

次世代光機能素材であるゼロ次元無機物ペロブスカイト ナノ結晶のパルス ESR 法による発光機構解明

神奈川大学 理学部化学科 河合明雄

Light Absorption and Emission Mechanisms of Perovskite Nano-crystal Quantum Dots as Studied by Optical Spectroscopy and Pulsed ESR Methods

Akio Kawai

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University

可視光の吸収や発光を示す perovskite ナノ結晶の量子ドットは、色素増感太陽電池に利用されて以来、大きな注目を集めている。本研究では、このような量子ドットにおける光吸収と発光の機構解明を目指し、2種類の試料で分光計測実験を行った。1つは有機無機ハイブリッド型の $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$ であり、過渡吸収法の測定から比較的大きなナノ結晶で蛍光よりも長寿命の暗状態が存在することを示した。また C_{60} 分子を吸着させた場合、 C_{60} との相互作用に起因した発光バンドが、量子ドットのバンドギャップエネルギーよりも 70nm 程度ブルーシフトすることが分かった。2つ目は、Mn をドーピングした CsPbCl_3 量子ドットで、ESR 分光によって Mn 原子間の相互作用が濃度からの予測より大きいことを示した。

Perovskite nanocrystal quantum dots, which absorb and emit visible light, have received a great attention, since they were used in dye-sensitized solar cells. In this study, we made spectroscopic measurements with two types of samples to elucidate the mechanisms of light absorption and emission in such quantum dots. One is the organic-inorganic hybrid type $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$ quantum dots. The transient absorption measurements showed that relatively large nanocrystals have a dark state with a longer lifetime than fluorescence of quantum dots. It was also found that when C_{60} molecules were adsorbed, the emission band due to the interaction with C_{60} was blue-shifted by about 70 nm from the bandgap energy of the quantum dots. The second is Mn-doped CsPbCl_3 QDs, which was investigated by ESR. It was showed that the interaction between Mn atoms is larger than predicted from the concentration of doped Mn.

1. はじめに

perovskite ナノ結晶を用いた量子ドットは、わが国において色素増感太陽電池に使われる有機色素の代替材料としての活用が成功し^[1]、世界で広く注目される光機能性素材である。これまで、 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) のような有機無機ハイブリッド型の結晶が検討され、簡便な電池製造法の実現や 20% におよぶ高いエネルギー変換効率が達成されている^[2,3]。また、最近では、有機色素の代替物質として、無機化合物のみからなる perovskite ナノ結晶の研究が進んでいる^[4]。例えば、私の共同研究者である Samanta 教

授(インド・ハイデラバード大学)のチームは CsPbBr₃ などのナノ結晶を合成し、その蛍光特性を評価している^[5,6]。これらの無機系結晶では、(1)太陽光の高い吸収能力、(2)損失の少ない光エネルギー利用、の2点に潜在的な強みがある。このように、perovskite ナノ結晶を量子ドットとして用いる素材は、次世代の優れた光機能材料の候補として期待されている。しかし、この素材がなぜ光エネルギー損失を抑えられるのかは明確になっておらず、また強い光照射下で光エネルギー損失が低下して光物性が改善するなど、奇妙な性質も多い。さらには、perovskite 量子ドットへのドーパントの影響^[7,8]や他の分子とどのような相互作用や反応を示すか^[9]について、解明すべき課題が多い。今後の新素材開発に向けた指針を設定する際は、perovskite 量子ドットの光吸収や発光に対する深い学理的探究が必要である。

本研究では、このような背景のもとで、数多ある perovskite ナノ結晶の量子ドットの中から特徴のある2種を取り上げる。ひとつは、比較的早くから利用されてきた(CH₃NH₂)PbX₃ (X=Cl,Br,I)のシリーズで、可視部でエネルギーの高いバンドギャップを持ち、かつ合成が容易な(CH₃NH₂)PbBr₃ 量子ドットを取り上げる。もう1つは、磁性を持つ Mn 原子をドーブした無機 perovskite である Mn ドープ CsPbCl₃ 量子ドット^[7,8]を対象とする。前者では分光計測による励起状態緩和の解明を目指し、後者では磁性ドーパントの励起緩和への影響を調べる。

