

鉛フリーハライド系ダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ の高圧構造物性 Structures of halide double perovskite semiconductor $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under high pressure

服部亮佑¹, 松石清人^{1,*}, 中野智志², 藤久裕司³

¹筑波大学, 〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

²物質・材料研究機構, 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

³産業技術総合研究所, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

Ryosuke HATTORI¹, Kiyoto MATSUISHI^{1,*}, Satoshi NAKANO², and Hiroshi FUJIHISA³

¹University of Tsukuba, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

²National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

1 はじめに

近年、ハライドダブルペロブスカイト半導体が、鉛フリーで毒性が低く、高い安定性を持つという利点から、鉛ハライドペロブスカイト半導体に代わる太陽電池や光学デバイスの材料として注目されている。この物質は、 $\text{A}_2\text{M(I)M(III)X}_6$ ($\text{A} = \text{Cs}^+$, $\text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{MA}^+)$ などの一価カチオン、 $\text{M(I)} =$ 一価金属カチオン、 $\text{M(III)} =$ 三価金属カチオン、 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)の化学式で表され、2種類の八面体が交互に連結した立方構造を形成する(図1)。その中でも、本研究では、 Ag と In を用いたハライドダブルペロブスカイト半導体($\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$)に着目した。ハライドダブルペロブスカイト半導体の多くは間接遷移型であるのに対し、この系は直接遷移型であり、光デバイスへの応用において優れた光・電子物性を示す。

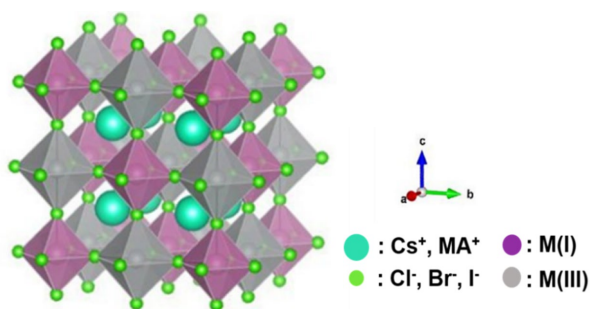


図1：金属ハライドダブルペロブスカイトの結晶構造

さらに、 Ag と In のイオン半径の違いから生じる構造歪みや強い電子格子相互作用により形成される自己束縛励起子 (self-trapped exciton, STE) のブロードな白色発光など特異な構造物性、光・電子物性を示す。しかし、このような基礎的な物性が明らかになっている一方で、構造物性と光・電子物性の相関関

係などの詳細な物性の解明には至っていない。そこで、本研究では $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 単結晶を作製し、高圧下での粉末 X 線回折測定、ラマン散乱測定、光吸収測定、発光測定を行うことにより、 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ の高圧下での構造物性と光・電子物性の変化及びその相関関係を解明することを目的とした。ここでは、特に高圧下における結晶構造の変化とそれに伴う電子状態の変化について報告する。

2 実験

$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 単結晶は、水熱合成法[1]により作製した。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使い、圧力媒体にはヘリウムを用いた。高圧下における粉末 X 線回折測定は KEK Photon Factory の BL-18C ($\lambda = 0.6195 \text{ \AA}$) で 23 GPa まで行い、リートベルト解析により構造の精密化を行った。さらに、DFT 計算を行い、実験結果との比較を行った。

3 結果および考察

高圧下粉末 X 線回折測定では、回折パターンの変化から、8.3 GPa 付近での構造相転移を確認した(図2)。高圧相 (II 相) の結晶構造の同定には至れなかったが、ピークの分裂と共に新たな弱いピークが多数出現していることから、常圧相 (I 相) の立方格子 (cubic $Fm-3m$) をわずかに歪ませたものを基本構造とするインコメンシュレートな変調構造が出現していると考えられる。この構造相転移の後、23.2 GPa までは回折パターンに大きな変化はなく、回折ピークは単調に高角側へシフトしていった。また、減圧過程においては、加圧過程と可逆な変化を示した。ただ、構造相転移圧力はわずかに加圧過程よりも小さくなっていった。ハライドダブルペロブスカイトにおける圧力誘起構造相転移は、立方晶から正方晶への転移が一般的であり[2],[3]、このような小さいピークの出現を伴う変調構造への構造相転移は、この物質に特有である。

