

In situ 赤外分光-蒸着複合装置による 有機-無機ハイブリッド材料の薄膜成長過程の観察

Observation of thin film growth process of organic-inorganic hybrid materials
by in situ infrared spectroscopy - vacuum deposition system

東北大院工¹, 産総研² ○(M1)島田 一輝¹, 丸山 伸伍¹, 宮寺 哲彦², 神永 健一¹, 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹, AIST²

○Kazuki Shimada¹, Shingo Maruyama¹, Tetsuhiko Miyadera², Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹

E-mail: kazuki.shimada.t4@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】有機-無機ハイブリッド材料の薄膜は、現在主に溶液塗布法によって作製されているが、精密な膜厚制御と複雑な積層構造の作製に優れた真空蒸着法も、同材料系に適用されつつある^[1,2]。しかし、蒸着薄膜の合成反応の過程については未だ不明な点が多い。そこで本研究では、in situ 赤外分光(FT-IR)-蒸着複合装置を用いて、有機-無機ハイブリッド材料 GASnI_3 の薄膜成長過程の観察を行った。

【実験と結果】Fig. 1 に示すような FT-IR 装置の試料室に赤外レーザ蒸着チャンバーを設置した In situ 赤外分光-蒸着複合装置を用い、室温で Si 基板上に SnI_2 を QCM で堆積レートをみながら膜厚にして 100 nm 蒸着した後、ヨウ化グアニジン(GAI: Guanidinium iodide)をさらに蒸着する過程で、透過 FT-IR 測定を行った。GAI 10 nm 蒸着毎の赤外スペクトルを Fig. 2(a)に示す。 SnI_2 はこの波数領域に吸収バンドが存在しないのに対し、10 nm の GAI を蒸着した段階から、 GASnI_3 の N-H 伸縮振動^[2]におよそ帰属される吸収バンドが GAI 単膜とは異なる波数領域に現れたことから(点線)、積層させた SnI_2 と GAI が室温で反応して GASnI_3 が生成したと考えられる。最も高波数側の吸収バンドに着目して波数位置の膜厚依存性をプロットすると(Fig. 2(b)), GAI の膜厚が 60 nm 以上で低波数シフトが生じた。 $\text{GAI}(60 \text{ nm})/\text{SnI}_2(100 \text{ nm})$ の組成比は、バルクの密度を仮定すると GASnI_3 の化学量論比と一致していることから、GAI の膜厚が 60 nm 以上では未反応の過剰な GAI が生成している可能性が示唆された。また、 $\text{GAI}(0-100 \text{ nm})/\text{SnI}_2(100 \text{ nm})$ 積層膜の ex situ GIXD 測定からは、GAI の膜厚が 60 nm 以上のとき、 GASnI_3 バルク単結晶^[3]とほぼ同じ格子定数をもつ六方晶の GASnI_3 薄膜が、(10-12)配向で成長したことが確認された。

[1] Miyadera *et al.*, *ACS Appl.*, **8**, 26013–26018 (2016). [2] Ishibashi *et al.*, *Sci Repo.*, **7**, 4969 (2017). [3] Stoumpos *et al.*, *Inorg. Chem.*, **56**, 56-73 (2017).

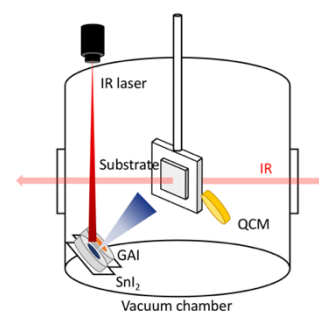


Fig. 1 Schematic illustration of the system.

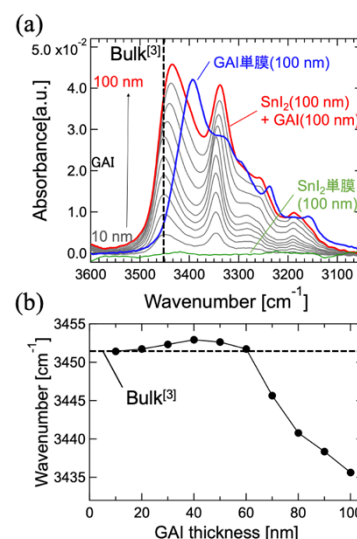


Fig. 2 (a) In situ FT-IR spectra and (b) GAI thickness dependence of N-H absorption band position.