

液中レーザーアブレーション法による 2次元ハイブリッドペロブスカイト半導体ナノ構造の作製

名古屋工業大学 物理工学科
教授 濱中 泰

(2020年度 一般研究開発助成 AF-2020215-B2)

キーワード：レーザーアブレーション，有機無機ハイブリッドペロブスカイト，ナノ構造制御

1. 研究の目的と背景

1.1 背景

2009年に、宮坂らにより、ペロブスカイト型の結晶構造をとるヨウ化鉛メチルアンモニウムを使った最初のペロブスカイト太陽電池が報告されて以来、世界中でペロブスカイト太陽電池のフィーバーが起こった[1]。その後わずか10年の間にこの太陽電池の変換効率は20%を超えるまでになり、活発に研究が続けられている。この材料は、簡便な湿式法で高品質な薄膜が作製可能であり、低価格で高効率かつ軽量の次世代太陽電池の最有力候補として実用化も視野に入る段階に進んでいる[2]。

ペロブスカイト型化合物は、図1に示す ABX_3 型の構造を持つ。Aサイトがメチルアンモニウムイオン、Bサイトが2価の鉛イオン、Xサイトが1価のハロゲン化物イオンであるものが、有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体を代表するハロゲン化鉛メチルアンモニウム $((RNH_3)PbX_3)$ である。(R=CH₃(メチル)) 可視光域にバンドギャップをもつ半導体であり、優れた太陽電池材料であるとともに強い蛍光を示す点も注目されている。ハロゲン化鉛メチルアンモニウムは、図2に示すペロブスカイトの3次元ネットワーク構造をとる。

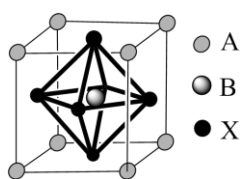


図1 ABX₃型ペロブスカイト

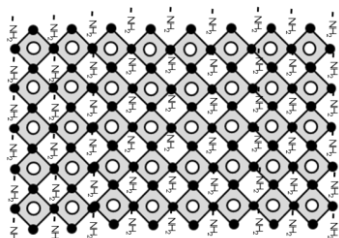


図2 3Dペロブスカイト

一方、 $R = C_nH_{2n+1}$ ($n \geq 2$) のような直鎖が長いアルキルアンモニウムイオンを使うと、図3に示すようなハロゲン

化鉛八面体から成る2次元層状構造を形成する。層間距離はアルキル鎖の長さに応じて変化する。薄い2Dペロブスカイト層内の電子は量子閉じ込め効果を受け、層の厚さに依存して閉じ込めの強さが変化する。量子サイズ効果によるバンドギャップの変化を反映して、光吸収・発光の波長は、可視～近紫外に渡って変化するので、さまざまな光デバイスへの応用が期待されている[3]。また、2Dペロブスカイトは、3Dペロブスカイトと比較して耐湿性が高く安定性に優れる長所も備えている[4]。一連のハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、太陽電池の他、発光素子、光検出器、光触媒、熱電変換材料などの材料として、現在、多くの分野で活発に研究が展開されている。

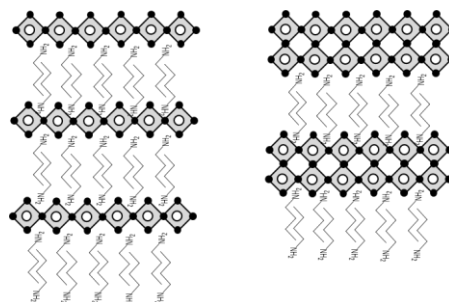


図3 2Dペロブスカイト(左)と擬2Dペロブスカイト(右)

2Dペロブスカイトの作製法としては、CVD法その他、液相での自己組織化、LB法など様々な方法が知られている[5-9]。本研究では、2D層状ペロブスカイトの新しい作製方法として、より簡便な液中レーザーアブレーションを提案する。従来のレーザーアブレーションが主としてターゲット物質の薄膜化、微粒子化を目的としていたのに対して、本研究の目標は物質のナノ構造制御・新物質創製であり、レーザープロセッシングの新展開に挑戦するものである。

1.2 目的

さまざまな先進光デバイスの材料候補として有望なナノ構造制御された2D有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体の新規な作製法を提案・実証する[10]。また、レーザープロセッシングを、物質のナノ微粒子化にとどまらず、結晶構造制御、すなわち有機分子と無機結晶のハイブリッド構造という複雑な条件に適用できるまで機能拡張する。

