

擬一次元半導体ピペリジニウム鉛ハライドの光学的性質

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

物理学第一分野 東 純平

目次

第1章 序論	798
1.1 はじめに	798
1.2 鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体	798
1.2.1 鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の構造	798
1.2.2 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ の次元性に関するこれまでの研究	799
1.3 擬一次元結晶ピペリジニウム鉛ハライド	801
1.3.1 ピペリジニウム鉛ハライド $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$]の構造	801
1.3.2 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$]に関するこれまでの研究	802
1.4 一次元系で期待される物理現象	803
1.4.1 低次元励起子	803
1.4.2 自己束縛励起子	804
1.5 本研究の目的	806
第2章 試料作成法	806
2.1 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$]の作成法	806
2.1.1 化学反応式	806
2.1.2 中間物質 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{X}$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$]の作成 (中和反応、脱水、蒸留)	807
2.1.3 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$]の合成と結晶成長	808
2.1.4 作成された試料の評価	808
第3章 測定法	808
3.1 反射測定系	808
3.2 放射光を用いた発光及び発光の励起スペクトル測定系	809
3.3 常用光源を用いた発光測定系、発光強度の温度変化測定系	810
3.4 パルスレーザーを用いた発光及び発光の寿命測定系	811
第4章 実験結果と考察	813
4.1 反射スペクトル	813
4.2 発光スペクトル及び励起スペクトル	814
4.3 発光スペクトルの温度変化	815
4.4 発光寿命測定の結果	816
4.5 発光の強度交代と緩和のモデル	818
4.6 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ と $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 及び 鉛臭素系ペロブスカイト型半導体との比較	820
第5章 まとめ	821
謝辞、参考文献	822

第1章 序論

1.1 はじめに。低次元系の物性研究

近年、結晶作成技術の進歩から低次元構造を持った様々な結晶が作成され、低次元系固有の新しい物理現象の研究に用いられている。特に、分子線エピタキシ法や化学気相成長法などを用いて GaAs、ZnSe 等の半導体中に人工的に形成された量子井戸はその井戸層やバリアー層の幅を自在に制御できることから、低次元下の物性研究において非常に注目されている。しかしその反面、人工量子井戸では井戸層とバリアー層の間に理想的な界面を形成することが非常に困難で、不均一な界面での現象が本来の低次元下の物性に重なって現れる可能性がある。また、人工的に一次元構造（量子細線）を形成する方法は未だ確立されておらず、様々な手法が提案されている段階であり、人工量子細線を物性研究に用いることは難しい。

これらとは対照的に、結晶固有の性質として低次元性を有する物質を対象にして物性研究を行う方向がある。結晶構造や原子間結合の異方性から生ずる伝導帯、価電子帯の異方性が極端に大きい場合には電子状態を 2D、1D 的と見なせる場合がある。このような電子状態を生ずる結晶構造は自然量子井戸、自然量子細線と呼ばれる。自然量子井戸を対象にした研究は金属ハライド等の層状物質や共役高分子膜で行われている。自然量子細線を対象にした研究の代表例としては、高分子鎖ポリシランや擬一次元ハロゲン架橋混合原子価錯体での研究が挙げられる。しかし、ポリシランは結晶では無いという問題がある。擬一次元ハロゲン架橋混合原子価錯体は結晶ではあるがパリエルズ絶縁体であり、一般の絶縁体と同列には扱えない。一般の半導体、絶縁体における低次元下での光励起状態の特異性を調べるには、強束縛近似で言うところの伝導帯及び価電子帯を構成する原子波動関数を変えずに、その次元性（異方性）を変えられることが望ましい。そこで注目され始めたのが有機のカチオンと金属錯体とで構成されたペロブスカイト型の錯体結晶である。その代表例は本研究の比較対照にもなっている鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体である。これらの結晶は、有機のカウンターカチオンを変えてやることで簡単に層状構造等を実現できる。特に有機のカウンターカチオンが伝導帯、価電子帯に寄与しないようなバンドギャップの大きな物質である場合には、その層状構造等がそのまま伝導帯、価電子帯の異方性となって現れる。つまり、前で述べた伝導帯及び価電子帯を構成する原子波動関数を変えずにその次元性（異方性）を変えるということがこの錯体結晶系では容易に行えるというわけである。

尚、本研究の対象であるピペリジニウム鉛ハライドという物質は、上記の鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体から派生してきた自然量子細線構造を持つ錯体結晶である。

1.2 鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体

1.2.1 鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の構造

1.1 節で述べたように鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体は自然量子構造を持つ物質群である。この物

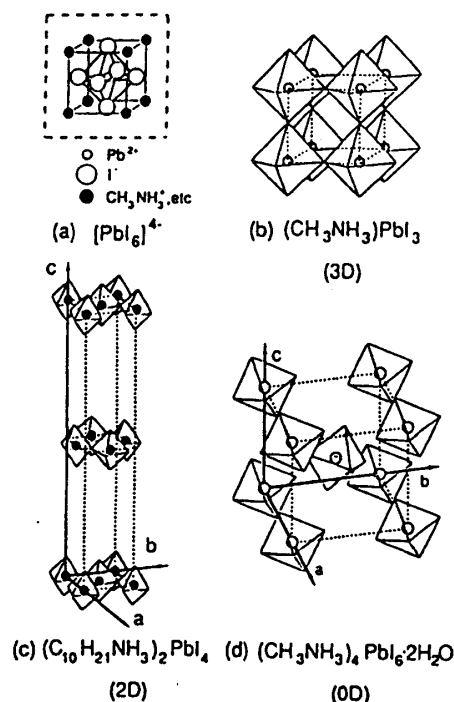


図 1.1: 鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の代表例 (Ref.1)

質群を系統的に調べた Hirasawa 等¹⁾の図を図 1.1 に示す。図中の実線で描かれた八面体は図中左上に描かれた $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 錯イオンを模式的に表した物で頂点にはハロゲン原子が配位しており、中心の円は鉛原子である。図 1.1 でわかるようにこの $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体が鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の基本構造となっている。この物質群は結晶作成が非常に容易で有機のカチオンと鉛ハライドを溶媒に溶かし、溶媒蒸発法または徐冷法によって結晶を析出させることができる。その際に有機のカウンターカチオンを選択することで、基本構造 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ を変えることなく様々な次元の $[\text{PbX}_6]^{4-}$ ネットワークを構築できる点が特徴である。

1.2.2 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ ネットワークの次元性に関するこれまでの研究

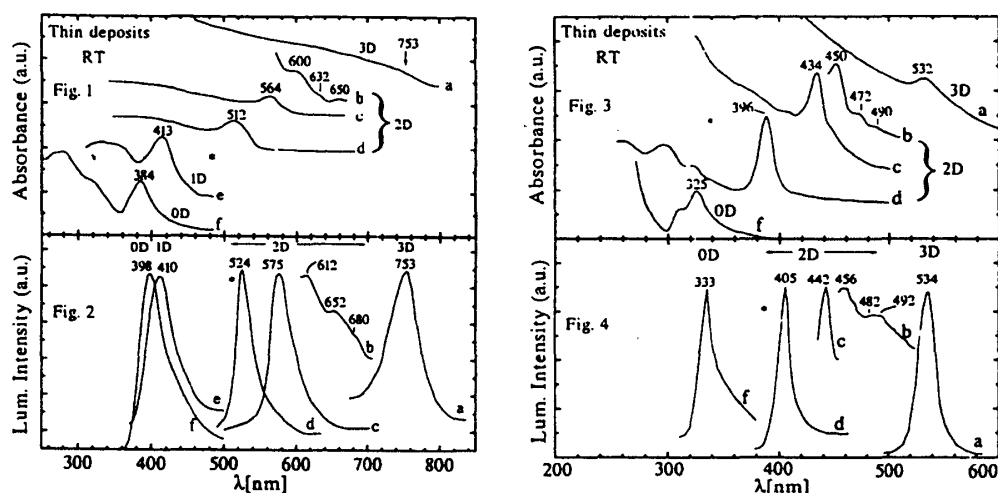


図 1.2：様々な次元の $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体ネットワークの室温における吸収と発光。

左図は鉛-ヨウ化物 $[\text{X}=\text{I}]$ 。右図は鉛-臭化物 $[\text{X}=\text{Br}]$ 。(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (b) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_m(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_{m+1}\text{X}_{3m+4}$ ($m \geq 3$) (c) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{Pb}_2\text{X}_7$ (d) $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ (e) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ (f) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbX}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ref.2)

鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体は国内外で様々な種類の物が合成されており、その研究内容も多岐にわたっている。まず、これらの内で低次元閉じこめ効果による光学的特異性を系統的に取り扱った研究の代表例を 2、3 挙げる。

Papavassiliou 等は鉛ハロゲン系及びスズハロゲン系のペロブスカイト型半導体で 3D、2D、0D の物を合成してその吸収スペクトルと発光スペクトルが閉じこめ効果によってどうなるかを室温で一通り観測している。²⁾ その結果を図 1.2 に示す。 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ ネットワークの構造が低次元的になるほど吸収と発光の位置が高エネルギー側に現れることから、彼らはこの物質系では構造を反映した電子の低次元閉じ込めが起きていると推察している。尚、図 1.2(a)には 1D 物質として本研究と関連の深いピペリジニウムヨウ化鉛 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ も含まれている (図 1.2 左図の e の試料) がそれについては 1.3 節で述べる。

鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の更に詳しい電子状態の研究は、Hirasawa 等によってなされている。¹⁾ 彼等は図 1.1 に挙げた 3 種の試料の反射スペクトル測定を行い、得られた反射スペクトルから Kramas-Kronig 変換によって吸収スペクトルを求めている。その結果を図 1.3 に示す。彼らは 0D 物質 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収については $\text{KI}:\text{Pb}^{2+}$ 、つまりアルカリハライド KI にドーピングされた Pb^{2+} 中心の吸収³⁾と比較して、その吸収の構造に関する同定を行っている。また、3D 物質 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ の吸収については、 CsPbBr_3 の吸収及びバンド計算⁴⁾との比

較から、吸収の構造と電子準位との対応付けを行っている。2D 物質 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ については Ishihara 等⁵⁾のバンド計算に基づいて吸収の構造を同定している。そして、吸収スペクトルから得られたこれら3種の物質の電子準位に関する情報を比較することで、隣接する $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体間のトランスファーエネルギーを実験的に見積もっている。彼らが挙げているこれら3種の試料の励起子生成エネルギー、バンドギャップ等の表を、表 1.1 として示す。またこの表からも明らかなように、低次元閉じ込めによってバンドギャップ、励起子遷移の振動子強度、束縛エネルギーが増大している事が分かる。

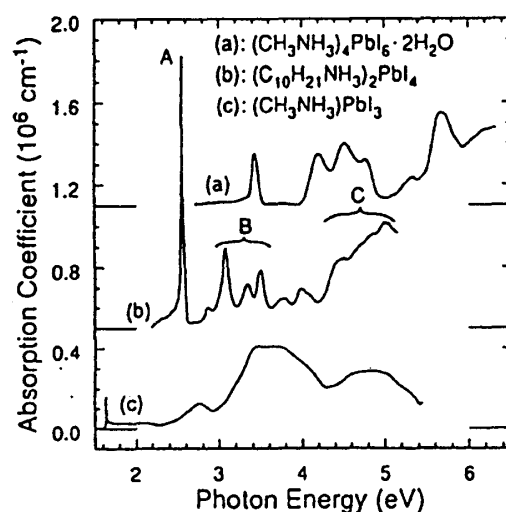


図 1.3: 0,2,3D の鉛ヨウ素系ペロブスカイト型半導体の吸収スペクトル (Ref.1)

	E_{ex} (eV)	E_g (eV)	f_{ex}	a_B (Å)	E_b (eV)
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($E//s$)	3.4222	—	0.4 ± 0.1	—	2.3
	3.4618				
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ($E//a$)	2.5500	2.87	0.7	<7	0.32
	2.5509				
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$	1.633	1.671	0.020 ± 0.004	28	0.038

表 1.1: 0,2,3D の鉛ヨウ素系ペロブスカイト型半導体の励起子生成エネルギー、バンドギャップ、振動子強度、ボア半径、励起子束縛エネルギー (Ref.1)

