

低振動数ラマン顕微分光を用いた2次元ペロブスカイト微結晶の熱相転移挙動の研究

(関西学院大院理工¹・台湾国立陽明交通大²) ○弓場 瑠人¹・Eric Wei-Guang Diau²・重藤 真介¹

Thermal phase transition behaviors of two-dimensional perovskite microcrystals as studied by low-frequency Raman microspectroscopy (¹Kwansei Gakuin Univ., ²National Yang Ming Chiao Tung Univ.) ○Ryuto Yumiba,¹ Eric Wei-Guang Diau,² Shinsuke Shigeto¹

Two-dimensional (2D) perovskites are expected to have various applications such as solar cells and LEDs. The thermal phase transition of 2D perovskites originating from the disordering of the organic cation chain have a significant impact on their chemical and physical properties, but the microscopic understanding of the phase transition behavior is far from complete. In this study, we observed the orthorhombic *Pbca* to *Acam* phase transition in a microcrystal of the 2D perovskite $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ in a space-resolved manner using low-frequency Raman microspectroscopy with a high-precision temperature control stage. Using the intensity of the lattice Raman band at 22 cm^{-1} characteristic of the *Pbca* structure, we evaluated the phase transition temperature T_c at different points in the microcrystal. The resulting T_c image shows inhomogeneity within the crystal, which may be due to structural defects in the crystal.

Keywords : organic–inorganic hybrid perovskites; phase transition; lattice vibration; Raman microscope; temperature control

2次元(2D)ペロブスカイトは太陽電池やLEDなど様々な応用が期待されている。有機カチオン鎖のdisorderingに由来する熱誘起相転移は2Dペロブスカイトの化学的・物理的特性に大きな影響を与えるが、その制御に向けた微視的理解は不十分である。本研究では、高精度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)温度制御ステージで温度を変化させながら、低振動数ラマン顕微鏡(励起波長 632.8 nm)を用いて、室温付近における2Dペロブスカイト $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 微結晶(図1a)の相転移挙動¹⁾を空間分解して観測した。

図1bに*Pbca*構造(黒)および*Acam*構造(赤)の $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ の典型的な低振動数ラマンスペクトルを示す。*Pbca*構造に特異的な 22 cm^{-1} の格子振動バンドの面積強度変化から転移温度 T_c を評価した(図1c)。 T_c のイメージ(図1d)から、 T_c が結晶内の場所によって異なり、最大 1.2°C 程度の違いがあることが明らかとなった。このような同一結晶内での T_c の不均一性は2Dペロブスカイト結晶の構造欠陥に由来する可能性が考えられる。

1) A. Lemmerer and D. G. Billing, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 1146–1157.

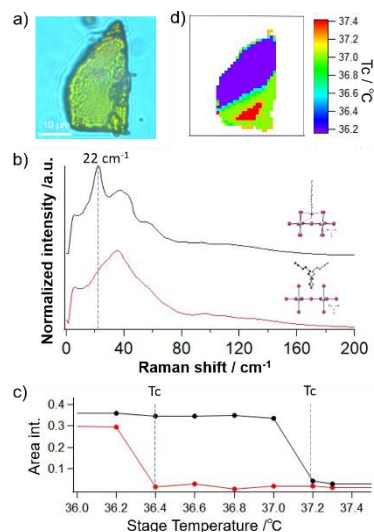


図1. (a) $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 微結晶の光学顕微鏡像。(b) *Pbca* (黒) および *Acam* (赤) の典型的な低振動数ラマンスペクトル。(c) 22 cm^{-1} バンドの強度の温度依存性。(d) c から得られた T_c の空間分布。