2. 実験

2.1 試料調整

本研究では、perovskite 量子ドットとして(1) Mn をドーブした CsPbCl₃、および(2)有機無機ハイブリッドタイプの(CH₃NH₂)PbBr₃の2種類を用いた。(1)の Mn ドープ CsPbCl₃については共同研究先の Samanta 教授からトルエン溶液として供給を受けた。この量子ドットの寿命は7日程度であった。また(2)の(CH₃NH₂)PbBr₃については、既報^[10]を参照に合成し、トルエン溶液として試料を得た。以下に合成の概略を記す。白色固体の PbBr₂ 0.8 g および CH₃NH₂・HBr 0.3 g を N,N-dimethylformamide 10 ml に溶解し、量子ドット界面を保護するために Oleic acid および n-Octylamine を各 1 ml 程度添加した。この溶液を、激しく攪拌しているトルエンに滴下することで、(CH₃NH₂)PbBr₃ の perovskite 量子ドットが速やかに生成した。トルエン溶液は黄緑色を呈し、黄色の沈殿も生じた。黄色固体で懸濁した黄緑色のトルエン溶液を適量とり、遠心分離(7000 rpm, 3分)をかけることで透明な量子ドット溶液を得た。(2)の量子ドットのトルエン溶液の寿命は1週間程度であり、量子ドットが消失すると無色透明な溶液および白色沈殿となった。

2.2 分光計測

量子ドットのトルエン溶液に対し、紫外可視分光光度計(島津製作所、UV1900)および蛍光分光光度計(島津製作所 RF6000)を用い、電子スペクトルや発光スペクトルを得た。測定はすべて室温で行った。

過渡吸収の測定では、励起光源に Nd³⁺YAG レーザー(Continuum, Surelite)の第3高調波(355 nm, 10 ns, 1 Hz, 32 μJ/pulse)を用い、過渡吸収モニタ光にはレーザーと同期させた Xe フラッシュランプ(日進, パルス幅 15 μs)を用いた。モニタ光は分光器(ニコン, P250)で波長分散させ、光電子増倍管で検出した。試料は蛍光測定用の石英4面セルを用い、必

要に応じて気体 Ar のバブリングによる脱酸素を行った。

2.3 電子スピン共鳴(ESR)測定

常磁性種を含む量子ドットの ESR 計測には、レーザー光照射しながらの計測が可能なパルス ESR 分光装置(Bruker E580)を用いた。サンプルとしては、溶液試料を内径 3mm の石英管に入れ、Ar ガスによるバブリングで脱酸素したものをを用いた。測定は 293K で行った。

3. 結果と考察

3.1 (CH₃NH₂)PbBr₃量子ドット

Fig.1 は、作成した(CH₃NH₂)PbBr₃ 量子ドット(MAPbBr-QD)のトルエン溶液に対して得られた吸収スペクトルおよび分散蛍光スペクトルである。吸収スペクトルには 535nm 付近で立ち上がり(点線)がみられ、作成した MAPbBr-QD のバンドギャップエネルギーに相当すると考えられる。この結果を反映し、紫外励起の分散蛍光スペクトルには 535nm をピーク波長とする発光バンドが観測された。ナノ秒 YAG レーザーによる蛍光強度時間変化を観測したところ、蛍光寿命は 10ns 以内と見積もられ、バンドギャップ間の光学遷移による発光として合理的であった。本研究では TEM などによる粒子サイズの計測を行っていないが、明確なバンドギャップを示す分光結果を得たことから、10~20nm 程度の大きさのナノ粒子が生成したと解釈した。MAPbBr-QD における励起状態のトラップサイトとして暗状態の存在を仮定し、過渡吸収法による光励起後の短寿命状態の観測を行なった。遠心分離によって懸濁のない溶液を用いた場合、可視波長領域で明確な過渡吸収は観測されなかった。従って、暗状態を確認することはできなかった。一方、懸濁が残った程度に遠心分離をかけた試料では、レーザー照射直後に Fig.2 に示したような過渡吸収スペクトルが観測された。このスペクトル強度の時間変化を測定したところ、60ns 程度の寿命をもつ単一指数減衰成分があることが分かった。この寿命は、溶存酸素濃度の影響を受けなかった。懸濁液では、沈殿し易い比較的大きなサイズの MAPbBr-QD が混ざっていると推察されるため、この過渡種は MAPbBr-QD サイズが大きいナノ結晶で現れる可能性がある。この他に興味深いこととして、モニタ波長 750nm 近辺に 355nm 光励起後 1500ns でブリーチングが観測されている。この特徴は、顕濁度合いが高いほど顕著に見

