

CsPbX₃ - Pt ハイブリッド系の励起子ダイナミクス

関西学院大学院・理工

○助吉拓哉, 片山哲郎, 玉井尚登

Exciton Dynamics of CsPbX₃ - Pt Hybrid System

○Takuya Sukeyoshi, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】 CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) have remarkable optical properties such as high absorption coefficient and luminescence quantum yield as similar to organic-inorganic perovskites. In addition to these properties, CsPbX₃ have higher fatigue resistance and humidity stability than organic-inorganic perovskites, which will make CsPbX₃ as new materials for various applications such as solar cells and emission devices. For applications of CsPbX₃, it is important to reveal the interaction between CsPbX₃ and other substances. In CsPbBr₃ - organic acceptor hybrid systems (HSs), carrier transfer from CsPbX₃ to acceptor molecules has been studied by time-resolved spectroscopy. In the present study, we synthesized CsPbX₃ and constructed HSs of CsPbX₃ - Pt nanoparticles by adding Pt precursor reduced with oleylamine. The exciton dynamics of these HSs were examined by femtosecond transient absorption spectroscopy and picosecond single-photon timing.

【序】 CsPbX₃ は、有機無機ハイブリッドペロブスカイトと同様に高い吸光係数や高い発光量子収率など特異な光学特性を持っている。それに加え、CsPbX₃ は耐湿性や耐光性に優れ、太陽電池や発光材料に向けてさらなる応用が期待されている。CsPbX₃ を応用するために、CsPbX₃ と異なる物質との相互作用を明らかにすることは重要である。CsPbX₃ に、有機分子であるフェノチアジンやベンゾキノンをキャリアアクセプターとして吸着させた系のキャリア移動ダイナミクスが時間分解分光により明らかにされている [1]。しかし、CsPbX₃ と貴金属のハイブリッド系における励起子ダイナミクスの研究報告はほとんどない。そこで本研究では、CsPbX₃ をコロイド合成するとともに貴金属ナノ粒子である白金ナノ粒子を CsPbX₃ に接合させた系の構築を行った。さらに、その光特性、特に励起子緩和ダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光および発光時間分解分光により明らかにしたので報告する。

【実験】 オレイン酸とオレイルアミンを保護剤、トルエンを溶媒としてコロイド合成により CsPbX₃ を合成した [2]。H₂PtCl₆ または PtBr₄ をオレイルアミンで還元させた白金前駆体 [3] を合成した CsPbX₃ に加え、酢酸メチルで不純物を取り除き、トルエンで再分散させて CsPbX₃ - Pt HSs を構築した。試料の構造解析は走査型透過電子顕微鏡を用いて行った。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 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) を励起光に使い、観測光には十分に弱めた基本波を重水に集光し発生させた白色光を用いた。

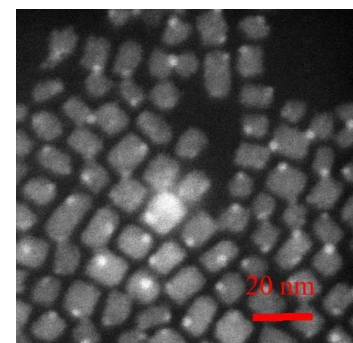


Fig. 1 STEM image of CsPbCl₃-Pt HSs.

【結果・考察】 Fig. 1 に CsPbCl₃ - Pt HSs の STEM 像を示す. 四角形の CsPbCl₃ が観測された. 構造解析の結果, 合成した CsPbCl₃ の平均サイズは長辺 (9.0 ± 1.1 nm), 短辺 (7.1 ± 1.1 nm) であることが明らかとなった. また, CsPbCl₃ に接合している白金ナノ粒子とみられる白い影が観測された.

Fig. 2 に CsPbCl₃ - Pt HSs の吸収および発光スペクトルを示す. 吸収スペクトルでは, 310 nm 付近に新たな吸収ピークが観測された. これは, オレイルアミンを過剰に加えたことにより, [PbCl₃]²⁻ に分解したことによるピークであると考えられる. また, 発光強度の著しい増強が観測された. 発光量子収率は 0.5% から 11% まで増大した. CsPbBr₃ - Pt HSs でも同様に 310 nm 付近に新たなピークが観測され, 発光強度の増強が観測された. 発光量子収率が 16% から 50% に増大した.

