

2P034

空間位相変調器を導入した広視野フェムト秒顕微過渡吸収 測定手法の開発とペロブスカイト系への応用

関学大理工

○片山哲郎, 末永晴信, 奥畑智貴, 玉井尚登

Development of wide-field femtosecond transient absorption microscopy with a spatial phase modulator and application to perovskite systems

○Tetsuro Katayama, Harunobu Suenaga, Tomoki Okuhata, Naoto Tamai

*Department of Chemistry, School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University,
Japan*

【Abstract】 Hybrid inorganic–organic solar cells with organometal trihalide perovskite as light absorbers have been attracting much attention because of their large power conversion efficiencies exceeding to 20%. It has been reported that structural properties of the perovskite layer are of crucial importance for the high performance of the device. The relation between morphology and exciton dynamics in organometal trihalide perovskite crystal has been unclear [1]. Investigating each single nanoparticle by means of transient absorption microscopy is an ideal experimental method to study the relationship between morphology and exciton dynamics. In the present study, we developed widefield femtosecond transient absorption microscopy to investigate single nanoparticles. The femtosecond microscopy was applied to examine the exciton dynamics of perovskite nanoparticles. Inhomogeneous exciton dynamics was observed in a single perovskite crystal.

【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。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。

これらを解決するためには顕微鏡下の空間分解能を向上し、結晶粒界ごとの励起子ダイナミクスを観測することが重要となる。そこで、本研究ではペロブスカイトナ

ノ粒子系の顕微鏡下における励起状態ダイナミクスおよび空間位相変調器を導入した顕微過渡吸収測定装置を構築した結果について報告する。

【方法 (実験・理論)】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 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 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 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。フェムト秒顕微過渡測定、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、 CaF_2 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)、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・考察】 Fig.1a に励起波長 400 nm ($2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)、観測波長 495 nm における顕微鏡下の過渡吸収イメージング測定結果を示す。励起後、100 ps では結晶全体に正の信号が観測された。観測波長 495 nm の正の信号は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の励起子(または電荷担体)の吸収に対応する。Fig.1b に結晶中心付近の過渡吸光度の時間変化を示す。励起後、信号は減衰のみを示した。一方で、結晶の端付近(Fig.1c)では信号の立ち上がりが観測され、減衰を示さなかった。すなわち、結晶中央部と結晶端での不均一な励起子ダイナミクスが観測された。信号の立ち上がりは、結晶端において励起子の捕捉サイトが存在していることを示唆している。また、結晶端の信号が 200 ps 以降一定値をとる挙動は、励起子の捕捉による濃度増大と再結合過程が競合していることを示している。発表では励起状態ダイナミクスの励起光強度依存性とともに励起光に位相変調器を導入し、不均一に励起した条件での励起子ダイナミクスについても議論する。

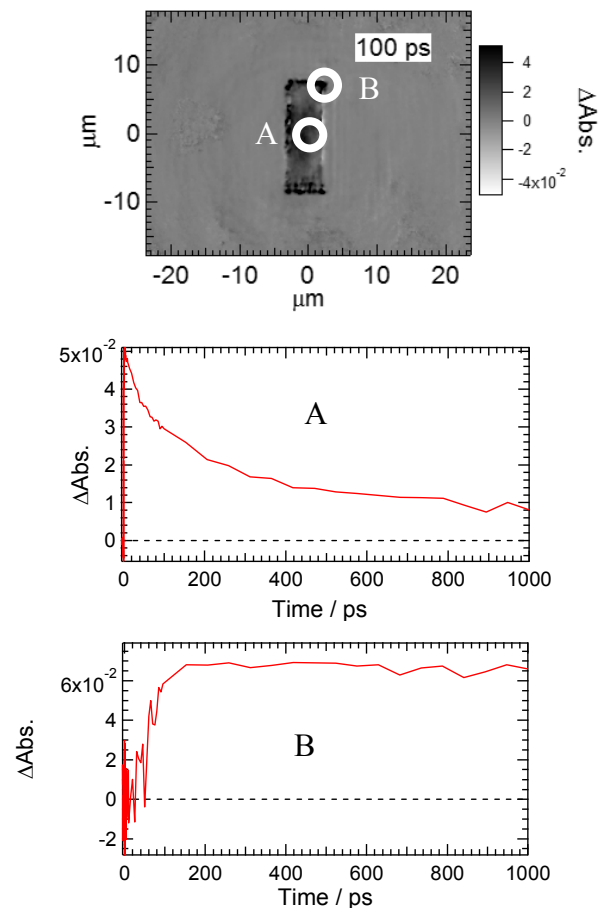


Fig. 1. (a) Femtosecond transient absorbance image of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ crystal. (b),(c) Time profiles of transient absorbance at each position.

【参考文献】 [1] T. Katayama et al., *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1656