PbS 量子ドット薄膜における光励起キャリアダイナミクス -量子ドットサイズの依存性-

Quantum dot size dependence of photoexcited carrier dynamics of PbS quantum dot film 中大理エ¹, 電通大², 九工大³

O北畠有紀子^{1,2}, 大図修平², 丁超², 張耀紅², 豊田太郎², 早瀬修二³, 片山建二¹, 沈青² Chuo Univ.¹, The Univ. of Electro-Commun.², Kyusyu Inst. Tech.³

°Y. Kitabatake^{1,2}, S.Ozu², C. Ding ², Y. Zhang², T. Toyoda², S. Hayase³, K. Katayama¹, Q. Shen² E-mail: <u>shen@pc.uec.ac.jp</u>

【緒言】近年次世代型太陽電池の候補の一つとして量子ドット太陽電池が注目されている。量子ドット (QD)の中で PbS コロイド QD は可視光から近赤外線領域まで光吸収スペクトルを制御しやすいことや安 価・安定に作製できるため、現在コロイド量子ドット太陽電池の中で最も適用されている。PbS 量子ドッ ト太陽電池の光電変換効率は未だ 11%¹であり、実用化に向けて更なる光電変換効率の向上が望まれてい る。光電変換効率を向上させるために、量子ドット粒径による光電変換特性の変化や電荷分離・再結合ダ イナミクスの解明などの基礎研究は大変重要である。特に QD の薄膜において QD 間の電荷分離・再結合 ダイナミクスおよび QD のサイズの依存性については未だ詳しく解明されていない。本研究では、光吸収 率の時間変化を測定する過渡吸収(TA)法を適用させることで、ピコ秒(ps)領域における PbS QD 薄膜内での 光励起キャリアの緩和過程を観測し、QD サイズによる光電変換特性への影響に関するメカニズムについて 検討を行った。

【実験】 粒径が異なる3種類(2.4 nm、3.0 nm、3.7 nm)の PbS QD 溶液を用意し、スピンコート法により配位子置換 (本研究では Br を置換)を行い、ガラス基板上に PbS QD 膜を作製した。Ti:Safpphire(波長 470 nm, パルス幅 150 fs) (ps-TA 装置)のパルス励起光を用いてサンプルを励起させ、probe 光波長は QD の最低励起エネルギーに 対応する波長(757 nm~1096 nm)とし、TA 応答を測定した。

【結果と考察】TA 測定では、励起光強度を十分に弱くすることで、励起 光強度に依存しない TA 応答を図1に示す。図1から PbS QD 薄膜におけ る TA 応答は QD のサイズに依存して変化することが分かった。この TA 応答に対して、二成分の指数関数を用いて Fitting を行うことで、緩和時間 τ₁、τ₂を算出した。この二つの緩和成分はそれぞれ QD 間での電荷移動過 程と光励起電子のトラップ過程に対応すると仮定できる。サイズが2.4 nm~3.7 nm の PbS 量子ドット膜における緩和寿命 τ1 および τ2 は、それぞれ 19~83 ps、150~345 ps であり、量子ドットのサイズが小さくなるほど寿命 は短くなった。さらにこの結果より、量子ドット間の距離と緩和速度定数 $k_1(\tau_1^{-1})$ および $k_2(\tau_2^{-1})$ との関係を図 2 に示す。量子ドット間の距離は TEM 像で観察することで算出した。図2より QD 間の距離が小さくなる につれ、緩和速度定数 k が速くなることが分かる。k の QD 間距離 d 依存 性をマーカス理論²の式 $k = k_0 \exp(-\beta d)$ より Fitting を行ったところ、 k_1 の d 依存性はマーカス理論と大変よく一致することが判明し、この緩和成分 は QD 間での電荷移動過程に対応することが示唆された。 QD 間での電荷 のトンネル定数 β は0.86 ± 0.08 ps^{-1} と算出できた。一方、もう一つの緩 和成分(速度定数:k₂)は光励起キャリアのトラップ過程に対応すると考 えられる。量子ドットの表面には多くの表面欠陥が存在³し、サイズが小 さいほど表面欠陥が多い可能性がアーバックエネルギーの値より示唆さ れている⁴。従って、QDのサイズが小さいほど電荷分離が向上する一

方、電荷トラップの確率も増加したと考えられる。以上の結果より、QDのサ イズが太陽電池に適用する際に光電変換効率に影響を与えることが考えられ る。実際に各サイズの量子ドットを用いた太陽電池の光電変換特性を比較した



量子ドット間距離と速度定数の関係

ところ、QDのサイズが大きくなるほど変換効率が向上したことが分かった。これはサイズが大きいQDの 薄膜内において電荷トラップ確率の減少が変換効率向上の要因の一つとして考えられる。

¹ M Liu, et al., Nature materials, 2017, **12**, 258.

² R. A Marcus, et al., Biochim Biophys Acta, 1985, 811, 265.

³ A.H Ip, et al., 2012, **7**, 577.

⁴ 北畠 etal.,第65回応用物理学会春季学術講演会