

CH₃NH₃PbI₃ 単結晶の表面化学組成への大気曝露の影響 Effects of Air Exposure on the Surface Chemical Composition of CH₃NH₃PbI₃ Single Crystal

山中宗一郎^{1,*}, 砺波鴻¹, 吉田弘毅¹, 岩下政揮¹, 間瀬一彦², 中山泰生^{1,#}

¹ 東京理科大学大学院理工学研究科先端化学専攻, 〒273-8510 野田市山崎 2641

² 高エネルギー加速器研究機構および総合研究大学院大学, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Soichiro Yamanaka^{1,*}, Ko Tonami¹, Koki Yoshida¹, Masaki Iwashita¹,

Kazuhiko Mase², and Yasuo Nakayama^{1,#}

¹Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,

Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, 278-8501, Japan

²High Energy Accelerator Research Organization and Sokendai, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

「ペロブスカイト太陽電池」は、ごく短い期間で素子の変換効率が 20%を超え、大きな注目を集めている。一般的なペロブスカイト太陽電池は、電子輸送材料である酸化チタン上に、ペロブスカイト構造をもつ光吸収材料、有機正孔輸送材料を積層した構造を有する。三ヨウ化メチルアンモニウム鉛(CH₃NH₃PbI₃)は、効率的な光吸収特性を示すため、典型的なペロブスカイト太陽電池材料として用いられている[1]。そのため、この材料の物理・化学的性質、特に異種材料と接合する最表面の特性を明らかにすることは重要な課題である。

一方で、ペロブスカイト太陽電池の実用化に向けた課題として、大気環境下における素子の安定性が挙げられる[2]。実用にたえる安定性をもつペロブスカイト太陽電池の実現のためには、素子劣化の素過程を理解した上で、それを避けるような素子設計を行うことが不可欠である。しかし、素子材料あるいはこれらの界面の化学組成や電子構造への大気曝露の影響については、未だ十分に理解されていない。

報告者らの研究グループでは、実素子に用いられる CH₃NH₃PbI₃ 多結晶薄膜試料に対して、その表面化学組成や電子構造、さらにこれらに対して高温・湿気といった素子劣化要因が及ぼす効果に関する研究を行ってきた[3]。しかし、これまでの研究に用いた多結晶試料は、構造欠陥や不純物を多く含み、最表面の化学組成は不均一である。そこで、本研究では化学組成の均一な単結晶試料を用い、真空槽内での劈開による試料表面清浄化を行った試料に対し、励起エネルギー依存 X線光電子分光法を行うことで、CH₃NH₃PbI₃ 表面の化学組成を評価した。さらに、清浄表面への大気曝露に伴う CH₃NH₃PbI₃ 最表面の化学組成の変化も検証した。

2 実験

測定に用いた CH₃NH₃PbI₃ 単結晶は、ヨウ化鉛(II)(PbI₂)とヨウ化メチルアミン(CH₃NH₃I)を溶媒 γ -ブチロラクトンに溶解させ、130 °C で加熱した溶液中での再結晶により作製した[4]。作製した試料をエンドステーション付属の真空ロードロック槽に導入し、表面の清浄化として試料の劈開を行った(劈開試料)。さらに、XPS 測定後に大気中に取り出して長時間曝露した試料(大気曝露試料)に対し、再度同条件で XPS 測定を行った。

XPS 測定は、フotonファクトリーBL-13Bにおいて、励起エネルギー(hv) 320 および 670 eV にて、Gammadata-Scienta 社製の電子分析器 SES-200 を用いて実施した。励起エネルギーの較正は Ta4f_{7/2} ピーク(結合エネルギー(BE) 21.8 eV[5])を用いて行っている。なお、測定中の試料帯電を極力回避するために波長 532 nm のレーザー光を同時照射すると共に、試料電流が 150 pA を超えないように金属フィルターを用いて励起光量を低減している[6-9]。測定は全て直出射条件、室温にて行った。

3 結果および考察

大気曝露の前後における CH₃NH₃PbI₃ 単結晶の C1s XPS のスペクトルの変化を図 1 に示す。上段 hv = 320 eV での測定における検出深度は概ね 0.43 nm、下段 hv = 670 eV での検出深度は概ね 1.6 nm に相当する[10]。いずれの結果も、大気曝露することによって BE -287.5 ~ -287 eV 付近の成分が減少し、-285.5 eV 付近の成分が増大している。後者の成分は、炭化水素基の典型的な結合エネルギーに対応しており[11]、CH₃NH₃PbI₃ 多結晶薄膜試料でも観測されている C コンタミに起因すると考えられる[2]。一方、大気曝露前の試料については、C コンタミ成分よりも高結合エネルギー側に 2 成分に分かれたピークが確認できる。その内、最も高結合エネルギー側の成分は、電子不足な炭素である CH₃NH₃⁺ に帰属できる。一方、

