

Ge系ペロブスカイト半導体の構造と光物性 (II)

Structural and Optical Properties of Germanium-Halide Perovskite Semiconductors (II)

筑波大数物¹, KEK², 産総研³, (M2)齋藤 瑞生¹, 鈴木 涼平¹, 高橋 美和子¹,
 神山 崇², 松石 清人¹, 片岡 邦光³, 萩原 雅人², 鳥居 周輝²

Tsukuba Univ.¹, KEK², AIST³ Mizuki Saito¹, Ryohei Suzuki¹, Miwako Takahashi¹

Takashi Kamiyama², Kiyoto Matsuishi¹, Kunimitsu Kataoka³, Masato Hagihara², Shuki Torii²

E-mail : s1920389@s.tsukuba.ac.jp

現在、鉛ペロブスカイト太陽電池はSi型に匹敵する25.2%という高い変換効率を示す一方で、環境への負荷が懸念されている。そこでPbの代替元素として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]。しかし、Ge系に関する研究報告はごく少数であり、その基礎物性は十分に解明されていない。そのため、本研究では、試料の結晶構造と光物性の関係性に着目し、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て基礎的な知見を得ることを目的として研究を進めている。

本研究ではこれまでに先行研究^[1]の方法を参考にして、溶液法を用いて作製したペロブスカイト構造ABX₃を有するAサイトの異なる二種類のGe系ペロブスカイトMAGeI₃(MA:メチルアンモニウム)とCsGeI₃について大気中での試料の劣化や光学特性(発光・吸収)などを調べた結果をこれまでの応用物理学会で報告してきた。今回は新たにDSC測定と単結晶X線回折測定を行い、光学特性の起源を探る上で重要な構造情報について調べた結果を報告する。

DSC測定の結果、MAGeI₃では220 K付近に構造相転移に由来すると考えられる熱吸収が昇温過程において認められた。単結晶X線回折測定では、この220 K付近における相転移に着目して実験を行なった。温度変化測定の結果、温度低下に伴って相転移温度付近から新たに、超格子反射の出現が確認できた(Fig.1)。c軸方向二倍周期を仮定した超格子モデルでの(hk(2l+1))反射は、基本格子では(hk(l+1/2))となり、反射指数が半奇数となることから、室温相では観測されない超格子特有の反射である。この結果から、低温相では、少なくともc軸方向に隣り合うGeI₆八面体は等価ではないことが明らかになった。具体的な低温相の構造については検討中であり、MAGeI₃, CsGeI₃についてJ-PARCのMLFのビームライン(BL08)に設置された超高分解能粉末回折装置SuperHRPDを用いて4 K - 300 Kの範囲で温度変化測定を行ったところである(Fig.2)。回折ピークの分裂から、構造相転移が明確に観測され、MAGeI₃では三相、CsGeI₃では二相の異なる相の回折パターンが得られている。

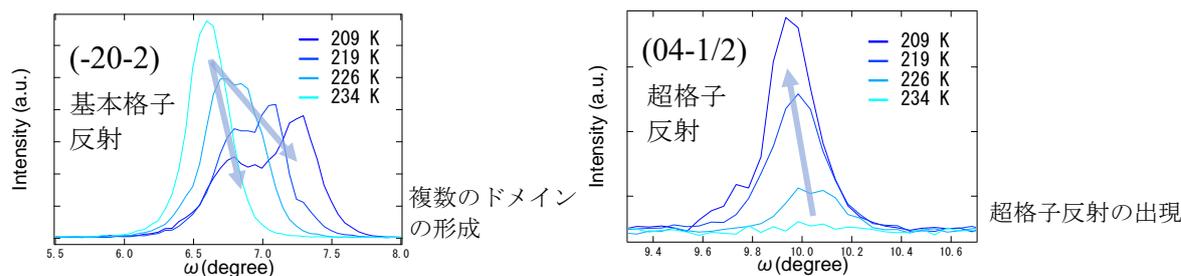


Fig.1 Fundamental and Superlattice reflections of MAGeI₃ at temperatures around α to β transition.

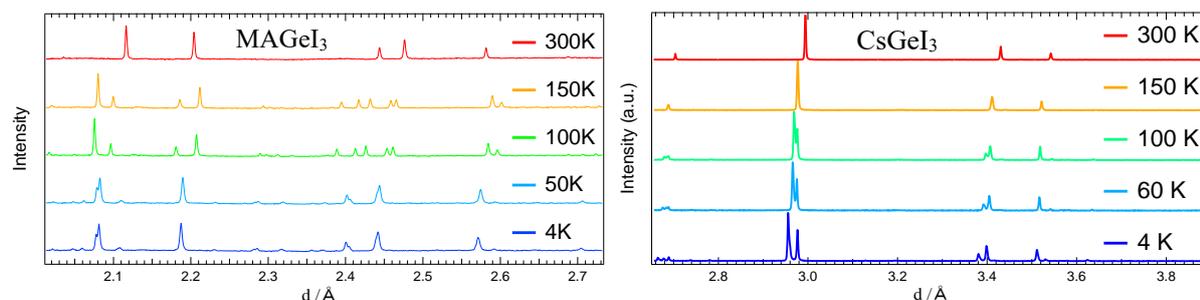


Fig.2 Result of neutron powder diffraction of MAGeI₃(left) & CsGeI₃(right).

1. C. C. Stoumpos et al, J. Am. Chem. Soc. **137**,6804–6819, 2015. 2. G. Walters et al, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 1018–1027, 2018.