# コアシェル型ペロブスカイト半導体ナノ粒子の作製と光学特性

## Preparation and Optical Properties of Core-Shell Perovskite Nanocrystals

筑波大数物　○(M2)武藤紘揮，松石清人

Faculty of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University, ○(M2)H. Muto, K. Matsuishi

E-mail: s2020372@s.tsukuba.ac.jp

ペロブスカイト半導体ナノ粒子は高い発光量子効率を持つことから発光素子への応用が期待されており、これまでに $CsPbBr_3$ナノ粒子などの作製が報告されている[1]。しかし、安定性の低さと鉛の毒性が応用への課題とされている。このうち、安定性についてはナノ粒子の表面を $SiO_2$などで覆ったコアシェル型構造によって改善することが報告されている[2]。毒性については鉛の代わりに 2 種類の金属カチオンを用いたダブルペロブスカイト半導体ナノ粒子が注目されている。金属カチオンの組み合わせによって目的に応じた材料設計が期待でき、これまでに $Cs_2AgBiBr_6$ナノ粒子などの作製が報告されている[3]。一方で、表面欠陥によって発光量子効率が数%と低いことが応用への課題とされている[3]。そこで、ダブルペロブスカイト半導体ナノ粒子において、報告例がないコアシェル型構造を作製することによって、その発光量子効率を向上できるのではないかと考えた。本研究では、まずコアシェル型 $CsPbBr_3$ナノ粒子におけるシェルの厚さ制御による基礎物性への影響を明らかにし、次にその知見を基にコアシェル型 $Cs_2AgBiBr_6$ナノ粒子を作製して発光量子効率の向上を目指すことを目的とした。

試料作製については $CsPbBr_3$ナノ粒子をアンチソルベント法、$Cs_2AgBiBr_6$ナノ粒子をホットインジェクション法によって作製した。$SiO_2$シェルの形成にはオルトケイ酸テトラメチル(TMOS)の加水分解反応を利用し、TMOS をナノ粒子溶液に加えた後の攪拌時間を変えることで厚さ制御を試みた(シェルのないナノ粒子には@n、攪拌時間 *x* 時間のコアシェル型ナノ粒子には@s_*x*h を付して表記する)。Fig. 1 に透過型電子顕微鏡(TEM)画像を示す。$CsPbBr_3$ナノ粒子、$Cs_2AgBiBr_6$ナノ粒子ともに攪拌時間が長くなるにつれてシェルが厚くなる傾向を確認した。Fig. 2 に $CsPbBr_3$ナノ粒子の時間分解蛍光測定およびフィッティングの結果を示す。2 成分でフィッティングを行い、$\tau_1$、$\tau_2$が蛍光寿命、$A_1$、$A_2$が各発光成分の比率を表す。得られた結果から攪拌時間が長くなるにつれて$A_1$が減少、$A_2$が増加していることを確認した。これはコアシェル型構造によってナノ粒子表面で乖離する励起子が減少し、励起子再結合の割合が増加したためだと考えられる。$Cs_2AgBiBr_6$ナノ粒子ではコアシェル型構造によって表面欠陥が減少することで発光強度の向上を確認した(Fig. 3)。

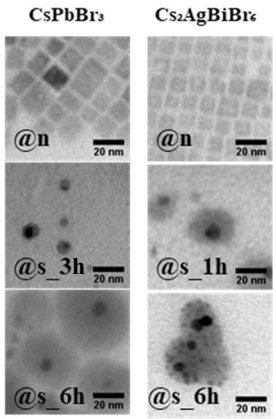
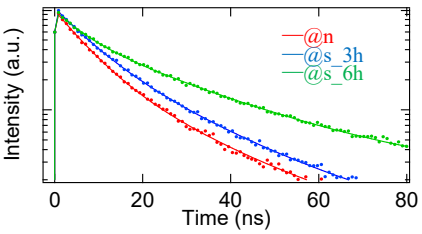



Fig. 1 TEM images.
(Scale bar : 20nm)




| | @normal | @SiO$_2$_3h | @SiO$_2$_6h |
|---|---|---|---|
| $\tau_1$ | 6.9ns | 7.5ns | 6.1ns |
| $A_1$ | 51.45% | 40.27% | 17.62% |
| $\tau_2$ | 20.7ns | 20.0ns | 25.1ns |
| $A_2$ | 48.55% | 59.73% | 82.38% |

Fig. 2 PL lifetime of $CsPbBr_3$ nanocrystals.

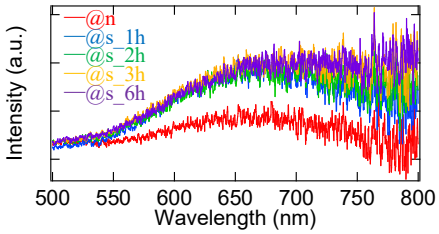



Fig. 3 Photoluminescence spectra of $Cs_2AgBiBr_6$ nanocrystals.

[1] Nano Lett., 15, 3692-3696, 2015.
[2] ACS Nano, 12, 8579-8587, 2018.
[3] Angew. Chem. Int. Ed., 57, 5359-5363, 2018.

© 2022年 応用物理学会