

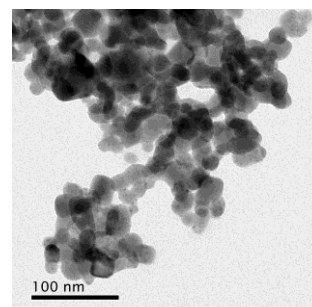
CsPbI<sub>3</sub>ナノ結晶凝集体の発光挙動<sup>1</sup>立教大院理○山中詩織<sup>1</sup>, 新堀佳紀<sup>1</sup>, 三井正明<sup>1</sup>Photoluminescence Behaviors of CsPbI<sub>3</sub> Nanocrystal Aggregates○Shiori Yamanaka<sup>1</sup>, Yoshiki Niihori<sup>1</sup>, Masaaki Mitsui<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Chemistry, Rikkyo University, Japan

**【Abstract】** Cesium lead halide perovskite (CsPbX<sub>3</sub>, X = I, Br, Cl) has excellent light absorbing and luminescent properties, and it has been found to exhibit photon anti-bunching and photoblinking when it comes to nano size. Several studies on photon antibunching and photoblinking of single CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals (NCs) has been conducted, however, the photoluminescent properties and exciton dynamics in aggregated CsPbX<sub>3</sub> NCs, which are important for the perovskite solar cell devices, have not yet been elucidated. Herein, they were investigated using laser scanning fluorescence spectromicroscopy. Consequently, it is revealed that the aggregated CsPbI<sub>3</sub> NCs show prominent photon antibunching with much higher photostability than the corresponding single NCs.

**【序】** ペロブスカイト型セシウムハロゲン化鉛 (CsPbX<sub>3</sub>, X = I, Br, Cl) の立方体型ナノ結晶は、組成や配位子の制御による発光波長のチューニングや単一光子の発生 (光子アンチバンチング) が実現でき、非常に優れた発光性ナノ材料として現在大きな注目を集めている<sup>[1]</sup>。また、そのナノ結晶の凝集体を用いたペロブスカイト太陽電池において、10%を超える高い光電変換効率が達成され<sup>[2]</sup>、ナノ結晶単体としてだけでなく、凝集体としての応用も広がりつつある。これまでにナノサイズの CsPbX<sub>3</sub> 立方体型単結晶に対する光子アンチバンチングやブリンキング挙動に関する研究が行われてきたが<sup>[3]</sup>、太陽電池デバイスで重要となるナノ結晶凝集体状態 (多結晶体) での発光挙動に関する知見は得られていない。そこで本研究では、CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体の光子アンチバンチングやブリンキング挙動に着目し、研究を行った。

**【実験方法】** CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体は以下のように調製した。まず高温の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/オレイン酸溶液と PbI<sub>2</sub>/オレイルアミン/オレイン酸溶液を Ar 雰囲気下で混合することにより赤褐色溶液を得た。この溶液を遠心分離することにより赤褐色の沈殿を得た。得られた沈殿物に対し、紫外可視吸収分光 (UV-Vis) と発光分光 (PL)、粉末 X 線回折 (PXRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、生成物の評価を行った。

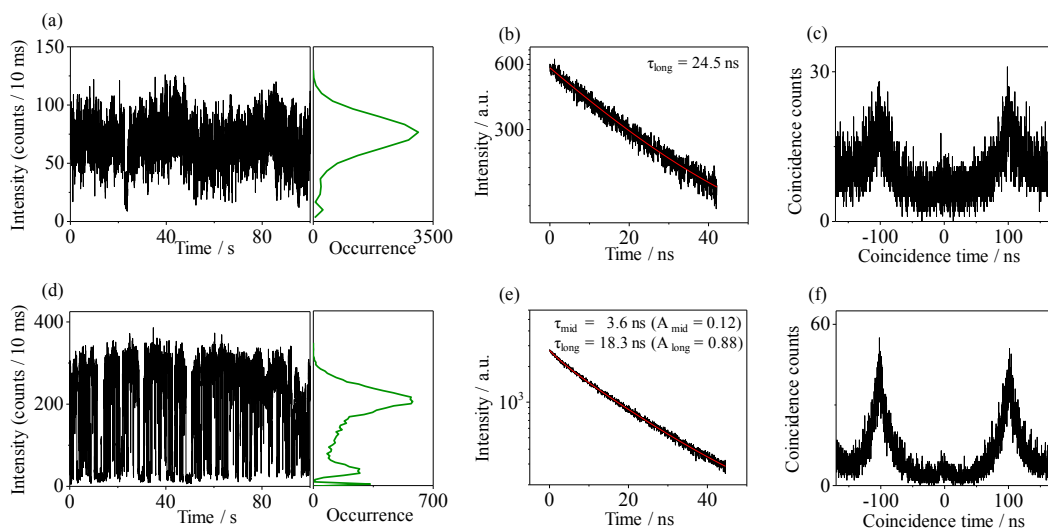
このようにして得られた CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体に対し、光子アンチバンチング測定やブリンキング挙動を観測するため、発光顕微計測を行った。顕微計測に用いる試料基板は、低極性高分子 (Zeonex) が溶解したトルエン溶液に生成物を分散させ、その溶液をカバーガラス基板上にスピコートすることにより CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体薄膜を形成させた。計測時には波長 634 nm のピコ秒パルスレーザー光を回折限界まで集光し、作製した試料基板の任意の箇所照射することで、CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体の発光強度・発光寿命の時間変化の並列測定や光子コインシデンス測定を、複数の励起光強度で行った。測定は全て室温・真空条件で行った。



