

無機有機層状ペロブスカイト化合物の超高速ポンプ・プローブ分光

理研・フロンティア 清水誠、Arup Neogi、石原照也

Ultrafast pump-probe spectroscopy in inorganic-organic layered perovskite compound

Makoto Shimizu, Arup Neogi, Teruya Ishihara

Frontier Research Program, RIKEN

($C_6H_5C_2H_4NH_3$)₂PbI₄ (略称 PEPI) はペロブスカイト型 PbI₄ 層が有機層で隔てられた構造をもつ直接半導体である。PbI₄ 層に生成される擬2次元励起子は、有機層による誘電閉じ込め効果により約 220meV の大きな束縛エネルギーをもち、振動子強度は PbI₄ あたりの 0.5 に達する。そこで、本研究では、光学非線形性を支配する励起電子ダイナミクスに対する誘電閉じ込め効果と2次元性の効果を明らかにする為に、ポンプ&プローブの手法による過渡吸収分光を温度 5 K の PEPI 膜に対しておこなった。励起強度は約 1mJ/cm²、時間分解能は 200fs である。

図1(上)は試料の線形吸収スペクトルである。2.35eV、2.4eVに見られるピークは、それぞれ異なるバンドに属する 1s 励起子による吸収帯であると考えられている。ポンプ光が、A 励起子を共鳴励起する場合(励起光子エネルギー2.35eV)、自由キャリア(2.62eV)を励起する場合、A バンドの低エネルギー側(2.31eV)を励起する場合、の吸収変化を図1(下)に示す。A 励起子を共鳴励起した場合にはプローブパルス遅延時間 t=0 で A 励起子帯の吸収減少と高エネルギーシフトが観測された。励起密度から見積られる励起子面密度は約 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ で、通常の半導体量子井戸系やイオン結晶薄膜では励起子が解離し、電子

正孔プラズマに転移する濃度である。また、高エネルギーシフトは、2次元系では励起子間の長距離相互作用の寄与が小さくなるために交換相互作用による短距離斥力の寄与があらわになったと考えられる。ポンプ光が自由キャリアを励起する場合には t=0 では、A、B バンドのシフト・ブロードニングは非常に小さく、主に吸収減少が観測された。このことから、自由キャリアと励起子の相互作用は重要で無いと考えられる。1ps 後、2.31eV に励起子-励起子分子による誘導吸収が現れる事から、励起された自由電子・正孔は 1ps 以内に束縛状態(励起子)を形成する事がわかる。最後に、A バンドの低エネルギー側を励起した場合、ポンプ光が試料中を通過する間(200fs)のみ A バンドがブロードニングをおこす事がわかった。ポンプ光エネルギーは A バンドのポラリトン効果による裾に相当するため、ブロードニングは試料内を伝搬するポラリトンと A 励起子との散乱により引き起こされると考えられる。変化の振幅は A バンド共鳴の場合の 1/4 にも達するが、通常実励起に伴い生じる長寿命の残留効果はない。

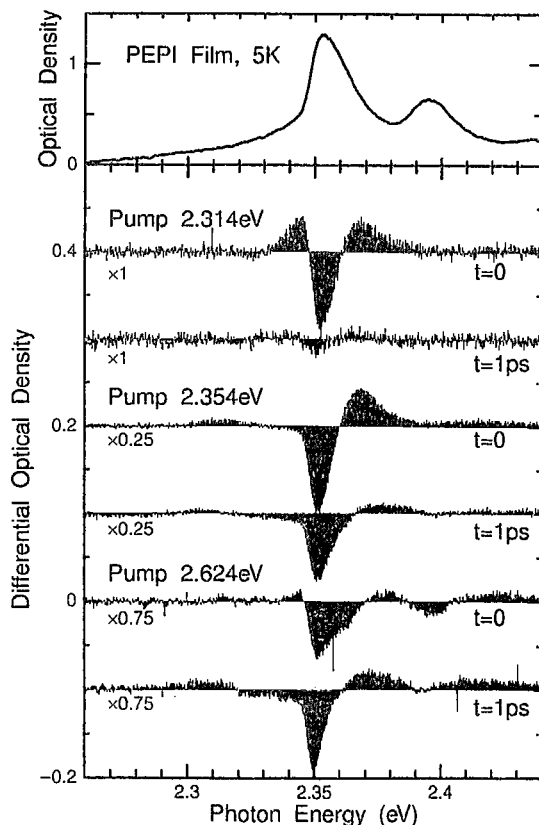


図1 PEPI 膜の線形吸収スペクトル(上)と時間分解過渡吸収スペクトル(下)。