

### 3P053

## 有機無機混合型ペロブスカイトにおけるコヒーレントフォノンの観測

(奈良先端科技大・物質) ○矢野 敬祐、香月 浩之、柳 久雄

## Observation of coherent phonons in organic-inorganic hybrid perovskites

(NAIST) ○Keisuke Yano, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

### 【序】

コヒーレントフォノンとは位相の揃ったフォノン振動であり、フォノンの振動周期より短いパルス幅をもつレーザー光を照射することで励起できる。観測方法はポンプ・プローブ分光法を用いてフォノン励起の反射（透過）率変化として振動のコヒーレンスを検出する方法が一般的である。コヒーレントフォノンに関する研究は超短パルスレーザーの開発とともに発展し、これまでに Bi や GaAs など、主に無機物質で観測されてきた[1][2]。これらの物質を通してフォノンの発生メカニズム等の研究が行われてきた。有機分子性結晶のコヒーレントフォノンの観測は強相関係の TTF 系物質などで報告があり、相転移や電荷移動に関する情報をコヒーレントフォノン計測から導き出すことが可能である[3]。今回、我々の研究グループでは太陽電池材料として注目されている有機無機混合型ペロブスカイトのコヒーレントフォノンを観測しようと考えた。この物質は非常に高いキャリア移動度や温度変化による複雑な相転移が知られており、これらの物性にコヒーレントフォノンの観測から迫ることが目標である。将来的には、干渉計を利用したダブルパルス励起によるフォノン振幅のコヒーレント制御への応用も期待できる。

本研究ではコヒーレントフォノンを観測するための有機無機混合型ペロブスカイトのサンプルを作製し、その結晶構造の評価とフォノン測定のための反射光学系の準備を行った。

### 【実験】

コヒーレントフォノンを観測するために立ち上げた光学系を図 1 に示す。光源はパルス幅 120 fs、パワー 1.4 W、繰り返し周波数 76 MHz、中心波長 830 nm のチタンサファイアレーザーを用いている。この光学系はポン

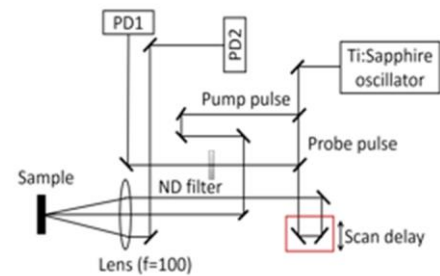


図 1：フォノン測定用反射光学系

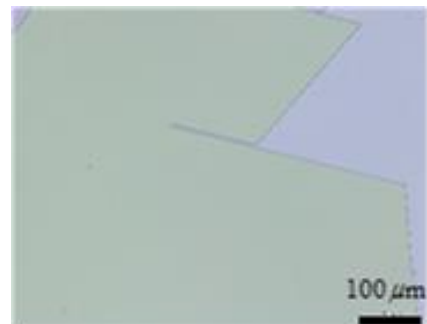


図 2：MAPbI<sub>3</sub>（上）と MAPbBr<sub>3</sub>（下）の光学顕微鏡写真

プ・プローブ分光法を採用し、Scan delay によりプローブパルスのタイミングがポンプパルスとの delay 0 をまたぐように掃引しつつ、コヒーレントフォノンによる反射（透過）率変化を測定する。また、立ち上げた光学系をテストするため、既に報告のある Bi においてコヒーレントフォノンのシグナルを取得し、振動モードを確認した。本測定手法ではフォノン振動成分のみが観測にかかるが、測定手法を変更することで電子応答成分なども観測可能である。

実験に使用するサンプルは  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) と  $\text{MAPbBr}_3$  の 2 種類を cast-capping 法により作製した[4]。具体的にはハロゲン化鉛とハロゲン化メチルアンモニウムを混合溶液をガラス基板に垂らし、カバーガラスを被せる。その後、窒素雰囲気中で  $50^\circ\text{C}$  に加熱し 1 週間ほど放置する。この方法で  $500\ \mu\text{m}$  四方以上、厚さ  $10\ \mu\text{m}$  ほどのサンプルを作製できた (図 2)。作製したサンプルは X 線構造解析、蛍光顕微鏡観察、顕微ラマン散乱により評価を行った。マクロなサイズで良好な単結晶が生成していると考えられる。

### 【結果及び考察】

測定した Bi のコヒーレントフォノンの振動数 ( $A_{1g}$  モード) は  $2.85\ \text{THz}$  (図 3) であり、過去に報告されている室温における振動数  $2.93\ \text{THz}$  [1] とほぼ等しかったため、立ち上げた光学系に不備はないと考えられる。

作製したペロブスカイトのラマンスペクトルを図 4 に示す。 $\text{MAPbI}_3$  は  $532\ \text{nm}$  で励起したところ  $0.5\text{-}9.0\ \text{THz}$  の領域にいくつかのピークが確認できる。これらのうち  $2.58\ \text{THz}$  に観測されているピークが Pb-I 結合の振動に起因すると報告されている[5]。本モードは我々のレーザーのバンド幅内で励起できるため、コヒーレントフォノンの計測も可能と期待される。図 2 の装置を用い、 $\text{MAPbI}_3$  において  $2.58\ \text{THz}$  の振動モードに起因するコヒーレントフォノンの観測を試みたが、室温で実験をしたところ検出できていない。フォノン信号が熱雑音に埋もれていることが予想されるため、クライオスタット中で液体窒素温度での実験を現在準備中である。詳細については当日報告する。

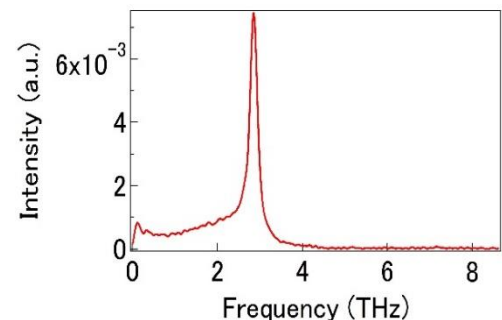


図 3 : Bi の室温における  $A_{1g}$  モードの振動

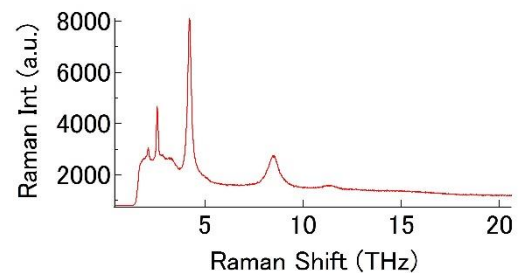


図 4 :  $\text{MAPbI}_3$  のラマンスペクトル

### 【参考文献】

- [1] M. Hase et al., Phys. Rev. B **58**, 9 (1998).
- [2] G. C. Cho et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 6 (1990).
- [3] Y. Matsubara et al., Phys. Rev. B **89**, 161102(R) (2014).
- [4] V-C. Nguyen et al., Appl. Phys. Lett. **108**, 261105 (2016).
- [5] C. La-o-vorakiat et al., J. Phys. Chem. Lett. **7**, 1 (2016).