

# 混合組成ハロゲン化物 CsPbX<sub>3</sub> 蛍光ナノ結晶の 自己回復機能の探究

慶應義塾大学 理工学部応用化学科 磯 由樹

Investigation into Self-Recovery of Mixed Halide CsPbX<sub>3</sub> Fluorescent Nanocrystals

Yoshiki Iso

Faculty of Science and Technology, Keio University

本研究では CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub> ナノ結晶 (NCs)、CsPbBr<sub>3</sub> NCs および CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> NCs を作製し、青色 LED 光による光劣化とその後の暗所保管中の蛍光特性の変化を評価した。ハロゲン組成に応じてそれらの試料色と蛍光色が変化した。いずれの NCs も白色光下での色は光照射で黒色へ変化し、その後の暗所保管中に元の色へ戻った。ハロゲン組成により蛍光量子収率の変化に異なる挙動が見られた。これは、ハロゲン組成によって有機リガンドと結晶表面との相互作用や結晶の安定性に違いがあるためと考えられる。

In this study, changes in photoluminescence (PL) properties of the prepared CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub> nanocrystals (NCs), CsPbBr<sub>3</sub> NCs and CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> NCs during photodegradation by a blue LED and following dark storage were evaluated. The color of each sample changed to black during light irradiation, and then returned to the original color during subsequent dark storage. However, change in PL quantum yield depended on the halide composition. Interaction between organic ligands and crystal surfaces and crystal stability may be affected by the halide composition.

## 1. はじめに

CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl, Br, I) ペロブスカイトナノ結晶 (NCs) 蛍光体は、ハロゲン組成で蛍光波長を調整できるため多様な応用が期待できる<sup>1-3)</sup>。さらに、発光効率が非常に高く、かつ発光ピークの半値幅が狭いために色純度の高い発光色を得ることができるため、次世代広色域ディスプレイの開発など光電子デバイスにおいて注目されている。しかし大きな問題として、励起光照射による劣化(光劣化)がある。実用上、デバイスへの応用では蛍光体に十分な耐光性が求められる。そのため、励起光照射に対する安定性は重要な評価項目となる。蛍光ナノ材料は比表面積が非常に大きいことから、その蛍光特性は表面状態の変化による影響を受けやすい。そのため、表面エンジニアリングによる光劣化の抑制に関する研究が多くなされてきた。これに関して筆者らの先行研究では、励起光照射により光劣化した CsPbBr<sub>3</sub> NCs が暗所で自己回復する現象を報告した<sup>4)</sup>。これは NCs 表面に吸着している表面リガンドの状態を評価することで、その励起光照射下での脱着とその後の再吸着により起こることを明らかにした。表面リガンドの光誘起脱離による劣化は、他の量子ドット蛍光体でも報告されている現象である<sup>5,6)</sup>。これまでは NCs のハロゲン組成が X=Br の場合で評価したが、それ以外のハロゲン組成でも同様の現象が起きると考えられる。そ

ここで本研究では、一部の  $\text{Br}^-$  を  $\text{Cl}^-$  および  $\text{I}^-$  に置換した  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.6})_3$  NCs および  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})_3$  NCs を作製し、それらの光劣化と自己回復の挙動を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の合成

攪拌しながら 1-オクタデセン中に臭化鉛(II)、オレイン酸およびオレイルアミンを加えて  $180^\circ\text{C}$  まで昇温した。これに、オレイン酸セシウムの 1-オクタデセン溶液をインジェクションして  $\text{CsPbBr}_3$  NCs を得た。この NCs を遠心分離で回収し、真空乾燥してペースト状の  $\text{CsPbBr}_3$  NCs 固体試料を得た NCs 中の臭化物イオンに対して塩化物イオンあるいはヨウ化物イオンを置換固溶し別のハロゲン組成にする場合、イオン交換法を行った。 $\text{CsPbBr}_3$  NCs を合成した直後に塩化オレイルアンモニウムまたはヨウ化オレイルアンモニウムのトルエン溶液を加えて攪拌した。NC を遠心分離で回収して真空乾燥を行うことで、 $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.6})_3$  NCs および  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})_3$  NCs のペースト状試料を得た。

### 2.2 試料の評価方法

得られたペースト状試料を固体試料ホルダーに密封充填し、照度を  $48.5 \text{ W m}^{-2}$  に調節した  $468 \text{ nm}$  の青色 LED を  $72 \text{ h}$  光照射した (Fig.1)。その後、暗所で  $240 \text{ h}$  保管した。この間の NCs の諸特性の変化を評価した。

