

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15655

研究課題名（和文）毒性元素を含まない新規ハロゲン化物発光材料の探索およびEL素子の作製

研究課題名（英文）Exploration of New Non-Toxic Metal Halides for Optoelectronic Applications

研究代表者

金正煥（Kim, Junghwan）

東京工業大学・元素戦略研究センター・助教

研究者番号：90780586

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では新たな毒性元素フリー青色発光体のCs<sub>5</sub>Cu<sub>3</sub>I<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>を見出すことに成功、非常に高い発光量子効率(90%以上)や大気安定性を実証した。また、ペロブスカイトEL素子において、発光特性と電荷輸送特性の両立が非常に重要であることを見出し、新たな方法として電荷輸送層を用いた励起子束縛を実証した。その結果、超高輝度低電圧駆動ペロブスカイトELの実証に成功した。2.9Vの低電圧で、10,000 cd/m<sup>2</sup>と33 lm/wの電力効率を示し、最高輝度は500,000 cd/m<sup>2</sup>を記録した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで太陽電池や発光素子として注目されていたハロゲン化物はほとんどが鉛を含んだペロブスカイト型であった。しかし、鉛のような毒性元素を排除することが非常に重要な課題であり、本研究では実際に、鉛を含まない、Cs-Cu-Cl-Iで構成されている新たな発光体の開発に成功した。P L Q Y 95%、優れた大気安定性などのように非常に有望な性能を示すことから、実用可能な材料ともいえる。また、本研究で実証されたペロブスカイトELは、今後、高性能P e L E Dを実現するための指針が明確に得られたことを示唆する。

研究成果の概要（英文）：In this study, new blue-emitting Pb-free Cs<sub>5</sub>Cu<sub>3</sub>I<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> was successfully developed. Very high PQLY of 95% and satisfactory air-stability were confirmed. On the other hand, it was clarified that both charge transportability and PQLY were equally important to achieve high performance PeLEDs. To achieve this purpose, novel method of utilizing charge transport layers to strongly confine exciton in emission layer was proposed. As a result, high performance PeLEDs were successfully developed. Low driving voltage: 10,000 cd/m<sup>2</sup> at 2.9V, maxim luminance: 500,000 cd/m<sup>2</sup>.

研究分野：電子材料および電子デバイス

キーワード：ハロゲン化物発光体 ペロブスカイト EL 毒性元素フリー 青色発光

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、量子ドット(QD)やペロブスカイト型ハロゲン化物のような無機材料を用いた発光素子(EL)の研究が盛んである。また、塗布法を用いた薄膜作製が可能であるため、生産コストを大きく下げられるとも期待される。さらに、QDやペロブスカイトは発光スペクトルの半値幅が非常に狭いため、とても優れた色純度を持つことも利点となる。このような利点にも関わらず、これらの含む毒性元素(カドミウム、鉛)は実用的応用を妨げる大きな要因になっている。そのため、毒性元素を含まない新規発光材料の開発は非常に重要な課題である。一連の先行研究としては、ペロブスカイト( $\text{CsPbX}_3$ )のPbのサイトをSnに置き換えるといった報告が多数あるが、そのほとんどが量子効率や化学的安定性の低下を伴うといった否定的な結果に至っていた。

## 2. 研究の目的

本研究では様々な新たなハロゲン化物発光体を探索する。また、新たに見出される発光材料の次元性(0, 1, 2, 3次元)と発光特性、さらに電荷移動度との関連性を究明し、EL素子に適した新規ハロゲン化物発光材料の提案を本研究の最終目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では新たな発光体を見出すため複合アニオン化合物に着目した。ペロブスカイト型ハロゲン化物( $\text{CsPbX}_3$ )ではイオン半径が比較的ちかい2種のアニオンを用いて固溶体を作ることが可能である(例: $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ )。このように複合アニオンを用いると発光波長を幅広く変化できるといった利点がある。同様に、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ でも複合アニオンを用いた研究がすでに報告されているが、どれも $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ より発光特性や大気安定性が大きく劣化してしまうという結果になっている。我々は敢えてイオン半径は大きく異なる $\text{I}^-$ と $\text{Cl}^-$ から成る複合アニオン化合物を検討した。この2種のアニオンで $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ の固溶体を作れるとは考えにくい。一般的には $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ と $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ に相分離すると考えるのがふつうである。ただ、まったく新しい結晶相が生成される場合は別である。故に、 $\text{I}^-$ と $\text{Cl}^-$ の複合アニオンを許容する新しい相があるかを調査した。その結果、 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ の新たな相の存在が確認された。

