2 次元ペロブスカイト太陽電池の添加剤と成膜プロセスが光伝導度異方性と素子性能に与える効果

Effects of Additives and Film Preparation Process on Anisotropic Photoconductivities and Solar Cell Efficiencies of Two-Dimensional Lead Halide Perovskites

阪大院工 [1]　○(M2)下野　麗 [1], 西久保綾佑 [1], 石割文崇 [1], 佐伯昭紀 [1]

Osaka Univ. [1], ○Rei Shimono[1], Ryosuke Nishikubo[1], Fumitaka Ishiwari[1], Akinori Saeki[1]

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

2 次元ペロブスカイト（2D PVK, $R_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, n = numbers of 2D PVK layer）太陽電池は、その高い安定性から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）のようなスペーサーが電荷輸送を阻害するため、変換効率は 3D PVK にはまだ及んでいない。2D PVK の変換効率向上のためには、層状構造を基板へ垂直に配向させることが必要と考えられている。結晶配向を制御する方法として、アンモニウム塩等の添加剤の利用が報告されているが[1]、その添加剤が 2D PVK の過渡光伝導度やその異方性にどのような影響を与えて変換効率を向上させているのかは明らかではない。本研究では、さまざまな添加剤・濃度の計 30 種類以上の 2D PVK に対し、2 次元微小角入射X線回折（2D-GIXRD）による結晶配向評価と、時間分解マイクロ波伝導度（TRMC）測定[2]による過渡伝導度(∝電荷キャリア移動度）異方性評価から、結晶・移動度配向性と素子性能との関係を明らかにすることを目的とし、また大面積塗布が可能なバーコート法による素子作製を試みた(**Fig. 1** (a))。

2D PVK の前駆体溶液は、PEAI:MAI:PbI_2 = 2:3:4（PEAI: 2-フェニルエチルアンモニウムヨージド, MAI: メチルアンモニウムヨージド）のモル比でジメチルホルムアミド（DMF）に溶かし、添加剤として NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, NH_4SCN, MASCN, NH_4Cl とアルカリ金属クロライド水溶液を加えることで調製した。また、バーコート法では大気下で薄膜作製を行った。2D-GIXRD 測定では、(111)面の方位角プロットから算出した結晶の配向度と素子性能の間には高い相関は見られなかった。続いて、TRMC 測定を用い、面内(IP)と面外(OOP)方向の過渡伝導度比（$R_{OOP/IP} = \varphi\Sigma\mu_{max,\,OOP} / \varphi\Sigma\mu_{max,\,IP}$）を定量した（$\varphi$：電荷キャリア生成量子収率、$\Sigma\mu$：局所的な正負電荷キャリア移動度の和）[3]。その結果、過渡伝導度異方性 $R_{OOP/IP}$ と素子性能の間に高い相関 が得られた(**Fig. 1**(b))。これは、低い $\varphi\Sigma\mu_{max,\,IP}$ と高い $\varphi\Sigma\mu_{max,\,OOP}$ を持つ 2D PVK が優れた素子性能を持つことを示し、高い $R_{OOP/IP}$ は 2D PVK の垂直配向を示唆している。したがって、$R_{OOP/IP}$ は 2D PVK の探索に有用な指標になると考えられる。またバーコート法ではスピンコート法を超える変換効率を達成した。当日はより詳細な議論を行う。

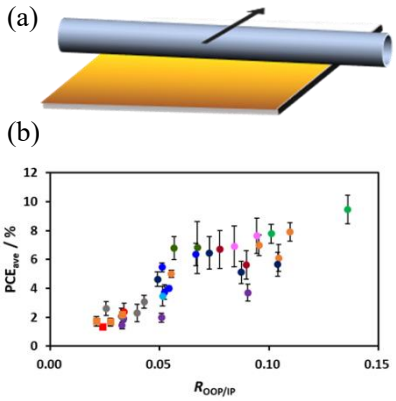

Fig. 1 (a) Schematic of bar-coating method. (b) PCE_{ave} of 2D-PVK as a function of $R_{OOP/IP}$. Each color represents a different additive or concentration.

[1] Y. Yang, *et al*., *Energy Environ. Sci*. **2020**, *13*, 3093.
[2] A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307.
[3] R. Shimono, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2021**, *34*, 263.
[4] R. Shimono, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 17894.