18102

ペロブスカイト型量子ドットの光劣化・自己回復の研究 Investigation on Photodegradation and Self-Recovery of Perovskite Quantum Dot

研究代表者 Research leader: 磯 由樹 Yoshiaki ISO

慶應義塾大学理工学部 専任講師

Faculty of Science and Technology, Keio University, Assistant Professor

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

抄 録

ペロブスカイト型量子ドットである CsPbBr₃ ナノ結晶 (NC) は優れた蛍光体として近年注目されているが、励起光照射による劣化が問題となっている。筆者らは、大気から隔離した CsPbBr₃ NC を光劣化させた後に暗所で保管すると、自己回復することを見出した。本研究では、この光劣化と自己回復のメカニズムについて探究した。合成した CsPbBr₃ NC を固体試料セルに密封充填した。468 nm の青色 LED を 72 h 照射したところ、試料が黄色から黒色に変化し、蛍光強度が大きく低下した。続いて暗所で保管すると試料の色が黄色に戻り、2400 h 後には完全に蛍光強度が回復した。赤外分光法により NC 表面に吸着している表面リガンドを分析すると、オレイン酸の吸着状態に変化が見られた。光劣化の原因は、励起光照射で生成した励起子が NC 表面に拡散したことで吸着しているリガンドが脱離し、表面欠陥が生成したためと推察される。自己回復はこの脱離したリガンドが再吸着したことで発現したと考えられる。

ABSTRACT

CsPbBr₃ nanocrystal (NC), which is a perovskite quantum dot, has attracted much attention as excellent phosphor; however, its deterioration by excitation light is a significant problem. The authors founded self-recovery of CsPbBr₃ NC during dark storage after photodegradation without ambient air. In this work, the photodegradation and self-recovery were investigated. Synthesized CsPbBr₃ NC was packed in a solid-sample cell. The sample color changed from yellow to black by 468 nm blue LED irradiation for 72 h, accompanied with decrease in photoluminescence (PL) intensity. The color returned to yellow during subsequent dark storage, and the PL intensity recovered completely after 2400 h. Infrared spectroscopy for surface ligand on the NC surface revealed change in adsorption state of oleic acid. The photodegradation might be explained by desorption of the surface ligand due to diffused excitons generated by the excitation irradiation. The self-recovery should be resulted from readsorption of the desorbed ligand.

研究背景と目的

次世代型広色域ディスプレイの開発において、発光ピークの半値幅が狭い蛍光材料の利用が望ましい。半導体ナノ結晶 (NC) である量子ドットがディスプレイに応用され始めており、近年ではペロブスカイト型 CsPbBr_3 NC が注目されている (Iso Y. and Isobe T., 2018)。この材料は、従来の量子ドットと比較しても発光ピークの半値幅が狭いために色純度が極めて高く、かつ高い蛍光量子収率を示す。しかし大きな問題として、励起光照射による劣化 (光劣化) がある。実用上、デバイスへの応用では蛍光体に十分な耐光性が求められる。そのため、励起光照射に対する安定性は重要な評価項目となる。蛍光ナノ材料は比表面積が非常に大きいことから、その蛍光特性は表面状態の変化による影響を受けやすい。そのため、表面の保護による光劣化の抑制に関する研究が多くなされてきた。そのような中で筆者は、光劣化した NC が自己回復を示すことを発見した。本研究では、 CsPbBr_3 NC の光劣化と自己回復のメカニズムについて探究した。

研究方法

1. 試料の作製方法

攪拌しながら 1-オクタデセン中に臭化鉛 (II)、オレイン酸およびオレイルアミンを加えて 180°C まで昇温した。これに、オレイン酸セシウムの 1-オクタデセン溶液をインジェクションして CsPbBr_3 NC を得た。この NC を遠心分離で回収し、真空乾燥して CsPbBr_3 NC 固体試料を得た。

2. 光劣化および自己回復の評価

図 1 のように、試料を固体試料ホルダーに密閉充填し、 468 nm の青色励起光 (48.5 W m^{-2}) を 72 h 連続で照射した。さらにその後、暗所で保管した。光照射中および暗所保管中における NC の諸特性の変化を評価した。

Fig. 1 Prepared solid NC sample in a sample holder and a flat panel blue LED.

研究成果

1. 光学特性の変化

図 2 に光照射中と暗所保管中の試料外観の変化を示す。光照射を 72 h 行うことで試料は黄色から黒色へと変化した。さらにその後、暗所保管中に色が変化し、暗所保管 2400 h 後には元の黄色へと戻った。図 3 に蛍光 (PL) スペクトルの変化を示す。光照射を 72 h 行うことで PL 強度は初期強度の 20% まで減少した。その後、暗所保管中に PL 強度は徐々に増加し、暗所保管 2400 h 後には初期強度の 108% まで回復した。

2. 粒子形態の変化

図 4 に透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。四角形状のナノ粒子が観察された。合成直後の平均粒子径は $8.4 \pm 1.7\text{ nm}$ であった。光照射 72 h 後では長方形のナノ粒子も観察された。平均粒子径は $16.4 \pm 4.1\text{ nm}$ であり、光照射で粒子径の増大が見られた。光照射下で CsPbBr_3 NC から表面リガンドが光誘起脱離を起こし (Wang Y. et al., 2016)、隣接する粒子間で露出した結晶表面同士が接合したと考えられる。ここで光誘起脱離とは、励起光照射下で表面リガンドが脱離するという他の量子ドットでも見ら

Fig. 2 Color change of CsPbBr₃ NC during the irradiation and subsequent dark storage.

