



# 低温カソードルミネセンス法によるCs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>の観察

## Cathodoluminescence Observation of Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> at Low Temperature

久保田哲矢<sup>1</sup>、柳本宗達<sup>1</sup>、齊藤光<sup>1,2</sup>、秋葉圭一郎<sup>1,3</sup>、石井あゆみ<sup>4</sup>、三宮工<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学, <sup>2</sup>九州大学, <sup>3</sup>量子科学技術研究開発機構, <sup>4</sup>早稲田大学

Tetsuya Kubota<sup>1,\*</sup>, Sotatsu Yanagimoto<sup>1</sup>, Hikaru Saito<sup>1,2</sup>, Keiichirou Akiba<sup>1,3</sup>, Ayumi Ishii<sup>4</sup> and Takumi Sannomiya<sup>1</sup>

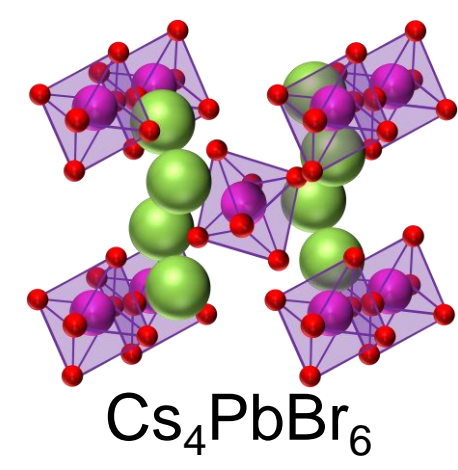
<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>Kyushu University, <sup>3</sup>National Institutes for Quantum Science and Technology, <sup>4</sup>Waseda University

### 1. 研究背景

ハロゲン化金属ペロブスカイト Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>

- 高効率な発光
- 大気中で安定
- 容易な合成方法

次世代発光材料として期待  
LEDやLDへの応用

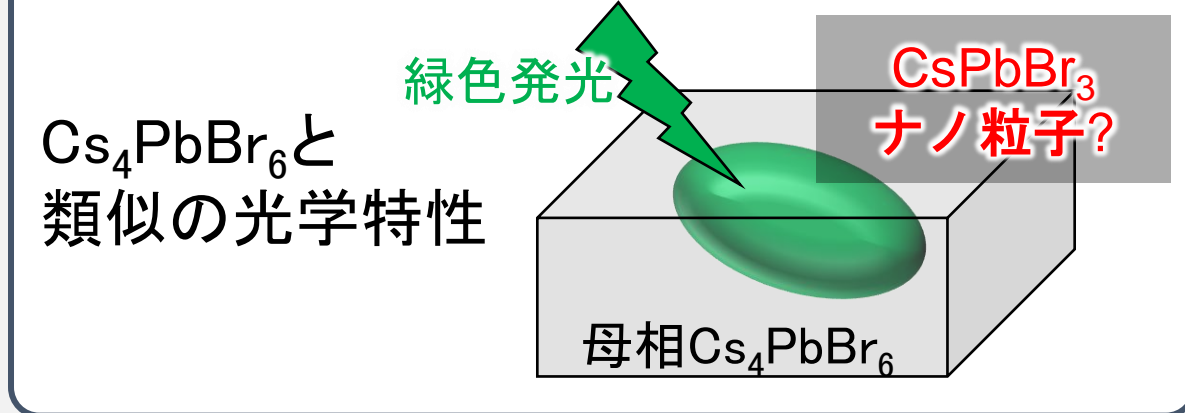


◇ 発光メカニズムが未解明

バンドギャップエネルギーは3.9eV [1]  
→ 2.3eV (緑色)の発光が観測 [2]  
(バンド間遷移で説明できない)

• 緑色光源の有力な候補

✓ CsPbBr<sub>3</sub>ナノ粒子



不純物・欠陥により中間準位が形成?

光の回折限界により空間分解能が制限 (400-700 nm)  
ナノスケールの不純物発光を同定することが困難

◇ これまでの研究

ナノスケールの光学測定であるカソードルミネセンス (CL) 法によって、Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>母相中に析出したCsPbBr<sub>3</sub>ナノ粒子の存在が報告されている

EDX元素分析 [3]

EDX Pb

輝点のみ発光  
Pbの存在比率が大きい

CLスペクトルマッピング [4]

Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>由来発光

輝点から緑色発光  
母相からCs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>由来の発光

### 2. 目的

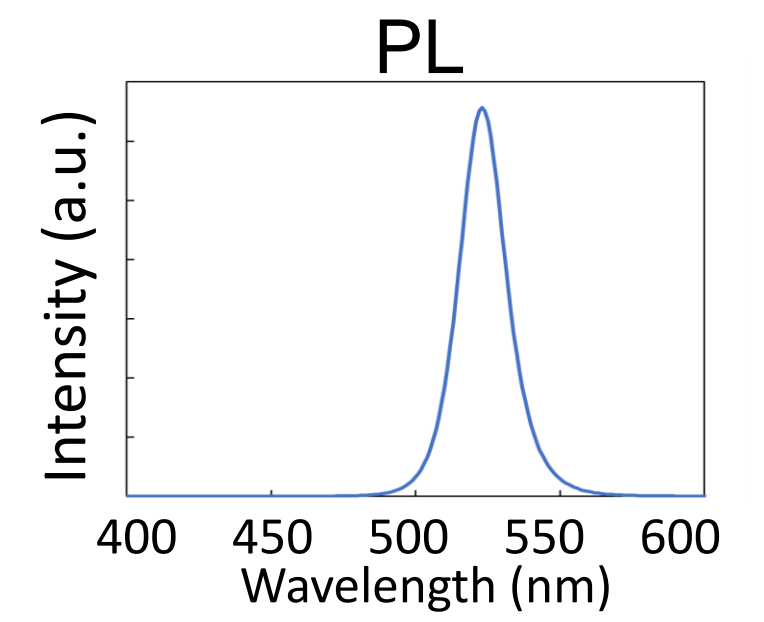
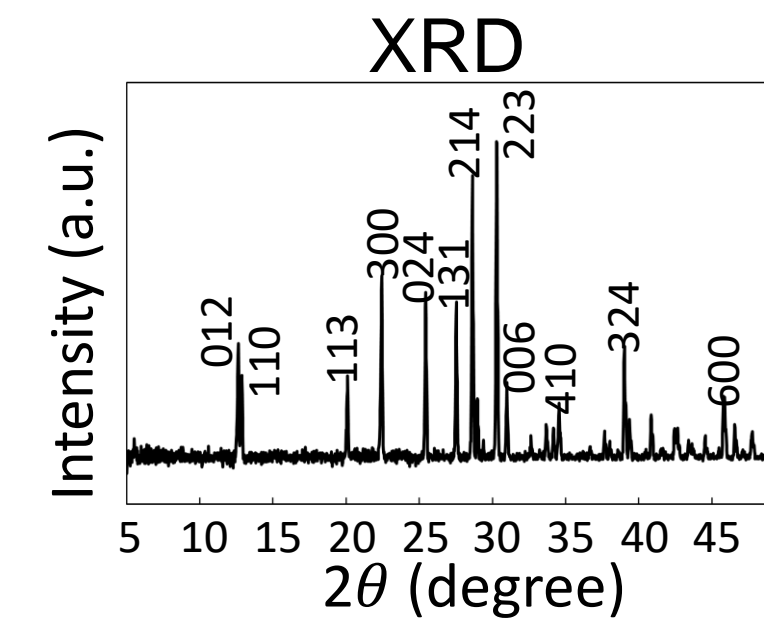
ナノ粒子の詳細やその発光メカニズムについて明らかにする  
⇒ さらなる局所的な光学特性の解明が必要不可欠

