

CH₃NH₃PbI₃ 単結晶清浄表面と正孔輸送材料との界面電子構造評価 Evaluation of Interfacial Electronic Structure between the Single Crystal Clean Surface of CH₃NH₃PbI₃ and a Hole Transporting Material

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

¹東京理科大学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物質構造科学研究所および総合研究大学院大学

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Masaki Iwashita^{1,*}, Soichiro Yamanaka¹, Ryohei Tsuruta¹, Ko Tonami¹, Koki Yoshida¹,
Kazuhiko Mase², 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。ペロブスカイト太陽電池の光吸収層として用いられる三ヨウ化メチルアンモニウム鉛(CH₃NH₃PbI₃)は、光学吸収特性や電荷分離効率、キャリア拡散長に優れており、ペロブスカイト太陽電池の機能を生む基本材料である[1]。一般的なペロブスカイト太陽電池はペロブスカイト構造をもつ CH₃NH₃PbI₃ を半導体として用い、これを電子輸送材料である酸化チタン(TiO₂)および正孔輸送材料であるドナー性の有機半導体材料で挟んだ構造を有する。そのため、CH₃NH₃PbI₃ 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。また、デバイスにした際に界面の構造が電子状態に及ぼす影響や、電荷輸送のエネルギー準位関係など、デバイス内部の電子構造については未だ完全な理解には至っていないのが現状である。

報告者らの研究グループでは、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[2]。しかし、その過程で先行研究に用いた多結晶薄膜試料は、処理条件によって表面の化学組成が変化し、本来存在しない酸素系の不純物が存在していることが明らかとなった。すなわち、スピコート法といった溶媒から作製されているデバイスに用いられている CH₃NH₃PbI₃ 多結晶薄膜は清浄でないことが考えられる。

そこで、構造欠陥や不純物を多く含み、最表面の化学組成が不均一な多結晶薄膜ではなく、化学組成の均一な単結晶試料を用いることで構造欠陥を克服

し、真空槽内での劈開によって CH₃NH₃PbI₃ 本来の化学組成を保った清浄表面を得た[3,4]。よって、本研究では、清浄化した単結晶試料上に段階的に積層した 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) との界面電子構造を、X線光電子分光法(XPS)および紫外光電子分光法(UPS)により評価した。

2 実験

測定は、フォトンファクトリーBL-13Bにおいて、各励起エネルギー(XPS: $h\nu = 670$, UPS: $h\nu = 100$ 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。

測定に用いた CH₃NH₃PbI₃ 単結晶は、1:1 のモル比で調整したヨウ化鉛(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[10]。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。その上に spiro-OMeTAD を段階的に真空蒸着(膜厚: 0 nm, 0.2 nm, 0.4 nm, 0.7 nm, 1.0 nm, 2.0 nm, 3.0 nm)し、試料を作製した。XPSにより試料の表面化学組成と化学状態を決定し、UPSを用いて価電子帯領域の電子状態及び真空準位の変化を追跡した。

3 結果および考察

$h\nu = 670$ eV で測定した Pb4f XPS スペクトルの spiro-OMeTAD の膜厚依存性を示したものを図 1 に示す。この場合の検出深度は概ね 1.6 nm に相当する [11]。BE -139 eV 付近と BE -137 eV 付近に二つのピーク成分が確認できる。前者は CH₃NH₃PbI₃ 中の Pb²⁺ に [12,13]、後者は Pb²⁺ が還元された鉛(Pb⁰) に帰属される [14,15] ものである。これらのスペクトルを Pb²⁺ の強度で規格化したものを図 2 に示す。Pb²⁺ に対する Pb⁰ のピーク強度の比率は、膜厚 0 nm では 2.5 % 程度であったのに対し 0.2 nm では 16 %、2.0 nm では 15 % 程度となっていることが確認された。このことから、少量の spiro-OMeTAD を蒸着することで、界面のごく近傍で spiro-OMeTAD から CH₃NH₃PbI₃ 単結晶への電子供与が起り、ペロブスカイト表面にある鉛の一部が 0 価に還元されていることが示唆される。