次に、低次元閉じ込め効果には関係ないが光励起に関して重要な情報であるバンド計算の報告を以下に示す。

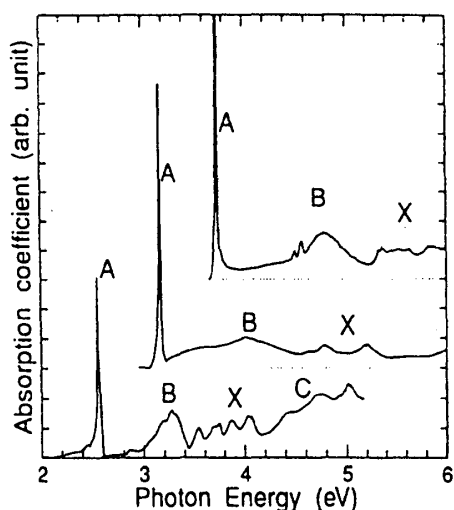


図 1.4: $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] 下から $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ (Ref.5)

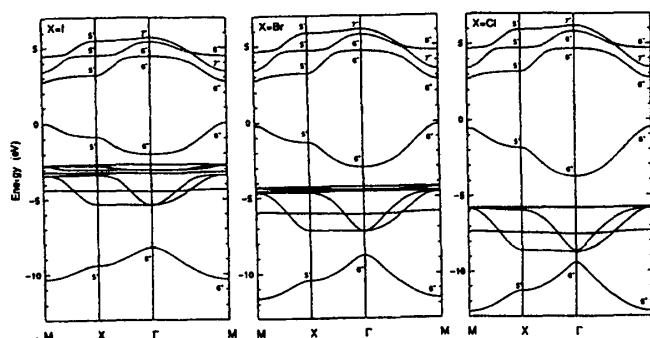


図 1.5: 強束縛近似による $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] のバンド計算結果 (Ref.5)

Ishihara 等⁵⁾は 2D 物質として知られる $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ [$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] の反射測定を行い

Kramas-Kronig 変換によって吸収スペクトルを求め、バンド計算の結果と比較している。彼らの吸収スペクトルを図 1.4 に示す。図より明らかなようにバンドギャップに対する顕著なハロゲンの置換効果が現れている。バンド計算の結果から、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ の価電子帯はハロゲンの np 軌道と鉛の 6s 軌道の混成軌道であることが分かっている。価電子帯上端においてはハロゲンの np 軌道が 6 割以上を占めているが、それに対して伝導帯下端は鉛の 6p 軌道がほとんどを占めている。このことから彼らは、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ の励起子遷移は鉛内遷移ではなく電荷移動型の遷移であると結論づけている。

以上の報告は全て、0,2,3D の鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体に関するものである。1D の鉛ハロゲン系ペロブスカイト半導体の合成報告は Wang 等によってなされた。⁶⁾ 彼らは $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体が隣の八面体と頂点を共有することで結合した一次元チェーンを持つ物質 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$ を合成している。Papavassiliou 等²⁾の報告にもあるピペリジニウム鉛ハライドは頂点ではなく八面体の面を共有することで結合しておりチェーンの構造が異なる。本来であれば、他次元との比較を行うには同じペロブスカイト構造の $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$ が望ましい。しかし、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$ の合成は条件が厳しく、永見等⁷⁾の条件が異なる合成の追試では頂点ではなく面で結合する物質が得られている。そのため、 $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I})=\text{NH}_2]_3\text{PbI}_5$ に関する光学特性等の報告は行われていない。それに対してピペリジニウム鉛ハライドでは構造の一次元性を反映していると考えられるバンドギャップの増大や格子緩和等が既に報告されている。そこで鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体との関連も含めてピペリジニウム鉛ハライドが興味を持たれている。

1.3 擬一次元結晶ピペリジニウム鉛ハライド

1.3.1 ピペリジニウム鉛ハライド $C_5H_{10}NH_2PbX_3$ [$X=Br, I$] の結晶構造

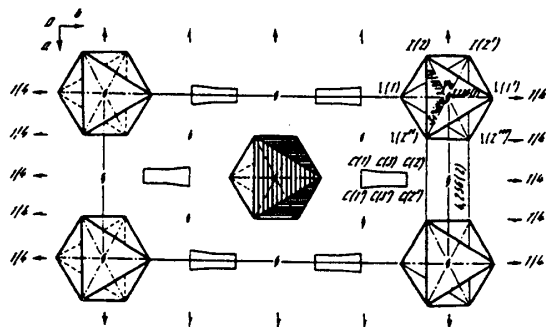


図 1.6: ピペリジニウムヨウ化鉛の結晶構造 (Ref.8)

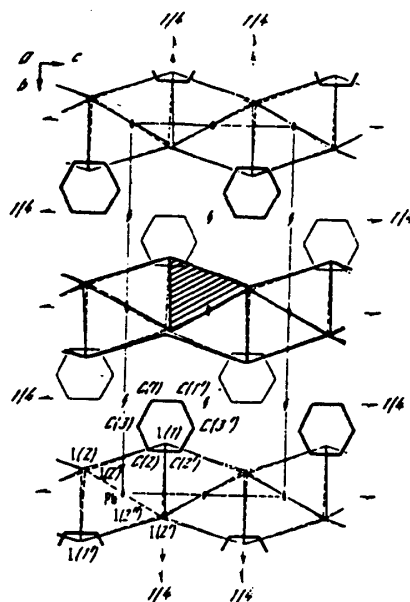


図 1.7: ピペリジニウムヨウ化鉛の結晶構造 (Ref.8)

図 1.6、図 1.7 共に太い実線の頂点はヨウ素である。

本研究の対象であるビペリジニウム鉛ハライド $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{I}$] は臭化物とヨウ化物が知られており（以後断らない限り、臭化物は $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ 、ヨウ化物は $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ を示す。）、結晶構造が X 線回折によって判明している。特に詳細な原子配置の報告⁸⁾のあるヨウ化物についてその構造を図 1.6 および図 1.7 に示す。図 1.6、図 1.7 において斜線で塗られてい

る部分はピラミッド型の物である。図 1.6 ではピラミッドを斜め上から図 1.7 では横から眺めている。このピラミッドの底を合わせて重ねた物が $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体である。図 1.7 から明らかなように、これらの $[\text{PbX}_6]^{4-}$ 八面体は隣の八面体と面を共有する形で、または別の表現をすると鉛原子と鉛原子の間にハロゲン原子 3 個を挟むようにして結合している。そしてこの結合によってヨウ化物では c 軸、臭化物では b 軸に沿って伸びる $[\text{PbX}_6]^{4-}$ チェーンを形成している。この結合の様式と $[\text{PbX}_6]^{4-}$ チェーンの構造を模式化したものが図 1.8 である。図 1.8 で $[\text{PbX}_6]^{4-}$ の鎖上についているものがピペリジン分子である。ピペリジン分子は図 1.8 中の右上に示されるように炭素の六員環の内一つが窒素に置き換わった環式アミンの一種で塩基性であり、結晶中では水素イオンを取り込んでカウンターカチオンとして存在している。

図 1.9 に結晶構造の模式図を示す。この図はヨウ化物の ac 面を斜め上から俯瞰したものである。この結晶は図に示されるように、図 1.8 の $[\text{PbX}_6]^{4-}$ チェーンが積み重なった構造をしている。 $[\text{PbX}_6]^{4-}$ チェーン同士は間に挟まったピペリジンカチオン間のファンデルワールス力で緩く結合している。ピペリジン分子のバンドギャップが $4.8\text{eV}^{14)}$ と $[\text{PbX}_6]^{4-}$ チェーンのそれと比較して十分大きいため、この結晶は透明な媒質中にハロゲン化鉛の量子細線が規則的に並んで埋まっていると見なすことができる。

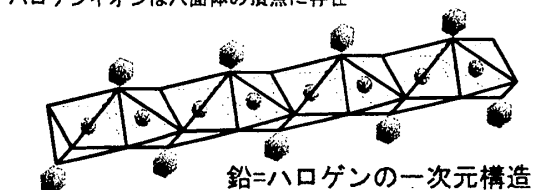
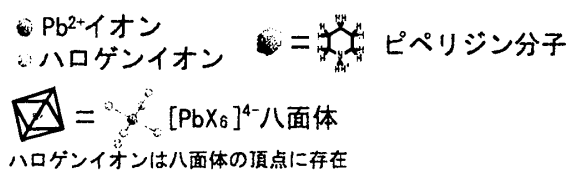


図 1.8: ピペリジニウム鉛ハライドのチェーンの模式図

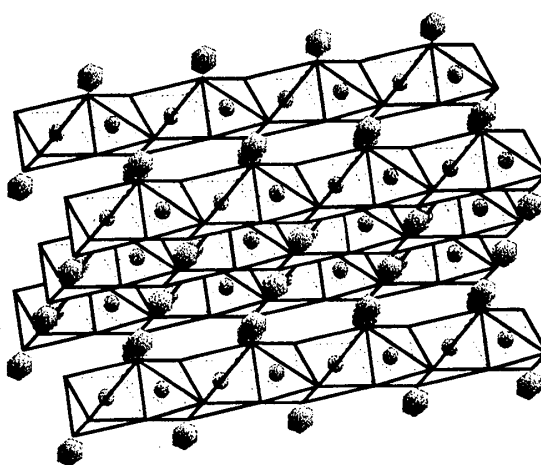


図 1.9: ピペリジニウム鉛ハライドの結晶構造の模式図

1.3.2 ピペリジニウム鉛ハライドに関するこれまでの研究

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbX}_3$ の中で詳細な研究がなされているのはヨウ化物である。臭化物は Corradi 等⁸⁾ の合成報告があるがヨウ化物と構造がほぼ同じであると言及してあるのみで、結晶構造の詳細や、光学特性等全く不明である。ヨウ化物の合成と結晶構造の報告は Gridnova 等によってなされている。⁹⁾ 彼らによって報告されている空間群、晶系、格子定数を、本研究で臭化物について行った X 線回折の結果と併せて 2.1.4 節の表 2.1 に示す。

ヨウ化物の光学測定は初期に Papavassiliou 等²⁾ によって薄膜の室温での吸収スペクトルと発光スペクトルについて為されている。彼らは $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ のバンドギャップが 0D と 2D の鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の中間にあることを報告している。また、彼らはこの薄膜試料で共鳴発光を報告している。ただし、単結晶試料を扱った他の報告では共鳴発光が観測されていないのでこれが薄膜固有のものなのか試料依存性によるものかは判然としない。

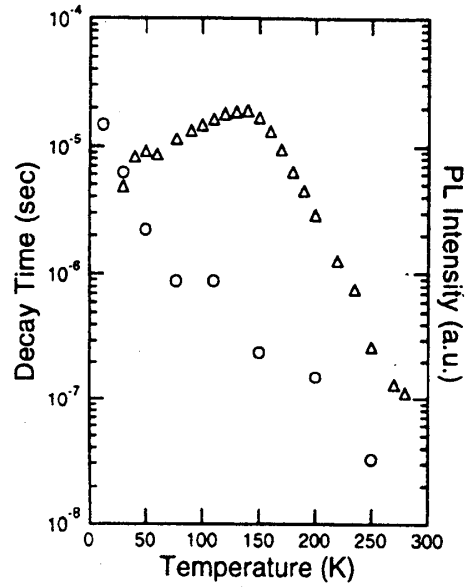
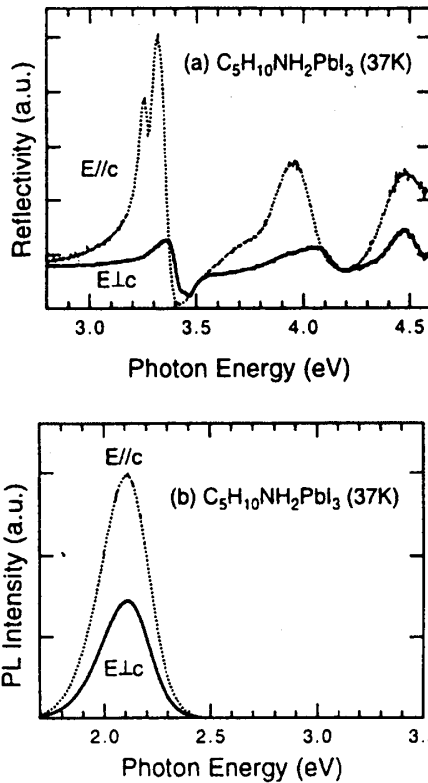


図 1.11 : $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ の発光強度 (三角) と寿命 (丸印) の温度変化 (Ref.10)

図 1.10 : $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ の反射と発光スペクトル (Ref.10)

