

硬X線光電子分光を用いた有機無機ハライドペロブスカイト多結晶薄膜 の電子状態の調査

Investigation of the Electronic State of Organic-Inorganic Halide Perovskite Polycrystalline Thin Films using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

柴山 直之, 中村 唯我
Naoyuki Shibayama, Yuiga Nakamura

東京大学大学院
The University of Tokyo

有機無機ハライドペロブスカイト結晶を用いた太陽電池は、高い変換効率を達成できることから、注目を集めている。世界中で盛んに研究が行われているが、基礎物性に焦点を当てた研究は少ない。そこで、本研究では、硬X線光電子分光法を用いて、材料組成と電子構造および変換効率との関係を明らかにすることを目指した。

キーワード： 有機無機ハライドペロブスカイト多結晶、ペロブスカイト太陽電池、電子構造、硬X線光電子分光法

背景と研究目的：

太陽光発電は再生可能エネルギーの中で最も普及している技術であるものの、未だ発電コストが高いという課題がある。ペロブスカイト太陽電池は、発電効率が高く、かつ、100度程度の低温加熱プロセスで作製可能であるため、太陽電池の低コスト化につながると期待されている。そのため、ペロブスカイト太陽電池は、現行のシリコン太陽電池に代わる有力な候補であると位置づけられている。

[1] ペロブスカイト太陽電池は、p型半導体層/i型ペロブスカイト多結晶層/n型半導体層からなるp-i-n構造型太陽電池であり、光吸収層であるペロブスカイト多結晶層で発生した電子と正孔をp型n型半導体層に効率よく電荷分離することで高い変換効率を実現している。

現在では、理論限界効率の指標であるShockley-Queisser limitの90%である変換効率25%まで到達しているものの、材料組成と電子構造の関係性は未だよくわかっていない[2,3]。特に、硬X線光電子分光法を用いた先行研究がウプサラ大学を中心に報告されており[4-6]、このペロブスカイト多結晶材料は、価電子帯端からフェルミ準位までのエネルギー差が2.2 eVであると報告している。この結果は、バンドギャップエネルギー(1.6 eV)を超えており、縮退半導体であるという結果が報告されている。しかし、電気抵抗は高いため物理現象と矛盾が生じている。そこで、研究においては、材料組成と電子構造の関係性を明らかにすることを目的とした。

実験：

Aサイトカチオンを変えた有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI) および $\text{CH}_4\text{N}_2\text{PbI}_3$ (FAPI) 多結晶薄膜を作製した[7]。

PbI_2 と MAI または FAI をモル比 1 : 1 で混合し、1.5 mol/l DMSO 溶液を作製した。この溶液を洗浄した FTO ガラス(TEC-15, NSG-15)上に滴下し、スピコート法を用いて 1000 rpm で 10 秒間回転させた後、5000 rpm で 30 秒間回転させた。この時、5000 rpm 時に、トルエンを 300 mL 滴下した。その後、50°C で 5 分間アニールし、その後 100°C で再度加熱することで結晶化を行い、測定に用いた MAPI および FAPI 多結晶薄膜を作製した。

HAXPES 測定は BL46XU に設置された光電子分光装置 R-4000 を用いて行った。励起光は、7940 eV を用いており、電子アナライザーには VG シェンタ R4000 を用いた。Pass Energy は 200 eV を用いた [8]。

結果および考察：

A サイトカチオンが有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド多結晶の電子構造を調査するために HAXPES を用いて価電子帯端近傍の電子状態を調査した。その結果を Figure 1 に示す。この結果から、フェルミ準位と価電子帯端の差は、1.4–1.5 eV となった。今回用いたペロブスカイト多結晶薄膜のバンドギャップは、フォトルミネッセンス法より 1.45–1.50 eV と確認されている。これらのペロブスカイト多結晶薄膜は、n 型半導体材料であり、縮退半導体ではないことが分かった。

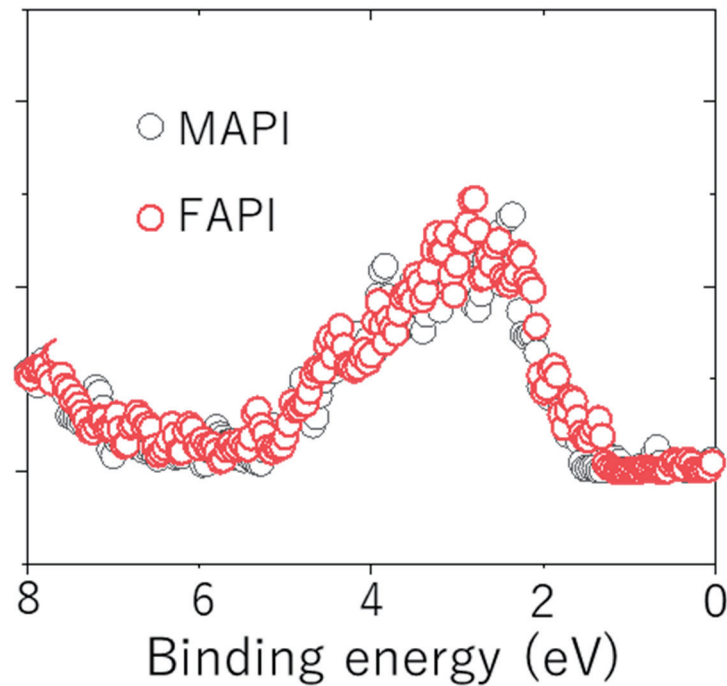


Figure 1 HAXPES 測定の結果；ペロブスカイト多結晶薄膜（MAPI および FAPbI）の価電子帯端近傍の測定結果

今後の課題

材料組成を変えた場合のペロブスカイト太陽電池の電子構造の調査を行い、変換効率との電子構造の関係性を調査する。

参考文献：

- [1] A. K. Jena, A. Kulkarni and T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, **119**, 3036–3103 (2019).
- [2] N.-G. Park and H. Segawa, *ACS Photonics*, **5**, 2970–2977 (2018).
- [3] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190923.pdf>
- [4] B. Philippe *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 26655–26666 (2017).
- [5] B. Philippe *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 3589–3596 (2017).
- [6] T. Jacobsson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10331–10343 (2016).
- [7] N. Shibayama *et al.*, *APL Mater.*, **7**, 031117 (2019).
- [8] H. Kanda *et al.*, *Energy & Environmental Science* accepted.