

## ハロゲン化鉛低次元結晶の電子構造に関する第一原理計算

東京大学大学院工学系研究所

梅林 励・澁谷 憲吾・越水 正典・浅井 圭介・田中 健一郎・近藤 高志

First-Principles Calculations for Electronic Structures of Leadhalide-based Low-Dimensional Crystals

T. Umebayashi, K. Shibuya, M. Koshimizu, K. Asai, K. Tanaka, T. Kondo

Graduate school of Engineering, University of Tokyo

LCAO-SCF 法を用いた第一原理バンド計算によって、低次元量子閉じ込め構造を有する有機無機ハイブリッド型化合物群の電子構造を解析し、次元性に依存した電子構造の変化を詳細に調べてきた。我々の計算は密度汎関数理論に基づくものであり、交換・相関ポテンシャル項には GG 近似 (generalized gradient approximation) が施されている。

### 1. ヨウ素系 3 次元、2 次元有機無機ハイブリッド化合物の電子構造

ヨウ素系 3 次元化合物 (3D):  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  と 2 次元化合物 (2D):  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  のバンド構造を図 1(a)、(b) に示す。両者に共通するのは、価電子帯の頂上 (tVB) が Pb s-I p  $\sigma$  反結合状態で、伝導帯の底 (bCB) が Pb p-I s  $\sigma$  反結合状態で、各々構成される事である。際立つ相違点は、バンドギャップの位置である。3D は、直接型のバンドギャップを R 点に持ち、その値は 1.45(eV) である。これに対し、2D の場合には、2.24(eV) の直接型バンドギャップが  $\Gamma$  点に位置する。また、次元性が 3D から 2D に変わるに従い、(1) tVB と bCB 付近のバンド分散が減少すること、(2) 垂直方向のバンド分散がゼロになることが明らかになった。今後は、角度分解光電子分光測定によって、この次元性に対するバンド分散の変化を実験的に詳細に調べていく。

### 2. ヨウ素系 1 次元有機無機ハイブリッド化合物群の電子構造

本研究で対象としたヨウ素系 1 次元化合物 (1D) 群は、隣接八面体が互いに頂点を共有した形態をとる  $\text{A}_3\text{PbI}_5$  群と、互いに面を共有した形態をとる  $\text{A}_1\text{PbI}_3$  群とに分類される。これら 1D 群は、八面体の共有の様式、及び有機物部分の種類・構造に依存して、全く異なる励起子吸収 ( $E_x$ ) 値を持つことが、実験的に示されてきた。そこで、(1) 共有の方法の違い、と (2) 1 次元鎖が連なる方向の構造の歪み、とに着目し電子構造解析を行った。その結果、有機物に依存して  $\text{A}_3\text{PbI}_5$  群が  $E_x$  値を大きく変化させるのには、1 次元鎖方向の構造の歪みが大きく効いていることを明らかにした。また、 $\text{A}_1\text{PbI}_3$  群が  $\text{A}_3\text{PbI}_5$  群よりも大きな  $E_x$  値を持つという事実については、隣接八面体間の共有の様式によって  $\text{PbI}_6$  ユニット間の相互作用が異なることが原因であると結論付けた。

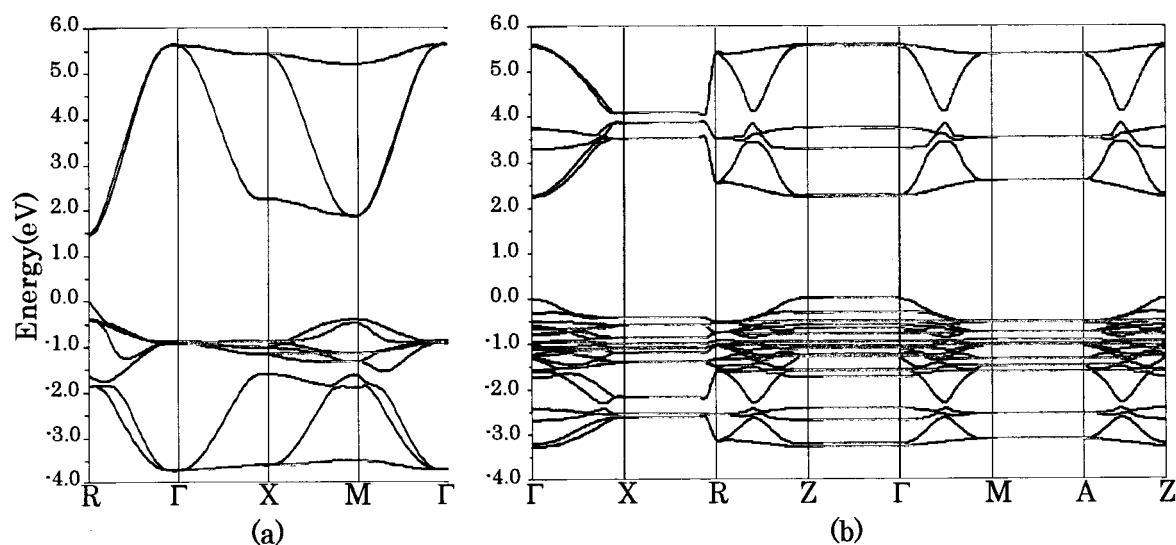


図 1 : ヨウ素系有機無機ハイブリッド化合物のバンド構造

(a) 3 次元化合物 :  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (b) 2 次元化合物 :  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$