



Title	一軸掃引塗布法を用いた半導体薄膜作製における高次構造の配向制御に関する研究
Author(s)	鶉野, 弦也
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/91941">https://doi.org/10.18910/91941</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 博士學位論文

一軸掃引塗布法を用いた半導体薄膜作製における  
高次構造の配向制御に関する研究

鷗野 弦也

2023年1月

大阪大学大学院工学研究科



## 内容梗概

有機半導体や有機無機ハイブリッドペロブスカイトなど、有機溶媒に可溶性塗布型半導体は、印刷法を用いたトランジスタ素子や太陽電池素子への応用が期待されている。中でも、低分子有機半導体や、2次元ペロブスカイトに代表される低次元ペロブスカイトは電気特性に異方性を示すことが知られており、優れた電荷輸送特性を得るには、材料が構成する高次構造の配向が重要となる。しかし、一般的な溶液塗布法による製膜では、低分子有機半導体の高次構造はランダムに配向し、2次元ペロブスカイトは基板に対して水平に配向するなど、電荷輸送特性に不利な配向状態を示す。

そこで本博士論文では、一軸掃引塗布過程で生じる結晶成長に着目し、低分子有機半導体の高次構造の配向制御手法、および3次元ペロブスカイト上に作製する2次元ペロブスカイトの配向制御手法を提案した。以下に各章における内容の要約を示す。

### 第1章 序論

本章では、本研究を行うに至った背景を述べ、本論文の研究対象である低分子有機半導体と有機無機ハイブリッドペロブスカイトについて概説した。また、当該分野における本研究の位置づけおよび本博士論文の目的・構成について述べた。

### 第2章 一軸掃引塗布法によるフタロシアニン誘導体分子配向薄膜の作製

本章では、嵩高い *tert*-ブチル基を有し、分子の配向および高次構造のカラムの配向制御が困難であった低分子有機半導体 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl-29*H*,31*H*-phthalocyanine (*t*-BuPcH<sub>2</sub>) について、結晶成長速度を考慮した超低速の一軸掃引塗布法による配向薄膜作製を検討した。作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜は偏光フィルムに匹敵する高い二色比を示し、トランジスタ素子における移動度にも異方性が現れるなど、高い配向性に起因する特性が得られ、配向制御の有用性を示した。

### 第3章 3次元ペロブスカイト上へのテンプレート成長による Ruddlesden-Popper 相 2次元ペロブスカイトの配向制御

本章では、3次元ペロブスカイト上に2次元ペロブスカイトを積層した2次元/3次元積層構造における電荷輸送特性改善を目的として、2次元ペロブスカイトの配向制御を検討した。積層構造を作製する際の3次元ペロブスカイトの結晶方位に着目し、3次

元ペロブスカイトの結晶方位をテンプレートとして成長させることで2次元ペロブスカイトの配向を制御する手法を提案した。一軸掃引塗布法を用いた3次元ペロブスカイトから2次元ペロブスカイトへの変換によりテンプレート成長を誘起し、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向の2次元ペロブスカイトおよび傾斜配向の2次元ペロブスカイトを実現した。また、テンプレート成長による配向制御には3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの間の格子整合が必要であるが、0.5 Å程度の不整合は許容され、配向制御が実現されることを示した。

#### 第4章 Dion-Jacobson 相 2次元ペロブスカイトを用いた 2次元/3次元積層構造

本章では、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの八面体層数、および2次元ペロブスカイトの配向を制御する手法として、Dion-Jacobson 相 2次元ペロブスカイトを用いた2次元/3次元積層構造の作製を提案した。Dion-Jacobson 相を用いることで、八面体層数  $n = 1$  の2次元ペロブスカイトが3次元ペロブスカイト上に積層された、安定性の面で最適な2次元/3次元積層構造を実現した。この  $n = 1$  の2次元ペロブスカイトの配向は、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて、水平配向および傾斜配向が誘起された。また、Dion-Jacobson 相 2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、特性を評価した結果、水平に配向した2次元ペロブスカイトが太陽電池素子における電荷輸送の障害となったのに対し、傾斜配向の2次元ペロブスカイトは電荷輸送を阻害しなかった。さらに、傾斜配向 2次元/3次元積層構造を用いることで、1000 時間の大気暴露後も特性が低下しない太陽電池素子を実現した。すなわち、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御がペロブスカイト太陽電池の高い変換効率の維持と安定性の改善に有効であることを示した。

#### 第5章 結論

本章では、第2章から第4章までで得られた塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御に関する研究成果を総括し、本研究の結論とした。

# 目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 低分子有機半導体.....	3
1.2.1 低分子有機半導体の電気的性質.....	3
1.2.2 低分子有機半導体の光学的性質.....	5
1.2.3 低分子有機半導体における配向制御.....	6
1.3 有機無機ハイブリッドペロブスカイト.....	7
1.3.1 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの基礎物性.....	7
1.3.2 低次元ペロブスカイト.....	11
1.3.3 2次元ペロブスカイトの配向制御.....	19
1.4 本研究の目的と論文の構成.....	22
第 2 章 一軸掃引塗布法によるフタロシアニン誘導体分子配向薄膜の作製.....	23
2.1 緒言.....	23
2.2 実験方法.....	24
2.3 薄膜中の光学特性.....	26
2.4 薄膜中の分子パッキング構造.....	28
2.5 分子配向薄膜の電気特性.....	33
2.6 結言.....	34
第 3 章 3次元ペロブスカイト上へのテンプレート成長による Ruddlesden-Popper 相 2次元ペロブスカイトの配向制御.....	35
3.1 緒言.....	35
3.2 実験方法.....	37
3.2.1 使用した試料.....	37
3.2.2 試料作製方法.....	38
3.2.3 評価方法.....	40
3.3 2次元/3次元積層構造薄膜の断面構造・表面形状と光学特性.....	42
3.4 2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御.....	47

3.5 結言 .....	57
第4章 Dion-Jacobson 相 2次元ペロブスカイトを用いた 2次元/3次元積層構造 .....	59
4.1 緒言 .....	59
4.2 実験方法 .....	60
4.2.1 使用した試料 .....	60
4.2.2 試料作製方法 .....	62
4.2.3 評価方法 .....	62
4.3 DJ相 2次元ペロブスカイトを用いた八面体層数制御 .....	64
4.4 DJ相 2次元/3次元積層構造中の 2次元ペロブスカイトの配向制御 .....	71
4.5 DJ相 2次元/3次元積層構造素子の太陽電池特性 .....	76
4.6 結言 .....	89
第5章 結論 .....	91
Appendix イノベーションデザインコースワークから得られた学び .....	93
A.1 緒言 .....	93
A.2 イノベーションデザイン実践 .....	93
A.3 ジョブ理論ゼミ .....	97
A.4 結言 .....	98
参考文献 .....	99
謝辞 .....	112
研究業績 .....	114

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

可溶性を有する半導体材料の開発は、溶液塗布法による印刷工程で電子デバイスを作製することを可能にした。高温・超高真空プロセスで作製される Si 等とは異なり、溶液塗布法で作製する塗布型半導体は 100 °C 程度の低温で作製でき、プラスチック等の軽量でフレキシブルな基板を使用できる。また、溶液塗布法による半導体薄膜の作製は、量産性の高い Roll to Roll 法との親和性が高く、低コストで生産効率の高い半導体作製手法として注目されている。実際に、ディスプレイ、太陽電池、RFID 等への実用化に向けた研究が数多く報告されている<sup>[1-6]</sup>。

低分子有機半導体や有機無機ハイブリッドペロブスカイトは、有機溶媒に対する可溶性を有する代表的な塗布型半導体である。低分子有機半導体は軽量・フレキシブルなトランジスタ素子を安価に実現できることから、RFID 等への応用が期待される<sup>[7-10]</sup>。低分子有機半導体は分子内に非局在化した  $\pi$  電子を有することが特徴で、分子が  $\pi$ - $\pi$  相互作用等により自己組織的に集合して高い秩序性を持つ高次構造を形成する。例えば、円盤状の分子構造をした代表的な有機半導体材料であるフタロシアニンは、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により分子が積み重なるように凝集し、高次構造であるカラム構造を形成する。このとき、カラム軸方向に隣接する分子間の分子軌道の重なりが生じ、カラム軸方向の効率的な電荷輸送の起源となり、カラム軸に対し垂直方向の電荷輸送特性よりも著しく高くなる<sup>[11]</sup>。すなわち、低分子有機半導体薄膜中の電荷輸送特性は分子が形成する高次構造に依存し、高次構造の電荷輸送特性には異方性が現れる。

一方、有機無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた太陽電池は軽量である特徴から、従来の太陽電池を適用できなかった重量制限のある屋根や、壁面などへの適用が期待される<sup>[12]</sup>。有機無機ハイブリッドペロブスカイトはペロブスカイト構造を有する材料である。ペロブスカイト構造とはチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) などの強誘電体で知られる酸化物の結晶構造であるが、 $\text{ABX}_3$  の構造式で表されるハロゲン化合物も存在し、A サイトカチオン、B サイトカチオン、X サイトアニオンから構成される。典型的な有機無機ハイブリッドペロブスカイトでは、A サイトに有機アンモニウムカチオン、B サイトに

鉛イオン, Xサイトにヨウ素イオンなどのハロゲンイオンが用いられる. 典型的な有機無機ハイブリッドペロブスカイトの構造は, 構成要素である $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体が3次元の周期性を有する高次構造であり, 3次元ペロブスカイトと呼ばれる.

近年では, Aサイトに用いる材料の選択により,  $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体の周期性を0次元, 1次元, 2次元に低減させた低次元ペロブスカイトが報告され, 中でも, 2次元の周期性を有する高次構造の2次元ペロブスカイトが注目されている<sup>[13,14]</sup>. 2次元ペロブスカイトは半導体性の $[\text{BX}_6]^{4-}$ が形成する八面体層と, 絶縁性の有機アンモニウムカチオン層が交互に積層された多重量子井戸構造を形成する<sup>[15]</sup>. このとき, 半導体性の $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体層の面内方向には優れた電荷輸送特性を示す. 一方で, 有機アンモニウムカチオン層は多重量子井戸構造の障壁層となり, 電荷輸送の障害となることから,  $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体層に対して垂直な方向の電荷輸送特性は著しく低く, 電荷輸送特性には異方性が現れる<sup>[16,17]</sup>. よって, 電子デバイスに応用する際は, 電荷輸送を阻害しないように $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体層の配向を制御することが重要となる. この $[\text{BX}_6]^{4-}$ 八面体層の配向制御は, 一般的に2次元ペロブスカイトの配向制御と称される. また, 2次元ペロブスカイトは3次元ペロブスカイトと比較して安定であるという特徴を持つ<sup>[18]</sup>. 近年急速に発展し続けるペロブスカイト太陽電池は, 3次元ペロブスカイトを活性層として用いているが, 安定性の改善が課題の一つとなっている. その解決手法の一つとして注目されているのが, 3次元ペロブスカイト上に2次元ペロブスカイトを積層した2次元/3次元積層構造であり, その作製手法の開発と安定性改善に対する有効性が注目される<sup>[18-20]</sup>. 積層構造においても, 2次元ペロブスカイトの電氣的異方性を考慮し, 電荷輸送を阻害しないように2次元ペロブスカイトの配向を制御することが重要となる.

以上のように, 塗布型半導体が形成する高次構造は電気特性に異方性を示すため, 電子デバイスにおいて優れた電気特性を得るためには, 電荷輸送の障害とならないように高次構造の配向を制御することが重要となる. しかし, 一般的なスピコート法などの溶液塗布法による製膜では, 低分子有機半導体の高次構造はランダムに配向し, 電荷輸送の障害となる<sup>[21]</sup>. また, 2次元ペロブスカイトは一般的に基板に対して水平に配向し, 基板に対して垂直方向に電荷を輸送する太陽電池において, 電荷輸送を阻害する<sup>[16,17]</sup>. このように, 高次構造の配向制御は実現されておらず, 電荷輸送特性には課題が存在する. そこで, 本論文では, 一軸掃引塗布過程で生じる結晶成長に着目し, 低分子有機半

導体の高次構造の配向制御手法, および3次元ペロブスカイト上に作製する2次元ペロブスカイトの配向制御手法を提案した。

## 1.2 低分子有機半導体

### 1.2.1 低分子有機半導体の電気的性質

低分子有機半導体において電荷輸送を担うのは, 分子中で最もエネルギーの高い占有軌道である最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) と最もエネルギーの低い非占有軌道を最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO) である。図 1.1 に示すように, 単分子では離散的となる HOMO, LUMO のエネルギー準位は, 有機固体中では隣接分子中の電子との相互作用により, 分子の個数分だけのエネルギー準位に分裂する。特に分子が長距離秩序を持つ単結晶を形成するとき, 無機半導体と同様にバンド構造が形成される。このような単結晶有機半導体では, 空間的に非局在化した電荷によるバンド伝導によって電荷が輸送される。

物質中をバンド伝導により電荷が移動するとき, その移動度  $\mu$  は有効質量  $m^*$  に反比例し,

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.1)$$

で表せる。ただし,  $e$  は電気素量,  $\tau$  は電荷の緩和時間である。

一方で, ファンデルワールス力により凝集する有機半導体の分子間距離は, Si などの共有結合をもつ無機半導体に比べると大きい。よって有機半導体のバンド分散は比較的小さくなり, 有効質量が大きくなるため, 移動度も無機半導体と比べると小さくなることが知られている。ルブレンなどの単結晶有機半導体では, ホール測定の結果によりバンド伝導性が示唆され,  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度が報告されている<sup>[22, 23]</sup>。

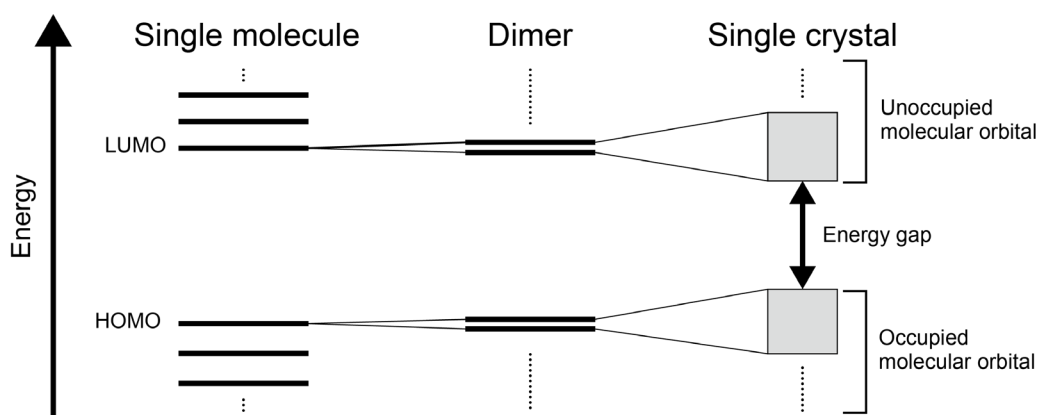


図 1.1 単分子，2 量体，単結晶のエネルギーダイアグラム

多結晶の有機半導体では，結晶粒界により電荷輸送が大きく律速される．結晶の粒界では隣接する分子の秩序性が失われ，バンド伝導は成り立たなくなる．結晶粒界は電荷輸送の障壁またはトラップとして機能し，多結晶有機半導体における電荷の輸送を妨げる<sup>[24]</sup>．実際に，多結晶有機半導体において，結晶粒界により移動度が 1/100 程度に律速された例が報告されている<sup>[25]</sup>．

分子間相互作用が弱い有機半導体では，バンド伝導モデルのような，電荷が分子間にわたって非局在化する状態は実現されず，電荷は一分子内に局在化する．このとき，局在化した電荷の輸送過程は，分子間を飛び越えるようにして伝導することからホッピング伝導と呼ばれる．分子内に局在化した電荷の移動はドナー分子とアクセプタ分子間の電荷移動反応に類推して考えることができ，Marcus 理論により電荷の移動確率  $k$  は，

$$k = \frac{|V|^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{\lambda_s k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{(\lambda_s + \Delta G)^2}{4k_B T \lambda_s} \right) \quad (1.2)$$

で与えられる．ただし， $\hbar$  はディラック定数， $k_B$  はボルツマン定数， $T$  は絶対温度， $\Delta G$  は反応前後での Gibbs の自由エネルギー差である． $\lambda_s$  は再配列エネルギーと呼ばれ，電荷が移動する前後それぞれにおける最安定な電子状態間のエネルギー差である．また， $V$  は電荷移動積分と呼ばれ，隣接する 2 分子間の分子軌道の重なりに依存する．有機半導体において主に電荷輸送を担うのは HOMO と LUMO であるため，隣接する 2 分子間の HOMO 同士，LUMO 同士の重なりが電荷輸送に大きく影響する．一例を挙げると，フタロシアニンは  $\pi$ - $\pi$  相互作用により，円盤状の分子が積み重なった高次構造であるカラム構造を自発的に形成する．この時，電荷の輸送方向として，カラム軸に平行方向または垂直方向が考えられる．一般的に分子軌道の重なりは分子間距離に依存し，20

Å 程度の距離を持つカラム軸垂直方向よりも、3.4 Å 程度の距離を持つカラム軸平行方向のほうが分子軌道の重なりが大きいいため、フタロシアニンはカラム軸に平行な方向に優れた電荷輸送特性を示す<sup>[1]</sup>。このように、低分子有機半導体の電荷輸送は、隣接する分子の配置、すなわち分子パッキング構造に大きく依存し、電荷輸送特性には異方性が存在する。

### 1.2.2 低分子有機半導体の光学的性質

光吸収・光放出など、有機半導体の光学的性質は分子中の電子状態と密接な関係がある。よって、有機半導体の有機分子の光学的性質を考えるには、その分子の電子状態を考える必要がある。図 1.2 に有機分子の光吸収・光放出の概念図として用いられる Jablonski 図を示す。ここで  $S_0$  は基底準位、 $S_1$  は一重項の第一励起準位、 $S_2$  は一重項の第二励起準位、 $T_1$  は三重項の第一励起準位を表す。有機分子が光を吸収すると、基底状態  $S_0$  の電子は  $S_1$  や  $S_2$  の一重項励起状態に励起される。基底状態  $S_0$  は一重項状態であるため、三重項状態の  $T_1$  への遷移は禁制となり遷移確率は著しく低い。また、光吸収過程では電子状態を変化させるだけでなく、分子の振動等の運動状態も変化させる。分子振動の状態は量子化されており、それぞれの電子状態には、振動準位と呼ばれる準位が複数存在する。振動準位は、無輻射緩和により  $S_1$  や  $S_2$  の最低エネルギー状態に緩和される (振動緩和)。

$S_2$  に励起された電子は無輻射緩和により  $S_1$  に遷移する (内部転換)。  $S_1$  状態の電子は、光放出 (蛍光)、無輻射緩和 (熱放出) などを経て基底状態  $S_0$  に遷移するか、スピンの反転を伴う無輻射遷移により三重項状態の  $T_1$  に遷移する (項間交差)。  $T_1$  に遷移した電子は基底状態  $S_0$  に遷移するが、三重項状態から一重項状態への遷移はスピンの反転を必要とし、遷移確率が低くなる。この遷移に伴う発光は蛍光に比べ寿命が長く、燐光と呼ばれる。

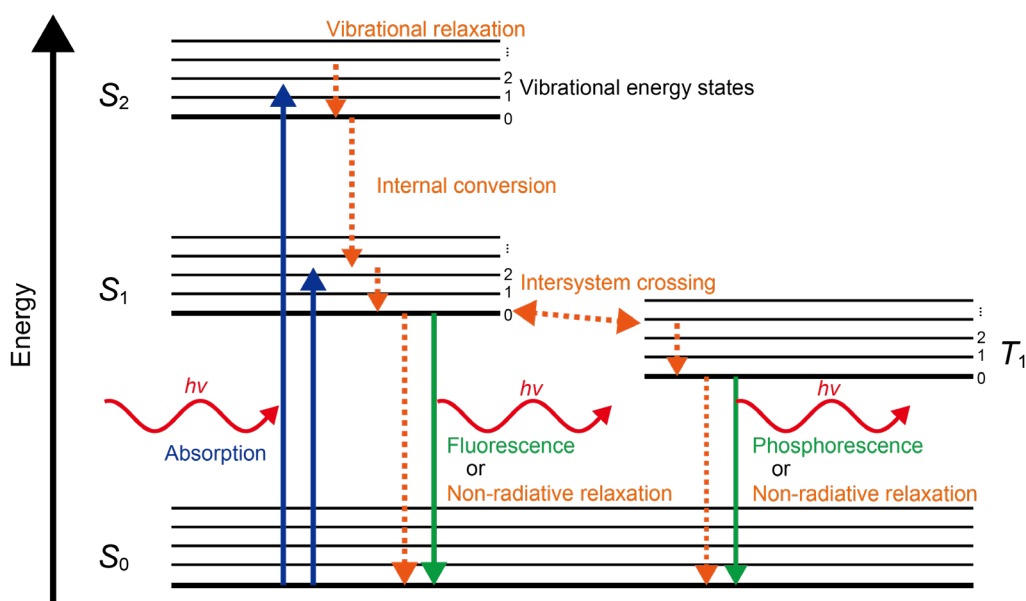


図 1.2 ヤブロンスキーダイアグラム

光吸収による電子状態の励起は、入射光の振動電界  $E$  により、分子内の電子状態に電荷の偏りを生じさせる過程であると解釈できる。分子内の電荷の偏りは分極  $P$  で表され、相互作用のエネルギーは  $E \cdot P$  により与えられる。よって、相互作用のエネルギー、つまり分子が吸収する光のエネルギーは生じる分極  $P$  の方向によって決まる。分極  $P$  は量子力学における基底状態から励起状態への遷移双極子モーメントに対応しており、単一の電子が始状態  $|\psi_a\rangle$  から終状態  $|\psi_b\rangle$  に遷移するときの遷移双極子モーメント  $d_{ab}$  は位置を  $r$ ,  $e$  を電荷素量として、

$$d_{ab} = \langle \psi_a | (-er) | \psi_b \rangle = -e \int \psi_a^*(r) r \psi_b(r) dr \quad (1.3)$$

で表せることから、分子中の双極子モーメント、すなわち光の吸収方向は、基底状態および励起状態の波動関数により決定される。低分子有機半導体では、基底状態から励起状態への変化は、HOMO から LUMO への電子遷移に対応し、HOMO と LUMO における波動関数が光の吸収方向を決定する。低分子有機半導体は分子面内方向に発達した  $\pi$  共役系を有し、HOMO と LUMO は分子面内に形成されるため、分子面内に高い光吸収特性を示すことが多い。

### 1.2.3 低分子有機半導体における配向制御

先述したように、有機半導体における 2 分子間の電荷輸送特性や分子の光学特性には異方性が存在する。この分子スケールの異方性は、アモルファス状態の有機半導体薄膜

では物性として観測されないが、分子の配向および分子が構成する高次構造の配向を制御することにより、デバイススケールの物性として発現させることができる。例えば、カラム構造を形成する有機半導体では、カラムを薄膜中で一軸方向に配向させることにより、有機薄膜トランジスタ素子におけるカラム軸に平行方向と垂直方向の移動度に異方性が現れ、カラム軸方向に高い移動度を示すことが報告されている<sup>[11, 26, 27]</sup>。また、分子が配向した薄膜を作製すると、薄膜中の遷移双極子モーメントの方向が揃うことにより、光吸収特性に異方性が現れる。高度に分子が配向した薄膜では薄膜中の分子の遷移双極子モーメントの方位が一致し、フィルム偏光子に匹敵する光吸収の異方性を示す<sup>[28]</sup>。

薄膜中の分子配向を制御する手法は多く研究されている<sup>[29-31]</sup>。特に、溶液塗布法を用いた配向制御手法として、図 1.3 に示すゾーンキャスト<sup>[27, 32]</sup>、ブレードコート<sup>[33-35]</sup>、バーコート<sup>[36-38]</sup>など、一軸掃引塗布法を用いた手法が多く提案されている。一軸掃引塗布過程では、基板と各種コーティングツールとの間にメニスカスが形成され、コーティングツールの移動に追従してメニスカスも移動する。メニスカスの端点では溶媒の蒸発に伴い溶液濃度が大きくなり、溶質が析出することで薄膜が形成される。このとき、溶質の結晶成長速度と同等の速度でコーティングツールを掃引することで、薄膜は結晶成長を伴って形成され、低分子有機半導体の配向薄膜が実現される。

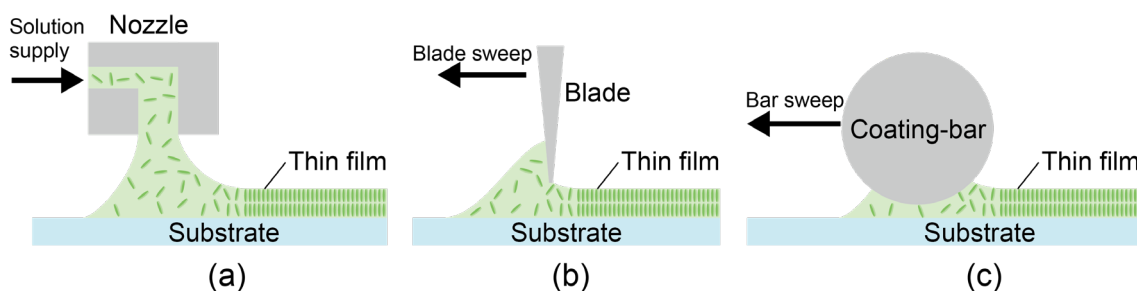


図 1.3 (a) ゾーンキャスト, (b) ブレードコート, (c) バーコートによる配向薄膜作製の概念図

## 1.3 有機無機ハイブリッドペロブスカイト

### 1.3.1 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの基礎物性

ペロブスカイトはチタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) で構成される鉱物の一種であり、チタン酸カルシウムと同じ結晶構造をペロブスカイト構造<sup>[39]</sup>という。図 1.4 のように、ペ

ロブスカイト構造は  $ABX_3$  の 3 元系で表され、代表的なペロブスカイト構造を有する材料として強誘電体のチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) がある<sup>[40,41]</sup>.

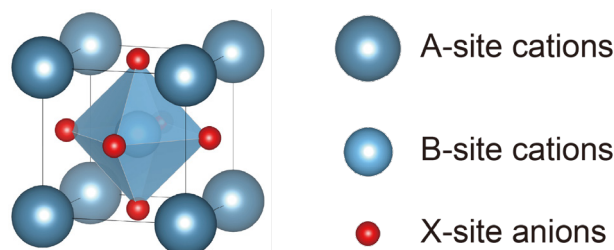


図 1.4 ペロブスカイト構造

有機無機ハイブリッドペロブスカイトはペロブスカイト構造をとる材料の一種であり、太陽電池材料や発光デバイス材料として期待される。有機無機ハイブリッドペロブスカイトでは、ペロブスカイト構造の A サイトに methylammonium ( $CH_3NH_3^+ : MA^+$ ) や formamidinium ( $CH(NH_2)_2^+ : FA^+$ ) やセシウムイオン ( $Cs^+$ ) などの 1 価のカチオン、B サイトに鉛イオン ( $Pb^{2+}$ ) や錫イオン ( $Sn^{2+}$ ) などの 2 価のカチオン、X サイトに塩素イオン ( $Cl^-$ )、臭素イオン ( $Br^-$ )、ヨウ素イオン ( $I^-$ ) などの 1 価のアニオンが用いられる。本論文では最も標準的に用いられる  $MAPbI_3$  の基礎物性について述べる。

### 結晶構造

$ABX_3$  の組成式で表される化合物がペロブスカイト構造を形成するかどうかは、式 (1.4) の Goldschmidt の Tolerance Factor によって決まることが知られている<sup>[42]</sup>.

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.4)$$

ここで、 $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_X$  はそれぞれ、A サイト、B サイト、X サイトのイオン半径である。ペロブスカイト構造が形成されるのは、 $t$  がおよそ 0.71–1 となるイオン半径の組み合わせの場合である。一般的に、 $t$  の値が小さければ正方晶系や直方晶系となり、 $t$  の値が大きければ 2 次元構造などを形成することが多い。

$MAPbI_3$  は、温度変化により結晶相転移を起こし、327 K 以上で立方晶、165–327 K では正方晶、165 K 未満では直方晶となる。図 1.5 に各結晶形の  $MAPbI_3$  の単位格子を示す。ミラー指数が表す結晶の方位は立方晶と正方晶・直方晶で異なり、立方晶において  $\langle 110 \rangle$  で表される結晶方位は、正方晶の結晶方位  $\langle 100 \rangle$ 、直方晶の結晶方位  $\langle 100 \rangle$  および  $\langle 010 \rangle$  と対応し、立方晶の結晶方位  $\langle 100 \rangle$  は、正方晶・直方晶の結晶方位  $\langle 110 \rangle$

と対応する。本論文では、特に記載のない限り MAPbI<sub>3</sub> の結晶形は正方晶であることを前提として表記する。

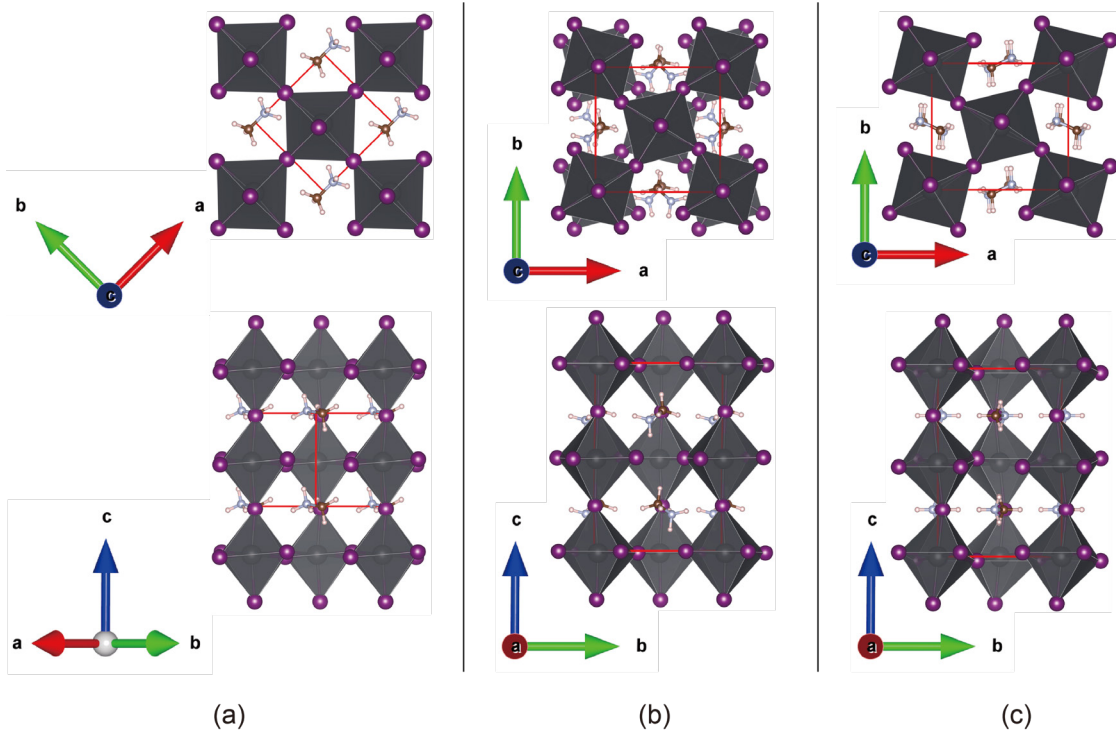


図 1.5 (a) 立方晶, (b) 正方晶, (c) 直方晶の MAPbI<sub>3</sub> の結晶構造<sup>[43, 44]</sup>

#### 電子構造と光吸収特性・電荷輸送特性

MAPbI<sub>3</sub> の電子構造は[PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体構造を形成する Pb 原子と I 原子の影響を強く受ける。図 1.6 に[PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>の混成軌道の分子軌道ダイアグラムを示す。価電子帯上端 (Valence Band Maximum : VBM) は Pb の 6s と I の 5p の反結合性軌道により形成される。また伝導体下端 (Conduction Band Minimum : CBM)も Pb 6p と I 5p の反結合性軌道により形成されるが、Pb 6p 軌道の性質が強く表れる。また、有機無機ハイブリッドペロブスカイトにおいて、A サイトカチオンのエネルギー準位はバンド端から離れているため、A サイトカチオンは VBM や CBM 付近の電子構造には影響を与えない。一方で、A サイトカチオンの変更は[PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体構造中の Pb-I 結合角や結合長を変化させ、バンドギャップに影響を与える<sup>[45-47]</sup>。

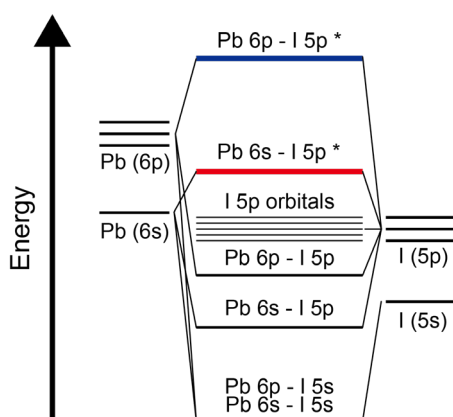


図 1.6  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  の混成軌道の分子軌道ダイアグラム<sup>[48]</sup>

有機無機ハイブリッドペロブスカイトは、太陽電池として従来用いられてきた Si や GaAs と比べて高い光吸収係数が特徴であり、厚さ 500 nm 程度の活性層膜厚においても可視光の大部分を吸収し、優れた太陽電池特性を示す。この高い光吸収係数の起源は、直接遷移型の電子遷移と高い状態密度である。

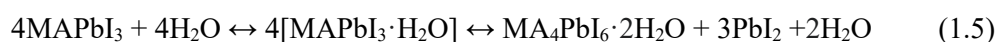
半導体の光吸収特性は、価電子帯 (Valence Band : VB) と伝導帯 (Conduction Band : CB) 間の結合状態密度 (Joint Density of States : JDOS) と遷移確率により決定される。JDOS は CB と VB の状態密度 (Density of States : DOS) で決まり、CB と VB を形成する原子軌道に依存する。三重縮退した p 軌道は、s 軌道に比べ DOS が大きいいため、光吸収係数の観点では、p 軌道で構成される VBM から p 軌道で構成される CBM に遷移する  $\text{MAPbI}_3$  の光学遷移は理想的である。また、遷移の際にフォノンの介在による運動量変化が必要な間接遷移型の半導体と比較して、直接遷移型の半導体は電子遷移の確率が著しく高い。したがって、 $\text{MAPbI}_3$  は間接遷移型の Si や、直接遷移型であるものの、p 軌道で構成される VBM から s 軌道で構成される CBM に遷移する GaAs と比較して非常に優れた光吸収係数を示す<sup>[49]</sup>。

$\text{MAPbI}_3$  に光を照射すると、基本的にはバンド間遷移により自由電荷を生成するが、吸収端付近では励起子吸収の影響が強く表れる。 $\text{MAPbI}_3$  における励起子結合エネルギーは 20–50 meV と小さく、励起子は室温において解離され、数 ps 以内に自由電荷が形成される。生成した自由電荷はペロブスカイト中を輸送される。この時、自由電荷が再結合するまでに電荷輸送層との界面に到達する必要があるため、電荷が電荷輸送層に取り出されるためには、拡散長が長いことが望ましい。 $\text{MAPbI}_3$  の拡散長は単結晶で 175

$\mu\text{m}$ , 薄膜中でも  $2.2 \mu\text{m}$  と, 典型的なペロブスカイト太陽電池の膜厚である  $500 \text{ nm}$  よりも十分大きく,  $\text{MAPbI}_3$  で生成した自由電荷は高い収率で電極へ取り出される<sup>[50]</sup>.

#### 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの安定性

優れた光吸収特性, 電荷の輸送特性から有機無機ハイブリッドペロブスカイトは次世代太陽電池として期待されるが, 水に対する安定性は実用化に向けた大きな課題となっている<sup>[51, 52]</sup>. 大気中に放置した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜は, 式 (1.5) に示す反応により水和物を形成し, 分解が進行することが報告されている<sup>[53]</sup>.



$\text{MAPbI}_3$  と一水和物の  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の間の反応は可逆的であり, 空気中の水分と反応して形成された  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は, 薄膜を乾燥させることで  $\text{MAPbI}_3$  に戻すことができる. 一方で一水和物の  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  から二水和物  $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  への変換は完全に可逆とはならず, 二水和物  $\text{MA}_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が形成された場合は, 薄膜を乾燥させても  $\text{MAPbI}_3$  に完全には戻らない<sup>[54]</sup>. ペロブスカイト太陽電池の活性層に  $\text{MAPbI}_3$  を用いた場合,  $\text{MAPbI}_3$  層の水和に伴って変換効率が減少し, 薄膜を乾燥させることで変換効率が回復するが,  $J-V$  特性におけるヒステリシスが增大するなど, 特性は完全には回復しないことが報告されている<sup>[53]</sup>. これらの安定性の課題の解決のため, 表面の不動態化処理<sup>[55-57]</sup>, 太陽電池素子の封止<sup>[58, 59]</sup>, 低次元ペロブスカイトの利用など, 様々な手法が提案されている.

### 1.3.2 低次元ペロブスカイト

#### 低次元ペロブスカイトの分類

$\text{ABX}_3$  で表される構造が 3 次元ペロブスカイトを形成するかは A サイトカチオンと  $[\text{BX}_6]^{4-}$  八面体の大きさにより決定される. 式 (1.4) の Tolerance Factor の条件を満たさない嵩高いカチオンを A サイトに導入すると, 3 次元ペロブスカイトの  $[\text{BX}_6]^{4-}$  八面体がカチオンにより分断され, 低次元ペロブスカイトが形成される. 用いる材料に応じて, 各低次元ペロブスカイトは図 1.7 に示すように,  $[\text{BX}_6]^{4-}$  八面体が完全に分断された 0 次元ペロブスカイト, ロッド状に分断された 1 次元ペロブスカイト, シート状に分断された 2 次元ペロブスカイトに分類される. これらの低次元ペロブスカイトは,  $[\text{BX}_6]^{4-}$  八面

体がネットワークを形成する高次構造と考えることができる。以下では、本研究に用いた2次元ペロブスカイトについて示す。

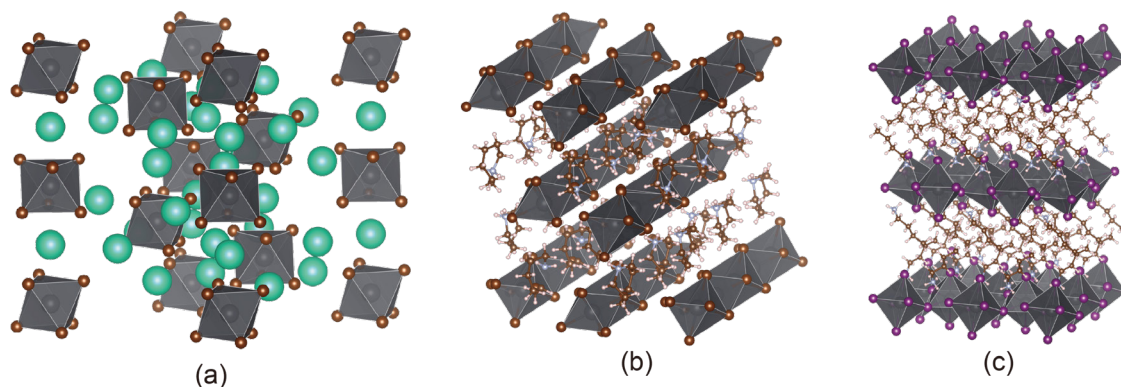
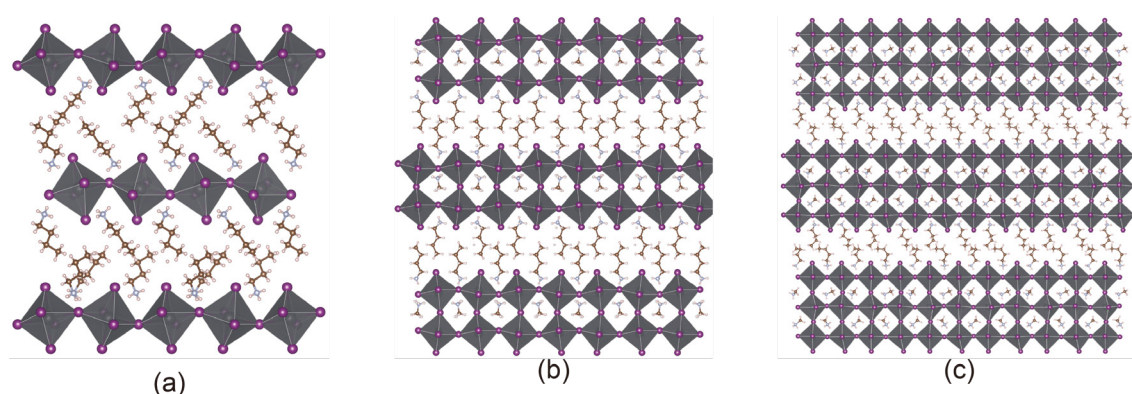


図 1.7 (a)0次元ペロブスカイト<sup>[60]</sup>, (b)1次元ペロブスカイト<sup>[61]</sup>, (c)2次元ペロブスカイトの構造

## 2次元ペロブスカイト

2次元ペロブスカイトの構造は、 $[BX_6]^{4-}$ の八面体からなる層を絶縁性の有機スペーサーで挟んだ構造となっている。図 1.8 に示すように、有機スペーサーに挟まれる八面体層数は、2次元ペロブスカイト前駆体材料の調整により制御することができる。有機スペーサーに挟まれる八面体層数が  $n$  である2次元ペロブスカイトは、八面体層数1の2次元ペロブスカイト前駆体と、3次元ペロブスカイト前駆体を、物質質量比で  $1:n-1$  の割合で混合した前駆体から得ることができる<sup>[62]</sup>。実際の実験では、八面体層数が均質な薄膜を得ることは困難であり、薄膜中では異なる  $n$  の値を持つ2次元ペロブスカイトが混在することが多い<sup>[63, 64]</sup>。 $n$  の値が大きくなるにつれて、 $n$  の値が均質な薄膜を作製することは困難となり、2次元ペロブスカイトと3次元ペロブスカイトの混合膜となる。本論文では、 $n=1$  の2次元ペロブスカイトの前駆体溶液と  $\text{MAPbI}_3$  溶液を体積比  $1:n-1$  の割合で混合した溶液において、混合比から算出された八面体層数の平均を  $\langle n \rangle$  で表す。2次元ペロブスカイトでは、 $n \geq 6$  の形成は、3次元ペロブスカイトや  $n < 5$  の2次元ペロブスカイトに比べて熱力学的に不利であることが形成エンタルピーの議論から示されている<sup>[65]</sup>。このような2次元ペロブスカイトと3次元ペロブスカイトが混合した構造は、Mixed-dimensional Perovskite と呼ばれ、 $n \geq 6$  の構造は、疑2次元ペロブスカイト (Quasi-2D Perovskite) と呼称される。

図 1.8 (a)  $n=1$ , (b)  $n=2$ , (c)  $n=3$  の 2 次元ペロブスカイト

### 2 次元ペロブスカイトの分類

2 次元ペロブスカイトは、有機アンモニウムカチオンが 3 次元ペロブスカイトの八面体層を分断することにより形成される。有機アンモニウムは図 1.9 に示すように  $\langle 100 \rangle$  面<sup>[66]</sup>,  $\langle 110 \rangle$  面<sup>[67, 68]</sup>,  $\langle 111 \rangle$  面<sup>[69, 70]</sup>に沿って 3 次元ペロブスカイトを分断することができる。前駆体に用いる有機アンモニウムカチオンによって分断する結晶面は異なり、異なる 2 次元ペロブスカイト相が形成される。なお、分断する結晶面の方位を表す際の 3 次元ペロブスカイトの結晶形には慣習的に立方晶が用いられる<sup>[15]</sup>。現在までに合成されている 2 次元ペロブスカイトの大多数は  $\langle 100 \rangle$  面に沿って分断した 2 次元ペロブスカイトであり、本論文では  $\langle 100 \rangle$  面の 2 次元ペロブスカイトのみを用いた。

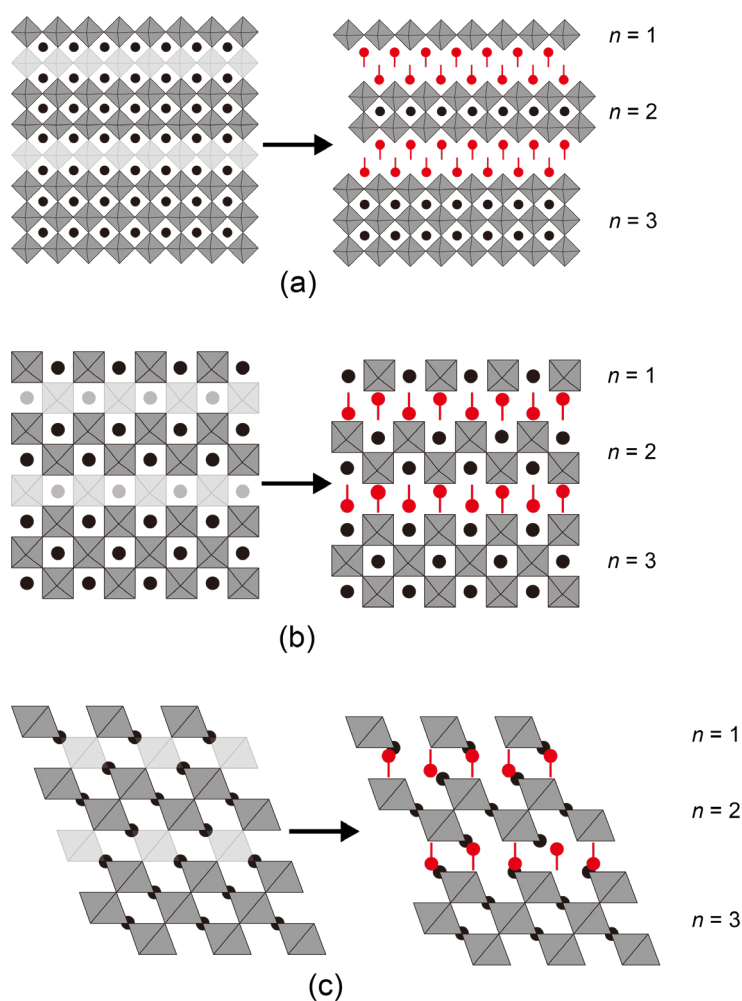


図 1.9 (a)  $\langle 100 \rangle$  面, (b)  $\langle 110 \rangle$  面, (c)  $\langle 111 \rangle$  面に沿って 3 次元ペロブスカイトを分断することにより形成される 2 次元ペロブスカイト

$\langle 100 \rangle$  面に沿って分断した 2 次元ペロブスカイトはさらに Ruddlesden-Popper (RP) 相<sup>[71]</sup>, Dion-Jacobson (DJ) 相, Alternating Cations in the Interlayer (ACI) 相に分類することができる. ここでは, 本研究で用いた RP 相, DJ 相について述べる.

