

# 有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池観察におけるFIBとTEMの役割

Role of FIB and TEM in Organo-Halide Perovskite Solar Cell Observations



東京大学先端科学技術研究センター  
特任教授

内田 聡 博士(工学)



東京大学先端科学技術研究センター  
研究員

Tae Woong Kim 博士

## 1. はじめに

有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池は、次世代の革新的低製造コスト太陽電池の一つとして、世界中で大きな期待を集めている。2019年1月現在、変換効率はNRELチャート<sup>1)</sup>で23.7%を記録し、CIGS(22.9%)や多結晶シリコン(22.3%)を超え、ここ数年で著しく性能を上げてきた。有機系太陽電池が、その性能において無機系太陽電池に遠く及ばなかった時代を思い返すと隔世の感がある。しかしながら効率を上げるための研究報告は非常に沢山ある一方で、肝心のペロブスカイト太陽電池そのものの解析、すなわちナノスケールの結晶構造に関わる微細観察は技術的な困難を伴うことから、関心が高いにもかかわらずこれまであまり追求されてこなかった。本稿では有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の観察に置いて、集束イオンビーム(Focused Ion Beam:FIB)装置による試料の加工と透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM)が非常に有効であることを報告する<sup>2,3)</sup>。

## 2. ダメージコントロール

ペロブスカイト太陽電池の観察結果を議論する時は、試料の物理的な脆弱性から電子線照射に伴うダメージの懸念が常に付きまとう。しかしながらそのダメージの中身を1つずつ吟味・対処していけば、観察した映像が試料そのものをありのままに見ているのか、それともダメージを受けた後なのかを区別することはそれほど難しくはない。釈迦に説法になるが、電子線ダメージとその結果には大きく分けて以下の3様態が存在する<sup>5)</sup>。

- (1)放射線分解(Radiolysis):化学結合の破断・再配列による新しい結晶相の出現、結晶性の喪失、予期せぬ化学反応
- (2)ノックオン(Knock-on, sputtering):原子の置き換えによる点欠陥の発生、小さな空隙クラスターの発生
- (3)加熱:フォノンによる試料温度の上昇

図1は実際にペロブスカイト太陽電池を電界放出形透過電子顕微鏡FE-TEM(Hitachi, HF-3300)で観察時の様子を記録した結果である。観察開始から10秒後の映像では電子線回折像に変化は無いものの、4分後にはスポット状の電子線回折像がハローリング状に変化し、非晶質物質が出現する様子を捉えている。これらはいずれも放射線分解もしくはノックオンによる影響と考えられる。