低結合エネルギー側の成分は、電子受容しているカチオン種の存在を示している。この成分は、より表面敏感である $h\nu = 320 \text{ eV}$ において相対的に強く現れていることから、電子受容した化学種は表面に局在していることが示唆される。

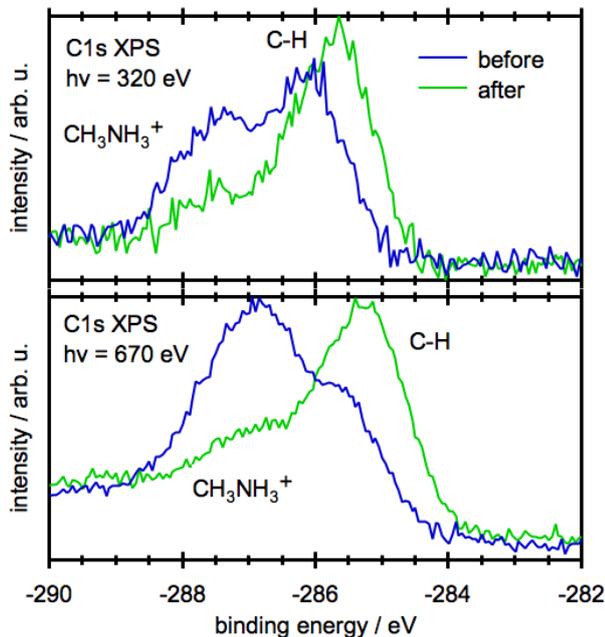


図1：大気曝露前後（青：大気曝露前、緑：大気曝露後）の $h\nu = 320 \text{ eV}$ における C1s XPS スペクトル（上図）と $h\nu = 670 \text{ eV}$ における C1s XPS スペクトル（下図）

図2に大気曝露前後の N1s, O1s XPS スペクトルを示す。N1s ピークは、大気曝露前のみ、BE = -403 eV 付近に強く現れる。このことから、この成分は CH_3NH_3^+ に起因するものであると考えられ、大気曝露に伴って生じる表面汚染によりこれが覆い隠されることが示唆される。一方、O1s ピークは大気曝露前では検出されず、大気曝露後の試料で BE -532 eV 付近に強く現れるピークは酸化鉛(II)に帰属することができる[12]。以上の結果は、真空劈開により本来の化学組成を保持した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 表面の露出に成功したことを示している。

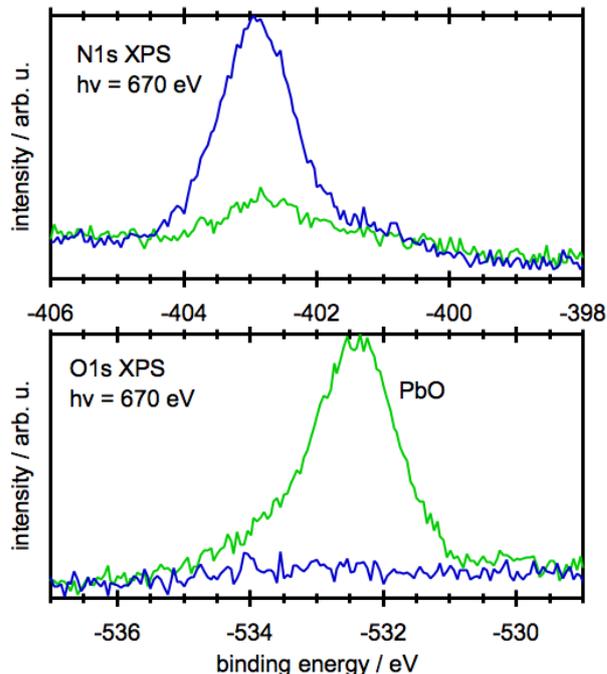


図2：大気曝露前後（青：大気曝露前、緑：大気曝露後）の $h\nu = 670 \text{ eV}$ における N1s XPS スペクトル（上図）と O1s XPS スペクトル（下図）

