Ag と In を用いたダブルペロブスカイト半導体の作製と高圧下の光物性

Preparation of Double Perovskite Semiconductors with Ag and In and Their Optical Properties under High Pressure

筑波大数物 °（M1）目黒悠介、松石清人
Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ° Y. Meguro, K. Matsuishi
E-mail: s1920418@s.tsukuba.ac.jp

三次元有機無機複合型ペロブスカイト半導体は太陽電池材料などへの応用が期待され、現在、Si 型に匹敵する 23.7%という高い変換効率を示すが、Pb を含んでいるため環境への影響が懸念されている。そこで本研究では Pb 系の代わりに 2 つの金属カチオンを使ったダブルペロブスカイトに注目した。このダブルペロブスカイトは環境負荷が少なく、空気中で安定であるため太陽電池や、その他光学デバイスに応用できることが期待されているが、基礎物性がまだ明らかになっていない。Ag と Bi を用いた間接遷移型のダブルペロブスカイト半導体に高圧力を印加することでバンドギャップが小さくなることが報告されている[1]。そこで本研究では、直接遷移型半導体である Ag と In を有すダブルペロブスカイト半導体($Cs_2AgInCl_6$)に高圧力を印加し、バンドギャップの変化や直接遷移型から間接遷移型への変化など、大気圧下だけでなく高圧下での光物性を明らかにすることを目的とした。そのために、高品質の単結晶の作製にも取り組んだ。

単結晶試料は、水熱合成法により作製し(Fig. 1)、粉末 X 線回折 (XRD)測定にて結晶構造の同定を行った。バンドギャップを求めるために粉末の拡散反射測定、単結晶の光透過測定を行った。発光特性を調べるために室温における発光スペクトルも調べた（励起波長：325 nm)。圧力発生装置としてダイアモンドアンビルセル、圧力媒体として流動パラフィンを用いて、単結晶の光透過測定により高圧下の光吸収スペクトルを得た。

XRD 測定では、作製直後のものと、6 カ月後のものとで回折ピークに大きな変化がみられないことから、空気中で安定であることが分かった。拡散反射スペクトルから吸収スペクトルを求めると、バンドギャップが 3.55 eV の直接遷移型であることが分かり、単結晶の光透過測定からは 3.43 eV と求まった。発光測定では、直接ギャップの 3.4 eV 辺りではなく、2.08 eV 付近にブロードなピークが観測された。この発光は、バンド間発光ではなく欠陥発光によるものであると考えた。高圧光吸収測定では、Fig. 2 に示すように、吸収端は 0.8 GPa まで低エネルギー側にシフトし、0.8 GPa から 1.3 GPa の間で立方晶から正方晶への構造相転移に伴う高エネルギーシフトが観測された。1.3 GPa から 2.9 GPa までのバンドギャップの急激な広がりは、八面体の歪み及び傾斜によるものと考えられる。また、2.9 GPa から 4GPa のバンドギャップの狭小化は、立ち上がりが緩やかになっているためアモルファス化に起因していると考察した。一方で、減圧過程において、バンドギャップが系統的に小さくなっていることから、0.4 GPa まではアモルファス状態を維持していると考えた。Cs をメチルアミン分子（MA）に置換した試料において、圧力下で誘起される MA の分子配向性による物性変化についても検討している。

[1] Q. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed. **56**,15969 (2017).

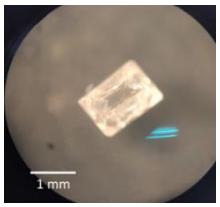

Fig. 1 Image of a single crystal $Cs_2AgInCl_6$ by an optical microscope.

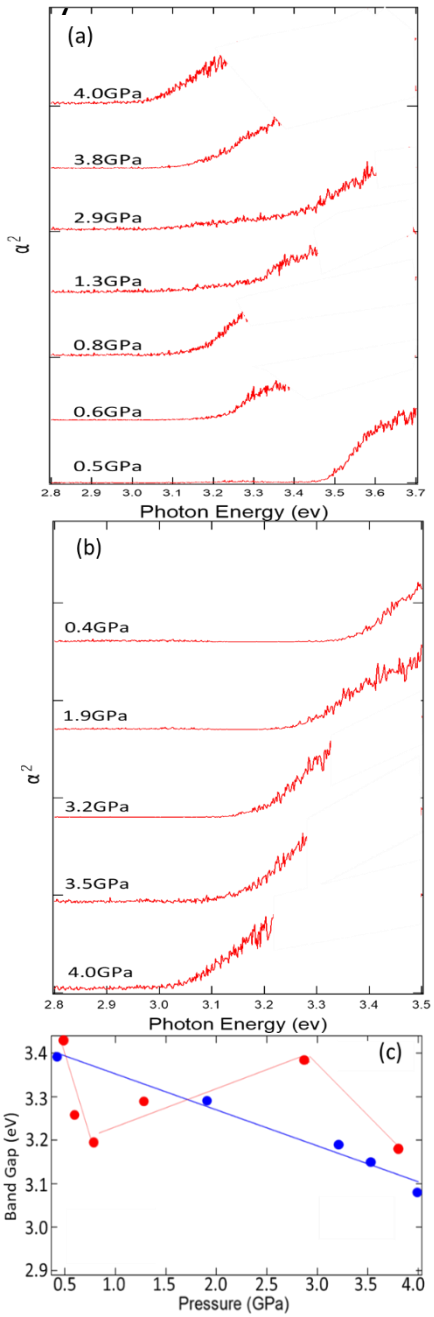

Fig. 2 Changes in absorption spectra with (a) pressurization to 4.0 GPa and (b) depressurization from 4.0 GPa to 0.5 GPa. (c) Pressure dependence of band gap with pressurization (●) depressurization (●).