18503

ペロブスカイトナノ結晶のオストワルド熟成の解明

Elucidation of Ostwald Ripening Process for Perovskite
Nanocrystals

援助対象者 Scholarship Student: 梅本 和輝 Kazuki UMEMOTO

梅本 和輝

山形大学大学院理工学研究科 博士課程後期 3 年

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, PhD Student (D3)

E-mail: tsr16867@st.yamagata-u.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 増原 陽人 Akito MASUHARA

教授, Professor

E-mail: masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp

抄 録

ペロブスカイトナノ結晶は、狭半値幅、高量子収率等の優れた光学特性を有し、広色域ディスプレイの発光源として期待される。しかし、精緻なサイズ制御且つ発光波長を幅広く制御できるペロブスカイトナノ結晶の作製技術の確立は未開拓である。上記背景より、筆者等は、オストワルド熟成を用いたペロブスカイトナノ結晶のサイズ微小化技術を提案し、本報告では、サイズ微小化に伴う発光挙動の変化を解明した。

ABSTRACT

Perovskite nanocrystals (PeNCs) have superior optical properties like narrow half width and a high quantum yield and are expected as a photonic source for a wide color gamut display. However, precise controlling of the PeNC sizes which is capable to demonstrate the PL peaks in wide range has not been developed. From the above background, we have been proposing a down-sizing protocol preparing for the PeNCs using Ostwald ripening, and we elucidate the PL behavior from the down-sized PeNCs in this report.

成 果 の 概 要

1. 緒言

高度情報化社会の到来により、現在、遠隔治療用ディスプレイや車載用ディスプレイ等の社会ニーズに応える広色域ディスプレイの開発が

期待されている。ディスプレイの広色域化には、発光色の高純度化が必須であり、これまで半導体ナノ結晶を主流に、様々な発光材料が研究開発されてきた。近年では、太陽電池材料として脚光をあびるハロゲン化鉛ペロブスカイト (AMX_3 , $A = CH_3NH_3$, Cs, $M = Pb$, Sn, $X = Cl$, Br, I)

を数～数十 nm まで微小化させたペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) が、高い発光量子収率 (PLQY > 90%), 狭半値幅 (FWHM < 25 nm), ハロゲン組成による可視光全域での発光波長のチューニング ($\lambda_{\text{PL}} = 405\text{--}730\text{ nm}$) 等の優れた発光特性を示すことが報告 (Zhang F. et al., 2015) されている。そのため、PeNCs は、発光色の高純度化を達成できる発光材料として期待されており、現在、PeNCs の発光ダイオード (LEDs) への応用研究も意欲的に展開されている。

特に、上記ペロブスカイトは、イオン結晶であり、温和な条件下にて溶液プロセスによる結晶化が容易なため、様々な作製手法による PeNCs の合成と発光特性の改善が可能である。これまでに、ホットインジェクション、Ligand-assisted reprecipitation (LARP)、超音波合成、ミセル合成等が報告 (Shamsi J. et al., 2019) されており、高い発光特性とサイズ・形状の単分散化が達成されている。また、LARP をベースに反応温度・有機配位子の種類・添加量等の諸条件による PeNCs のサイズを精緻に制御する試み (Polavarapu L. et al., 2017) もあるが、幅広い波長領域且つ狭半値幅発光を示す PeNCs の作製は、未だ困難である。

一方、申請者等は、新たにオストワルド熟成に着目し、独自性の高い PeNCs のサイズ制御技術を提案してきた。オストワルド熟成 (Ostwald W.Z., 1900) とは、粗大粒子が表面エ

ネルギーの高い微小な粒子を吸収することで、さらに、その粒子サイズを増加させる結晶成長プロセスとして、よく知られている。オストワルド熟成では、一般に、成長後の粗大粒子に焦点を当てるが、筆者等は、ここで、敢えて溶解する微粒子に着目した。即ち、オストワルド熟成を促進させた後、成長した粗大粒子を取り除くことで、溶解する微粒子のみを抽出でき、最終的に、PeNCs のサイズ微小化を達成できると考えた。具体的には、LARP を用いて、予め調整した PeNC 分散液を加温保持させることで、オストワルド熟成を促進させる。これにより、粗大結晶を取り除いた後、PeNCs のサイズを 17 nm から 5 nm まで微小化させることに成功した。また、PeNCs のサイズ微小化に伴う量子サイズ効果の発現も明確に確認した。その結果、単一化学組成からなる MAPbBr₃ PeNCs にて、その発光波長を幅広く (517 nm から 456 nm) 制御できることを見出してきた。

