

## 0次元ペロブスカイト Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>の高効率緑色発光の起源解明

### Physical Origin of Efficient Green Photoluminescence from Zero-dimensional

### Perovskite Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>

千葉大理<sup>1</sup>, 京大化研<sup>2</sup> ○(B)大竹 終司<sup>1</sup>, (D)梶野 祐人<sup>1</sup>, 音 賢一<sup>1</sup>, 金光 義彦<sup>2</sup>, 山田 泰裕<sup>1</sup>

Chiba Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ..<sup>2</sup>, °Shuji Otake<sup>1</sup>, Yuto Kajino<sup>1</sup>, Kenichi Oto<sup>1</sup>, Yoshihiko Kanemitsu<sup>2</sup>,

Yasuhiro Yamada<sup>1</sup>

E-mail: yasuyamada@chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト APbX<sub>3</sub> (A = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; X = I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)は、欠陥や不純物の少ない高品質半導体であり[1-3]、優れた光学特性から太陽電池やLEDなどのデバイスへの応用が期待されている。一方、ペロブスカイト構造においては PbX<sub>6</sub>八面体はその物性に本質的な役割を果たしているが、その結合の次元性によって多様な物性が現れることが知られている。中でも PbX<sub>6</sub>が孤立した「0次元」ペロブスカイト構造である Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>が極めて高効率な緑色発光を示すことから、光デバイスへの応用に近年注目が集まりつつある[4,5]。この物質の利活用を進める上で、発光機構の解明は重要な課題である。

Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>のエネルギーギャップは3.9 eVと報告されているが[5]、発光ピークは2.3 eV程度であり3次元ペロブスカイト CsPbBr<sub>3</sub>の発光とほぼ等しい。発光の起源については、Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>内に形成された CsPbBr<sub>3</sub>量子ドットだとする報告がある一方で、Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>内の臭素欠陥であるとする報告もあり、いまだ議論の途上にある。そこで本研究は発光の起源を特定することを目的とし、発光ピークエネルギー近傍での詳細な光学スペクトルおよび発光緩和ダイナミクスの測定を行った。また、現時点ではバルク単結晶試料の作製が困難であることから、微粉末試料を対象とし、顕微光学測定によって単一微結晶を測定した。

室温において発光スペクトルは2.3 eVでピークを持ち、スペクトル形状はフォークト関数で再現された。また励起光のエネルギーを変化させても発光のピークエネルギーはほとんど変化せず、低エネルギー励起では明確なアンチストークス発光が観測された。さらに、ピコ秒波長可変パルスレーザーと時間相関単一光子計数法を用いて発光の減衰ダイナミクスを測定したところ、約6 nsの発光寿命が得られた。励起密度を35 nJ/cm<sup>2</sup>から5.9 μJ/cm<sup>2</sup>まで変化させても、減衰ダイナミクスに実効的な変化は見られなかった。講演では、実験結果の詳細について述べ、発光の起源について議論する。

本研究は、JST-CREST (JPMJCR16N3) および科学研究費補助金 (JP19K03683)、キヤノン財団研究助成、千葉ヨウ素資源イノベーションセンターの支援による。

[1] Y. Yamada, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 136, 11610 (2014). [2] Y. Yamada, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 137, 10456 (2015). [3] K. Kojima, *et al.*, APL Materials 7, 071116 (2019). [4] Q. A. Akkerman, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 9, 2326 (2018). [5] Z. Bao, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 11, 10196 (2020).