

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03798

研究課題名（和文）太陽電池ペロブスカイトにおける励起子光学応答の理論的研究

研究課題名（英文）Theoretical study on optical responses of excitons in perovskite solar-cell materials

研究代表者

鈴浦 秀勝（Suzuura, Hidekatsu）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10282683

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：太陽電池ペロブスカイト材料の光学特性に及ぼす電子・正孔間相互作用効果（励起子効果）を理論的に研究した。バルク結晶の磁気分光データを解析した結果、格子振動による遮蔽効果が励起子の結合を抑制していることがわかり、量子ドット中の励起子分子や荷電励起子のサイズ依存的な結合エネルギーにも遮蔽効果が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、励起子効果によって2光子吸収の強度が増強されること、偏光依存性からバンドのスピンスplittingが決定できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポストシリコン太陽電池として注目されるハロゲン化鉛ペロブスカイト材料は、近年、良質な単結晶の生成が可能となり、光学素子としての応用も期待されている。光学応答とは光吸収による電子・正孔対生成、発光による電子・正孔対消滅過程であり、電子・正孔間相互作用が強く影響を及ぼす。波長変換に必要な非線形光学応答は、励起子を共鳴的に生成しない場合でも、電子・正孔間引力により増強される。量子閉じ込め構造による波長選択にも、そのサイズの制御と同時に、励起子や励起子分子などの束縛状態の同定が必要になる。つまり、光学応答の定量的予言に相互作用効果の定量的評価が不可欠であり、本研究の成果が役立つと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have theoretically studied the electron-hole interaction effect, or, the exciton effect, on the optical properties of solar cell perovskite materials. The analysis on the magnetic spectroscopy of the bulk crystals leads to the fact that the screening effect due to the lattice vibration strongly suppresses the exciton binding, and the screening effect also play an important role in the size dependent binding energy of the biexcitons and charged excitons in quantum dots. We have shown that the intensity of two-photon absorption is enhanced by the exciton effect and that the spin splitting of the bands can be determined from the polarization dependence.

研究分野：物性理論

キーワード：太陽電池ペロブスカイト 励起子 遮蔽効果

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポストシリコン太陽電池として脚光を浴び膨大な研究開発事業の対象となっているハロゲン化鉛ペロブスカイト材料だが、その過程で良質な単結晶の生成が実現され、フォトニクス材料としても注目を集め始めた。

光学特性の制御には、電子による光学遷移過程を記述するエネルギーバンド構造パラメータの決定が必須である。さらに、光吸収による半導体中のバンド間遷移は、負電荷を持つ電子を伝導帯に、正電荷を持つ正孔を価電子帯に、対生成する過程とみなすことができ、その逆過程である発光は電子・正孔対消滅として記述される。強励起により高密度に電荷が励起されなければ、金属状態による遮蔽は生じず、電子・正孔間には引力が作用し束縛状態である励起子が生成され光学応答に大きな影響を及ぼすことから、電子・正孔間相互作用効果の定量的評価が重要である。

ペロブスカイト太陽電池材料は単位胞に極性分子を内包しており配向分極による遮蔽が引き起こされる。さらに、様々な格子振動モードによる電子・格子散乱が生じ、クーロン相互作用に対する動的遮蔽効果の取り込みが必要不可欠と考えられる。複雑な要因が絡み合い、励起子効果の評価が困難な中、実験的には多くのデータが蓄積され、その理論的解析が急務となっていた。

2. 研究の目的

太陽電池ペロブスカイト材料のバンド間遷移光学応答に対する電子・正孔間相互作用の影響、すなわち、励起子効果を理論的に明らかにする。物質系に固有な遮蔽効果を考慮しながら、実験結果の定量的再現を実現するとともに、光学スペクトル形状から1電子エネルギーバンド構造を特徴づけるパラメータを決定する手法を提案する。

