

凝縮系ダイナミクス研究室

1. メンバー

スタッフ	野寄龍介 教授 三品具文 准教授 山本夕可 助教
D2	川谷維摩
M2	太田彰人、佐藤未来、日向野明大、山下洋輔
M1	鈴木勇羅、野添俊希、水野飛宥
B4	羽多野悠、菅野泰平、岩佐駿之介、福政佳奈、加藤大地

2. 研究成果

2-1. 鉛ハライドペロブスカイトナノ粒子の発光減衰過程の研究 (鈴木、山本)

鉛ハライドペロブスカイト(LHP)は ABX_3 という組成を持ち、大きく分けて有機無機ハイブリッドタイプと完全無機タイプがある。有機無機ハイブリッドタイプはAサイトに有機分子が入り、高い発光量子効率と長いキャリア寿命を持つため太陽電池材料として期待されている。また完全無機タイプではAサイトにセシウムイオンが入り、キャリア寿命は短いもののやはり高い発光効率を示す。

近年これらの材料を用いてナノ粒子を作成することで室温でも100%近い発光効率を示す材料が得られている。従来は発光効率の高いナノ粒子を作成するには複雑な反応過程を用いてコアシェル構造を作成する必要があったが、LHPでは表面に適切なリガンドを配置するだけで高効率を達成できる。高い発光効率は発光の減衰過程において表面欠陥などによる非輻射過程がほとんど関与しないことを意味し、これまで非輻射過程に邪魔されてよくわからなかったナノ粒子の複雑な発光ダイナミクスの解明が期待できる。

LHPの大きな特徴は直接バンドギャップが通常のガンマ点ではなくR点にあることである。通常の半導体では伝導体の底がS対称、荷電子帯の頂上がP対称であるが、LHPではそれが逆転しており、伝導帯の底はP軌道のスピンスプリットオフバンドとなっていて、価電子帯は2重縮退のS対称軌道となっている。このことが不純物準位をバンドギャップの外に押しだし、LHPの高い発光効率の原因になっていると考えられているが、高効率の原因については諸説あり、まだ決着がついていない。また伝導帯のバンド構造についてもラシュバ効果の関与を示す説があるがその是非についてもまだ議論が続いている。

我々は完全無機LHPとして $CsPbBr_3$ のナノ粒子をホットインジェクションで作成し、その発光減衰過程を調べている。本年度は試料の作成方法を見直し、精製方法を改良することでより不純物の少ない試料作成を行い、発光減衰過程を15Kから室温まで測定した。得られた各温度にお

ける発光減衰曲線を図 1 に示す。低温では数 ns で減衰する速い発光と数 100 ns 以上の寿命を持つ遅い発光が見られ、強い非指数関数性を示す。この 2 つの発光は温度上昇に伴って次第に融合し、100 K 以上の温度では一つの弱い非指数関数性を示す発光になる。このような発光減衰曲線は短寿命準位と長寿命準位の複合準位を持つ複合励起状態からの発光として説明できるが、発光寿命の温度変化を速度方程式を用いて解析してみると、2 準位間の遷移速度が単純な低エネルギーの 1 フォノン過程ではうまく説明できず、高エネルギーの 2 フォノン過程を取り入れる必要があることがわかった(図 2)。このことはナノ粒子中の電子と音響フォノンとの結合が非常に弱いことを示して興味深い。

一方、さらに高温では発光強度は温度上昇と共に次第に減少し、非輻射過程の存在を示唆するが、発光寿命は逆に長くなっており、非輻射過程の存在と矛盾する。この現象は発光効率の高い CdSe/ZnS コアシェルナノ粒子においても観測されており、表面に一旦トラップされた後に再度ナノ粒子に戻ってきて発光する過程として説明できる。現在、これらの現象を全て取り入れたモデルを作成し、完全無機 LHP ナノ粒子の発光減衰ダイナミクスの一元的な解明を目指している。