そこで本研究では、本実験系における更なるオストワルド熟成の解明を目指し、サイズ微小化させた PeNCs の光学特性を、より詳細に評価することを目的とした。

2. 実験手法と解析

LARP とオストワルド熟成を組み合わせた手法 (図 1) により、次の手順にて、PeNCs のサイズ微小化を達成した。臭化鉛 (3.6 mg) と臭化メチルアンモニウム (14.7 mg) を *N,N*-ジメ

Fig. 1 A schematic illustration of the preparing protocol for precisely controlled PeNCs via Ostwald ripening.

Fig. 2 (a) TEM image of the PeNCs aged for 2 h, at 50°C after removing the coarse crystals. (b) Photographs of the PeNC supernatants aged for 1–4 h (after removing the coarse crystals). (c) Absorption and PL spectra of the PeNC suspension aged for 0–4 h at 50°C.

チルホルムアミド 1 mL に溶かし、オクチルアミン 20 μ L とオレイン酸 0.5 mL を添加し、前駆体溶液を調整した。調整した溶液をペロブスカイトの貧溶媒であるクロロホルムに注入した後、遠心分離し粗大粒子を取り除いた。また、上澄みを 50°C で加温保持することで、オストワルド熟成を促した。その後、再度、遠心分離を施し、粗大粒子を取り除くことで、PeNCs のサイズ微小化を達成した。

透過型電子顕微鏡により、PeNCs のサイズ・形状を評価した。また、種々の光学特性を吸収・発光分光光度計、発光寿命・絶対発光量子収率測定装置を用いて評価した。

3. 結果と考察

本実験系では、貧溶媒としてよく用いられるトルエンに代わり、クロロホルムを用いる。クロロホルムはトルエンに比べ、比誘電率が高く、PeNCs を 50°C で一定時間、加温保持することで、PeNCs を不安定化 (PeNCs が微溶する) させ、オストワルド熟成を促進できる。実際に、保持時間の増加による PeNCs のサイズ微小化 (表 1) とそれに伴う発光波長のブルーシフト (図 2(c)) を確認した。特に、PeNCs を 2 時間、加温保持すると、その形状が、四角形から球形 (図 2(a)) に変化し、サイズも 17 nm から 7 nm まで微小化した。また、517 nm から 489 nm ま

Table 1 PL peaks, shifted energy, FWHM, and morphologies of the precisely controlled PeNCs via aging for 0–4 h.

Aging times/h	λ_{PL} /nm	ΔE /meV	FWHM /nm	Size /nm	Shape
0	517	–	21	16.7	Square
1	508	42	20	12.1	Square
2	489	95	25	7.2	Spherical
3	472	91	26	6.1	Spherical
4	456	92	26	5.3	Spherical

で、発光波長のブルーシフト確認した ($\Delta\lambda_{\text{PL}} = 28$ nm)。さらに、PeNCs を 4 時間、加温保持すると、そのサイズは 5 nm まで微小化し、これは、MAPbBr₃ の励起子ボーア半径である 3 nm (Sichert J.A. et al., 2015) とほぼ同程度の大きさである。その発光波長は、456 nm を示し、加温保持前と比べ、顕著にブルーシフト ($\Delta\lambda_{\text{PL}} = 61$ nm) し、これは、量子サイズ効果による大幅なバンドギャップエネルギーの増大を意味している。さらに、サイズ微小化させた PeNCs の発光は、いずれも狭半値幅 (FWHM = 20–26 nm) を示し、PeNCs の均一性の高さを示唆している。

サイズ微小化させた PeNCs の励起子再結合ダイナミクスを解明するために、時間分解 PL 寿命 (図 3) と絶対 PL 量子収率 (表 2) 測定

Fig. 3 Time-resolved PL decay curves of the precisely controlled PeNC supernatants via aging for 0–4 h at 50°C.

