ハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体 $CH_3NH_3PbX_3$ の電子状態と励起子

Electronic and excitonic properties of
lead-halide perovskite-type semiconductors $CH_3NH_3PbX_3$

○ 近藤高志 [1], 江馬一弘 [2] ([1]東大先端研, [2]上智大理工)
○Takashi Kondo[1], Kazuhiro Ema[2] ([1]The University of Tokyo, [1]Sophia University)
E-mail: tkondo@castle.t.u-tokyo.ac.jp

ペロブスカイト型薄膜太陽電池の心臓部であるハロゲン化鉛ペロブスカイト型半導体の基礎特性はあまり良く理解されているとは言いがたい。主に用いられている $CH_3NH_3PbI_3$ と $CH_3NH_3PbBr_3$ の基礎特性について発表する。

$CH_3NH_3PbI_3$ は 327 K と 160 K で構造相転移する。327 K 以上で立方晶 $P\,m\bar{3}m$，160～327 K で正方晶 $I\,4/mcm$，160 K 以下で斜方晶 $P\,nma$ となっていると考えられる [1]。これらはいずれも反転対称性のある構造であり，この点だけから見れば $CH_3NH_3PbI_3$ は強誘電体とはなり得ない。$CH_3NH_3PbBr_3$ は 3 段階で逐次構造相転移し，室温相は最も対称性の高い立方晶 $P\,m\bar{3}m$ である。

$CH_3NH_3PbI_3$ と $CH_3NH_3PbBr_3$ はいずれも直接遷移型半導体であり，吸収端（$CH_3NH_3PbI_3$ は室温で 1.6 eV 付近，$CH_3NH_3PbBr_3$ は室温で 2.3 eV 付近）直上から非常に強い光吸収を呈する。正方晶 $CH_3NH_3PbI_3$ のバンド端は Γ 点（$\frac{2\pi}{a}[0,0,0]$）に，立方晶 $CH_3NH_3PbBr_3$ では R 点（$\frac{2\pi}{a}[1/2,1/2,1/2]$）にあり，その電子状態はいずれも以下のように理解できる。価電子帯上端は Pb 6s に X 5(4)p が σ 反結合的に混ざり合った状態で，s 軌道的な球対称波動関数である。伝導帯下端は Pb 6p（にわずかに X 5(4)s と X 5(4)p がそれぞれ σ 反結合的，π 反結合的に混ざった）軌道がスピン・軌道相互作用によって分裂したスピン・スプリット・オフバンドであり，こちらの波動関数も（正方晶 $CH_3NH_3PbI_3$ ではほぼ，立方晶 $CH_3NH_3PbBr_3$ では完全に）球対称である。その結果，価電子帯と伝導帯はともに等方的な分散を示し，かつ電子と正孔の有効質量はほぼ等しい（0.2 m_e～0.3 m_e）。

プレーナ型 $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜多結晶試料の吸収スペクトルの温度依存性を **Fig. 1** に示す。太陽電池セルに用いられるメソポーラス試料と異なり，低温ではっきりとした励起子吸収ピークが観測されている。また，単結晶 $CH_3NH_3PbI_3$ の反射スペクトルでは，室温において励起子特有のローレンツ型の反射スペクトルが吸収端付近で観測された。吸収スペクトルのフィッティングから，300 K での励起子束縛エネルギー 28 meV，バンドギャップエネルギー 1.70 eV が得られた。$CH_3NH_3PbBr_3$ 単結晶試料の反射スペクトルの解析から，$CH_3NH_3PbBr_3$ でも室温まで励起子が確実に存在していること（LT 分裂の大きさから見積もった励起子束縛エネルギーは 80～100 meV ）がわかった [2]。これらの励起子束縛エネルギーの値は，我々の磁気光吸収測定の結果 [3] とほぼ一致している。

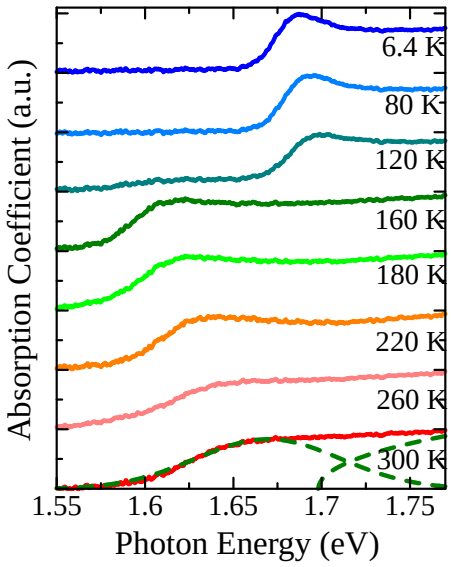

Fig. 1 Temperarture-dependent absorption spectra of a polycrystalline $CH_3NH_3PbI_3$ film

[1] 山田康治, private communication.
[2] H. Kunugita *et al.*, Chem. Lett., **44,** doi:10.1246/cl.150204 (2015).
[3] K. Tanaka *et al.*, Solid State Commun., **127,** 619 (2003).

© 2015年 応用物理学会