

光熱ベンディング分光法による塩素添加ペロブスカイト薄膜の 光吸収スペクトル測定に関する研究

A Study on Optical Absorption Spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Thin Films

for Defect Estimation by Photothermal Bending Spectroscopy

岐阜大工, °(M2)廣田 雄大, (M2)加藤 大貴, (B4)河原 康太, 吉田 憲充*, 野々村 修一

Gifu Univ. °Yuta Hirota, Hiroki Kato, Kouta Kawahara, Norimitsu Yoshida*, Shuichi Nonomura

*E-mail: n-yoshi@gifu-u.ac.jp

有機無機ペロブスカイト材料は比較的低温で非真空プロセスにより作製可能であり、高いエネルギー変換効率を有する太陽電池を低コストで実現可能な材料候補の 1 つである。現在、22.7%の効率が報告されており[1]、さらなる効率の向上およびコストの削減が期待されている。しかし、ペロブスカイト太陽電池が高い変換効率を実現できる詳細な物性は明らかになっていない。

この観点から我々は前回、真空中での測定が可能な共振型光熱ベンディング分光法(resonant-PBS) [2]に着目し、欠陥などを評価するため $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の光吸収スペクトル測定を試みた [3]。今回は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜における光吸収スペクトル(塩素添加効果)を評価した。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜 ($x=0, 0.3, 0.6$) は、基板温度 $\sim 80^\circ\text{C}$ にてスピコーティング法を用いて2段階製膜法[3]により製膜した。基板には大きさ $2\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、厚さ 0.1 mm の無水合成石英ガラスを用いた。膜厚は $\sim 500\text{ nm}$ であった。

resonant-PBS による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜における光吸収スペクトルの測定では、試料を光学クライオスタット中に保持し、真空中で室温にて測定を行った。光源にはハロゲン灯を用い、試料の曲げを検出するためのプローブ光には He-Ne レーザを用いた [2]。膜厚は SEM を用いて評価し、 $\sim 500\text{ nm}$ であった。ペロブスカイト薄膜の結晶構造は XRD を用いて評価した。

図 1 に光熱ベンディング分光法で測定した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ の光吸収スペクトルを示す。

● が $x=0$ 、□ が $x=0.3$ 、■ が $x=0.6$ である。バンドギャップ付近である $h\nu = 1.5\sim 1.6\text{ eV}$ で光吸収端が観測された。また、Cl 添加量を大きくするにつれて、吸収端が高エネルギー側にシフトすることが観測された。さらに、すべての試料で、 $h\nu < 1.5\text{ eV}$ の領域に光吸収係数 $\alpha = 10^2 \sim 10^3\text{ cm}^{-1}$ の吸収が観測され、この領域による光吸収は Cl 添加量とともに増加した。Cl 添加によってバンドギャップ中に欠陥に起因する局在準位が生じたため、光吸収が増加したと考えられる。

また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ を大気暴露したときの光吸収スペクトル評価も行った。 $h\nu = 1\text{ eV}$ において、 $x=0$ のとき、光吸収係数は 100 cm^{-1} から 500 cm^{-1} まで増加した。一方で、 $x=0.3$ のとき光吸収係数は 280 cm^{-1} から 460 cm^{-1} 、 $x=0.6$ のとき光吸収係数は 400 cm^{-1} から 550 cm^{-1} の増加にとどまった。塩素添加によって大気暴露の影響が少なくなっていることがわかる。このことは塩素添加した試料では大気暴露に対して比較的安定であり[3]、バンドギャップ中の局在準位が大気暴露により増加しにくいことを示唆していると考えられる。

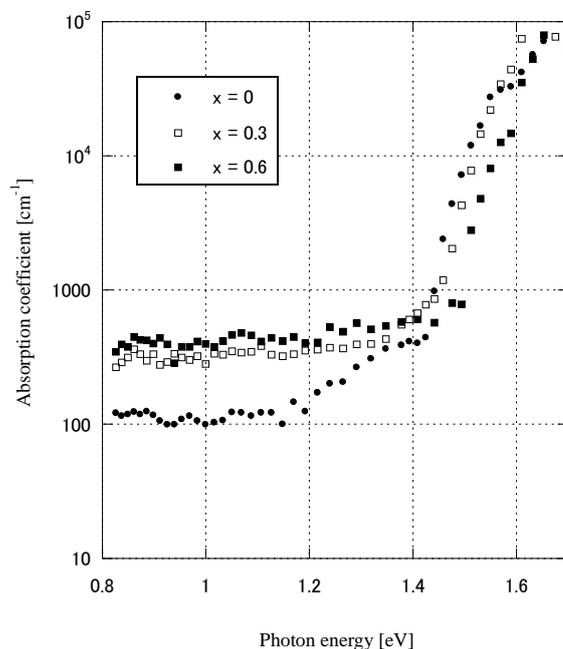


図 1 PBS で測定した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ($x=0, 0.3, 0.6$)の光吸収スペクトル。

[1] M.Agreenet al, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 26(2018)3. [2] T. Kunii *et al.*, Review of Scientific Instruments, 74 (2003) 881. [3] 廣田ら、2017 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-PA3-42(2017). [4] L.Cojocaruet al., Chemistry Letters, 44(2015) 1089.