を実施した。得られた全ての PL 減衰曲線は、2 成分系でフィッティングでき、保持時間の増加に伴う発光寿命の短寿命化と発光量子収率および発光寿命の成分比の変動（図 3，表 2）を明確に確認した。特に、加温保持する前の PeNCs の発光寿命は、32 ns と 10 ns を示すが、3 時間以上、加温保持すると、その発光寿命は、5.1 ns と 2 ns まで短寿命化する。また、発光量子収率（PLQY）も、無輻射速度定数の増加により、4 時間の加温保持で、その PLQY は 47%（表 2）まで減少した。この PLQY の減少は、長時間の加温保持により、PeNCs の表面にキャッピングしたオクチルアミン等の配位子の脱離やサイズ微小化に伴う比表面積の増加等が考えられるが、今後、さらなる詳細な発光挙動の解析が必要である。

4. 結言

本実験系におけるオストワルド熟成を、より詳細に理解することを目的に、サイズ微小化させた PeNCs の光学特性の評価を行なった。その結果、PeNCs の加温保持時間の増加に伴う、サイズ微小化（17 → 5 nm）と明確な発光波長のブルーシフト（517 → 456 nm）を確認した。

Table 2 PL Lifetimes, PLQYs, radiative decay rate, and non-radiative decay rates of the precisely controlled PeNCs supernatants via aging for 0–4 h at 50°C.

Aging times/h	τ_{Av} /ns	PLQY /%	K_r $10^7/s^{-1}$	K_{nr} $10^7/ns^{-1}$
0	23.8	57	2.4	1.8
1	22.4	58	2.6	1.9
2	8.1	70	8.7	3.7
3	4.8	64	13.4	7.5
4	4.9	47	9.6	10.8

また、時間分解 PL 寿命と絶対 PL 量子収率測定の結果、3 時間以上の加温保持により、著しく、その PLQY が減少することが明らかになった。これは、キャッピングした配位子の脱離による表面欠陥増加等を示唆していると云える。

参考文献

- Ostwald W., On the assumed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface-tension of solid bodies, *Journal of Physical Chemistry B*, 34 (1900) 495–503. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3431>.
- Polavarapu L., Nickel B., Feldmann J., Urban A.S., *Advances in quantum-confined perovskite nanocrystals for optoelectronics*, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1700267. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700267>
- Shamsi J., Urban A.S., Imran M., De Trizio L., Manna L., *Metal halide perovskite nanocrystals: Synthesis, post-synthesis modifications, and their optical properties*, *Chemical Reviews*, 119 (2019) 3296–3348. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00644>
- Sichert J.A., Tong Y., Mutz N., Vollmer M., Fischer S., Milowska K.Z., García Cortadella R., Nickel B., Cardenas-Daw C., Stolarczyk J.K., Urban A.S., Feldmann J., *Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets*, *Nano Letters*, 15 (2015) 6521–6527. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02985>
- Zhang F., Zhong H., Chen C., Wu X.-g., Hu X., Huang H., Han J., Zou B., Dong Y., *Brightly luminescent and color-tunable colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br, I, Cl) quantum dots: Potential alternatives for display technology*, *ACS Nano*, 9 (2015) 4533–4542. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01154>

外部発表成果

論文発表

1. Tezuka Y., Umemoto K., Takeda M., Takahashi Y., Ebe H., Enomoto J., Rodbuntum S., Nohara T., Fontecha D., Asakura S., Chiba T., Furis M.I., Yoshida T., Uji-i H., Masuhara A., Effects of alkylamine chain length on perovskite nanocrystals after washing and perovskite light-emitting diodes, Japanese Journal of Applied Physics, 59 (2019) SDDC04.
<https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab4ecd>

口頭・ポスター発表

1. Umemoto K., Takeda M., Tezuka Y., Lyu B., Rodbuntum S., Chiba T., Asakura S., Masuhara A., “Separation of Mono-Dispersed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Perovskite Nanocrystals via Ostwald Ripening”, 16th International Conference on Nanosciences & Nanotechnology (Thessaloniki, Greece, July 2-5, 2019) P1-1.
“**Best Poster Presentation**” was received.