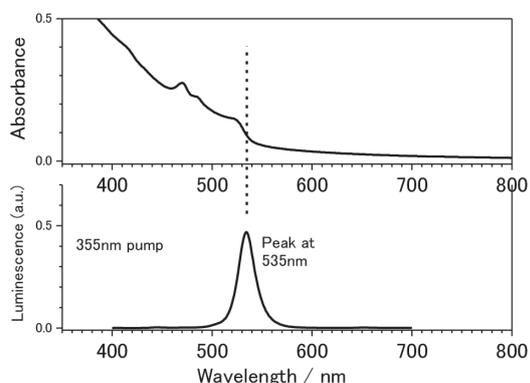


Fig.1 Absorption and dispersed photoluminescence spectra of MAPbBr-QD in toluene.

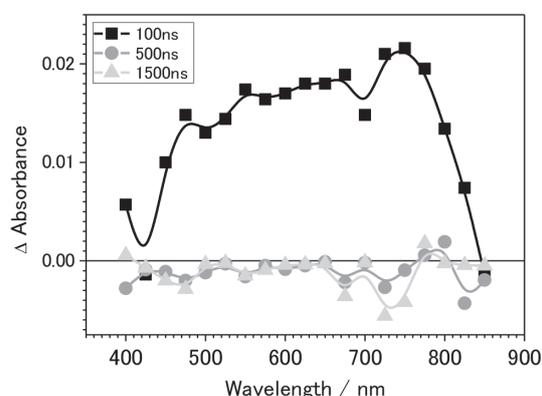


Fig.2 Transient absorption spectra measured after 355nm laser excitation of MAPbBr-QD in toluene.

られた。このような時間変化の例として 750nm の光でモニタした過渡吸収信号の時間変化曲線を Fig.3 に示した。ブリーチング信号は、初期の 60ns 程度の過渡吸収(上向き)と比べて時間変化が遅く、数 μ 秒に渡っている。このような長時間の変化は、凝縮相物質の室温における電子励起状態としては考えにくく、大きなナノ粒子の光エネルギーによる形状変化のような過程を観測していると推察した。

つぎに、懸濁の無い透明な MAPbBr-QD トルエン溶液に対し、フラレーン C₆₀ のトルエン溶液を混合(体積比 2:1)した場合の変化を検討した。この実験で観測した吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを Fig.4 に示す。混合溶液では、460~400nm の波長領域に、MAPbBr-QD および C₆₀ 単独では存在しない強い吸収バンドが現れている。これは、C₆₀ が MAPbBr-QD 界面に吸着して生じた電荷移動吸収帯と考えている。この混合溶液中の MAPbBr-QD では、発光バンドも 2 種類が観測された。一つが 532nm 付近に見られ、MAPbBr-QD のみの場合のバンドギャップ遷移と同じである。もう一方は、458nm 付近に現れた新しいバンドで、MAPbBr-QD のバンドギャップ遷移エネルギーが 70nm もブルーシフトしている。これは、C₆₀ との電荷移動相互作用によると解釈した。通常、有機分子の電荷移動発光では、相互作用する前の分子の HOMO-LUMO ギャップに相当するエネルギーよりも低い波長の発光となる。今回のブルーシフトの原因としては、より複雑な相互作用が関与している可能性がある。最後に、この MAPbBr-QD と C₆₀ の相互作用したサンプルで過渡吸収を測定した。信号が大変微弱であったが、数 10ns 程度の寿命の過渡吸収が 600~800nm にかけてみられた。これは、MAPbBr-QD 界面に吸着した C₆₀ との相互作用で生じたトラップサイトの吸収である可能性がある。

