

無機ペロブスカイト薄膜形成過程の 2D-GIWAXS 法によるその場観察 Observation of the formation process of inorganic lead halide perovskite thin film by in-situ 2D-GIWAXS measurement

金沢大院自¹, 産総研², JASRI³, 金沢大 InFiniti⁴,

○山本 晃平¹, 宮寺 哲彦², 近松 真之², 米澤 叶祐¹, 小金澤 智之³, 辛川 誠^{1, 4},
高橋 光信¹, 當摩 哲也^{1, 4}

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.¹, AIST², JASRI³,
Institute for Frontier Science Initiative (InFiniti), Kanazawa Univ.⁴,
Kohei Yamamoto¹, Tetsuhiko Miyadera², Masayuki Chikamatsu², Kyosuke Yonezawa¹,
Tomoyuki Koganezawa³, Makoto Karakawa^{1, 4}, Kohshin Takahashi¹, Tetsuya Taima^{1, 4}
E-mail: k_yama@stu.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

【緒言】近年、ペロブスカイト太陽電池(PSCs)は 20%を超える高い光電変換効率(PCE)が報告されており大きな注目を浴びている。現在までに、PSCs の高性能化に向け、真空蒸着法を用いて原材料の PbI_2 と CsI を積層蒸着し、加熱により反応させることで $\alpha\text{-CsPbI}_3$ ペロブスカイト膜の作製を行ってきたが、加熱時間によって組成の異なる Cs_4PbI_6 が生成されていることを確認した。また、膜内において $\alpha\text{-CsPbI}_3$ / Cs_4PbI_6 の存在比が変わることにより太陽電池特性に影響することを現在までに明らかにした¹⁾。本研究では、 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 、 Cs_4PbI_6 の生成過程を 2D-GIWAXS 測定によりその場観察を行った。

【実験】サンプルの構造は $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PbI}_2/\text{CsI}$ である。 PbI_2 膜を 113 nm、 CsI 膜を 87 nm の順で積層蒸着した後に、不活性雰囲気下において 50 °C/min の昇温レートで 100 °C から 350 °C まで加熱を行い、X 線(波長: 1 Å)を露光し 1 sec ごとに二次元検出器 PILATUS300K で検出した。

【結果・考察】Fig. 1 に面外方向の XRD プロファイルの温度依存性と、組成の変化を示す。変異点として①180 °C 付近では PbI_2 と CsI の反応が終わり $\delta\text{-CsPbI}_3$ ができた。②220 °C 付近で CsI のピークが完全に消え、 Cs_4PbI_6 が生成した。③320 °C 付近で $\delta\text{-CsPbI}_3$ から $\alpha\text{-CsPbI}_3$ へと転移した。またその際、 Cs_4PbI_6 は α 型の転移後も、残存することが分かった。以上のことから Fig. 2 の反応過程が想定される。 Cs_4PbI_6 は、 $\delta\text{-CsPbI}_3$ の一部と余剰な CsI が反応することで生成され、膜中には $\delta\text{-CsPbI}_3$ と Cs_4PbI_6 の 2 種が存在した状態へと変わる。 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ は未反応の $\delta\text{-CsPbI}_3$ が結晶相転移することで生成される。 CsI を減らすことで $\alpha\text{-CsPbI}_3$ の組成を増やすことができ、 CsI を増やすことで Cs_4PbI_6 を選択的に生成できる結果も得た。以上より、 Cs_4PbI_6 と $\alpha\text{-CsPbI}_3$ の組成比は CsI の量により決定されることが分かった。

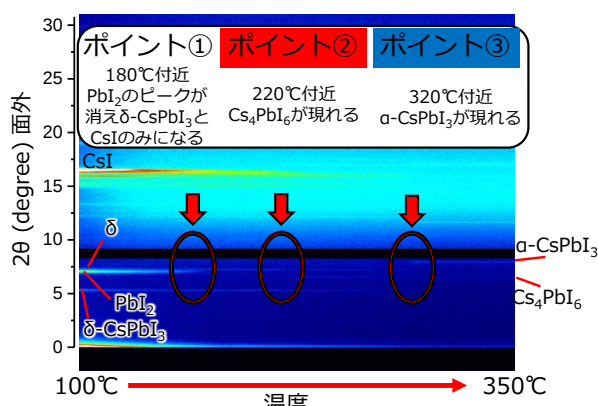


Fig. 1 熱処理過程における PbI_2/CsI 積層膜の面外方向の in-situ XRD プロファイル

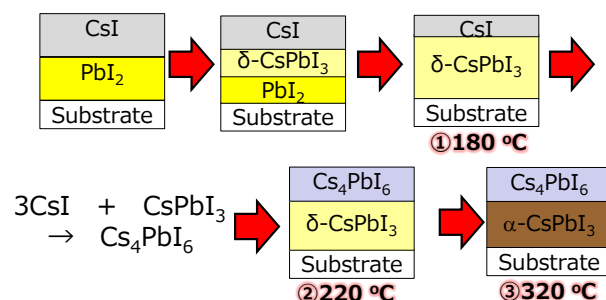


Fig. 2 想定される PbI_2/CsI 積層膜の反応過程

【参考文献】[1]山本晃平他、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 5p-PA3-27 (2017)

【謝辞】本研究は、パワーアカデミー研究助成、立石科学技術振興財団、加藤科学振興会、池谷科学技術振興財団、岩谷科学技術研究助成、東燃ゼネラル石油研究奨励・奨学財団、科研費 16K05882 の支援を受け実施した。本研究を進めるにあたり懇切なご指導を頂いた金沢大学 桑原 貴之 准教授(2017 年 12 月逝去)に、心より感謝申し上げます。