

侵入酸素による CsPbBr₃ のバンドギャップの拡大

Bandgap Expansion of CsPbBr₃ by Interstitial Oxygen

九大総理工¹, 東工大物質理工², 量研³, 九大先導研⁴, 香港城市大⁵, バージニア工科大⁶

○根北 翔¹, 辻 雄太¹, 柳本 宗達², 三宮 工², 秋葉 圭一郎^{2,3}, Sen Po Yip⁴,

You Meng⁵, Johnny C. Ho^{4,5}, 村山 光宏^{4,6}, 斉藤 光^{2,4}

Kyushu Univ.¹, Tokyo Tech.², QST³, IMCE Kyushu Univ.⁴, CityU Hong Kong⁵, Virginia Tech.⁶

○S. Nekita¹, Y. Tsuji¹, S. Yanagimoto², T. Sannomiya², K. Akiba^{2,3}, S. P. Yip⁴,

Y. Meng⁵, J. C. Ho^{4,5}, M. Murayama^{4,6}, H. Saito^{2,4}

E-mail: nekita.sho.694@s.kyushu-u.ac.jp

光電子デバイスの性能や耐用時間は物質の機能特性や安定性に左右される。ハロゲン化金属ペロブスカイト (MHP) のひとつである CsPbBr₃ は優れた光学特性を示すため、様々な光電子デバイスに応用されている。一方、報告されている CsPbBr₃ の蛍光波長は、515~546 nm (2.24~2.41 eV) の範囲で不揃いである^[1,2]。また、いくつかの MHP は大気中の酸素や水分により劣化すると報告されている^[3]。本研究では、大気暴露による CsPbBr₃ の変化を分析し、既報の蛍光波長の不揃いの原因を追究した。

Fig. 1 に大気暴露 (48 日間) 前後の CsPbBr₃ 粒子のフォトルミネセンス (PL) スペクトル、Tauc プロットおよび XRD 測定結果を示す。CsPbBr₃ の PL ピークとバンドギャップ (E_g) は、合成直後と比較して、大気暴露後に 40 meV 高エネルギー側にシフトした。さらに、電子エネルギー損失分光による元素分析により、大気暴露後の粒子から酸素が検出された。

6 配位の酸素のイオン半径 (1.26 Å) は臭素 (1.82 Å) より小さいため、酸素が臭素と置換して固溶する場合、格子は縮小すると考えられる。ところが、大気暴露後の X 線回折ピークは低角度側にシフトしており、結晶格子は 0.16 %膨張したと算出され、酸素は置換型として CsPbBr₃ 中に固溶しないと示唆された。格子伸縮による電子状態密度の変化を密度汎関数理論により試算したところ、Fig. 2 に示すように格子が膨張するほど E_g が増大し、実験結果と矛盾しない。したがって、大気暴露により CsPbBr₃ 中に固溶した酸素は侵入型であり、侵入酸素によって CsPbBr₃ の格子が膨張していると考えられる。さらに我々は、二次イオン質量分析とカソードルミネセンスにより、侵入酸素が CsPbBr₃ 粒子の表面近傍に多く分布すること、表面の割合が高い小サイズの試料ほど蛍光ピークが高エネルギー側にシフトすることを確認している^[4]。したがって、既報研究における CsPbBr₃ の蛍光波長の不揃いは、大気暴露の程度や粒子サイズの違いによる侵入酸素の割合の違いに起因していると示唆される。

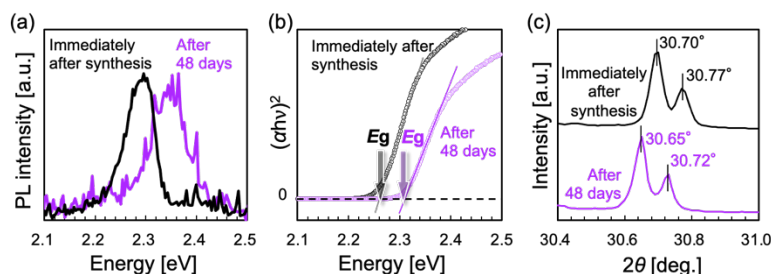


Fig. 1 (a) PL spectra, (b) Tauc plots, and (c) XRD patterns of CsPbBr₃ in the state immediately after synthesis (black line) and after a 48-day exposure to the atmosphere (purple line).

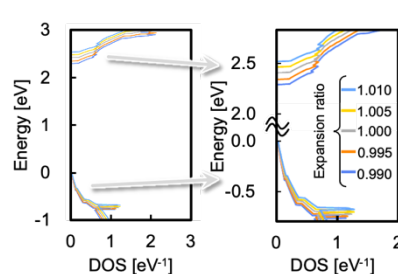


Fig. 2 DOS of CsPbBr₃ with different lattice spacing by DFT simulation.

[1] Z. Wu, et al., *Adv. Optical Mater.*, **6**, (2008), 1800674. [2] W. Zheng, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, (2018), 1865-1870. [3] Q. Wang, et al., *Energy Environ. Sci.*, **10**, (2017), 516-522. [4] 根北 翔, et al., 第 69 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, (2022), 24a-F408-3.