赤外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 infrared laser deposition

神奈川大学工学部 電気電子情報工学科

°飯田 裕貴，阿部 優汰，佐藤 知正，松木 伸行

Kanagawa Univ., °Yuki Iida, Yuta Abe, Tomomasa Sato, Nobuyuki Matsuki
E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

高効率薄膜太陽電池材料として実用化が期待されている有機無機ハライドペロブスカイト（以下、ペロブスカイト）は水分子、熱、膜中ヨウ素の拡散など種々の要因によって構造変化が生じ劣化すると考えられており、劣化を防ぐことを目指した研究が盛んに行われている。我々は PbI_2 および CH_3NH_3I（MAI）を交互積層するコンビナトリアル赤外レーザー分子線堆積法をペロブスカイト層製膜プロセスに適用し[1]、製膜をナノメーター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 1 Å/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 に作製した試料 A, B, C の XRD 測定結果を示す。試料 A においては PbI_2(001) および $CH_3NH_3PbI_3$(110)に対応する回折ピークが見られ、試料 B, C では $CH_3NH_3PbI_3$(110)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 厚膜で堆積後 MAI 分子線を 80 min 照射した試料 A においては製膜後に固相反応が進行していない PbI_2 層が残存したと考えられる。一方、PbI_2 を 60 nm ずつ 5 回積層した試料 B（MAI: 16 min 照射/層）および PbI_2 を 30 nm ずつ 10 回積層した試料 C（MAI：8 min 照射/層）では層全体がペロブスカイト化しており、層間固相反応の臨界膜厚は 60 nm 以上であることを示している。

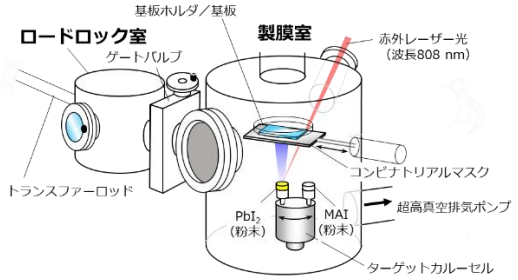

図 1　コンビナトリアル赤外レーザー分子線堆積装置の概略図

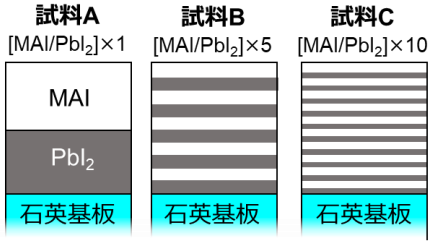

図 2　交互積層構造（PbI_2 膜厚総和：300 nm に固定）

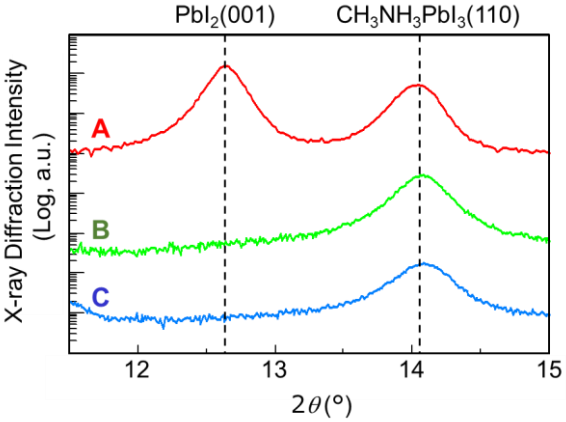

図 3　XRD 測定結果

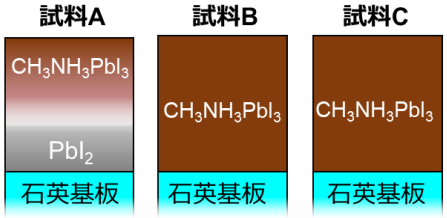

図 4 XRD 測定結果から推定される層間固相反応後構造

[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).

© 2020年 応用物理学会