

広域 X 線吸収微細構造を用いた有機無機ハライド鉛ペロブスカイト結晶中の Pb の解析

Analysis of Lead in Organic-Inorganic Halide Lead Perovskite Crystals using X-ray Absorption Fine Structure

柴山 直之, 中村唯我
Naoyuki Shibayama, Yuiga Nakamura

東京大学大学院
The University of Tokyo

ペロブスカイト太陽電池の発電特性は、発電層に用いられる有機無機ハライド鉛ペロブスカイト結晶の電子構造により左右される。特に、Pb とハロゲンは電子構造を左右しているため、これらの電子状態を調査することは重要である。本研究では、単結晶試料と多結晶薄膜試料における有機無機ハライド鉛ペロブスカイト結晶中の鉛の電子状態や近接原子の違いを調査するために広域 X 線吸収微細構造を用いて調査した。

キーワード： 有機無機ハライド鉛ペロブスカイト結晶、X 線吸収微細構造、ペロブスカイト太陽電池

背景と研究目的：

太陽光発電は再生可能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、かつ、100 度程度の低温加熱プロセスで作製可能であるため、太陽電池の低コスト化につなが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力な候補であると位置づけられている[1]。

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。しかし、現在までのペロブスカイト多結晶層の開発指針は膨大なる試行錯誤の結果により、材料選択が行われてきた。そのため、ペロブスカイト太陽電池の材料設計に関する指針はいまだ不明確なままであり、更なる高効率化の妨げになってきた。

本研究では、有機無機ヨウ化鉛ペロブスカイト結晶の単結晶と多結晶薄膜における Pb と I の原子距離の違いを調査するために Pb L₁ の広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を測定した。

実験：

測定試料の作製方法

単結晶は文献 2 の方法を参考にして逆温度法を用いて作製した[2]。γ-ブチロラクトン溶媒に Lead (II) Iodide (PbI₂/TCI 社製) と Methylammonium Iodide (MAI/TCI 社製) が濃度 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 CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) 溶液を得た。この溶液を 100 度で加熱したまま 2 日間静置することで結晶成長させた。これらの単結晶を CH₂Cl₂ を用いて溶媒を除去することで Figure 1 に示す単結晶を得た。この単結晶を一部へき開し、単結晶構造解析装置 D8 Quest (Bruker 社製, MoK α radiation; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を用いて、得られた格子定数から MAPbI₃ 単結晶であることを確認した。この MAPbI₃ 単結晶を砕き、単結晶 24 mg, BN 520 mg を混合し、乳鉢を用いて 20 分間混練した。その後、圧縮機を用いて直径 1 cm、厚さ 3 mm のペレットを作製した。

多結晶薄膜は文献 3 の方法に従って作製した[3]。DMSO 溶液に PbI₂ と MAI 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 MAPbI₃ 溶液を得

た。次に、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 度で 30 分間焼成することで FTO ガラス上に Figure 1 に示すペロブスカイト多結晶薄膜 (MAPbI₃, 膜厚 500 nm) を得た。この多結晶薄膜を X 線構造解析装置 SmartLab (リガク社製, Cu K α 1 radiation; $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) を用いて得られた格子定数から MAPbI₃ 多結晶薄膜であることを確認した。

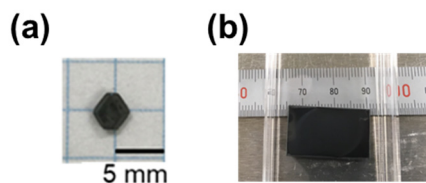


Figure 1. 作製した MAPbI₃ の (a) 単結晶と (b) 多結晶薄膜

測定条件

EXAFS 測定は、SPring-8 BL14B2 を用いて各測定試料の Pb L₁ を測定した。ペレット状にした MAPbI₃ 単結晶試料の測定は、透過法を用いた。測定時間は 10 分とした。一方で、MAPbI₃ 多結晶試料は 19 素子 Ge 半導体検出器を用いて、斜入射蛍光により測定を行った。測定時間は 60 分とした。

結果および考察

MAPbI₃ 単結晶試料と MAPbI₃ 多結晶試料の EXAFS の測定結果を Figure 2a, 2b に示す。単結晶試料では良好な S/N 比が得られたものの、多結晶薄膜試料では S/N 比が悪く、解析に耐える結果が得られなかった。したがって、今回は単結晶試料の結果について解析を行い、解析手法の確立を目指した (Figure 3)

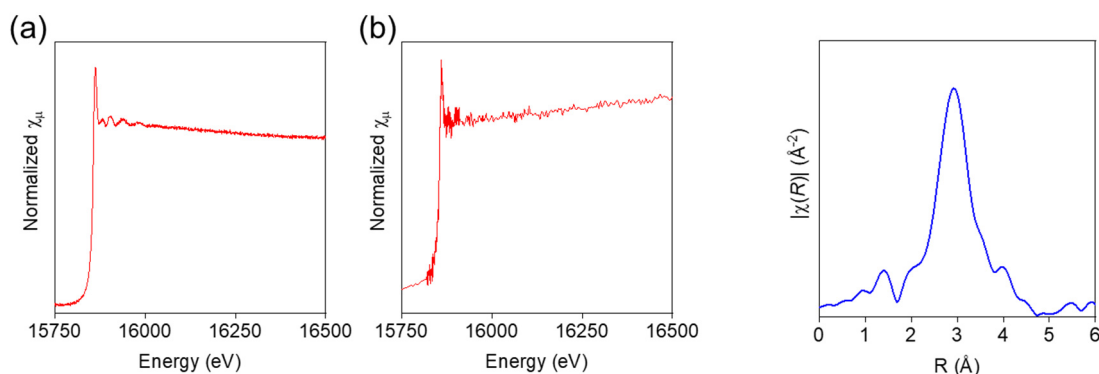


Figure 2. (a) MAPbI₃ 単結晶と (b) 多結晶薄膜の EXAFS 測定結果 Figure 3. 擬動径分布関数

その結果、第一近接と思われるピークがおよそ 3 \AA 程度に観測された。現在報告されている結晶構造において、Pb-I の距離がおよそ 3 \AA 程度であることが報告されている。したがって、この第一近接のピークは I に対応すると考えられる。MAPbI₃ 結晶の Pb-I 間の距離を測定することに成功した。

今後の課題

今後、測定条件を最適化することで第 2 近接の原子間距離までの測定を目指す。

参考文献

- [1] A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 3036
- [2] Y. Zhang, Y. Liu, Z. Yanf. And S. Liu, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9172.
- [3] N. Shibayama, H. Kanda, T. W. Kim, H. Segawa and S. Ito, *APL Mater.*, 2019, **7**, 031117.