#### (i) Ruddlesden-Popper 相

一般式で  $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  で表される結晶構造を有する.  $A'$  は 1 価の有機カチオンであり, 有機無機ハイブリッドペロブスカイトでは, 図 1.10 (a) に示す butylammonium (BA) に代表されるような脂肪族アンモニウムカチオンや phenethylammonium (PEA) のような芳香族アンモニウムカチオンが用いられる. 隣り合う八面体層は, 有機カチオンの 2 分子層により分断され, 有機カチオンのファンデルワールス力による比較的弱い相互作用

用により接続される。また、2分子層の有機カチオンが相互に貫入した配置をとることにより、有機層を隔てた2つの八面体層は、図 1.10 (b) のように八面体サイズの半分の大きさだけオフセットが存在する。

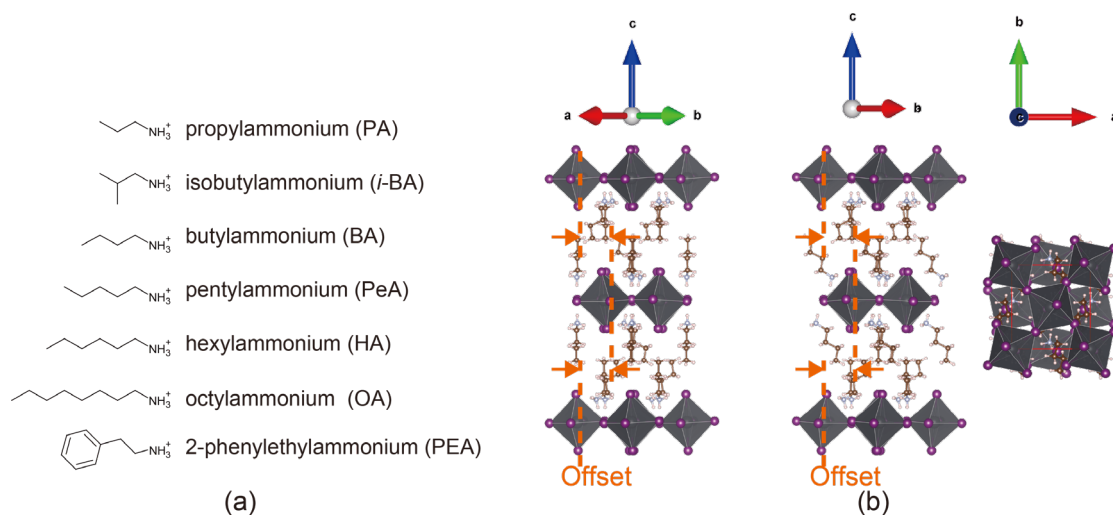


図 1.10 (a) Ruddlesden-Popper 相 2 次元ペロブスカイトの代表的な前駆体, (b)  $n = 1$  の Ruddlesden-Popper 相 2 次元ペロブスカイトの結晶構造

#### (ii) Dion-Jacobson 相

一般式で  $A''A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  で表される結晶構造を有する。  $A''$  は 2 価のカチオンであり、有機無機ハイブリッドペロブスカイトの場合は、図 1.11 (a) の butyldiammonium (BDA) に代表されるジアンモニウムカチオンが用いられる。2 価のカチオンは 2 つの八面体層と結合することができ、DJ 相ではジアンモニウムカチオンのイオン結合により隣り合う八面体層が接続される。また、隣り合う八面体層が 1 分子層に隔てられるという特徴から、DJ 相は図 1.11 (b) の結晶構造に示されるように有機層を隔てた 2 つの八面体層間のオフセットが存在しない。

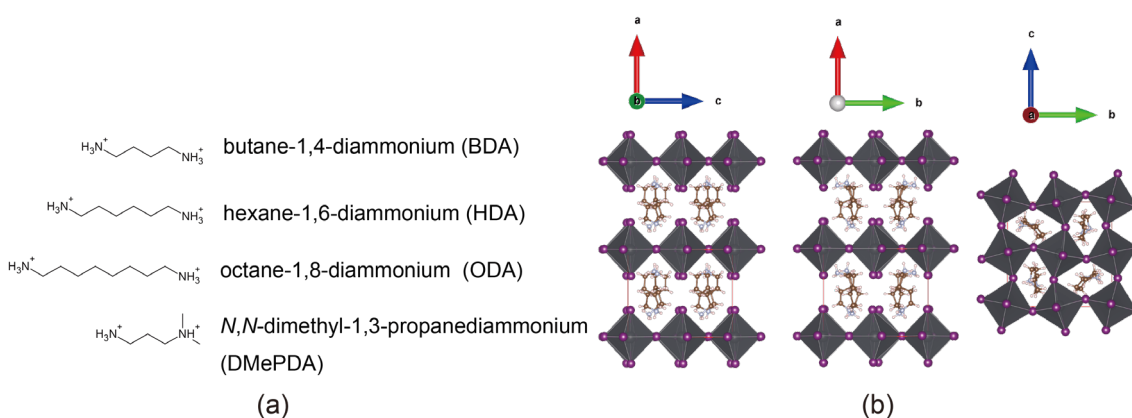


図 1.11 (a) Dion-Jacobson 相 2 次元ペロブスカイトの代表的な前駆体, (b)  $n = 1$  の Dion-Jacobson 相 2 次元ペロブスカイトの結晶構造

### 2 次元ペロブスカイトの電子構造・電気特性

2 次元ペロブスカイトは図 1.12 (a) に示すように,  $[BX_6]^{4-}$  八面体層と有機アンモニウムカチオン層から構成される量子井戸構造を形成し, 3 次元ペロブスカイトとは異なる電子状態を示す. B サイトに鉛, X サイトにヨウ素を用いた 2 次元ペロブスカイトでは,  $\text{MAPbI}_3$  と同様に, CBM が I 5p と Pb 6s 軌道の混成軌道, VBM が主に Pb 6p 軌道で構成される. 一方で, 有機アンモニウムカチオンが障壁となり  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体層が分断されることにより, 図 1.12 (b) に示すようにエネルギーバンドの縮退が一部解け, 3 次元ペロブスカイトに比べてバンドギャップが拡大する<sup>[48]</sup>.

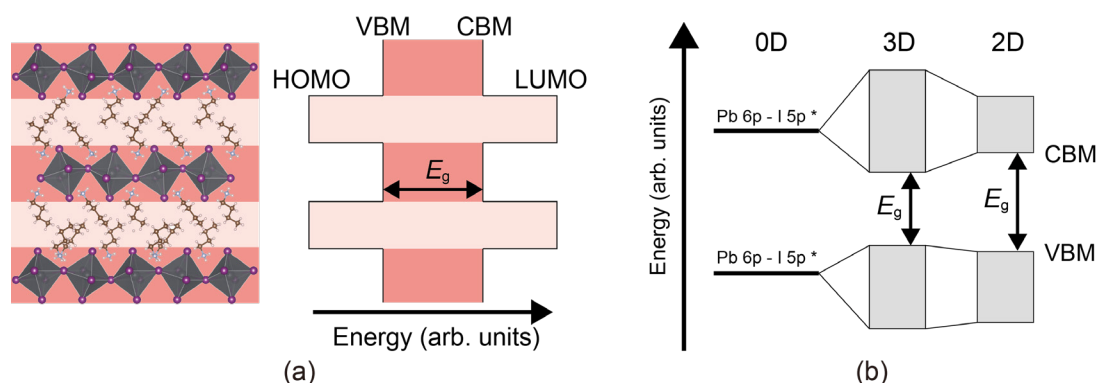


図 1.12 (a) 2 次元ペロブスカイトの量子井戸構造, (b) 0 次元系, 3 次元系, 2 次元系のペロブスカイトのエネルギーダイアグラム<sup>[48]</sup>

また, 有機アンモニウムカチオン層が形成する HOMO は  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体層の VBM より深く, 有機アンモニウムカチオン層の LUMO は八面体層の CBM より浅い. したが

って、2次元ペロブスカイト中で生成した励起子は八面体層中に閉じ込められて局在化する(量子サイズ効果)。また、有機アンモニウムカチオン層は $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体層と比較して誘電率が小さく、励起子を構成する電子と正孔間に働くクーロン力の遮蔽が小さくなる。したがって、八面体層中の電子と正孔は強く結びつく(誘電閉じ込め効果)<sup>[18, 72]</sup>。

これらの効果により、2次元ペロブスカイトの励起子束縛エネルギーは数百 meV に達し、3次元ペロブスカイトと比較して10倍以上大きい値を示す。この高い励起子束縛エネルギーは、発光デバイスにおいて高い発光量子効率をもたらす一方で、励起子を自由電荷に分離する際に必要なエネルギーが高くなるため、太陽電池応用には不利になる。

また、形成される量子井戸構造は、八面体層間の電荷輸送の障害となる。 $n=3$ の2次元ペロブスカイトの単結晶の抵抗率を評価した文献では、八面体層に平行方向の抵抗率が $10^8 \Omega\text{cm}$ 程度で3次元ペロブスカイトとほぼ同等であるのに対し、八面体層に垂直方向の抵抗率は $10^{11} \Omega\text{cm}$ 程度となる。また、 $n=3$ または4の2次元ペロブスカイトの正孔・電子移動度を Space-charge-limited Current (SCLC) 法により評価した文献では、八面体層内方向の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるのに対し、八面体層に垂直方向の移動度は $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度となり、量子井戸構造のエネルギー障壁により電荷輸送が阻害されることが報告されている<sup>[16, 17]</sup>。

## 2次元ペロブスカイトの安定性

2次元ペロブスカイトは3次元ペロブスカイトと比較して、水に対して高い安定性を示す。一般的に、アルキル基を有する有機アンモニウムカチオンは、アルキル鎖が長くなるにつれて疎水性が向上する。2次元ペロブスカイトに用いられる嵩高い有機アンモニウムカチオンは、メチルアンモニウムなどに比べて疎水性が高く、この疎水性により水分に対して高い安定性を示す<sup>[73, 74]</sup>。

また、高い形成エネルギーも2次元ペロブスカイトの高い安定性の要因である。2次元ペロブスカイトでは層間の有機アンモニウムカチオンによるファンデルワールス力やイオン結合により高い形成エネルギーを示す。例えば、Ruddlesden-Popper相2次元ペロブスカイト $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$ からPEAIを取り除くのに必要なエネルギーは $\text{MAPbI}_3$ からMAIを取り除くのに必要なエネルギーと比較して0.36 eV高く、膜の分解が1000倍遅くなることがシミュレーションにより示されている<sup>[75]</sup>。

## 2 次元／3 次元積層構造

2 次元ペロブスカイトの高い安定性と、3 次元ペロブスカイトの高い光電変換効率を両立するため、 $n \geq 3$  の 2 次元ペロブスカイト、擬 2 次元ペロブスカイトの利用などが提案されている<sup>[73, 76-78]</sup>。これらの手法の中で、最も高い変換効率と安定性を実現できる手法として期待されるのが、図 1.13 のように 3 次元ペロブスカイト上に 2 次元ペロブスカイトを積層した 2 次元／3 次元積層構造である<sup>[79]</sup>。積層構造では、3 次元ペロブスカイトが光電変換における活性層の役割を果たし、2 次元ペロブスカイトが活性層から電荷輸送層・電極への電荷の輸送の役割と保護層の役割を担う。また 3 次元ペロブスカイト上に作製された 2 次元ペロブスカイトは、3 次元ペロブスカイトの欠陥を不動態化し、3 次元ペロブスカイトの欠陥に由来する非放射再結合を低減するため、2 次元／3 次元積層構造は 3 次元ペロブスカイトより高い開放電圧を示す<sup>[80]</sup>。したがって、2 次元／3 次元積層構造は 3 次元ペロブスカイトと比較して高い変換効率を示すことが多い<sup>[81-85]</sup>。

一方で、2 次元／3 次元積層構造の安定性と光電変換効率にはトレードオフの関係がある。3 次元ペロブスカイト上に積層される 2 次元ペロブスカイトを厚くすれば安定性は向上するが、変換効率は低下する<sup>[86, 87]</sup>。これは、3 次元ペロブスカイト上に積層される 2 次元ペロブスカイトが厚くなると、量子井戸構造の 2 次元ペロブスカイトが電荷の輸送の障害となることの原因である。

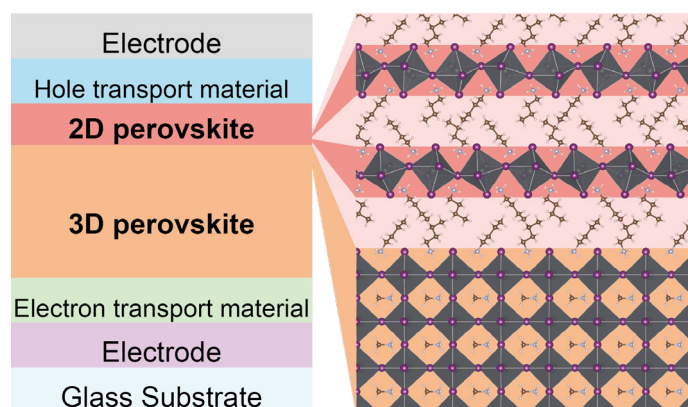


図 1.13 2 次元／3 次元積層構造太陽電池の概念図

### 1.3.3 2次元ペロブスカイトの配向制御

#### 2次元ペロブスカイトの配向制御

半導体性の $[BX_6]^{4-}$ 八面体層と絶縁性の有機アンモニウムカチオンからなる多重量子井戸構造を形成する2次元ペロブスカイトの電気特性は、その配向に大きく依存する。本論文では、2次元ペロブスカイト中の $[BX_6]^{4-}$ 八面体層の配向を、2次元ペロブスカイト配向と定義する。太陽電池などの縦型デバイスへの応用の観点では、図 1.14 (a) に示すような、 $[BX_6]^{4-}$ 八面体層が基板や電極に対して垂直となる配向が理想である。一方で2次元ペロブスカイトは図 1.14 (b) のように基板に対して水平に配向することが知られ<sup>[88]</sup>、縦型デバイスにおける電荷輸送を阻害する。特に、 $n = 1$  の2次元ペロブスカイトでは、光吸収特性に劣ることも相まって、1%程度の低い変換効率を示すことが多い<sup>[89-93]</sup>。

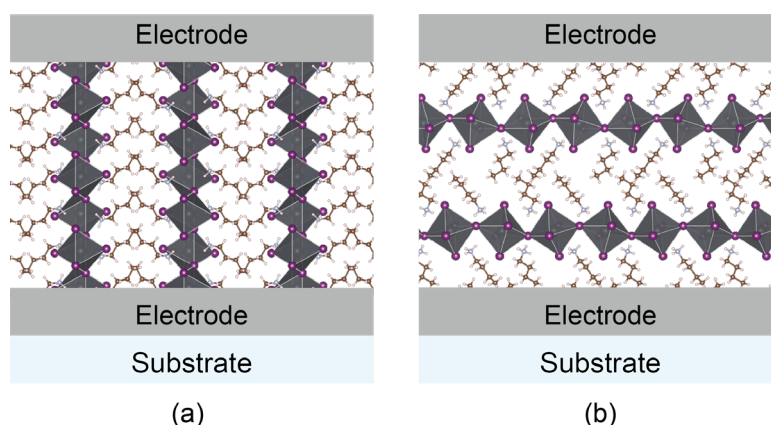


図 1.14 (a) 垂直配向2次元ペロブスカイトと (b) 水平配向2次元ペロブスカイト

2次元ペロブスカイトの配向が電気特性に大きな影響を与えることから、2次元ペロブスカイトの配向制御は盛んに研究されている。Cao らは2015年、 $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  からなる  $n \geq 2$  の2次元ペロブスカイトからなる太陽電池を報告し、 $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$  薄膜において4.02%の変換効率を達成した。また、 $n \leq 2$  の2次元ペロブスカイトでは水平配向が支配的となるが、 $n \geq 3$  においては垂直配向が支配的となることを報告した<sup>[94]</sup>。Tsai らは2016年、ホットキャスト法により作製した  $BA_2MA_3Pb_4I_{13}$  薄膜において2次元ペロブスカイトの垂直配向について報告し、太陽電池素子の変換効率12.52%を達成した<sup>[95]</sup>。その後、作製手法<sup>[96-100]</sup>、前駆体材料<sup>[85, 96, 101-103]</sup>、溶媒<sup>[104, 105]</sup>、添加剤<sup>[106, 107]</sup>を制御することによる2次元ペロブスカイトの配向制御が多く提案されている。

## 2次元ペロブスカイトの配向評価

2次元ペロブスカイトの配向は主に図 1.15 (a) に示す微小角入射広角 X 線散乱法 (Grazing-incidence Wide-angle X-ray Scattering : GIWAXS 法) により評価される。  $Q < 8.0 \text{ nm}^{-1}$  の領域では 3次元ペロブスカイト由来の回折は存在しないため、  $Q < 8.0 \text{ nm}^{-1}$  の領域で得られる領域は 2次元ペロブスカイトに由来すると考えることができる。 2次元ペロブスカイトの配向は、 2次元ペロブスカイトに由来する回折が、 GIWAXS 像のどの方向に得られるかによって評価できる。 図 1.15 (b) に GIWAXS 法で得られる回折パターンと、 2次元ペロブスカイトの配向の対応を示す。  $Q < 8.0 \text{ nm}^{-1}$  の 2次元ペロブスカイトの八面体層間隔に当たる回折が  $Q_z$ ,  $Q_{xy}$  方向に得られるとき、 2次元ペロブスカイトはそれぞれ図 1.15 (c) のように水平・垂直に配向していることを示す。 また、 斜め方向に得られる回折は、 2次元ペロブスカイトの傾斜配向を示す。

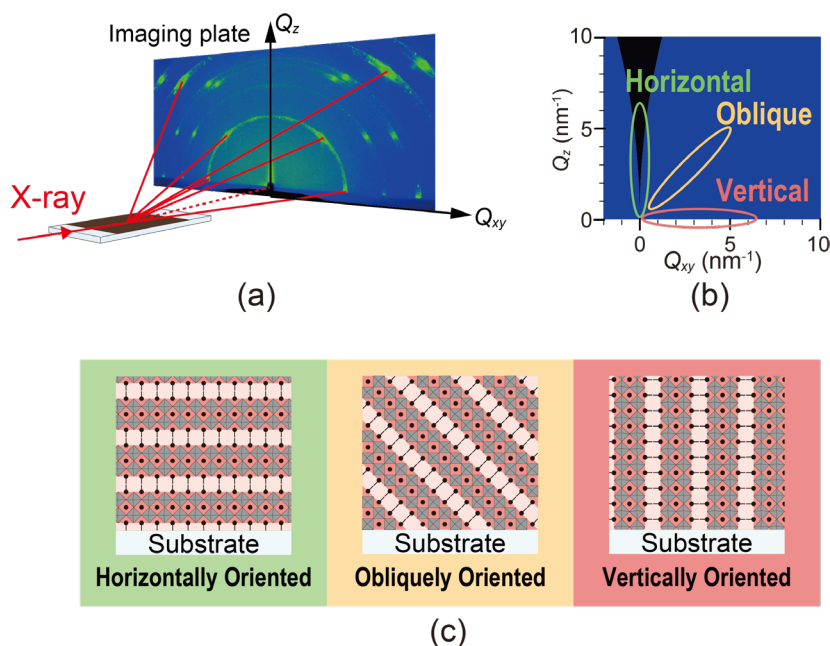


図 1.15 GIWAXS 法の概念図, (b) GIWAXS 像と 2次元ペロブスカイトの配向の関係  
(c) 水平配向, 垂直配向, 傾斜配向の 2次元ペロブスカイト

## 2次元/3次元積層構造中の 2次元ペロブスカイトの配向制御

2次元/3次元積層構造では、 2次元ペロブスカイトが 3次元ペロブスカイトと電荷輸送層・電極の間に形成されるため、 2次元ペロブスカイトの配向が変換効率に多大な影響を与える。 そのため、 配向制御を志向した研究が複数報告されている。

Kuo らは、CsPbBr<sub>3</sub> 単結晶薄膜上に水平配向と垂直配向が混在した 2 次元ペロブスカイト PEA<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub> を作製し、水平配向に比べて垂直配向が積層構造における電荷輸送に優れることを示した<sup>[108]</sup>。一方で、形成される 2 次元ペロブスカイトの多くは水平配向であり、配向の選択的な制御はできていない。Niu らは PEAI を用いた 2 次元/3 次元積層構造太陽電池を作製し、その高い光電変換効率を 2 次元ペロブスカイトの垂直配向により説明した<sup>[109]</sup>。また、積層構造の GIWAXS 測定で PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> とは異なる回折が得られたことから、2 次元ペロブスカイトの垂直配向を示唆した。しかし、実際には積層構造の GIWAXS 測定において得られた回折は水平配向した PEA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> などの  $n \geq 2$  の 2 次元ペロブスカイトに由来する回折であり<sup>[110]</sup>、2 次元ペロブスカイトの明確な垂直配向は示されていない。また、Jang らは基板界面近傍に  $n$  の大きい 2 次元ペロブスカイト、薄膜表面近傍に  $n$  の小さい 2 次元ペロブスカイトが分布した薄膜を作製し、2 次元ペロブスカイトの垂直配向を主張した。しかし、2 次元ペロブスカイトの垂直配向に由来する測定結果は得られていない<sup>[111]</sup>。このように、複数の文献で配向制御の可能性について言及しているが、実際には 3 次元ペロブスカイト上の 2 次元ペロブスカイト配向の選択的な制御は実現されていない。

## 1.4 本研究の目的と論文の構成

本研究では、塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御を目的とする。一軸掃引塗布過程における結晶成長に着目し、低分子有機半導体が形成する高次構造の配向、および 3 次元ペロブスカイト上に作製する 2 次元ペロブスカイトの配向を制御する。

第 2 章では、嵩高い *tert*-ブチル基を有し、分子の配向および高次構造のカラムの配向制御が困難であった低分子有機半導体 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl-29*H*,31*H*-phthalocyanine (*t*-BuPcH<sub>2</sub>) について、結晶成長速度を考慮した超低速の一軸掃引塗布法により配向薄膜を作製する。また、高い配向性に基づく薄膜の光学特性・電気特性について述べる。

第 3 章では、2 次元/3 次元積層構造において、3 次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて 2 次元ペロブスカイトの配向を制御する、テンプレート成長による配向制御を提案する。一軸掃引塗布法を用いた 3 次元ペロブスカイトから 2 次元ペロブスカイトへの変換によりテンプレート成長を誘起し、作製した積層構造中の 2 次元ペロブスカイトの配向を評価する。また、3 次元ペロブスカイトと 2 次元ペロブスカイトの格子整合がテンプレート成長による配向制御に与える影響を評価する。

第 4 章では、Dion-Jacobson 相を用いることにより、2 次元/3 次元積層構造中の 2 次元ペロブスカイトの八面体層数、および 2 次元ペロブスカイトの配向を制御することを提案する。また、Dion-Jacobson 相 2 次元/3 次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、積層構造中の 2 次元ペロブスカイトの配向が太陽電池特性に与える影響について述べる。

第 5 章では、各章で得られた知見をまとめ、本研究の結論を述べる。

## 第2章 一軸掃引塗布法によるフタロシアニン誘導体分子配向薄膜の作製

### 2.1 緒言

1997年にペンタセンを用いた薄膜トランジスタにおいて、アモルファスシリコンと同等の  $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の移動度が報告されて以降、低分子有機半導体の研究は盛んにおこなわれている<sup>[112-114]</sup>。ペンタセンやルブレンなどの低分子有機半導体は高い移動度を示したが、有機溶媒に対する溶解性が極めて低いため、有機半導体の特徴である溶液プロセスを用いた半導体薄膜作製は困難であった。そこで、溶液プロセスによる作製を可能にするため、嵩高い置換基や長い置換基を導入することにより、有機溶媒に可溶性な低分子有機半導体が開発された。ペンタセンにトリイソプロピルシリルエチニル基を導入した 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-Pentacene) やベンゾチエノベンゾチオフェン (BTBT) にオクチル基を導入した 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene ( $\text{C}_8$ -BTBT) などの溶液プロセスによる薄膜作製が可能な有機半導体において、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超える移動度が報告されている<sup>[34, 115]</sup>。一方で、可溶性を発現させるために必要な長鎖アルキル基などの置換基の導入は、熱安定性を低下させることで知られており、有機溶媒に対する可溶性と熱安定性はトレードオフの関係にある。

本章では、可溶性と熱安定性を両立する手法として *tert*-ブチル基の導入に着目した。*tert*-ブチル基は短さと嵩高さを両立した置換基である。*tert*-ブチル基のような短く嵩高い置換基は、嵩高さにより有機半導体分子の相互作用を弱め、溶媒に対する可溶性を発現させる一方で、短さにより置換基の熱運動は抑制され、熱安定性を損なわないことが特徴である<sup>[116, 117]</sup>。特に、図 2.1 に示すフタロシアニンに *tert*-ブチル基を導入した 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl-29*H*,31*H*-phthalocyanine (*t*-BuPcH<sub>2</sub>) およびその金属錯体は、有機溶媒に対する可溶性と、電極形成などのプロセスに必要な  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  における熱安定性を兼ね備えていることが報告されている<sup>[118, 119]</sup>。また、*t*-BuPcH<sub>2</sub> およびその金属錯体は分子が基板に対して垂直となる、フタロシアニンとしては特異な分子パッキング構造をとることが示唆されており、配向薄膜の実現により高い二色性などの光学特性や、分子が形成するカラム軸方向への高い電気特性が期待できる<sup>[118, 120-123]</sup>。しかし、嵩高い *tert*-ブ

チル基による立体障害が分子の自己組織化を阻害する影響により、現在まで配向薄膜は得られていなかった。

本章では、 $t$ -BuPcH<sub>2</sub>の分子配向薄膜を実現する手法として一軸掃引塗布法であるバーコート法に着目した。バーコート法は結晶成長を伴う薄膜の形成により、分子が一軸に配向した薄膜が作製できることが報告されている<sup>[36,37]</sup>。嵩高い *tert*-ブチル基を有する  $t$ -BuPcH<sub>2</sub>の結晶成長速度が非常に低速であることを予想し、バーコート法による薄膜の作製を、結晶成長速度を考慮した超低速で行うことにより、 $t$ -BuPcH<sub>2</sub>の分子配向薄膜の作製を試みた。

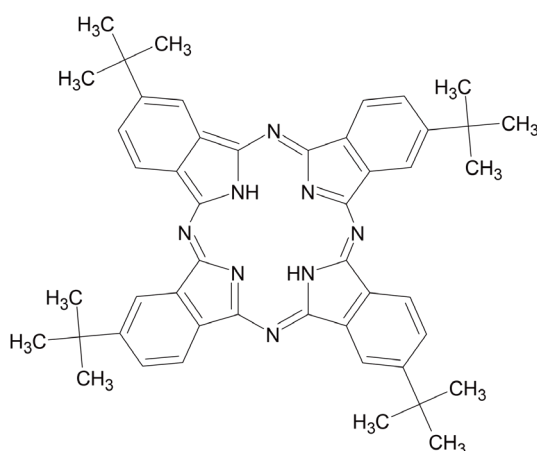


図 2.1  $t$ -BuPcH<sub>2</sub>の分子構造

## 2.2 実験方法

本研究に用いた試料は、次に述べる手順で調製した。溶液の調製には、予め用いる溶媒で共洗いを行ったスクリーン管を用い、試料の秤量は大気下で行った。 $t$ -BuPcH<sub>2</sub> (97.0%, Sigma-Aldrich) は再結晶により精製したものをを用いた。また、トランジスタ素子の作製に当たっては、昇華精製した  $t$ -BuPcH<sub>2</sub>を用いた。 $t$ -BuPcH<sub>2</sub>の粉末を電子天秤で量りとり、1,4-ジオキサランに溶解させて濃度 3 g/L の飽和溶液を調製した。溶液は超音波洗浄機により 99 分間攪拌したあと、PTFE フィルター (13JP020AN, アドバンテック東洋) で濾過した。

一軸掃引塗布法のバーコート法を用いて  $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 薄膜を作製した。バーコート法による製膜では、ホットプレート (DP-1S, アズワン) 上に基板を設置し、基板上に設置されたコーティングバー (OSP-03, オーエスジーシステムプロダクツ) に前駆体溶液を塗

布し、コーティングバーを一定速度で水平に掃引することにより薄膜を作製する。バーコート法による製膜は、図 2.2 に示すバーコート製膜装置により行った。コーティングバーは左右の X 軸ステージに固定されており、X 軸ステージの回転軸およびブラシレスモーター (BXM230-10, オリエンタルモーター) の回転軸にプーリーが固定されている。それぞれのプーリーを V ベルトにより連結し、ブラシレスモーターの回転を X ステージに伝えて X ステージを駆動させ、コーティングバーを一定速度で掃引した。作製する際の基板の温度は 60 °C とし、コーティングバーの掃引速度はモーターの回転速度により制御し、本研究では 33  $\mu\text{m/s}$  とした。製膜する際の基板として厚さ 0.7 mm のガラス基板を用いた。基板はアルカリ洗浄液 (セミコクリーン 56, フルウチ化学) と蒸留水で 10 分間超音波洗浄し、UV オゾンクリーナー (UV253, Filgen) により 10 分間オゾン洗浄を行った。

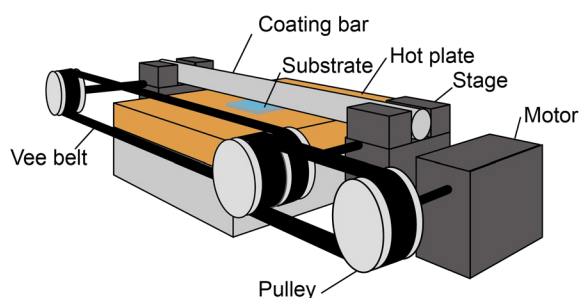


図 2.2 バーコート製膜装置

作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜を偏光顕微鏡 (ECLIPSE E600 POL, ニコン) を用いて観察した。また、偏光吸収スペクトルを分光測定装置 (C7473, 浜松ホトニクス) を用いて測定した。測定では、直径 100  $\mu\text{m}$  程度の円形の範囲の吸光度が測定された。原子間力顕微鏡 (SPM-9700, 島津製作所) およびカンチレバー (OMCL-AC200TS-C3, オリンパス) を用いて  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜の表面観察を行った。捜査範囲は 500 nm $\times$ 500 nm とし、捜査速度は 0.2 Hz とした。薄膜の X 線回折測定を全自動水平型多目的 X 線回折装置 (SmartLab, リガク) を用いて行った。測定はシンチレーション型検出器を用いて行い、入射 X 線には Cu K $\alpha$  線 (波長 0.154 nm) を用いた。

$t\text{-BuPcH}_2$  薄膜を活性層に用いたボトムゲート-トップコンタクト型電界効果トランジスタ (FET) を作製し、電界効果移動度を評価した。FET は熱酸化膜付きシリコン基板上に作製した。熱酸化膜の厚さは 300 nm であり、その比誘電率は 3.9 である。ポリイ

ミド前駆体 (AL1254, JSR) を  $\gamma$ -ブチラクトンで 20 倍に希釈した溶液を調製し、シリコン基板上にスピコートした。その後、150 °C のオーブンで 1 時間加熱することにより、シリコン基板を厚さ数 nm のポリイミドで被覆し、 $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 作製の際の濡れ性を改善した。バーコート法により  $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 薄膜を作製し、酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>) 6 nm と金 50 nm を真空蒸着により製膜した。チャンネル幅  $W$  は 500  $\mu\text{m}$  とし、チャンネル長  $L$  は 160  $\mu\text{m}$  とした。作製したトランジスタ素子の特性を半導体パラメータアナライザ (4115C, Agilent) により測定した。電界効果移動度  $\mu$  はトランジスタの電気伝達特性の飽和領域において、式 (2.1) を用いて算出した。

$$I_D = \frac{\mu WC}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (2.1)$$

ここで  $I_D$  はドレイン電流、 $C$  は絶縁膜の単位面積当たりの静電容量、 $V_G$  はゲート電圧、 $V_{th}$  は閾値電圧である。

### 2.3 薄膜中の光学特性

バーコート法により作製した  $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光顕微鏡像を図 2.3 に示す。図中左上の矢印はコーティングバーの掃引方向を表し、右下の十字の矢印は偏光顕微鏡の偏光子および検光子の偏光方向を表す。クロスニコル観察像は偏光子と検光子を回転させることで増光減光の周期がみられ、偏光子を製膜方向と平行にすると消光位となり、消光位から偏光子と検光子を 45° 回転させることで対角位となった。したがって、 $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 分子は一様配向していると考えられる。

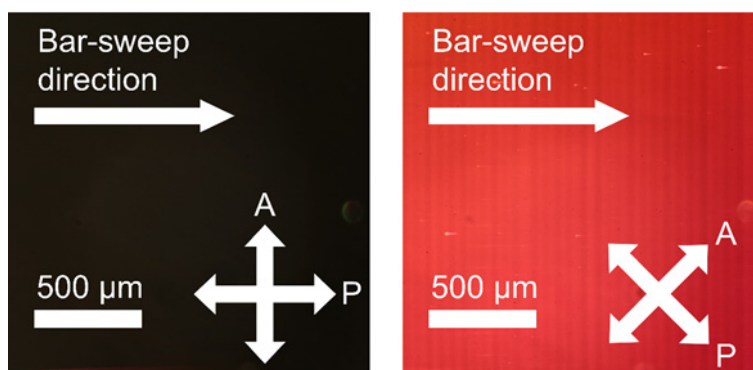


図 2.3 バーコート法により作製した  $t$ -BuPcH<sub>2</sub> 薄膜の偏光顕微鏡像

図 2.4 にバーコート法により作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜の偏光吸収スペクトルおよびを示す。図中の Parallel および Perpendicular はコーティングバーの掃引方向に対する入射偏光方向を示す。入射偏光をコーティングバーの掃引方向に対して垂直にした場合に吸収が最大となり、フタロシアニンの Q バンドに対応する吸収が得られた。この時の吸光度はピークとなる波長 639 nm において 0.07 と非常に小さい値となったが、これは作製した薄膜の膜厚が非常に小さいことが原因である。作製した薄膜の膜厚は 5.4–7.2 nm であり、これはフタロシアニン分子 3, 4 分子層に相当する。

入射偏光をコーティングバーに対して平行にした場合、吸光度は全波長にわたってほとんど 0 となった。この時、吸収ピーク波長における二色比はおよそ 50 となった。tert-ブチル基を導入したフタロシアニンを用いた薄膜では、亜鉛錯体において、約 5 の二色比が報告されているが、バーコート法を用いて作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜では、従来に比べて 10 倍以上高い二色比が得られた<sup>[124]</sup>。

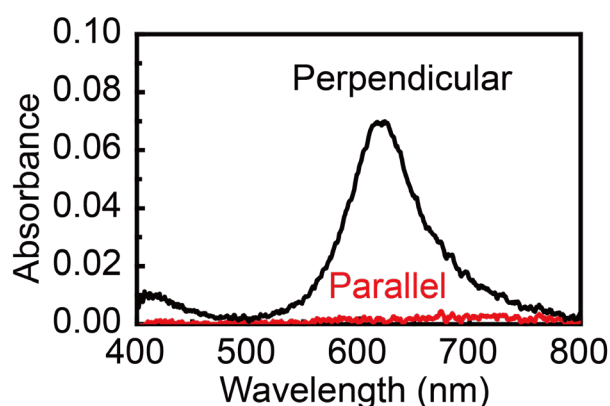


図 2.4 バーコート法により作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜の偏光吸収スペクトル

およそ 50 の優れた二色比が得られた原因として、薄膜中における  $t\text{-BuPcH}_2$  の特異な分子パッキング構造とバーコート法による高い配向性の実現が考えられる。分子カラム内において、フタロシアニン分子は通常図 2.5 (a) に示すように、分子面が基板面に対して斜めになるような分子パッキング構造をとる。これは、フタロシアニン分子が形成する分子カラムが基板面に対して水平に形成されやすく、また、カラム中で分子はカラム軸に対して斜めにパッキングするためである。フタロシアニン分子は分子面内方向に発達した  $\pi$  共役系を有し、分子面内方向に振動する光を強く吸収するため、分子面が基板面に対して斜めになっている場合、吸光度が最小となるような偏光角においても吸光

度はゼロにはならない。吸光度がゼロになるのは、入射光の振動電界  $E$  と入射光により生じる分極  $P$  が垂直であるとき、すなわち図 2.5 (b) に示すように、フタロシアニンの分子面が基板面に対して垂直になっている場合である。バーコート法により作製した薄膜中の  $t\text{-BuPcH}_2$  分子は、基板面に対して垂直となるような分子パッキング構造をとった結果、高い二色比が得られたと考えられる。 $tert$ -ブチル基を導入したフタロシアニンを導入したフタロシアニンでは、LB 法を用いた薄膜において、基板面に対して分子面が垂直になることが報告されており、今回の結果とも矛盾しない<sup>[120, 125]</sup>。一方で、 $tert$ -ブチル基を導入したフタロシアニンが基板面に対して分子面が垂直となる分子パッキング構造を有するにもかかわらず、従来は高い二色比を持つ薄膜は得られていなかった。これは嵩高い  $tert$ -ブチル基が分子の自己組織化を阻害し、高度に配向した薄膜を得ることができなかったことが原因であると考えられる。本研究において、バーコート法を導入して高度に配向した薄膜を作製した結果、高い二色比が得られたと考えられる。

