

ペロブスカイト $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ナノ結晶の蛍光特性の決定因子の探求

Investigation on Determination Factors of Photoluminescence Properties

for Perovskite $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ Nanocrystals

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@applc.keio.ac.jp

【目的】完全無機ペロブスカイト半導体の $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ナノ結晶(NCs)は、蛍光量子収率(PLQY)が高いこと、組成の変化により蛍光波長が調整可能であること、および発光ピークの半値幅が狭く色純度が高いことから、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、 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs 中のヨウ素の含有率 x が、バンドギャップ(E_g)、蛍光(PL)ピークの位置および半値幅(FWHM)、絶対PLQYなどの光学特性に及ぼす影響について探求した。

【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)を所定の割合で加え、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、5 s 後に氷水中で冷却することで $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs を得た。NCs は遠心分離で回収し、トルエン中に分散させて分散液試料を調製した。

【結果および考察】X 線回折法により、すべての試料で立方晶 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ が観測された。蛍光 X 線分析法で NCs 中の x を測定したところ、ヨウ素の仕込みモル比の増加に伴い x は単調に増大した。透過型電子顕微鏡による観察では、組成に関係なく正方形に近い形状の粒子が見られ、平均粒子径は $9.7\text{--}12.0\text{ nm}$ であった。UV-vis 吸収スペクトルを Tauc プロットに換算し、 E_g を求めた。Fig. 1(a)に示すように、 E_g は x の増大に伴い直線的に減少した。また、Fig. 1(b)に示すように、PL スペクトルのピークエネルギーの位置も x の増大に伴い直線的に減少した。それらの傾きがほぼ等しいことから、 E_g と PL ピーク位置の変化は対応している。Fig. 2に $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs の PL スペクトルから換算した色度座標を示す。色度座標は Br と I の組成を変化させることで $(0.058, 0.656)$ から $(0.680, 0.258)$ まで変化した。 $x = 0.23$ における緑色蛍光の色度座標は $(0.184, 0.763)$ であった。これは、次世代型広色域ディスプレイに求められる表色系規格 BT.2020 の緑色部分の頂点である $(0.170, 0.797)$ に最も近かった。Fig. 3に $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs の PL スペクトルの FWHM および PLQY を x に対してプロットした図を示す。FWHM は $x = 0.483$ で最大値に到達し、単一ハロゲン化合物の組成に近づくほど減少する傾向が見られた。FWHM の増大は個々の NC の組成の不均一性に起因すると考えられる。また、PLQY は $x = 0.473$ で最小値に到達し、単一ハロゲン組成に近づくほど高くなる傾向が見られた。この原因として、Br と I のイオン半径がそれぞれ 196 pm と 220 pm であることから、それらの差異により生じる格子歪みが考えられる。格子歪みの増大に伴い NCs 中に生成した欠陥を介して非放射再結合の確率が増大した結果、PLQY が低下したと推察される。以上より、 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs の緑色蛍光の色純度と PLQY をさらに向上させるためには、組成の均一性の改善と格子歪みの緩和がそれぞれ求められる。

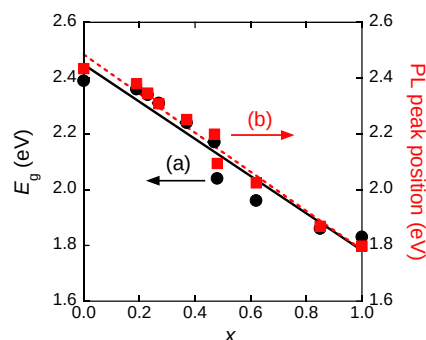


Fig. 1 Changes in (a) E_g and (b) PL peak position with a fraction of iodine, x , in $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs.

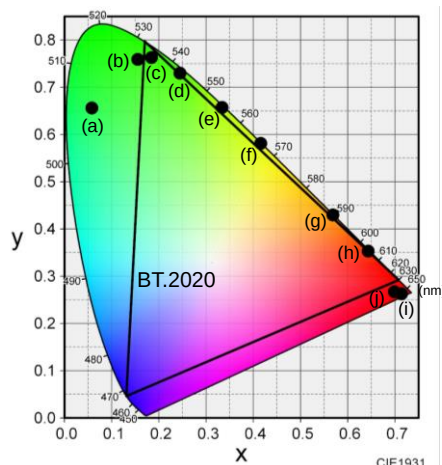


Fig. 2 Chromaticity coordinate converted from PL spectra of $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs. $x =$ (a) 0, (b) 0.19, (c) 0.23, (d) 0.27, (e) 0.37, (f) 0.47, (g) 0.48, (h) 0.62, (i) 0.85, (j) 1.00.

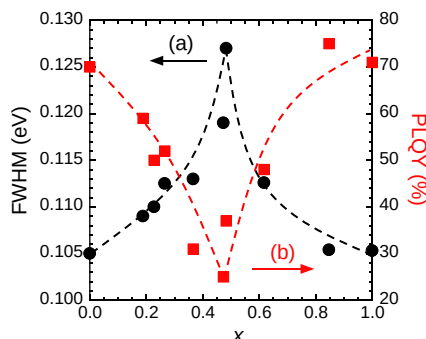


Fig. 3 Changes in (a) FWHM and (b) PLQY with a fraction of iodine, x , in $\text{CsPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ NCs.