

CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ 単結晶の結晶構造と格子定数の組成依存性

Composition-Dependent Crystal Structures and Lattice Parameters

in CH₃NH₃Pb (I_{1-x}Br_x)₃ Single Crystals

○中村 唯我¹, 柴山直之², 堀顕子³, 松下智紀^{1,4}, 瀬川浩司^{2,4}, 近藤高志^{1,4}

(1.東大工、2.東大総合文化、3.芝浦工大、4.東大先端研)

○Yuiga Nakamura¹, Naoyuki Shibayama², Akiko Hori³, Tomonori Matsushita^{1,4}, Hiroshi Segawa^{2,4},
Takashi Kondo^{1,4}

(Univ. of Tokyo¹, Graduate School of Arts & Sci. Univ. of Tokyo², Shibaura Inst. Tech.³,

RCAST Univ. of Tokyo⁴)

E-mail: yuiga@castle.t.u-tokyo.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率は飛躍的に上昇しており、世界中で活発に研究が行われている。しかし、代表的なペロブスカイト材料の一つである CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ の結晶構造と格子定数の Br 組成依存性という基礎的データについてすら、大きく異なる複数の結果が報告されているものの、コンセンサスは得られていない。これまでの研究の多くでは測定に多結晶薄膜試料が用いられているため格子定数の決定精度が低く、混晶組成として原料溶液中のモル濃度比が用いられていて定量性を欠いている。単結晶試料を用いれば、単結晶 XRD 測定により高精度に格子定数の決定できる上、元素分析測定により組成が定量的に決定可能である。そこで本研究では CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ 単結晶を用いて Br 組成、結晶構造と格子定数の関係を決定した。

はじめに CH₃NH₃I と PbI₂ を N,N-dimethylformamide (DMF) に等モル比で、CH₃NH₃Br と PbBr₂ を γ -butyrolactone (GBL) に等モル比で溶解した。これらの溶液を比を変えて混合し、100°C に加熱し大気中に放置することで、Br 組成が異なる複数の CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ 単結晶(x=0-1)を得た。得られた単結晶試

料について XPS 測定により Br 組成を決定し、単結晶 XRD 測定により 300 K における結晶構造と格子定数をそれぞれ高精度に決定した。結晶構造は $x \leq 0.06$ で正方晶、 $x \geq 0.08$ で立方晶となった。正方晶と立方晶の格子定数はいずれも精度よくベガード則を満たし、それぞれ以下の式に従った。

$$a_{\text{tetragonal}}(\text{\AA})/\sqrt{2} = -0.394x + 6.286$$

$$c_{\text{tetragonal}}(\text{\AA})/2 = -1.034x + 6.333$$

$$a_{\text{cubic}}(\text{\AA}) = -0.362x + 6.291$$

この関係を用いれば、格子定数から Br 組成を正確に決定することができる。

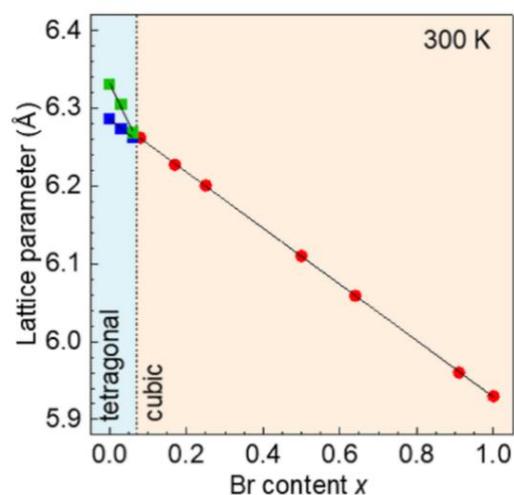


図 1 CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ (x = 0-1) の格子定数の Br 組成依存性(300 K)