

有機鉛ペロブスカイト薄膜形成過程の in-situ 解析 In-situ Analysis of the Crystallization Process of Organo-Lead Halide Perovskite

宮寺 哲彦^a, 新井 康司^b, 谷垣 宣孝^a, 小金澤 智之^c
Tetsuhiko Miyadera^a, Koji Arai^b, Nobutaka Tanigaki^a, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(国)産業技術総合研究所, ^b(大)埼玉大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bSaitama Univ., ^cJASRI

有機鉛ペロブスカイト太陽電池の発電層形成メカニズムを明らかにするため、原料をスピコートした後の加温プロセスにおいてペロブスカイト結晶が形成されている様子を in-situ 観察した。反応過程において $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ が形成され、やがて $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に変化していく様子や、さらに PbI_2 に分解していく様子が観察され、これらの反応過程が作製条件によって異なることを見出した。特に、これまで未解明の課題であった、反応中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_2$ の挙動を明らかにすることに成功した。

キーワード： 有機鉛ペロブスカイト太陽電池、GIWAXS、結晶成長

背景と研究目的：

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は、軽量かつフレキシブルで設置も簡便であり、屋外および屋内問わず様々な所で発電に用いられるため、新たな市場の創出が期待されている。特にペロブスカイト太陽電池はここ 2 年で変換効率が急速に向上し、20%を超える到達していることから高い注目を集め、世界中で研究・開発が加速されている。高い変換効率が報告されているものの、構造や素子特性のばらつきや安定性が課題となっている。ばらつきや安定性に大きく寄与すると考えられる薄膜形成メカニズムに関しては研究途上である。これまでのビームタイムで、ヨウ化鉛薄膜にヨウ化メチルアンミン溶液を滴下することでペロブスカイト薄膜が形成されていく過程を GIWAXS によりリアルタイム観察した[1]。その結果、温度や作製方法の違いによるペロブスカイト形成ダイナミズムを明確に観察することに成功し、プロセス上重要である薄膜形成速度や結晶方位の変化を見出すことができた。今回のビームタイムではスピコート法でペロブスカイトを形成する過程の変化を GIWAXS によりリアルタイム観察し、作製条件の違いがペロブスカイト形成過程に及ぼす影響について調べることを目的とする。

実験：

有機鉛ペロブスカイトの原料となるハロゲン化鉛とヨウ化メチルアンモニウムの混合溶媒を基板上にスピコートし、BL46XU の GIWAXS 測定用ステージ(Anton-Paar 加熱機構を使用)にサンプルを設置した。測定条件として、X 線の波長を 0.1 nm とし、0.12–0.25°の角度で入射した。検出器は PILATUS 300K を用い、カメラ長 174.5 mm である。サンプルアラインメント後、GIWAXS リアルタイム測定(1 秒間隔)を開始し、ステージを加熱していくことでペロブスカイトが形成されていく様子を観察した。図 1 左に示す温度プロファイルで加熱したところ、図 1 右に示すように試料の色が変化しており、ペロブスカイト結晶が形成していく様子がわかる。

原料となるハロゲン化鉛の種類(PbI_2 , PbCl_2)、溶媒の種類(ジメチルホルムアミド、N メチルピロリドン)、基板の種類(TiO_2 緻密層、 TiO_2 ポーラス層)を変えてペロブスカイト形成に与える影響を調べた。

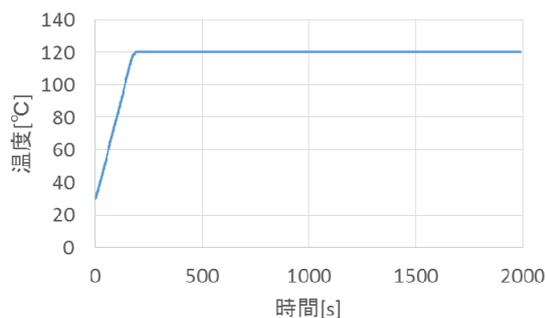


図 1. In-situ 測定中の温度変化のプロファイル(左)。サンプルの色の変化(右)。

結果および考察：

GIWAXS リアルタイム測定開始時にはプリカーサと思われる回折パターンが得られた。また反応初期から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 由来の回折ピークが見られた。30°C から 3 °C/min のレートで昇温していったところ、40°C 程度で $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 由来のピークが出現し、120°C を超えたところでピークが増大し、その後減少していった。同時に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 由来のピークも減少しており、120°C 以上で生成したペロブスカイトが分解していると考えられる。さらに温度を上げていくと PbI_2 由来のピークが増大しており、ペロブスカイトが分解して PbI_2 が生成していることが分かった。

