



有機無機ペロブスカイト結晶層の組成分析

柴山直之

東京大学大学院総合文化研究科

キーワード：有機無機鉛ハライドペロブスカイト、光電子分光、半導体物性

1. 背景と研究目的

有機無機鉛ハライドペロブスカイト半導体材料を光電変換層に用いたペロブスカイト太陽電池は、高い変換効率を安価な材料と低温プロセスで作製できることから注目を集めている。太陽電池に利用する材料設計を行う上で、エネルギーダイアグラムは重要である。このエネルギーダイアグラムを得るためには、価電子帯端・伝導体端・フェルミレベルなどのペロブスカイト半導体材料の物性を把握することが必要になる。本研究では、テンドー領域のX線を用いた光電子分光測定(Tender X-ray Spectroscopy)を行い、ペロブスカイト半導体層の価電子帯端やフェルミ準位を調査した。

2. 実験内容

測定試料の作製方法

DMSO 溶液に Lead (II) Iodide (PbI₂/TCI 社製) と Methylammonium Iodide (MAI/TCI 社製) が濃度が 1.3 mol/L になるように溶解させ、1 時間攪拌することでペロブスカイト前駆体溶液として MAPbI₃ 溶液を得た。次に、スピコート法を用いて FTO ガラス上にペロブスカイト前駆体溶液を塗布し、10 秒間 1000 rpm でプレ回転させた後、30 秒間 4000 rpm で成膜した。その後、100 度 30 分間焼成することでペロブスカイト半導体層を形成した。励起エネルギーは、3 keV を用い、室温で測定を行った。

3. 結果および考察

価電子帯端の測定結果を Figure 1 に示す。0 eV をフェルミ準位として、一つ目のピークがペロブスカイト半導体材料の価電子帯である。そのため、このピークの立ち上がりが価電子帯端となる。これらの関係から、価電子帯端とフェルミ準位の差は 1.4 eV と算出できた。測定に用いたペロブスカイト半導体材料のバンドギャップは、1.35 eV¹⁾であるためこの測定サンプルは n 型半導体であることが分かった。また、第一原理計算から、価電子帯端は Pb 6s-I 5p の共有結合から形成されることが予想されている。この計算結果と今回の測定結果は一致していた。さらに、ほかの放射光施設 (SPring-8 BL46XU、NewSUBARU BL07B2) の光電子分光測定を用いた結果とも一致した。

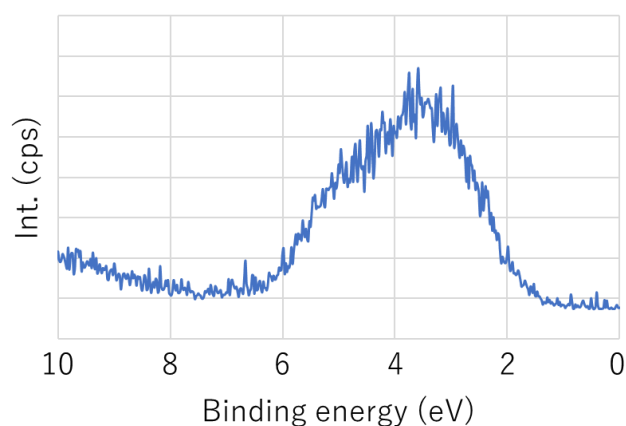


Figure 1 Tender X-ray Spectroscopy of the valence band edge

4. 参考文献

1. N. Shibayama, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2020**, inpress, (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03421)