

Bi と Sn を含む有機無機ペロブスカイト化合物の光学特性

Optical properties of organic-inorganic perovskites with Bi and Sn

東大院理¹, JST-CREST², KAST³

○寒竹亮太¹, 近松彰^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2,3}

Univ. of Tokyo¹, JST-CREST², KAST³

○R. Kantake¹, A. Chikamatsu^{1,2}, T. Hasegawa^{1,2,3}

E-mail: kantake@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【序論】有機無機ペロブスカイト化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ はバンドギャップが 1.51 eV であり、これを素材とした太陽電池のエネルギー変換効率が一般の有機太陽電池よりも高いことで注目されている[1,2]。最近では、ペロブスカイトの *B* サイトをスズ(II)と鉛(II)に混合した化合物である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ ($0.3 \leq x \leq 1$) の化合物も合成されており、それらのバンドギャップは 1.10–1.31 eV を持つ[2]。一方、*B* サイトを Bi のみで構成された化合物は $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の構造をとることが知られており、このときバンドギャップは 2.22 eV を示す[3]。今回我々は、Bi ドープによって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ のバンドギャップ制御を目指し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の合成と同様の手法で Sn と Bi を含む化合物を作製し、それらの構造および光学特性を調べた。

【実験方法】原料である SnI_2 と BiI_3 を合計して 1 mmol となるように、それぞれ物質質量比で $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$ の割合で混合し、ヨウ化水素酸(HI)溶液中で 120°C にて加熱した。その後 HI に溶解させた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 1 mmol を滴下して、そのまま加熱攪拌した。合成は嫌気条件下にて行った。24 時間後に結晶を取り出し、エタノールで洗浄・乾燥させた。得られた化合物の結晶構造は X 線回折測定で確認し、光学特性の測定には、積分球を備えた紫外可視吸光装置を用いた。

【結果と考察】スズ(II)を用いた化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 、ビスマス(III)を用いた化合物 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、そして $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$ の割合で混合した化合物の X 線回折の結果を Fig. 1 に示す。この結果から、 $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$ の比で合成したものは、主に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ に近いペロブスカイト構造で構成されていることがわかる。また、Fig. 2 に示す光学吸収スペクトルからは、 $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$ 混合物のバンドギャップは、1.23 eV と見積もられ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の 1.20 eV と、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ の 2.15 eV の間の値であった。このことは、出発原料の Bi:Sn 混合比を変えることで、バンドギャップを制御できることを示唆している。講演では、他の Bi/Sn の混合比で合成した化合物の光学特性についても議論する。

[1] J. Burschka. *et al.*, Nature **499**, 316 (2013).

[2] Y. Ogomi *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1004 (2014).

[3] T. Kawai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1461 (1996).

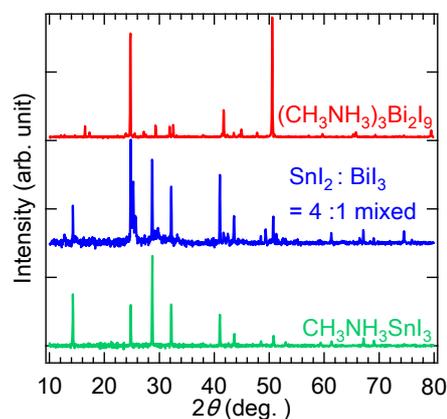


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, and the compound prepared from $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$.

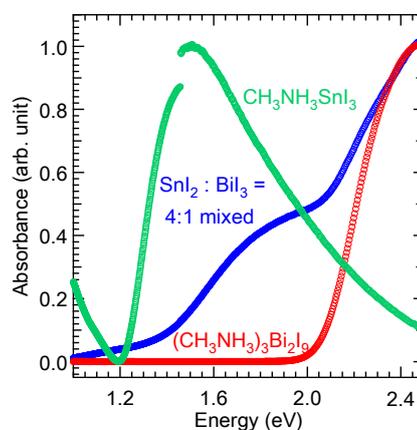


Fig. 2. Absorption spectra of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, and the compound prepared from $\text{SnI}_2:\text{BiI}_3 = 4:1$.