

作製方法の違いがペロブスカイト結晶に与える影響の調査 Investigation of the Effect of Different Fabrication Methods on the Crystallinity of Perovskite Crystals

柴山 直之^a, 榊 一真^a, 齋藤 直^a, 中村 唯我^b
Naoyuki Shibayama^a, Kazuma Sakaki^a, Nao Saito^a, Yuiga Nakamura^b

^a 桐蔭横浜大学, ^b (公財)高輝度光科学研究センター

^a Toin University of Yokohama, ^b JASRI

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 25.5% に急速に上昇した。この特性はシリコン太陽電池に匹敵する特性であり、研究ステージから実用化フェイズへと研究が移行する段階になってきている。ペロブスカイト太陽電池はスピコート法で作製されており、材料のロスが大きな課題になっている。本研究では、材料のロスが少ない噴霧方式を用いてペロブスカイト多結晶膜を作製し、これらのペロブスカイト多結晶膜の結晶配向性を調査した。また、スピコート法を用いて作製したペロブスカイト多結晶膜と結晶配向性の違いを比較した。これらの結果から、噴霧法を用いた場合はランダム配向を持つペロブスカイト多結晶膜が作製されることが明らかになった。

キーワード： 有機無機ペロブスカイト型鉛ハライド結晶、ペロブスカイト太陽電池、2次元広角 X 線回折測定、塗布膜

背景と研究目的：

ペロブスカイト太陽電池は世界中で活発に研究されており、変換効率は過去 10 年間で 3.8% から 25.5% に急速に上昇した[1]。このようなブレークスルーは、発電層に用いられるペロブスカイト層の組成や結晶化プロセスの最適化に起因している[2-4]。これらによってペロブスカイト結晶の大粒径化が達成され、ペロブスカイト太陽電池の変換効率は急速に向上した。ペロブスカイト結晶の結晶化は速く、短時間での結晶化が必要とされるロール to ロールなどの大量生産工程への適用が期待されている。しかし、これまでこのペロブスカイト太陽電池の作製には主にスピコート法が用いられてきた。そのため、実用化のためには大面積塗布が可能な新たな塗布方法を開発する必要がある。特に、噴霧法の一つであるインクジェット法は大面積のペロブスカイト多結晶層を作製する方法として有望視されている。そのため、噴霧法を用いて作製した場合に形成されるペロブスカイト結晶層の結晶性を調査することはペロブスカイト太陽電池の実用化のために重要である。

本研究では、噴霧法により作製したペロブスカイト多結晶層の結晶性を 2次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS)を用いて確認した。

実験：

試料作製法 [5]

ヨウ化鉛(II) (PbI₂, TCI 社製) とホルムアミジンヨウ化水素酸塩 (FAI, TCI 社製) を 1:1 の割合で混合し、溶液濃度が 1.3 mol/L になるように DMF/DMSO=4:1 (vol/vol) に溶解させ、FAPbI₃ ペロブスカイト前駆体溶液を得た。

100°Cに設定したホットプレート上に Indium Tin Oxide (ITO)ガラスを設置し、噴霧法を用いてペロブスカイト前駆体溶液を塗布した。塗布後、30 分加熱することで、ペロブスカイト多結晶膜 FAPbI₃を得た。

(比較サンプル)

作製したペロブスカイト前駆体溶液をスピコート法を用いて ITO ガラス/TiO₂膜上に塗布し、10 秒間 1000 rpm でプレ回転させた後、30 秒間 4000 rpm させることで成膜した。その後、100°C で 30 分加熱することで、ペロブスカイト多結晶膜 FAPbI₃を得た。

