

斜入射 X 線回折による有機鉛ペロブスカイト薄膜形成過程のリアルタイム観察

Investigation of the Formation Process of Organo-lead Halide Perovskite by In-situ GIWAXS Measurement

宮寺 哲彦^a, 柴田 陽生^a, 伊藤 英輔^a, 小金澤 智之^b
Tetsuhiko Miyadera^a, Yosei Shibata^a, Eisuke Ito^a, Tomoyuki Koganezawa^b

^a(独)産業技術総合研究所・太陽光発電工学研究センター, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST・RCPVT, ^bJASRI

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は近年変換効率が急激に向上し、活発に研究がおこなわれている。有機鉛ペロブスカイトの結晶形成プロセスの解明を目的とし、GIWAXSによる in-situ 観察を行った。PbI₂ 薄膜に CH₃NH₃I 溶液を滴下し、ペロブスカイトが形成されていく様子をリアルタイムで観察することでペロブスカイト形成の速度、オリエンテーションの変化に関する知見を得た。

キーワード： 有機鉛ペロブスカイト太陽電池、斜入射 X 線回折、結晶成長

背景と研究目的：

結晶形成プロセスを明らかにすることは結晶性の材料を扱うあらゆる半導体プロセスにおいて重要な課題である。特に変換効率が急速に向上し、近年活発に研究されているペロブスカイト太陽電池[1][2]においては様々なプロセスが提案され、有機鉛ペロブスカイト(CH₃NH₃PbI₃)の結晶性と素子特製の関連性が調べられているところであり、結晶形成プロセスを理解することは急務の課題であると考えられる。しかしながら、現状では溶液プロセスから真空プロセスに至るまで様々な薄膜形成プロセスが提案されているが、結晶化のプロセスは未だ開拓途上であり、有機鉛ペロブスカイト作製プロセスの研究は多くの試行錯誤の積み重ねによって進められている。鉛ハライドとアミンハライドを混合させ、ペロブスカイト結晶が形成される過程を in-situ 観察し、結晶形成過程を明らかにすることで、ペロブスカイト太陽電池作製プロセスに重要な知見を与えることができると考えられる。ペロブスカイト薄膜形成過程に関する研究はいくつか報告されているものの[3][4][5]、重要な研究対象としては PbI₂ と CH₃NH₃I を混合した瞬間からの結晶構造の変化であり、この過程をリアルタイム観察することが重要となる。そこで本研究ではペロブスカイト結晶形成過程をリアルタイムで追いかけるため、PbI₂ に MAI 溶液を滴下した直前からの GIWAXS 像の変化をリアルタイム観察した。薄膜の結晶構造に対応した回折パターンの変化をリアルタイムに評価することで、ペロブスカイト形成の速度、オリエンテーションの変化に関して詳細な解析を行った。

実験：

ビームラインは BL46XU を使用した。基板加熱ステージを用い、25°C の条件と 70°C の条件で実験を行った。サンプルとして、ガラス基板上に PbI₂ 薄膜を製膜したものをあらかじめ用意し、この基板を加熱ステージに設置した後、ビーム調整を行った。CH₃NH₃I 溶液の滴下はハッチ外部よりパソコン制御により行えるようセットアップしており、GIWAXS リアルタイム測定(時間分解能 0.1 s)を開始した直後に CH₃NH₃I 溶液を滴下し、ペロブスカイト反応のリアルタイム観察を行った。詳細な実験条件を下記に示す。

照射 X 線エネルギー: 12.39 keV (波長 $\lambda=1.00$ Å)

カメラ長: 174.5 mm

使用装置: Huber 多軸回折計 基板加熱ステージ 入射角: 0.25° 検出器: PILATUS 300K

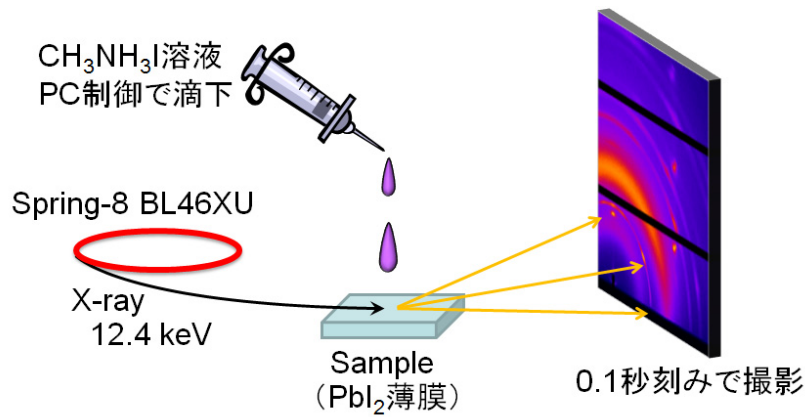


図 1. 本実験のセットアップ

結果および考察：

PbI₂ 作製方法の違い(スピコート、蒸着)、膜厚の違い、および反応温度の違いと、3 種類のパラメータを変えて実験を行った。いずれの実験においても PbI₂ の回折パターンからペロブスカイトの回折パターンへの遷移を観察することに成功した(図 2)。

