

# 光劣化したペロブスカイト CsPbBr<sub>3</sub> ナノ結晶の自己回復メカニズム

## Self-Recovery Mechanism of Photodegraded Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals

慶大理工 〇城所 宏次, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., 〇Koji Kidokoro, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】ペロブスカイト CsPbBr<sub>3</sub> ナノ結晶(NCs)は優れた蛍光特性を示すが、劣化しやすい問題がある。筆者らは光劣化した CsPbBr<sub>3</sub> NCs の蛍光特性が自己回復する現象を見出した[1,2]。本研究では、この自己回復現象のメカニズムについて探究した。

【実験方法】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 °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 CsPbBr<sub>3</sub> NCs を得た。この NCs を遠心分離で回収し、真空乾燥して CsPbBr<sub>3</sub> NCs 粉末試料を得た。この試料を粉末試料ホルダーに密閉充填して 468 nm の青色励起光 (48.5 W m<sup>-2</sup>) を 72 h 連続で照射した。さらにその後、暗所で保管した。また、粉末試料を大気に曝した状態で同様の実験を行った。光照射中および暗所保管中における NCs の諸特性の変化を評価した。

【結果および考察】密閉充填した黄色の粉末試料は、光照射で黒色化し、その後の暗所保管中に元の色に戻った。UV-vis 吸収特性の変化に伴い、蛍光強度の低下と回復が見られた。Fig. 1 に示した蛍光減衰曲線から蛍光寿命を求めた。72 h の励起光照射により平均蛍光寿命は 104 ns から 13 ns まで低下した。暗所保管中には徐々に平均蛍光寿命が増加し、240 h で 105 ns に戻った。FT-IR スペクトルの変化を Fig. 2 に示す。励起光照射後、C=O 伸縮振動( $\nu(\text{C}=\text{O})$ )のピークが現れた。これは NCs 表面に吸着したオレイン酸の脱離を示唆する。表面配位子は、生成した励起子が表面へ拡散することによる影響で脱離する可能性がある。この光誘導脱離により NCs 表面に非放射緩和の原因となる欠陥が増大し、平均蛍光寿命が低下したと考えられる。一方、暗所保管中に  $\nu(\text{C}=\text{O})$  のピーク強度が減少した。このことから、オレイン酸が NCs 表面へと再吸着したと推察される。したがって、光劣化後の自己回復現象は、光誘導脱離した表面配位子の再吸着により起こると考えられる。 $\nu(\text{C}=\text{O})$  のピークは完全に消失しなかった。これは、TEM で光照射による結晶成長が観察されたことから、NCs の比表面積の減少により再吸着できない配位子が残存したためと考えられる。一方、大気に曝した状態で同様に実験したところ、Fig. 3 に示すように試料の黒色化が見られなかった。Fig. 4 に UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。光照射中の可視域の吸収の増大は見られなかった。また、光照射により蛍光強度の低下が起き、その後の暗所保管中に自己回復が見られなかった。これは大気中の酸素による酸化や、水分による分解など、NCs の不可逆的な劣化が起こったためであると推察される。

【参考文献】 [1] 城所宏次, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-235-5 (2018).

[2] K. Kidokoro, Y. Iso, and T. Isobe, *J. Mater. Chem. C*, accepted for publication (2019).

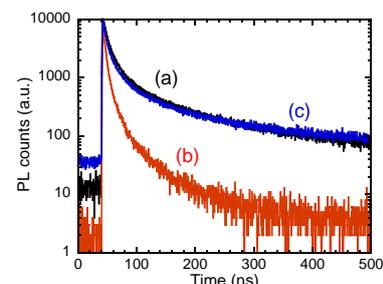


Fig. 1 PL decay curves of CsPbBr<sub>3</sub> NCs.  $\lambda_{\text{ex}}=470$  nm. (a) as-prepared, (b) after irradiation for 72 h, and (c) after dark storage for 240 h.

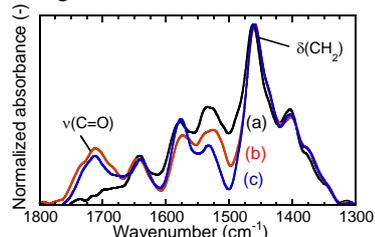


Fig. 2 FT-IR spectra of CsPbBr<sub>3</sub> NCs. (a) as-prepared, (b) after irradiation for 72 h, and (c) after dark storage for 72 h.

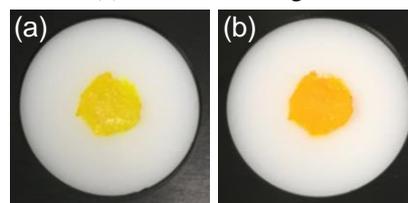


Fig. 3 Photographs of CsPbBr<sub>3</sub> NCs exposed to ambient air. (a) as-prepared, and (b) after irradiation for 72 h.

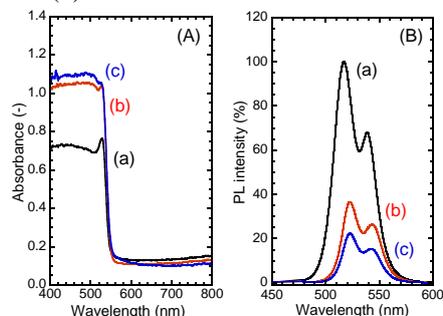


Fig. 4 Changes in (A) UV-vis absorption and (B) PL spectra of CsPbBr<sub>3</sub> NCs exposed to ambient air.  $\lambda_{\text{ex}}=468$  nm. (a) as-prepared, (b) after irradiation for 72 h, and (c) after dark storage for 240 h.