## Ge 系ペロブスカイト半導体の作製と光物性

## Synthesis and Optical Properties of Hybrid Germanium Perovskite Semiconductors 筑波大数物 。鈴木涼平、松石清人 Institute of Materials Science, University of Tsukuba, °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 22.7%という高い変換効率を 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]。我々はこれまでの研究において、新たな Pb フリーのペロブスカイト太陽電池材料への応用を見据え、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>GeI<sub>3</sub> (MAGeI<sub>3</sub>)の単結晶を作製し その基礎物性を調べてきた。しかし、MAGeI<sub>3</sub> は 1.89 eV の太陽電池材料としては広いバンドギャッ プを持つことが分かった。そこで、本研究では、新たに MAGeI<sub>3</sub> より狭いバンドギャップを持つと 予想される CsGeI<sub>3</sub> 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と共に、有機分 子である CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>が Cs<sup>+</sup>に置き換わることでどのような物性の変化が起こるのかを調べた。

試料は先行研究[1]の方法を参考に溶液法により作製し、粉末 X 線回折測定(XRD 測定)にて結 晶構造の同定を行った。また、空気中で数日間経過した試料も同様に測定して試料の劣化について 考察した。さらに試料のバンドギャップを求めるために拡散反射測定を行った。また、試料の発光 特性を調べるために 4 K~294 K における発光の温度変化を調べた。発光測定には Ar レーザー(励 起波長 488 nm, 514.5 nm)を用い、すべて真空中(2.0 × 10<sup>4</sup> Pa 程度)で実験を行った。

試料を空気中に数日間放置して XRD 測定をしたところ、MAGeI<sub>3</sub>では GeI<sub>4</sub>と MAI に分解した が、CsGeI<sub>3</sub>においても GeI<sub>4</sub>と CsI に分解することが分かった。拡散反射スペクトルから吸収スペ クトルを求めると、CsGeI<sub>3</sub>はバンドギャップが 1.59 eV の直接遷移型であることが分かった (Fig. 1(b)の挿入図)。このことより CsGeI<sub>3</sub>は、MAGeI<sub>3</sub>のバンドギャップ(1.89 eV)よりも狭く、太陽電 池の理想的なバンドギャップである約 1.4 eV により近い値を持っていることが分かった。また、 発光測定では室温で 1.65 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(b))。 発光の温度変化を調べたところ、MAGeI<sub>3</sub>については、4 K で 1.94 eV (peakA)の他にピークが新 たに 1.85eV (peakB)と 1.68eV (peakC)に確認した (Fig. 2 (a))。温度の上昇と共に peakB, peakC は 64 K 付近でほぼ消失し、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 10.6meV (peakB)、17.6meV (peakC)と求めた。 今回作製した CsGeI<sub>3</sub>では、94 K で 1.45 eV (peakE)に新 たなピークを確認し(Fig. 2 (b))、104K 付近でそれはほぼ消失した。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 12.8 meV (peakE)と求めた。また、MAGeI<sub>3</sub>と違って CsGeI<sub>3</sub>では 44K より高い温度領域において、温度の上昇とともにピーク位置の変化が起こることが判明した。 この変化は、ペロブスカイト構造 ABX<sub>3</sub>の A サイトが有機分子か無機元素かの違いによる構造の変 化に起因すると考えているが、その詳細は現在検討中である。



## 1. C. C. Stoumpos et al., J. Am. Chem. Soc. 137, 6804-6819, 2015.

Fig.1 Absorption and photoluminescence (PL) spectra of (a) MAGeI<sub>3</sub>, and (b) CsGeI<sub>3</sub>. The inset is plots of  $\alpha^2$  versus photon energy. ( $\alpha$  : absorption coefficients)