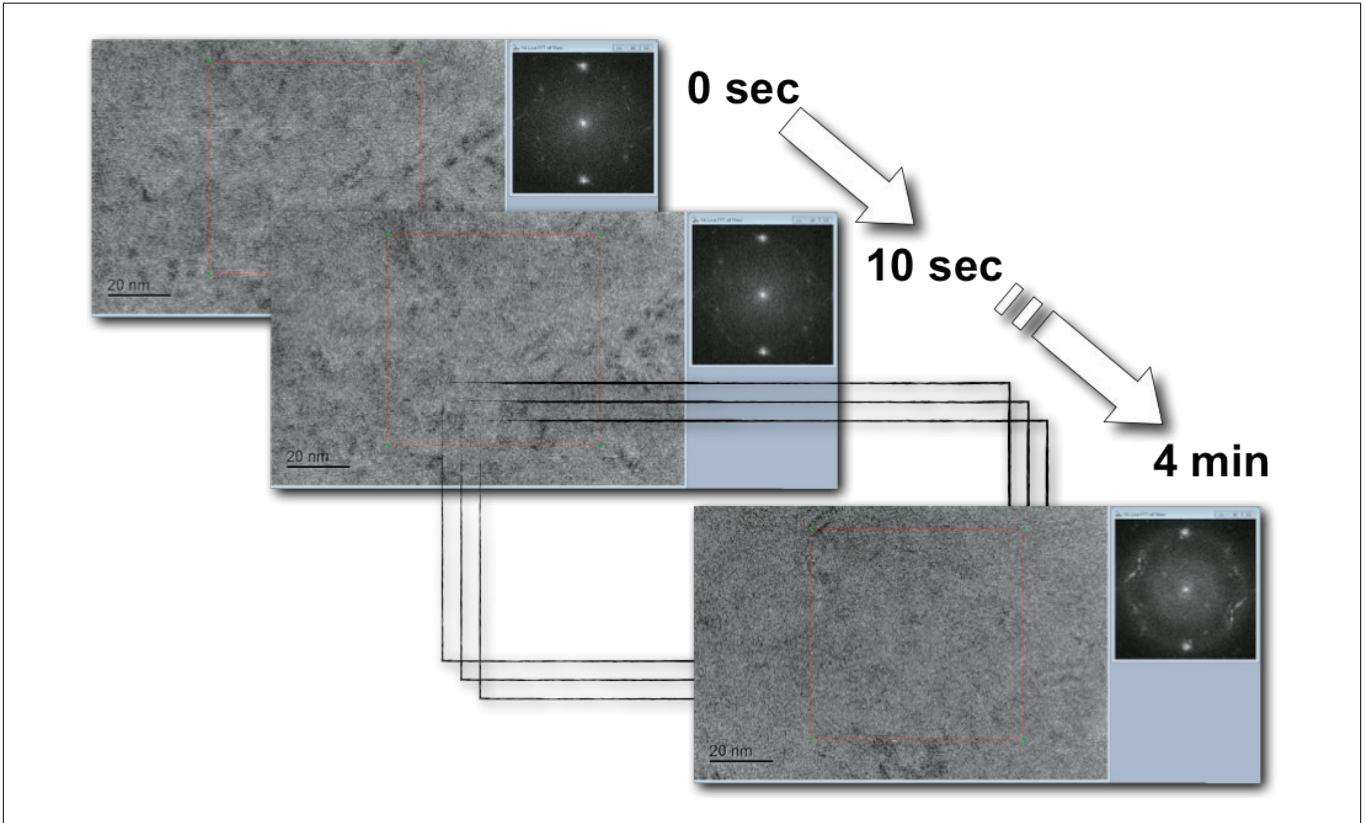


図1  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトに及ぼす放射線分解(Radiolysis)・ノックオン(Knock-on, sputtering)ダメージの観察像の経時変化

また熱ダメージも気になるところで、図2はビーム電流と試料温度上昇の一般的な関係をプロットしたものである<sup>4)</sup>。我々の観察試料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ )の熱伝導率<sup>5)</sup>を外挿してある。グラフの交点から読み取ると、本試料は理論上約 $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ の速度で温度上昇することが読み取れる。 $\text{MAPbI}_3$ は相転移温度(Tetragonal  $\rightarrow$  Cubic)が $55^\circ\text{C}$ 付近に存在するため<sup>6)</sup>、仮に観察時の試料温度が室温 $25^\circ\text{C}$ とすると相転移までは $\Delta T=30\text{K}$ で、30秒以内に観察を終えないとダメージとは違う別の議論が始まってしまう。

