

有機無機ペロブスカイトにおける光誘起構造相転移

Photo-induced 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は、光エレクトロニクスへの応用が期待されている¹。ハロゲン化物 MAPbX₃ のバンド端は、150~170 K の構造相転移² にもなって大きく変化する。相転移の温度の幅が狭いことから小さな温度変化でも劇的な発光スペクトルの変化が観測される。我々は前回、可視光ギャップの CH₃NH₃PbBr₃(MAPbBr₃) 単結晶が、低密度 cw 光 (<1mW/cm²) の照射下でも構造相転移を起こす可能性を指摘した³。しかし、これが協力現象の効果であっても光吸収にともなう温度上昇の可能性を完全には払拭できていなかった。そこで今回、フォトルミネッセンス (PL) のダイナミクスを通じて光起源の相転移駆動力の同定と分離を試みた。

【結果と考察】 試料作製には ITC 法⁴ を用いた。(1)1M 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 (相転移温度 140 K) を得た。試料は銅製ホルダに導電性ペーストで固定後、ただちに真空中に導入した。図 1 は 130K における終端ピークエネルギー (E_{term}) の励起強度 (I) 依存性であり、明確な sigmoid 様の閾値特性が見られる。 E_{term} は、図 2 に示す連続照射下の PL ピークエネルギー E_{peak} の漸近値 $E_{\text{term}} = E_{\text{peak}}(\infty) \approx E_{\text{peak}}(t = 1800 \text{ s})$ である。 $I < 20 \text{ mW}$ で $E_{\text{term}} \approx 543 \text{ nm}$ 、 $I > 20 \text{ mW}$ で E_{term} は非線形なレッドシフト域に移行し、 $I > 23 \text{ mW}$ では $E_{\text{term}} \approx 547 \text{ nm}$ とほぼ飽和した。一方、Avrami 解析⁵ からは PL ピークの時間変化がほぼ $I(> 20)$ の大きさによらず $\approx 2 \text{ s}$ 程度の時定数をもつことがわかった。光吸収にともなう格子系の加熱は I に線形であり、図 1 の閾値特性とは相容れないから上記の E_{term} の変化は光駆動の相転移によるものと結論づけてよい。さらに実験結果は、これが物質内の非線形相互作用に由来する可能性を示唆している。

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

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

[5] M. Avrami, J. Phys. Chem, **7**, 1103 (1939).

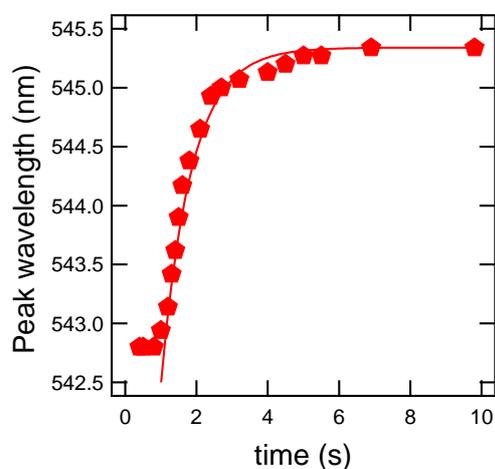
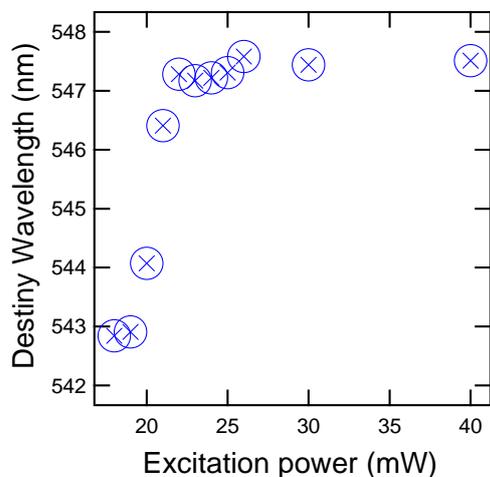


Fig. 1 Terminal wavelength (E_{term}) versus excitation power, I . Note the thresholding behavior at $I > 20 \text{ mW}$.

Fig. 2 Evolution of the PL peak wavelength, E_{peak} .