測定条件

ペロブスカイト結晶膜の 2D-WAXS 測定は BL19B2 に設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて測定した。2 結晶分光器は X 線波長が 12.39 keV (1 Å) となるように設定し、2 結晶分光器下流に設置されているミラーで高調波の除去と集光を行った。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を H 0.02 × W 0.3 mm² 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの回折 X 線は、二次元検出器 PILATUS 300K を用いて検出した。光量の調整には、試料上流側にリボルバー式のアッテネータを 1 枚入れた。試料のアライメントは試料ステージ Zs, Rxs, Rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。測定の際、試料への X 線入射角は回折計 Th 軸で設定した。

結果および考察：

噴霧法で作製した FAPbI₃ とスピンコート法で作製した FAPbI₃ の 2D-WAXS 測定の結果を Figure 1 に示す。 $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ に FAPbI₃ の (100)_{cubic} に由来するピークが観察されるため、このピークを比較することで、ペロブスカイト多結晶の配向性を確認した。Figure 1 の結果から、噴霧法で作製した場合は、ペロブスカイト結晶が基板に対して比較的ランダムな配向性を有していることが分かった。一方で、スピンコート法を用いて作製した場合は、比較的配向性を有しているペロブスカイト多結晶膜が形成できることが分かった。

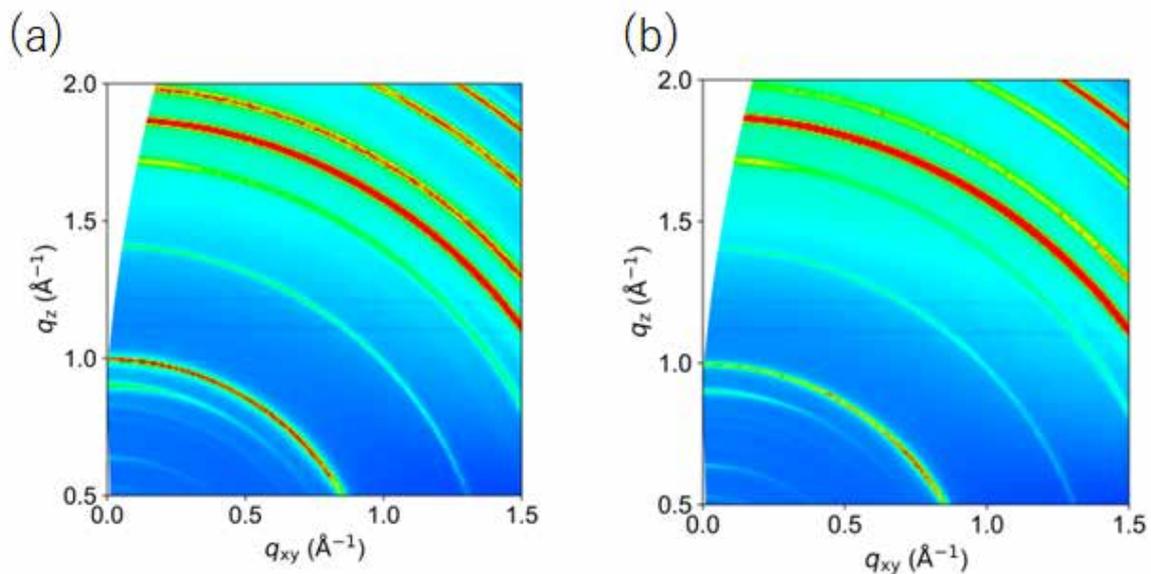


Figure 1. Two-dimensional (2D) WAXS patterns of perovskite polycrystalline films (FAPbI₃) prepared by different fabrication methods (a) Spray deposition method and (b) spin coating method.

今後の課題：

異なる作製方法（噴霧法とスピンコート法）を用いてペロブスカイト多結晶層を用いて、ペロブスカイト太陽電池を作製し、作製方法の違いが太陽電池特性に与える影響を調査する。

参考文献：

- [1] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1058.
- [2] N. G. Park, et al., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 7867.
- [3] H. Kanda, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 1222.
- [4] H. Kanda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 17113.
- [5] N. Shibayama, et al., *submitted*.