

スズ (II) ペロブスカイト型ハロゲン化物の電氣的・光学的性質の評価

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】

近年, 地球温暖化やエネルギー問題の観点から, 枯渇することなく, クリーンな再生可能エネルギーである太陽電池が注目されている. その太陽電池の中で, 次世代太陽電池としてペロブスカイト太陽電池の研究が盛んに行われている.



図 1 ペロブスカイト太陽電池の構造¹⁾

この太陽電池は, 発電層にSnやPbのペロブスカイト型ハロゲン化物を採用しており, 一般的に図1のような構造をしている. SnやPbのペロブスカイト型ハロゲン化物は直接遷移型の光吸収を示すため²⁾, 光吸収が強い. また, デバイスへの応用に際し, 材料が安価, 作製が容易などの利点から注目され, 研究が盛んに行われている. しかし, 急速に進むデバイス関連の研究の一方で, 高い変換効率をもたらす基礎的な物性に対する理解はあまり得られていない. そこで, 本研究では, スズ (II) ペロブスカイト型ハロゲン化物について基礎的な物性である結晶構造, バンドギャップ, 導電率について粉末X線回折(XRD), 示差熱分析(DTA), 拡散反射スペクトル(DRS), 導電率測定を行うことで評価した.

【実験】

1. $\text{MSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{CH}_3\text{NH}_3$) の合成

$\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x=0.0, 0.5, \dots, 3.0$) の合成は, 真空ラインで良く乾燥させた CsX と SnX_2 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) を化学量論的に秤取り, 瑪瑙乳鉢で混合後,

石英管に封管後, ゴーンメルト装置により溶融合成し, 試料を得た.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_{3-x}\text{I}_x$ の合成は, 封管までの操作は $\text{M}=\text{Cs}$ と同様であり, その後, 電気炉で 150°C , 3 日間焼成し, 試料を得た. 反応が不十分な場合は混合と焼成の操作を繰り返した. これらの操作は, 窒素雰囲気下で行った.

2. 合成物の電氣的・光学的性質の評価

粉末 X 線回折(XRD)測定; 測定は Rigaku Gaigerflex RAD-B system を利用し, 線源に CuK_α 線を用い, $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で測定した. 合成物の XRD 測定を行い, $\text{MSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{CH}_3\text{NH}_3$) のデータベースと比較し, 同定を行った. また, Rietveld 解析を行い, 格子定数などのパラメーターを精密化した.

示差熱分析(DTA)測定; 合成物の DTA 測定を行い, 温度変化による構造相転移の熱異常を測定した. 試料は, 7mm の Pylex 管に封入し, 吸湿性, 酸化性試料も測定可能である自作の装置を利用した. $\text{M}=\text{Cs}$ の系は $290 \sim 550\text{K}$ の温度範囲, $2\text{K}/\text{min}$ の昇温・降温速度で, $\text{M}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ の系は $150 \sim 350\text{K}$ の温度範囲, $2\text{K}/\text{min}$ の昇温・降温速度で測定した.

拡散反射スペクトル(DRS)測定; 測定は, マルチチャンネル小型分光器である BAS 製 SEC2000 スペクトロメーターシステム(測定範囲: $300 \sim 850\text{nm}$)を利用し, 合成物の DRS 測定を行い, 臭素とヨウ素の固溶割合の違いによる拡散反射スペクトルの変化を測定した.

導電率測定; 測定は, セルを測定用プローブに取り付け, プローブ内をヘリウムまたは窒素置換することで, 吸湿性, 酸化性試料も測定可能なプローブに取り付けて行った. セルは 2 つのステンレス電極の間に 80kN でプレスした試料に導電性ペーストを塗布したもの

Evaluation of Electrical and Optical Properties on Perovskite-type Sn(II) halide

Satoshi HIROSE, Yohei YAMANE, and Koji YAMADA

を挟んだものとした． $M=\text{Cs}$ の系では 290~550K の温度範囲， $M=\text{CH}_3\text{NH}_3$ の系では 150~350K の温度範囲で測定した．合成物の導電率の評価を複素インピーダンス法により広い周波数にわたる測定から行った．

【結果と考察】

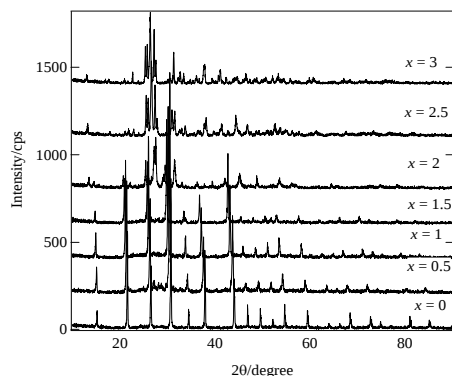


図 2 $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ の XRD 結果

$M=\text{Cs}$ の系では，Rietveld 解析によりパラメーターを精密化した結果，立方晶ペロブスカイト構造（図 3a）であった．一方で， $x=2.5 \sim 3.0$ は斜方晶 NH_4CdCl_3 型構造（図 3b）であった．

