



有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイトの単一粒子発光に関する研究

狩俣, 出

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2020-03-25

(Date of Publication)

2021-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7704号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007704>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイト
の単一粒子発光に関する研究

令和2年1月

神戸大学大学院理学研究科

狩俣 出

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 緒言 | 1 |
| 1.1 有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト | 2 |
| 1-1-1 ペロブスカイト構造 | 2 |
| 1-1-2 有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト | 2 |
| 1-1-3 太陽電池への応用 | 3 |
| 1-1-4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイトの特徴 | 4 |
| 1-1-5 発光材料への応用 | 7 |
| 1-1-6 ハロゲン交換反応 | 7 |
| 1-1-7 研究目的 | 8 |
| 参考文献 | 12 |
| 第 2 章 ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測 | 17 |
| 2.1 研究内容 | 18 |
| 2-1-1 研究背景と目的 | 18 |
| 2-1-2 研究方法 | 19 |
| 2.2 実験 | 20 |
| 2-2-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の合成 | 20 |
| 2-2-2 蛍光顕微鏡観測 | 20 |
| 2.3 実験結果と考察 | 21 |
| 2-3-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の構造的・光学的特徴 | 21 |
| 2-3-2 単一粒子発光観測 | 26 |
| 2-3-3 フォトアクティベーション | 29 |
| 2-3-4 キャッピング剤 | 31 |
| 参考文献 | 34 |

| | |
|--|----|
| 第 3 章 ハロゲン交換反応のその場観察 | 36 |
| 3.1 研究内容 | 37 |
| 3-1-1 研究背景と目的 | 37 |
| 3-1-2 研究方法 | 38 |
| 3.2 実験 | 38 |
| 3-2-1 マイクロサイズ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の合成 | 38 |
| 3-2-2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液 | 38 |
| 3-2-3 ハロゲン交換反応のその場観察 | 39 |
| 3-2-4 蛍光顕微鏡観測 | 40 |
| 3.3 実験結果と考察 | 41 |
| 3-3-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の構造的・光学的特徴 | 41 |
| 3-3-2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の濃度決定 | 42 |
| 3-3-3 バルクサンプルのハロゲン交換反応 | 44 |
| 3-3-4 ハロゲン交換反応のその場観察 | 45 |
| 3-3-5 過渡種の発光 | 52 |
| 3-3-6 増幅自然放出(Amplified Spontaneous Emission; ASE) | 57 |
| 参考文献 | 60 |
| 第 4 章 ヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクス | 63 |
| 4.1 研究内容 | 64 |
| 4-1-1 研究背景と目的 | 64 |
| 4-1-2 研究方法 | 65 |
| 4.2 実験 | 65 |
| 4-2-1 ヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ マイクロ結晶 | 65 |
| 4-2-2 蛍光顕微鏡観測 | 65 |
| 4.3 実験結果と考察 | 66 |
| 4-3-1 ヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の構造的・光学的特徴 | 66 |
| 4-3-2 発光寿命測定 | 68 |
| 4-3-3 空間分解発光寿命測定 | 75 |
| 4-3-4 キャリアダイナミクスのシミュレーション | 79 |
| 参考文献 | 85 |

| | |
|--|-----|
| 第 5 章ペロブスカイトナノ粒子におけるイオン・電荷キャリアダイ ナミクス | 88 |
| 5.1 研究内容 | 89 |
| 5-1-1 研究背景と目的 | 89 |
| 5-1-2 研究方法 | 91 |
| 5.2 実験 | 93 |
| 5-2-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子の合成 | 93 |
| 5-2-2 フローセルを用いたハロゲン交換反応 | 94 |
| 5-2-3 二色イメージング | 95 |
| 5.3 実験結果と考察 | 96 |
| 5-3-1 交換反応における発光・吸収スペクトルのバルクサンプル測定 | 96 |
| 5-3-2 交換反応における結晶構造変化 | 97 |
| 5-3-3 交換反応のメカニズム | 103 |
| 5-3-4 単一粒子発光のその場観測 | 105 |
| 5-3-5 反応ダイナミクス | 107 |
| 5-3-6 構造転移ダイナミクス | 110 |
| 5-3-7 暗状態 | 111 |
| 参考文献 | 114 |
| 第 6 章 総括 | 118 |
| 業績一覧 | 122 |

第 1 章

緒言

1-1 有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト

1-1-1 ペロブスカイト構造

ペロブスカイトとは一般的に ABX_3 の組成式で表される化合物であり、図 1-1 に示すような結晶構造を有する。6 個の X アニオンと 1 個の B カチオンから構成される BX_6 八面体の周りに 8 個の A カチオンが取り囲んでおり、A サイトには Ba^{2+} や Ca^{2+} 、B サイトには Ti^{4+} や Fe^{3+} 、X サイトには O^{2-} やハロゲンなどが入る。

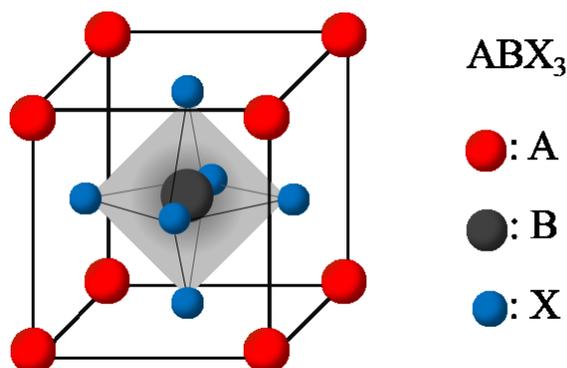


図 1-1. ペロブスカイト型結晶構造.

ペロブスカイト構造を有する化合物として $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ などの金属酸化物があり、圧電効果や強誘電性、高温超電導性を示すことから様々な分野で研究されている。

1-1-2 有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト

A サイトに $CH_3NH_3^+$ や $(NH_2)_2CH^+$ などの有機分子、B サイトに Sn^{5+} や Pb^{5+} などの重金属、X サイトにハロゲン ($X = Cl^-$ 、 Br^- 、 I^-) を有するものを有機金属ハロゲン化物ペロブスカイトと呼ぶ。A サイトを中心にして結晶構造を表すと、図 1-2 に示すように八面体のハロゲン化金属によって形成される構造体の間隙に有機分子が入り込んだような結晶構造をしており、有機物と無機物の両方を含むことから有機-無機ハイブリット型ペロブスカイトと呼ばれることもある。

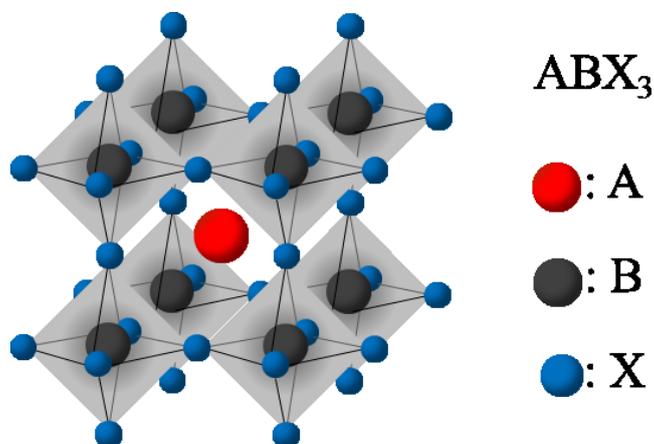


図 1-2. A サイトを中心にした場合のペロブスカイト型結晶構造。

一般に図 1-2 に示すようなペロブスカイト構造を形成するためには、式 1-1 で表される許容係数 t の値が $0.8 < t < 1.1$ でなければならない¹⁻³。

$$t = \frac{r_A + r_x}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (1-1)$$

r_A 、 r_B 、 r_x は各サイトに入るイオンのイオン半径であり、 $t=1$ の時に理想的な立方晶ペロブスカイト構造を形成する。APbX₃ (X = Cl⁻、Br⁻、I⁻) の A サイトに入れることができるカチオンのイオン半径を $0.8 < t < 1.1$ の範囲で見積もると $1.6 \text{ \AA} < r_A < 3.1 \text{ \AA}$ となる^{4,5}。

1-1-3 太陽電池への応用

2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂 力からは、光吸収層として CH₃NH₃PbX₃ (X = Br⁻、I⁻) ペロブスカイトを用いた色素増感型太陽電池を世界で初めて報告した⁶。従来の色素増感型太陽電池と同様に、電子輸送層であるメソ結晶の酸化チタンの上にナノ構造体のペロブスカイト層を形成し、その上に電解質溶液を用いたデバイス構造を用いた。光電変換効率は CH₃NH₃PbBr₃ で 3.13%、CH₃NH₃PbI₃ で 3.81% を示したが、正孔輸送材料として用いた電解質溶液はペロブスカイトに対して非常に不安定であるため、太陽電池の性能向上のためにはペロブスカイト層の安定性という深刻な問題があった。

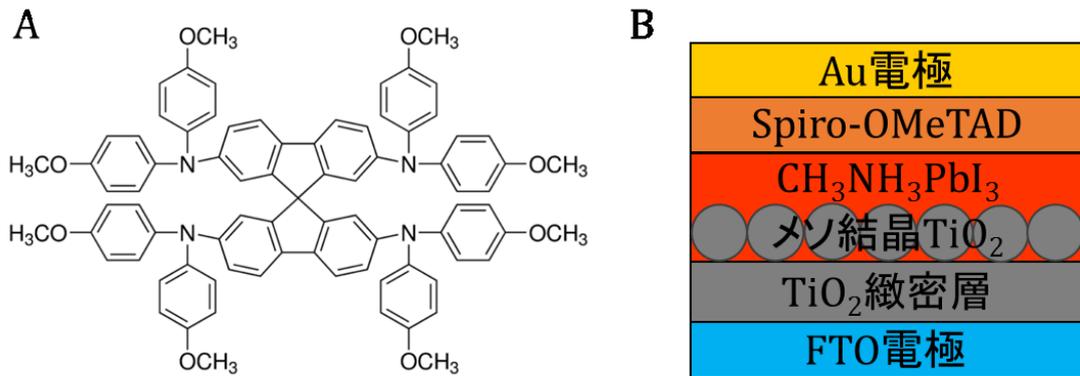


図 1-3. (A) spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene)の構造式。(B) ペロブスカイト型太陽電池のデバイス構造の概略図。

2011年に韓国の Nam-Gyu Park とスイスの Michael Grätzel らはこの問題を解決するために、正孔輸送材料として電解質溶液の代わりに固体の spiro-OMeTAD(図 1-3-A)を用いたペロブスカイト型太陽電池を開発した⁷。これによりペロブスカイトの安定性が飛躍的に向上し、変換効率は 9.7%を記録した。このときのデバイス構造の概略図を図 1-3-B に示す。

FTO とはフッ素ドーパド酸化スズ(F-doped Tin Oxide)の略称で、酸化スズにフッ素をドーパしたものである。透明電極として色素増感型太陽電池などにも使用されている。TiO₂緻密層は FTO 電極表面の凹凸を抑制すると共に、FTO 電極とペロブスカイトが直接接触することで起こる逆電子移動を防ぐために用いられる。メソ結晶 TiO₂ は光吸収層であるペロブスカイトの体積を大きくするためのベースとしての役割と、ペロブスカイト内で生成した電子を電極まで輸送する役割を持つ。Spiro-OMeTAD は正孔受容体であり、ペロブスカイトから電極までの正孔輸送体として用いられる。正孔受容体としては spiro-OMeTAD の他に PEDOT:PSS や NiO_xなどが使用される。Spiro-OMeTAD を用いたことで当時のペロブスカイト型太陽電池の最大変換効率を大きく更新し、色素増感型太陽電池や有機太陽電池と並ぶ新たな太陽電池として注目を集めるようになった^{8,9}。

1-1-4 CH₃NH₃PbX₃ ペロブスカイトの特徴

2011年に初めて CH₃NH₃PbX₃ ペロブスカイト型太陽電池が報告されて以降、ペロブスカイト層の作成方法やデバイス構造の改良が行われ、光電変換効率は 25%を達成している(2020年1月)。図 1-4 に各種太陽電池の変換効率の推移を示す¹⁰。従来の色素増感型太陽電池や有機太陽電池と比較するとその発展速度は急速であり、シリコン単結晶型太陽電池の最高変換効率が 26%であることからシリコンに代わる新たな太陽電池として注目されている。ここではペロブスカイト型太陽電池が急速に発展している理由について、ペロブスカイトの物理的・光学的特徴の観点から述べる。

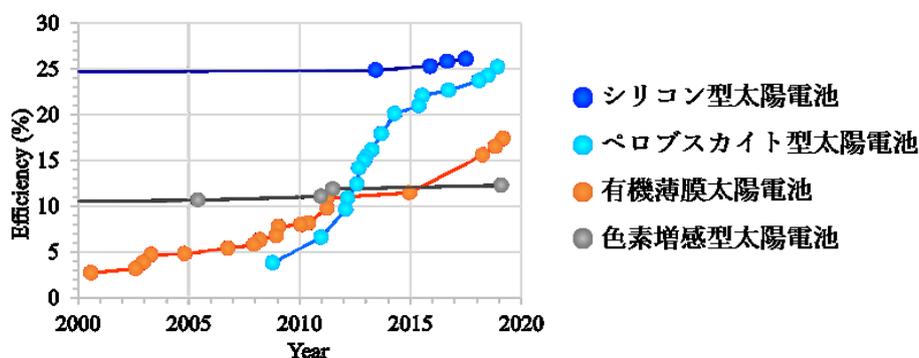


図 1-4. 各種太陽電池の光電変換効率の推移(2020年1月)¹⁰。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイト ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) は以下のような特徴がある。

- 1 溶液プロセスによってペロブスカイト層を作製できる。
- 2 高温加熱処理を必要としない。
- 3 可視光領域内に高い光吸収係数を示す。
- 4 ペロブスカイト層内を電荷キャリアが拡散できる。
- 5 ハロゲンの組成によってバンドギャップを調節できる。

1、2 の特徴は太陽電池を作成する上で重要なものである。ペロブスカイト層を作成する方法は大別して 2 種類あり、1 つ目はペロブスカイトの前駆体である PbX_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ を溶かした前駆体溶液を基板上にスピコートした後に焼結する方法で、2 つ目はスピコートによって予め PbX_2 を製膜した基板を $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 溶液に浸した後に焼結する方法である¹¹⁻¹³。いずれも室温で行うことができ、焼結過程も 100°C 以下と比較的低温で行うことができる。溶液プロセスにより作成できることでスピコート法などの簡便な方法によってペロブスカイトを製膜でき、また印刷プロセスによる大面積太陽電池への応用も可能となる¹⁴。

3 の特徴はペロブスカイト型太陽電池が高い変換効率を示す理由の 1 つである。ペロブスカイトは可視光領域に幅広い吸収帯を示し、 800 nm 以下の光を吸収することができる。また、光吸収係数も色素増感型太陽電池に用いられる色素分子よりも 1 桁大きい値を示す^{15,16}。

4 の特徴はペロブスカイトが他の有機太陽電池や色素増感型太陽電池とは大きく異なる特徴で、ペロブスカイト層は光を吸収する役割と生成した電荷キャリアを輸送する役割の両方を果たしている。このことは 2012 年に宮坂と H. J. Snaith らの研究によって明らかにされた。彼らは電子受容体であるメソ結晶 TiO_2 の代わりにメソ結晶 Al_2O_3 を用いたペロブスカイト型太陽電池を開発した。図 1-5-A に示すように、 Al_2O_3 の伝導帯のエネルギー準位はペロブスカイトの伝導帯よりも上の準位に位置するため、ペロブスカイト内で生成した電子が Al_2O_3 へ電荷移動することは起こらないはずである。しかしながらメソ結晶 Al_2O_3 を用いたデバイスは 10.9% の変換効率を示したことから、メソ結晶 Al_2O_3 はペロブスカイトを基板上に吸着させるための土台としての役割しか果たしておらず、ペロブスカイト自体が電子輸送の役割を持っていることが示された¹⁷。さらに、2013 年に H. J. Snaith らは光励起によって生成した電子と正孔が $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト層内を $\sim 100\text{ nm}$ 以上拡散することを示し、さらに $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に塩素をドープレした $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ では、電子と正孔の拡散距離が $\sim 1000\text{ nm}$ まで拡張することを明らかにした¹⁸。図 1-5-B にこの時の各電荷の拡散係数と拡散距離を示す。これらの結果は、

ペロブスカイト層の厚さを大きくすることでより多くの光を吸収させることができることを示している。有機太陽電池では、光励起によって生成した励起子が界面で電荷分離することで光電流が生成するが、励起子の拡散距離が数十 nm と短いために光吸収層の膜厚は制限されてしまう。

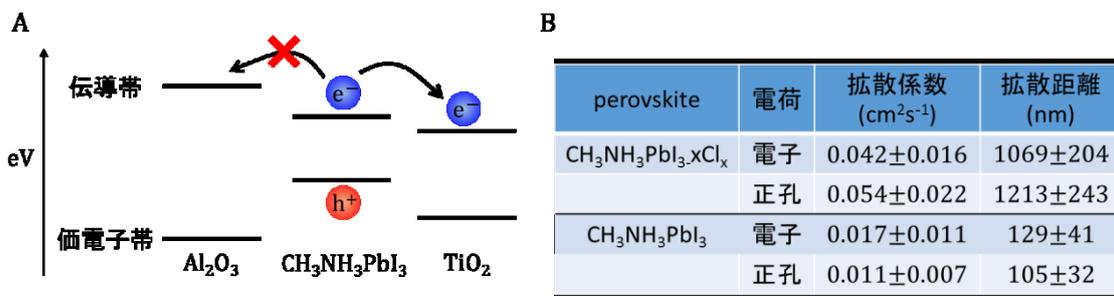


図 1-5. (A) CH₃NH₃PbI₃、TiO₂、Al₂O₃それぞれの伝導帯、価電子帯のエネルギーダイアグラム。(B) 電子と正孔のそれぞれの拡散係数および拡散距離。拡散係数および拡散距離は1次元の値を示す。

ペロブスカイトの特徴として5のハロゲンの多様性がある。有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイトを構成するハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素があり、図 1-6-A に示すようにそれぞれのバンドギャップは塩素体(1.2 eV)、臭素体(1.8 eV)、ヨウ素体(2.3 eV)となる¹⁹⁻²¹。これらのハロゲンイオンは任意の組成比で混合することができ、図 1-6-B に示すようにハロゲン組成比によって可視光領域でバンドギャップを幅広く調節することができる^{22,23}。バンドギャップを調節できることで、異なるバンドギャップの光吸収層を組み合わせたタンデム型太陽電池への応用研究が可能となる^{24,25}。また、太陽電池に使用されるヨウ素体の CH₃NH₃PbI₃は臭素体の CH₃NH₃PbBr₃よりも安定性が低いという問題点があるが、臭素体とヨウ素体を混合させることで高い変換効率を維持しながら安定性を向上させることができる²⁶。

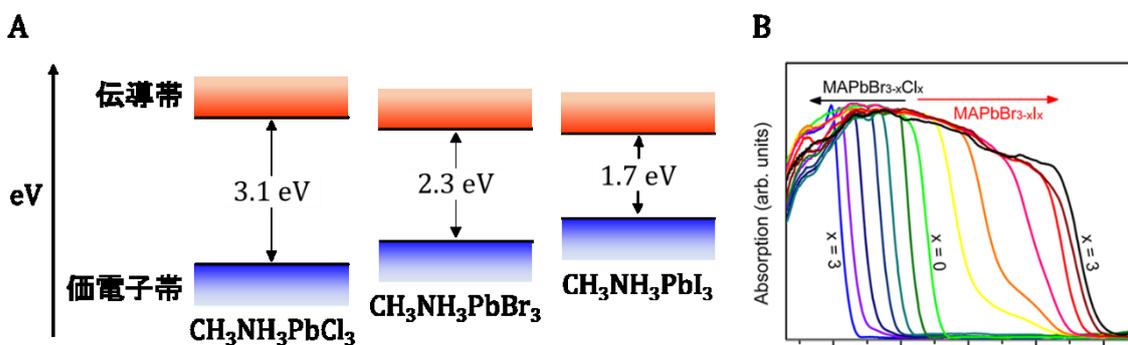


図 1-6. (A) CH₃NH₃PbX₃(X = Cl⁻、Br⁻、I⁻)のエネルギーダイアグラム。(B) 混合ハロゲンペロブスカイトの UV-vis 吸収スペクトル。

1-1-5 発光材料への応用

これまで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイトの太陽電池への応用について述べてきたが、強い発光を示すこともペロブスカイトの大きな特徴の一つであり、実際に LEDs やレーザーなどの光学デバイスへの応用研究が盛んに行われている²⁷⁻²⁹。ペロブスカイトの発光量子収率は薄膜の状態では~70%と非常に高い値が報告されているが、この値は同じように発光を示すII-IV族無機半導体の~15%と比較すると非常に大きな値である²⁷。高い光電変換効率と共に強い発光を示すことは他の半導体材料にはない特筆すべき特性であり、これは以下に記述するペロブスカイト内に生成する電荷キャリアの優れた光物理学的特性によってもたらされる³⁰。

1-1-4 でペロブスカイト内に生成した電荷キャリアは 1000 nm 以上も拡散することを述べたが、ペロブスカイトでは光励起によって励起子が解離した状態である自由電荷(電子と正孔)が生成し、その生成速度は数ピコ秒と非常に速い^{31,32}。これは、有機太陽電池や色素増感型太陽電池では光励起によって有機分子内に励起子が生成するのは異なる特性である。生成した自由電荷は、 TiO_2 や spiro-OMeTAD などの電荷抽出層が存在する場合には 90%の効率で電荷移動を起こすが、電荷抽出層が存在しない場合では数百ナノ秒もの間ペロブスカイト内に存在し、それらが効率よく再結合を起こすのである(10)。輻射再結合の起こり易さを示す再結合係数の値は $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であり、発光材料に応用されている無機半導体 GaAs の $7.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ に匹敵する³³。ペロブスカイトは光励起によって自由電荷が生成し、その自由電荷は長寿命で長距離拡散すると共に輻射再結合が高効率で起こるのである。また、自由電荷を失活させる過程として欠陥による無輻射のトラップ過程があるが、ペロブスカイトにおける欠陥密度は $5.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ であり、アモルファスシリコンの $10^{13}-10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と比較して非常に小さい値を持つことも高い光電変換効率と発光量子収率を合わせ持つ理由の一つである³⁴。

1-1-6 ハロゲン交換反応

ペロブスカイトの半導体としての電荷キャリア特性について述べてきたが、ペロブスカイトは、ハロゲン交換反応を起こすことが知られている^{22,26,35,36}。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ペロブスカイトは、室温でヨウ素イオン(塩素イオン)を含む溶液と反応させることで、任意の組成比の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x; x=0-3)$ に変えることができる。また、この反応は可逆的に起こり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x)$ に臭素イオンを反応させることで、元の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が得られる。ペロブスカイトのバンドギャップはハロゲン組成に大きく依存することから、ハロゲン交換によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (3.1 eV) から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (1.7 eV) の間で幅広くバンドギャップを調節することができる。さらに、ハロゲン交換反応は、結晶モルフォロジーを維持したまま組成を変えることができるため^{22,37}、ペロブスカイト結晶を合成した後の後処理によって組成を変えることがで

きる。ハロゲン混合ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$) は、合成段階で直接的に得ることができるが、ハロゲンによって結晶成長の速度や、溶媒に対する溶解度が異なるために^{29,38}、組成が均一な結晶を得るための条件検討が必要である。ハロゲン交換反応は、室温で容易に行える点でも、ハロゲン混合ペロブスカイトを得るための有用な方法である。

また、イオン交換反応は、半導体ナノ粒子のサイズや形状を維持したまま化学組成を変えることができ、また、バンドギャップが異なる半導体が接合している、ヘテロ構造を作りだすことができる³⁹⁻⁴²。ヘテロ構造を持つナノ粒子は、電荷キャリアを空間的に局在・非局在化することができ、単一構造では達成できないキャリア特性の発現によって、高効率な光触媒や太陽電池、発光材料を実現することができる^{43,44}。ハロゲン交換反応を示すペロブスカイトに応用することで、ペロブスカイトの高機能化が期待できる。

1-1-7 研究目的

ペロブスカイトの太陽電池および発光材料への応用研究は発展している一方で、ペロブスカイトに関する基礎的理解は十分ではない。特に、半導体の動作原理の理解に必要な電荷キャリアダイナミクスに関しては、過渡吸収や発光寿命測定など種々の分光学的測定による研究は多数報告されているが、電荷キャリアダイナミクスとペロブスカイト結晶との構造的特徴の関係性は明らかではない。ペロブスカイトの薄膜は、サイズや形状、表面状態、粒界など多様な構造的特徴が不均一な状態で存在しているため、従来の薄膜(バルク試料)を対象とした測定では、電荷キャリアダイナミクスに影響を与える構造的因子の決定が困難である。そこで本研究では、電荷キャリアダイナミクスと構造的特徴の関係性を明らかにするために、構造的特徴の不均一性のない、単一粒子を対象に研究を行った。

また、ペロブスカイトのバンド構造は構成するハロゲン組成に大きく依存していることから、ハロゲン交換反応がキャリアダイナミクスにどのような影響を与えるかを明らかにすることで、交換反応の精密制御およびハロゲン混合ペロブスカイトの応用化が期待できる。また、電荷キャリアのみならず、ハロゲンイオンの伝導体として機能するペロブスカイトは、室温で容易に固体内のイオン拡散が起こる。固体結晶中におけるイオンダイナミクスと電荷キャリアダイナミクスの関係を明らかにすることで、イオン伝導体としての新たな材料開発が期待できる。本研究では、イオンが交換、拡散する瞬間の電荷キャリアダイナミクスおよび構造の変化を、単一粒子レベルで明らかにする研究を行った。

本学位論文では、以下の四つの研究課題を掲げ、図 1-7 に示すスキームに沿って研究を行った。

1. ナノ粒子における電荷キャリアの生成、失活過程(サイズ依存性、欠陥サイト)
2. ハロゲン交換反応における電荷キャリアダイナミクス
3. ヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクス
4. ナノ粒子におけるイオン・電荷キャリアダイナミクス

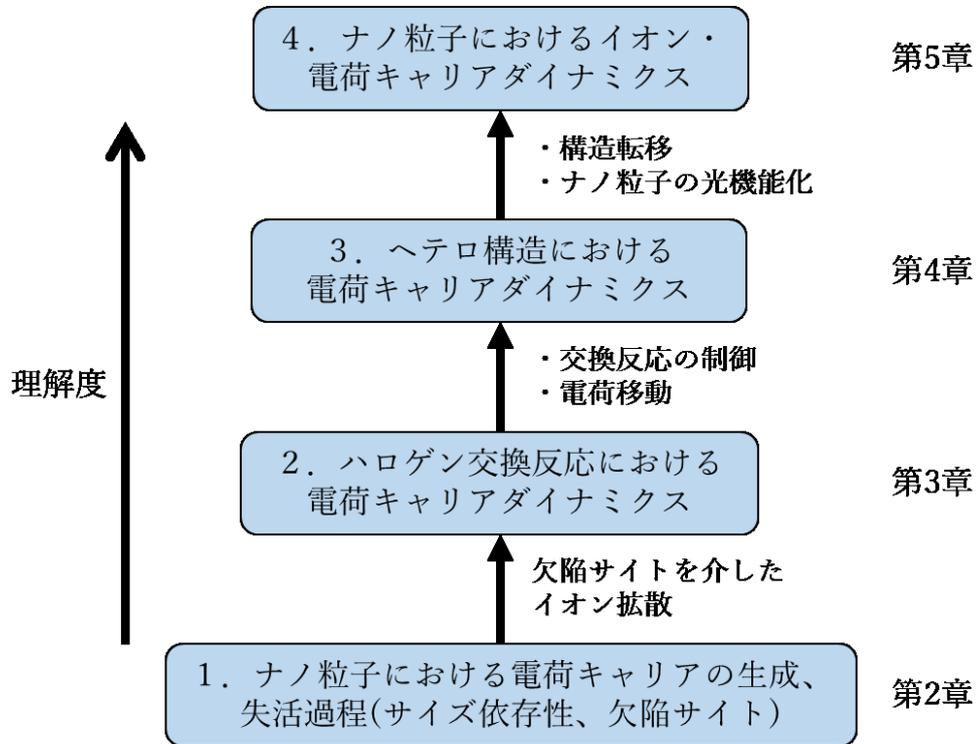


図 1-7. 段階的な研究スキーム。課題ごとに段階を設け、章立てを行った。

一つ目の課題は、ペロブスカイトの光学特性を決定づける電荷キャリアダイナミクスの基礎的理解を目的とした。太陽電池および発光材料の動作は、電荷キャリアの生成から全てが始まる。ペロブスカイト内における電荷キャリアが、束縛励起子として存在するのか、励起子が解離した自由電荷キャリアの状態が存在しているのかを調べることで、光学特性の起源を明らかにする^{23,45}。また、電荷キャリアの生成は、量子サイズ効果の影響を強く受けることが予想される⁴⁶。電荷キャリアの生成におけるサイズ依存性を調べることで、ペロブスカイトにおける量子閉じ込め効果を明らかにする。さらに、デバイス内で生成した電荷キャリアは、電極への電荷移動、あるいは輻射再結合過程を経る必要があるが、電荷キャリアの失活過程によってデバイスの性能が低下する⁴⁷⁻⁴⁹。ペロブスカイトの失活過程における欠陥サイトの役割を明らかにすることで、デバイスの高効率化が期待できる。

二つ目の課題は、ペロブスカイトの高機能化が期待できるハロゲン交換反応に着目し、交換反応の基礎的理解、および交換反応によって発現する電荷キャリアダイナミクスの基礎的理解を目的とした。ペロブスカイトは室温でイオンの交換・拡散現象を示す稀な半導体材料である⁵⁰⁻⁵²。イオン拡散は欠陥サイトを介して起こるが、一つ目の課題で挙げた欠陥サイトがイオン拡散に及ぼす影響を調べることで、ペロブスカイトにおけるイオンの交換・拡散メカニズムを明らかにする。また、ペロブスカイトのバンドギャップはハロゲン組成に依存するため、イオンの交換・拡散によって電荷キャリアダイナミクスは影響を受けることが予想される。イオンダイナミクスと連動した電荷キャリアダイナミクスを調べることで、ペロブスカイト特有の性質を明らかにする。

三つ目の課題は、ハロゲン交換反応によって達成されるヘテロ構造に着目し、ヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクスの基礎的理解を目的とした。一般的にイオン交換反応は、バンドギャップが異なる半導体が接合した、ヘテロ構造を作り出すための有用な方法となっている。ヘテロ構造では、異種半導体間での電荷移動・電荷分離が起こり、単一構造では達成できない電荷キャリアダイナミクスを発現させることができる。二つ目の課題より得られた交換反応に関する知見をもとに、ハロゲン交換反応によってペロブスカイトにおけるヘテロ構造を構築し、ヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクスの基礎的理解を目指す。

四つ目の課題は、ナノ粒子におけるハロゲン交換反応に着目し、イオンダイナミクスと電荷キャリアダイナミクスの基礎的理解を目的とした。ナノ粒子におけるハロゲン交換反応では、ヘテロ構造が構築されるのみならず、化学組成の置換に伴う結晶構造の転移が予想され⁵³⁻⁵⁵、さらに、ナノ粒子内に電荷キャリアが閉じ込められることで、粒子

表面のみならず、粒子内部の局所構造に大きく依存した電荷キャリアダイナミクスが期待される。これまでの三つの課題で得られた知見をもとに、構造転移を伴ったイオンダイナミクスを基礎的に理解し、構造転移における欠陥サイトの役割を明らかにする。また、ナノ空間内に構築されたヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクスを明らかにすることで、交換反応の制御によるペロブスカイトナノ粒子の光機能化の実現を期待する。

参考文献

- (1) Burger, S.; Ehrenreich, M. G.; Kieslich, G. Tolerance Factors of Hybrid Organic–Inorganic Perovskites: Recent Improvements and Current State of Research. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (44), 21785–21793.
- (2) Maughan, A. E.; Ganose, A. M.; Almaker, M. A.; Scanlon, D. O.; Neilson, J. R. Tolerance Factor and Cooperative Tilting Effects in Vacancy-Ordered Double Perovskite Halides. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (11), 3909–3919.
- (3) Li, C.; Lu, X.; Ding, W.; Feng, L.; Gao, Y.; Guo, Z. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) Halide Perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2008**, *64* (6), 702–707.
- (4) Travis, W.; Glover, E. N. K.; Bronstein, H.; Scanlon, D. O.; Palgrave, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4548–4556.
- (5) Huang, H.; Bodnarchuk, M. I.; Kershaw, S. V.; Kovalenko, M. V.; Rogach, A. L. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (9), 2071–2083.
- (6) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051.
- (7) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7.
- (8) Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (21), 3623–3630.
- (9) Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. The Emergence of Perovskite Solar Cells. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (7), 506–514.
- (10) National Center for Photovoltaics at the National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (11) Nie, W.; Tsai, H.; Asadpour, R.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Gupta, G.; Crochet, J. J.; Chhowalla, M.; Tretiak, S.; Alam, M. A.; et al. High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains. *Science* **2015**, *347* (6221), 522–525.
- (12) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. Il. Solvent Engineering for High-Performance Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (9), 897–903.
- (13) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.;

- Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319.
- (14) Parvazian, E.; Abdollah-zadeh, A.; Dehghani, M.; Taghavinia, N. Photovoltaic Performance Improvement in Vacuum-Assisted Meniscus Printed Triple-Cation Mixed-Halide Perovskite Films by Surfactant Engineering. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (9), 6209–6217.
- (15) Zhao, Y.; Zhu, K. Organic-Inorganic Hybrid Lead Halide Perovskites for Optoelectronic and Electronic Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 655–689.
- (16) Park, N.-G. Perovskite Solar Cells: An Emerging Photovoltaic Technology. *Mater. Today (Oxford, United Kingdom)* **2015**, *18* (2), 65–72.
- (17) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647.
- (18) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
- (19) Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4533–4542.
- (20) Schulz, P.; Edri, E.; Kirmayer, S.; Hodes, G.; Cahen, D.; Kahn, A. Interface Energetics in Organo-Metal Halide Perovskite-Based Photovoltaic Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1377–1381.
- (21) Li, C.; Wei, J.; Sato, M.; Koike, H.; Xie, Z.-Z.; Li, Y.-Q.; Kanai, K.; Kera, S.; Ueno, N.; Tang, J.-X. Halide-Substituted Electronic Properties of Organometal Halide Perovskite Films: Direct and Inverse Photoemission Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (18), 11526–11531.
- (22) Myung Jang, D.; Park, K.; Hwan Kim, D.; Park, J.; Shojaei, F.; Seok Kang, H.; Ahn, J.-P.; Woon Lee, J.; Kyu Song, J. Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5191–5199.
- (23) Aldakov, D.; Reiss, P. Safer-by-Design Fluorescent Nanocrystals: Metal Halide Perovskites vs Semiconductor Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (20), 12527–12541.
- (24) McMeekin, D. P.; Sadoughi, G.; Rehman, W.; Eperon, G. E.; Saliba, M.; Hörlantner, M.

- T.; Haghighirad, A.; Sakai, N.; Korte, L.; Rech, B.; et al. A Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Absorber for Tandem Solar Cells. *Science* **2016**, *351* (6269), 151–155.
- (25) Duong, T.; Mulmudi, H. K.; Wu, Y.; Fu, X.; Shen, H.; Peng, J.; Wu, N.; Nguyen, H. T.; Macdonald, D.; Lockrey, M.; et al. Light and Electrically Induced Phase Segregation and Its Impact on the Stability of Quadruple Cation High Bandgap Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (32), 26859–26866.
- (26) Hong Noh, J.; Hyuk Im, S.; Hyuck Heo, J.; N. Mandal, T.; Il Seok, S. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
- (27) Deschler, F.; Price, M.; Pathak, S.; E. Klintberg, L.; Jarausch, D.-D.; Higler, R.; Hüttner, S.; Leijtens, T.; D. Stranks, S.; J. Snaith, H.; et al. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (8), 1421–1426.
- (28) Tan, Z. K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credginton, D.; et al. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.
- (29) Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642.
- (30) Gong, X.; Voznyy, O.; Jain, A.; Liu, W.; Sabatini, R.; Piontkowski, Z.; Walters, G.; Bappi, G.; Nokhrin, S.; Bushuyev, O. Electron–Phonon Interaction in Efficient Perovskite Blue Emitters. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (6), 550–556.
- (31) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* **2013**, *342* (6156), 344–347.
- (32) S. Ponseca, C.; J. Savenije, T.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; et al. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5189–5192.
- (33) Yamada, Y.; Nakamura, T.; Endo, M.; Wakamiya, A.; Kanemitsu, Y. Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (33), 11610–11613.
- (34) Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; et al. Low Trap-State Density and Long Carrier Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science* **2015**, *347* (6221),

- 519–522.
- (35) Doane, T. L.; Ryan, K. L.; Pathade, L.; Cruz, K. J.; Zang, H.; Cotlet, M.; Maye, M. M. Using Perovskite Nanoparticles as Halide Reservoirs in Catalysis and as Spectrochemical Probes of Ions in Solution. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 5864–5872.
- (36) Zhang, D.; Yang, Y.; Bekenstein, Y.; Yu, Y.; Gibson, N. A.; Wong, A. B.; Eaton, S. W.; Kornienko, N.; Kong, Q.; Lai, M.; et al. Synthesis of Composition Tunable and Highly Luminescent Cesium Lead Halide Nanowires through Anion-Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (23), 7236–7239.
- (37) Pellet, N.; Teuscher, J.; Maier, J.; Grätzel, M. Transforming Hybrid Organic Inorganic Perovskites by Rapid Halide Exchange. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (6), 2181–2188.
- (38) Nayak, P. K.; Moore, D. T.; Wenger, B.; Nayak, S.; Haghghirad, A. A.; Fineberg, A.; Noel, N. K.; Reid, O. G.; Rumbles, G.; Kukura, P.; et al. Mechanism for Rapid Growth of Organic-Inorganic Halide Perovskite Crystals. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13303.
- (39) Ghosh, S.; Manna, L. The Many “Facets” of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (16), 7804–7864.
- (40) De Trizio, L.; Manna, L. Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10852–10887.
- (41) Dong, H. S.; Hughes, S. M.; Yin, Y.; Alivisatos, A. P. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals. *Science* **2004**, *306* (5698), 1009–1012.
- (42) Jain, P. K.; Amirav, L.; Aloni, S.; Alivisatos, A. P. Nanoheterostructure Cation Exchange: Anionic Framework Conservation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (29), 9997–9999.
- (43) Miszta, K.; Gariano, G.; Brescia, R.; Marras, S.; De Donato, F.; Ghosh, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Selective Cation Exchange in the Core Region of $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ Core/Shell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38), 12195–12198.
- (44) Lian, Z.; Sakamoto, M.; Vequizo, J. J. M.; Ranasinghe, C. S. K.; Yamakata, A.; Nagai, T.; Kimoto, K.; Kobayashi, Y.; Tamai, N.; Teranishi, T. Plasmonic P-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450.
- (45) Stranks, S. D.; Burlakov, V. M.; Leijtens, T.; Ball, J. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.* **2014**, *2* (3), 034007.
- (46) Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (2), 190–200.
- (47) Li, W.; Long, R.; Tang, J.; Prezhdo, O. V. Influence of Defects on Excited-State Dynamics in Lead Halide Perovskites: Time-Domain Ab Initio Studies. *J. Phys. Chem.*

- Lett.* **2019**, *10* (13), 3788–3804.
- (48) Meggiolaro, D.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Formation of Surface Defects Dominates Ion Migration in Lead-Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (3), 779–785.
- (49) Park, J.-S.; Calbo, J.; Jung, Y.-K.; Whalley, L. D.; Walsh, A. Accumulation of Deep Traps at Grain Boundaries in Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (6), 1321–1327.
- (50) Zhu, Z.; Shi, Y.; Aruta, C.; Yang, N. Improving Electronic Conductivity and Oxygen Reduction Activity in Sr-Doped Lanthanum Cobaltite Thin Films: Cobalt Valence State and Electronic Band Structure Effects. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (10), 5308–5317.
- (51) Porotnikova, N. M.; Antonova, E. P.; Khodimchuk, A. V.; Tropin, E. S.; Farlenkov, A. S.; Ananyev, M. V. Oxygen Diffusion and Surface Exchange Kinetics for the Mixed-Conducting Oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Chim. Techno Acta* **2018**, *5* (4), 196–204.
- (52) Uthayakumar, A.; Pandiyan, A.; Krishna Moorthy, S. B. Yttrium Dependent Space Charge Effect on Modulating the Conductivity of Barium Zirconate Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43* (52), 23488–23499.
- (53) White, S. L.; Smith, J. G.; Behl, M.; Jain, P. K. Co-Operativity in a Nanocrystalline Solid-State Transition. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 2933.
- (54) Routzahn, A. L.; Jain, P. K. Single-Nanocrystal Reaction Trajectories Reveal Sharp Cooperative Transitions. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 987–992.
- (55) Routzahn, A. L.; Jain, P. K. Luminescence Blinking of a Reacting Quantum Dot. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2504–2509.

