

鉛フリーハライド系ダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Cu}$ の作製と光物性Preparation and Optical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskite Semiconductors $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Cu}$

筑波大数物 〇(M2)石川大輔、松石清人

Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 〇(M2)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 25.5 % 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、2.84 % 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、デバイスに应用する上で、その基礎物性を調べることは重要である。本研究では、作製報告例はあるが詳細な光物性が調べられていない $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の単結晶の試料作製及び、光物性を調べた。また、バンドギャップ変調をするために $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ に Cu を添加した試料の単結晶の試料作製及び、光物性を調べた。

試料は、全て水熱合成法により作製した。試料作製時の $\text{AgCl}:\text{CuCl}$ の仕込み値が、1:(0.5、1、5、10、30) の試料をそれぞれ、 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Cu}$ (0.5、1、5、10、30) と表記する。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、立方晶 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の XRD パターン[4]と一致していた。バンドギャップを求めるために拡散反射測定を行った。拡散反射測定より間接ギャップを 2.66 eV と求めた。 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ に Cu を添加することで、間接ギャップより低エネルギー側に光吸収を確認した(Fig. 2)。 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の低温吸収測定より、低温にしていくと間接ギャップ値が 0.2 eV ほど増大した(Fig. 3)。これは、鉛系などのシングルペロブスカイトとは異なる挙動であった。 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の低温の発光励起測定より、励起スペクトルの落ち込みを 3.3 eV 付近に確認した。これは $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ でも見られる現象であり[5]、直接遷移による吸収による影響だと考えられる。講演では、 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ と $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ の違いや $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の Cu ドーピング効果についても議論する。

- [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] Y. Xiaoqing et al., Adv. Funct. Mater. **30**, 2001557(2020).
- [4] E. T. McClure et al, Chem. Mater. **28**, 1348 (2016).
- [5] S. J. Zelewski et al., J. Mater. Chem. C, 7, 8350(2019).

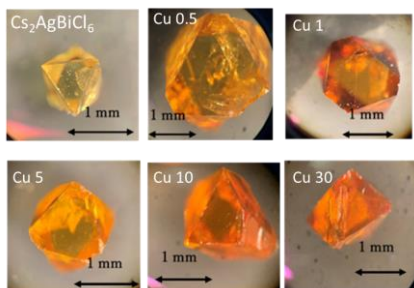


Fig. 1 Image of single crystals of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Cu}$ by an optical microscope.

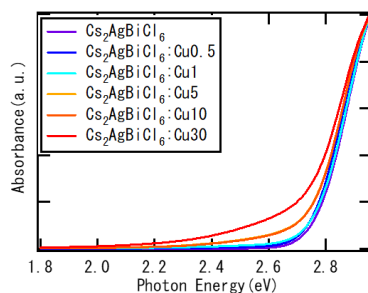


Fig.2 Absorption spectra of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ and $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6:\text{Cu}$ (0.5, 1, 5, 10, 30).

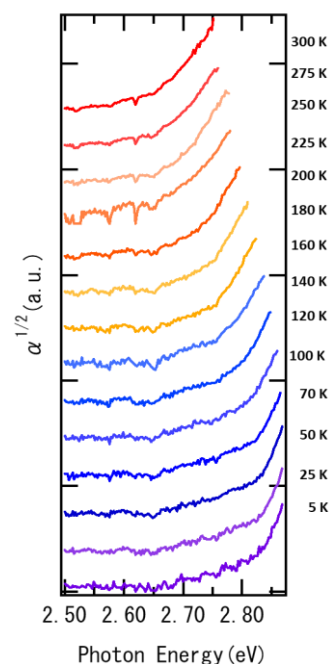


Fig.3 Temperature dependence of $\alpha^{1/2}$ of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$. (α : absorption coefficients)