2. 実験方法

2.1 液中レーザーアブレーション

図4に、本研究で組み立てた液中レーザーアブレーションの実験装置の模式図を示す。アブレーションのターゲットには、メチルアンモニウム臭化鉛 (MAPbBr₃) の単結晶を用いた。アブレーション用のレーザーとして、ターゲットの吸収端波長 (560~570 nm) より短い波長 532 nm の Q スイッチヤグレーザ (Quanta-Ray GCR130) を使用した。レーザー光 (パルス幅 7 ns、繰り返し 10 Hz) を、ハイパワーレーザー用の誘電体ミラーを使ってアブレーション装置に導いた。トルエンを入れたガラスバイアルの底に置いたターゲットに対して直上から、焦点距離 150 mm のレンズで集光してレーザーを照射した。ターゲット位置でのレーザーの強度は約 1.7 mJ である。ターゲットを入れたバイアルは自動 XY ステージに乗せ、水平面内で動かして、レーザーがターゲットの表面を偏りなく繰り返し走査するようにした。レーザー以外の装置は、全体をドライグローブボックスに入れ、内部は湿度 20 %以下、酸素濃度 10 %以下に保った。アブレーション開始前に、トルエンに表1に示すアルキル鎖長の異なる各種アルキルアミン (C_nH_{2n+1}NH₂, n = 4, 8, 10, 12, 16, 18) を添加した。

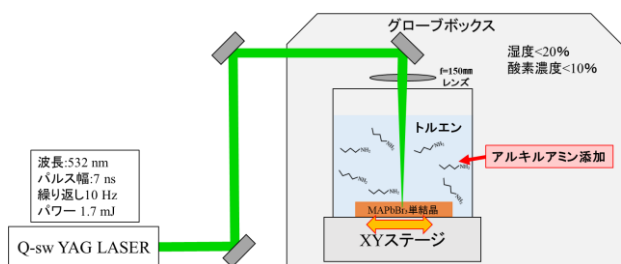


図4 レーザアブレーション装置

表1 添加したアルキルアミン

アミン種	n	化学式	構造式
BA (butylamine)	4	C ₄ H ₉ NH ₂	
OA (octylamine)	8	C ₈ H ₁₇ NH ₂	
DA (decylamine)	10	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	
DDA (dodecylamine)	12	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	
HDA (hexadecylamine)	16	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	
ODA (octadecylamine)	18	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂	

MAPbBr₃ 単結晶は、逆温度結晶化法 (ITC 法) によって合成した [11]。2 mmol の臭化メチルアンモニウム (MABr) と 2 mmol の臭化鉛 (PbBr₂) を 2 ml のジメチルホルムアミド (DMF) に加え、攪拌して溶解させた。この溶液を 80 °C に加熱し、3 時間保持して晶出した MAPbBr₃ 微結晶を種結晶にして、再び ITC 法で成長させた。5 時間保持後に得られた MAPbBr₃ 単結晶 (図5) をアブレーションターゲットとした。

2.2 生成物の評価方法

アブレーションによって得られた生成物の結晶構造を、X 線回折 (XRD) とラマン分光法により調べた。ガラス基

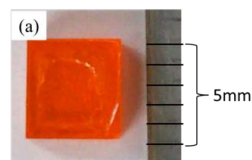


図5 MAPbBr₃ ターゲット

板もしくはシリコン基板に試料を塗布して測定した。元素組成は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) によって分析した。また、生成物をトルエンに分散させて、光吸収 (UV/Vis) スペクトルとフォトルミネセンス (PL) スペクトルを測定した。微粒子状の生成物が強い光散乱を示すため、吸収スペクトル測定には、積分球を使用した。PL スペクトル測定の励起光には、波長 275 nm の LED を使った。

3. 実験結果と考察

図6に、各アミンを添加して2時間アブレーションした後の、試料の写真を示す。上段は室内通常照明、下段は紫外照明のもとでの様子である。最もアルキル鎖長の短い BA を添加した場合には、生成物はほぼ無色透明であるが、それ以外のアミンを添加した場合は、オレンジ色の濁った溶液が得られた。紫外光下では、BA 添加および ODA 添加の試料は青色の蛍光を呈したが、他のアミンを添加した場合には緑色の蛍光を呈した。図7に示すように、アミンを添加せずに MAPbBr₃ をアブレーションして得られた溶液は、通常照明下ではオレンジ色で、紫外光下では緑色である。これはターゲットと同じ MAPbBr₃ の微粒子の特徴である。したがって、BA を添加したアブレーションの生成物だけは、MAPbBr₃ をほとんど含まないが、その他のアミンを添加して得られた、これに近い色を呈する生成物には、MAPbBr₃ が混在していると考えられる。このことは、次に示す光学スペクトルによって確認できた。

