

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「新たな光機能や光物性の発現・利活用  
を基軸とする次世代フォトニクスの基盤技術」  
研究課題「ハロゲン化金属ペロブスカイトを基盤とし  
たフレキシブルフォトニクス技術の開発」

## 研究終了報告書

研究期間 2016年10月～2022年3月

研究代表者：金光 義彦  
(国立大学法人京都大学 化学研究所  
教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、簡便な溶液法により高品質な結晶が作製できる新しい半導体材料であるハロゲン化金属ペロブスカイトに注目し、それを基盤としたフレキシブルフォトンクス技術の開発を目指し、研究を推進した。ハロゲン化金属ペロブスカイトは、安価で大量生産可能、さらに加工性や光機能に優れた高品質半導体であり、実用デバイス材料としての高いポテンシャルを有している。それらの半導体材料としての基礎光物性・光機能を明らかにし、発光素子、受光素子、光変調素子などのデバイス材料としての新機能・高性能を引き出すことを目指した。特に、ハロゲン化金属ペロブスカイトの長所および短所を明らかにし、フォトンクスの新しい研究・発展の起爆剤となることを目指した。単結晶・ナノ粒子などの試料作製は、金光グループと山田グループが共同で行い、基礎光学特性・光機能の評価は金光グループが、伝導特性は山田グループがそれぞれ中心となって研究を行った。同一の試料を共有するなど両チームが一丸となって研究を推進した。各研究項目で得られた主な成果を以下にまとめる。

#### 研究項目(1)： 高品質単結晶・薄膜・ナノ構造の作製と基礎光学・電気特性の解明

金光グループと山田グループが共同で、主に貧溶媒拡散法を用いて大きなサイズの単結晶試料の作製と高品質化に成功し、ペロブスカイト固有の基礎特性を明らかにした。広帯域の二光子吸収スペクトル(偏光依存性、直線・円偏光二色性)から、バンド構造の対称性やスピン軌道分裂した伝導帯の電子構造を明らかにした。Kane エネルギー、励起子換算質量、スピン軌道分裂エネルギーの大きさなどを実験的に明らかにした。さらに、時間分解テラヘルツ分光を用いて、単結晶の光学縦型フォノンのエネルギーを決定し、そのエネルギーがハロゲン種に依存することを見出した。ペロブスカイトの基礎光学特性は、八面体骨格が支配することが分かった。磁気光学測定により、ポーラロン効果によるキャリア質量の増大を観測し、光照射 AC ホール測定により、移動度を  $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度と決定した。高品質単結晶を用いることにより、物性値を正確に決定することに成功した。発光・光源材料として期待されるナノ粒子では、エキシトンに加え、トリオン(荷電エキシトン)やバイエキシトンによって発光効率や光学応答が決定されるため、それらの挙動をフェムト秒過渡吸収分光法、時間分解発光分光法、単一ドット顕微分光法などの様々な手法を駆使して解明した。高品質の単結晶・薄膜・ナノ粒子を作製することにより、基礎光学・電気特性の解明に成功した。

#### 研究項目(2)： 光物性・光機能を基盤としたフォトニックデバイスの開発と特性評価

非常に高い発光効率を持ちバンドギャップ内に欠陥準位のないペロブスカイト材料の特長を生かしたデバイスの検討を行った。受光・発光デバイスの基盤となる正孔輸送層と電子輸送層に挟まれたダブルヘテロ構造を作製し、この構造における光キャリア挙動を解明した。光源材料として期待されているナノ粒子の発光効率向上には、トリオン形成の抑制が必要であることを示し、ナノ粒子発光ダイオードの高効率化と特性評価を行った。また層状 2 次元ペロブスカイト発光ダイオードの発光機構を解明した。バイエキシトン形成によるナノ粒子の利得を評価し、バイエキシトンの操作により光学利得の向上や閾値の低減を実現した。ペロブスカイト薄膜の高い発光量子効率と高効率アンチストークス発光を利用したレーザー冷却の可能性を議論した。フォトニックデバイス設計に重要な基礎定数である屈折率を決定し、その大きさが温度上昇とともに減少することを見出し、その起源が大きな熱膨張にあることを解明した。光励起を行うことで、ペロブスカイト単結晶が光位相シフターとして機能し、入射レーザー光の偏光を自由に操作できることを示した。ペロブスカイトの多結晶薄膜および単結晶に強い中赤外レーザーパルス照射することにより、可視光から紫外領域にわたる高次高調波発生を発見した。ペロブスカイトの特徴を生かしたデバイス開発を行い、その特性を明らかにした。