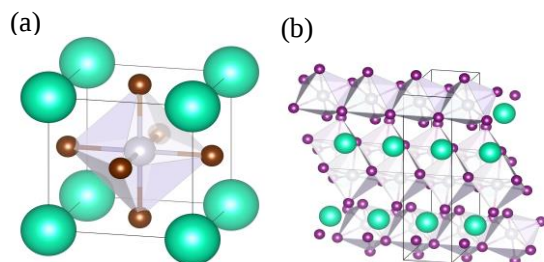


図 3 $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ の結晶構造

また， $x=0 \sim 1.5$ では回折ピークが低角度側にシフトしており，組成比と格子定数の間に線形関係が成立しており，一連の固溶体を合成できていることが確認できた（ベガード則）．

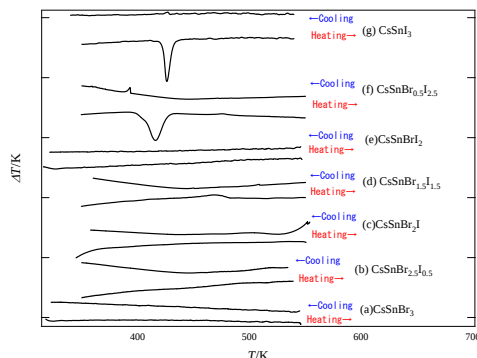


図 4 $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ の DTA 曲線

図 4 より，(a) $\text{CsSnBr}_3 \sim$ (e) CsSnBr_2 では昇温・降温過程のいずれにおいても熱異常は観察されなかった．これは，室温ですでに高温安定相

である立方晶ペロブスカイト構造であることを示唆している．(f) $\text{CsSnBr}_{0.5}\text{I}_{2.5} \sim$ (g) CsSnI_3 では昇温過程でそれぞれ，402，421K 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．また，(f) $\text{CsSnBr}_{0.5}\text{I}_{2.5}$ は降温過程で 394K に弱い吸熱ピークのみが観察された．XRD 測定結果と併せて総合的に考慮すると，この系ではわずかに歪んだペロブスカイトを維持していることが明らかになった．

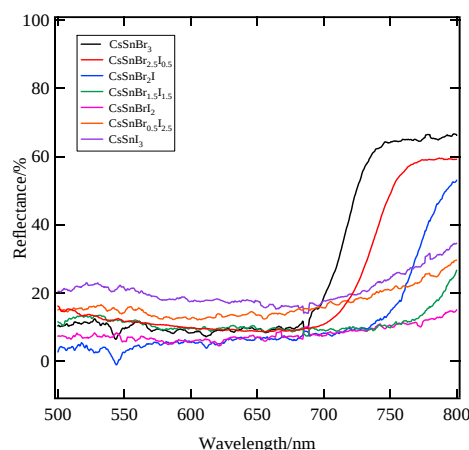


図 5 $\text{CsSnBr}_{3-x}\text{I}_x$ の DRS 測定結果

図 5 より， $\text{CsSnBr}_3 \sim \text{CsSnBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ では鋭い立ち上がりの反射ピーク端が観察されており，これらの組成では直接遷移型のバンド構造を取ることがわかった．また，ヨウ素の固溶割合が増加することにより立ち上がりが長波長側にシフトしている．Kubelka-Munk 変換によりバンドギャップを算出した結果， $E_g=1.76, 1.71, 1.62, 1.56\text{eV}$ となり，ハロゲンの固溶割合によりバンドギャップが制御可能であることがわかった．一方で， $\text{CsSnBr}_{0.5}\text{I}_{2.5} \sim \text{CsSnI}_3$ では鋭い立ち上がりのピーク端が観察されず，異なった拡散反射スペクトル結果となった．このことからこれらの組成では直接遷移型のバンド構造を取っていないことが確認された．

以上のことよりバンドギャップ制御のためには，ペロブスカイト型構造を維持することが重要であり，太陽電池の光吸収材という観点では，1.56eV のバンドギャップを持つ $\text{CsSnBr}_{1.5}\text{I}_{1.5}$ が最適であると示唆される．

学術講演会では，導電率測定の結果および $M=\text{CH}_3\text{NH}_3$ の系の電氣的・光学的性質についても併せて報告する．

【参考文献】

- 1) M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature*, **2013**, 501, 395-398.
- 2) K. Yamada, K. Nakada, Y. Takeuchi, K. Nawa, Y. Yamane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84, 9, 926-932.