

## 電場変調赤外分光法を用いた有機無機ハイブリッド型ペロブスカイトの研究:有機カチオンの外部電場効果

関学大院理工

○戸田尚吾, 横倉彩夏, 福丸知世, 重藤真介

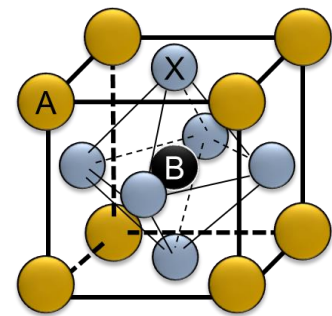
### IR Electroabsorption Spectroscopic Study of Organic-Inorganic Perovskites: External Electric Field Effects on the Organic Cation

○Shogo Toda, Ayaka Yokokura, Tomoyo Fukumaru, Shinsuke Shigeto

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

**【Abstract】** Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have been intensively studied as a promising photovoltaic device. Despite tremendous research effort, the behavior of the organic cation in the perovskites has not been fully understood. In this study, we measured the responses of the organic cation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , a prototypical hybrid perovskite, to an externally applied electric field by using IR electroabsorption spectroscopy, with a view to elucidate the role of the organic cation in the working principle of perovskite solar cells. We measured the electric field induced change in IR absorbance,  $\Delta A$ , of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin film that was fabricated using a solvent-induced method. We were able to detect the field induced absorbance change of the order of  $10^{-6}$  ascribable to  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ . The observed  $\Delta A$  signal represents the zeroth derivative component of the absorption band. This result suggests that the organic cations are reoriented to some extent along the applied electric field, but the sign of the signal is contrary to a prediction based on (quasi-)isotropic distribution of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

**【序】** 有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト太陽電池は、他の太陽電池と比べて作製が容易であることや、急速に変換効率を上昇させていることから近年注目を集めている。有機無機ハイブリッド型ペロブスカイトのプロトタイプとして最もよく研究されている  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の結晶構造の模式図を図1に示す。ペロブスカイト結晶内のヨウ素の一部を塩素や臭素で置換することで、太陽電池としての性能や安定性が向上することが報告されており、この現象には有機カチオンとハロゲンの水素結合が関与していることが示唆されている<sup>[1]</sup>。しかしながら水素結合の一端を担う有機カチオン  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  の果たす役割は未だ詳しく解明されていない。本研究は、電場変調赤外分光法を用いてペロブスカイト内の有機カチオンの外部電場効果を測定し、再配向や水素結合との関係を明らかにすることを目的とした。



**Fig. 1.** Crystal structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (A,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; B,  $\text{Pb}^{2+}$ ; X, I).

**【実験】**  $\text{PbI}_2$  と  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (モル比 1:1) のジメチルホルムアミド溶液 (50 wt%  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) を、プラズマ処理したシリコン窓板上にスピコート (5000 rpm, 5 s) し、100 °C でアニール処理を行うことで  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  結晶薄膜を作製した<sup>[2]</sup>。成膜したペロブスカイトに交流電場 (25 kHz の正弦波) を印加し、それによって生じた赤外吸光度変化  $\Delta A$  を高感度電場変調赤外分光装置<sup>[3]</sup>を用いて観測した。

**【結果と考察】**スライドガラス上に作製した試料 (図 2、挿入写真) の紫外可視吸収スペクトルを図 2 に示す。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 半導体のバンドギャップ (≈1.6 eV) に対応した波長での吸収の立ち上がり及びペロブスカイトに特徴的な可視域の幅広い吸収が観測された。

次に FTIR スペクトル及び印加電圧 10, 15, 20, 30 V で得られた ΔA スペクトルを図 3 に示す。FTIR スペクトル (図 3a) で 1466 cm<sup>-1</sup> 付近に観測されたバンドは CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> の NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 対称変角振動に帰属される<sup>[4]</sup>。ΔA スペクトルの対応する波数位置で、10<sup>-6</sup> 程度の極めて微小な正の信号がベースライン上に観測された。一般的に、ΔA スペクトルの解析には以下の式が用いられる。この式は ΔA スペクトルが定常吸収スペクトル A の 0 次微分、1 次微分、2 次微分形の線形結合で表されることを示す。

