

有機無機ハイブリッドペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ のラマンスペクトル

(早大院・先進理工) ○高橋 溪太朗・古川 行夫

Raman spectra of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○ Keitaro Takahashi, Yukio Furukawa

Organic/inorganic hybrid tin perovskite materials have attracted a great deal of research interest for active materials in solar cells and thermoelectric devices. In this study, we have studied Raman spectra of three crystal phases of MASnBr_3 , which show a polymorphism I phase / 185 K / II phase / 230 K / III phase (cubic, $\text{Pm}3\text{m}$), at 78, 200, and 298 K with excitation at 633 and 830 nm. The observed bands above 500 cm^{-1} were assigned to intramolecular vibrations of CH_3NH_3^+ (MA): $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, C–N⁺ stretch; $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$, CH_3 degenerate deform; $\sim 1473\text{ cm}^{-1}$, NH_3^+ symmetric deform; $\sim 2968\text{ cm}^{-1}$, CH_3 symmetric stretch; 3035 cm^{-1} , CH_3 degenerate stretch. Observed bands below 200 cm^{-1} were assigned to lattice vibrations. The broad band around 350 cm^{-1} is assigned to the MA– SnBr_3 cage vibration. The observed wavenumber is higher than that of the corresponding band of MAPbBr_3 [1], indicating that the binding of MA with the SnBr_3 cage is stronger than that of MA with the PbBr_3 cage. The width of this band became broad with increasing temperature, whereas a motional narrowing was reported for the MA-cage vibration for MAPbBr_3 and MAPbI_3 [1]. This result indicates that MA Mobility in the SnBr_3 cage is lower than that in the PbBr_3 cage.

Keywords : Raman spectroscopy; Methylammonium tin bromide; Bandwidth

ハイブリッド型スズハライドペロブスカイトは太陽電池や熱電素子の材料として注目されている。本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_3$ に関して、既に報告されている結晶多形、I 相/185K/II 相/230 K/III 相（立方晶、 $\text{Pm}3\text{m}$ ）の各相のラマンスペクトルを、78, 200, 298 K において、励起光波長 633 と 830 nm で測定した。 500 cm^{-1} より高波数のバンドを $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA})$ の分子内振動に帰属した： $\sim 970\text{ cm}^{-1}$, C–N⁺伸縮； $\sim 1458\text{ cm}^{-1}$, CH_3 縮重変角； $\sim 1473\text{ cm}^{-1}$, NH_3^+ 対称変角； $\sim 2968\text{ cm}^{-1}$, CH_3 対称伸縮； $\sim 3035\text{ cm}^{-1}$, CH_3 縮重伸縮。 200 cm^{-1} より低波数のバンドを格子振動に帰属した。 350 cm^{-1} 付近の幅広いバンドを MA– SnBr_3 ケージ振動に帰属した。観測された波数は、 MAPbBr_3 の波数 330 cm^{-1} よりも高い。この結果は MA と SnBr_3 ケージの結合力が、MA と PbBr_3 ケージの結合力よりも強いことを示している。また、このバンドの幅は、温度が高くなると、広がった。一方、 MAPbBr_3 ではモーションナルナローイングが報告されており [1]、全く異なる結果が得られた。この結果は、 SnBr_3 ケージ中の MA の運動性は、 PbBr_3 ケージ中に存在する MA の運動性よりも低いためと考えられる。

1) K. Nakada, Y. Matsumoto, Y. Shimoi, K. Yamada, Y. Furukawa, *Molecules*, 29 (2019) 626.