低温CL法によるCs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>のナノスケール光学測定

- ✓ 室温では観測できない発光の局所的な測定
- ✓ 温度依存性の評価

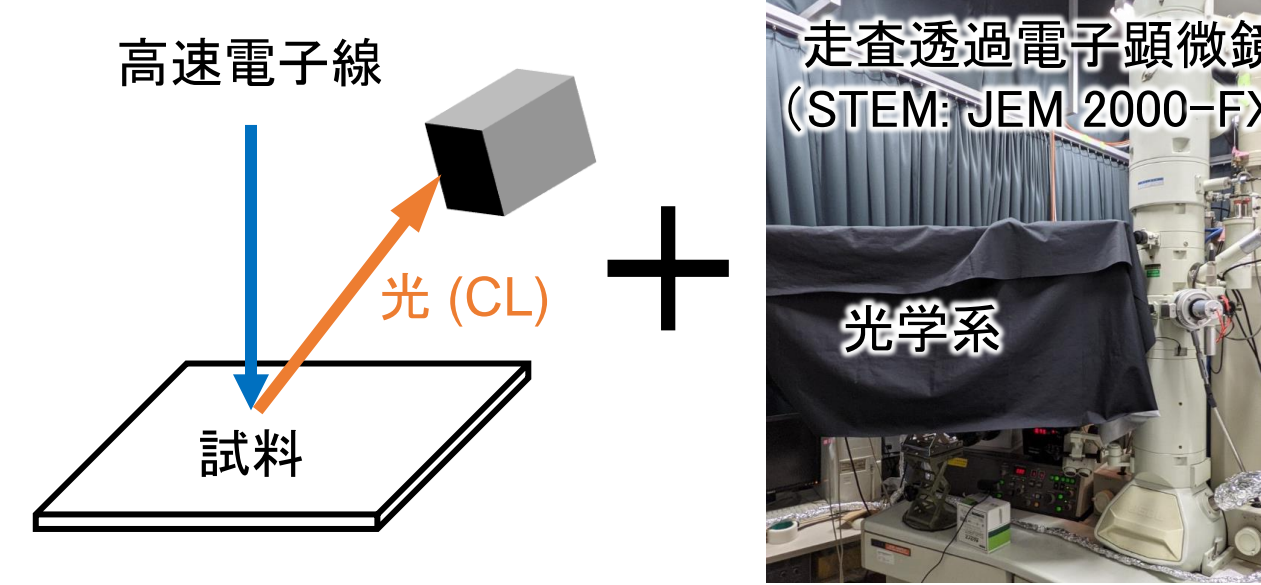
### 3. 試料

- アンチソルベント法で合成 (早稲田大 石井准教授より提供)
- XRD → Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>のみ検出
- PL → 緑色発光が観測



### 4. 走査透過電子顕微鏡によるカソードルミネセンス計測

◇ カソードルミネセンス (CL)



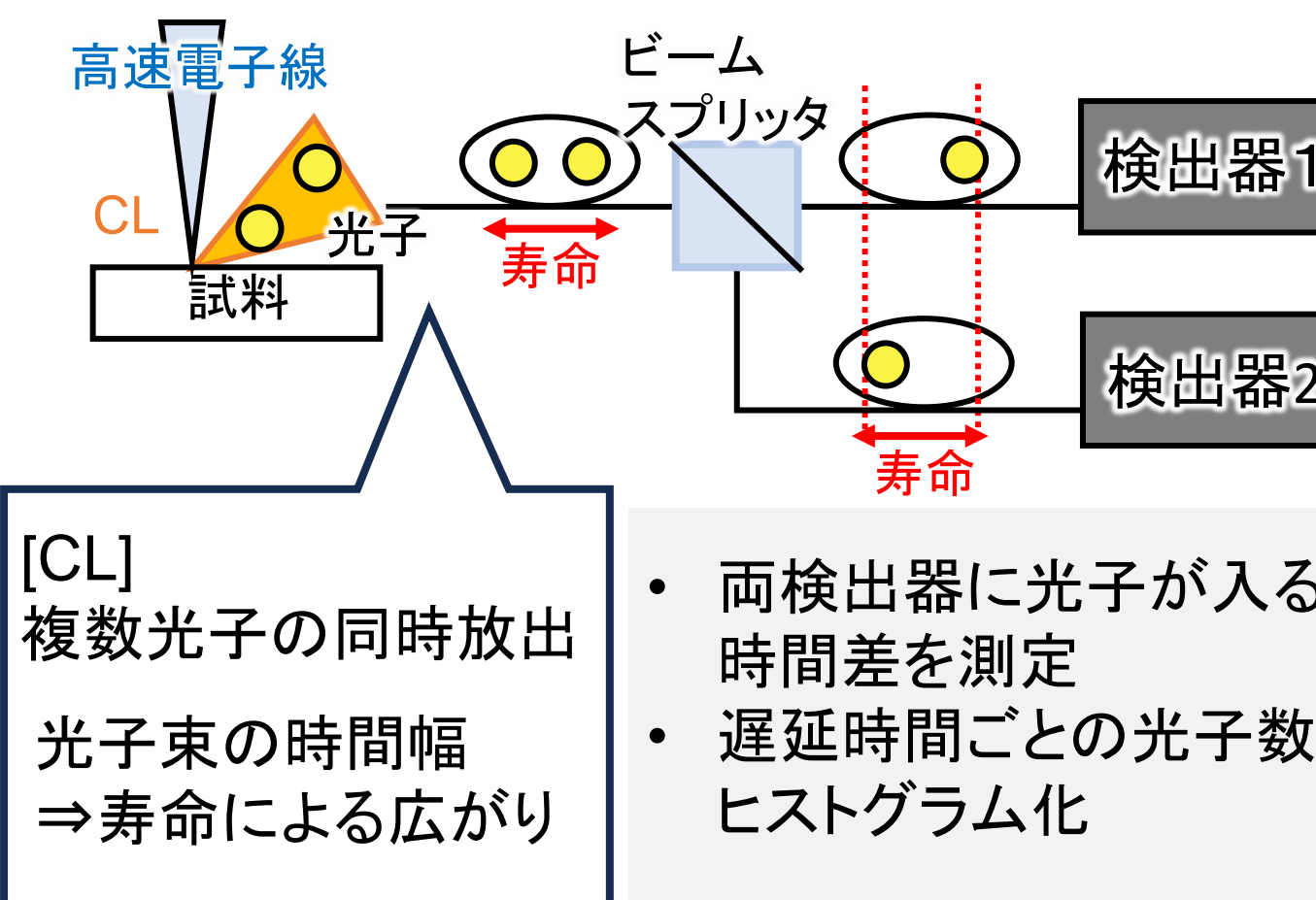
• ナノスケールの空間分解能  
→ 不純物や欠陥の空間情報を反映

• 電子線スキャンと光検出を同期  
→ 光学特性の空間分布を取得 (マッピング)