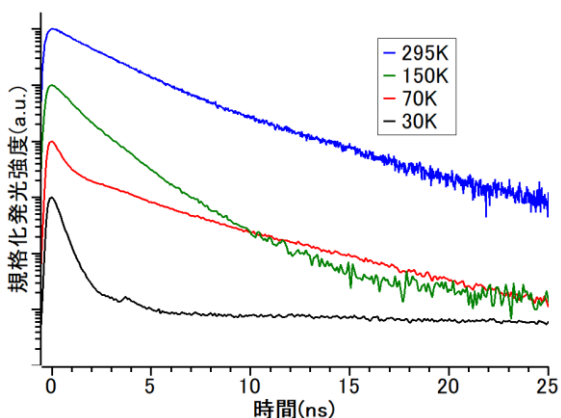


図 1 CsPbBr₃ ナノ粒子の発光減衰曲線

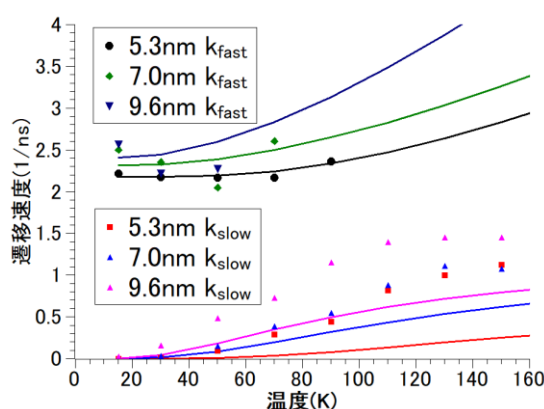


図 2 遷移速度の 2 フォノンモデルによるフィット

2-2. Mn をドーピングした鉛ハライドペロブスカイトにおけるエネルギー移動過程の研究 (山下、山本)

半導体に遷移金属をドーピングした系は 1980 年代から盛んに研究されているが、母体半導体から遷移金属へのエネルギー移動の詳細については不明な点が多い。遷移金属の d 電子はバンド電子に比べて局在性が強いいため、理論計算で正確な描像が描きづらいこともその一因である。不完全 d 軌道を持つ遷移金属を半導体にドーピングすると d 軌道の多重項間遷移によって強い発光を示すものがある。このとき、母体半導体を光励起して生成された励起子のエネルギーが d 軌道の多重項間遷移のエネルギー移動する過程が存在する。

鉛ハライドペロブスカイトに Mn をドーピングしたものは発光材料として期待され、近年よく調べ

られるようになってきた。その結果、従来の遷移金属ドーパド半導体とは大きく異なる特性が報告されている。一つには母体と Mn の同時発光である。通常、半導体を励起したときのエネルギーはより低いエネルギーを持つ準位にすばやく緩和し、低いエネルギーの準位からのみ発光が観測されるのが普通である。ところが Mn をドーパした CsPbCl₃ では母体の半導体の励起子発光も同時に観測される。また Mn の発光の立ち上がりを詳細に観測すると、母体の励起から数 100ns の遅れが見られることが分かった。このことは、母体のバンドギャップと Mn の多重項励起の間になんらかの中間状態が関与していることを示唆するが、その正体についてはよく分かっていない。また、Mn 発光の温度変化を観測すると、室温では強い発光が観測されるものの、温度低下と共に強度が低下し 200 K 付近で完全に消失する。そして 70 K くらいから再び出現して極低温で強い発光を示すという特異な振る舞いを見せる。この振る舞いの原因も未解明である。我々は手始めとして CsPbCl₃ に Mn をドーパした試料を作成し、Cl の一部を Br に置換することで母体半導体のバンドギャップを変化させ、発光強度の温度変化を観測した(図 1)。その結果、Cl が 100%の試料ではこれまでに観測されているように中間温度での強度の著しい低下を示すが、バンドギャップの小さなものではそのような低下は見られないことが分かった(図 2)。一方、さらにバンドギャップを小さくしたものでは発光強度そのものが小さくなった。このことから、我々はあるエネルギー領域において Mn の多重項と母体のギャップが共鳴的に結合してエネルギー移動を起こしているのではないかと考えている。そのためには母体の励起子発光とドーパントの多重項発光の両方の詳細な発光ダイナミクスのデータが不可欠であり、現在測定準備を行っているところである。