#### 研究項目(3)： 実用化のための技術開発

優れた光電特性を有するペロブスカイト半導体は有毒物である鉛(Pb)を含むため、これがデバイス応用に向け問題となる。出発原料の精製も含め脱水過程の重要性を明確に示し、Pb フリー化に

向けた高品質薄膜の作製方法を開発した。また、デバイス用の封止技術の開発も行った。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. ハロゲン化金属ペロブスカイトの基礎光学特性の解明

概要：高品質単結晶および薄膜を用いることにより、バンド構造を決定する Kane エネルギー、励起子換算質量、スピン軌道分裂エネルギーの大きさなどを実験的に決定した。光学縦型フォノンのエネルギー、熱伝導率、屈折率の温度係数などを決定し、デバイス設計のための基礎特性を解明した。さらに、バンドギャップ内に欠陥準位のないペロブスカイト材料の特長を生かした高効率アンチストークス発光や高次高調波発生などを見出した。

### 2. 発光材料としてのナノ粒子の光物性の解明と光機能開拓

概要：単一光子源やレーザー媒体として期待されるナノ粒子では、エキシトンに加え、トリオン（荷電エキシトン）やバイエキシトンなどによって発光効率や光学応答が決定されるため、それらの挙動をフェムト秒過渡吸収分光法、時間分解発光分光法、単一ドット顕微分光法などの様々な分光手法を駆使して解明した。トリオン生成の抑制による発光効率の向上と高効率発光ダイオードの作製、さらにはバイエキシトン形成によるナノ粒子の利得の評価を行い、バイエキシトンの操作により光学利得の向上を示した。

### 3. 伝導特性の解明：キャリア移動度およびポーラロン質量の決定

概要：強い電子-格子相互作用によるポーラロン形成の物理機構を解明するため、高感度磁気分光システムによるポーラロン質量の決定を行い、低温ではフレリッヒ機構が支配的であることを示した。また、AC 光ホール測定システムを構築し、欠陥由来の散乱過程の影響を受けない高密度キャリア下で本質的なキャリア移動度 ( $300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度) を初めて報告し、電子デバイス材料としての高いポテンシャルを明確に示した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. 高品質鉛フリーペロブスカイト薄膜の作製法の開発とデバイス応用

概要：実用上非常に重要となる鉛フリー化の研究を進めた。特に、非鉛スズハライドペロブスカイトの高品質薄膜を作製できる独自の技術を確認した。それを利用して、スズペロブスカイトの基礎特性解明と世界最高レベルの鉛フリーペロブスカイト太陽電池の開発に成功した。さらに鍵となる  $\text{Sn}^{4+}$  の抑制技術を開発し、鉛フリーペロブスカイト薄膜を用いた実用レベルのデバイス開発が今後期待される。

### 2. 負の熱光学特性の発見と光変調デバイスへの応用

概要：半導体の屈折率は、フォトニックデバイスの設計に重要な基礎定数である。ペロブスカイト半導体の屈折率は温度上昇とともに減少し、この負の熱光学係数は従来の無機半導体の屈折率の温度変化とは逆であることを見出した。非常に小さな熱伝導率と大きな熱膨張係数という特徴はこの構造の柔らかさに起因し、液体に類似している。パルス光励起を行うことで、ペロブスカイト単結晶の屈折率が変調可能であることを明らかにした。さらに、このペロブスカイト単結晶が光位相シフターとして機能することを示し、入射レーザー光の偏光操作を実証した。

### 3. 大きな非線形光学応答と高次高調波発生の発見

概要：高強度な光パルスが固体材料に照射すると、入射光の整数倍の高いフォトンエネルギーをもつ光、すなわち高次高調波発生が起こる。ペロブスカイト多結晶薄膜試料に、強い中赤外レーザーパルスを照射することで、可視光から紫外領域にわたる高次高調波発生を観測した。透明な試料を用いることにより、13 次に至る高次高調波成分 (フォトンエネルギー  $4.6 \text{ eV}$ ) の観測に成功した。価電子帯と伝導帯の間を光電場が印加されている間のみ振動する仮想

的なキャリアの非線形な応答が、高調波発生に重要な役割を果たすことを明らかにした。新しい光源としての応用が期待される。

<代表的な論文>

1. T. Yamada, T. Aharen, and Y. Kanemitsu: Near-band-edge optical responses of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  single crystals: Photon recycling of excitonic luminescence. *Physical Review Letters* 120, 057404 (2018).