$C_5H_{10}NH_2PbI_3$ 単結晶に対する詳細な光学特性、特に発光に関する報告は Nagami 等によってなされている。¹⁰⁾ 彼らの発光測定の結果を図 1.10 に、発光強度と発光寿命の温度変化の結果を図 1.11 に示す。図 1.10 より明らかなように彼らは最低励起子領域より大きくストークスシフトしたブロードな発光帯を観測している。彼らは発光の減衰曲線が指数関数的であることから、発光の始状態は電子と正孔が別々に局在した状態ではなく、励起子が自己束縛 (STE) したものであると考えており、Hirasawa 等¹¹⁾と Ishihara 等⁵⁾が報告している 0,2,3D の鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体では STE 発光が現れないことから $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ で STE 発光が見られるのは一次元固有の格子緩和によるのであろうと推定している。又、図 1.11 で示されるように、発光寿命が温度の上昇に伴って単調減少するのに対して発光強度は 140K 付近で最大になり 140K 以上で温度上昇に対して減少するという一見不可思議な現象も報告されている。この測定結果は発光始状態から熱励起によって無輻射のチャンネルに流れ込むモデルでは説明が困難で、STE 発光の始状態に関する理解は進んでいない。

1.4 一次元系で期待される物理現象

1.4.1 低次元励起子

ワニア・モット励起子の低次元下での状態を有効質量近似の範囲で考える。三次元励起子の相対運動のハミルトニアンは、極座標を用いて

$$H^{3D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (1.1)$$

と書ける。このとき、

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.2)$$

である。 μ は換算質量 $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ である。(1.1)式のハミルトニアンは良く知られた水素原子のものであるから、相対運動の波動関数は水素原子の電子の波動関数と同一である。このとき、電子と正孔の相対運動によるエネルギーつまり束縛エネルギーも又良く知られた水素原子のエネルギーと同じ形のものが得られる。ただし、水素原子では陽子と電子の質量が大きく異なるため換算質量を電子の質量で近似できる点と真空の誘電率を用いる点が、励起子とは異なる。

$$E_n^{3D} = -\frac{R}{n^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.3)$$

R はリュードベリ定数 $\frac{e^4\mu}{2\epsilon^2\hbar^2}$ である。(1.3)式に $n=1$ を代入した 1s 励起子のエネルギーが励起子の束縛エネルギーである。

では次に、この励起子の束縛エネルギーが次元性によってどの様に変更を受けるか考える。二次元励起子の場合、ハミルトニアンは円筒座標を用いて以下ようになる。

$$H^{2D} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (1.4)$$

三次元の場合と同じく二次元の励起子は二次元の水素原子の問題に帰着される。このときの励起子のエネルギーは以下のように求まる。

$$E_n^{2D} = -\frac{R}{(n-\frac{1}{2})^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.5)$$

一次元の場合も同様に、

$$E_n^{1D} = -\frac{R}{(n-1)^2} \quad n=1,2,3,\dots \quad (1.6)$$

と求まる。ここで、励起子の束縛エネルギーを比較する。三次元の励起子束縛エネルギーは(1.4)式より $E_B^{3D} = -R$ と求まる。これに対し二次元の励起子束縛エネルギーは(1.5)式より $E_B^{2D} = -4R$ となり、三次元の場合の 4 倍になる。一次元の場合は二次元より更に顕著で(1.6)式からも明らかなように束縛エネルギーが発散してしまう。この問題は on-site クーロンエネルギーが有限であることを考慮していないために生じる。連続体近似で扱う場合には一次元のクーロンポテンシャルを

$$\begin{aligned} V(r_e - r_h) &= \frac{-e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad |r_e - r_h| > a \\ &= -\frac{e^2}{\epsilon a} \equiv U \quad |r_e - r_h| \leq a \end{aligned} \quad (1.7)$$

とにおいて、cut-off を導入すれば良い。但し、 U という任意性が残るため、(1.7)式から直接束縛エネルギーを求めることはできない。

以上のように低次元励起子では束縛エネルギーの急激な増大が期待される。また、励起子状態への電気双極子遷移の確率は、電子と正孔が同じ場所に存在する確率、つまり相対運動の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ の原点 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ における確率 $|\psi(\mathbf{0})|^2$ に比例する。このことから束縛エネルギーと同様、低次元に閉じ込められている励起子のほうが遷移確率、振動子強度が大きくなる。

1.4.2 自己束縛励起子

1.4.1 節では電子-格子相互作用を受けない自由励起子について話を進めた。しかし、実際の結晶では励起された電子の波動関数は基底状態と異なるために電荷分布が変わり周囲の結晶を歪ませようとする。このような電子-格子相互作用は通常のイオン性結晶において、主に 2 つの型が知られている。その 1 つは長距離型と呼ばれる物で、電子の電荷と格子歪みによる分極電荷が

クーロン相互作用するフレリッヒ型相互作用が挙げられる。この相互作用の結果、電子はLOフォノンの衣を纏いつかせたまま運動するラージポーラロンを形成する。もう1つは短距離型で、主に音響フォノンに相当する格子歪みによって電子状態が変わることによる変形ポテンシャル型相互作用である。この相互作用が十分に強い場合には、電子は自らの周囲に大きな格子変形を引き起こし、そのポテンシャルの穴に落ち込んで自発的に局在化する。この状態を自己束縛状態又はスモールポーラロンという。但し、以上の議論は電子に対する物である。電気的に中性な励起子の場合は短距離型の相互作用のみを受ける。そのため電子と異なり、電子-格子相互作用の増加に対して急激に自己束縛状態が発現する。

強い短距離型相互作用は電子及び励起子の自己束縛状態を引き起こす。しかし、この自己束縛現象には短距離相互作用の大きさだけでなく強い次元性の影響が現れる。このことを連続体モデルで考える。

電子の波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ 、格子歪みの大きさを $\Delta(\mathbf{r})$ とおくと全系のエネルギーは、

$$E[\psi(\mathbf{r}), \Delta(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + E_d \int d\mathbf{r} \psi^2(\mathbf{r}) \Delta(\mathbf{r}) + \frac{C}{2} \int d\mathbf{r} \Delta^2(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

である。(1.8)式の第1項目は電子の運動エネルギー、第2項目は短距離型相互作用、第3項目は格子歪みによる弾性エネルギーであり、 E_d は相互作用定数、 C は弾性定数である。

ここでは、長距離型相互作用は考慮しない。又、断熱近似により格子の運動エネルギーも無視してある。ここで、まず格子歪みの安定点を求める。格子歪みの安定点は、

$$\left. \frac{\partial E[\psi, \Delta]}{\partial \Delta} \right|_{\psi} = 0 \quad (1.9)$$

より、

$$\Delta(\mathbf{r}) = -\frac{E_d}{C} \psi^2(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

が得られる。すなわち、格子歪みはその場所の電子密度に比例して大きくなる。

ここで自己束縛状態の電子の波動関数又は励起子の重心運動の波動関数を次のように仮定する。三次元の場合の試行関数を、

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}}{a}\right)^3} \exp\left[-\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2\right] \quad (1.11)$$

とする。 a は歪んだ領域の半径で、電子の場合ポーラロン半径に相当する。この時、全系のエネルギーは、

$$E = \frac{3\pi\hbar^2}{2ma_0^2} \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 - \frac{E_d^2}{2Ca_0^3} \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 \quad (1.12)$$

と求まる。 a_0 は格子定数である。第一項目は閉じこめ効果による運動エネルギーの増加、第二項目は格子緩和エネルギーを表している。

次に、一次元の場合を考える。試行関数は、

$$\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\sqrt{2}}{a}} \exp\left[-\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2\right] \quad (1.13)$$

である。このときの全系のエネルギーは、

$$E = \frac{\pi\hbar^2}{2ma_0^2} \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 - \frac{E_d^2}{2Ca_0} \left(\frac{a_0}{a}\right) \quad (1.14)$$

となる。三次元と一次元の違いを明確にするため、(1.12)式及び(1.14)式で得られた閉じこめ半径に対する全系のエネルギーを図 1.12 に示す。図 1.12(a)に示すように三次元では歪みのない自由状態と自己束縛状態のどちらが安定かは短距離相互作用の結合定数によって決まる。また、自由状態と自己束縛状態の間にはポテンシャルバリアーが存在し、例えば自己束縛状態が安定であっても十分低温であれば自由状態が準安定状態として現れる。これに対し一次元では図 1.12(b)に示すように短距離相互作用の結合定数の大きさに関わらず、格子歪みが引き起こされる。また、ポテンシャルバリアーが存在しないので自由状態は準安定状態としても存在しない。この様子は、長距離相互作用によるラージポーラロンの場合と類似している。離散格子モデルを用いた更に詳しい計算によれば、^{11) 12) 13)} 結合定数が小さい状態では電子及び励起子は格子歪みを引きずったラージポーラロンの振る舞いを示し、結合定数がある閾値を越えると急激に閉じこめ半径を縮め 1 つの格子点に束縛されることが示唆されている。このように、一次元での光励起状態には三次元とは異なる格子緩和の特異性が期待される。

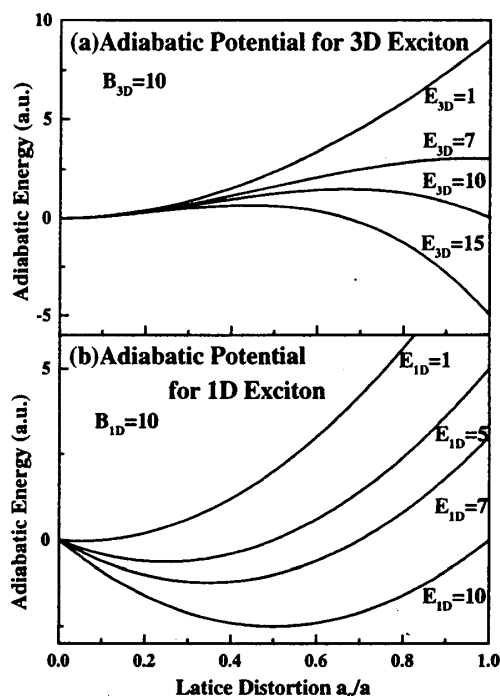


図 1.12 : 1,3D の断熱ポテンシャル

$$B_{3D} = \frac{3\pi\hbar^2}{2ma_0^2} \quad E_{3D} = \frac{E_d^2}{2Ca_0^3}$$

$$\text{又、} B_{1D} = \frac{\pi\hbar^2}{2ma_0^2} \quad E_{1D} = \frac{E_d^2}{2Ca_0} \text{ である。}$$

1.5 本研究の目的

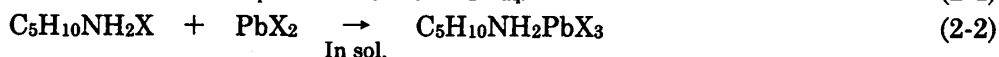
本研究では擬一次元半導体ピペリジニウム鉛ハライド $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ とほぼ同じ結晶構造を持つとされる $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ を合成し、その光学特性を調べて既に報告のある $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ 及び鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体と比較検証する。中でもその発光過程について詳細な測定を行い、その光励起状態について考察する。また、その結果を $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ の結果と比較しつつ一次元系で期待される格子緩和の特異性等の現象をこの物質系で探索する。

第 2 章 試料作成法と作成された試料の評価

2.1 $C_5H_{10}NH_2PbX_3$ [X=Br,I]の作成法

2.1.1 化学反応式

最初に、化学反応式を下に示す。



(2-1)式はピペリジンとハロゲン化水素酸の中和反応を表しており、これによってピペリジンハロゲン化水素酸塩が生成される。実際の中和反応の手順は 2.1.2 節で説明する。(3-2)式は、溶媒

中でピペリジンハロゲン化水素酸塩と鉛ハライドを反応させ錯体を作る反応式である。これについては、2.1.3 節で説明する。

2.1.2 $C_5H_{10}NH_2X$ の作成 (中和反応、脱水、蒸留)

以下の手順で、中和反応を行う。

1) 蒸留水で希釈したピペリジンをガラス管に入れる。

2) ガラス管を水浴につけ、その状態でハロゲン化水素をゆっくりと流し込む。

(中和反応による急激な発熱があるので注意を要する。)

3) 中和反応による発熱が収まった段階で、図 2.1 の装置を用いて水抜きを行う。

ボールバルブ2つを用いて突沸に注意しながらガラス管内部をゆっくりと減圧する。

水の蒸発によって内部の溶液が凍らないようにヒーターで $50\sim 60^\circ\text{C}$ 程度に温める。蒸発した水はロータリーポンプに入らないように Liq. N_2 トラップで捕獲する。この水抜きの作業は数時間で完了する。