**Fig. 1.** TEM image of an aggregated CsPbI<sub>3</sub> NC.

**【結果・考察】** 得られた生成物の UV-Vis、PL スペクトルおよび PXRD パターンを文献<sup>[3]</sup>と比較すると、生成物が CsPbI<sub>3</sub> ペロブスカイト型構造を有していることが示唆された。生成物の透過型電子顕微鏡像 (Fig. 1) には、多数のナノサイズ単結晶が融合した凝集体が観測された。これらのことから、生成物はペロブスカイト型 CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶の凝集体であると帰属した。

凝集体の顕微計測にあたり、一回のパルス励起で生成される励起子の平均数  $\langle N \rangle$  を算出した。 $\langle N \rangle$  は照射面積内に存在する凝集体が 1 粒子であると仮定した場合の光吸収断面積から算出した<sup>[3]</sup>。 $\langle N \rangle = 0.2$  の励起条件では 0~1 個の励起子が生成し、中性励起子による発光が主となることが期待される。実際、このような条件で試料をパルス励起すると、明滅がほとんど起こらない発光強度の時間変化、単一指数減衰の発光寿命、明瞭な光子アンチバンチングが観測された (Fig. 2 a-c)。この結果は、生成した 1 個の中性励起子が再結合過程で 1 個の光子を放出しているためと考えられる。一方、励起子数を増やした  $\langle N \rangle = 1.1$  の条件では、一回の励起で 1~2 個の励起子が生成するため、励起子間のオージェ再結合が起こりやすくなると考えられる。Fig. 2 d-e に  $\langle N \rangle = 1.1$  の条件で試料を励起したときの挙動を示す。高頻度なブリンキングおよび発光減衰に新たな短寿命成分が観測され、 $\langle N \rangle = 0.2$  のときと同様、明瞭な光子アンチバンチングが観測された。これらの結果は、オージェ過程で生じた高エネルギーの電子が粒子内のトラップに捕捉され off 状態を頻繁に生成すること、その後生成する荷電励起子の再結合確率は中性励起子よりも高いため短寿命になること、このとき単一光子が放出されることを示唆している。よって、CsPbI<sub>3</sub> ナノ結晶凝集体も単一の立方体ナノ結晶と類似した光物性を有していることが明らかとなった。このナノ結晶凝集体は立方体ナノ結晶よりも高い安定性を有しているため、CsPbI<sub>3</sub> ペロブスカイトの光物性を活用する上で、より有用なナノ材料として機能すると期待される。



**Fig. 2.** (a), (d) PL time trajectories and PL intensity distributions plotted with a binning time of 10 ms for CsPbI<sub>3</sub> NC aggregates excited at  $\langle N \rangle = 0.2$  or 1.1, respectively. (b), (e) PL decay curves of CsPbI<sub>3</sub> NC aggregates excited at  $\langle N \rangle = 0.2$  or 1.1, respectively. (c), (f) Second-order autocorrelation measurements for CsPbI<sub>3</sub> NC aggregates excited at  $\langle N \rangle = 0.2$  or 1.1, respectively.

## 【参考文献】

- [1] Y. S. Park *et al.*, *ACS Nano*, **9**, 10386 (2015).
- [2] S. Abhishek *et al.*, *Science*, **354**, 92 (2016).
- [3] H. Fengrui *et al.*, *Nano Lett.* **16**, 6425 (2016).