界面での光捕捉によるハロゲン化鉛ペロブスカイトの合成と改変

Synthesis and modification of lead halide perovskite crystals by optical trapping at interfaces

北大電子研 [1]，北大環境科学 [2]　○柚山 健一 [1,2]，イスラム ジャヒダル [2]，ビジュ バスデバンピライ [1,2]

Hokkaido Univ., RIES [1], Grad. Sch. Env. Sci.[2], ○Ken-ichi Yuyama[1,2], Md Jahidul Islam[2], Vasudevanpillai Biju[1,2]

E-mail: yuyama@es.hokudai.ac.jp

2007 年に光圧誘起結晶化が報告されて以来[1]、界面での光捕捉に関する探索研究が広く行われ、液面では分子・ナノ粒子の秩序構造が形成されることが実証されてきた[2,3]。本発表では、次世代オプトエレクトロニクス用の新規半導体材料として近年盛んに研究されている有機無機ハイブリッドペロブスカイトに注目し、その前駆体を液面や結晶界面で光捕捉することにより誘起される現象について報告する[4]。

ハロゲン化メチルアンモニウム鉛ペロブスカイト（$CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, n = 0–3）の合成を時空間制御することを目的とし、4 種類の前駆体（CH_3NH_3Cl, CH_3NH_3Br, $PbCl_2$, $PbBr_2$）を DMSO/DMF の混合溶媒に溶解し不飽和溶液を作製した。波長 1064 nm の光捕捉用レーザーを前駆体溶液の空気/溶液界面に集光すると、数分後に集光点から結晶化が誘起された（図 1a）。レーザー照射を止めると、形成した結晶は完全に溶解した。この挙動は、結晶化がレーザー照射による局所的な飽和度の上昇をとおして不飽和溶液中で誘起されたことを示している。透過・フォトルミネッセンス（PL）スペクトル分光（図 1b）および XRD 測定により、形成した結晶を評価した。これらの結果は、レーザー照射により形成した結晶はハロゲン化メチルアンモニウム鉛ペロブスカイト（$CH_3NH_3PbBr_nCl_{3-n}$, n = 0–3）であり、そのハロゲンアニオンの混合比は初期前駆体溶液と異なることを明らかにした。これらを基に、レーザー照射によるペロブスカイト結晶化のダイナミクスを、光圧による前駆体濃度の上昇と脱溶媒和の観点から議論する。さらに、結晶界面での光捕捉により誘起される空間選択的なハロゲン交換反応についても紹介する。

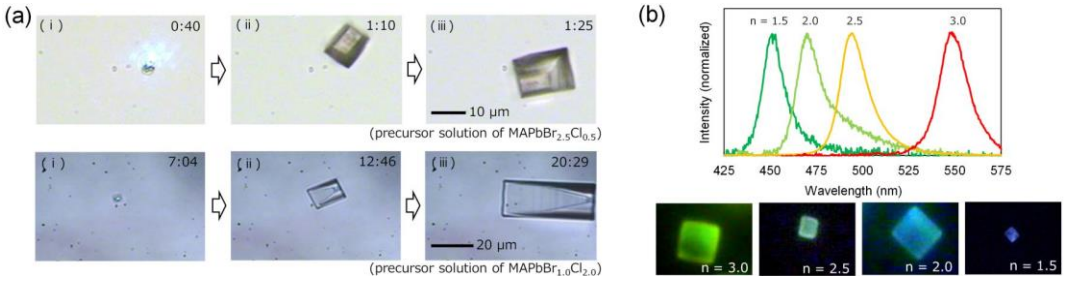

Fig. 1 (a) Optical micrographs of the precursor solutions of (upper panels) $MAPbBr_{2.5}Cl_{0.5}$ and (lower panels) $MAPbBr_{1.0}Cl_{2.0}$, both under the 1064-nm laser irradiation at the air-solution interface. (b) PL spectra and the corresponding PL images of perovskite single crystals formed by optical trapping in the precursor solutions of $MAPbBr_nCl_{3-n}$.

References

1) T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara, ***Chem. Lett.,*** 36, 1480–1481 (2007)**.**
2) K. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara, ***J. Phys. Chem. Lett.,*** 4, 2436–2440 (2013)**.**
3) S.-F. Wang, K. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara, ***J. Phys. Chem. C,*** 120, 15578–15585 (2016)**.**
4) K. Yuyama, Md J. Islam, K. Takahashi, T. Nakamura, V. Biju, ***Angew. Chem. Int. Ed.,*** 57, 13424–13428 (2018)**.**

© 2019年 応用物理学会