

h-BN ナノ空間内での二次元ペロブスカイトの合成

Synthesis of 2D perovskite inside nanospace made by h-BN layer

九大総理工¹, 九大 GIC² 〇渡邊 翔太¹, Ufuk Erki1iç¹, Pablo Solís-Fernández², 吾郷 浩樹^{1,2}

Kyushu Univ. 〇S. Watanabe, U. Erki1iç, P. Solís-Fernández, H. Ago

E-mail: h-ago@gic.kyushu-u.ac.jp

【背景】有機無機ハイブリッドペロブスカイトは、高い光吸収率と長いキャリア拡散長などから太陽電池を始めとしたオプトエレクトロニクス材料として大きな期待を集めている。ペロブスカイトを二次元化した二次元ペロブスカイトは、PL 量子効率の向上、励起子結合エネルギーの増加、量子サイズ効果によるバンドギャップの制御、TMDC などの二次元材料とのハイブリッド化など多くの利点を有する [1,2]。一方、最近ではグラフェンなどの二次元物質と基板の界面、あるいは二層グラフェンの層間などの二次元ナノ空間が、新たな物質創製や特異な現象が観測される場として着目されるようになってきた [3,4]。また、ペロブスカイト上に CVD グラフェンを積層することで、大気中で不安定なペロブスカイト太陽電池の安定性が向上することが報告されている [5]。しかしながら、グラフェンは導電性を有し、内部物質の電気特性等の物性測定には適さない。そこで今回、絶縁性を持ち広い波長範囲で光学的に透明な六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を用いて、二次元ペロブスカイトの合成を試みたので報告する。

【結果と考察】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) ペロブスカイトの原料を DMF に溶解した溶液を、 SiO_2 基板上にスピコートし、その上に h-BN をドライ転写して、h-BN と SiO_2 の界面でのペロブスカイトの結晶化を試みた。広い範囲での観察を行うため、h-BN には Ni-Fe 触媒上に CVD 法で合成した大面積の多層膜を用いた [6,7]。図 1a に h-BN で被覆した MAPbI₃ の光学顕微鏡画像を示す。薄い MAPbI₃ (2D-MAPbI₃) が h-BN/ SiO_2 界面に存在していることが分かる。比較のため、スピコート後に自然に結晶化させたサンプルでは、既報[8]と同様に図 1b のような大きなファイバー状構造が得られた。このことから、多層 h-BN はペロブスカイトの結晶成長に大きな影響を与えていることが分かる。図 1c は h-BN/2D-MAPbI₃/ SiO_2 の AFM 像である。高さは約 10 nm であり、二次元構造体が得られていると考えられる。図 1d に示すように、この 2D-MAPbI₃ では発光エネルギーのブルーシフト (1.63 eV→1.65 eV) が観察された。これは 2D-MAPbI₃ の縦方向の量子閉じ込め効果に起因すると考えられる。本成果は、二次元物質、特に h-BN 膜を用いた新しい二次元物質合成の可能性を示すものとして期待される。

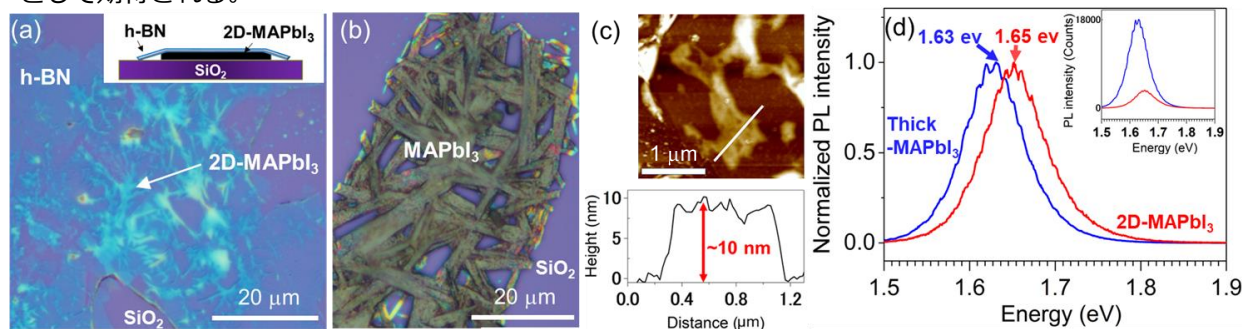


Figure 1. (a) Optical image of 2D-MAPbI₃. Inset is a schematic of the 2D-MAPbI₃. (b) Optical image of bulk-MAPbI₃. (c) AFM image and height profile of the 2D-MAPbI₃. (d) Normalized PL spectra of the MAPbI₃. Red and blue show PL spectra of 2D (~10 nm) and thick (80 nm) MAPbI₃, respectively. Inset shows the raw PL spectra.

【参考文献】 [1] U. Erki1iç *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 40503 (2019). [2] U. Erki1iç *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 21512 (2020). [3] H. Kinoshita *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1702141 (2017). [4] N. Briggs *et al.*, *Nat. Mater.*, **19**, 637 (2020). [5] A. Yi *et al.*, *Nano Energy*, **77**, 105182 (2020). [6] Y. Uchida *et al.*, *ACS Nano*, **12**, 6236 (2018). [7] Y. Uchida *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2**, 3270 (2019). [8] Li, Y. *et al.*, *Adv. Sci.*, **13**, 1604125 (2017).