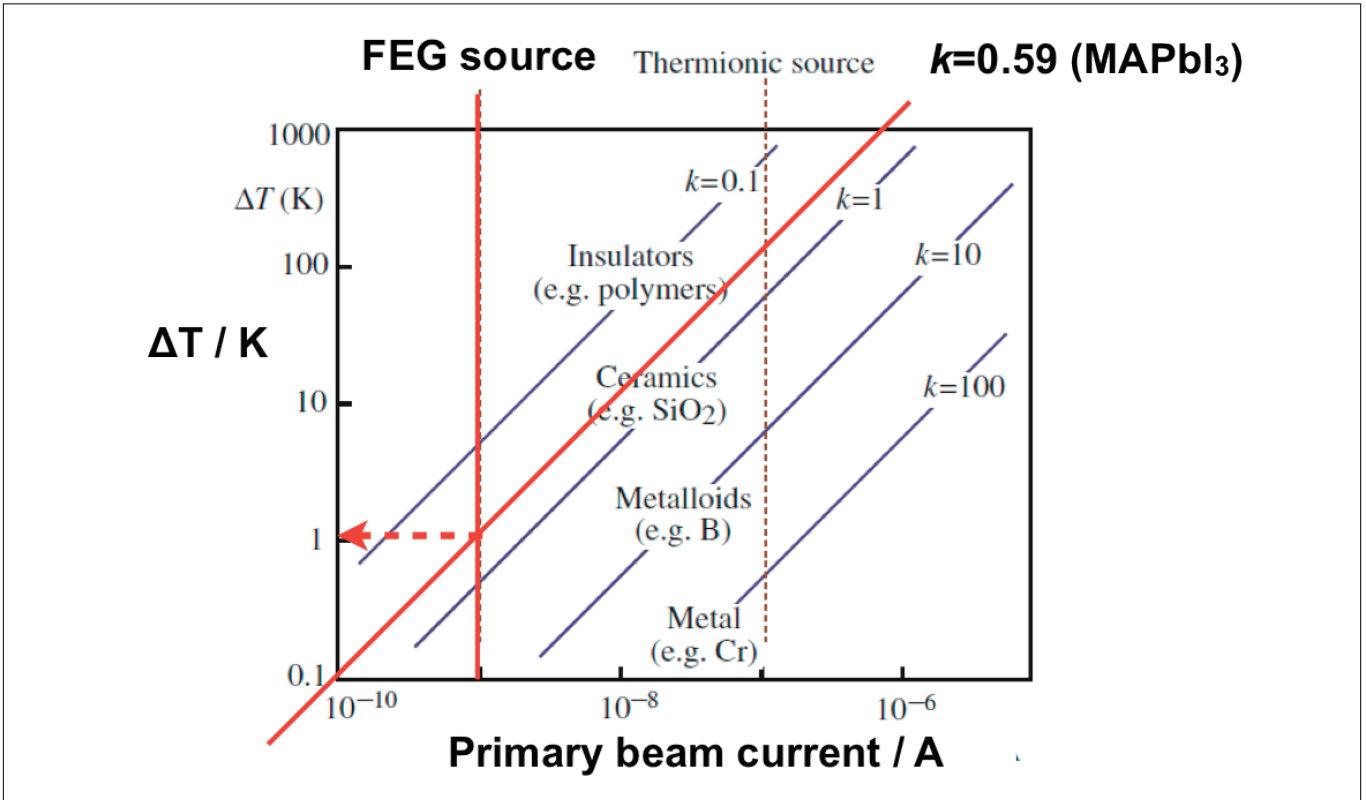


図2  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト観察における試料の加熱予測

実際、敢えて視野を固定したまま MAPbI<sub>3</sub> 試料の観察を続けると平坦な画像の中から黒い粒子が結晶成長して現れる様子を捉えることができた(図3)。EDX による組成分析から、この粒子は有機分子のメチルアミン分子(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)が抜けて残った PbI<sub>2</sub> であることが確認された。

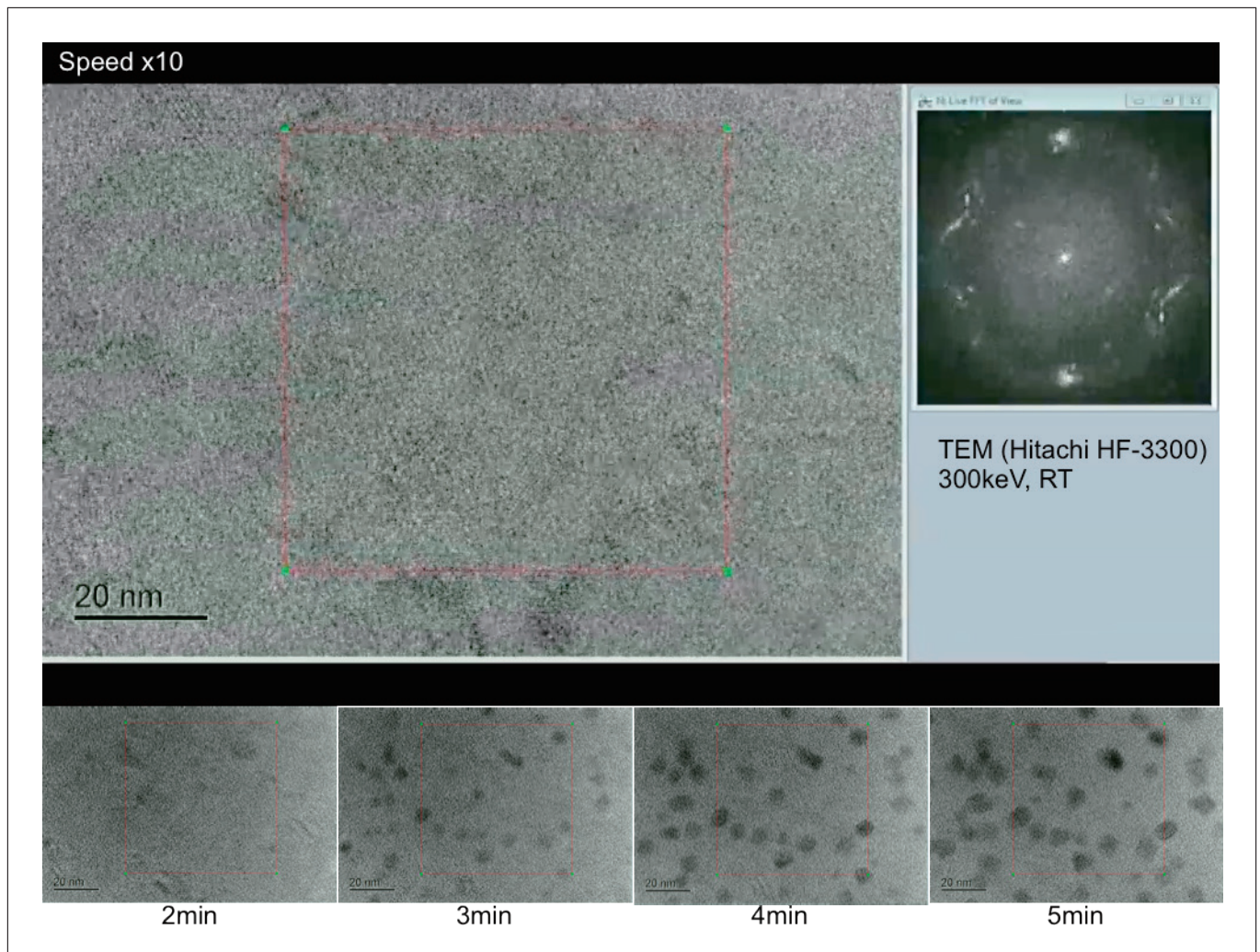


図3 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト観察における試料の経時変化例

以上のいろいろな電子線ダメージに関わる制約に鑑みて、ペロブスカイト太陽電池を観察するときは可能な限り手早く見て、フォーカスを合わせて記録し、(通常5秒以内で)次のエリアに移動することを心掛けた。また FIB 加工により試料を薄片化する時に懸念されるダメージの影響については、加速電圧を落とすなどビーム条件を適切に選定することで出来るだけ最小限に止める必要がある。後述の我々の TEM 観察像が FIBダメージによるものでないことの証明については、試料をガラス基板から削り落とした粉末の観察結果と比較することで、その特徴に違いが無かったことから確認された。