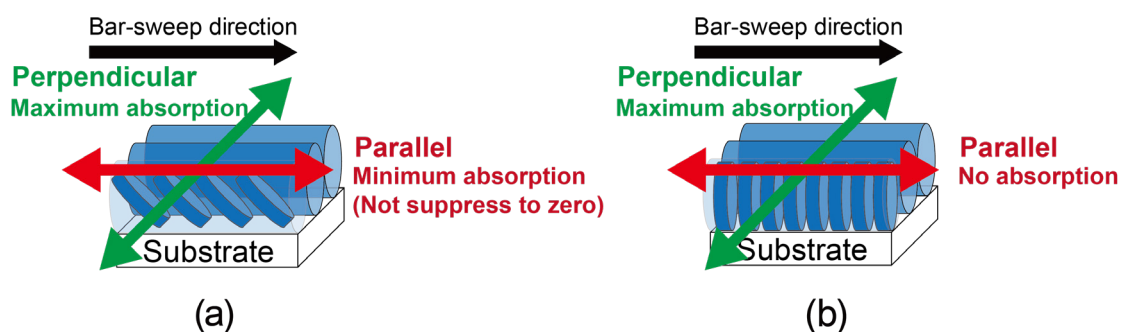


図 2.5 基板に対してフタロシアニン分子が (a) 斜め、(b) 垂直になる分子パッキング構造と偏光吸収特性。赤と緑の矢印は入射偏光を表す

## 2.4 薄膜中の分子パッキング構造

2.3 節においてバーコート法を用いて作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜は、基板面に対して分子面が垂直となる特異な分子パッキング構造をとることが示された。本節では、さらに詳細な分子パッキング構造を、X 線回折測定を用いて評価した。

図 2.6 (a) に  $2\theta/\theta$  測定を用いた X 線回折パターンを示す。17.7 Å の格子面間隔に起因する回折ピークが  $2\theta=5.0^\circ$  に得られた。 $t\text{-BuPcH}_2$  およびその金属錯体は分子が基板に対して垂直となる分子パッキング構造をとることから、17.7 Å の格子面間隔はカラムの積層間隔に相当すると考えられる。 $2\theta=5.0^\circ$  の回折ピークはブロードな形状を示したが、

これは作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜が薄く、X 線回折におけるコヒーレンス長が小さくなったことが原因である。Sherrer の式

$$L_c = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.2)$$

からコヒーレンス長  $L_c$  の値を算出すると 8.3 nm と見積もられ、膜厚とおおよそ一致した<sup>[126]</sup>。ただし  $\lambda$  は X 線の波長、 $\beta$  はピークの半値幅、 $\theta_B$  はブラッグ角、 $K$  は形状因子であり、 $K=0.94$  とした。図 2.6 (b) に  $2\theta=5.0^\circ$  における X 線ロックアップカーブを示す。半値幅  $0.03^\circ$  の単一のピークからなる X 線ロックアップカーブが得られた。この半値幅の値は物理気相成長により作製した CuPc 単結晶と同等であり、作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜の結晶性が非常に高いことが分かった。

図 2.7 に薄膜の AFM 像および AFM 像中の点 AB 間のラインプロファイルを示す。AFM 像から、テラスとステップからなる構造が確認された。点 AB のラインプロファイルから薄膜表面の分子ステップの高さを測定すると、 $18.6 \text{ \AA}$  と見積もられ、この値は X 線回折測定により得られた格子間隔とおおむね一致した。これらの結果は 2.3 節から得られた *t*-BuPcH<sub>2</sub> の分子面が基板面に対して垂直となっている分子パッキング構造と矛盾しない。

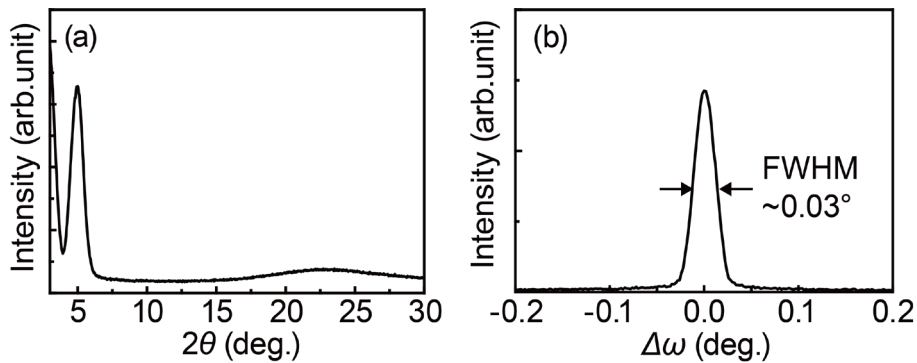


図 2.6 バーコート法により作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜の (a)  $2\theta/\theta$  測定を用いた X 線回折パターンと (b)  $2\theta=5.0^\circ$  における X 線ロックアップカーブ

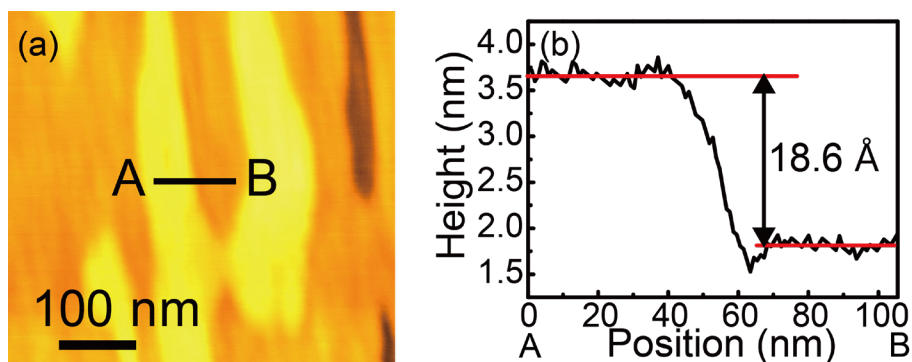


図 2.7 バーコート法により作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜の (a) AFM 像および (b) AFM 像中の点 AB 間のラインプロファイル

基板面内方向の分子パッキング構造を  $2\theta/\varphi$  測定および  $\varphi$  測定を用いた X 線回折測定により評価した。  $2\theta/\varphi$  測定においてコーティングバーの掃引方向に対して平行、垂直の格子面から得られた X 線回折パターンを図 2.8 に示す。それぞれの  $2\theta/\varphi$  測定では、図中右上に示す構成で測定を行った。掃引方向に対して平行方向の格子面からの X 線回折では、19.4 Å の格子面間隔に相当する  $2\theta = 4.54^\circ$  にピークが得られた。フタロシアニン分子の直径がおよそ 20 Å であることから<sup>[119, 125]</sup>、19.4 Å の格子面間隔は隣接するカラム間の間隔に相当すると考えられる。掃引方向に対して垂直方向の格子面からの X 線回折では、3.38 Å の格子面間隔に相当する  $2\theta = 26.37^\circ$  にピークが得られた。炭素原子のファンデルワールス半径がおよそ 3.4 Å であり、有機半導体は一般的に 3.3–3.5 Å の格子面間隔の  $\pi$  スタック間隔を有することから<sup>[119, 125]</sup>、3.38 Å の格子面間隔は  $\pi$  スタックに相当すると考えられる。また、それぞれのピークの半値幅は、図 2.8 (a), (b) それぞれ  $0.20^\circ$ ,  $0.21^\circ$  であり、半値幅から (2.2) 式に示す Sherrer の式を用いて求められる結晶子サイズはカラム間隔方向、 $\pi$  スタック間隔方向ともに 42 nm となった。

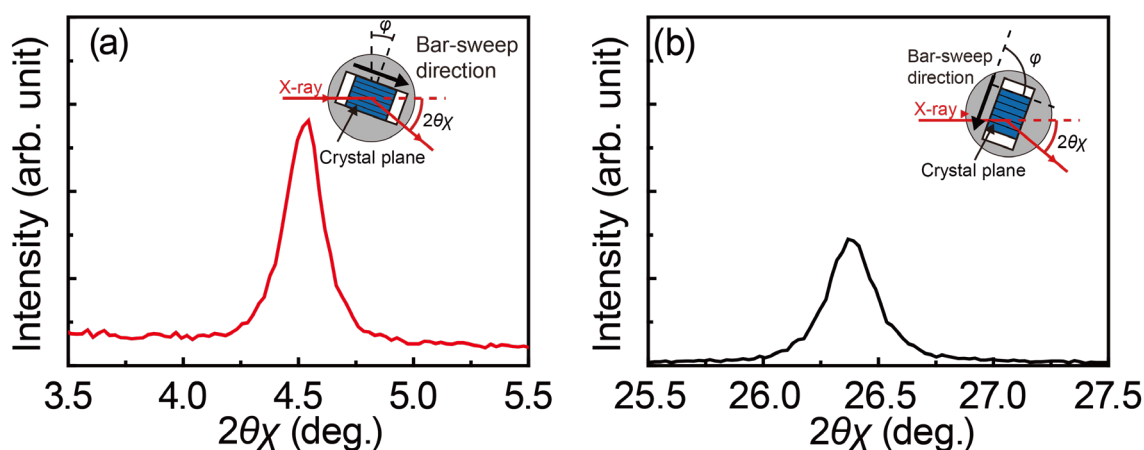


図 2.8  $2\theta\chi/\varphi$  測定において、コーティングバーの掃引方向に対して (a) 平行、(b) 垂直となる格子面から得られた X 線回折パターン

図 2.9 に  $2\theta\chi = 4.54^\circ$ 、 $2\theta\chi = 26.37^\circ$  のピークについて行った  $\varphi$  測定より得られたロッキングカーブを示す。横軸の  $\Delta\varphi$  は、コーティングバーの掃引方向に対する格子面の基板面内方向の角度として表した。カラム間隔に相当する  $2\theta\chi = 4.54^\circ$  におけるロッキングカーブでは、 $\Delta\varphi = 0^\circ$  および  $180^\circ$  にピークが得られた。カラム間隔に相当する格子面はコーティングバーの掃引方向に平行である、すなわち、*t*-BuPcH<sub>2</sub> が構成する分子カラムはコーティングバーの掃引方向に対して平行に形成されたと考えられる。また、 $\pi$  スタック間隔に相当する  $2\theta\chi = 26.37^\circ$  におけるロッキングカーブでは、 $\Delta\varphi = 90^\circ$  および  $270^\circ$  のピークが得られた。これより、 $\pi$  スタック間隔に相当する格子面はコーティングバーの掃引方向に対して垂直である、つまり、コーティングバーの掃引方向に対して分子面が垂直になるように *t*-BuPcH<sub>2</sub> 分子がスタックしたと考えられる。また、それぞれのロッキングカーブの半値幅はおよそ  $0.8\text{--}1.1^\circ$  と狭く、バーコート法により作製した薄膜の配向性は非常に高いことが分かった。偏光吸収スペクトル測定において得られた約 50 の非常に高い二色比は、作製した薄膜の高い配向性にに基づいていると考えられる。

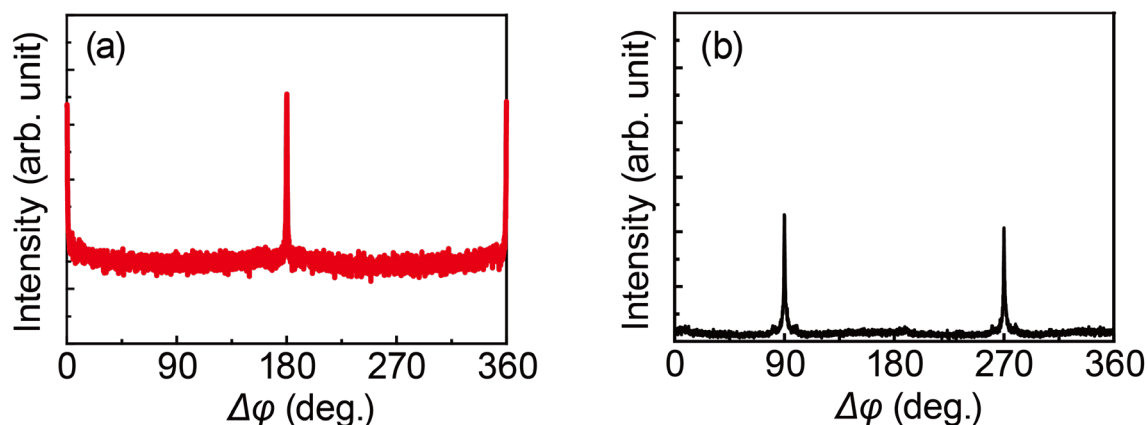


図 2.9 (a)  $2\theta\chi = 4.54^\circ$ , (b)  $2\theta\chi = 26.37^\circ$ のピークについて行った  $\phi$  測定より得られたロックンクカーブ

以上の結果から、作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜中における分子パッキング構造を図 2.10 に示す。 $t\text{-BuPcH}_2$  が構成する分子カラムはコーティングバーの掃引方向に対して平行に形成され、カラム軸に対して垂直に  $t\text{-BuPcH}_2$  分子がスタックする。また、カラム間隔とカラム積層間隔の比がおおよそ  $2:\sqrt{3}$  となることから、 $t\text{-BuPcH}_2$  は薄膜中でヘキサゴナル構造を形成すると考えられる。このような分子がカラム軸に対して垂直にスタックする分子構造では、 $\pi$  スタック方向に隣接する分子同士の分子軌道の重なりが大きく、カラム軸方向への優れた電気特性が期待できる<sup>[127]</sup>。

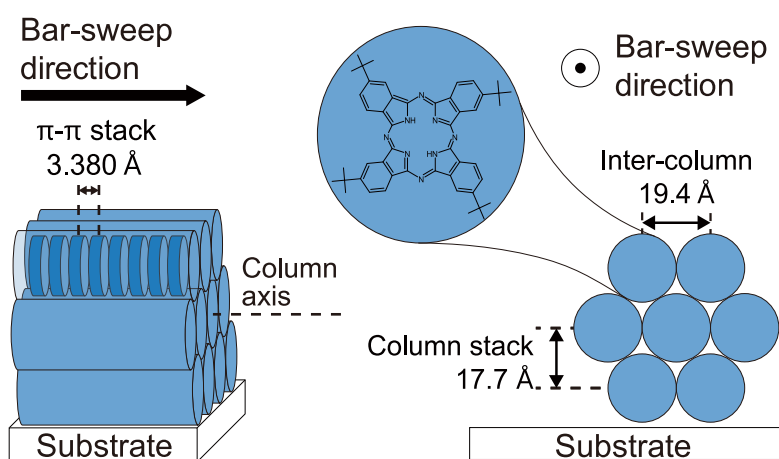


図 2.10 作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜中における分子パッキング構造

## 2.5 分子配向薄膜の電気特性

図 2.11 にポリイミドで被覆した熱酸化膜付きシリコン基板上に作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜のクロスニコルにおける偏光顕微鏡像を示す。図中の P および A の矢印は偏光顕微鏡の偏光子および検光子の透過軸を示す。図 2.3 と同様に、コーティングバーの掃引方向が偏光子の透過軸と平行な時に消光位となり、消光位から偏光子と検光子を  $45^\circ$  回転させることで対角位となった。したがって、ポリイミドで被覆したシリコン基板上に作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  は、ガラス基板上に作製した際と同様に一軸に配向していることが分かった。

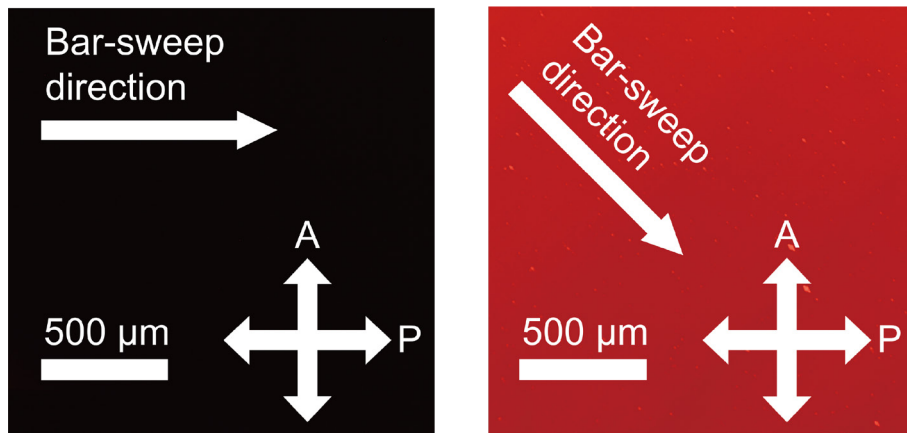


図 2.11 シリコン基板上に作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜の偏光顕微鏡像

バーコート法により作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な飽和特性と電気伝達特性を図 2.12 に示す。飽和特性はゲート電圧  $V_G = -80\text{ V}$  において測定し、電気伝達特性はドレイン電圧  $V_D = -80\text{ V}$  において測定した。作製した素子では、ドレイン電圧がゲート電圧より大きくなる領域で電流が飽和し、作製した素子はトランジスタとして動作した。典型的な素子の移動度は  $1.32 \times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、閾値電圧は  $-1.4\text{ V}$ 、オンオフ比は 55 となった。作製した  $t\text{-BuPcH}_2$  薄膜中の結晶子サイズは  $42\text{ nm}$  であり、作製した素子のチャンネル長  $160\text{ }\mu\text{m}$  と比較して小さい。そのため、作製したトランジスタ素子のチャンネル内には多数の結晶粒界が存在すると考えられる。したがって、結晶粒界によって電荷輸送が律速された結果、電界効果移動度が低く算出されたと考えられる。

チャンネル方向に対して平行・垂直にコーティングバーを掃引することにより製膜した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜を活性層に用いた場合の正孔移動度の平均は、それぞれ  $8.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  および  $2.70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、電界効果移動度は3倍の異方性が得られた。バーコート法により作製した薄膜中で *t*-BuPcH<sub>2</sub> はカラム構造を形成し、カラム軸方向の電荷輸送が支配的となる。バーコート法による製膜で、コーティングバーの掃引方向とカラム軸が水平に形成された結果、チャンネル方向と掃引方向が平行な場合の正孔移動度が高くなったと考えられる。

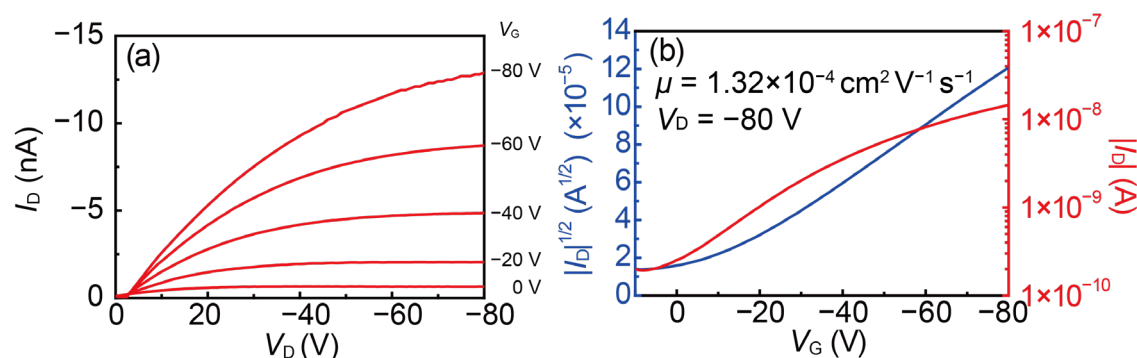


図 2.12 *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜を活性層とする薄膜トランジスタの典型的な (a) 飽和特性と (b) 電気伝達特性

## 2.6 結言

本章では、*t*-BuPcH<sub>2</sub> の結晶成長速度を考慮した超低速バーコート法を用いた製膜による *t*-BuPcH<sub>2</sub> 分子配向薄膜の作製を提案し、作製した薄膜の配向・光学特性・電気特性を評価した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. バーコート法で *t*-BuPcH<sub>2</sub> を作製することにより、薄膜中で分子が一様に配向し、非常に高い配向性で分子・カラムの方位が制御された薄膜の作製に成功した。
2. *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜はその高い配向性に由来して、偏光フィルムに匹敵する高い二色比を示し、従来同族体で得られている値の約 10 倍となった。
3. *t*-BuPcH<sub>2</sub> を活性層に用いた有機薄膜トランジスタ素子を作製し、その正孔移動度を評価したところ、移動度には異方性が現れ、チャンネル方向がカラム軸と平行となるときの移動度が高くなった。

## 第3章 3次元ペロブスカイト上へのテンプレート成長による Ruddlesden-Popper 相 2次元ペロブスカイトの配向制御

### 3.1 緒言

2009年に宮坂らにより発明されたペロブスカイト太陽電池は急速に発展を続け、その変換効率は発明からわずか10年余りの間にシリコン太陽電池に匹敵する25.7%に達した<sup>[84, 85, 128–134]</sup>。一方で、ペロブスカイト太陽電池の安定性の課題は依然残されている。ペロブスカイト太陽電池の実用化に当たっては、光照射に対する安定性や熱安定性などの有機無機ハイブリッドペロブスカイトの内的要因に対する安定性の他に、水分に対する安定性等の外的要因に対する安定性の向上が必須となる<sup>[135, 136]</sup>。

水分に対して安定な2次元ペロブスカイトを3次元ペロブスカイト上に積層した2次元/3次元積層構造はペロブスカイト太陽電池の安定性を向上させる優れた手法として注目されている<sup>[81, 82, 84–87, 137–139]</sup>。2次元/3次元積層構造中における2次元ペロブスカイトは前駆体に用いるアンモニウムカチオンの疎水性、および2次元ペロブスカイト構造自身の安定性により優れた安定性を示す<sup>[18, 140, 141]</sup>。

一方で、2次元/3次元積層構造には、2次元ペロブスカイトが3次元ペロブスカイトと電極間の電荷輸送を阻害するという課題がある。2次元ペロブスカイトは一般的に基板に対して水平に配向し、基板面外方向の電荷輸送を阻害する。そのため、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイト層が厚くなれば安定性が向上するが、変換効率が低下するというトレードオフがある<sup>[86, 87, 137]</sup>。このトレードオフは、図3.1(a)に示す積層構造を用いた太陽電池において、図3.1(b)のように3次元ペロブスカイト上の2次元ペロブスカイトが水平に配向し、3次元ペロブスカイトから電極方向への電荷の輸送を阻害することが原因である。一方で図3.1(c), (d)に示すように、3次元ペロブスカイト上の2次元ペロブスカイトが垂直または斜めに配向している状態では、電荷輸送は2次元ペロブスカイトに阻害されない。つまり、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向を制御できれば、安定性と変換効率のトレードオフは解決できる。しかし、3次元ペロブスカイト上の2次元ペロブスカイトの選択的な制御は実現できていなかった。

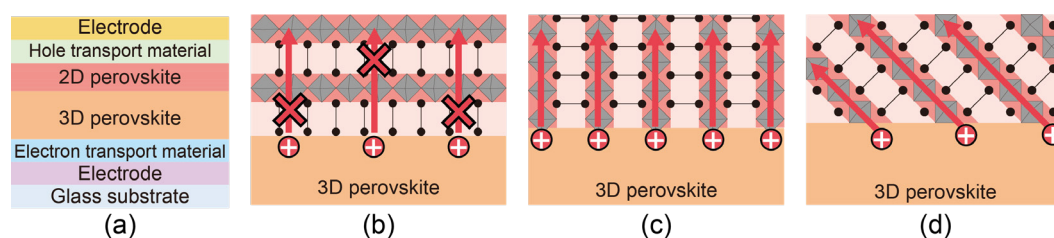


図 3.1 (a) 2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池の構造の概念図, (b) 水平配向, (c) 垂直配向, (d) 傾斜配向の2次元ペロブスカイトを用いた積層構造における電荷輸送の概念図

本章では, 2次元/3次元積層構造を作製する際の3次元ペロブスカイトの結晶方位に着目し, 3次元ペロブスカイトの結晶方位によって2次元ペロブスカイトの配向を制御することを提案した. 一般的な3次元ペロブスカイトは図 3.2 (a) に示す結晶方位  $[110]$  が基板に対して垂直となる  $(110)$  配向であり,  $(110)$  配向の3次元ペロブスカイト上では2次元ペロブスカイトの水平配向が誘起される. ここで, 2次元ペロブスカイトの配向は3次元ペロブスカイトの結晶方位  $[110]$  により決定されると考えれば, 図 3.2 (b) のように結晶方位  $[110]$  が基板に対して  $45^\circ$  傾いた  $(200)/(112)$  配向の3次元ペロブスカイトでは, 2次元ペロブスカイトの傾斜配向が誘起されると考えられる. このように2次元ペロブスカイトの配向は, 3次元ペロブスカイトの結晶方位により制御されることを提案した. 本論文では, この手法をテンプレート成長による配向制御と呼ぶ. テンプレート成長は2次元ペロブスカイト前駆体のヨウ化アルキルアンモニウム溶液を3次元ペロブスカイトと作用させることにより実現した. このとき, 3次元ペロブスカイト中のヨウ化メチルアンモニウムが, 溶液中のヨウ化アルキルアンモニウムと交換され, 3次元ペロブスカイト表面が2次元ペロブスカイトに変換されることで2次元/3次元積層構造が形成される.

本章では, テンプレート成長を用いた2次元/3次元積層構造中の Ruddlesden-Popper 相 2次元ペロブスカイトの配向制御に取り組んだ.  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  などの Ruddlesden-Popper 相は代表的な2次元ペロブスカイト相であり, butylammonium iodide (BAI) などのヨウ化アルキルアンモニウムを前駆体とする.  $(110)$  配向の3次元ペロブスカイトおよび  $(200)/(112)$  配向の3次元ペロブスカイトを用いた2次元/3次元積層構造を作製し, 積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向を評価した. また, 2次元ペロブスカイト前駆体材料のヨウ化アルキルアンモニウムを変更することで2次元ペロブスカイト

の格子定数を制御し、3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの格子整合が2次元ペロブスカイトの配向に与える影響について評価した。

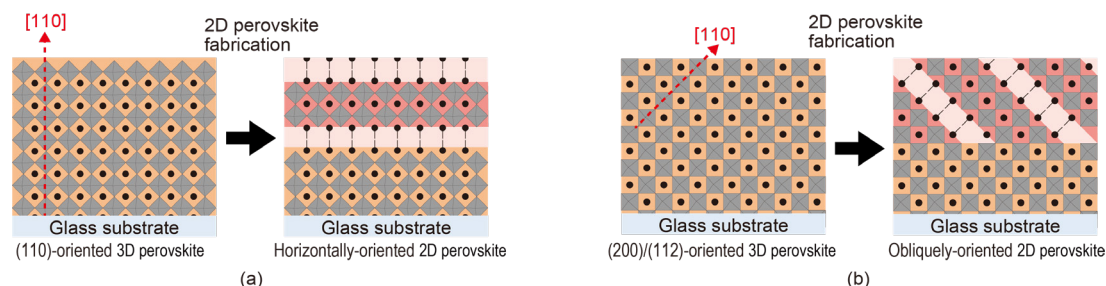


図 3.2 テンプレート成長による配向制御の概念図 (a) (110) 配向の 3 次元ペロブスカイト上に誘起される水平配向 2 次元ペロブスカイト, (b) (200)/(112) 配向の 3 次元ペロブスカイト上に誘起される傾斜配向 2 次元ペロブスカイト

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 使用した試料

本研究に用いた試料は、次に述べる手順で調製した。溶液の調製にはスクリー管を用いた。また試料の秤量はすべて窒素雰囲気下で行った。

#### 3 次元ペロブスカイト前駆体溶液の調製

3 次元ペロブスカイト前駆体として使用した  $\text{MAPbI}_3$  溶液および  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  溶液は、次に述べる手順で調製した。methylammonium iodide (MAI ; 99.0%, 東京化成工業) および  $\text{PbI}_2$  (99.99% trace metal basis, 東京化成工業) を物質量比 1:1 の割合で混合し、ジメチルスルホキシド (DMSO ; super dehydrated 99.0%, 富士フイルム和光純薬) に溶解させて 1.3 M の  $\text{MAPbI}_3$  溶液を調製した。同様に、MAI と  $\text{PbCl}_2$  (99.5%, 東京化成工業) および  $\text{PbI}_2$  を物質量比 3:1:4 の割合で混合し、DMSO に溶解させて 1.3 M の  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  溶液を調製した。それぞれの前駆体溶液には、0.2 M の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (99.998% trace metals basis, Sigma-Aldrich) を添加材として加え、攪拌子を入れた後に、温度 60 °C, 回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 4 時間以上攪拌した。

#### $n = 1$ の 2次元ペロブスカイト前駆体溶液の調製

2次元ペロブスカイト前駆体材料のヨウ化アルキルアンモニウムとして、propylammonium iodide (PAI ; 97.0%, 東京化成工業), isobutylammonium iodide (*i*-BAI ; 97.0%, 東京化成工業), butylammonium iodide (BAI ; 97.0%, 東京化成工業), pentylammonium iodide (PeAI ; 98.0%, 東京化成工業), hexylammonium iodide (HAI, Sigma-Aldrich), octylammonium iodide (OAI ; 98.0%, 東京化成工業) を用いた。八面体層数  $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの前駆体溶液は、ヨウ化アルキルアンモニウムと  $\text{PbI}_2$  を物質質量比 2:1 で混合し、DMSO に溶解させて 1.3 M の溶液を調製した。前駆体溶液には、0.2 M の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加材として加え、撹拌子を入れた後に、温度 60 °C、回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 4 時間以上撹拌した。

#### $n \geq 2$ の 2次元ペロブスカイト前駆体溶液の調製

$n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの前駆体溶液と  $\text{MAPbI}_3$  溶液を混合することで  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイト前駆体溶液を調製した。 $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトでは、溶液調製時の混合比から算出した  $n$  の値と、得られる 2次元ペロブスカイト薄膜の  $n$  の値は必ずしも一致しない。以下では、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの前駆体溶液と  $\text{MAPbI}_3$  溶液を体積比 1: $n-1$  の割合で混合した溶液において、混合比から算出された八面体層数の平均を  $\langle n \rangle$  で表す。

#### ヨウ化アルキルアンモニウム溶液の調製

3次元ペロブスカイト上への 2次元ペロブスカイトの積層に用いたヨウ化アルキルアンモニウム溶液は、それぞれのヨウ化アルキルアンモニウムを 2-プロパノール (IPA ; Super Dehydrated 99.7%, 富士フィルム和光純薬) に溶解させることで調製した。溶解させる際は、撹拌子を入れ、温度 60 °C、回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 1 時間以上撹拌した。

### 3.2.2 試料作製方法

3次元ペロブスカイト薄膜及び 2次元/3次元積層構造薄膜を作製する方法として、一軸掃引塗布法であるバーコート法を用いた。バーコート法による製膜では、ホットプレート上に基板を設置し、基板上に設置されたコーティングバー (OSP-00, オーエスジーシステムプロダクツ) に前駆体溶液を塗布し、コーティングバーを一定速度で水平に

掃引することにより薄膜を作製する。バーコート法による製膜は、図 3.3 に示すバーコート製膜装置により行った。

図 3.3 (a) のコーティングバー走査型バーコート製膜装置では、コーティングバーは左右の X 軸ステージに固定されており、X 軸ステージの回転軸およびブラシレスモーター (BXM230-10, オリエンタルモーター) の回転軸にプーリーが固定されている。それぞれのプーリーを V ベルトにより連結し、ブラシレスモーターの回転を X ステージに伝えて X ステージを駆動させ、コーティングバーを一定速度で掃引した。

図 3.3 (b) の基板ステージ走査型バーコート製膜装置では、コーティングバーは光学ステージによって固定されており、ホットプレート (PH121, MSA ファクトリー) を固定したアクチュエーター (LX2001CP-MX-B1-N-200, ミスミ) をブラシレスモーター (BXM230-A2, オリエンタルモーター) に連結した。ブラシレスモーターの回転によりアクチュエーターを駆動させてホットプレートを水平方向に一定速度で掃引し、相対的にコーティングバーを一軸方向に掃引した。

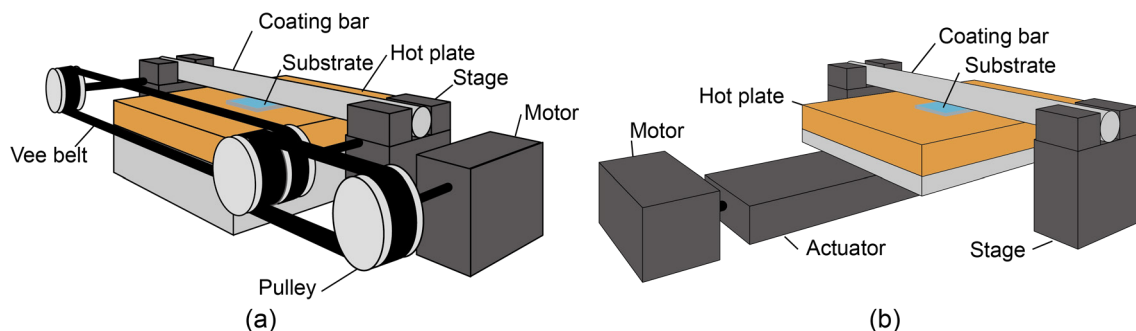


図 3.3 バーコート製膜装置 (a) コーティングバー走査型装置 (b) 基板ステージ走査型装置

2次元/3次元積層構造薄膜は、図 3.4 に示す 2 段階のバーコート法で構成されるデュアルバーコート法により作製した。まず 1 段階目のバーコートにより 3 次元ペロブスカイト前駆体溶液の液膜を形成し、液膜を加熱することで 3 次元ペロブスカイト薄膜を得た。作製する際の基板の温度は 100 °C とし、薄膜作製後も 100 °C に設定したホットプレート上に 10 分間静置することで溶媒の DMSO を乾燥させた。コーティングバーの掃引速度は 1000  $\mu\text{m/s}$  とした。また基板とコーティングバーの間には 0.7 mm の空隙を設けた。続いて、2 段階目のバーコートではヨウ化アルキルアンモニウム溶液を 3 次元

ペロブスカイト上で掃引した。バーコート時の基板温度は 80 °C，コーティングバーの掃引速度は 1000  $\mu\text{m/s}$  とし，基板とコーティングバーの間には 0.7 mm の空隙を設けた。

製膜する際の基板として厚さ 0.7 mm のガラス基板を用いた。基板はクロロホルム，アルカリ洗浄液 (セミコクリーン 56, フルウチ化学)，蒸留水および 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し，UV オゾンクリーナー (UV253, Filgen) により 10 分間オゾン洗浄を行った。その後，PEDOT:PSS (Clevios P VP Al 4083, Heraeus) を 3000 rpm の速度でスピコートすることにより，基板を PEDOT:PSS で被覆した。用いた PEDOT:PSS はメンブレンフィルター (25CS045AN, アドバンテック) により濾過し，スピコート後は 140 °C に設定したオーブンで 10 分間ベーキングを行った。

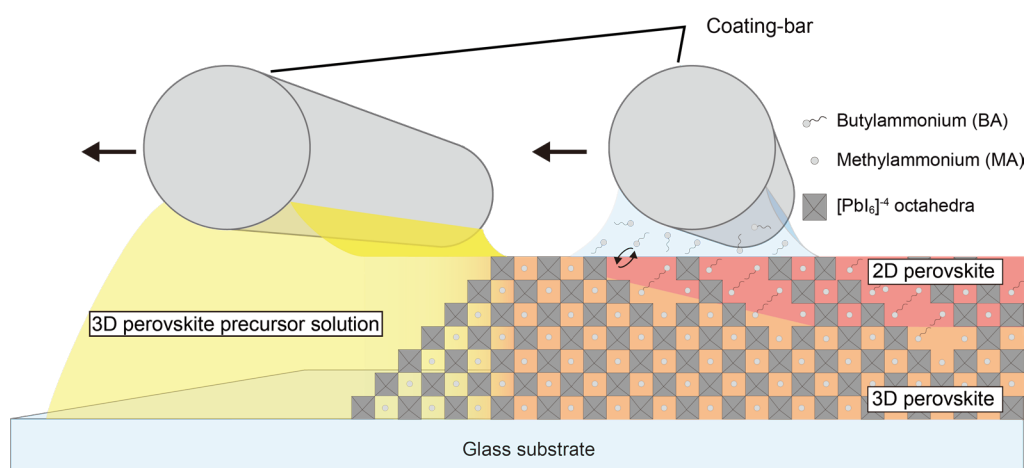


図 3.4 デュアルバーコート法による 2次元/3次元積層構造薄膜作製の概念図

### 3.2.3 評価方法

作製した薄膜の断面構造または表面形状をショットキー電界放出形走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM) (S-4300, 日立製作所, または SU-70, 日立製作所) により観察した。薄膜の吸光度は，紫外可視分光光度計 (UV-3150, 島津製作所) により測定した。また，薄膜の蛍光スペクトルを半導体レーザー (iBEAM-SMART-405-S, TOPTICA Photonics), 分光器 (TRIAX 320, 堀場製作所) および CCD 検出器 (Symphony, 堀場製作所) を備えた反射型顕微鏡 (OP-LR-1, オプトキューブ) により測定した。測定における励起波長は 404 nm である。蛍光スペクトル測定は励起光を基板側から入射する Bottom-PL 測定とペロブスカイト薄膜表面側から入射する Top-PL 測定を実施した。本研究で用いるペロブスカイト薄膜は波長 400 nm における吸光係数が大きく， $\text{MAPbI}_3$

では  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  に達する<sup>[142]</sup>. そのため, Bottom-PL 測定の場合は基板界面近傍で, Top-PL 測定の場合は薄膜表面近傍で励起光の大部分が吸収される. そのため, 基板界面近傍の蛍光および薄膜表面近傍の蛍光を区別して測定でき, それらの蛍光スペクトルを比較することで積層構造の形成が評価できる<sup>[81, 82, 111, 143]</sup>.

2次元/3次元積層構造薄膜中の2次元ペロブスカイトの配向については, 微小角入射広角X線散乱 (GIWAXS) 法により評価した. GIWAXS 法では以下に記述する3種類の装置を用いて測定を行った.

高輝度光科学研究センター (SPRING-8) のビームライン BL40B2 において2次元検出器 (Eiger2 S 500K, Dectris) を用いて GIWAXS 測定を行った. 入射 X 線には放射光 X 線を用い (波長 0.1 nm), X 線の入射角は  $0.26^\circ$ , 試料と検出器までの長さは 97.78 mm とした. 2次元検出器の大きさは  $77.1 \text{ mm} \times 38.4 \text{ mm}$  であり, 画素数は  $1028 \text{ pixel} \times 512 \text{ pixel}$  である.

また, X 線発生装置 (FR-E, リガク) と2次元検出器 (R-AXIS IV, リガク) を用いて GIWAXS 測定を行った. 入射 X 線には Cu K $\alpha$  線 (波長 0.154 nm) を用い, X 線の入射角は  $0.2^\circ$ , 試料と検出器までの長さは 300 mm とした. 2次元検出器の大きさは  $300 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$  であり, 画素数は  $3000 \text{ pixel} \times 1600 \text{ pixel}$  である.

さらに, 2次元検出器 (HyPix-3000, リガク) を備えた全自動水平型多目的 X 線回折装置 (SmartLab, リガク) を用いて GIWAXS 測定を行った. 入射 X 線には Cu K $\alpha$  線を用い, X 線の入射角は  $0.2^\circ$ , 試料と検出器までの長さは 65 mm とした. 2次元検出器の大きさは  $77.5 \text{ mm} \times 38.5 \text{ mm}$  であり, 画素数は  $775 \text{ pixel} \times 385 \text{ pixel}$  である.

3次元ペロブスカイト薄膜および2次元ペロブスカイト薄膜の X 線回折測定については, 全自動水平型多目的 X 線回折装置 (SmartLab, リガク) を用いて行った. 測定はシンチレーション型検出器を用いた  $2\theta/\theta$  法により行い, 入射 X 線には Cu K $\alpha$  線を用いた.

### 3.3 2次元/3次元積層構造薄膜の断面構造・表面形状と光学特性

図 3.5 に PEDOT:PSS 薄膜上にバーコート法で作製した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜, および作製した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜に対して, 濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートすることにより作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の断面 SEM 像を示す. 図中青色で示した領域が PEDOT:PSS, 赤色で示した領域がペロブスカイト薄膜である. 2次元/3次元積層構造の断面 SEM 像である図 3.5 (b) では, 2次元ペロブスカイトと3次元ペロブスカイトの判別は不可能であった. 断面 SEM 像から見積もられる膜厚は  $\text{MAPbI}_3$  薄膜, 2次元/3次元積層構造薄膜ともに 400 nm 程度であり, BAI 溶液をバーコートすることによる膜厚の変化はなかった. 一方で薄膜の表面形状は BAI 溶液をバーコートすることにより変化した. 図 3.6 に  $\text{MAPbI}_3$  薄膜, および濃度 100 mM の BAI 溶液と  $\text{MAPbI}_3$  を用いて作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の表面 SEM 像を示す.  $\text{MAPbI}_3$  薄膜では, 起伏の少ない平坦な表面形状が得られたのに対し, 積層構造薄膜では多数の針状の結晶からなる荒れた表面形状が得られ, BAI 溶液をバーコートすることにより, 薄膜の表面形状が変化した.