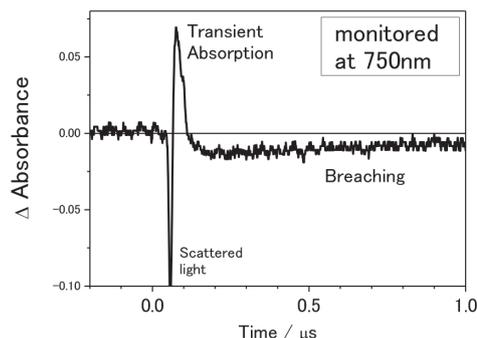


Fig.3 Time-profile of Transient absorption signal at 750 nm for MAPbBr-QD in toluene.

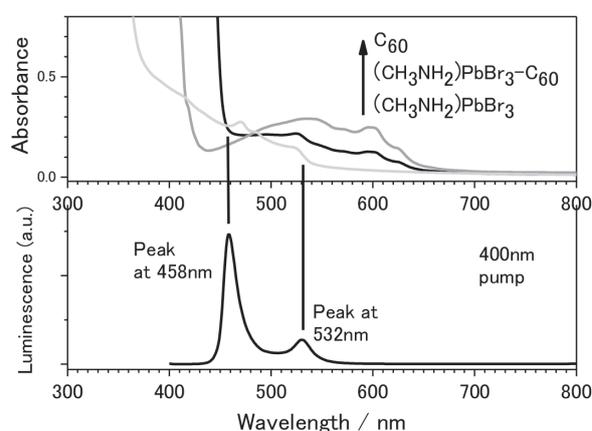


Fig.4 (up) Absorption of QD, C₆₀, and their mixture in toluene. (down) Dispersed emission spectra of QD and C₆₀ mixture.

3.2 MnドーブCsPbCl₃量子ドット(Mn-QD)

Samanta 教授より提供を受けた Mn-QD のトルエン溶液について、紫外可視吸収スペクトルを測定し、400nm 付近にバンドギャップをもつ量子ドット特有のスペクトルを得た。このサンプルに対し、Mn 原子間の相互作用がどの程度強いのかについて、ESR 分光法による研究を行なった。Fig.5 は、293 K で計測した脱酸素したトルエン溶液に対する ESR スペクトルである。3430 G を中心として 500 G 程度に広がった微分波形のブロードな信号が観測されている。Mn の ESR では、5 重の超微細分裂が 500 G 程度に渡って観測されるが、Mn 濃度が高い溶液ではスピン双極子相互作用やスピン交換相互作用によってブロードニングを起し、分裂した構造が消失する。今回の ESR スペクトルは Mn 間の相互作用が

極めて高い場合に相当する。Mn-QD 内部は固体であるため、Mn 原子の並進拡散は起こらない。従って、ドーパされた Mn 間の距離が、スピン双極子相互作用あるいはスピン交換相互作用できるくらい近いと考えられる。Mn ドープ量と ESR 線型の関係は一般的な無機ナノ結晶で調べられており^[11]、今回のスペクトルは Mn ドープ量が 25% 以上の濃度に相当する。これは、合成した試料の Mn ドープ量 10~15% よりかなり高い見積もり値となった。従って、Mn-QD 内の Mn 原子は、いくつかの Mn が凝集したクラスターのような構造をとっている可能性がある。