### 3. 超格子構造の発見

図4は代表的なペロブスカイト太陽電池  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜の高解像度 TEM 観察結果である。予想とは異なり、観察部位によって正方晶 (tetragonal) と立方晶 (cubic) が混在している部位が見られた。本来、室温では存在しない高温相の cubic が観察されたのは大きな驚きであるが、本太陽電池は 300 ~ 500 nm という超薄膜であり、図5に示す通り製造時の都合で加熱状態から室温へ冷却される過程で一部の cubic が凍結された形で取り残された結果と推察される。

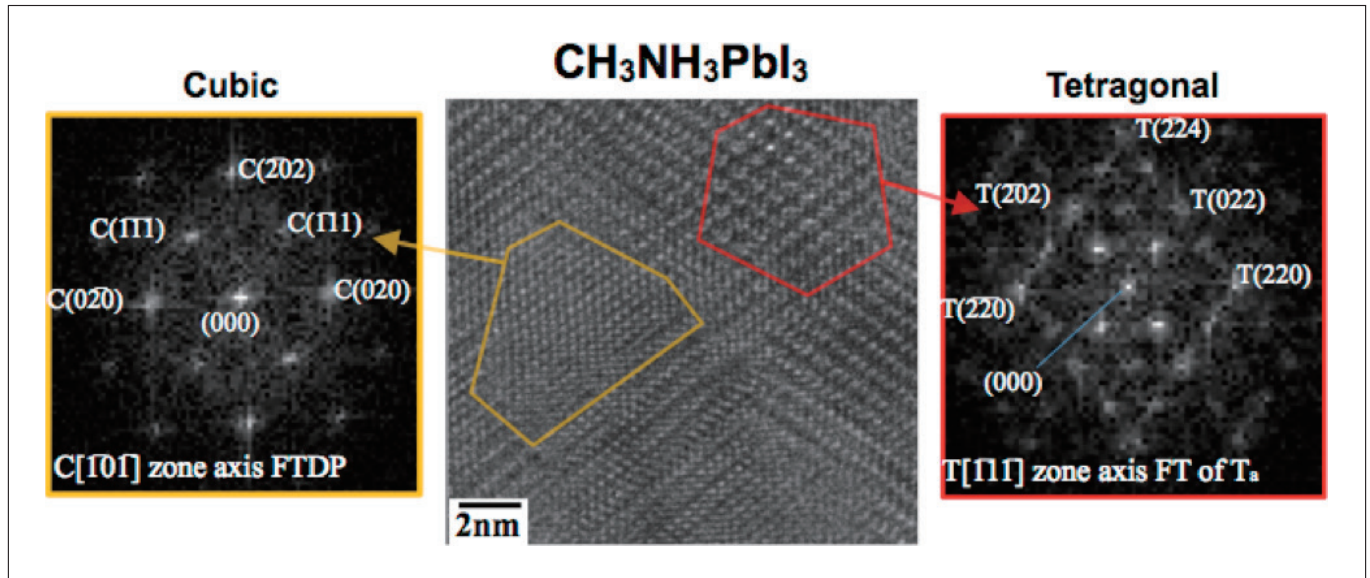


図4  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト薄膜中の室温での tetragonal 相と cubic 相の共存例(Hitachi, HF-3300)