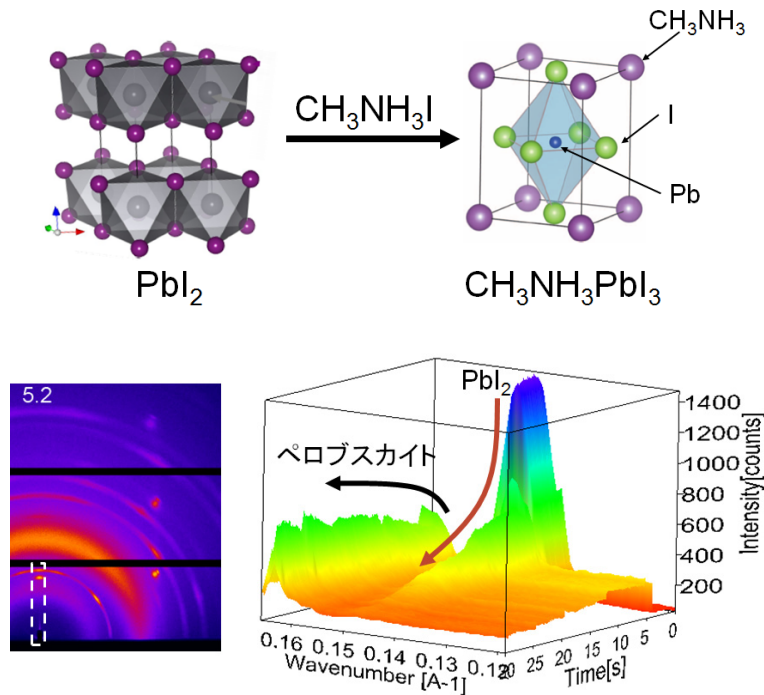


図 2. PbI₂ およびペロブスカイト結晶構造。測定開始 5.2 秒後の GIWAXS 像と $Q_{xy} = 0$ で切り出した回折像の時間変化。

PbI₂ からペロブスカイトへの反応は時定数の異なる 2 段階の過程が存在しており、それぞれの時定数は膜厚や反応温度によって変化する様子が観察された(図 3)。これは CH₃NH₃I 分子が PbI₂ 薄膜へ拡散していく様子を見出しているといえる。また、蒸着で作製した PbI₂ 薄膜より、スピコートで作製した PbI₂ 薄膜を用いたほうが反応が早いことも分かった。これは、スピコートで作製した薄膜は TiO₂ メソポーラス層を含むため、薄膜構造に隙間が多いことが原因であると考えられる。

PbI₂ 蒸着膜を用いた実験では、反応開始時点で配向性を持っているため、反応過程におけるオリエンテーションの変化に関して議論することが可能である。本実験では反応開始時点では特定の方向に回折が生じ、強く配向したペロブスカイト膜が形成されており、時間の経過に応じてラン

ダムオリエンテーションになってリングパターンに変化していく様子が観察された。反応開始時点でペロブスカイト[110]回折パターンが90°と35°の方向に強く観察されており、ペロブスカイトの立方体の面がそれらの方向に向いていると言える。反応開始直後はPbI₂の結晶構造を反映した構造をとり、反応が進行するとともに配向性のない薄膜に変化していくといえる。

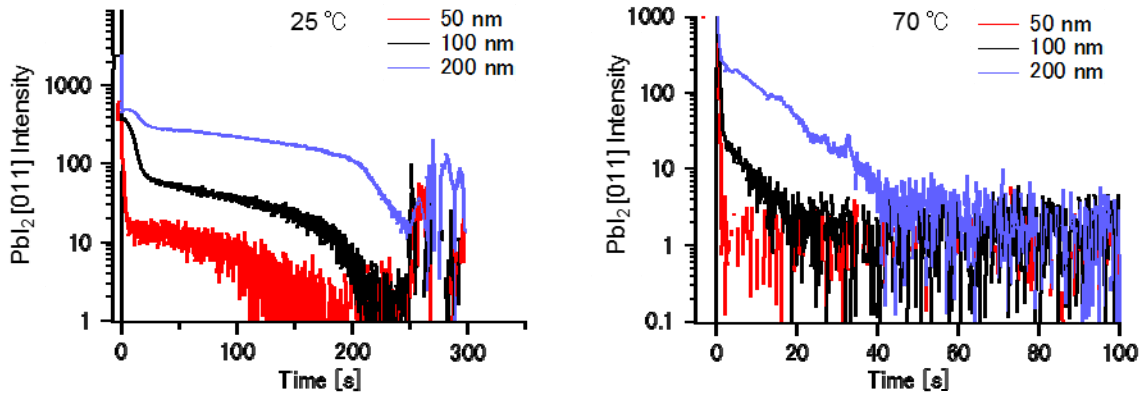


図3. PbI₂蒸着膜からの回折強度の時間変化。膜厚依存性及び温度依存性。

本実験でペロブスカイト形成過程のダイナミズムをリアルタイムで観測することに成功し、反応速度に関する知見とオリエンテーション変化に関する知見を得ることができた。また、PbI₂作製方法の相違により反応速度が大きく異なることも分かった。このような反応ダイナミズムの詳細な観察を行っていくことでペロブスカイト作製プロセスに対する有用な知見を得ることができると考えられる。

今後の課題：

今回の実験でペロブスカイト形成過程において重要な知見となる、反応速度と結晶配向性に関する情報を得ることができた。今後反応雰囲気制御や溶媒添加など、実際の作製プロセスで用いられている様々な手法を取り入れ、作製プロセス上重要な知見を得ることを目指す。

参考文献：

- [1] Julian Burschka et al., *Nature* **499**, 316 (2013).
- [2] Mingzhen Liu et al., *Nature* **501**, 395 (2013).
- [3] Paul Pistor et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3308 (2014).
- [4] Jeong-Hyeok Im et al., *Nat. Nano.* **9**, 927 (2014).
- [5] Kwan Wee Tan et al., *ACS Nano* **8**, 4730 (2014).