4. 結論

perovskite ナノ結晶の量子ドットについて、その光吸収や発光機構の解明に資する暗状態の情報を得るため、分光計測実験を行った。量子ドットの素材として、有機無機ハイブリッド型の $(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbBr}_3$ および無機物のみの CsPbCl_3 を扱った。前者では過渡吸収測定で暗状態の検出を試みた。バンドギャップ発光が安定的に得られる小さな量子ドットでは、暗状態が見られなかった。一方、溶液として不安定な比較的大きな量子ドットでは、バンドギャップ発光より長い 60 ns 程度の寿命をもつ暗状態が検出された。また、 C_{60} 分子を量子ドット溶液に添加した実験では、電荷移動のような分子間相互作用に基づく新しい電子状態の存在が吸収および発光スペクトルの解析から明らかになった。特に、量子ドットのバンドギャップ波長より 70 nm もブルーシフトした発光が見られたことが興味深い。後者の試料では、Mn をドーパした CsPbCl_3 量子ドットを扱った。ドーパントである Mn が作り出すと推察される暗状態の発現について、Mn の電子スピン状態の ESR 解析から解明を試みた。ESR スペクトルには Mn の超微細構造が観測され、Mn 原子間の相互作用が濃度からの予測より大きいことが分かった。この研究は、レーザー照射下での暗状態の観察を計画していたが、2020 年以降の COVID 19 パンデミックの影響でサンプル提供元の Samanta 教授との国際共同研究が中断し、Mn-QD の研究は一時休止となった。今後、パンデミックが収まり次第、国際研究協力を再開し、暗状態のパルス ESR による時間分解計測を実行する。

5. 謝辞

本研究は、日本板硝子材料工学助成会の助成金の支援によって行われた。同財団に深く感謝申し上げる。Mn-QD 試料の供与および研究への助言で、Anunay Samanta 教授 (Univ. Hyderabad, India) に感謝申し上げる。

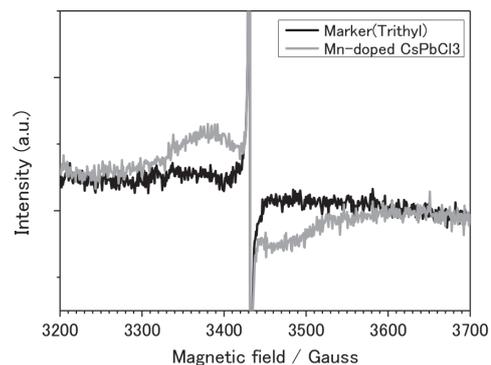


Fig.5 ESR spectrum of Mn-QD in toluene at 293 K.

6. 参考文献

- [1] A.Kojima, K.Teshima, Y.Shirai, T.Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050 (2009).
- [2] M.A.Green¹, A.Ho-Baillie¹, H.J.Snaith, M.Green, A.Ho-Baillie, H.Snaith, *Nature Photon* 8, 506 (2014).
- [3] Y.Zhou, L.You, S.Wang, et al., *Nat Commun* 7, 11193 (2016).
- [4] G.L.Protesescu, S.Yakunin, M.I.Bodnarchuk, F.Krieg, R.Caputo, C.H.Hendon, R. Xi Yang, A.Walsh, M.V.Kovalenko, *Nano Lett.* 15, 3692 (2015).
- [5] S.Seth, A.Samanta, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 4461 (2017).
- [6] S.Seth, A.Samanta, *J.Phys.Chem.Lett.* 9, 176 (2018).
- [7] A.De, N.Mondal, A.Samanta, *Nanoscale*, 9, 16722 (2017).
- [8] B.Náfrádi, P.Szirmai, M.Spina, et al., *Nat Commun* 7, 13406 (2016).
- [9] J.Xu, A.Buin, A.Ip, et al., *Nat Commun* 6, 7081 (2015).
- [10] J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park, *Nanoscale*, 3, 4088 (2011).
- [11] N.F.Djaja, R.Saleh, *Materials Sciences and Applications*, 3, 245 (2012).