

3B-07

ペロブスカイト型量子ドットのSub-20fs分光法による 励起子ダイナミクス

(関学大・理工) ○片山哲郎、末永晴信、奥畑智貴、玉井尚登

Excited state dynamics of colloidal perovskite quantum dots by means of Sub-20 fs time-resolved spectroscopy

(Kwansei Gakuin University) ○Katayama Tetsuro, Suenaga Harunobu,
Tomoki Okuhata, Tamai Naoto

【序】 TiO_2 を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド系は、20%に至るまで飛躍的に光電変換効率が向上し、注目されている系である。この系の高い光電変換効率は、 $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の高い分子吸光係数およびセルの薄化による内部抵抗の低下、長い励起子拡散長に起因した高い電荷分離反応効率によると報告されてきた。近年、顕微鏡下の過渡吸収測定により、ペロブスカイト型の電池においてその励起子ダイナミクスが不均一なペロブスカイト結晶構造によって大きく変わることが報告されているが[1]、これら結晶構造と励起子ダイナミクスは未だ明らかでない点が多い。一方、量子ドット系ではその結晶構造、サイズによって大きく吸収、発光の違いが現れるため、これら異なる結晶構造毎の粒子を分離し、それぞれの励起子ダイナミクスの研究することは、結晶構造と励起子ダイナミクスを研究するためには理想的な系と言える。本研究では過渡吸収測定法を用いてペロブスカイト量子ドット系の励起状態ダイナミクスについて報告する。

【実験】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子の試料合成には再沈法を用いた[2]。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ (0.16 mmol)、 PbI_2 (0.2 mmol)、n-octylamine (20 μL)、オレイン酸 0.5 mL を DFM (5 mL)溶媒に加え作製した前駆体の溶液を、マイクロシリンジを用いて 10 mL の貧溶媒(トルエン)に加えた。その後、10 分間 7000 rpm で遠心分離を行った。

ナノ粒子の観察には透過型電子顕微鏡 (FEI-technai 20, 加速電圧 200 kV)を用いた。

過渡吸収スペクトル測定では再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Solstice, Spectra Physics)を用いた。励起光は NOPA (TOPAS - White, Light Conversion)

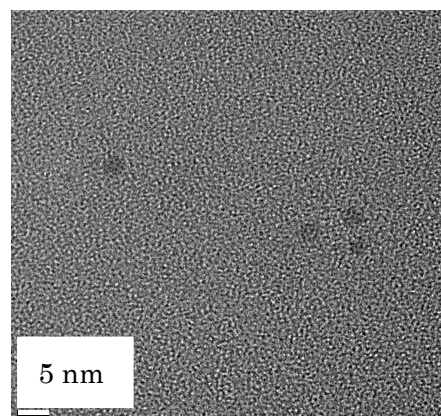


図 1 ペロブスカイトナノ微粒子 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)の透過型電顕(TEM)による観察結果

を用いて 510 nm に波長変換し、プリズム対を用いて群速度分散の補正を行った。観測光は NOPA (TOPAS - White, Light Conversion) を用いて 1000 nm に変換したのち光学遅延台を通し、CaF₂ 板に集光し発生させた白色光を用いた。検出器にはマルチチャンネル分光器(PMA20, Hamamatsu Photonics) を用い、データ収集、光学遅延台の制御には Labview (National Instruments) 上の自作プログラムを使用した。

【結果と考察】図 1 に作成したナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察像を示す。サイズに不均一さはあるものの 2-10 nm 程度のサイズのナノ粒子が観測された。

図 2 に再沈法を用いて作成した、遠心分離前のペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。

励起直後に 600-700 nm 付近にブロードな負の信号が観測された。その後、負の信号はスペクトル幅の先鋭化と共に極大波長が 740 nm 付近までレッドシフトする挙動を示した。この負の信号は誘導放出に対応すると考えられる。誘導放出の発光極大波長の変化は励起子の緩和過程を示していると考えられ、スペクトルの先鋭化は粒子サイズの不均一性に起因していると考えられる。

図 3 に観測波長 650 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。二次の指数関数で解析した結果、負の信号は 100 fs 程度で立ち上がり、6 ps 程度の時定数で減衰を示した。1 ps 以内で大きなスペクトルの形状変化を伴うことを考慮すると、初期の 100 fs の減衰はバンド端への緩和過程を示唆している。一方で大きなスペクトル形状を伴わない 6 ps 程度の減衰は励起子の再結合過程を示している。

発表ではこれらの励起子ダイナミクスの粒径依存性、および励起波長依存性ととともに議論する予定である。

[1] T. Katayama et al, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 1656

[2] F. Zhang et al, *ACS Nano.*, **2015**, 9, 2533

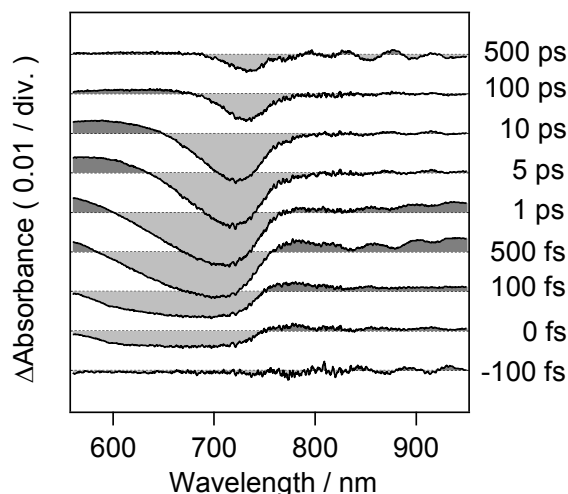


図 2 ペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の過渡吸収スペクトルの時間変化(Ex. 510 nm)

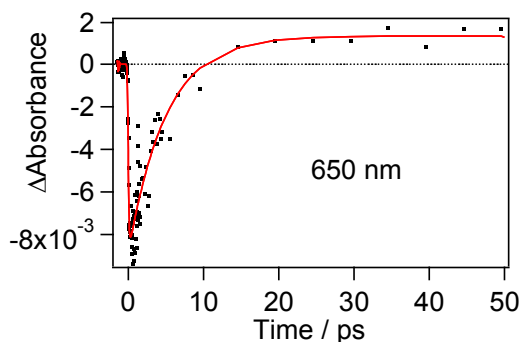


図 3 ペロブスカイト粒子(CH₃NH₃PbI₃)の観測波長 650 nm 過渡吸光度の時間変化(Ex. 510 nm)