

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃における光照射下でのバイノーダル分解: 温度・組成状態図の作成

Binodal decomposition of CH₃NH₃Pb (Br_xI_{1-x})₃ under illumination:

Determination of thermodynamic phase diagram

千葉大院理

○(M1) 亀山 尚宜, (M2) 野村 晃陽, 山田 泰裕

Chiba Univ.

°Hisanobu Kameyama, Koyo Nomura, Yasuhiro Yamada

E-mail: 24wm2111@student.gs.chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトAPbX₃ (A = CH₃NH₃, Cs; X = I, Br, Cl)は、作製が安価で容易な上、フレキシブルな特性を持つことから、次世代半導体材料として注目を集めている。Xサイトに複数のハロゲンを用いた混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、ハロゲンの割合を変化させることによって、バンドギャップエネルギーを連続的に変化させることができるため、発光デバイスやタンデム型太陽電池への応用が期待されている。しかし、混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは光照射下でハロゲンの分布が変化する光誘起相分離という現象が起きる[1]。光誘起相分離は混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトの応用上の課題となるため、その原理解明が試みられている。

二相分離現象は熱力学的にバイノーダル分解で説明される [2][3]。しかし、ハロゲン化鉛ペロブスカイトの光誘起相分離現象では、バイノーダル分解に見られる特徴的な光学スペクトルの温度変化は我々の知る限り観測されていない。これは、これまでの研究が光キャリア密度の高い条件下で行われていたため、混晶本来のバイノーダル分解が観測できなくなってしまうためだと考えた。そこで、本研究では弱励起下での光学スペクトルの温度依存性を観測することで、バイノーダル分解を表す温度・組成状態図を作成する。これによって、光誘起相分離を熱力学的に理解することを目的とした。

実験にはアンチソルベント法で作製した CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ (x=0.95, 0.9)バルク単結晶を用いた。光学測定は、表面欠陥による光誘起相分離の促進を防ぐために、窒素雰囲気下で実験を行った。十分高温から温度を下げると、発光のピークエネルギーがある温度で急激に低下した。これは光誘起相分離状態への転移温度を表している。さらに温度を下げると、発光ピークが高エネルギー側に急激にシフトする温度が存在し、これが混晶本来のバイノーダル分解に起因する臨界温度であると考えた。発光ピークエネルギーの温度依存性をもとに温度・組成状態図を作成した。講演では、異なる励起光強度での温度・組成状態図を比較することによって、バイノーダル分解による光誘起相分離モデルの妥当性について議論する。

[1] E. T. Hoke, et al., Chem. Sci. **6**, 613 (2015). [2] Z. Chen, et al., Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

[3] F. Brivio, et al., Phys. Chem. Lett. **7**, 937 (2016).