

## 異なる A サイトカチオンを有する有機金属ハライドペロブスカイト結晶の光学特性

Optical properties of organometal halide perovskite with different composition of A-site cations

東大院総合文化<sup>1</sup>, 東大先端研<sup>2</sup>, °(M2)平野 智也<sup>1</sup>, 別所 毅隆<sup>2</sup>, 城野 亮太<sup>2</sup>, 粟井 文康<sup>1</sup>, 唐 澤 国<sup>2</sup>, 多田 圭志<sup>1</sup>, 古江 美和子<sup>1</sup>, 西山 知慧<sup>2</sup>, 米谷 真人<sup>2</sup>, 瀬川 浩司<sup>1,2</sup>

Dept. of Gen. Sys. Sci.<sup>1</sup>, RCAST UTokyo<sup>2</sup>, °Tomoya Hirano<sup>1</sup>, Takeru Bessho<sup>2</sup>, Ryota Jono<sup>2</sup>, Fumiyasu Awai<sup>1</sup>, Zeguo Tang<sup>2</sup>, Keishi Tada<sup>1</sup>, Miwako Furue<sup>1</sup>, Chie Nishiyama<sup>2</sup>, Masato M. Maitani<sup>2</sup>, Hiroshi Segawa<sup>1,2</sup>

E-mail: hiranotomoya9358@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

近年、太陽電池用材料として活発に研究開発されている有機金属ハライドペロブスカイト結晶は、低温塗布製膜プロセスによるデバイスの低コスト化が期待されている。一般的な結晶構造は、A (有機カチオン) : B (金属カチオン) : X (ハロゲンアニオン) = 1 : 1 : 3 の組成式で表され、それらの組み合わせによる結晶相の変化と光学特性の相関が報告されている<sup>1)4)</sup>。一方、さらに光学特性の改善が必要であり、新しい材料を用いた新たな知見の発見が期待されている。

本研究では、一般的に用いられている Methylammonium カチオン(MA<sup>+</sup>)(238pm)に比べてイオン半径の大きな有機カチオンである Formamidinium カチオン(FA<sup>+</sup>)(277pm)、Dimethylammonium カチオン (DMA<sup>+</sup>)(296pm)、Acetamidinium カチオン (AA<sup>+</sup>)(300pm)、Guanidinium カチオン (GA<sup>+</sup>)(280pm)<sup>5)</sup>とセシウムカチオン(167pm)<sup>3)</sup>を混合して A サイトに導入し、ペロブスカイト結晶膜を試作した。前駆体溶液をスピコート法により基板に塗布し、ホットプレートで加熱乾燥することで膜を製作し、得られた膜の光学物性と結晶構造を調査した。

結果として、FA<sup>+</sup>、DMA<sup>+</sup>、AA<sup>+</sup>、GA<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>の混合材料にて低アニール温度 (100°C) で黒色化することが明らかになり、それぞれの最小の光学バンドギャップは約 1.54eV、1.69eV、1.70eV、2.23eV であった。DMA<sup>+</sup>や AA<sup>+</sup>のみを用いた場合、400°Cまでの加熱範囲では黒色化は確認されなかったが、Cs<sup>+</sup>を混合することで、低温にて黒色相を作製出来ることを確認した。XRD 分析の結果、Cs<sup>+</sup>を混合した各膜中には、ペロブスカイト構造の結晶が存在することが示唆された。また、Cs<sup>+</sup>の混合割合の増加に伴い、 $2\theta \approx 20^\circ$ 、 $40^\circ$  のピーク強度が増加したことから、ペロブスカイトの Tetragonal 結晶は(200)と(112)方向への配向が強まったことが示唆された。特に、結晶が配向し始める Cs<sup>+</sup>混合比近傍では吸収端が長波長側にシフトすることが確認された。

- (参考文献)
- 1). Saliba, M. *et al.* *Energy & environmental science* **9**, 1989-1997 (2016).
  - 2). Li, Z. *et al.* *Chemistry of Materials* **28**, 284-292 (2015).
  - 3). Saliba, M. *et al.* *Science* **354**, 206-209 (2016).
  - 4). Tang, Z. *et al.* *Sci. Rep.* **7**, 12183 (2017).
  - 5). Becker, M. *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 3500-3509 (2017).