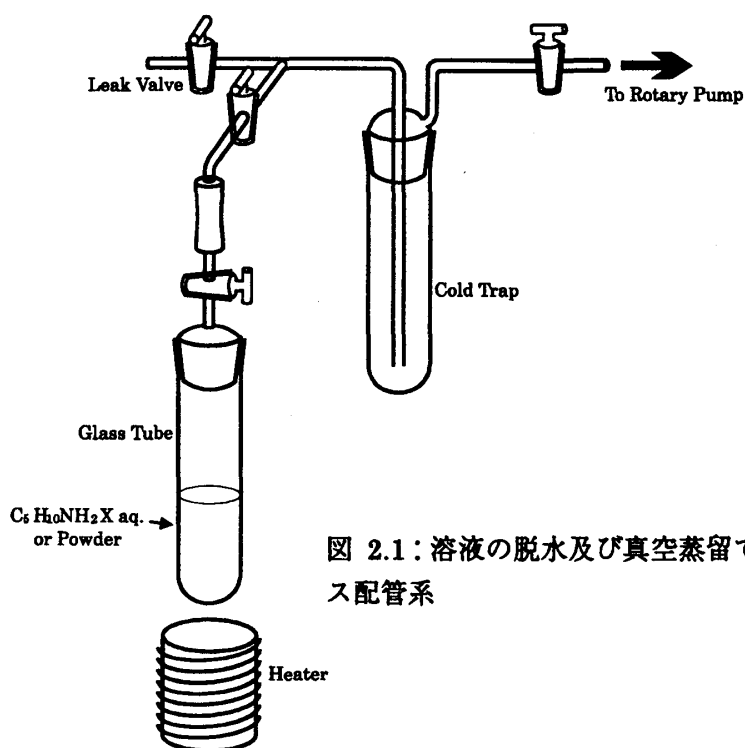


図 2.1: 溶液の脱水及び真空蒸留で使用するガラス配管系

4) 水抜きを行うことで析出させたピペリジンハロゲン化水素酸塩から不純物を除去するため真空蒸留を行う。使用する装置は 3) の時と全く同じである。ロータリーポンプで減圧しながらヒーターでピペリジンハロゲン化水素酸塩の融点 (約 220°C) まで温度を上げる。この状態を保つとピペリジンハロゲン化水素酸塩が蒸発してガラス管内壁に析出する。融点の大きく異なる不純物はこの方法で分離できる。特によく含まれるハロゲン分子は、この方法によって Liq. N_2 トラップ側に効率よく分離できる。最後に、ガラス管内壁に析出したピペリジンハロゲン化水素酸塩を回収する。

2.1.3 $C_5H_{10}NH_2PbX_3$ [$X=Br, I$] の合成と結晶成長

2.1.2 の手順で得られた中和塩 $C_5H_{10}NH_2X$ とハロゲン化鉛を湯煎又はマントルヒーターで温めた溶媒に溶かし、そのまま冷やして飽和溶液を作る。溶媒はジメチルホルムアミドを用いた。余分な量の $C_5H_{10}NH_2PbX_3$ 錯塩を濾過することで取り除く。この飽和溶液をほこりの入らないように側面に通気孔を開けた箱に入れ、湿度と気温が調節された部屋に放置する。室温で2週間程度置けば、溶媒が自然に蒸発して結晶が析出し始める。

2.1.4 作成した試料の評価

作製された $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ 単結晶は無色透明の針状晶である。典型的な試料のサイズは $1.5 \times 1.0 \times 7.0 \text{ mm}$ 程度である。同様の方法で作成された $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ が $0.5 \times 0.5 \times 5.0 \text{ mm}$ 程度であることと比べると、 $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の結晶化は容易である。なお、同様の方法で塩化物 $C_5H_{10}NH_2PbCl_3$ の合成も試みたが塩化鉛が先に析出してしまったことが分かった。

なお、本研究で作製した $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ 単結晶について4軸のX線回折を行った。その結果、 $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ は Corradi 等⁹⁾の報告にもある様に $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ とほぼ同じ構造を持っていることが分かった。但し、晶系が異なるため、 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ のチェーン方向がc軸であるのに対して、 $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ のチェーン方向はb軸である。X線回折の結果を Gridnova 等⁹⁾の $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ の結果と併せて表2.1に示す。

	晶系	空間群	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
$C_5H_{10}NH_2PbI_3$ ⁹⁾	斜方晶	C222 ₁	8.691	18.392	8.1249	
$C_5H_{10}NH_2PbBr_3$	単斜晶	P2 ₁ /n	9.792	7.856	15.022	102.45

表 2.1 : X 線回折で得られた晶系、空間群及び格子定数

第3章 測定法

3.1 反射測定系

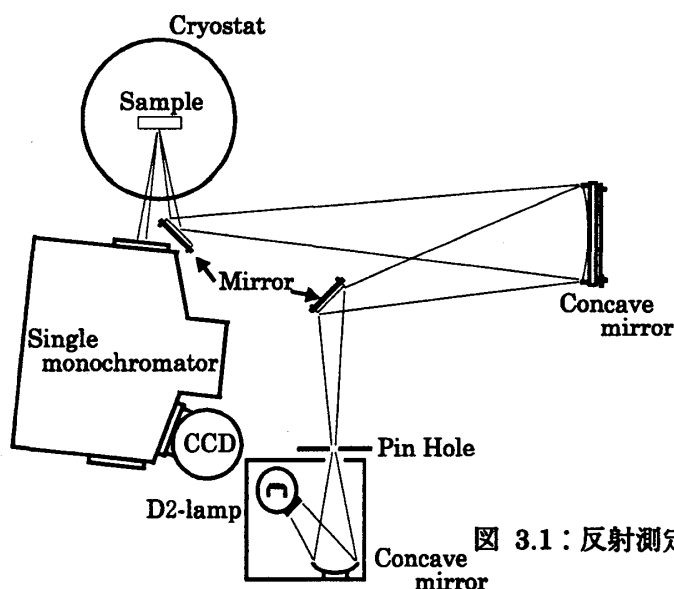


図 3.1 : 反射測定の光学配置

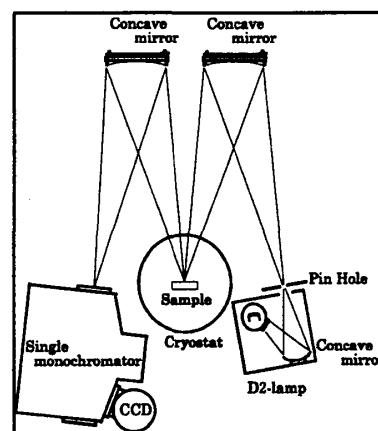


図 3.2 : 反射測定の光学配置 2

反射測定系を図 3.1 に示す。光源は紫外域で強度が大きく、可視領域まで広く分布を持つ D_2 ランプを用いた。ちなみに今回使用した物は、 D_2 ランプとハロゲンランプおよび 2 つの光源を切り替えるための凹面鏡が一緒にセットされている。 D_2 ランプの光は一度凹面鏡で集光され出口より 1cm のところに焦点を結ぶ。この焦点の位置に D_2 ランプのフィラメントの像が現れるので Pin Hole を置いて像を制限し、Pin Hole を抜けてくる光を点光源からの光として扱う。この処置は大きな像がサンプルホルダーやクライオスタットの光学窓等に当たって余分な散乱光を出すのを防ぐためと、サンプル表面にフィラメントの像が映った場合にフィラメントの場所によって波長分布が変わるのを避けるためである。また、広い波長範囲の光を用いるため、色収差のあるレンズは使えない。そのため、集光には長焦点の凹面鏡を用いた。本来なら、図 3.2 のように分光器で受光する側も凹面鏡を用いて集光するのが望ましいが、焦点距離の適当な凹面鏡が手元になかったためそれについては断念した。そこで、光源からの光をスリット直前に置かれたミラーによってサンプルにほぼ垂直に入射し、サンプルからのほぼ垂直な反射光が直接分光器のスリットに入る配置を採った。クライオスタットの光学窓からの反射は、サンプルと窓の間に角度をつけることで受光側に影響しないようにしている。ちなみに図 3.1 および図 3.2 で正反射配置を採るのは 45 度反射に比べて解析が容易なためである。また、反射の偏光依存性を調べるために入射光の側に偏光プリズムを入れて直線偏光化している。

反射光の検出は SPEX270M 分光器 + CCD 検出器の組み合わせで行った。SPEX270M 分光器及び CCD 検出器は同一のコンピュータで制御され、スペクトルはすべてそのコンピュータにデータとして取り込まれる。

クライオスタットはイワタニ社製ソルベサイクル冷凍機付きクライオスタット Cryo-Mini を用いた。温度制御はサンプルホルダー基部に取り付けられた熱電対とヒーターを付属の温度コントローラー TCU-4 に接続して行う。試料の温度はサンプルホルダーに取り付けられた金鉄-クロメル熱電対の電圧を直接デジタルボルTMーターで測定することでモニターしている。

3.2 軌道放射光 (SOR 光) を用いた発光及び発光の励起スペクトル測定系

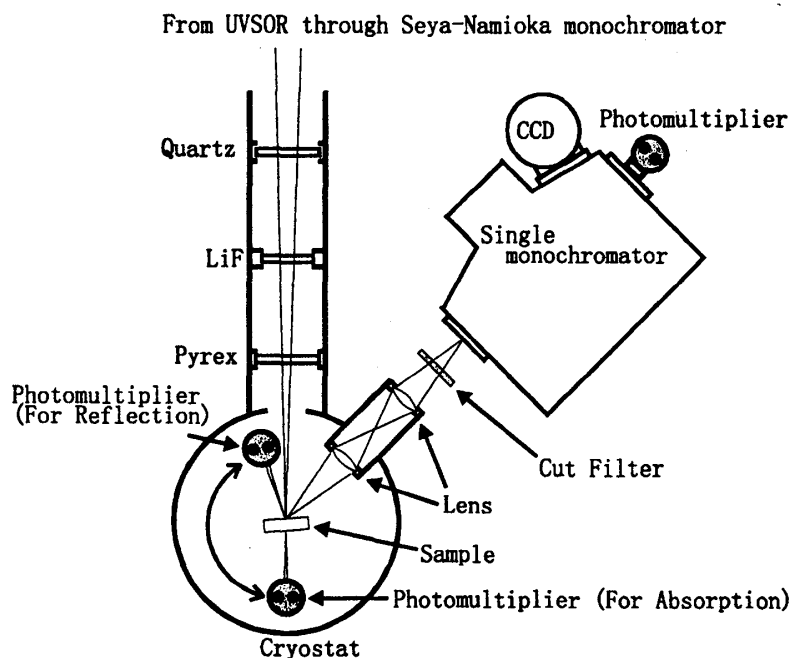


図 3.3 : SOR 光を用いた反射、透過、発光、励起スペクトル測定系

SOR 光を用いた測定系を図 3.3 に示す。測定は愛知県岡崎市分子科学研究所の UVSOR BL-1B で行った。UVSOR から得られる光は軟 X 線から真空紫外、紫外、可視、赤外、ミリ波まで広い波長分布を持っている。ここで述べた真空紫外光とは空気によって吸収される 200nm 以下の波長の紫外線を指し、文字通り真空中しか伝播できない。真空紫外光を主に使用する BL-1B では瀬谷・波岡型 1m 分光器を含めたビームライン全体が超高真空 ($\sim 10^{-9}$ Torr) に保たれており、瀬谷・波岡型 1m 分光器を用いて真空紫外を含む 10~600nm の範囲の光を分光して入射することが可能である。

受光に関しては 2 つの測定系を使い分ける。反射、透過測定はクライオスタット内部に取り付けられたサリチル酸ナトリウム付きの Photomultiplier(以下 PM と略)で行う。これは、真空紫外領域では反射及び透過光をクライオスタット外部に取り出せないためである。発光測定の場合、発光はクライオスタット内部のレンズから外に導き出され SPEX270M 分光器に集光される。受光は SPEX270M に取り付けられた Liq.N₂ 冷却型 CCD 検出器または PM R955 で行う。クライオスタット外部に発光の受光系があるため、発光測定は 200nm より長波長の領域でしか行えない。

