

## 無機ペロブスカイト結晶の結晶化過程の調査 Investigation of Crystallization Process of Inorganic Perovskite Crystals

柴山 直之<sup>a</sup>, 榊 一真<sup>a</sup>, 齋藤 直<sup>a</sup>, 中村 唯我<sup>b</sup>, 池上 和志<sup>a,c</sup>  
Naoyuki Shibayama<sup>a</sup>, Kazuma Sakaki<sup>a</sup>, Nao Saito<sup>a</sup>, Yuiga Nakamura<sup>b</sup>, Masashi Ikegami<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> 桐蔭横浜大学, <sup>b</sup> (公財)高輝度光科学研究センター, <sup>c</sup> ペクセル・テクノロジーズ株式会社  
<sup>a</sup> Toin University of Yokohama, <sup>b</sup> JASRI, <sup>c</sup> Peccell Technologies, Inc.

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 25.7% に急速に上昇した。この急激な変換効率の向上は、発電層に用いられる有機—無機ペロブスカイト結晶の結晶性が改善したことが大きい。ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率はシリコン太陽電池に匹敵しつつあり、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。しかしながら、有機—無機ペロブスカイト結晶は結晶中に水に弱いアンモニウムカチオンを含有しており、耐久性の課題があることが分かってきた。そのため、ペロブスカイト太陽電池の発電層を無機のみで構成される無機ペロブスカイト結晶を用いることが期待されている。しかし、この無機ペロブスカイト結晶の結晶化過程は未だ分かっていない。本研究では、無機ペロブスカイト前駆体塗布液をスピコート法を用いて基板上に塗布し、この基板を加熱しつつ 2 次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS) を測定した。それにより、無機ペロブスカイト結晶の結晶化過程を可視化することを試みた。

**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、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 26.1% 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。この作製プロセスの最適化により、大きな結晶グレインを持つペロブスカイト層の作製に成功したことが大きい[2-4]。そのため、この結晶化の過程を把握することは、ペロブスカイト太陽電池の変換効率を向上させるために重要である。有機—無機ハイブリッドペロブスカイト結晶に関しては、結晶化の調査が進んできた。この有機—無機ハイブリッドペロブスカイト結晶は高い変換効率が報告されているものの、ペロブスカイト結晶内の有機成分が水に弱く、耐久性の低下の原因となっており、有機成分を含まない無機ペロブスカイト結晶の利用が望まれている[5]。一方で、無機ペロブスカイト結晶を用いた無機ペロブスカイト太陽電池の特性は低い[6]。変換効率の高い無機ペロブスカイト太陽電池を作製するためには、無機ペロブスカイト結晶の結晶化過程を明らかにすることが必要になる。

本研究では、*in situ* heating 2 次元広角 X 線回折測定 (2D-WAXS) を用いて、無機ペロブスカイト結晶の結晶化過程を可視化することを目指した。

### 実験：

#### 試料作製法 [7, 8]

ヨウ化鉛(II) (PbI<sub>2</sub>, TCI 社製)、ヨウ化セシウム (CsI, 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 = 1:1 (vol / vol) に溶解させ、CsPbI<sub>2</sub>Br 無機ペロブスカイト前駆体溶液を得た。

スピコート法を用いて、この CsPbI<sub>2</sub>Br 前駆体溶液を基板に塗布した後、アントンパール上に設置した。その後、20 度/min で 300°C まで加熱しつつ 2D-WAXS を測定した。それにより、CsPbI<sub>2</sub>Br 無機ペロブスカイト結晶が形成する過程を調査した。

### 測定条件[9]

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  $0.02 \times 0.3 \text{ mm}^2$  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。入射角は基板の影の影響を避けるため、5 度に設定した。

