

高色純度 CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ ペロブスカイト量子ドット緑色蛍光体の探求Investigation of high color purity CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ perovskite quantum dot green phosphor

慶大理工 ○宮田 新平, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., ○Shimpei Miyata, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: isobe@aplc.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、発光の半値幅が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。本研究では、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs を液相合成法によって作製し、I の含有率が結晶構造、粒子形態および吸収特性に及ぼす影響を調査した。さらに、高色純度の緑色蛍光をもたらす I の含有率を考察した。

【実験方法】1-オクタデセン中に臭化鉛(II)およびヨウ化鉛(II)を所定の量で加えた。真空脱気を行った後に Ar ガスを導入した。オレイン酸およびオレイルアミンを加え、臭化鉛(II)およびヨウ化鉛(II)を完全に溶解させた後、反応物を 180 °C まで昇温させた。ここへ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 5 s 後に氷冷し、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs を得た。ここで、 x はヨウ素の仕込み組成である。得られた QDs 分散液に *tert*-ブタノール($x \neq 1$)または酢酸メチル($x = 1$)を加えて粒子を凝集させ、遠心分離をした。沈降物の一部をトルエンに再分散して分散液試料を得た。また、残りを真空乾燥して粉末試料を得た。

【結果および考察】蛍光 X 線分析法で試料中のハロゲンの組成比を測定したところ、 x が大きいほどヨウ素のモル比 I/(Br+I)が増大した。TEM 像から求めた平均粒子径は、 x に関わらず 9.4–11.9 nm であった。また、X 線回折法より算出した結晶子径も x に相関性はなく 7.4–11.2 nm であった。これらが同程度のサイズであることは、高分解能 TEM で単結晶ナノ粒子が観察されたことと対応する。X 線回折ピークのシフトを見ると、Fig. 1 に示すように、I/(Br+I)の増加に伴って QDs の(200)の格子面間隔は Vegard 則に従って直線的に増大した。6 配位の Br および I のイオン半径はそれぞれ 182 pm および 206 pm であるので、上述の結果は I/(Br+I)の増加に伴って Br よりも大きな I が置換固溶したことを示唆する。CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs のトルエン分散液の UV-vis 吸収スペクトルから求めたバンドギャップ (E_g) は、I/(Br+I)の増大に伴い減少した。また、Fig. 2 に示すように、365 nm の UV 照射下での QDs 分散液の蛍光色は、I/(Br+I)の増大に伴い青緑色から赤色まで変化した。Fig. 3 に示すように、蛍光ピークは 509.3 nm から 689.9 nm までシフトした。I/(Br+I)の増大に伴う粒子径の変化は見られなかったため、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs の E_g および蛍光波長の変化は、粒子径の変化による量子サイズ効果ではなく、ヨウ素の固容量の増大に伴う E_g の縮小に起因すると考えられる。分散液試料の絶対蛍光量子収率は I/(Br+I)に関係なく約 50–90 % であった。蛍光ピークの半値幅は I/(Br+I)の増加に伴い 23.8 nm から 38.1 nm へ増大した。Fig. 4 の色度図上に、作製した CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs の蛍光スペクトルから換算した色度座標を示す。また、総務省が推進する 4K/8K 放送の技術的要件である表色系規格の BT.2020 も同時に示す。I/(Br+I)の変化に伴い、色度座標が変化した。 $x = 0.30$ および 0.33 の色度座標はそれぞれ(0.155, 0.759)および(0.184, 0.763)であった。これらは BT.2020 の緑色部分の頂点(0.170, 0.797)に近い座標であった。したがって、BT.2020 を実現するには、CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs へ適度にヨウ素を固溶させることが有効である。蛍光ピークの半値幅をより小さくできれば、さらに蛍光色を BT.2020 の緑色の頂点に近づけることができると考えられる。

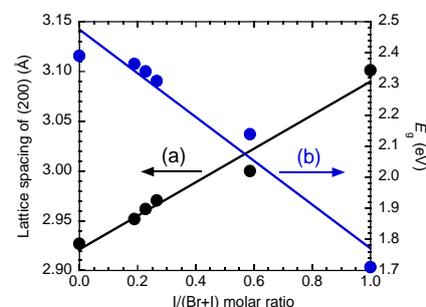


Fig. 1 Changes in (a) lattice spacing of (200) and (b) E_g of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs.

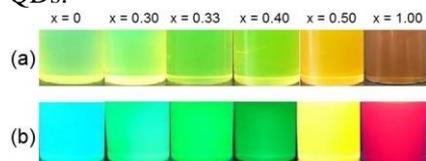


Fig. 2 Photographs of toluene dispersions of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs under (a) white light and (b) 365 nm UV light.

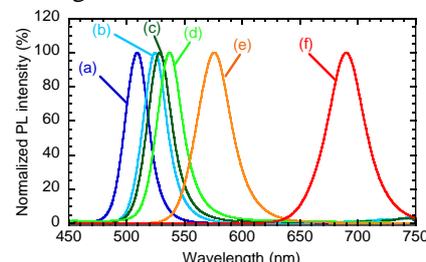


Fig. 3 Photoluminescence spectra of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs. $x =$ (a) 0, (b) 0.30, (c) 0.33, (d) 0.40, (e) 0.50, and (f) 1.00.

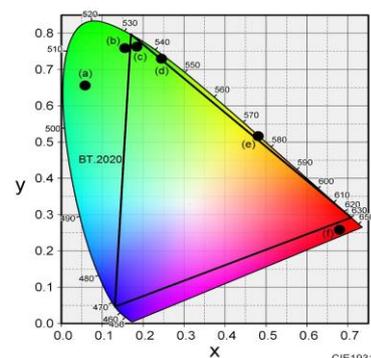


Fig. 4 Chromaticity coordinates of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ QDs. $x =$ (a) 0, (b) 0.30, (c) 0.33, (d) 0.40, (e) 0.50, and (f) 1.00. BT.2020 is also shown.