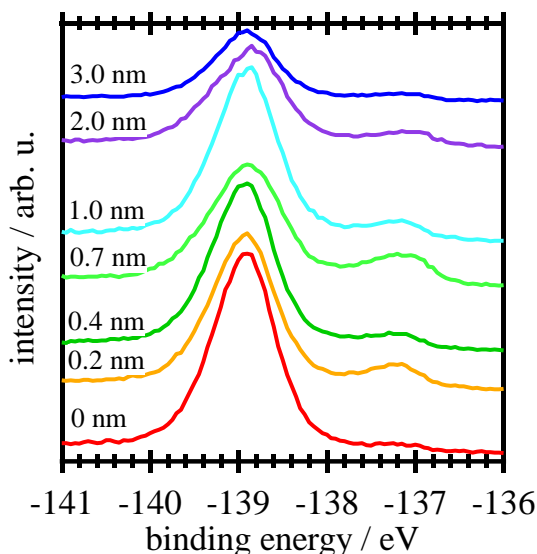


図 1 : $h\nu = 670$ eV における Pb4f_{7/2} XPS スペクトルの spiro-OMeTAD 膜厚依存性

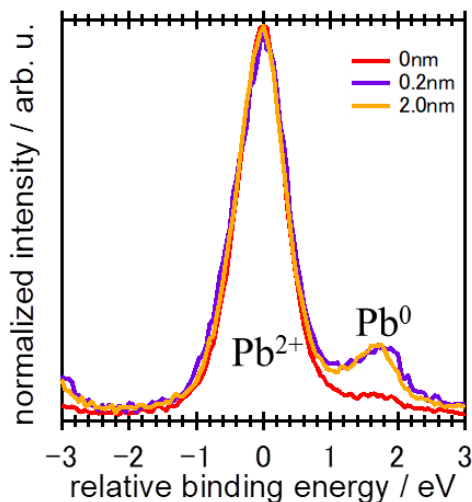


図 2 : Pb²⁺ の強度で規格化された Pb4f_{7/2} XPS スペクトル

CH₃NH₃PbI₃ 単結晶清浄表面上に spiro-OMeTAD を積層した際の価電子帯領域および二次電子領域の UPS スペクトル変化を図 3(a), (b) に示す。CH₃NH₃PbI₃ 単結晶清浄表面の価電子帯上端はフェルミ準位から 1.4 eV の深さであるのに対し、これに 0.2 nm の厚さの spiro-OMeTAD を蒸着すると、スペクトルの立ち上がりは深いエネルギー領域にシフトする。一方で、spiro-OMeTAD の HOMO に由来するピークは明確には観測されなかった。これは、一部の spiro-OMeTAD 分子が CH₃NH₃PbI₃ へ電子を供与し正に帯電しているために、spiro-OMeTAD の HOMO のエネルギーが全体としてみると不均一となっていることを示唆している。その後の膜厚増加に伴い、spiro-OMeTAD の HOMO に由来するシグナルが観測されたが、ピーク形状はブロードであった。また、HOMO ピークの立ち上がりは、膜厚増加に伴いフェルミ準位に近づくように移動することが確認された。他方、二次電子領域では CH₃NH₃PbI₃ の二次電子の立ち上がりが 4.3 eV に現れたのに対し、spiro-OMeTAD の膜厚増加に伴い立ち上がりは左側へすなわち、真空準位がフェルミ準位へ近づく方へ移動した。成膜初期における真空準位シフトは -0.1 eV 程度であり、界面における真空準位の変化の向きからペロブスカイト側が負の界面電気二重層を形成していることが分かる。また、膜厚増加に伴い二次電子の立ち上がりが不均一になることから、試料表面の電位が不均一となっていることが示唆される。

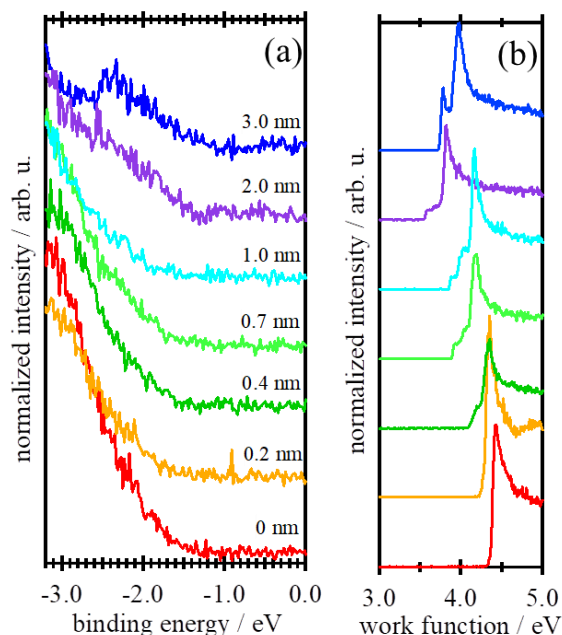


図 3 : CH₃NH₃PbI₃ 単結晶清浄表面上に spiro-OMeTAD を蒸着した際の (a) 価電子帯領域および (b) 二次電子領域の UPS スペクトル変化

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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の単結晶清浄表面に対し、正孔輸送材料である spiro-OMeTAD を蒸着し、XPS・UPS 測定を行うことで界面電子構造の評価を行った。その結果、成膜初期では、局所的な電子移動に伴う Pb^{2+} の還元が検出された一方、spiro-OMeTAD の HOMO に由来するピークは観測されず、また二次電子領域の立ち上がり不均一化していることから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と spiro-OMeTAD との界面における強い相互作用が示唆される。こうした現象は、酸素などの不純物を含む多結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜上に spiro-OMeTAD を積層した界面では見られなかったことから、正孔輸送材料との界面での強い相互作用は不純物を含まない清浄な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 表面において発現することが明らかになった。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金 [JP16K14102], 村田学術振興財団, 双葉電子記念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] S. Yamanaka, et al., J. Appl. Phys., 123, 165501-1 (2018).
- [3] S. Yamanaka, et al., Appl. Phys. Express, 12, 051009 (2019).
- [4] S. Yamanaka, et al., Photon Factory Activity Report 2017, 35, 279 (2018).
- [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] Y. Han., et al., J. Mater. Chem. A, 3, 8139 (2015).
- [11] S. Tanuma et al., Surf. Interf. Anal. 21, 165 (1994).
- [12] W. E. Morgan and J. R. Van Wazer, J. Phys. Chem. 77, 964 (1973).
- [13] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 135, 167 (2004).
- [14] P. G. Blake, A. F. Carley, V. Di Castro, and M. W. Roberts, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 82, 723 (1986).
- [15] M. J. Bozack and K. W. Bryant, Surf. Sci. Spectra 1, 324 (1992).

* 7218508@ed.tus.ac.jp

nkym@rs.tus.ac.jp