スペクトル測定と発光寿命計測を実施

◇ Hanbury-Brown Twiss (HBT) 測定 (発光寿命計測)

→ 二次の相関関数の測定により寿命を取得 [5]

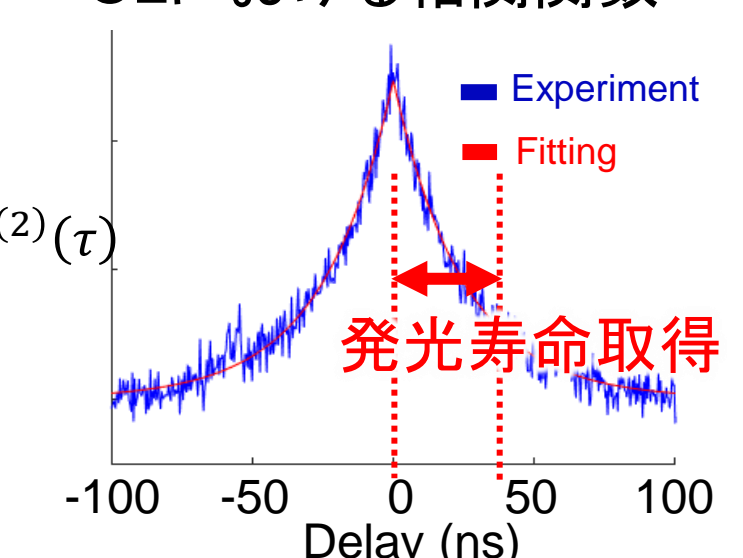


二次の相関関数  $g^{(2)}(\tau)$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle}$$

