

CsPbBr₃ ペロブスカイト量子ドット分散液の 安定性に与えるオレイン酸の影響

Influence of oleic acid on stability of CsPbBr₃ perovskite quantum dot dispersions

慶大理工 ○小杉 拓磨, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Takuma Kosugi, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】完全無機ハロゲン化物ペロブスカイト半導体である CsPbBr₃ 量子ドット(QDs)は半値幅の狭い緑色蛍光を示すため、広色域ディスプレイへの応用が期待されている。筆者らは、CsPbBr₃ QDs 分散液に連続して励起光を照射すると蛍光強度が徐々に低下することを報告した[1]。本研究では、キャッピング剤であるオレイン酸(OA)の添加が CsPbBr₃ QDs 分散液の保管中および励起光照射中の安定性に与える影響を検討した。

【実験方法】OAにCs₂CO₃とPbOを160°Cで溶解し、120°Cで30 min乾燥した。その後トルエンを加えて密封・保管した。この溶液をトルエンに投入して激しく攪拌し、さらにOA/トルエン混合液にテトラオクチルアンモニウムブロミドを溶解した溶液を加えた。10 s 後アセトンを加えてCsPbBr₃ QDs を析出させ、遠心分離で回収した後にOA/トルエン混合液に再分散させることでQDs分散液を得た。この際、再分散媒中のOAの比率を0-20 vol%で変化させた。分散液試料は暗所で密閉容器中に長期間保管し数日ごとに蛍光強度を測定して安定性を評価した。また、分散液試料に468 nm 青色LEDを24 h連続照射して耐光性を評価した。

【結果および考察】Fig. 1に示すように、合成直後のCsPbBr₃ QDs分散液はいずれも薄緑色を呈し、緑色蛍光を示した。一方、40日間保管後ではOA 0 vol%および0.2 vol%の分散液はほとんど変化しなかったが、OA 2 vol%の分散液は黄色に変色し、蛍光が弱まり、OA 20 vol%では底部は黄色、それ以外は無色透明になり、蛍光は全く見られなかった。Fig. 2に合成後38日間保管したCsPbBr₃ QDsのTEM像を示す。OA 0 vol%、0.2 vol%および2 vol%では粒子が配列している様子が観察され、平均粒子径はそれぞれ8.1 nm、8.5 nmおよび8.6 nmであった。一方、OA 20 vol%ではQDsが結晶成長した様子が観察された。Fig. 3に保管中の絶対蛍光量子収率(QY)の変化を示す。OA 0 vol%と0.2 vol%では40日間保管後でも40%以上のQYを維持したが、OA 2 vol%と20 vol%ではQYが5%以下にまで低下した。以上より、OAが過剰に存在すると、OAの酸の作用によりQDsの溶解・再析出が促進されて結晶成長が起こり、量子閉じ込め効果が消失しQYが大きく低下したと考えられる。Fig. 4に青色LEDを連続照射した時の蛍光強度の変化を示す。OA 0 vol%では4 h後に初期強度の21%に低下し、24 h後には8%になった。OA 0.2 vol%では4 h後に104%、24 h後に59%となり、耐光性が向上した。OA 2 vol%では4 h後に36%、24 h後に6%となった。青色光照射中では、単に暗所で保管するよりも速く蛍光強度が低下した。このことから、光照射による蛍光強度低下のメカニズムが別に存在すると考えられる。

【参考文献】小杉拓磨, 磯由樹, 磯部徹彦, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 8p-A414-4 (2017).

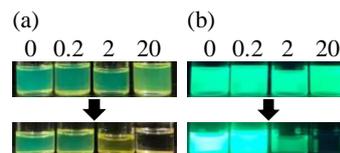


Fig. 1 Photographs of CsPbBr₃ QDs dispersions with different amounts of OA (vol%) under (a) white light and (b) 365 nm UV light (upper) before and (bottom) after storage for 40 days.

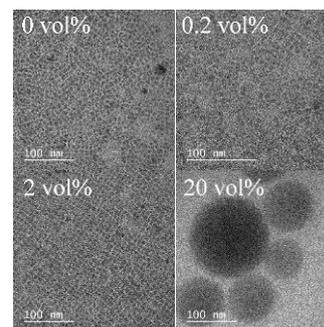


Fig. 2 TEM images of CsPbBr₃ QDs dispersions with different amounts of OA after storage for 38 days.

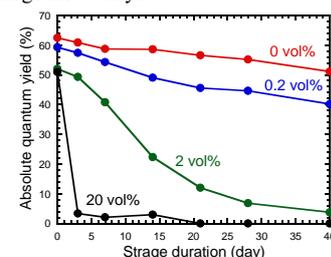


Fig. 3 Change in absolute quantum yields of CsPbBr₃ QDs dispersions with different amounts of OA with storage duration. $\lambda_{\text{ex}} = 468$ nm.

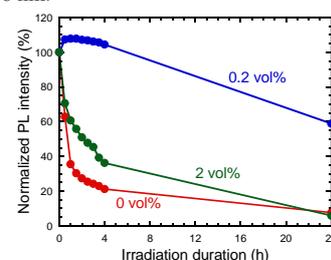


Fig. 4 Change in PL intensity of CsPbBr₃ QDs dispersions with different amounts of OA as a function of irradiation duration. $\lambda_{\text{ex}} = 468$ nm.