

## APbX<sub>3</sub>ハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶における 不純物ドーピング効果

Impact of impurity doping on optical properties of

APbX<sub>3</sub> lead halide perovskites

千葉大院理<sup>1</sup> 京大化研<sup>2</sup> 山田 泰裕<sup>1</sup>, 保屋野 瑞希<sup>1</sup>, 音 賢一<sup>1</sup>, 金光 義彦<sup>2</sup>

Chiba Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup> Yasuhiro Yamada<sup>1</sup>, Mizuki Hoyano<sup>1</sup>, Kenichi Oto<sup>1</sup>,

and Yoshihiko Kanemitsu<sup>2</sup>

E-mail: yasuyamada@chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト APbX<sub>3</sub> [A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> (MA), CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (FA); X = I, Br, Cl] は、その優れた電氣的・光学的特性から高効率かつ低コストな太陽電池や LED 材料として高い注目を集める半導体材料である。我々はレーザー分光の手法を用いて、この物質群のユニークな光物性を明らかにし、キャリア再結合ダイナミクスやフォトンリサイクリング効果などを報告してきた[1-4]。ペロブスカイト半導体の実用化や基礎半導体物理のさらなる発展のためには、不純物置換による化学的キャリアドーピング技術の確立は重要な課題である。我々はこれまでに Pb<sup>2+</sup>とイオン半径の近い Bi<sup>3+</sup>をドーパントとして MAPbBr<sub>3</sub> 単結晶中に導入することで電子ドーピングに成功するとともに、Bi<sup>3+</sup>ドーピングに伴う光学特性の変化についてその起源を解明してきた[5]。本研究では、異なる組成の APbX<sub>3</sub> 単結晶に対する Bi<sup>3+</sup>ドーピングの影響について報告する。

Bi<sup>3+</sup>ドーピング量の異なる MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub>, FAPbBr<sub>3</sub> 単結晶試料をアンチソルベント法ならびに逆温度法を用いて作製した。Bi/Pb 比は誘導結合プラズマ法による元素分析によって評価し、MAPbBr<sub>3</sub> では最大で 0.1% であった。また、Br 系ペロブスカイトと比べて MAPbI<sub>3</sub> は Bi<sup>3+</sup>イオンを取り込みやすいことが分かった。Bi ドーピングはいずれの組成に対してもわずかに電気伝導率を向上させる一方、発光強度とキャリア寿命は減少した。これらのことは、Bi<sup>3+</sup>が直接的なキャリアドーピングよりもむしろ深い欠陥準位を形成することを示唆している。さらに、フォトンリサイクリング効果の抑制に由来した Bi ドーピングによる発光スペクトルのブルーシフトを全ての単結晶において観測した。発光ピークのブルーシフトは MAPbBr<sub>3</sub> で顕著であり、MAPbI<sub>3</sub> はドーピングに対して強い変化は受けなかった。講演では、低温での測定結果と合わせ、Bi<sup>3+</sup>ドーピングの光学特性への影響について考察する。

本研究は、JST-CREST (Grant No. JPMJCR16N3)の支援による。

参考文献

- [1] Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10456 (2015).
- [2] T. Yamada *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500290 (2016).
- [3] T. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **7**, 014001 (2017).
- [4] Y. Yamada *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 1129 (2017).
- [5] Y. Yamada *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5798 (2017).