$I(t)$ : 時刻  $t$  における光強度  
 $\tau$ : 遅延時間

CLにおける相関関数

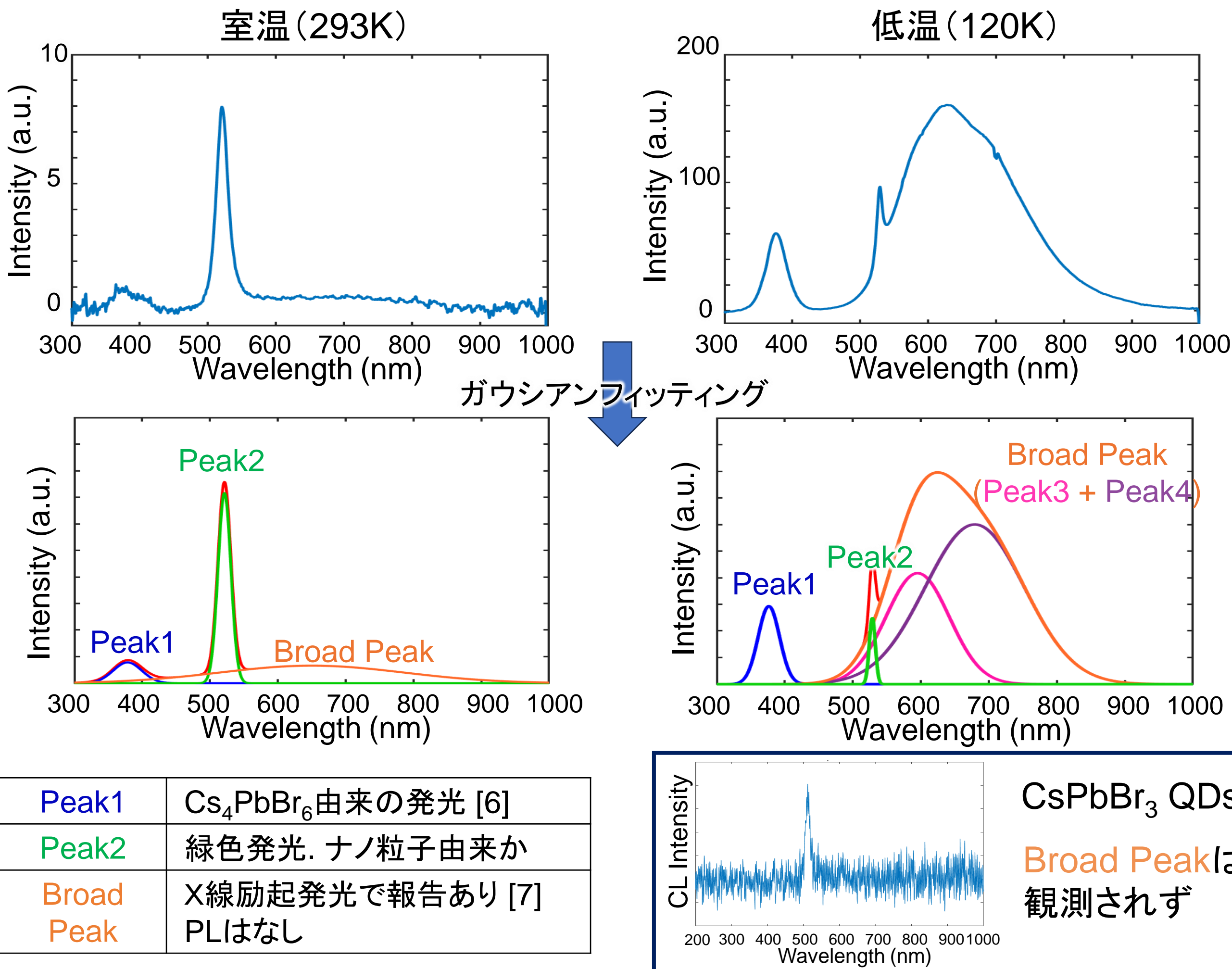


[CL] バンチングが現れる

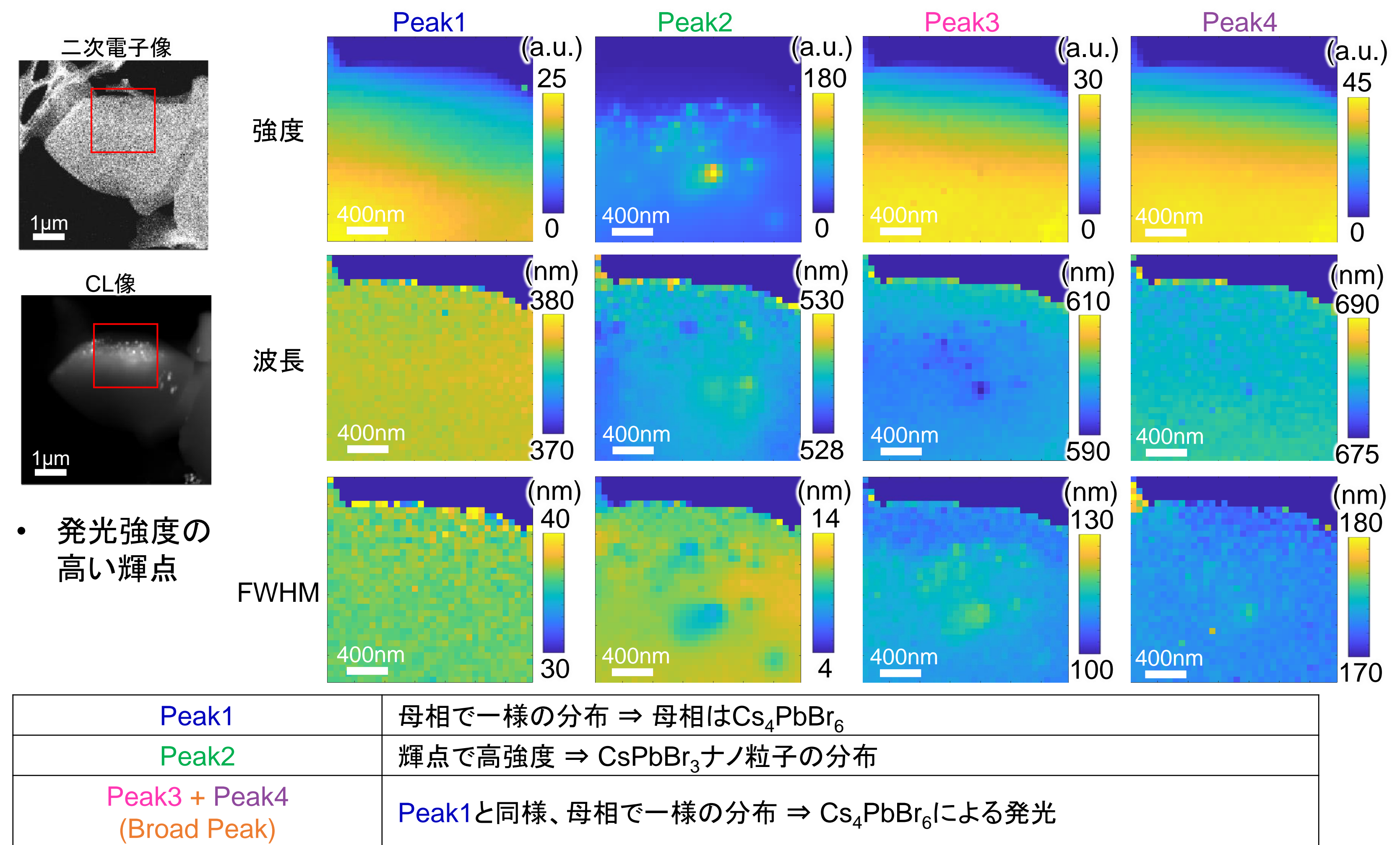