クライオスタットはイオンポンプとチタンゲッターポンプが組み込まれており真空紫外光が減衰しないよう超高真空に保たれるようになっている。冷却はサンプル棒に組み込まれた Liq.He を循環させて熱伝導で冷却する方式の冷凍機によって行われる。温度モニターと制御はサンプルホルダーに取り付けられたカーボン抵抗とヒーターを温度コントローラーに接続して行う。10~300K での測定が可能である。

クライオスタットの入射光側には石英、LiF、Pyrex のフィルターが出し入れ可能で分光器を抜けてくる高次の回折光を遮断できる。

3.3 常用光源を用いた発光測定系及び発光強度の温度変化測定系

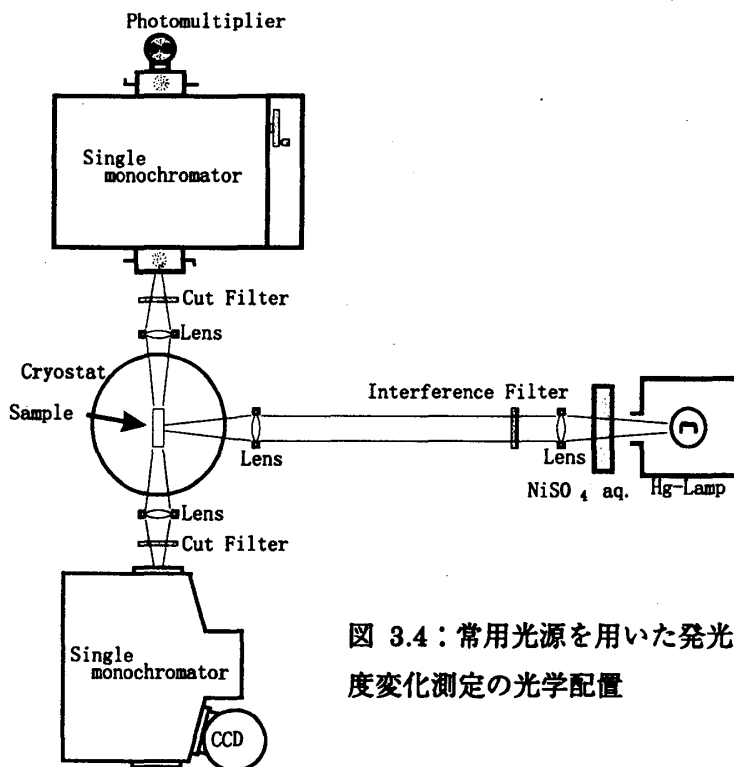


図 3.4: 常用光源を用いた発光及び発光の温度変化測定の光学配置

常用光源を用いた発光測定系を図 3.4 に示す。光源は高圧水銀灯を用いている。水銀灯は紫外から赤外まで広い波長範囲で光を出しているため、励起に必要な波長 315nm の光を取り出すために干渉フィルターを使用している。ここで用いた干渉フィルターはバンドパスフィルターが張り合わされたタイプのもので高次光の透過を防いでいる。また、硫酸ニッケル水溶液を用いて干渉フィルターで切りきれないような大きな強度の熱線を干渉フィルターに入る前にカットしている。

発光スペクトルの測定は SPEX270M 分光器と CCD 検出器の組み合わせで、ある波長での発光強度の時間変化あるいは温度変化は NIKON G-250 分光器と PM の組み合わせで行った。2 台の分光器は図 3.4 に示すように 90 度散乱配置で等価になるようにしている。G-250 分光器の波長掃引は SPEX270M 分光器と同様にコンピューター制御であり、PM からの信号も同じコンピューターでデジタルピコアンペアメーターから取り込んでいる。この他、クライオスタット内部のサンプルホルダーに取り付けられた金鉄-クロメル熱電対の電圧もデジタルボルトメーターを通して G-250 分光器制御用コンピューターに取り込んでいる。

クライオスタットは反射測定で使用したイワタニの Cryo-Mini を使用した。温度制御に関しても反射測定の場合と同じである。

3.4 パルスレーザーを用いた発光及び発光の寿命測定系

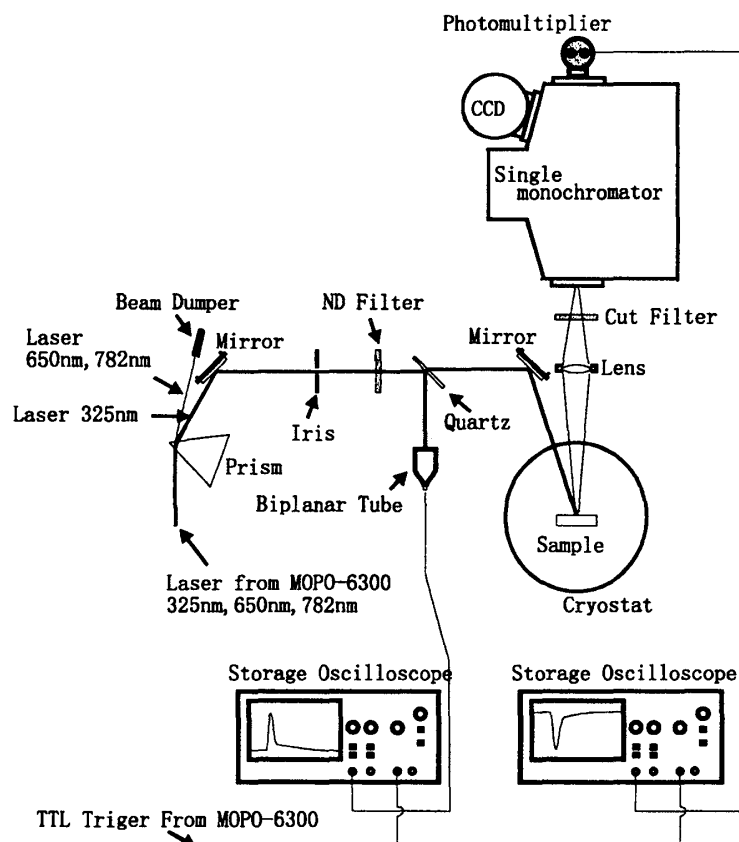


図 3.5: パルスレーザー励起による発光及び発光の寿命測定系

パルスレーザー励起による発光測定系および発光寿命測定系を図 3.5 に示す。励起光源は Spectra Physics 社製 YAG レーザー 3 倍波励起 Optical Parametric 発振器 MOP0-6300 を用

いた。このパルスレーザーは BBO 結晶を YAG レーザー 3 倍波で励起して得られる Optical Parametric 蛍光をレーザー発振させる物であり、Signal 光 410～690nm、Idler 光 730～2000nm 及びその 2 倍高調波を 220～345nm、366～450nm の範囲で波長選択して出力させることができる。レーザーのパルス幅は 10ns である。

今回の実験では励起子吸収帯と思われる波長域で最も励起効率の高い 325nm の波長の光を用いたが、MOPO-6300 からは励起に必要な第 2 高調波 325nm 以外にその基本波である 650nm の Signal 光と 782nm の Idler 光もわずかに出力されてくる。MOPO-6300 からの出力光をプリズムに通してやることで、325nm の光を分離した。又、レーザーの強度を測定するために、ビームの一部を石英板で反射させて使用する。反射された光はサリチル酸ナトリウムに入射されて可視の蛍光に変換され、バイプランナー光電管とデジタルオシロスコープで計測される。サリチル酸ナトリウムを用いて 325nm の光を可視光に変換するのは使用したバイプランナー光電管が紫外に感度を持たないためである。

発光は後方散乱配置で SPEX270M 分光器に集光される。発光スペクトルの測定は CCD 検出器を用いて、発光の寿命測定は CCD 検出器とは別の出口に PM を取り付けて行った。PM から得られる励起後の発光の時間変化はレーザー発振と同期して掃引しているデジタルオシロスコープに取り込んで、コンピューターで読み込んでいる。この方法ではデジタルオシロスコープの掃引速度を変えてやることでレーザーのパルス幅程度からミリ秒程度までの時間範囲における発光強度の時間変化を測定できる。

クライオスタットは液体ヘリウム溜め込み式の Oxford 社製 Opti-Bath を用いた。このクライオスタットはヘリウムタンクと試料槽が別になっており、ヘリウムの投下量はニードルバルブで調節する。温度の測定と制御はサンプルホルダーに取り付けられた白金抵抗とヒーターを用いてクライオスタット付属の温度コントローラー ITC-4 によって行う。これにより 4.2～300K までの温調が可能である。

第4章 測定結果と考察

4.1 反射スペクトル

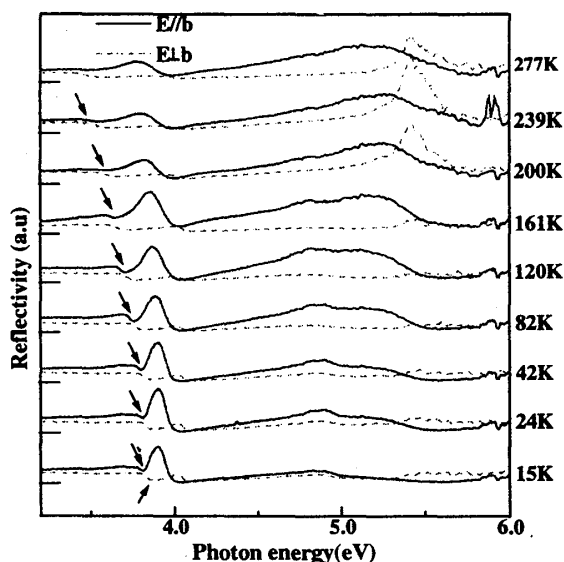


図 4.1: $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の反射スペクトル温度変化

図中の矢印は裏面反射の立ち上がり (図 4.2 も同じ)

3.1 節の測低配置で得られた臭化物 $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の反射スペクトルを図 4.1 に示す。反射スペクトルは Kramers-Kronig 変換によって吸収スペクトルと相互に変換でき、おおよそ吸収スペクトルの微分的な形状になる。このことから反射の最低エネルギーピークとその高エネルギー側のくぼみの中間を吸収ピークと見なすことができる。図 4.1 の 15K でのスペクトルから低温では臭化物の吸収端は 3.8eV と見積もられる。図中に矢印で示した反射スペクトルの段差は裏面反射による物で、この領域では光が表面と裏面を往復できる程度に吸収係数が小さいことを示している。又、低温から高温にいくにしたがって最低エネルギーの反射ピークがブロードになり、裏面反射の立ち上がりが低エネルギー側にシフトしている。これは、音響フォノンの

変形ポテンシャル型相互作用によって吸収端のエネルギーが摂動を受けるためである。また、臭化物では高エネルギー側の反射の構造が 150K より高温側で急激に変化する。この変化が何によってもたらされるのかは今のところ分かっていない。ヨウ化物では 220K で構造相転移を起こすことが知られているので、¹⁵⁾ 臭化物にも何らかの構造相転移が存在する可能性がある。

臭化物の低温での反射スペクトルの結果を永見らの結果¹⁰⁾と合わせて図 4.2 に示す。臭化物、ヨウ化物共に $[PbX_6]^{4-}$ チェーンに平行な偏光と垂直な偏光とで反射スペクトルが大きく異なっている。これは古典的には電子と正孔の振動方向が制限されていると考えられ、これから電子と正

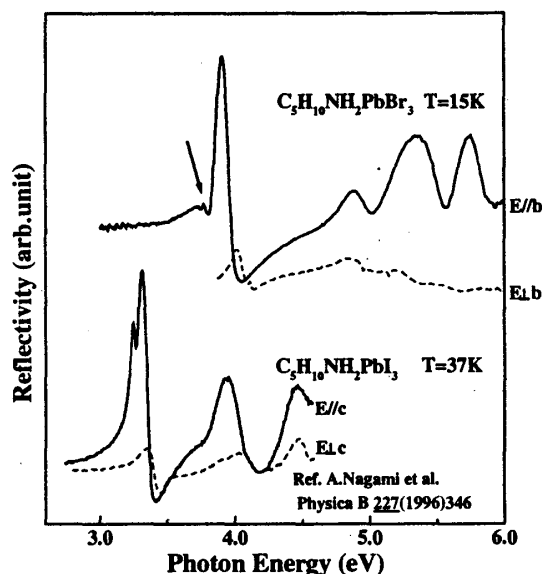


図 4.2: $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$, $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ 反射スペクトルの比較

