斜入射 X 線回折による有機鉛ペロブスカイト結晶形成過程のリアルタイム解析

Real-time analysis of the crystallization process of organolead-halide perovskite by grazing incident X-ray diffraction

○宮寺哲彦[1]、柴田陽生[2]、小金澤智之[3]、村上拓郎[1]、杉田武[1]、谷垣宣孝[4]、近松真之[1]（1. 産総研太陽光、2. 東北大工、3. 高輝度光科学研究センター、4. 産総研無機機能材料研究部門）

○Tetsuhiko Miyadera[1], Yosei Shibata[2], Tomoyuki Koganezawa[3], Takurou N. Murakami[1], Takeshi Sugita[1], Nobutaka Tanigaki[4], Masayuki Chikamatsu[1] (1.AIST RCPV, 2.Tohoku Univ., 3. JASRI, 4. AIST IFMRI)

E-mail: tetsuhiko-miyadera@aist.go.jp

有機鉛ペロブスカイト太陽電池に関する研究が近年活発化している一方で，再現性良く高い効率を発現させることが難しく，様々な製膜手法が報告されているものの，製膜プロセスに関する基礎メカニズムは研究途上となっている．本研究では有機鉛ペロブスカイトの結晶形成過程に注目し，原料となる PbI_2 と CH_3NH_3I からペロブスカイト結晶が形成されていく過程を斜入射 X 線回折（GIXD）によりリアルタイム観察した．[1]

２段階法によるペロブスカイト製膜を想定して，あらかじめ用意した PbI_2 薄膜をビームライン（SPring-8 BL46XU）の測定ステージに設置し，CH_3NH_3I 溶液（溶媒：2 プロパノール）を滴下した．ペロブスカイト結晶が形成されていく過程の X 回折像（２次元検出器 PILATUS300K を使用）の変化を時間分解能 0.1 秒でリアルタイム観察した［Fig. (a)］．PbI_2 の回折ピークが消失し，ペロブスカイトの回折ピークが出現していく様子が観察され，ピーク強度を定量的に解析すると拡張指数関数であらわされる変化を示すことが見いだされた［Fig. (b),(c)］．

$$I(t) = A_1 \exp\left\{-\left(t/\tau_1\right)^{\beta_1}\right\} + A_2 \exp\left\{-\left(t/\tau_2\right)^{\beta_2}\right\}.$$

このことから，PbI_2 薄膜に CH_3NH_3I 溶液が異常拡散しながら反応していくものと考えられる．出発材料として真空蒸着による PbI_2 とスピンコートによる PbI_2 を比較したところ，反応速度が大きく異なることが見いだされ，出発材料の PbI_2 のモルフォロジーが反応に影響することが明らかとなった．

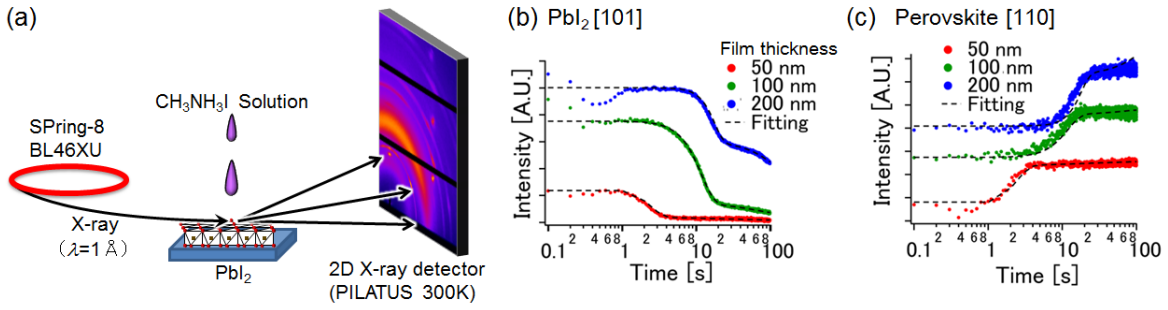

Figure: (a) Experimental setup for the *in-situ* GIXD measurement. Time evolution of the PbI_2 [101] diffraction peak (b) and Perovskite [110] diffraction peak (c).

[1] T. Miyadera et al., *Nano Lett.*, **2015**, 15 (8), pp 5630-5634.

© 2016年 応用物理学会