光子間の相関測定による発光寿命計測  
⇒ 電子源をパルス化する必要がない

### 5. 結果と考察

◇ 室温・低温下における Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> CLスペクトル

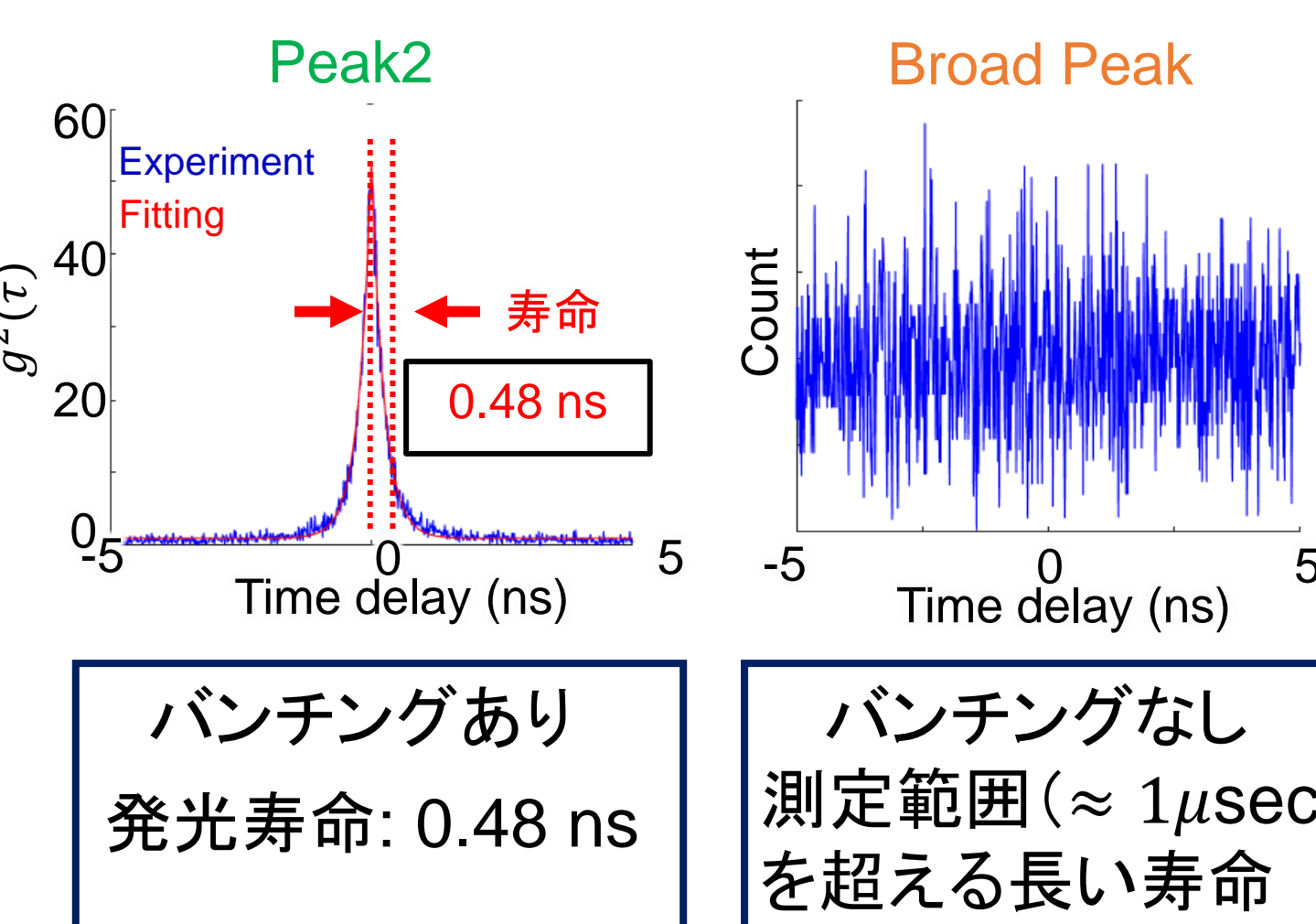


