

2次元鉛ペロブスカイトの上部熱アニールプロセス および過渡伝導度の異方性

Top Thermal Annealing of 2D/3D Lead Halide Perovskites: Anisotropic
Photoconductivity and Vertical Gradient of Dimensionality

阪大院工¹, ○(M1)下野麗¹, 西久保綾佑¹, 石割文崇¹, 佐伯昭紀¹

GSE, Osaka Univ.¹, °Rei Shimono¹, Ryosuke Nishikubo¹, Fumitaka Ishiwari¹, Akinori Saeki¹

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

2次元(2D)ペロブスカイト($R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, Fig. 1a)太陽電池は、高い安定性を持つために注目を集めているが、フェニルエチルアンモニウムカチオン(PEA)やブチルアンモニウムカチオン(BA)が電荷移動を阻害するため、変換効率は3Dペロブスカイト(3D-PVK)太陽電池に比べると低い^[1](~19%)。特に2D-PVKでは、その結晶配向を制御するプロセス開発が重要である。そこで本研究では、新規熱アニール法である、上部熱アニール(top thermal annealing: TTA)による2D-PVKの配向制御を検討し、時間分解マイクロ波伝導度(time-resolved microwave conductivity: TRMC)^[2]測定を用いて、2D-PVKの過渡伝導度(\propto 電荷キャリア移動度)異方性を評価した^[3]。

2D-PVK薄膜は、PEAI:MAI:PbI₂=2:2:3のモル比でDMSOに溶かしスピコート、クロロベンゼンによる貧溶媒処理により作製した(MA:メチルアンモニウムカチオン)。TTAではFig. 1bに示すように基板を表裏反転させてスペーサー上に設置し、下から熱アニールを行った。通常の熱アニール(normal thermal annealing: NTA)試料もリファレンスとして作製した。XRD測定を行ったところ、TTAの2D-PVKでは水平配向由来のピーク(010)が低角側から消失した。このことは、2D-PVKが垂直に配向、もしくは2D-PVKの結晶性の低下、もしくは3D-PVKの表面への偏析が原因と考えられる。素子作製・評価の結果、NTAでは最高値2.67%に対し、TTAでは2.20%へ低下した。この原因を検討するため、レーザーを試料の表・裏面からそれぞれ照射し、TRMC測定を行った。NTAとTTAの $R_{IP/OOP}$ (面内方向/面外方向)を比較すると、NTAでは $R_{IP/OOP}$ の値がほぼ等しかったが、TTAでは $R_{IP/OOP}$ の値が表面から照射したときのほうが2倍近く増加した。また、MAPbI₃の $R_{IP/OOP}$ は100を超えることからTTAにより3Dリッチ層が膜表面に、2Dリッチ層が基板側に分布していると推測された。NTAとTTAの素子の長期安定性(~1000時間)からも、後者は前者より劣化が速かったため、3Dの表面偏析を支持している。当日はPEA以外の2D-PVKの検討(R=BA, フッ素化PEA; A=フォルムアミジニウムカチオン:FA)の結果についても議論を行う。

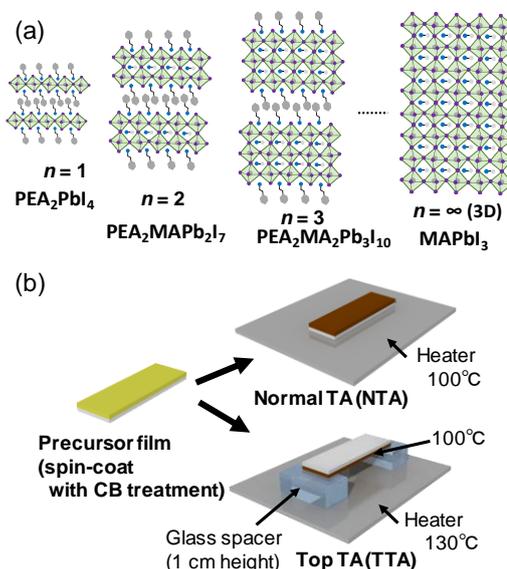


Fig. 1. (a) Structure of 2D perovskite. (b) Schematic of normal thermal annealing (NTA) on a heater and top thermal annealing (TTA).

[1] H. Lai, D. Lu, Z. Xu, N. Zhang, Z. Xie, Y. Liu. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001470.

[2] A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307.

[3] R. Shimono, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2021**, in press.