

レーザー交互積層ハライドペロブスカイトにおける層間固相反応

Inter-layer solid-phase reaction in halide perovskite fabricated via alternate laser deposition

神奈川大学工学部 電気電子情報工学科

飯田 裕貴, 嶋田 貴大, 阿部 優汰, 佐藤 知正, 〇松木 伸行

Kanagawa Univ., Yuki Iida, Takahiro Shimara, Yuta Abe, Tomomasa Sato and 〇Nobuyuki Matsuki

E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

我々はコンビナトリアル赤外レーザー分子線堆積法により PbI_2 および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) を交互積層するペロブスカイト層製膜プロセスを開発し[1], 製膜をナノメートルオーダーで制御することで成長や劣化のメカニズム解明を目指している. 本研究では, PbI_2 と MAI の積層膜厚を変化させることにより層間固相反応への影響を調べた.

図1に本実験に用いたコンビナトリアル赤外レーザー分子線堆積装置の概略図を示す. 洗浄した合成石英基板を, ロードロック室を介して製膜室へ導入し, 基板温度は室温 (非加熱) で PbI_2 , MAI 粉末原料を入れ替えながら赤外レーザー (波長 808 nm, 出力 2~3 W) を照射し分子線化することにより基板上へ交互積層を行った. PbI_2 は約 0.1 nm/s の製膜レートに制御し, また MAI は製膜中の装置内真空度が 4×10^{-4} Pa と計測される蒸発量に統一して製膜膜厚を調整した. 図2に, 企図した交互積層構造 (Sample A, B, C, D) の断面模式図を示す. 製膜後, X線回折 (XRD) により試料の構造評価を行った.

図3に作製した Sample A~D の XRD 測定結果を示す. Sample A においては $\text{PbI}_2(001)$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(110)$ ($\text{MAPbI}_3(110)$) に対応する回折ピークが見られるが, Sample B, C, D では $\text{MAPbI}_3(110)$ に対応する回折ピークのみが現れていることがわかる. 以上の結果から推定される層間固相反応後の構造を図4に示す. PbI_2 を 300 nm 堆積後 MAI 分子線を 80 min 照射した Sample A においては層間固相反応が進行しない PbI_2 層が残存したと考えられる. 一方, Sample B, C, D における PbI_2 膜厚と MAI 分子線照射時間はそれぞれ [150 nm / 40 min] $\times 2$, [60 nm / 16 min] $\times 5$, [30 nm / 8 min] $\times 10$ であったが, これらはいずれも層全体が MAPbI_3 となった. 以上の結果は, この実験条件における層間固相反応の臨界膜厚が 150 ~ 300 nm にあることを示唆している. 臨界膜厚は PbI_2 層の欠陥密度や CH_3NH_3^+ イオン, I^- イオンの拡散ダイナミクスにより変化することが考えられ, より広範な製膜条件に対する依存性について検討する.

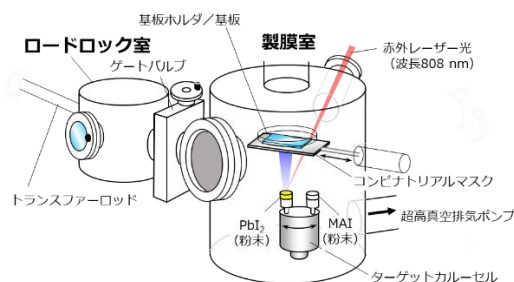


図1 コンビナトリアル赤外レーザー分子線堆積装置の概略図.

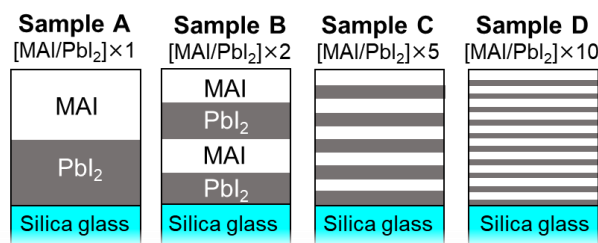


図2 交互積層構造 (PbI_2 膜厚総和: 300 nm に固定).

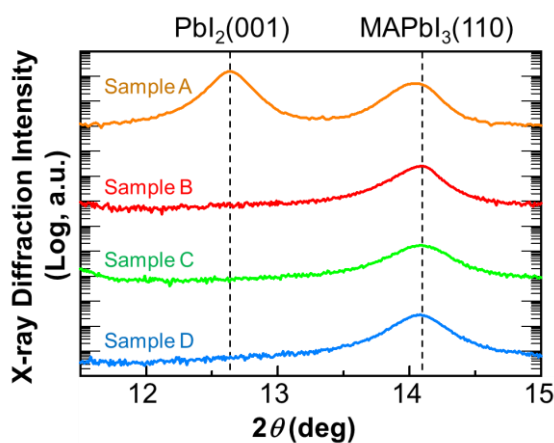


図3 XRD 測定結果.

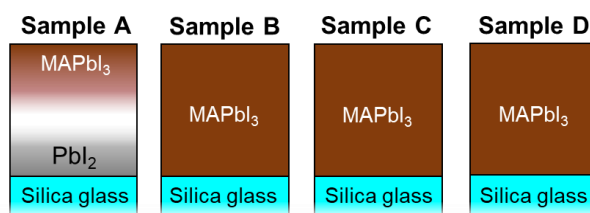


図4 XRD 測定結果から推定される層間固相反応後構造.

- [1] K. Kawashima, Y. Okamoto, O. Annayev, N. Toyokura, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Itaka, Y. Suzuki, N. Matsuki and H. Koinuma, *Sci. and Tech. of Adv. Mater.* **18**, 307-315 (2017).