

新しい青色発光材料の出現

—有機無機ハイブリッドペロブスカイト半導体の光学特性を解明—

概要

金光義彦 化学研究所教授、山田琢允 大学院生、阿波連知子 研究員の研究グループは、ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体の一種であるメチルアンモニウム塩化鉛 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) に様々な波長のレーザー光を照射して発光測定を行うことで、その光学特性を解明しました。ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体は低コストかつ高効率でフレキシブルな光デバイス材料として近年注目を集めています。今回の研究により、光によって半導体内に生成された電子と電子の空席（正孔）は、一体となった状態（励起子）として存在しながら、光の放出と再吸収を繰り返す現象（フォトンリサイクリング）を起こすことが分かりました。応用面では、新しい青色発光ダイオードや光検出器の開発へつながる成果です。



図：メチルアンモニウム塩化鉛($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$)単結晶の写真（レーザー励起で発光させた場合）。

本研究成果は、2018年2月1日（米国時間）に米国物理学会誌 *Physical Review Letters* のオンライン版に掲載されました。

1. 背景

ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体は、ペロブスカイト構造という結晶構造を有する半導体の一種です。その中で、メチルアンモニウムイオン (CH_3NH_3^+) などの有機物を含む有機無機ハイブリッドペロブスカイトは、比較的低温かつ簡便な塗布プロセスで高品質な薄膜を作製できるため、低コストかつ高効率でフレキシブルな光デバイス材料として世界的に注目を集めています。特に、メチルアンモニウムヨウ化鉛 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) を用いた薄膜太陽電池の効率は既に 22.7%まで達し、ペロブスカイト太陽電池として実用化に向けた研究が盛んに行われています。

これまでの、ペロブスカイト半導体の中でも、バンドギャップエネルギーが小さく太陽電池に適した物質を中心として研究が行われてきました。一方で、ペロブスカイト半導体にはよりバンドギャップエネルギーの大きな（ワイドギャップな）半導体も存在しますが、それらの基礎的な光学特性は十分に明らかになっていませんでした。

2. 研究手法・成果

そこで本研究グループは、青色領域にバンドギャップエネルギーを持つワイドギャップペロブスカイト半導体であるメチルアンモニウム塩化鉛 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) の単結晶および薄膜試料を作製し、発光励起スペクトル

測定という手法を用いて基礎光学特性の研究を行いました。この手法は光吸収させるレーザー光の波長を掃引しつつ発光スペクトルを測定する分光法で、物質の光吸収と発光の相関関係を明らかにすることができます。測定の結果、この半導体の中では室温において電子と電子の空席（正孔）が一体となった状態（励起子）が存在していること、さらにその状態は自身が放出した光を再び吸収する過程を効率的に繰り返すこと（フォトンリサイクリング）が分かりました。励起子によるフォトンリサイクリング効果はこれまでの半導体では観測されなかった現象であり、本研究によってハロゲン化金属ペロブスカイトの新しい光学特性を明らかにしました。

3. 波及効果、今後の予定

フォトンリサイクリングが効率的に起こるということは、この半導体が高い発光効率を持ち欠陥や不純物が少ないことを意味しています。ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体は低コストかつ高品質な薄膜を作製できるため、フレキシブルで高効率な青色発光ダイオードや近紫外領域の光検出器などへの応用が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 CRESTと日本学術振興会特別研究員制度の助成を受けました。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Near-band-edge optical responses of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ single crystals: Photon recycling of excitonic luminescence

著者 : Takumi Yamada, Tomoko Aharen, and Yoshihiko Kanemitsu

掲載誌 : *Physical Review Letters* 120(5), 057404 (2018)

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.057404>

<用語解説>

バンドギャップエネルギー : 半導体において、光吸収と発光の色を決めるエネルギー。大きなバンドギャップエネルギーを持つ物質ほど吸収できる光の波長は短くなり、青色～紫外光領域で光を発するようになります。バンドギャップエネルギーの大きさと、発光ダイオードの色や光検出器の利用波長が決まります。