

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子の結晶相転移:粒子サイズ依存性

Size dependence of structural phase transition in individual lead halide perovskite nanocrystals

京大化研

○張 健一, 山田 琢允, 猿山 雅亮, 佐藤 良太, 寺西 利治, 金光 義彦

ICR, Kyoto Univ.

○Kenichi Cho, Takumi Yamada, Masaki Saruyama, Ryota Sato,

Toshiharu Teranishi, and Yoshihiko Kanemitsu

E-mail: cho.kenichi.52c@st.kyoto-u.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子 APbX_3 [$\text{A} = \text{Cs}$, CH_3NH_3 (MA), $\text{HC}(\text{NH}_2)_2$ (FA); $\text{X} = \text{I}$, Br , Cl]は、90%を超える非常に高い発光量子効率や可視域全域にわたるバンドギャップ可変性などの優れた光学特性を持ち、LEDなどの発光デバイスへの利用が期待されている材料である[1]。ペロブスカイトはその結晶の柔軟さに起因して、斜方晶、正方晶、立方晶といった結晶構造をとる。そして、その結晶構造変化が電子構造を大きく変調することが知られている。例えばバルク結晶においては、斜方晶から正方晶への相転移においてバンドギャップに大きなエネルギーシフトが生じる[2]。また、一般的に結晶構造の相転移は試料のフォノン構造を大きく変化させるため、キャリアとフォノンの相互作用を通して試料の電子物性にも影響を及ぼす。ペロブスカイトのナノ粒子では、バルク結晶と比較して構造相転移温度が変化することが知られている[3]。しかし、そのサイズ依存性の詳細は理解されていない。また、構造相転移がナノ粒子におけるキャリア-フォノン相互作用に与える影響は明らかにされていない。ナノ粒子の粒子サイズに依存した物性の理解には、集団ナノ粒子では問題となるサイズ不均一性の影響を排除可能な単一ナノ粒子顕微分光法が強力な手法となる。

本研究では、単一の FAPbBr_3 と CsPbBr_3 のペロブスカイトナノ粒子の発光スペクトルを幅広い温度領域(5 ~ 200 K)において測定した。 FAPbBr_3 ナノ粒子では 100 K から 150 K の間に斜方晶から正方晶への構造相転移に起因する発光ピークエネルギーの不連続なシフトが観測された一方、 CsPbBr_3 ナノ粒子では観測されなかった。発光線幅の温度依存性は、 FAPbBr_3 および CsPbBr_3 ナノ粒子ともに有効フォノンエネルギーが 20 meV 程度の LO フォノンによるフレーリッヒ相互作用で説明でき、 FAPbBr_3 ナノ粒子では構造相転移前後でエキシトン-フォノン相互作用強度に差が現れなかった[4,5]。8 個の単一 FAPbBr_3 ナノ粒子に対して発光スペクトルの温度依存性の測定を行い、斜方晶/正方晶の構造相転移温度が粒子サイズの減少に伴い低温側にシフトしていることを明らかにした。本講演ではこの粒子サイズ依存性について議論する。

本研究は JST-CREST (JPMJCR21B4)、科研費(JP19H05465)、そして JST 大学フェローシップ創設事業 (JPMJFS2123)の援助による。

[1] L. Protesescu *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015). [2] Y. Yamada *et al.*, *IEEE J. Photovolt.* **5**, 401 (2014).

[3] S. Masada *et al.*, *Nano Lett.* **20**, 4022 (2020). [4] K. Cho. *et al.*, *Nano Lett.* **21**, 7206 (2021).

[5] K. Cho. *et al.*, *Nano Lett.* **22**, 7674 (2022).