3. 研究の方法

1電子エネルギーバンドを $k \cdot p$ 摂動法に基づく有効質量方程式により記述する。光学スペクトルを線形応答理論から導出される応答関数により計算し、電子・正孔間相互作用の効果をグリーン関数法によるダイアグラム展開を用いて取り入れる。励起子複合体である励起子分子と荷電励起子状態が必要になる場合は、大規模行列の数値対角化により固有状態を求める。

4. 研究成果

ここでは主要な成果である量子ドットにおける励起子分子・荷電励起子の束縛エネルギーに対するサイズ依存性について詳しく説明し、最後にその他の成果についての簡潔な説明を列挙する。

(1) 量子ドットにおける励起子分子・荷電励起子の束縛エネルギーに対するサイズ依存性

太陽電池ペロブスカイトの微結晶、つまり、量子ドットに対する発光分光により、励起子発光スペクトルのサイドバンド構造から励起子分子と荷電励起子の束縛エネルギーのサイズ依存性が実験的に決定された。本研究では、有効質量近似の範囲内で立方体量子ドット中の2電子+2正孔状態と1電子+2正孔状態の基底状態をハミルトニアンの数値的厳密対角化により計算し束縛エネルギーを決定した。

電荷の運動エネルギーと電荷間のクーロン相互作用を考慮したハミルトニアンは、エネルギーを励起子束縛エネルギー(Ry)、長さを量子ドットのサイズ(L)でスケールすると、物質の誘電率や有効質量にかかわらず、励起子ボア半径を a_B として a_B/L のみに依存し、実際、実験から得られるデータもそのような傾向を示す。しかし、数値的に得られた束縛エネルギーは実験結果を過小評価し、環境の誘電率が物質内より小さく相互作用が増大する効果を考慮しても三分の一程度に留まった。

その原因が相互作用遮蔽効果にあるとして再評価した結果を図1に示す。量子ドット中では閉じ込めにより電子正孔間距離がサイズ L で制限され遮蔽効果は無視でき

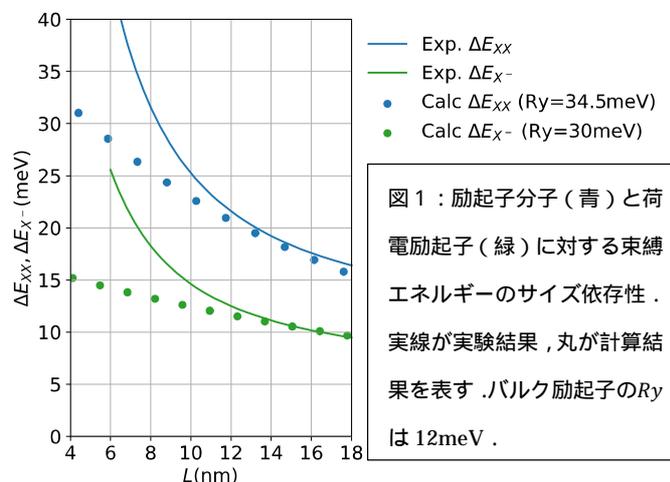


図1：励起子分子（青）と荷電励起子（緑）に対する束縛エネルギーのサイズ依存性。実線が実験結果、丸が計算結果を表す。バルク励起子の Ry は12meV。

るのに対し、バルク結晶 ($L \gg a_B$) では束縛エネルギーは遮蔽効果により抑制される。実験的に見積もられた Ry と a_B はバルク結晶による値であり、本研究の理論模型におけるハミルトニアンでは遮蔽効果を取り除いた値を用いるべきであることを考慮すると、 $L > a_B$ の領域では実験結果と良い一致が見られた。

サイズの小さな系では電子を閉じ込めるには大きな波数の状態を重ね合わせる必要がある。図2にエネルギーバンド分散の非放物性を取り入れた束縛エネルギーのサイズ依存性を示す。この物質系では分散の非放物性により質量が重くなり、電荷間距離を短くする運動エネルギーコストが下がるために相互作用は増強され、サイズが小さい領域での束縛エネルギーが増大し、あらゆるサイズ領域で実験結果を再現している。