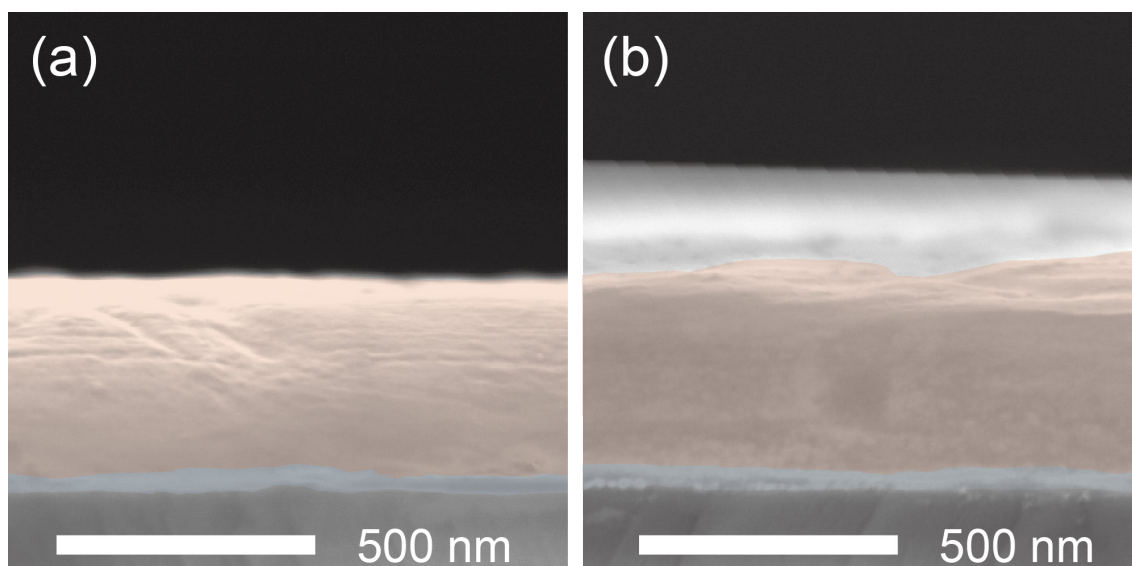


図 3.5 (a) バーコート法により作製した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜および (b)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜に濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の断面 SEM 像

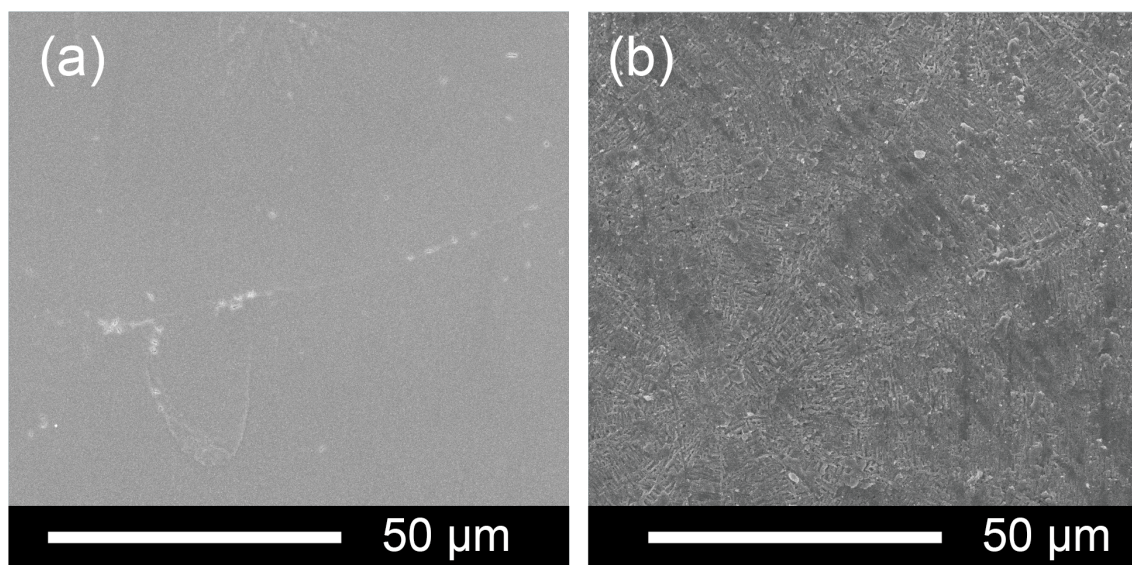


図 3.6 (a) バークコート法により作製した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜および (b)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜に濃度 100 mM の BAI 溶液をバークコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の表面 SEM 像

図 3.7 (a) に  $\text{MAPbI}_3$  薄膜, および濃度 100 mM の BAI 溶液と  $\text{MAPbI}_3$  を用いて作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の吸収スペクトルを示す. 図 3.7 (a) において, 波長 780 nm を吸収端とする光の吸収は  $\text{MAPbI}_3$  に相当する. この  $\text{MAPbI}_3$  由来の吸光度は, 2次元/3次元積層構造を作製すると減少した. 一方で, 2次元/3次元積層構造薄膜では, 波長 560 nm 付近に  $\text{MAPbI}_3$  に由来しない吸収ピークが得られた.

波長 560 nm の吸収ピークの起源を明らかにするため,  $\langle n \rangle = 1, 2, 3$  の 2次元ペロブスカイト  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  をバークコート法により作製し, 吸収スペクトルを測定した. 図 3.7 (b) に  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  の吸収スペクトルを示す.  $\langle n \rangle = 1$  では, 波長 510 nm に 1つのピークが得られ,  $\langle n \rangle = 2$  では波長 560 nm と 610 nm,  $\langle n \rangle = 3$  では波長 610 nm と 650 nm に 2つのピークが得られた.  $\langle n \rangle = 1$  の場合, 組成式は  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  であり, 2次元ペロブスカイトは  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  のみ形成される. したがって, 波長 510 nm の吸収ピークは  $n=1$  の  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  であると考えられる. 一方で,  $\langle n \rangle = 2, 3$  の場合は, 2次元ペロブスカイト  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  と 3次元ペロブスカイト  $\text{MAPbI}_3$  を  $1:n-1$  に混合した混合物であり, 溶液調製時の平均値である  $\langle n \rangle$  とは異なる  $n$  の値を持つ 2次元ペロブスカイトも形成される.  $n < 5$  の Ruddlesden-Popper 型 2次元ペロブスカイトでは  $\langle n \rangle$  に等しい  $n$  の値を持つ 2次元ペロブスカイトが形成されやすいため,  $\langle n \rangle = 2$  の吸収スペクトルにおいて吸光

度が最も高い波長 560 nm の吸収が  $n=2$  の  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ ,  $\langle n \rangle = 3$  の吸収スペクトルにおいて吸光度が最も高い波長 610 nm の吸収が  $n=3$  の  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  の吸収であると考えられる。また、波長 650 nm の吸収は、 $n=4$  の  $\text{BA}_2\text{MA}_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$  に由来すると考えられる。

2次元/3次元積層構造薄膜における波長 560 nm の吸収ピークは、図 3.7 (b) の  $\langle n \rangle = 2$  において得られる  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の吸収ピークと良い一致を示した。したがって、 $\text{MAPbI}_3$  上で BAI 溶液をバーコートすることにより、薄膜中の  $\text{MAPbI}_3$  の一部が  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  に変換されたと考えられる。

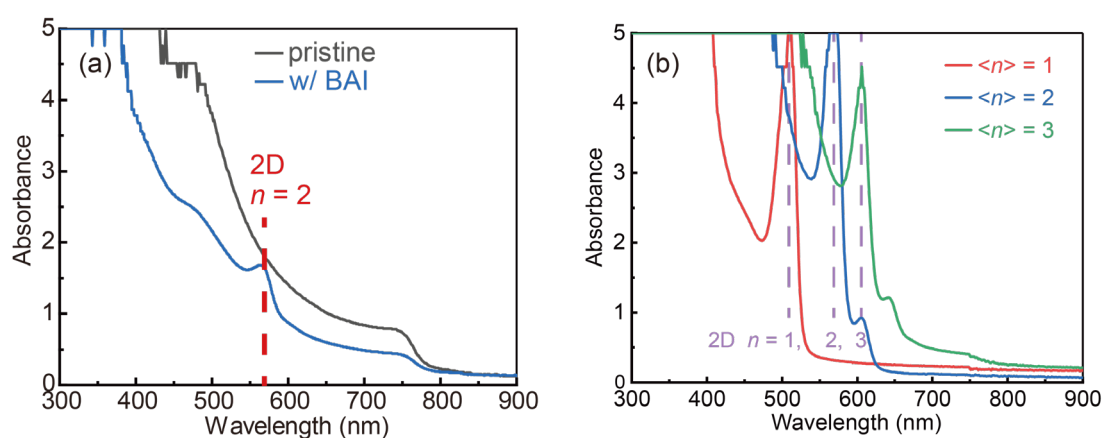


図 3.7 (a)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜に濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の吸収スペクトル (b)  $\langle n \rangle = 1, 2, 3$  の 2次元ペロブスカイト  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  の吸収スペクトル

$\text{MAPbI}_3$  薄膜に濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の蛍光スペクトルを図 3.8 (a) に示す。図中の蛍光スペクトルは、スペクトル形状比較のため、ピークの最大値で規格化を行った。BAI 濃度 100 mM で作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の Bottom-PL では、波長 780 nm 付近にピークを持つ蛍光スペクトルが得られた。図 3.8 (b) に 2次元/3次元積層構造薄膜の Bottom-PL と  $\text{MAPbI}_3$  の蛍光スペクトルを示す。積層構造の Bottom-PL と  $\text{MAPbI}_3$  の蛍光スペクトルは一致することから、2次元/3次元積層構造薄膜の基板界面付近は 3次元ペロブスカイトで構成されていると考えられる。一方、2次元/3次元積層構造薄膜の Top-PL では、波長 580 nm, 620 nm, 655 nm に蛍光ピークが現れ、波長 700–800 nm に Bottom-PL と比較してブルーシフトした蛍光ピークが得られた。図 3.7 (b) の  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  の吸収スペ

クトルと比較すると、波長 580 nm, 620 nm, 655 nm の蛍光ピークはそれぞれ、 $n=2$ , 3, 4 の 2次元ペロブスカイトに由来すると考えられる。また、波長 700–800 nm の蛍光ピークは、 $n=4$  よりもバンドギャップが小さい  $n \geq 5$  の 2次元ペロブスカイトおよび疑 2次元ペロブスカイトに由来すると考えられる。

2次元/3次元積層構造薄膜の吸収スペクトル測定では  $n=2$  の  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  以外の明確な吸収ピークは存在しなかったが、蛍光スペクトル測定での Top-PL では、 $n=2$  の蛍光ピーク以外にも、 $n=3, 4$  の蛍光ピークが得られた。蛍光スペクトル測定において  $n=3, 4$  の蛍光ピークが得られた原因として、 $n$  の値の小さい 2次元ペロブスカイトから  $n$  の値の大きい 2次元ペロブスカイトへの励起子の移動が考えられる。2次元ペロブスカイトは、 $n$  の値が小さいほどバンドギャップが大きくなる。そのため、 $n$  の値が小さい 2次元ペロブスカイトで励起された励起子は、バンドギャップのより小さい、すなわち  $n$  の値の大きい 2次元ペロブスカイトに移動したのちに再結合して発光する<sup>[144, 145]</sup>。蛍光スペクトル測定では、2次元/3次元積層構造薄膜中に豊富に存在する  $n=2$  の  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  で励起された励起子の一部がバンドギャップの小さい  $n=3, 4$  などに移動したのちに発光した結果、 $n=3, 4$  の蛍光ピークが得られたと考えられる。上記の励起子の移動の理由から、蛍光スペクトルの強度比は薄膜中での存在割合を表していない。また、吸収スペクトル測定において  $n=3, 4$  の吸収ピークが存在しないことから、 $n=3, 4$  の 2次元ペロブスカイトの存在割合は、 $n=2$  と比較して小さいと考えられる。また、 $n=1$  の  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  の光吸収により生成した励起子が  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトに移動して発光することも考えられるため、蛍光ピークが存在しない  $n=1$  の  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  が薄膜中に存在する可能性も考えられる。

以上の吸収スペクトル測定と蛍光スペクトルの結果から、作製した 2次元/3次元積層構造薄膜は、基板界面側では  $\text{MAPbI}_3$ 、薄膜表面側では主に  $n=2$  の 2次元ペロブスカイト  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  で構成されており、3次元ペロブスカイトを 2次元ペロブスカイトで覆った積層構造が作製できていることが分かった。

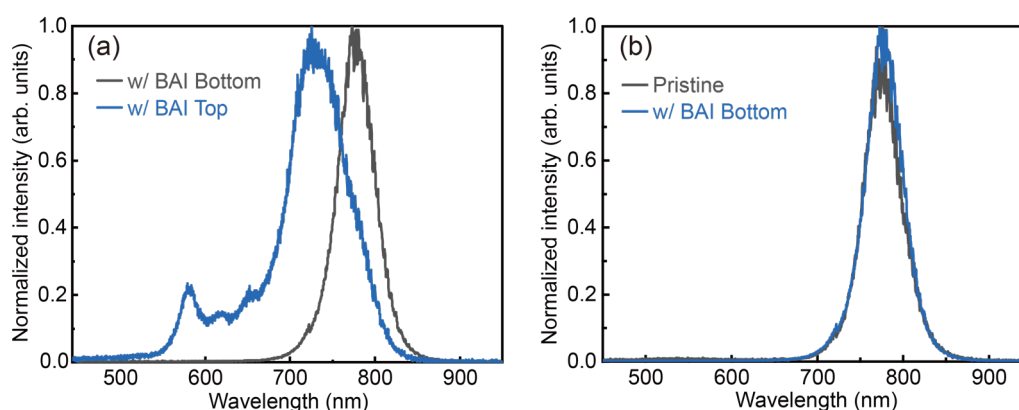


図 3.8 (a) MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の蛍光スペクトル, (b) 積層構造薄膜の Bottom-PL と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜の蛍光スペクトルの比較

MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の吸収スペクトルの BAI 濃度依存性を図 3.9 (a) に示す。BAI 濃度を増加させるにしたがって MAPbI<sub>3</sub> 由来の吸光度が低下した。BAI 濃度 200 mM では MAPbI<sub>3</sub> 由来の吸収は得られず、3次元ペロブスカイト薄膜全体が2次元ペロブスカイトに変換されたと考えられる。 $n=2$  の BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> に由来する波長 560 nm 付近の吸収は BAI 濃度 4 mM では存在しなかったが、BAI 濃度 20 mM において吸光度が増大し、BAI 濃度が高くなるにつれて波長 BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> に由来する吸収は大きくなった。また、BAI 濃度 100 mM および 200 mM では、 $n=3$  の BA<sub>2</sub>MA<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>10</sub> に由来する波長 610 nm においても吸光度が増大した。

MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の Top-PL の BAI 濃度依存性を図 3.9 (b) に示す。BAI 濃度の増加に伴って、波長 700–800 nm の蛍光ピークはブルーシフトし、高濃度の BAI 溶液を用いた場合には  $n \geq 5$  の 2次元ペロブスカイトおよび疑 2次元ペロブスカイトが形成されることが分かった。また、BAI 濃度の増加に伴って、 $n=2$  の BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> に由来する波長 580 nm 付近の蛍光強度が増大した。BAI 濃度 4 mM の場合、2次元ペロブスカイトに由来する明確な蛍光ピークが得られなかったのに対し、BAI 濃度 20 mM の場合、 $n=2$  と  $n=4$  由来の蛍光ピークが得られ、BAI 濃度 100 mM では  $n=2, 3, 4$  に由来する蛍光ピークが得られた。これらの結果は BAI 濃度に依存して形成される 2次元ペロブスカイトの八面体層数  $n$  が変化し、BAI 濃度の増加に伴って  $n$  の値が減少することを示す。BAI 濃度に依存した八面体層数  $n$  の変化は、2次元ペロブスカイト前駆体材料の BAI と 3次元ペロブスカイト

前駆体材料の MAI の物質比から議論できる。3次元ペロブスカイトから2次元ペロブスカイトへの変換は、BAI を 2-プロパノールに溶解させた溶液と 3次元ペロブスカイト薄膜の表面で起こるが、低濃度では 2次元ペロブスカイト前駆体 BAI に対して 3次元ペロブスカイト前駆体 MAI の割合が大きい。そのため、3次元ペロブスカイトに近い、すなわち八面体層数  $n$  の値の大きい 2次元ペロブスカイトが形成される。一方で、高濃度では 3次元ペロブスカイト前駆体 MAI に対して 2次元ペロブスカイト前駆体 BAI の割合が大きくなり、 $n$  の値が小さい 2次元ペロブスカイトが得られたと考えられる。

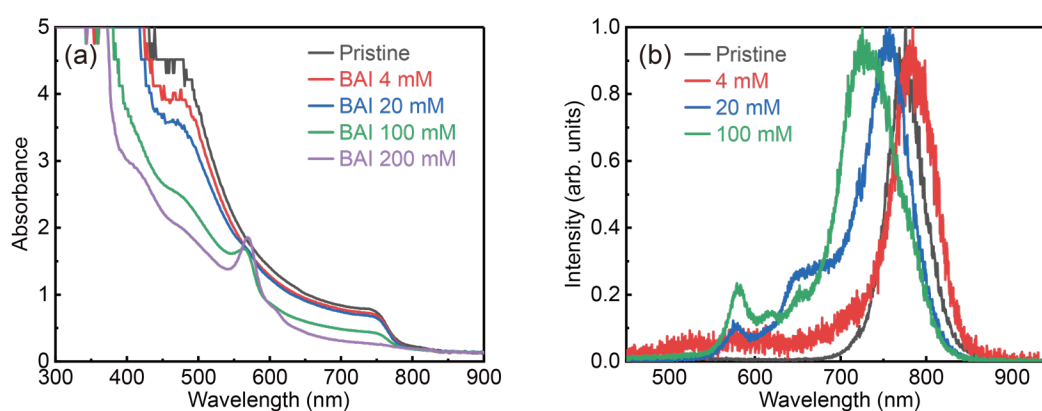


図 3.9 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に BAI 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の (a) 吸収スペクトルの BAI 濃度依存性と (b) 2次元/3次元積層構造薄膜の Top-PL の BAI 濃度依存性

### 3.4 2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御

2次元/3次元積層構造薄膜中の 2次元ペロブスカイトの配向を評価するために、GIWAXS 法を用いた X 線回折測定を行った。まず、2次元ペロブスカイトを作製する際のテンプレートの 3次元ペロブスカイトとして用いた MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> および MAPbI<sub>3</sub> の配向を評価した。GIWAXS 像および  $2\theta/\theta$  法により測定した X 線回折パターンを図 3.10 に示す。図 3.10(a) の MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> の GIWAXS 像では、MAPbI<sub>3</sub> の (110) の面間隔に相当する  $Q=10.0\text{ nm}^{-1}$  において、基板面外方向に最大値を持つ円弧上の回折が得られた。ただし、 $Q$  は回折ベクトルの絶対値であり、

$$Q = \sqrt{Q_{xy}^2 + Q_z^2} \quad (3.1)$$

である, また,  $(Q_{xy}, Q_z) = (0, 11.0)$  に  $\text{MAPbCl}_3$  由来の回折も得られた<sup>[146]</sup>.  $\text{MAPbI}_3$  と  $\text{MAPbCl}_3$  は混晶を形成しないため<sup>[147, 148]</sup>,  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜では  $\text{MAPbI}_3$  と  $\text{MAPbCl}_3$  の混合膜が得られるが, 混合比から薄膜中では  $\text{MAPbI}_3$  が支配的となる. GIWAXS 像より,  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜では  $\text{MAPbI}_3$  の結晶方位  $[110]$  が基板面外方向に支配的に配向していることが分かった. 一方, 図 3.10 (b) の  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の GIWAXS 像では,  $(Q_{xy}, Q_z) = (7.1, 7.1)$  に  $\text{MAPbI}_3$  の  $(110)$  回折が得られた. GIWAXS 法を用いた X 線回折測定では Missing Wedge の影響により,  $(200)/(112)$  の面間隔に相当する回折スポットは得られなかった. そこで,  $2\theta/\theta$  法を用いた X 線回折測定を行った.  $2\theta/\theta$  法により測定した X 線回折パターンを図 3.10 (c) に示す.  $20.0^\circ$  および  $40.7^\circ$  に  $(200)/(112)$  および  $(400)/(224)$  の面間隔に相当する回折ピークが得られ, 基板面外方向に結晶面方位  $[200]$ ,  $[112]$  が支配的に配向していることが分かった. 以下では, 作製した  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜および  $\text{MAPbI}_3$  薄膜をそれぞれ  $(110)$  配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜および  $(200)/(112)$  配向  $\text{MAPbI}_3$  薄膜と呼称する.

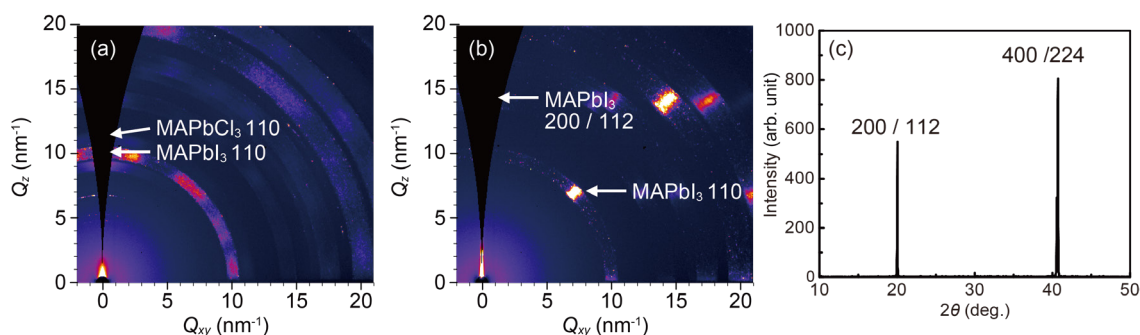


図 3.10 (a)  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜の GIWAXS 像, (b)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の GIWAXS 像および (c)  $2\theta/\theta$  法により測定した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の X 線回折パターン

$(110)$  配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜および  $(200)/(112)$  配向  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の X 線ロックン グカーブを図 3.11 に示す.  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜は  $(220)$  面に相当する回折角  $2\theta = 28.45^\circ$ ,  $\text{MAPbI}_3$  薄膜は  $(200)/(112)$  面に相当する回折角  $2\theta = 20.45^\circ$  において測定を行った. 図 3.11 (a) の  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  薄膜の X 線ロックン グカーブは 2 つのピークから構成されてお り, それぞれのピークの半値幅が  $5^\circ$  以上となるブロードなピークが得られた. 一方で, 図 3.11 (b)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の X 線ロックン グカーブは 1 つのピークから構成され, 半値幅

1.0°の急峻なピークが得られた。以上の結果から、MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 薄膜と比較して MAPbI<sub>3</sub> 薄膜は高い配向性を示した。

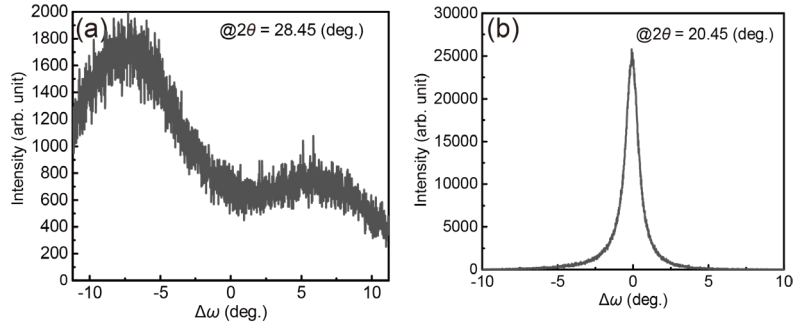


図 3.11 (a) (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> の  $2\theta = 28.45^\circ$  における X 線ロッキングカーブおよび (b) (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> の  $2\theta = 20.45^\circ$  における X 線ロッキングカーブ

3次元ペロブスカイト薄膜に BAI 溶液をバーコートすることにより得られた2次元/3次元積層構造薄膜に対して、GIWAXS法を用いたX線回折測定を行った。図3.12に(110)配向MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>および(200)/(112)配向MAPbI<sub>3</sub>を用いて作製した2次元/3次元積層構造薄膜のGIWAXS像を示す。また、GIWAXS像から得られた回折スポットの座標と対応する回折ベクトルの絶対値 $Q$ を表3.1と表3.2に示す。(110)配向MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>上にBAI溶液をバーコートして作製した2次元/3次元積層構造薄膜では、 $(Q_{xy}, Q_z) = (0, 2.4), (0, 3.2), (0, 4.8), (0, 6.4)$ に回折ピークが得られた。また、(200)/(112)配向MAPbI<sub>3</sub>上にBAI溶液をバーコートして作製した2次元/3次元積層構造薄膜では、 $(Q_{xy}, Q_z) = (2.2, 2.2), (0, 3.2), (4.5, 4.5)$ に回折スポットが得られた。

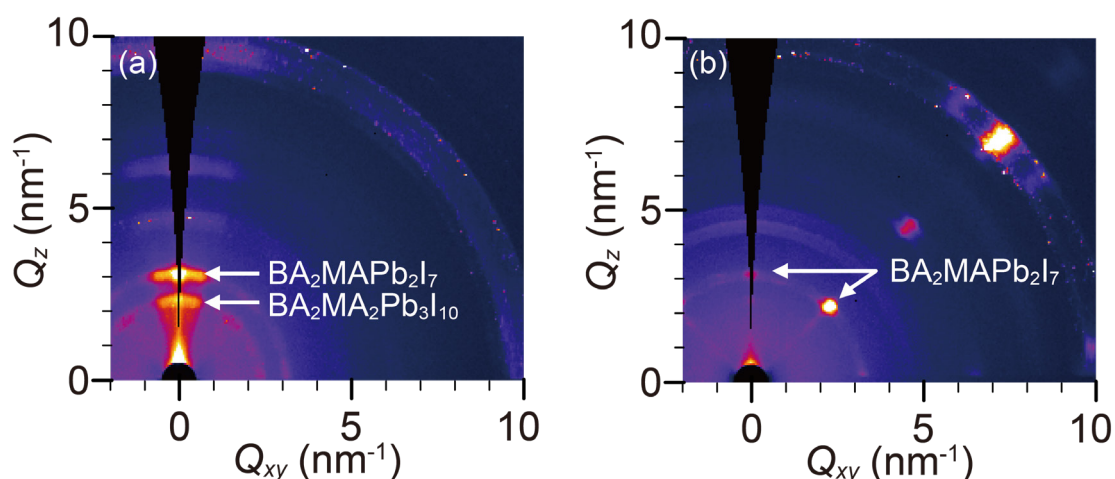


図 3.12 (a) (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> および (b) (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> に濃度 100 mM の BAI 溶液をバーコートして作製した作製した 2次元/3次元積層構造の GIWAXS 像

表 3.1 図 3.12 (a) の GIWAXS 像の回折スポットの座標と回折ベクトルの絶対値  $Q$

Peak number	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q$ (nm <sup>-1</sup> )
1	0	2.4	2.4
2	0	3.2	3.2
3	0	4.8	4.8
4	0	6.4	6.4

表 3.2 図 3.12 (b) の GIWAXS 像の回折スポットの座標と回折ベクトルの絶対値  $Q$

Peak number	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q$ (nm <sup>-1</sup> )
1	2.2	2.2	3.2
2	0	3.2	3.2
3	4.5	4.5	6.4

図 3.12 の GIWAXS 像で得られた回折の起源を明らかにするため、2次元ペロブスカイト  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  をバーコート法により作製し、 $2\theta/\theta$  法を用いた X 線回折測定を行った。図 3.13 に  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  の X 線回折パターンを示す。 $\langle n \rangle = 1$  では面間隔 13.8 Å に相当する  $6.40^\circ$  の回折が得られ、この面間隔は  $n=1$  の 2次元ペロブスカイト  $BA_2PbI_4$  の八面体層間の距離に由来すると考えられる。 $\langle n \rangle$  の値を増加させるに従って回折ピークは低角側に移動し、 $\langle n \rangle = 2$  において  $4.50^\circ$  (19.6 Å)、 $\langle n \rangle = 3$  において  $3.42^\circ$  (25.8 Å) となった。これらの回折ピークは、 $n=2$  の  $BA_2MAPb_2I_7$  および  $n=3$  の  $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$  の八面体層間の距離に由来すると考えられる。

図 3.13 の回折ピークから得られた各2次元ペロブスカイトの回折角  $2\theta$  と面間隔  $d$  および面間隔に対応する散乱ベクトルの絶対値  $Q$  の値を表 3.3 に示す。これより、 $Q = 4.55 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $n = 1$  の  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ 、 $Q = 3.20 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $n = 2$  の  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ 、 $Q = 2.43 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $n = 3$  の  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  に対応する。また、 $Q = 6.38 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の2次の回折、 $Q = 4.83 \text{ nm}^{-1}$  の回折ピークは  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  の2次の回折であると考えられる。

表 3.3 との対応から、図 3.12 (a) の GIWAXS 像において、 $(Q_{xy}, Q_z) = (0, 2.4)$ 、 $(0, 3.2)$  の回折スポットはそれぞれ、 $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  および  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の八面体層の間隔由来の回折であると考えられる。また、 $(Q_{xy}, Q_z) = (0, 6.4)$  の回折スポットは  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の2次の回折、 $(Q_{xy}, Q_z) = (0, 4.8)$  の回折スポットは  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  の2次の回折であると考えられる。また、図 3.12 (b) の GIWAXS 像において、 $(Q_{xy}, Q_z) = (2.2, 2.2)$ 、 $(0, 3.2)$  の回折スポットは、 $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の一次の回折、 $(Q_{xy}, Q_z) = (4.5, 4.5)$  の回折スポットは  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  の二次の回折であると考えられる。

これより、GIWAXS 測定により2次元/3次元積層構造薄膜中の2次元ペロブスカイト由来の回折を得ることができ、GIWAXS 法で測定される薄膜表面付近では、 $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  上に2次元ペロブスカイトを作製した場合  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  および  $\text{BA}_2\text{MA}_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$  が、 $\text{MAPbI}_3$  上に2次元ペロブスカイトを作製した場合  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  が主に形成されることが分かった。

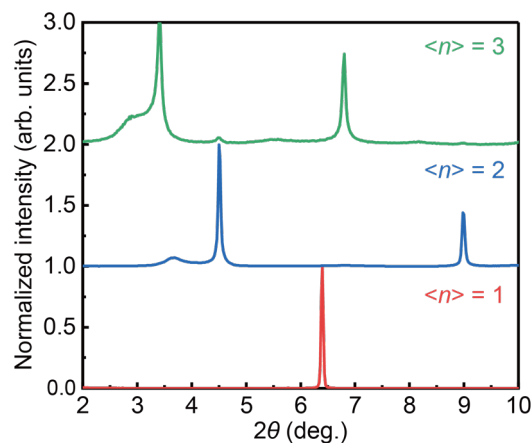


図 3.13 2次元ペロブスカイト  $\text{BA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  薄膜の X 線回折パターン

表 3.3 BA<sub>2</sub>MA<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> の X 線回折測定から得られた 2次元ペロブスカイトの回折角  $2\theta$  と面間隔  $d$  と面間隔に対応する散乱ベクトルの絶対値  $Q$

2D perovskite	$2\theta$ (deg.)	$d$ (nm)	$Q$ (nm <sup>-1</sup> )
BA <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> ( $n = 1$ )	6.40	13.8	4.55
BA <sub>2</sub> MAPb <sub>2</sub> I <sub>7</sub> ( $n = 2$ )	4.50	19.6	3.20
	8.98	9.85	6.38
BA <sub>2</sub> MA <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> I <sub>10</sub> ( $n = 3$ )	3.42	25.8	2.43
	6.80	13.0	4.83

3次元ペロブスカイト上に作製した2次元ペロブスカイトの配向を、GIWAXS 像の  $\chi$  プロファイルから評価した。ただし

$$\chi = \tan^{-1} \frac{Q_{xy}}{Q_z} \quad (3.2)$$

であり、 $\chi = 0^\circ$ は  $Q_z$  軸上、 $\chi = 90^\circ$ は  $Q_{xy}$  軸上を表す。ここでは、MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>を用いた2次元/3次元積層構造薄膜、MAPbI<sub>3</sub>を用いた2次元/3次元積層構造薄膜のいずれにも存在する  $n = 2$  の BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> について配向を評価した。 $n = 2$  の BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> の回折に相当する  $Q = 3.2 \text{ nm}^{-1}$  における  $\chi$  プロファイルを図 3.14 に示す。MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>を用いた2次元/3次元積層構造薄膜の  $\chi$  プロファイルは  $\chi = 0^\circ$  近傍にピークが得られ、BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> が基板に対して水平に配向していることが分かった。一方で、MAPbI<sub>3</sub>を用いた2次元/3次元積層構造薄膜の  $\chi$  プロファイルは  $\chi = 45^\circ$  にピークが得られた。この結果は、BA<sub>2</sub>MAPb<sub>2</sub>I<sub>7</sub> が基板に対して斜めに配向していることを示しており、3次元ペロブスカイトの配向に依存して、積層される2次元ペロブスカイトの配向が変化したことを示している。すなわち、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向は、3次元ペロブスカイトの配向に従って制御されていると考えられる。

図 3.14 の  $\chi$  プロファイルの半値幅は、MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>を用いて作製した積層構造は  $25^\circ$ 、MAPbI<sub>3</sub>を用いて作製した積層構造では  $4.3^\circ$  であり、MAPbI<sub>3</sub>を用いた積層構造のほうが高い配向性が得られた。図 3.10 に示す通り、3次元ペロブスカイト単層膜においては MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 薄膜と比較して MAPbI<sub>3</sub> 薄膜は高い配向性を有しており、2次元ペロブスカイトを製膜した際にそれぞれの3次元ペロブスカイトの配向性が引き継がれたことが原因であると考えられる。配向の異なる3次元ペロブスカイト上に作製した2次元ペロブスカイトの配向が変わること、および2次元ペロブスカイトの配向性が3次元ペロ

ブスカイトに依存することから、2次元ペロブスカイトは形成時に3次元ペロブスカイトをテンプレートとして結晶成長していると考えられる。

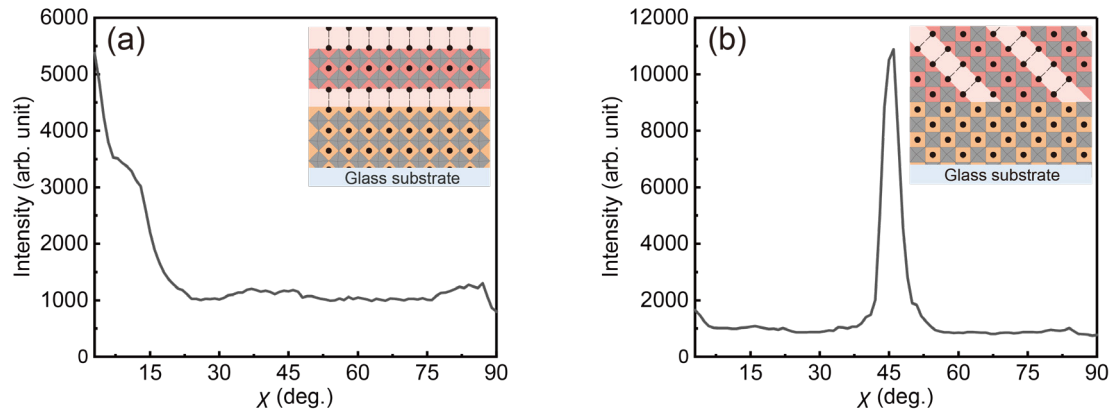


図 3.14 (a)  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  を用いた 2 次元/3 次元積層構造薄膜, (b)  $\text{MAPbI}_3$  を用いた 2 次元/3 次元積層構造薄膜の GIWAXS 像の  $Q=3.2 \text{ nm}^{-1}$  における  $\chi$  プロファイル

2次元ペロブスカイトの配向がテンプレート成長によって決定されるならば、3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの結晶格子の整合が重要な要素となると考えられる。そこで、2次元ペロブスカイト製膜に用いるヨウ化アルキルアンモニウムにおけるアルキル基の長さを変更することで2次元ペロブスカイトの八面体層間の距離を変更し、3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの結晶格子の不整合が2次元ペロブスカイトに与える影響を評価した。ここで、2次元ペロブスカイトの八面体層間距離は図 3.15 に示す2次元ペロブスカイトの結晶格子において、八面体層に対して垂直方向の格子間隔である。また、テンプレートの3次元ペロブスカイトでは、立方晶の格子3周期に当たる  $18.9 \text{ \AA}$  が2次元ペロブスカイトの八面体層間距離に対応する。ただし、積層構造作製時の基板温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  の条件において、3次元ペロブスカイトは立方晶であると仮定した。

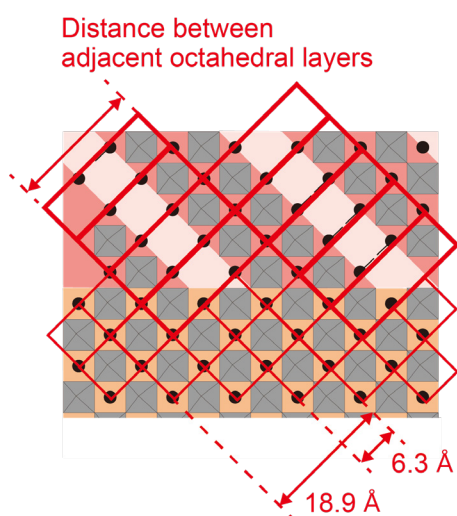


図 3.15 2次元ペロブスカイトの八面体層間距離の定義と対応する3次元ペロブスカイトの結晶格子. 赤実線は単位格子を表す

図 3.16 に用いた2次元ペロブスカイト前駆体と, 前駆体を用いて作製した $\langle n \rangle = 2$ の2次元ペロブスカイト薄膜のX線回折パターンを示す. 作製したすべての薄膜で,  $n = 2$ の2次元ペロブスカイト由来の回折が最も大きくなった. それぞれの $n = 2$ の2次元ペロブスカイトの八面体層間距離は 18.5 Å から 24.7 Å となった.

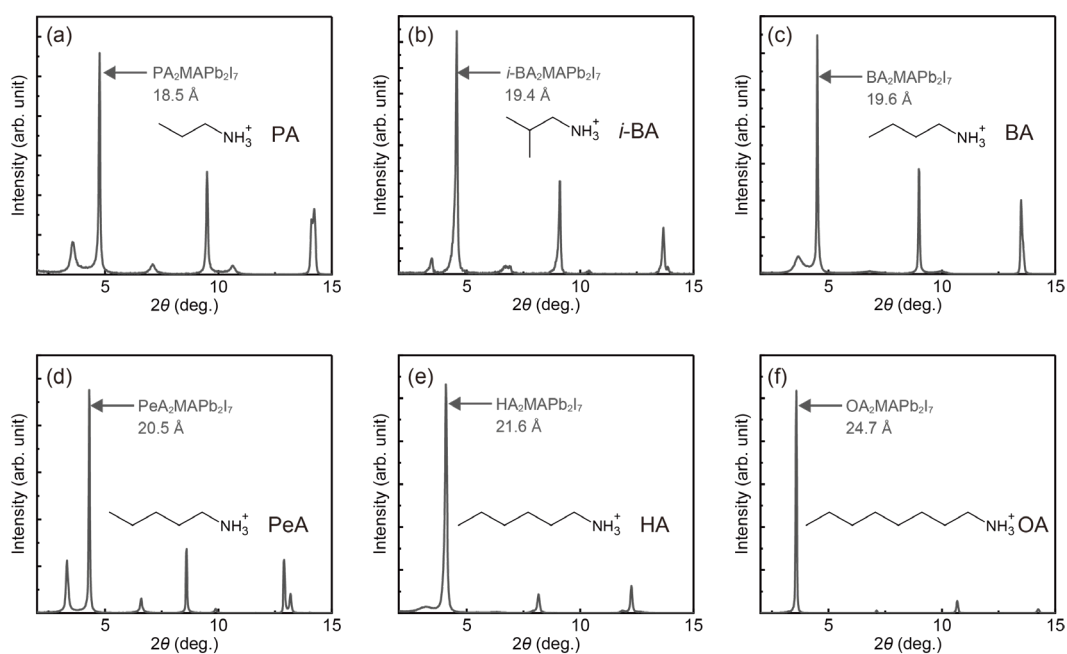


図 3.16 (a) PAI, (b) *i*-BAI, (c) BAI, (d) PeAI, (e) HAI, (f) OAI を前駆体として作製した $\langle n \rangle = 2$ の2次元ペロブスカイト薄膜のX線回折パターン

図 3.17 にそれぞれの前駆体の 2-プロパノール溶液を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造薄膜の GIWAXS 像を示す.  $n=2$  の 2 次元ペロブスカイトの回折に着目すると, PAI 溶液, *i*-BAI 溶液および BAI 溶液を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造薄膜では,  $Q_z$  軸から斜め方向に回折が得られ, 2 次元ペロブスカイトが斜めに配向していることが分かった. 一方で, PeAI 溶液, HAI 溶液および OAI 溶液を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造薄膜では,  $Q_z$  軸方向に回折が得られ, 2 次元ペロブスカイトが水平に配向していた. つまり, 八面体層間距離 18.5 Å の  $\text{PA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ , 19.3 Å の  $i\text{-BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ , 19.6 Å の  $\text{BA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  を (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  上に作製すると,  $\text{MAPbI}_3$  の配向に従って基板に対して傾斜配向し, 八面体層間距離 20.5 Å の  $\text{PeA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ , 21.6 Å の  $\text{HA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ , 24.7 Å の  $\text{OA}_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$  を (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  上に作製した場合は,  $\text{MAPbI}_3$  の配向に従わず, 基板に対して水平に配向した.  $\text{MAPbI}_3$  の格子の周期は 18.9 Å であり, 2 次元ペロブスカイトの八面体層間距離と  $\text{MAPbI}_3$  の格子の周期との差異が大きくなると傾斜配向の 2 次元ペロブスカイトは形成されなかった. したがって, 3 次元ペロブスカイトを配向テンプレートとした 2 次元ペロブスカイトの配向制御には, 3 次元ペロブスカイトと 2 次元ペロブスカイトとの間での格子の整合が必要となると考えられる. 一方で, 18.5 Å から 19.6 Å の八面体層間距離を有する 2 次元ペロブスカイトにおいて傾斜配向が得られたことから, およそ 0.5 Å 程度の格子不整合が存在する場合でも 3 次元ペロブスカイトを配向テンプレートとした 2 次元ペロブスカイトの配向制御が実現されることが分かった.