第2章

ペロブスカイトナノ粒子の 単一粒子発光観測

2.1 研究内容

2-1-1 研究背景と目的

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) ペロブスカイトは高い吸光係数および発光量子収率、長距離電荷移動などの優れた光学特性を示すことから、太陽電池や発光材料への応用を目指した研究が盛んに行われている¹⁻³。しかしながら、ペロブスカイト内に生成する電荷キャリアに関する基礎的理解、特に欠陥構造が電荷キャリアダイナミクスに与える影響は解明されていない。図 2-1 にペロブスカイト内に生成した電荷キャリアの失活過程を示す。

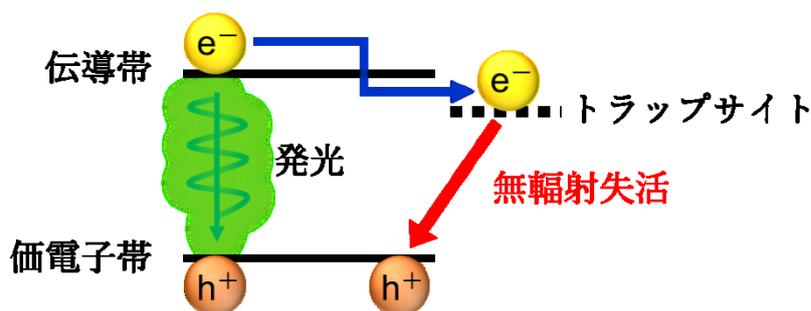


図 2-1. ペロブスカイト内に生成した電荷キャリアの失活過程。

ペロブスカイトは光励起によって数ピコ秒以内には自由電荷が生成する⁴。自由電荷は輻射再結合によって失活する過程と、欠陥にトラップされることで起こる無輻射の失活過程があるといわれているが、そのトラップ過程や欠陥構造の由来を直接的に観測した例はなく、欠陥によるトラップ過程が発光に与える影響は明らかにされていない。一方で、発光を観測することで電荷キャリアダイナミクスを調べる研究は行われているが、従来の分光測定ではペロブスカイト粒子のサイズや形状が平均化されてしまうという問題点があった。図 2-2 に示すように、デバイス内のペロブスカイト粒子のサイズや形状は不均一な状態であり、これらは発光過程に大きな影響を与える因子となり得る⁵。しかしながら図 2-2 のようなサンプルを平均化して測定してしまうと、発光に影響を与える因子を特定することは困難であるため、個々の粒子の発光過程を単一粒子レベルで測定する必要があった。そこで、ペロブスカイトの電荷キャリアダイナミクスを基礎的に理解するために、粒子サイズおよび欠陥が発光過程に与える影響を解明することを目的として、蛍光顕微鏡を用いた単一粒発光観測を行った。

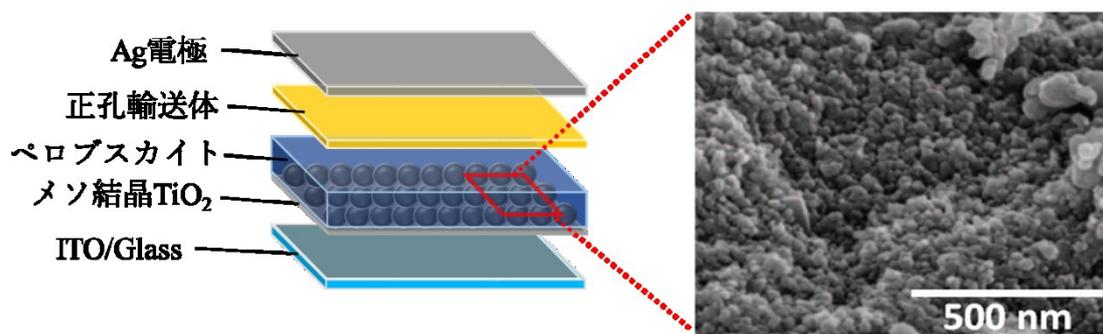


図 2-2. ペロブスカイト型太陽電池のデバイス構造とペロブスカイト層の電子顕微鏡画像。

2-1-2 研究方法

実際のデバイス内のペロブスカイト層は数 nm ~ 数十 nm のナノ粒子から構成されていることから(図 2-2)、ペロブスカイトナノ粒子を研究対象とした。またナノ粒子は体積に対する表面積の割合が大きいため、表面状態が電荷キャリアダイナミクスに与える影響が顕著に表れることが予想され、バルク結晶では得られない知見が期待できる。ペロブスカイトとしては臭素体の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を用いた。太陽電池にはヨウ素体の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が広く用いられているが、臭素体の方が室温での安定性が高く、また発光量子収率も高いことから $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を用いた⁶。また、ナノ粒子の合成方法としてはキャッピング剤を使用しない再沈法を用いた。従来のナノ粒子合成では、ナノ粒子のサイズ制御および粒子同士の凝集を防ぐためにオレイン酸やオクチルアミンなどのキャッピング剤が用いられるが⁷、これらのキャッピング剤がナノ粒子表面に与える影響を排除するために、キャッピング剤を用いずに合成を行った。

単一粒子での発光観測を行うために、蛍光顕微鏡を用いた単一粒子発光観測を行った。蛍光顕微鏡はバイオイメージングなどで幅広く使用されている装置で、対物レンズを用いることで細胞などの微小なサンプルからの発光を観測することができる。蛍光顕微鏡観察は発光のイメージング化だけでなく、発光スペクトル測定や時間分解発光測定も行えることから、ペロブスカイトナノ粒子の電荷キャリアダイナミクスの研究には最良の方法である。本研究では、カバーガラス上に分散させたペロブスカイトナノ粒子からの発光をイメージングおよび分光測定することで、サイズや欠陥構造に由来する発光挙動を調べた。

2.2 実験

2-2-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の合成

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の合成は再沈法を用いた(図 2-3)。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の前駆体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 をそれぞれ DMF 溶媒に溶かした混合溶液(13.4 mM)を調製し、その混合溶液 50 μL を 2 mL のジエチルエーテルに激しく攪拌しながら室温でゆっくり滴下した。サイズがより小さい $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子を合成するために、前駆体の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}$ と PbBr_2 の比を 2:1 にして調製した混合溶液 8 μL を上記と同様にしてジエチルエーテル中に滴下した。

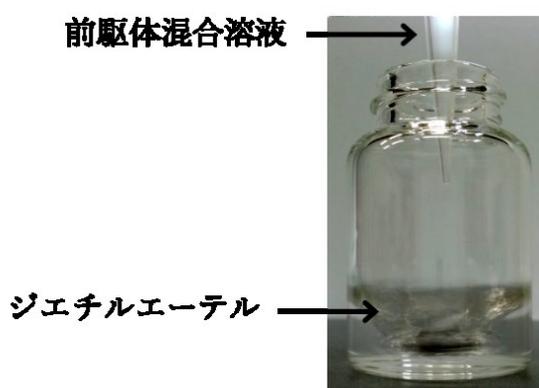


図 2-3. 再沈法によるペロブスカイトナノ粒子の合成。

2-2-2 蛍光顕微鏡観測

図 2-4 に単一粒子発光観測の実験に用いた各装置の配置図を示す。蛍光観察には倒立型蛍光顕微鏡(Nikon、Ti-E)を用いた。励起には 405 nm の CW レーザー(Coherent)とダイクロイックミラー(Semrock、Di02-R405)を用いた。ナノ粒子からの発光は 100 倍の油浸対物レンズ(Nikon、CFI Plan Apo λ 100 \times 、NA=1.45)によって集光し、458 nm のロングパスフィルター(Semrock、BLP01-458R)を通した後、EMCCD カメラ(Roper Scientific、Evolve 512)もしくは CCD カメラ(Andor、DU416A-LDC-DD)を備えたスペクトログラフ(SOL instruments、MS3504i)により測定した。サンプルは、ペロブスカイトナノ粒子の分散液をカバーガラス上に 2000 rpm でスピコートしたものを用いた。また、発光のサイズ依存性を調べるために、図 2-5 に示すように蛍光顕微鏡で発光スペクトルを取得した後に透過型電子顕微鏡(TEM)で同一粒子の透過像を観察した。このとき粒子の位置情報を記録するために、9 つの試料窓を持つ TEM グリッドを用いた。

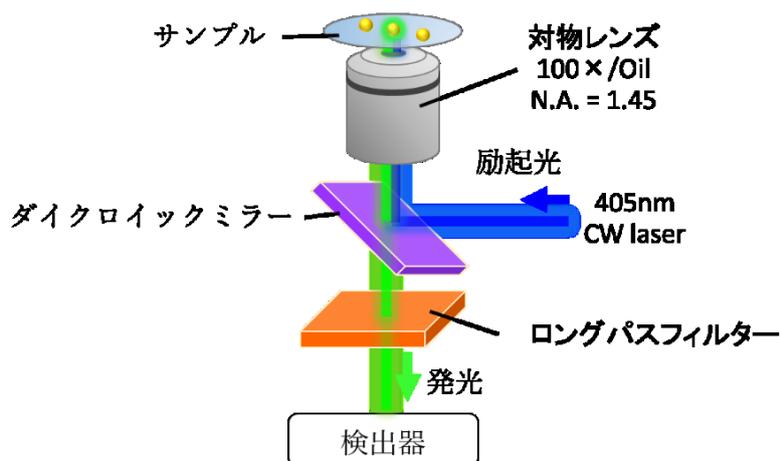


図 2-4. 発光観測に用いた各装置の配置図。

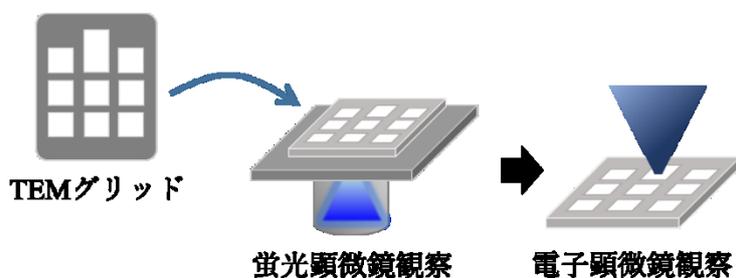


図 2-5. 同一粒子の発光スペクトルとサイズの対応方法。

2.3 実験結果と考察

2-3-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子の構造的・光学的特徴

図 2-6-A に再沈法によって得られた分散液の写真を示す。前駆体混合溶液を滴下直後から溶液の色が黄色に変わり、黄色の分散液が得られた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbBr_2 の比が 1:1 の分散液を NP-1、2:1 のものを NP-2 とする。UV ライトに当てると NP-1 は緑色、NP-2 はシアン色の発光を示した(図 2-6-B, C)。

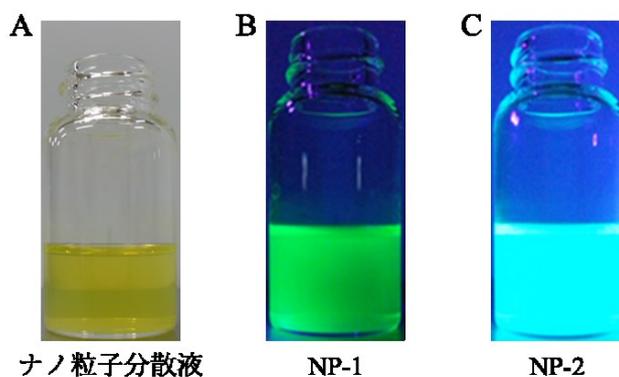


図 2-6. (A)合成で得られたナノ粒子分散液。(B)、(C)UV ライト下の NP-1、NP-2。

得られた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子分散液の結晶構造解析を行うために、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。図 2-7 に NP-1 の回折パターンを示す。いずれのピーク位置も報告されている立方晶の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と一致した⁷。また、前駆体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 のピークは見られなかったことから、合成によって高純度のペロブスカイトが生成していると考えられる。NP-2 は XRD 測定用の基板にサンプルを滴下すると凝集して色が変わってしまうために測定が困難であった。

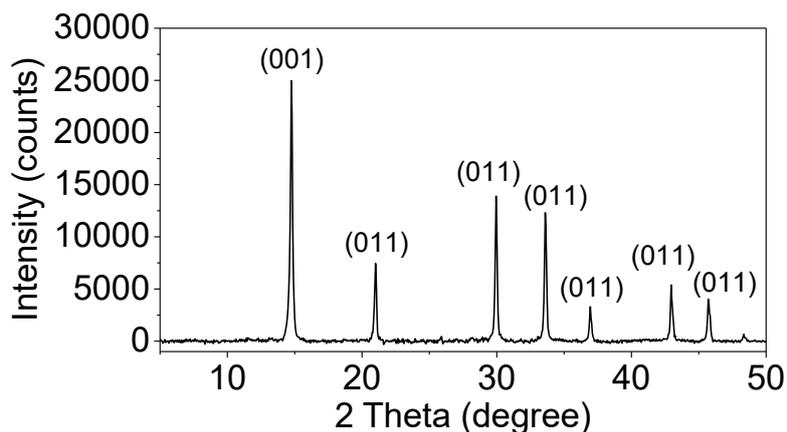


図 2-7. NP-1 の XRD 回折パターン。

ナノ粒子のサイズ分布を調べるために TEM 観察を行った。NP-1 は平均の粒子直径 d が 18 nm のナノ粒子が見られた(図 2-8-A)。また、高分解能 TEM 観察においてペロブスカイト結晶の(002)面に由来する電子線回折像が観測された(図 2-8-B, C)。NP-2 の TEM 観察では、NP-1 よりサイズが小さいナノ粒子が見られ、平均の粒子直径は 4.5 nm であった(図 2-9-A)。また、NP-1 と同様に(002)面と(211)面に由来する電子線回折像が見られた(図 2-9-B, C)。

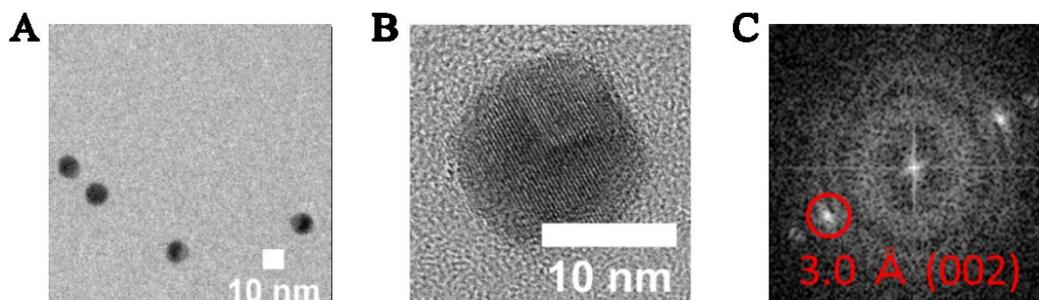


図 2-8. (A)NP-1 の TEM 画像。(B)、(C)高分解能 TEM 画像と高速フーリエ変換画像。

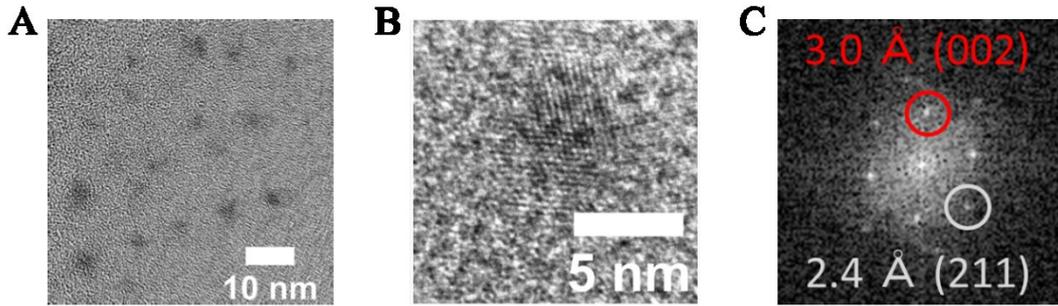


図 2-9. (A)NP-2 の TEM 画像。(B)、(C)高分解能 TEM 画像と高速フーリエ変換画像。

NP-1、NP-2 それぞれの UV-vis 吸収スペクトルおよび発光スペクトル測定の結果を図 2-10 に示す。NP-1 は吸収ピークが 517 nm、発光ピークが 527 nm に見られた。これらのスペクトルの形状とピーク位置は報告されているものと非常に近いことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が生成していると考えられる⁸。一方で、NP-2 の吸収と発光スペクトルは共に NP-1 よりブルーシフトしており、ピークの幅もより広がっている。ブルーシフトはサイズがより小さくなっていることを示していると考えられ、ピーク幅が広がっているのは小さい粒子ほどよりサイズ効果の影響を受けるためと考えられる。また、蛍光色素であるフルオレセインを用いて相対発光量子収率 Φ_{PL} を調べると、NP-1 と NP-2 はそれぞれ 5% と 38% の値を示した。

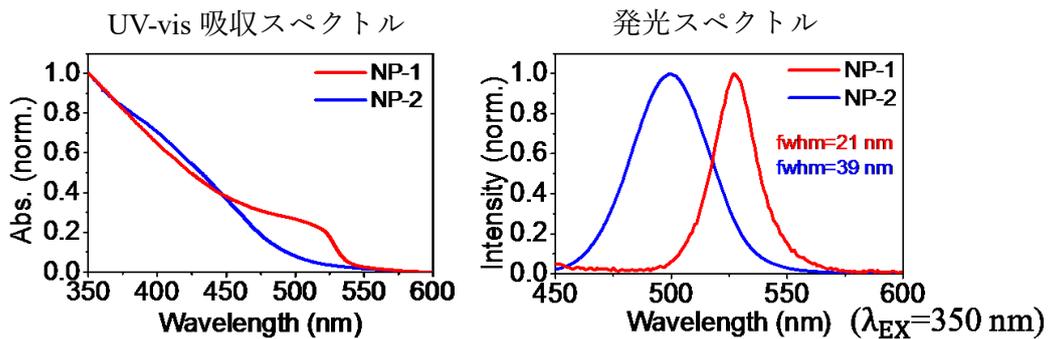


図 2-10. NP-1 と NP-2 の UV-vis 吸収スペクトルおよび発光スペクトル。

励起波長は 350 nm。

バルク試料での発光ダイナミクスを調べるために、ストリークカメラを用いた時間分解発光スペクトル測定を行った。図 2-11 に NP-1 と NP-2 の発光ピークでの発光寿命プロファイルを示す。2成分の減衰速度が見られ、指数関数フィッティングにより発光寿命を求めると NP-1 と NP-2 の平均寿命 $\langle\tau_{PL}\rangle$ はそれぞれ 28 ns と 4.4 ns であった。また、発光量子収と平均寿命の値から、輻射速度 k_r と無輻射速度 k_{nr} を求めると、 k_{nr} は NP-1 と NP-2 で $1.4\times 10^8\text{ s}^{-1}$ と同じ値であったが、 k_r の値は NP-1 と NP-2 でそれぞれ $0.25\times 10^8\text{ s}^{-1}$ と $8.6\times 10^8\text{ s}^{-1}$ であった。

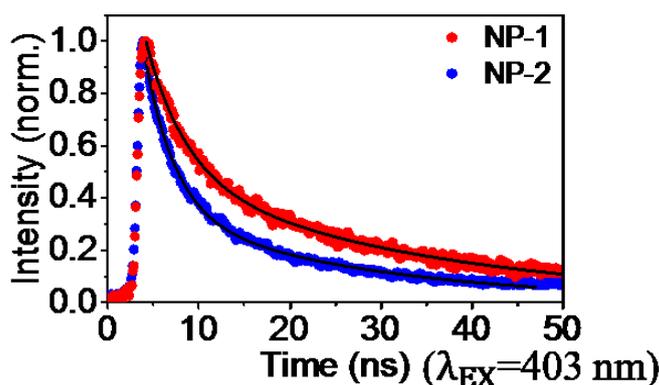


図 2-11. NP-1 および NP-2 の発光ピークでの発光寿命プロファイル。
励起光には 403 nm のピコ秒パルスレーザーを用いた。

NP-1 および NP-2 のそれぞれの特性を図 2-12 の表にまとめた。無輻射速度が同じ値を示したことから、ペロブスカイト内の無輻射失活過程は粒子サイズに依存しないと考えることができる。また、NP-2 の輻射速度の値が大きいのは、サイズがより小さいために励起子の結合エネルギーが強くなり、より励起子発光の寄与が大きくなったためと考えられる。このことは、時間分解発光スペクトルからも示される(図 2-13)。NP-1 の発光スペクトルのピーク位置は時間に依存しないのに対し、NP-2 では時間経過と共にレッドシフトしている。これは NP-1 では自由電荷キャリアの再結合による発光が支配的であるのに対し、NP-2 では早い時間(0 ~ 1 ns)に励起子のジェミネート再結合による発光が起こっているためと考えられる。強い束縛エネルギーを持つ励起子によって発光波長がブルーシフトしていると考えられる。また、自由電荷キャリアの再結合は電荷を持つトラップサイトの影響を受けるが、ジェミネート再結合はトラップサイトの影響を受けないために、NP-2 の発光量子収率が高くなっていると考えられる。

| | d (nm) | Φ_{PL} | $\langle\tau_{\text{PL}}\rangle$ (ns) | k_{r} (s^{-1}) | k_{nr} (s^{-1}) |
|------|----------|--------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| NP-1 | 18 | 0.05 | 28 | 0.25×10^7 | 1.4×10^8 |
| NP-2 | 4.5 | 0.38 | 4.4 | 8.6×10^7 | 1.4×10^8 |

図 2-12. NP-1 および NP-2 それぞれの平均粒子直径 d 、発光量子収率 Φ 、平均寿命 $\langle\tau_{\text{PL}}\rangle$ 、輻射速度 k_{r} 、無輻射速度 k_{nr} の値。

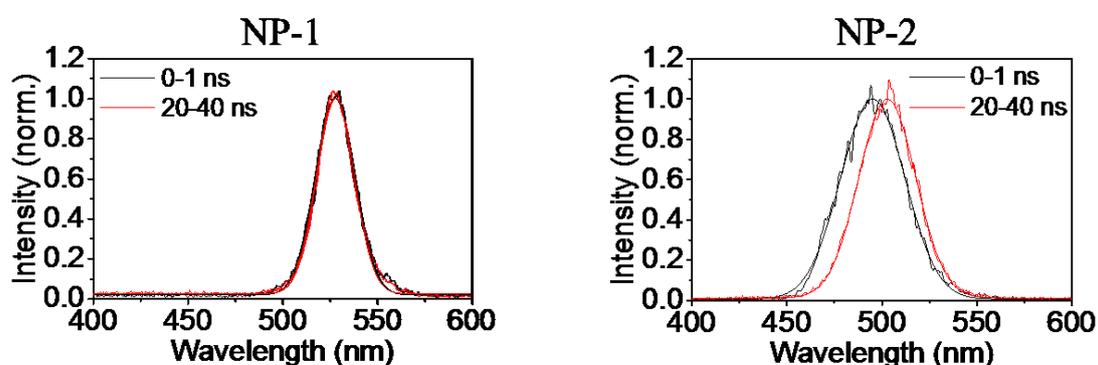


図 2-13. NP-1 および NP-2 それぞれの時間分解発光スペクトル。0–1 ns (黒線)の発光スペクトルと 20–40 ns (赤線)の発光スペクトルを示した。

2-3-2 単一粒子発光観測

NP-1 のサンプルを用いて単一粒子発光観測を行った。図 2-14 に同一粒子の TEM 観察と蛍光顕微鏡観察の結果を示す。直径が 10 nm のナノ粒子の発光は 513 nm にピークを示した(図 2-14-B)。NP-1 の発光ピークと比較するとブルーシフトしており、ピーク幅も狭いことから、平均化されていない単一粒子の発光が観測されていると考えられる。また、発光強度の時間変化を追跡すると、図 2-14-C に示すように、発光強度がミリ秒のタイムスケールで断続的に変化するブリンキング現象が観測された。発光強度の分布を調べると 2 つのピークが見られたが、分布は連続的であることから複数の発光サイトがあると考えられる(図 2-14-D)。このブリンキング現象はバルクサンプルを対象とした測定では観測されないものであり、単一粒子発光観測によって観測されるものである。同様のブリンキング現象は半導体量子ドットなどでも観測されており、Auger 再結合や電荷キャリアのトラッピングによって引き起こされると考えられている⁹。CH₃NH₃PbBr₃ の 405 nm での光吸収係数 $\alpha = 2.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ よりナノ粒子の電荷の寿命内 (28 ns) に生成する電荷キャリアの数を求めると、その数は 1 以下であるため、今回観測されたブリンキング現象は Auger 再結合によるものではなく、電荷キャリアのトラッピングによるものと考えられる。詳細なメカニズムについては“2-3-4 キャッピング剤”で考察する。

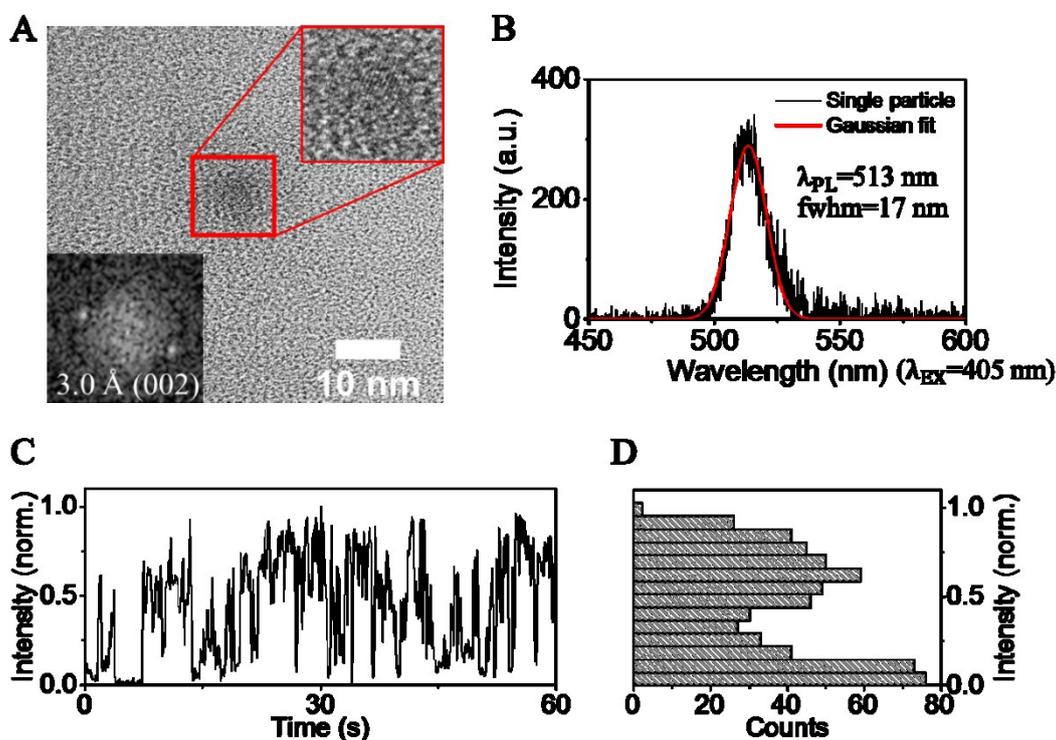


図 2-14. (A)CH₃NH₃PbBr₃ ナノ粒子の TEM 画像. 拡大図と高速フーリエ変換像を挿入した。(B)同一粒子の発光スペクトル。励起波長は 405 nm。(C)、(D)発光強度の時間変化および発光強度の分布。

単一粒子発光観察において得られた8個の粒子の発光ピーク E_{PL} と粒子サイズ d およびバルクサンプル(NP-1、NP-2)の発光ピークと平均粒子サイズの対応関係を図 2-15 にプロットすると、発光ピークのサイズ依存性が見られた。粒子サイズが小さくなると共に発光ピークがブルーシフトしていることから、ペロブスカイトナノ粒子において量子閉じ込め効果が表れると考えることができる。

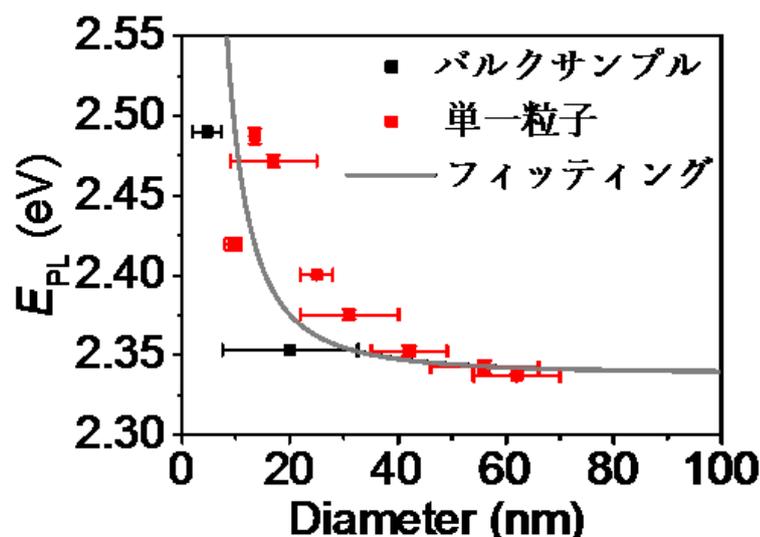


図 2-15. 発光ピーク E_{PL} と粒子サイズ d の対応関係。

一般に量子閉じ込め効果は光励起によって生成した電子-正孔対がナノ粒子内に閉じ込められ、電子状態が量子化するために引き起こされる。このとき、バンドギャップエネルギー E_g と粒子サイズ d の関係は以下の式で表される¹⁰。

$$E_g = E_g^0 + \frac{h^2}{2\mu d^2} \quad (2-1)$$

E_g^0 はバルク状態での励起子束縛エネルギーで、 h はプランク定数、 μ は励起子の有効質量である。この式を用いると、図 2-12 の関係は $E_{PL} = 2.34 + 15/d^2$ で表すことができることから、発光ピークのブルーシフトは量子閉じ込め効果によるものと考えられる。(2-1)式のフィッティングより励起子の有効質量は $0.1 m_0$ であることが分かった。 m_0 は自由電子の質量である。シリコンの有効質量の値は電子と正孔でそれぞれ $0.19 m_0$ と $0.16 m_0$ であることから、この結果はペロブスカイトが半導体として優れていることを示している^{11,12}。

次に、得られた有効質量の値を用いて励起子の束縛エネルギーを求めた。ペロブスカイト内に生成する励起子はワニエ励起子であると考え、その束縛エネルギー E_b は以下の式 2-2 で表される水素原子型のエネルギーによって記述できる¹³。

$$E_b = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^4 m_0}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} \quad (2-2)$$

ε は有効誘電率で、 ε_0 は真空の誘電率、 e は電気素量である。この式に得られた有効質量の値と報告されている誘電率の値 $\varepsilon = 28$ ¹⁴、各物理定数の値を代入すると励起子束縛エネルギーは 1.7 meV となることがわかった。また、励起子の有効ボーア半径 a_b は以下の式 2-3 で表され、得られた有効質量の値 ($\mu = 0.1 m_0$) を用いると $a_b = 15$ nm であることがわかった。

$$a_b = \frac{4\pi\hbar^2 \varepsilon_0 \varepsilon}{\mu e^2} \quad (2-3)$$

これまでのバルクサンプルでの測定結果と合わせると、以下のように結論付けることができる。NP-1 のように粒子サイズが励起子サイズ ($a_b = 1.5$ nm) より大きい粒子では、励起子の束縛エネルギー ($E_b = 1.7$ meV) が室温の熱エネルギー ($k_B T = 25$ meV) より小さいために、光励起によって自由電荷が生成し、発光は自由電荷の再結合によって起こる。しかし、NP-2 のように粒子サイズが励起子サイズより小さくなると励起子が粒子内に束縛されるため、光励起によって励起子が生成し、発光過程は励起子の再結合によって起こる。

2-3-3 フォトアクティベーション

蛍光顕微鏡下において $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子にレーザーを照射し続けると、発光強度が時間と共に増大する現象(フォトアクティベーション)が観測された。図 2-16-A は 2 分間のレーザー照射(405 nm)によって輝点の数が増加した様子を示している。発光強度の増加の仕方は段階的であり、強度ごとにステップが見られた(図 2-16-B)。図 2-16-B の場合には、はじめの一番強度が弱い場合を除くと 3 つのステップが見られた。このステップ数は粒子ごとに異なっており、その分布は 1-4 であった(図 2-16-C)。フォトアクティベーションは欠陥が光誘起反応によって不活性化されていく過程であると考え、1 ステップは 1 つの欠陥に対応する。1~4 個の欠陥の数というのは、10 nm の粒子で考えると欠陥密度が $1.9 \times 10^{18} - 7.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ になる。この値は報告されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶の $5.7 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ より非常に大きな値である。これはペロブスカイトの欠陥が結晶表面に存在しており、ナノ粒子では体積に対する表面積の割合が大きくなるためと考えられる。しかし、比表面積(表面積/体積)を直径が 10 nm の粒子と、報告されている単結晶と同程度の 10⁷ nm の結晶と比較すると、それぞれ 0.6 nm^{-1} と $6 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-1}$ となり、その比($d = 10 \text{ nm}/d = 10 \text{ mm}$)は 10^6 となった。これはナノ粒子と単結晶のトラップ密度の比 $\sim 10^9$ より小さいことから、ナノ粒子のトラップ密度の値が大きいのは、ナノ粒子ではトラップサイトが形成されやすいことが考えられる。

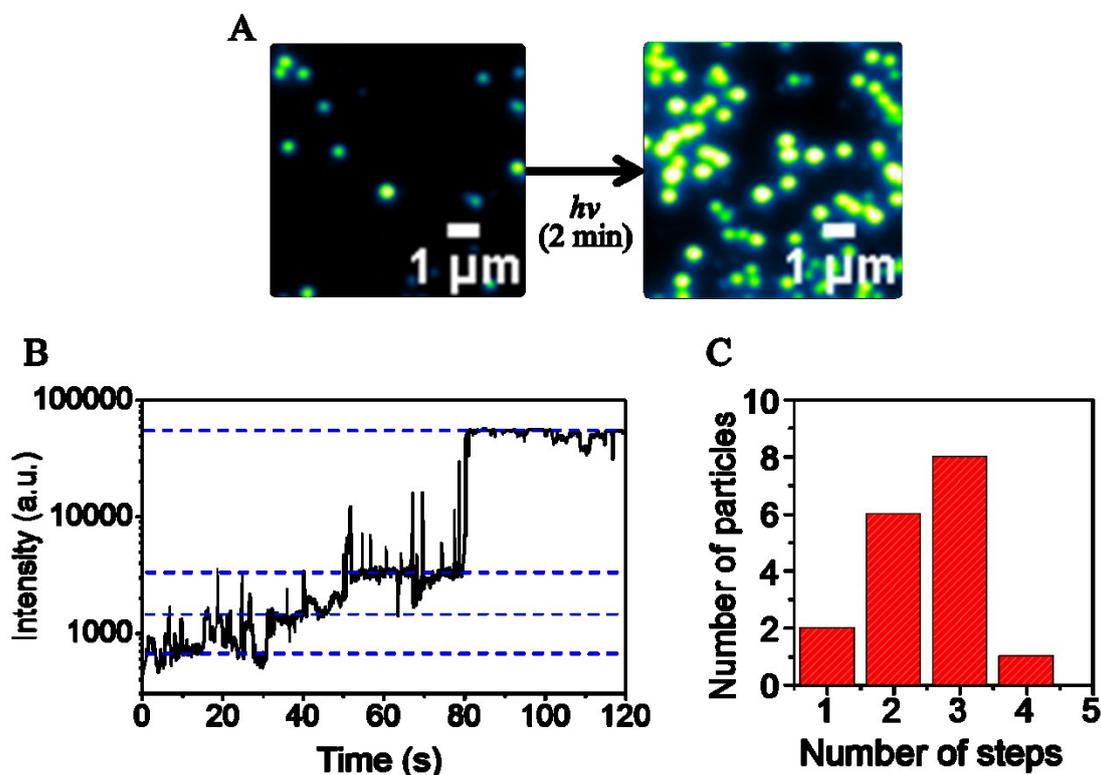


図 2-16. (A) 2 分間の光照射(405 nm)を行う前後での蛍光画像。(B) 発光強度の時間変化。青線はステップを示す。(C) 粒子ごとのステップ数の分布。

フォトアクティベーションにおける各ステップの発光強度の増大率に注目すると、最初のステップよりも最後のステップ方が劇的に増大しているのが見られる(図 2-16-B)。これは、たった一つの欠陥サイトが存在するだけで、電荷キャリアは効率よくトラップされてしまうためと考えられる。

次に、フォトアクティベーションのメカニズムを明らかにするために、同様の実験をアルゴン雰囲気下($[O_2] = 0.3 \text{ vol}\%$)で行った。図 2-17 に示すように、アルゴン雰囲気下ではフォトアクティベーションは観測されず、発光強度は急速に減少した。測定環境に空気を戻すと発光強度が復活したことから、気層中の酸素がフォトアクティベーションに関係していると考えられる。

酸素の還元電位($-0.64 \sim -0.54 \text{ V vs. NHE}$)¹⁵ は $CH_3NH_3PbBr_3$ の伝導帯(-1.14 V vs. NHE)² よりも低いので、ペロブスカイトの電子を捕捉することができる。アルゴン雰囲気下で発光強度が減少したのは、ナノ粒子内に電子が蓄積し Auger 再結合が起こっているためだと考えられる。一方フォトアクティベーションは、結晶表面のハロゲンが抜けることで生じる鉛の欠陥と気相中の酸素が光誘起によって反応することで鉛の酸化物が生成し、それによって欠陥が埋まるために起こっていると考えられる。結晶内部のハロゲンサイトは隣接する 2 つの鉛と結合できるのに対し、結晶表面のハロゲンサイトはむき出しのために空孔が生じやすい。ハロゲンが抜けることで鉛は正電荷を帯び、電子トラップサイトになると考えられる。

