

## 論文の内容の要旨

論文題目 無機・有機低次元ペロブスカイト型結晶の電子状態と励起子

氏名 田中 健一郎

結晶成長技術や微細加工技術の成熟に伴い、半導体を用いた量子井戸、量子細線、量子ドットなどのさまざまな低次元構造を作製できるようになった。このような低次元構造中に励起子を閉じ込めると、励起子の束縛エネルギーや振動子強度が著しく増大し（量子閉じ込め効果）顕著な非線形光学応答を示すことが近年、明らかになりつつある。

本研究で対象とするハロゲン化鉛系低次元ペロブスカイト型結晶は、無機の[PbI<sub>6</sub>] 8面体を基本構成要素としてそれらが3, 2, 1, 0次元的なネットワークを組み、その周りをバンドギャップの大きな有機物を取り囲んだ構造をもつ結晶群である。有機物からなるバリア領域のバンドギャップエネルギーは無機の[PbI<sub>6</sub>] 8面体からなる井戸領域のそれに比べ十分大きい（少なくとも3 eV）ため、励起子やキャリアは井戸領域に強く閉じ込められ、次元性を反映した顕著な励起子物性や電子物性を示す。この結晶群は人工低次元構造と対照的に、（1）比較的簡便な化学的プロセスにより作製できる、（2）界面のサイズ揺らぎが本質的に存在しない、という特徴をもつため、低次元構造中の励起子およびキャリア物性について系統的に調べるのに適している。また、この結晶群は、バリア領域の誘電率が井戸領域の誘電率の1/3程度ときわめて小さいという、人工の低次元構造では実現が極めて困難な特徴をもつ。このような場合、電子・正孔間の電気力線が誘電率の小さなバリア領域を貫くことにより励起子の束縛エネルギーが増大する効果（鏡像電荷効果）が観測される可能性がある。この効果は花村らにより理論的に示されていたが、通常の人工低次元構造では井戸領域とバリア領域の誘電率の違いをこれほど大きくすることができないため、多くの場合、マイナーな効果にすぎない。そのため、この効果を実験により明確に示した報告例はない。したがって、この低次元ペロブスカイト型結晶は鏡像電荷効果を実験的に実証する可能性をもつきわめてまれな系といえる。

以上をふまえ、本研究では、（1）一連の低次元ペロブスカイト型結晶の励起子および電子状態について、基礎光学分光、電場変調吸収分光、2光子吸収分光、磁気光吸収分光などの各種分光法を用いて系統的に調べること、（2）鏡像電荷効果の励起子物性への寄与について明らかにすることを主たる目的として研究を進めた。

### 1. 3次元結晶の電子状態と励起子

3次元結晶(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbBr<sub>3</sub>の吸収スペクトルを測定し、得られた吸収スペクトルについて、群論に基づいた解析を行い、電子状態についてあきらかにした。また、共蒸着法によ

り 3 次元結晶の多結晶薄膜を作製し、得られた多結晶薄膜について磁気光吸収分光を行った。その結果、3 次元結晶中の最低励起子のボーア半径、束縛エネルギー、換算質量を決定し、3 次元結晶中の励起子がワニア励起子であることをあきらかにした。

## 2. 2 次元結晶の電子状態と励起子

2 次元結晶  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  について、反射スペクトル、電場変調吸収スペクトル、2 光子吸収スペクトルの測定を行った。その結果、この結晶における励起子がワニア励起子であることを明らかにし、1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p 各励起子の共鳴エネルギーを決定した。主量子数の大きな  $ns$  ( $n \geq 2$ ) 励起子は理想的な 2 次元ワニア励起子モデルにより再現できることがわかった。これより、この結晶のバンドギャップエネルギーを 2.700 eV と決定し、各励起子の束縛エネルギーを決定した。主量子数の大きな励起子が理想的な 2 次元ワニア励起子モデルで再現できるのは、面内のボーア半径が井戸幅に対して十分大きいために、これらの励起子に対して 2 次元的な量子閉じ込め効果と鏡像電荷効果が有効に効いているためと考えられる。一方、1s 励起子の束縛エネルギー (361 meV) はこのモデルから予想される束縛エネルギーよりも小さいことがわかった。これは、1s 励起子の面内のボーア半径が井戸幅に対して十分大きくないために、量子閉じ込め効果と鏡像電荷効果がともに不十分にしか効かないためであることを、鏡像電荷効果を考慮した理論計算と実験結果との比較により定量的に示した。

井戸層に平行な方向に電場を印加した電場変調吸収スペクトルでは、1s 励起子のシュタルクシフトと 2s 励起子のイオン化によるブロードニングを表す信号が得られた。一方、井戸層厚方向に電場を印加した電場変調吸収スペクトルでは、井戸層に平行に電場を印加したときの 30 倍もの電場を印加したにもかかわらず、2s 励起子のブロードニングを表す信号が抑制され、かわって 1s 励起子のブルーシフトと 2s 励起子のレッドシフトを示す信号が観測された。2s 励起子のブロードニングの抑制は、バンドギャップの大きなバリア層が励起子のイオン化を妨げているためであり、妥当な結果である。しかし、GaAs/AlGaAs などの一般的な半導体量子井戸構造においては、層厚方向に電場を印加すると励起子吸収ピークはレッドシフトすることが知られており (量子閉じ込めシュタルク効果)、今回観測された 1s 励起子のブルーシフトは通常の振る舞いではない。これは、以下に示す理由から生じた結果であることを、鏡像電荷効果を含めたモデル計算により示した。

