

3E05

広視野フェムト秒光散乱顕微分光による有機-無機 ペロブスカイト単一微粒子の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

Exciton dynamics of a single colloidal perovskite nanoparticle by means of widefield femtosecond light scattering microscopy

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

【序】TiO₂を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、(CH₃NH₃)PbX₃(X=I, Br, Cl)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、10⁵ M⁻¹cm⁻¹程度の高い分子吸光係数および長い励起子拡散長に起因した高い電荷分離反応効率に起因す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ペロブスカイト結晶の形態によって大きく変わることが報告されており[1]、特に、ナノ粒子系ではその結晶サイズ、形態によって、比較的低い閾値でレーザー発振をするなど、特異的な発光性が報告されている[2]。一方で結晶のサイズ、形態毎に大きくその性質が異なるため、個々の粒子を分離し、それぞれの励起子ダイナミクスを研究する必要があるが、実験的な困難さを伴うため、これら結晶形態と励起子ダイナミクスは未だ明らかでない点が多い。そこで、本研究では単一粒子の測定を可能とする全反射型の顕微過渡散乱測定装置を構築し、単一のペロブスカイトナノ粒子系の励起状態ダイナミクスを解析したので報告する。

【実験】CH₃NH₃PbBr₃ ナノ粒子の試料合成には再沈法を用いた[3]。CH₃NH₃PbBr(0.16 mmol)、PbBr₂(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 のトルエン溶媒に加えた。その後、7000 rpm の速度で 10 分間の遠心分離を行い作製した。室温下で作製した量子ドットに対して透過型電顕測定を行った結果、平均粒径は 5.5 nm であった。

CH₃NH₃PbBr₃ の微小結晶の作製にはまず、酢酸鉛三水和物水溶液(100 mg/mL)をガラス基板上にたらし、65°Cで 30 分乾燥させ結晶化させた。その後、結晶の付着したガラス基板をCH₃NH₃PbBr₃ イソプロパノール溶液 1 mL に 20 時間浸し、イソプロパノールで洗浄した。ナノ粒子の観察には透過型電子顕微鏡 (FEI-tecnai 20, 加速電圧 200 kV)を用いた。

フェムト秒顕微過渡散乱測定、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定では再生増幅器一体型のTi:Sapphireレーザー (Solstice, Spectra Physics, 800 nm)を光源として用いた。励起光および観測光は非同軸パラメトリック増幅器(NOPA, TOPAS - White, Light Conversion) を用いて波長変換し、プリズム対を用いて群速度分散の補正を行った。スペクトル測定における観測光は 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。検出器には顕微鏡下の測定では CCD カメラ(Pike-32B, Allied Vision Technologies)、溶液のスペクトル測定にはマルチチャ

ンネル分光器(PMA20, Hamamatsu Photonics) を用いてデータ収集し、機器の制御には 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子のフェムト秒顕微過渡散乱測定結果の一例を示す。図 1(a)は観測光 515 nm を照射したときの全反射散乱画像である。図 1(b)は 480 nm の励起フェムト秒パルス照射し、それぞれ①、②の位置座標に対応した過渡散乱強度の時間変化である。過渡散乱強度は、粒子毎に異なる挙動を示した。①と②の粒子では 2 ps 以降では散乱強度の正負が異なる挙動を示した。このことは粒子毎に異なる励起子ダイナミクスがあることを示している。

この挙動を理解するために、トルエン溶媒中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子の過渡吸収スペクトル測定を行った。図 2 に室温、および 283 K で作製したトルエン溶媒中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子の励起後 100 ps の過渡吸収スペクトルを示す。室温で作製した(平均粒径 5.5 nm)の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子では、515 nm 付近に負の吸収極大を持つスペクトル形状を示した。この負の信号は基底状態の減少量に対応するブリーチ信号に帰属される。一方、283 K で合成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子では、ブリーチ信号の吸収極大波長が 515 nm より短波長側に表れた。室温よりも低温条件下で $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子を作製した場合、粒子のサイズが小さくなるため吸収および発光スペクトルがブルーシフトすることが報告されており[4]、今回のブリーチ信号の吸収極大波長の変化も粒径サイズが小さくなることに起因すると考えられる。このブリーチ信号のブルーシフトにより 283 K で作製した試料では 515 nm 付近で正の値を示している。したがって、顕微過渡散乱測定で観測された粒子毎に正負の異なる信号挙動は、試料の粒径サイズを反映したものであることが示唆される。発表ではこれら量子ドット系の不均一な励起子ダイナミクスに加え、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノワイヤーにおける励起子ダイナミクスについても議論する予定である。

- [1] T. Katayama et al., *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 1656
- [2] S. W. Eaton et al., *PNAS*, **2016**, 113, 1993
- [3] F. Zhang et al., *ACS Nano Lett.*, **2015**, 9, 2533
- [4] H. Huang et al. *Adv. Sci.*, **2015**, 2, 1500194

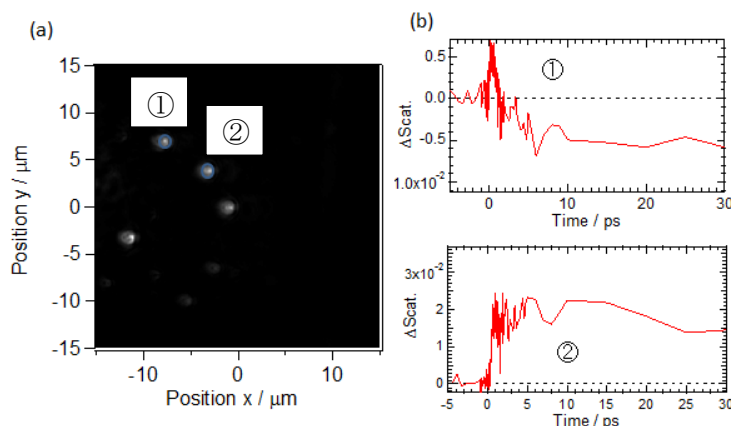


図 1 顕微過渡散乱測定による(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子の散乱画像および(b)①、②の座標の過渡散乱強度の時間変化(Exc. 480 nm, Mon. 515 nm)

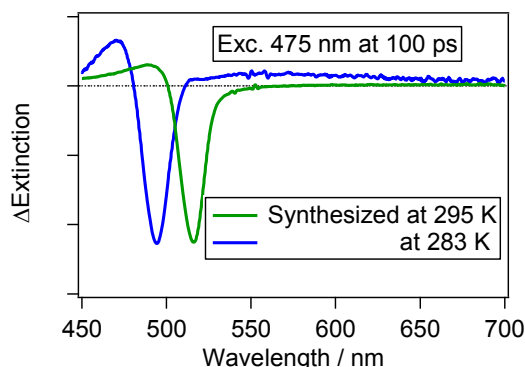


図 2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 微粒子トルエン溶液の励起後 100 ps における過渡吸収スペクトル