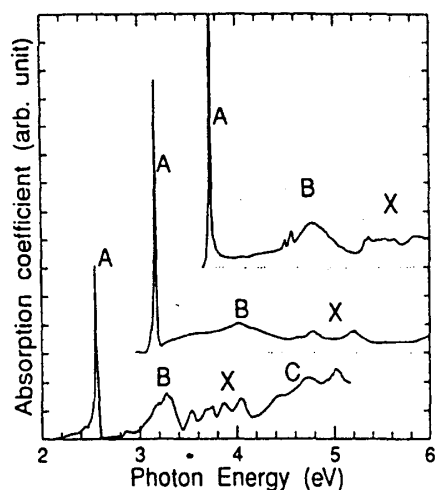


図 4.3: $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbX_4$ の吸収スペクトル (Ref.5)

上から X=Cl, Br, I である。

孔の波動関数は結晶構造を反映して一次元的であることが示唆される。また、最低励起子による反射のピークは臭化物では 3.9eV に現れている。ヨウ化物の最低励起子ピークは 3.3eV である。I から Br に置換することで 0.6eV バンドギャップが増大していることがわかる。このようにバンドギャップに顕著なハロゲンの置換効果が現れている。比較のため図 1.4 にも示した鉛ハロゲン系ペロブスカイト型半導体の一種で層状半導体であるアルキルアンモニウム鉛ハライド ($(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbX_4$) のバンドギャップに対するハロゲンの置換効果を再び図 4.3 にしめす。⁵⁾ アルキルアンモニウム鉛ハライドにもピペリジニウム鉛ハライドと非常に類似のハロゲン置換効果が現れている。又、最低励起子ピークの高エネルギー側に反射の構造を持つ点でも類似している。これら 2 点について鉛ハライドにも同様の報告がある。鉛ハライド及びアルキルアンモニウム鉛ハライドの価電子帯は鉛の 6s 軌道とハロゲンの p 軌道の混成軌道、伝導帯は鉛の 6p 軌道であると考えられており、アルキルアンモニウム鉛ハライドについてはバンド計算⁵⁾によって確かめられている。これらのことから、ピペリジニウム鉛ハライドの価電子帯ではハロゲンの p 軌道が、支配的であると考えられる。又、ピペリジンの吸収端は 4.8eV であるので、ヨウ化鉛と臭化鉛の吸収端（それぞれ、2.45eV と 3.75eV）に比べて十分大きいので、伝導帯は鉛の 6p 軌道であると考えられる。高エネルギー側の反射の構造も鉛ハライドやアルキルアンモニウム鉛ハライドと同様に伝導帯を構成する鉛の 6p 軌道がスピン-軌道相互作用と結晶場で分裂したものであると考えられる。

4.2 発光スペクトル及び励起スペクトル

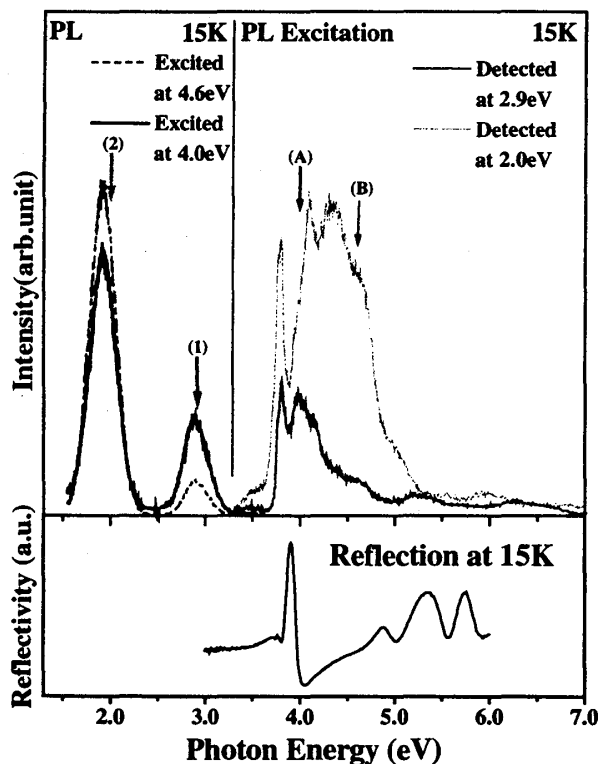


図 4.4: $CsH_{10}NH_2PbBr_3$ の発光及び発光の励起スペクトル

左図は 4.0eV [右図(A)の位置] 及び 4.6eV [同 (B)] で励起したときの発光スペクトル。右図は 2.9eV [左図(1)] 及び 2.0eV [同 (2)] で受光したときの励起スペクトル。下図は比較のための反射スペクトル。

図 4.4 左上に臭化物の発光、右上に発光のおよそピークと思われる波長で検出した励起スペクトルを示す。発光スペクトルは励起位置の異なる 2 種の発光スペクトルを示してある。まず、明らかなのは臭化物ではヨウ化物と異なり発光帯が 2 本現れている点である。両発光帯ともブロードなガウス型の形状を示し、最低励起子による反射のピークから大きくストークスシフトしている。

この 2 つの発光帯の励起スペクトルはともに共鳴領域で急激に立ち上がり、低エネルギー側では励起されない。したがって、この 2 つの発光はいずれもこの結晶固有の発光であると考えられ

る。3.0eV 発光帯を V 発光、1.8eV 発光帯を R 発光と呼称する。

又、4.8eV よりも高エネルギー側の領域で 2 つの発光帯の励起効率は一激に低下する。ピペリジンの吸収端が 4.8eV であることから、4.8eV より低エネルギー側でのみ量子細線を効率よく励起できるという事と関連していると考えられる。但し、4.8eV より高エネルギー側で結晶全体を励起した際にピペリジンに吸収されたエネルギーがどのように消費されているかは今のところ明らかではない。

4.3 発光スペクトルの温度変化

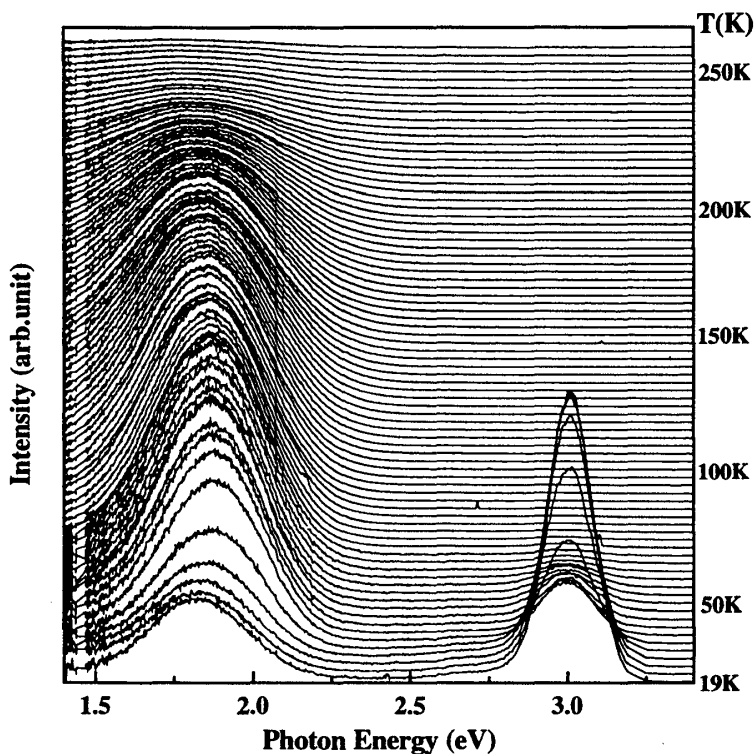


図 4.5: $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の発光スペクトル温度変化

発光スペクトルの温度変化を図 4.5 に示す。スペクトルから得られる発光帯のピーク位置と線幅の変化を図 4.6、図 4.7 に示す。図 4.8 は CCD によるスペクトル測定と同時に自動計測した PM による発光強度測定の結果である。PM によって計測された 410、660nm での発光強度を感度補正された CCD によるスペクトルを用いて全発光強度になるように補正してある。

図 4.5、図 4.8 から明らかなように 20K 以下では V 発光が R 発光に比べて強度大であり、20K まで昇温しても両発光帯の強度、スペクトルともほとんど変化しない。20K を越えると

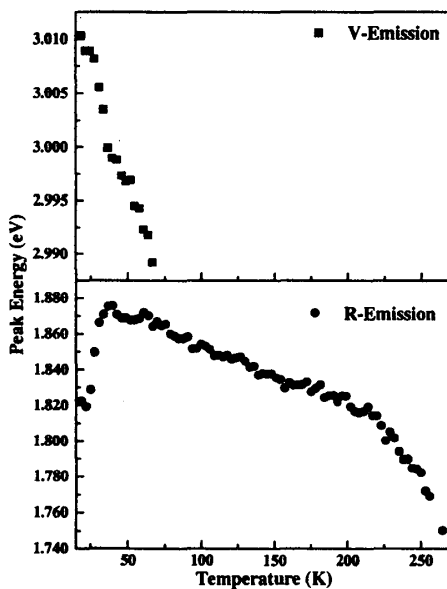


図 4.6: 発光のピーク位置の温度変化

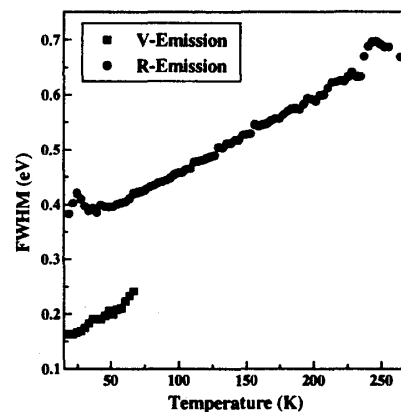


図 4.7: 発光帯の半値全幅の温度変化

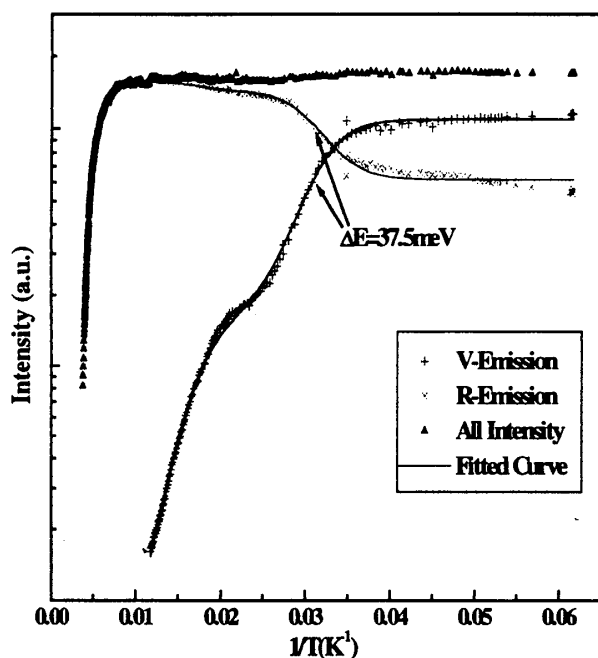


図 4.8 : $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ の発光強度温度変化
Fitting 関数 :

$$I(T) = \frac{I_s}{1 + \tau_s S \exp(-\Delta E / kT)} + \frac{I_m}{1 + \tau_m S \exp(-\Delta E / kT)}$$

$$\tau_s = 174.5 \mu s, \tau_m = 470.1 ns, S = 3.059 \times 10^9, \Delta E = 37.5 meV$$

つまり、熱励起によるポピュレーションの流出速度と V 発光の遅い寿命並びに中間の寿命が 20 ~ 100K の間で 2 段階の競合を起こすということである。このモデルで Fitting を行くと図 4.8 実線に示すように 37.5meV の熱障壁を用いて実験結果を再現できる。

図 4.6 に見られるように R 発光は強度交代の際、急激にブルーシフトする。強度交代が終わると以後、温度上昇に伴ってレッドシフトする。図 4.5 から明らかなように発光形状は非対称であり、図 4.7 に示すように発光線幅も急激に増加している。結論から言うと、このような R 発光の振る舞いは 20K 以下から存在する発光帯と V 発光からの熱励起によるポピュレーション流入によって現れる発光帯の 2 つが重なっている為に生じている。詳細については 4.5 節で述べる。

4.4 発光寿命測定の結果

励起子領域 325nm をパルスレーザーで励起した時の発光の 4.2K での時間応答を V 発光、R 発光に分けて図 4.9 に示す。また、時間応答の温度変化を別に図 4.10 に示す。

