

APbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶の光物性と光励起キャリアダイナミクスおよび安定性Optical Properties and Photoexcited Carrier Dynamics and Stability of APbBr₃ Perovskite NCs○矢嶋祥太¹, 川畑健太郎¹, 劉峰¹, 張耀紅¹, 丁超¹, 豊田太郎¹, 早瀬修二¹, 沈青¹
(電通大基盤理工¹)Shota Yajima¹, Kentaro Kawabata¹, Feng Liu¹, Yaohong Zhang¹, Chao Ding¹,Taro Toyoda¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹(Univ. of Electro-Commun.¹)E-mail: yajima@jupiter.pc.uec.ac.jp

[序論] 近年、金属ハロゲン化ペロブスカイト材料を太陽電池などの光デバイスで利用する研究が注目されている。特にペロブスカイトナノ結晶 (NC) は、NC のサイズを変えることで光吸収・発光スペクトルを制御することが出来る。ペロブスカイト構造は、ABX₃ で表される構造で、X サイトに用いるハロゲンを変化させることによって光吸収・発光スペクトルを変化させることが出来る。一方で、A サイトでは、複数のカチオンを混合させることにより、発電効率や安定性が向上することが知られている[1]が基礎的な研究は不十分である。そこで、本研究では、APbBr₃(A:Cs, MA, FA)のペロブスカイトナノ結晶を作製し、結晶構造、光吸収・発光などの光物性、光励起キャリアダイナミクスについて評価を行い、特にA サイトによるそれらの変化について検討した。

[作製方法] 前駆体として、PbBr₂ をトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)に溶解させたものと A-オレート溶液を反応させることで NC を作製した。Cs-オレートは Cs₂CO₃ をオクタデセン(ODE)とオレイン酸(OA)、オレイルアミン(OAm)に溶解させ作製し、180°Cで合成した。MA-オレートと FA-オレートはそれぞれ MA 酢酸塩と FA 酢酸塩を ODE と OA, OAm に溶解させて作製し、室温で合成した[2]。

[結果と考察] 図1に光吸収・発光スペクトルを示す。表1に示すように、ストークスシフトによるエネルギーの損失は、CsPbBr₃<MAPbBr₃<FAPbBr₃ となることが分かった。発光量子収率 (PLQY) は CsPbBr₃ NC で 32%、MAPbBr₃ NC で 85%、FAPbBr₃ NC で 100%となった。図2に時間分解フォトルミネッセンスの結果を示す。 $y = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) + y_0$ の式を用いてフィッティングすることにより、表2に示すように光励起キャリアの緩和過程が CsPbBr₃ NC と MAPbBr₃ NC で3種類 (1つが無輻射緩和過程、2つが輻射緩和過程)、FAPbBr₃ で2種類 (輻射緩和過程) 観測された。PLQY の安定性の測定結果として、MAPbBr₃ は3週間で95%、FAPbBr₃ は5週間で85%の安定性が確認できた。これらの結果により、A サイトはペロブスカイトナノ結晶の光物性や光励起キャリアダイナミクスに影響を与えることが示唆される。詳細については検討中である。

表1 光吸収・発光スペクトルのピークと PLQY およびストークスシフト

	吸収ピーク [nm]	発光ピーク [nm]	ストークスシフト [meV]	PLQY [%]
CsPbBr ₃	516	520	18.3	32
MAPbBr ₃	514	519	23.3	85
FAPbBr ₃	520	528	35.8	100

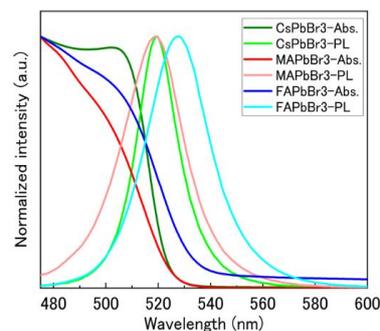


図1 光吸収・発光スペクトル

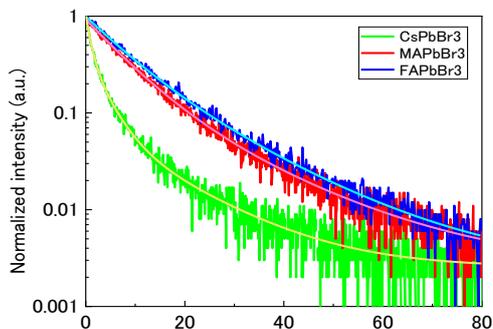


図2 TRPL 応答

表2 TRPL 応答をフィッティングすることにより求めた緩和時間

	τ 1/ ns	τ 2/ ns	τ 3/ ns	$\langle \tau \rangle$ /ns
CsPbBr ₃	0.87	2.8	11	6
MAPbBr ₃	0.18	7.2	18	11
FAPbBr ₃	7.6	17	-	12

[1] J. Xu et al., *Science* **367**, 1097-1104 (2020).[2] F. Liu et al., *Chem. Mater.*, **32**, 1089-1100 (2020).