

Sn ペロブスカイト薄膜の GHz 誘電率の光制御

Control of GHz Permittivity of Sn-Based Perovskite Films via Photo-Excitation

阪大院工¹, 首都大院理², 九工大生命³, JST さきがけ⁴ ○山田 研人¹, 西久保 綾佑¹, 大賀 光¹,
今村 穰², 尾込 裕平³, 早瀬 修二³, 佐伯 昭紀^{1,4}

Osaka Univ.¹, Tokyo Metropol. Univ.², Kyutech.³, JST-PRESTO⁴ ○Kento Yamada¹, Ryosuke

Nishikubo¹, Hikaru Oga¹, Yutaka Imamura², Yuhei Ogomi³, Shuzi Hayase³, Akinori Saeki^{1,4}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機半導体中の電荷キャリアはクーロン力を介して結晶格子と相互作用し、ポーラロンを形成する。このキャリアー格子間の相互作用は、エネルギー緩和や移動度の低下を引き起こす一方、太陽電池などのデバイスにおいて電荷を外部電場から遮蔽し、再結合を抑制するという重要な役割を有している。また、有機無機ペロブスカイト中では、メチルアンモニウムカチオン(MA)の配向による強誘電体効果ないし、スピンー格子相互作用によるバンド分裂(Rashba 効果)によって、正負電荷が遮蔽されることで電荷再結合が抑制されることが計算化学から提案されている。この時、格子の外部電場に対する応答も変わるため、誘電率も変化すると考えられる。

この仮説のもと、光励起時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC)法を用いてキャリアー格子相互作用による誘電率変化の評価を試みた。通常の有機・無機半導体の TRMC 測定では、光照射で生成した電荷キャリアがマイクロ波吸収信号を誘起し、再結合や緩和過程によって信号の減衰が観測される。通常、周波数変調(Frequency-Modulated: FM-)TRMC では、電荷キャリアによって正の実部伝導度信号($\Delta\sigma' > 0$) = 正の虚部誘電率信号($\Delta\epsilon'' > 0$)と、負の虚部伝導度信号($\Delta\sigma'' < 0$) = 正の実部誘電率信号($\Delta\epsilon' > 0$)が観測される¹。しかし、電荷キャリアが格子との相互作用により束縛(自己束縛)された場合、電荷キャリアによる通常の信号($\Delta\epsilon' > 0$, $\Delta\epsilon'' > 0$)に加えて、格子の誘電率の減少によって、通常の信号とは逆の符号をもつ異常信号($\Delta\epsilon' < 0$, $\Delta\epsilon'' < 0$)が現れると考えた。そこで、代表的な無機誘電体ペロブスカイト材料:チタン酸バリウム(BTO)とチタン酸ストロンチウム(STO)を評価したところ、Ti の変位によって引き起こされる電荷キャリアの自己束縛に起因する信号が得られた。しかし、BTO と STO の誘電率の変化量は小さく、また、強い励起光強度が必要であった。

そこで、誘電率変化の増加を期待して、鉛(Pb)およびスズ(Sn)系の有機無機ペロブスカイトに着目した。これまでに報告したMAPbI₃ペロブスカイトのFM-TRMCでは、通常の電荷キャリアによる信号($\Delta\sigma' > 0$, $\Delta\sigma'' < 0$)のみが観測されている²。しかし、Sn ペロブスカイトでは、BTO,STO よりも弱い励起光で巨大な異常信号($\Delta\sigma' < 0$, $\Delta\sigma'' > 0$)が観測された³。有機カチオンをCs カチオンに換えて測定を行ったところ、異常信号は観測されなかった。この結果から、有機カチオン双極子の回転が自己束縛をもたらすと推測される。当日は Pb/Sn の比率や I/Br の比率を変えた評価結果と共に機構について議論する。

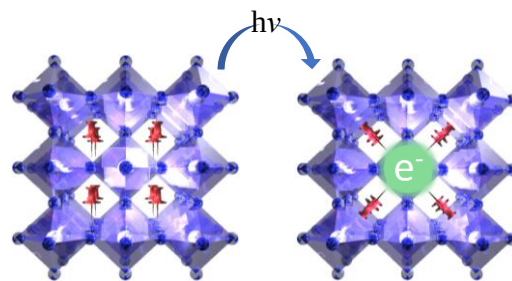


Figure 1. Schematic illustration of self-trapping of carriers.

[1] A. Saeki, Y. Yasutani, H. Oga, S. Seki, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22561.

[2] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13818.

[3] K. Yamada, A. Saeki et al., *Manuscript in preparation*.