## 4. 研究成果

図1のように $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ は、 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]^{5-}$ の多面体がジグザグの模様で1次元的に繋がっていることがわかる。特徴的なのは $\text{I}^-$ イオンのみが多面体同士の結合位置に存在していることである。図2は光特性や大気安定性について調べた結果である。 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ の発光波長は460nmであり、既存の $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ よりやや長波長側にシフトしていることがわかった。発光効率は95%と非常に高い値を示しており、これまでに報告された青色発光のハロゲン化物の中では最も高い値である(表1)。

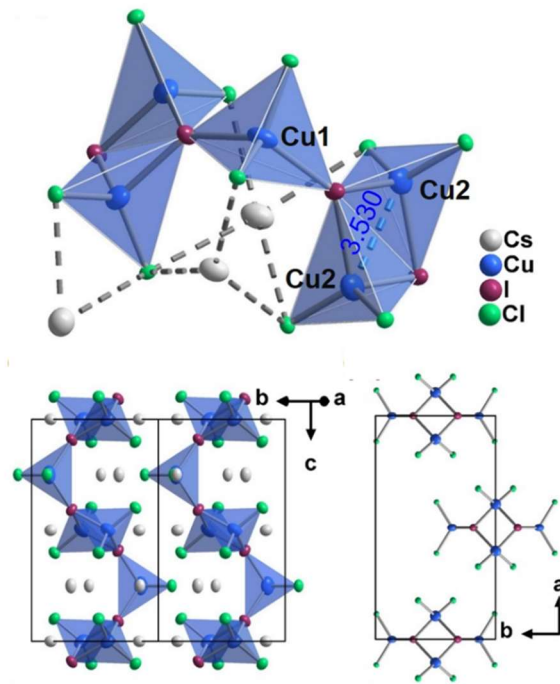


図 1.  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  の結晶構造 (白 : Cs、青 : Cu、紫 : ヨウ素、緑 : 塩素)

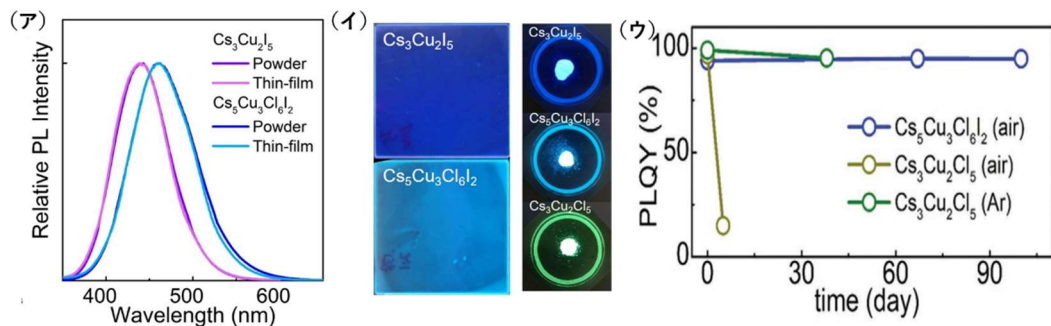


図 2. (ア)  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  と  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  の発光スペクトルの比較、(イ) 薄膜および粉末試料の発光写真、(ウ) 従来の  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$  と  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  の大気安定性の比較。

一方、大気安定性の試験でも非常に良好な結果が得られた。図 2 (ウ) に示したように大気中でも 90 日間放置しても劣化はみられず、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$  が大気中で急速に劣化することと対照的である。塩化物発光体の大気での劣化については数多く報告されている。ここで注目すべきことは  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  も塩素がアニオンの 75% を占めるが、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$  よりもかなり優れた大気安定性を示すことである。また、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  と同レベルの安定性を示していることから、 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  において I イオンが多面体同士の結合するサイトを占有し、かつ価電子帯のトップを塩素イオンに代わって支配していることが、大きく影響していると考えられる。

表 1. 従来のハライド系発光体との発光特性の比較

Compound		PL [nm]	FWHM [nm]	PLQY [%]	Lifetime [ $\mu$ s]	Ref.
0D	"325" $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	445	75	90	0.46–1.56	[9,13,14,28]
	$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$	455	75	50	1.41	[13,14]
	$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_{1.07}\text{Cl}_{3.93}$	483	96	20	–	This work
	$\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$	510	95	99	109	[22], This work
1D	"538" $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$	462	95	95	40	This work
	$\text{Rb}_2\text{CuBr}_3$	385	54	98.6	41.4	[10,15]
	"213" $\text{Rb}_2\text{CuCl}_3$	395	52	100	12.21	[15]
	$\text{K}_2\text{CuCl}_3$	385	53	90	–	This work
	$\text{CsCu}_2\text{I}_3$	560	107	3.2–15.7	0.06–0.15	[11,29,30]
	"123" $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$	533	106	18.3	0.018	[29]
	$\text{CsCu}_2\text{Cl}_3$	527	102	48	0.014	[29]
$\text{CsCu}_2\text{Cl}_2\text{I}$	554	110	3.5	–	This work	

