2 段階 Cs0.2FA0.8PbIxBr3-xペロブスカイト作製における前駆体 CsPbI2 微細構造の影響

Fine structure of CsPbI₂ dependent Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_xBr_{3-x} perovskite by two-step reaction 埼玉大理工研 高橋浩太郎、三浦拓也、石川良、上野啓司、白井肇 Saitama U., K. Takahashi, T. Miura, R. Ishikawa, K. Ueno, and H. Shirai

1. はじめに:前回までに2段階反応による FAPbI_xBr_{3-x} ペロブスカイト薄膜作製における IPA 溶 媒の役割を報告した[1]。DMF:CHP 溶媒で作製したアモルファス PbI_xBr_{2-x} 前駆体の FAIBr/IPA, IPA 溶媒への浸漬による反応過程を考察した。その結果 IPA による PbI_xBr_{2-x}の結晶化の促進と同 時に FAI_xBr_{1-x}が結晶粒界、空孔に浸透することで膜厚の増大、ペロブスカイト形成が促進すること を明らかにした。今回は Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_xBr_{3-x} の 2 段階製膜に対して溶媒の選択に依存した CsI+ PbI₂ 系 CsPbI₂ 前駆体の微細構造がペロブスカイト形成に及ぼす影響を考察した。

2. 実験:CsI+PbI₂(DMF)系からガラス上にCsFAI₃前駆体を形成し、70℃、10分熱処理した。その 後 FAI_xBr_{1-x}/IPA 溶液を滴下後の待ち時間*t*を変数としてスピンコートでペロブスカイトを形成した。 また DMF に TBP[リン酸三ブチル、(C₄H₉)₃PO₄],CH、DMSO, CHP を 9:1 で添加して形成した前駆 体 CsPbI₃ 膜についても同様に解析を行った。評価は X 線回折(XRD)、UV/Vis、分光エリプソメトリ ー(SE)、FTIR、顕微鏡観察により行った。SE 解析は T-L モデルとペロブスカイトおよびボイドの体 積分率(*f*perob, *f*void)を自由パラメーターとして 3-5 層モデルにより行った。

3. 結果と考察: 図1は DMF および DMF+TBP(9:1)溶媒で形成した CsFAI₃ 膜に FAI_xBr_{1-x}/IPA 溶 液滴下後の待ち時間 tに対する XRD パターンを示す。溶媒によりペロブスカイト相への転移速度 は溶媒に依存する。また FTIR では FA の C=N 伸縮振動に起因する 1725cm⁻¹の強度は増大し、 1650cm⁻¹付近の DMF に起因する強度は減少した。一方 DMF/TBP 溶媒では前駆体形成後 70℃ の処理で TBP に起因する吸収は損失し、滴下と同時に t=0sでほぼペロブスカイトが形成された。 図2は DMF, DMF/TBP 系から作製した CsPbI₂で t=50s 後の膜の ε₂スペクトルを示す。前駆体の 微細構造により FAIBr/IPA との反応性は異なり、IPA100%では膜上部にペロブスカイト層、下部に 前駆体層が残留するモデル、後者はペロブスカイト層とボイドからなるモデルで以上の結果は、溶 媒離脱に伴い、ペロブスカイト形成の促進を示唆する。発表では DMF の結果を基に DMF に TBP, DMSO, CHP を 9:1 で添加して形成したペロブスカイトについて解析し、CsPbI3 前駆体微細構造



[1] T. Yamanaka, et. al., Journal of Physical Chemistry C 120 (44), 25371-25377 (2016).