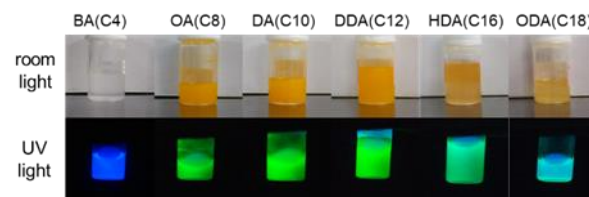


図6 生成物の写真 (上: 通常照明、下: 紫外照明)

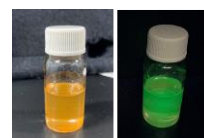


図7 アミン無添加での生成物 (左: 通常照明、右: 紫外照明)

図6に示した各試料の、吸収スペクトルと PL スペクトルを図8に示す。BA、HDA、ODA を添加して作製した試料は、3.1~3.2 eV に強い吸収ピークを示し、そのわず

かに低エネルギー側に強い発光ピークが存在する。この発光ピークが、紫外光下で見られる青色蛍光の原因である。このような発光・吸収スペクトルは、単層のハロゲン化鉛層を有する 2D ペロブスカイトの $(\text{RNH}_3)_2\text{PbBr}_4$ について報告されている結果と良く一致している [12]。同様の吸収ピークは、弱いながら、OA、DA、DDA を添加して作製した試料にも見られる。したがって、どのアミンを添加してアブレーションした場合にも、生成量に差はあるものの、2D ペロブスカイトが得られたと推測される。一方、BA 添加の試料以外には、2.4 eV 付近に肩状の吸収ピークと、鋭い発光ピークが見られる。これが、溶液の色が通常照明下でオレンジ色であることと、緑色蛍光を示すことの原因である。これらは、 MAPbBr_3 のスペクトルに見られる特徴であり、 MAPbBr_3 が混在していることを示している [13]。特にこの成分が強い OA、DA、DDA 添加の生成物には、ターゲットと同じ MAPbBr_3 が多量に混在していると考えられる。

2D ペロブスカイトの特徴である、ハロゲン化鉛層と有機層の周期多層構造の形成を確認するため、XRD パターンを測定した。図 9 にその結果を示す。各試料の XRD パターンには、等間隔の回折ピークのシリーズが見られる。その他に、BA を添加した場合を除いて、 MAPbBr_3 の回折ピークが観測された。これは、光学スペクトルから予想されたとおりの結果である。BA、HDA、ODA を添加したアブレーション生成物の回折ピークのシリーズは 1 種だけである。しかし、OA、DA、DDA を添加した場合には、2 種もしくは 3 種のピークシリーズが観測された。このような特徴的な回折ピークは、基板に対して垂直な方向に周期性を持った構造であることを意味しており、2D ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおいて報告されている [7]。無機ハロゲン化鉛層がアミン有機層と交互に積層した層状構造による回折パターンである。図 9 からわかるように、添加するアミンを BA から ODA へとアルキル鎖長が長いものに代えていくとともに、回折ピークの間隔は狭くなっている。これは積層構造の周期が次第に増加することを意味している。より長いアミンを添加した場合に長周期になるのは、図 3 に示すような、ハロゲン化鉛層の間にアミンが有機層として組み込まれた構造が形成されていることを示唆している。回折ピークのシリーズが複数見られることは、積層周期が異なる 2D ペロブスカイトが存在するためと考えられる。

回折ピークシリーズの回折角から、各試料の周期（無機層の層間距離） d を見積もった。以下のように、層間距離 d と添加したアミンのアルキル鎖長には相関が見られた。BA($n = 4$): 1.354 nm、OA($n = 8$): 2.006 nm、2.091 nm、DA($n = 10$): 2.612 nm、2.855 nm、DDA($n = 12$): 2.360 nm、2.715 nm、3.085 nm、HDA($n = 16$): 3.268 nm、ODA($n = 18$): 3.558 nm