図3に大気曝露前後の $\text{Pb}4f_{7/2}$ XPS スペクトルを示す。BE -139 eV 付近と BE -137 eV 付近の2成分確認できる。前者は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中の Pb^{2+} に、後者は Pb^{2+} が還元された鉛(Pb^0)に帰属されるものである。大気曝露することで Pb^{2+} 成分の増大と Pb^0 成分の減少が見られる。このことは、大気曝露による酸化鉛(II)の生成を示す O1s XPS の結果と合致する挙動であると考えられる。

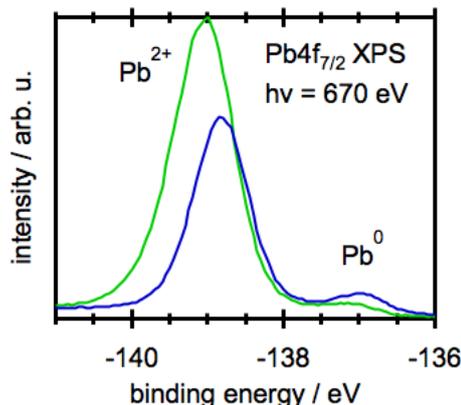


図3：大気曝露前後（青：大気曝露前、緑：大気曝露後）の $h\nu = 670 \text{ eV}$ における $\text{Pb}4f_{7/2}$ XPS スペクトル

一方、図4に示した I4d XPS スペクトルでは、 $h\nu = 320, 670 \text{ eV}$ に関係なく大気曝露前後で、ピーク強度やピーク位置の変化が見られなかった。このこと

は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のアニオン種(Γ)に対しては大気曝露が影響を及ぼさないことを示唆している。

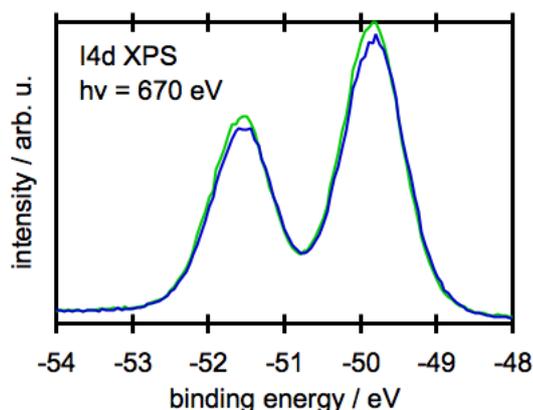


図4：大気曝露前後（青：大気曝露前、緑：大気曝露後）の $h\nu = 670$ eV における I4d XPS スペクトル

4 まとめ

本研究では、典型的なペロブスカイト太陽電池の光吸収・電荷分離材料として用いられている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の単結晶材料に対し XPS 測定を行うことで試料表面化学組成の評価を行った。その結果、試料を真空中で劈開を行うことで本来の化学組成を保持した表面の露出が確認された。さらに、得られた清浄表面への大気曝露に伴い、表面に酸化鉛(II)が生成することを示唆する結果が得られた。

謝辞

本研究は科学研究費補助金 [JP15H05498, JP16K14102], 精密計測技術振興財団, および池谷科学技術振興財団の資金援助の下で行われた。

参考文献

- [1] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] K. O. Brinkmann *et al.*, *nat. commun.* **8**, 13938 (2017).
- [3] S. Yamanaka, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **123**, 165501-1 (2018).
- [4] Y. Han., *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8139 (2015).
- [5] C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 1 (2012).
- [6] Y. Nakayama *et al.*, *Appl. Phys. Express.* **5**, 111601 (2012).
- [7] Y. Nakayama *et al.*, *Org. Electron.* **13**, 2850 (2012).
- [8] Y. Nakayama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 01AD03 (2014).
- [9] Y. Nakayama *et al.*, *J. Phys.: Cond. Matter.* **28**, 094001 (2016).
- [10] S. Tanuma *et al.*, *Surf. Interf. Anal.* **21**, 165 (1994).
- [11] R. C. Shallcross *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4866 (2017).
- [12] R. Clayton Shallcross, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4866 (2017).

成果

1. S. Yamanaka, *et al.*, “Electronic structures and chemical states of methylammonium lead triiodide thin films and impacts of annealing and moisture exposure”, *Journal of Applied Physics*, **123**(16) (2018) 165501-1~6. (DOI: 10.1063/1.5023871)
2. S. Yamanaka, **ACS Nano Poster Prize**, *The 9th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-based Interfaces* (2017).

* 7217671@ed.tus.ac.jp

nkym@rs.tus.ac.jp