

全無機型ペロブスカイトー貴金属ナノ粒子接合系の

キャリア移動ダイナミクス

関西学院大学・理工

○助吉 拓哉, 奥畑 智貴, 片山 哲郎, 玉井 尚登

Carrier Transfer Dynamics of All-Inorganic Perovskite-Noble Metal Nanoparticle Hybrid System

*Takuya Sukeyoshi, Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai
Department of Chemistry/ School Science and Technology, Kwansai Gakuin University,
Japan*

【Abstract】 All-inorganic perovskites have large absorption coefficients and high luminescence quantum yields as similar to organometal halide perovskites. In addition, all-inorganic perovskites also have high fatigue resistance and humidity stability. Furthermore, new optical properties originated from the quantum confinement effects will be expected by reducing the size to nanometer level. If noble metal nanoparticles (NPs) are attached to perovskite nanocrystals, noble metal NPs may act as electron acceptor. However, only a little is known on photophysical properties of all-inorganic perovskite-noble metal NP hybrid systems. In the present study, we synthesized CsPbBr₃ nanoplatelets and their exciton dynamics were analyzed by femtosecond transient absorption spectroscopy. Moreover, we attempted to prepare all-inorganic perovskite-noble metal NP hybrid systems.

【序】全無機型ペロブスカイトは有機無機型ペロブスカイトと同様に高い吸光係数や発光量子収率を持つのに加えて、高い耐光性と耐湿性を持つことが知られている。ペロブスカイトをナノサイズまで小さくすると、量子サイズ効果に伴う新たな光物性が観測される。さらに、貴金属ナノ粒子を半導体に接合すると貴金属ナノ粒子が電子アクセプターとして働くことが期待されるが、全無機型ペロブスカイトに関するそのような研究報告はほとんどない。ペロブスカイトに貴金属ナノ粒子を接合させた系を合成し、キャリア移動ダイナミクスを理解することは、光エネルギー変換の観点から重要である。本研究では、CsPbBr₃ ナノプレートレット(NPLs)のコロイド合成を行うと共に、フェムト秒過渡吸収分光法により、その励起子ダイナミクスを解析したので報告する。さらに、CsPbBr₃NPLs に貴金属ナノ粒子を接合したハイブリッド系の構築を試みたので、合わせて報告する。

【実験】コロイド合成法を用いて、オレイン酸を保護剤とした CsPbBr₃ NPLs を合成した [1]。試料の構造解析は走査型透過電子顕微鏡(STEM, TECNAI 20)を用いて構造解析を行った。また、フェムト秒過渡吸収分光は再生増幅した Ti:Sapphire laser の基本波の一部を BBO に通して発生させた第二高調波($\lambda_{ex}=400\text{nm}$)を励起光に用い、観測光には十分に弱めた基本波を重水に集光し

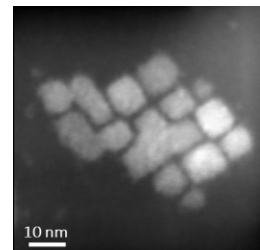


Fig. 1 STEM image of CsPbBr₃ NPLs.

発生させた白色光を用いた。

【結果・考察】Fig. 1にCsPbBr₃ NPLsのSTEM像を示す。四角形のCsPbBr₃ NPLsが観察された。STEM像の解析結果から、CsPbBr₃ NPLsの平均サイズは長辺(9.0±1.3 nm)、短辺(7.8±1.2 nm)であることが明らかとなった。Fig. 2にトルエン中における吸収および発光スペクトルを示す。吸収は約510 nmに肩を持つが、励起子による明確な吸収帯は観測されなかった。また発光の極大波長は510 nm程度であり、発光量子収率は68%であった。以前の報告では5層CsPbBr₃の発光極大が460 nm付近にあるため、このNPLs系は、比較的バルク結晶に近い厚さを持っていると考えられる [2]。

Fig. 3に過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。励起直後に520 nm付近、励起後約500 fsに480 nm付近に正の信号が観測されている。また、510 nm付近に負の信号が観測されている。長波長側の正の信号は他のプレートット系でも報告されているように、余剰エネルギーを持った400 nmの光励起に伴う、未緩和の励起子(ホットキャリア)に起因した信号であると考えられる [3]。この信号は励起後1 psでは完全に消失した。短波長側の正の信号は、1Sに緩和した電子のさらに高い電子状態への遷移に対応する。負の信号は基底状態の減少に対応するブリーチ信号であると考えられる。励起直後からさきほどの正の信号の消失に伴う時間領域で、負の信号のスペクトル幅は細くなる挙動を示した。これは先述と同様の励起状態の緩和過程に伴っていると考えられる。その後、スペクトルの形状変化を伴わず、信号は緩やかな減衰を示した。これは励起子の再結合による消失過程だと考えられる。

Fig. 4に、507 nmにおけるブリーチ信号の励起光強度依存性を示す。励起光強度を上げていくと、Auger再結合と見られる早い減衰成分が観測された。このダイナミクスを次式を用いてグローバル解析すると、Auger再結合の時定数として約81 psが得られた。

$$A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

発表では白金ナノ粒子を接合させたプレートット系の励起子ダイナミクスについても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Elinore M. L. D.de Jong *et al.* *J Am. Phys. Chem. C* **121**, 1941-1947 (2017).
- [2] Quinten A. Akkerman *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1010-1016 (2016).
- [3] Xiaoxi Wu *et al.* *J. Phys. Chem. C* **119**, 14714-14721 (2015).

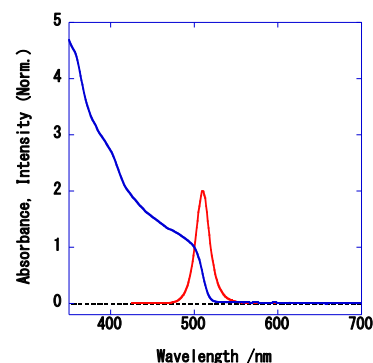


Fig. 2 Absorption and luminescence spectra of CsPbBr₃ NPLs in toluene.

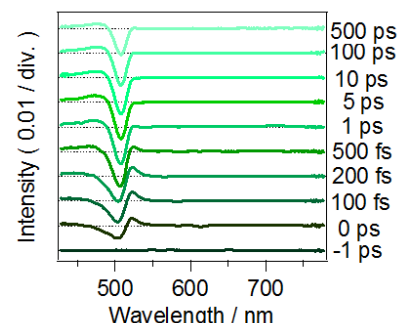


Fig. 3 Transient absorption spectra of CsPbBr₃ NPLs.

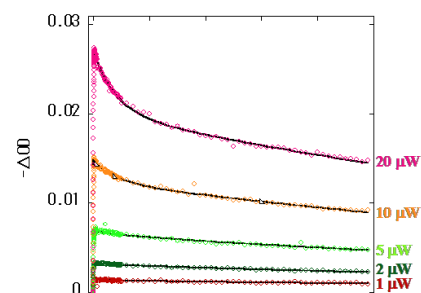


Fig. 4 Excitation intensity dependence of the bleach dynamics of CsPbBr₃ NPLs observed at 507 nm.