

ペロブスカイト型ハロゲン化物

CsMBr_{3-x}I_x (M = Sn, Pb) の光学的性質と相転移

日大生産工(院) ○広瀬 聡志
日大生産工 山根 庸平 山田 康治

【緒言】

ペロブスカイト構造の組成はABX₃であらわされ、AイオンがXイオンとともに面心格子を形成し、Xイオンの八面体間隙をBイオンが占める。その特徴は図1で示すような無限の一次元鎖-B-X-B-X-が3次的に形成された構造である。

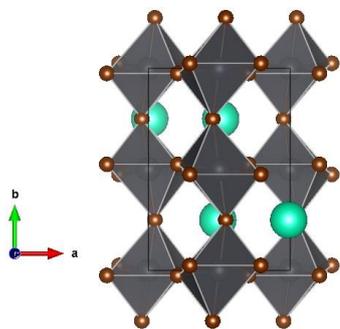


図1 ペロブスカイトの結晶構造

ペロブスカイト構造が生成するかは (1.1) 式に示すトレランスファクター (t) によって決まることが経験的に知られている。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \dots (1.1)$$

現在までにほとんどすべての既知のペロブスカイトが0.75-1.00の範囲の t 値を持つ。¹⁾

ペロブスカイト構造の代表としてペロブスカイト型酸化物があり、超伝導性、触媒機能性など多岐にわたる物性を示す。一方、同型のABX₃型ハロゲン化物も強誘電性やハロゲン化物イオン伝導性など興味深い物性を示すものが多い。またSnやPbのABX₃型ハロゲン化物のペロブスカイト構造は直接遷移型の光吸収を示すため²⁾、吸収が強く薄膜太陽電池の材料としての活用されることが期待されている。

本研究では、一連のペロブスカイト型ハロゲン化合物CsMBr_{3-x}I_xを固相反応により合成し、固溶組成の違いによる光学的性質と相転移による構造変化を粉末X線回折 (XRD) , 示差熱

分析 (DTA) , 拡散反射スペクトル測定によって調査した。

【実験】

CsMBr_{3-x}I_xの合成は、 $x = 0, 1, 2, 3$ になるように、原料の CsX, SnX₂, PbX₂ (X = Br, I) を化学量論的に秤取り、瑪瑙乳鉢で混合、ペレット状に形成後、試験管に封管し、焼成した。焼成条件は300°C, 6日間とした。反応が不十分な場合は混合と焼成の操作を繰り返した。試料の同定はXRD測定を用い、得られた結果をRietveld解析し、格子定数のパラメータを精密化することで行った。XRDはRIGAKU Geigerflex RAD-B system, Rietveld解析はRietan-FPを用いた。

DTAは、試料を外径7mmの試験管に封管することで吸湿性、酸化性試料も測定可能とする自作のDTA装置を用いた。測定は昇温、冷却ともに2K/minの間隔で290 ~ 600Kの温度範囲で行った。

拡散反射スペクトルは、UV-vis スペクトル装置 (BAS製 SEC2000-UV/VIS) , 標準試料を酸化マグネシウムとして測定を行った。

【結果と考察】

BサイトがPbの試料では、室温では、 $x = 0$ は斜方晶ペロブスカイト構造、 $x = 1, 2, 3$ はNH₄CdCl₃型構造(図2)であった。

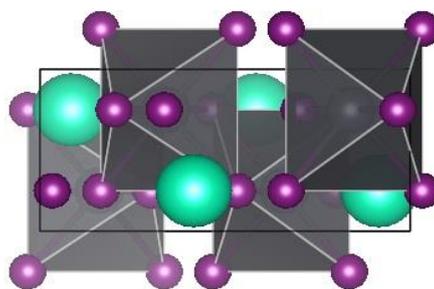


図2 NH₄CdCl₃型の結晶構造

Optical Properties and Phase Transition of Perovskite Halide
CsMBr_{3-x}I_x (M = Sn, Pb)

Satoshi HIROSE, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

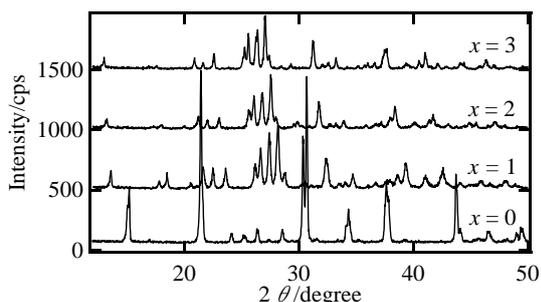


図3 CsPbBr_{3-x}I_xのXRDパターン

$x = 1, 2, 3$ ではピークが低角度側にシフトしていることが確認され、NH₄CdCl₃型として連続固溶体を形成していることがわかった。結晶の色に関しては、橙、薄橙、黄、緑色となり結晶構造が $x = 0$ ではペロブスカイト型から $x = 1, 2, 3$ ではNH₄CdCl₃型へと結晶構造が変化しているため、室温ではこの系は直接遷移型のバンドギャップとして連続的に制御できないことが示唆された。

