CsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶膜の自己回復機能の探究 Investigation into Self-Recovery Function of CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystal Films

慶大理工 ⁰榎本 郁弥, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Ikumi Enomoto, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】緑色蛍光体 CsPbBr₃ NCs は広色域 LED ディスプレイへの応用が期待できる。一方、励起光照射下での光劣化により消光 する問題があり、応用の妨げとなっている。筆者らの先行研究で、 ガラス板により大気を遮断した状態において、ペースト状に乾燥 した NCs を光照射で劣化させた後にそのまま暗所保管すると、 蛍光強度の自己回復が起きることが報告した[1]。本研究ではガ ラス板以外を用いた場合の挙動を調べるため、市販の太陽電池に よく用いられる封止材であるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)で CsPbBr₃ NCs 膜試料を被覆し、耐光性および自己回復の 評価を行った。

【実験方法】1-オクタデセン(ODE)中に臭化鉛(II)を加え、真空脱 気を行ったのち、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、180 ℃に昇温して臭化鉛(II)を完全に溶解させ た。ここにオレイン酸セシウムの ODE 溶液をインジェクション した。遠心分離により NCs を回収し、真空乾燥することでペー スト状のCsPbBr₃NCs 試料を得た。これをガラス基板に密着した シリコーン樹脂製の型の中に充填した。さらに Fig. 1 のように、 ガラス基板または EVA 膜で空気が侵入しないよう注意しながら 密閉し、type-Iと type-IIの膜試料をそれぞれ作製した。試料に 468 nm の LED で励起光を 72 h 照射した後、暗所で 168 h 保管し た。この合計 240hの間の膜試料の光学特性の変化を測定した。 【結果および考察】Fig. 2 に示すように、type-I では光照射によ って白色光下の試料の色が黄色から黒色に変化し、その後の暗所 保管中に黄色に戻った。UV 光照射下の外観では、黒色部分での 消光がみられたが、暗所保管中に再度強い蛍光を示した。一方、 type-II では光照射で試料の色が黄色から橙色に変化した。その 後の暗所保管中に色の変化は見られなかった。見た目の蛍光強度 は光照射によって低下し、暗所保管中は変化しなかった。蛍光ス ペクトルの変化を Fig. 3 に示す。両試料とも、光照射およびそ の後の暗所保管中に蛍光波長は変化しなかった。蛍光ピーク強度 を初期値で規格化し、その変化を Fig. 4 に示す。光照射を行うと、 type-I の蛍光強度は 72 h 後に 43.5%まで低下した。この光劣化 は、NCsの表面配位子の光誘起脱離に起因する。その後、168h 暗所保管により 101.5%まで回復した。この回復は表面配位子の 再吸着により起こると考えられる。一方、type-II では 72h の光 照射により蛍光強度は 48.5%まで低下し、168h 暗所保管後には 46.6%であり、回復が起こらなかった。EVA 膜のガスバリア性が 不十分であり、NCs 表面が透過した空気と接触して不可逆的な 光酸化劣化が起きたため自己回復が起きなかったと推察される。

【参考文献】[1] K. Kidokoro, Y. Iso, T. Isobe, J. Mater. Chem. C, 7, 8546 (2019).

【謝辞】本研究はJSPS 科研費 JP20K15131 の助成を受けたものです。



Fig. 1 Schematic structures of type-I and type-II.



Fig. 2 Photographs of type-I and type-II (a) before and (b) after the LED irradiation for 72 h, and (c) after the dark storage for 168 h.



Fig. 3 PL spectra of type-I and type-II (a) before and (b) after the LED irradiation for 72 h, and (c) after the dark storage for 168 h. $\lambda_{ex} = 400$ nm.



Fig. 4 Changes in normalized PL intensity of type-I and type-II.