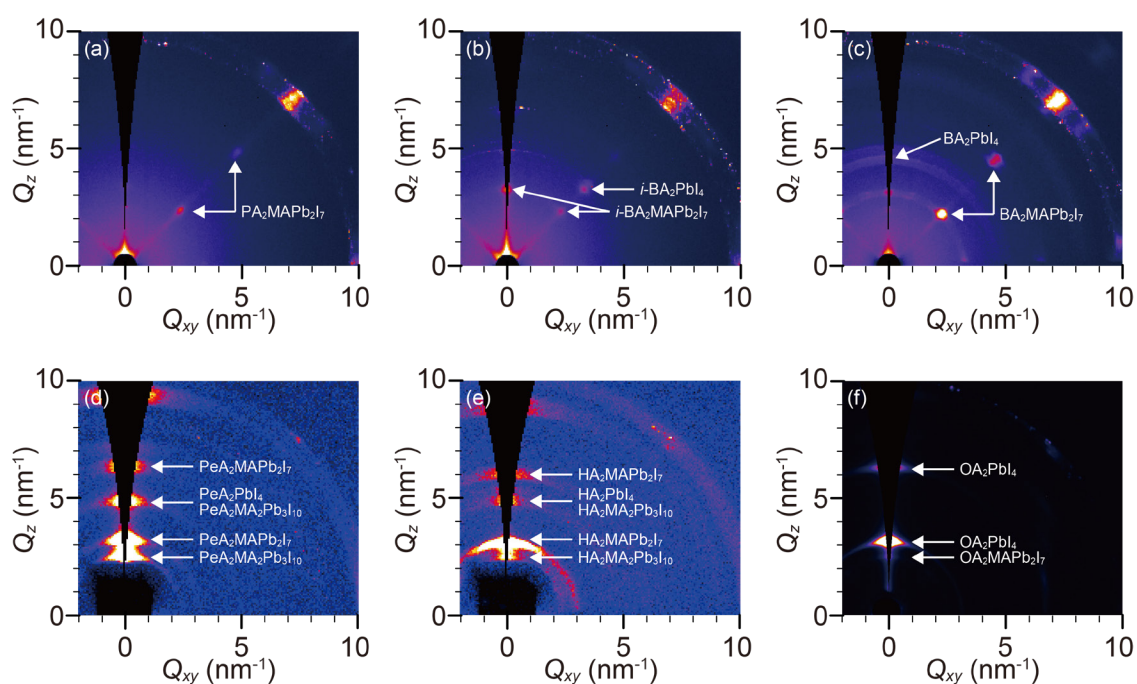


図 3.17 (a) PAI, (b) *i*-BAI, (c) BAI, (d) PeAI, (e) HAI, (f) OAI の 2-プロパノール溶液と (200)/(112)配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の GIWAXS 像

### 3.5 結言

本章では、3次元ペロブスカイトをテンプレートとした結晶成長による、Ruddlesden-Popper 相 2次元ペロブスカイトの配向制御を提案した。作製された薄膜の構造を評価し、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向を評価した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. 3次元ペロブスカイト薄膜表面を2次元ペロブスカイトに変換する作製手法を提案し、2次元/3次元積層構造を実現した。作製された積層構造は、3次元ペロブスカイト上に  $n=2$  の2次元ペロブスカイトが積層されていることを明らかにした。
2. 2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトは、(110) 配向の3次元ペロブスカイト上では水平に配向し、(200)/(112) 配向の3次元ペロブスカイト上では傾斜配向することを示した。すなわち、2次元ペロブスカイトの配向は、作製時にテンプレートとなる3次元ペロブスカイトの配向に従って制御されることを明らかにした。
3. テンプレート成長による2次元ペロブスカイトの配向制御には、2次元ペロブスカイトと3次元ペロブスカイトとの間の格子整合が必要であることを示した。一方で、0.5 Å 程度の格子不整合が存在する場合も配向制御が実現されることを明らかにした。



## 第4章 Dion-Jacobson 相 2 次元ペロブスカイトを用いた 2 次元／3 次元積層構造

### 4.1 緒言

2 次元／3 次元積層構造を用いた太陽電池において、3 次元ペロブスカイトは光電変換を担い、2 次元ペロブスカイトは安定性の向上と 3 次元ペロブスカイトから電極方向への電荷の輸送を担う<sup>[20, 140]</sup>。2 次元／3 次元積層構造において、2 次元ペロブスカイトは光電変換を担わないため、光電変換特性に優れた 2 次元ペロブスカイト相よりも、安定性が高い 2 次元ペロブスカイト相が積層構造に適している。2 次元ペロブスカイトの光電変換特性と安定性は八面体層数  $n$  に依存しており、 $n$  の値が大きいほど光電変換特性に優れ、 $n$  の値が小さいほど安定性に優れる<sup>[75]</sup>。したがって、2 次元／3 次元積層構造の太陽電池では、最も安定な  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトを 3 次元ペロブスカイト上に積層した構造が理想である。

前章において 3 次元ペロブスカイト上に作製した Ruddlesden-Popper (RP) 相 2 次元ペロブスカイトの配向制御を実現した。しかし、3 次元ペロブスカイト上に  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトを形成するうえで、前章における RP 相を用いた場合には大きく 2 つの課題があった。すなわち  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトが 3 次元ペロブスカイト上にはほとんど形成されないこと、そして  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトの配向が制御されていないことである。 $n = 1$  の配向制御ができない理由として、図 4.1 に示す RP 相の層間オフセットが考えられる。RP 相はそれぞれの層間に  $[\text{PbI}_6]^{4-}$  八面体の半分の大きさにあたるおよそ 3 Å 程度のオフセットが存在する<sup>[18, 149]</sup>。前章においてテンプレート成長による 2 次元ペロブスカイトの配向制御には 3 次元ペロブスカイトと 2 次元ペロブスカイトの間の格子整合が必要であることを示したが、RP 相では層間オフセットが格子整合を阻害し、 $n = 1$  の配向制御が実現できなかったと考えられる。

本章ではこれらの課題を解決するために Dion-Jacobson (DJ) 相 2 次元ペロブスカイトを導入した。DJ 相は  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトが  $n \geq 2$  と比較して形成されやすい特徴があるため、2 次元／3 次元積層構造作製時に  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトが支配的に積層されると考えられる<sup>[150]</sup>。また、図 4.1 に示す通り DJ 相は RP 相に見られ

る層間オフセットが存在しないことから、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの配向制御において有利であると考えられる<sup>[18, 149]</sup>。

本章では、DJ 相 2次元ペロブスカイトを用いた 2次元/3次元積層構造中 2次元ペロブスカイトの八面体層数制御および 2次元ペロブスカイトの配向制御に取り組んだ。本研究では、代表的な DJ 相 2次元ペロブスカイト前駆体材料のうち、格子整合条件を満たすと考えられ、かつ有機溶媒への可溶性に優れる hexane-1,6-diammonium iodide (HDAI<sub>2</sub>) と octane-1,8-diammonium iodide (ODAI<sub>2</sub>) を用いた。3次元ペロブスカイト上に HDAI<sub>2</sub> 溶液や ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートすることにより 2次元/3次元積層構造を作製し、積層された 2次元ペロブスカイトの八面体層数と配向を評価した。また、2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、2次元ペロブスカイトの配向が太陽電池特性に与える影響および 2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子の安定性について評価した。

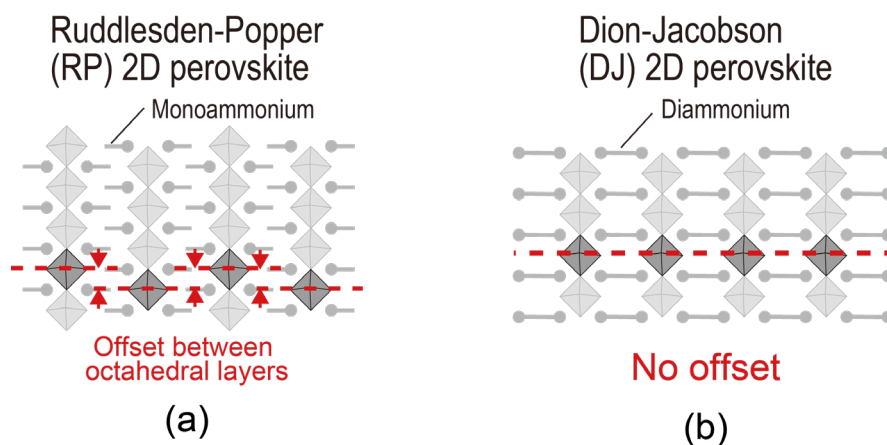


図 4.1 (a) Ruddlesden-Popper (RP) 相 2次元ペロブスカイトと (b) Dion-Jacobson (DJ) 相 2次元ペロブスカイトの構造

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用した試料

本研究に用いた試料は、次に述べる手順で調製した。溶液の調製にはスクリー管を用いた。また試料の秤量はすべて窒素雰囲気下で行った。

### 3次元ペロブスカイト前駆体溶液の調製

3次元ペロブスカイト前駆体として使用した  $\text{MAPbI}_3$  溶液および  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  溶液は第3章と同様の方法で調製した。methylammonium bromide (MABr; 98.0%, 東京化成工業) および  $\text{PbI}_2$  を物質量比 1:1 の割合で混合し, DMSO に溶解させて 1.3 M の  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$  溶液を調製した。  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$  溶液には, 0.2 M の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (99.998% trace metals basis, Sigma-Aldrich) を添加材として加え, 攪拌子を入れた後に, 温度 60 °C, 回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 4 時間以上攪拌した。

### $n = 1$ の 2次元ペロブスカイト前駆体溶液の調製

2次元ペロブスカイト前駆体材料の二ヨウ化アルキルジアンモニウムとして, hexane-1,6-diammonium iodide (HDAI<sub>2</sub>; Sigma-Aldrich), octane-1,8-diammonium iodide (ODAI<sub>2</sub>; 98.0%, 東京化成工業)を用いた。八面体層数  $n = 1$  の 2次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> の前駆体溶液は, HDAI<sub>2</sub> または ODAI<sub>2</sub> と  $\text{PbI}_2$  を物質量比 1:1 で混合し, DMSO に溶解させて 1.3 M の溶液を調製した。2次元ペロブスカイト前駆体溶液には, 0.2 M の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (99.998% trace metals basis, Sigma-Aldrich) を添加材として加え, 攪拌子を入れた後に, 温度 60 °C, 回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 4 時間以上攪拌した。

### 二ヨウ化アルキルジアンモニウム溶液の調製

3次元ペロブスカイト上への 2次元ペロブスカイトの積層に用いた HDAI<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液は, それぞれのヨウ化アルキルアンモニウムを 2-プロパノール (IPA; Super Dehydrated 99.7%, 富士フイルム和光純薬) に溶解させることで調製した。溶解させる際は, 攪拌子を入れ, 温度 60 °C, 回転速度 150 rpm に設定されたホットプレート付マグネチックスターラーを用いて 1 時間以上攪拌した。第3章で使用した BAI は一価のカチオンであり, 本章で用いる HDAI<sub>2</sub> や ODAI<sub>2</sub> は二価のカチオンであるため, HDAI<sub>2</sub> や ODAI<sub>2</sub> 溶液の濃度 50 mM のカチオン濃度は BAI 溶液 100 mM に対応する。

### 正孔輸送材料 Spiro-OMeTAD 溶液の調製

正孔輸送材料には  $N_2, N_2, N_2', N_2', N_7, N_7, N_7', N_7'$ -octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (Spiro-OMeTAD; SHT-263 Solarpur, Sigma-Aldrich) を用いた。また, 正孔輸送材料のドーパントとして, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-

TFSI ; 99.95% trace metal basis, Sigma-Aldrich) および 4-*tert*-butylpyridine (*t*BP ; 98%, Sigma-Aldrich) を用いた. Spiro-OMeTAD をクロロベンゼン (anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich) に溶解させて濃度 72 g/L の溶液を 1 mL 調製した. Li-TFSI をアセトニトリル (anhydrous, 99.8%, Sigma-Aldrich) に溶解させて濃度 520 g/L の溶液を調製し, 17  $\mu$ L の Li-TFSI 溶液と 29  $\mu$ L の *t*BP を先述の Spiro-OMeTAD 溶液に加え, 超音波洗浄機を用いて 99 分間攪拌した.

#### 4.2.2 試料作製方法

ガラス基板上への 2次元/3次元積層構造の作製は 3.2.2 項と同様の方法で行った.

太陽電池素子は以下に示す手順で作製した. indium-tin-oxide (ITO) 透明電極付きガラス基板 (0031, ジオマテック) の ITO をビニールテープと塩酸を用いてエッチングし, ITO のパターニングを行った. パターニング後の ITO 基板はクロロホルムで 10 分間, アルカリ洗浄液 (セミコクリーン 56, フルウチ化学) で 3 分間, 蒸留水および 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し, UV オゾンクリーナー (UV253, Filgen) により 10 分間オゾン洗浄を行った. その後, SnO<sub>2</sub> 水分散液 (44592 Tin(IV) oxide, 15% in H<sub>2</sub>O colloidal dispersion, Alfa Aesar) を 3000 rpm の速度でスピncコートすることにより, 基板を SnO<sub>2</sub> で被覆した. 用いた SnO<sub>2</sub> 水分散液は PTFE フィルター (13JP020AN, ADVANTEC) により濾過し, スピncコート後は 150 °C に設定したオーブンで 30 分間ベーキングを行った. 続いてオゾン洗浄機を用いてオゾンによる表面処理を 60 分間行った. 3.2.2 項と同様のバーコート法により 2次元/3次元積層構造を作製した後, 2-プロパノール (IPA ; Super Dehydrated 99.7%, 富士フイルム和光純薬) を 3000 rpm の速度で 3 回スピncコートし, 薄膜上に堆積した余分な HDAl<sub>2</sub> または ODAI<sub>2</sub> を除去した. その後 Spiro-OMeTAD 溶液を 3000 rpm の速度でスピncコートして厚さ約 300 nm の Spiro-OMeTAD 層を作製し, 真空蒸着法により金を 60 nm 蒸着した.

#### 4.2.3 評価方法

薄膜の吸光度および蛍光スペクトル, GIWAXS 測定, XRD 測定は, 3.2.3 項と同様の方法により測定した. 薄膜の蛍光顕微鏡像を UV-LED 照射装置 (ULEDN-102CT, エヌエスライティング) および冷却 CMOS カメラ (ASI 294MM Pro, ZWO) を備えた反射型顕微鏡 (OP-LR-1, オプトキューブ) により観察した. UV-LED 照射装置から出射される

励起光は、色ガラスフィルター (V-42, 東芝) を用いて波長 450 nm 以上の光を遮断したうえで試料に照射した。試料から得られた蛍光を、波長 475–525 nm の光を透過するバンドパスフィルター (#84-783, Edmund Optics), または波長 725–775 nm の光を透過するバンドパスフィルター (#84-788, Edmund Optics) を用いてそれぞれの波長の光のみを取り出し、冷却 CMOS カメラで撮影した。また、薄膜の表面構造を共焦点レーザー顕微鏡 (VK9710, キーエンス) により観察した。

作製した太陽電池素子の電流密度-電圧特性 ( $J$ - $V$  特性) を、疑似太陽光照射装置 (OTENTO-SUN-III, 分光計器) およびソースメーター (2400, Keithley) を用いて評価した。疑似太陽光照射時の  $J$ - $V$  特性から、光電変換効率 (Power Conversion Efficiency:  $PCE$ ), 開放電圧 ( $V_{oc}$ ), 短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ), 曲線因子 (Fill Factor:  $FF$ ), 直列抵抗 ( $R_s$ ), 並列抵抗 ( $R_{sh}$ ) を評価した。ただし、開放電圧は素子に逆バイアスを印加し、電流密度が 0 になる (開放) ときの電圧、短絡電流密度は素子を短絡した際の電流密度であり、曲線因子は

$$FF = \frac{PCE}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (4.1)$$

である。また、直列抵抗は開放状態近傍の  $J$ - $V$  特性の傾きから算出し、並列抵抗は短絡状態近傍における  $J$ - $V$  特性の傾きから算出した。

疑似太陽光照射装置の光強度は、Si フォトダイオード検知器 (BS-520, 分光計器) を用いて 100 mW/cm<sup>2</sup> に校正した。 $J$ - $V$  特性の測定における電圧ステップは 0.01 V とし、電圧印加後に 100 ms の遅延時間を経過してから電流密度を測定した。測定時は 2 mm 角穴のメタルマスクで素子を覆い、光照射面積を 4 mm<sup>2</sup> に制限した。また、測定時は素子を真空チャンバーに入れ、ロータリーポンプを用いた真空下で測定を行った。

また、作製した太陽電池素子の外部量子効率 (External Quantum Efficiency:  $EQE$ ) 特性を分光感度測定装置 (SM-250-NA, 分光計器) およびソースメーター (2400, Keithley) を用いて測定した。分光感度測定装置の光照射強度は Si フォトダイオード検知器 (S1337HPK4, 分光計器) を用いて校正した。ここで、 $EQE$  特性は、波長  $\lambda$  の単色光を強度  $P_m(\lambda)$  で照射した際に流れた光電流  $I_{sc}(\lambda)$  から、式 (4.2) を用いて算出した。

$$EQE \equiv \frac{\text{外部回路に流れる電子数}}{\text{入射光子数}} = \frac{I_{sc}(\lambda)/e}{P_{in}(\lambda)/h\nu} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)} \times \frac{hc}{e} \times \frac{1}{\lambda} \quad (4.2)$$

ただし、 $h$  はプランク定数、 $\nu$  は入射光の周波数、 $c$  は光速である。測定波長範囲を 900–300 nm、波長ステップを 5 nm と設定した。測定時は 2 mm 角穴のメタルマスクで素子を覆って照射面積を 4 mm<sup>2</sup> に制限し、真空下で測定を行った。

また太陽電池素子を室温、湿度 40±5%の暗所に静置し、大気暴露が太陽電池特性に与える影響を評価した。一定時間経過後に素子の  $J-V$  特性を先述の方法で評価した。測定時のみ素子を真空チャンバーに入れ、ロータリーポンプを用いた真空下で測定を行った。

### 4.3 DJ 相 2次元ペロブスカイトを用いた八面体層数制御

MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 50 mM の HDAl<sub>2</sub> 溶液または ODAl<sub>2</sub> 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の吸収スペクトルを図 4.2 (a) に示す。2次元/3次元積層構造の吸光度は 3次元ペロブスカイトの吸収に加えて、波長 490 nm 付近に吸収ピークが得られた。この吸収ピークは、図 4.2 (b) に示す HDAPbI<sub>4</sub> 薄膜や ODAPbI<sub>4</sub> 薄膜の吸収ピークと一致することから、薄膜中に HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> が形成されたと考えられる。また、HDAl<sub>2</sub> 溶液をバーコートした場合と比較して、ODAl<sub>2</sub> 溶液をバーコートした場合は波長 800 nm 以上の吸光度が増大した。本研究で用いた 3次元ペロブスカイトおよび 2次元ペロブスカイトは波長 800 nm 以上の領域に吸収を持たないため、この領域における吸光度の増大は薄膜表面における光の散乱であると考えられる。

MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 50 mM の ODAl<sub>2</sub> 溶液をバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜のレーザー顕微鏡像、その画像中の点 AB 間の断面プロファイルを図 4.3 に示す。ただし、縦軸の値はオフセットしており、実際の膜厚とは異なる。レーザー顕微鏡では表面に高さ 1 μm 程度の凹凸が観察された。この凹凸による散乱により、波長 800 nm 以上の領域の散乱が強くなったと考えられる。また、ODAl<sub>2</sub> 溶液と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した 2次元/3次元積層構造の吸収スペクトルでは、波長 500 nm 以下の領域の吸光度が MAPbI<sub>3</sub> 薄膜と比較して小さくなった。これは、3次元ペロブスカイトから 2次元ペロブスカイトに変換されることによる、3次元ペロブスカイトの膜厚低下、または膜表面の散乱による迷光の影響であると考えられる。

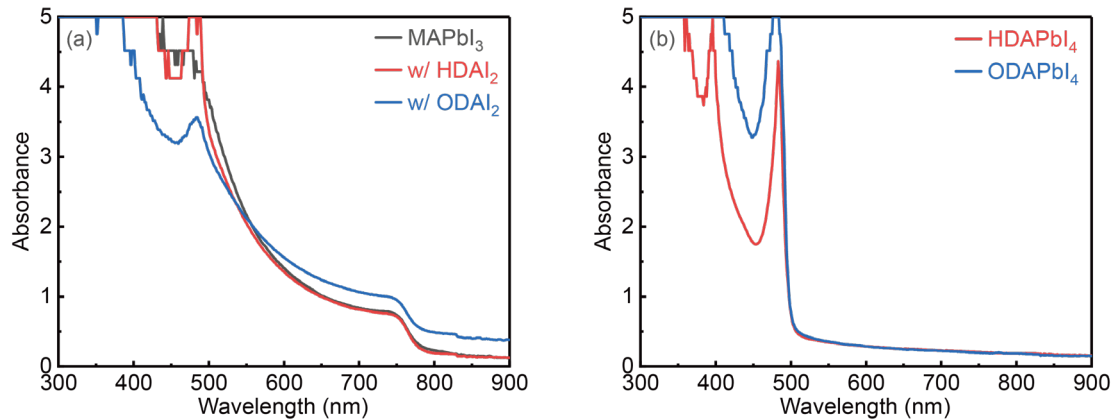


図 4.2 (a) MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 50 mM の HDAI<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートして作製した 2 次元/3 次元積層構造の吸収スペクトル (b) 2 次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> 薄膜, ODAPbI<sub>4</sub> 薄膜の吸収スペクトル

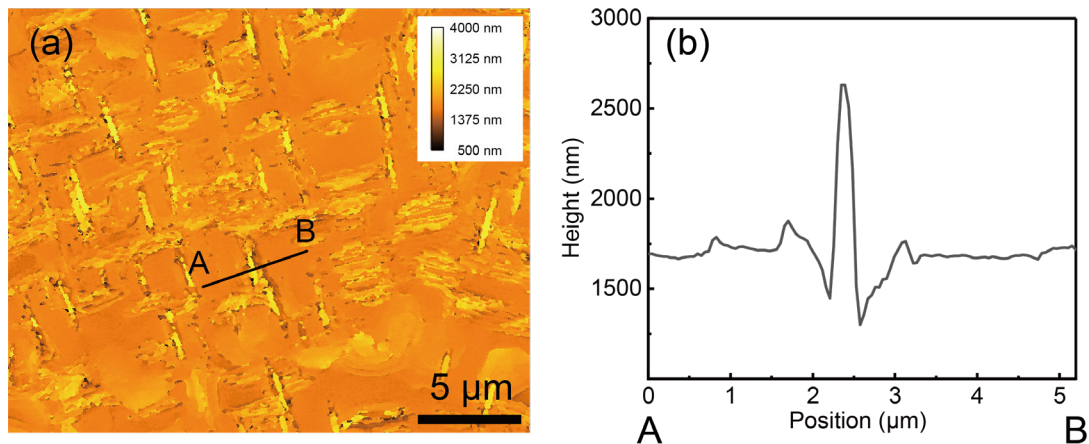


図 4.3 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートして作製した 2 次元/3 次元積層構造薄膜の (a) レーザー顕微鏡像と (b) レーザー顕微鏡像中の点 AB 間のラインプロファイル

濃度 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造の光散乱は薄膜表面で起こるが、太陽電池素子においては、ガラス側から疑似太陽光を入射するため、散乱が 3 次元ペロブスカイト層での光吸収に与える影響は無視できる。一方で、薄膜表面の凹凸は 2 次元ペロブスカイト層上に積層される正孔輸送層の被覆率を悪化させるため、太陽電池素子では電極との接触による開放電圧の低下を引き起こす<sup>[151]</sup>。図 4.4 に ODAI<sub>2</sub> 溶液と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した積層構造の吸収スペクトル

の ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性を示す。ODAI<sub>2</sub> 溶液の濃度が低いときは波長 800 nm 以上の領域の散乱が小さく、平滑な薄膜が維持されていると考えられる。

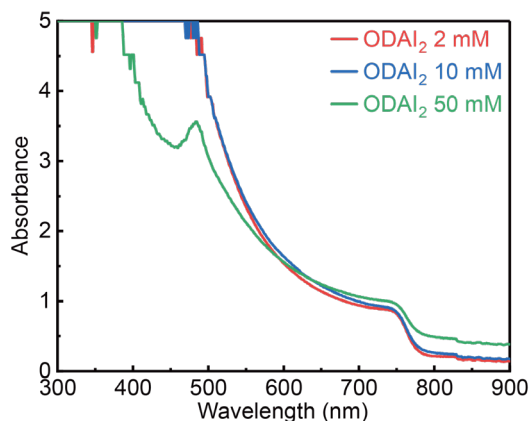


図 4.4 ODAI<sub>2</sub> 溶液と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した積層構造の吸収スペクトルの ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性

図 4.5 (a), (b) に MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に濃度 50 mM の HDAI<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液をバークコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の蛍光スペクトルを示す。得られた蛍光スペクトルは、最大値で規格化を行った。図 3.8 と同様に、それぞれの Bottom-PL では、波長 780 nm 付近にピークを持つ蛍光スペクトルが得られ、図 4.5 (c), (d) に示すように、2次元/3次元積層構造の Bottom-PL と MAPbI<sub>3</sub> の蛍光スペクトルは一致した。したがって、2次元/3次元積層構造の基板界面付近は 3次元ペロブスカイトで構成されていると考えられる。

一方、2次元/3次元積層構造の Top-PL では、波長 500 nm に蛍光ピークが現れ、波長 550–820 nm で強度が上昇した。波長 500 nm の蛍光ピークは図 4.2 (b) の HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> の吸収ピークに対応すると考えられることから、2次元/3次元積層構造薄膜において膜表面付近は主に HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> で構成されていると考えられる。積層構造の Top-PL においては、 $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトや疑 2次元ペロブスカイトの蛍光に対応する波長 550–820 nm の蛍光がわずかに得られた。 $n=1$  から  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトへの励起子の移動があるにも関わらず蛍光強度が小さいことから、薄膜表面付近における  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトや疑 2次元ペロブスカイトの存在割合は小さいと考えられる。

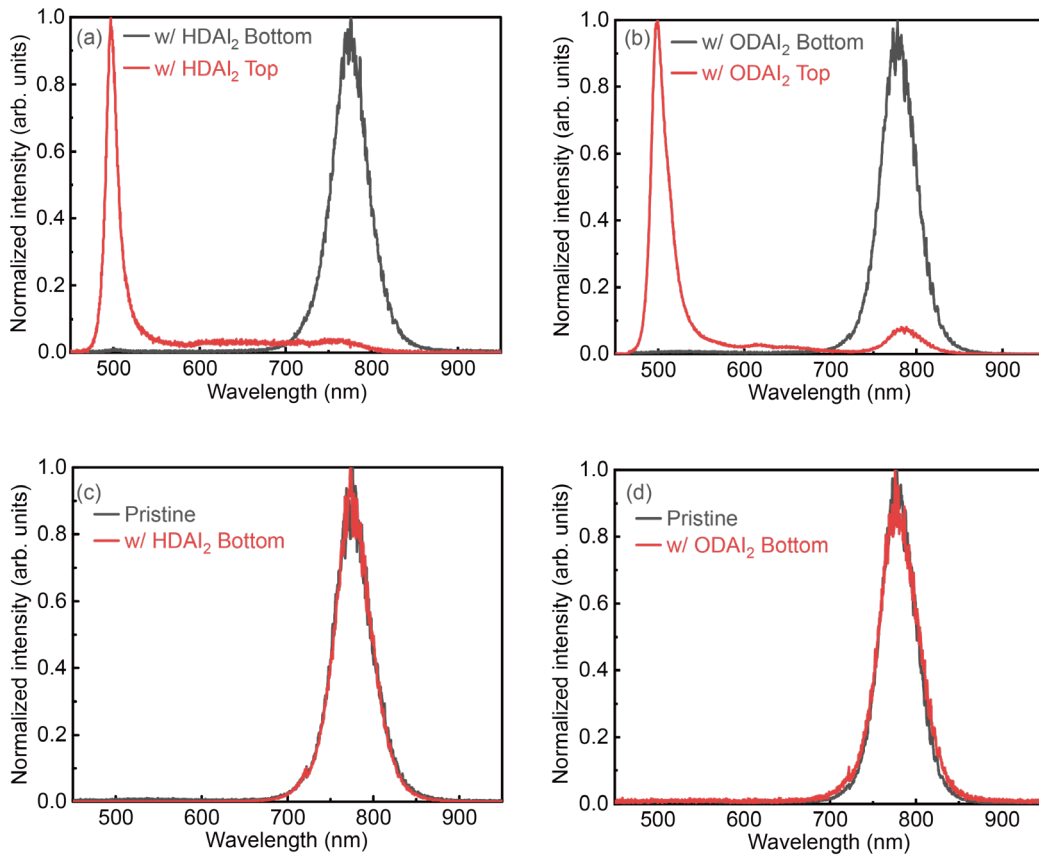


図 4.5 濃度 50 mM の (a) HDAl<sub>2</sub> 溶液または (b) ODAI<sub>2</sub> 溶液と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造薄膜の蛍光スペクトル, (c) HDAl<sub>2</sub> 溶液または (d) ODAI<sub>2</sub> 溶液を用いた積層構造薄膜の Bottom-PL と MAPbI<sub>3</sub> 薄膜の蛍光スペクトルの比較

MAPbI<sub>3</sub> 薄膜に HDAl<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートして作製した 2 次元/3 次元積層構造の Top-PL の濃度依存性を図 4.6 に示す. 蛍光強度は波長 750–800 nm の 3 次元ペロブスカイトに相当するピークの最大値で規格化を行った. 濃度の増加に伴って, HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> 由来の蛍光ピークが 3 次元ペロブスカイトの蛍光ピークと比較して大きくなった. 濃度を低下させるにしたがって HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> 由来の蛍光の強度は減少したが, 濃度 2 mM においても HDAPbI<sub>4</sub> や ODAPbI<sub>4</sub> 由来の蛍光ピークが観測された. また, いずれの濃度においても波長 550–700 nm の蛍光はわずかであり,  $n \geq 2$  の 2 次元ペロブスカイトや疑 2 次元ペロブスカイトの存在割合は低いと考えられる. つまり, DJ 相の 2 次元ペロブスカイトを用いた 2 次元/3 次元積層構造は, ニヨウ化アル

キルジアンモニウムの濃度に依存せず、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトと 3次元ペロブスカイトからなる理想的な 2次元/3次元積層構造を形成することが分かった。

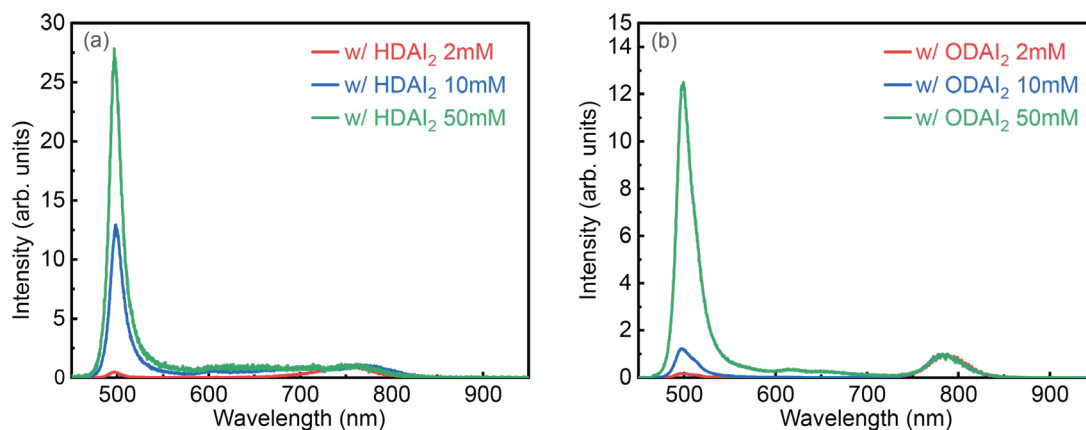


図 4.6 (a) HDAl<sub>2</sub>, (b) ODAI<sub>2</sub> を用いて作製した 2次元/3次元積層構造の膜面側から励起した蛍光スペクトルの濃度依存性

次に波長 500 nm (HWHM 50 nm) と 750 nm (HWHM 50 nm) のみの光を透過するバンドパスフィルターを用いて、2次元/3次元積層構造薄膜の蛍光顕微鏡観察を行った。図 4.7 に濃度 2, 10, 50 mM の HDAl<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液を MAPbI<sub>3</sub> 薄膜にバーコートして作製した 2次元/3次元積層構造薄膜の反射顕微鏡像および蛍光顕微鏡像を示す。蛍光顕微鏡像において、青色が波長 500 nm のバンドパスフィルターを用いて得られた観察像を表し、赤色が波長 750 nm のバンドパスフィルターを用いて得られた観察像を示す。HDAl<sub>2</sub> 溶液または ODAI<sub>2</sub> 溶液の濃度が 2 mM の時、それぞれの蛍光顕微鏡像において 2次元ペロブスカイト由来の蛍光は薄膜の一部でしか得られず、2次元ペロブスカイトが 3次元ペロブスカイト全体を被覆していないことが分かった。特に、図 4.7 (d) では、3次元ペロブスカイト由来の蛍光が明確に確認でき、図中の矢印で示す点を中心として 3次元ペロブスカイトの結晶粒界が放射状に形成され、2次元ペロブスカイトは結晶粒界上に選択的に堆積していることが観察された。

濃度 2 mM の場合と同様に、濃度 10 mM も場合も 2次元ペロブスカイトは 3次元ペロブスカイト全体を被覆しなかったが、濃度 50 mM の場合、3次元ペロブスカイト由来の蛍光は得られず、2次元ペロブスカイト由来の蛍光のみが得られた。したがって、濃度 50 mM の条件では、3次元ペロブスカイト全体を 2次元ペロブスカイトが厚く覆っていると考えられる。

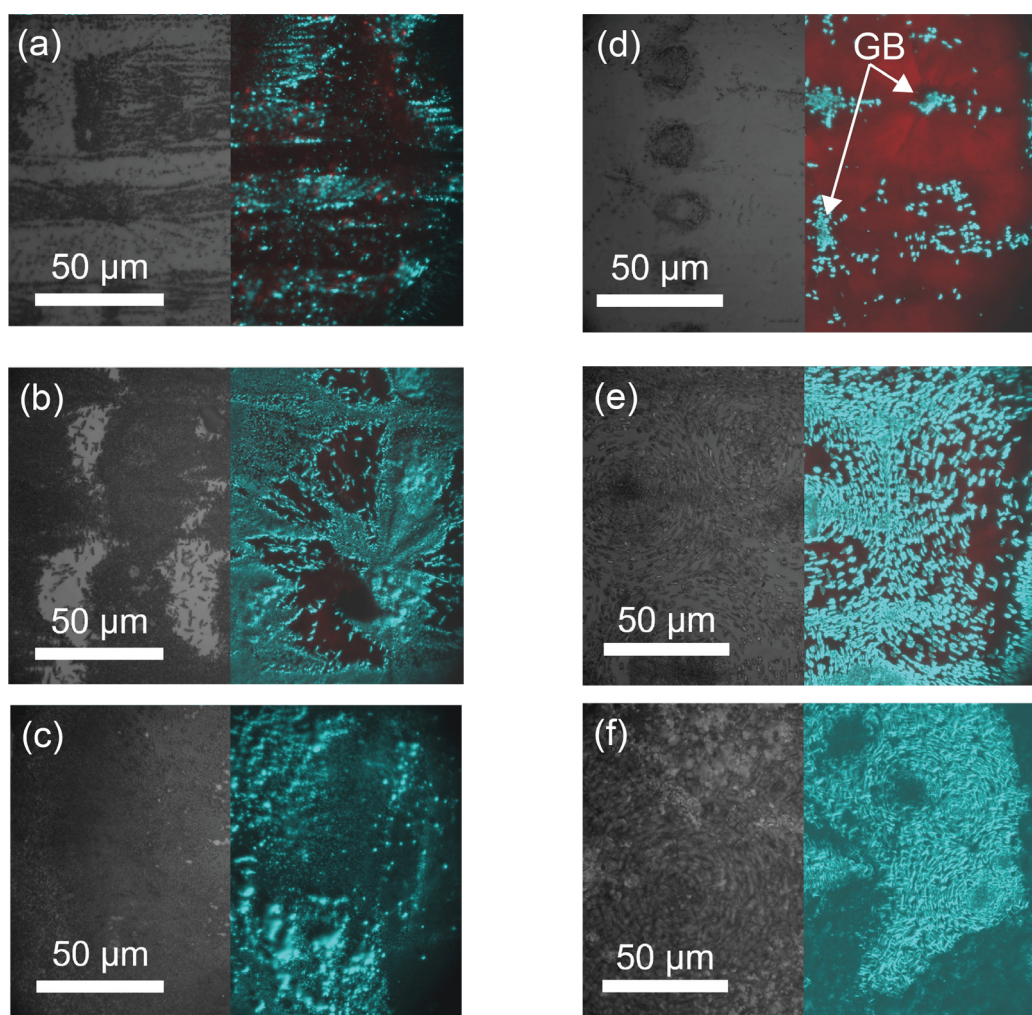


図 4.7 HDAl<sub>2</sub> 濃度 (a) 2 mM, (b) 10 mM, (c) 50 mM および ODAI<sub>2</sub> 濃度 (d) 2 mM, (e) 10 mM, (f) 50 mM で作製した積層構造の反射顕微鏡像 (グレースケール) と蛍光顕微鏡像 (カラー). 蛍光顕微鏡中の青色が波長 500 nm の蛍光を表し, 赤色が波長 750 nm 蛍光を表す

低濃度の ODAI<sub>2</sub> 溶液を用いた場合, MAPbI<sub>3</sub> の結晶粒界上に 2 次元ペロブスカイトが堆積したことについて, 以下のように考察した. 図 4.8 にレーザー顕微鏡により得られた MAPbI<sub>3</sub> 薄膜の高さ像および断面プロファイルを示す. 図中に GB1 および GB2 で示す結晶粒界周辺では 3 次元ペロブスカイトの膜厚が大きくなり, 凹凸が大きくなっていることが分かる. ただし, 縦軸の値はオフセットしており, 実際の膜厚とは異なる. 2 次元/3 次元積層構造の作製時にバーコートした ODAI<sub>2</sub> 溶液が凹凸の存在する結晶粒

界周辺に保持され、溶液が乾燥した結果、結晶粒界周辺に 2次元ペロブスカイトが堆積したと考えられる。

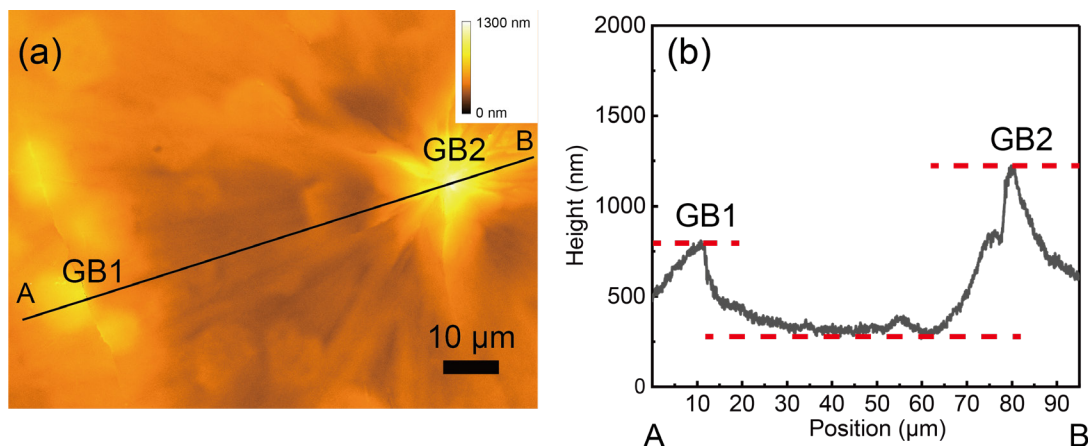


図 4.8 (a) レーザー顕微鏡により得られた MAPbI<sub>3</sub> 薄膜の高さ像と (b) レーザー顕微鏡像中の点 AB 間のラインプロファイル

RP 相 2次元ペロブスカイト前駆体である BAI を用いて 2次元/3次元積層構造を作製した場合、BAI の濃度に応じて MAPbI<sub>3</sub> 中の MAI と溶液中の BAI の物質質量比が変化し、積層構造中の 2次元ペロブスカイトの八面体層数  $n$  が変化した。一方で、DJ 相 2次元ペロブスカイト前駆体の HDAl<sub>2</sub> や ODAl<sub>2</sub> を用いて 2次元/3次元積層構造を作製した場合、濃度に関わらず、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトと 3次元ペロブスカイトからなる積層構造が得られた。DJ 相では、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトが  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトと比較して溶解度が小さいという特徴を持つ<sup>[150]</sup>。そのため、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトは  $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトと比較して早い段階で結晶核が生成する。また、溶液からの結晶成長の駆動力は溶液の過飽和度であるため、溶解度の小さい  $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの結晶成長が支配的となる。さらに、2次元/3次元積層構造作製時は、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトの前駆体材料である HDAl<sub>2</sub> や ODAl<sub>2</sub> が溶液から供給され続ける。そのため、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトが核形成・成長し、 $n \geq 2$  の 2次元ペロブスカイトは成長しないと考えられる。DJ 相では、この溶解度の差により、 $n = 1$  の 2次元ペロブスカイトと 3次元ペロブスカイトからなる積層構造が得られたと考えられる。

## 4.4 DJ 相 2 次元/3 次元積層構造中の 2 次元ペロブスカイトの配向制御

図 4.9 に (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> および (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて HDAl<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件で作製した 2 次元/3 次元積層構造の GIWAXS 像を示す。

(110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造では、 $Q = 5.6 \text{ nm}^{-1}$  において  $Q_z$  軸方向に強い回折ピークを持つ円弧上の回折パターンが得られ、(200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて作製した 2 次元/3 次元積層構造では  $Q = 5.6 \text{ nm}^{-1}$  において  $Q_z$  軸に対して斜め方向に回折スポットが得られた。

図 4.10 に 2 次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> 薄膜の X 線回折パターンを示す。面間隔 11.3 Å に相当する 7.80° の回折が得られ、この面間隔は散乱ベクトルの絶対値  $Q = 5.54 \text{ nm}^{-1}$  に対応する。したがって GIWAXS 像で得られた  $Q = 5.6 \text{ nm}^{-1}$  の回折は  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> に由来すると考えられる。

それぞれの GIWAXS 像から、(110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> 上に作製した作製した HDAPbI<sub>4</sub> は水平に配向し、(200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> 上に作製した HDAPbI<sub>4</sub> は傾斜配向していることが分かった。これより DJ 相 2 次元ペロブスカイトを用いることで、 $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイトの配向制御が実現された。

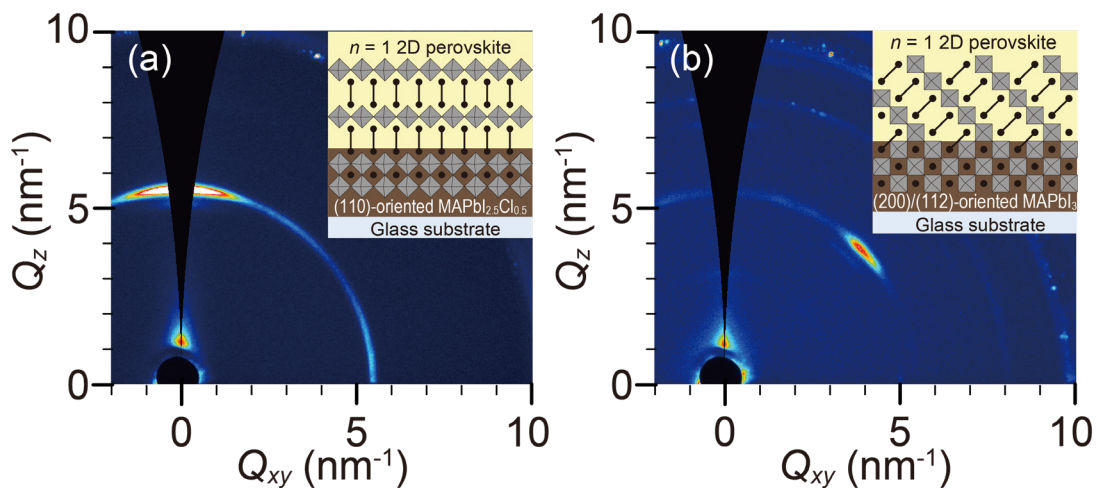


図 4.9 (a) (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>, (b) (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> 上に HDAl<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件で作製した 2 次元/3 次元積層構造の GIWAXS 像

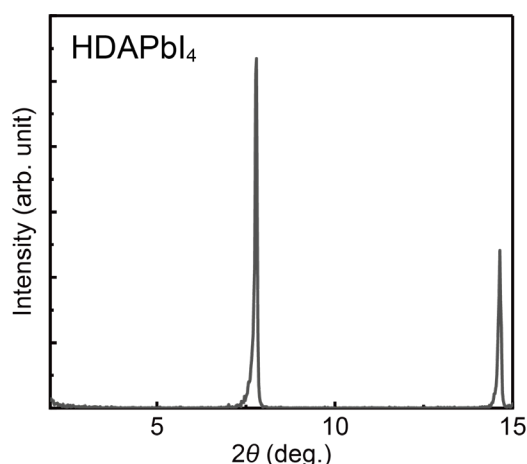


図 4.10 2 次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> 薄膜の X 線回折パターン

図 4.11 に(200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて HDAl<sub>2</sub> 濃度 2, 5, 10 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造の GIWAXS 像を示す. 点線で囲った領域が  $n=1$  の 2 次元ペロブスカイト HDAPbI<sub>4</sub> 由来の回折に相当する. HDAl<sub>2</sub> 濃度 2 mM の場合, HDAPbI<sub>4</sub> 由来の回折は得られなかったが, HDAl<sub>2</sub> 濃度 5, 10 mM では, HDAPbI<sub>4</sub> の傾斜配向由来の回折が明確に得られた. これより, 積層構造作製時の二ヨウ化アルキルアンモニウムの濃度に関わらず, 傾斜配向の HDAPbI<sub>4</sub> が形成されると考えられる.

