光学的および化学的アプローチによるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶のバンドギャップ制御

Optically- and Chemically- Controlled Bandgap Modification of Lead Halide Perovskite Crystals

北大電子研¹, 北大院環境² ◦柚山 健一^{1,2}, エムディー シャジャハン², ビジュ バスデヴァン
ピライ^{1,2}

Hokkaido Univ. RIES¹, Hokkaido Univ. Grad. Sch. Env. Sci.², ◦Ken-ichi Yuyama^{1,2}, Md Shahjahan²,
Vasudevanpillai Biju^{1,2}

E-mail: yuyama@es.hokudai.ac.jp

有機無機ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、次世代のオプトエレクトロニクスデバイス用の半導体材料として広く注目され、盛んに研究されている。ペロブスカイト結晶の光・電気特性は、それらのバンドギャップに大きく依存する。ハロゲン交換反応は、バンドギャップを変えるための合成後のアプローチである。通常、ハロゲン交換反応は、ハロゲン化物イオンを含む溶液とペロブスカイト結晶を混ぜることにより誘起され、結晶全体のバンドギャップが均一に変化する。発表では、ハロゲン交換反応を制御するための光学的および化学的アプローチを紹介する。

臭化鉛メチルアンモニウムペロブスカイト (MAPbBr_3 , $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) の微結晶をサンプルチャンバーのカバーガラス上に作製し、ヨウ化メチルアンモニウム (MAI) を含む溶液 (250 μM) を加えた。微結晶の表面に波長 1064 nm の近赤外レーザーを集光した (図 1a)。図 1b に、近赤外レーザー照射前後のフォトルミネッセンスイメージを示す。レーザー照射前は、 MAPbBr_3 特有の緑色の発光が観察された。レーザー照射後は、発光が緑から赤色に変化した。これは、 MAPbBr_3 と MAI との局所ハロゲン交換反応により、 $\text{MAPb}(\text{Br-I})_3$ が形成したことを示している。レーザー照射を繰り返すことにより、複数位置に $\text{MAPb}(\text{Br-I})_3$ を形成することも可能である (図 1b)。これらのメカニズムを、光圧による局所濃度上昇の観点から議論する。一方、高濃度の MAI 溶液 (375 μM) では、自発的なハロゲン交換反応が起こり、結晶全体が赤色の発光を示す。興味深いことに、MAI 溶液を加える前に MAPbBr_3 結晶を MABr 溶液で処理することにより、ハロゲン交換反応が抑制される。この結果は、ハロゲンアニオン欠陥が交換反応に重要な役割を果たしていることを示している。

Figure 1 (a) Schematic illustration of the laser irradiation on a MAPbBr_3 micro-rod. (b) Photoluminescence images of the micro-rods before and after the laser irradiation.