## ハロゲン組成制御と量子サイズ効果を活用した 高発光効率ペロブスカイト量子ドット

## Perovskite Quantum Dots with High Photoluminescence Quantum Yield through Engineering of Halogen Composition and Quantum Size Effect 山形大院理工<sup>1</sup>, 伊勢化学<sup>2</sup>, 山形大有機シスセ<sup>3</sup> °(M2)大下 直晃<sup>1</sup>, 浅倉 聡<sup>2</sup>, 増原 陽人<sup>1,3</sup> Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.<sup>1</sup>, Ise Chem. Corp.<sup>2</sup>, FROM, Yamagata Univ.<sup>3</sup> <sup>°</sup>Naoaki Oshita<sup>1</sup>, Satoshi Asakura<sup>2</sup>, Akito Masuhara<sup>1,3</sup> Email: t211813m@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】ABX<sub>3</sub>(A=Cs, MA: メチルアンモニウム, FA: ホルムアミジニウム, B=Pb, Sn, X=Cl, Br, I)で構成され るペロブスカイト量子ドット(PeQDs)<sup>1-3</sup>は、X サイトのハロゲン組成制御によって、可視光全域で発光波長を 調整可能(ex. CsPb(Br/Cl)<sub>3</sub>: 青、CsPbBr<sub>3</sub>: 緑、CsPb(Br/I)<sub>3</sub>: 赤)である上に、一般的に高い発光効率(PLQY)を示 す。しかしながら、Br 及び I 混合型 PeQDs では、ハロゲン組成比で PLQY の値が大きく変動し、585~615 nm 付 近の波長領域において極めて低い PLQY を示す<sup>4)</sup>。I. Karimata らの研究<sup>5)</sup>では、この低い PLQY の波長領域は、 多数の構造欠陥が形成され、結晶性が低く発光が弱い中間体によるものと示唆されており、他の先行研究でもハ ロゲン組成制御のみでは低い PLQY を改善できていない。

これに対し本研究では、ハロゲン組成制御だけでなく、粒子サイズ制御に伴う量子サイズ効果も活用したバンドエンジニアリングをすることで、Br及びI混合型 PeQDsの低い PLQYの波長領域の改善を目的とした。具体的には、量子サイズ効果を発現する粒子サイズの小さい PeQDsにより、発光波長をブルーシフトさせることで、所望の波長領域において、高い PLQY が得られたことを報告する。

【実験項】配位子支援再沈殿法のにより、異なる粒子サイズの Br のみで構成される PeQDs を作製した。具体的に は、PeQDs 前駆体(臭化セシウム、臭化メチルアンモニウム、臭化鉛)を、極性溶媒に溶解させ、前駆体溶液を 調整した。次に、調整した前駆体溶液を、配位子(オレイン酸、オレイルアミン)を含有する非極性溶媒に注入 し、PeQDs 分散液を作製した。その後、PeQDs 分散液を精製し、ハロゲン組成を制御した。

【結果】分光蛍光光度計により、PeQDs 分散液の光学特性 を評価した。Br のみで構成される、粒子サイズの大きい PeQDsの分散液では、発光波長 510 nm、PLQY ≒ 88%であ り、粒子サイズの小さい PeQDs の分散液では、発光波長 463 nm、PLQY ≒ 97%であった。また、Iを混合し、ハロゲ ン組成を制御した PeQDs 分散液の発光波長と PLQY をプロ ットしたグラフを Figure 1(c)に示した。粒子サイズの大きい PeQDs では、600 nm 付近の波長領域において低発光効率 (PLQY < 30%)を示したが、粒子サイズの小さい PeQDs で は、585~615 nm 付近の波長領域において、高発光効率 (PLQY > 60%)を示した。以上の結果から、多数の構造欠 陥が形成される波長領域は、ハロゲン組成に依存してお り、量子サイズ効果を併用したバンドエンジニアリングに よって、低 PLQY を示す波長領域を改善可能であることを 明らかにした。当日は、結晶構造解析や形態評価の結果に ついても報告する。

## 【参考文献】

1) J. Shamsi et al., Chem. Rev. 2019, 119, 3296.

- 2) N. Oshita et al., Appl. Phys. Express 2022, 15, 065002.
- 3) Y. Dong et al., Nat. Nanotechnol. 2020, 15, 668.
- 4) S. F. Solari et al., J. Mater. Chem. C 2021, 9, 5771.
- 5) I. Karimata et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 2548.
- 6) L. Protesescu et al., Nano Lett. 2015, 15, 3692.



Fig. 1 Images of small and large mixed-halide PeQDs dispersions (a and b), and PLQY corresponding to wavelength of the different size mixed-halide PeQDs (c).