

## ハロゲン化鉛系低次元物質の励起子物性

東京大学工学部

坂卓磨・田中健一郎・高橋敬幸・近藤高志・田淵 裕子・梅林 励・浅井 圭介

## Excitons in Lead-Halide-Based Low-Dimensional Materials

T. Ban, K. Tanaka, T. Takahashi, T. Kondo, Y. Tabuchi, T. Umeybayashi, and K. Asai

Faculty of Engineering, The University of Tokyo

ヨウ化鉛系自己組織化量子閉じ込め構造における励起子・励起子分子の特性の次元・サイズ依存性を詳細に調べるために、これまで、 $[\text{PbI}_6]$ 八面体からなる各種低次元結晶の分光測定をおこなってきた。2~3次元系では、井戸層厚が薄くなるに従い励起子吸収帯は高エネルギーシフトし、振動子強度が急激に増大して行くこと、また、バンドギャップと束縛エネルギーは井戸層厚が小さくなるに従い急激に増大し、ボア半径は逆に急激に減少することを明らかにしてきた。

最近になって、合成グループの努力により、3次元から0次元までの広い範囲にわたって $[\text{PbBr}_6]$ 八面体からなる低次元ネットワーク結晶が実現されつつある。そこで、これまでもっぱら研究の対象としてきた $[\text{PbI}_6]$ 系結晶に加えてこれら臭化物系結晶の光物性評価に着手した。3次元系、2.5次元系、2次元系、1次元系について測定をおこなったところ、ヨウ化物系と同様に、次元性が下がるとともにバンドギャップエネルギーが高エネルギー側へシフトすることがわかった。また、どのサイズ・次元においても臭化物系はヨウ化物系と比較して約0.6 eVバンドギャップが広がっていることがあきらかとなった。これは価電子帯を構成しているヨウ素の5p軌道と臭素の4p軌道のポテンシャルの違いによるものであると考えられる。

$[\text{PbBr}_6]$ 系低次元結晶の母体となる3次元結晶 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ について磁気光吸収測定をおこない励起子などの物性パラメータを決定した結果を、 $[\text{PbI}_6]$ 系3次元結晶 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ と比較して表にまとめる。励起子有効質量 $\mu$ がヨウ素系、臭素系でほぼ同じなことから、Pbの6s軌道とBr(I)の4p(5p)軌道からなる価電子帯の両結晶で混成度があまり変わらないことを示している。したがって、臭素系の励起子束縛エネルギー $E_b$ がヨウ素系の約1.5倍になっているのはもっぱら誘電率 $\epsilon$ の違いに起因していると理解できる。現在、 $[\text{PbBr}_6]$ 系2次元・2.5次元結晶でも磁気光吸収測定を進めている。また、第一原理バンド計算法によって2・3次元系結晶の電子構造計算をおこなったところ、3次元系と2次元系ではバンドギャップエネルギーのみではなくバンドギャップの位置も異なることがあきらかとなった。さらに計算を進めてこの系の電子状態に関する理解を深める一助としたいと考えている。

表 ヨウ素系・臭素系3次元結晶の物性の比較

	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$
$E_g$ (eV)	1.70	2.33
$\epsilon$	6.5	4.8
$\mu$ ( $m_0$ )	0.15	0.13
$a_B$ (Å)	22	20
$E_b$ (meV)	50	76