

多光子発光励起分光法によるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の バンド端近傍の光学特性の解明

Near-Band-Edge Optical Properties of Lead-Halide Perovskite Single Crystals Revealed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy under Multi-Photon Excitation

京大化研, [○](D) 山田琢允, 阿波連知子, 若宮淳志, 金光義彦

ICR, Kyoto Univ., [○]Takumi Yamada, Tomoko Aharen, Atsushi Wakamiya, Yoshihiko Kanemitsu

E-mail: yamada.takumi.42u@st.kyoto-u.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト MAPbX_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{and Cl}$)は新しいタイプの光デバイス材料として世界的に注目を集めている。特に MAPbI_3 をベースとした薄膜太陽電池の変換効率は既に 22%を超えている。さらに、バンドギャップの大きなペロブスカイトである MAPbBr_3 や MAPbCl_3 も緑色や青色領域の光デバイスへの応用が盛んに研究されている。一方で、ペロブスカイト光デバイスの効率を向上させるためには、 MAPbX_3 の基礎光学特性を詳しく理解する必要がある [1]。ペロブスカイト半導体は、その鋭い吸収端と高効率でストークスシフトのないバンド間発光によって、フォトンリサイクリングなどのユニークな光学現象を引き起こす[2-4]。このような光学現象を利用することは、デバイス設計においても重要である。

本研究では、1光子および2光子励起下で、発光および発光励起スペクトル(PLE)測定を行うことで、 MAPbX_3 単結晶のバンド端近傍の光学特性を研究した。バンド端より少し低いエネルギーで励起した場合、発光ピークがレッドシフトした。これは、励起光の侵入長が長くなり試料の奥深くまで光キャリアが励起され、試料内部からの発光の割合が増加し、再吸収の影響を受けることで説明できる。2光子励起の場合、発光ピークは1光子励起の場合より大きくレッドシフトし、その形状は励起エネルギーに依存しなかった。発光の再吸収効果を考慮すると、2光子励起では励起エネルギーによらず試料表面から裏側まで光キャリアが均一に励起され则认为することができる。 MAPbBr_3 と MAPbCl_3 では1光子励起 PLE において励起子的なピーク構造が観測された。一方で MAPbI_3 の場合は明瞭なピーク構造は観測されなかった。これは励起子束縛エネルギーの違いを反映した結果である。2光子励起 PLE は、どのハロゲンでもピーク構造は観測されずバンド端から緩やかに立ち上がるスペクトルが得られた。発光の再吸収を考慮することで、1光子励起 PLE から吸収スペクトルを求め、アーバックエネルギーを正確に決定することができた。講演ではバンド端近傍の電子構造について議論する。

本研究は JST-CREST (JPMJCR16N3)および日本学術振興会 (17J07890)の援助による。

[1] Y. Kanemitsu, *J. Mater. Chem. C* **5**, 3427-3437 (2017).

[2] Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10456-10459 (2015).

[3] T. Yamada *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500290 (2016).

[4] T. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. Applied.* **7**, 014001 (2017).