

Cu と Bi を用いた鉛フリーハライド系ダブルペロブスカイト半導体の作製と光物性

Preparation and Optical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskite Semiconductors with Cu and Bi

筑波大数物 °(M1)石川大輔、松石清人

Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, °(M1)D. Ishikawa, K. Matsuishi

E-mail: s1920365@s.tsukuba.ac.jp

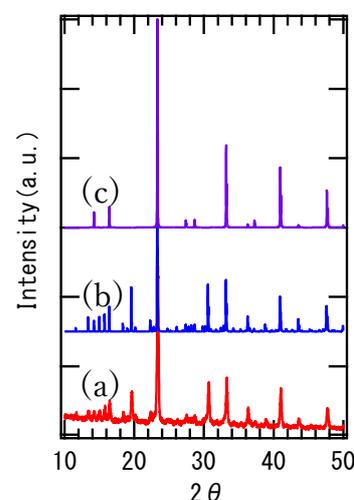
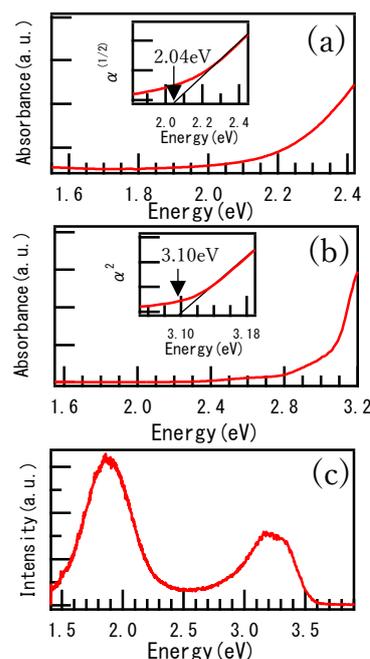
三次元有機無機複合型ペロブスカイト半導体は太陽電池材料などへの応用が期待され、現在では 24.2% という高い変換効率を示す。しかし、このペロブスカイト半導体は鉛を含むので、環境への影響が懸念されている。そこで鉛の代わりに 2 種類の金属カチオンを用いた比較的安定なダブルペロブスカイト半導体が注目されている。先行研究では、 Cs_2MBiX_6 ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ と $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の第一原理計算を用いたエネルギーギャップ値と電子と正孔の有効質量が求められ[1]、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ の単結晶が作製された[2]。また、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ を太陽電池デバイスに用いたときの変換効率は、2.2% と報告されている[3]。しかし、ダブルペロブスカイト半導体の基礎物性は十分に解明されておらず、太陽電池に応用する上で、その基礎物性を調べることは重要である。本研究で注目したダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{CuBiCl}_6$ は、第一原理計算から $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ よりエネルギーギャップが小さく、電子の有効質量が小さくなると報告されているが、作製された報告例はない。そこで、その単結晶の作製及び、光物性を調べることを目的とした。

試料は、溶液法と水熱合成法により作製した。Fig. 1 に光学顕微鏡写真を示す。粉末 XRD 測定にて結晶構造を調べ、斜方晶 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ の XRD パターン[4]とほぼ一致していた(Fig. 2)。3ヶ月経過後の XRD パターンに変化が見られなかったことより、この試料は空气中で安定であると考えられる。バンドギャップを求めるために拡散反射測定と単結晶の透過測定を行った。結晶の透過測定より間接ギャップが 2.04 eV(Fig. 3(a))、KBr で試料濃度を薄めた拡散反射測定より直接ギャップが 3.10 eV(Fig. 3(b))と求めた。発光測定(325 nm 励起)では、1.8 eV 付近にブロードな発光と 3.1 eV 付近に強度の弱い発光を観測した(Fig. 3(c))。前者が間接遷移による発光で、後者が直接遷移による発光と現在解釈している。試料のエネルギーギャップは、先行研究で報告されている $\text{Cs}_2\text{CuBiCl}_6$ のエネルギーギャップ計算値 2.0 eV と近いことがわかった。 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ のエネルギーギャップは、本研究の値より約 1.0 eV 大きい値が報告されている[5]。 $\text{Cs}_2\text{CuBiCl}_6$ が得られたという可能性、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ の Bi サイトに Cu が置換されたという可能性と $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ の格子間に Cu が入り込んだという可能性が考えられる。そこで、ICP 発光分析による組成比の確認や低温発光測定により詳細な電子状態を解明していく。

- [1] G. Volonakis et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1254 (2016).
- [2] A. H. Slavney et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2138 (2016).
- [3] W. Gao et al., *ChemPhysChem* **19**, 1696 (2018).
- [4] K. Kihara et al., *Acta Cryst. B* **30**, 1088 (1974).
- [5] Y. E. Ajjouri et al., *J. Mater. Chem. C* **7**, 6236 (2019).



Fig. 1 Image of a single crystal by an optical microscope.

Fig. 2 XRD patterns (a) in this study, (b) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ in [4], and (c) $\text{Cs}_2\text{CuBiCl}_6$ in [2].Fig. 3 Absorption spectra of (a) a single crystal and (b) powder. The insets of (a) and (b) are plots of $\alpha^{1/2}$ and α^2 , respectively, versus photon energy (α : absorption coefficients). (c) Photoluminescence spectrum of a single crystal (325 nm excitation).