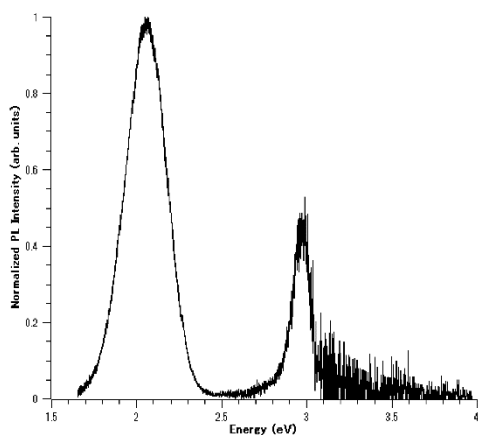


図 1 作成した試料の室温発光スペクトル

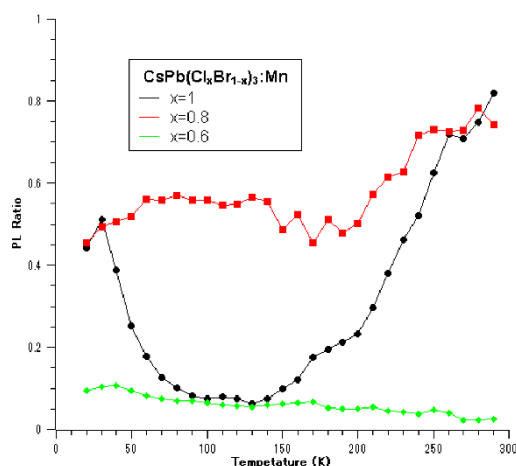


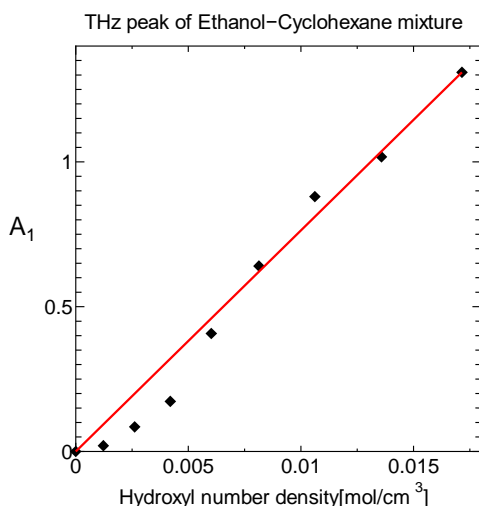
図 2 Mn 発光の相対強度の温度依存性

2-2. THz ピーク振動子強度の水酸基体積数密度依存性に関する研究 (日向野、加藤、三品)

これまで本研究室では THz 領域での誘電特性の測定により、水素結合性液体には 1~2 THz 付近にピーク構造が存在することがわかっていた。しかしこの“THz ピーク”の詳しい

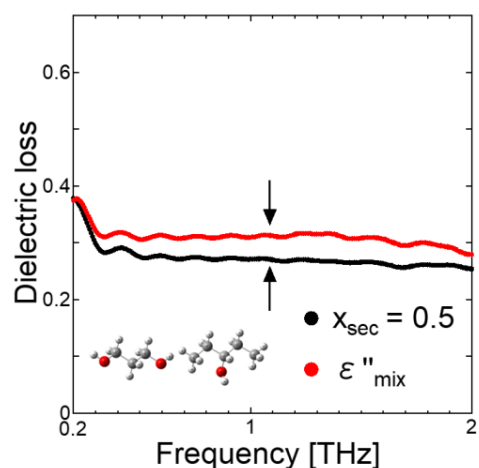
機序については不明な点が多い。本年度は一価アルコールと無極性液体の混合物、および二価アルコールと一価二級アルコールの混合物をそれぞれ測定し、THz ピークについて実験を行った。

以下は一価アルコールとしてエタノール、無極性液体としてシクロヘキサンを選び測定したデータについて、THz ピークの振動子強度をプロットしたものである。これから水酸基数密度と振動子強度はアルコールが低濃度の領域では比例しないことがわかった。



エタノール-シクロヘキサンをモル分率 12.5% 刻みで調製した混合物の測定結果。横軸は体積当たりの水酸基数である。赤線は純粋なエタノールの点と原点を結ぶ直線である。

同様に一価二級アルコールに二価アルコールを混合したものの測定結果である。抜粋して掲載する。



赤線は 3-Pentanol と 1,2-Pentandiol を体積分率 50% ずつで調製した混合物について測定された誘電損失である。黒線は純粋な 3-Pentanol と 1,2-Pentandiol の誘電損失に 0.5 をかけ足し合わせたものである。

この実験から、混合物の誘電損失が各種液体の足し合わせではなく、炭素鎖による相互作用の影響が大きいことがわかった。

今後、観測する液体の種類を増やすことや、赤外から可視光領域まで幅広い周波数帯のピークとの比較等を通じて THz ピークの起源に迫ることが期待される。

2-4. コヒーレントフォノンの精密測定へ向けた共焦点ポンプ・プローブ光学系の開発 (太田、水野、三品)

コヒーレントフォノンの測定手法として、時間分解分光法の一つであるポンプ・プローブ分光法を用いる。ポンプ光の照射によって、結晶中の電子が励起され、物質の誘電率が変化する。この誘電率の変化を、ポンプ光に対して時間遅延をつけたプローブ光を反射させることで、反射率の変化として検出する。サンプル上でのポンプ光の強度分布はガウス関数になっているため、中心部が強く、周辺部が弱いというように強度分布が一様ではない。そのため単にポンプ光とプローブ光を重ねると、異なる強度で励起した信号が混ざり合う。そこで励起スポットのピーク付近で均一になっている箇所をプローブすることを目指す。現状、高密度励起を行うためにすでにポンプ光を回折限界近くまで絞っていることからプローブ光をポンプ光よりさらに絞ることが困難である。そこで共焦点光学系の導入を行った。

対物レンズの焦点と共役な位置に円形の開口を持ったピンホールを置き、サンプル上で焦点があった光のみを検出できるようにするのが共焦点光学系の原理である。これにより直接プローブ系を調節しなくてもポンプ光に対してプローブ光を調節できるようになった。



