

有機無機ペロブスカイトにおける光誘起局所構造相転移

Photo-induced local structural phase transition in an organic-inorganic perovskite

東大院総合(駒場) ○ 田中 陽, 安武裕輔, 深津 晋

UTokyo ○ Y. Tanaka, Y. Yasutake, and S. Fukatsu

E-mail: yoh-tanaka@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機無機ペロブスカイト型半導体はバンド端において理想的な光学応答を示すことから太陽電池¹をはじめとする光エレクトロニクスへの応用が期待されている。なかでも MAPbX₃(X:ハロゲン元素)単結晶は 150~170 K 付近で急激な構造相転移²を起こし、バンド端のエネルギーが大きく変化する。この相転移は比較的遷移の幅が狭く、小さな温度変化で発光スペクトルに劇的な変化が生じる。このことから光駆動による相転移の発現が期待でき、光スイッチや物性の外部光制御などへの応用が見込める。本研究では可視光域にエネルギーギャップを持つ CH₃NH₃PbBr₃(MAPbBr₃)単結晶³に着目し、光励起による構造相転移の検証を試みた。

試料作製には ITC 法⁴を用いた。まず、(1)1 M の MAPbBr₃/DMF 溶液を調整後、80 °C まで加熱することで 5 mm 大の MAPbBr₃ 単結晶を作製した。銅製ホルダに試料を導電性ペーストで固定した後、ただちに真空に導入した。フォトルミネッセンス (PL) の測定には 405 nm 連続波レーザーを用いた。図 1 は 2.326 eV における PL 強度の温度依存性である。140~145 K 近傍の構造相転移に伴って PL スペクトルが顕著な変化を示すことがわかる(挿入図)。そこで転移温度 (T_C) の直下(図 1 矢印)に試料温度を固定して励起強度を連続的に増加させたところ、閾値特性を有する系統的なスペクトル変化が観測された(図 2)。この変化は可逆的である一方、閾値前後のスペクトル群は図 1 の相転移前後のスペクトルとそれぞれ特徴が一致した。この結果は、光励起された電子系のエネルギー緩和に伴って光スポット下の格子温度が局所的に上昇し、構造相転移が誘起されたことを示している。この性質を利用すれば、MAPbX₃ の局所的構造相転移に基づく光スイッチや光変調器ほか単機能の発現に加え、分布物性制御など応用展開への道が拓ける可能性がある。

[1] A. Kojima *et al.*, JACS **131**, 6050 (2009).

[2] N. Onoda-Yamamuro *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **53**, 277-81 (1992).

[3] Y. Tanaka *et al.*, The 70th JSAP meeting, 19p-E101-14 (2019).

[4] M. I. Saidaminov *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7586 (2015).

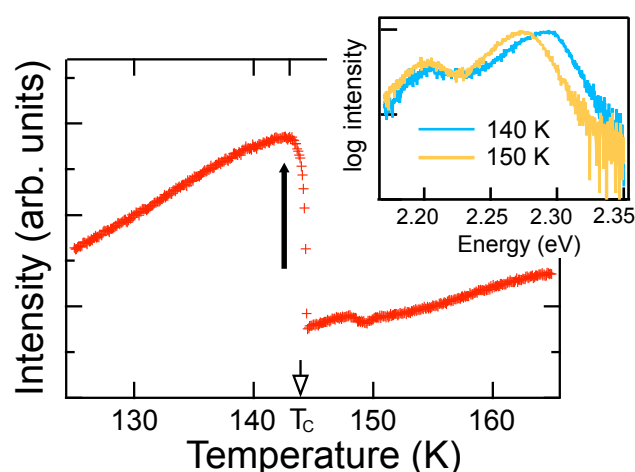


Fig. 1 2.3 -eV PL intensity vs temperature.
(Inset) PL spectra at 140 and 150 K.

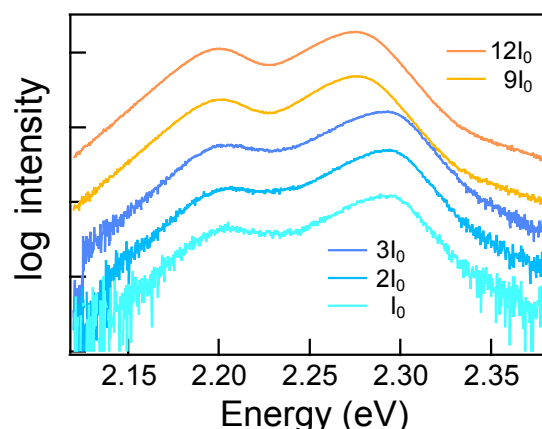


Fig. 2 Excitation power dependent PL.