

Ag・In系ダブルペロブスカイト半導体の作製と高圧下の光物性 II

Preparation of Double Perovskite Semiconductors with Ag and In and Their Optical Properties under High Pressure II

筑波大数物 ○ (M2) 目黒悠介、松石清人

Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ○ Y. Meguro, K. Matsuishi

E-mail: s1920418@s.tsukuba.ac.jp

三次元有機無機複合型ペロブスカイト半導体は太陽電池材料などへの応用が期待され、現在、Si型に匹敵する25.5%という高い変換効率を示すが、Pbを含んでいるため環境への影響が懸念されている。そこで本研究ではPb系の代わりに2つの金属カチオンを使ったダブルペロブスカイトに注目した。このダブルペロブスカイトは環境負荷が少なく、空气中で安定であるため太陽電池や、その他光学デバイスに応用できることが期待されているが、基礎物性がまだ明らかになっていない。本研究では、直接遷移型半導体であるAgとInを有するダブルペロブスカイト半導体(Cs₂AgInCl₆)に注目している。2019年秋の学会でこの物質の高圧下の光吸収スペクトルを報告し、高圧下での構造変化に伴う電子状態の変化を議論した。今回は、ブロードで白色の発光の起源を特定するため、4 K から室温までのバンドギャップ変化、発光ピークの変化を調べた。また、高圧力を印加し、ラマン散乱測定を行い、圧力下での構造の変化を調べた。

単結晶試料は、水熱合成法により作製し(Fig. 1)、粉末X線回折(XRD)測定にて結晶構造の同定を行った。バンドギャップを求めるために、4 K から室温までの単結晶の光透過測定を行った。また、発光特性を調べるために3.7 K から室温までの発光スペクトルも調べた(励起波長: 325 nm)。圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセル、圧力媒体として流動パラフィンを用いて、単結晶のラマン散乱測定により高圧下のラマンピークの変化を得た。

XRD測定では、作製直後のものと、2年後のものとの回折ピークに大きな変化が見られないことから、空气中で安定であることが分かった。単結晶の光透過測定からは4 K から室温で、3.48 eV から3.38 eVと約0.1 eVのバンドギャップの狭小化が見られた。発光測定では、直接ギャップの3.4 eV 辺りではなく、2.08 eV 付近にブロードなピークが観測され、温度を下げると、ブルーシフトする挙動を示し、155 K 以下の温度では緑色の発光を示した(Fig. 2)。高圧ラマン測定では、143 cm⁻¹, 168 cm⁻¹, 301 cm⁻¹にラマンピークが見られ、6 GPa までの圧力印加によりそれぞれ系統的に高波数側へシフトした。また減圧過程においても、可逆的に変化した(Fig. 3)。

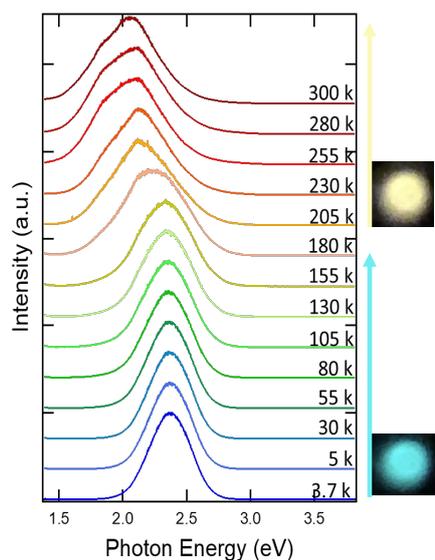


Fig. 2 Changes in PL spectrum with temperature from 3.7 K to 300 K.

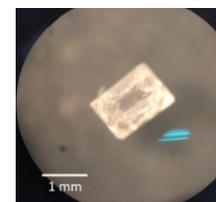


Fig. 1 Image of a single crystal Cs₂AgInCl₆ by an optical microscope.

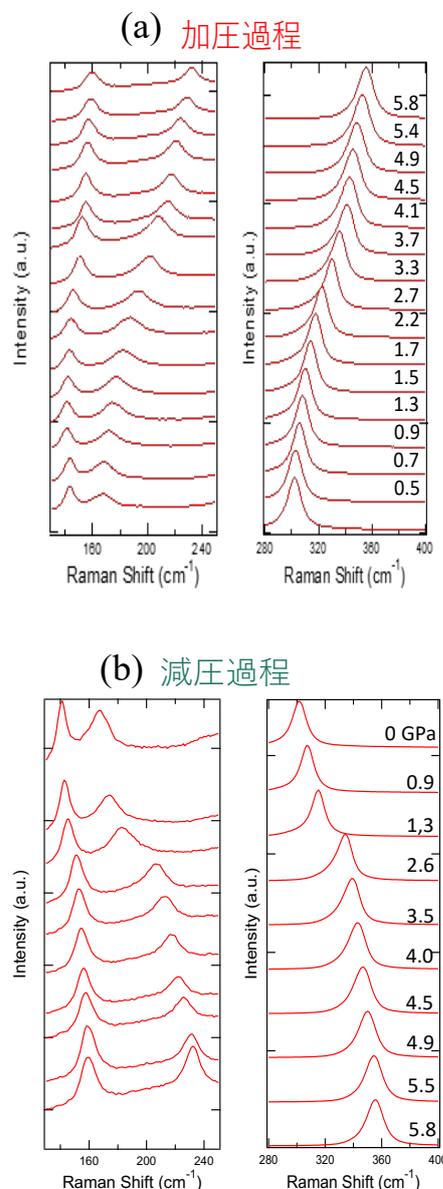


Fig. 3 Changes in Raman spectra with (a) pressurization to 5.8 GPa and (b) depressurization from 5.8 GPa to 0 GPa.