概要： 発光励起スペクトル測定を用いて  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  単結晶のバンド端近傍の光学特性を解明した。この半導体では室温において励起子が安定に存在し、励起子青色発光およびそのフォトンリサイクリングを観測した。励起子フォトンリサイクリングはこれまでに観測されたことがないユニークな特性で、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  が発光効率の高い青色波長領域のフォトニック材料になることを示した。また、得られたスペクトルからバンドギャップ(3.15 eV)と励起子束縛エネルギー(41 meV)を決定した。

2. T. Handa, H. Tahara, T. Aharen, and Y. Kanemitsu: Large negative thermo-optic coefficients of a lead halide perovskite. *Science Advances* 5, eaax0786 (2019).

概要： 半導体の屈折率は、半導体フォトニックデバイスの設計に重要な特性であり、デバイスの性能を決定するため、その温度変化の理解は非常に重要となる。ペロブスカイト半導体  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  の屈折率は温度上昇とともに大きく減少し、従来の無機半導体の屈折率の温度変化とは反対の大きな負の熱光学係数を示すことを見出した。この負の係数を使用することにより、従来の半導体で発生する熱誘起光学位相シフトを補償できることも示した。

3. Y. Yamada, H. Mino, T. Kawahara, K. Oto, H. Suzuura, and Y. Kanemitsu: Polaron masses in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  perovskites determined by Landau level spectroscopy in low magnetic fields. *Physical Review Letters* 126, 237401 (2021).

概要： 強い電子-格子相互作用に基づくポーラロン形成は、ペロブスカイト半導体の光・電子物性を支配している。ポーラロン形成の物理機構を解明するために、弱磁場領域での高感度磁気分光を行い、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$ )でのポーラロン質量の決定に初めて成功した。さらに、非水素原子型の励起子エネルギー構造を見出し、バンド端光学特性がフレーリッヒ機構によるポーラロンモデルで統一的に解釈できることを示した。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「金光」グループ

研究代表者: 金光 義彦 (京都大学化学研究所 教授)

研究項目

1. 高品質単結晶・薄膜・ナノ構造の作製と基礎光学・電気特性の解明
2. 光物性・光機能を基盤としたフォトニックデバイスの開発と特性評価
3. 実用化のための技術開発

#### ② 「山田」グループ

主たる共同研究者: 山田 泰裕 (千葉大学大学院理学研究院 准教授)

研究項目

1. 高品質単結晶・薄膜・ナノ構造の作製と基礎光学・電気特性の解明
2. 光物性・光機能を基盤としたフォトニックデバイスの開発と特性評価
3. 実用化のための技術開発

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

以下の研究グループと連携し研究開発を行っている。一部はすでに学術論文として成果発表済みである。

- ・ 東京大学石川教授(北山 CREST 領域・石川チーム): ペロブスカイトの極端非線形光学応答の研究
- ・ 大阪大学大岩教授(北山 CREST 領域・大岩チーム): 微細構造表面の光学評価
- ・ 量子科学技術研究開発機構乙部研究員(北山 CREST 領域・矢花チーム): ペロブスカイトの極端非線形光学応答の研究
- ・ 大阪大学永井准教授: THz 分光によるフォノン構造の研究
- ・ 台湾大學劉教授: ナノ粒子発光ダイオードおよび照明用ディスプレイの開発
- ・ 九州大学安達教授: 2次元ペロブスカイトの発光ダイオードの開発
- ・ 東京工業大学細野教授: 非鉛ペロブスカイト類似構造の発光材料開発
- ・ 東北大学小島准教授: 発光量子効率の絶対値の計測
- ・ 北海道大学鈴木准教授: ペロブスカイトの励起子構造と非線形光学応答の研究
- ・ 物質・材料研究機構只野研究員: ペロブスカイトのフォノン構造と電子格子相互作用の研究