(1) 層厚方向に電場を印加するとバンドギャップがレッドシフトする。

(2) 層厚方向への電場の印加により電子と正孔が互いに井戸の反対側へとおしつけられ、励起子のボーア半径が広がり、励起子の束縛エネルギーが減少する。

(3)  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  では、電場の印加により生じる 1s 励起子の束縛エネルギーの減少量がバンドギャップのレッドシフト量よりも大きいために、1s 励起子はブルーシフトする。一方、2s 励起子の束縛エネルギーの減少量はバンドギャップのレッドシフト量よりも小さいために 2s 励起子はレッドシフトする。電場印加に伴う 1s 励起子の束縛エネルギー

の減少量が大きく、2s 励起子の減少量が小さいのは、1s 励起子のボーア半径が小さく、2s 励起子は大きいために、電場印加に伴う電子・正孔間の相対距離の変化による影響を 1s 励起子は受けやすく、2s 励起子は受けにくいいためである。また、1s 励起子のブルーシフトは鏡像電荷効果を考慮しなければまったく再現できないことを示し、これよりこの結晶中の励起子物性に鏡像電荷効果が主要な役割を担っていることを示した。

また、この結晶の基礎光学スペクトルを測定し、得られたスペクトルについて群論に基づく詳細な解析を行い、この結晶の電子構造の全容をほぼ解明した。巨大振動子を有する励起子の低エネルギー側に偏光選択則の異なる励起子と光学遷移禁制な 3 重項励起子が存在することを示した。また、励起子を構成する電子・正孔間の交換相互作用エネルギーをおよそ 12 meV と見積もった。これは一般的な半導体中の励起子における交換相互作用エネルギーと比べかなり大きく、励起子が量子閉じ込め効果と鏡像電荷効果をうけて空間的にきわめて狭い領域に閉じ込められていることを示している。

### 3 . 1 次元結晶の電子状態と励起子

歪なし結晶 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$  および歪みあり結晶 $[\text{NH}_2\text{SC}(=\text{NH}_2)\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$  の基礎光学スペクトルを測定し、いずれの結晶においてもきわめて 1 次元性の強い励起子が存在することを示すとともに、群論を用いた考察によって偏光選択則を含め、ほぼすべての準位の帰属を明らかにした。また、励起子が自己束縛し、1 eV にもおよぶストークスシフトの大きな発光が観測されることを示した。さらに、励起子共鳴エネルギーが励起子間の長距離型交換相互作用により増減していることを示し、このことから 1 次元結晶中の励起子がフレンケル励起子であることを示した。励起子間の長距離交換相互作用を考慮して求めた電子・正孔間の交換積分の大きさは 70 meV であり、2 次元結晶中の励起子よりさらに大きいことから、励起子が空間的にきわめて強い閉じ込めを受けていることを示した。

### 4 . 2~3 次元結晶の電子状態と励起子

2~3 次元結晶（井戸幅の異なる量子井戸結晶群）について、吸収スペクトルおよび電場変調吸収スペクトルを測定し、バンドギャップエネルギーと励起子の束縛エネルギーを決定した。井戸幅が広がるに従い、励起子の束縛エネルギーと振動子強度が著しく減少することを明らかにした。井戸層が 2 層以上の量子井戸結晶については、有効質量近似がよいモデルとなるが、井戸層が 1 層の結晶では有効質量近似が破綻することを示した。

### 5 . ハロゲン種置換効果

3 次元結晶と 2 次元結晶について、ハロゲン種の置換による励起子物性および電子物性の変化について調べた。

3 次元結晶でも 2 次元結晶でも、電子状態や励起子状態の基本的な特徴に違いはないが、臭素系の結晶のエネルギー準位構造はヨウ素系結晶のそれよりも全体に 0.6 eV ほど高エネ

ルギーシフトしている。このため、臭素系結晶の方がヨウ素系結晶よりもバンドギャップエネルギーが大きく、これに対応して臭素系結晶の誘電率の方が小さくなる。その結果、臭素系物質の方が励起子のボーア半径が小さく、束縛エネルギーと振動子強度が大きくなることを示した。

#### 4. まとめ

以上のように、低次元ペロブスカイト型結晶群の電子状態および励起子について種々の分光法を用いて調べ、その結果について定量的な議論を行った。この結晶群の基本的な励起子状態、電子状態について、群論を用いた解析によりあきらかにした。また、鏡像電荷効果が励起子物性にきわめて有効に作用していることをはじめて示した。以上の知見は、今後この結晶群の励起子物性に関する研究の基礎を築くものであると考える。