Ge 系ペロブスカイト半導体の構造と光物性

Structural and Optical Properties of Germanium-Halide Perovskite Semiconductors

筑波大数物 [1]，KEK[2]　(M1)齋藤 瑞生 [1]，鈴木 涼平 [1]，Tan Zhijian[2]
高橋 美和子 [1]，神山 崇 [2]，松石 清人 [1]
Tsukuba Univ.[1], KEK[2]　Mizuki Saito[1], Ryohei Suzuki[1], Tan Zhijian[2], Miwako Takahashi[1]
Takashi Kamiyama[2], Kiyoto Matuishi[1]　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(Fig.1)一方で環境への配慮が懸念されている。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た。

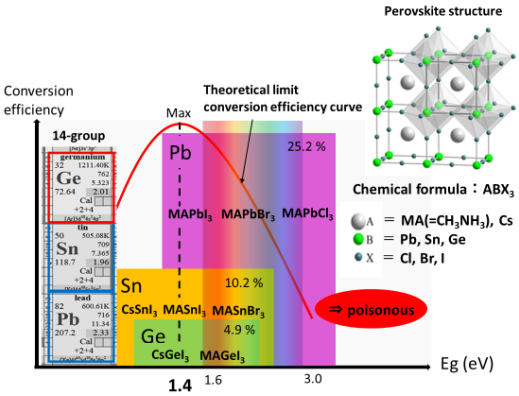

Fig.1 Relationship between bandgap and theoretical limit of conversion efficiency in solar cells.

本研究ではこれまで、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 ABX_3 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 $MAGeI_3$ (MA:メチルアンモニウム)と $CsGeI_3$ 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 2017 年秋と 2018 年秋の応用物理学会で報告してきた。今回は新たに、粉末 X 線回折測定(XRD 測定)の結果(Fig.2)からリートベルト解析による結晶構造の同定を行い、構造と光物性の関係性について、これまでの実験で得られた光学特性の結果と照らし合わせて議論した。

リートベルト解析の結果、$CsGeI_3$ では、温度低下による熱収縮に伴って単調な格子定数の減少が見られたのに対して、$MAGeI_3$（MA：メチルアンモニウム）では、熱収縮に反して、c 軸方向に伸長した後に再び格子定数が減少するという $CsGeI_3$ に比べて複雑な変化が見られた。これは、結晶中の MA 分子の配向性が強化されていく過程が GeI_6 八面体に影響を及ぼした結果であると考えられる。また、原子の相対位置関係に着目すると配向に伴って静電相互作用に偏りが生じることによって GeI_6 八面体の中心に位置する Ge 原子が $MAGeI_3$ では MA 分子の配向方向に大きくシフトしていることも明らかになった。Fig.3 に GeI_6 八面体の温度変化の概要図を示す。Ge-I の結合長の変化はバンド間吸収・発光位置に影響することが知られている[2]。今回の解析結果からは、Ge-I の結合長の変化は確かに見られたものの、発光測定の結果では、300 K→250 K→200 K において発光帯の顕著な変化は見られなかった。Ge-I の結合長の変化による光物性への影響は、MA 分子の配向によって生じた GeI_6 八面体内部の歪み増大によって相殺されたと推察される。

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.

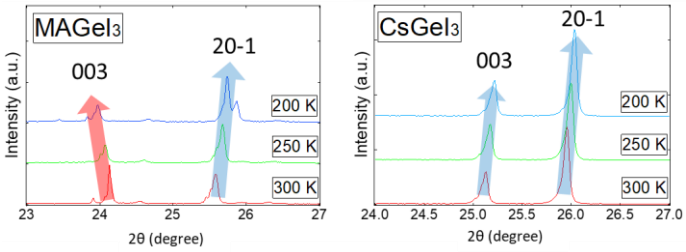

Fig.2 Changes in powder XRD patterns with temperature.

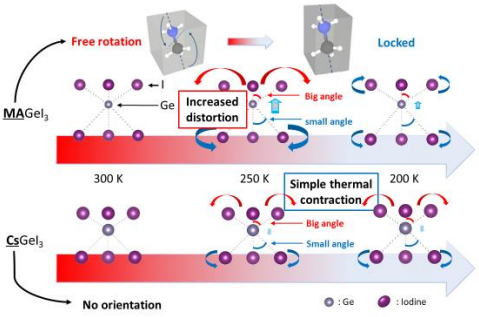

Fig.3 Difference in structural change of GeI_6 octahedron with temperature in two samples.