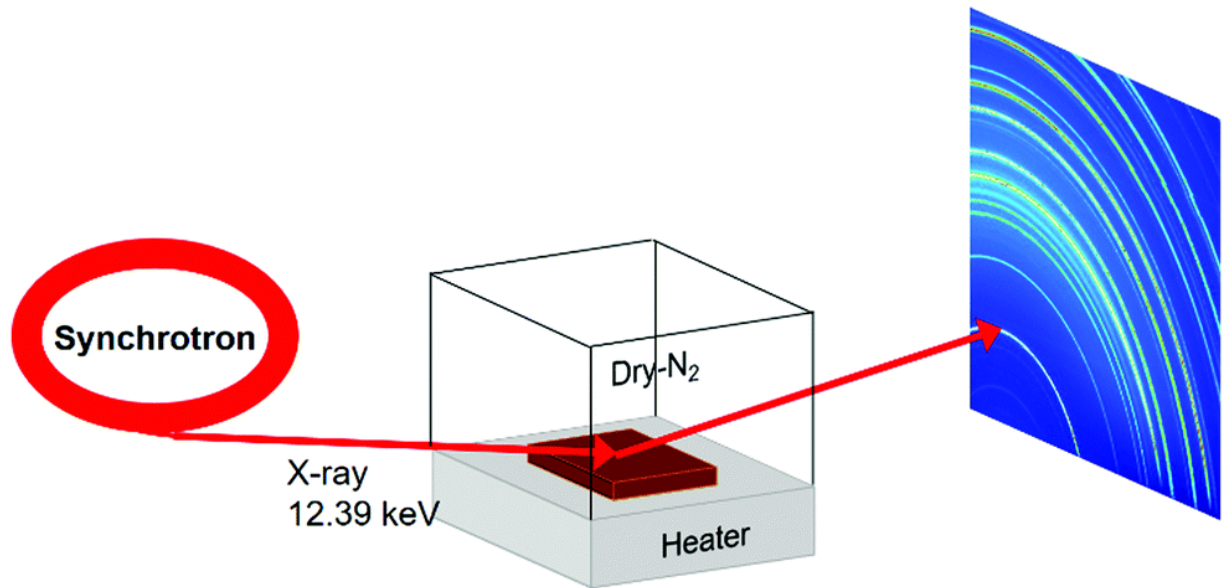
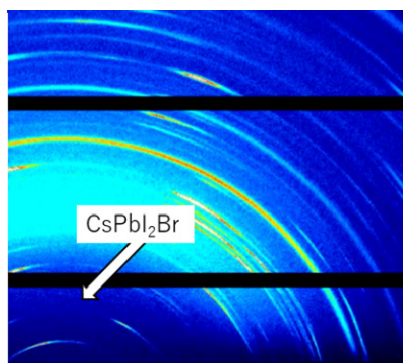


図 1 Schematic image of the *in situ* heating WAXS measurement system.

結果および考察：

(a)



(b)

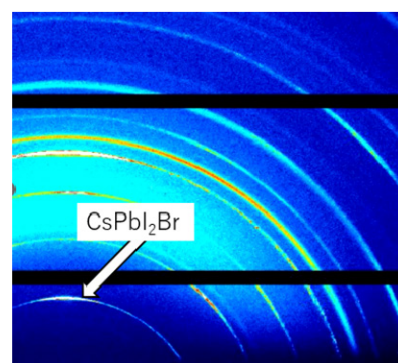


図 2 Camera image of *in situ* heating WAXS of  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$   
a) immediately after heating, b) after heating

$\text{CsPbI}_2\text{Br}$  前駆体溶液の加熱前は錯体と思われる結晶が存在しており、加熱とともに  $\text{CsPbI}_2\text{Br}$  が形成することが分かった。

参考文献：

- [1] T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1058.
- [2] X. You, et al., *Science* **2022**, *377*, 531.
- [3] H. Kanda, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*, 1222.
- [4] H. Kanda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 17113.
- [5] T. Miyasaka, et al., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 1902500.
- [6] T. Miyasaka, et al., *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036.
- [7] T. Miyasaka, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *21*, 2207554.
- [8] T. Miyasaka, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103614.
- [8] N. Shibayama, et al., *Chem. Comm.*, **2021**, *57*, 2685.