図 4.9 から、V 発光はレーザーのパルス幅を直接反映したような十数 ns 程度の非常に速い寿命成分と 470ns 及び 175 μ s の寿命を持った指数関数的な減衰をする 2 成分との 3 つの減衰成分に分けられる。十数 ns 程度の成分は Singlet-STE、470ns と 175 μ s の 2 成分は Triplet-STE であると考えられる。一般的に、電気双極子遷移禁制な Triplet-STE はスピン軌道相互作用によって Singlet 状態と混成することで部分許容になるので、長い発光寿命を持つことが特徴である。また、Triplet 状態は副準位によってスピン軌道相互作用による Singlet 状態との混成の仕方が異なるので、副準位間でも寿命が異なる。

V 発光の強度は急激に減少し始める。減少率は 38K 近くで一度鈍るが、40K を越えると V 発光は再び緩やかに減少し始める。100K ではほぼ完全に消光してしまう。

これに対して R 発光は 20K を越えると強度を急激に増す。V 発光に対応して 38K 近くで一度増加率が鈍るが、40K 以上では R 発光も同じく緩やかに増加を続ける。R 発光の増加も 100K で頭打ちになる。V 発光、R 発光共に 2 段階の温度変化を示し発光の総強度も保存することから、20~100K の間で熱励起により V 発光から R 発光へポピュレーションが流入していると考えられる。発光強度の 2 段階の交代は 4.4 節で述べるように V 発光に 3 つの寿命成分があることによる。

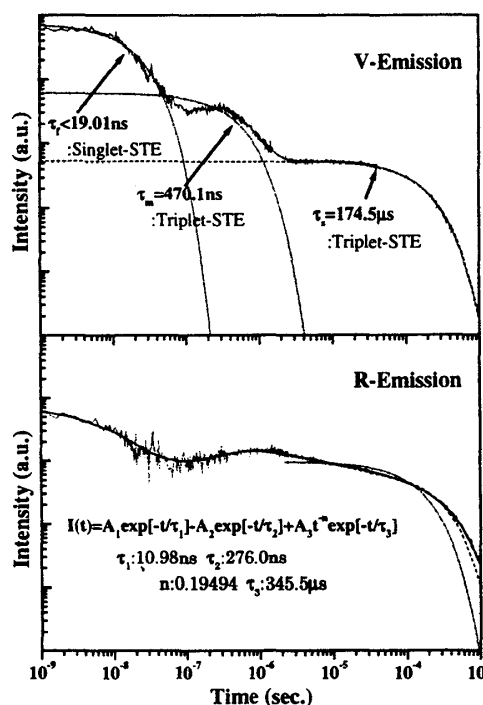


図 4.9: 4.2K で発光の時間応答

上図中の寿命は減衰曲線を指数関数で Fitting して求めたもの。下図中の点線、一点鎖線は 1,2 成分の指数関数で Fitting した結果。

同じく図 4.9 から、R 発光は非常に速い 10ns 以下の減衰成分と μs 程度のライズ及び 1ms 程度で減衰する成分の 3 成分より成り立っている事が分かる。ライズより後の 1ms 程度で減衰する成分は局在電子と局在正孔の Tunneling 発光の減衰で経験的に用いられる $t^{-n} \cdot \exp[-t/\tau]$ という式で良く再現できる。この成分を指数関数を用いて再現しようとするすると 3 成分以上を用いないと上手く再現できない。Fitting パラメータを増やせばどのような曲線も再現できることからこのような Fitting は余り意味をなさない。しかし、仮に指数関数 3 成分から成り立っているとしてそれが副準位全ての寿命が異なる場合の Triplet 状態から発光が生じて

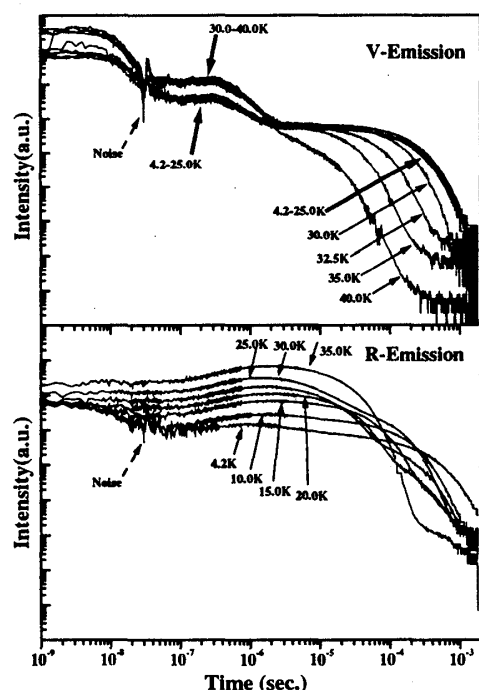
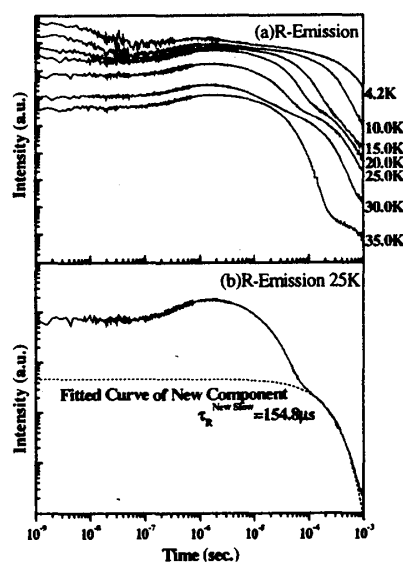
図 4.10: $C_5H_{10}NH_2PbBr_3$ 発光の時間応答の温度変化

図 4.11: 強度交代の起こる温度領域での R 発光の典型的な減衰曲線

図(a)は変化を見やすいように減衰曲線を並べたもの。

図(b)の点線は 15K 以上で現れる寿命成分を指数関数で Fitting した結果。

いると考えてみる。この場合、図 4.10 に示すように 4.2~10K の間で寿命の変化が起きていることから、4.2K 付近で既に副準位間の熱励起によるポピュレーション移動が始まっているはずである。すると 40~50K では増加した指数減衰関数や熱励起によって熱平衡状態へ移るライズ等が何らかの形で減衰曲線上に現れるはずである。実際にはこれらのことが見られないので、R 発光は局在電子と正孔が Tunnel 再結合する非指数関数的な減衰をしていると考えられる。

発光の時間応答の温度変化—図 4.10 より、15~40K で V 発光の遅い寿命が昇温と共に速くなっていくのが分かる。R 発光では昇温に伴って図 4.11(a)に示すように非指数関数成分が速く減衰するようになり、その成分が弱くなった時間領域に 15~40K で新しい指数関数的な成分が盛り上がって来ることがわかる。これらの発光寿命の温度変化に関する詳細については次節で述べる。

4.5 発光の強度交代と緩和のモデル

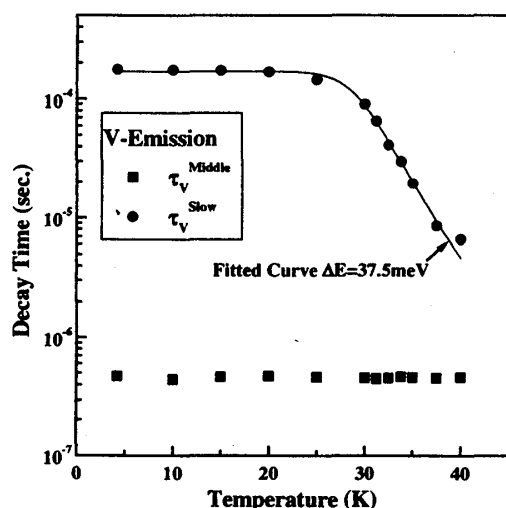


図 4.12 : V 発光の寿命の温度変化 (上)

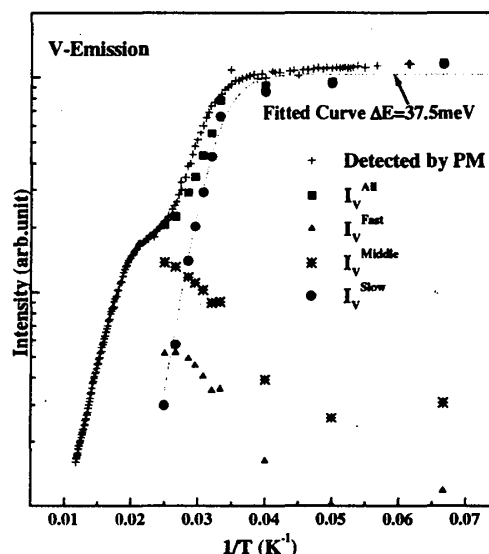


図 4.13 : V 発光の寿命成分ごとの積分強度 (右)

図 4.11、図 4.12 中の実線はアレニウスの式を用いて Fitting したものである。

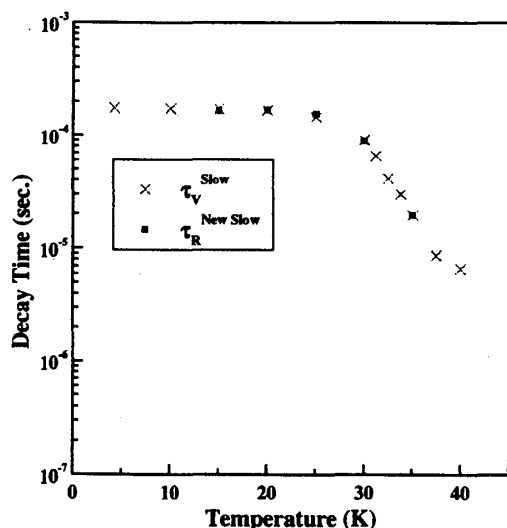


図 4.14 : R 発光に 15K 以上で現れる新しい成分の寿命 (四角) と V 発光の遅い寿命

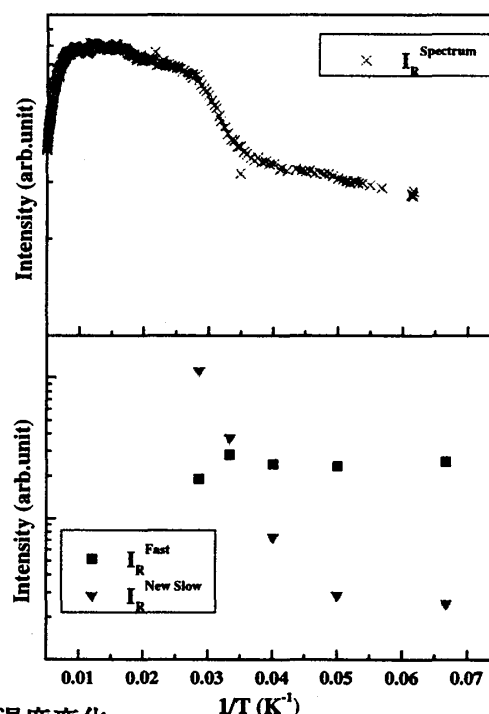


図 4.15 : R 発光の新しい成分と低温から存在する成分の積分強度温度変化
 $I_{R}^{New Slow}$ は新しい成分、 I_{R}^{Fast} が低温から存在する成分である。

V 発光の中間成分と遅い成分の発光寿命の温度変化を図 4.12 に、寿命の異なる 3 成分の積分強度を減衰曲線の総積分強度と常用光源を用いて励起した際の V 発光の温度変化と併せて図 4.13 に示す。

同様に、V 発光と R 発光の強度交代の起こる温度領域で R 発光に現れる新しい指数関数成分の寿命を V 発光の遅い成分の寿命と併せて図 4.14 に示す。図 4.15 には新しい指数関数成分の積分強度と低温から存在する成分の積分強度を常用光源で励起した際の R 発光の温度変化と併せて示す。

図 4.13 から 38K までの V 発光の消光に寄与しているのは遅い成分であることがわかる。図 4.12 と図 4.13 に示すように、この遅い成分の減衰の様子は寿命、積分強度とも活性化エネルギー 37.5meV を用いたアレニウスの式で良く再現できる。40K 以下で V 発光の遅い成分の始状態から熱障壁を介してポピュレーション移動が起きていることは実験からも明らかである。また、40K 付近では中間の寿命成分が V 発光全体の 3 分の 2 以上を占めているため、4.3 節で述べたように 40K 以上の V 発光の減少ではまず中間の寿命と熱励起とが競合していると考えられる。

図 4.14 からは、V 発光の遅い寿命と R 発光の高温で現れる成分の寿命が一致していることが分かる。この事は V 発光と R 発光が熱励起によるポピュレーション移動でつながっているという事を直接的に示す証拠である。図 4.15 より R 発光の増加には高温で現れる新しい成分のみが寄与していることがわかる。

