

CH₃NH₃Pb_xSn_{1-x}I₃ ペロブスカイトの局所電荷キャリア移動度

Local Charge Carrier Mobility in CH₃NH₃Pb_xSn_{1-x}I₃ Perovskite

阪大院工¹, 九工大生命² ○大賀 光¹, 尾込 裕平², 早瀬 修二², 佐伯 昭紀¹

Osaka Univ.¹, Kyutech.² ○Hikaru Oga¹, Yuhei Ogomi², Shuzi Hayase², Akinori Saeki¹

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機カチオン、ハロゲン、金属から成る有機無機ペロブスカイト (以下 PVK)を用いた全固体・塗布型太陽電池が近年注目を集めている。今後の変換効率向上にむけ、PVK 太陽電池の優れた光電変換機構の解明と、その原理に基づいたボトムアップ的アプローチによる材料設計が強く求められている。これまでに我々は時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity, TRMC) 測定法を用いて CH₃NH₃PbI₃ PVK 薄膜の電荷キャリアダイナミクスを報告した^[1]。TRMC 法は、通常の電気評価と異なり電極を必要とせず、パルスレーザー照射によって生成した電荷キャリアによるマイクロ波の吸収量から過渡光電気伝導度を評価する手法である。今回は鉛フリー (低鉛含有) の PVK 太陽電池実現のために、Sn と Pb のカクテル PVK^[2]膜の TRMC 評価を行った。

Figure 1 に Quartz/mp-TiO₂ 上に成膜した PVK(CH₃NH₃Pb_xSn_{1-x}I₃)/PMMA、PVK/P3HT、PVK/PTAA 膜の TRMC 信号最大値 ($\phi\Sigma\mu_{\max}$) のレーザー強度 (I_0) 依存性を示す。今回用いたカクテル PVK の Pb と Sn の含有比率は 10:0、7:3、5:5、3:7 とした。なお、PMMA は PVK の劣化を防ぐための封止膜であり、TRMC 測定では不活性でかつ PVK からのホールと電子の移動は起こらない。一方で PVK/P3HT や PVK/PTAA では PVK(Pb:Sn=10:0)/PMMA に比べて $\phi\Sigma\mu_{\max}$ が大きく減少している。この原因の 1 つは、TRMC の時間分解能 ~40 ns (@ 9GHz) 内で、PVK から P3HT あるいは PTAA へのホール移動が起こるためである。PVK(Pb:Sn=10:0)中の高移動度ホール ($10^{1\sim2}$ cm²/Vs)^[1]が低移動度の P3HT (10^{-1} cm²/Vs)^[3]や PTAA に注入されることで移動度の和が減少し、 $\phi\Sigma\mu_{\max}$ が減少する。しかし、カクテル PVK の場合、PVK そのものの電荷キャリア移動度が減少していることも考慮しなければならない。 $I_0=10^{14}\sim10^{15}$ /cm² の領域で PVK/P3HT の Sn 含有率に注目すると、Pb:Sn = 5:5 で $\phi\Sigma\mu_{\max}$ が最大であり、デバイス変換効率も Pb:Sn = 5:5 で最大 (2.37%) と報告されている^[2]。しかし、PVK/PMMA では Pb:Sn = 5:5 が最小となっているため、カクテル PVK では PVK の電気性能そのものよりも、ホール輸送材への電荷移動がデバイス性能を支配していると予想される。また、レーザー強度を増加させると、全ての Sn 含有 PVK で $\phi\Sigma\mu_{\max}$ の減少が抑制されているため、高励起ではホール移動が抑制されている。当日は、Pb と Sn の含有比率が局所電荷キャリア移動度・再結合過程・ホール移動に与える影響について詳しく議論する。

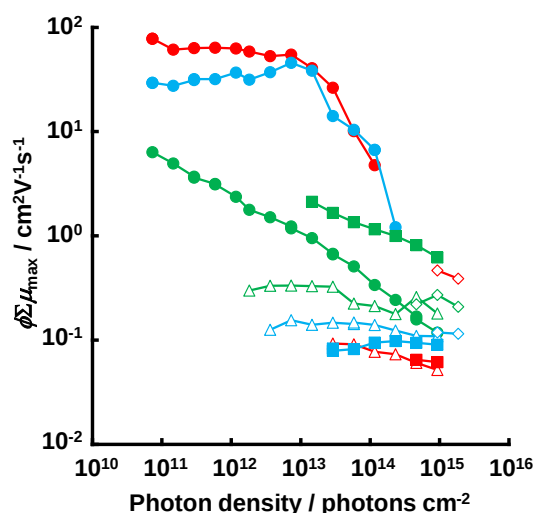


Figure 1. $\phi\Sigma\mu_{\max}$ dependence on laser intensity (355 nm) for perovskite (PVK)/PMMA (red), PVK/P3HT (green), and PVK/PTAA (blue). The Pb:Sn ratio is indicated by the symbols: Pb:Sn = 10:0 (circles), Pb:Sn = 7:3 (triangles), Pb:Sn = 5:5 (squares), and Pb:Sn = 3:7 (diamonds).

[1] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13818.

[2] Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 1004.

[3] A. Saeki, M. Tsuji, S. Seki, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 661.