

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03683

研究課題名(和文)ハロゲン化鉛ペロブスカイトにおけるラッシュバ効果と磁気光学特性の解明

研究課題名(英文) Rashba effect and magneto-optical properties of halide perovskites

研究代表者

山田 泰裕 (Yamada, Yasuhiro)

千葉大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：50532636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではハロゲン化金属ペロブスカイトのユニークな電気的・光学的性質について研究を行った。極低温での磁気分光によって、ポーラロン効果による有効質量や励起子束縛エネルギーへの影響を明らかにした。ランダウ準位の磁場依存性からポーラロン効果による有効質量の増大を定量的に示した。また、強弾性ドメイン境界における光電気特性についても研究を行った。低温の斜方晶相では光学禁制な三重項励起子が3つに分裂しているが、この分裂の様相が強弾性ドメイン境界において大きく変化することを見出した。さらに、この界面において二次元的な伝導領域の形成を示唆する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、太陽電池や光デバイス材料として脚光を浴びるハロゲン化金属ペロブスカイト半導体の基礎的な光学特性を明らかにした。特に、磁気分光によるポーラロン形成メカニズムの解明は、最も重要な半導体パラメータの一つである有効質量の正確な値を報告するとともに、この材料の電気伝導特性の高いポテンシャルを示した点で大きな意義がある。また、ドメイン境界における二次元伝導性は、今後のさらなる研究が必要であるが、同種界面を舞台にした新しい物理現象の発現との観点から興味深い。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the unique electrical and optical properties of lead halide perovskite semiconductors. Magnetic spectroscopy at cryogenic temperatures revealed the impact of the polaron formation on effective mass and exciton binding energy. The increase in effective mass due to the polaron effect was quantitatively estimated from the magnetic field dependence of the Landau levels. We also studied the opto-electric properties at ferroelastic domain boundaries. In the low-temperature orthorhombic phase, the optically forbidden triplet exciton splits into three. Furthermore, we obtained results suggesting the formation of a two-dimensional conductive region at this interface.

研究分野：半導体光物性

キーワード：ハロゲン化金属ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン化鉛ペロブスカイト $APbX_3$ [$A = CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, Cs^+ ; $X = I^-$, Br^- , Cl^-]は、太陽電池研究分野で過去に例のない高い注目を集めている新しい半導体である。ペロブスカイト太陽電池の変換効率は既に 23 % を超え、CdTe (22 %) や CIGS (23 %) のような実用薄膜太陽電池を凌駕し、Si 太陽電池 (26.7 %) にも迫っている。太陽電池以外にも多様な光エレクトロニクス材料として革新的な光デバイスの実現が期待され、実際に LED や nanowire laser、光トランジスタなどの発光・受光素子として既存の材料を凌駕する高いポテンシャルが脚光を浴びている。さらに、ハロゲン化鉛ペロブスカイトは単なる高品質半導体であるに留まらず、従来の半導体にはない機能的性質も兼ね備えている。特に、重い Pb を含有することによる大きなスピン-軌道相互作用は、この物質群の重要な特徴である。反転対称性の破れと大きなスピン軌道相互作用によってラシュバ効果の発現が期待されているが、その有無も含めて十分な理解は得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、 $APbX_3$ ペロブスカイトのユニークな光学特性におけるラシュバ効果の影響を理解することを最終的な目標とした。しかしながら、上述した問いに答えるための基本的な情報である、励起子エネルギー-微細構造や光誘起スピンの緩和ダイナミクスが十分に理解されていなかった。また、ラシュバ効果の発現に必要な反転対称性の破れがバルク結晶構造に由来するのか、表面・界面・欠陥などに由来するのかも不明であった。そこで本研究ではこれらの未解明問題の解決を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、 $APbX_3$ ペロブスカイトにおけるラシュバ効果と関連した光学現象のメカニズムを解明するとともに、これを利用した新しい光スピントロニクス分野の開拓を狙った。この目的を達成するために、主として以下の項目について研究を行った。