さて、4.3 節では R 発光のピーク位置が強度交代の際にブルーシフトする理由を低温から存在する発光帯とは異なる発光帯が成長してくるためと説明した。図 4.16 に 25K で R 発光を 5 分割し、各波長の発光の減衰曲線を成分分解して得られたそれぞれの成分の積分強度を示す。新しく成長してきた指数関数成分のピーク位置が低温から存在する成分より 0.1eV 程度高エネルギー側に位置することがこの図から明らかである。以上から、R 発光は 4.2K から存在する発光帯（以後 R1 発光と呼ぶ）と V 発光からのポピュレーション流入によって現れる発光帯（R2 発光）が重なったものであることがわかる。この結果から R 発光全体の温度変化と特定波長での温度変化が食い違う点や強度交代の起こる領域で発光線幅が急激に増加する点も理解できる。

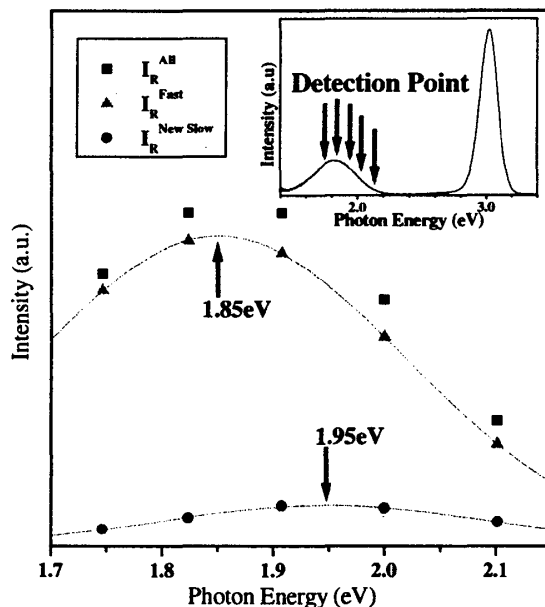


図 4.16：時間分解発光スペクトル (25K)

以上から考察される緩和モデルを図 4.17 に示す。

V 発光の始状態はその寿命が 3 つに分けられるので、Singlet-STE と Triplet-STE からの発光であると考えられる。この V 発光が熱励起によって別の緩和形態をとったものが R2 発光であると考えられる。V 発光と R2 発光の間の熱障壁は 37.5meV である。図 4.17 では V 発光の始状態を On-center STE、R2 発光の始状態を Off-center STE とした。V、R1、R2 の 3 つの発光帯とも発光始状態の構造は不明である。ただし、R2 発光のエネルギーが V 発光に比べて小さいことから、R2 発光の始状態は V 発光の始状態よりもさらに格子緩和の進んだ形態を取るものと考えられるので、アルカリハライド的な表現で On-center STE、Off-center STE という表現を便宜

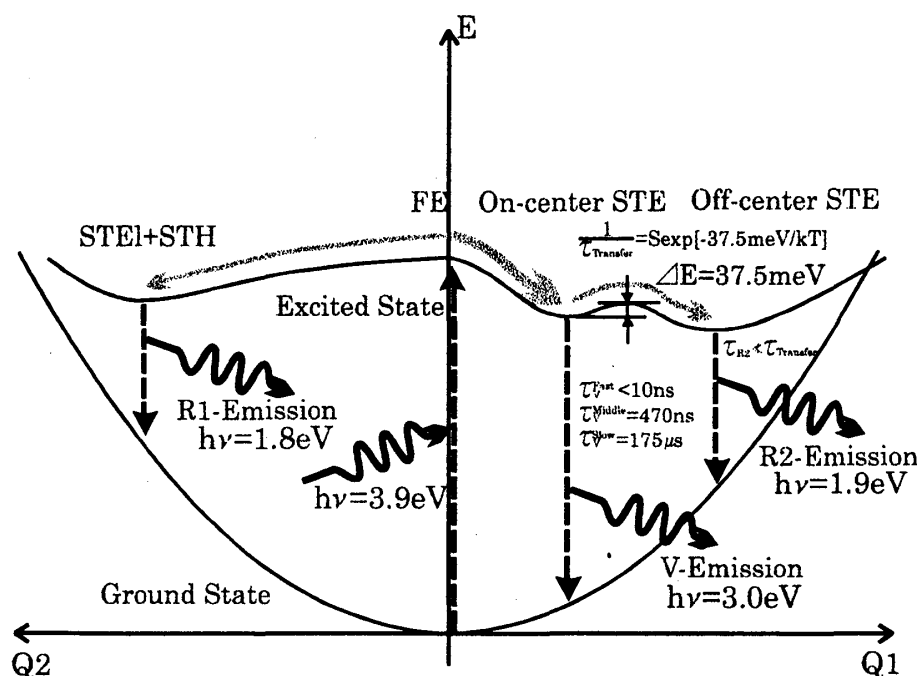


図 4.17: 断熱ポテンシャル表示の緩和モデル

上用いた。又、V 発光の熱励起による減衰寿命がそのまま R2 発光の寿命になっていることから、R2 発光の輻射寿命は熱励起による流入速度より遙かに速いものと考えられる。

低温から存在する R1 発光は V 発光から熱励起によるポピュレーション移動が起きている際も強度を変化させない。そのため V 発光とは全く異なる緩和配置を持つものと考えられる。その減衰曲線が非指数関数的であることから励起子の電子と正孔が別々に自己束縛した電荷分離状態が生じているのではないかと推察される。この場合、発光は電荷分離した状態からのトンネル再結合あるいは衝突によって生じる。4.2~40K まで昇温した時に、図 4.11(a)に見られるように $100\mu\text{s}$ より速い時間領域では発光の時間変化は緩慢なままであるにも関わらず裾の部分の寿命だけが速くなっていくのは、熱励起によって自己束縛電子 (STE1)、自己束縛正孔 (STH) の移動度が上がり衝突による再結合が起こりやすくなったためではないかと考えられる。

4.6 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ と $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ 及び鉛臭素系ペロブスカイト型半導体との比較

鉛臭素系ペロブスカイト型半導体の 0,2,3D 物質に関する基礎光学測定は Papavassiliou 等によって室温で薄膜についてなされている。²⁾ その結果は、図 1.2 に示してある。 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ の吸収ピークはおおよそ 3.9eV であるから、0D 物質の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収端と大差ない。2D 物質の $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ と比べると 0.8eV 近くの増大である。 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ の反射に見られる強い偏光依存性もこの物質に現れており、伝導帯と価電子帯が強い異方性を持っていることを示唆している。これらのことから、 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ の電子状態は結晶構造を反映して強く閉じこめられているものと考えられる。

又、図 1.2 に見られるように、ヨウ化物と同様鉛臭素系ペロブスカイト型半導体の 0,2,3D 物質でもストークスシフトした発光は報告されていない。これに対して、 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ では固有発光と見られるストークスシフトした V 発光、R1 発光、R2 発光の 3 種類の発光が観測されている。 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbI}_3$ でも一次元特有の格子緩和が示唆されているが、¹⁰⁾ 発光帯は STE 発光

1つしか観測されていない。3種類の緩和配置が共存している点あるいは、電荷分離が考えられるような非指数関数的な減衰特性をもつ発光帯が現れる点でも、 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ の格子は光励起によって歪みやすく、その格子緩和はより強く一次元性の影響を受けているのではないかと考えられる。

第5章 まとめ

本研究では、有機溶媒蒸発法を用いて作成した $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ 単結晶を用いて、4.2~270Kの範囲で光学スペクトル測定を行った。反射スペクトルからは伝導帯と価電子帯の異方性に起因すると見られる偏光依存性を観測し、又最低励起子反射ピークの位置から最低励起子生成エネルギーを 3.9eV と見積もった。発光スペクトル及び発光の励起スペクトル測定からは、結晶固有と見られる緩和発光を 3.0eV (V 発光) と 1.8eV (R1 発光) の位置に観測した。発光スペクトルの温度変化と寿命測定の結果からは、V 発光からの熱励起によるポピュレーション移動で生じる第3の発光帯 (R2 発光) をおよそ 1.9eV の位置に観測した。

発光の寿命測定の結果から V 発光は3成分の寿命を持つこと、R1 発光は非指数関数的減衰をすることがわかった。V 発光の始状態は STE、その緩和形態が熱励起によって変化した R2 発光の始状態も STE であり、R1 発光は電子と正孔が空間的に分離した状態であると考えられる。

今後の課題

- 1) 光励起状態に与える影響を一次元性というパラメーターで系統的に扱えることが望ましい。そのためには一次元性を定量的に調べる必要がある。具体的には光伝導の異方性を測定することで、伝導帯と価電子帯の異方性を直接的に調べる。
- 2) 今回たてた緩和のモデルは V 発光の Triplet 成分と R2 発光の変化だけを説明できる。V 発光の Singlet 状態と考えられる速い成分が 40K 以上でどのように消滅していくのかを寿命測定と併せて観測する必要がある。R2 発光の寿命も決められていない。どのような緩和励起状態であるかを調べるには寿命をある程度決めておく必要がある。
- 3) V、R2 発光は STE と考えられるが、実験的にこれを確かめるため寿命の磁場効果を測定する必要がある。
- 4) R1 発光については寿命測定からだけではモデルは構築できない。過渡吸収スペクトル測定を行い、光励起状態の電子準位に関する情報を探索する。緩和状態を一種のクラスターとして近似して、これらの吸収の電子準位を同定できれば格子緩和の構造を決定できる。
- 5) 光検出 ESR 等の磁気共鳴法がこの物質系で適用できるか検討する。光検出 ESR を用いれば光励起状態の緩和配置を直接的に検出できる。
- 6) 緩和励起状態の構造を特定することで、格子緩和を引き起こす電子-格子相互作用を定量的に見積もれば、一次元の光励起状態の不安定性に関して微視的な視点から議論を行える。

謝辞

この研究を進めるに当たり、全般にわたって手厚いご指導をいただいた神野賢一先生、田中耕一郎先生には心より感謝を申し上げたいと思います。 $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ の単結晶試料を提供してくださり、試料作成法を教授してくださった広島大学工学部の石原照也先生と永見敦司氏に感謝申し上げます。X線回折を行うに当たり、愛知県岡崎市分子科学研究所の細越裕子先生にご指導をいただきました。お礼申し上げます。白井正伸氏、秋元郁子氏には実験全般にわたり協力いただきました。芦田昌明先生、加藤有行氏には研究遂行に当たり様々な助言をいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] M.Hirasawa, T.Ishihara and T.Goto: J.Phys.Soc.Jpn. 63(1994)3870.
- [2] G.C.Papavassiliou and I.B.Koutselas: Synth.Metals 71(1995)1713.
- [3] T.Tsuboi: Phys.Status Solidi B 96(1979)321.
- [4] K.Heidrich, W.Schäfer, M.Schreiber, J.Söchtig, G.Trendel and J.Treusch
: Phys.Rev.B 24(1981)5642.
- [5] T.Ishihara, M.Hirasawa and T.Goto, Jpn.J.Appl.Phys. 34(1995)71.
- [6] S.Wang, D.B.Mitzi, C.A.Feild and A.Guloy: J.Am.Chem.Soc. 117(1995)5297.
- [7] 永見敦司: 広島大学大学院工学研究科 1996年度 修士論文
- [8] A.B.Corradi, S.Bruni, F.Cariati, A.M.Ferrari,
A.Saccani, F.Sandrolini and P.Sgarabotto: Inorg.Chim.Acta. 254(1997)137.
- [9] G.V.Gridnova, E.A.Ziger, V.M.Koshkin,
S.V.Lindeman, Yu.T.Struchkov and V.E.Shklover,
Doklady Akademii Nauk 278(1984)414.
- [10] A.Nagami, K.Okamura and T.Ishihara, Physica B
227(1996)346.
- [11] H.Sumii and S.Higai: J.Phys.Soc.Jpn. 62(1993)1500.
- [12] H.Sumii and A.Sumii: J.Phys.Soc.Jpn. 63(1994)637.
- [13] S.Higai and H.Sumii: J.Phys.Soc.Jpn. 63(1994)4489.
- [14] S.Nath, G.D.Baruah and R.S.Singh: Indian J.pure appl.phys. 10(1972)490.
- [15] 大石論, 松石清人, 大成誠之助: 第52回日本物理学会講演概要集 31A-YC-13