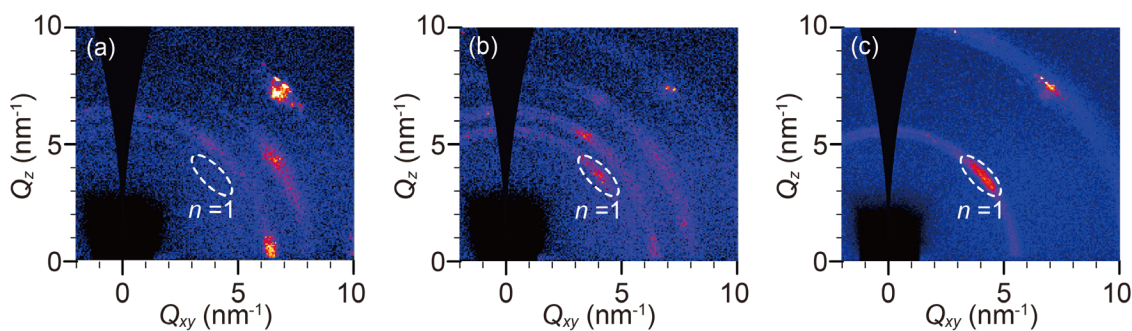


図 4.11 HDAl<sub>2</sub> 溶液濃度 (a) 2 mM, (b) 5 mM, (c) 10 mM で製膜した 2 次元/3 次元積層構造の GIWAXS 像

ODAl<sub>2</sub> を用いた 2 次元/3 次元積層構造では, 3 次元ペロブスカイトとして, (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>, (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> に加えて (110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br を用いた. ここで, (110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br は, 図 4.12 (a) の X 線回折パターンにおいて, (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> と同様に (110) および (220) の面間隔に相当する回折ピークが得られ, 基板面外方向に結晶面方位 [110] が支配的に配向している. また, ODAPbI<sub>4</sub> の X 線回折

パターンを図 4.12 (b) に示す. 面間隔 13.2 Å に相当する  $6.70^\circ$  の回折が得られ, この面間隔は  $Q = 4.76 \text{ nm}^{-1}$  に対応する.

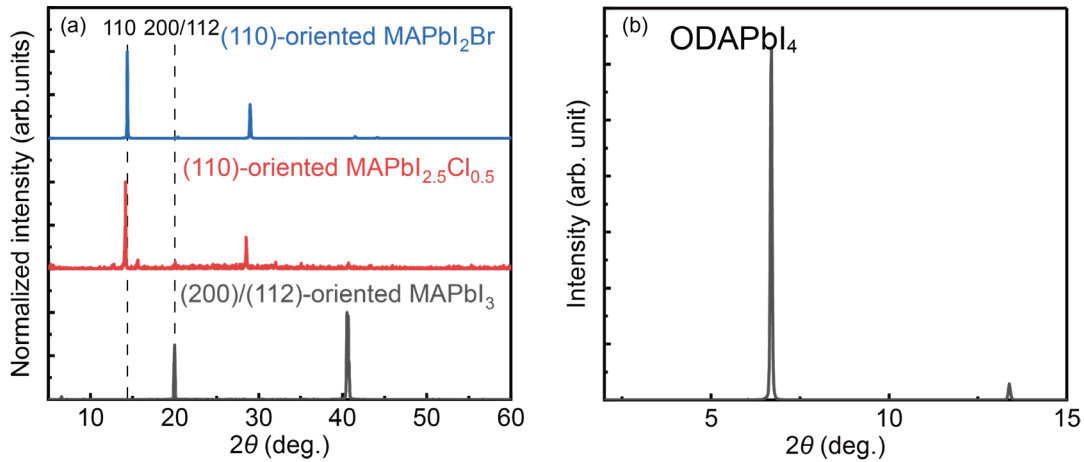


図 4.12 (a) (110) 配向  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$ , (110) 配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$ , (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  の X 線回折パターン, (b) 2 次元ペロブスカイト  $\text{ODAPbI}_4$  薄膜の X 線回折パターン

図 4.13 に (110) 配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$ , (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  および (110) 配向  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$  上に  $\text{ODAI}_2$  濃度 50 mM の条件で作製した 2 次元/3 次元積層構造の GIWAXS 像を示す.  $Q = 4.8 \text{ nm}^{-1}$  の回折は  $n = 1$  の 2 次元ペロブスカイト  $\text{ODAPbI}_4$  に由来する. (110) 配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$ , (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  上に作製した積層構造では,  $\text{ODAPbI}_4$  由来の回折が円弧状に得られた. また, (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  上に作製した場合は,  $Q_z$  軸から斜め方向の回折が強く得られた. 一方で, (110) 配向  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$  上に作製した積層構造では,  $Q_z$  軸方向にスポット上の回折が得られた. したがって,  $\text{ODAI}_2$  濃度 50 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造中の 2 次元ペロブスカイトは, (110) 配向  $\text{MAPbI}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$  上に作製した場合ランダムに配向し, (200)/(112) 配向  $\text{MAPbI}_3$  上に作製した場合は傾斜配向が支配的となり, (110) 配向  $\text{MAPbI}_2\text{Br}$  上に作製した場合は水平に配向することが分かった.

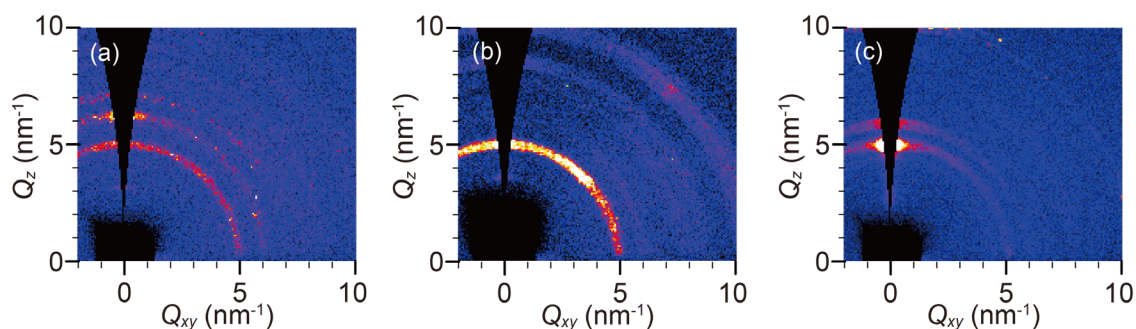


図 4.13 (a) (110) 配向 MAPbI<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>, (b) (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub>, (c) (110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br 上に濃度 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートすることで作製した積層構造の GIWAXS 像

図 4.14 に (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> および (110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br に濃度 2, 10, 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートすることで作製した 2次元/3次元積層構造の GIWAXS 像を示す。ここで、濃度 50 mM の条件は図 4.13 (b), (c) と同一である。(200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて作製した場合、ODAI<sub>2</sub> 濃度 2, 10 mM では  $Q_z$  軸から斜め方向に回折が得られ、ODAPbI<sub>4</sub> が傾斜配向することが分かった。一方で、(110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br 上を用いて作製した場合、濃度に関わらず  $Q_z$  軸方向に回折が得られ、ODAPbI<sub>4</sub> が水平に配向することが分かった。

以上の結果より、DJ相 2次元ペロブスカイトを用いることで、 $n=1$  の 2次元ペロブスカイトの配向制御が実現でき、(200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> を用いて 2次元/3次元積層構造を作製した場合、二ヨウ化アルキルアンモニウムの濃度に依存せず、電荷輸送に有利な傾斜配向の 2次元ペロブスカイトが形成されることが分かった。

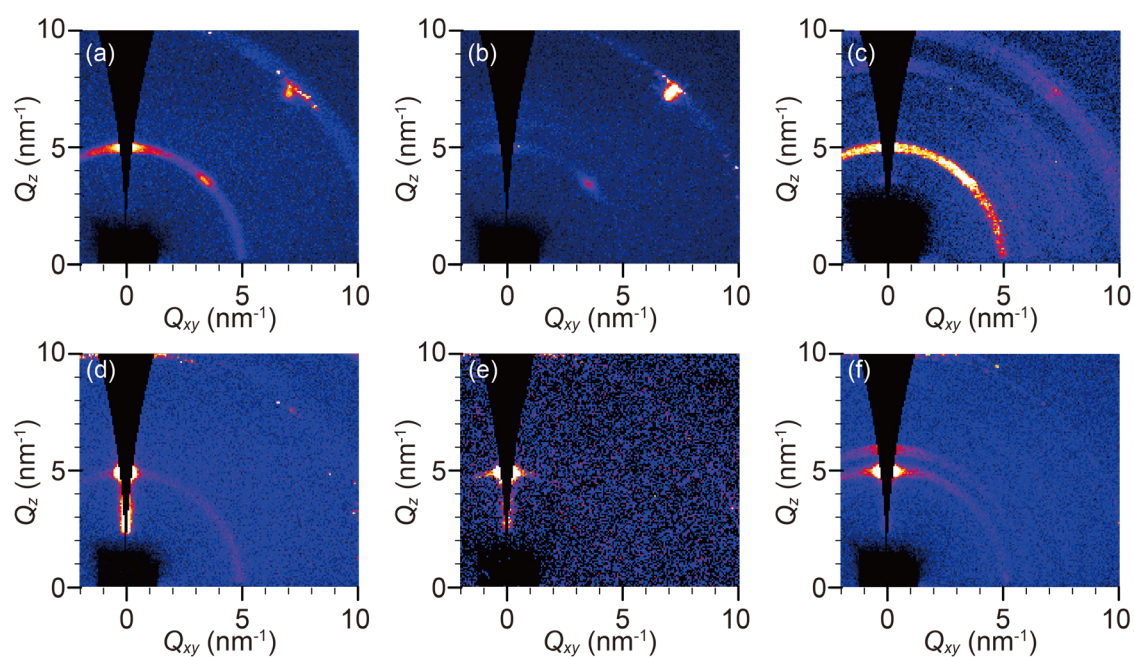


図 4.14 (200)/(112) 配向 MAPbI<sub>3</sub> 上に濃度 (a) 2 mM (b) 10 mM (c) 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートすることで作製した 2 次元 / 3 次元積層構造の GIWAXS 像, (110) 配向 MAPbI<sub>2</sub>Br 上に濃度 (d) 2 mM (e) 10 mM (f) 50 mM の ODAI<sub>2</sub> 溶液をバーコートすることで作製した 2 次元 / 3 次元積層構造の GIWAXS 像

## 4.5 DJ 相 2次元/3次元積層構造素子の太陽電池特性

4.4節で得られた傾斜配向 ODAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>3</sub> と水平配向 ODAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>2</sub>Br, 傾斜配向 HDAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>3</sub> からなる太陽電池素子を作製し, その特性を比較した.

### 傾斜配向 ODAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>3</sub> からなる 2次元/3次元積層構造の太陽電池特性

図 4.15 と表 3.3 に MAPbI<sub>3</sub> からなる 3次元ペロブスカイトの太陽電池素子と MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2次元/3次元積層構造の太陽電池特性を示す. すべての太陽電池素子がヒステリシスを示し, 順方向電圧掃引時に比べて逆方向電圧掃引時の変換効率が高くなった. 太陽電池素子の直列抵抗は, ODAI<sub>2</sub> 濃度を上昇させるにしたがって上昇する傾向が得られた. これは ODAI<sub>2</sub> 濃度の上昇に従って, 2次元/3次元積層構造中の 2次元ペロブスカイト層が厚くなったことが原因であると考えられる.

図 4.15 (c)に 2次元/3次元積層構造の太陽電池素子の光電変換効率の ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性を示す. それぞれの条件において測定した素子数は, 3次元ペロブスカイトが 11 素子, ODAI<sub>2</sub> 濃度 2, 10, 50 mM で作製した積層構造がそれぞれ 10 素子, 11 素子, 7 素子である. 3次元ペロブスカイト素子および ODAI<sub>2</sub> 濃度 2, 10mM で作製した 2次元/3次元積層構造素子では, 逆方向電圧掃引時に 15–17%程度の変換効率を得られ, 2次元ペロブスカイト積層により変換効率はほとんど低下しなかった. 一方で, ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の太陽電池素子においては, 開放電圧および曲線因子が低下し, 逆電圧掃引時の変換効率が 13%以下に低下した. この原因として, 2次元/3次元積層構造薄膜の表面の凹凸による, 電荷輸送層の被覆率の問題が考えられる. 図 4.3 に示す通り, ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM で作製した 2次元/3次元積層構造には, 高さ 1 μm 程度の表面の凹凸が存在する. 正孔輸送層の Spiro-OMeTAD は 2次元/3次元積層構造の上に積層されるが, 積層構造表面の凹凸が原因で, Spiro-OMeTAD が表面を完全に被覆できず, ペロブスカイト層の一部が金電極と接触したと考えられる. ペロブスカイト層と金電極の接触により, ペロブスカイトと金電極の間で電荷の再結合が起これり, 開放電圧と曲線因子が低下し, 変換効率が低下したと考えられる<sup>[15]</sup>.

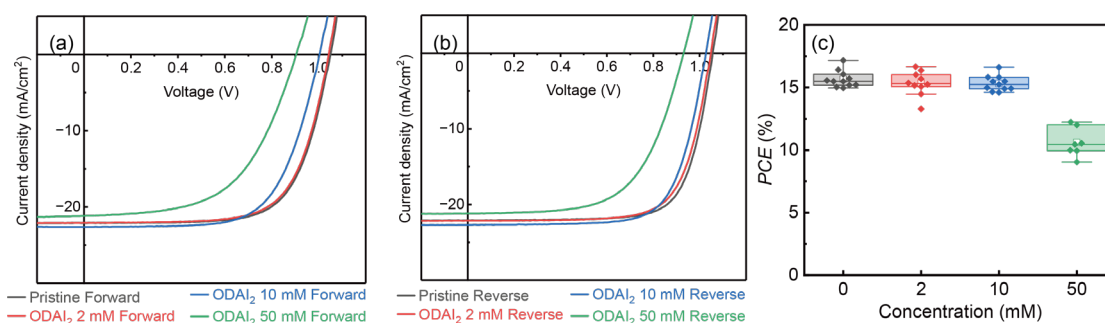


図 4.15 MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子の (a) 順方向電圧掃引時および (b) 逆方向電圧掃引時の  $J$ - $V$  特性の ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性, (c) 光電変換効率の ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性

表 4.1 MAPbI<sub>3</sub> と ODAI<sub>2</sub> を用いた傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子の太陽電池特性

		$PCE$ (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$FF$	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ )
<b>Pristine</b>	Forward	16.0	22.1	1.050	0.688	159	124
	Reverse	17.2	22.1	1.057	0.736	162	121
<b>ODAI<sub>2</sub> 2 mM</b>	Forward	15.7	22.1	1.042	0.683	139	107
	Reverse	16.7	22.1	1.048	0.717	182	175
<b>ODAI<sub>2</sub> 10 mM</b>	Forward	15.0	22.6	1.003	0.658	165	109
	Reverse	16.6	22.7	1.027	0.713	185	124
<b>ODAI<sub>2</sub> 50 mM</b>	Forward	10.6	21.2	0.904	0.555	252	23
	Reverse	12.0	21.2	0.931	0.609	231	63

ODAI<sub>2</sub> 濃度 10 mM で作製した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子および 3 次元ペロブスカイト素子の  $EQE$  特性を図 4.16(a) に示す. ODAI<sub>2</sub> 濃度 10 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造の太陽電池素子では, 3 次元ペロブスカイトの太陽電池素子と比較して, 波長 650 nm 以上の領域において外部量子効率が向上した. この長波長域での外部量子効率の改善により, ODAI<sub>2</sub> 濃度 10 mM で作製した太陽電池素子は, 3 次元ペロブスカイトの太陽電池素子と比較して高い短絡電流密度を示した. この外部量子効率の向上について, 以下のように考察した.

MAPbI<sub>3</sub> は波長 600 nm 以上の長波長の吸収が短波長と比べ小さい. したがって, ガラス基板側から疑似太陽光を入射した場合, 短波長の光が電子輸送層の SnO<sub>2</sub> 界面近傍でほとんど吸収されて自由電荷が生成されるのに対し, 長波長の光の一部は正孔輸送層近

傍に達し、正孔輸送層界面付近で自由電荷を生成すると考えられる。このとき、生成された一部の電子が正孔輸送層との界面で正孔と再結合した結果、3 次元ペロブスカイト太陽電池素子では波長 650 nm 以上での外部量子効率が低下したと考えられる。

図 4.16 (b) に 2 次元/3 次元積層構造太陽電池に用いた Spiro-OMeTAD, ODAPbI<sub>4</sub>, MAPbI<sub>3</sub> のエネルギーバンド図を示す。ODAPbI<sub>4</sub> の CBM は 2.93 eV と MAPbI<sub>3</sub> の 3.96 eV と比較して浅い位置にある。このエネルギーバンドのオフセットは電子に対する障壁となり、ペロブスカイト層と正孔輸送材料界面における電子と正孔の再結合を抑制し、波長 650 nm 以上での外部量子効率が改善されたと考えられる<sup>[152, 153]</sup>。

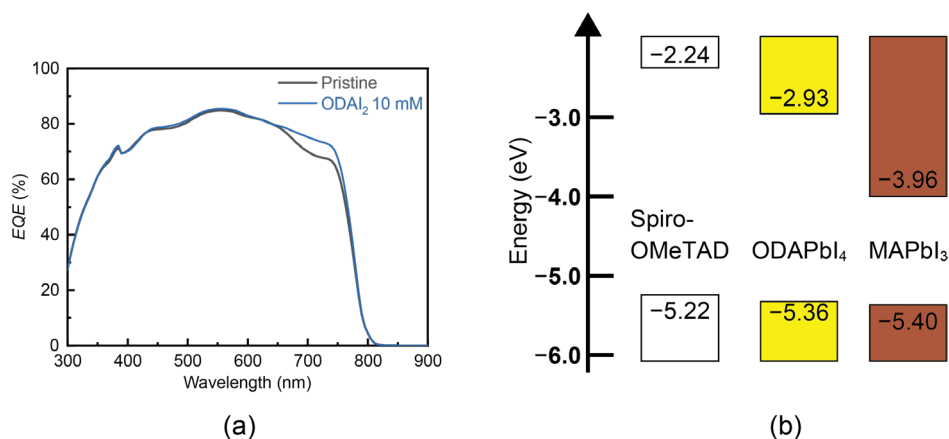


図 4.16 (a) ODAI<sub>2</sub> 濃度 10 mM で作製した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子および 3 次元ペロブスカイト素子の EQE 特性, (b) MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した 2 次元/3 次元積層構造と Spiro-OMeTAD のエネルギーダイアグラム<sup>[82, 89]</sup>

#### 水平配向 ODAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>2</sub>Br からなる 2 次元/3 次元積層構造の太陽電池特性

図 4.17 と表 4.2 に MAPbI<sub>2</sub>Br からなる 3 次元ペロブスカイトの太陽電池素子と、MAPbI<sub>2</sub>Br 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した水平配向 2 次元/3 次元積層構造の太陽電池特性を示す。3 次元ペロブスカイト素子および ODAI<sub>2</sub> 濃度 2, 10 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造素子では、逆電圧掃引時の光電変換効率は 6–9%程度となった。一方 ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の太陽電池素子では、短絡電流密度が他の条件の素子の 1/10 程度に低下し、変換効率は 1%以下となった。また、濃度 50 mM の条件で作製した積層構造素子の直列抵抗は 2500 Ω となり、他の条件の素子と比較して大幅に増加した。図 4.7 の蛍光顕微鏡観察の結果より、ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造は、3 次元ペロブスカイト全体を ODAPbI<sub>4</sub> が覆っていると考えられる。図 4.18 (a) に示すように、

MAPbI<sub>2</sub>Br 上に作製した ODAPbI<sub>4</sub> は水平配向していることから、水平配向した ODAPbI<sub>4</sub> が 3 次元ペロブスカイト全体を覆った結果、3 次元ペロブスカイトから正孔輸送層および電極への電荷輸送を阻害し、直列抵抗の大幅な増加、短絡電流密度の大幅な減少を引き起こし、変換効率が低下したと考えられる。一方で、MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元 / 3 次元積層構造の場合では、ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件での直列抵抗の大幅な増加は抑制され、短絡電流密度の低下も抑えられた。これは、図 4.18 (b) に示すように、傾斜配向した ODAPbI<sub>4</sub> は電荷の輸送を阻害せず、3 次元ペロブスカイト膜全体を ODAPbI<sub>4</sub> が覆った場合も 3 次元ペロブスカイトから正孔輸送層および電極へ効率的に電荷が輸送されたためと考えられる。これらの結果より、2 次元 / 3 次元積層構造では、2 次元ペロブスカイトの配向が太陽電池特性に影響を与え、傾斜配向の場合は 2 次元ペロブスカイトの膜厚を増加させた場合も変換効率の低下を抑えられることが分かった。

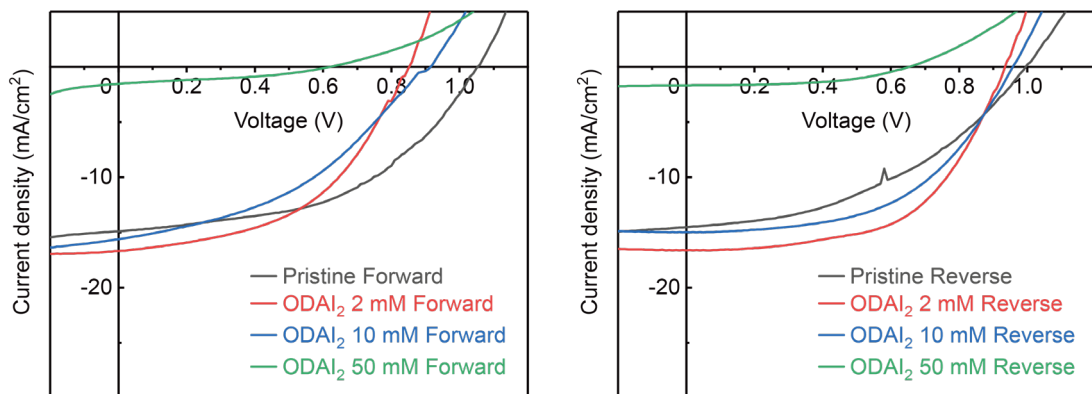


図 4.17 MAPbI<sub>2</sub>Br 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した水平配向 2 次元 / 3 次元積層構造素子の (a) 順方向電圧掃引時および (b) 逆方向電圧掃引時の  $J$ - $V$  特性の ODAI<sub>2</sub> 濃度依存性

表 4.2 MAPbI<sub>2</sub>Br と ODAI<sub>2</sub> を用いた水平配向 2 次元/3 次元積層構造素子の太陽電池特性の評価パラメータ

		<i>PCE</i> (%)	<i>J</i> <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>V</i> <sub>oc</sub> (V)	<i>FF</i>	<i>R</i> <sub>s</sub> (Ω)	<i>R</i> <sub>sh</sub> (kΩ)
<b>Pristine</b>	Forward	7.64	14.9	1.053	0.487	504	11
	Reverse	6.12	14.5	0.996	0.423	823	8
<b>ODAI<sub>2</sub> 2 mM</b>	Forward	6.90	16.7	0.852	0.485	362	7
	Reverse	8.73	16.6	0.935	0.561	311	19
<b>ODAI<sub>2</sub> 10 mM</b>	Forward	5.77	15.6	0.915	0.403	1150	5
	Reverse	7.48	15.0	0.957	0.522	423	20
<b>ODAI<sub>2</sub> 50 mM</b>	Forward	0.35	1.5	0.620	0.369	4100	10
	Reverse	0.56	1.7	0.653	0.512	2500	66

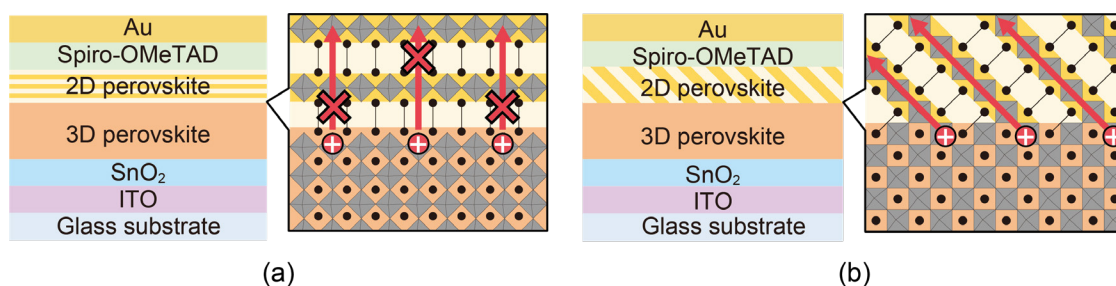


図 4.18 (a) 水平配向 2 次元ペロブスカイト, (b) 傾斜配向 2 次元ペロブスカイトを用いた 2 次元/3 次元積層構造における電荷輸送の概念図

#### 傾斜配向 HDAPbI<sub>4</sub>/MAPbI<sub>3</sub> からなる 2 次元/3 次元積層構造の太陽電池特性

図 4.19 (a), (b) と表 4.3 に MAPbI<sub>3</sub> からなる 3 次元ペロブスカイトの太陽電池素子と HDAl<sub>2</sub> を用いた 2 次元/3 次元積層構造の太陽電池特性を示す. いずれの太陽電池素子においてもヒステリシスがみられ, 順方向電圧掃引時に比べて逆方向電圧掃引時の変換効率が高くなった. また, 一部素子において並列抵抗が負の値となったが, これはヒステリシスの影響である. 太陽電池素子の直列抵抗は, HDAl<sub>2</sub> 濃度を上昇させるにしたがって上昇した. これは, 2 次元/3 次元積層構造中の 2 次元ペロブスカイト層が厚くなったことが原因であると考えられる.

HDAl<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件で作製した太陽電池素子は, 他の条件の素子の太陽電池素子と比較しておよそ 100 倍程度の高い直列抵抗を示し, 短絡電流密度は他の素子の約

1/20 となった。この低い短絡電流密度が原因で、 $\text{HDAl}_2$  濃度 50 mM の条件で作製した太陽電池素子は 1%以下の極めて低い変換効率を示した。

この直列抵抗の大幅な増加は、2 次元/3 次元積層構造におけるエネルギーバンドの不整合が原因であると考えられる。図 4.19 (c) に Spiro-OMETAD,  $\text{MAPbI}_3$  および  $\text{HDAPbI}_4$  のエネルギーバンド図を示す。図 4.16 (b)に示すように、 $\text{ODAPbI}_4$  の VBM は  $-5.36$  eV と、 $\text{MAPbI}_3$  の VBM である  $-5.40$  eV と Spiro-OMeTAD の HOMO 準位である  $-5.22$  eV の中間にあり、エネルギーバンドの整合による効率的な正孔輸送が可能となる<sup>[82, 89]</sup>。一方で、 $\text{HDAPbI}_4$  の VBM である  $-5.56$  eV は  $\text{MAPbI}_3$  の VBM よりも深く、 $\text{MAPbI}_3$  から Spiro-OMeTAD へ正孔が輸送されるには、正孔がトンネル効果によって  $\text{HDAPbI}_4$  層を超えて伝播する必要があり、正孔の輸送特性は大幅に悪化する<sup>[89]</sup>。図 4.7 に示すように、 $\text{HDAl}_2$  濃度 2, 10 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造素子では  $\text{HDAPbI}_4$  が  $\text{MAPbI}_3$  を一部被覆しておらず、未被覆の領域を通じて 3 次元ペロブスカイトから Spiro-OMETAD に正孔が輸送される。しかし、50 mM で作製した 2 次元/3 次元積層構造素子では  $\text{HDAPbI}_4$  が  $\text{MAPbI}_3$  を完全に被覆しているため、電荷の輸送特性が阻害され、高い直列抵抗と低い短絡電流密度・変換効率を示したと考えられる。したがって、2 次元/3 次元積層構造の太陽電池素子で高い光電変換効率を得るには、2 次元ペロブスカイトと 3 次元ペロブスカイトのエネルギー準位の整合が必要であると考えられる。

これらの実験結果は、2 次元ペロブスカイトの配向とエネルギー準位を制御すれば、2 次元/3 次元積層構造の太陽電池特性は 2 次元ペロブスカイトによって律速されないことを示唆している。したがって、2 次元/3 次元積層構造の配向とエネルギーバンドの制御が安定で高効率なペロブスカイト太陽電池の実現に重要な要素となると考えられる。

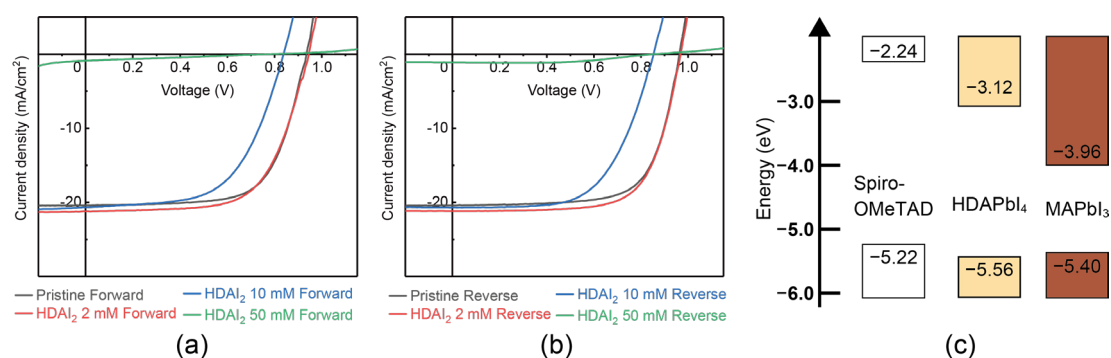


図 4.19 MAPbI<sub>3</sub> 上に HDAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子の (a) 順方向電圧掃引時および (b) 逆方向電圧掃引時の  $J$ - $V$  特性の HDAl<sub>2</sub> 濃度依存性, (c) MAPbI<sub>3</sub> 上に HDAPbI<sub>4</sub> を積層した 2 次元/3 次元積層構造および Spiro-OMeTAD のエネルギーダイアグラム<sup>[82, 89]</sup>

表 4.3 MAPbI<sub>3</sub> 上に HDAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造素子の太陽電池特性の評価パラメータ

		<i>PCE</i> (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	<i>FF</i>	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ (k $\Omega$ )
<b>Pristine</b>	Forward	12.8	20.4	0.935	0.673	166	74
	Reverse	13.7	20.4	0.963	0.699	134	74
<b>HDAl<sub>2</sub> 2 mM</b>	Forward	12.9	21.2	0.945	0.643	179	39
	Reverse	14.2	21.2	0.968	0.692	149	-33
<b>HDAl<sub>2</sub> 10 mM</b>	Forward	10.2	20.7	0.838	0.586	219	16
	Reverse	10.7	20.7	0.853	0.607	218	-12
<b>HDAl<sub>2</sub> 50 mM</b>	Forward	0.2	0.9	0.767	0.261	30000	10
	Reverse	0.5	1.1	0.855	0.553	10000	-100

### 太陽電池の安定性

図 4.20 に MAPbI<sub>3</sub> を用いた 3 次元ペロブスカイト太陽電池素子と MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造を用いた太陽電池素子の変換効率の経時変化を示す。太陽電池特性は作製直後の変換効率で規格化した。

3 次元ペロブスカイト素子の変換効率は約 1000 時間後に作製直後の 57%まで低下したのに対し, 2 次元/3 次元積層構造素子では ODAl<sub>2</sub> 濃度 2 mM の条件で 79%, 濃度 10 mM の条件で 84%, 濃度 50 mM の条件で 102%となった。

ODAPbI<sub>4</sub> が MAPbI<sub>3</sub> 全体を被覆しない ODAI<sub>2</sub> 濃度 2, 10 mM の条件でも変換効率の低下が抑制された原因は, ODAI<sub>2</sub> が MAPbI<sub>3</sub> の結晶粒界上に堆積したことであると考えられる. 3 次元ペロブスカイトの劣化は, 結晶粒界から起こりやすいため, ODAI<sub>2</sub> が結晶粒界上に堆積することにより, 結晶粒界由来の劣化を抑えられたと考えられる<sup>[154]</sup>.

また, ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件では 1000 時間の大気暴露後も変換効率が低下しなかった. ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件では, 2 次元ペロブスカイトが 3 次元ペロブスカイト全体を厚く覆っており, これにより低濃度の ODAI<sub>2</sub> 溶液を用いた素子と比べても高い安定性が実現できたと考えられる.

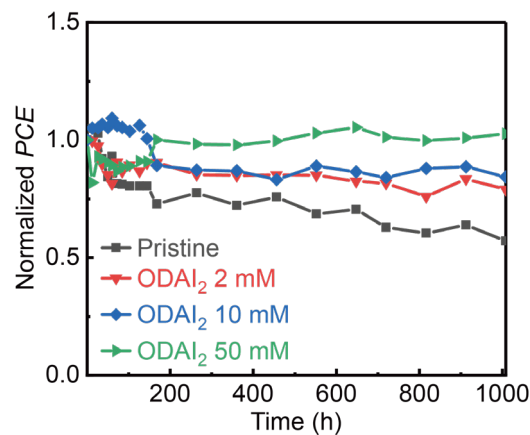


図 4.20 MAPbI<sub>3</sub> を用いた 3 次元太陽電池素子と MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元 / 3 次元積層構造太陽電池素子の変換効率の大気暴露時間依存性

図 4.21 に太陽電池素子の作製直後の変換効率と安定性の先行研究と本研究の比較を示す. ここでは, MAPbI<sub>3</sub> を活性層に用いた太陽電池素子を封止なしの状態, 湿度 30–50% の暗所に放置した先行研究と比較しており, 縦軸の  $T_{95}$  は変換効率が作製直後の変換効率の 95% を下回るまでの時間を表す. また, 表 4.4 に比較に用いた先行研究の太陽電池素子の構造と, 測定時の平均湿度を示す. 表中の HTM, ETM はそれぞれ正孔輸送層, 電子輸送層を表す. また, ZnO<sub>2</sub>-c は平滑な ZnO<sub>2</sub> 層を TiO<sub>2</sub>-c は平滑な TiO<sub>2</sub> 層を, TiO<sub>2</sub>-mp はメソポーラス構造を有する TiO<sub>2</sub> 層を示し, FTO は Fluorine-doped tin oxide を示す.

ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件で作製した傾斜配向 ODAPbI<sub>4</sub> / MAPbI<sub>3</sub> からなる 2 次元 / 3 次元積層構造の太陽電池素子は,  $T_{95}$  が 1250 時間と最も長く, 先行文献と比較して高い安定性を示すことが分かった. 一方で, ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM の条件で作製した傾斜配向

2 次元/3 次元積層構造の太陽電池素子は、先行文献の素子と比較して低い変換効率となった。低い変換効率は、表面の凹凸による開放電圧の低下が原因である。そのため、平滑な 2 次元ペロブスカイト層で 3 次元ペロブスカイトを厚く覆った 2 次元/3 次元積層構造を作製すれば、ODAI<sub>2</sub> 濃度 10 mM で作製した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造の変換効率と、ODAI<sub>2</sub> 濃度 50 mM で作製した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造の安定性を両立できると考えられる。すなわち、安定性と高効率を両立したペロブスカイト太陽電池が実現できると考えられる。

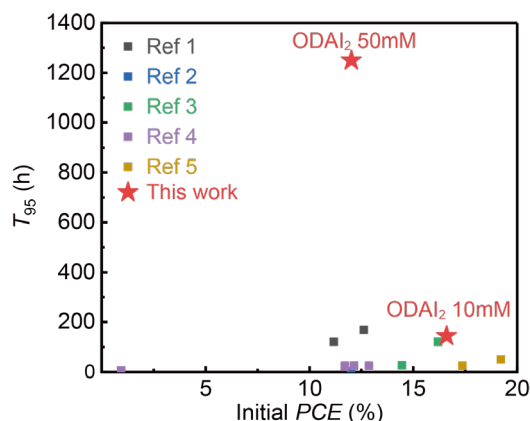


図 4.21 MAPbI<sub>3</sub> を用いた太陽電池素子の作製直後の変換効率と  $T_{95}$  の先行研究<sup>[155–159]</sup>との比較。赤色星印が本研究を表す

表 4.4 比較に用いた先行研究の太陽電池素子の構造と測定時の平均湿度

Number	Anode	HTM	Perovskite	ETM	Cathode	Average humidity (%)	Ref
1	Au	Spiro-OMeTAD	MAPbI <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -c	FTO	35	[155]
2	Au	Spiro-OMeTAD	MAPbI <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	FTO	35	[156]
3	Au	Spiro-OMeTAD	MAPbI <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -mp / TiO <sub>2</sub> -c	FTO	40	[157]
4	Au	Spiro-OMeTAD	MAPbI <sub>3</sub>	ZnO <sub>2</sub> -c	FTO	45	[158]
5	Au	MoO <sub>3</sub> / Spiro-OMeTAD	MAPbI <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -c	FTO	40	[159]

図 4.22 に太陽電池特性の各評価パラメータの経時変化を示す。また、表 4.5 に作製直後と 1000 時間大気暴露した素子の各評価パラメータを示す。作製直後の変換効率の

絶対値に着目すると、表 4.1 と同様に、 $\text{ODAI}_2$  濃度 2, 10 mM の条件で作製した 2 次元/3 次元積層構造素子は 3 次元ペロブスカイト素子と同等の変換効率を示し、50 mM の条件で作製した素子は他の素子より低い変換効率となった。しかし、1000 時間の大気暴露後では、3 次元ペロブスカイトの変換効率は 50 mM の条件で作製した 2 次元/3 次元積層構造素子よりも低くなった。

変換効率の低下には開放電圧の低下が最も影響した。1000 時間後の開放電圧は 3 次元素子が 0.945 V から 0.736 V まで低下したのに対し、2 次元/3 次元積層構造の作製により開放電圧低下が抑制され、 $\text{ODAI}_2$  濃度が高いほど開放電圧の低下が抑制された。3 次元素子における開放電圧の低下の原因として、 $\text{MAPbI}_3$  の劣化による表面欠陥の形成が考えられる。ペロブスカイトの膜表面や結晶粒界に形成される欠陥は、開放電圧を低下させることが報告されている<sup>[160, 161]</sup>。3 次元素子では、大気暴露で大気中の水分により  $\text{MAPbI}_3$  膜表面に欠陥が形成され、開放電圧が低下したと考えられる。一方で、2 次元/3 次元積層構造では、 $\text{ODAPbI}_4$  が  $\text{MAPbI}_3$  膜表面の欠陥形成を低減し、開放電圧の低下を抑制できたと考えられる。

1000 時間後の短絡電流密度は、3 次元素子では  $3.0 \text{ mA/cm}^2$  低下したのに対し、2 次元/3 次元積層構造素子では  $1.2 \text{ mA/cm}^2$  程度の低下に抑えられた。短絡電流密度は活性層の吸光度に依存するため、3 次元素子では薄膜中の  $\text{MAPbI}_3$  が水和物の形成により分解した可能性が考えられる。一方で、短絡電流密度の低下が抑制できた積層構造では、2 次元ペロブスカイトが 3 次元ペロブスカイトの分解を抑制したと考えられる。

1000 時間の大気暴露で曲線因子は 3 次元素子では 0.641 から 0.535 に減少したが、2 次元/3 次元積層構造素子では向上した。正孔輸送層に Spiro-OMeTAD を用い、Li-TFSi を添加材として用いた太陽電池では、一定時間大気にさらすことで Li-TFSi に空気中の酸素がドーピングされ、曲線因子が向上することが報告されている<sup>[162-164]</sup>。3 次元素子では  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の劣化に伴い曲線因子が低下したが、 $\text{MAPbI}_3$  の劣化が抑制される積層構造では、Li-TFSi への酸素ドーピングの影響により、曲線因子が向上したと考えられる。また、大気中に放置した 3 次元素子の並列抵抗は負の値を示したが、これはヒステリシスの影響である。

3 次元素子および 2 次元/3 次元積層構造素子の作製直後と 1000 時間大気暴露後のヒステリシス率  $HI$  を

$$HI = \frac{PCE_{RS} - PCE_{FS}}{PCE_{RS}} \times 100 \quad (4.3)$$

より計算すると、3次元素子では6.12%から43.3%と増大した。ただし、 $PCE_{FS}$ は順方向電圧掃引時の変換効率、 $PCE_{RS}$ は逆方向電圧掃引時の変換効率を示す。一方で、2次元/3次元積層構造素子では $ODAl_2$ 濃度増大に従ってヒステリシス率の悪化は抑えられ、 $ODAl_2$ 濃度10, 50 mMでは100時間経過後にヒステリシス率が改善した。