(1) 高品質単結晶試料の作製と評価

組成の異なる複数の $APbX_3$ 単結晶試料を作製する。A サイト有機カチオンはダイポールモーメントを持ち、この回転運動が物性に大きな影響を与えることが多くの研究から示唆されている。いずれの試料も高温から低温にかけて立方晶→正方晶→斜方晶への逐次構造相転移を示す。ここで注意したいのは、相転移近傍での急激な温度変化が、微細クラックや微小ドメインを形成し、その影響が光学特性の解釈を困難にしている点である。この問題はこれまで十分に考慮されてこなかった。本研究では試料作製過程を注意深く検討し、高品質な単一相の結晶作製を試みる。試料は、X線構造解析や基礎光学特性によって評価する。

(2) 基礎的な磁気光学特性の評価

高品質単結晶を用い、磁場下での基礎光学スペクトルやその偏光依存性を測定する。特に低温での測定によってハロゲン化鉛ペロブスカイトの励起子微細構造を明らかにする。本研究では特に温度依存性の測定が重要である。逐次相転移する $APbX_3$ ペロブスカイトにおいて、高温の立方晶相では反転対称性があるためバルク内部でのラシュバ効果は生じ得ないが、反転対称性がないとされる低温相ではバルクラシュバ効果が期待される。結晶相によって異なる性質から、ラシュバ効果の発現に繋がる反転対称性の破れの起源を明らかにする。

(3) 時間・空間分解分光によるスピン緩和ダイナミクスの解明

時間分解発光分光とポンプ-プローブ磁気光学カー回転分光により光励起状態の緩和ダイナミクスと光誘起スピン緩和ダイナミクスを研究する。微小ドメイン構造を有する試料では、ドメイン構造の影響を排除するために単一ドメイン内での光学的、電気的、磁氣的計測が必要不可欠であるため、顕微分光を行うことで微小領域内の光学特性を測定する。

4. 研究成果

(1) 高品質単結晶試料の作製と評価

多様な $APbX_3$ 単結晶試料の作製に成功した。温度降下法やアンチソルベント法、ブリッジマン法といった試料作製方法に挑戦した。特に、従来のアンチソルベント法に工夫を加え、高品質化に成功した。以下では特に、 $CH_3NH_3PbBr_3$ および $CsPbBr_3$ 単結晶における成果について報告するが、これらの結晶では単一相の作製には至らなかったものの、0.1 μm 以上の大きなドメイン構造を有する試料を作製することができた。ドメイン構造は光学顕微鏡の微分干渉モードで明瞭に観

察できたほか、原子間力顕微鏡でも表面の凹凸として観測が可能である。

(2) 基礎的な磁気光学特性の評価
強い電子フォノン相互作用とその結果として生じるポーラロンの形成は、ハロゲン化物ペロブスカイトにおける重要なトピックであった。ハロゲン化物ペロブスカイトはその優れた光電子特性にもかかわらず、キャリア移動度は GaAs などの従来の半導体の移動度に比べて比較的小さい。その物理的起源は、キャリアの有効質量を増大させるポーロン効果の観点から議論されてきた。これまでにフレリッヒポーロン、スモールポーロン、 CH_3NH_3 双極子の配向運動に関連した強誘電性ラジポーロンなど、いくつかのポーロン機構が提案されてきたが、決定的な議論は行われてこなかった。