Fig. 3 Change in PL spectrum of CsPbBr₃ NC during the irradiation and subsequent dark storage. $\lambda_{\text{ex}} = 468$ nm.

Fig. 4 TEM images of CsPbBr₃ NC.

れる現象である。励起光により生成された励起子がNCの表面まで拡散すると一時的な電気の中和が起こり、表面リガンドが脱離すると考えられる。暗所保管240 h後の平均粒子径は 16.7 ± 4.4 nmであった。光照射を終えた直後からほとんど粒子径は変化しなかった。この結果から、光学特性に見られた光劣化と自己回復は粒子形態の変化による影響を受けていないと言える。なお、X線回折法で結晶構造を評価したところ、いずれの段階においても立方晶CsPbBr₃ NCのみが検出された。結晶サイズが増大するのみで、結晶相の変化は見られなかった。

3. 表面状態の分析

図5にFourier変換赤外(FT-IR)吸収スペクトルの変化と表面リガンドの吸脱着の模式図を示す。光照射することでC=Oの伸縮振動に帰属されるピークが 1713 cm^{-1} に新たに現れた。これはNC表面に吸着したオレイン酸の配位状態が変化することを示唆している。合成した粒子の表面には脱プロトン化したオレイン酸とプロトン化したオレイルアミンが吸着していると考えられる。光照射によって脱離したオリエ

ト配位子($-\text{COO}^-$)は、近くのアンモニウム配位子($-\text{NH}_3^+$)からプロトンを受け取ることでオレイン酸として一時的に安定化すると考えられる。同時に、オレイルアンモニウムは脱プロトン化されてオレイルアミンとして存在する。以上のような過程で粒子表面に吸着していたオレイン酸が光誘起脱離し、オレイン酸のカルボキシル基($-\text{COOH}$)由来のC=Oの伸縮振動がピークとして現れたと考えられる。その後暗所で保管するとC=Oの伸縮振動のピーク強度は減少した。脱離したオレイン酸が逆過程により再吸着したことでC=Oが消失し、ピーク強度が減少したと考えられる。

図6に蛍光減衰曲線の変化を示す。得られた曲線から蛍光寿命を求めたところ、72 hの光照射により平均蛍光寿命は103.9 nsから13.2 nsまで減少した。光照射によって非放射緩和過程による消光をもたらす表面欠陥が生成したことを示唆する。この表面欠陥がカラーセンターとなって光照射下のペースト状NCs試料が黒色化したと考えられる。光照射後の暗所保管中に平均蛍光寿命は増大し、240 h後には105.3 nsまで回復した。光照射により生成した表面欠陥が、暗所保管中のリガンドの再吸着により消失

Fig. 5 Change in FT-IR spectrum of CsPbBr₃ NC and corresponding adsorption states of the surface ligand.

Fig. 6 Change in PL decay curve of CsPbBr₃ NC at $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$.

したため、平均蛍光寿命と試料の色が元の状態に戻ったと考えられる。

4. 結論

本研究では CsPbBr₃ NC が光劣化後に自己回

復する現象のメカニズムを探究した。量子ドットでは光誘起脱離という現象が知られており、励起光照射により表面リガンドが脱離する。この光誘起脱離に伴って表面欠陥が生成し、非輻射緩和の確率が増大して PL 強度が低下し、かつ欠陥準位に起因する可視光吸収の増大により試料の色が黄色から黒色へ変化したと考えられる。この過程は可逆的であり、表面リガンドが再吸着して NC 表面が元の状態に戻ったために PL 特性が回復したと推察される。

参考文献

- Iso Y., Isobe T., Synthesis, luminescent properties, and stabilities of cesium lead halide perovskite nanocrystals, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7 (2018) R3040–R3045. <https://doi.org/10.1149/2.0101801jss>
- Wang Y., Li X., Sreejith S., Cao F., Wang Z., Stuparu M.C., Zeng H., Sun H., Photon driven transformation of cesium lead halide perovskites from few-monolayer nanoplatelets to bulk phase, Advanced Materials, 28 (2016) 10637–10643. <https://doi.org/10.1002/adma.201604110>

外部発表成果

論文発表

1. Kidokoro K., Iso Y., Isobe T., Complete self-recovery of photoluminescence of photodegraded cesium lead bromide quantum dots, Journal of Material Chemistry C, 7 (2019) 8546–8550. <https://doi.org/10.1039/c9tc02365h>

口頭・ポスター発表

1. 城所 宏次, 磯 由樹, 磯部 徹彦, “光劣化し

たペロブスカイト CsPbBr₃ ナノ結晶の自己回復メカニズム”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (Sapporo, Sept. 18–21, 2019) [20p-E302-2]. <<https://confit.atlas.jp/guide/event/jsap2019a/subject/20p-E302-2/date?cryptoId=>>>

2. Kidokoro K., Iso Y., Isobe T., “Investigation on self-recovery of photodegraded perovskite CsPbBr₃ nanocrystals”, International Symposium on Luminescent Materials Phosphor Safari 2019 (Xiamen, China, Nov.14–17, 2019) PO-54.