

【助成 40-16】

電荷移動錯体保護層導入による高発光ペロブスカイト量子ドット創出と多積層型 LED 開発

研究者 山形大学 理学部 助教 江部日南子

〔研究の概要〕

有機分子-ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) 間のエネルギー移動は、効率的なエネルギー収集および光電特性の向上が期待でき、次世代の光電変換材料の有望な設計戦略として期待されている。我々は、電子ドナー分子および電子アクセプター分子の組み合わせにより、エネルギー構造を自在に制御可能な電荷移動錯体に着目した。本研究では、簡便な溶液プロセスにより、電荷移動錯体 (CT) -ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) 複合膜を創出し、CT-PNC 複合膜の創出を試みた。また、発光特性評価および励起スペクトル測定、過渡吸収スペクトル測定により、CT-PNC 間のエネルギー移動機構を解析した。

〔研究経過および成果〕

(研究背景・目的)

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、高い電荷輸送性および光吸収特性、低い欠陥密度、バンド構造制御が容易であり、次世代の半導体材料として注目されている。また、有機スペーサーで被覆された PNC は、キャリアの閉じ込め (量子閉じ込め効果) により、高い発光量子収率 (~100%) が達成されている。さらに PNC は、低い三重項準位を有する色素分子や多環芳香族スペーサー (ナフタレンやピレンなど) の導入により、PNC から有機分子へのエネルギー移動または電荷移動を引き起こす。これらの PNC-有機分子間のエネルギー / 電荷移動プロセスは、エネルギー収集効率および電荷分離能の向上が期待でき、次世代の光電変換材料の有望な設計戦略として期待されている。一方、PNC 複合材料における電荷またはエネルギー移動機構の検討において、PNC のエネルギー構造を固定しながら系統的に有機分子のエネルギー準位を調整する必要がある。我々は、電子ドナー分子および電子アクセプター分

子の組み合わせにより自在にエネルギー準位を制御可能な電荷移動 (CT) 錯体に着目した。本研究では、CT-PNC 複合材料の創出と材料間のエネルギー / 電荷移動プロセスの解明を目的とする。

(実験手法)

CT-PNC 複合膜は、一段階のスピンコート法により作製した。前駆体溶液は、臭化鉛およびホルムアミジニウム臭化水素塩、2-フェネチルアミン臭化水素塩、電子ドナー分子のピレン、電子アクセプター分子の 1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン (TCNB) をジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒に溶解させ調整した。次に、石英基板上に前駆体溶液をスピンコート (3000 r.p.m. / 30 秒) およびアニール (100 °C / 2 分) することで CT-PNC 膜を作製した。得られた CT-PNC 膜は、結晶構造解析および膜形態の観察、光学特性評価を行った。また、励起スペクトル測定および過渡吸収スペクトル測定により、材料間のエネルギー / 電荷移動機構を評価した。

(実験結果)

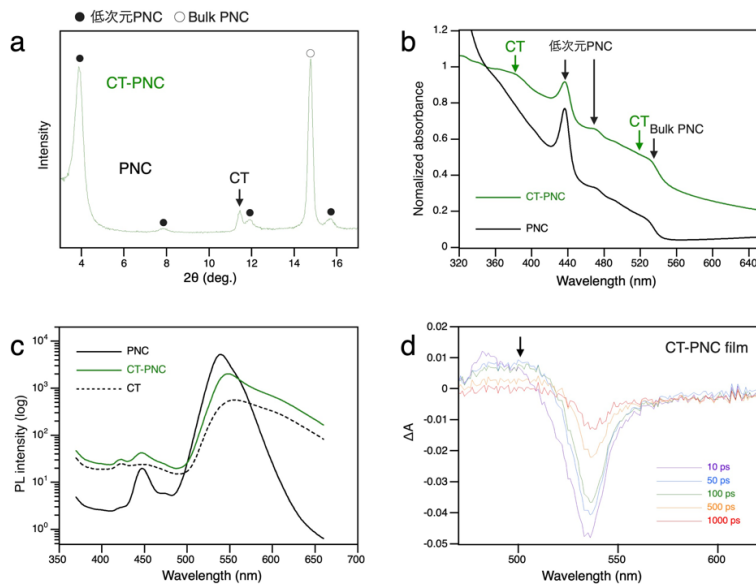


図1 PNC膜およびCT-PNC膜の **a** X線回折スペクトルおよび **b** 紫外-可視吸収スペクトル、**c** 蛍光スペクトル、**d** CT-PNC膜の過渡吸収スペクトル測定

CT-PNC 膜の X 線回折測定より、PNC および CT 結晶の形成を確認した (図 1a)。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像およびエネルギー分散型 X 線分光法より、PNC 膜中にワイヤー状の CT 結晶が観察され、CT-PNC 複合膜の形成を示した。また、CT-PNC 膜の紫外-可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルにおいて、低次元 PNC (吸収波長 400~460 nm) および CT に由来する吸収 (吸収波長 380, 520 nm) を示した (図 1b)。また、蛍光スペクトル測定より、PNC 膜は Bulk PNC に由来する緑色発光 (発光波長 550 nm) を示した。一方で、CT-PNC 膜において、PNC 発光の消失と CT に由来するブロードな発光 (発光波長 550~600 nm) を示したことに加え、蛍光寿命測定より、PNC 発光の短寿命化を確認した。これらの結果より、CT-PNC 間においてエネルギーまたは電荷移動相互作用が生じていることが示唆された (図 1c)。CT-PNC 間エネルギー移動を検証するため、励起スペクトル測定および過渡吸収スペクトル測定を実施した。CT-PNC 複合膜における CT 発光 (検出波長 585

nm) の励起スペクトル測定より、PNC 由来の励起スペクトルが確認されなかった。FRET 機構によるエネルギー移動が制限されていると考えられる。一方、過渡吸収スペクトル測定より、CT-PNC 膜において 504 nm 付近に TCNB のアニオンラジカルの過渡種を示し、CT-PNC 間相互作用は、電子交換を介したデクスター型エネルギー移動が支配的であると示唆された (図 1d)。

(まとめ)

本研究では、簡便な溶液プロセスにより CT-PNC 複合膜の作製に成功した。また、励起スペクトルおよび過渡吸収スペクトル測定の結果より、CT-PNC 間相互作用はデクスター型エネルギー移動が支配的であることを示した。今後は、CT-PNC 複合膜を用いた光電デバイスへの応用を進める。

[発表論文]

1. H. Ebe et al., *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144578.