

CH₃NH₃PbI₃/ CH₃NH₃PbBr₃ 積層界面における混晶化の進行

Development of Mixed Crystal at CH₃NH₃PbI₃/ CH₃NH₃PbBr₃ Heterojunction Interface

近畿大総合理工[○](M2)坂戸 雅智、上山 夏樹、田中 仙君

Kindai Univ., Masatoshi Sakato, Natsuki Ueyama, Senku Tanaka

E-mail : sktmsts@gmail.com

1. はじめに

近年、ペロブスカイト太陽電池は、シリコン太陽電池の変換効率に迫る 20% を超える高い光電変換効率が報告されており大きな注目を浴びている[1]。ペロブスカイト太陽電池の光電変換層である鉛ハライドペロブスカイト層の成膜には、その簡便さからウェットプロセスが広く用いられているが、溶媒を用いないドライプロセスによる成膜も可能である。特に、ドライプロセスではウェットプロセスでは困難なヘテロ接合膜の作製が可能である。そこで我々は、真空蒸着法を用いた積層薄膜の作製手法を確立し、ヘテロ接合構造の物性を生かしたデバイスへ応用することを目指している。最近、佐野らは CH₃NH₃PbI₃(MAPbI₃)と CH₃NH₃PbBr₃(MAPbBr₃)の積層膜において、自発的な混晶化が起こっている事を報告した[2]。我々もそれぞれの結晶を蒸着源とした真空蒸着法で MAPbI₃と MAPbBr₃の積層界面を作製したところ、同様の混晶化が起こることを確認している[3]。しかし、混晶化のメカニズムについては不明な点が多く、ヘテロ接合膜の作製方法を確立するためにはより詳細な理解が必要である。本研究では、MAPbI₃と MAPbBr₃の積層界面における混晶化のメカニズムの解明を目的として、積層膜の混晶化の進行の様子を観察したので報告する。

2. 実験方法

MAPbBr₃単結晶と MAPbI₃単結晶を蒸着源として、ガラス基板上に MAPbBr₃(300nm)、MAPbI₃(300nm)の順、もしくはその逆の順に蒸着し、MAPbBr₃/MAPbI₃積層膜および MAPbI₃/MAPbBr₃積層膜を成膜した。作製した積層膜の光吸収スペクトル、X線回折(XRD)パターン、電気伝導特性について経時変化を調べた。

3. 実験結果および考察

MAPbBr₃/MAPbI₃積層膜、MAPbI₃/MAPbBr₃積層膜、いずれの場合も、室温で混晶化が進行した。作製直後の光吸収スペクトルには、MAPbBr₃の吸収端(540nm)と MAPbI₃の吸収端(775 nm)が見られたが、時間経過とともにこれらの間の波長に MAPb(I_{1-x}Br_x)₃混晶の吸収端が現れ、徐々に短波長側にシフトする様子が観察された。そこでバンドギャップと MAPb(I_{1-x}Br_x)₃の各ハロゲン含有率の関係式[4]を用いて光吸収スペクトルから混晶比を求め、その経時変化を調べた。Fig.1に MAPbBr₃/MAPbI₃積層膜と MAPbI₃/MAPbBr₃積層膜の Br濃度の経時変化を示す。いずれの場合も時間経過とともに混晶層の Br比率が徐々に増加していき、作製直後から10時間ほどで混晶化が進行することがわかった。XRDパターンにおいても、成膜直後には MAPbI₃と MAPbBr₃それぞれのピークが見られるのに対し、時間経過とともに混晶層のピークが現れた。同時に作製した単層膜ではほとんど経時変化は見られないことから、ヘテロ接合界面においてハロゲンイオンが置換しながら膜中を移動することで混晶化が進むことを示唆している。当日は電気伝導特性の変化についても併せて報告する。

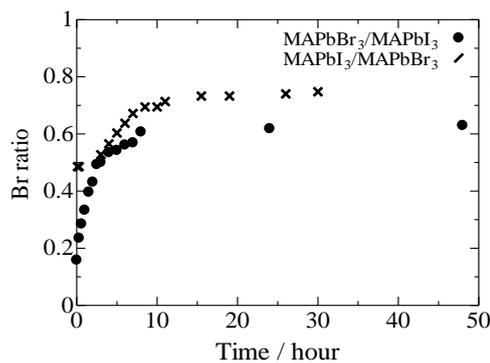


Fig.1 Temporal developments of Br ratio

in multilayer film.

参考文献

- [1] 内田聡 他, 応用物理, **85** (2016) 676–683.
- [2] 佐野倬郎 他, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 14p-1G-6
- [3] 上山夏樹 他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 6a-A413-7
- [4] J. H. Noh *et al.*, Nano Lett., **13** (2013) 1764–1769.

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (26390048)、および私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(S1411036)の助成を受けたものです。