

フェムト秒顕微過渡吸収測定法による有機-無機ペロブスカイト結晶の 非線形発光ダイナミクスの観測

関学大理工

○片山哲郎, 玉井尚登

Observation of the dynamics for nonlinear emission in an organic – inorganic perovskite crystal by femtosecond transient absorption microscopy

○Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 Hybrid inorganic–organic materials with organometal trihalide perovskite as light absorbers have been interesting to solar cells 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 device¹⁾. The relation between morphology and exciton dynamics in organometal trihalide perovskite crystal has been unclear. Investigating each dispersed nanoparticle is an ideal experimental system to study the each relationship between morphology and exciton dynamics. Widefield femtosecond transient absorption microscopy was developed to investigate dispersed particles. We applied it for exciton dynamics of perovskite crystals. Nonlinear emissive dynamics was observed in organometal trihalide 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。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、マイクロサイズの結晶系ではその結晶サイズ、形態によって、比較的低い閾値で自然放出増幅光やレーザー発振光などの非線形発光が報告されている。結晶における発光の非線形現象は結晶のサイズ、形態毎に大きくその発振閾値が異なるため、個々の結晶を分離し、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、本研究ではフェムト秒顕微過渡吸収測定装置によりペロブスカイト結晶系の励起状態ダイナミクスを観測した。

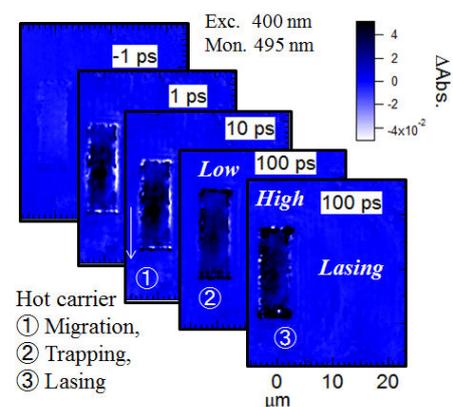


Figure 1 Femtosecond transient absorption imaging of a CH₃NH₃PbBr₃ perovskite crystal.

【方法 (実験)】

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)をガラス基板上に滴下し、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。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、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)、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】

Figure 1 は励起波長 400 nm, 観測波長 495 nm における CH₃NH₃PbBr₃ 結晶の過渡吸収イメージ画像である。1-10 ps の時間領域で誘導吸収である正の信号が観測された。非線形発光の発振閾値以下では(図中 Low、2 μJ/cm²)、結晶中心付近で正の信号が弱くなり、結晶端で信号が増大していく挙動が観測された。Figure 1 に示すように、励起後 100 ps では、結晶端において大きな信号強度が観測された。この結果は、光励起により生成した電荷担体が結晶内を拡散し、結晶端に捕捉されていることを示唆している。簡単なレート方程式を用いた数値計算により電荷担体の拡散速度を見積もると 12 cm²/s 程度であり、この値は、以前の顕微発光測定から見積もられた値より 6 倍程度大きな値であった[2]。このことは、本実験の過渡吸収顕微鏡で観測している時間領域が 1 ns 以下であり、以前の顕微発光測定よりも二桁以上短い時間を観測しているため、観測された信号に余剰エネルギーを持ったホットキャリアの移動過程が含まれていることを示唆している。

非線形発光の閾値以上(図中 High, 11.5 μJ/cm²)において励起後 100 ps 以降では結晶端の一部に負の信号が観測された。また、この時、発光スペクトルには鋭いピークが観測され、その強度は励起光強度と共に非線形に増大した。したがって過渡吸収画像で観測された負の過渡吸光度は誘導放出信号によるものであると考えられ、非線形発光が一部の結晶端から発生していることを示している。

発表ではこれらの非線形発光過程を数値計算によって再現した結果と共に、結晶における電荷担体の拡散および捕捉過程について議論する。

【参考文献】

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

[2] W. Lian et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 12458.