

コロイド量子ドット薄膜における光励起キャリアダイナミクス -ヨウ化物塩配位子の酸性度の影響-

Photoexcited carrier dynamics of colloidal quantum dot film
- Effects of the acidity of iodide ligands -

電通大¹, 宮崎大², 九工大³

吉田 康二¹, 丁超¹, 張 耀紅¹, 安田 寛啓¹, 上坂 太一¹, 平田 昌之²,
吉野 賢二², 豊田 太郎¹, 早瀬 修二³, 沈 青¹

The Univ. of Electro-Commun¹, Chuo Univ², Kyushu Inst. Tech³, Miyazaki Univ⁴.
°K. Yoshida, C. Ding¹, Y. Zhang¹, H. Yasuda¹, T. Kamisaka¹, M. Hirata²
, K. Yoshino², T. Toyoda^{1,5}, S. Hayase⁵, Q. Shen^{1,5}
E-mail: shen@pc.uec.ac.jp

【緒言】コロイド量子ドット(CQDs)は粒径を調整することで吸収領域を制御できることや多重励起子生成が発生すること、また簡便に作製できるなどの利点を持ち、太陽電池に応用した際の理論変換効率が高い(44%)ことから注目されている[1]。CQDsは互いが凝集せずに分散するように表面が長鎖の有機リガンド(OA)で覆われているが、CQDs間距離が長くなるために光吸収層とするCQDs膜における電子の移動度が悪い。そこで、CQDs表面の長鎖の有機物質を取り除き短い配位子へ置換することが行われる。なお、Layer by Layer法(LBL法)で配位子置換を行う場合には配位子を提供する塩が使用される。近年の研究において、配位子置換環境が酸性に傾くとオレイン酸の除去率が向上し、その結果、オレイン酸と同時に量子ドット表面の原子も除去することが報告された[2]。しかし、この現象は配位子置換環境に存在する溶媒の酸性度によるものは報告されているものの、配位子置換環境に存在する溶質である塩の酸性度の影響については報告されてこなかった。そこで、本研究では配位子置換の際に使用する塩の酸性度が量子ドット表面の原子配列や欠陥特性に影響を及ぼすかどうかについて調べることを目的とする。本研究では酸性度が高いヨウ化物塩として、ヨウ化メチルアンモニウム(MAI)、ヨウ化アンモニウム(NH₄I)とそれらよりも酸性度が低い陽子をもつヨウ化テトラブチルアンモニウムヨージド(TBAI)[3]からPbS CQDsに配位させた量子ドット薄膜を作製し、XPSによるPbS CQDs表面の原子配列の評価とマイクロ波光伝導測定法(μ-PCD)法によるPbS CQDs膜の光励起キャリアダイナミクスの評価を行った。

【実験】スピコート法により無機リガンドであるIを異なるヨウ化物塩(TBAI, MAI, NH₄I)からPbS CQDs表面に置換させガラス基板上に製膜させた。XPSによる量子ドット表面の元素分析とμ-PCD法によるPbS CQDs膜のキャリア寿命の評価を行った。

【結果と考察】XPSの測定値から求めた原子比を表1に示す。さらに、表1からPb原子とS原子の比(Pb/S)をまとめたものを図1に示す。図1からMAIとNH₄IのPb:Sの原子比はTBAIの原子比の0.7倍程度になった。この原因としては、酸性度の高い陽子を持つMAI及びNH₄Iで配位子置換を際にPbS CQDs表面のPb原子がオレイン酸とともに量子ドット表面から除去されたことが考えられる。さらに、μ-PCD法によるPbS CQDs膜の光励起自由キャリアの緩和過程を図2に示す。図2からMAI及びNH₄Iで処理したCQD膜におけるキャリア寿命時間(0.12μs)はTBAIで処理したCQD膜のキャリア寿命時間(0.04μs)の1/3倍程度になった。この原因はNH₄IとMAIにおける量子ドット表面のPb原子が減少したことにより、PbS CQDs表面の原子配列に乱れが生じたためだと考えられる。以上から酸性度の高いヨウ化物塩が配位子交換の際にCQDs表面から過剰にオレイン酸とPbを除去し、さらにPbの減少がCQDsの原子配列の乱れと表面欠陥の増加を引き起こした結果、キャリアの寿命時間が短くなったことが考えられる。これらの結果より、CQDs膜の配位子置換環境に存在する溶質の酸性度はCQDs膜の欠陥特性に影響を及ぼすことが示唆された。

表1 PbS量子ドット表面のPb, S, Iの原子比

ヨウ化物塩の種類	Pb	S	I
NH4I	1.52	1.00	0.52
MAI	1.58	1.00	0.52
TBAI	2.09	1.00	0.69

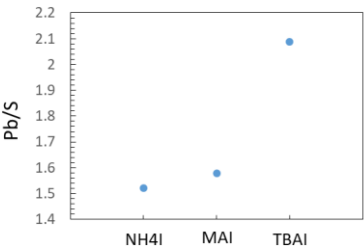


図1 各ヨウ化物で処理したpbS量子ドットのPb/Sの値

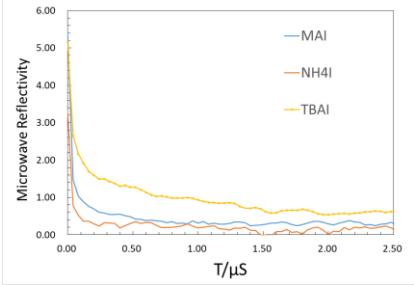


図2 各ヨウ化物塩で処理した量子ドット薄膜からのマイクロ波の反射率の時間減衰

[1] Hanna, M. C., Nozik, A. J., *J. Appl. Phys.* **100**, 074510 (2006).
[2] Jung Hoon Song. *et al. Adv. Energy Mater.* **7**, 1700301 (2017).
[3] Balazs, D. M. *et al. ACS Nano* **9**, 11951–11959 (2015)