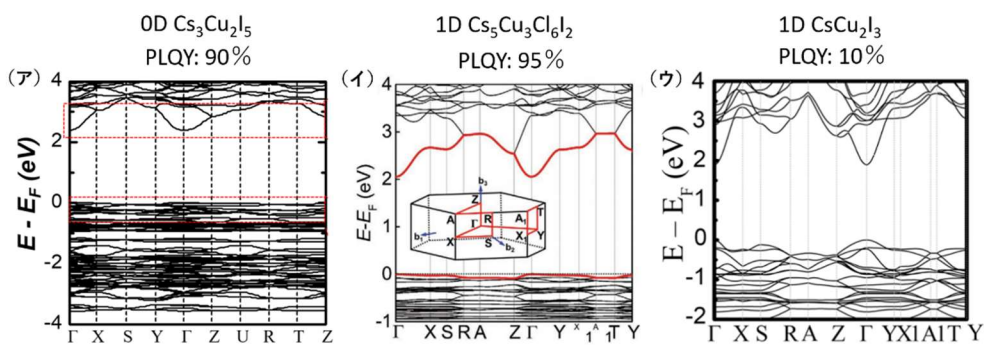


図 3. 電子構造の比較。(ア)  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ , (イ)  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ , (ウ)  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$

図 3 は次元性、発光効率、そして電子構造の相関について比較したものである。

$\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  と  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  は同じく 1 次元性材料に分類することができるが、PLQY は  $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  が 95%、 $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  が 10% と顕著な差がみられる。これに関しては価電子帯上端の局在性、つまり正孔の有効質量の違いによるものであると結論付けることができる。ほとんどの銅系ハロゲン化物発光体の発光は、自己束縛励起子に起因すると考えられる。また、自己束縛励起子の生成には、正孔が空間的に局在されていることが望ましい。 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$  の伝導帯下端には比較的大きなバンド分散がみられる。よって、価電子帯頂上に生成した局在した正孔と伝導帯下端の遍歴性の高い電子から発光効率の高い自己束縛励起子が効率よく生成することと考えられる。本研究では近年のハロゲン系発光体について高い発光効率と耐久性を実現する要因を明らかにすることができたといえる。しかしながら、このような知見はハロゲン化物発光体において発光効率と電気的性質の両立が非常に困難であること示唆する。また、EL 素子に向けての新たな戦略が必要であることが分かる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Jun Taehwan, Handa Taketo, Sim Kihyung, Imura Soshi, Sasase Masato, Kim Junghwan, Kanemitsu Yoshihiko, Hosono Hideo	4. 巻 7
2. 論文標題 One-step solution synthesis of white-light-emitting films via dimensionality control of the Cs-Cu-I system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 111113 ~ 111113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5127300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sim Kihyung, Jun Taehwan, Bang Joonho, Kamioka Hayato, Kim Junghwan, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo	4. 巻 6
2. 論文標題 Performance boosting strategy for perovskite light-emitting diodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Reviews	6. 最初と最後の頁 031402 ~ 031402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5098871	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Junghwan Kim, Kihyung Sim, Hideo Hosono
2. 発表標題 Dimensionality Issue of Recent Halide Perovskites and Strategy for High Performance Perovskite LEDs
3. 学会等名 TOE0-11 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junghwan Kim, Kihyung Sim, Hideo Hosono
2. 発表標題 Realization of High-Performance Perovskite LEDs using a Novel Device Architecture
3. 学会等名 iLIM-4 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taehwan Jun, Kihyung Sim, Soshi Imura, Masato Sasase, Hayato Kamioka, Junghwan Kim, Hideo Hosono
2. 発表標題 Pb-free Blue-emitting OD Cs3Cu2I5 with High PLQY of ~90%
3. 学会等名 SID 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>低電圧高輝度ペロブスカイトLEDを実現  <a href="https://www.titech.ac.jp/news/2019/044705.html">https://www.titech.ac.jp/news/2019/044705.html</a>  “光るペロブスカイト”が覚醒、有機ELディスプレイ代替に名乗り  <a href="https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/mag/ne/18/00001/00100/">https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/mag/ne/18/00001/00100/</a>  Improving Perovskite LEDs  <a href="https://publishing.aip.org/publications/latest-content/improving-efficiency-brightness-of-perovskite-leds/">https://publishing.aip.org/publications/latest-content/improving-efficiency-brightness-of-perovskite-leds/</a></p>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------