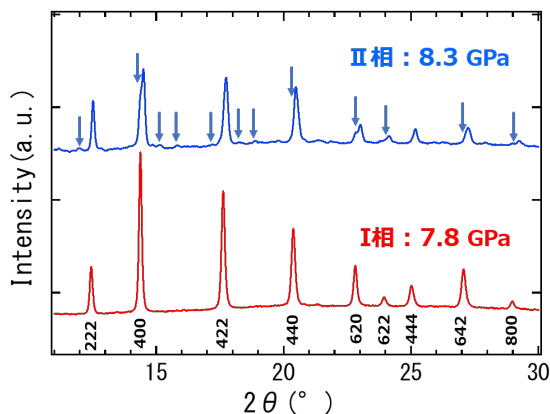


図2：圧力印加による粉末 X線回折パターンの変化（8 GPa 付近）

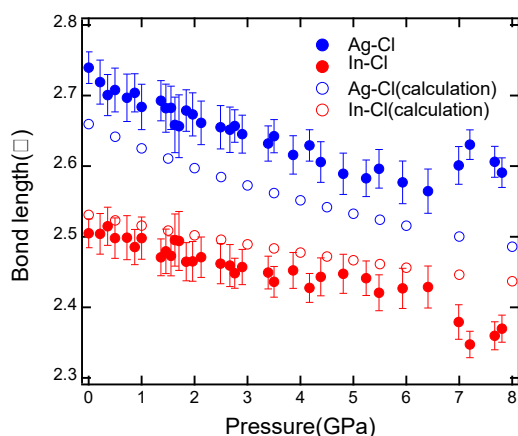


図3：Ag-Cl 結合長と In-Cl 結合長の圧力変化実験値（リートベルト解析）と計算値（DFT 計算）の比較

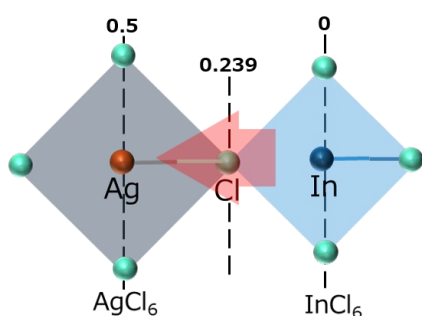


図4：圧力印加に伴う Ag 原子側への Cl 原子の移動の様子

図3にI相においてリートベルト解析より求めた Ag-Cl 結合長と In-Cl 結合長の圧力変化を示す。0～6.4 GPa における収縮率は Ag-Cl 結合長で 6.4%、In-Cl 結合長で 3.0%であった。このことより、圧力印加により Cl 原子が相対的に In 原子側から Ag 原子側へ移動することがわかる（図4）。大気圧で 0.235 Å

であったこの二つの結合長の差は、徐々に減少していき、6.4 GPa では、0.136 Å となる。なお、約 7 GPa 以上では、この二つの結合長とも大きく変化しているが、これは変調構造を伴う圧力誘起構造相転移（8.3 GPa 付近）の前駆現象と考えられる。図3には GGA-PBE 汎関数を用いた DFT 計算による結果も記している。Ag-Cl 結合長、In-Cl 結合長とも実験値と DFT 計算値は定性的に良い一致を示している。なお、7 GPa 以上で一致していないのは、DFT 計算では 8.3 GPa 付近で観測された構造相転移が再現されなかったためである。

高圧下ラマン散乱測定では、常圧相で観測される3つの振動モードが、8.1 GPa までの圧力印加に伴い、高波数側に単調にシフトしていくことを確認した。これは、AgCl₆八面体と InCl₆八面体の収縮に起因している。また、8.4 GPa では、構造相転移により、3つの振動モードの9成分への分裂を観測した。

高圧下光吸収測定では、6.2 GPa までの加圧に伴う約 0.1 eV のバンドギャップの減少を確認した。DFT 計算による状態密度から、価電子帯の上端（valence band maximum, VBM）は Ag-4d 軌道と Cl-3p 軌道による反結合性軌道、伝導帯の底（conduction band minimum, CBM）は、In-5s 軌道と Cl-3p 軌道による反結合性軌道であることがわかった。加圧に伴う八面体の収縮により、Ag-Cl 結合長と In-Cl 結合長が減少した結果、CBM と VBM のエネルギーが上昇、かつ CB と VB のバンド幅が広がることで、バンドギャップが減少したことがわかった。高圧下発光測定では、約 1.0 GPa において、700～800 nm を中心波長とする新たな発光帯の出現を確認した。この発光は加圧に伴って増強され、4.1 GPa で常圧時の約 23 倍にもなる最大の強度を示した。

4 まとめ

本研究では、Cs₂AgInCl₆の高圧下での構造物性と光・電子物性の変化及びその相関関係を解明した。特に、ハライドダブルペロブスカイトで初めて観測された変調構造と圧力印加による常圧時の約 23 倍にもなる発光強度の増強は、これまでのハライドダブルペロブスカイトの物性研究の中でも、極めて特異で興味深い結果となった。得られた知見は、デバイス応用に向けた深い基礎物性の理解に加え、今後の材料設計の指針となることが期待される。

謝辞

本研究は JSPS KAKENHI Grant No. 18H01888 の助成を受けて実施されました。

参考文献

- [1] J. Zhou et al., *ACS Photonics* **5**, 398 (2018).
- [2] Qian Li et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15969 (2017).
- [3] L. Zhang et al., *ACS Energy Lett.* **4**, 2975 (2019).

* kiyoto@bk.tsukuba.ac.jp