

レーザー交互堆積 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ における正方晶・直方晶混晶構造

Tetragonal-orthorhombic mixed crystalline structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
prepared by alternate laser deposition

神奈川大学工学部 電気電子情報工学科

飯田 裕貴, 鎌田 光貴, 戸田 昇太郎, 佐藤 知正, [○]松木 伸行

Kanagawa Univ., Yuki Iida, Koki Kamada, Shotaro Toda, Tomomasa Sato and [○]Nobuyuki Matsuki

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

我々は、 PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) を原料としたレーザー交互堆積によりヨウ化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 以下 MAPbI_3) を形成し、 MAPbI_3 の成長機構解明や構造制御の実現を目指している [1]. 本研究で作製した MAPbI_3 は正方晶 (Tetragonal) 相と直方晶 (Orthorhombic, 旧称 斜方晶) 相の混晶で構成され、またその相比率が交互積層 PbI_2 の膜厚に依存して系統的に変化することを見出したので報告する。

超高真空中で PbI_2 , MAI 粉末ターゲットへ赤外レーザー (波長 808 nm) を照射し分子線化することにより室温 (基板非加熱) で合成石英基板上へ交互堆積を行った。 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。 Fig. 1 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。 Sample A~D のいずれも PbI_2 膜厚の総和が 300 nm となるように製膜した。製膜後、X 線回折 (XRD) により試料の構造評価を行った。

Fig. 2 に、Sample A の XRD 測定結果 (Exp.) を MAPbI_3 正方晶 (002) と直方晶 (020) のモデル回折ピークによりピーク分離した結果 (Fit) を例示する。分離したそれぞれのピーク面積を S_{tetra} と S_{ortho} として Fig. 3 内に示す式により算出したピーク面積比率 r_{tetra} と r_{ortho} の PbI_2 膜厚依存性を Fig. 3(a) および (b) にそれぞれ示す。 Fig. 3 より、 PbI_2 の膜厚増大にともなって正方晶比率が増加し、直方晶比率は減少していることがわかる。161 K 以下で相転移により出現する直方晶 MAPbI_3 [2] が室温で製膜した MAPbI_3 内に含有される点と、正方晶・直方晶の混晶比率が交互積層 PbI_2 の膜厚により系統的に変化する点が特異的であり、レーザー交互堆積 MAPbI_3 の積層構造と物性との相関について考察する。

[1] K. Kawashima *et al.*, *Sci. and Tech. of Adv. Mater.* **18**, 307-315 (2017).; N. Matsuki *et al.* Proc. AM-FPD'20, 11 (2020), doi: 10.23919/AM-FPD49417.2020.9224511.

[2] N. Onoda-Yamamuro *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1383 (1990).

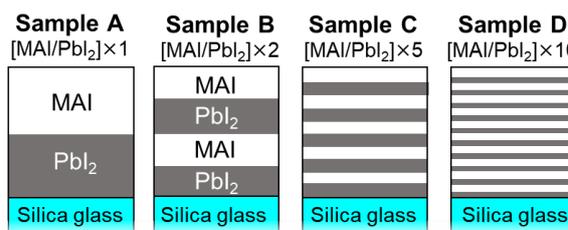


Fig. 1 Schematic layered structures of MAPbI_3 samples A, B, C and D.

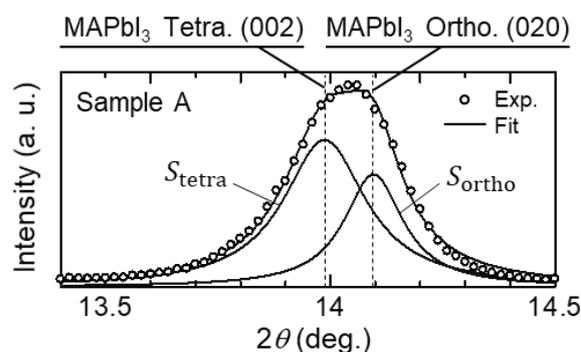


Fig. 2 Experimental (open circle) and fitted (solid line) XRD patterns of sample A.

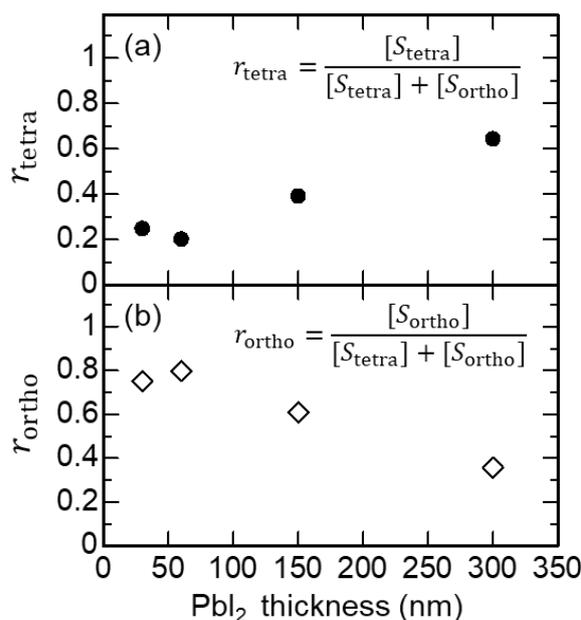


Fig. 3 XRD Peak area ratio of (a) Tetragonal (002) and (b) Orthorhombic (020), plotted as a function of PbI_2 thickness.