量子ドット系は単一波長の選択を可能にするのみならず、半導体デバイスによる単一光子源としての役割が期待されている。本研究の成果によれば、電子・正孔間相互作用に対する遮蔽効果を考慮すれば、エネルギーのサイズ依存性に対する定量的予言が可能である。

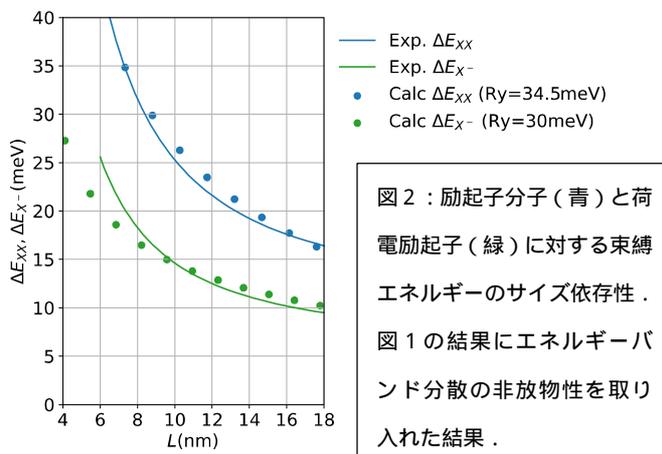


図2：励起子分子（青）と荷電励起子（緑）に対する束縛エネルギーのサイズ依存性。図1の結果にエネルギーバンド分散の非放物性を取り入れた結果。

(2) その他の成果

2光子吸収スペクトルの解析を行った。実験結果によれば励起子束縛状態への共鳴効果は重要でないと考えられることから、価電子帯から伝導帯への1電子遷移による吸収確率を計算したところ、スペクトル強度を定量的に再現するには、電子・正孔間引力によるクーロン増強効果を考慮する必要があることを明らかにした。つまり、励起子状態が関与しない光学応答においても定量的評価には励起子効果を取り入れる必要がある。また、吸収端から離れた高周波領域のスペクトルでは、円偏光と直線偏光で結果が異なり、偏光二色性が発現する。伝導帯の底のバンドに加えてより高エネルギーのバンドの寄与を追加して2光子吸収スペクトルを計算することで実験により得られた偏光依存性を説明した。さらに、偏光二色性に現れる特徴的構造から伝導帯のスピン分裂エネルギーを決定した。つまり、非線形分光により電子状態を定めるバンドパラメータを特定する手法を確立したことになる。

電子・格子相互作用による遮蔽効果を考慮した励起子束縛エネルギーについて既存の実験データとの比較検討を行った。まず、極性分子の配向分極による動的遮蔽は、励起子の電子・正孔による分極には追従できず、静的誘電率が大きいとしても寄与しないことを明らかにした。さらに、光学フォノンによる動的遮蔽をフレリッヒ模型に基づき取り入れた。電子・格子相互作用がない場合の励起子束縛エネルギーと光学フォノンのエネルギーとの大小関係により遮蔽の大きさが決まるが、現状で実験から得られているパラメータ範囲では、この模型で実現される動的遮蔽効果は励起子束縛エネルギーの抑制を説明できないことが明らかになった。その一方で、動的効果は無視し瞬時応答を仮定する代わりに、格子分極による空間変動を考慮した有効ポテンシャルであるハーケンポテンシャルにより、ハロゲン化鉛メチルアンモニウム弱磁場分光データを理論的に再現した。相互作用遮蔽を表す誘電関数が周波数依存性を持つことがこの物質系の特徴であり、動的遮蔽効果が重要であると考えられている。しかし、微視的には電荷間の距離依存性を表す波数依存性を取り入れる必要があることを示唆している。固体内部で配向分極とイオン分極が同時に存在し、電子・格子相互作用が電子状態に強く影響を及ぼす系として、基礎物理学的にも物質の誘電性の解明につながる研究のプラットフォームとして有用である可能性を指摘しておく。

