

LB 法を用いて作製するハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の元素置換効果 (II)

Effect of Elemental Substitution on Structure and Optical Properties of Ultra-thin Films of Organic-inorganic Layered Hybrid Perovskite fabricated Utilizing LB Method II

浜松医大医¹, 理研 RAP², 上智大理工³
 ○赤城 嘉也^{1*}, 三浦 康弘¹, 田中 利彦¹, 青山 哲也², 山下 翔太郎³, 竹岡 裕子³

Hamamatsu Univ. Sch. of Med.¹, RIKEN RAP², Sophia Univ.³, °Yoshiya Akagi^{1*}, Yasuhiro F. Miura¹,
 Toshihiko Tanaka¹, Tetsuya Aoyama², Shotaro Yamashita³, Yuko Takeoka³

*E-mail: akagi@hama-med.ac.jp

【序論】我々は、オクタデシルアミン($C_{18}-NH_2$) の LB 膜を PbI_2/HI 水溶液に浸漬すると、インターカレーションによりヨウ化鉛系層状ハイブリッドペロブスカイト(LHP) $[(C_{18}-NH_3)_2PbI_4]$ 薄膜が作製できることを報告した[1]。しかし、ハロゲン化金属は、その種類によって水への溶解度が異なるため、インターカレーションが難しい場合もある。この問題を解決するため、我々は、インターカレーションによる作製が容易な $(C_{18}-NH_3)_2PbI_4$ 薄膜を HCl 蒸気に暴露し、ヨウ素を塩素に置換することに成功したが、結晶構造・形態については十分に明らかにしていない[2]。今回、我々は、XRD, UV-vis 吸収分光法を用いて、層構造・光学吸収スペクトルを評価した結果を報告する。

【実験方法】 ガラス、石英、または Si-wafer 表面に累積した $C_{18}-NH_2$ LB 膜 (21 層) を PbI_2/HI (0.5 mM/1.0 mM) 水溶液に 50 分浸漬し、 $(C_{18}-NH_3)_2PbI_4$ 薄膜を作製した。次に、この膜を HCl 蒸気で満たした容器に入れて保持した。評価には UV-vis 吸収分光法、および XRD を用いた。

【結果と考察】 FIG. 1 に $(C_{18}-NH_3)_2PbI_4$ 薄膜の HCl 蒸気への暴露前 (実線)、暴露直後 (太い実線)、暴露後に大気中で 47 日間保持した場合 (点線) の UV-vis 吸収スペクトルを示す。486 nm に位置する励起子吸収のピークが HCl 蒸気への暴露により消失し、新たに 330 nm に吸収帯が現れるが、大気中で保持すると、次第に、この吸収帯の吸光度が増大し、ピーク形状も先鋭化する。挿入図に示す面外 XRD から、 $(C_{18}-NH_3)_2PbI_4$ 薄膜の d -spacing ($d = 6.4$ nm) がハロゲン元素の置換により変わり、大気中で保持すると、さらに別の構造相に転移することがわかった。当日は、低角側の面外 XRD, AFM 等の結果も交えて議論する。

【参考文献】 [1] Y. F. Miura, Y. Akagi, D. Hishida, and Y. Takeoka, *ACS Omega*, 7, 47812-47820, 2022; [2] 赤城嘉也, 三浦康弘, 田中利彦, 青山哲也, 菱田大蔵, 竹岡裕子, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022.

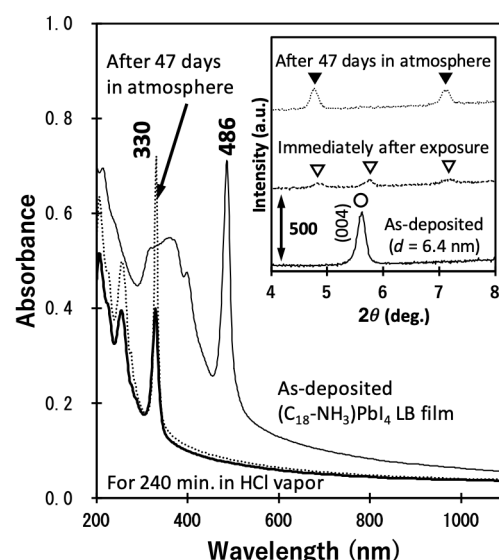


FIG. 1 UV-visible absorption spectra of a thin film of $(C_{18}-NH_3)_2PbI_4$ (21 layers) and that after exposing in HCl vapor. The inset shows the XRD profiles obtained using Cu-K α irradiation.