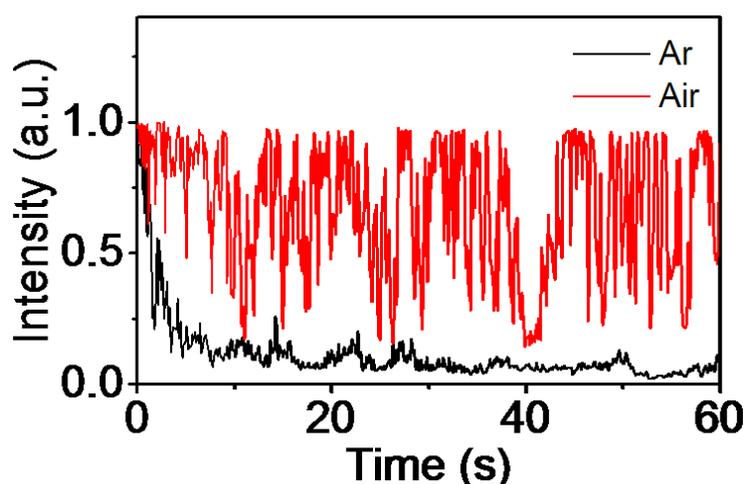


図 2-17. 同一粒子のアルゴン雰囲気下(黒線)および空気下(赤線)での発光強度の時間変化。

2-3-4 キャッピング剤

フォトアクティベーションによってペロブスカイトナノ粒子には1~4個のトラップサイトがあり、効率よく電荷キャリアを捕捉することがわかった。欠陥サイトが結晶表面の不飽和な鉛であることを示すために、キャッピング剤を用いた実験を行った。ピリジンやチオールのようなルイス酸は、窒素や硫黄原子上に孤立対を有するために、図2-18に示すように結晶表面の不飽和な鉛に配位結合することが報告されている¹⁶。ピリジンをキャッピング剤として発光観察中に滴下することで欠陥サイトが埋まり、発光強度がフォトアクティベーションと同様に増大することが予想される。

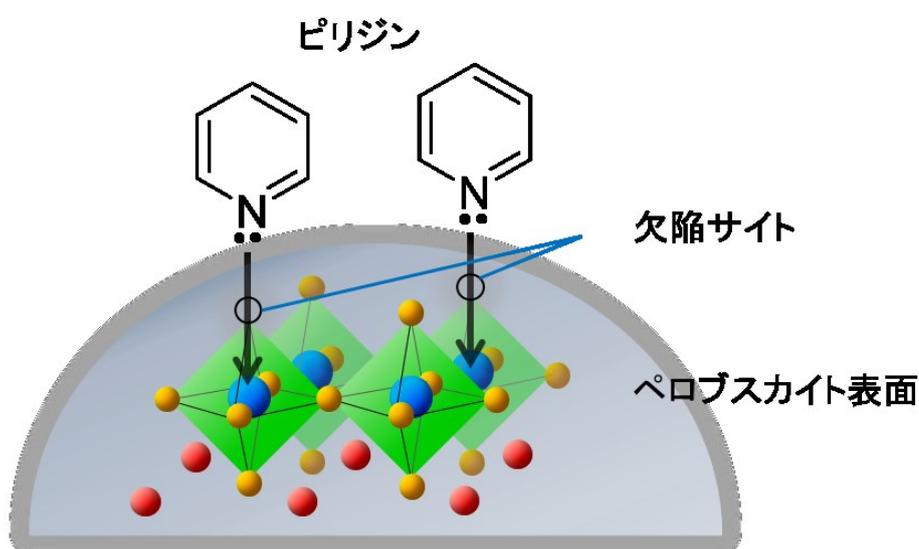


図 2-18. ペロブスカイト結晶表面の鉛不飽和サイトに対するピリジンの配位結合。

発光観察中にピリジンを含むジエチルエーテル溶液(0.83 mM)を 10 μ L 滴下すると、図 2-19-A 示すように発光強度が増大した。発光強度の時間変化を図 2-19-B に示す。滴下直後は対物レンズの焦点がずれるために強度が一時的に減少しているが、フォーカスが元に戻った直後に強度が著しく増加していた。ジエチルエーテルだけを滴下すると発光強度の増大は観測されなかったことから、ピリジンによって結晶表面の欠陥サイトが埋められたと考えられる。

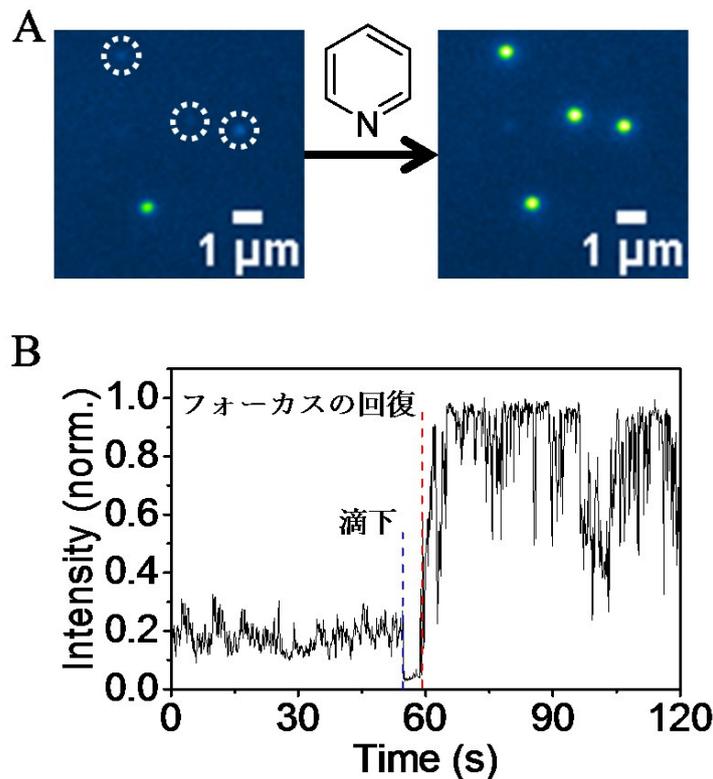


図 2-19. (A)ピリジンを滴下する前後での蛍光画像。励起波長は 405 nm。(B)発光強度の時間変化。青線はピリジンを滴下した時間、赤線はフォーカスが戻った時間。

発光強度が増大する前と後の強度比を増大因子 EF と定義し、増大前の初期強度との対応を調べると、図 2-20 の赤丸のようになった。初期強度が弱いほどより増大因子の値が大きいため、欠陥サイトが多い粒子ほどキャッピング剤が多く配位していると考えられる。さらに、フォトアクティベーションでの増大因子を同様に調べると、図 2-20 の青三角のようになった。キャッピング剤と同様の傾向を示したことから、フォトアクティベーションは鉛の不飽和サイトが関係しており、この欠陥サイトがペロブスカイトの発光過程に大きく影響していることが考えられる。

ここで単一粒子発光観測において観測されたブリンキング現象のメカニズムについて考察する。ブリンキング現象では、発光強度がゼロに近い状態(OFF)と非常に強い状態(ON)が観測された。これまでに量子ドットなどにおいても同様のブリンキング現象は観測されており、有力なメカニズムとして複数の電荷によるオージェ再結合によるものと、粒子表面でのトラップ過程によるものが考えられている⁹。オージェ再結合とは、電荷キャリアがナノ粒子内に閉じ込められることで電荷キャリア同士の相互作用が強くなるために起こるもので、図 2-21 に示すように再結合時のエネルギーによって別の電荷キャリアが高励起状態へと移る過程である。このオージェ再結合は無輻射失活であ

り、OFF 状態ではこのオージェ再結合が起こっていると考えられている。しかしながら、“2-3-2 単一粒子発光観測”で考察したように観測条件下における光励起によって生成した電荷キャリアの数は1以下であるため、ブリンキング現象における Auger 再結合の影響は無視できると考えられる。一方で、結晶表面に存在する鉛の不飽和サイトが効率よく励起電子をトラップし発光を抑制することから、ブリンキングの OFF 状態は電子がトラップされている状態に対応していると考えられる。このトラップされた電子が基底状態に戻る、もしくはトラップサイトがフォトアクティベーションやキャッピング剤によって不活性化されるとブリンキングは ON 状態になると考えられる。

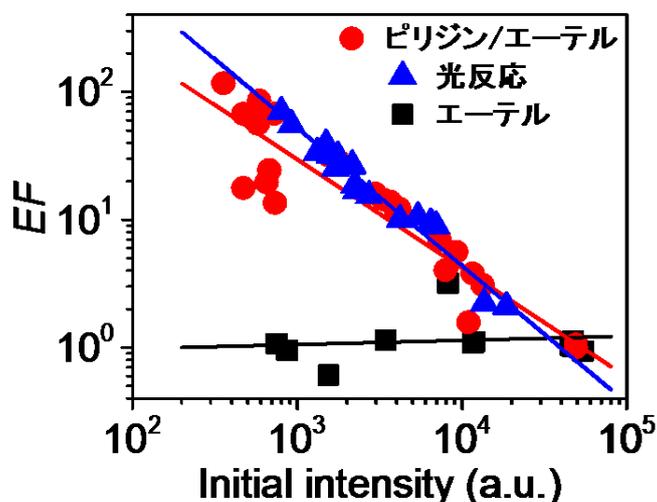


図 2-20. 発光強度の増大因子 $EF(=増大後/増大前)$ 。

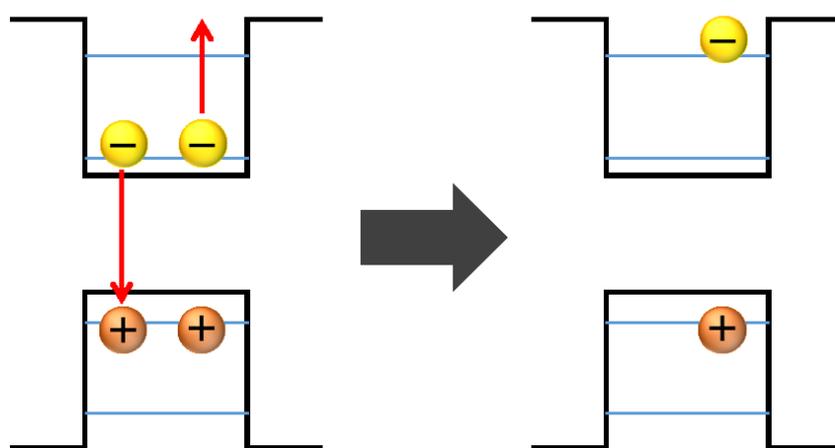


図 2-21. オージェ再結合による無輻射失活過程。

参考文献

- (1) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051.
- (2) Tan, Z. K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credgington, D.; et al. Bright Light-Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (9), 687–692.
- (3) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
- (4) S. Ponceca, C.; J. Savenije, T.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A.; et al. Organometal Halide Perovskite Solar Cell Materials Rationalized: Ultrafast Charge Generation, High and Microsecond-Long Balanced Mobilities, and Slow Recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5189–5192.
- (5) Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y.; et al. A Hole-Conductor-Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell with High Stability. *Science* **2014**, *345* (6194), 295.
- (6) Zhang, F.; Zhong, H.; Chen, C.; Wu, X.; Hu, X.; Huang, H.; Han, J.; Zou, B.; Dong, Y. Brightly Luminescent and Color-Tunable Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) Quantum Dots: Potential Alternatives for Display Technology. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4533–4542.
- (7) C. Schmidt, L.; Pertegás, A.; González-Carrero, S.; Malinkiewicz, O.; Agouram, S.; Mínguez Espallargas, G.; J. Bolink, H.; E. Galian, R.; Pérez-Prieto, J. Nontemplate Synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 850–853.
- (8) Sheng, R.; Ho-Baillie, A.; Huang, S.; Chen, S.; Wen, X.; Hao, X.; A. Green, M. Methylammonium Lead Bromide Perovskite-Based Solar Cells by Vapor-Assisted Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (7), 3545–3549.
- (9) Galland, C.; Ghosh, Y.; Steinbrück, A.; Sykora, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I.; Htoon, H. Two Types of Luminescence Blinking Revealed by Spectroelectrochemistry of Single Quantum Dots. *Nature* **2011**, *479* (7372), 203–207.
- (10) Brus, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **2002**, *90* (12), 2555–2560.
- (11) Dwight E. Gray. *American Institute of Physics Handbook*, .; McGraw-Hill: New York.,

- 3rd ed.; 1982.
- (12) David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1994.
 - (13) Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors*; Springer, 2006.
 - (14) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Dielectric Study of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I). *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53* (7), 935–939.
 - (15) T. Sawyer, D.; Chiericato, G.; T. Angelis, C.; J. Nanni, E.; Tsuchiya, T. Effects of Media and Electrode Materials on the Electrochemical Reduction of Dioxygen. *Anal. Chem.* **2002**, *54* (11), 1720–1724.
 - (16) K. Noel, N.; Abate, A.; D. Stranks, S.; S. Parrott, E.; M. Burlakov, V.; Goriely, A.; J. Snaith, H. Enhanced Photoluminescence and Solar Cell Performance via Lewis Base Passivation of Organic–Inorganic Lead Halide Perovskites. *ACS Nano* **2014**, *8* (10), 9815–9821.

第 3 章

ハロゲン交換反応のその場観察

3-1 研究内容

3-1-1 研究背景と目的

太陽電池や発光材料などに応用されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$ 、 Br^- 、 I^-) ペロブスカイトは、ハロゲンによって光学特性が異なっており、バンドギャップは塩素；1.2 eV、臭素；1.8 eV、ヨウ素；2.3 eV となる。これらのハロゲンは任意の組成比で混合することが可能であり、可視光領域内で幅広くバンドギャップを調節することができることから、デバイスの多色化への応用展開が期待されている¹。また、ハロゲンを混合することでハロゲン単体のデバイスよりも性能が向上し、空気中での安定性を高めることができる^{2,3}。

ハロゲン混合型ペロブスカイトを合成する方法として、室温でのハロゲン交換反応がある。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイトは気相、液相において可逆的にハロゲン交換反応を起こすことが知られており、ハロゲン混合を容易に達成することができる^{4,5}。ハロゲンイオンが室温で容易に拡散することは理論計算によっても示されており、その活性化エネルギーはヨウ素イオンで 0.08 eV、臭素イオンで 0.09 eV である⁶。また、ハロゲン交換反応は結晶表面から起こることから、ペロブスカイト内にハロゲンイオンの濃度勾配が生じ、ヘテロバンド構造が形成されることが報告されている⁷。異種ハロゲンのペロブスカイト間では異方的な電荷移動が起こることから、イオン濃度勾配は高効率な電荷キャリア抽出の実現に繋がると考えられる。しかしながら、ハロゲン交換反応における基礎的理解、特にイオン拡散の速度論的安定性および交換反応によって生じるヘテロバンド構造が電荷キャリアダイナミクスに与える影響は明らかになっていない。一方で、ハロゲン交換反応は結晶サイズやモルフォロジーに依存するために不均一な反応であり、バルクサンプルを対象とした測定ではこれらの因子が平均化されてしまうという問題点があった。そこで、ハロゲン交換反応を基礎的に理解するために、イオン拡散ダイナミクスおよびヘテロバンド構造における電荷キャリアダイナミクスを明らかにすることを目的として、ペロブスカイト単一粒子のハロゲン交換反応のその場観察を蛍光顕微鏡下で行った。

3-1-2 研究方法

本研究では、蛍光顕微鏡を用いた発光観測によってハロゲン交換反応のその場観察を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイトはハロゲンの組成によって発光波長が異なっているため、発光をその場観察することでハロゲン交換反応を追跡することができる。これまで無機結晶においては、イオン交換反応に伴う結晶構造変化や結晶成長過程のその場観察には電子顕微鏡が用いられてきた。しかしながら、ペロブスカイトは有機分子を含んでいるために電子線に弱く、観察中に結晶が分解してしまうという問題点があったため、発光によるその場観察は最良の研究方法と考えられる。また蛍光顕微鏡は、従来の分光測定では平均化によって観測されないような中間状態を捉えることができるので、ハロゲン交換反応において過渡的に生成する化学種の観測が期待できる。

ハロゲン交換反応のその場観察の対象として、マイクロサイズの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を用いた。マイクロサイズでは、結晶のサイズや形状、さらに反応サイトを容易に観察することができる。カバーガラス上の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を液相に浸し、発光観測中に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液を滴下することで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ へのハロゲン交換反応を行った。

3-2 実験

3-2-1 マイクロサイズ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の合成

前駆体である PbBr_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ を DMF 溶媒に溶かした混合溶液(40.9 mM)を調製し、その混合溶液 2 mL に 4 mL トルエンをビュレットでゆっくり滴下した。10 分間放置した後に 300 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上澄み液を捨てた後の沈殿物をトルエンで 3 回洗浄し、8 mL トルエンに分散させた。

3-2-2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を 2-プロパノールに溶かした溶液(100 mM)を調製した。調製した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液 200 μL を 4 mL ヘプタンに加えた後、9000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上澄み液を採取し、ポアサイズが 0.1 μm の PTFE シリンジフィルターに通した。

3-2-3 ハロゲン交換反応のその場観察

図 3-1 にハロゲン交換反応のその場観察の方法を示した。合成で得られたペロブスカイト結晶の分散液を 2000 rpm でスピコートしたカバーガラスをサンプルホルダーにセットした。そこに 2 mL ヘプタンを満たし、発光観察中に 20 μ L の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を滴下した。発光および透過像を蛍光顕微鏡で観察した。

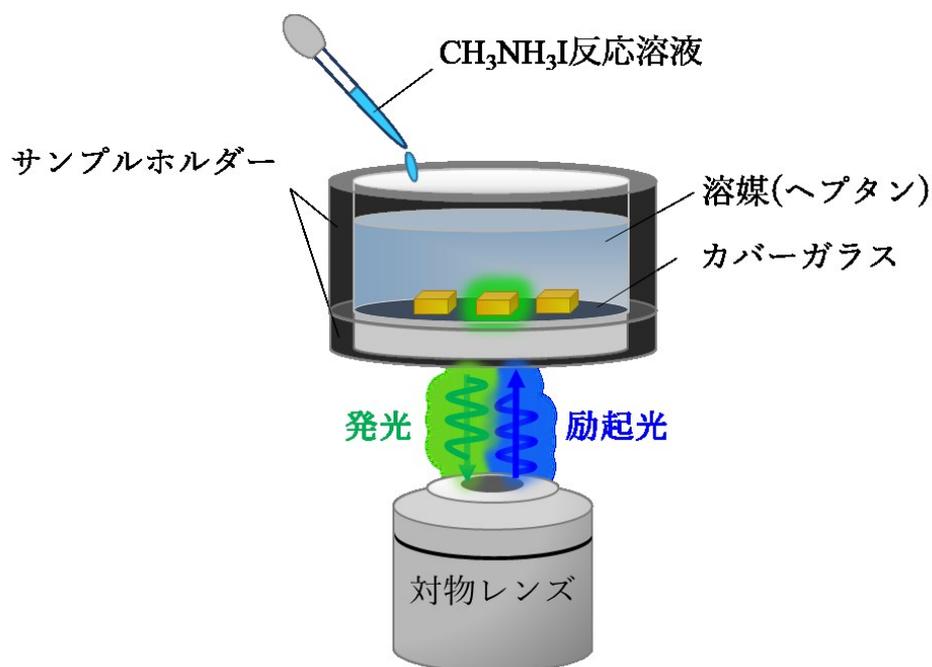


図 3-1. 蛍光顕微鏡を用いたハロゲン交換反応のその場観察。

3-2-4 蛍光顕微鏡観測

図 3-2 にその場観察の実験に用いた各装置の配置図を示す。蛍光観察には倒立型蛍光顕微鏡(Nikon、Ti-E)を用いた。励起光には 405 nm(Coherent)および 556 nm(Changchun New industries Optoelectronics)の CW レーザーを用い、ダイクロイックミラー(Semrock、Di02-R405)を使用した。ナノ粒子からの発光は 100 倍の油浸対物レンズ(Nikon、CFI Plan Apo λ 100 \times 、NA=1.45)によって集光し、458 nm のロングパスフィルター(Semrock、BLP01-458R)を通した後、EMCCD カメラ(Roper Scientific、Evolve 512)もしくはカラー CCD カメラ(Watec、Wat-01U2)、CCD カメラ(Andor、DU416A-LDC-DD)を備えたスペクトログラフ(SOL instruments、MS3504i)により測定した。時間分解発光測定には、405 nm のピコ秒パルスレーザー(Advanced Laser Diode Systems、PiL040X、パルス幅；45 ps、発振周波数；4 MHz)を用い、検出器にはアバランシェフォトダイオード(Micro Photon Devices、SPD-050)を用いた。また、ハロゲン交換反応における過渡種からの発光を観測するために、663-800 nm のバンドパスフィルター(Semrock、FF01-731/137-25)を用いた。

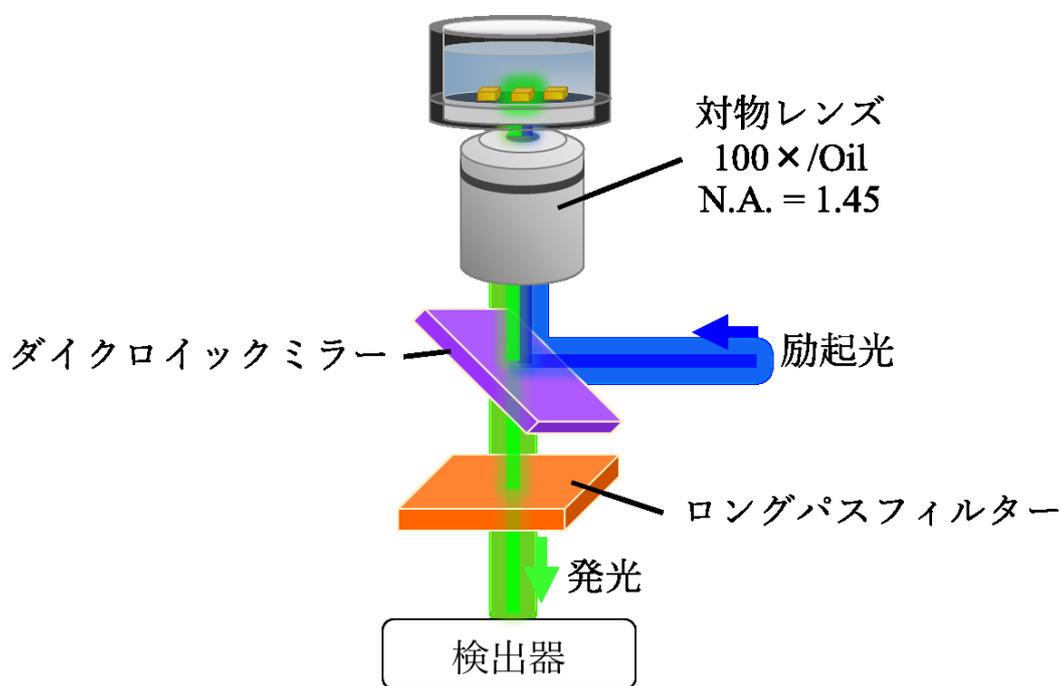


図 3-2. 発光観測に用いた各装置の配置図。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の構造的・光学的特徴

図 3-3-A に合成で得られたペロブスカイト結晶のトルエン分散液の写真を示す。SEM 観察より一辺の長さが 2~10 nm の直方体の結晶が見られた(図 3-3-B)。

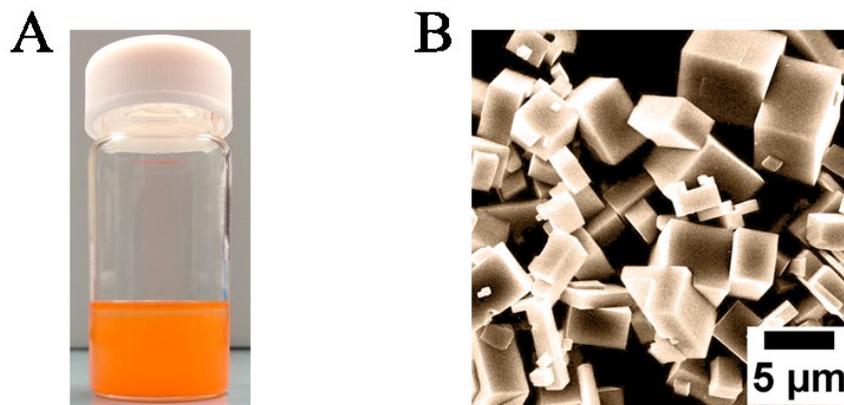


図 3-3. (A) ペロブスカイト結晶のトルエン分散液。(B) ペロブスカイト結晶の SEM 画像。

合成で得られたペロブスカイト結晶の結晶構造解析を行うために、粉末 X 線回折 (XRD)測定を行った。図 3-4 に回折パターンを示す。いずれのピーク位置も報告されている立方晶の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の回折パターンと一致した⁸。また、前駆体である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ と PbBr_2 のピークは見られなかったことから、合成によって高純度のペロブスカイトが生成していると考えられる。

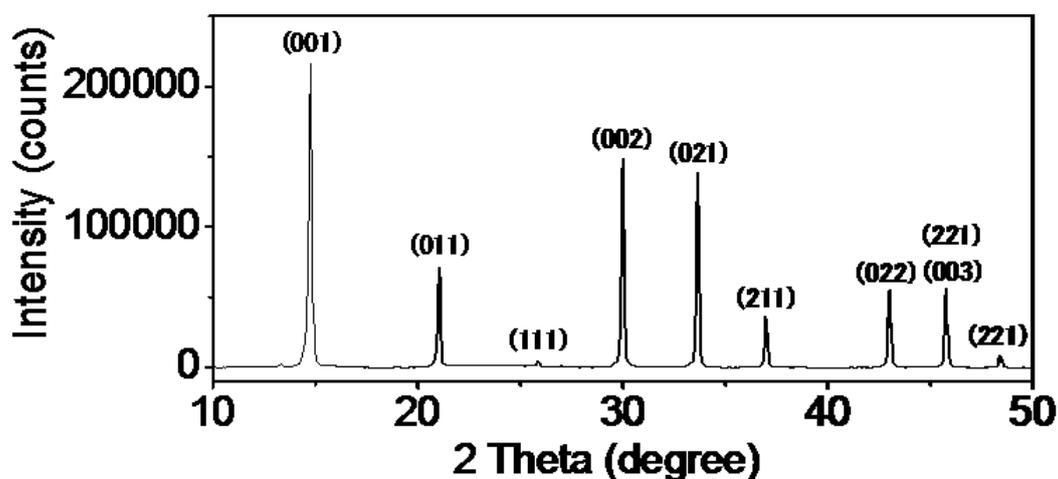


図 3-4. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の粉末 XRD 回折パターン。

光学特性を評価するために、拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル測定を行った(図 3-5)。拡散反射スペクトルよりバンドギャップは 2.29 eV であることがわかった(図 3-5-A)。また、発光スペクトルは 543 nm にピークを示した(図 3-5-B)。これらは報告されているものと非常に近いことから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が生成していると考えられる⁸。

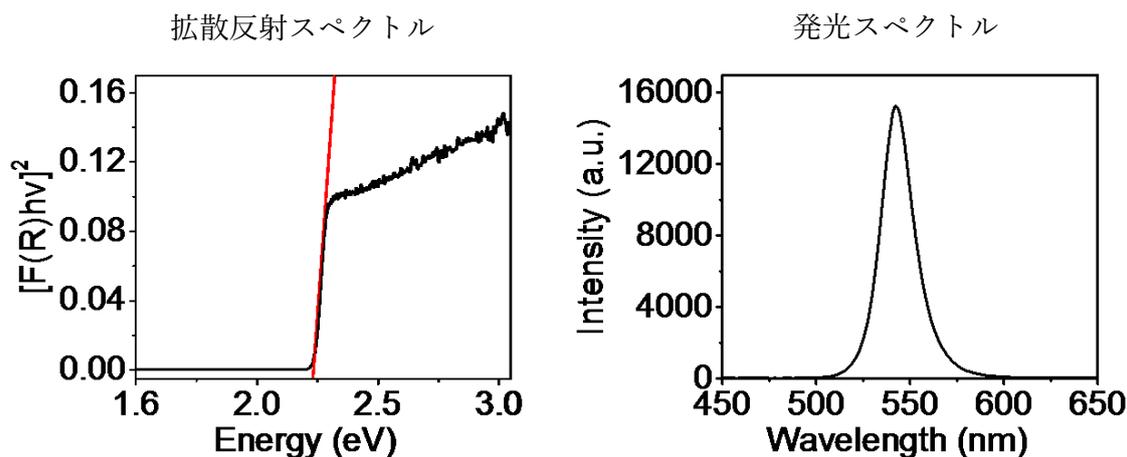


図 3-5. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル。
励起波長は 405 nm。

3-3-2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の濃度決定

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の濃度決定を行うために、 $^1\text{H-NMR}$ を用いた。溶媒に 2-プロパノール- d_8 およびヘプタン- d_{16} を用い、既知量の 2-プロパノールを加えたものと加えていないもので比較を行った。図 3-6-A に 2-プロパノールを加えていないサンプルの NMR スペクトルを示す。2.5 ppm に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ のメチル由来のシングレットの信号が観測され、また 3.9 ppm にアミン由来のブロードなシングレットの信号が観測された。また、0.8 ppm と 1.2 ppm にヘプタン由来の信号が、4.1 ppm に水由来の信号が観測された。図 3-6-B に 2-プロパノールを加えたサンプルの NMR スペクトルを示す。1.1 ppm と 3.9 ppm に新たなピークが観測された。それぞれ 2 重線と 7 重線に分裂し、さらに積分比が 6:1 であったことから加えた 2-プロパノール由来の信号と考えられる。加えた 2-プロパノールの量から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の濃度を求めると、0.22 mM であることがわかった。

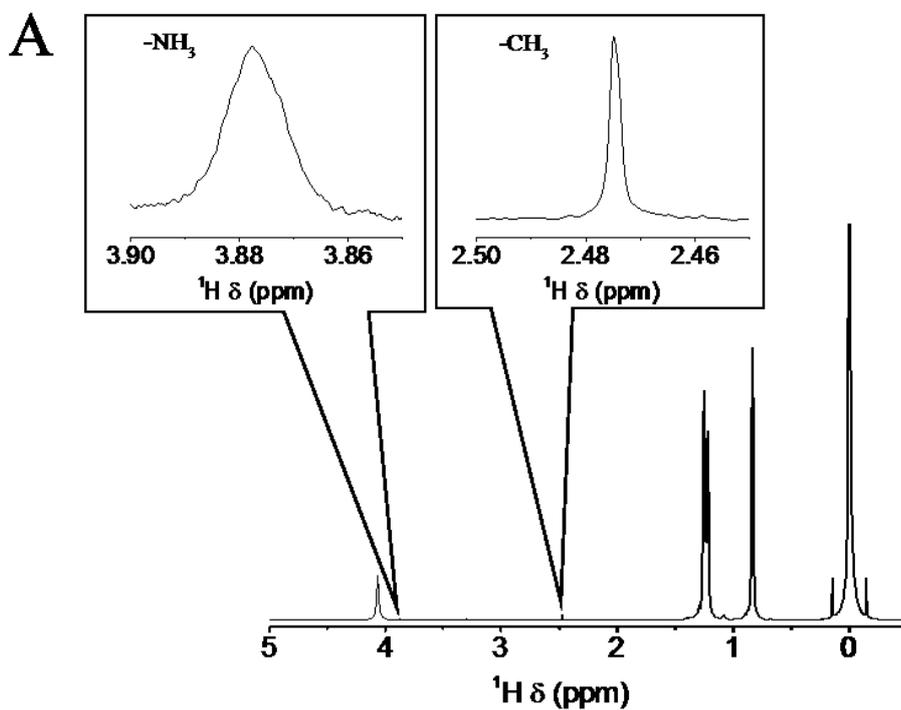


図 3-6. (A) 2-プロパノールを加えていない $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の ^1H NMR スペクトル。
 (B) 2-プロパノールを加えた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の ^1H NMR スペクトル。

3-3-3 バルクサンプルのハロゲン交換反応

ハロゲン交換反応の進行度を確認するために、バルクサンプルを用いたハロゲン交換反応の拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル測定を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶をドロップキャストしたガラス基板を 1 mm セルに入れ、そこに $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液を加えた。図 3-7 に各時間での拡散反射スペクトルおよび発光スペクトルを示す。反応溶液滴下直後では、発光スペクトルは 691 nm にピークが大きくシフトしているのに対し、拡散反射スペクトルはバンド端がわずかにブロード化しているだけで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ のバンドギャップに対応する吸収の信号に大きな変化は見られなかった。反応開始から 3 分後では、発光ピークはさらに 706 nm までピークがシフトし、拡散反射スペクトルは先程と同様の変化を示した。その後の時間経過では、発光スペクトルはわずかなピークシフトがあるものの大きな変化は見られなかったのに対し、拡散反射スペクトルではバンドギャップに対応する吸収の位置がレッドシフトし、24 時間後ではバンドギャップは 2.11 eV にシフトしていた。

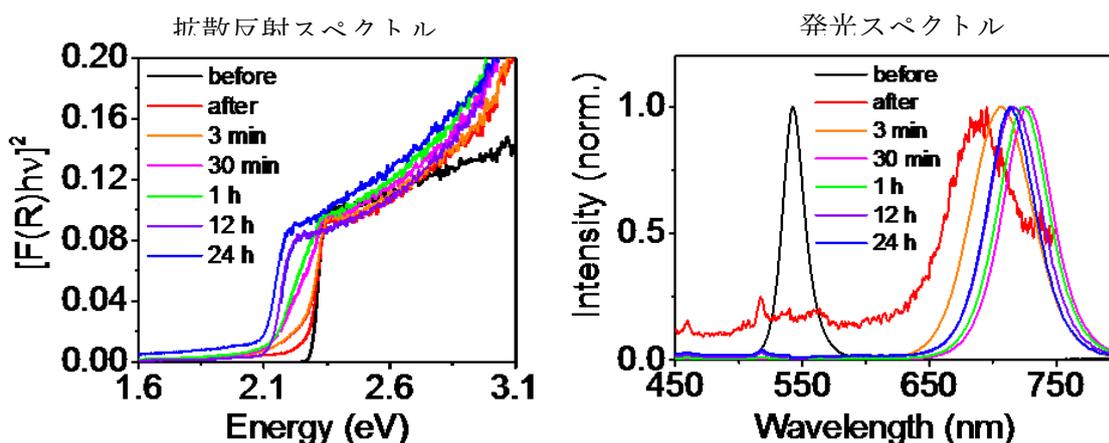


図 3-7. 交換反応における拡散反射スペクトルおよび発光スペクトルの時間変化。

電子と正孔は共に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ へ電荷移動する。反応溶液を加えた直後に発光スペクトルのピークが 543 nm から 691 nm にシフトし、一方で拡散反射スペクトルのバンドギャップの吸収位置にあまり変化が見られなかったのは、反応初期では結晶表面だけが交換反応を起こし、内部で生成した電荷が表面のヨウ素リッチなペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に移動しているためと考えられる。その後の時間経過において拡散反射スペクトルが徐々に変化しているのは、ヨウ素イオンが結晶内を拡散し、分布が広がっていく過程であると考えられる。しかしながら、24 時間後の拡散反射スペクトルのバンドギャップの位置(2.11 eV)は、24 時間後の発光ピーク(706 nm = 1.76 eV)と比較して大きくブルーシフトしていることから、24 時間反応ではヨウ素イオンは結晶全体で均一にはならず結晶表面に多く分布していることが考えられる。

3-3-4 ハロゲン交換反応のその場観察

ハロゲン交換反応における発光の変化をイメージングするために、カラーCCDカメラを用いたその場観察を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液をヘプタン中のペロブスカイト結晶に加えたときの発光のイメージ変化を観測すると図 3-8 のような結果がえられた。反応溶液を加える前は結晶全体から緑色の強い発光が見られたが、反応溶液を滴下すると緑色の発光が急速に減少し、非常に弱い発光が観測された(図 3-8-B、C)。さらに反応が進むと、暗くなった結晶上に赤色の輝点が観測された(図 3-8-D)。赤色の輝点は突発的な発光を示し、徐々に増えながら最終的には結晶全体を覆った(図 3-8-E、F)。赤色の突発的な発光は、過渡的に生成した化学種からの発光と考えられる。過渡種については“3-3-5 過渡種の発光”で詳述する。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液には微量の 2-プロパノールが含まれており、ペロブスカイト結晶を溶解させる可能性があった。そこで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を含まない 2-プロパノールだけを同量加えた場合では発光の変化が見られなかったことから、一連の発光の変化は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ のヨウ素イオンによって引き起こされたと考えられる。しかしながら $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ はヘプタンに対する溶解性が非常に低く、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の溶解性を上げるために 2-プロパノールを使用しているが、2-プロパノールがハロゲン交換反応に関与しているかどうかは明らかではない。

カバーガラス上の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ のモル数を仕込み量から見積もると 8×10^{-7} mol であったのに対し、加えた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の量は 4×10^{-9} mol と非常に微量であり、またカラー CCD カメラで観測した反応は 1 分程度で起こることから、一連の反応は結晶表面で起こる交換反応の初期過程であると考えられる。

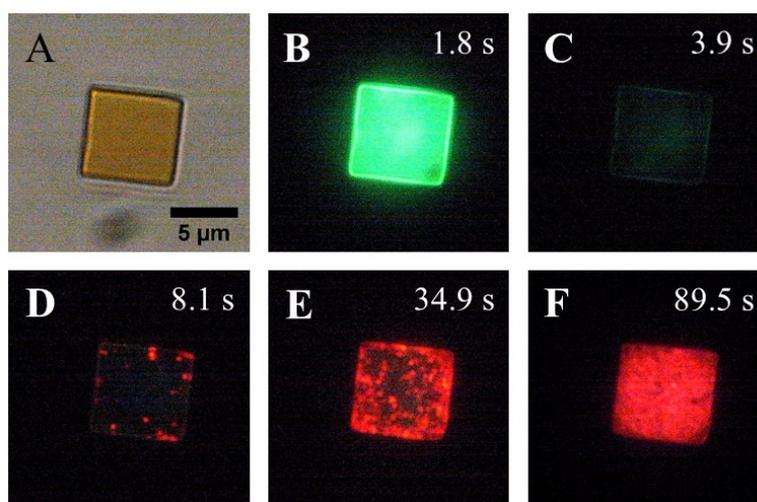


図 3-8. (A) 交換反応前の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の透過像。(B-F) ハロゲン交換反応における発光画像の時間変化。

発光の変化が観測された時間において構造的特徴の変化が起こるかを調べるために、バルクサンプルでの XRD、AFM、XPS 測定を行った。カラー CCD カメラでの観測と同じような条件で 1 分間交換反応を行ったサンプルを測定に用いた。

図 3-9 に交換反応前後での XRD 測定の結果を示す。CH₃NH₃PbBr₃(立方晶)の格子定数は $a = b = c = 5.90 \text{ \AA}$ 、CH₃NH₃PbI₃(正方晶)の格子定数は $a = b = 8.80 \text{ \AA}$, $c = 12.7 \text{ \AA}$ であることから、ハロゲン組成が結晶内で均一な場合にはヨウ素イオンの増加と共に単位格子が大きくなり、XRD のピークは低角側にシフトすることが報告されている⁴。しかしながら得られた回折パターンは、いずれのピークも反応前後でシフトは見られなかった。これは交換反応が結晶表面の微小領域でのみ起こっているために、XRD では変化が観測されなかったと考えられる。