キャリア質量の決定は、ポーロン効果を議論する直接的な方法であり、磁気反射測定を用いることでランダウ準位と高次励起子の磁場依存性からキャリア質量を決定することができる。これまでの研究では、サイクロトロンエネルギーが L0 フォノンエネルギーよりもはるかに大きい、最大 100 テスラの超強磁場の下で測定が行われてきた。このような強い磁場の下では L0 フォノンはサイクロトロン運動に追従できず、従来のフレリッヒ機構によるポーロン効果ではキャリア質量の増加が生じない。我々は、サイクロトロンエネルギーが L0 フォノンエネルギーに比べて十分小さい、比較的弱い磁場 (<7T) 下、低温 (1.5K) における反射率の円二色性を用いた高感度測定を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = I, Br, Cl) における高次のリユードベリ励起子状態とランダウ準位の観測に成功し、換算質量と励起子束縛エネルギーを正確に決定した。MAPbBr₃ および MAPbI₃ については、以前の強磁場実験で報告されたものと比較して、より重い質量が推定された。これは、ポーロンの質量増強を証明している。質量増強の程度は、フレリッヒポーロンモデルによる予測とよく一致した。フレリッヒモデルでは、強結合領域でもキャリア質量は 50% 程度しか増加しないことが予想され、このことは、ポーロン形成が小さなキャリア移動度の原因ではない可能性を示唆している。すなわち、不純物や粒界によるキャリア散乱が無視できる高品質の結晶を使用した精緻なキャリア輸送測定では、より高いキャリア移動度が予想される。我々はこのことを実際に光照射下でのキャリア移動度測定によっても実証した。

(3) 時間分解分光によるスピン緩和ダイナミクスの解明

APbX₃ バルク結晶は、構造相転移温度以下でサイズが数マイクロメートル程のストライプ状のドメイン構造を示す。したがって、APbX₃ 固有のスピン緩和ダイナミクスを観測するには、ドメインサイズよりも小さい励起スポットを用いることが不可欠である。そこで本研究では、時間および偏光分解発光顕微分光により、本質的なスピン緩和ダイナミクスの測定を行った。また、スピン緩和時間の場所依存性を明らかにするため、円偏光励起下での発光円偏光度スペクトルの空間分布を測定した。

試料には、アンチソルベント法で作製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および CsPbBr_3 バルク結晶を用いた。図 2 に示すように 10 K における円偏光励起下での自由励起子発光は、最大約 50% の高い円偏光度を示し、時間分解発光測定により数 ns の長いスピン寿命を見積もった。これは以前に時間分解ファラデー回転分光で報告された値よりも長い。さらに、空間分解測定により円偏光度が強い空間依存性を示すことを明らかにした。この結果は、 CsPbBr_3 の本質的なスピン緩和時間は、今回得た値より長い可能性があることを示唆する。