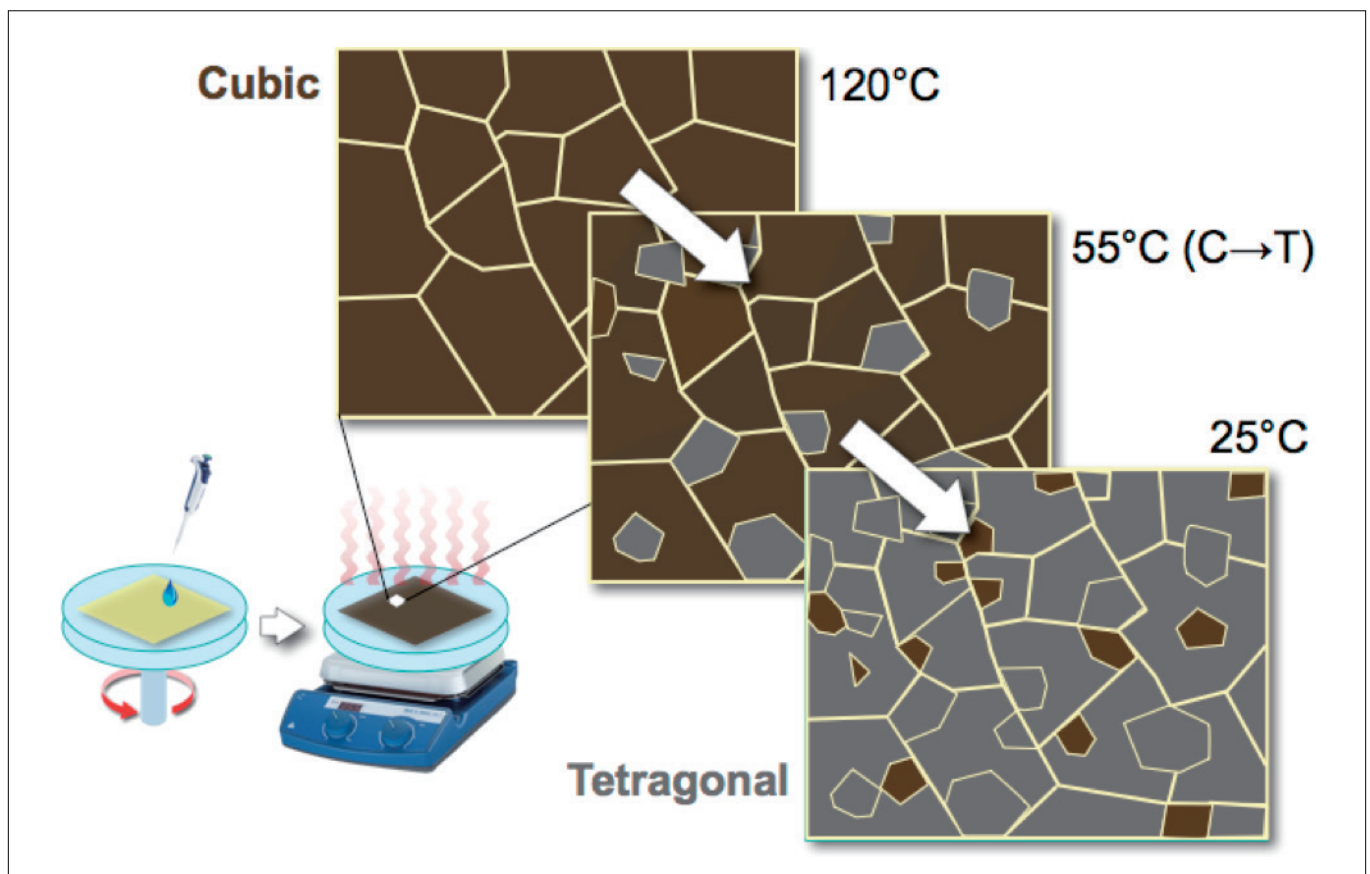


図5  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト薄膜中に tetragonal 相と cubic 相の共存が生じる予測モデル

更に観察を進めると、超格子構造も散見された。図6はTEM像(a)電子線回折像(b)およびこれらからフーリエ変換した像(c)の例で、格子の面間距離は10.989Åであることを示している。この大きなd値は本来CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイトには存在しないが、紛れもなくペロブスカイト由来のものである。今回のTEM観察から導かれる結果はあくまでも距離情報しかないため以下は推測になるが、tetragonal-cubic-tetragonalの3相が1つの大きな長周期を形成してこのような超格子構造を得たと考えられる。また超格子の存在場所であるが、tetragonalのドメインとcubicドメインを繋ぐ間や下地基板のTiO<sub>2</sub>相とペロブスカイト層を繋ぐ間に見られ、いずれも僅かな格子ひずみを緩和する形でこうした位置に必然的に存在していると考えられる(図7)。