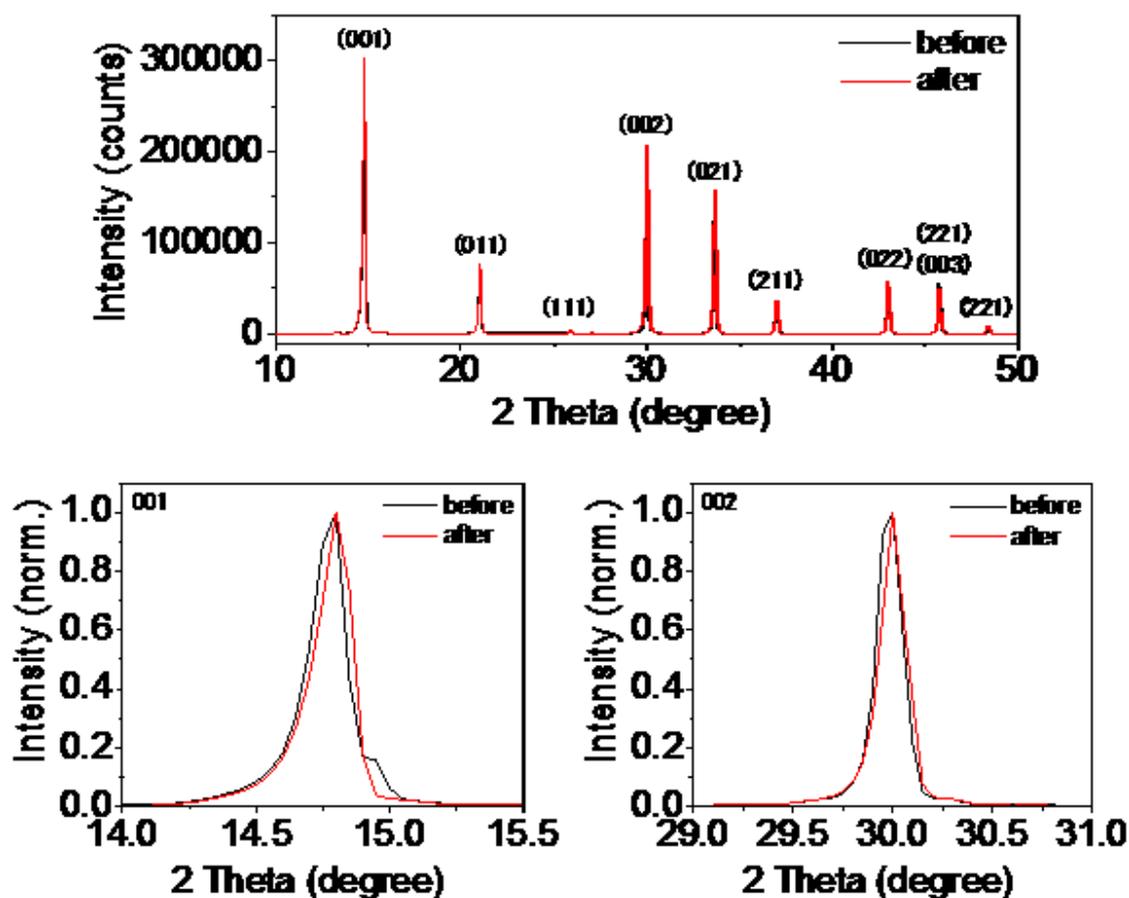


図 3-9. (A)交換反応前後での XRD パターン。下に(001)および(002)面のピークを規格化して表示した。反応時間は 1 分間で行った。

図 3-10 に交換反応前後での AFM 測定の結果を示す。反応前の二乗平均粗さ R_q は 0.4 nm、反応後では 0.3 nm とほとんど変化が見られなかったことから、交換反応による結晶モルフォロジー変化は起こらないことが結論付けられる。また、反応前後において結晶表面にナノ粒子の形成が見られなかったことから、カラー CCD カメラで観測された赤色の輝点は結晶表面上のナノ粒子からの発光ではないことが結論付けられる。

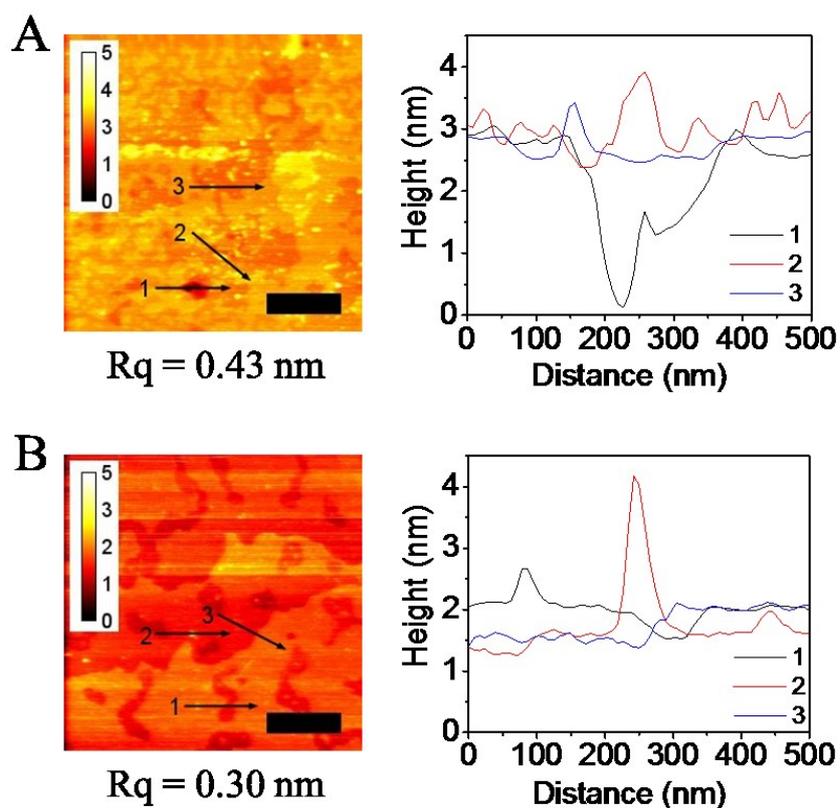


図 3-10. (A) 交換反応前後での AFM 画像と線プロファイル。垂直バーのスケールは nm、平面のスケールバーは 500 nm。

図 3-11 に交換反応前後での XPS 測定の結果を示す。XRD 測定と同様に、1 分間の反応時間では XPS スペクトルに変化が見られず、さらにヨウ素イオン由来のピークは見られなかったことから、交換反応は結晶表面の微小領域でのみ起こっていることが考えられる。

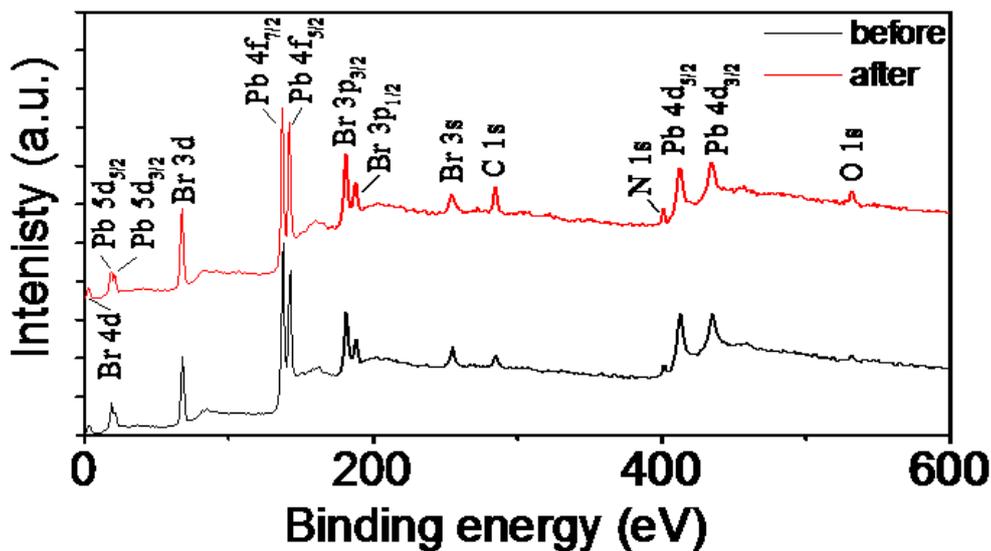


図 3-11. (A) 交換反応前後での XPS スペクトル。

交換反応が結晶表面でのみ起こっていることを調べるために、光電子分光法(XPS)を用いた深さ方向分析を行った。1 分間の反応時間ではヨウ素イオンが検出されなかったため、加える $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反応溶液の量を $2\ \mu\text{L}$ から $200\ \mu\text{L}$ に増やし、さらに反応時間も 1 分から 1 時間に変更した。また、これまでのマイクロサイズ結晶では、反応溶液を滴下することで基板上に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 結晶が析出し、測定結果に影響を与える可能性があるため、XPS の分析範囲より大きいミリサイズの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を用いた。図 3-12 に深さ方向分析の結果を示す。結晶表面から 25 nm の深さまでしかヨウ素イオンは検出されず、また結晶表面に近いほど臭素イオンに対するヨウ素イオンの比 I/Br が大きいことから、交換反応は結晶表面から数 nm 以内の領域でのみ起こっており、また結晶表面にヨウ素リッチな $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ が生成していることが結論付けられる。

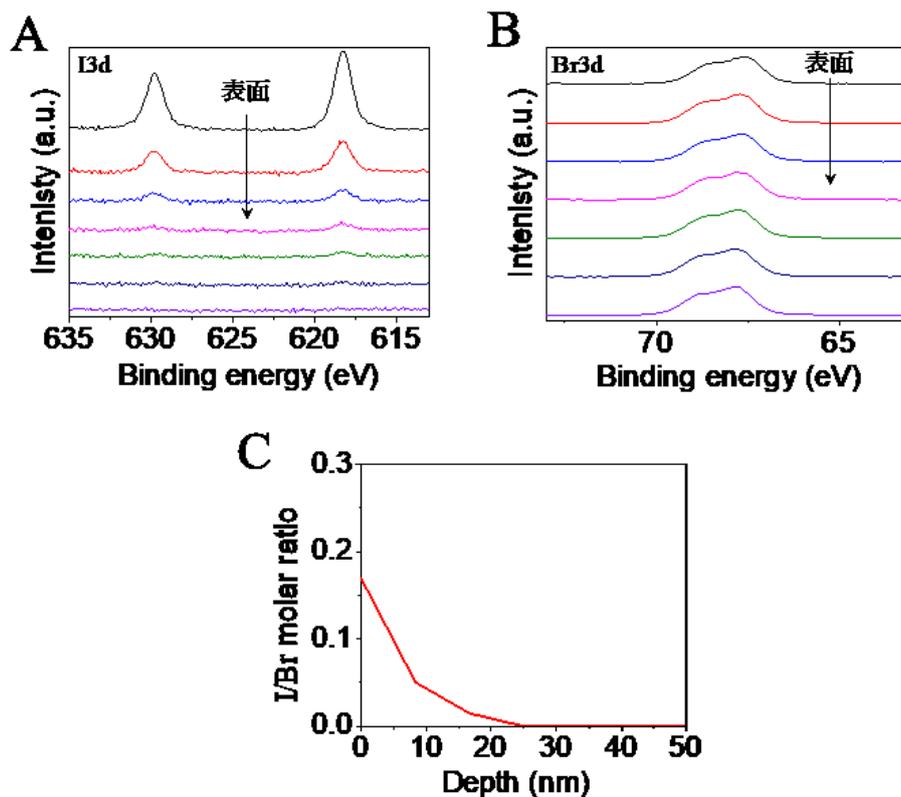


図 3-12. (A) I3d および(B) Br3d の XPS の深さ方向分析。(C) XPS より求めたヨウ素イオンと臭素イオンの比 I/Br の深さ方向プロファイル。I3d と Br3d のスペクトル面積を用いた。

次に、カラーCCD カメラで観測された発光の変化を詳細に調べるために、蛍光顕微鏡下で発光スペクトル測定を行った。図 3-13 に発光ピーク強度の時間変化とある 4 点での発光スペクトルを示す。CH₃NH₃I 反応溶液を加える前は 540 nm に発光が見られたが、反応溶液を滴下すると発光強度が急激に減少した。この時発光スペクトルの形状とピーク位置に変化は見られなかった。さらに発光強度が減少した直後には 644 nm に新たな発光ピークが観測された。この発光ピークは強度を増しながらレッドシフトしていき、最終的には 700 nm までピークシフトが見られた。同様のピークシフトは“3-3-3 バルクサンプルのハロゲン交換反応”でも観測されていることから、蛍光顕微鏡下でもバルクサンプルと同様の交換反応過程が観測されていると考えられる。

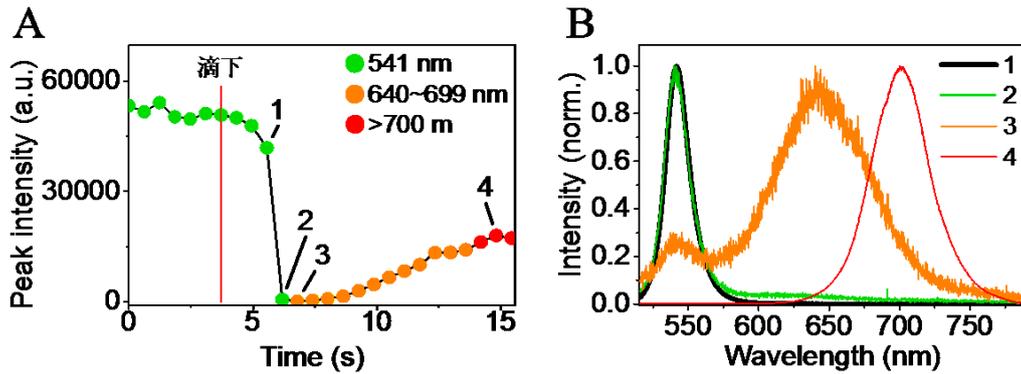


図 3-13. (A) 発光ピーク強度の時間変化。データポイントの色はピーク波長によってわけた。(B) (A)中の数字で示した4つの点での発光スペクトル。

発光ピークと化学種との対応関係を決定するために、Jang らの研究結果を用いた⁴。彼らは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ におけるバンドギャップ E_g のハロゲン組成 x ($0 < x < 3$) に対する依存性は以下の式 3-1 で記述できることを報告している。

$$E_g = (1-y)E_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3) + yE_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3) - by(1-y) \quad (3-1)$$

$E_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3)$ および $E_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ それぞれのバンドギャップの値であり、 b は定数、 y は $x/3$ である。 $E_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3) = 1.6 \text{ eV}$ 、 $E_g(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3) = 2.29 \text{ eV}$ とし、また b は Jang らが報告している値 (0.57 eV) を用いて今回観測された発光ピークをハロゲン組成 x に対してプロットすると、図 3-14 のようになった。540 nm の発光が減少した直後に観測された 644 nm の発光ピークは $x = 1$ に対応しており、 $0 < x < 1$ に対応する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ からの発光 (541 nm ~ 640 nm) は観測されなかったことがわかった (図 3-14 中の灰色の領域)。

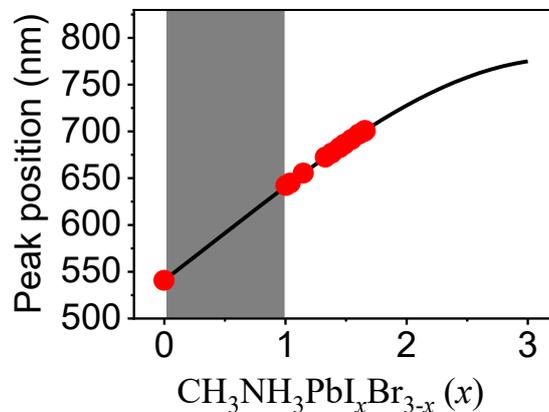


図 3-14. 発光ピークとハロゲン組成 x の対応関係。黒線は式 3-1。

一連のハロゲン交換反応における発光の変化を説明するためのメカニズムとして、図 3-15 に示すような電荷移動メカニズムを考える。CH₃NH₃PbBr₃ と CH₃NH₃PbI₃ の価電子帯のエネルギー差は 0.6 eV であるのに対し、伝導帯のエネルギー差は 0.1 eV と小さい (9)。CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x の伝導帯および価電子帯のエネルギー準位は、CH₃NH₃PbBr₃ と CH₃NH₃PbI₃ の間で変化することが予想される。またヨウ素イオン I⁻の酸化電位は +1.2~+1.3 V (vs. NHE)であり、CH₃NH₃PbBr₃ の正孔の電位+1.9 V (vs. NHE)よりも高い位置にある⁹。

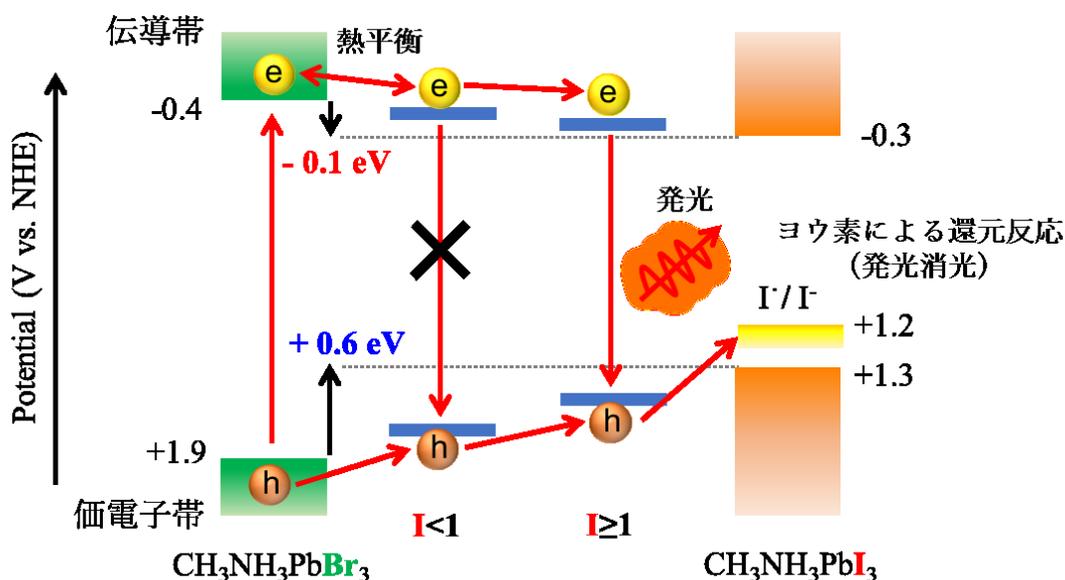


図 3-15. ペロブスカイトおよびヨウ素イオンのエネルギーダイアグラム。

CH₃NH₃I 反応溶液を滴下した直後に CH₃NH₃PbBr₃ からの発光(540 nm)が急激に減少したのは、結晶表面に吸着したヨウ素イオンが正孔を捕捉するために起こると考えられる。また、表面に吸着したヨウ素イオンがペロブスカイト構造に取り込まれると、CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x が生成するが、ハロゲン組成が $0 < x < 1$ の CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x からの発光は観測されなかった。 $0 < x < 1$ の場合では、伝導帯のエネルギー差が CH₃NH₃PbBr₃ とほとんど変わらないために、伝導帯の電子が CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x と CH₃NH₃PbBr₃ の間で熱平衡状態にある。一方で価電子帯のエネルギー準位は CH₃NH₃PbBr₃ よりも上に位置するため、価電子帯の正孔は CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x に局在化し、CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x での再結合が抑制されることで、 $0 < x < 1$ からの発光が観測されなかったと考えられる。反応が進行し $x \geq 1$ になると、伝導帯の電子は CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x に局在化するので再結合が起こり、発光が観測されるようになったと考えられる。

3-3-5 過渡種の発光

カラーCCD カメラで観測された過渡種からの発光(バースト)を詳細に調べるために、バーストの発光スペクトル測定を行った。図 3-16 に示すように、バーストは 720 nm に発光ピークを示した。この発光ピークはハロゲン組成 $x \sim 2$ ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$) のペロブスカイトに対応していることが判明した。バーストが観測される時間領域は、 $x = 1$ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ からの発光が観測され始める領域であることから、反応初期において結晶表面のハロゲン組成が $x \sim 1$ まで反応したときに、ヨウ素リッチ($x \sim 2$)な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ のドメインが過渡的に生成していることを示している。

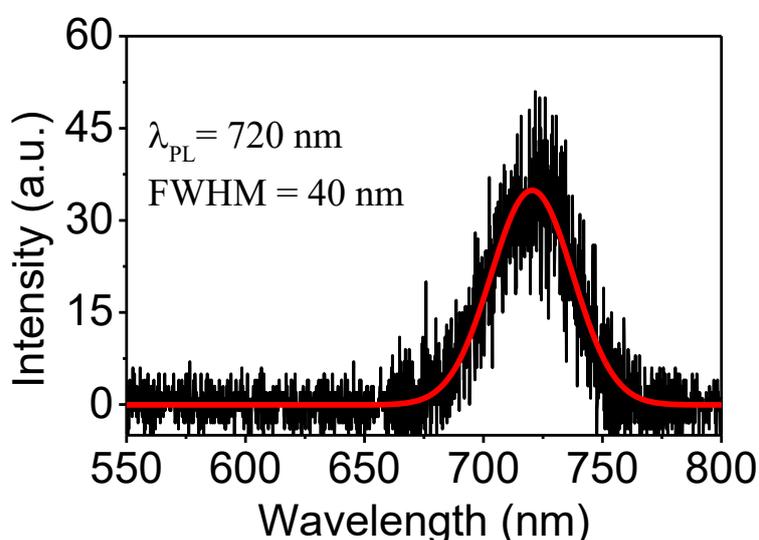


図 3-16. バーストの発光スペクトル。励起波長は 405 nm。

過渡種の寿命を詳細に調べるために、EMCCD カメラを用いた発光観察を行った。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの発光(~ 540 nm)をカットするために、663 ~ 800 nm のバンドパスフィルターを用いた。図 3-17-A に示すように、カラーCCD カメラで観測されたものと同様のバーストが観測された。図 3-17-B に示すように、バーストの発光時間は装置の測定限界である 25 ms から 150 ms までが観測された。このバーストの発光時間の分布を調べると、図 3-17-C に示すように指数関数的な分布が見られ、単一指数関数によってフィッティングを行うと過渡種の平均寿命は 34 ms であることがわかった。

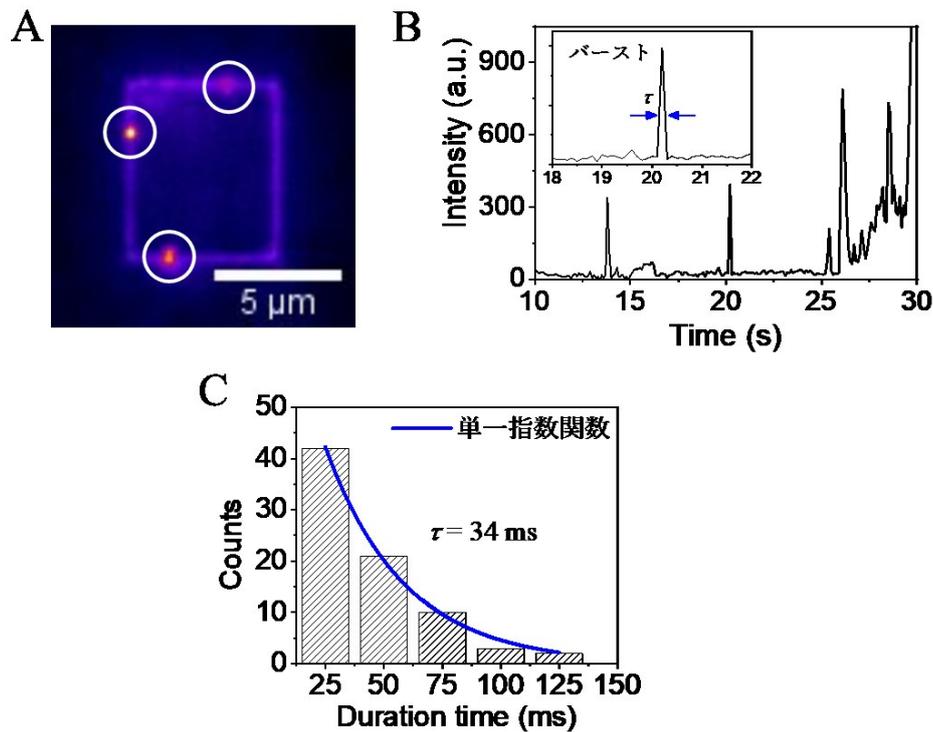


図 3-17. (A) バーストの発光画像。励起波長は 556 nm、663~800 nm のバンドパスフィルターを使用。(B) バーストの発光強度の時間変化。挿入図に 18~22 秒で観測されたバーストを示す。(C) バーストの発光時間の分布。励起光強度は 62.3 W/cm²。

反応初期において生成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインが安定的に存在せずに寿命を持つ理由として、二つの理由が考えられる。一つ目は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインからヨウ素イオンが解離することである。ハロゲンイオンの拡散機構として、欠陥拡散によるイオン拡散がある。ペロブスカイトのハロゲン欠陥拡散の活性化エネルギーは 0.08 eV であることが報告されている¹⁰。欠陥が拡散し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインと衝突することで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインからヨウ素イオンが解離する。また、“2 章ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測”で示したように、結晶表面のハロゲン欠陥は高効率で発光を消光することから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインに欠陥が衝突することで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ ドメインからの発光が消えると考えられる。二つ目の理由として、光誘起反応によるものである。ペロブスカイトは光励起によって分解反応が起こることが知られている^{11,12}。実際に図 3-18 に示すように、ハロゲン交換反応後に励起光強度を強くして照射し続けると $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ からの発光が観測されなくなった。また Hoke らは、 $0.6 < x < 3$ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に光照射を行うと相分離が起こり、ヨウ素リッチなドメインが生成することで 738 nm に発光が観測されたという研究結果を報告している¹³。

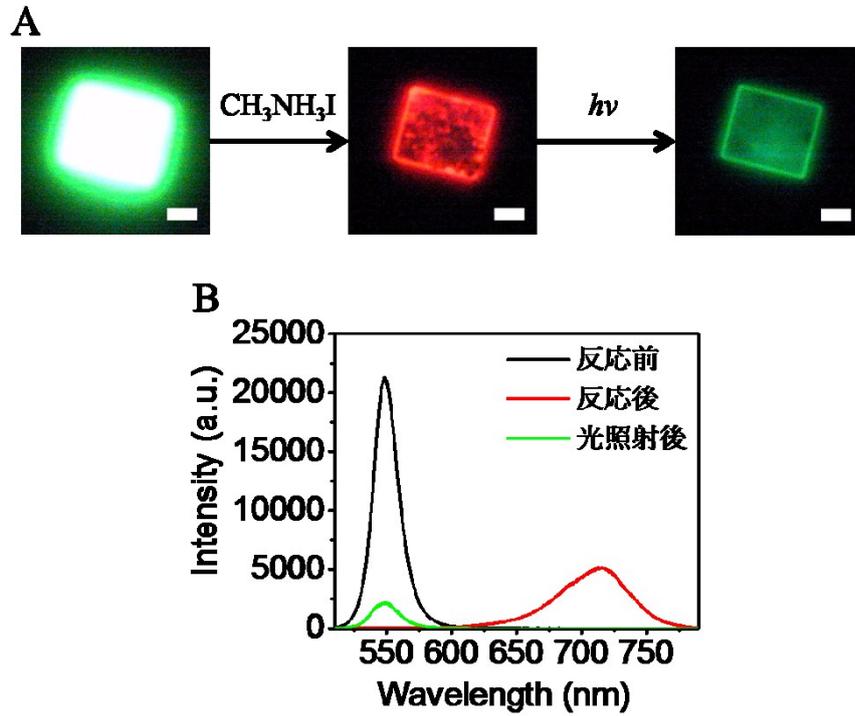


図 3-18. (A) 反応前、反応後、光退色後の蛍光画像。(B) 反応前、反応後、光退色後の発光スペクトル。励起波長は 405 nm。

過渡種の寿命に光誘起反応が関与しているかを明らかにするために、過渡種の寿命の励起光強度依存性を調べた。図 3-19 に示すように、過渡種の平均寿命は励起光強度依存性を示し、励起光強度が弱いと平均寿命は長くなったことから、平均寿命に光誘起反応が関与していることがわかった。また、平均寿命の逆数を励起光強度に対してプロットすると直線関係が見られ、直線の切片がゼロではない値(18 s^{-1})を示したことから、光誘起反応とは関係しない平均寿命(56 ms)が存在することがわかった(図 3-19-C)。

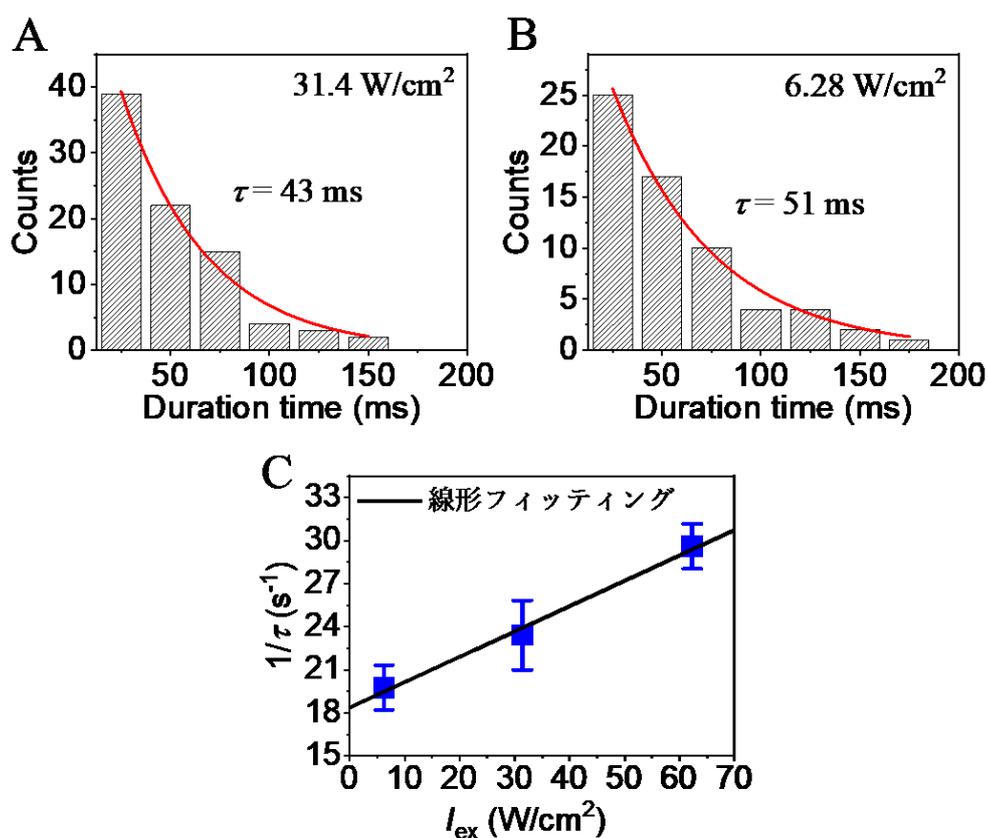


図 3-19. (A) 31.4 W/cm^2 および (B) 6.28 W/cm^2 で励起した時のバーストの発光時間の分布。単一指数関数によりフィッティングを行った。(C) 平均寿命の逆数と励起光強度の関係。

光誘起反応とは関係しない平均寿命(56 ms)が存在することから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインとハロゲン欠陥の反応速度によって過渡種の寿命が決定すると考えられる。このことを説明するモデルとして、図 3-20 に示すような $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインと欠陥の 2 分子反応モデルが考えられる。

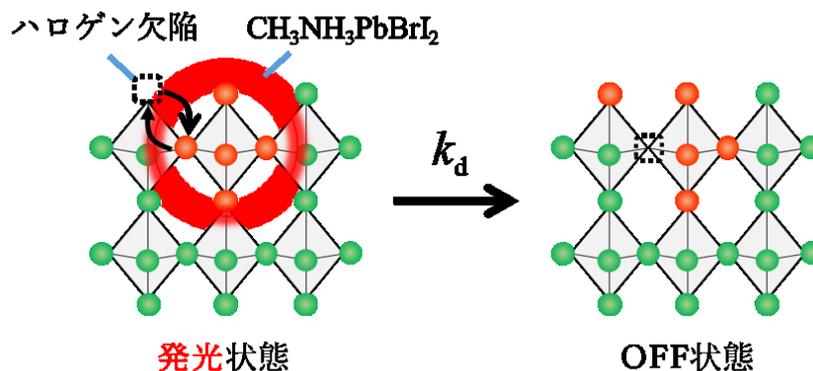


図 3-20. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ とハロゲン欠陥の 2 分子反応モデル。

ハロゲンイオンが隣接するハロゲン欠陥に移動する速度は、 $1.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ という値が報告されており、観測された速度(18 s^{-1})よりも非常に大きい値であることから、反応モデルとして拡散律速の 2 分子反応を考えることができる¹⁰。このときの反応速度 k_d は以下の式 3-2 で記述できる。

$$k_d = k_v [\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2] [\text{V}] \quad (3-2)$$

k_v は拡散律速反応の速度定数で、 $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2]$ および $[\text{V}]$ はそれぞれ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインとハロゲン欠陥の濃度である。 $[\text{V}]$ は $[\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2]$ よりも大きな値であることが予想されることから、式 3-2 は以下の擬 1 次速度式に置き換えることができる。

$$k'_d = k_v [\text{V}] \quad (3-3)$$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインの拡散は無視すると、反応速度定数は以下の式で記述される^{14,15}。

$$k_v = 4\pi D_V R \left(1 + \sqrt{\frac{R^2}{\pi D_V t}} \right) \quad (3-4)$$

D_V はハロゲン欠陥の拡散係数であり、 R は反応半径、 t は反応時間である。拡散係数 D_V の値は $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることが報告されている^{16,17}。反応半径 R は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメイン内の電荷の広がりに対応すると考え、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ で報告されているワニエ励起子のボーア半径 2.2 nm を反応半径とする¹⁸。 t はバーストのイメージの取り込み時間 (25 ms) とする。ハロゲン欠陥の濃度 $[V]$ の値としては、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインは結晶表面のハロゲン欠陥と反応すると考えることができるので、“2 章ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測”で明らかになった結晶表面の欠陥密度の値 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を用いることができる。上記の各値を用いると、 k_d' の値は $10 \sim 70 \text{ s}^{-1}$ となり、観測された値 18 s^{-1} を再現することができた。これより $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ の寿命は欠陥の拡散速度に依存していることが明らかになった。

3-3-6 増幅自然放出(Amplified Spontaneous Emission; ASE)

過渡種からの発光(バースト)のスペクトル測定において、増幅自然放出(ASE)に起因すると考えらえる発光ピークが観測された。図 3-21 に示すように、 736 nm のブロードなピークの外に、 756 nm に線幅の狭い (7.6 nm) ピークが観測された。ペロブスカイトにおいて ASE が起こることは報告されているが、ASE は高密度の電荷キャリアの生成が必要であり、高強度のパルスレーザーが用いられる^{1,19,20}。本研究におけるバーストのスペクトル測定には 405 nm の CW レーザーを用いており、その光子密度は $\sim 10^{19} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ で、ASE が起こるために必要な光子密度 ($10^{22} \sim 10^{26} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)²¹ には達していない。しかしながら過渡種の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインは周囲の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x < 2$) よりもヨウ素リッチであるために、周囲の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ から電荷キャリアを集めることができると考えられる。そこで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインから 100 nm^2 の範囲内の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から電荷キャリアが集まると考えると、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインでの光子密度は $\sim 10^{23} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に達し、ASE が起こるための条件を満たすことが判明した。

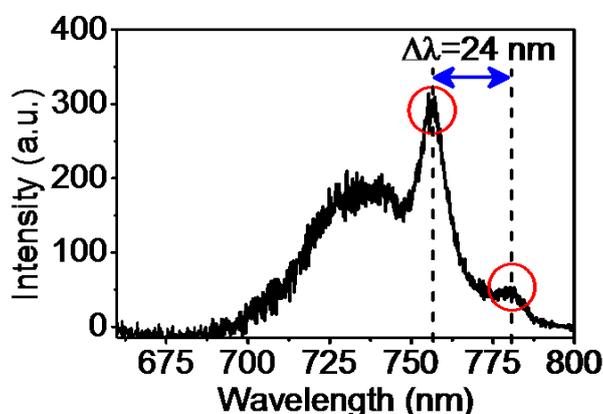


図 3-21. バーストの発光スペクトル。励起波長は 405 nm 。

図 3-21 に示した発光スペクトルは、756 nm のピークの他に 780 nm にも ASE の発振モードに起因するピークが観測された。ペロブスカイトは共振器の役割を持ち、導波路効果によって光が増幅されレーザー発振を起こすことが報告されている²²。図 3-22 に示すように、ペロブスカイト結晶をファブリ・ペロー共振器と考えると、半波長の整数倍が共振器の長さ L と一致する光が増幅されることでレーザー発振が起こる。これは縦モードと呼ばれ、このとき以下の式 3-5 で表される $\Delta\lambda$ の分だけ異なる複数の波長が発振される。

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2n_{\text{eff}}L} \quad (3-5)$$

λ は増幅された光の波長であり、 n_{eff} は有効屈折率である。図 3-21 に示したスペクトルが観測された結晶は、図 3-22 に示すように長さが $L=4.5 \mu\text{m}$ であった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の有効屈折率は 2.51 であることから、式 3-3 より $\Delta\lambda$ を計算すると $\Delta\lambda = 25 \text{ nm}$ となった。実際に観測された 2 つのピークの差は 24 nm であり、非常に近い値であることから、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインは周囲の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ($x < 2$) から効率よく電荷を集め、結晶内で発光が増幅されることで ASE を起こすことが判明した。

ASE が発現するためには、光学利得が達成される必要がある。 CdSe や CdS などの半導体ナノ結晶においては、二重励起子による光学利得と、単一励起子による光学利得が報告されている²³⁻²⁵。二重励起子では、励起子間の相互作用によって発光バンドのレッドシフトが起こる。吸収のない波長領域で二重励起子の発光が起こるため、吸収による損失が抑制され、光学利得が達成される。一方で、単一励起子の光学利得はタイプ II のコア-シェル型ナノ結晶で報告されており、励起子がコア-シェル間で非局在化することで局所電場が発生し、励起子の吸収バンドのブルーシフトが起こる。単一励起子の発光バンドで吸収が起こらないため、単一励起子での光学利得が達成される。

二重励起子の ASE では、ASE の発光バンドが元々の発光バンドよりレッドシフトして観測されるのに対し、単一励起子では元々の発光バンドと同じ位置に ASE バンドが観測される²⁴。本研究で観測されたバーストからの ASE は、ピーク位置(756 nm)がメインのピーク位置(736 nm)よりレッドシフト($\Delta\lambda=20 \text{ nm}$)していることから、二重励起子によって光学利得が達成されていると考えられる。ペロブスカイトにおいても、二重励起子間の相互作用によるエネルギーシフトが起こることが報告されており^{20,26}、本研究で観測されたエネルギーシフト($\Delta\lambda=20 \text{ nm}$)と同程度のシフトが ASE の発光で観測されている¹。

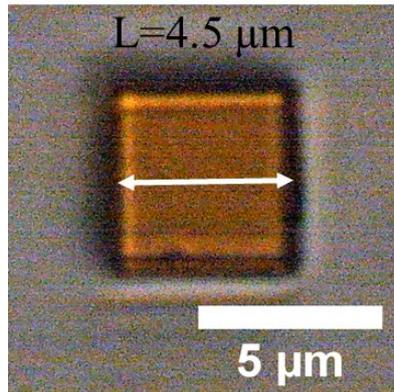


図 3-22. ASE が観測されたペロブスカイト結晶。

参考文献

- (1) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (5), 476–480.
- (2) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
- (3) Hong Noh, J.; Hyuk Im, S.; Hyuck Heo, J.; N. Mandal, T.; Il Seok, S. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
- (4) Myung Jang, D.; Park, K.; Hwan Kim, D.; Park, J.; Shojaei, F.; Seok Kang, H.; Ahn, J.-P.; Woon Lee, J.; Kyu Song, J. Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5191–5199.
- (5) Solis-Ibarra, D.; Smith, I. C.; Karunadasa, H. I. Post-Synthetic Halide Conversion and Selective Halogen Capture in Hybrid Perovskites. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (7), 4054–4059.
- (6) Haruyama, J.; Sodeyama, K.; Han, L.; Tateyama, Y. First-Principles Study of Ion Diffusion in Perovskite Solar Cell Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (32), 10048–10051.
- (7) Kim, M.; Jo Kim, B.; Son, D.-Y.; Park, N.-G.; Suk Jung, H.; Choi, M. Observation of Enhanced Hole Extraction in Br Concentration Gradient Perovskite Materials. *Nano Lett.* **2016**, *16* (9), 5756–5763.
- (8) Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; et al. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (35), 5176–5183.
- (9) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1819–1826.
- (10) Azpiroz, J. M.; Mosconi, E.; Bisquert, J.; De Angelis, F. Defect Migration in Methylammonium Lead Iodide and Its Role in Perovskite Solar Cell Operation. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 2118–2127.
- (11) Merdasa, A.; Bag, M.; Tian, Y.; Källman, E.; Dobrovolsky, A.; G. Scheblykin, I. Super-Resolution Luminescence Microspectroscopy Reveals the Mechanism of Photoinduced Degradation in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (19), 10711–10719.
- (12) Tang, X.; Brandl, M.; May, B.; Levchuk, I.; Hou, Y.; Richter, M.; Chen, H.; Chen, S.;

- Kahmann, S.; Osvet, A.; et al. Photoinduced Degradation of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Semiconductors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (41), 15896–15903.
- (13) Hoke, E. T.; Slotcavage, D. J.; Dohner, E. R.; Bowring, A. R.; Karunadasa, H. I.; McGehee, M. D. Reversible Photo-Induced Trap Formation in Mixed-Halide Hybrid Perovskites for Photovoltaics. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 613–617.
- (14) Powell, R. C.; Soos, Z. G. SINGLET EXCITON ENERGY TRANSFER IN ORGANIC SOLIDS. *J. Lumin.* **1975**, *11*, 1–45.
- (15) Tully, J. C. Molecular Dynamics with Electronic Transitions. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93* (2), 1061–1071.
- (16) Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7497.
- (17) L. Agiorgousis, M.; Sun, Y.-Y.; Zeng, H.; Zhang, S. Strong Covalency-Induced Recombination Centers in Perovskite Solar Cell Material $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (41), 14570–14575.
- (18) Tanaka, K.; Takahashi, T.; Ban, T.; Kondo, T.; Uchida, K.; Miura, N. Comparative Study on the Excitons in Lead-Halide-Based Perovskite-Type Crystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Solid State Commun.* **2003**, *127* (9–10), 619–623.
- (19) Yakunin, S.; Protesescu, L.; Krieg, F.; Bodnarchuk, M. I.; Nedelcu, G.; Humer, M.; De Luca, G.; Fiebig, M.; Heiss, W.; Kovalenko, M. V. Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Colloidal Nanocrystals of Caesium Lead Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- (20) Yumoto, G.; Tahara, H.; Kawawaki, T.; Saruyama, M.; Sato, R.; Teranishi, T.; Kanemitsu, Y. Hot Biexciton Effect on Optical Gain in CsPbI_3 Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (9), 2222–2228.
- (21) Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642.
- (22) Deschler, F.; Price, M.; Pathak, S.; E. Klintberg, L.; Jarausch, D.-D.; Higler, R.; Hüttner, S.; Leijtens, T.; D. Stranks, S.; J. Snaith, H.; et al. High Photoluminescence Efficiency and Optically Pumped Lasing in Solution-Processed Mixed Halide Perovskite Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (8), 1421–1426.
- (23) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots. *Science* **2000**, *290* (5490), 314–317.
- (24) Klimov, V. I.; Ivanov, S. A.; Nanda, J.; Achermann, M.; Bezel, I.; McGuire, J. A.; Piryatinski, A. Single-Exciton Optical Gain in Semiconductor Nanocrystals. *Nature*

- 2007**, *447* (7143), 441–446.
- (25) Suárez Alvarez, I. Active Photonic Devices Based on Colloidal Semiconductor Nanocrystals and Organometallic Halide Perovskites. *EPJ Appl. Phys.* **2016**, *75* (3), 1–22.
- (26) Makarov, N. S.; Guo, S.; Isaienko, O.; Liu, W.; Robel, I.; Klimov, V. I. Spectral and Dynamical Properties of Single Excitons, Biexcitons, and Trions in Cesium-Lead-Halide Perovskite Quantum Dots. *Nano Lett.* **2016**, *16* (4), 2349–2362.