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = F^2 \left\{ A_x A(\tilde{\nu}) + \frac{B_x}{15hc} \tilde{\nu} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left( \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{C_x}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left( \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) \right\} \quad (1)$$

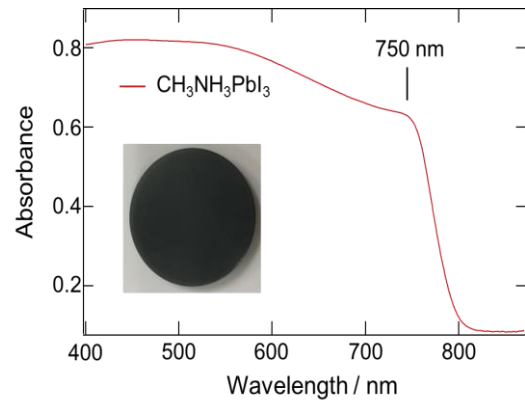
ここで、F は印加電場強度、h はプランク定数、c は光速である。図 3b から明らかなように、NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 対称変角振動の ΔA 信号は 0 次微分形が支配的である。自由回転できる分子が等方的に分布している場合、配向分極による 0 次微分項の係数 A<sub>x</sub> は以下の式で表される。

$$A_x = \frac{\mu_p^2}{30k^2T^2} (3\cos^2 \eta - 1)(3\cos^2 \chi - 1) \quad (2)$$

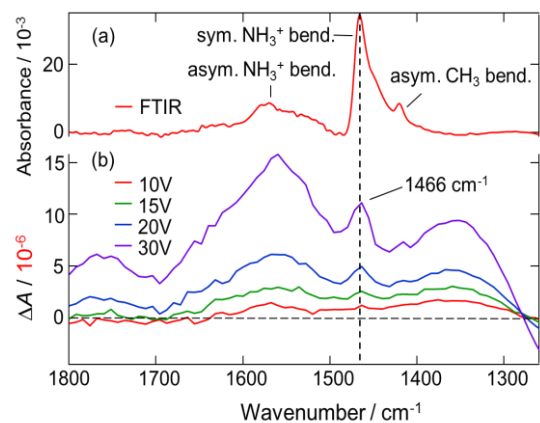
k はボルツマン定数、T は絶対温度、μ<sub>p</sub> は永久双極子モーメント、η は永久双極子モーメントと遷移双極子モーメントの成す角、χ は入射光の電場ベクトルと印加電場の方向の成す角を表す。(2)式から本実験の条件 (χ = 90°) では、NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 対称変角振動 (η = 0°) は負の信号 (ΔA < 0) を与えるものと予想される。しかし、実測の ΔA 信号は正の向きに出ており、この予想と矛盾する。この結果は、実際のペロブスカイト薄膜試料では有機カチオンの分布がヨウ素イオンとの水素結合などにより一部異方的になっている可能性や配向分極以外の分子応答が ΔA 信号に寄与している可能性を示唆する。今後、成膜条件を検討してより均一な薄膜を作製し、その構造を電子顕微鏡等で評価するとともに、得られた ΔA 信号の起源解明を進める予定である。

### 【参考文献】

- [1] B.-W. Park *et al.* *ACS Nano*, **9**, 2088 (2015); M. Park *et al.* *Nano Lett.* **17**, 4151 (2017)  
 [2] M. Xiao *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 9898 (2014)  
 [3] S. Toda and S. Shigeto, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573 (2017)  
 [4] T. Glaser *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2913 (2015)



**Fig. 2.** UV-Vis absorption spectrum of a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film fabricated on a glass slide (inset).



**Fig. 3.** (a) FTIR spectrum of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film. (b) ΔA spectra of the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film measured with a voltage of 10, 15, 20, and 30 V applied across the silicon electrodes.