ペロブスカイト形成過程において塩化物の役割はこれまで未解明であり、塩素系の出発原料を用いてもイオン交換反応および蒸発によって最終的には主に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が形成されるにも関わらず、プロセス上は塩素を用いた方が高い太陽電池効率が出る理由は不明であった。本研究により途中過程で $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ が形成されていく様子を観察し、この構造を経由することで薄膜の膜質に影響を及ぼすことが示唆された。

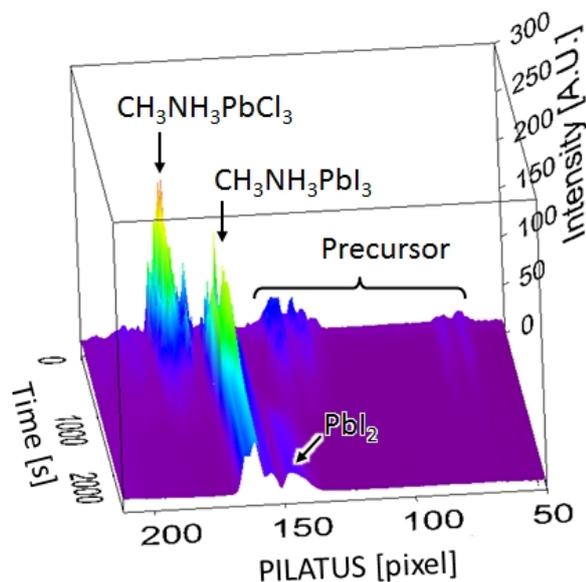
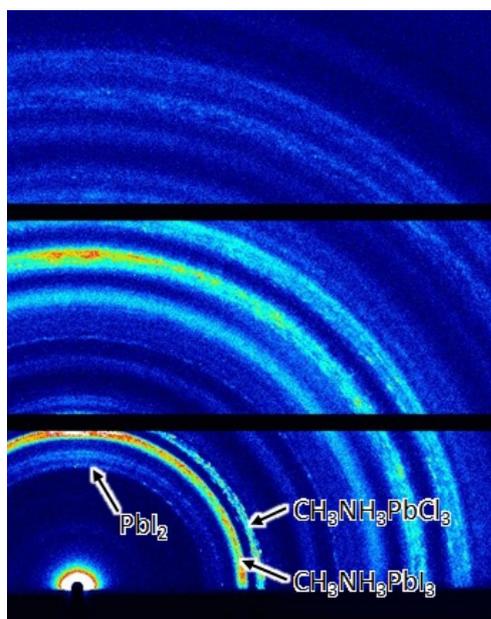


図 2. PbCl_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を混合した溶液を出発物質とした(溶媒は N メチルピロリドン)時の結果。加温直後の GIWAXS 像(左)。In-situ 測定中の回折プロファイルの変化(右)。

材料による相違として、 PbI_2 を原料とし、N メチルピロリドンを溶媒に用いた場合、ペロブスカイトの生成が速いが分解も早いことが分かった。TiO₂ 緻密層上に PbCl_2 を原料としてペロブスカイトを形成した条件が最も $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のピーク強度が強く、分解も比較的少ないことが分かった。

以上のように本研究ではスピンコート後のペロブスカイト形成ダイナミズムを調べ、形成過程における反応の速さや、副生成物に関する知見を得た。基板や材料を系統的に変えて実験を行い、安定してペロブスカイトを形成させる条件を見出した。

今後の課題：

本研究により、ペロブスカイト形成過程における塩化物の役割に関して端緒を得ることができた。本研究で得られた知見を基に、素子特性との相関を解析することで高効率ペロブスカイト太陽電池を作製するための指針を得ることを目指す。

参考文献：

[1] T. Miyadera et al., *Nano Lett.* **15**, 5630 (2015). 2014B1614.