3次元ペロブスカイト素子におけるヒステリシスの原因として、 $MAPbI_3$ の劣化による表面欠陥の形成が考えられる。また、ペロブスカイト膜表面に形成される欠陥はヒステリシスを誘起することが報告されている<sup>[165]</sup>。3次元素子を大気暴露した結果、大気中の水分により $MAPbI_3$ 表面に欠陥が形成されたことが、ヒステリシスを引き起こしたと考えられる。一方、2次元/3次元積層構造素子ではヒステリシス率が増大しなかったことから、2次元/3次元積層構造を作製することで、ペロブスカイト膜表面の欠陥形成を抑制できたと考えられる。

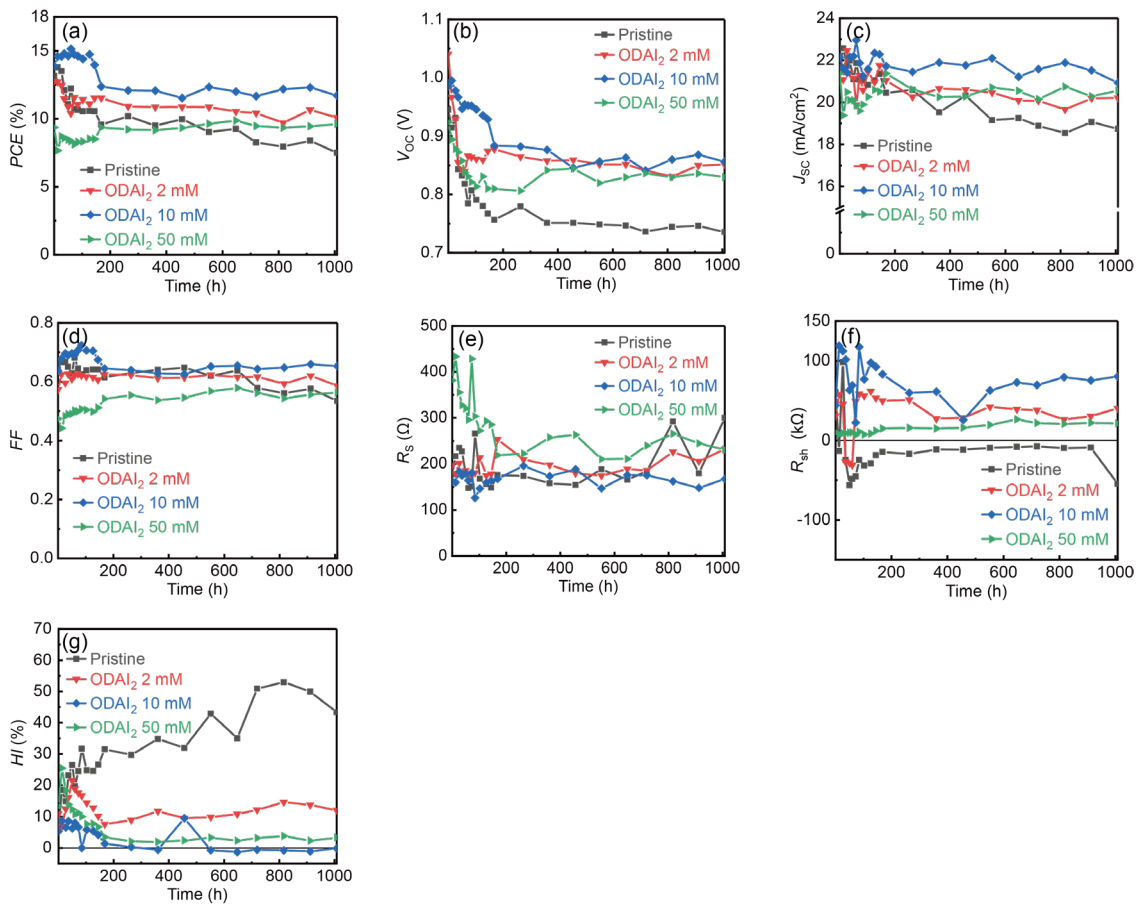


図 4.22 MAPbI<sub>3</sub> を用いた 3 次元太陽電池素子と MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元 / 3 次元積層構造太陽電池素子の (a) 変換効率, (b) 開放電圧, (c) 短絡電流密度, (d) 曲線因子, (e) 直列抵抗, (f) 並列抵抗, (g) ヒステリシス率の経時変化

表 4.5 MAPbI<sub>3</sub> を用いた 3 次元太陽電池素子と MAPbI<sub>3</sub> 上に ODAPbI<sub>4</sub> を積層した傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造太陽電池素子の作製直後と 1000 時間後の各評価パラメータ

		<i>PCE (%)</i>	<i>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>V<sub>oc</sub> (V)</i>	<i>FF</i>	<i>R<sub>s</sub> (Ω)</i>	<i>R<sub>sh</sub> (kΩ)</i>	<i>HI (%)</i>
<b>Pristine</b>	0 h	13.2	21.7	0.945	0.641	178	60.6	6.12
	1000 h	7.45	18.7	0.736	0.535	300	-54.5	43.3
<b>ODAI<sub>2</sub></b>	0 h	12.8	21.4	1.041	0.574	197	30.9	10.9
	<b>2 mM</b> 1000 h	10.1	20.2	0.866	0.586	232	40.1	12.0
<b>ODAI<sub>2</sub></b>	0 h	13.9	22.1	0.985	0.637	162	44.1	5.33
	<b>10 mM</b> 1000 h	11.7	20.9	0.857	0.653	167	80.2	-0.171
<b>ODAI<sub>2</sub></b>	0 h	9.37	21.4	0.924	0.474	382	9.80	13.3
	<b>50 mM</b> 1000 h	9.61	20.6	0.830	0.563	231	21.2	3.28

## 4.6 結言

本章では、Dion-Jacobson 相 2 次元ペロブスカイトを用いることにより、2 次元/3 次元積層構造薄膜中の 2 次元ペロブスカイトの八面体層数および 2 次元ペロブスカイトの配向を制御することを提案した。また、DJ 相 2 次元/3 次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、その特性を評価した。本章で得られた知見を以下に要約する。

1. DJ 相を用いることで、 $n=1$  の 2 次元ペロブスカイトが 3 次元ペロブスカイトに積層された理想的な 2 次元/3 次元積層構造を実現した。
2. DJ 相を用いることで、3 次元ペロブスカイトの配向に応じた  $n=1$  の 2 次元ペロブスカイトの配向制御を実現した。
3. 水平配向 2 次元ペロブスカイトは積層構造太陽電池の電荷輸送を阻害したが、傾斜配向 2 次元ペロブスカイトは電荷輸送の障害とはならなかった。2 次元/3 次元積層構造を用いた太陽電池における、2 次元ペロブスカイトの配向制御の重要性を示し、2 次元ペロブスカイトの配向制御が安定・高効率なペロブスカイト太陽電池の実現に有効な手法であることを示した。
4. 2 次元/3 次元積層構造を太陽電池に導入することで、3 次元ペロブスカイトを用いた太陽電池素子と比較して安定性が向上した。特に、3 次元ペロブスカイト全体を 2 次元ペロブスカイトが厚く覆うことで、1000 時間の大気暴露でも変換効率が低下しないペロブスカイト太陽電池を実現した。



---

## 第5章 結論

本論文では、塗布型半導体の一軸掃引塗布過程における結晶成長に着目し、塗布型半導体が形成する高次構造の配向制御を提案した。第2章から第4章の結論を以下に述べる。

第2章では、嵩高い *tert*-ブチル基を有する低分子有機半導体 *t*-BuPcH<sub>2</sub> を、結晶成長速度を考慮した超低速バーコート法を用いて製膜することにより、非常に高い配向性で分子・カラムの方位が制御された薄膜を実現した。作製した *t*-BuPcH<sub>2</sub> 薄膜は偏光フィルムに匹敵する高い二色比を示し、トランジスタ素子における移動度にも異方性が現れるなど、高い配向性に起因する特性が得られ、配向制御の有用性を示した。

第3章では、2次元/3次元積層構造における2次元ペロブスカイトの配向制御手法として、テンプレート成長による配向制御を提案した。一軸掃引塗布法を用いた3次元ペロブスカイトから2次元ペロブスカイトへの変換によりテンプレート成長を実現し、3次元ペロブスカイトの結晶方位に応じて2次元ペロブスカイトの配向を制御できることを明らかにした。また、テンプレート成長による配向制御には3次元ペロブスカイトと2次元ペロブスカイトの間の格子整合が必要であるが、0.5 Å 程度の不整合は許容され、配向制御が実現されることを示した。

第4章では、Dion-Jacobson相を用いることにより、 $n=1$ の2次元ペロブスカイトが3次元ペロブスカイトに積層された理想的な2次元/3次元積層構造を実現し、さらに積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御に成功した。また、Dion-Jacobson相2次元/3次元積層構造を用いた太陽電池素子を作製し、特性を評価した結果、水平に配向した2次元ペロブスカイトが太陽電池素子における電荷輸送の障害となったのに対し、傾斜配向の2次元ペロブスカイトは電荷輸送を阻害しなかった。さらに、傾斜配向2次元/3次元積層構造を用いることで、1000時間の大気暴露後も特性が低下しない太陽電池素子を実現した。すなわち、2次元/3次元積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向制御がペロブスカイト太陽電池の高変換効率の維持と安定性の改善に有効であることを示した。

以上をまとめると、一軸掃引塗布法により作製される半導体の高次構造の配向を制御し、電荷の輸送特性を向上させる手法を示した。本研究で提案した配向制御手法は、低分子有機半導体を用いた電子デバイスの電荷輸送特性の向上、および高安定で高効率なペロブスカイト太陽電池を実現し、印刷法で作製する電子デバイスの実用化に寄与するものと考えられる。

## Appendix

### イノベーションデザインコースワークから得られた学び

#### A.1 緒言

筆者は電気電子情報通信工学専攻のイノベーションデザインコースに在籍し、自身の研究により新しい価値を創出することを学んできた。取り組み内容は自身の研究成果をもとに社会実装をメンターに対して提案するイノベーションデザイン実践と、学生主体でジョブ理論について学び、議論するジョブ理論ゼミである。以下にそれぞれの活動によって得られた知見を示す。

#### A.2 イノベーションデザイン実践

イノベーションデザイン実践では、メンターに対してプレゼンテーションを行った。筆者は、研究テーマを有機半導体からペロブスカイト太陽電池に変更したため、当初は研究テーマが決まっておらず、新しい研究テーマを計画する必要があった。そこで、価値のある研究テーマを創出する方法としてイノベーションデザイン実践を活用した。

研究テーマを創出に当たっては、研究室の独自性である、3次元ペロブスカイトの配向の制御を他の技術などと組み合わせ、ペロブスカイト太陽電池の課題を解決する研究テーマを検討した。当時はペロブスカイト太陽電池の安定性が大きな課題となっており、安定性の高い2次元ペロブスカイトが注目されていた。しかし、2次元ペロブスカイトは多重量子井戸構造を形成するという特徴から、電荷の輸送特性に劣るという問題があり、2次元ペロブスカイトの配向制御を志向した研究が多く行われていた。また同時期に3次元ペロブスカイト上に2次元ペロブスカイトを積層することで安定性と変換効率の両立を狙う2次元/3次元積層構造の報告が増え始めた。そこで、筆者は積層構造においても2次元ペロブスカイトが電荷輸送を阻害すると考え、積層構造中の2次元ペロブスカイトの配向を制御することを研究のテーマとし、メンターに提案を行った。

自身の研究により、ペロブスカイト太陽電池の高い変換効率を維持しながら、高い安定性を実現することができると考えた。しかし、ペロブスカイト太陽電池の安定性改善

に向けた研究は数多く、競合技術に対して、研究の優位性を示すことは困難であった。特に、安定性の点で最も有力な封止技術に対して優位性を示すことができなかった。

そこで低コストの封止と自身の技術を組み合わせることを考えた。2020年当時の封止技術は高コストであるが耐久性の高い原子層堆積法を用いた封止、低コストであるがフレキシブル性のないガラス封止、低コストであるが耐久性の低いフィルム封止が主流であり、フィルム封止との融合による低コスト、高耐久を目指した。しかし、2021年に低コストの樹脂による封止で10年の耐久性が実現されたことにより、低コスト、高耐久の実現という課題に対して自身の研究テーマが最適な課題解決手法ではなくなり、自身の研究の適用先を変更することになった。

この時の課題設定の問題点として、課題の設定および目標が漠然としていたことが挙げられる。研究テーマの計画段階では、安定性に関して具体的な目標の設定ができず、漠然と長期の安定性向上を目標としていた。その結果、封止技術が競合となった際に、「封止技術に対する優位性を探す」ことに執着し、「封止技術と競合しない応用先を検討する」ことを検討できなかった。また、「ペロブスカイト太陽電池の安定性を改善する」という漠然とした目標設定は、ペロブスカイト太陽電池の課題を解決できたとしても、顧客に価値を提供することはできないという問題があった。

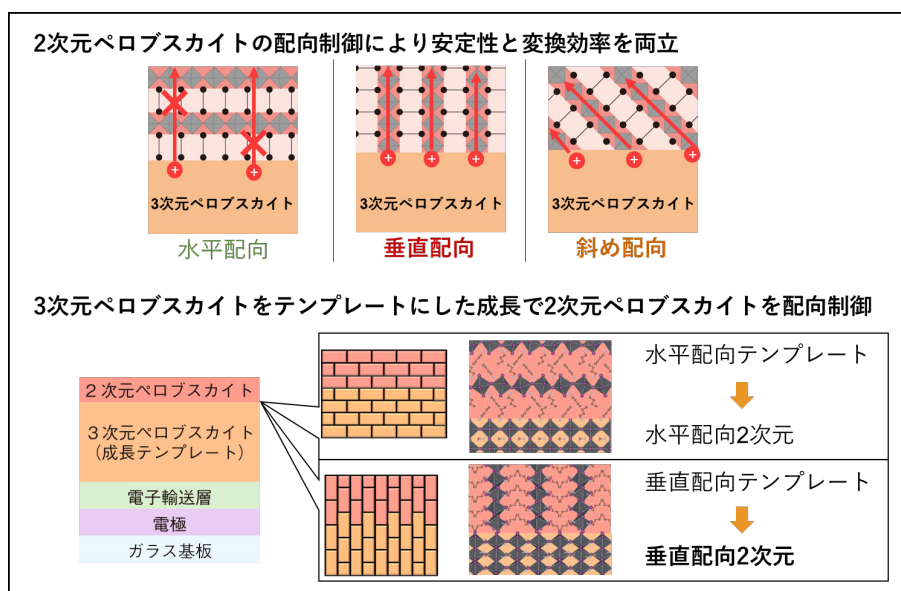
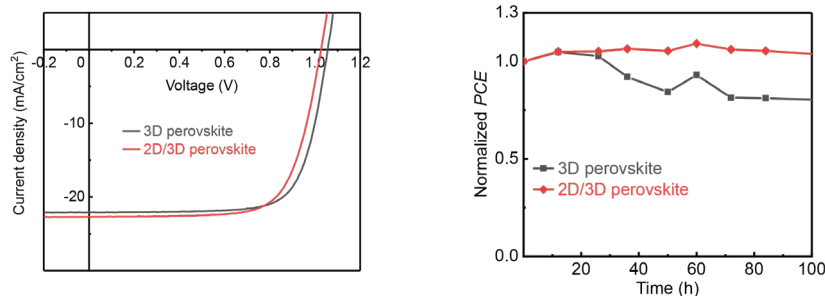


図 A.1 イノベーションデザイン実践当初における提案内容の概略図

そこで、ジョブ理論ゼミの基礎に立ち返り、自身の技術が誰にどのような価値を提供するかについて検討し、また、「封止技術に対する優位性を探す」のではなく、「封止技術と競合しない応用先」を検討した。検討した技術内容を図 A.2 に示す。ここまでの研究で、3次元ペロブスカイトからなる太陽電池素子は数時間後には劣化し始め、数十時間で変換効率が低下するのに対し、2次元/3次元積層構造を用いることで、3次元素子と同等の変換効率を有し、100時間以上の間変換効率が低下しない太陽電池素子を実現した。そこで、2次元/3次元積層構造の作製することによる「ペロブスカイト薄膜作製から封止までの間の水分による劣化からペロブスカイト薄膜を保護する技術」として提案した。

### 2次元/3次元積層構造を用いたペロブスカイト太陽電池



3次元ペロブスカイトと同等の変換効率

大気暴露下で100時間変換効率を維持

### 提案内容

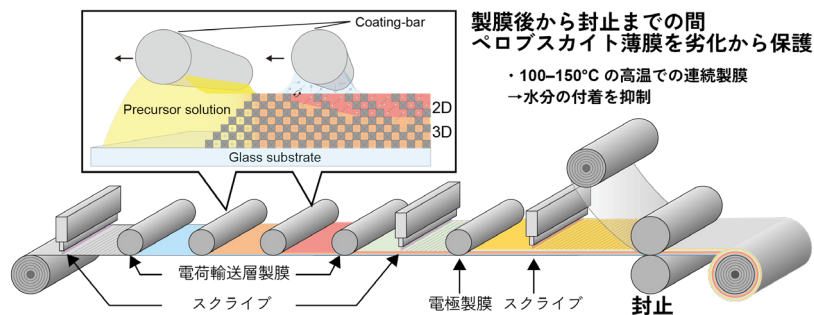


図 A.2 太陽電池素子作製から封止までの間の水分による劣化を抑制する技術の概要

ペロブスカイト太陽電池は水分と反応して劣化するため、ドライルームやグローブボックスなどを用いた低湿度環境で試作されている。ペロブスカイト太陽電池の量産化にあたっては、ドライルーム環境下での製造が現状では必須になると考えられる。しかし、ドライルームの初期投資費用は高額であり、リチウムイオン電池の製造の場合ではドライルームが設備コストの90%を占め、新規参入の障壁となっている。

そこで、筆者の技術を3次元ペロブスカイト薄膜作製から素子の封止までの間における水分による劣化を抑制し、作製環境にドライルームを不要にする技術として提案した。本提案では、3次元ペロブスカイト薄膜の作製直後に2次元ペロブスカイトを積層製膜し、水分による劣化から3次元ペロブスカイトを保護する。本手法では、2次元/3次元積層構造の作製を100–150 °C程度の比較的高温で連続して行うことにより、3次元ペロブスカイト薄膜を作製後、2次元ペロブスカイトを積層するまでの間における水分の付着を防ぐことができる。この技術により3次元ペロブスカイト薄膜を劣化から保護することで、高額なドライルーム設備が不要になる。また、既存クリーンルームの転用によるペロブスカイト太陽電池製造も期待され、新規参入の障壁が低下すると考えられる。

初期の提案と異なる点は顧客を「ペロブスカイト太陽電池製造に新規参入する会社」と明確に設定した点である。初期の提案では、顧客が明確でなかったため、自身の技術により実現できる顧客の価値を具体的に示すことができなかった。顧客を明確に定義することによって、顧客が求めている価値についての仮説を設定することができ、封止技術と競合しない応用先を考えることができた。

競合技術として有機分子を用いたパッシベーション技術が挙げられるが、パッシベーション技術に用いる有機分子は100–150 °Cの高温で3次元ペロブスカイト層と反応し、ペロブスカイト太陽電池の変換効率を低下させる問題があり、比較的高温でのプロセスには利用できない。一方で本手法は100–150 °Cの高温での製膜が可能であり、また、Roll to Roll法への適用が容易で製膜装置一台の追加により3次元ペロブスカイトの保護を実現することが可能である。

本技術と先行研究の変換効率と安定性の比較を図A.3に示す。本手法では16%以上の変換効率を示し、100時間の大気暴露で変換効率が低下しないペロブスカイト太陽電池が実現できる。また、大気暴露下で1000時間以上変換効率が低下しないペロブスカイト太陽電池を実現し、3次元ペロブスカイトに $\text{MAPbI}_3$ を用いた先行研究と比較して、高い安定性を実現した。このように、本技術は高い変換効率と短期間の安定性を両立する手法として優れており、3次元ペロブスカイトを作製してから封止までの間、3次元ペロブスカイトを保護する手法として活用できると考えられる。

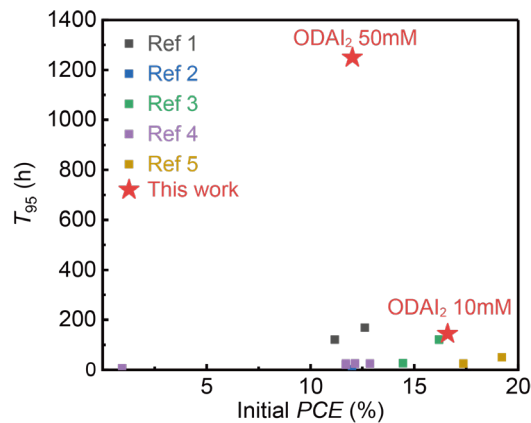


図 A.3 本技術と先行研究の変換効率と安定性の比較

### A.3 ジョブ理論ゼミ

2021 年から、学生主体のジョブ理論ゼミを定期的で開催し、ジョブ理論および松波先生によるフォーサイトクリエーションについて学び、議論した。ジョブ理論ゼミでは、演繹・帰納に対する第三の推論手法である「アブダクション」を用いて、知識や実験結果などの事実から、新しい仮説を導き、新しい価値を生む方法論を学んだ。

筆者の提案の例では、「ペロブスカイト太陽電池は低温環境で作製する」、「大気下でのペロブスカイト太陽電池作製の報告が近年増加している」という知識と、大気暴露した太陽電池が数時間で劣化したという実験事実から、「大気中で作製したペロブスカイト太陽電池を封止するまでの間劣化から保護することが必要」という仮説を考えた。この仮説により、筆者の技術が提供する価値は「ペロブスカイト太陽電池の長期的な安定性を向上させる」から「ペロブスカイト太陽電池素子作製から封止までの間の水分による劣化を抑制する」に変わり、競合技術は「封止技術」から「ドライルーム内で製造すること」に変わった。

また、ジョブ理論ゼミでリサーチメソッドについて体系的に学び、問いの立て方、問いの練り直し、妥当性について議論した。リサーチメソッドについて学ぶ前は研究の立案について体系的に学ぶことは無く、新規テーマの立案は手探りであった。特に問いの練り直しはできておらず、立てた問いが漠然としたまま研究に取り組んでいた。ジョブ理論ゼミでリサーチメソッドについて学び、顧客のジョブに着目して問いを練り直すことによって、より具体的な課題を設定することができた。

## A.4 結言

本コースワークを通じて、研究を社会実装するうえで重要な考え方の一部を身に付けることができた。設定した問いを練り直し、漠然とした課題を具体化することの重要性を学んだ。また、社会実装を見据えた研究テーマを自ら創出し、研究を推進し、成果を基に議論する、一連の研究プロセスを経験することができた。

## 参考文献

- [1] N. S. Yusof, M. F. P. Mohamed, N. A. Ghazali, M. F. A. J. Khan, S. Shaari, and M. N. Mohtar, "Evolution of Solution-Based Organic Thin-Film Transistor for Healthcare Monitoring– from Device to Circuit Integration: A Review", *Alexandria Eng. J.*, **61**, 11405 (2022).
- [2] J. Lee, S. A. Park, S. U. Ryu, D. Chung, T. Park, and S. Y. Son, "Green-Solvent-Processable Organic Semiconductors and Future Directions for Advanced Organic Electronics", *J. Mater. Chem. A*, **8**, 21455 (2020).
- [3] Y. Wang, C. Duan, P. Lv, Z. Ku, J. Lu, F. Huang, and Y.-B. Cheng, "Printing Strategies for Scaling-up Perovskite Solar Cells", *Natl. Sci. Rev.*, **8** (2021).
- [4] Z. Saki, M. M. Byranvand, N. Taghavinia, M. Kedia, and M. Saliba, "Solution-Processed Perovskite Thin-Films: The Journey from Lab- to Large-Scale Solar Cells", *Energy Environ. Sci.*, **14**, 5690 (2021).
- [5] G. S. Han, H. S. Jung, and N.-G. Park, "Recent Cutting-Edge Strategies for Flexible Perovskite Solar Cells toward Commercialization", *Chem. Commun.*, **57**, 11604 (2021).
- [6] M. B. Faheem, B. Khan, J. Z. Hashmi, A. Baniya, W. S. Subhani, R. S. Bobba, A. Yildiz, and Q. Qiao, "Insights from Scalable Fabrication to Operational Stability and Industrial Opportunities for Perovskite Solar Cells and Modules", *Cell Reports Phys. Sci.*, **3**, 100827 (2022).
- [7] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, and W. Hu, "Organic Semiconductor Crystals", *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 422 (2018).
- [8] S. Kumagai, A. Yamamura, T. Makita, J. Tsurumi, Y. Y. Lim, T. Wakimoto, N. Isahaya, H. Nozawa, K. Sato, M. Mitani, T. Okamoto, S. Watanabe, and J. Takeya, "Scalable Fabrication of Organic Single-Crystalline Wafers for Reproducible TFT Arrays", *Sci. Rep.*, **9**, 15897 (2019).
- [9] T. Sekitani and T. Someya, "Stretchable, Large-Area Organic Electronics", *Adv. Mater.*, **22**, 2228 (2010).
- [10] C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, and J. Takeya, "High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase", *Adv. Mater.*, **26**, 4546 (2014).
- [11] M. Ohmori, M. Nakatani, H. Kajii, A. Miyamoto, M. Yoneya, A. Fujii, and M. Ozaki, "Fabrication of Field-Effect Transistor Utilizing Oriented Thin Film of Octahexyl-Substituted Phthalocyanine and Its Electrical Anisotropy Based on Columnar Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EH10 (2018).
- [12] A. Rajagopal, K. Yao, and A. K. Y. Jen, "Toward Perovskite Solar Cell Commercialization: A Perspective and Research Roadmap Based on Interfacial Engineering", *Adv. Mater.*, **30**, 1800455 (2018).
- [13] C. Zhou, H. Lin, Q. He, L. Xu, M. Worku, M. Chaaban, S. Lee, X. Shi, M.-H. Du, and B. Ma, "Low Dimensional Metal Halide Perovskites and Hybrids", *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **137**, 38 (2019).

- [14] M. I. Saidaminov, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, “Low-Dimensional-Networked Metal Halide Perovskites: The Next Big Thing”, *ACS Energy Lett.*, **2**, 889 (2017).
- [15] B. Saparov and D. B. Mitzi, “Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design”, *Chem. Rev.*, **116**, 4558 (2016).
- [16] H. Lai, B. Kan, T. Liu, N. Zheng, Z. Xie, T. Zhou, X. Wan, X. Zhang, Y. Liu, and Y. Chen, “Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite with Nanorod-like Morphology for Solar Cells with Efficiency Exceeding 15%”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 11639 (2018).
- [17] Y. Yang, C. Liu, A. Mahata, M. Li, C. Roldán-Carmona, Y. Ding, Z. Arain, W. Xu, Y. Yang, P. A. Schouwink, A. Züttel, F. De Angelis, S. Dai, and M. K. Nazeeruddin, “Universal Approach toward High-Efficiency Two-Dimensional Perovskite Solar Cells via a Vertical-Rotation Process”, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 3093 (2020).
- [18] G. Wu, R. Liang, Z. Zhang, M. Ge, G. Xing, and G. Sun, “2D Hybrid Halide Perovskites: Structure, Properties, and Applications in Solar Cells”, *Small*, **17**, 2103514 (2021).
- [19] X. Li, J. M. Hoffman, and M. G. Kanatzidis, “The 2D Halide Perovskite Rulebook: How the Spacer Influences Everything from the Structure to Optoelectronic Device Efficiency”, *Chem. Rev.*, **121**, 2230 (2021).
- [20] X. Cheng, Y. Han, and B.-B. Cui, “Hetero-Perovskite Engineering for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells”, *Sustain. Energy Fuels*, **6**, 3304 (2022).
- [21] M. Shibata, Y. Sakai, and D. Yokoyama, “Advantages and Disadvantages of Vacuum-Deposited and Spin-Coated Amorphous Organic Semiconductor Films for Organic Light-Emitting Diodes”, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 11178 (2015).
- [22] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, “Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 226601 (2005).
- [23] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, “Very High-Mobility Organic Single-Crystal Transistors with in-Crystal Conduction Channels”, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 (2007).
- [24] S. Verlaak and P. Heremans, “Molecular Microelectrostatic View on Electronic States near Pentacene Grain Boundaries”, *Phys. Rev. B*, **75**, 115127 (2007).
- [25] J. Rivnay, L. H. Jimison, J. E. Northrup, M. F. Toney, R. Noriega, S. Lu, T. J. Marks, A. Facchetti, and A. Salleo, “Large Modulation of Carrier Transport by Grain-Boundary Molecular Packing and Microstructure in Organic Thin Films”, *Nat. Mater.*, **8**, 952 (2009).
- [26] A. M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, “Meso-Epitaxial Solution-Growth of Self-Organizing Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors”, *Adv. Mater.*, **15**, 495 (2003).
- [27] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, and K. Müllen, “A Zone-Casting Technique for Device Fabrication of Field-Effect Transistors Based on Discotic Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene”, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
- [28] Y. Anzai, T. Higashi, H. Kajii, A. Fujii, and M. Ozaki, “Single-Crystalline Thin-Film Growth via Solution-Mediated Polymorphic Transformation of Octahexyl-Substituted Phthalocyanine and Its Optical Anisotropy”, *Org. Electron.*, **60**, 16 (2018).

- [29] S. Liu, W. M. Wang, A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, and Z. Bao, "Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications", *Adv. Mater.*, **21**, 1217 (2009).
- [30] Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, and S. C. B. Mannsfeld, "Morphology Control Strategies for Solution-Processed Organic Semiconductor Thin Films", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2145 (2014).
- [31] A. M. Hiszpanski and Y.-L. Loo, "Directing the Film Structure of Organic Semiconductors via Post-Deposition Processing for Transistor and Solar Cell Applications", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 592 (2014).
- [32] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, and T. Pakula, "Uniaxial Alignment of the Columnar Super-Structure of a Hexa (Alkyl) Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene on Untreated Glass by Simple Solution Processing", *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1682 (2003).
- [33] H. A. Becerril, M. E. Roberts, Z. Liu, J. Locklin, and Z. Bao, "High-Performance Organic Thin-Film Transistors through Solution-Sheared Deposition of Small-Molecule Organic Semiconductors", *Adv. Mater.*, **20**, 2588 (2008).
- [34] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, and Z. Bao, "Tuning Charge Transport in Solution-Sheared Organic Semiconductors Using Lattice Strain", *Nature*, **480**, 504 (2011).
- [35] S. Wo, R. L. Headrick, and J. E. Anthony, "Fabrication and Characterization of Controllable Grain Boundary Arrays in Solution-Processed Small Molecule Organic Semiconductor Films", *J. Appl. Phys.*, **111**, 073716 (2012).
- [36] M. Ohmori, T. Uno, M. Nakatani, C. Nakano, A. Fujii, and M. Ozaki, "Crystal Structure Analysis in Solution-Processed Uniaxially Oriented Polycrystalline Thin Film of Non-Peripheral Octahexyl Phthalocyanine by Grazing Incidence Wide-Angle x-Ray Scattering Techniques", *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 153302 (2016).
- [37] M. Nakatani, M. Ohmori, S. Nagano, A. Fujii, and M. Ozaki, "Selective Crystal Growth in Bar-Coating Process of Polymorphic Pentyl-Substituted Phthalocyanine Thin Film", *Org. Electron.*, **62**, 241 (2018).
- [38] S. B. Lee, B. Kang, D. Kim, C. Park, S. Kim, M. Lee, W. B. Lee, and K. Cho, "Motion-Programmed Bar-Coating Method with Controlled Gap for High-Speed Scalable Preparation of Highly Crystalline Organic Semiconductor Thin Films", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 47153 (2019).
- [39] G. Rose, *De Novis Quibusdam Fossilibus Quae in Montibus Uraliis Inveniuntur*, Berlin: AG Schade (1839).
- [40] J. A. M van Moll, H. D. Megaw, J. H. Chesters, J. S. Kennedy, and D. L. Gunn, "Crystal Structure of Barium Titanate", *Nature*, **155**, 484 (1945).
- [41] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, "High Dielectric Constant Ceramics", *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1097 (1946).
- [42] V. M. Goldschmidt, "Die Gesetze Der Krystallochemie", *Naturwissenschaften*, **14**, 477 (1926).

- [43] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel, and T. J. White, "Synthesis and Crystal Chemistry of the Hybrid Perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbI<sub>3</sub> for Solid-State Sensitised Solar Cell Applications", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5628 (2013).
- [44] Y. Ren, I. W. H. Oswald, X. Wang, G. T. McCandless, and J. Y. Chan, "Orientation of Organic Cations in Hybrid Inorganic–Organic Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> from Subatomic Resolution Single Crystal Neutron Diffraction Structural Studies", *Cryst. Growth Des.*, **16**, 2945 (2016).
- [45] F. F. Targhi, Y. S. Jalili, and F. Kanjouri, "MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> Perovskites as Solar Cells: Case Study on Structural, Electrical and Optical Properties", *Results Phys.*, **10**, 616 (2018).
- [46] K. Druzbicki, R. S. Pinna, S. Rudić, M. Jura, G. Gorini, and F. Fernandez-Alonso, "Unexpected Cation Dynamics in the Low-Temperature Phase of Methylammonium Lead Iodide: The Need for Improved Models", *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4701 (2016).
- [47] J. M. Frost and A. Walsh, "What Is Moving in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells?", *Acc. Chem. Res.*, **49**, 528 (2016).
- [48] T. Umebayashi, K. Asai, T. Kondo, and A. Nakao, "Electronic Structures of Lead Iodide Based Low-Dimensional Crystals", *Phys. Rev. B*, **67**, 155405 (2003).
- [49] W.-J. J. Yin, J.-H. H. Yang, J. Kang, Y. Yan, and S.-H. H. Wei, "Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8926 (2015).
- [50] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber", *Science*, **342**, 341 (2013).
- [51] H.-S. Kim, J.-Y. Seo, and N.-G. Park, "Material and Device Stability in Perovskite Solar Cells.", *ChemSusChem*, **9**, 2528 (2016).
- [52] D. Wang, M. Wright, N. K. Elumalai, and A. Uddin, "Stability of Perovskite Solar Cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **147**, 255 (2016).
- [53] A. M. A. Leguy, Y. Hu, M. Campoy-Quiles, M. I. Alonso, O. J. Weber, P. Azarhoosh, M. van Schilfgaarde, M. T. Weller, T. Bein, J. Nelson, P. Docampo, and P. R. F. Barnes, "Reversible Hydration of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> in Films, Single Crystals, and Solar Cells", *Chem. Mater.*, **27**, 3397 (2015).
- [54] J. Yang, B. D. Siempelkamp, D. Liu, and T. L. Kelly, "Investigation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques", *ACS Nano*, **9**, 1955 (2015).
- [55] M. M. Byranvand and M. Saliba, "Defect Passivation of Perovskite Films for Highly Efficient and Stable Solar Cells", *Sol. RRL*, **5**, 2100295 (2021).
- [56] A. Hassan, Z. Wang, Y. H. Ahn, M. Azam, A. A. Khan, U. Farooq, M. Zubair, and Y. Cao, "Recent Defect Passivation Drifts and Role of Additive Engineering in Perovskite Photovoltaics", *Nano Energy*, **101**, 107579 (2022).
- [57] Y. Y. Li, H. Wu, W. Qi, X. Zhou, J. Li, J. Cheng, Y. Zhao, Y. Y. Li, and X. Zhang, "Passivation of Defects in Perovskite Solar Cell: From a Chemistry Point of View", *Nano Energy*, **77**, 105237 (2020).

- [58] R. K. Raman, S. A. Gurusamy Thangavelu, S. Venkataraj, and A. Krishnamoorthy, "Materials, Methods and Strategies for Encapsulation of Perovskite Solar Cells: From Past to Present", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **151**, 111608 (2021).
- [59] L. J. Sutherland, H. C. Weerasinghe, and G. P. Simon, "A Review on Emerging Barrier Materials and Encapsulation Strategies for Flexible Perovskite and Organic Photovoltaics", *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2101383 (2021).
- [60] M. De Bastiani, I. Dursun, Y. Zhang, B. A. Alshankiti, X.-H. Miao, J. Yin, E. Yengel, E. Alarousu, B. Turedi, J. M. Almutlaq, M. I. Saidaminov, S. Mitra, I. Gereige, A. AlSaggaf, Y. Zhu, Y. Han, I. S. Roqan, J.-L. Bredas, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, "Inside Perovskites: Quantum Luminescence from Bulk Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> Single Crystals", *Chem. Mater.*, **29**, 7108 (2017).
- [61] L. Mao, P. Guo, M. Kepenekian, I. Hadar, C. Katan, J. Even, R. D. Schaller, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, "Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 13078 (2018).
- [62] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, and H. I. Karunadasa, "A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability", *Angew. Chemie Int. Ed.*, **53**, 11232 (2014).
- [63] M. Yuan, L. N. Quan, R. Comin, G. Walters, R. Sabatini, O. Voznyy, S. Hoogland, Y. Zhao, E. M. Beauregard, P. Kanjanaboos, Z. Lu, D. H. Kim, and E. H. Sargent, "Perovskite Energy Funnels for Efficient Light-Emitting Diodes", *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 872 (2016).
- [64] N. Wang, L. Cheng, R. Ge, S. Zhang, Y. Miao, W. Zou, C. Yi, Y. Sun, Y. Cao, R. Yang, Y. Wei, Q. Guo, Y. Ke, M. Yu, Y. Jin, Y. Liu, Q. Ding, D. Di, L. Yang, G. Xing, H. Tian, C. Jin, F. Gao, R. H. Friend, J. Wang, and W. Huang, "Perovskite Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Self-Organized Multiple Quantum Wells", *Nat. Photonics*, **10**, 699 (2016).
- [65] C. M. M. Soe, G. P. Nagabhushana, R. Shivaramaiah, H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, F. Melkonyan, D. H. Cao, B. Traoré, L. Pedesseau, M. Kepenekian, C. Katan, J. Even, T. J. Marks, A. Navrotsky, A. D. Mohite, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, "Structural and Thermodynamic Limits of Layer Thickness in 2D Halide Perovskites", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **116**, 58 (2019).
- [66] D. B. Mitzi, "A Layered Solution Crystal Growth Technique and the Crystal Structure of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbCl<sub>4</sub>", *J. Solid State Chem.*, **145**, 694 (1999).
- [67] E. R. Dohner, A. Jaffe, L. R. Bradshaw, and H. I. Karunadasa, "Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites", *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13154 (2014).
- [68] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, and A. M. Guloy, "Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing (110)-Oriented Perovskite Sheets", *Science*, **267**, 1473 (1995).
- [69] B. Vargas, R. Torres-Cadena, J. Rodríguez-Hernández, M. Gembicky, H. Xie, J. Jiménez-Mier, Y.-S. Liu, E. Menéndez-Proupin, K. R. Dunbar, N. Lopez, P. Olalde-Velasco, and D. Solis-Ibarra, "Optical, Electronic, and Magnetic Engineering of (111) Layered Halide Perovskites", *Chem. Mater.*, **30**, 5315 (2018).