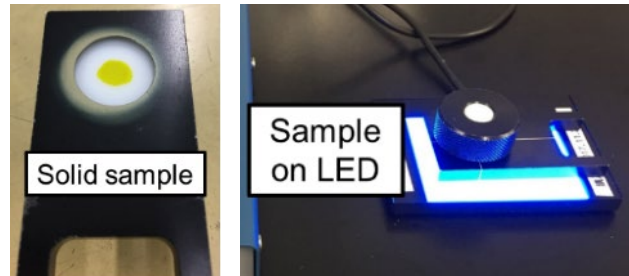


Fig.1 Prepared solid NC sample in a sample holder and a flat panel blue LED.

## 3. 結果と考察

### 3.1 構造や形態の変化

X線回折法より、作製した NCs はいずれも立方晶が単相で得られた。さらに、光照射および暗所保管後にも立方晶を維持していた。

透過型電子顕微鏡 (TEM) で粒子形態を観察した。Fig.2 に各 NCs の光照射前、光照射  $72 \text{ h}$  後および暗所保管  $240 \text{ h}$  後の TEM 像を示す。作製直後の  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}\text{Br}_{0.6})_3$  NCs、 $\text{CsPbBr}_3$  NCs および  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.7}\text{I}_{0.3})_3$  NCs の平均粒子径はそれぞれ  $8.8 \pm 0.9 \text{ nm}$ 、 $7.7 \pm 0.7 \text{ nm}$  および  $10.2 \pm 1.2 \text{ nm}$  であった。それらは光照射中に、それぞれ  $10.8 \pm 1.0 \text{ nm}$ 、 $12.3 \pm 1.0 \text{ nm}$ 、 $11.1 \pm 1.0 \text{ nm}$ 、 $11.9 \pm 1.3 \text{ nm}$  へと増大した。さらに暗所保管中には、 $11.5 \pm 3.2 \text{ nm}$ 、 $14.9 \pm 2.6 \text{ nm}$ 、 $11.9 \pm 1.0 \text{ nm}$

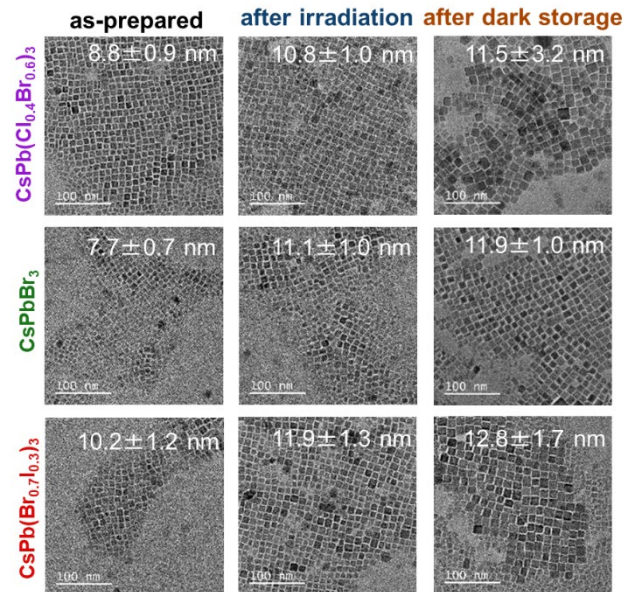


Fig.2 TEM images of the NCs before and after irradiation and following dark storage.

および  $12.8 \pm 1.7 \text{ nm}$  へとそれぞれわずかに増大した。粒子影に観察される格子縞から、各粒子は単結晶であった。したがって粒子径の増大は結晶成長を示唆する。結晶成長は原料となるイオンが供給されることで起きる。固体間でのイオンの移動は高温が必要となり、低温で結晶成長を起こすには溶媒によるイオン伝達を利用した液相中での析出が一般的である。室温かつ溶媒を用いない状態で実験を行う本結果ではそれらに当てはまらない結晶成長のメカニズムがあると考えられる。作製した固体試料はペースト状であり、多くのオレイン酸やオレイルアミンなどの有機物を含有する。また、結晶の原料である  $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  および  $\text{Br}^-$  がそれらとの塩を形成し存在している可能性がある。溶媒の代わりに残留有機物がイオンを移動させる役割があると考えられ、固体試料中でも緩やかな結晶成長が起きたと推察される。

