ガスブロー法によって製膜されたヨウ化鉛ペロブスカイト薄膜のX線その場観察（Ⅲ）：結晶化過程と可逆性

In situ X-ray observation of lead iodide perovskite films prepared by a gas blowing method (III): Crystallization mechanism and reversibility

産総研 [1]，高輝度光 [2]　○吉田 郵司 [1]，宮寺 哲彦 [1]，西原 佳彦 [1]，近松 真之 [1]，小金澤 智之 [2]
AIST [1], JASRI [2], °Y. Yoshida[1], T. Miyadera[1], Y. Nishihara[1], M. Chikamatsu[1], T. Koganezawa[2]
E-mail: yuji.yoshida@aist.go.jp

有機無機ハイブリッド化合物のヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池は、シリコン太陽電池並の20%以上の高いエネルギー効率を達成して以来、実用化に向けて動き出している。しかしながら、未だに製造技術の確立に至っていないのが現状である。一般にはスピンコート法を用いて製膜し、アンチソルベント法での結晶制御がなされているが大面積化には適さない。ダイコーティング法やブレードコーティング法が期待されるが、乾燥プロセス・加熱プロセス時の結晶制御は今後の課題として残されている。そこで我々は、そのプロセス最適化を目的とした「その場 X 線観察」を導入し、塗布乾燥による薄膜形成機構の解明に取り組んでいる。前回、ブレードコーティング法とガスブロー法を組み合わせたその場X線観察により、ペロブスカイト（PVK）結晶薄膜での前駆体結晶の配向化が、平坦かつ結晶性の良い薄膜形成に重要であることを見出した。今回は、加熱による前駆体結晶から PVK 結晶への結晶化過程を詳細に調べた。

実験は、ヨウ化鉛（PbI_2）および methylammonium iodide（MAI）の dimethylformamide（DMF）/dimethyl sulfoxide（DSMO）混合溶液を調整し、その場観察装置内でコーティングした後、X 線回折像を高速 2 次元検出器で連続測定した。今回も、窒素ガスを流した通常乾燥（Dry）とガスブロー法乾燥（Blow）の双方で比較検討した。また、PVK 結晶薄膜を溶媒蒸気に晒すことで、可逆的に前駆体結晶に戻るかどうかを調べた。

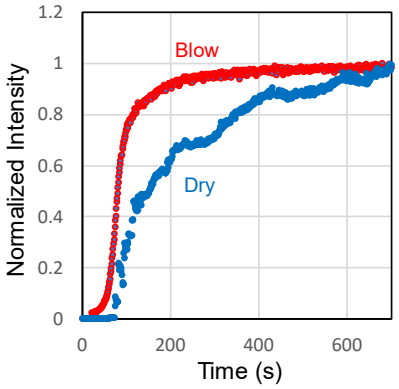

Fig. 1 Time dependence of normalized intensity of PVK(002+110) in the films prepared by blowing and drying at annealing temperature of 90℃.

ガスブローおよび通常乾燥で作製した前駆体結晶薄膜に対して、加熱による PVK 結晶への等温結晶化を行った。Fig. 1 に示す様に、ガスブロー法では通常乾燥に比べて PVK 結晶への結晶化速度が速いことが分かる。これは、ガスブロー法での前駆体結晶の配向化および結晶の均一性に起因しているものと思われる。

更に、ペロブスカイト薄膜を溶媒蒸気（DMF）にさらした結果、Fig. 2 に示す様に DMF を含む前駆体に可逆的に戻った③。但し、配向は乱れているので、再加熱でペロブスカイトに転換すると表面が粗い結晶膜が形成された④。この可逆性が劣化に大きな影響を与えており、DMSO、DMF、H_2O の順で結合力が強く前駆体を再形成し、最終的には母材の PbI_2 に戻ると考えられる。

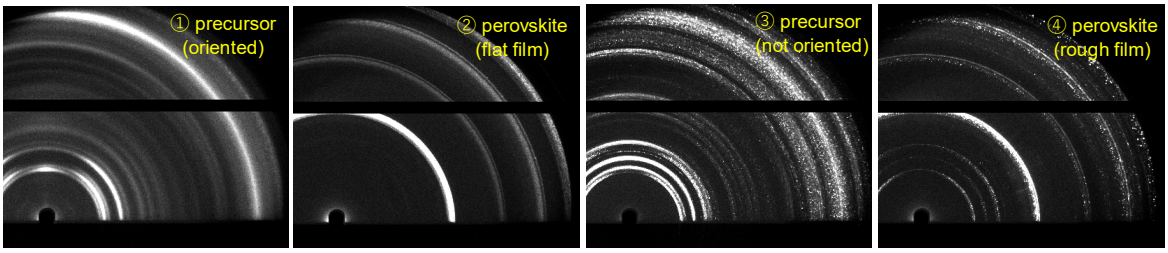

Fig. 2　XRD images of first oriented precursor films ①, first perovskite films by heating ②, precursor films by DMF vapor ③, second perovskite films by heating ④

© 2020年 応用物理学会