2D ペロブスカイトの $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) について、有機層のアルキルアンモニウムの分子長と層間

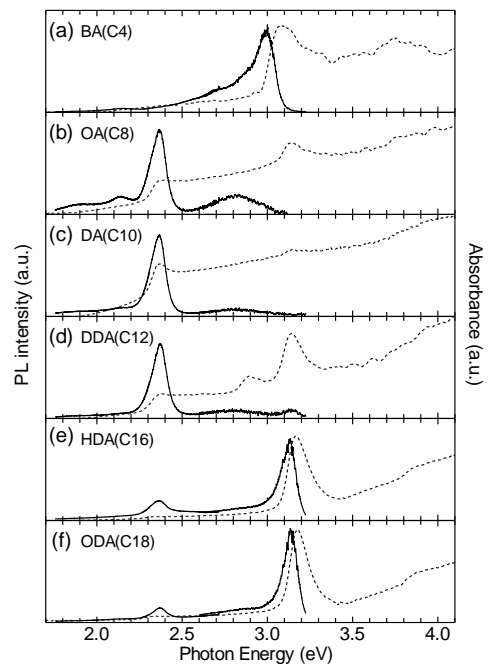


図 8 各試料の吸収スペクトル（点線）と PL スペクトル（実線）

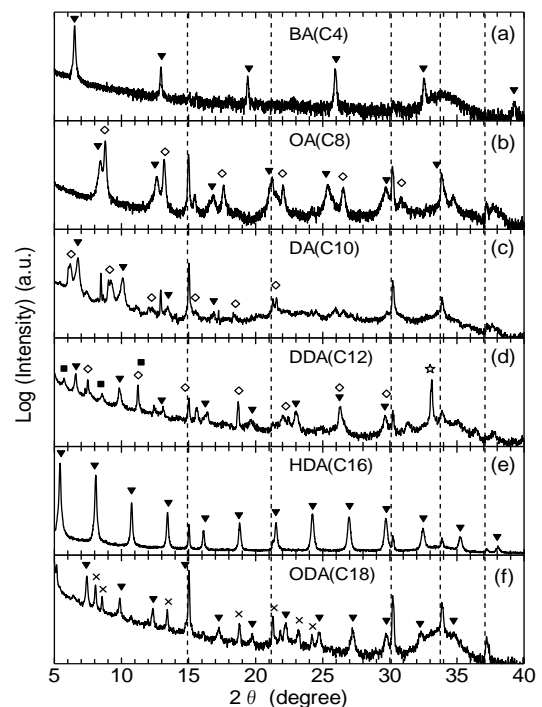


図 9 各試料の XRD パターン。記号は等間隔の回折ピークを示す。(d)の☆はシリコン基板の回折。(f)の×は結晶状のアミンの回折。鎖線は MAPbBr_3 の回折ピーク位置を示す。

距離の関係が以下の式に従うことが示されている [7]。

$$d = a + b \times n \quad (1)$$

本研究の対象である $X = \text{Br}$ の場合、 $a = 0.806$ (nm)、 $b =$

0.159 (nm)である。本研究で作製した 2D ペロブスカイトの周期がこの関係に従っているかを確認するために、見積もられた層間距離を、使用したアミン分子の炭素原子数 n に対してプロットした。そのグラフを図 1 0 に示す。

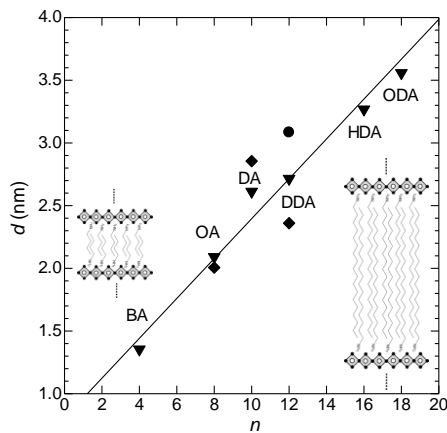


図 1 0 層間距離とアミンの炭素原子数の関係

図 1 0 から、液中レーザーアブレーションで作製した 2D ペロブスカイトの層間距離は、添加したアミンの炭素原子数、すなわち分子長にほぼ比例していることがわかる。図中の直線は、式(1)を $X = \text{Br}$ のパラメータを使って描いた。プロット点は、この直線に沿って位置しており、見積もられた層間距離は式 (1) で与えられる値と良く一致している。したがって、液中レーザーアブレーションによって 2D ペロブスカイト ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$) $_2\text{PbBr}_4$ を作製することに初めて成功したことが確認できた。また、層間距離を、添加するアミンによっておよそ 1.4 nm から 3.5 nm の間で精密に制御することができた。

