

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Microscopic study of mixed cation lead halide perovskites films
著者(和文)	AGARWALANUBHA
Author(English)	Anubha Agarwal
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12399号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:VACHA MARTIN,森 健彦,石川 謙,早水 裕平,相良 剛光
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12399号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		AGARWAL Anubha	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	VACHA Martin	教授	審査員	相良 剛光	准教授	
	審査員	森 健彦	教授				
		石川 謙	准教授				
		早水 裕平	准教授				

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Microscopic study of mixed cation lead halide perovskite films (顕微鏡を用いた混合カチオン鉛ハロゲン化ペロブスカイト膜の研究)」と題し、6 章で構成されており、英文で書かれている。

第 1 章「General introduction」。近年、鉛ハロゲン化ペロブスカイトが次世代太陽電池材料として大きく注目されている。この章ではハロゲン化ペロブスカイトの基礎知識、ペロブスカイトを用いた太陽電池の特徴、基礎的な光物理過程、蛍光顕微鏡によるペロブスカイト膜における先行研究について述べ、それらを踏まえて上で、本研究の目的と意義を明確にしている。

第 2 章「Fabrication and optimization of mixed cation (MA/FA) based perovskite thin films」では、混合カチオンペロブスカイト膜の製手法および特性の最適化が紹介されている。化学量論および溶媒のエンジニアリング、スピコーティングパラメータ、アニーリング条件などの最適化により結晶性の良いピンホールの少ない結晶粒径 250～400 nm の均一な膜の作製に成功している。

第 3 章「Nanoscale structural heterogeneity and photoluminescence dynamics in a series of mixed MA/FA halide perovskites」では、 $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 混合カチオンペロブスカイトの膜を作成し、蛍光顕微鏡を用いてフォトルミネセンス (PL) のナノスケール特性を調べている。局所的な PL スペクトルの空間的な分布が組成の不均一性を表している。特に $x = 0.5$ のペロブスカイト膜ではその不均一性が最大で、 MAPbI_3 ドメイン、 FAPbI_3 ドメイン、およびそれらの混合の $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ドメイン (MA/FA ドメイン) が共存していることが分かった。また、全ての組成のペロブスカイト膜において PL の局所的な強度揺らぎ (ブリンキング) を発見し、電荷トラップによるダイナミック消光として説明している。 $x = 0.5$ のペロブスカイト膜の中で MA/FA ドメインを多く含む膜ではダイナミック消光が最も抑制されていた。また、数マイクロメートル離れた箇所の間で PL ブリンキングが相関していることが分かった。そのことから、電荷は粒界を横断して効率的に長距離移動していることが分かった。

第 4 章「Air-stable mixed cation lead halide perovskite films and microscopic study of their degradation process」では $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5$) 混合カチオンペロブスカイト膜において、製作時に酢酸エチル使用したとき、 $x = 0.3$ と $x = 0.5$ のペロブスカイト膜の中心部が大气中で 1 年以上組成を保っていることを確認した。膜のエッジから進む劣化過程を局所的 PL 特性を測って調べた。劣化の初期段階では MA^+ カチオンの拡散により二次元 (2D) ペロブスカイト構造が形成されることが分かった。また、 $x = 0.3$ と $x = 0.5$ のペロブスカイト膜の中心部における、電荷の長距離移動およびダイナミック消光の特性は 1 年間以上保たれていることも明らかにした。

第 5 章「Photoluminescence dynamics in mixed (MA/FA) halide perovskite films under the applied electric field」では酢酸エチルを用いて作った $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0, 0.3, 0.5$) 混合カチオンペロブスカイト膜において、作動中の太陽電池に似た環境での安定性を調べた。コンデンサのように電極間に挟んでいるペロブスカイト膜に 0V～5V の外部電界を印加し、同時に顕微鏡で PL のナノスケール特性を測った。ペロブスカイト膜に構造的な不均一性 (ピンホールなど) のある箇所では外部電界による PL 消光が見られ、電場を取り除いた後 PL が復活した。一方、均一なペロブスカイト膜では外部電界による PL 強度の揺らぎと共に PL スペクトルのダイナミックな変化が見られ、新たにブルーシフトした PL スペクトルピークが現れた。これらの現象を外部電界によるヨウ素イオン (I^-) の拡散およびヨウ素空孔の充填で説明している。

第 6 章「Conclusions and outlook」ではこれまでに述べた研究成果を総括し、さらに今後の展望について述べている。

これを要するに本論文では、近年注目されている次世代の太陽電池材料である鉛ハロゲン化ペロブスカイトについて蛍光顕微鏡による基礎的なナノスケール光物理的特性論述した。特に、混合カチオン (MA/FA) のペロブスカイト膜が組成的に不均一性であること、ペロブスカイト膜が PL ブリンキングを示していること、電荷 (フォトキャリア) が粒界を横切り効率的に数マイクロメートル距離を移動していること、酢酸エチルの貧溶媒を用いて作った混合カチオンペロブスカイト膜が 1 年以上大气中で安定であること、また外部電界によりヨウ素イオンが広く拡散していることを明らかにした。これらの結果は研究開発が活発に進めているペロブスカイト太陽電池分野の発展に必要な基礎的な物理的特性の解明を行ったもので工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。