◇ 低温下 (120K) におけるCLスペクトルマッピング



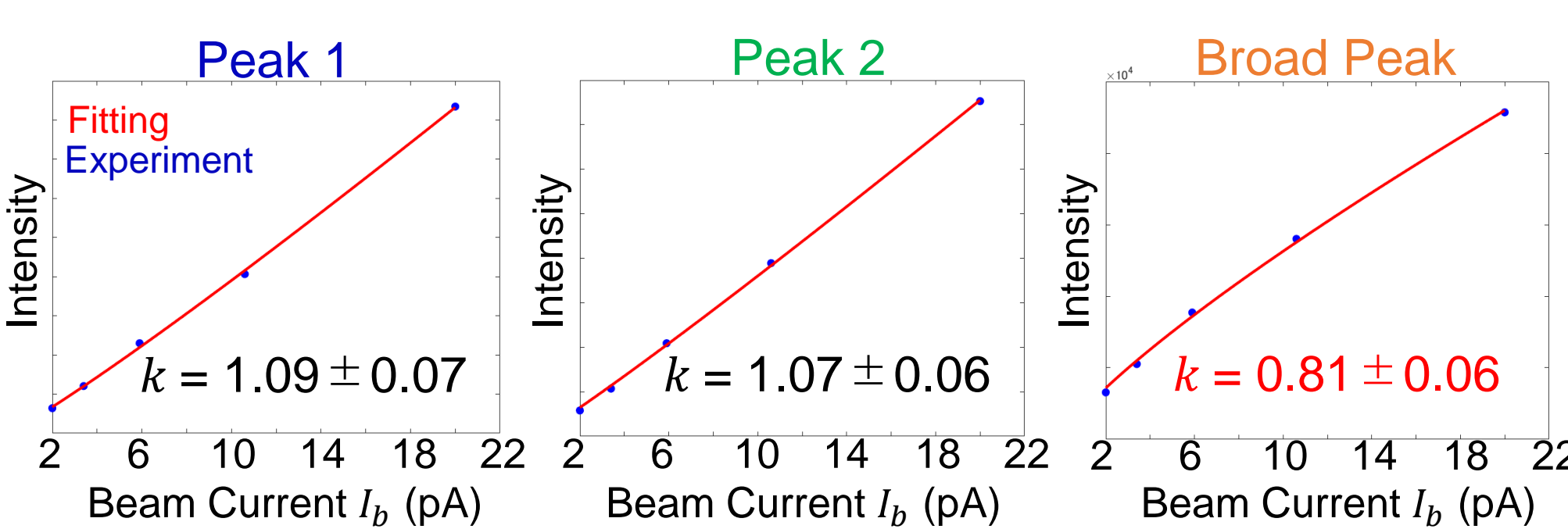
◇ 低温下における発光寿命計測

バンドパスフィルタを用いて、成分ごとに計測 (Peak1は検出効率により検出不可)



