

硬 X 線光電子分光法を用いた有機無機ハライドペロブスカイト多結晶層の組成分布の調査

Effect of the Passivation Layer for Perovskite Solar Cells using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

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を高効率化させる方法として、発電層に用いられるペロブスカイト多結晶層の電子状態に傾斜を持たせることが提唱されている。これを行うためには、ペロブスカイト結晶の価電子帯端や伝導帯端を決定しているハロゲンの組成比率を深さ方向に変化させる必要がある。本研究では硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を用いて、深さ分析を行うことでフェルミ準位の傾斜を測定することを目指した。

キーワード： ペロブスカイト多結晶、ペロブスカイト太陽電池、フェルミ準位、硬 X 線光電子分光法

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°C 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。

現在では、理論限界効率の指標である Shockley-Queisser limit の 90%である変換効率 25%まで到達しており、更なる変換効率向上のためには新たな取り組みが必要とされている。[2,3] 例えば、発電層に傾斜構造を持たせることで、電荷分離効率を向上させることである。[4] 化合物半導体太陽電池においては、この傾斜構造を発電層に取り入れることにより発電効率を向上させることに成功している。ペロブスカイト太陽電池の発電層は、B サイトに用いられる二価のカチオンと X サイトのハロゲンが価電子帯を形成しており、特に X サイトのハロゲンの割合を調整することができれば、バンド構造を変化することが可能となる。

そこで、本研究では、発電層に用いられるペロブスカイト多結晶作製時に結晶化の温度差を利用して、温度勾配を持たせた焼成工程を得ることで、ペロブスカイト多結晶薄膜の深さ方向にハロゲンの組成分布を持たせることを目指し、この勾配を深さ分析が可能な硬 X 線光電子分光を用いて測定した。

実験：

有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多結晶薄膜を作製した。 PbI_2 と MAI をモル比 1:1 で混合し、1.5 MDMSO 溶液を作製した。この溶液を洗浄した FTO ガラス(TEC-15, NSG-15)上に滴下し、スピコート法を用いて 1000 rpm で 10 秒間回転させた後、5000 rpm で 30 秒間回転させた。この時、5000 rpm 時に、トルエンを 300 mL 滴下した。その後、50°C で 5 分間アニールし、その後 100°C で再度加熱することで結晶化を行い、測定に用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 多結晶薄膜を作製した。

HAXPES 測定は BL46XU に設置された光電子分光装置 R-4000 を用いて行った。励起光は、7940

eV を用いており、電子アナライザーには VG シエンタ R4000 を用いた。Pass Energy は 200 eV を用いて、分析深さを変化させるために光電子の取り出し角は 80、45、30、19.5° の 4 条件を用いた。

結果および考察

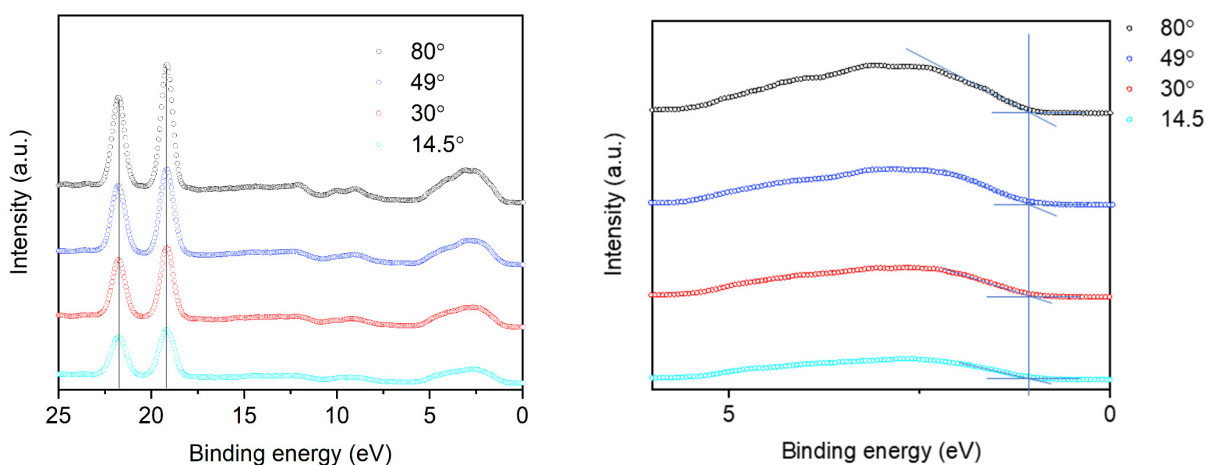


Figure 1 ペロブスカイト層の価電子帯端の測定結果

Figure 1 に HAXPES を用いてペロブスカイト層の価電子帯近傍を光電子取り出し角度を変えて測定した結果を示す。22 eV と 19 eV 付近にペロブスカイト層の B サイトに用いた Pb^{2+} の $5d^{3/2}$ と $5d^{5/2}$ が観察された。これらのケミカルシフトは見られなかったため、深さ方向でペロブスカイト層の組成分布は生じていない可能性が高い。また、 $\text{Pb } 6s$ と $\text{I } 5p^*$ の結合から形成される価電子帯端のエネルギーも深さ方向に対して変化がなかった。そのため、フェルミ準位も変化がないことが分かった。以上の測定結果から、深さ方向に組成やそれに伴った電子構造の分布や偏りがないことが分かった。

今後の課題

ペロブスカイト太陽電池の高効率化のために、発電層として用いられるペロブスカイト層のバンドベンディングを生じる材料やプロセスの開発を目指す。

参考文献

- [1] A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 3036-3103.
- [2] N.-G. Park, and H. Segawa, *ACS Photonics*, 2018, **5**, 2970-2977.
- [3] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190923.pdf>
- [4] N. K. Noel, S. N. Habisreutinger, A. Pellaroque, F. Pulvirenti, B. Wenger, F. Zhang, Y.-H. Lin, O. G. Reid, J. Leisen, Y. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, A. Kahn, H. J. Snaith, C. B. Arnold, and B. P. Rand, *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**, 3063-3073.