Fig. 3 に CsPbBr₃ の蛍光減衰を示す. CsPbBr₃ 単体では, 複数の減衰成分で表される. これは CsPbBr₃ で生成したキャリアが再結合する前に CsPbBr₃ 表面のトラップサイトへ無輻射的に遷移していることを意味している. 一方, CsPbBr₃ - Pt HSs では, ほとんど単一指数関数で減衰している. これは, 白金を接合させたことにより, 白金が表面トラップを埋める働きをし, トラップサイトへ遷移するキャリアが制限されたことによるものと考えられる.

過渡吸収分光法により CsPbBr₃ では 508 nm, CsPbBr₃ - Pt HSs では 511 nm にブリーチ信号が観測された. Fig. 4 にそれぞれの系における早い時間でのブリーチ信号の時間変化を示す. 解析の結果, それぞれのブリーチ信号の立ち上がりは, CsPbBr₃ では 230 fs, CsPbBr₃ - Pt HSs では 340 fs であることが明らかとなった. Pt を CsPbBr₃ に接合させることでブリーチ信号の立ち上がりが遅くなったことから, CsPbBr₃ 内で生成された余剰エネルギーを持つキャリア (ホットキャリア) が安定化されていることが示唆される. また, 励起光強度を上げるにつれてブリーチ信号に Auger 再結合とみられる早い減衰成分が観測された. グローバル解析を行った結果 Auger 再結合の時定数は 47 ps, CsPbBr₃ - Pt HSs では 63 ps と見積もられた.

【参考文献】

- [1] Wu, K.; Liang, G.; Shang, Q.; Kong, R. D.; Lian, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12792–12795.
- [2] Protesescu, L.; Yakunin, S.; Bodnarchuk, M. I.; Krieg, F.; Caputo, R.; Hendon, C. H.; Yang, R. X.; Walsh, A.; Kovalenko, M. V. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696.
- [3] Newman, J.D.S.; Blanchard, G. J. *Langmuir*, **2006**, *22*, 5882–5887.

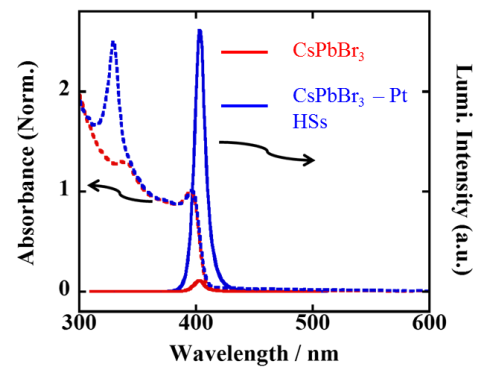


Fig. 2 Absorption and luminescence of CsPbCl₃ and CsPbCl₃ - Pt HSs.

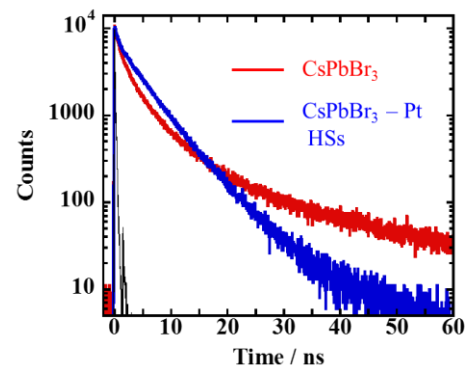


Fig. 3 Luminescence decay of CsPbBr₃ and CsPbBr₃ - Pt HSs.

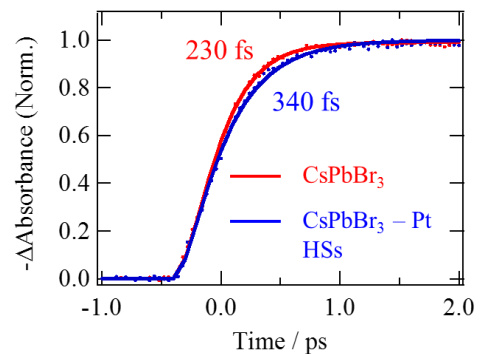


Fig. 4 Bleach dynamics of CsPbBr₃ and CsPbBr₃ - Pt HSs at early time.