- [70] K. M. McCall, C. C. Stoumpos, S. S. Kostina, M. G. Kanatzidis, and B. W. Wessels, “Strong Electron–Phonon Coupling and Self-Trapped Excitons in the Defect Halide Perovskites  $A_3M_2I_9$  ( $A = Cs, Rb; M = Bi, Sb$ )”, *Chem. Mater.*, **29**, 4129 (2017).
- [71] S. N. Ruddlesden and P. Popper, “New Compounds of the  $K_2NiF_4$  Type”, *Acta Crystallogr.*, **10**, 538 (1957).
- [72] R. Chakraborty and A. Nag, “Dielectric Confinement for Designing Compositions and Optoelectronic Properties of 2D Layered Hybrid Perovskites”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 82 (2021).
- [73] C. Ortiz-Cervantes, P. Carmona-Monroy, and D. Solis-Ibarra, “Two-Dimensional Halide Perovskites in Solar Cells: 2D or Not 2D?”, *ChemSusChem*, **12**, 1560 (2019).
- [74] P. Huang, S. Kazim, M. Wang, and S. Ahmad, “Toward Phase Stability: Dion–Jacobson Layered Perovskite for Solar Cells”, *ACS Energy Lett.*, **4**, 2960 (2019).
- [75] L. N. Quan, M. Yuan, R. Comin, O. Voznyy, E. M. Beauregard, S. Hoogland, A. Buin, A. R. Kirmani, K. Zhao, A. Amassian, D. H. Kim, and E. H. Sargent, “Ligand-Stabilized Reduced-Dimensionality Perovskites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 2649 (2016).
- [76] J. Yan, W. Qiu, G. Wu, P. Heremans, and H. Chen, “Recent Progress in 2D/Quasi-2D Layered Metal Halide Perovskites for Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 11063 (2018).
- [77] D. Thrithamarassery Gangadharan and D. Ma, “Searching for Stability at Lower Dimensions: Current Trends and Future Prospects of Layered Perovskite Solar Cells”, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 2860 (2019).
- [78] C. Ge, Y. Z. B. Xue, L. Li, B. Tang, and H. Hu, “Recent Progress in 2D/3D Multidimensional Metal Halide Perovskites Solar Cells”, *Front. Mater.*, **7** (2020).
- [79] D. Sirbu, F. H. Balogun, R. L. Milot, and P. Docampo, “Layered Perovskites in Solar Cells: Structure, Optoelectronic Properties, and Device Design”, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003877 (2021).
- [80] G. Wu, R. Liang, M. Ge, G. Sun, Y. Zhang, and G. Xing, “Surface Passivation Using 2D Perovskites toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells”, *Adv. Mater.*, **34**, 2105635 (2022).
- [81] K. T. Cho, Y. Zhang, S. Orlandi, M. Cavazzini, I. Zimmermann, A. Lesch, N. Tabet, G. Pozzi, G. Grancini, and M. K. Nazeeruddin, “Water-Repellent Low-Dimensional Fluorous Perovskite as Interfacial Coating for 20% Efficient Solar Cells”, *Nano Lett.*, **18**, 5467 (2018).
- [82] X. Jiang, J. Zhang, S. Ahmad, D. Tu, X. Liu, G. Jia, X. Guo, and C. Li, “Dion-Jacobson 2D-3D Perovskite Solar Cells with Improved Efficiency and Stability”, *Nano Energy*, **75**, 104892 (2020).
- [83] X. Zhang, W. Zhou, X. Chen, Y. Chen, X. Li, M. Wang, Y. Zhou, H. Yan, Z. Zheng, and Y. Zhang, “Dual Optimization of Bulk and Surface via Guanidine Halide for Efficient and Stable 2D/3D Hybrid Perovskite Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2201105 (2022).
- [84] R. Azmi, E. Ugur, A. Seitkhan, F. Aljamaan, A. S. Subbiah, J. Liu, G. T. Harrison, M. I. Nugraha, M. K. Eswaran, M. Babics, Y. Chen, F. Xu, T. G. Allen, A. ur Rehman, C. Wang, T. D. Anthopoulos, U. Schwingenschlögl, M. De Bastiani, E. Aydin, and S. De Wolf,

- “Damp Heat–Stable Perovskite Solar Cells with Tailored-Dimensionality 2D/3D Heterojunctions”, *Science*, **376**, 73 (2022).
- [85] F. Zhang, S. Y. Park, C. Yao, H. Lu, S. P. Dunfield, C. Xiao, S. Uličná, X. Zhao, L. Du Hill, X. Chen, X. Wang, L. E. Mundt, K. H. Stone, L. T. Schelhas, G. Teeter, S. Parkin, E. L. Ratcliff, Y.-L. Loo, J. J. Berry, M. C. Beard, Y. Yan, B. W. Larson, and K. Zhu, “Metastable Dion-Jacobson 2D Structure Enables Efficient and Stable Perovskite Solar Cells”, *Science*, **375**, 71 (2022).
- [86] P. Chen, Y. Bai, S. Wang, M. Lyu, J. J.-H. J. Yun, and L. Wang, “In Situ Growth of 2D Perovskite Capping Layer for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells”, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1706923 (2018).
- [87] M. Tai, Y. Zhou, X. Yin, J. Han, Q. Zhang, Y. Zhou, and H. Lin, “In Situ Formation of a 2D/3D Heterostructure for Efficient and Stable CsPbI<sub>2</sub>Br Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 22675 (2019).
- [88] D. B. Mitzi, “Solution-Processed Inorganic Semiconductors”, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2355 (2004).
- [89] M. Safdari, P. H. Svensson, M. T. Hoang, I. Oh, L. Kloo, and J. M. Gardner, “Layered 2D Alkyldiammonium Lead Iodide Perovskites: Synthesis, Characterization, and Use in Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 15638 (2016).
- [90] M. Safdari, D. Phuyal, B. Philippe, P. H. Svensson, S. M. Butorin, K. O. Kvashnina, H. Rensmo, L. Kloo, and J. M. Gardner, “Impact of Synthetic Routes on the Structural and Physical Properties of Butyl-1,4-Diammonium Lead Iodide Semiconductors”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11730 (2017).
- [91] S. Ahmad, P. Fu, S. Yu, Q. Yang, X. Liu, X. Wang, X. Wang, X. Guo, and C. Li, “Dion-Jacobson Phase 2D Layered Perovskites for Solar Cells with Ultrahigh Stability”, *Joule*, **3**, 794 (2019).
- [92] Y. Li, J. V. Milić, A. Ummadisingu, J.-Y. Seo, J.-H. Im, H.-S. Kim, Y. Liu, M. I. Dar, S. M. Zakeeruddin, P. Wang, A. Hagfeldt, and M. Grätzel, “Bifunctional Organic Spacers for Formamidinium-Based Hybrid Dion–Jacobson Two-Dimensional Perovskite Solar Cells”, *Nano Lett.*, **19**, 150 (2019).
- [93] H. Wang, Z. Qin, J. Xie, S. Zhao, K. Liu, X. Guo, G. Li, X. Lu, K. Yan, and J. Xu, “Efficient Slantwise Aligned Dion–Jacobson Phase Perovskite Solar Cells Based on Trans-1,4-Cyclohexanediamine”, *Small*, **16**, 1 (2020).
- [94] D. H. Cao, C. C. Stoumpos, O. K. Farha, J. T. Hupp, and M. G. Kanatzidis, “2D Homologous Perovskites as Light-Absorbing Materials for Solar Cell Applications”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7843 (2015).
- [95] H. Tsai, W. Nie, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, R. Asadpour, B. Harutyunyan, A. J. Neukirch, R. Verduzco, J. J. Crochet, S. Tretiak, L. Pedesseau, J. Even, M. A. Alam, G. Gupta, J. Lou, P. M. Ajayan, M. J. Bedzyk, M. G. Kanatzidis, and A. D. Mohite, “High-Efficiency Two-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells”, *Nature*, **536**, 312 (2016).
- [96] G. Wu, J. Zhou, J. Zhang, R. Meng, B. Wang, B. Xue, X. Leng, D. Zhang, X. Zhang, S. Bi, Q. Zhou, Z. Wei, H. Zhou, and Y. Zhang, “Management of the Crystallization in Two-

- Dimensional Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency within a Wide Temperature Range and High Stability”, *Nano Energy*, **58**, 706 (2019).
- [97] G. Wu, X. Li, J. Zhou, J. Zhang, X. Zhang, X. Leng, P. Wang, M. Chen, D. Zhang, K. Zhao, S. (Frank) Liu, H. Zhou, and Y. Zhang, “Fine Multi-Phase Alignments in 2D Perovskite Solar Cells with Efficiency over 17% via Slow Post-Annealing”, *Adv. Mater.*, **31**, 1903889 (2019).
- [98] R. Arai, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, “Factors Determining the Vertical Orientation of Two-Dimensional Perovskites”, *CrystEngComm*, **21**, 4529 (2019).
- [99] M. Akiyoshi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, “Perpendicularly Oriented 2D Perovskite Thin Films Prepared Using the Bar-Coating Method and DMSO Additive”, *Chem. Commun.*, **57**, 3395 (2021).
- [100] W. L. Tan, N. M. Kirby, Y.-B. Cheng, and C. R. McNeill, “Origin of Vertical Slab Orientation in Blade-Coated Layered Hybrid Perovskite Films Revealed with in-Situ Synchrotron X-Ray Scattering”, *Nano Energy*, **83**, 105818 (2021).
- [101] R. Yang, R. Li, Y. Cao, Y. Wei, Y. Miao, W. L. Tan, X. Jiao, H. Chen, L. Zhang, Q. Chen, H. Zhang, W. Zou, Y. Wang, M. Yang, C. Yi, N. Wang, F. Gao, C. R. McNeill, T. Qin, J. Wang, and W. Huang, “Oriented Quasi-2D Perovskites for High Performance Optoelectronic Devices”, *Adv. Mater.*, **30**, 1804771 (2018).
- [102] H. Xu, Y. Jiang, T. He, S. Li, H. Wang, Y. Chen, M. Yuan, and J. Chen, “Orientation Regulation of Tin-Based Reduced-Dimensional Perovskites for Highly Efficient and Stable Photovoltaics”, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1807696 (2019).
- [103] J. Shi, Y. Gao, X. Gao, Y. Zhang, J. Zhang, X. Jing, and M. Shao, “Fluorinated Low-Dimensional Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells with over 17% Power Conversion Efficiency and Improved Stability”, *Adv. Mater.*, **31**, 1901673 (2019).
- [104] A. Z. Chen, M. Shiu, X. Deng, M. Mahmoud, D. Zhang, B. J. Foley, S.-H. Lee, G. Giri, and J. J. Choi, “Understanding the Formation of Vertical Orientation in Two-Dimensional Metal Halide Perovskite Thin Films”, *Chem. Mater.*, **31**, 1336 (2019).
- [105] J. Song, G. Zhou, W. Chen, Q. Zhang, J. Ali, Q. Hu, J. Wang, C. Wang, W. Feng, A. B. Djurišić, H. Zhu, Y. Zhang, T. Russell, and F. Liu, “Unraveling the Crystallization Kinetics of 2D Perovskites with Sandwich-Type Structure for High-Performance Photovoltaics”, *Adv. Mater.*, **32**, 2002784 (2020).
- [106] X. Zhang, G. Wu, S. Yang, W. Fu, Z. Zhang, C. Chen, W. Liu, J. Yan, W. Yang, and H. Chen, “Vertically Oriented 2D Layered Perovskite Solar Cells with Enhanced Efficiency and Good Stability”, *Small*, **13**, 1700611 (2017).
- [107] W. Fu, J. Wang, L. Zuo, K. Gao, F. Liu, D. S. Ginger, and A. K. Y. Jen, “Two-Dimensional Perovskite Solar Cells with 14.1% Power Conversion Efficiency and 0.68% External Radiative Efficiency”, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2086 (2018).
- [108] M.-Y. Kuo, N. Spitha, M. P. Hautzinger, P.-L. Hsieh, J. Li, D. Pan, Y. Zhao, L.-J. Chen, M. H. Huang, S. Jin, Y.-J. Hsu, and J. C. Wright, “Distinct Carrier Transport Properties Across Horizontally vs Vertically Oriented Heterostructures of 2D/3D Perovskites”, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 4969 (2021).

- [109] T. Niu, J. Lu, X. Jia, Z. Xu, M.-C. Tang, D. Barrit, N. Yuan, J. Ding, X. Zhang, Y. Fan, T. Luo, Y. Zhang, D.-M. Smilgies, Z. Liu, A. Amassian, S. Jin, K. Zhao, and S. Liu, “Interfacial Engineering at the 2D/3D Heterojunction for High-Performance Perovskite Solar Cells”, *Nano Lett.*, **19**, 7181 (2019).
- [110] R. L. Milot, R. J. Sutton, G. E. Eperon, A. A. Haghighirad, J. Martinez Hardigree, L. Miranda, H. J. Snaith, M. B. Johnston, and L. M. Herz, “Charge-Carrier Dynamics in 2D Hybrid Metal-Halide Perovskites”, *Nano Lett.*, **16**, 7001 (2016).
- [111] G. Jang, S. Ma, H.-C. Kwon, S. Goh, H. Ban, J. S. Kim, J.-H. Kim, and J. Moon, “Elucidation of the Formation Mechanism of Highly Oriented Multiphase Ruddlesden–Popper Perovskite Solar Cells”, *ACS Energy Lett.*, **6**, 249 (2021).
- [112] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, “Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics”, *IEEE Electron Device Lett.*, **18**, 606 (1997).
- [113] K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, and Y. Kunugi, “2,7-Diphenyl[1]Benzothieno[3,2-*b*]Benzothiophene, A New Organic Semiconductor for Air-Stable Organic Field-Effect Transistors with Mobilities up to  $2.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12604 (2006).
- [114] K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, and T. Otsubo, “2,6-Diphenylbenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]Dichalcogenophenes: A New Class of High-Performance Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5084 (2004).
- [115] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, “Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-*b*]Benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15732 (2007).
- [116] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, “Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order”, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9482 (2001).
- [117] G. Schweicher, V. Lemaire, C. Niebel, C. Ruzié, Y. Diao, O. Goto, W. Lee, Y. Kim, J. Arlin, J. Karpinska, A. R. Kennedy, S. R. Parkin, Y. Olivier, S. C. B. Mannsfeld, J. Cornil, Y. H. Geerts, and Z. Bao, “Bulky End-Capped [1]Benzothieno[3,2-*b*]Benzothiophenes: Reaching High-Mobility Organic Semiconductors by Fine Tuning of the Crystalline Solid-State Order”, *Adv. Mater.*, **27**, 3066 (2015).
- [118] S. Baker, M. C. Petty, G. G. Roberts, and M. V. Twigg, “The Preparation and Properties of Stable Metal-Free Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films”, *Thin Solid Films*, **99**, 53 (1983).
- [119] G. J. Kovacs, P. S. Vincett, and J. H. Sharp, “Stable, Tough, Adherent Langmuir–Blodgett Films: Preparation and Structure of Ordered, True Monolayers of a Phthalocyanine”, *Can. J. Phys.*, **63**, 346 (1985).
- [120] L. Kalvoda and E. Brynda, “Structure and Morphology of Copper Tetra-*tert*-Butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films”, *Thin Solid Films*, **232**, 120 (1993).
- [121] L. Valkova, A. Menelle, N. Borovkov, V. Erokhin, M. Pisani, F. Ciuchi, F. Carsughi, F. Spinozzi, M. Pergolini, R. Padke, S. Bernstorff, and F. Rustichelli, “Small-Angle X-Ray

- Scattering and Neutron Reflectivity Studies of Langmuir-Blodgett Films of Copper Tetra-*tert*-Butyl-Azaporphyrines”, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 758 (2003).
- [122] S. M. O’Flaherty, L. Wiegart, O. Konovalov, and B. Struth, “Observation of Zinc Phthalocyanine Aggregates on a Water Surface Using Grazing Incidence X-Ray Scattering”, *Langmuir*, **21**, 11161 (2005).
- [123] S. A. Krasnikov, C. J. Hanson, J. P. Beggan, and A. A. Cafolla, “Ordering of T*tert*BuCuPc on Si Substrates Studied by NEXAFS and VB XPS Using Synchrotron Radiation”, *J. Phys. Conf. Ser.*, **100**, 082041 (2008).
- [124] C. Vergnat, S. Uttiya, S. Pratontep, T. Kerdcharoen, J.-F. Legrand, and M. Brinkmann, “Oriented Growth of Zinc(II) Phthalocyanines on Polycarbonate Alignment Substrates: Effect of Substrate Temperature on in-Plane Orientation”, *Synth. Met.*, **161**, 251 (2011).
- [125] M. J. Cook, A. J. Dunn, A. A. Gold, A. J. Thomson, and M. F. Daniel, “Association and Orientation of Copper(II) Tetra-*t*-Butylphthalocyaninate in Multilayer Langmuir–Blodgett Films as Determined by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1583 (1988).
- [126] J. Rivnay, S. C. B. Mannsfeld, C. E. Miller, A. Salleo, and M. F. Toney, “Quantitative Determination of Organic Semiconductor Microstructure from the Molecular to Device Scale”, *Chem. Rev.*, **112**, 5488 (2012).
- [127] M. Yoneya, A. Miyamoto, Y. Shimizu, A. Fujii, and M. Ozaki, “Origin of the High Carrier Mobilities of Nonperipheral Octahexyl Substituted Phthalocyanine”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23852 (2015).
- [128] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
- [129] T. Wu, Z. Qin, Y. Wang, Y. Wu, W. Chen, S. Zhang, M. Cai, S. Dai, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhou, X. Liu, H. Segawa, H. Tan, Q. Tang, J. Fang, Y. Li, L. Ding, Z. Ning, Y. Qi, Y. Zhang, and L. Han, “The Main Progress of Perovskite Solar Cells in 2020–2021”, *Nano-Micro Lett.*, **13**, 152 (2021).
- [130] J. Y. Kim, J.-W. W. Lee, H. S. Jung, H. Shin, and N.-G. G. Park, “High-Efficiency Perovskite Solar Cells”, *Chem. Rev.*, **120**, 7867 (2020).
- [131] R. Yuan, B. Cai, Y. Lv, X. Gao, J. Gu, Z. Fan, X. Liu, C. Yang, M. Liu, and W.-H. Zhang, “Boosted Charge Extraction of NbO<sub>x</sub>-Enveloped SnO<sub>2</sub> Nanocrystals Enables 24% Efficient Planar Perovskite Solar Cells”, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 5074 (2021).
- [132] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. A. Hope, F. T. Eickemeyer, M. Kim, Y. J. Yoon, I. W. Choi, B. P. Darwich, S. J. Choi, Y. Jo, J. H. Lee, B. Walker, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, U. Rothlisberger, A. Hagfeldt, D. S. Kim, M. Grätzel, and J. Y. Kim, “Pseudo-Halide Anion Engineering for  $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells”, *Nature*, **592**, 381 (2021).
- [133] M. Jeong, I. W. Choi, E. M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H. W. Choi, J. Lee, J.-H. Bae, S. K. Kwak, D. S. Kim, and C. Yang, “Stable Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 24.8% and 0.3-V Voltage Loss”, *Science*, **369**, 1615 (2020).
- [134] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. (Accessed Dec. 13,2022).

- [135] S. S. Dipta and A. Uddin, “Stability Issues of Perovskite Solar Cells: A Critical Review”, *Energy Technol.*, **9**, 2100560 (2021).
- [136] M. K. Rao, D. N. Sangeetha, M. Selvakumar, Y. N. Sudhakar, and M. G. Mahesha, “Review on Persistent Challenges of Perovskite Solar Cells’ Stability”, *Sol. Energy*, **218**, 469 (2021).
- [137] C. Ma, C. Leng, Y. Ji, X. Wei, K. Sun, L. Tang, J. Yang, W. Luo, C. Li, Y. Deng, S. Feng, J. Shen, S. Lu, C. Du, and H. Shi, “2D/3D Perovskite Hybrids as Moisture-Tolerant and Efficient Light Absorbers for Solar Cells”, *Nanoscale*, **8**, 18309 (2016).
- [138] Y. Lin, Y. Bai, Y. Fang, Z. Chen, S. Yang, X. Zheng, S. Tang, Y. Liu, J. Zhao, and J. Huang, “Enhanced Thermal Stability in Perovskite Solar Cells by Assembling 2D/3D Stacking Structures”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 654 (2018).
- [139] H. Wang, C. Zhu, L. Liu, S. Ma, P. Liu, J. Wu, C. Shi, Q. Du, Y. Hao, S. Xiang, H. Chen, P. Chen, Y. Bai, H. Zhou, Y. Li, and Q. Chen, “Interfacial Residual Stress Relaxation in Perovskite Solar Cells with Improved Stability”, *Adv. Mater.*, **31**, 1904408 (2019).
- [140] G. Wu, R. Liang, M. Ge, G. Sun, Y. Zhang, and G. Xing, “Surface Passivation Using 2D Perovskites toward Efficient and Stable Perovskite Solar Cells”, *Adv. Mater.*, **34**, 2105635 (2022).
- [141] X. Zhao, T. Liu, and Y. Loo, “Advancing 2D Perovskites for Efficient and Stable Solar Cells: Challenges and Opportunities”, *Adv. Mater.*, **34**, 2105849 (2022).
- [142] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F.-J. Haug, J.-H. Yum, and C. Ballif, “Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1035 (2014).
- [143] J. T. Lin, T. C. Chu, D. G. Chen, Z. X. Huang, H. C. Chen, C. S. Li, C. I. Wu, P. T. Chou, C. W. Chiu, and H. M. Chen, “Vertical 2D/3D Heterojunction of Tin Perovskites for Highly Efficient HTM-Free Perovskite Solar Cell”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 2041 (2021).
- [144] P. Chen, Y. Meng, M. Ahmadi, Q. Peng, C. Gao, L. Xu, M. Shao, Z. Xiong, and B. Hu, “Charge-Transfer versus Energy-Transfer in Quasi-2D Perovskite Light-Emitting Diodes”, *Nano Energy*, **50**, 615 (2018).
- [145] H. Kim, K. A. Huynh, S. Y. Kim, Q. Van Le, and H. W. Jang, “2D and Quasi-2D Halide Perovskites: Applications and Progress”, *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, **14**, 1900435 (2020).
- [146] G. Maculan, A. D. Sheikh, A. L. Abdelhady, M. I. Saidaminov, M. A. Haque, B. Murali, E. Alarousu, O. F. Mohammed, T. Wu, and O. M. Bakr, “CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub> Single Crystals: Inverse Temperature Crystallization and Visible-Blind UV-Photodetector”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3781 (2015).
- [147] S. Colella, E. Mosconi, P. Fedeli, A. Listorti, F. Gazza, F. Orlandi, P. Ferro, T. Besagni, A. Rizzo, G. Calestani, G. Gigli, F. De Angelis, and R. Mosca, “MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties”, *Chem. Mater.*, **25**, 4613 (2013).
- [148] B. Philippe, B.-W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E. M. J. Johansson, and H. Rensmo, “Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites

- and Stability Behavior under Different Exposures—A Photoelectron Spectroscopy Investigation”, *Chem. Mater.*, **27**, 1720 (2015).
- [149] T. Niu, Q. Xue, and H.-L. Yip, “Advances in Dion-Jacobson Phase Two-Dimensional Metal Halide Perovskite Solar Cells”, *Nanophotonics*, **10**, 2069 (2021).
- [150] X. Li, J. Hoffman, W. Ke, M. Chen, H. Tsai, W. Nie, A. D. Mohite, M. Kepenekian, C. Katan, J. Even, M. R. Wasielewski, C. C. Stoumpos, and M. G. Kanatzidis, “Two-Dimensional Halide Perovskites Incorporating Straight Chain Symmetric Diammonium Ions,  $(\text{NH}_3\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $m = 4-9$ ;  $n = 1-4$ )”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 12226 (2018).
- [151] J. J. Yoo, G. Seo, M. R. Chua, T. G. Park, Y. Lu, F. Rotermund, Y.-K. Kim, C. S. Moon, N. J. Jeon, J.-P. Correa-Baena, V. Bulović, S. S. Shin, M. G. Bawendi, and J. Seo, “Efficient Perovskite Solar Cells via Improved Carrier Management”, *Nature*, **590**, 587 (2021).
- [152] H. Zai, C. Zhu, H. Xie, Y. Zhao, C. Shi, Z. Chen, X. Ke, M. Sui, C. Chen, J. Hu, Q. Zhang, Y. Gao, H. Zhou, Y. Li, and Q. Chen, “Congeneric Incorporation of CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals in a Hybrid Perovskite Heterojunction for Photovoltaic Efficiency Enhancement”, *ACS Energy Lett.*, **3**, 30 (2018).
- [153] H. Yuan, J. Zhang, L. Yu, T. Guo, Z. Zhang, Y. Wang, M. Shang, X. Liu, Z. Hu, Y. Zhu, and L. Han, “2D-MA<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Back Surface Field for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells”, *Small Methods*, **5**, 2001090 (2021).
- [154] Q. Wang, B. Chen, Y. Liu, Y. Deng, Y. Bai, Q. Dong, and J. Huang, “Scaling Behavior of Moisture-Induced Grain Degradation in Polycrystalline Hybrid Perovskite Thin Films”, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 516 (2017).
- [155] C. Liang, Z. Wu, P. Li, J. Fan, Y. Zhang, and G. Shao, “Chemical Bath Deposited Rutile TiO<sub>2</sub> Compact Layer toward Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells”, *Appl. Surf. Sci.*, **391**, 337 (2017).
- [156] A. Bera, A. D. Sheikh, M. A. Haque, R. Bose, E. Alarousu, O. F. Mohammed, and T. Wu, “Fast Crystallization and Improved Stability of Perovskite Solar Cells with Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Electron Transporting Layer: Interface Matters”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 28404 (2015).
- [157] A. Ghosh, D. K. Chaudhary, A. Mandal, S. Prodhan, K. K. Chauhan, S. Vihari, G. Gupta, P. K. Datta, and S. Bhattacharyya, “Core/Shell Nanocrystal Tailored Carrier Dynamics in Hysteresisless Perovskite Solar Cells with ~20% Efficiency and Long Operational Stability”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 591 (2020).
- [158] X. Kong, Y. Jiang, X. Wu, C. Chen, J. Guo, S. Liu, X. Gao, G. Zhou, J.-M. Liu, K. Kempa, and J. Gao, “Dopant-Free F-Substituted Benzodithiophene Copolymer Hole-Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells”, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1858 (2020).
- [159] F. Yang, W. Zuo, H. Liu, J. Song, H. Liu, J. Li, and S. M. Jain, “Ion-Migration and Carrier-Recombination Inhibition by the Cation- $\pi$  Interaction in Planar Perovskite Solar Cells”, *Org. Electron.*, **75**, 105387 (2019).
- [160] R. Wang, J. Xue, K.-L. Wang, Z.-K. Wang, Y. Luo, D. Fenning, G. Xu, S. Nuryyeva, T. Huang, Y. Zhao, J. L. Yang, J. Zhu, M. Wang, S. Tan, I. Yavuz, K. N. Houk, and Y. Yang,

- 
- “Constructive Molecular Configurations for Surface-Defect Passivation of Perovskite Photovoltaics”, *Science*, **366**, 1509 (2019).
- [161] X. Gu, W. Xiang, Q. Tian, and S. (Frank) Liu, “Rational Surface-Defect Control via Designed Passivation for High-Efficiency Inorganic Perovskite Solar Cells”, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **60**, 23164 (2021).
- [162] S. Wang, W. Yuan, and Y. S. Meng, “Spectrum-Dependent Spiro-OMeTAD Oxidization Mechanism in Perovskite Solar Cells”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24791 (2015).
- [163] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, “Moisture and Oxygen Enhance Conductivity of LiTFSI-Doped Spiro-MeOTAD Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells”, *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600117 (2016).
- [164] J. Kong, Y. Shin, J. A. Röhr, H. Wang, J. Meng, Y. Wu, A. Katzenberg, G. Kim, D. Y. Kim, T.-D. Li, E. Chau, F. Antonio, T. Siboonruang, S. Kwon, K. Lee, J. R. Kim, M. A. Modestino, H. Wang, and A. D. Taylor, “CO<sub>2</sub> Doping of Organic Interlayers for Perovskite Solar Cells”, *Nature*, **594**, 51 (2021).
- [165] Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan, and J. Huang, “Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Planar Heterojunction Solar Cells”, *Nat. Commun.*, **5**, 5784 (2014).

## 謝辞

本論文を結ぶにあたり，終始御懇切な御指導と御鞭撻を賜り，また，大学生活全般におきましても数多くの御助言を頂戴致しました大阪大学 尾崎雅則教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行，及び本論文の執筆にあたり，数多くの御厚意と御助力を頂き，直接の親身な御指導を賜りました大阪大学 藤井彰彦准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行，及び本論文の執筆にあたり，御親切な御助力を頂き，数多くの御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学 森勇介教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の執筆，及びイノベーションデザインコースワークにおきまして数多くの御指導と御鞭撻を賜りました，大阪大学 光井將一招聘教授，菰田卓哉特任教授，松波晴人特任教授，松行輝昌特任准教授，パナソニック株式会社 松居真一氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

また，著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中，御親切な御指導を賜りました大阪大学の小島一信教授，片山光浩教授，丸山美帆子教授，片山竜二教授，近藤正彦教授，森伸也教授，廣瀬哲也教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，数多くの御厚意と御助言を頂戴し，X線回折測定において御助力を頂戴致しました上智大学 竹岡裕子教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，御助言，御助力を頂戴致しました産業技術総合研究所 米谷慎博士に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，X線回折測定において御助力を頂戴致しました立教大学 永野修作教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，御助言，御助力を頂戴致しました大阪大学 梶井博武准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，放射光 X線を用いた薄膜中の構造解析において御助力を頂戴致しました高輝度光科学研究センター 太田昇博士に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、走査電子顕微鏡の装置使用において御協力頂きました大阪大学接合科学研究所 節原裕一教授，竹中弘祐准教授，伊東万寿雄氏，遠藤豪美氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究遂行にあたり、X線光電子分光の装置使用において御協力頂きました，奈良先端科学技術大学院大学 河合壯教授，清水洋特任教授，岡島康雄氏，大野智子氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，数々の御指導，御助言を頂戴致しました大阪大学 吉田浩之講師，久保等助教に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり，数々の御助言，御助力を頂戴致しました日本たばこ産業株式会社 中谷光宏氏，東京電力ホールディングス株式会社 石裏遼氏，株式会社村田製作所 村田将司氏，シャープ株式会社 藪内湧太博士，株式会社ダイヘン 大泉朋久氏，日産自動車株式会社 桑原直氏，トヨタ自動車株式会社 西本江里氏，上智大学大学院 博士前期課程 菱田大蔵氏，大阪大学大学院 博士後期課程 塚本脩仁氏，大阪大学大学院 博士前期課程 齋藤智樹氏，阿部健太郎氏，大阪大学学部4年次 三宅紹心氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行，研究室生活を過ごす上で大変お世話になりました株式会社エルシオ 澁谷義一博士，李薜里博士，尾崎研究室秘書 松本光子氏，井上彩氏，三菱商事株式会社 岩田悠人氏，ダイシン電機株式会社 坪井雄都氏，株式会社福井村田製作所 中山祐介氏，株式会社野村総合研究所 西川朋紘氏，株式会社ティエルブイ 藤崎雅隆氏，並びに尾崎研究室の諸先輩，諸氏，御協力頂きました皆様に心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

最後に，本研究は著者の学生生活および研究活動に理解と援助を惜しまず御協力くださった家族に支えられたものであることを記し，衷心より感謝の言葉を申し上げます。

## 研究業績

### 学術誌発表論文

1. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Uniaxial Orientation of poly(3-Hexylthiophene) Thin Films Fabricated by the Bar-Coating Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 58, SBBG04 (2019).
2. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Mitsuhiro Nakatani, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Coating Speed Dependence of Main Chain Orientation and Aggregation of PBTTT-C16 in the Bar-Coated Thin Film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 59, SDDA04 (2020).
3. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Solution Processed Uniaxially Oriented Thin Film of *tert*-Butyl-Substituted Phthalocyanine”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 59, SDDA05 (2020).
4. 鷗野弦也, 藪内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「一軸溶液塗布プロセスにより作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子配向と電気特性」,  
*電気学会論文誌 C*, 140 巻, pp. 1182–1188 (2020).
5. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Shusaku Nagano, Hirotake Kajii, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “Molecular Orientation and Electrical Properties in *tert*-butylated Phthalocyanine Thin Film Fabricated by Uniaxial Solution Coating”, *Electronics and Communications in Japan*, Vol. 104, pp. 113–119 (2021).
6. Moritz Dechant, Matthias Lehmann, Genya Uzurano, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki, “The Liquid Crystal Click Procedure for Oligothiophene-tethered Phthalocyanines – Self-assembly, Alignment and Photocurrent”, *Journal of Material Chemistry C*, Vol. 9, pp. 5689–5698, (2021).
7. Akihiko Fujii, Tomohisa Oizumi, Nao Kuwahara, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi and Masanori Ozaki, “Thickness Control and Photovoltaic Properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Bar-coated Thin Film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 61, SB1032 (2022).

8. Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite”, *ACS Materials Letters*, Vol. 4, pp 378–384 (2022).
9. Genya Uzurano, Kentaro Abe, Tomoki Saito, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Layer-number Tailoring and Template-Induced Orientation Control of 2D Perovskite on 3D Perovskite by Adopting Dion-Jacobson Phase”, *Applied Physics Express*, Vol. 15, 111002 (2022).
10. Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Kentaro Abe, Shogo Miyake, Daizo Hishida, Yuko Takeoka, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “2D/3D Perovskite Heterostructure Solar Cell with Orientation Controlled Dion-Jacobson 2D Phase”, Submitted to *Nano Letters*.

## 国際学会発表

1. Mitsuhiro Nakatani, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Masashi Ohmori, Genya Uzurano, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Selective Crystal Growth in Bar-coated Thin Film of Polymorphic Alkyl-substituted Phthalocyanine” (Poster presentation, P1-C2-33) The 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2018), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.
2. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Meigen Gi, Mitsuhiro Nakatani, Masashi Ohmori, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Optical and Electrical Properties of Aligned  $\pi$ -Conjugated Polymer Films Fabricated by Bar-coating method” (Poster presentation, PS-7-21) 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), University of Tokyo, Tokyo, Japan, September 9–13, 2018.
3. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Molecular Orientation in  $\pi$ -conjugated Polymer Thin Films Fabricated by Bar-coating Method” (Poster presentation, #142) 14th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -14), Campus Adlershof, Berlin, Germany, June 2–7, 2019.
4. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Mitsuhiro Nakatani, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki, “Coating-speed Dependence of Molecular Orientation and Surface Morphology in Bar-coated pBTTT Thin Film” (Poster presentation, AP1-01) 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan, June 25–27, 2019.

5. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“Uniaxially Oriented Thin Films of *tert*-Butyl-substituted Phthalocyanine Fabricated by Bar-coating Method” (Poster presentation, AP2-01)  
10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics  
Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan, June 25–27, 2019.
6. Yuta Yabuuchi, Genya Uzurano, Ryo Ishiura, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“Macroscopic Orientation and Aggregation of  $\pi$ -Conjugated Polymer Induced by Bar-coating Process Depending on Coating Speed” (Oral presentation, O-3)  
The 9th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials  
National Taipei University of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C, September 17–20, 2019.
7. Nao Kuwahara, Tomohisa Oizumi, Genya Uzurano, Tomoki Saito, Yuta Yabuuchi, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“Thickness Control and Photovoltaic Properties of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Thin Film Fabricated by Bar-Coating Method”, (Oral presentation, G-1-05),  
2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021)  
All-virtual conference, Japan, September 6–9, 2021.
8. Akihiko Fujii, Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Kentaro Abe and Masanori Ozaki,  
“Organic-inorganic Halide Perovskite Solar Cells Fabricated by Uniaxial Coating Process” (Oral presentation, I-12)  
Global Nanophotonics 2022 (GNP 2022)  
Osaka International Convention Center, Grand Cube, Osaka, Japan, March 14–15, 2022.
9. Genya Uzurano, Akihiko Fujii, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Kentaro Abe and Masanori Ozaki,  
“Selective Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Using 3D Perovskite as a Template” (Poster presentation, P-7)  
Global Nanophotonics 2022 (GNP 2022)  
Osaka International Convention Center, Grand Cube, Osaka, Japan, March 14–15, 2022.
10. Genya Uzurano, Kentaro Abe, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Syusaku Nagano, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“Obliquely Oriented 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D Perovskite”, (Oral, Perovskite and hybrid PV 3-4)  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022)  
University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 17–22, 2022.

11. Genya Uzurano, Yuta Yabuuchi, Ryo Ishiura, Makoto Yoneya, Hirotake Kajii Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“Solution-processed fabrication and highly dichroic property of singlecrystalline ultrathin film of tetra-*tert*-butylated phthalocyanine”, (Oral presentation, Processing and structural characterisation 2-5)  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (ICSM2022)  
University of Glasgow, Glasgow, Scotland, July 16–23, 2022.
12. Masanori Ozaki, Eri Nishimoto, Genya Uzurano and Akihiko Fujii,  
“Molecularly Oriented Organic-Semiconductor Thin Film based on its Mesogenic Potential”(Oral presentation, FO-26)  
The 28th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2022)  
NOVA School of Science and Technology, Lisbon, Portugal, July 24–29, 2022.
13. Tomoki Saito, Genya Uzurano, Nao Kuwahara, Kentaro Abe, Shogo Miyake, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki,  
“CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-Based Solar Cells Fabricated by Bar-Coating Process”, (Poster presentation, P-70)  
13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2022)  
Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, December 12–14, 2022.

## 国内学会発表

1. 籾内湧太, 鶉野弦也, 中谷光宏, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法によるチオフェン系  $\pi$  共役高分子の一軸配向薄膜の作製」(口頭発表, G6-25)  
平成 30 年電気関係学会関西連合大会 (2018/12/1–2), 大阪工業大学大宮キャンパス
2. 籾内湧太, 鶉野弦也, 中谷光宏, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法により作製した  $\pi$  共役系高分子一軸配向薄膜における光学的・電気的異方性の評価」(口頭発表, 11p-M11-4)  
第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019/3/9–12), 東京工業大学大岡山キャンパス

3. 鶉野弦也, 籾内湧太, 米谷慎, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法による *tert*-butyl 置換フタロシアニン配向薄膜の作製」(ポスター発表, 9p-PB3-2)  
第66回応用物理学会春季学術講演会 (2019/3/9–12), 東京工業大学大岡山キャンパス
4. 鶉野弦也, 籾内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法で作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における分子配向特性」(口頭発表, 20p-E202-8)  
第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2019/9/18–21), 北海道大学札幌キャンパス
5. 鶉野弦也, 籾内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「溶液塗布製膜によるフタロシアニン誘導体薄膜の作製と分子配向特性」(口頭発表, G6-21)  
令和元年電気関係学会関西連合大会 (2019/11/30–12/1), 大阪市立大学杉本キャンパス
6. 籾内湧太, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「溶液塗布プロセスにおいて誘起される  $\pi$  共役系高分子の微細凝集構造および分子配向」(ポスター発表, 12a-PB3-4)  
第67回応用物理学会春季学術講演会 (2020/3/12–15), 上智大学四谷キャンパス
7. 鶉野弦也, 籾内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法により作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における電気特性」(ポスター発表, 12a-PB3-7)  
第67回応用物理学会春季学術講演会 (2020/3/12–15), 上智大学四谷キャンパス
8. 籾内湧太, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「低速バーコート法によるドナーアクセプタ型共役高分子の超配向薄膜作製および配向方向制御」(口頭発表, 11p-Z13-2)  
第81回応用物理学会秋季学術講演会 (2020/9/8–11), オンライン開催

9. 鶉野弦也, 籾内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコート法により作製した *tert*-ブチル置換フタロシアニン薄膜における電気特性 II」 (口頭発表, 11p-Z13-3)  
第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 (2020/9/8–11), オンライン開催
10. 籾内湧太, 鶉野弦也, 梶井博武, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「低速バーコート法により誘起されるドナー・アクセプタ型共役高分子の高配向凝集形態」 (口頭発表, 1N16)  
第 69 回高分子討論会 (2020/9/16–18), オンライン開催
11. 大泉朋久, 村田将司, 鶉野弦也, 桑原直, 齋藤智樹, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「バーコートを用いた (110) 面に高配向した  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜の作製と太陽電池特性」 (口頭発表, 2-076)  
令和 3 年電気学会全国大会 (2021/3/09–11), オンライン開催
12. 藤井彰彦, 大泉朋久, 籾内湧太, 鶉野弦也, 齋藤智樹, 尾崎雅則  
「 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  バーコート薄膜の膜厚制御と光電変換特性」 (口頭発表, 11p-N322-2)  
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021/09/10–13), オンライン開催
13. 鶉野弦也, 桑原直, 齋藤智樹, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「(100)配向  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  をテンプレートとした 2 次元ペロブスカイトの配向制御」 (口頭発表, 11p-N322-5)  
第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021/09/10–13), オンライン開催
14. 西本江里, 正能拓馬, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「Non-peripheral 型ブチルフタロシアニンのキャリア伝導特性とバーコート法による配向薄膜の作製」 (口頭発表, G6-4)  
令和 3 年電気関係学会関西連合大会 (2021/12/4–5), オンライン開催

15. 桑原直, 鶉野弦也, 齋藤智樹, 阿部健太郎, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「SnO<sub>2</sub> 電子輸送層上の CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> バークコート薄膜における結晶方位と太陽電池特性」(口頭発表, 24p-E206-4)  
第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022/3/22-26), 青山学院大学相模原キャンパス
16. 鶉野弦也, 阿部健太郎, 桑原直, 齋藤智樹, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「2D/3D ヘテロ構造中の Dion-Jacobson 型 2D ペロブスカイトの配向制御」(口頭発表, 24p-E206-9)  
第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022/3/22-26), 青山学院大学相模原キャンパス
17. 西本江里, 正能拓馬, 鶉野弦也, 籾内湧太, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「Non-peripheral 型オクタブチル置換フタロシアニンのキャリア伝導特性とバークコート配向薄膜の作製」(口頭発表, 25a-E205-6)  
第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022/3/22-26), 青山学院大学相模原キャンパス
18. 齋藤智樹, 大泉朋久, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「有機無機ハライドペロブスカイトの薄膜形成過程における一軸掃引加熱の検討」(ポスター発表, P-30)  
応用物理学会関西支部 2022 年度第 1 回講演会 (2022/5/16), 大阪大学吹田キャンパス
19. 鶉野弦也, 阿部健太郎, 桑原直, 齋藤智樹, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「ハロゲン混合型ペロブスカイト MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> のエネルギーバンド構造と結晶方位の Br 混合比率依存性」(ポスター発表, 20p-P02-18)  
第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022/09/20-23), 東北大学川内キャンパス

- 
20. 齋藤智樹, 大泉朋久, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「一軸掃引加熱法を用いた有機無機ハライドペロブスカイトの薄膜形成における結晶成長制御」(ポスター発表, P-28)  
応用物理学会関西支部 75 周年記念講演会 (2022/11/7), 大阪大学吹田キャンパス
21. 齋藤智樹, 大泉朋久, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  のバーコート製膜における一軸掃引加熱法の導入と電子線後方散乱回折による結晶方位の評価」(口頭発表, G6-11)  
令和 4 年電気関係学会関西連合大会 (2022/11/26-27), オンライン開催
22. 鶉野弦也, 阿部健太郎, 齋藤智樹, 三宅紹心, 菱田大蔵, 竹岡裕子, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「傾斜配向 2 次元/3 次元積層構造を用いたペロブスカイト太陽電池」(口頭発表, 15p-A401-14)  
第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023/3/15-18), 上智大学四谷キャンパス
23. 三宅紹心, 鶉野弦也, 阿部健太郎, 齋藤智樹, 三宅紹心, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「トリプルカチオンペロブスカイトのバーコート製膜と薄膜物性評価」(ポスター発表, 18a-PB01-23)  
第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023/3/15-18), 上智大学四谷キャンパス

研究会発表

1. 鶉野弦也, 籾内湧太, 石裏遼, 米谷慎, 永野修作, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜と光学的異方性」(ポスター発表, 320-12)  
第320回電気材料技術懇談会若手研究発表会 (2019/7/8), 大阪大学中之島センター
2. 西本江里, 籾内湧太, 鶉野弦也, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「フタロシアニン誘導体分子配向薄膜の塗布製膜における結晶多形制御」(口頭発表, 320-8)  
第330回電気材料技術懇談会 (2021/7/12), オンライン開催
3. 桑原直, 大泉朋久, 鶉野弦也, 齋藤智樹, 籾内湧太, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「有機無機ハイブリッドペロブスカイトのバーコート製膜における膜厚制御と光電変換特性」(口頭発表, 320-12)  
第330回電気材料技術懇談会 (2021/7/12), オンライン開催
4. 鶉野弦也, 阿部健太郎, 齋藤智樹, 三宅紹心, 菱田大蔵, 竹岡裕子, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「3次元ペロブスカイト上へのテンプレート成長による2次元ペロブスカイトの配向制御」(口頭発表, OME2022-30)  
有機エレクトロニクス研究会 (OME), 近畿大学東大阪キャンパス
5. 鶉野弦也, 阿部健太郎, 齋藤智樹, 三宅紹心, 菱田大蔵, 竹岡裕子, 藤井彰彦, 尾崎雅則  
「印刷法で作製する二次元／三次元ペロブスカイト太陽電池」(口頭発表, 338-4)  
第338回電気材料技術懇談会 (2023/1/11), 中央電気倶楽部

## 受賞歴

1. 2022年4月 海外論文発表奨励賞  
一般社団法人 生産技術振興協会

## 採択

1. NAIST ナノテクノロジープラットフォーム (S-21-NR-0033)  
「XPS 測定による有機無機ハライドペロブスカイト薄膜の深さ方向分析についての研究」
2. 令和 3(2021) 年度 大阪大学 次世代研究者挑戦的研究プログラム 「学際融合を推進し社会実装を担う次世代挑戦的研究者育成プロジェクト」(JPMJSP2138)  
「カーボンニュートラルの実現に資する高性能・高耐久のペロブスカイト太陽電池実現に向けた構造制御技術の開発」