Fourier 変換赤外吸収分光法 (FT-IR) により、表面リガンドの分析を行った。Fig.3 に照射前、照射 72 h 後および暗所保管 240 h 後の各 NCs の FT-IR スペクトルを示す。いずれの試料も  $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$  において、照射前に見られなかった  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) に帰属される新たなピークが照射後に現れた。これは、いずれの試料においても励起光を照射することで結晶表面に配位していたオレイン酸が光誘起脱離し、官能基の状態が変化したことを示唆する。暗所保管中の  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ピークの減少はオレイン酸が一部結晶表面に再吸着したためと考えられる。完全にこのピークが消失しなかったのは、240 h では表面配位子の再吸着が不十分であったため、あるいは照射中に結晶サイズが増大することで比表面積が減少し、それに伴い配位子が再吸着できるサイトが減少したためと考えられる。

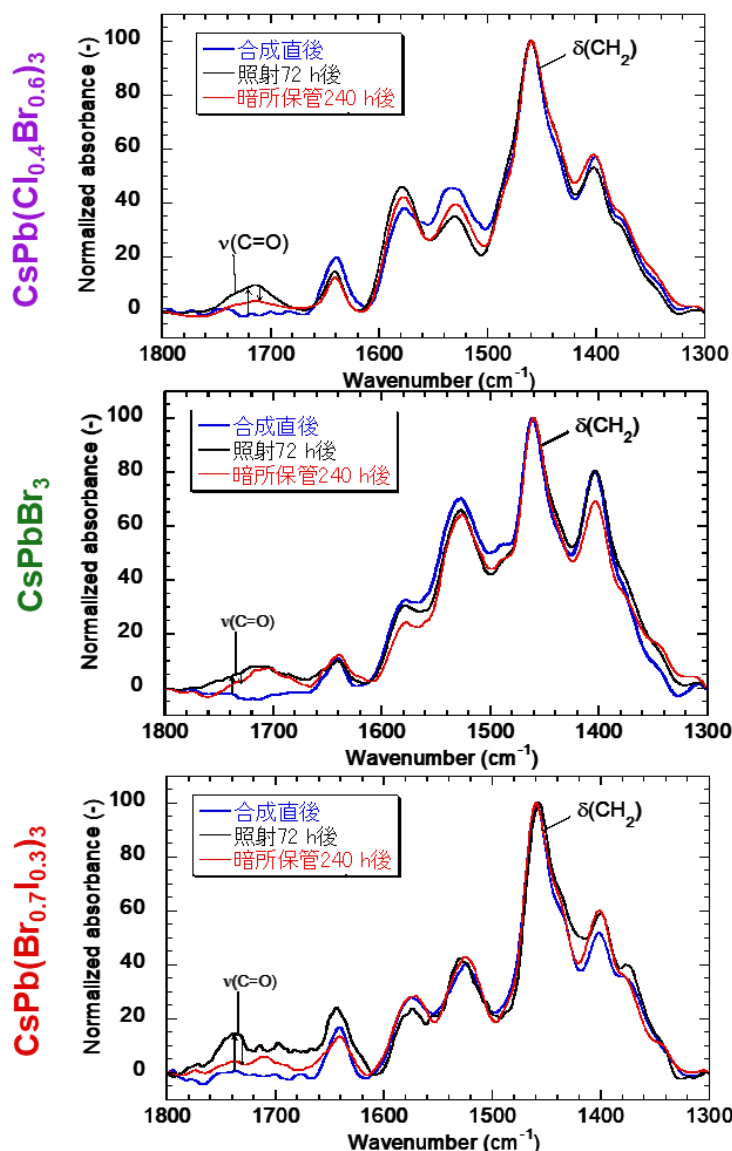


Fig. 3 FT-IR spectra of the NCs before and after irradiation and following dark storage.

### 3.2 蛍光特性の変化

ハロゲン組成に応じてそれらの試料色と蛍光色が変化した。Fig.4 のように、いずれの NCs も白色光下での色は照射で黒色へ変化した、その後の暗所保管中に元の色へ戻った。