4 章

ヘテロ構造における 電荷キャリアダイナミクス

4-1 研究内容

4-1-1 研究背景と目的

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) ペロブスカイトの光機能を向上させる方法の一つに、ハロゲン組成の混合がある¹。ヨウ素体のペロブスカイトに臭素イオンを混合させることで、太陽電池の光電変換効率とデバイスの安定性を向上させることができる。また、ペロブスカイト薄膜の表面だけを部分的にハロゲン交換することで、結晶内にハロゲン組成の勾配を作り出すことができ、バンドギャップの勾配によって電荷キャリアを結晶表面に効率よく集めることができる²。ハロゲン交換反応は、ハロゲンを混合させるだけでなく、結晶内の組成が不均一なヘテロ構造を作りだすことができ、均一構造では達成できないキャリア特性を実現することができる³。無機半導体ナノ粒子では、イオン交換反応によってコアシェル構造などのヘテロ構造を作りだすことができ、空間的に電荷キャリアが局在化・非局在化することで、発光特性および光触媒活性の高効率化が達成されている^{4,8}。しかしながら、ペロブスカイトにおけるヘテロ構造と電荷キャリアの関係性は明らかにされていない。

第3章の“ハロゲン交換反応のその場観察”では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶におけるハロゲン交換反応において、結晶表面にヨウ素リッチドメインが過渡的に生成し、ドメイン周辺の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から高効率で電荷キャリアが集まることを明らかにした。この研究によって、イオン拡散と連動した、ナノメートルスケールにおける電荷キャリアダイナミクスについての理解は得られたが、結晶表面におけるナノメートルスケールのドメイン構造が結晶全体に与える影響は明らかではない。特に、電荷キャリアの拡散が $1 \mu\text{m}$ を超えることが報告されているが⁹⁻¹¹、ヘテロ構造におけるキャリア拡散と電荷移動の関係性、および電荷移動のタイムスケールは明らかではない。また、第2章の“ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測”において、ナノ粒子表面の単一の電荷トラップサイトが、電荷キャリアダイナミクスに大きく影響を及ぼすことを明らかにした。電荷キャリアダイナミクスは、結晶表面のハロゲン組成や電荷トラップサイトなどの局所構造に大きく依存するが^{3,12}、ヘテロ構造における局所構造と電荷キャリアダイナミクスの関係性を理解することは、ヘテロ構造の構築による光学特性の高効率化には必要不可欠である。

本研究では、第3章では明らかにできなかった、“ヘテロ構造における電荷キャリア拡散と電荷移動ダイナミクスの関係性”および“局所構造(ハロゲン組成、電荷トラップサイト)と電荷キャリアダイナミクスの関係性”に着目して研究を行った。ペロブスカイト結晶にハロゲン交換反応によってヘテロ構造を構築し、空間的構造に起因する電荷キャリアダイナミクスを明らかにすることで、ペロブスカイトにおける新たなバンドエンジニアリングの指針を得ることを目的とした。

4-1-2 研究方法

本研究では、第3章で用いたマイクロメートルサイズの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を対象に研究を行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶にヨウ素イオンを反応させ、結晶表面の臭素イオンを部分的にヨウ素イオンと置換することでヘテロ構造を構築した。また、結晶表面のトラップ電荷やハロゲン組成は、単一結晶中の表面に不均一に分布している^{13,14}。局所構造が単一結晶のキャリアダイナミクスに与える影響を明らかにするために、単一結晶を対象とした発光測定を蛍光顕微鏡下で行った。共焦点顕微鏡を用いて、時間分解発光測定を行うことで、単一結晶内における局所的なキャリアダイナミクスを観測した。さらに、結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光波長が異なるため、波長フィルターを用いることで、結晶内部と表面のキャリアダイナミクスを分けて観測した。

4-2 実験

4-2-1 ヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ マイクロ結晶

前駆体である PbBr_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ を DMF 溶媒に溶かした混合溶液(40.9 mM)を調製し、その混合溶液 2 mL に 4 mL トルエンをビュレットでゆっくり滴下した。10 分間放置した後に 300 rpm で 10 分間遠心分離を行った。上澄み液を捨てた後の沈殿物をトルエンで 3 回洗浄し、8 mL トルエンに分散させた。合成で得られたペロブスカイト結晶の分散液を 2000 rpm でカバーガラスにスピコートした後、サンプルホルダーにセットした。2 mL ヘプタンを満たした後、20 μL の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液(0.22 mM)を滴下し、3 分間反応させることでヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶のサンプルを作製した。

4-2-2 蛍光顕微鏡観測

倒立型蛍光顕微鏡(Nikon、Ti-E)を用いて発光観測を行った。時間分解発光測定には、405 nm のピコ秒パルスレーザー(Advanced Laser Diode Systems、PiL040X、パルス幅; 45 ps、発振周波数; 4 MHz)を用い、検出器にはアバランシェフォトダイオード(Micro Photon Devices、SPD-050)を用いた。発光は 100 倍の油浸対物レンズ(Nikon、CFI Plan Apo λ 100 \times 、NA = 1.45)によって集光した。結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光を分けて測定するために、663–800 nm のバンドパスフィルター(Semrock、FF01-731/137-25)と 510–560 nm のバンドパスフィルター(Semrock、FF01-535/50-25)を用いた。

4-3 実験結果と考察

4-3-1 ヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の構造的・光学的特徴

図 4-1 に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液(0.22 mM)を 3 分間反応させた後のバルクサンプルの拡散反射スペクトルおよび発光スペクトルを示す。拡散反射スペクトルにおいては、バンド端以下に裾が表れているのに対し、発光スペクトルでは、反応前に見られた 540 nm 付近の発光ピークが消失し、700 nm 付近にピークが観測された。拡散反射スペクトルでは 540 nm 付近(2.3 eV)の吸収端が見られるのに、発光スペクトルでは対応するピークが観測されなかったのは、ハロゲン交換反応によってヘテロ構造が形成されているためであると考えられる。結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ がヨウ素イオンと交換し、内部で生成した電荷キャリアが表面の $\text{C CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に移動して輻射再結合するために、内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの発光ピークが観測されなかったと考えられる。

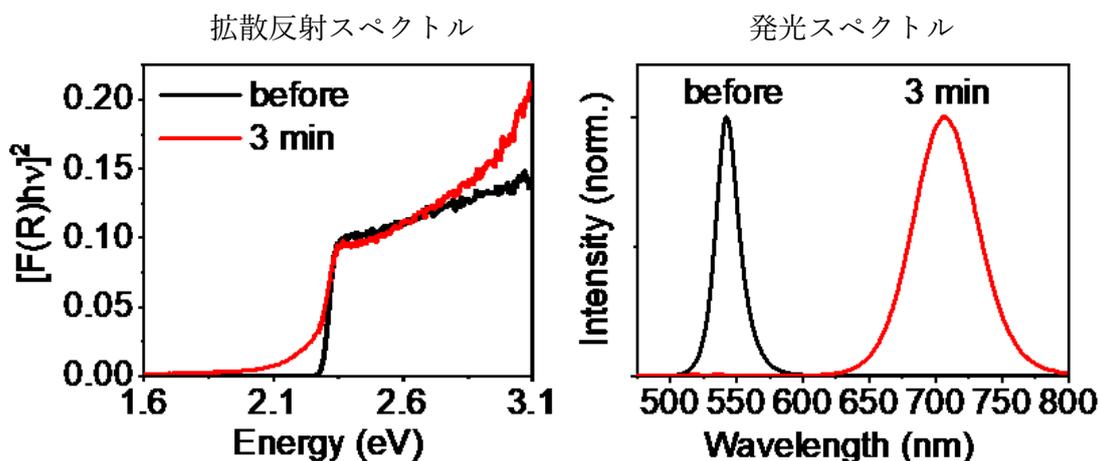


図 4-1. 反応前と反応後(3 分間)の拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル。

反応後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶のヘテロ構造を確認するために、STEM-EDS を用いた元素マッピングを行った。3分間の反応では、EDS 測定においてヨウ素イオンがほとんど検出されなかったため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液の滴下量を $20 \mu\text{L}$ から $200 \mu\text{L}$ に増やし、反応時間も1時間で行った後のサンプルを測定した。図 4-2 に結果を示す。結晶全体での元素分析では、 $x = 2$ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ 結晶が生成していることが確認できた(図 4-2-A)。EDS マッピング測定(図 4-2-C)においては、明確なヘテロ構造は確認できなかったが、臭素イオン($\text{Br L}\alpha$)とヨウ素イオン($\text{I L}\alpha$)の線分析では、結晶端でよりヨウ素イオンが検出された。結晶端は内部と比較してより表面の影響を受けることから、ヨウ素イオンは結晶表面により多く存在していることが判明した。拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル測定で観測したような、反応溶液の濃度が低く、反応時間が短い条件では、EDS でヨウ素イオンが検出されなかったことを考えると、ヨウ素イオンは表面近傍にわずかに存在していると考えられる。同様の傾向は、第3章の“3-3-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶の構造的・光学的特性”においても観測されており、光電子分光測定(XPS)よりヘテロ構造が形成されていることが判明している。

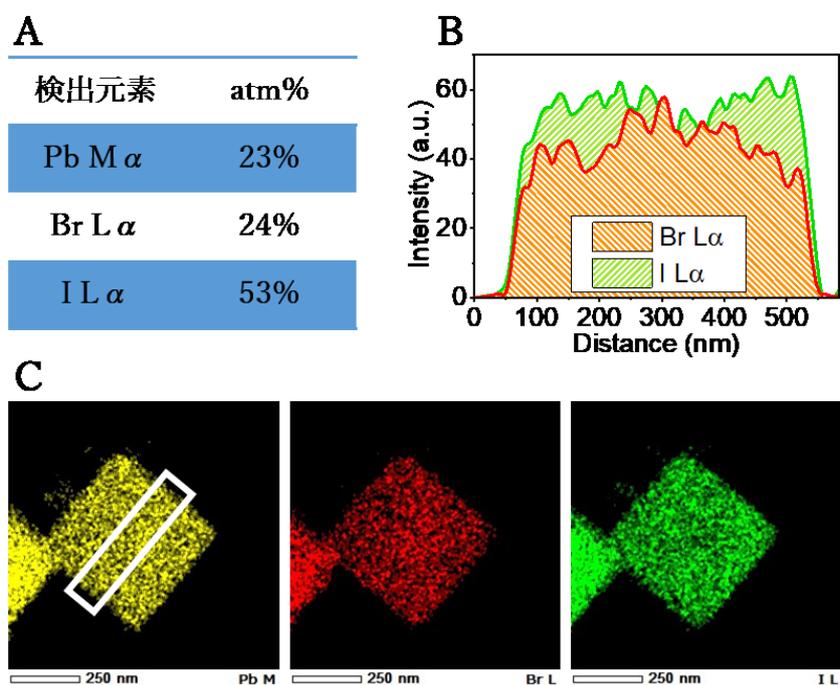


図 4-2. (A) 結晶全体における各元素の原子数%(Pb M α 、Br L α 、I L α)。 (B) 4-2-C 中の白線中における Br L α 、I L α の線プロファイル。 (C) Pb M α 、Br L α 、I L α の元素マッピング。

4-3-2 発光寿命測定

ハロゲン交換反応によって電荷キャリアダイナミクスがどのように変化するかを調べるために、ヘテロ構造 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の発光寿命測定を蛍光顕微鏡下で行った。図 4-3 に示すように、カバーガラス上のペロブスカイト単結晶に共焦点系顕微鏡で集光した 405 nm レーザーを照射し、交換反応後の発光寿命の変化を調べた。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液と反応させる前の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶は、二成分の指数関数に従う発光の減衰を示した(図 4-3-C 中の黒線)。指数関数フィッティングより、各成分の寿命は $\tau_1 = 2.2$ ns、 $\tau_2 = 18.3$ ns であり、平均の寿命は $\langle \tau \rangle = 2.3$ ns であった。2.3 ns の平均寿命は、報告されている値(~ 2 ns)と非常に近い一致である^{15,16}。観測された τ_1 、 τ_2 の減衰成分は、はそれぞれ欠陥による電荷トラップ過程および輻射再結合過程に帰属される¹⁷。

反応後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の発光寿命プロファイルにおいて、発光の立ち上がり成分が観測された(図 4-3-C 中の赤線)。発光の立ち上がり成分は電荷移動が起こっていることを示唆していることから、内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から表面に生成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に電荷移動が起こっていることが判明した。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の吸光係数 $\alpha (= 8.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ at } 405 \text{ nm})$ より¹⁸、励起波長の浸込み深さは ~ 120 nm であることから、結晶表面から ~ 120 nm で生成した電荷キャリアが表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に捕捉され、輻射再結合を起こしていると考えられる。

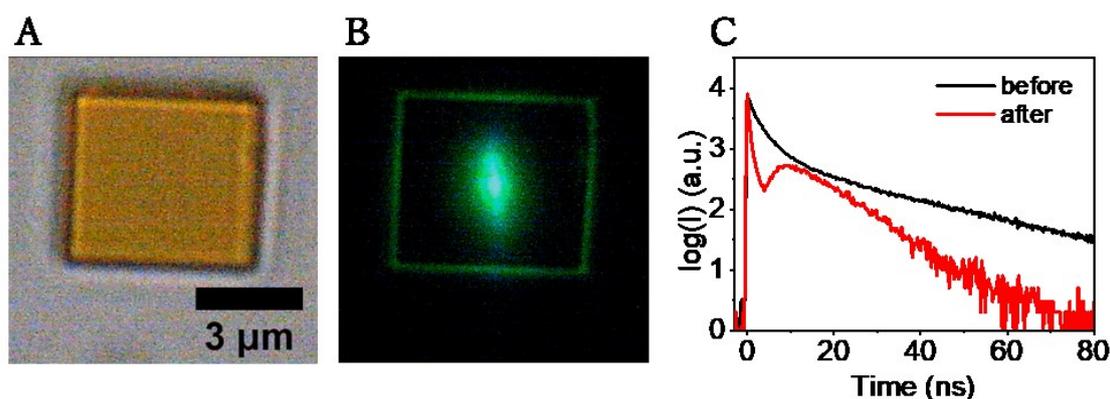


図 4-3. (A) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶の透過像および(B) 発光像。(C) 交換反応中の発光寿命プロファイルの変化。

反応後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 単結晶の発光スペクトルを図 4-4-A に示す。結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ に由来する ~ 540 nm のピークと、結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に由来する ~ 710 nm の発光ピークが観測された。これらの発光ピークは反応から 3 分後ではほとんど変化しないことから、反応は 3 分以内で完了していると考えられる。

。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動過程を明らかにするために、二つの波長フィルターを用いて、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ のそれぞれの成分に分けて発光寿命測定を行った。結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの発光は 510–560 nm のバンドパスフィルターを、結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ からの発光は 663–800 nm のバンドパスフィルターを用いた。

図 4-4-B に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (緑線) および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (赤線) それぞれの発光寿命プロファイルを示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (赤線) のプロファイルにおいて立ち上がり成分が観測されたことから、結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの電荷移動が起こっていることが判明した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ それぞれのプロファイルは三成分の指数関数でフィッティングでき、値は表 4-1 に示すようになった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ は三成分の減衰成分 ($\tau_1 = 0.1$ ns、 $\tau_2 = 2.6$ ns、 $\tau_3 = 60$ ns) を示すのに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ は一つの立ち上がり成分 ($\tau_{\text{rise}} = 0.45$ ns) と二つの減衰成分 ($\tau_1 = 3.7$ ns、 $\tau_2 = 10$ ns) を示した。

興味深いことに、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がり成分の時定数 ($\tau_{\text{rise}} = 0.45$ ns) と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の減衰成分の時定数 ($\tau_1 = 0.1$ ns) に一致が見られなかった。これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の間で、電子と正孔が別々の時定数で電荷移動していることを示唆している。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光 (~ 540 nm) は、結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に自己吸収される可能性があるが、減衰と立ち上がりの時定数の不一致より、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がり成分におけるエネルギー移動の寄与はほとんどないと考えられる。

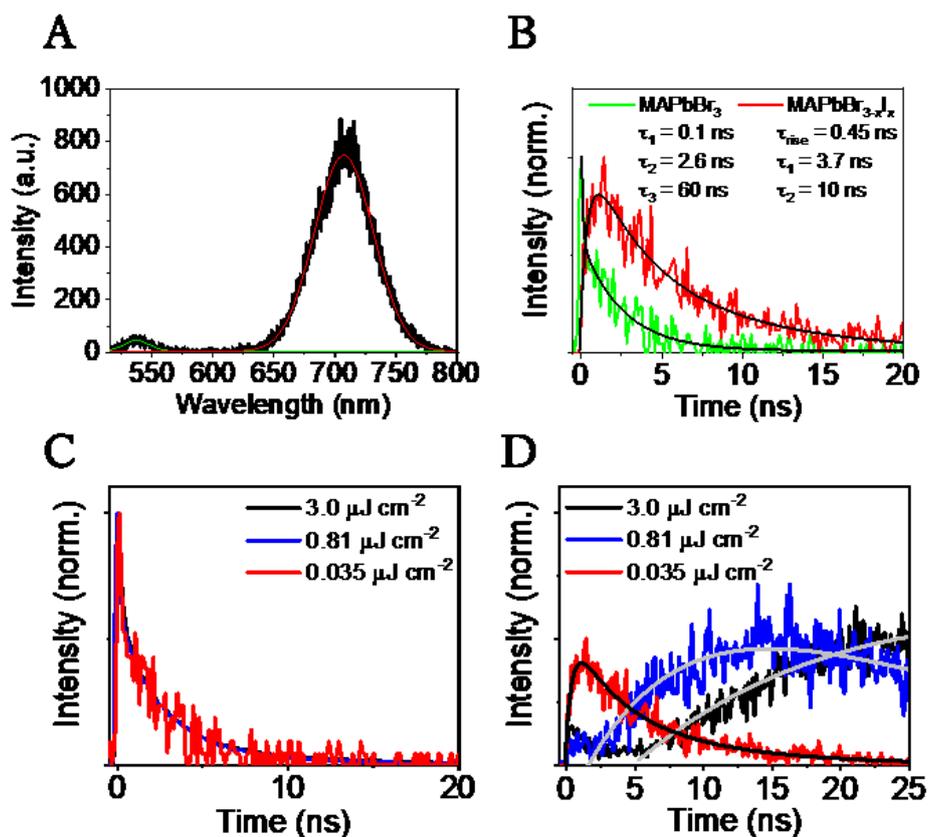


図 4-4. (A) 反応後(5 分間)の単結晶の発光スペクトル。励起波長；405 nm。(B) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (緑線、510-560 nm) および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (赤線、663-800 nm) の発光寿命プロファイル。黒線は三成分の指数関数フィッティング。(C) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および(D) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光寿命プロファイルの励起光強度依存性。

| $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ | $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ |
|---------------------------------------|---|
| $\tau_1 = 0.1 \text{ ns}$ | $\tau_{\text{rise}} = 0.45 \text{ ns}$ |
| $\tau_2 = 2.6 \text{ ns}$ | $\tau_1 = 3.7 \text{ ns}$ |
| $\tau_3 = 60 \text{ ns}$ | $\tau_2 = 10 \text{ ns}$ |

表 4-1. 図 4-4-B における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ それぞれの蛍光減衰の時定数。三成分の指数関数フィッティングより値を抽出。

立ち上がりと減衰の時定数の不一致から、電子と正孔の異なる電荷移動過程が示唆されたが、これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の伝導帯のエネルギー差が小さい(~ 0.1 eV)一方で、価電子帯のエネルギー差が大きい(~ 0.6 eV)ために起こると考えられ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動は、電子よりも正孔の方が速いことが示唆される。このことより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の $\tau_1 (= 0.1 \text{ ns})$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への正孔移動に由来する成分であり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の $\tau_{\text{rise}} (= 0.45 \text{ ns})$ は、電子移動に由来する成分であると考えられる。これらの電荷移動の時定数の値は、これまで報告されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から電荷輸送層(TiO_2 、PCBM、spiro-OMeTAD)への電荷移動の時定数の値($0.3\text{--}0.75 \text{ ns}$)^{10,19}に近い値である。しかしながら、同様の異種ハロゲン体ペロブスカイト間での電荷移動の時定数($0.5\text{--}5 \text{ ps}$)は、観測された値($0.1\text{--}0.45 \text{ ns}$)より非常に速い値が報告されている。これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ が結晶表面にドメイン構造としてわずかにしか存在していないために、電荷移動過程が遅くなっているためと考えられる。

次に、観測された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動過程を詳細に調べるために、発光寿命の励起光強度依存性の実験を行った。図 4-4-C、D に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の結果をそれぞれ示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ のプロファイルは励起光強度にほとんど依存せず、励起光強度が増加してもプロファイルに変化はほとんど見られなかったのに対し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ は励起光強度に大きく依存しており、励起光強度の増加に伴って立ち上がりの時間が遅くなることが分かった。特に、励起光強度が最も強い $3.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ での立ち上がりの時定数は 32 ナノ秒であり、電荷移動過程が数十ナノ秒のタイムスケールで起こっていることが示唆された。

一般的に、電荷移動速度は速度定数と電荷キャリアの濃度によって決定され、電荷キャリア濃度の増加によって移動速度は速くなる。励起光強度の増加は、生成する電荷キャリアの増加につながるが、観測された結果は逆の結果となっている。励起光強度の増減を繰り返し行っても同様の結果が得られることから、ペロブスカイト結晶の分解によって引き起こされている可能性は排除できる。また、励起光強度の増減によって発光スペクトルの変化も見られないことから、強度の強い励起光による熱の影響は無視できると考えられる²⁰。

数十ナノ秒の電荷移動が観測された理由として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶中における電荷の拡散過程が考えられる。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶における拡散係数は、 $0.1\text{--}1.44 \text{ cm}^2/\text{s}$ の値が報告されている²¹。観測された立ち上がりの時定数 τ_{rise} より、三次元における拡散距離 $L_D (= \sqrt{6D\tau_{\text{rise}}})$ を見積もると、 $L_D = 1\text{--}5 \mu\text{m}$ となった。発光寿命測定に用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶のサイズが $3\text{--}10 \mu\text{m}$ であることから、電荷キャリアは結晶全体を拡散している。

発光寿命測定において、電荷キャリアは集光した励起光によって結晶表面近傍に生成しており、発光は対物レンズによって励起光と同じスポットで観測している。このような系において、励起直後の濃度勾配に従って結晶全体に拡散した電荷キャリアは、再び同じ観測点に集まることになる。しかしながら、数十ナノ秒の電荷移動過程が電荷キャリアの拡散によって起こるとすると、結晶全体に拡散した電荷キャリアは、濃度勾配に逆らって観測点に集まることになり、速度論的に起こりえないと考えられる。このことから、電荷キャリアの拡散だけでは、数十ナノ秒の電荷移動過程および励起光強度依存性を説明できないと考えられる。

報告されている過去の研究において、開放電圧条件下でのペロブスカイト結晶中のイオンおよび欠陥の拡散によって空間電荷層が結晶界面に生成することが言われており、また生成した空間電荷層によってバンドベンディングが起これ、ペロブスカイトからTiO₂への電荷移動が抑制されるという結果が報告されている²²⁻²⁷。発光寿命測定を行った条件では、バイアス印加やTiO₂とのp-n接合は存在しないが、CH₃NH₃Iを加えたことで、表面吸着あるいは格子間のIあるいはCH₃NH₃⁺によって局所的な電荷分布が結晶表面に存在していると考えられる。また、交換反応中の発光寿命プロファイルにおいて、反応によって積分強度および寿命が大幅に減少していることから、反応によって欠陥や格子間イオンなどの構造的欠陥サイトの生成が示唆され、このような欠陥サイトに電荷キャリアが捕捉されることで空間電荷層が生成すると考えられる。観測された数十ナノ秒の電荷移動過程は、イオンあるいはトラップ電荷によって生じるバンドベンディングが原因と考えられる。

空間電荷層が形成されるタイムスケールを明らかにするために、発光寿命測定における励起光パルスの発振周波数依存性を調べた。イオンあるいはトラップ電荷によって空間電荷層が形成されると述べたが、イオンとトラップ電荷の結晶内における拡散のタイムスケールは大きくことなることから、空間電荷層が形成されるタイムスケールから、イオンとトラップ電荷のどちらが寄与しているかを明らかにできる。

図 4-5-A に CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x (663-800 nm)の発光寿命プロファイルのパルス発振周波数依存性の結果を示す。10 MHz では遅い立ち上がり成分が観測されたが、発振周波数が減少するに伴い、立ち上がり成分が減少し、1 MHz では立ち上がりはほとんど観測されなかった。この結果より、空間電荷層の形成のタイムスケールは、100-200 ns であることが分かった。ペロブスカイト結晶におけるイオン拡散は、数マイクロ秒から数秒のタイムスケールで起こることが報告されている^{22,28,29}。しかしながら、この値は測定に用いた励起パルスの10MHzにおける周期(10⁻⁶ s)より大きい値であることから、空間電荷層の形成に影響しているのは、イオンではなくトラップ電荷であると考えられる。

ペロブスカイトにおけるトラップ電荷の緩和過程は、数百ナノ秒のタイムスケールで起こることが報告されており、強度の強い励起光や高い発振周波数での励起条件では、トラップ電荷の緩和速度より電荷キャリアの生成速度が速いために、トラップ電荷が蓄積することが知られている^{17,30,31}。蓄積されたトラップ電荷は、電荷キャリアをトラップできるトラップサイトの密度の減少につながり、電荷キャリアの寿命が長くなる。このトラップ電荷の蓄積は、“トラップフィリング (trap filling)”と呼ばれ、高強度励起および高周波数励起条件下で観測される。観測された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の遅い立ち上がり成分も、同様の励起条件下で起こることから、トラップ電荷が影響しており、高強度励起あるいは高周波数励起によってトラップ電荷が蓄積されるほど、立ち上がりが遅くなっていると考えられる。

トラップ電荷による空間電荷層がバンドベンディングを生じさせることで、電荷キャリアが電場によって内部から結晶表面に集まり、数十ナノ秒のタイムスケールで電荷移動が起こると考えた。この場合、電荷移動過程が起こる前に、トラップされていない自由電荷キャリアは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶内を数十ナノ秒のタイムスケールで拡散していることになる。そこで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶内の自由電荷キャリアが、電荷移動するまでの間に、電荷移動あるいはトラッピングによって失活せずに存在しているかを確認するために、時間分解 THz 測定を行った。THz 測定における信号の強度は、自由電荷キャリアの濃度および移動度に比例していることから、自由電荷キャリアの失活のタイムスケールを調べることができる。図 4-5-B に時間分解 THz 測定の結果を示す。励起光には、400 nm のフェムト秒パルスレーザー ($38\text{-}52 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を用いた。反応前の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶ではほとんどプロファイルの減衰は見られなかったが、反応後(5 分間)の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶では、わずかに減衰成分が見られた。単一指数関数フィッティングより、自由電荷の寿命は、 318 ± 66 ピコ秒であることが分かった。この減衰成分は、自由電荷キャリアのトラッピングおよび電荷移動に由来すると考えられる。THz 測定の結果より、 $72 \pm 5\%$ の自由電荷キャリアが 100 ピコ秒の間、失活せずに存在しており、遅い立ち上がりに寄与できる可能性があることが分かった。

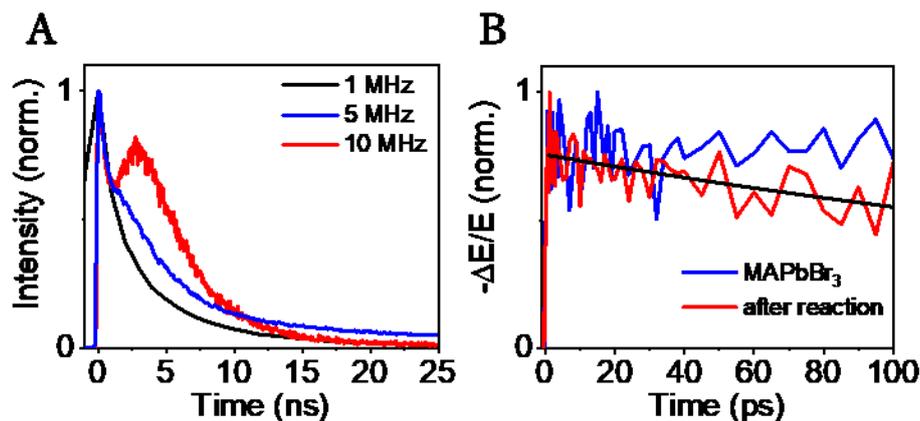


図 4-5. (A) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (663-800 nm) の発光寿命プロファイルの発振周波数依存性。励起光；405 nm ($0.81 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)。 (B) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (青線) および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (赤線) の THz 減衰プロファイル。黒線は単一指数関数フィッティング。励起光；400 nm ($38 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $52 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ for $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$)。

これまでの実験において、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の間における電荷移動過程が、トラップ電荷によって大きく変調されることが判明した。この遅い立ち上がりは、交換反応後のサンプルにおいてのみ観測されることから、トラップ電荷を捕捉するトラップサイトは交換反応によって生成したと考えられる。Chae らの研究グループは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜における塩素イオンの取込みは、薄膜中で不均一に起こることを報告している¹⁴。また、Draguta らの研究グループは、顕微分光法によって、ペロブスカイト薄膜中のトラップサイトが空間的に不均一に存在していることを明らかにした¹³。これらの結果より、ペロブスカイト結晶中のトラップサイトの不均一性が、交換反応および電荷移動過程に影響していると考えられる。そこで、反応後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の表面構造、すなわちトラップサイトの空間分布が電荷移動過程に与える影響を明らかにするために、共焦点顕微鏡を用いた空間分解発光寿命測定を行った。

4-3-3 空間分解発光寿命測定

反応後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の発光寿命測定を共焦点顕微鏡下で行った。図 4-6-A に発光像(663-800 nm における発光の積分強度表示)を示す。同一結晶中の異なる三点において、ことなる発光寿命プロファイルが観測されたことから、トラップサイト分布の空間的な不均一性が示唆された(図 4-6-B)。電荷移動とトラップ電荷の関係性を明らかにするために、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光(663-800 nm)の立ち上がりと $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光(510-560 nm)の平均寿命の相関関係を同一測定点で調べた。図 4-6-C に 16 点での $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がりの時定数(τ_{rise})に対する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命($\langle \tau \rangle$)の依存性を示した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命の増加によって立ち上がりの時定数は増加する傾向が見られた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命の増加は、トラップ電荷によるトラップファイリングが起こっていることを示唆しており、トラップ電荷が多い点ほど平均寿命の増加と遅い電荷移動が起こっていると考えられる。

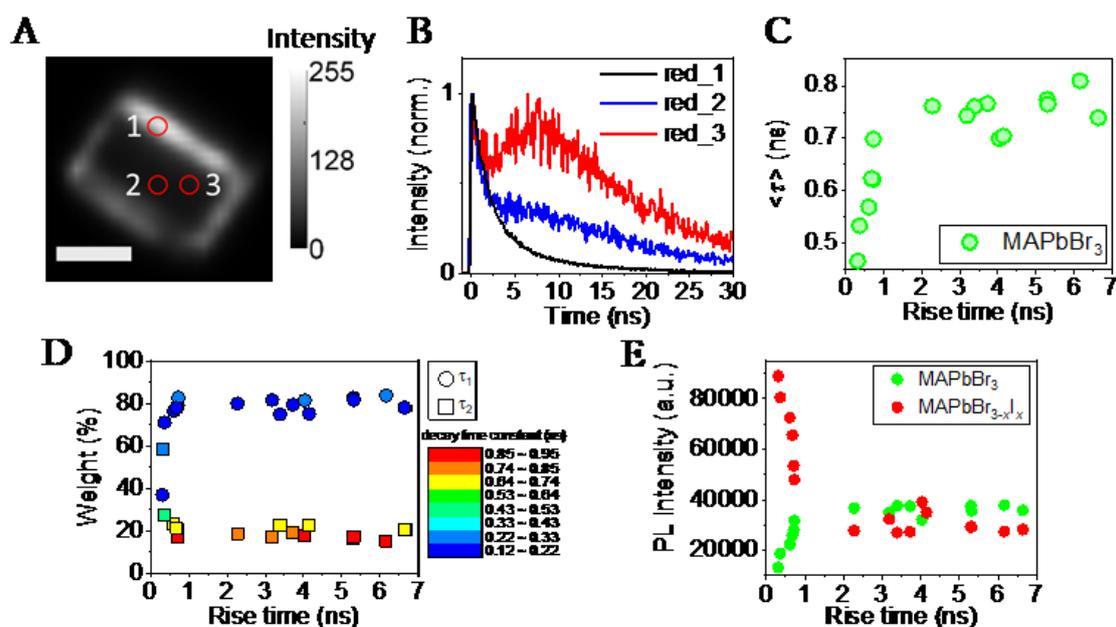
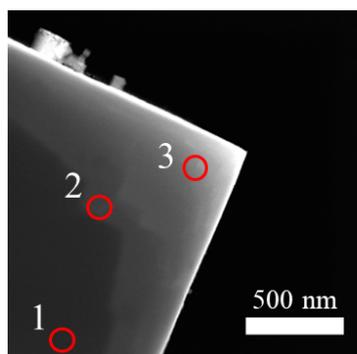


図 4-6. (A) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の発光像(663-800 nm における発光の積分強度表示)。ステップサイズ; 200 nm×200 nm。スケールバー; 2 μm 。 (B) 4-6-A 中の三点における発光寿命プロファイル(663-800 nm)。 (C) 同一結晶中の 16 点における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がりの時定数(τ_{rise})に対する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命($\langle \tau \rangle$)の依存性。 (D) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がりの時定数(τ_{rise})に対する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の τ_1 および τ_2 の割合の依存性。時定数の値はカラースケールで表示。 (E) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の立ち上がりの時定数(τ_{rise})に対する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (510-600 nm)および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ (663-800 nm) の発光強度の依存性。

次に、トラップ電荷によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ におけるトラップ過程が抑制されているかを確認するために、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光寿命プロファイルを三成分の指数関数でフィッティングし、各減衰パラメーター (τ_1 , τ_2) の割合の変化を調べた。図 4-6-D に結果を示す。早い減衰成分 (τ_1) の割合は、立ち上がり (τ_{rise}) の増加によって増大しているのに対し、遅い減衰成分 (τ_2) の割合は減少していることが分かった。また、 τ_1 の値はほとんど変化していない一方で、 τ_1 の割合が $\tau_{\text{rise}} \sim 1$ ns を境に急激に増加していることが分かった。 τ_1 の減衰成分は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への正孔移動に由来している。 τ_2 の値と割合の増減によって τ_1 および τ_{rise} が変化していることから、 τ_2 はトラッピングに由来しており、トラップフィリングによって値と割合が変化していると考えられる。立ち上がりが速い観測点 ($\tau_{\text{rise}} < 1$ ns) では、トラップ電荷が少なく、電荷を捕捉できるトラップサイトの数が多くなっている。このようなトラップ電荷が少ない点では、バンドベンディングの程度が少なく、トラップ過程が優勢になっているために、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命が短く、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動が速くなっていると考えられる。一方で、立ち上がりが遅い観測点 ($\tau_{\text{rise}} > 1$ ns) では、トラップフィリングによってバンドベンディングの程度が大きくなり、トラッピングが抑制されているために、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の平均寿命が長く、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動が遅くなっていると考えられる。このトラップフィリングの効果は、発光強度と立ち上がりの時定数との相関関係からも明らかである(図 4-6-E)。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ からの発光は、立ち上がりが速い点ではトラッピングによって抑制されており、立ち上がりが遅くなるにつれてトラップフィリングによって発光強度が増加している。しかしながら、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光強度は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の傾向とは逆の傾向を示していることが分かった。トラップ電荷が電荷移動過程に影響している場合、トラップフィリングによって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光強度は増加するはずであり、立ち上がりが遅くなるほどトラップフィリングによって発光強度は増加する傾向が見られるはずであるが、逆の傾向となっている。第 3 章の研究において、ハロゲンイオンの拡散とハロゲン空孔との間に関係性があることを明らかにしたが、これらの結果を考慮すると、トラップフィリングが起こる程度と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ドメインの濃度の間には、負の相関関係があると考えられる。ヨウ素イオンとより交換している場所ほど、よりトラップサイトが生成しているために、バンドベンディングの程度は大きくなるが、トラップサイトが多いために、発光強度はより減少していると考えられる。ハロゲン交換反応は、結晶表面のハロゲン組成を変えるだけでなく、表面構造も変えることで、トラップ過程および電荷移動過程に影響を与えることが分かった。実際に、STEM-EDS 測定において、単一結晶内におけるハロゲン組成の不均一性が確認された(図 4-7)。



| Position | x (MAPbBr _{3-x} I _x) |
|----------|---|
| 1 | 0.42 |
| 2 | 0.29 |
| 3 | 0.71 |