(4) 双晶境界での特異な光・電気特性

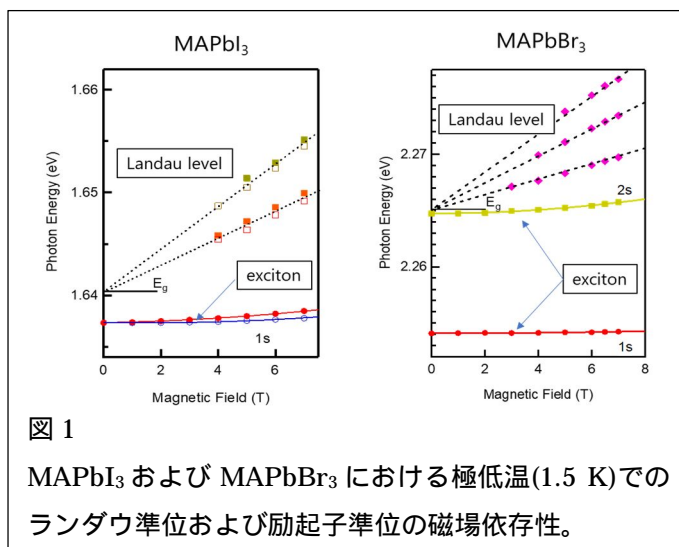


図 1

MAPbI₃ および MAPbBr₃ における極低温 (1.5 K) でのランダウ準位および励起子準位の磁場依存性。

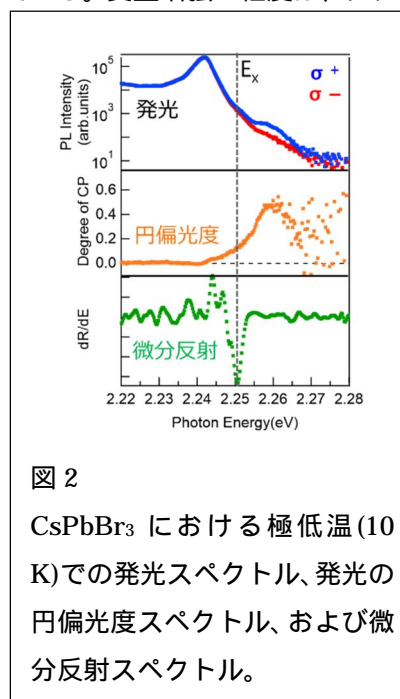


図 2

CsPbBr_3 における極低温 (10 K) での発光スペクトル、発光の円偏光度スペクトル、および微分反射スペクトル。

本研究で取り扱ったハロゲン化金属ペロブスカイトは、低温で特異なドメイン構造をとる。我々のこれまでの研究では、バルク結晶において反転対称性を示唆する結果は得られず、したがってラシュバ効果の発現は期待できないが、ドメイン境界において反転対称性の破れに起因する特異な物性発現を期待して界面近傍での光学・電気特性の研究を行った。

