

有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Organic-Inorganic Perovskite Lead Halide Polycrystals

柴山 直之, 中村 唯我
Naoyuki Shibayama, Yuiga Nakamura

東京大学
The University of Tokyo

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 Pb^{2+} 、A サイトには $CH_3NH_3^+$ 、 Cs^+ などの一価のカチオン、X サイトに、I, Br などのハロゲン化物イオンが用いられ、これらを組み合わせることで発電層を形成している。本研究では、2次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS) を用いることで、これらの材料を変えた有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶層の結晶構造を決定した。

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、結晶構造

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、 100°C 程度の加熱による結晶化プロセスで簡便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期待されている。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位置づけられている。ペロブスカイト太陽電池は、p 型半導体層/i 型ペロブスカイト多結晶層/n 型半導体層からなる p-i-n 構造型太陽電池であり、光吸収層であるペロブスカイト多結晶層で発生した電子と正孔を、p 型-n 型半導体層により効率よく電荷分離することで高い変換効率を実現している。そのため、材料の結晶構造や結晶性を評価することは重要となる。

本研究では、A サイトと X サイトを変更した際の有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶層を作製し、2D-WAXS を用いて測定することで、これらの材料組成の変化が結晶構造や結晶性に与える影響を確認した。

実験:

測定試料の作製方法

①DMSO 溶液に Lead (II) Iodide (PbI_2 /TCI 社製) と Methylammonium Iodide (MAI/TCI 社製) が濃度が 1.3 mol/L になるように溶解させ、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 $MAPbI_3$ 溶液を得た。[1]

②DMSO 溶液に Lead (II) Iodide (PbI_2 /TCI 社製) と Cesium Iodide (CsI /TCI 社製) が濃度が 1.3 mol/L になるように溶解させ、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 $CsPbI_3$ 溶液を得た。

③DMSO 溶液に Lead (II) Bromide ($PbBr_2$ /TCI 社製) と Methylammonium Bromide (MABr/TCI 社製) が濃度が 1.3 mol/L になるように溶解させ、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 $NAPbBr_3$ 溶液を得た。

④DMSO 溶液に Lead (II) Bromide ($PbBr_2$ /TCI 社製) と Cesium Bromide ($CsBr$ /TCI 社製) が濃度が 0.4 mol/L になるように溶解させ、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 $CsPbBr_3$ 溶液を得た。

次、スピコート法を用いて FTO ガラス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 で成膜した。その後、 100°C 30 分間焼成することでガラスもしくは Si 基板上にペロブスカイト多結晶層を得た。基板上のペロブスカイト多結晶層を $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 程度に切断し、2D-WAXS 測定用のペロブスカイト多結晶サンプルを得た。

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 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 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 PILATUS300K 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 2 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。

結果および考察：

各ペロブスカイト多結晶試料の 2D-WAXS の測定結果を図 1 を示す。MAPbI₃ は tetragonal 構造を示し、BL19B2 で得られた 2D-WAXS の結果と同等であった[1]。MAPbBr₃ は Cubic 構造、CsPbBr₃ は Orthorhombic 構造を示した。これらは、いずれもペロブスカイト構造を有していた。一方で、CsPbI₃ は Orthorhombic 構造を示すもの、非ペロブスカイト構造であった。

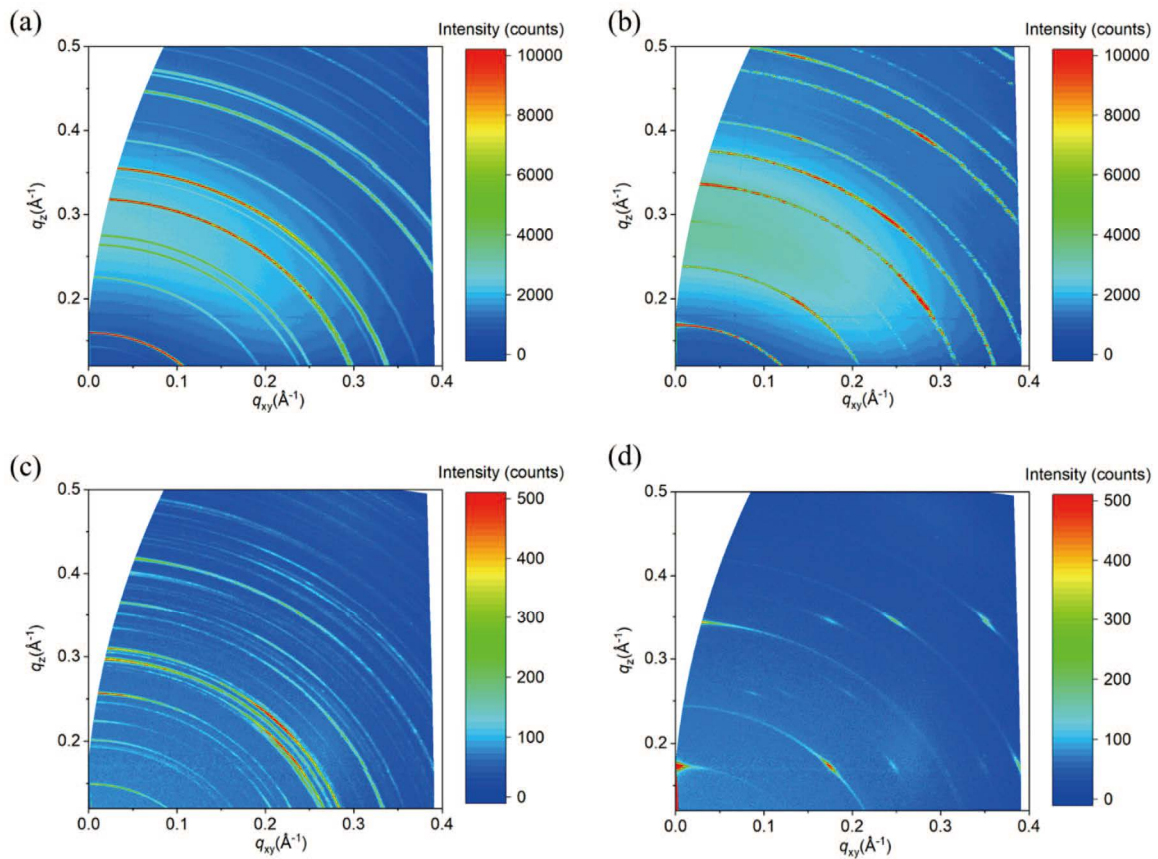


図 1. 各ペロブスカイト多結晶サンプルの 2D-WAXS (a) MAPbI₃, (b) MAPbBr₃ (c) CsPbI₃ (d) CsPbBr₃

参考文献：

[1] N. Shibayama, H. Kanda, T. W. Kim, H. Segawa, S. Ito., *APL Mater.* 7, 031117 (2019).