図 4-7. CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x 結晶の STEM 像および各点(赤丸)での EDS 測定結果(右の表)。

これまでの結果より、以下の四つの実験事実が明らかになった。

- (1)電子移動速度が CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x の発光寿命における立ち上がり成分を決定する。
- (2)高強度励起および高周波数励起条件下において、電子移動速度が遅くなる。
- (3)同一結晶内において、電子移動速度は測定点によって大きく異なる。
- (4)遅い電荷移動過程は、遅いトラッピング過程と相関がある。

これらの実験結果を説明するために、図 4-8 に示すようなメカニズムを提案する。トラップ電荷が少ない、すなわちトラップフィリングの程度が少ない場合、図 4-8 の左に示すように、光励起によって生成した CH₃NH₃PbBr₃ 内の電荷キャリアは結晶表面のトラップサイトおよび CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x ドメインにナノ秒以内に電荷移動する。空いているトラップサイトは、電荷キャリアの無輻射失活過程を引き起こす。しかしながら、高強度励起あるいは高周波数励起によってトラップサイトが電荷キャリアによって占有されると、トラップ電荷の緩和速度が電荷の生成速度より遅いために、トラップ電荷によってトラップフィリングが起こる(図 4-8 の右)。トラップ電荷によって生じる電場は、バンドベンディングを引き起こし、電荷キャリアダイナミクスに大きな影響を与える。励起直後の数ナノ秒では、トラップ電荷密度が高いために、トラップ過程は抑制されており、CH₃NH₃PbBr₃ 内の電荷キャリアはトラップ電荷との無輻射再結合によって減少する。このトラップ電荷との無輻射再結合による CH₃NH₃PbBr₃ 内の電荷キャリアの減少は、遅い電荷移動過程を引き起こす。この数ナノ秒の過程の後、CH₃NH₃PbBr₃ 内で拡散している電荷キャリアは、バンドベンディングによって結晶表面に集まり、CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x ドメインに電荷移動を起こす。この数ナノ秒以内に起こるトラップ電荷との無輻射再結合による CH₃NH₃PbBr₃ 内の電荷キャリアの減少と、バンドベンディングによる電荷キャリアの拡散過程が、数十ナノ秒のタイムスケールでの電荷移動過程を引き起こしていると考えられる。

ここで、バンドベンディングを引き起こすトラップサイトについて考察する。理論計算を用いた Meggiolaro らの研究結果によると、格子間のヨウ素イオンは容易にトラップ準位を形成し、正孔を捕捉することが言われている³²。本研究では、ハロゲン交換反応において $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ を加えており、結晶表面近傍ではヨウ素イオンが格子間に入ることによって、格子間欠陥としてトラップ準位を形成していると考えられる。この格子間ヨウ素イオン欠陥によって正孔のトラップ準位が存在しており、正孔が捕捉されることで下向きバンドベンディングが生じていると考えられる。トラップフィリングを引き起こすトラップサイトの密度は $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の値が報告されているが^{30,31}、本研究における光励起によって生成した電荷キャリア密度は $6 \times 10^{15} - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であることから、バンドフィリングは十分に起こっていると考えられる。このように、格子間ヨウ素イオンによるトラップ準位によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 内および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動過程が影響を受けることが分かった。以上のメカニズムは、上記の四つの実験事実を説明できる。

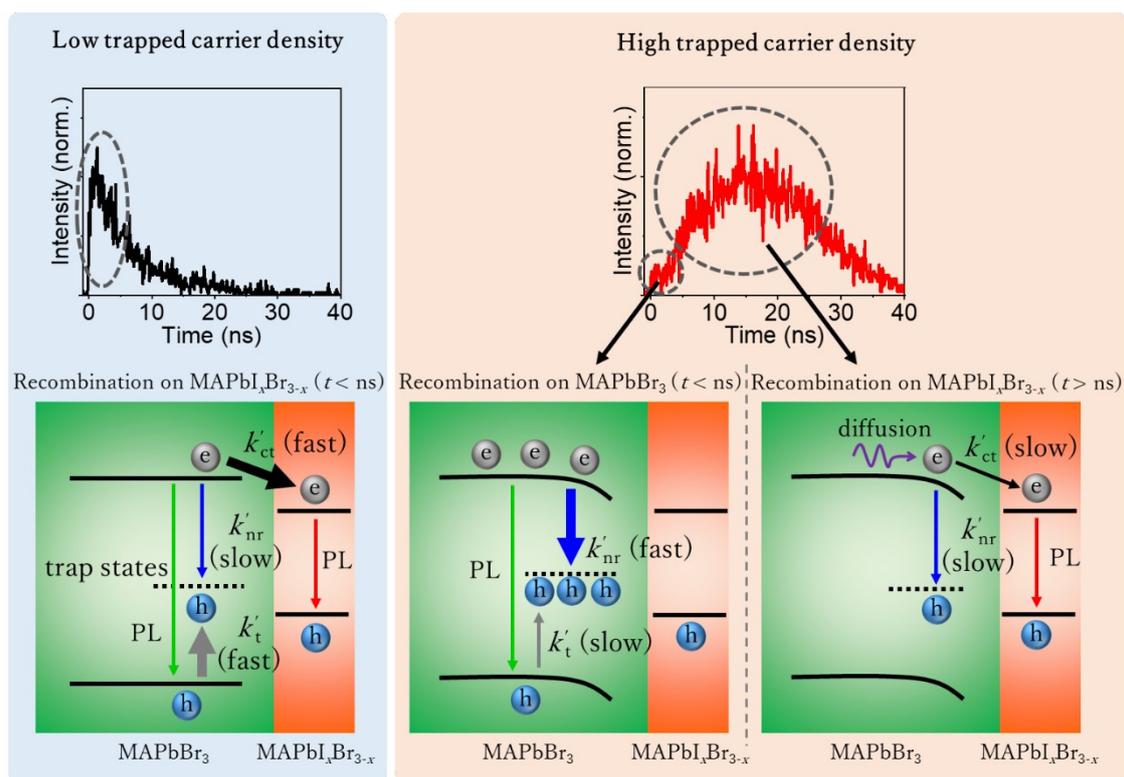


図 4-8. 電荷キャリアダイナミクスのメカニズム。“h”および“e”は正孔および電子をそれぞれ表している。“ k'_{ct} ”および“ k'_{nr} ”、“ k'_t ”はそれぞれ電子移動速度および無輻射再結合速度、トラッピング速度を表している。

4-3-4 キャリアダイナミクスのシミュレーション

提案した電荷キャリアダイナミクスのメカニズムを検証するために、拡散方程式を用いた数値シミュレーションを行った。図 4-9 にシミュレーションモデルを示す。電荷移動過程において、電荷キャリアの拡散が影響するため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中の電荷キャリア濃度の時空間的発展を、バンドベンディングによる静電ポテンシャルを考慮して、以下に示す一次元の拡散方程式で記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e(x, t)}{\partial t} = & D \frac{\partial^2 n_e(x, t)}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial}{\partial x} (E(x, t) n_e(x, t)) - k_{\text{rad}} n_e(x, t) n_h(x, t) \\ & - k_{\text{nr}} n_e(x, t) - \delta(x) k_{\text{et}} n_e(x, t) (I(x, t) - n_{\text{I,e}}(x, t)) \\ & - \delta(x) k_{\text{cr}} n_e(x, t) n_{\text{t}}(x, t) \end{aligned} \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_h(x, t)}{\partial t} = & D \frac{\partial^2 n_h(x, t)}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial}{\partial x} (E(x, t) n_h(x, t)) - k_{\text{rad}} n_e(x, t) n_h(x, t) \\ & - k_{\text{nr}} n_h(x, t) - \delta(x) k_{\text{ht}} n_h(x, t) (I(x, t) - n_{\text{I,h}}(x, t)) \\ & - \delta(x) k_{\text{t}} n_h(x, t) (N_{\text{t}}(x, t) \\ & - n_{\text{t}}(x, t)) \end{aligned} \quad (4-2)$$

$n_e(x, t)$ および $n_h(x, t)$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中の電子と正孔の濃度をそれぞれ表しており、 $n_{\text{I,e}}(x, t)$ および $n_{\text{I,h}}(x, t)$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 中の電子と正孔の濃度を表している。ただし、 $0 \leq x \leq L$ であり、 L は結晶の厚さ(サイズ)である。電子と正孔の電荷移動速度は異なっていると考えられることから、電子と正孔それぞれの拡散方程式を考える必要がある。また、 D は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中の電荷の拡散係数、 μ は電荷の移動度、 $E(x, t)$ はトラップ正孔によって生じる電場である。さらに、 k_{rad} および $k_{\text{I,rad}}$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 中の輻射再結合速度であり、 k_{nr} および $k_{\text{I,nr}}$ は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 中および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 中の無輻射再結合速度、 k_{et} および $k_{\text{I,et}}$ は電子および正孔の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ドメインへの電荷移動速度、 $I(t)$ は結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ドメインの濃度である。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ドメインは結晶表面にわずかにしか存在していないことを考えると、電荷移動速度は $I(t) - n_{\text{I,e(h)}}(t)$ に比例すると考えられる。加えて、 $N_{\text{t}}(t)$ および $n_{\text{t}}(t)$ は正孔トラップサイトおよびトラップされた正孔の濃度、 k_{t} は電場を与えるトラップサイトへの正孔のトラッピング速度、 k_{cr} はトラップ正孔が伝導帯電子との無輻射再結合による失活速度である。 $N_{\text{t}} - n_{\text{t}}$ の項は、トラップフィリングの効果を検討した項である。

CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x ドメイン中の電荷キャリア濃度 $n_{i,e(h)}(t)$ およびトラップ正孔の濃度 $n_t(t)$ の時間発展は、以下に示す微分方程式で記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{i,e}(x,t)}{\partial t} = & \delta(x)k_{et}n_e(x,t) \left(I(x,t) - n_{i,e}(x,t) \right) - k_{i,rad}n_{i,e}(x,t)n_{i,h}(x,t) \\ & - k_{i,nr}n_{i,e}(x,t) \end{aligned} \quad (4-3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{i,h}(x,t)}{\partial t} = & \delta(x)k_{ht}n_h(x,t) \left(I(x,t) - n_{i,h}(x,t) \right) - k_{i,rad}n_{i,e}(x,t)n_{i,h}(x,t) \\ & - k_{i,nr}n_{i,h}(x,t) \end{aligned} \quad (4-4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_t(x,t)}{\partial t} = & \delta(x)k_t n_h(x,t) \left(N_t(x,t) - n_t(x,t) \right) \\ & - \delta(x)k_{cr}n_e(x,t)n_t(x,t) \end{aligned} \quad (4-5)$$

式(1)-(5)において、CH₃NH₃PbBr_{3-x}I_x ドメインおよび正孔トラップサイトは結晶表面から深さ d の範囲内では均一に存在していると仮定し、以下の境界条件を考慮する。

$$N_t(x,t) = \begin{cases} N_{t0} & 0 \leq x \leq d \\ 0 & x > d \end{cases} \quad (4-6)$$

$$I(x,t) = \begin{cases} I_0 & 0 \leq x \leq d \\ 0 & x > d \end{cases} \quad (4-7)$$

$$\delta(x) = \begin{cases} 1 & 0 \leq x \leq d \\ 0 & x > d \end{cases} \quad (4-8)$$

$\delta(x)$ は電荷移動および正孔トラッピングが結晶表面近傍 ($x < d$) でのみ起こることを考慮したものである。また、静電ポテンシャル $V(x,t)$ は以下のポアソン方程式を満たす。

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = -e \frac{n_t(x,t)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4-9)$$

e は電気素量、 ϵ_r は比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

式(6)-(9)より、電場 $E(x,t)$ および静電ポテンシャル $V(x,t)$ は以下の式で記述できる。

$$V(x,t) = -\frac{en_t(x,t)}{2\epsilon_r\epsilon_0}(x-d)^2 \quad (4-10)$$

$$E(x,t) = -\frac{en_t(x,t)}{\epsilon_r\epsilon_0}(x-d) \quad (4-11)$$

トラップ正孔の濃度 $n_t(t)$ はトラッピングおよび伝導帯電子との再結合によって時間とともに変化するため、電場 $E(x,t)$ は時間に依存し、電荷キャリアダイナミクスに影響する。上記の式を数値解析的に解くことで、時間 t における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ ドメインの電荷キャリア濃度、トラップ正孔濃度を求めた。発光寿命プロファイルの励起光強度依存性をシミュレーションによって再現するために、各励起光強度における初期($t=0$)電荷キャリア濃度のみをパラメーターとして変え、他の各値は、各励起光強度で同じ値を用いた。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光寿命プロファイルは、 $k_{\text{rad}}n_e(x,t)n_h(x,t)$ および $k_{\text{l,rad}}n_{\text{l,e}}(x,t)n_{\text{l,h}}(x,t)$ を計算することでシミュレーションを行った。ただし、発光は結晶表面から 300 nm 以内の範囲内でしか検出されないことを考慮して、300 nm よりも深いところ($x > 300 \text{ nm}$)での発光は計算から無視した。

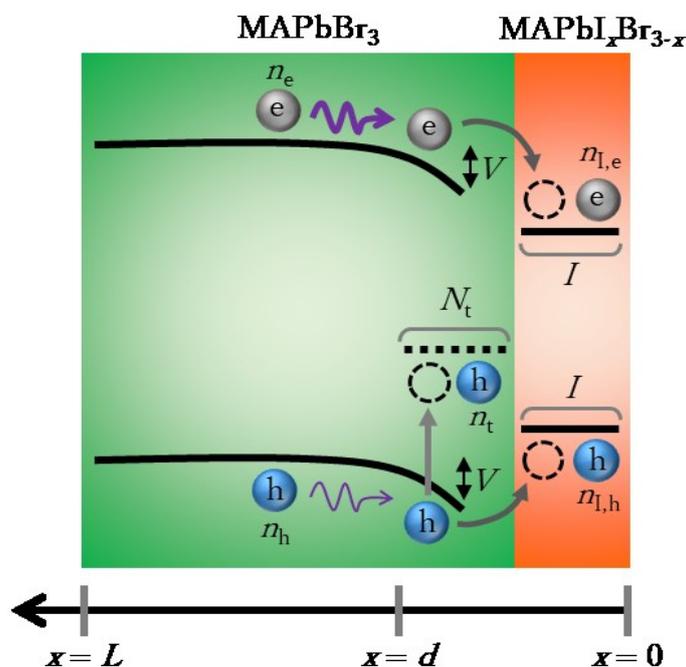


図 4-9. 拡散方程式を用いた数値シミュレーションのモデル。

図 4-10-A に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光寿命プロファイルのシミュレーション結果を示す。励起光強度の増加によって、立ち上がりが遅くなるという定性的な結果が再現されている。シミュレーションに用いた各パラメーターの値は、表 4-2 に示した。電場 $E(x,t)$ を考慮しない場合 ($E(x,t) = 0$)、立ち上がりが見られないことから、トラップ正孔によるバンドベンディングが遅い電荷移動過程に影響していることがシミュレーションによって再現された。また、トラップ正孔が立ち上がりの時間に影響することから、トラップ正孔濃度に対する立ち上がりの依存性をシミュレーションした。初期 ($t = 0$) トラップ正孔濃度のみを変えると、図 4-10-B に示すように、立ち上がりの時間が変わることが分かった。提案したメカニズムと同様に、トラップ正孔の濃度が増加すると、それに伴って立ち上がりの時間、すなわち電荷移動速度が遅くなる傾向を再現することができた。

さらに、励起光強度に対する発光強度依存性のシミュレーションを行った。図 4-10-C に発光強度と電荷キャリア密度の関係を対数表示で示した。線形フィッティングより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光強度における傾きは ~ 2 であったことから、トラップフィリングによって、電子-正孔対の自由電荷キャリアの二分子再結合過程が起こっていることが示唆された。一方で、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光強度の傾きは 1 以下であった。これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動が起こる前に、電荷キャリアが $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 内の再結合およびトラッピングによってほとんどが失活していることを示唆している。しかしながら、励起光強度がより強い領域では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の発光強度の傾きは増加している。これは、トラップフィリングによって電荷キャリアの失活が抑制されているためと考えられる。以上のように、バンドベンディングを考慮した拡散方程式を用いることで、実験で観測された結果を定性的に再現することができ、また、発光強度の励起光強度依存性を再現することができた。

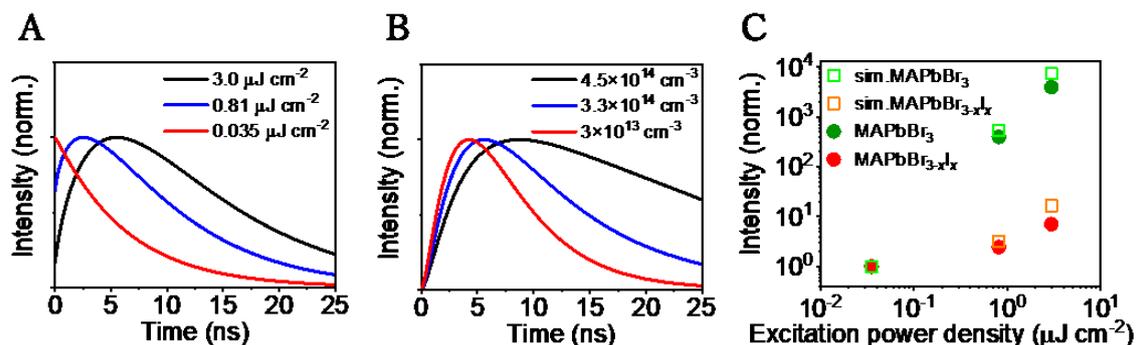


図 4-10. (A) 発光寿命プロファイルの励起光強度依存性のシミュレーション結果。 $t = 0$ における初期キャリア濃度のみを変えた。(B) 発光寿命プロファイルのトラップ正孔濃度に対する依存性のシミュレーション結果。 $t = 0$ における初期トラップ正孔濃度のみを変えた。(C) 発光強度の励起光強度依存性。丸および四角線は実験およびシミュレーション結果をそれぞれ示している。

| パラメーター | 励起光強度依存性 | トラップ正孔濃度依存性 |
|--|--------------------------|---------------------|
| L [m] | 5×10^{-6} | 5×10^{-6} |
| ϵ_r | 28 ⁽³³⁾ | 28 |
| d [m] | 10×10^{-9} | 10×10^{-9} |
| k_t [cm ³ s ⁻¹] | 1×10^{-10} (30) | 1×10^{-10} |
| k_{cr} [cm ³ s ⁻¹] | 1×10^{-11} (30) | 1×10^{-11} |
| k_{rad} [cm ³ s ⁻¹] | 4×10^{-10} (21) | 4×10^{-10} |
| k_{nr} [s ⁻¹] | 8×10^7 (30) | 8×10^7 |
| μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] | 100 ⁽³⁴⁾ | 80 ⁽³⁴⁾ |
| D [cm ² s ⁻¹] | 0.3 ⁽²¹⁾ | 0.1 ⁽²¹⁾ |
| N_t [cm ⁻³] | 1×10^{16} | 3×10^{16} |
| I [cm ⁻³] | 1×10^{17} | 1×10^{18} |
| $k_{t,rad}$ [cm ³ s ⁻¹] | 8×10^{-11} | 8×10^{-11} |
| $k_{t,nr}$ [s ⁻¹] | 8×10^7 | 2×10^8 |
| k_{et} [cm ³ s ⁻¹] | 1×10^{-10} | 3×10^{-10} |
| k_{ht} [cm ³ s ⁻¹] | 5×10^{-10} | 9×10^{-10} |

表 4-2. 発光寿命プロファイルのシミュレーションに用いた各パラメーターの値。自由パラメーターを黄色の行に示す。上付きのカッコ表示は参考文献。

参考文献

- (1) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
- (2) Kim, M.; Kim, B. J.; Son, D.-Y.; Park, N.-G.; Jung, H. S.; Choi, M. Observation of Enhanced Hole Extraction in Br Concentration Gradient Perovskite Materials. *Nano Lett.* **2016**, *16* (9), 5756–5763.
- (3) Karimata, I.; Kobori, Y.; Tachikawa, T. Direct Observation of Charge Collection at Nanometer-Scale Iodide-Rich Perovskites during Halide Exchange Reaction on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (8), 1724–1728.
- (4) Akkerman, Q. A.; Genovese, A.; George, C.; Prato, M.; Moreels, I.; Casu, A.; Marras, S.; Curcio, A.; Scarpellini, A.; Pellegrino, T.; et al. From Binary Cu_2S to Ternary Cu-In-S and Quaternary Cu-In-Zn-S Nanocrystals with Tunable Composition via Partial Cation Exchange. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 521–531.
- (5) Wu, H. L.; Sato, R.; Yamaguchi, A.; Kimura, M.; Haruta, M.; Kurata, H.; Teranishi, T. Formation of Pseudomorphic Nanocages from Cu_2O Nanocrystals through Anion Exchange Reactions. *Science* **2016**, *351* (6279), 1306–1310.
- (6) Miszta, K.; Gariano, G.; Brescia, R.; Marras, S.; De Donato, F.; Ghosh, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Selective Cation Exchange in the Core Region of $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ Core/Shell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38), 12195–12198.
- (7) Li, H.; Zanella, M.; Genovese, A.; Povia, M.; Falqui, A.; Giannini, C.; Manna, L. Sequential Cation Exchange in Nanocrystals: Preservation of Crystal Phase and Formation of Metastable Phases. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4964–4970.
- (8) Lian, Z.; Sakamoto, M.; Vequizo, J. J. M.; Ranasinghe, C. S. K.; Yamakata, A.; Nagai, T.; Kimoto, K.; Kobayashi, Y.; Tamai, N.; Teranishi, T. Plasmonic P-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450.
- (9) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
- (10) Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* **2013**, *342* (6156), 344–347.
- (11) Shi, D.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Yuan, M.; Alarousu, E.; Buin, A.; Chen, Y.; Hoogland, S.; Rothenberger, A.; Katsiev, K.; et al. Low Trap-State Density and Long Carrier

- Diffusion in Organolead Trihalide Perovskite Single Crystals. *Science* **2015**, *347* (6221), 519–522.
- (12) Tachikawa, T.; Karimata, I.; Kobori, Y. Surface Charge Trapping in Organolead Halide Perovskites Explored by Singlfile. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (16), 3195–3201.
- (13) Draguta, S.; Thakur, S.; Morozov, Y. V.; Wang, Y.; Manser, J. S.; Kamat, P. V.; Kuno, M. Spatially Non-Uniform Trap State Densities in Solution-Processed Hybrid Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (4), 715–721.
- (14) Chae, J.; Dong, Q.; Huang, J.; Centrone, A. Chloride Incorporation Process in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskites via Nanoscale Bandgap Maps. *Nano Lett.* **2015**, *15* (12), 8114–8121.
- (15) Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X.-Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (6), 636–642.
- (16) Liao, Q.; Hu, K.; Zhang, H.; Wang, X.; Yao, J.; Fu, H. Perovskite Microdisk Microlasers Self-Assembled from Solution. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2015**, *27* (22), 3405–3410.
- (17) Wen, X.; Feng, Y.; Huang, S.; Huang, F.; Cheng, Y.-B.; Green, M.; Ho-Baillie, A. Defect Trapping States and Charge Carrier Recombination in Organic-Inorganic Halide Perovskites. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices* **2016**, *4* (4), 793–800.
- (18) Chen, S.; Wen, X.; Sheng, R.; Huang, S.; Deng, X.; Green, M. A.; Ho-Baillie, A. Mobile Ion Induced Slow Carrier Dynamics in Organic-Inorganic Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (8), 5351–5357.
- (19) Zhu, Z.; Ma, J.; Wang, Z.; Mu, C.; Fan, Z.; Du, L.; Bai, Y.; Fan, L.; Yan, H.; Phillips, D. L.; et al. Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (10), 3760–3763.
- (20) Foley, B. J.; Marlowe, D. L.; Sun, K.; Saidi, W. A.; Scudiero, L.; Gupta, M. C.; Choi, J. J. Temperature Dependent Energy Levels of Methylammonium Lead Iodide Perovskite. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (24), 243904.
- (21) Tian, W.; Zhao, C.; Leng, J.; Cui, R.; Jin, S. Visualizing Carrier Diffusion in Individual Single-Crystal Organolead Halide Perovskite Nanowires and Nanoplates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (39), 12458–12461.
- (22) Hu, J.; Gottesman, R.; Gouda, L.; Kama, A.; Priel, M.; Tirosh, S.; Bisquert, J.; Zaban, A. Photovoltage Behavior in Perovskite Solar Cells under Light-Soaking Showing Photoinduced Interfacial Changes. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (5), 950–956.
- (23) Wu, Y.; Shen, H.; Walter, D.; Jacobs, D.; Duong, T.; Peng, J.; Jiang, L.; Cheng, Y.-B.; Weber, K. On the Origin of Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*

- 2016**, 26 (37), 6807–6813.
- (24) Bergmann, V. W.; Guo, Y.; Tanaka, H.; Hermes, I. M.; Li, D.; Klasen, A.; Bretschneider, S. A.; Nakamura, E.; Berger, R.; Weber, S. A. L. Local Time-Dependent Charging in a Perovskite Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (30), 19402–19409.
- (25) Wojciechowski, K.; Stranks, S. D.; Abate, A.; Sadoughi, G.; Sadhanala, A.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Li, C.-Z.; Friend, R. H.; Jen, A. K.-Y.; et al. Heterojunction Modification for Highly Efficient Org.-Inorg. Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2014**, 8 (12), 12701–12709.
- (26) Wu, B.; Fu, K.; Yantara, N.; Xing, G.; Sun, S.; Sum, T. C.; Mathews, N. Charge Accumulation and Hysteresis in Perovskite-Based Solar Cells: An Electro-Optical Analysis. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (19), 1500829.
- (27) Zou, Y.; Holmes, R. J. Temperature-Dependent Bias Poling and Hysteresis in Planar Organo-Metal Halide Perovskite Photovoltaic Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6 (7), n/a.
- (28) Nie, W.; Blancon, J.-C.; Neukirch, A. J.; Appavoo, K.; Tsai, H.; Chhowalla, M.; Alam, M. A.; Sfeir, M. Y.; Katan, C.; Even, J.; et al. Light-Activated Photocurrent Degradation and Self-Healing in Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11574.
- (29) Chen, B.; Yang, M.; Zheng, X.; Wu, C.; Li, W.; Yan, Y.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Zhu, K.; Priya, S. Impact of Capacitive Effect and Ion Migration on the Hysteretic Behavior of Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6 (23), 4693–4700.
- (30) Stranks, S. D.; Burlakov, V. M.; Leijtens, T.; Ball, J. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. Recombination Kinetics in Organic-Inorganic Perovskites: Excitons, Free Charge, and Subgap States. *Phys. Rev. Appl.* **2014**, 2 (3), 034007.
- (31) Zheng, K.; Zidek, K.; Abdellah, M.; Messing, M. E.; Al-Marri, M. J.; Pullerits, T. Trap States and Their Dynamics in Organometal Halide Perovskite Nanoparticles and Bulk Crystals. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (5), 3077–3084.
- (32) Meggiolaro, D.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Modeling the Interaction of Molecular Iodine with MAPbI₃: A Probe of Lead-Halide Perovskites Defect Chemistry. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3 (2), 447–451.
- (33) Onoda-Yamamuro, N.; Matsuo, T.; Suga, H. Dielectric Study of CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I). *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53 (7), 935–939.
- (34) Semonin, O. E.; Elbaz, G. A.; Straus, D. B.; Hull, T. D.; Paley, D. W.; van der Zande, A. M.; Hone, J. C.; Kyymissis, I.; Kagan, C. R.; Roy, X.; et al. Limits of Carrier Diffusion in N-Type and P-Type CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Single Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (17), 3510–3518.

第 5 章

ペロブスカイトナノ粒子における
イオン・電荷キャリアダイナミクス

5-1 研究内容

5-1-1 研究背景と目的

イオン交換反応は、半導体ナノ粒子のサイズや形状を維持したまま化学組成を変えることができ、また、バンドギャップが異なる半導体が接合している、ヘテロ構造を作り出すことができる¹⁻⁴。ヘテロ構造を持つナノ粒子は、電荷キャリアを空間的に局在・非局在化することができ、単一構造では達成できないキャリア特性の発現によって、高効率な光触媒や太陽電池、発光材料を実現することができる^{5,6}。

一方で、近年太陽電池や発光材料への応用が期待されている有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-) は、構成しているハロゲンイオンの組成によって光学特性が特徴づけられるが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイトもまたハロゲンイオンの交換反応が起こることが知られている^{7,8}。交換反応によってハロゲン組成比を変えることで、可視光領域内で幅広くバンドギャップを調節することができる。しかしながら、従来のイオン交換反応は、 100°C 以上の加熱条件下で起こるのに対し⁹、ペロブスカイトの交換反応は室温で可逆的に起こる。また、イオン拡散の活性化エネルギーは 0.08 eV と低い値を持ち、室温で容易に固体内イオン拡散が起こる¹⁰。このように、ペロブスカイトは電荷キャリアとイオンの両方の伝導体として働く。

交換反応を用いたペロブスカイトの機能化を実現させるためには、交換反応を精密に制御する必要がある。しかしながら、交換反応に関する基礎的理解は十分ではなく、特にイオンの交換、拡散によって発現する電荷キャリアダイナミクスについては明らかではない。第3章では、バルク結晶表面で過渡的に生成した異種ハロゲン体ドメインに電荷が高効率で捕集されることを明らかにした。また、第4章では、バルク結晶のヘテロ構造において、数十ナノ秒スケールの電荷移動ダイナミクスが発現することを明らかにした。これらはいずれもマイクロメートルサイズのバルク結晶を対象にした結果であり、結晶表面から数百ナノメートル以内で起こる電荷キャリアダイナミクスについての基礎的理解である。しかしながら、交換反応によって光機能化が期待できるナノ粒子については明らかではなく、ナノ空間内で発現する電荷キャリアダイナミクスについて基礎的に理解する必要がある。第2章で示したように、ナノ空間内に閉じ込められた電荷キャリアは、表面の局所構造(トラップサイト)に大きく依存することから、ナノ粒子における交換反応では、反応によって生じる構造変化(結晶性、トラップサイト、化学組成)に依存した電荷キャリアダイナミクスの発現が予想される。交換反応によって生じるナノ粒子の構造変化とキャリアダイナミクスを対応させることで、機能化に必要な構造と光機能の関係性を明らかにする。

また、有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイトは、構成するハロゲンイオンによって異なる結晶構造を持ち、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ は立方晶($Pm\bar{3}m$)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は正方晶($I4/mcm$)を示す^{8,11-13}。これらのペロブスカイトはハロゲン組成を混合することができ、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_{3-x}\text{Br}_x$ および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 3$)を生成する^{8,11}。しかしながら、全ハロゲン組成範囲($0 \leq x \leq 3$)において完全固溶体を形成し、ハロゲン比に依存して連続的にバンドギャップのシフトが起こることが報告されている一方で^{8,11,13}、特定のハロゲン組成範囲で混和性ギャップが存在することが報告されている¹⁴⁻¹⁶。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ の系では、 x の増加によって正方晶($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)から立方晶($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)への相転移が起こることが予想されるが、論文によって相転移が起こるハロゲン比の値 x は違っており^{11,13,15}、相転移における発光特性との対応は明らかではない。交換反応によって連続的にハロゲン比を変化させた時の発光の変化を調べることで、交換反応によって生じる相分離過程および相転移過程を明らかにし、最適なヘテロ構造構築の設計指針が得られることが期待できる。

本研究では、交換反応におけるナノ粒子の発光特性と構造の変化に着目し、上記の基礎的理解を得ることを目的として研究を行った。ナノ粒子を用いることで、第3、4章で用いたマイクロサイズのバルク結晶では得られなかった粒子全体の構造情報と発光特性の関係性を顕著に示せると考えた。交換反応によって達成される発光特性と構造変化を基礎的に理解することで、ヘテロ構造構築に向けた交換反応の精密制御への発展を目指す。

5-1-2 研究方法

本研究は、ハロゲン交換反応におけるナノ粒子の構造変化(結晶構造、結晶性、ハロゲン組成、コア-シェル)の変化に起因する発光の変化(発光収率、発光波長)を明らかにするために、蛍光顕微鏡を用いた単一粒子発光のその場観測を行った。ナノ粒子の単一粒子発光観測では、第2章で示したように、薄膜などのバルク試料では平均化によって隠れてしまうような構造変化の瞬間を捉えることができ、発光の変化が顕著に観測できる。また、第3、4章で示したように、交換反応のその場観測では、反応によって生じる過渡的な変化を捉えることができ、反応ダイナミクスを明らかにできると同時に、発光特性との対応を行うことができる。

また本研究では、交換反応を詳細に調べるために二色イメージングを行った。有機鉛ハロゲン化物ペロブスカイトは、ハロゲン組成によって可視光領域内で発光波長が大きく異なっているため、二色イメージングを用いることで、反応物と生成物の両方を同時に追跡することができる。本研究では、図5-1に示すように $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ への交換反応を追跡するために、二つの波長フィルターを用いることで、反応物の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (~540 nm) と生成物の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (~770 nm) の発光のその場観測を行った。第3、4章では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を反応物として用いたのに対し、本研究では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子を用いた理由としては、以下の点が挙げられる。

- ・ 反応物として $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いると、電荷キャリアがバンドギャップの小さい $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ に移動してしまうために、反応物からの発光が消光される。
- ・ 電荷が内部のコア粒子に閉じ込められたタイプのコア-シェル構造(タイプ I^{1,2,17}) の構築を目指すため、バンドギャップの小さい $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子を反応物として用いる。

二色イメージングはバイオ分野においてよく用いられる手法で、生体試料の構造変化や生体機能発現の瞬間を調べることができる¹⁸⁻²⁰。発光波長がハロゲン組成に大きく依存するペロブスカイトに二色イメージングを応用することで、固体結晶中のイオンの交換、拡散現象を明らかにすることができる。

さらに、交換反応の基礎的理解と反応の精密制御への発展を結びつけるために、フローセルを用いた交換反応を行った(図 5-2-A)。フローセルを用いる理由として、以下の点が挙げられる。

- ・瞬間的に反応条件を変えることができ、イオンの交換、拡散が容易に起こるペロブスカイトの反応制御ができる。
- ・温和な条件下で定常的にゆっくりと反応させることができ、従来のバッチ方式で起こってしまう分解反応を防ぐことができる(図 5-2-B)。

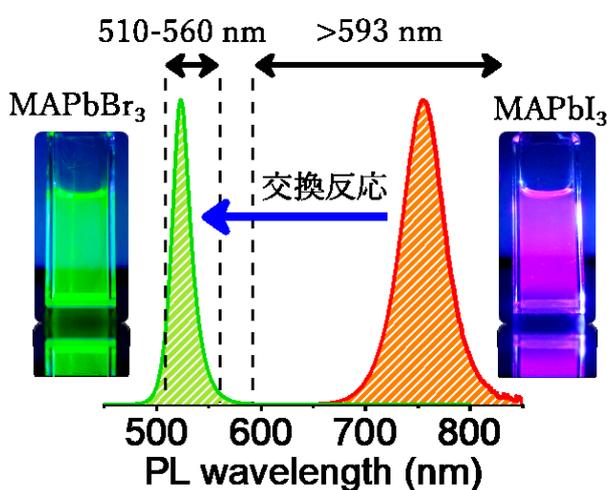


図 5-1. MAPbBr₃ と MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃⁺) の発光スペクトルと二色イメージングの観測波長領域。

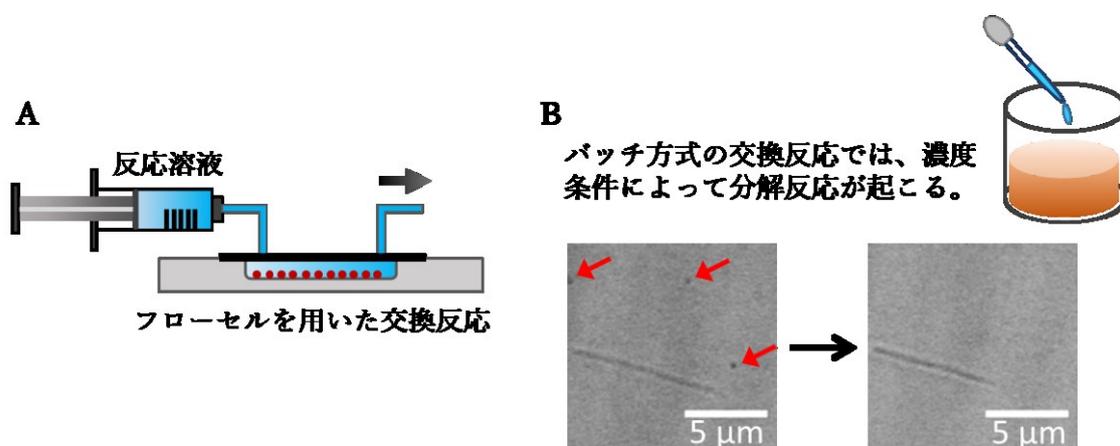


図 5-2. (A) フローセルを用いた交換反応。(B) 従来のバッチ方式での交換反応。反応溶液の滴下によって赤色矢印で示した粒子が分解によって消失している。

5-2 実験

5-2-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子の合成

58.3 mg $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と 56.4 mg PbI_2 を 3 mL γ -ブチロラクトン溶媒に溶かし、前駆体溶液を調整した。500 μL 前駆体溶液を試験管にいれ、攪拌しながら 5 mL ジクロロメタンを一気に加えた後、50 μL オクチルアミンを 5 mL ジクロロメタンに加えた溶液を攪拌しながら滴下した。500 rpm で遠心分離を行い、沈殿物をジクロロメタンで洗浄した後、ジクロロメタンに分散させた。得られた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子分散液の写真(図 5-3-A、B)と TEM 像(図 5-3-C)、サイズ分布(図 5-3-D)を示す。TEM 観察より、得られたナノ粒子の平均サイズは 90 ± 39 nm であった。

図 5-3-E に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子分散液の吸収および発光スペクトルを示す。750 nm 付近に吸収端、770 nm 付近に発光ピークが観測された。相対法を用いて発光量子収率を求めると、発光量子収率は 3.6% であった。標準物質には HITCI (1,1',3,3,3',3'-Hexamethylindotricarbocyanine iodide、PLQY = 28.3% エタノール中)を用いた。