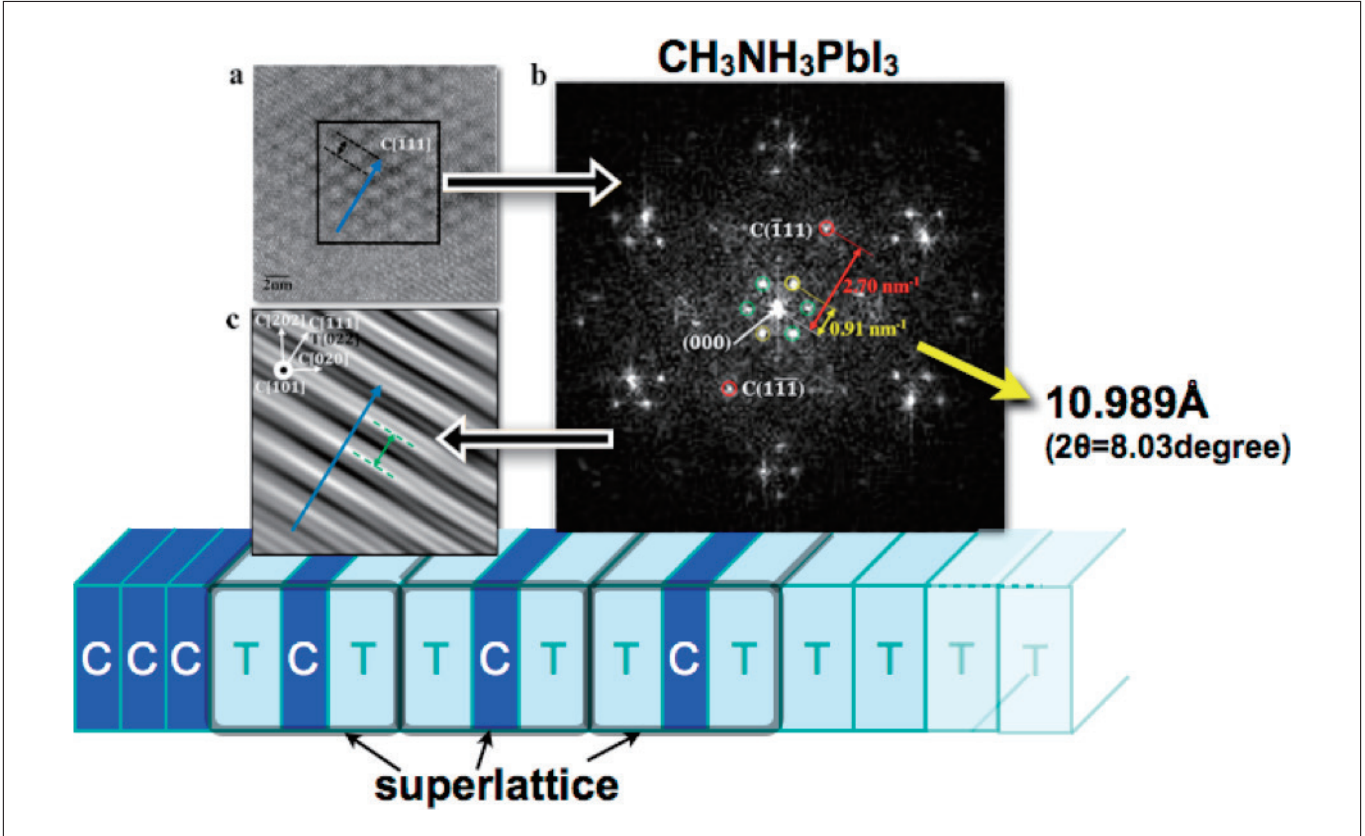


図6 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト薄膜中に観察された超格子のTEM像(a), EDS像(b)及びフーリエ変換像(c)

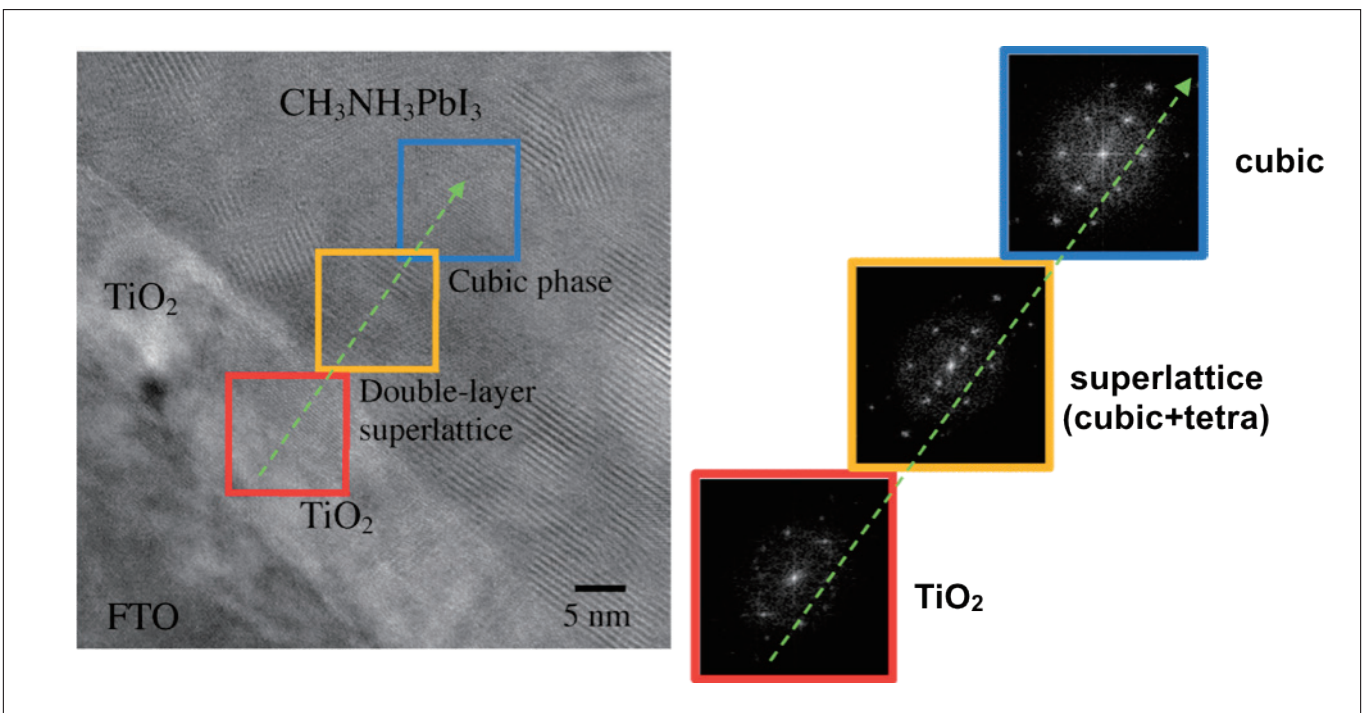


図7 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト薄膜中に観察された超格子のTEM像



参考までに比較実験として1 mm 角の単結晶からFIBで切り出した試料には、こうした cubic 相や超格子構造は確認されなかった。厳密には“無い”ことは証明できないため、低倍率でのTEM観察で試料全体の情報を取り上げ、diffractionの角度の異なる4方向の深さ(濃淡)分析において信号強度の波形が全て中心から対称形であることを確認した。すなわち cubic 混在時に見られるピークの偏りやショルダーが無かったことから、tetragonal 単一相であると判断した(図8, 9)。