空間分解偏光分光の光学システムを用いて、ドメイン境界近傍での光学特性を調べたところ、分裂した3重項励起子に由来した反射スペクトルの構造から、結晶軸の方向が90度異なる双晶境界が形成されていることを見出した。この境界の近傍では、おそらく歪みの影響と思われる励起子共鳴エネルギーの僅かな変化が見られた。また、走査型プローブ顕微鏡の微小電流測定モードを利用して電気伝導性を調べたところ、この界面において二次元的な伝導領域の形成を示唆する結果が得られた。このような二次元伝導領域の形成は、絶縁性の高い酸化物材料の強誘電ドメイン境界において報告されているが、ハロゲン化金属ペロブスカイトでは初めて観測されたものであり、本研究の大きな成果と言える。また、光第2高調波発生(SHG)による反転対称性の破れについても研究を行ったが、バルク・境界ともに反転対称性の破れは観測されなかった。界面における電気伝導の起源については、今後さらなる研究が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yamada Takumi, Handa Taketo, Yamada Yasuhiro, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 54
2. 論文標題 Light emission from halide perovskite semiconductors: bulk crystals, thin films, and nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 383001 ~ 383001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/ac0e58	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kajino Yuto, Otake Shuji, Yamada Takumi, Kojima Kazunobu, Nakamura Tomoya, Wakamiya Atsushi, Kanemitsu Yoshihiko, Yamada Yasuhiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Anti-Stokes photoluminescence from CsPbBr ₃ nanostructures embedded in a Cs ₄ PbBr ₆ crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 L043001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.L043001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Yasuhiro, Mino Hirofumi, Kawahara Takuya, Oto Kenichi, Suzuura Hidekatsu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 126
2. 論文標題 Polaron Masses in CH ₃ NH ₃ PbX ₃ Perovskites Determined by Landau Level Spectroscopy in Low Magnetic Fields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 237401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.126.237401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimura Takumi, Matsumori Kouhei, Oto Kenichi, Kanemitsu Yoshihiko, Yamada Yasuhiro	4. 巻 14
2. 論文標題 Observation of high carrier mobility in CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ single crystals by AC photo-Hall measurements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 041009 ~ 041009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abf02b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Yasuhiro, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 14
2. 論文標題 Electron-phonon interactions in halide perovskites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-022-00394-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamada Yasuhiro, Kajino Yuto, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 12437
2. 論文標題 Evaluation of electron-phonon interactions in halide perovskites toward semiconductor optical refrigeration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceedings o SPIE	6. 最初と最後の頁 1243704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2655039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 梶野 祐人, 大竹 柊司, 山田 琢己, 音 賢一, 金光 義彦, 山田 泰裕
2. 発表標題 半導体発光冷却の実現に向けたCsPbBr ₃ /Cs ₄ PbBr ₆ バルク結晶からのアンチストークス発光評価
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 泰裕
2. 発表標題 ペロブスカイト半導体の電子-格子相互作用: 基礎物性とデバイス応用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 兼石幸弥,五十嵐菜々子,松森航平,横田紘子,音賢一,金光義彦,山田泰裕
2. 発表標題 CsPbBr ₃ の空間構造に依存した励起子三重項分裂
3. 学会等名 2021年日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada, Yuto Kajino, Takumi Kimura, Hirofumi Mino, Kenichi Oto, Hidekatsu Suzuura, and Yoshihiko Kanemitsu
2. 発表標題 Evaluation of Electron-Phonon Coupling in Halide Perovskites for Innovative Device Applications
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yukiya Kaneishi, Nanako Igarashi, Kouhei Matsumori, Hiroko Yokota, Kenichi Oto, Yoshihiko Kanemitsu, and Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Spatial Dependence of exciton Fine-Structure Splitting of CsPbBr ₃ Bulk Crystal
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Electron-Phonon Interactions of Halide Perovskites: Its Impact on Fundamental Properties and Device Applications
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐菜々子
2. 発表標題 顕微発光分光によるCH ₃ NH ₃ PbBr ₃ バルク 結晶 のスピン緩和ダイナミクスの解明
3. 学会等名 第81回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村匠
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ 単結晶のキャリア分解光Hall測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Light Emission from Halide Perovskites: Materials and Devices
3. 学会等名 OSJ-OSA-OSK Joint Symposia on Optics
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Polaron effect in lead halide perovskites: magneto-optical and transport studies
3. 学会等名 Ajou-Chiba International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐菜々子
2. 発表標題 CsPbBr ₃ バルク結晶における 励起子微細構造の巨大分裂とスピン緩和ダイナミクス
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村匠
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ 単結晶におけるキャリア密度に依存したHall易動度
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大竹柊司
2. 発表標題 0次元ペロブスカイトCs ₄ PbBr ₆ の高効率緑色発光の起源解明
3. 学会等名 2021年 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 五十嵐菜々子
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ 単結晶における励起子スピンダイナミクス
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田泰裕
2. 発表標題 ハロゲン化金属ペロブスカイトの光・電子物性とデバイス応用
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Excitonic properties of lead halide perovskites under weak magnetic field: implication of strong exciton-phonon coupling
3. 学会等名 Materials Research Society 2019 Fall meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Excitonic Properties of CH ₃ NH ₃ PbX ₃ [X = I, Br, Cl] Lead Halide Perovskites Revealed by Magnetorelectance Spectroscopy
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nanako Igarashi
2. 発表標題 Polarization-resolved Optical Spectroscopy in Lead Halide Perovskite CH ₃ NH ₃ PbX ₃ [X = I, Br] Single Crystals
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂口 舜一
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ PbI ₃ バルク結晶における低温高密度励起下での光学応答
3. 学会等名 第30回光物性研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池野谷 和希、三枝 悦也、新立 周平、梶野 祐人、金光 義彦、山田 泰裕
2. 発表標題 発光励起分光によるCs ₄ PbBr ₆ 中のCsPbBr ₃ 量子ドットのサイズ推定
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口 陸、山田 泰裕、音 賢一
2. 発表標題 複素インピーダンス測定によるCH ₃ NH ₃ PbI ₃ 単結晶のイオン移動度の評価
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 泰裕
2. 発表標題 半導体光学冷却に向けたペロブスカイト複合ナノ構造の光物性
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Yamada
2. 発表標題 Near Unity Anti-stokes Photoluminescence Quantum Efficiency from CsPbBr ₃ Perovskite Quantum Dots Embedded in a Cs ₄ PbBr ₆ Crystal
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Yamada, Y. Kajino, and Y. Kanemitsu
2. 発表標題 Evaluation of electron-phonon interactions in halide perovskites toward semiconductor optical refrigeration
3. 学会等名 SPIE Photonics WEST 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

千葉大学 光物性・量子伝導研究室 http://physics.s.chiba-u.ac.jp/ssphoto/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------