層状ペロブスカイト$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$薄膜における結晶配向制御に関する基礎的研究

A study on control of crystal orientation in layered perovskite $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$ thin films.

岐阜大工 °(M2)日野 翔一朗, (B4)後藤 裕貴, 傍島 靖, 吉田 憲充
Gifu Univ. °(M2)Shoichiro Hino, (B4) Yuki Goto, Yasushi Sobajima, Norimitsu Yoshida
e-mail：n-yoshi@gifu-u.ac.jp

層状ペロブスカイトのひとつ$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$は$CH_3NH_3PbI_3$と比較して大気中での安定性が高いため太陽電池材料として注目されている[1]。しかしながら、n=1 の材料は層が基板に対して平行に成長し、厚さ方向にキャリアの移動が生じにくい問題がある。一方、n≧2 の材料では基板に対して層が平行でない配向も示すことが知られている[1]が、配向制御についての詳細な条件は不明である。本研究では、n=2 の$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$薄膜における配向制御に関する基礎的な知見を得るため、溶媒の種類、製膜前後の基板温度および溶液濃度を変化させて試料を作製し、その傾向を調べた。

$(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)Pb_2I_7$薄膜は、溶媒に *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)[1]、アセトン[2]、ジメチルスルホキシド(DMSO)[3]、γ-ブチロラクトン/1-メチル-2-ピロリドン混合液[4]のいずれかを用い、溶質にPbI_2、CH_5N･HI、$C_4H_{11}N$･HI を用いて作製した。溶質と溶媒を混ぜて 30 分 80 °C で撹拌し(アセトンのみ室温)、溶液 80 μL を無水合成石英ガラス基板に滴下してスピンコート法により 6000 rpm、30 秒の条件で作製した。基板温度は室温から 140 °C まで変化させた。また乾燥加熱温度を室温から 120 °C まで変化させた。一方、溶液濃度は原料試薬の $C_4H_{11}N$･HI に対して 0.3 ~ 1 M の範囲で変化させた。これらの試料について X 線回折測定により結晶構造の評価を行った。

DMF を溶媒として溶液濃度 1 M、基板温度および乾燥温度は室温の条件で作製した試料の場合のみ、基板に対して垂直成分を有する層である 2θ = 14.2° 付近の(111)面からのピークが観測された[1]。よって以降の試料作製では溶媒を DMF に限定した。基板温度とともに、(060)面と比較した時の(111)面の回折によるピーク強度比 $r = I_{(111)}/I_{(060)}$は、室温で $r = 0.02$ に対し、100 °C の時に最大 $r = 0.14$ となった。基板温度を 100 °C に固定し、乾燥加熱温度を上昇させることでピーク強度比は 120 °C で最大 $r = 2.2$ となった。また、Figure に示すように溶液濃度を下げることにより、ピーク強度比は 0.3 M で最大 $r = 0.78$ となった。

以上の結果から、溶媒の種類、製膜前後の基板温度および溶液濃度を変化させることにより配向制御が可能であることを示した。

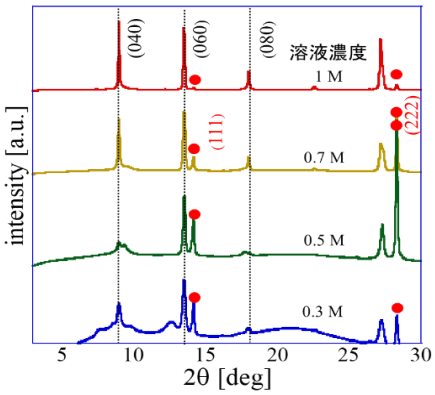

Figure 溶液濃度を変化させて作製した試料の X 線回折パターン.

[1] D .H. Cao *et al*., J. Am. Chem. Soc., **137** (2015) 7843. [2] T. Umebayashi *et al*., Physical Review B, **67** (2003) 155405. [3] D. H. Cao *et al*., J. Am. Chem. Soc., **2** (2017) 982. [4] 岡田他 , 2018 年第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 , 20p - PB4 – 34 (2018).