

相安定・低欠陥ペロブスカイト量子ドット -光物性と光励起キャリアダイナミクスおよび太陽電池への応用-

(電通大院情報理工) ○沈 青

Phase Stable and Less-Defect Perovskite Quantum Dots: Optical Property, Photoexcited Carrier Dynamics and Application to Solar Cells (*Faculty of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*) ○Qing Shen

Metal halide perovskite (ABX_3 , A = Cs, FA (formamidinium), MA (methylammonium); B = Pb, Sn; X = Cl, Br, I) quantum dots (QDs) as a new type of colloidal nanocrystals have gained significant attention for both fundamental research and commercial applications owing to their appealing optoelectronic properties and excellent chemical processability. For their wide range of potential applications, synthesizing colloidal QDs with high crystal quality is of crucial importance. However, like most common QD systems, those reported perovskite QDs still suffer from a certain density of trapping defects, giving rise to detrimental non-radiative recombination centers and thus quenching luminescence. Very recently, we have proposed improved synthetic methods which can lead to significantly improved crystal quality and stability for the resulting perovskite Pb-based QD and Sn-Pb alloyed QD solutions. We have demonstrated that a high photoluminescence quantum yield (PL QY) of up to 100% can be obtained in the Pb-based perovskite QDs, signifying the achievement of almost complete elimination of the trapping defects. Ultrafast kinetic analysis with time-resolved transient absorption spectroscopy evidences the negligible electron or hole trapping pathways in our QDs, which explains such a high quantum efficiency. Solar cells based on these high-quality perovskite QDs exhibit power conversion efficiency of over 12%, showing great promise for practical application. We expect the successful synthesis of the “ideal” perovskite QDs will exert profound influence on their applications to both QD-based light-harvesting and -emitting devices in the near future.

Keywords : Perovskite; Quantum Dot; Solar Cell; Photoexcited Carrier Dynamics

バルクのハロゲン化ペロブスカイト ABX_3 [A=Cs, MA (メチルアンモニウム), FA (ホルムアミジニウム), B=Pb, Sn, X=Cl, Br, I]を用いた太陽電池(ペロブスカイト太陽電池)は比較的高い光電変換効率 (最高エネルギー変換効率: 25%以上)が報告されており、大きな注目を集めている。しかし、耐久性向上と更なる高効率化は大きな課題である。一方、量子ドットが従来のバルク材料と比べて、以下のような独特な性質を持つ: (1) 量子ドットサイズの制御により光吸収領域と発光領域の制御が可能であること; (2) 量子閉じ込め効果により光吸収係数や発光効率が増大すること; (3) 量子閉じ込め効果により、光励起状態の緩和時間が長くなり、ホットキャリアの取り出す確率が大きくなり、高効率なホットキャリア太陽電池へ応用できる可能性があること。近年、ハロゲン化ペロブスカイト ABX_3 量子ドットが発見され、従来の量子ドット系とバルクのハロゲン化ペロブスカイト系より優れた特性と安定性を示した

め、大きな注目を集めている¹⁾。そこで、ハロゲン化ペロブスカイト ABX_3 量子ドットを高効率な光電変換デバイスへ応用するために、高い結晶性を持つ量子ドットの作製と各種物性に関する基礎研究は不可欠である。そこで、我々が独自の量子ドット作製方法を見出し、ほぼ 100% の絶対発光量子収率(溶液中)を有するハロゲン化 Pb ペロブスカイト量子ドットの作製に成功した²⁾。その一例を図1に示す。また、Sn と Pb の混晶 $\text{ASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{X}_3$ の量子ドットの作製にもはじめ成功した(図2)³⁾。バルクの $\text{ASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{X}_3$ 膜は空气中で酸化され、結晶構造が変化し、黒い色が黄色に変化するという欠点があり、Sn 系ペロブスカイト太陽電池にはガラス封止が必須であった。驚くべきことに $\text{ASn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{X}_3$ を量子ドット化したところ、乾燥空气中で安定性が著しく向上することをはじめて見出した。これらの量子ドット対して、光物性、光励起キャリアダイナミクス(ホットキャリアの緩和、基板への電荷移動)および量子ドット太陽電池デバイスへの応用を系統的に検討したので^{4,5)}、本講演でご報告する。

