

単結晶基板上での有機鉛ペロブスカイトのエピタキシャル成長 Epitaxial Growth of Organolead Halide Perovskite onto Single Crystal Substrate

宮寺 哲彦^a, 阿内 悠人^b, 小金澤 智之^c
Tetsuhiko Miyadera^a, Yuto Auchi^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(国研)産業技術総合研究所, ^b国立埼玉大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bSaitama University, ^cJASRI

有機鉛ペロブスカイト(CH₃NH₃PbI₃)の結晶成長制御をめざし、単結晶基板上でのエピタキシャル成長を試みた。各種単結晶上で成長を試みたところルブレ単結晶上において、方位をそろえたエピタキシャル成長することが分かった。試料を面内で回転させて逐次 GIWAXS を測定することで逆格子マッピングを行い、ルブレとペロブスカイトの方位関係を明らかにした。

キーワード： ペロブスカイト太陽電池、エピタキシー、結晶成長、GIWAXS

背景と研究目的：

有機鉛ペロブスカイト太陽電池は光電変換効率の向上が著しく、近年さかんに研究が行われている。有機鉛ペロブスカイトの結晶成長を制御することは基礎研究およびデバイス応用の両観点から重要な研究課題である。本研究では単結晶基板上へ CH₃NH₃PbI₃ をヘテロエピタキシャル成長させることを試みた。

実験：

単結晶基板として、Al₂O₃(C 面、A 面、R 面)、TiO₂(ルチル単結晶(100)面、ルチル単結晶(001)面、ルチル単結晶(110)面)、ルブレ単結晶(001)面を用いた。IR レーザー蒸着法[1]を用いて CH₃NH₃PbI₃ を共蒸着した。作製した試料を SPring-8 へ移送し、BL46XU にて、斜入射 X 線回折(GIWAXS)測定を行った。得られた薄膜の配向性を解析するため、基板を回転させて各方位における GIWAXS 像を取得した。測定条件は下記のとおりである。

照射 X 線エネルギー：12.39 keV (波長 λ=1.00 Å)、カメラ長：L=174.5 mm、入射角：0.24°

使用装置：Huber 多軸回折計、検出器：PILATUS 300 K

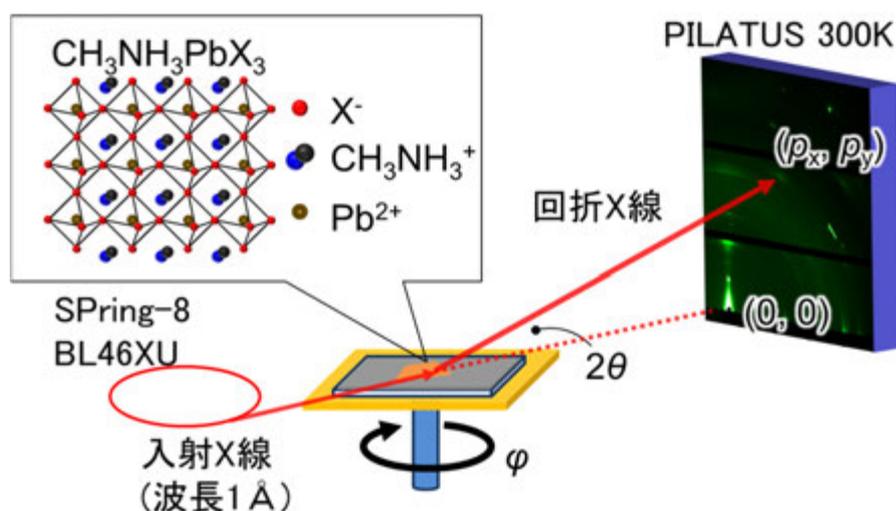


図1. ペロブスカイト結晶構造と GIWAXS 測定配置

結果および考察：

Al₂O₃ および TiO₂ 上に製膜した CH₃NH₃PbI₃ は基板回転に対する異方性は観察されなかった。一方、ルブレン単結晶上に製膜した CH₃NH₃PbI₃ は、特定の方位に回折パターンが観察され、ルブレン単結晶上でエピタキシャル成長していることが分かった。

得られた回折パターンを下記の式により逆格子空間(k_x, k_y, k_z)上のパターンに変換した。

$$\alpha = \tan^{-1}(p_x/p_z), \quad 2\theta = \tan^{-1}(\sqrt{p_x^2 + p_z^2}/L), \quad |k| = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad \text{と} \quad \text{おいて、}$$
$$k_x = |k| \cos \theta \cos \alpha \cos \phi - |k| \sin \theta \sin \phi$$
$$k_y = -|k| \cos \theta \cos \alpha \sin \phi - |k| \sin \theta \cos \phi$$
$$k_z = |k| \cos \theta \sin \alpha$$

逆格子空間を $k_z=0$ で切り出したパターンを図 2(a)に示す。ペロブスカイト[0 0 2]方向、[1 -1 0]方向がルブレン[2 0 0]方向、[0 2 0]方向に方位を揃えたエピタキシャル成長をしていることが分かった。また、AFM による形状像を図 2(b)に示す。得られた PVS 結晶は平坦性が高いことが観察された。また、約 6.2 Å のステップ構造であることから、PVS 結晶は layer-by-layer 成長していると言える。

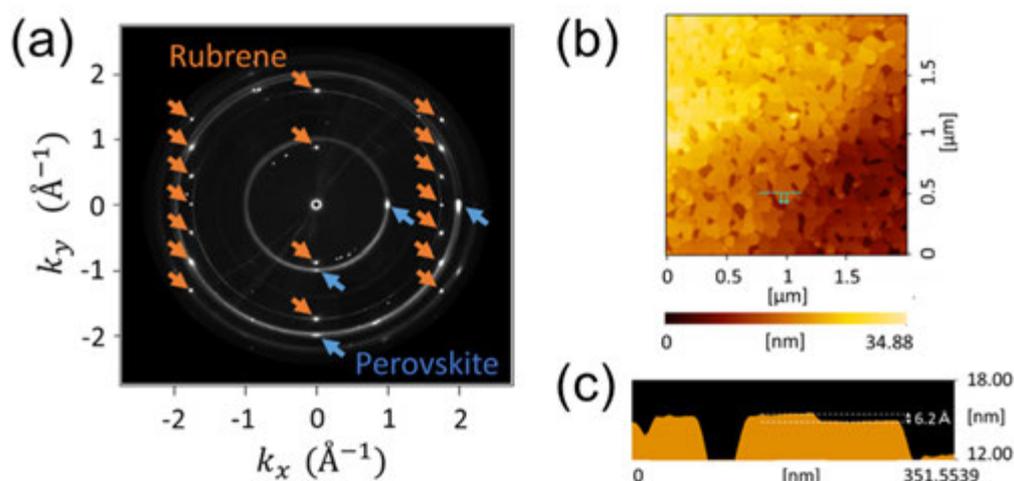


図 2. (a)ルブレン単結晶上に成長させた CH₃NH₃PbI₃ の逆格子マッピング。(b)原子間力顕微鏡 (AFM)像。(c)AFM ラインプロファイル

まとめおよび今後の課題：

ルブレン単結晶上に CH₃NH₃PbI₃ がエピタキシャル成長することを実証した。今後エピタキシャル成長の可否や結晶構造、モルフォロジーを決める要因について検討していく。有機単結晶上でエピタキシャル成長をした実験事実から、有機材料と有機鉛ペロブスカイトの親和性が関係していると推察される。

参考文献：

[1] T. Miyadera et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, pp 26013–26018.