パーフルオロカルボン酸による CsPb(Br1-xlx)3ペロブスカイトナノ結晶の耐熱性の改善

Improved Thermal Stability of CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ Perovskite Nanocrystals by Perfluorocarboxylic Acid

慶大理工 〇磯 由樹, 江里 桃子, 佐藤 大地, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Yoshiki Iso, Momoko Eri, Daichi Sato, Tetsuhiko Isobe

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

【目的】次世代広色域ディスプレイ用の表色規格 BT.2020 の緑 色を表現するには、緑色蛍光体の CsPbBr₃ペロブスカイトナノ 結晶(NCs)にヨウ素を置換固溶しバンドギャップ(E_g)を調節す ることが有効である。しかし、この CsPb($Br_{1-x}I_x$)₃NCs は加熱で 劣化しやすく、実用上問題がある。筆者らは表面修飾剤として パーフルオロデカン酸(PFDA)を添加し、CsPbBr₃NCs の耐熱性 の向上を達成した[1,2]。本研究ではこれを発展させ、PFDA の 添加が CsPb($Br_{1-x}I_x$)₃NCs の耐熱性に与える影響を評価した。

【実験方法】Cs₂CO₃ と PbO を溶解させたオレイン酸溶液にト ルエンを混合し、さらに室温でトルエン、臭化テトラオクチル アンモニウム、ヨウ化テトラオクチルアンモニウムおよびオレ イン酸の混合溶液を素早く加えて CsPb(Br_{1-x}I_x)₃ NCs を得た。洗 浄操作で未反応イオンなどを除去し、遠心分離で回収した NCs を純粋なトルエンや、0.06 mmol L⁻¹ のデカン酸(DA)または PFDA のトルエン溶液に分散させ、100 °C で 4 h 加熱した。

【結果および考察】Fig.1に示すように、仕込み比が x=0.3 のと き、NCsのトルエン分散液および DA を添加した分散液を加熱 すると、粒子径が 9.2 nm からそれぞれ 10.7 nm および 12.9 nm に増大した。これは NCs の溶解再析出が起きたことを示唆する。 一方、PFDA を添加した分散液では加熱後の粒子径も 9.2 nm で あり、結晶成長が見られなかった。Fig. 2 に各分散液試料の加 熱による PL スペクトルの変化を示す。トルエン分散液および DA を添加した分散液では PL ピークのレッドシフトが見られ た。これは結晶成長に伴う Egの減少に起因すると考えられる。 一方、PFDA を添加した分散液ではブルーシフトが見られた。 これは Egの増大を示唆する。PFDA 添加により粒子径が変化し ないので量子サイズ効果の影響はない。このため、Egの増大は 一部のヨウ素が溶出して I/Br 組成比が減少したことによると考 えられる。Fig.3に初期強度で規格化した PL 強度の時間変化を 示す。4 h 加熱後、トルエン分散液および DA を添加した分散 液ではそれぞれ 9.8%および 18.8%まで低下した。一方、PFDA を添加した分散液では 140.6%に増大した。以上から、 CsPb(Br0.7I0.3)3 NCs に PFDA を添加することで耐熱性が改善し たと言える。吸着力の強い PFDA の吸着が加熱時により促進さ れたことで、NCsの成長が抑制されると同時に非放射緩和の原 因となる表面欠陥が減少し、蛍光強度が増大したと推察される。



Fig. 1 TEM images of CsPb(Br_{0.7}I_{0.3})₃ NCs (a) before and (b–d) after heating at 100 °C for 4 h. (a,b) Toluene (c) DA/toluene, and (d) PFDA/toluene dispersions.



Fig. 2 Changes in PL spectrum of $CsPb(Br_{0.7}I_{0.3})_3$ NCs in (a,b) toluene, (c,d) DA/toluene, and (e,f) PFDA/toluene, (broken line) before and (solid line) after heating at 100 °C for 4 h.



Fig. 3 Changes in normalized PL intensity of CsPb($Br_{0.7}I_{0.3}$)₃ NCs in (a) toluene, (b) DA/toluene, and (c) PFDA/toluene during heating.

【参考文献】[1] 佐藤大地, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-E302-4 (2019). [2] D. Sato, Y. Iso, and T. Isobe, *ACS Omega* 2020, DOI:10.1021/acsomega.9b03472.