペロブスカイト前駆体溶液を塗布し、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 12.39 keV (1 Å) 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 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[9, 10]。

## 結果および考察: [11]

ペロブスカイト結晶の結晶成長の要因を明らかにするために、MAPI<sub>3</sub> の (200)<sub>cubic</sub> の回折パターンの推移を調べた。その結果を図 1 に示す。

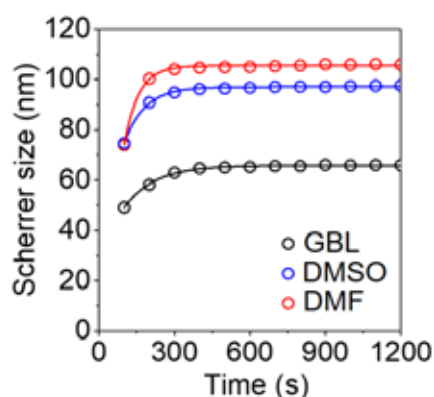


図 1 時間依存 1 次元 WAXS プロファイルによって得られたシェラーサイズの変化 (GBL: 黒、DMSO: 青、DMF: 赤)

時間依存 1 次元 WAXS の解析から得られたシェラーサイズの結果を飽和曲線の式に fitting することで式 1-3 を得た。

$$D_{\text{DMF}} (\text{nm}) = -183 \times \exp(-t/57) + 105 \quad (1)$$

$$D_{\text{DMSO}} (\text{nm}) = -77 \times \exp(-t/81) + 97 \quad (2)$$

$$D_{\text{GBL}} (\text{nm}) = -38 \times \exp(-t/122) + 66 \quad (3)$$

$t$  は加熱時間 (秒) であり、 $D_{\text{DMF}}$ 、 $D_{\text{DMSO}}$ 、及び  $D_{\text{GBL}}$  は、それぞれ DMF、DMSO、および GBL のシェラーサイズである。

時定数は、収束値に近づく時間の参照値である。この時定数が小さいほど、シェラーサイズの成長率が速くなる。今回の結果から、これらの時定数は DMF、DMSO、GBL でそれぞれ 57、81、122 秒であることがわかった。これらの結果は、シェラーのサイズと時定数が DMF < DMSO < GBL の順に増加することを示しています。したがって、成長速度が速いほど、ペロブスカイト結晶が大きくなることを明らかにした。

## 結論: [11]

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 in-situ heating WAXS 測定を行った。この結果から成長速度が速いほど、ペロブスカイト結晶が大きくなることを明らかにした。

## 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, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 50187.
- [9] N. Shibayama, et al, *APL Mater.*, **2019**, *7*, 031117.
- [10] Y. Nakamura, et al., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 6709.
- [11] Y. Nakamura, et al., *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2685.