ラシュバ型スピン・軌道相互作用のある系の励起子発光寿命の計算を行った。ある組成の物質で励起子発光測定において非常に長い発光寿命を持つとの報告があり、スピン・軌道相互作用によるエネルギーバンド構造の変化が直接遷移型から間接遷移型への移行を引き起こすためと説明する理論も現れた。本研究ではラシュバスピン分裂したエネルギーバンドにおいて電子・正孔相互作用を取り入れた励起子状態を求め、有効温度を与え熱分布した状態からの発光寿命を計算した。結果としては桁違いに長寿命化する特異な状況は実現しなかった。ラシュバ分裂したエネルギー分散関係では電子・正孔対の重心運動と相対運動は分離できず、間接遷移型半導体における励起子基底状態が有限の重心運動量を持ち非発光状態である状況とは異なることが原因の一つである。さらに、太陽電池ペロブスカイト材料は空間反転対称性を持つ結晶であり、外部からの摂動のない状況で、ラシュバ分裂の生成を仮定するのは非現実的である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Cho Kenichi, Sato Takao, Yamada Takumi, Sato Ryota, Saruyama Masaki, Teranishi Toshiharu, Suzuura Hidekatsu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 18
2. 論文標題 Size Dependence of Trion and Biexciton Binding Energies in Lead Halide Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5723-5729
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.3c11842	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 Cho Kenichi, Tahara Hirokazu, Yamada Takumi, Suzuura Hidekatsu, Tadano Terumasa, Sato Ryota, Saruyama Masaki, Hirori Hideki, Teranishi Toshiharu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 22
2. 論文標題 Exciton-Phonon and Trion-Phonon Couplings Revealed by Photoluminescence Spectroscopy of Single CsPbBr ₃ Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 7674 ~ 7681
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.2c02970	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 237401-1, 6
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 Cho Kenichi, Yamada Takumi, Tahara Hirokazu, Tadano Terumasa, Suzuura Hidekatsu, Saruyama Masaki, Sato Ryota, Teranishi Toshiharu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 21
2. 論文標題 Luminescence Fine Structures in Single Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Size Dependence of the Exciton-Phonon Coupling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 7206 ~ 7212
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.1c02122	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 Ohara Keiichi, Yamada Takumi, Aharen Tomoko, Tahara Hirokazu, Hirori Hideki, Suzuura Hidekatsu, Kanemitsu Yoshihiko	4. 巻 103
2. 論文標題 Impact of spin-orbit splitting on two-photon absorption spectra in a halide perovskite single crystal	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L041201-1 - 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.L041201	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7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 佐藤貴男, 鈴浦秀勝, 金光義彦
2. 発表標題 量子ドット中の励起子系に対するポーラロン効果
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 佐藤貴男, 鈴浦秀勝, 金光義彦
2. 発表標題 量子ドットにおける励起子・励起子複合体の束縛エネルギーのサイズ依存性
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野田泰成, 佐藤貴男, 鈴浦秀勝, 金光義彦
2. 発表標題 球形量子ドット中の励起子分子・荷電励起子の束縛エネルギーの理論
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会 22pE2-6 3/22
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張健一, 山田琢允, 田原弘量, 只野央将, 鈴浦秀勝, 猿山雅亮, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子の励起子格子相互作用: 粒子サイズ依存性
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野田泰成, 鈴浦秀勝, 金光義彦
2. 発表標題 励起子複合体結合エネルギーの量子ドットサイズ依存性の理論
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張健一, 山田琢允, 田原弘量, 只野央将, 鈴浦秀勝, 猿山雅亮, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 ハライドペロブスカイトナノ粒子における励起子格子相互作用
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野田泰成, 鈴浦秀勝, 小原慧一, 金光義彦
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイトの二光子吸収に対する理論解析
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会(15aE1-11 3/15 口頭発表)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------