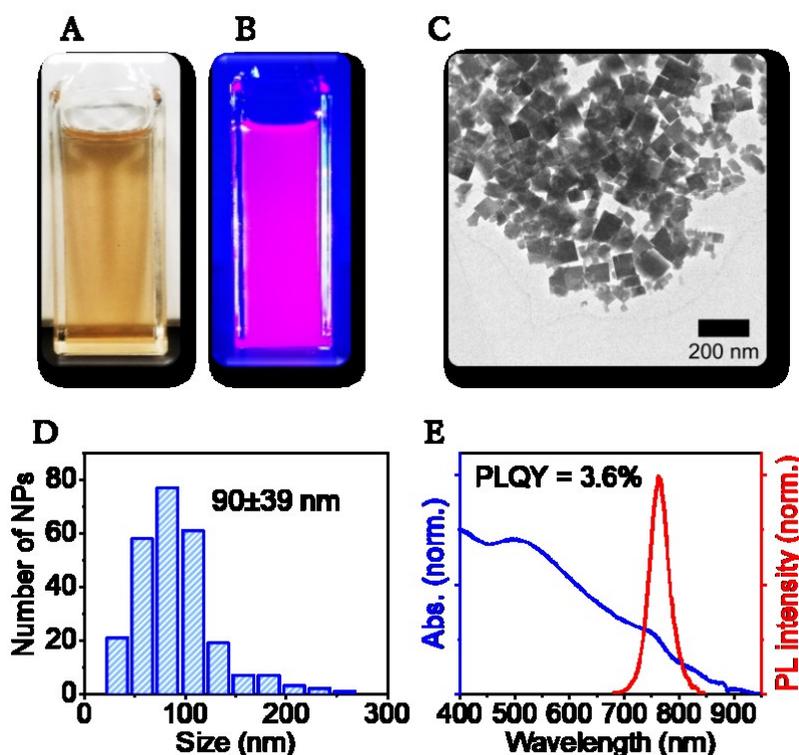


図 5-3. (A) 室内光下での $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子分散液および(B) UV 光照射下での写真。(C) ナノ粒子の TEM 像および(D) ナノ粒子のサイズ分布。(E) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子分散液の発光および吸収スペクトル。励起波長は 405 nm。

5-2-2 フローセルを用いた交換反応

交換反応に用いたステンレス製フローセルの写真を図 5-4 に示す。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子分散液をスピコートしたカバーガラスをフローセルに固定し、 $100\ \mu\text{M}$ オクチルアンモニウムブロマイド溶液(トルエン/ヘキサン混合溶媒)をシリンジポンプでフローした。反応溶液の流速は $200\ \mu\text{L}/\text{min}$ でフローした。



図 5-4. 交換反応に用いたステンレス製フローセル。

5-2-3 二色イメージング

倒立型蛍光顕微鏡(Nikon、Ti-E)を用いて交換反応のその場観測を行った。図 5-5 に示すように、フローセルに固定したサンプルに、405 nm CW レーザー(Coherent)を照射し、発光を 100 倍の油浸対物レンズ(Nikon、CFI Plan Apo λ 100 \times 、NA=1.45)で集光した。ダイクロイックミラー(Semrock、Di02-R405)を通した後、二色イメージングを行うために、W-VIEW GEMINI(浜松ホトニクス)に発光を通した。反応物の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の発光と、生成物の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光を分けるため、ダイクロイックミラー(Semrock、Di02-R561)、593 nm のロングパスフィルター(Semrock、FF01-593/LP)と 510-560 nm のバンドパスフィルター(Semrock、FF01-535/50)を用いた。W-VIEW GEMINI を通した後、EMCCD カメラ(Roper Scientific、Evolve 512)に発光を集光し、二色イメージングを行った。

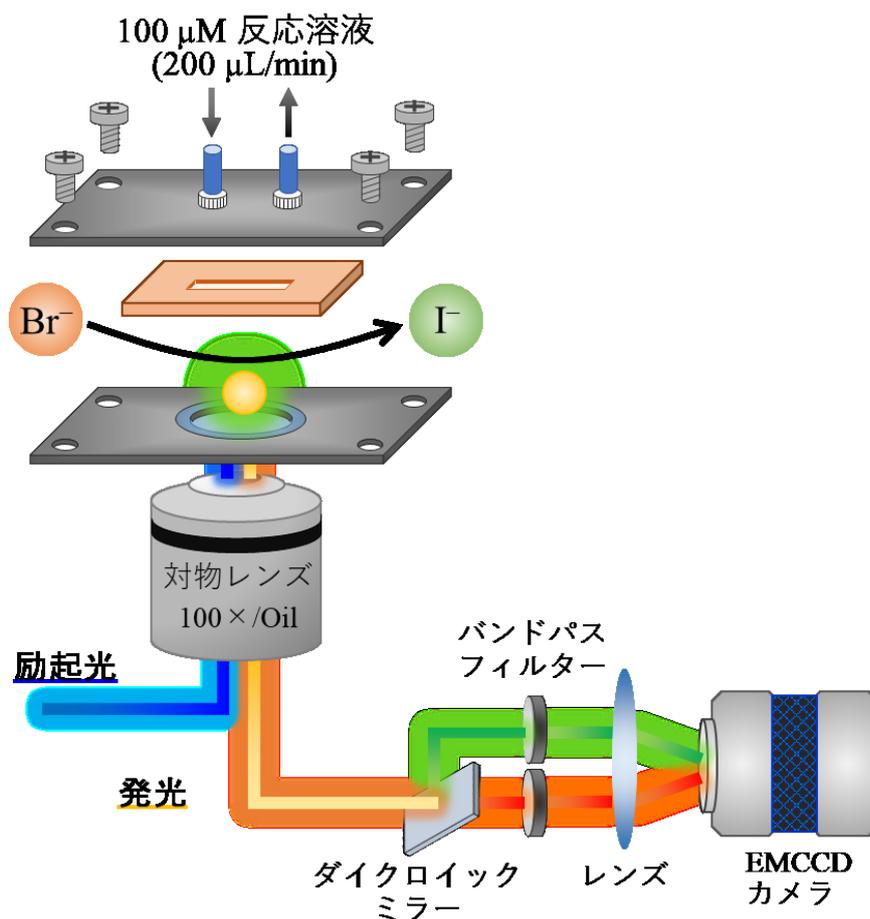


図 5-5. 交換反応の二色イメージングに用いた装置の配置図。

5-3 実験結果と考察

5-3-1 交換反応における発光・吸収スペクトルのバルクサンプル測定

図 5-6-A にバルクサンプルの交換反応中の発光スペクトル測定の結果を示す。反応前は、770 nm 付近に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ に由来する発光ピークが観測されたが、反応が進行すると、ブルーシフトしながら発光強度の減少が見られた。しかしながら、発光のブルーシフトは 620 nm 付近で止まり、550 nm 付近に新たな発光ピークが観測された。この 550 nm 付近のピークは、530 nm までブルーシフトしながら強度が増加していくのが観測された。550–530 nm の発光は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ に由来すると考えられ、620 nm から 550 nm の間の発光ピークは観測されなかった。

図 5-6-B に交換反応中の吸収スペクトル測定の結果を示す。発光スペクトルでは不連続なピークシフトが観測されたのに対し、吸収スペクトル測定では吸収端の位置が連続的にシフトしているのが観測された。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ($0 \leq x \leq 3$) のバンドギャップはハロゲン組成に依存することから^{8,11}、620 nm から 550 nm の発光に対応するハロゲン組成を持つペロブスカイトは、光の吸収は起こるが、発光量子収率が低いために発光をほとんど示さなかったと考えられる。発光量子収率が低い理由としては、この組成範囲では交換反応によって結晶性が低下し、電荷キャリアの無輻射失活過程が支配的になっているためと考えられる。

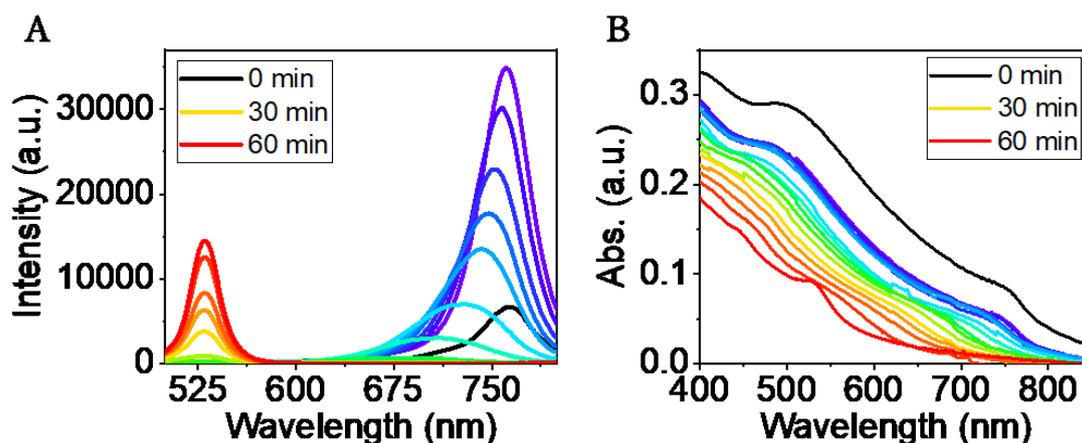


図 5-6. (A) 交換反応中の発光スペクトルの時間変化。励起波長；405 nm。(C) 交換反応中の吸収スペクトル変化。

5-3-2 交換反応における結晶構造変化

発光が観測されなかった領域での結晶構造変化を明らかにするために、XRD 測定を行った。カバーガラス上にスピコート法で作製したバルクサンプルを各時間で反応させた後に、ポリスチレン膜をコートしたサンプルを測定に用いた。ポリスチレンをコートした理由は、大気暴露による分解を抑制するためである^{21,22}。図 5-7-A、B に交換反応中の各時間における XRD 回折パターンを示す。反応前は正方晶系 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶構造に由来する回折パターン(図 5-7-C)が観測されたが、交換反応の進行によってピークが高角側にシフトし、80 分後には立方晶系 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ に由来する回折パターン(図 5-7-D)が観測された^{23,24}。回折パターンが高角側にシフトするのは、交換反応によってイオン半径が小さい臭素イオン(196 pm)がヨウ素イオン(220 pm)と交換することで、結晶の格子定数が小さくなるためであると考えられる²⁵。発光スペクトル測定では不連続な発光ピークのシフトが観測されたが、XRD 測定では回折ピークが連続的にシフトしていることから、発光が観測されなかった領域ではアモルファス状態になっているのではなく、ペロブスカイト構造を有していると考えられる。

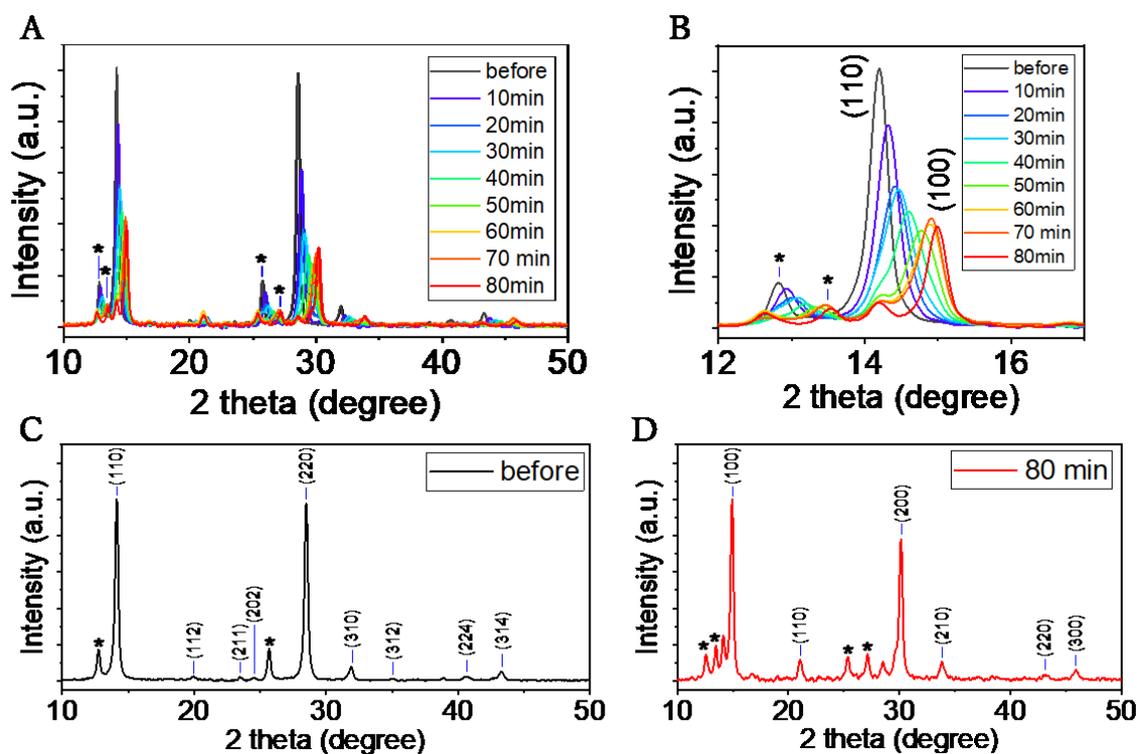


図 5-7. (A) 交換反応中の XRD 回折パターン($2\theta = 10\text{--}50^\circ$)および (B) $2\theta = 12\text{--}17^\circ$ の範囲を拡大した XRD 回折パターン。(C) 交換反応前および (D) 80 分後の XRD 回折パターン。* は鉛化合物のピーク²⁶⁻²⁸。

反応前の XRD 回折パターンにおいて、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の前駆体である PbI_2 由来のピークが観測された^{26,27}。未反応の PbI_2 がサンプル中に残存している、あるいはサンプル作製過程における分解生成物であると考えられる。この PbI_2 由来のピークは、交換反応によって高角側にシフトしているのが観測されたが、80 分後のピーク位置は、 PbBr_2 の回折パターンとは一致しなかった。これは $\text{PbBr}_{2-x}\text{I}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) がある組成範囲は固溶体を形成せずに相分離状態になっているためと考えられる²⁸。

次に、交換反応中の結晶性を評価するために、式 5-1 に示す Debye-Scherrer 式を用いて結晶ドメインサイズ D を求めた^{29,30}。

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5-1)$$

λ は測定に用いた X 線の波長(Cu K α 線、0.15418 nm)、 β は回折ピークの半値幅である。図 5-8 に回折ピークの強度が強い(110)/(100)面および(220)/(200)面のピーク変化を示す。鉛化合物のピークを解析から除くために、鉛化合物由来のピークはバックグラウンドとして除去して表示した。Voigt 関数で各ピークのフィッティングを行うことで半値幅 β の解析を行った。図 5-8 に示すように、反応の進行によってメインピークの線幅が変化しているのが観測されている。図 5-9-A に式 5-1 を用いて得られたドメインサイズ D の変化を示す。反応前のドメインサイズは 80 nm 程度であり、これは TEM 観察より得られた平均サイズに近い値であった(図 5-3-D)。交換反応が進行すると、ドメインサイズは半分以下にまで減少した後、反応の進行によって再び 60 nm 程度までドメインサイズが増大していることが判明した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ をイオン半径が小さい臭素イオンで置換すると結晶のドメインサイズは減少することが予想される。実際に、80 分後のドメインサイズは反応前より 25%の減少を示しているが、報告されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の格子定数の変化は 7%の減少である³¹。ドメインサイズの減少が、報告されている格子定数の変化よりも大きく減少しているのは、80 分間の反応では完全に元のドメインサイズまで戻っていないためと考えられる。これらの結果は、交換反応によって結晶が一時的に小さいドメインに分裂した後、再びドメイン同士の融合が起こっていることを示している。結晶のドメイン分裂によって結晶性が一時的に低下することで、発光を示さない領域が観測されたと考えられる。

(220)/(200)面の反応初期(10–20分)のピーク変化において、メインのピークの高角側($2\theta = 30^\circ$)に臭素リッチペロブスカイトに由来する回折ピークが観測された(図 5-9-B)。この臭素リッチペロブスカイトのピークは反応の進行と共に低角側にシフトし、50–60分後にはメインのピークに重なっていく様子が観測された(図 5-9-C)。解析より得られた臭素リッチペロブスカイトのドメインサイズ D は、反応初期(10–30分)に 20 nm 程度だったのが、40–50 分後には増加し、メインの結晶と同程度のドメインサイズまで増加していることが判明した(図 5-9-A、緑点)。これは、結晶表面に臭素リッチペロブスカイトが形成され、反応の進行によって結晶内部のドメインと混ざっていくためと考えられる。また、反応前に見られる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の(110)および(220)面の回折ピークは、80分においても観測された(図 5-8 中の破線)。これは、未反応の結晶が残っているためと考えられる。

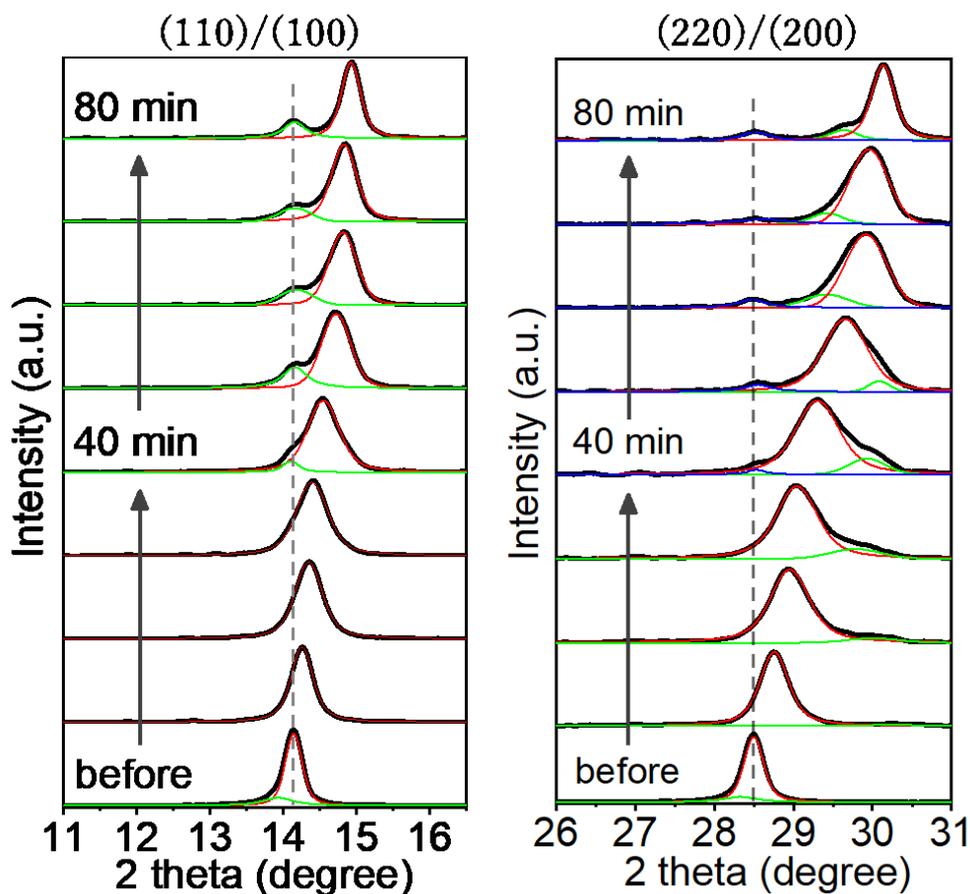


図 5-8. 交換反応中の(110)/(100)面および(220)/(200)面のピーク変化。鉛化合物のピークは除去して表示してある。黒線は実験データ、赤、緑、青線は Voigt 関数によるフィッティング。

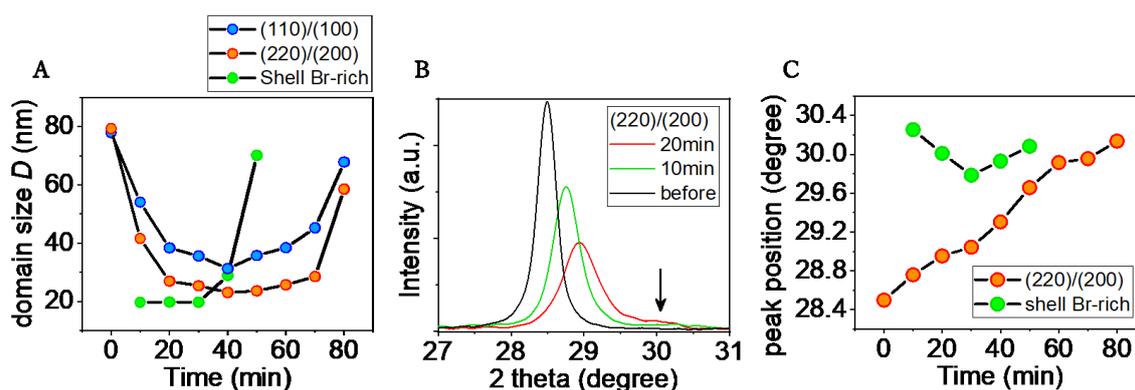


図 5-9. (A) 式 5-1 より得られたドメインサイズ D (nm) の変化。(B) 反応初期における (220)/(200) 面の回折ピークの変化。高角側 ($2\theta = 30^\circ$) に臭素リッチペロブスカイト由来のピークがみられる (黒矢印)。(C) (220)/(200) 面におけるメインおよび臭素リッチペロブスカイトの回折ピーク位置の時間変化。

次に、交換反応における結晶構造の格子定数の変化を明らかにするために、XRD 回折パターンの Rietveld 解析を行った。実験で得られた回折パターンは、ナノ粒子の希薄サンプルのためにブロードであったことから、以下に示す条件で解析を行った。

- ・元素置換を導入せずに、反応前は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の正方晶 ($I4/mcm$)、10–80 分の回折パターンは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の立方晶 ($Pm-3m$) で解析を行った。
- ・強度の弱いピークはバックグラウンドとして除去し、メインのピークを用いて単相で解析を行った。

上記の条件では、結晶相の変化、およびハロゲン比の変化を明らかにすることはできないが、格子定数の変化を調べることができる。

図 5-10-A に Rietveld 解析で得られた回折パターンを示す。反応前と 80 分後のデータ解析から得られた格子定数の値は、反応前が $a = 8.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.5 \text{ \AA}$ であり、80 分後が $a = 5.93 \text{ \AA}$ であった。論文で報告されている $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の単結晶の値は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が $a = 8.88 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.6 \text{ \AA}$ であり、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が $a = 5.93 \text{ \AA}$ と非常に近い値であることが判明した³²。

CH₃NH₃PbI₃ の正方晶(T)は、*c* 軸に沿ってハロゲン化鉛の八面体を回転させると立方晶(C)になることから、疑似立方晶(PC)として取り扱うことができ、 $a_{PC} = a_T/\sqrt{2}$ とすることで、CH₃NH₃PbBr₃ の立方晶の単位格子 a_C と比較することができる^{11,33}。Rietveld 解析より得られた before の格子定数 a を a_{PC} に変換し、交換反応における格子定数の変化を調べると、図 5-10-B に示す結果が得られた。初めの 3 点(before、10 分、20 分)で線形フィッティングを行った結果を図 5-10-B 中の黒線で示す。40 分までは直線上に乗っているが、40-70 分の間だけ直線から外れ(図 5-10-B 中の破線)、70-80 分で元の直線上に戻ることが判明した。

固溶体を形成する二元系金属 A_{1-x}B_x の格子定数 a は組成に比例するという Vegard's 則 ($a = a_A(1-x) + a_{Bx}$) より、元素置換による格子定数の線形的な変化は、固溶体の形成を示唆している。図 5-10-B のデータは横軸が化学組成ではなく反応時間となっているが、格子定数が線形的に変化している領域では固溶体が生成していると考えられる。Lehmann らの研究グループは、CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x の固溶体についての研究結果を報告しており、特定の組成範囲では部分固溶体が形成されるが、 $0.87 \leq x \leq 2.76$ の範囲では固溶体を形成しない混和性ギャップが存在し、相分離によって格子定数の変化が Vegard's 則の直線から外れることを明らかにしている¹⁶。また、Brivio らの研究グループは、DFT 計算を用いて CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x 固溶体の熱力学的安定性についての研究結果を報告しており、 $x = 0.57$ と $x = 2.04$ において混合のギブス自由エネルギー変化が極小点を持ち、 $0.57 \leq x \leq 2.04$ では混和性ギャップが生じることを理論的に示している¹⁴。Brivio らが報告している混和性ギャップの範囲を図 5-10-B 中のオレンジ色の領域で示した。

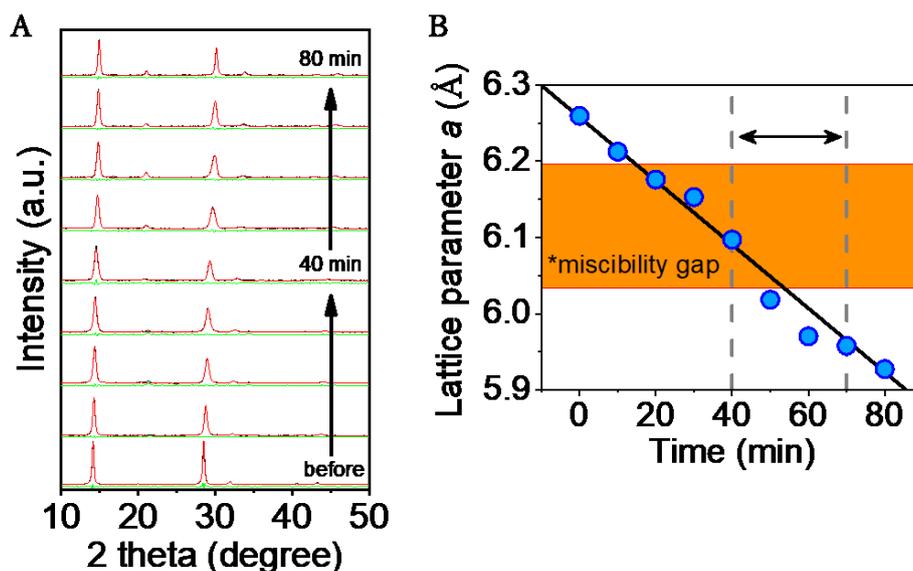


図 5-10. (A) Rietveld 解析の結果。黒線；実験データ、赤線；フィッティング、緑線；残差。(B) 交換反応における格子定数 a の変化。赤色の領域は、Brivio らが報告している混和性ギャップが観測される領域¹⁴。反応時間 40 分、70 分を破線で示す。

図 5-10-B に示す格子定数の変化は、固溶体-相分離の変化が起きていることを示唆していると考えられる。図 5-8 に示す(220)/(200)面の回折ピークの変化において、結晶表面の臭素リッチ相のピークは、50–60 分でメインの $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相のピークと融合しており、臭素リッチ相のドメインサイズも 50 分で急激に増加していることから、50–60 分で臭素リッチ相と内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相の混合が起きていると考えられる。50–60 分で二相の混合が起こることと、50–60 分で格子定数の変化が直線から外れることは逆の傾向に思われるが、これは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相と臭素リッチ相の混合が起こることによって、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相の格子定数が急激に減少するためと考えられる。図 5-10-B のデータは XRD 回折パターンのメインのピークのみを単相で Rietveld 解析しているために $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相のみの変化を反映しており、また、横軸も化学組成ではなく、反応時間になっている。内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相は固溶体を形成しながら臭素イオンとの交換反応が進行し、一方で結晶表面の臭素リッチ相は内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相とは完全に混合せずに存在しているために、40 分まで格子定数は直線的に変化するが、50–60 分で二相が混合するために $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相の格子定数の変化が直線から外れていると考えられる。格子定数の変化をハロゲン組成と対応させると、20–40 分で格子定数は直線から外れ、50–60 分で直線に戻ると予想される。しかしながら、ハロゲン組成を決定するために、光電子分光法(XPS)や電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた元素分析を試みたが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ が真空中で不安定なため、交換反応中の化学組成の決定を行うことができなかった。

5-3-3 交換反応のメカニズム

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ への交換反応において、各種測定で観測された変化を図 5-11 に示す。以下に実験結果から明らかになったことをまとめた。

- ・ 発光強度の減少と共に発光ピークのブルーシフトが起こるが、620–550 nm の範囲では発光が観測されず、40 分後に 550 nm の発光が現れる(図 5-11-A、B)。
- ・ 結晶のドメインサイズは反応の進行によって減少するが、40 分以降ではドメインサイズが増大する (図 5-11-C)。
- ・ 反応初期に結晶表面に臭素リッチ相ペロブスカイトが生成し、50–60 分で結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相と混合する(図 5-11-C)。
- ・ 50–60 分で結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相の格子定数が急激に縮む(臭素リッチ側に変化する) (図 5-11-D)。

上記の実験結果を説明するために、以下の交換反応のメカニズムを提案する(図 5-12)。

before; 反応物である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の発光(770 nm)と XRD 回折パターン(正方晶、 $I4/mcm$) が観測される。

0–40 分; 結晶表面に臭素リッチペロブスカイトのドメインが形成され、内部はハロゲン交換によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相のドメインが形成される。反応の進行によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相のドメインサイズは減少し、発光のブルーシフト(770–620 nm)および XRD 回折パターンの高角シフト(格子定数の減少)が観測される。交換反応によって欠陥サイトが表面と内部のドメイン間に生じることで、発光強度が減少する。

40 分; 反応の進行により結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相は臭素の比が増え、結晶表面の臭素リッチ相はヨウ素の比が増えるが、結晶の内部と表面が混合せずに分離した状態が形成されている。ドメインが分離した状態では、ドメインサイズが小さく、また欠陥サイトが多数存在しているために、620–550 nm の発光が観測されない。

40–70 分; 内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相と表面の臭素リッチ相の混合が起こる。混合することでドメインサイズの増大、および $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相の格子定数が急激に減少する。また、ドメイン間の電荷トラップサイトが消失することで 550 nm の発光が観測される。

70–80 分; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相と表面の臭素リッチ相の混合およびハロゲン交換が進行することで、生成物である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光(530 nm)と XRD 回折パターン(立方晶、 $Pm-3m$)が観測される。

フローセルを用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の交換反応において、620–550 nm の発光が観測されなかった。これは、結晶内部の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相ドメインと表面の臭素リッチ相ドメインが混合せずに分離しており、ドメイン間に欠陥サイトが生じるためと考えられる。分離したドメインの混合が起こることで、再び 550–530 nm の発光が観測されるようになった。このドメインが分裂した中間状態が交換反応中に生成し、分離状態から混合状態への構造転移によって、発光波長の不連続な変化が観測されたと考えられる。

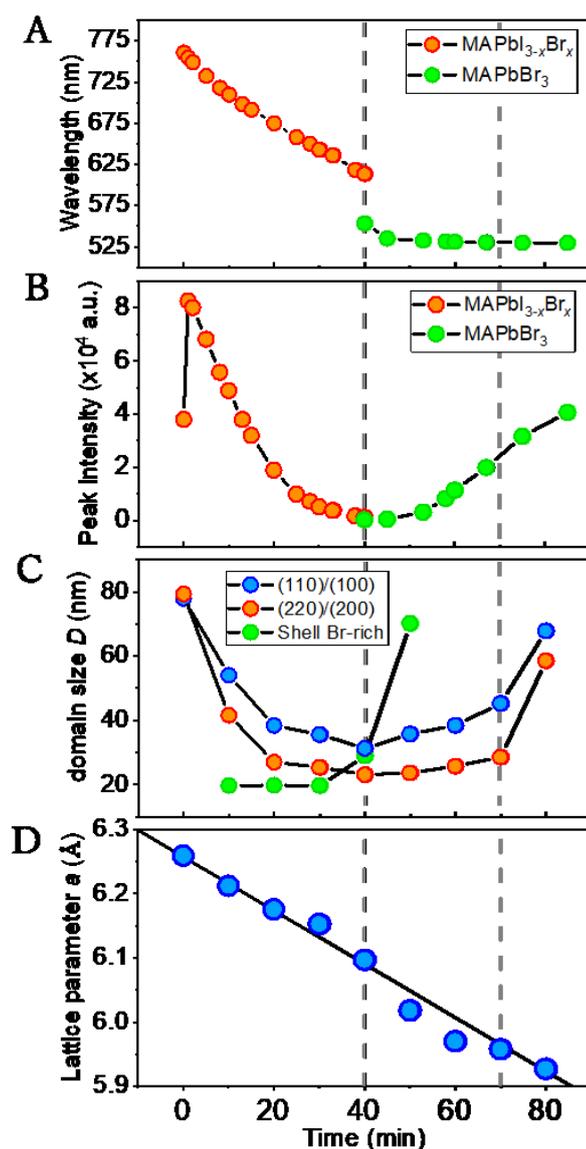


図 5-11. 交換反応中の発光、結晶構造の変化。(A) 発光ピーク波長、(B) 発光ピーク強度、(C) ドメインサイズ、(D) 格子定数。反応時間 40 分、70 分を破線で示す。

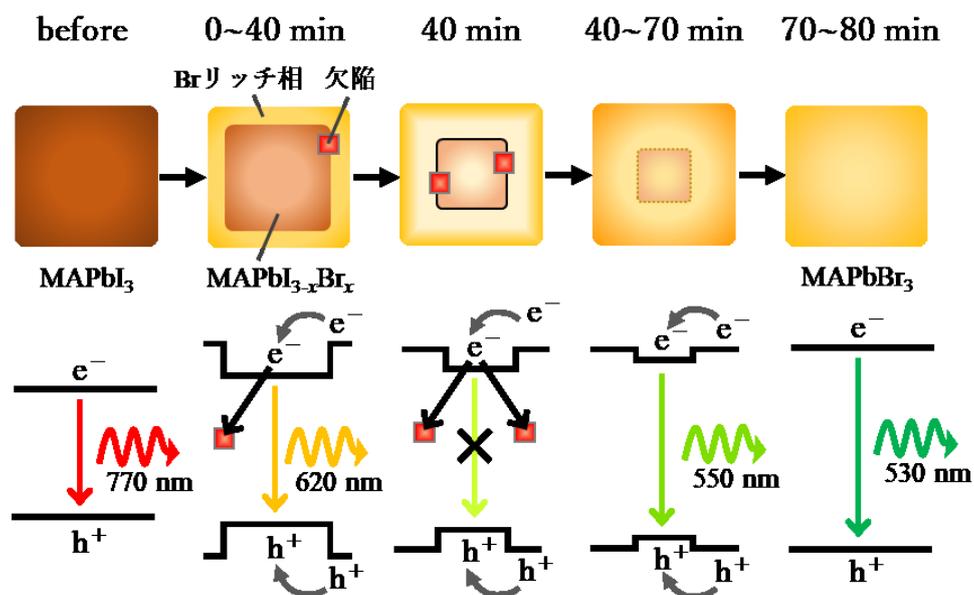


図 5-12. 交換反応における構造変化のメカニズム。“e⁻”および“h⁺”は電子と正孔をそれぞれ表している。

5-3-4 単一粒子発光のその場観測

発光および XRD 測定で観測された中間状態の構造変化を明らかにするために、二色イメージングを用いた単一粒子発光観測を行った。図 5-13 にイメージングの結果を示す。交換反応の進行によって反応物である CH₃NH₃PbI₃ の発光(>593 nm)が減少し、ある時間が経過した後に生成物である CH₃NH₃PbBr₃ の発光(510-560 nm)が観測された。多波長イメージングを用いることで、反応物と生成物の両方を捉えることができ、生成物が生成する瞬間を捉えることに成功した。

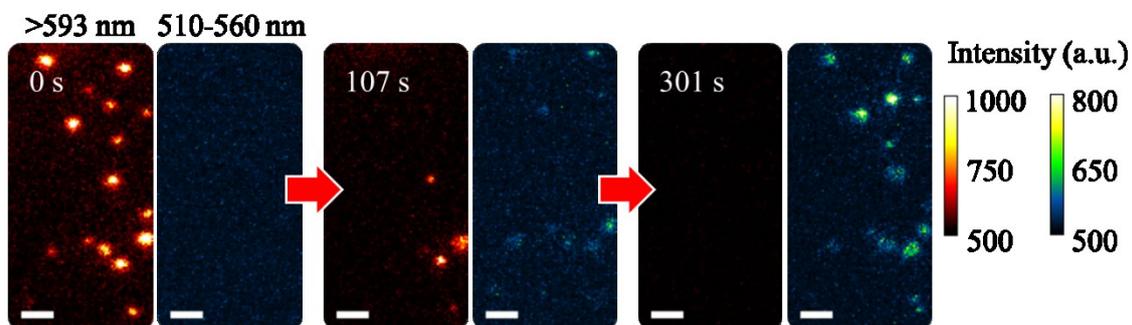


図 5-13. 多波長イメージングの結果。
励起波長：405 nm (5 mW/cm²)、スケールバー：2 μm。

図 5-14 に二色イメージングで観測された発光強度の時間変化を示す。図 5-14-A がアンサンブル平均(〜個の粒子の平均)、図 5-14-B が単一粒子の発光強度の時間変化である。アンサンブル平均では反応物、生成物ともに緩やかな変化を示しているが、単一粒子観測では急激な変化が観測された。また、単一粒子では、数十秒以上の暗状態が観測され、さらに暗状態の後に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光が一段階で立ち上がるのが観測された。アンサンブル平均で観測された穏やかな変化は、個々の単一粒子の急激な変化が平均化されたものであることが判明した。暗状態が観測されたことから、二つの発光状態の間で発光を示さない中間状態が生成していることが示唆された。アンサンブル平均における各発光波長領域での強度変化の傾向は、バルクサンプル測定の結果と同様であることから、単一粒子で観測された暗状態は、ドメインが分離した中間状態であると考えられる。中間状態ではドメイン間に欠陥サイトが存在し、無輻射失活過程が支配的であるために発光を示さないが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相ドメインと臭素リッチ相ドメインの混合が起こった瞬間に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の発光が観測されるようになったと考えられる。アンサンブル平均およびバルクサンプル測定では、個々の粒子の暗状態が平均化されるために、暗状態が観測されず、穏やかな変化を示したと考えられる。

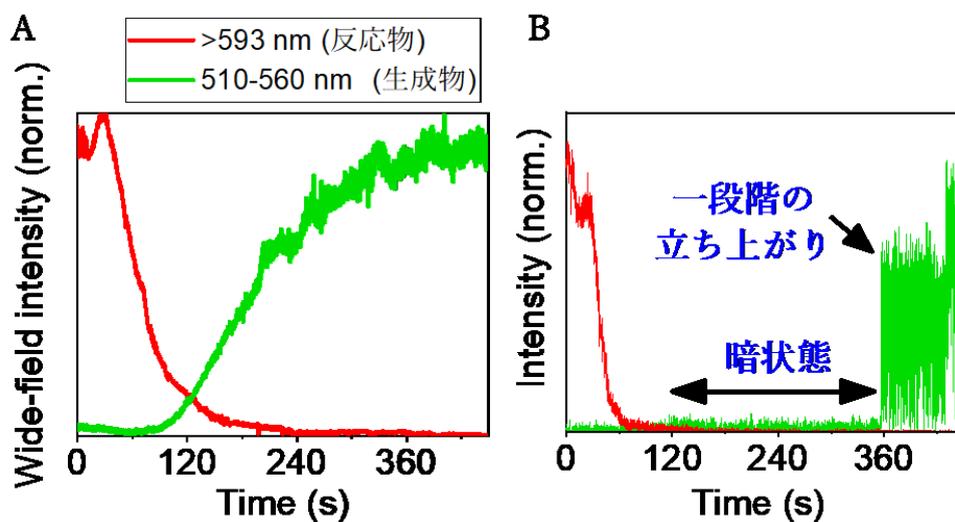


図 5-14. 二色イメージングにおける各波長領域の発光強度の時間変化。(A) アンサンブル平均および(B) 単一粒子の発光強度の時間変化。励起波長；405 nm (5 mW/cm²)。