UV 光下の外観でも蛍光強度に変化が見られた。Fig.5 のように、ハロゲン組成により蛍光量子収率(PLQY)の変化に異なる挙動が見られた。CsPbBr<sub>3</sub> NCs では、PLQY が照射中に減少し、その後の暗所保管中に増大した。CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub> NCs では、照射中に一時的な PLQY の増大が見られた後に減少したが、暗所保管後には初期値以上まで回復した。これは Cl の高い電気陰性度に起因し、光活性化現象として知られる照射中の表面配位子の吸着状態の最適化による影響が強く現れたと考えられる。一方、CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> NCs では CsPbBr<sub>3</sub> NCs と同様に照射中に PLQY が単調に減少したが、暗所保管中の自己回復の程度はわずかであった。I<sup>-</sup> の置換固溶で立方晶としての安定性が低下し、非発光性の直方相への転移による不可逆な劣化が起こったためと考えられる。

#### 4. 結論

CsPb(Cl<sub>0.4</sub>Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub> NCs、CsPbBr<sub>3</sub> NCs および CsPb(Br<sub>0.7</sub>I<sub>0.3</sub>)<sub>3</sub> NCs に対して励起照射すると、いずれも黒色化し、その後の暗所保管中に元の試料色に戻った。しかし、PLQY の変化はハロゲン組成ごとに違いが見られた。ハロゲン組成が結晶表面と有機リガンドとの相互作用や結晶の安定性に影響したためと考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究は、日本板硝子材料工学助成会の令和 2 年度(第 42 回)研究助成を受けて行われた。同助成会へ深く謝意を表す。

#### 6. 参考文献

- 1) M. V. Kovalenko, L. Protesescu, and M. I. Bodnarchuk, *Science*, 358, 745 (2017).
- 2) L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, 15, 3692 (2015).
- 3) Iso and T. Isobe, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 7, R3040 (2018).
- 4) Kidokoro, Y. Iso, and Isobe, *J. Mater. Chem. C*, 7, 8546 (2019).

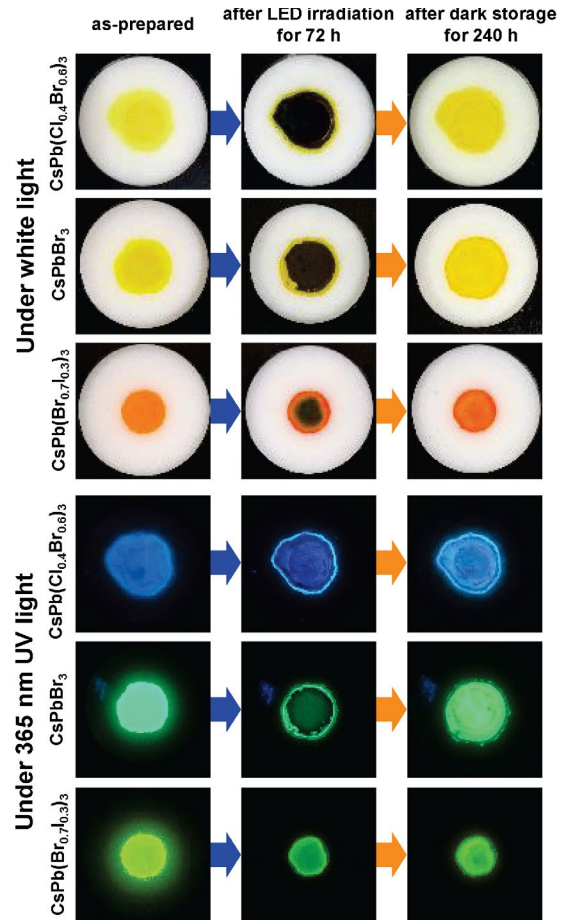


Fig. 4 Photographs of the NCs before and after irradiation and following dark storage.

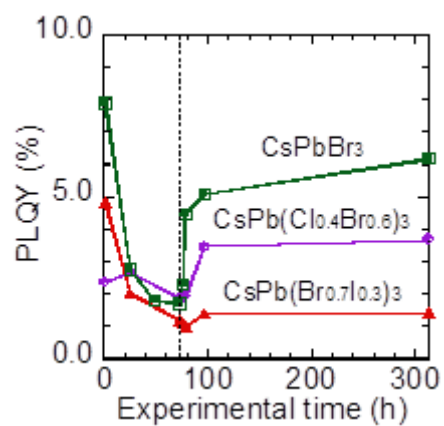


Fig. 5 Changes in PLQY of the NCs.  $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$ .

- 5) D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, and Weller, *J. Phys. Chem. B*, 108, 18826 (2004).
- 6) He, H-T. Lu, L-M. Sai, Y-Y. Su, M. Hu, C-H. Fan, W. Huang, and L-H. Wang, *Adv. Mater.*, 20, 3416 (2008).