図 1: 共焦点光学系の原理

励起密度が同じ $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ のときに、共焦点光学系においてピンホールで反射プローブ径を絞ったときとそうでないときのコヒーレントフォノン信号を比較したのが図 2 である。ピンホールでプローブ径をポンプ径の半分に絞ったことで、ポンプ光の周辺部の弱い励起密度の信号の干渉を抑え、より切れ込みの鋭い振動が観測できていることが分かる。

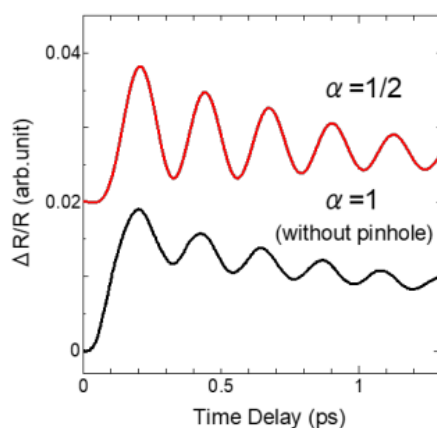


図 2: ピンホールがあるときとないときの比較

(α はポンプ径とプローブ径の比を示す)

共焦点光学系の導入により励起密度の正確な評価ができるようになった。これによりレーザーパルスの励起密度と、結晶の格子ひずみや誘電率変化の関係について定量的に議論ができるようになった。これらの実験結果を理論計算の結果と比較し、理論との整合性を確認することが今後の課題である。

2-5. 糖アルコールにおける誘電 α 過程に関する研究 (野嵜、川谷)

我々はこれまで広帯域誘電分光法を用いて過冷却液体のガラス転移について研究を行ってきた。過冷却液体の広帯域誘電分光測定では、時間スケールの異なる α 過程やJG- β 過程などの複数の緩和過程が観測される。その中でも α 過程は緩和時間の温度依存性がVFT則に代表されるような非アレニウスの関数に従い、ガラス転移現象と直接的に関係すると考えられている。

典型的なアモルファス高分子の一つであるアタクティックポリ酢酸ビニル(PVAc)における誘電緩和測定から、過冷却状態でもガラス転移温度付近では α 緩和周波数の温度依存性が高温領域で決定したVFT則から逸脱するという指摘がなされた。この際、逸脱の方向は緩和時間が長くなる方向であった。また、分子運動が水素結合のスイッチングに支配されるような系として、試料に糖アルコールであるソルビトールを用いた測定が行われ、こちらでも先述のPVAcの例と同様な逸脱が見られた。一方で、J. ZhaoらがPVAcを用いて行った誘電緩和測定では、VFT則からの逸脱は見られたものの、その方向は緩和時間が短くなる方向であり、先の例とは異なる結果であった。ガラス転移温度付近における α 過程の振る舞いをより正確に評価するためには、熱履歴に注意して非平衡緩和効果を十分に取り去ることが有効な手段の一つであると考えられる。

今回は試料に熱履歴の異なる過冷却糖アルコールを用いて 265K から 353K の間で誘電分光測定を行った。その結果、ソルビトールとキシリトールでは冷却速度に依る変化は確認できなかった。一方で、ソルビトールにおいてはガラス転移温度付近にて、冷却速度が遅いほうがより緩和周波数が小さくなる傾向が見られた。また、VFT 関数で温度依存性を解析した結果、ソルビトールでは低温側のデータが高温側で決定した VFT カーブから逸脱していることを確認した。ただし、測定下限にあたる 265K においては再度 VFT の線上に戻っており、今後は低温における低周波測定をより慎重に実施することが求められる。

3. 成果発表

なし

4-1. 学術講演 (国際学会・国際シンポジウム)

<招待講演>

1. Ryusuke Nozaki, “Dielectric α relaxation process in the glass transition temperature region”, 11th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (BDS2022), San Sebastian, Spain, September 4 – September 9, 2022.

4 – 2. 学術講演 (国内学会・国内その他) (発表者に * 印を付ける)

<一般公演>

《口頭発表》

1. *鈴木勇羅, 山本夕可 “CsPbBr₃ ナノ粒子における発光減衰過程と励起子構造” 日本物理学会 2022 年秋季大会 12aW242

2. *山下洋輔、山本夕可 “CsPbCl_xBr_{3-x} ナノ結晶中の Mn ドーパント発光の温度変化” 第 58 回応用物理学会北海道支部／第 19 回日本光学会北海道支部合同学術講演会 **B-III-1**

3. *川谷維摩、野寄龍介、” ガラス転移温度付近における過冷却糖アルコールの誘電 α 過程”、日本物理学会 2022 年秋季大会、東京、2022 年 9 月 12 日～15 日。