

Ge を用いた有機無機複合型ペロブスカイト半導体の光物性

Optical Properties of Organic-inorganic Hybrid Germanium Perovskite Semiconductors

筑波大数物 〇鈴木涼平、松石清人

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, 〇R. Suzuki, K. Matsuishi

E-mail: suzukiryo@bunko2.bk.tsukuba.ac.jp

三次元有機無機複合型ペロブスカイトは、有機分子、金属カチオン、ハロゲンからなり、その組み合わせによりバンドギャップを近赤外から紫外に及ぶ広範囲で調整できる。金属カチオンに Pb を使った系は太陽電池材料などへの応用が期待され、Si 型に匹敵する 22.1% という高効率を示すが、環境への配慮が懸念されている。そこで Pb 系の代わりとして Sn を使った系が注目されたが、最近では同族の Ge を使った系が作製された[1]。また、Ge 系は高温域でも相変化がなく、熱安定性を持った材料として期待される。しかし、Ge 系に関する研究報告はごく少数であり、まだその基礎物性は十分に解明されていない。よって本研究では、Ge 系の新たな Pb フリーのペロブスカイト太陽電池材料等への応用を見据え、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{GeI}_3$ の単結晶を作製しその安定性や基礎的な光物性を明らかにすることを目的とした。

目的の試料は先行研究[1]の方法を参考に溶液法により作製した。作製した試料を粉末状にして X 線回折測定を行ったところ、結晶系は三方晶、格子定数は $a = b = 0.846 \text{ nm}$ 、 $c = 1.116 \text{ nm}$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ であることが分かった。また、試料を空气中に数日間放置して X 線回折測定により劣化について考察したところ、空气中で GeI_4 や $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ に分解した。拡散反射測定から吸収スペクトルを求めると、バンドギャップが 1.89 eV の直接遷移型であることが分かった (Fig. 1 の挿入図)。Ar レーザー励起 (514.5 nm) による発光測定では室温で 1.94 eV にバンド間発光と考えられるブロードなピークを観測した (Fig. 1)。低温における発光測定では 1.94 eV (peakA) 以外に室温では現れないピークが新たに 1.85 eV (peakB) と 1.68 eV (peakC) に確認された (Fig. 2)。このピークはそれぞれ自由励起子発光と束縛励起子発光であると推定したが詳細は判明していない。また、各ピーク強度は温度の上昇とともに減衰し、peakB, peakC は 64 K 付近でほぼ消失した。また、その強度変化のアレニウスプロットから活性化エネルギーを 10.6 meV (peakB)、 17.6 meV (peakC) と求めた。

[1] C. C. Stoumpos et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 6804–6819, 2015.

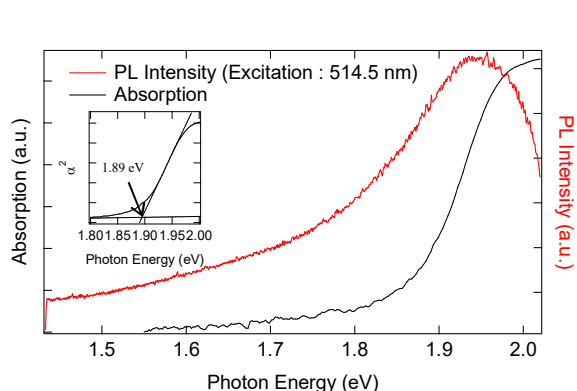


Fig.1 Absorption and photoluminescence (PL) spectra of MAgGeI₃. The inset is plots of α^2 versus photon energy. (α : absorption coefficients)

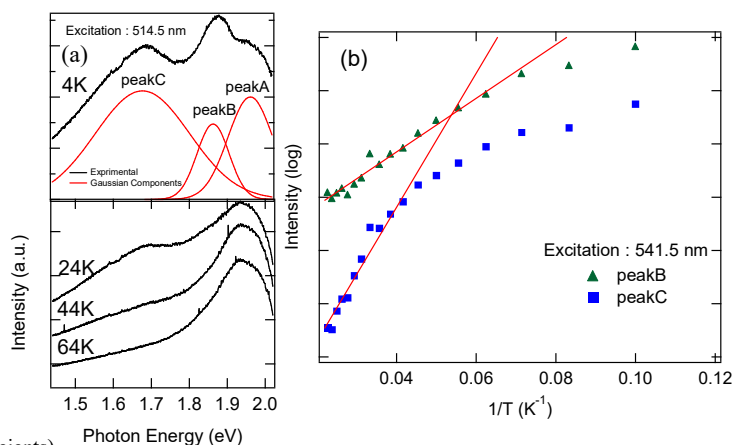


Fig.2 Temperature dependences of (a) photoluminescence spectra of MAgGeI₃ and (b) PL intensities of peaks B and C for MAgGeI₃.