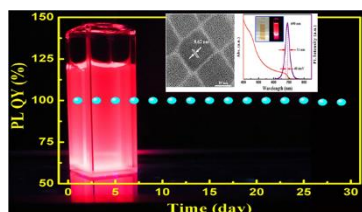


図1 CsPbI₃ 量子ドットの発光量子収率 (PL QY) (挿入図: TEM の観察像、光吸と発光スペクトル)

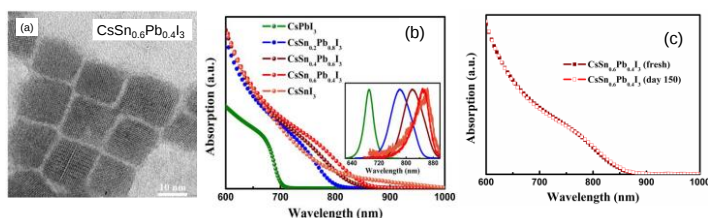


図2 (a) CsSn_{0.6}Pb_{0.4}I₃ QDのTEM像; (b) 異なる混晶比 x のCsSn _{x} Pb_{1- x} I₃ QDの吸収スペクトルと発光スペクトル (挿入図); (c) CsSn_{0.6}Pb_{0.4}I₃ QDの安定性の確認 (空气中室温で150日間保存して変化なし)

謝辞: 電気通信大学大学院情報理工学研究科沈研究室の皆さん、劉鋒博士、丁超博士、張耀紅博士、豊田太郎名誉教授、早瀬修二教授、宮崎大学吉野賢二教授、立命館大学峯元高志教授、中央大学片山建二教授、JST 澤田嗣郎博士等の共同研究者の方々に感謝を申し上げます。本研究で紹介した内容の一部は JST 戦略的創造研究推進事業「さがけ」と「CREST」および科学研究費基盤(B)のご支援により行われたものである。

- 1) Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl, Br, and I}$): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692.
- 2) Highly Luminescent Phase-Stable CsPbI₃ Perovskite Quantum Dots Achieving Near 100% Absolute Photoluminescence Quantum Yield. F. Liu, Y. Zhang, C. Ding, S. Kobayashi, T. Izuishi, N. Nakazawa, T. Toyoda, T. Ohta, S. Hayase, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Dai, and Q. Shen, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10373.
- 3) Colloidal Synthesis of Air-Stable Alloyed CsSn_{1- x} Pb _{x} I₃ Perovskite Nanocrystals for Use in Solar Cells. F. Liu, Y. Zhang, C. Ding, T. S. Ripolles, T. Kamisaka, T. Toyoda, S. Hayase, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Dai, M. Yanagida, H. Noguchi, and Q. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16708.
- 4) GeI₂ Additive for High Optoelectronic Quality CsPbI₃ Quantum Dots and Their Application in Photovoltaic Devices. F. Liu, C. Ding, Y. Zhang, T. Kamisaka, Q. Zhao, J. M. Luther, T. Toyoda, S. Hayase, T. Minemoto, K. Yoshino, B. Zhang, J. Jiang, S. Tao, and Q. Shen, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 3324.
- 5) Photoexcited hot and cold electron and hole dynamics at FAPbI₃ perovskite quantum dots/metal oxide heterojunctions used for stable perovskite quantum dot solar cells. C. Ding, F. Liu, Y. Zhang, D. Hirotsu, X. Rin, S. Hayase, T. Minemoto, T. Masuda, R. Wang, Q. Shen, *Nano Energy* **2020**, *67*, 104267.