◇ 励起強度依存性

入射電子の電流量を変化させたときのCL強度  
各成分ごとにプロット

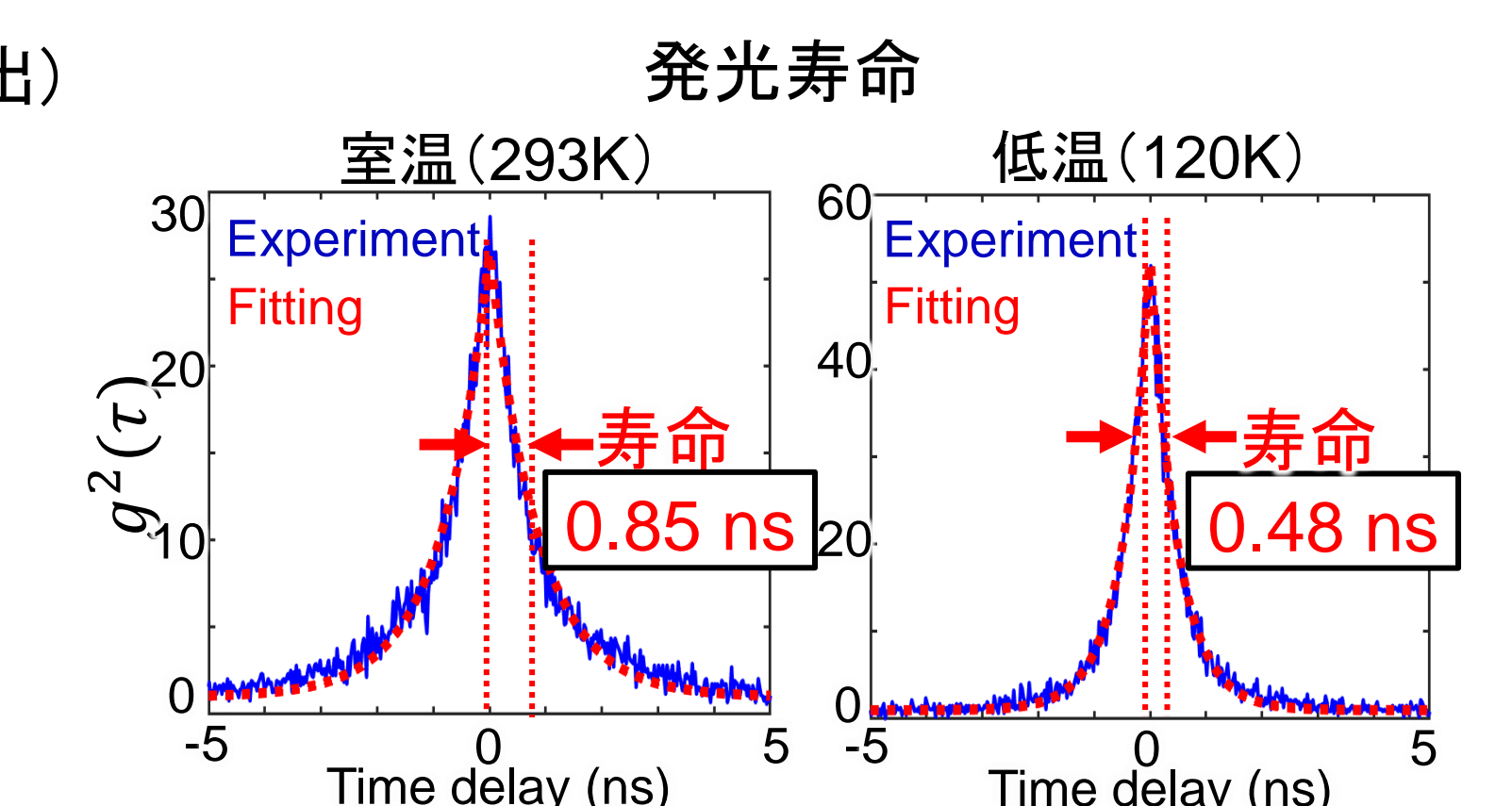
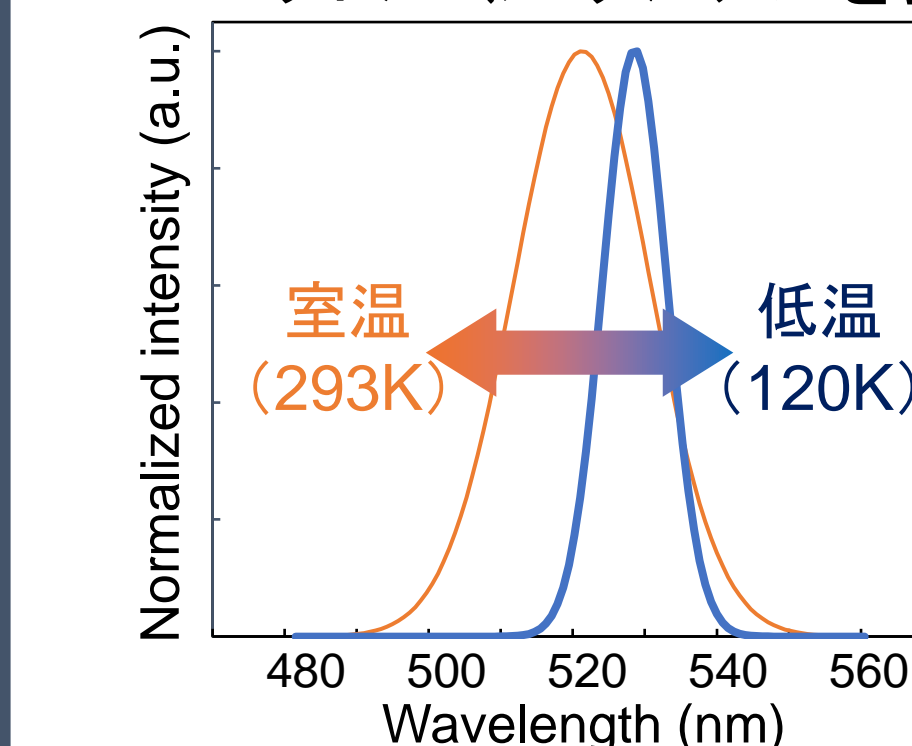


電流量増加に比例したCL強度増加

キャリアの飽和 ⇒ トラップ準位

◇ 緑色発光 (Peak2) の温度依存性

CLスペクトル (ガウシアンを抽出)



一般的な半導体材料と異なるCsPbBr<sub>3</sub>ナノ結晶と同じ傾向

### 6. 結論

- Peak1とBroad PeakはCs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>由来の発光、Peak2はナノ粒子の発光
- Broad Peakはトラップ準位による長寿命な発光で、CLやX線励起による発光でのみ観測
- 緑色発光 (Peak2) はCsPbBr<sub>3</sub>と同様の温度依存性を示した

### 7. 参考文献

- [1] Q. A. Akkerman, *et al.*, *Nano Lett.*, **2017**, 17, 1924
- [2] M. I. Saidaminov, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 1, 840
- [3] N. Riesen, *et al.*, *Nanoscale*, **2019**, 11, 3925
- [4] T. Kubota, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **2024**, 17, 015005
- [5] S. Meuret, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **2015**, 114, 197401
- [6] J. Yin, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 2805
- [7] Y. Li, *et al.*, *Ceramics International*, **2022**, 48, 16730