EDX によって求めた元素組成は、BA 添加の試料が $\text{Pb}:\text{Br} = 1:4.2$ であった。これは 2D ペロブスカイトの組成比 1:4 に近い。他のアミンを添加して得られた試料の場合は、試料の測定箇所によって、 $\text{Pb}:\text{Br} = 1:3.8 \sim 1:4.4$ と 2D ペロブスカイトの組成比に近い値が検出されるポイントと、 $\text{Pb}:\text{Br} = 1:2.8 \sim 1:3.1$ と 3D ペロブスカイト (MAPbBr_3) に近い値が検出されるポイントがあった。これは、上述の光学スペクトルと XRD の結果が示している通り、 MAPbBr_3 が混在していることと対応している。

ここまで示してきた実験結果によって、レーザーアブレーションの生成物が 2D 有機無機臭化鉛ペロブスカイトであることが明らかになってきた。しかし、周期構造の周期が 2D ペロブスカイトの値と一致しても、図 1 0 中に示したイラストのような臭化鉛八面体層が形成されているかどうかは、確実ではない。そこで、ラマン分光法により、臭化鉛八面体層の存在を確かめた。図 1 1 に各試料のラマンスペクトルを示す。

図 1 1 (g) は MAPbBr_3 単結晶のラマンスペクトルである。60~200 cm^{-1} の範囲に明確なピークは見られない。このようなスペクトルの特徴は、既報の室温で測定されたスペ

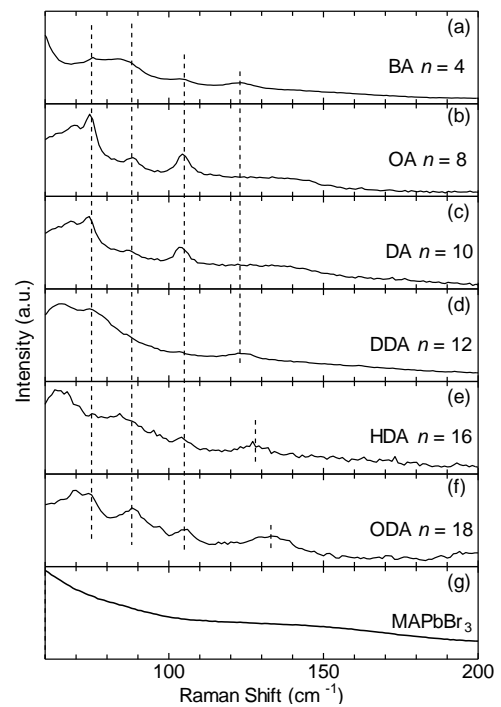


図 1 1 各試料のラマンスペクトル

クトルとよく一致している[14]。一方、本研究で作製した 2D ペロブスカイトのラマンスペクトルには、共通して、図中に点線で示した位置にピークが存在する。2D ペロブスカイトのラマンピークはモードが同定されており、100 cm^{-1} より低振動数に 2D 層内の $\text{Br}\text{-Pb}\text{-Br}$ 結合の変角振動が、100~180 cm^{-1} に 2D 層内の $\text{Pb}\text{-Br}$ 結合の伸縮振動が存在する[15,16]。本研究で観測されたラマンピークはこれらのモードに同定される。したがって、レーザーアブレーションの生成物中には臭化鉛八面体層が存在することも確認することができた。

4. 結論

臭化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト単結晶をターゲットに用い、直鎖アミンを添加した液中レーザーアブレーションにより、2D 有機無機ペロブスカイトを合成することに成功した。生成した 2D ペロブスカイトは、臭化鉛八面体層と、アミン分子が交互に積層した周期構造をもつ有機無機ハイブリッドペロブスカイトであることを確認した。また、分子長が異なる直鎖アミンを添加するだけで、臭化鉛層の積層周期(層間距離)を制御することができた。しかし、生成物には、ターゲットと同じ 3D ペロブスカイトが混在するケースが多く、2D ペロブスカイトの収率を向上させることが課題として残されている。

謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の 2020 年度一般研究開発助成 (AF-2020215-B2)、および、名古屋工業大学学内研究推進経費の援助を受けて実施したものであり、ここに深く謝意を表します。また、XRD 測定とラマン分光測定

には、名古屋工業大学産学官金連携機構設備共用部門における共用設備を利用しました。これらの設備の管理者をはじめ、関係各位に感謝いたします。

論文発表

Y. Fukuta, T. Miyata, Y. Hamanaka, "Fabrication of two-dimensional hybrid organic-inorganic lead halide perovskites with controlled multilayer structures by liquid-phase laser ablation", *J. Mater. Chem. C11* (2023) 910-916.