5-3-5 反応ダイナミクス

単一粒子発光観測より、個々の粒子では急激な変化が起こっていることが明らかとなった。また、発光強度の時間変化はシグモイド関数的な変化を示していたことから(図 5-14)、交換反応はある時間が経過すると一気に起こっていることが示唆された。そこで、単一粒子で観測された急激な変化を詳細に調べるために、以下の式 5-2 に示すシグモイド関数を用いて、単一粒子の各発光波長の強度変化の解析を行った(図 5-15)。

$$I(t) = I_0 + \frac{I_{\text{final}} - I_0}{1 + \exp\{(t_{\text{wait}} - t)/\tau_{\text{switch}}\}} \quad (5-2)$$

I_0 、 I_{final} は発光の初期および最終強度、 t_{wait} は反応開始($t = 0$)から発光強度が半分になるまでの時間、 τ_{switch} は発光強度が変化する際の時定数である。ここで、 t_{wait} および τ_{switch} をそれぞれ waiting time、switching time と定義する。シグモイド関数でフィッティングすることで二つの状態間での変化($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から暗状態、暗状態から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)を調べることができ、反応物から中間状態(暗状態)を経て生成物ができるまでの反応ダイナミクスの詳細を明らかにすることができる。

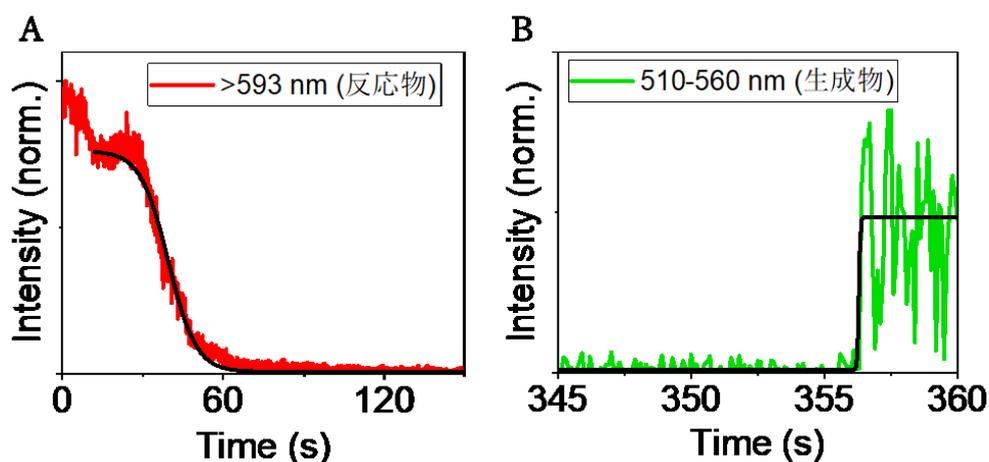


図 5-15. 各波長領域の発光強度の時間変化をシグモイド関数(式 5-2)でフィッティングした結果。(A) 反応物および(B) 生成物の時間変化。

図 5-16 に解析で得られた waiting time t_{wait} の分布を示す。waiting time は反応が開始してから二つの状態間での変化が起こるまでの時間であるが、反応物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)から暗状態および暗状態から生成物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)への変化における waiting time は、共にピークを持つ分布を示した。二つの状態間での変化が単純な一次反応である場合、反応速度は一つの時定数 τ で決定され($k \sim \exp[-t/\tau]$)、waiting time の分布は指数関数分布になることが予想される³⁴。しかしながら、実際にはピークを持つ分布が示された。これは、交換反応速度が時間に依存しており、交換反応が起こる確率が、個々の粒子の反応の進行度によって変化していることを示唆している。同様の傾向は CdSe から Ag_2Se ナノ粒子へのカチオン交換反応において観測されており、Routzahn らの研究グループはカチオン交換反応の単一粒子発光観測において、シグモイド関数的な変化と waiting time のピークを持つ分布を報告している³⁵。

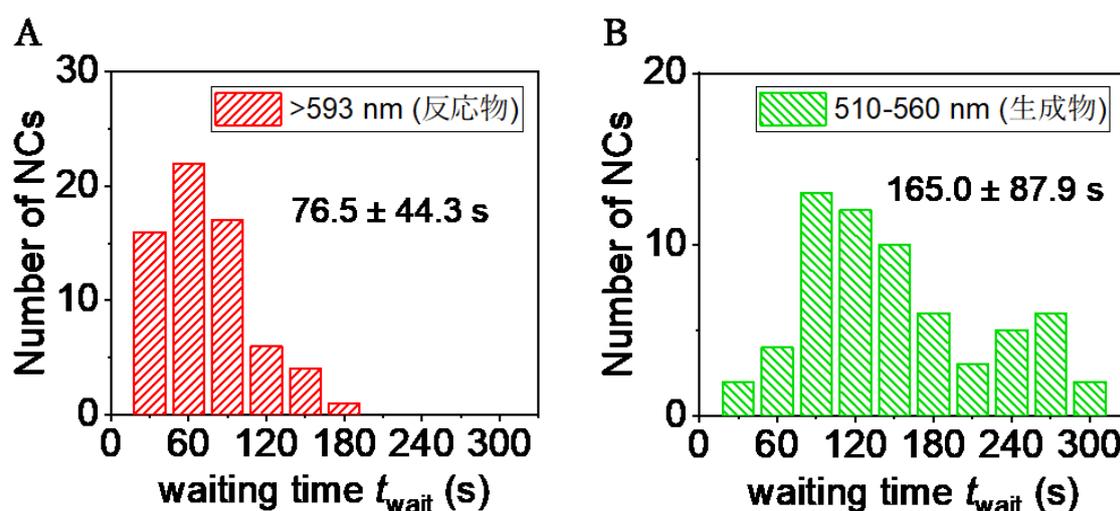


図 5-16. 各波長領域における waiting time t_{wait} の粒子ごとの分布。(A) 反応物および(B) 生成物の分布。数字は t_{wait} の平均値と標準偏差を示している。

CdSe から Ag₂Se あるいは Cu₂Se へのカチオン交換反応においては、固体内イオン拡散が律速となるような単純な一次反応ではなく、交換反応速度が反応の進行度に依存する、協同的反応が起こることが知られている³⁵⁻³⁷。反応の進行によって CdSe ナノ粒子に Cu⁺イオンが取り込まれると、Cu⁺イオンは Cd サイトに入る前に格子間欠陥として存在するが、電荷の中性を保つために Cd²⁺の空孔が生じる。この空孔によって固体内イオン拡散が促進され、また結晶格子が歪むことで交換反応が促進される。一つの反応が次の反応に影響を与える共同的反応では、反応の進行によって反応速度が変化し、ある時間が経過すると一気に反応が進行する。このよう共同的反応は、生体分子においても起こることが知られており、ヘモグロビンと酸素の結合反応は協同性を示す^{38,39}。ヘモグロビンは四つの酸素結合サイトを有しており、一つの酸素が結合することで構造が変化し、次の酸素の結合が促進される。

本研究における CH₃NH₃PbI₃ から CH₃NH₃PbBr₃ へのハロゲン交換反応においては、シグモイド関数的な変化および waiting time のピークを持つ分布が示されたことから、上記のカチオン交換反応で報告されているような、協同的反応が起こっていると考えられる。反応物から暗状態が生成する過程では、発光強度の減少が観測されたことから欠陥サイトが生成していると考えられ、また、ドメインが分裂し、サイズの減少が起こっていることから、反応の進行によって交換反応が促進されていると考えられる。暗状態から生成物ができる過程では、欠陥サイトの消失とドメインサイズの増大という逆の傾向が観測されているが、この過程では CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x 相ドメインと臭素リッチ相ドメインの混合が起こっており、Brivio らの理論計算において、混合のギブス自由エネルギー変化が極小点となる領域であることから、混合のギブス自由エネルギー変化が共同的反応を引き起こしていると考えられる¹⁴。

5-3-6 構造転移ダイナミクス

反応物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)から暗状態への過程ではドメインの分離、暗状態から生成物($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)への過程ではドメインの混合による結晶構造の相転移が起こっていると考えられる。構造転移のダイナミクスを明らかにするために、シグモイド関数を用いた解析より得られた switching time τ_{switch} の分布を調べた。switching time τ_{switch} は構造転移が起こる瞬間の時定数を表している。図 5-17 に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から暗状態および暗状態から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ への転移過程における switching time τ_{switch} の分布を示す。

図 5-17 に示すように、各 switching time τ_{switch} の分布は指数関数的な分布を示した。単一指数関数フィッティングより、反応物および生成物はそれぞれ 2.5 秒、8.3 秒の時定数で構造転移していることが判明した。CdSe から Ag_2Se へのカチオン交換反応では、0.3–0.4 秒の switching time τ_{switch} が報告されており³⁶、六方晶から直方晶への相転移が起こっている。本研究における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ から暗状態、暗状態から生成物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ で観測された switching time τ_{switch} は、上記のカチオン交換反応と比較して大きな値である。これは、CdSe から Ag_2Se へのカチオン交換反応ではサイズが 6 nm のナノ粒子を用いているが³⁶、本研究では 90 nm のナノ粒子を用いており(図 5-3-D)、粒子全体が転移するまでの時間がかかるためと考えられる。また、CdSe から Ag_2Se への反応では六方晶から直方晶への転移が起こっており、原子位置の変化は微小であるが、本研究におけるハロゲン交換反応では、ドメインの分離および混合による構造転移が起こっており、固体内のイオン拡散を伴うために、遅いタイムスケールの構造転移が観測されたと考えられる。

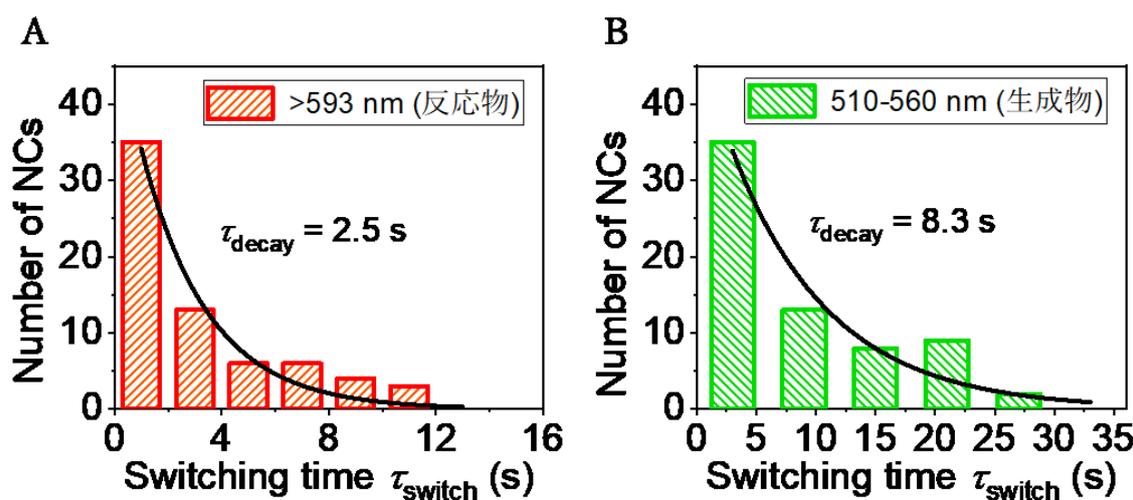


図 5-17. 各波長領域における switching time τ_{switch} の粒子ごとの分布。(A) 反応物および (B) 生成物の分布。黒線は単一指数関数フィッティング、数字はフィッティングより得られた減衰の時定数 τ_{decay} (s)。

5-3-7 暗状態

単一粒子発光の二色イメージングにおいて観測された暗状態は、数十秒以上と非常に長い間継続している(図 5-14-B)。暗状態の継続時間を、暗状態が生成する時間と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が生成する時間の差($t_{\text{wait,MAPbBr}_3} - t_{\text{wait,MAPbI}_3}$)と定義し、粒子ごとの違いを調べると、図 5-18-A に示すような分布が得られた。暗状態の平均の継続時間は 88.4 ± 76.5 s であり、幅広い時間で分布していることが判明した。また、暗状態の継続時間と waiting time t_{wait} の相関を調べると、暗状態の継続時間は $t_{\text{wait,MAPbBr}_3}$ に大きく依存しており、 $t_{\text{wait,MAPbBr}_3}$ の増加と共に暗状態の継続時間も増加することが判明した(図 5-18-B)。

$t_{\text{wait,MAPbBr}_3}$ は分離したドメインが混合する過程であり、“5-3-5 反応ダイナミクス”で述べたように、混合のギブス自由エネルギー変化がハロゲン組成に依存することで、共同的反応が起こる過程である。ドメインの混合が起こるまで、すなわち $t_{\text{wait,MAPbI}_3}$ から $t_{\text{wait,MAPbBr}_3}$ の間の暗状態は、混合のギブス自由エネルギー変化の差が小さい領域であることから、交換反応の進行が遅いため数十秒以上の暗状態が観測されたと考えられる。また、ドメインの混合過程では固体内イオン拡散が起こっていることから、90 nm サイズのナノ粒子ではイオン拡散過程によって暗状態が数十秒以上継続していると考えられる。実際に、報告されているイオン拡散の拡散係数 $D (= 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1})^{40}$ を用いて、ナノ粒子内の拡散の時定数 $\tau (= L^2/6D, L = 90 \text{ nm})$ を見積ると、 $\tau = 14 \text{ s}$ となり、暗状態の継続時間と近いオーダーとなった。さらに、上記のように暗状態はサイズ依存性を示すと考えられ、継続時間が幅広い分布を示すのは、ナノ粒子のサイズが数十から数百 nm の幅広いサイズ分布をもつためと考えられる。

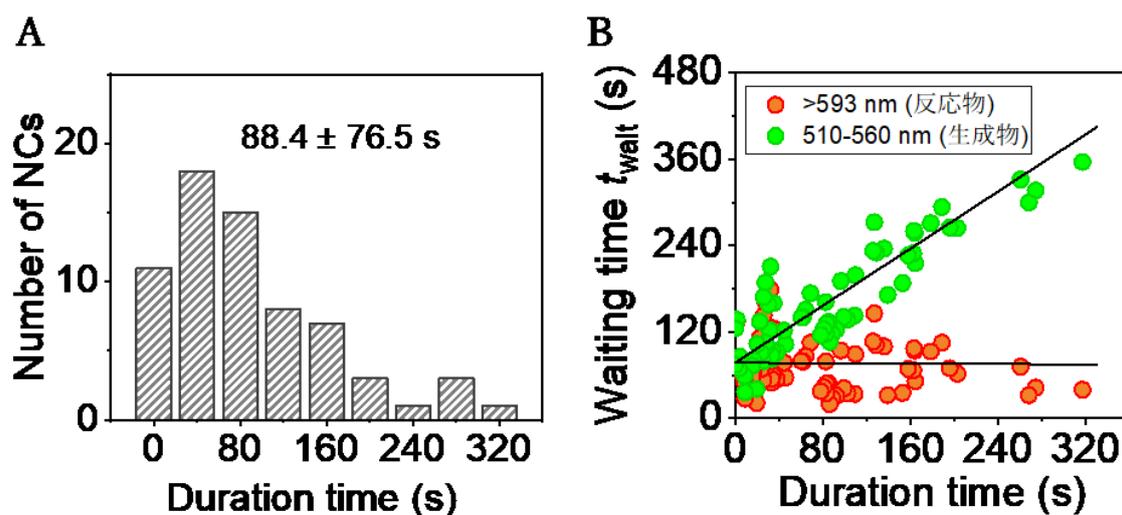


図 5-18. (A) 暗状態の継続時間の分布。(B) 暗状態の継続時間と waiting time t_{wait} の相関関係。黒線は線形フィッティング。

暗状態のサイズ依存性を明らかにするために、平均サイズが 6.6 nm のナノ粒子を用いて単一粒子発光の二色イメージングを行った。図 5-19-A に測定に用いたナノ粒子の TEM 像とサイズ分布を示す。90 nm サイズのナノ粒子と同様の条件で測定を行うと、暗状態はほとんど観測されなかった(図 5-19-B)。これは短い時間でイオンが結晶全体を拡散できるためと考えられる。

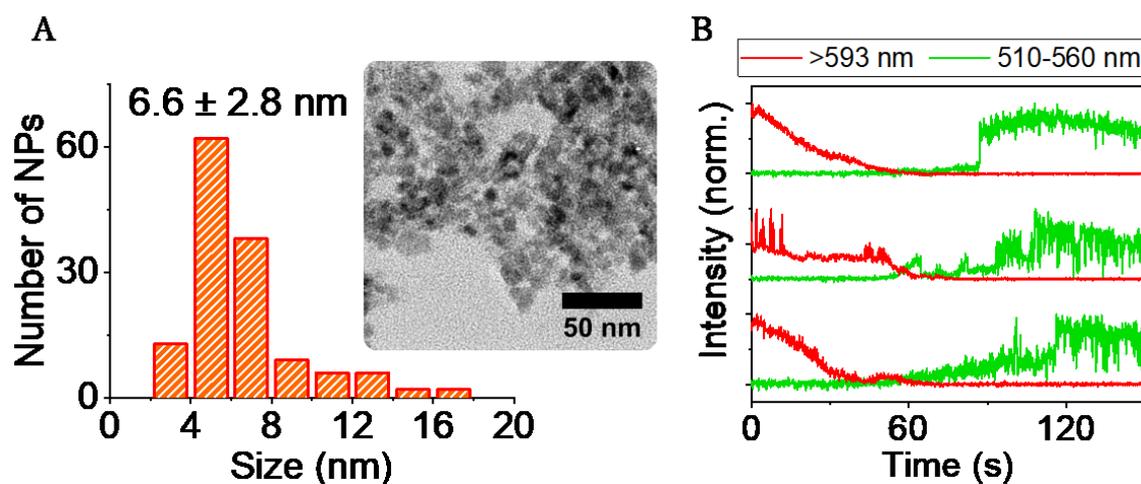


図 5-19. (A) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ナノ粒子のサイズ分布と TEM 像。(B) 二色イメージングにおける単一粒子の発光強度の時間変化。励起波長：405 nm (5 mW/cm^2)。

最後に、バルクサンプル測定と単一粒子測定で観測された結果を図5-20にまとめた。バルクサンプルでは穏やかな変化が観測されたが、実際には個々の単一粒子ではシグモイド関数的な急激な変化が起こっており、各粒子の変化が平均化されることでバルクサンプルでは穏やかな変化が観測されていることが明らかとなった。また、バルク測定で観測された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相ドメインと表面の臭素リッチ相ドメインが分離した中間状態が、単一粒子で観測された暗状態であり、ドメインの分離・混合が起こる過程の中間状態を単一粒子測定によって明らかにすることができた。シグモイド関数を用いた単一粒子解析を行うことで、ハロゲンイオンの交換過程は共同的反応によって進行していることが明らかとなり、また、反応物から暗状態、暗状態から生成物ができる過程において、ドメインの分離・混合による構造転移が起こっていることが明らかとなった。

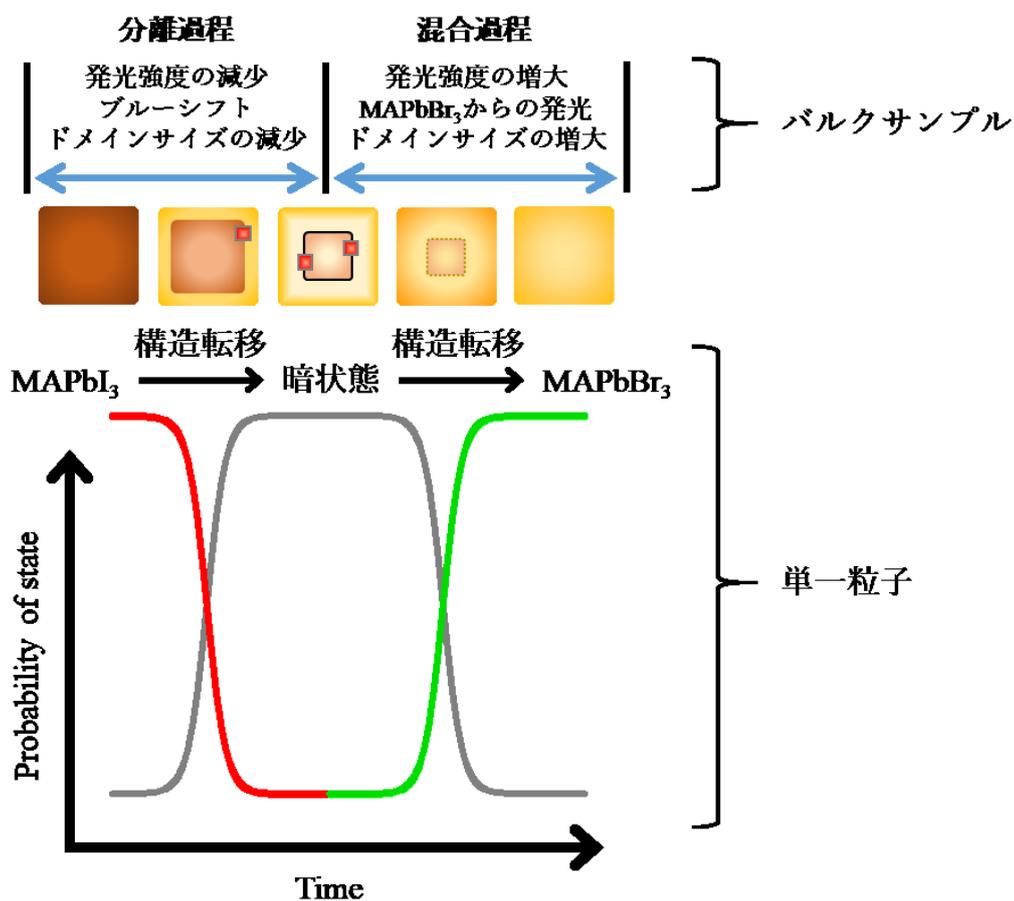


図 5-20. バルクサンプル測定および単一粒子測定で観測された結果をまとめた交換反応のメカニズム。

参考文献

- (1) Ghosh, S.; Manna, L. The Many “Facets” of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (16), 7804–7864.
- (2) De Trizio, L.; Manna, L. Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10852–10887.
- (3) Dong, H. S.; Hughes, S. M.; Yin, Y.; Alivisatos, A. P. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals. *Science* **2004**, *306* (5698), 1009–1012.
- (4) Jain, P. K.; Amirav, L.; Aloni, S.; Alivisatos, A. P. Nanoheterostructure Cation Exchange: Anionic Framework Conservation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (29), 9997–9999.
- (5) Miszta, K.; Gariano, G.; Brescia, R.; Marras, S.; De Donato, F.; Ghosh, S.; De Trizio, L.; Manna, L. Selective Cation Exchange in the Core Region of $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ Core/Shell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38), 12195–12198.
- (6) Lian, Z.; Sakamoto, M.; Vequizo, J. J. M.; Ranasinghe, C. S. K.; Yamakata, A.; Nagai, T.; Kimoto, K.; Kobayashi, Y.; Tamai, N.; Teranishi, T. Plasmonic P-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450.
- (7) Kim, M.; Jo Kim, B.; Son, D.-Y.; Park, N.-G.; Suk Jung, H.; Choi, M. Observation of Enhanced Hole Extraction in Br Concentration Gradient Perovskite Materials. *Nano Lett.* **2016**, *16* (9), 5756–5763.
- (8) Jang, D. M.; Park, K.; Kim, D. H.; Park, J.; Shojaei, F.; Kang, H. S.; Ahn, J.-P.; Lee, J. W.; Song, J. K. Reversible Halide Exchange Reaction of Organometal Trihalide Perovskite Colloidal Nanocrystals for Full-Range Band Gap Tuning. *Nano Lett.* **2015**, *15* (8), 5191–5199.
- (9) Li, H.; Zanella, M.; Genovese, A.; Povia, M.; Falqui, A.; Giannini, C.; Manna, L. Sequential Cation Exchange in Nanocrystals: Preservation of Crystal Phase and Formation of Metastable Phases. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4964–4970.
- (10) Azpiroz, J. M.; Mosconi, E.; Bisquert, J.; De Angelis, F. Defect Migration in Methylammonium Lead Iodide and Its Role in Perovskite Solar Cell Operation. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 2118–2127.
- (11) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
- (12) Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; et al. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Crystals: Growth and Characterization. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (35), 5176–5183.

- (13) Atourki, L.; Vega, E.; Mari, B.; Mollar, M.; Ait Ahsaine, H.; Bouabid, K.; Ihlal, A. Role of the Chemical Substitution on the Structural and Luminescence Properties of the Mixed Halide Perovskite Thin MAPbI_{3-x}Br_x (0 ≤ x ≤ 1) Films. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 112–117.
- (14) Brivio, F.; Caetano, C.; Walsh, A. Thermodynamic Origin of Photoinstability in the CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ Hybrid Halide Perovskite Alloy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (6), 1083–1087.
- (15) Marchenko, E. I.; Fateev, S. A.; Petrov, A. A.; Goodilin, E. A.; Eremin, N. N.; Tarasov, A. B. Transferable Approach of Semi-Empirical Modeling of Disordered Mixed-Halide Hybrid Perovskites CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃: Prediction of Thermodynamic Properties, Phase Stability, and Deviations from Vegard's Law. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (42), 26036–26040.
- (16) Lehmann, F.; Franz, A.; Többens, D. M.; Levenco, S.; Unold, T.; Taubert, A.; Schorr, S. The Phase Diagram of a Mixed Halide (Br, I) Hybrid Perovskite Obtained by Synchrotron X-Ray Diffraction. *RSC Adv.* **2019**, *9* (20), 11151–11159.
- (17) Akkerman, Q. A.; Genovese, A.; George, C.; Prato, M.; Moreels, I.; Casu, A.; Marras, S.; Curcio, A.; Scarpellini, A.; Pellegrino, T.; et al. From Binary Cu₂S to Ternary Cu-In-S and Quaternary Cu-In-Zn-S Nanocrystals with Tunable Composition via Partial Cation Exchange. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 521–531.
- (18) Vušurović, N.; Altman, R. B.; Terry, D. S.; Micura, R.; Blanchard, S. C. Pseudoknot Formation Seeds the Twister Ribozyme Cleavage Reaction Coordinate. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (24), 8186–8193.
- (19) Kawai, K.; Miyata, T.; Shimada, N.; Ito, S.; Miyasaka, H.; Maruyama, A. Single-Molecule Monitoring of the Structural Switching Dynamics of Nucleic Acids through Controlling Fluorescence Blinking. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (48), 15329–15333.
- (20) Chung, H. S.; McHale, K.; Louis, J. M.; Eaton, W. A. Single-Molecule Fluorescence Experiments Determine Protein Folding Transition Path Times. *Science* **2012**, *335* (6071), 981–984.
- (21) Wang, Y.; He, J.; Chen, H.; Chen, J.; Zhu, R.; Ma, P.; Towers, A.; Lin, Y.; Gesquiere, A. J.; Wu, S. T.; et al. Ultrastable, Highly Luminescent Organic–Inorganic Perovskite–Polymer Composite Films. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (48), 10710–10717.
- (22) Wang, X.; Lian, X.; Zhang, Z.; Gao, H. Could Nanocomposites Continue the Success of

- Halide Perovskites? *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (6), 1446–1454.
- (23) Sadhukhan, P.; Kundu, S.; Roy, A.; Ray, A.; Maji, P.; Dutta, H.; Pradhan, S. K.; Das, S. Solvent-Free Solid-State Synthesis of High Yield Mixed Halide Perovskites for Easily Tunable Composition and Band Gap. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (6), 3428–3432.
- (24) Li, C.; Wei, J.; Sato, M.; Koike, H.; Xie, Z. Z.; Li, Y. Q.; Kanai, K.; Kera, S.; Ueno, N.; Tang, J. X. Halide-Substituted Electronic Properties of Organometal Halide Perovskite Films: Direct and Inverse Photoemission Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (18), 11526–11531.
- (25) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (26) Zhu, G.; Liu, P.; Hojamberdiev, M.; Zhou, J. P.; Huang, X.; Feng, B.; Yang, R. Controllable Synthesis of PbI₂ Nanocrystals via a Surfactant-Assisted Hydrothermal Route. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2010**, *98* (2), 299–304.
- (27) Li, G.; Ho, J. Y. L.; Wong, M.; Kwok, H. S. Reversible Anion Exchange Reaction in Solid Halide Perovskites and Its Implication in Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (48), 26883–26888.
- (28) Brixner, L. H.; Chen, H.-Y.; Foris, C. M. X-Ray Study of the PbCl_{2-x}I_x and PbBr_{2-x}I_x Systems. *J. Solid State Chem.* **1981**, *40* (3), 336–343.
- (29) Suryanarayana, C.; Norton, M. G. Determination of Crystallite Size and Lattice Strain. In *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*; Springer US: Boston, MA, 1998; pp 207–221.
- (30) Malevu, T. D.; Ocaya, R. O.; Tshabalala, K. G. Phase Transformations of High-Purity PbI₂ Nanoparticles Synthesized from Lead-Acid Accumulator Anodes. *Phys. B Condens. Matter* **2016**, *496*, 69–73.
- (31) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; et al. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 7586.
- (32) Nayak, P. K.; Moore, D. T.; Wenger, B.; Nayak, S.; Haghighirad, A. A.; Fineberg, A.; Noel, N. K.; Reid, O. G.; Rumbles, G.; Kukura, P.; et al. Mechanism for Rapid Growth of Organic-Inorganic Halide Perovskite Crystals. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13303.
- (33) Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. Formamidinium Lead Trihalide: A Broadly Tunable Perovskite for Efficient Planar Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (3), 982–988.
- (34) Xie, S. Single-Molecule Approach to Enzymology. *Single Mol.* **2001**, *2* (4), 229–236.

- (35) Routzahn, A. L.; Jain, P. K. Single-Nanocrystal Reaction Trajectories Reveal Sharp Cooperative Transitions. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 987–992.
- (36) Routzahn, A. L.; Jain, P. K. Luminescence Blinking of a Reacting Quantum Dot. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2504–2509.
- (37) White, S. L.; Smith, J. G.; Behl, M.; Jain, P. K. Co-Operativity in a Nanocrystalline Solid-State Transition. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 2933.
- (38) HILL; AV. The Possible Effects of the Aggregation of the Molecules of Haemoglobin on Its Dissociation Curves. *J Physiol* **1910**, *40*, 4–7.
- (39) Ackers, G. K.; Doyle, M. L.; Myers, D.; Daugherty, M. A. Molecular Code for Cooperativity in Hemoglobin. *Science* **1992**, *255* (5040), 54–63.
- (40) Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. Ionic Transport in Hybrid Lead Iodide Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7497.

第 6 章

総括

本研究では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ペロブスカイト ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) の電荷キャリアダイナミクス(電子および正孔の生成, 拡散, 捕捉) およびイオンダイナミクス(アニオンの交換, 拡散) を基礎的に理解するために、以下の四つの研究テーマを掲げ、蛍光顕微鏡を用いた単一粒子発光観測を行った。

1. ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測 (第2章)
2. ハロゲン交換反応のその場観察 (第3章)
3. ヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクス (第4章)
4. ペロブスカイトナノ粒子のイオン・電荷キャリアダイナミクス (第5章)

一つ目の研究テーマ(第2章)では、ペロブスカイトナノ粒子のサイズおよびトラップサイトが電荷キャリアダイナミクスに与える影響を解明することを目的として研究を行った。蛍光顕微鏡と電子顕微鏡を駆使した実験では、発光のサイズ依存性を単一粒子レベルで観測し、ペロブスカイトにおいて量子閉じ込め効果が表れることがわかり、粒子サイズが励起子サイズよりも大きいと光励起によって自由電荷が生成することを明らかにした。このことは、自由電荷の長距離拡散がデバイスの高効率化につながる太陽電池において重要な設計指針を与える。また、フォトアクティベーションとキャッピング剤を用いた実験では、一つのペロブスカイト粒子当たり 1-4 個のトラップサイトが存在し、そのトラップサイトは粒子表面の鉛不飽和サイトであることが明らかになった。フォトアクティベーションで観測された、単一トラップサイトに起因する段階的な発光の変化は、単一粒子発光観測によってはじめて得られる結果であり、単一粒子発光観測が太陽電池材料における電荷キャリアダイナミクスの研究の有効な手段となることを示した。また、粒子表面のトラップサイトは高効率で電子を捕捉するが、光照射やキャッピング剤によってトラップサイトを不活性化し、電荷キャリアの無輻射失活過程を抑制できることがわかった。トラップサイトの解消はデバイスの性能向上には欠かせない研究課題であるが、ペロブスカイトを合成した後にトラップサイトを不活性化できる上記の方法は非常に有用な方法となる。

二つ目の研究テーマ(第3章)では、イオンダイナミクス、およびイオン拡散と連動した電荷キャリアダイナミクスの解明を目的として研究を行った。バンドギャップがハロゲン組成に大きく依存するペロブスカイトの発光をリアルタイム観測することで、交換反応中における電荷キャリアダイナミクスを調べた。発光スペクトル測定の実験において、 $0 < x < 1$ の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ の場合には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の伝導帯とのエネルギー差が小さく、電子が熱平衡状態によって非局在化することで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ からの発光が抑制されることが明らかになった。一方で $x \geq 1$ の場合には、伝導帯のエネルギー差が大きくなるために電子は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ に局在化し、さらに結晶内部の

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ から結晶表面の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ への電荷移動が起こることが明らかになった。これらの結果は、ハロゲンイオンの濃度勾配を利用した高効率な電荷キャリア抽出が実現できることを示しており、ハロゲン組成によるバンド構造の設計における有用な知見を与える。また、本研究で対象とした結晶表面の交換反応において、XRD、XPS、AFM いずれの測定でも反応による変化が見られなかったことから、蛍光をプローブとしたその場観察が、ハロゲンイオン交換反応の微量変化を追跡するための最良の方法であることがいえる。

また蛍光顕微鏡によるハロゲン交換反応のその場観察では、過渡的に生成する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインからの発光(バースト)が観測された。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインの寿命は結晶表面のハロゲン欠陥との2分子反応によって決定され、ミリ秒のタイムスケールで起こるイオンダイナミクスが存在することがわかった。このハロゲン欠陥は第2章のペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測によって明らかにされたものであり、トラップサイトが電荷キャリアのみならず、イオンダイナミクスにも大きく関係していることが示された。さらに、過渡的に生成した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインは数百 nm 以内のバルク結晶から電荷を集め、増幅自然放出(ASE)を示すことがわかった。このことは、イオンダイナミクスによってもたらされる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインと、ヘテロバンド構造によってもたらされる電荷移動がバーストに集約されて表れていることを示しており、電荷キャリアとイオンのダイナミクスが密接に関係していることが明らかになった。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_2$ ドメインからの ASE は、ペロブスカイトを用いたレーザーの高効率化が期待できる。

三つ目の研究テーマ(第4章)では、ハロゲン交換反応によって形成されたヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクスの解明を目的として研究を行った。第2章ではナノ空間における電荷トラップサイトと電荷キャリアダイナミクスの関係性、第3章では過渡的に生成したナノスケールドメインのヘテロ構造における電荷キャリアダイナミクスを明らかにしたが、これら局所構造(電荷トラップサイト、ハロゲン組成)が結晶全体の電荷キャリアダイナミクスに及ぼす影響は明らかではなかった。ヘテロ構造を有する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 結晶の空間分解発光寿命測定を行うことで、電荷移動ダイナミクスがヘテロ界面に存在するトラップ電荷に大きく依存することを明らかにした。高効率な電荷分離および電荷移動が期待できるヘテロ構造において、電荷キャリアの失活過程のみならず電荷移動過程においても影響を及ぼす電荷トラップサイトの制御は、デバイスの高効率化に重要な知見を与える。

これまでの三つの研究テーマから、単一の欠陥サイトやナノドメインが電荷キャリアに大きく影響することが明らかになった。また、室温で容易に起こるイオン拡散によって電荷キャリアダイナミクスが変調され、交換反応によって形成されたヘテロ構造では数十ナノ秒スケールの電荷移動過程が観測された。これらの結果より、第4章では、ハロゲン欠陥サイトを介して起こるイオンの交換、拡散が、ナノ粒子内に閉じ込められた電荷キャリアに及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。特に、イオンの交換・拡散によって生じる構造変化(結晶性、トラップサイト、化学組成)に依存した電荷キャリアダイナミクスの解明を対象とした。バイオ分野で使われている二色イメージングをペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測に応用することで、アンサンブル平均では捉えることができない、構造転移の瞬間を捉えることができた。単一粒子解析を行うことで、ペロブスカイトナノ粒子における交換反応は、反応速度が時間に依存する共同的反応によって進行することが明らかとなった。また、構造転移によって $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ 相ドメインと表面の臭素リッチ相ドメインが分離した状態が交換反応における中間体として生成し、発光強度が著しく低下することを明らかにした。交換反応中の構造変化と発光特性の対応は、ナノ粒子における最適なヘテロ構造の構築に必要不可欠である。温度あるいは濃度条件の検討し、中間状態を制御することで、交換反応によるペロブスカイトナノ粒子の光機能化が期待できる。

本研究を通して、ペロブスカイトにおける電荷トラップサイトおよび粒子サイズ、イオン組成、ヘテロ構造が、イオン・電荷キャリアダイナミクスに大きな影響を与えることを明らかにした。ペロブスカイトは太陽電池や発光材料への応用が期待されており、デバイスの高効率化には、イオン・電荷キャリアダイナミクスの制御が必要不可欠である。また、有機分子を含むペロブスカイトは、有機-無機ハイブリット材料として従来の半導体とは異なる性質を示すが、ペロブスカイトにおけるイオン・電荷キャリアダイナミクスに関する基礎的理解は、半導体材料の研究において、新たな知見を与えると共に、新規材料開発への発展に繋がると期待できる。さらに、本研究を通して、イオン・電荷キャリアダイナミクスの研究において、単一粒子発光観測が有用な方法であることを示した。イオン・電荷キャリアダイナミクスは結晶構造に大きく依存するが、従来の測定法では平均化によって直接的に捉えることが困難であった。単一粒子の構造と発光を対応させることで、平均化に埋もれてしまう基礎的理解を明らかにすることができ、また、その場観測によってイオンダイナミクスと電荷キャリアダイナミクスを関連づけることができた。イオンと電荷の両方の伝導体として働くペロブスカイトの研究において、単一粒子発光観測の意義を示すことができた。

業績一覧

論文

1

狩俣 出、太田 薫、小堀 康博、立川 貴士

査読あり

ACS Applied Materials & Interface, American Chemical Society, Volume 10, Issue 43, pp 37057-37066, 2018.

Several Orders of Magnitude Difference in Charge-Transfer Kinetics Induced by Localized Trapped Charges on Mixed-Halide Perovskites

2

狩俣 出、小堀 康博、立川 貴士

査読あり

The Journal of Physical Chemistry Letters, American Chemical Society, Volume 8, Issue 8, pp 1724-1728, 2017.

Direct Observation of Charge Collection at Nanometer-Scale Iodide-Rich Perovskites during Halide Exchange Reaction on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

3 立川 貴士、狩俣 出、小堀 康博

査読あり

The Journal of Physical Chemistry Letters, American Chemical Society, Volume 6, Issue 16, pp 3195-3201, 2015.

Surface Charge Trapping in Organolead Halide Perovskites Explored by Single-Particle Photoluminescence Imaging

4

狩俣 出、小堀 康博、立川 貴士

Single $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Crystal shows Low Emissive States during Halide Exchange Reaction

投稿準備中

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くのご指導を頂いた立川貴士准教授に深く感謝申し上げます。

多くのご助言およびご指導を頂きました、小堀康博教授に深く感謝申し上げます。

時間分解 THz 測定をして頂きました、太田薫准教授に厚くお礼申し上げます。

研究活動の細かいサポートをして頂きました、秘書の田畑智子さん、喜多けいさんに厚くお礼申し上げます。

長い研究生生活を共に過ごした研究室のメンバーにも厚くお礼申し上げます。