

CH₃NH₃PbI₃ 薄膜の深さ方向の元素組成分布および電子構造評価

Depth distribution of the chemical composition and electronic structures of the

CH₃NH₃PbI₃ thin film probed by excitation energy dependence of the XPS

東理大理工¹, 千葉大院融合², 東理大院理工³, KEK, 総研大⁴, 東大先端研⁵

○(B) 山中 宗一郎¹, 早川 慧¹, (D) 佐藤 友哉², (M1) 鶴田 諒平³, 石井 久夫², 間瀬 一彦⁴,
Ludmila Cojocar⁵, 内田 聡⁵, 中山 泰生^{1,3}

Tokyo Univ. Sci.^{1,3}, Chiba Univ.², KEK, SOKENDAI.⁴, Univ. Tokyo⁵,

○Soichiro Yamanaka¹, Kei Hayakawa¹, Tomoya Sato², Ryohei Tsuruta³, Hisao Ishii², Kazuhiko Mase⁴,
Cojocar Ludmila⁵, Satoshi Uchida⁵, Yasuo Nakayama^{1,3}

E-mail: 7213110@ed.tus.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池は、2009 年に報告されて以来¹⁾、短期間に光電変換効率が 22%にも達しており、次世代の有力なエネルギー源として大きな注目を集めている。実用化に向けた課題である効率や耐久性の向上に対する研究・開発は盛んに行われているが、基礎的な電子構造については未解明の点が多く残されているのが現状である。本研究では、代表的なペロブスカイト太陽電池材料である CH₃NH₃PbI₃ 薄膜に対する雰囲気曝露や加熱処理が、表面近傍の元素組成・化学状態の深さ分布および電子構造、さらに有機ホール輸送材料との界面電子構造に及ぼす影響を、励起エネルギー依存 X 線光電子分光法(XPS)および紫外光電子分光法(UPS)により評価した。

TiO₂ 上にスピンコート法により成膜した CH₃NH₃PbI₃ 薄膜²⁾を窒素雰囲気中にて保管後、窒素充填した簡易的な「グローブバッグ」を用いて大気に曝すことなく測定システムに導入した(pristine 試料)。対照試料として、大気中にて水蒸気雰囲気下に 1 時間曝露した CH₃NH₃PbI₃ 薄膜(wet 試料)、および pristine 試料を真空中にて 70℃で 7 時間加熱した試料(annealed 試料)についても同条件にて測定を行なった。XPS および UPS 測定は KEK-PF BL13 において実施した。また、上記試料上に有機半導体ホール輸送材料である spiro-OMeTAD を段階的に真空蒸着し、内殻・価電子帯領域および真空準位の電子構造変化を XPS、UPS により追跡することで界面電子構造を評価した。

還元された Pb (Pb⁰) 原子の存在比率の深さ依存性を Pb4f XPS より見積もった結果を Fig. 1 に示す。いずれの試料も、バルク領域では Pb⁰ 存在比は 8 %程度と見積もられるが、最表面では annealed 試料の Pb⁰ 存在比が pristine および wet 試料の 3 分の 2 程度まで低下することが確認できる。本発表では、CH₃NH₃PbI₃ 薄膜の下処理の違いによる元素組成及び、界面電子構造の変化についても報告する。

1) A. Kojima et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).

2) L. Cojocar, et al., *Chem. Lett.* **44** 674 (2015).

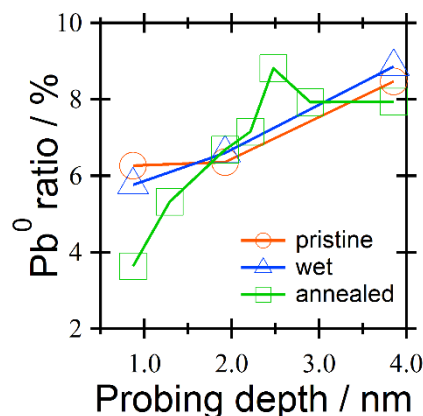


Fig. 1: Ratio of Pb⁰ to the total Pb population plotted as a function of the photoelectron probing depth.