

無機ペロブスカイト鉛ハライド結晶の温度依存性の調査 Investigation of Temperature Dependence of Inorganic 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。このペロブスカイト太陽電池の特性は、すでに普及しているシリコン太陽電池に匹敵するため、ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた研究が取り込まれるようになってきた。これらの高効率なペロブスカイト太陽電池は、A サイトに有機物が用いられており、このことが耐久性の低下の一因となっている。そのため、A サイトに無機材料のみを用いる検討が重要になってきている。しかし、A サイトに無機材料のみを用いた無機ペロブスカイト結晶の諸物性は未だに不明確なままであり、物性を調査する必要がある。特に、温度に対する結晶構造は重要になる。本研究では、粉末 X 線回折測定を用いて各温度において無機ペロブスカイト結晶である CsPbI₃ および CsPbBr₃ の X 線回折パターンを測定した。

キーワード： 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、粉末 X 線回折測定

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% に急速に上昇した[1, 2]。このようなブレイクスルーは、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]。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。一方で、ペロブスカイト太陽電池の耐久性に関しては、未だ実用に耐えるレベルにない。これは、高効率なペロブスカイト太陽電池の A サイトに一価の有機アンモニウムカチオンが用いられており、ペロブスカイト多結晶層が水に対して弱いためである。そのため、実用化のためには A サイトを有機アンモニウムカチオンからセシウムカチオン (Cs⁺) などの無機の 1 価の陽イオンに置換する必要がある。

一方で、ペロブスカイト結晶の A サイトを完全に Cs などの無機材料に置き換えた場合は、ペロブスカイト太陽電池として、高い太陽電池特性が得られていない。そのため、太陽電池特性を得るためには、この特性に直結する各種物性を調べる必要がある。特に、ペロブスカイト結晶の結晶構造は、半導体物性に関連している。しかし、無機ペロブスカイト結晶に関しては、詳細な調査は未だ行われていない。

本研究では、無機ペロブスカイト結晶である CsPbI₃ および CsPbBr₃ の温度依存性を調査することを目的として、X 線粉末回折測定を用いて X 線回折パターンを得た。

実験：

試料作製法

ヨウ化鉛(II) (PbI₂, TCI 社製) とヨウ化セシウム (CsI, TCI 社製) または、臭化セシウム (CsBr, TCI 社製) を 1:1 の割合で混合し、溶液濃度が 0.5 mol/L になるように DMF/DMSO =4: 1 (vol / vol) に溶解させ、CsPbI₃ および CsPbBr₃ ペロブスカイト前駆体溶液を得た。

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ガラス膜上に塗布し、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。100 度で 30 分加熱することで、ペロブスカイト多結晶膜 CsPbI₃ および CsPbBr₃ を得た。その後、作製したペロブスカイト結晶膜を削り取ることで粉末状の CsPbI₃ および CsPbBr₃ を得た。これらのペロブスカイト結晶

の粉末をガラスのキャピラリーに充填し、常温、100°C、-100°Cの条件で温度を変化させて粉末 X線回折測定を行うことで結晶構造を確認した。

測定条件

粉末 X線回折測定は BL19B2 の第一ハッチに設置されている多目的ハイスループット回折計を用いて測定した。2 結晶分光器は X線波長が 25 keV 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 $H 0.1 \times W 0.3 \text{ mm}^2$ 程度に成形した。また、吹付装置を用いて目的の測定温度へと変化させた。