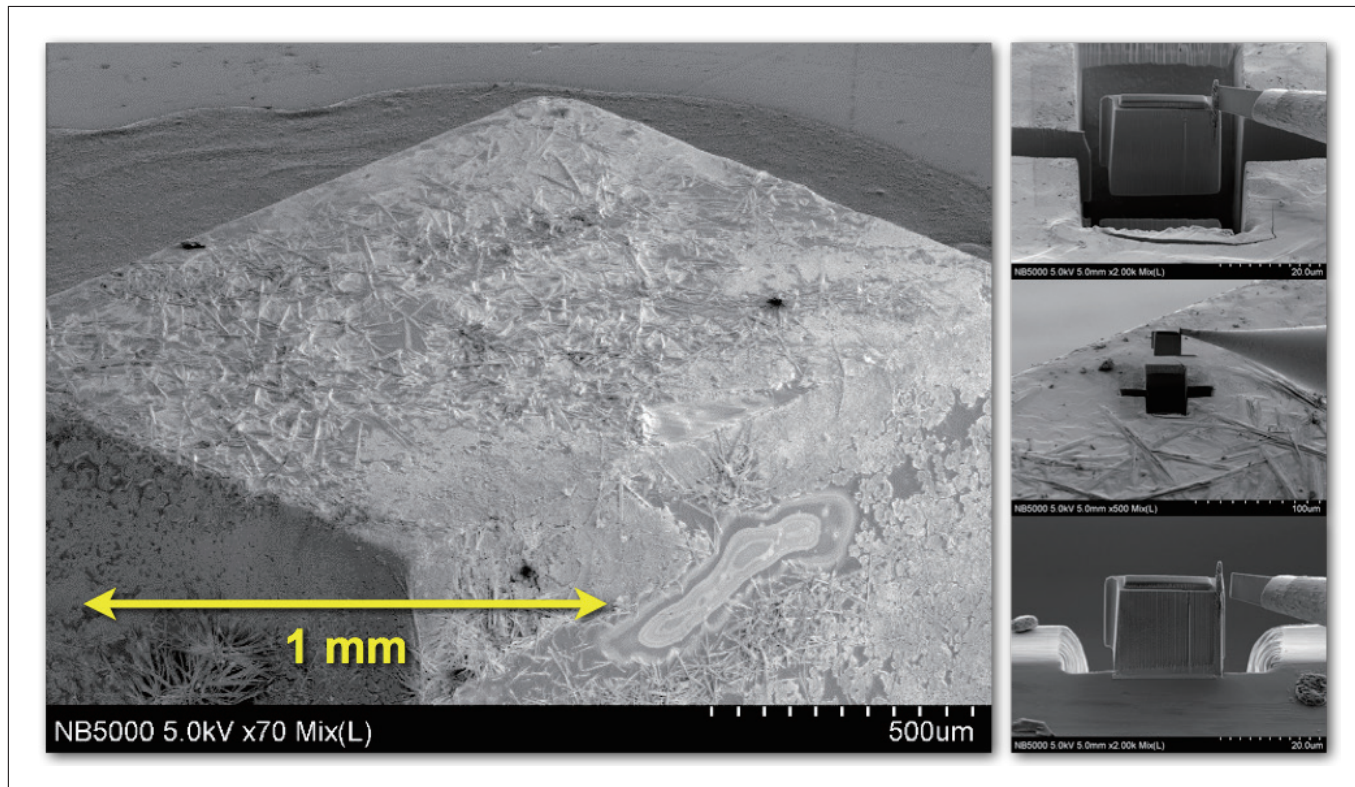


図8 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>ペロブスカイト単結晶とFIB加工工程

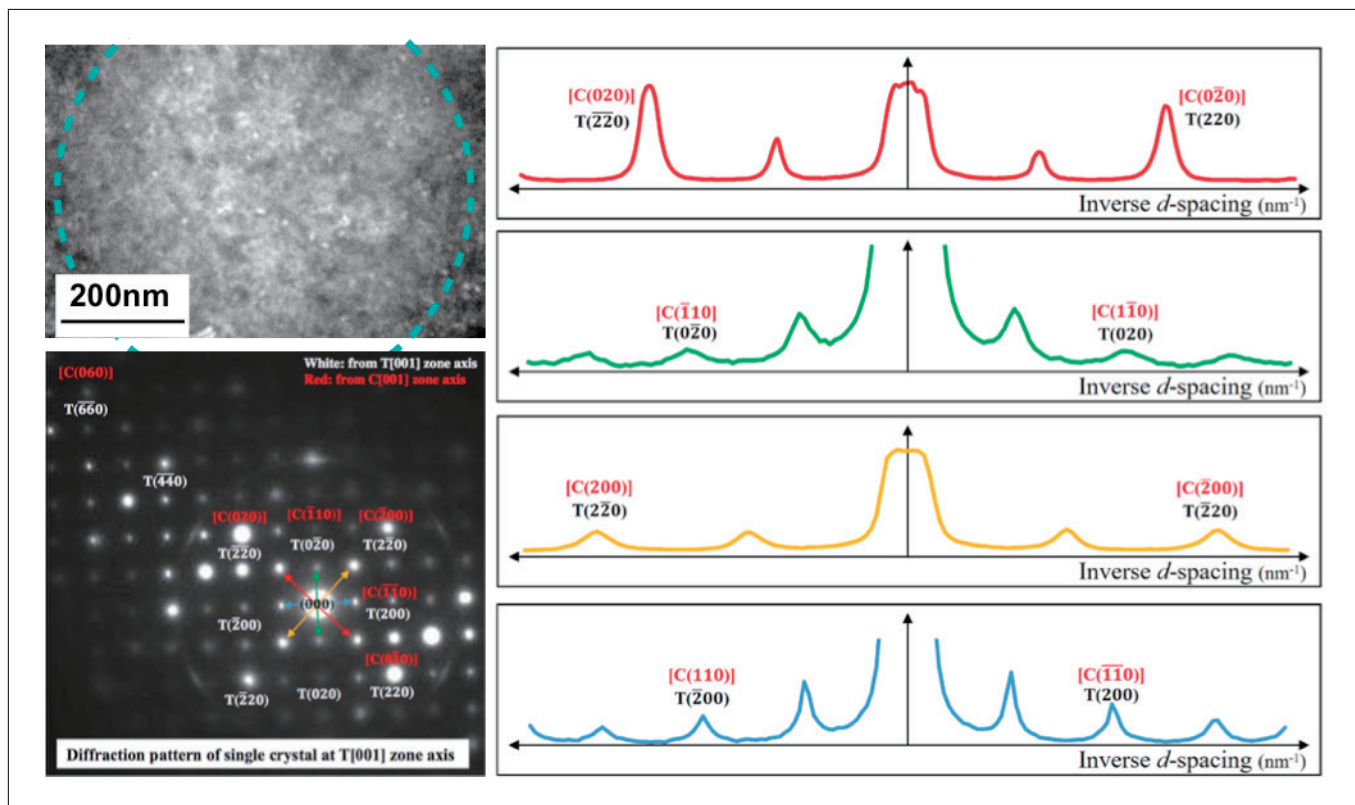


図9 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>単結晶のTEM像、EDS像及び深さ方向におけるシグナル強度の比較

## 4. おわりに

ペロブスカイト太陽電池は途上の技術であり、研究室レベルでの高い効率を確認できたものの、実用化に向けては耐久性を初めとして解決すべき課題も多く残されている。課題があることが開発意欲をかき立てている面もあり、今後も多くの研究者が参入し、更なる研究開発競争の激化が予想される。その一方で基礎的な動作機構の解明はまだまだ不十分であり、デバイス構造を理解するためには電子顕微鏡観察が欠かせない。特に上述の超格子など特殊なナノ構造の存在は光電変換特性と密接に関連しており、更なる効率向上に対して大きな知見を与えられられる。

以上、本項では FIB 加工による試料の薄片化と TEM 観察の組み合わせが微細構造を観察する上で非常に有効であることを紹介させて頂いた。

### 謝辞

本測定に置いては株式会社日立ハイテクノロジーズのスタッフ皆様方の全面的な支援を頂きました。この場を借りて心から感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) Best Research-Cell Efficiencies, Rev. 01-03-2019, <https://www.nrel.gov/>
- 2) T.W. Kim, S. Uchida, T. Matsushita, L. Cojocar, R. Jono, D. Matsubara, M. Shirai, K.Ito, H. Matsumoto, T. Kondo and H. Segawa, "Self-organized superlattice and phase coexistence inside organometal halide perovskite solar cell", *Advanced Materials*, **30**, 1705230 (2018).
- 3) T.W. Kim, M. Kim, N. Shibayama, L. Cojocar, S. Uchida, T. Kondo and H. Segawa, "Real - Time In Situ Observation of Microstructural Change in Organometal Halide Perovskite Induced by Thermal Degradation", *Advanced Functional Materials*, **28**, 1804039 (2018).
- 4) David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science* (Springer US, 2009).
- 5) Xin Qian, Xiaokun Gu, and Ronggui Yang, "Lattice thermal conductivity of organic-inorganic hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 063902 (2016).
- 6) I.P. Swinson, R.P. Hammond, C. Soullière, O. Knop and W. Massa, "Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 K", *J. Solid State Chem.*, **176**, 97-104 (2003).