続いてCsPbBr_{3-x}I_xのDTA測定結果を図3に示す。

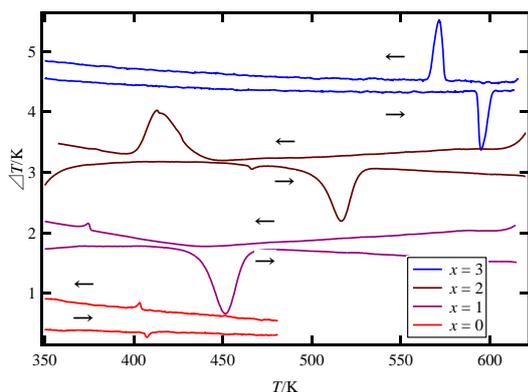


図4 CsPbBr_{3-x}I_xのDTA

図4より $x = 0$ は、昇温、降温過程にそれぞれ406, 401Kに弱いピークが観察され、文献および高温でのXRD測定結果より、斜方晶-立方晶相転移によるピークに帰属できた。 $x = 1$ は、昇温過程で425Kに再編型相転移に帰属する強い吸熱ピークが観察された。降温過程では370Kには弱いピークが観察され、高温でのXRD測定結果と総合的に考慮すると、斜方晶NH₄CdCl₃-立方晶ペロブスカイト、立方晶ペロブスカイト-斜方晶ペロブスカイトへの相転移によるピークであると帰属できた。 $x = 2, 3$ は、それぞれ昇温、降温過程に再編型相転移に帰属する強いピークが観察され、斜方晶NH₄CdCl₃⇌立方晶ペロブスカイトの相転移によるピークであった。これらのDTA測定から高温相ではすべて立方晶ペロブスカイト構造を維持しており、結晶の色も橙、赤、赤、黒色となり、直接

遷移型のバンドギャップを連続的に制御できることが示唆される。

図5に拡散反射スペクトル測定結果を示す。

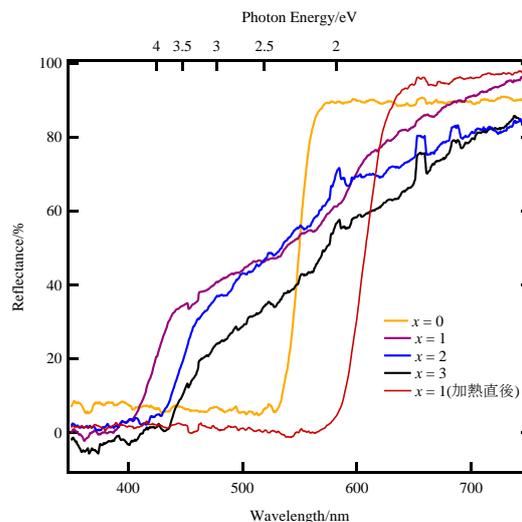


図5 CsPbBr_{3-x}I_xの拡散反射スペクトル測定結果

組成比が $x = 1$ を超えると、反射スペクトルが大きく変化していることが観察された。 $x = 0$ は直接遷移型に特徴的な鋭い立ち上がりが観察された。加熱直後の $x = 1$ はペロブスカイト構造を維持しており、 $x = 0$ の結果と同様に鋭い立ち上がりが観察された。また、立ち上がりが高波長側にシフトしているが、これはヨウ素が固溶されたことでバンドギャップが狭くなったためである。 $x = 1, 2, 3$ は緩やかな立ち上がり方をしていることから直接遷移型の構造は取っていないことが確認された。これらの組成は、高温のXRD測定においてペロブスカイト構造となっているため、ヨウ素の固溶割合の増加により、反射率ピーク端の連続的な変化、バンドギャップの制御が確認できると示唆される。

【参考文献】

- 1) Chonghea Li, Xionggang Lu, Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao and Ziming Guo., "Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites", *Acta Cryst.* (2008). B64, 702-707.
- 2) Koji Yamada, Kyosuke Nakada, Yonosuke Takeuchi, Kaori Nawa, and Yohei Yamane., "Tunable Perovskite Semiconductor CH₃NH₃SnX₃ (X : Cl, Br, or I) Characterized by X-ray and DTA", *Bull Chem. Soc. Jpn.* Vol. 84, No. 9, 926-932 (2011).