結果および考察：

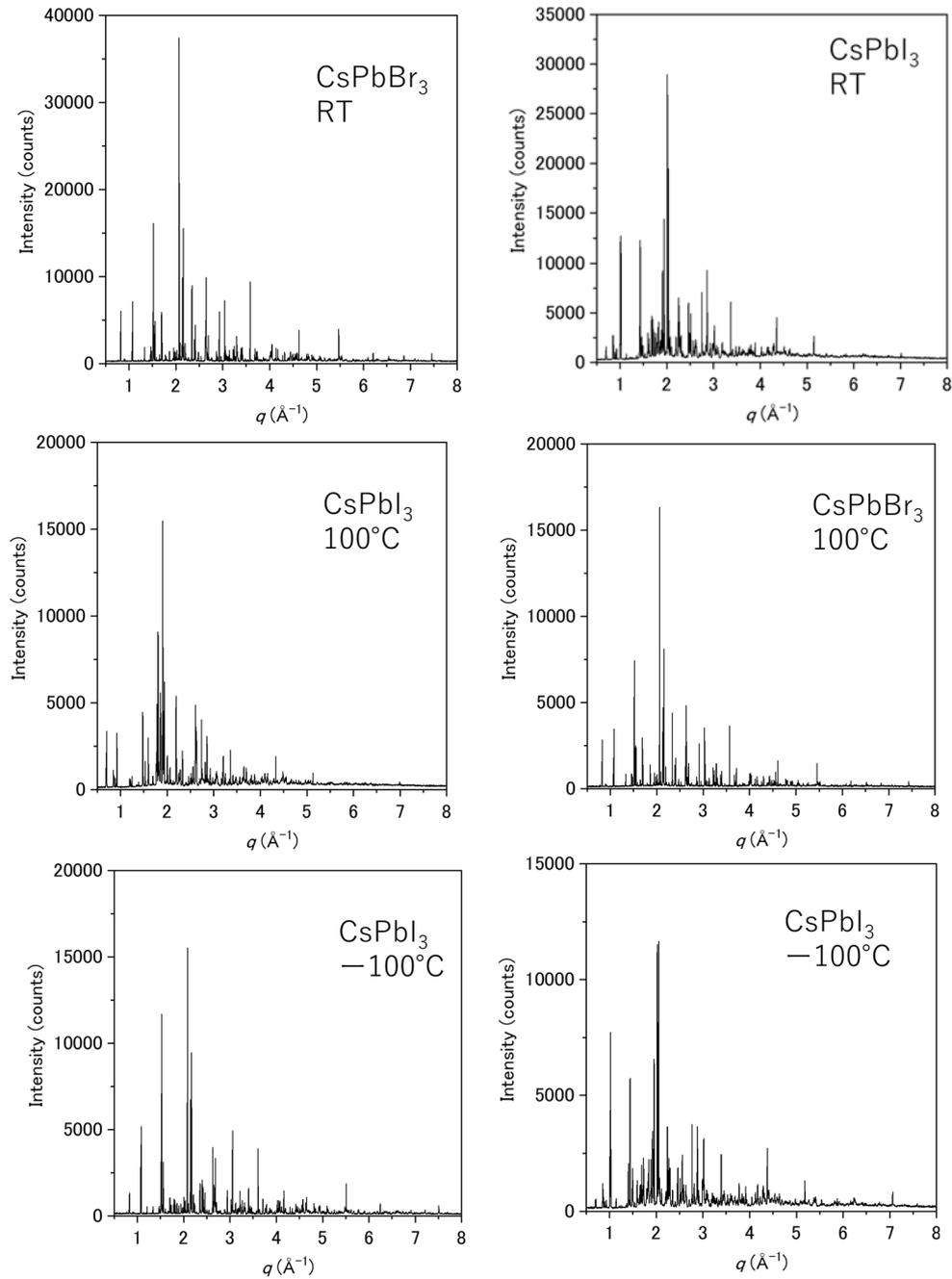


Figure 1. Results of X-ray diffraction measurements of CsPbI_3 and CsPbBr_3 at various temperatures (RT, 100°C, and -100°C).

各温度における CsPbI₃ および CsPbBr₃ の X 線回折パターンを得ることができた。ペロブスカイト結晶に由来するピークも観察することができたが、一方で、PbI₂ や PbBr₂ などの原料に由来するピークも多数観察された。

今後の課題：

原料ピークが観察されない作製方法を検討する必要があることが分かった。今後単結晶を作製し、その試料を用いて実験を行う必要があることが分かった。

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.