

放射光を用いた CsPbI₃ 蒸着過程の 2 次元 X 線回折によるその場観察 In-situ Observation of 2-Dimensional X-ray Diffraction of CsPbI₃ Thin-film Growth by Synchrotron Radiation

産総研¹, 埼玉大², JASRI³ ○山本 晃平¹, 宮寺哲彦¹, 阿内悠人^{1, 2}, 小金沢智之³, 近松真之¹

AIST¹, Saitama Univ.², JASRI³, °Kohei Yamamoto¹, Tetsuhiko Miyadera¹, Yuto Auchi^{1,2},

Tomoyuki Koganezawa³, Masayuki Chikamatsu¹

E-mail: kuwa.k.yama@gmail.com, tetsuhiko-miyadera@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池(PSCs)は 23%を超える変換効率が報告されており、研究開発が急速に進んでいる。我々は現在までに、PSCs の高性能化に向け、真空蒸着法を用いて原材料の PbI₂ と CsI を製膜し、加熱処理を施すことで光電変換能を有する α -CsPbI₃ ペロブスカイト結晶膜の作製を行ってきており、太陽電池にすることで 10%以上の光電変換効率を得ることに成功している。一方で、ペロブスカイト結晶膜の生成過程を明らかにすることで PSCs のさらなる高性能化や産業応用に向けた基礎的な知見を見出す必要がある。そこで、今回は蒸着製膜中の 2D-GIWAXS 測定を用いて、CsPbI₃ 結晶膜の生成過程のその場観察を行った。

サンプルの構造は(a) glass / PbI₂ (50 nm) / CsI (20 nm)、(b) glass / CsI (20 nm) / PbI₂ (50 nm)、(c) glass / PbI₂:CsI (共蒸着)の 3 種である。(c)の共蒸着膜は PbI₂ を 0.75 Å/sec、CsI を 0.3 Å/sec の蒸着レートで合計 70 nm の膜になるように製膜した。各サンプルの製膜過程中及び製膜後に加熱し CsPbI₃ に変換していく過程を、放射光 2D-GIWAXS 測定 (SPring-8 BL46XU 波長: 1 Å) により観察した。露光時間は 10 sec とし、試料からの回折線は二次元検出器 PILATUS300K で検出した。

(a) glass 上の PbI₂ は一軸配向しており、製膜初期過程よりラウエ振動が観察される平坦な表面が得られた。また、glass / PbI₂ 上の CsI は無配向であることが分かった。一方で(b) の glass 上の CsI は無配向であり、glass / CsI 上の PbI₂ も無配向であることが分かった。Fig. 1 に示すように(a)、(b) のサンプルをそれぞれ加熱することで(a)では配向した δ -CsPbI₃ を作製することに成功したが、(b) では無配向の δ -CsPbI₃ が生成された。これらの結果より PbI₂ の配向性に依存してペロブスカイト結晶膜の配向性に影響を及ぼすことが示唆された。また、(c)の共蒸着膜では、製膜過程において全反射光由来のパターンが明滅する現象が観測されており、これは共蒸着であるにも関わらず、PbI₂ と CsI が交互に積層している事を示唆していると考えられる。

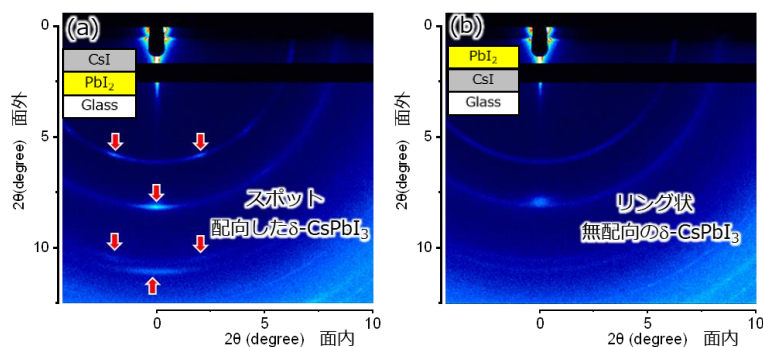


Fig. 1 各サンプル加熱後の δ -CsPbI₃ の 2D-GIWAXS 像
(a) glass / PbI₂ / CsI、(b) glass / CsI / PbI₂

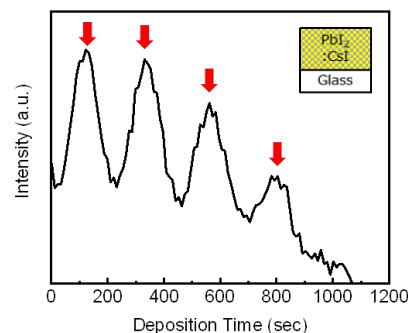


Fig. 2 共蒸着中の全反射由来の強度変化