参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaics", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050-6052.
- [2] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, "Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects", *Chem. Rev.* 119 (2019) 3036-3103.
- [3] C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jamg, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, "Ruddlesden-Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors", *Chem. Mater.* 28 (2016) 2852-2867.
- [4] I. C. Smith, E. T. Hoke, D. Solis-Ibarra, M. D. McGehee, H. I. Karunadasa, "A Layered Hybrid Perovskite Solar-Cell Absorber with Enhanced Moisture Stability", *Angew. Chem., Int. Ed.* 53 (2014) 11232-11235.
- [5] D. B. Mitzi, M. T. Prikas, K. Chondroudis, "Thin Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials Using a Single Source Thermal Ablation Technique", *Chem. Mater.* 11 (1999) 542-544.
- [6] J. Li, J. Wang, Y. Zhang, H. Wang, G. Lin, X. Xiong, W. Zhou, H. Luo, D. Li, "Fabrication of Single Phase 2D Homologous Perovskite Microplates by Mechanical Exfoliation", *2D Mater.* 5 (2018) 021001.
- [7] Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, "Systematic Studies on Chain Lengths, Halide Species, and Well Thicknesses for Lead Halide Layered Perovskite Thin Films", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 1607-1613.
- [8] Y. F. Miura, Y. Akagi, D. Hishida, Y. Takeoka, "Two-Dimensional Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Thin-Film Fabrication by Langmuir-Blodgett and Intercalation Techniques", *ACS*

Omega 7 (2022) 47812-47820.

- [9] G. Uzurano, N. Kuwahara, T. Saito, A. Fujii, M. Ozaki, "Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Template Growth on 3D Perovskite", *ACS Mater. Lett.* 4 (2022) 378-384.
- [10] Y. Fukuta, T. Miyata, Y. Hamanaka, "Fabrication of Two-Dimensional Hybrid Organic-Inorganic Lead Halide Perovskites with Controlled Multilayer Structures by Liquid-phase Laser Ablation", *J. Mater. Chem. C11* (2023) 910-916.
- [11] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, "High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization", *Nat. Commun.* 6 (2015) 7586.
- [12] N. Nishimura, M. Tojo, Y. Takeoka, "Simple One-Step Synthesis of a Two-Dimensional Perovskite Consisting of Perfluoroalkyl-Based Ammonium Spacers Using Acetone as The Solvent", *Chem. Commun.* 56 (2020) 10293-10296.
- [13] M. Campoy-Quiles, O. J. Weber, J. Yao, D. Bryant, M. T. Weller, J. Nelson, A. Walsh, M. van Schilfgaarde, P. R. F. Barnes, "Experimental and Theoretical Optical Properties of Methylammonium Lead Halide Perovskites", *Nanoscale* 8 (2016) 6317-6327.
- [14] A. M. A. Leguy, A. R. Goñi, J. M. Frost, J. Skelton, F. Brivio, X. Rodríguez-Martínez, O. J. Weber, A. Pallipurath, M. I. Alonso, M. Campoy-Quiles, M. T. Weller, J. Nelson, A. Walsh, P. R. F. Barnes, "Dynamic Disorder, Phonon Lifetimes, and The Assignment of Modes to The Vibrational Spectra of Methylammonium Lead Halide Perovskites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 27051-27066.
- [15] L. Mao, P. Guo, M. Kepenekian, I. Hadar, C. Katan, J. Even, R. D. Schaller, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, "Structural Diversity in White-Light-Emitting Hybrid Lead Bromide Perovskites", *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13078-13088.
- [16] B. Dhanabalan, Y. Leng, G. Biffi, M. Lin, P. Tan, I. Infante, L. Manna, M. P. Arciniegas, R. Krahn, "Directional Anisotropy of the Vibrational Modes in 2D-Layered Perovskites", *ACS Nano* 14 (2020) 4689-4697.