

# ハロゲン化合物を用いる層状ペロブスカイト薄膜の高効率鉛配位法

(佐賀大院工) 久保明美・塚本枝理・成田貴行・江良正直・大石祐司

【緒言】層状ペロブスカイト構造は、ラングミュアー法、スピコート法、インターカレーション法等の様々な手法により薄膜中に形成され得るが、いずれの手法においても高濃度の鉛水溶液を必要とする。本研究では、表面圧-表面積( $\pi$ -A)曲線及び反射スペクトル測定に基づき、ラングミュアー法による鉛系層状ペロブスカイト薄膜形成に及ぼすハロゲン化合物の添加効果を検討した。

【実験】293Kの臭化鉛水溶液あるいは臭化ナトリウムを含む臭化鉛水溶液上に docosyl ammonium bromide(DAB)のクロロホルム/DFM=(9:1)溶液を展開し単分子膜を調製した。一時間放置後に圧縮し、 $\pi$ -A 曲線と反射スペクトルを同時に測定した。

【結果と考察】図1は、 $5.0 \times 10^{-5}$  M の  $\text{PbBr}_2$  水溶液上における DAB 単分子膜の  $\pi$ -A 曲線と反射スペクトルである。膜圧縮過程において、表面圧は表面積  $0.23 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  以下で単調に増加した。反射スペクトル上には、ペロブスカイト構造形成に起因する  $390 \text{ nm}$  の励起子吸収ピークは観測されなかった。従って、 $5.0 \times 10^{-5}$  M という極低鉛濃度では圧縮過程でペロブスカイト構造は形成されないことが明らかである。図2は、図1と同一濃度の  $\text{PbBr}_2$  水溶液に  $1.0 \text{ M}$  の  $\text{NaBr}$  を含む水相上における DAB 単分子膜の  $\pi$ -A 曲線と反射スペクトルである。表面圧は、表面積  $0.39 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  で増加し始め、 $0.25 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  以下では増加が緩やかになった。 $0.25 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  で反射スペクトル上に励起子ピークが現れ、その強度がさらなる圧縮により増加したことから、 $0.25 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  以下の表面積領域でペロブスカイト構造が形成されたことが明らかである。以上より、 $\text{NaBr}$  のようなハロゲン塩を水相に添加することにより、ハロゲンイオン間での静電反発が DAB 分子の間隔を拡大させるとともに  $\text{PbBr}_4^{2-}$  の錯形成が容易となり、極低い濃度の鉛水溶液上でも DAB 単分子膜の圧縮によりペロブスカイト構造が形成されることが明らかとなった。

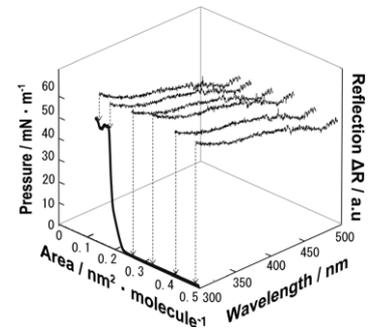


図1. NaBr を含まない鉛水溶液上での DAB 単分子膜の  $\pi$ -A 曲線と反射スペクトル。

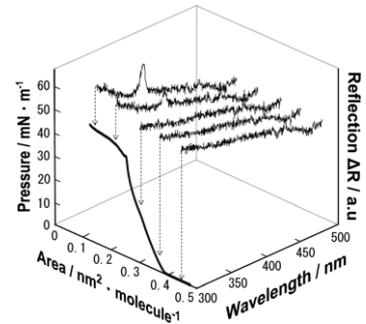


図2. NaBr を含む鉛水溶液上での DAB 単分子膜の  $\pi$ -A 曲線と反射スペクトル。

Novel Method of Efficient Lead-Coordination in Layered Perovskite Thin Film using Halogen Compounds

A. KUBO, E. TSUKAMOTO, T. NARITA, M. ERA, Y. OISHI (Saga Univ., tkpk.ery@gmail.com)

The addition of halide salt into subphase has attained formation of the layered perovskite structure in Langmuir monolayer on subphase containing lead bromide at a concentration with three orders of magnitude lower than that in the conventional methods, considering a formation behavior of  $\text{PbBr}_4^{2-}$  complex in an aqueous medium.