

非鉛臭化物ペロブスカイト系材料 Cs_2PdBr_6 の発光の温度依存性

Temperature dependence of the photoluminescence in lead-free perovskite Cs_2PdBr_6

東大工¹, 東大先端研² 吉田修太郎¹, ◯五月女真人^{1,2}, 松下智紀^{1,2}, 近藤高志^{1,2}

Dept. of Materials Engineering¹, RCAST², Univ. of Tokyo

Shutaro Yoshida¹, ◯Masato Sotome^{1,2}, Tomonori Matsushita^{1,2}, Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: sotome@castle.t.u-tokyo.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池においては、鉛の毒性や有機カチオンの熱分解などの問題を解決するため非鉛無毒性元素を用いた全無機ペロブスカイト材料が研究されている。非鉛ペロブスカイト Cs_2PdBr_6 結晶は Pd^{4+} と空孔のペロブスカイト副格子から構成されるダブルペロブスカイト型構造をもち、ナノ結晶で吸収端エネルギーは 1.58 eV と報告されている[1]。そのバンド構造の第一原理計算では間接遷移 ($\Gamma \rightarrow X$ 点 1.56 eV)、直接遷移 ($X \rightarrow X$ 点 1.59 eV) と間接ギャップが低エネルギー側にあると予想されている [2]。しかし、その光学遷移型は実験的には明らかになっていない。そこで本研究では、光学遷移型によって発光スペクトルの温度依存性が異なることに着目し、 Cs_2PdBr_6 ナノ結晶においてレーザー励起発光の温度依存性を測定した。

CsBr と PdBr_2 を溶解させた HBr 溶液への酸化剤の滴下によって Pd イオンを酸化し ($\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^{4+}$)、 Cs_2PdBr_6 ナノ結晶粉末を得た[1]。試料の拡散反射測定から得られた吸収スペクトルは 1.6 eV に立ち上がりが見られ(図 1(a))、先行研究[1]と良い一致を示した。CW レーザー励起 (3.05 eV, 20 mW) で 1.4~1.7 eV に弱い発光が観測された。その積分発光強度 I は、低温で増加する傾向を示した(図 1(b))。 I の温度依存性はアレニウスの関係式 $I \propto A / \{1 + B \exp(-E_{\text{act}}/k_B T)\}$, (A, B : 定数, E_{act} : 活性化エネルギー) でよくフィットされ(図 1(b)実線)、 $E_{\text{act}} = 20 \text{ meV}$ と評価された。この結果は、弱い発光を示すトラップ準位があり、トラップされたキャリアの一部がその 20 meV 高エネルギー側にある無輻射再結合する間接遷移状態へ熱励起される光キャリアダイナミクスを示唆する。本発表では、発光スペクトル・強度の温度依存性から、 Cs_2PdBr_6 の太陽電池光吸収層としての応用可能性について議論する。

[1] N. Sakai, A. A. Haghghirad, M. R. Filip, P. K. Nayak, S. Nayak, A. Ramadan, Z. Wang, F. Giustino, and H. J. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6030 (2017).

[2] P. Xu and F. Liu, *AIP Adv.* **10**, 115203 (2020).

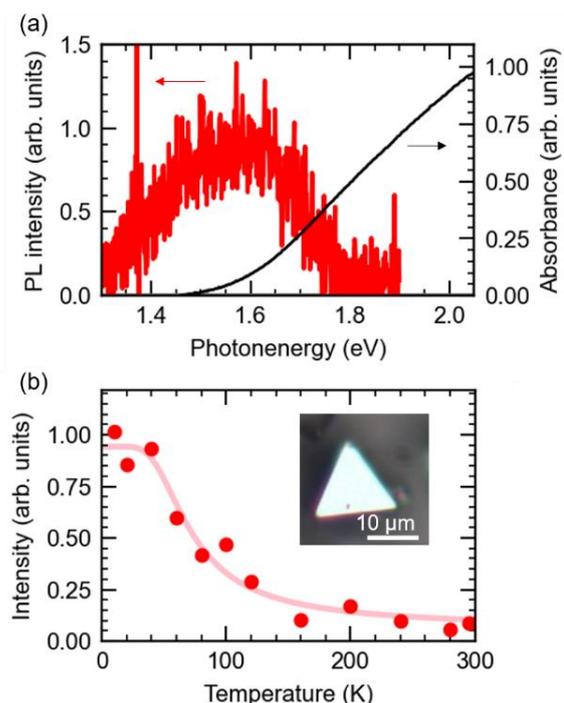


Fig. 1 : (a) Photoluminescence spectrum of Cs_2PdBr_6 nanocrystal powder with 3.05 eV laser excitation (20 K), and absorbance spectrum (295 K). (b) Temperature dependence of the photoluminescence intensity (inset: photograph of the nanocrystal).