

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05271

研究課題名(和文) 光学活性分子を用いた有機無機ペロブスカイトの円偏光発光特性制御

研究課題名(英文) Control of circular polarized photoluminescence of organic-inorganic perovskites using chiral molecules

研究代表者

竹岡 裕子 (TAKEOKA, Yuko)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：50338430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、有機アンモニウムとハロゲン化金属から得られる有機-無機ペロブスカイト化合物の有機部に光学活性基を導入する手法により、CPLを発現させることを目的とした。光学活性アミン数種の検討により、CD強度が強くなるアミン構造を選択した。次にナノクリスタルの合成法を確立した。得られたナノクリスタルは単色性の高い高発光性であることが分かった。経時的に安定であり、発光性が維持された。発光波長はハロゲン種により、円偏光発光が得られることがわかり、R体、S体で円偏光発光の反転も確認できた。これにより、ペロブスカイト化合物の量子閉じ込めに由来する強い発光性がCPLの発現に有効であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

円偏光特性を示す発光材料は近年注目を集めている。一般光には右と左回転の二種類の円偏光発光(CPL)が混在している。片方の円偏光のみからなる発光を得ることができれば、三次元ディスプレイ現状では十分なCPLを示す材料は限られている。本研究では太陽電池への応用で注目を集める有機無機ペロブスカイト化合物の高い発光性に着目し、この有機層に光学活性な分子を導入することで円偏光発光性をもたせ、さらにこれをナノ粒子化することで発光強度の向上を行った。光学活性基の種類を変化させることで円偏光特性の大きさと、円偏光発光の反転が可能となった。さらなるデバイス研究により、CPL光源への利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop CPL by introducing a chiral moiety into the organic part of an organic-inorganic perovskite compounds obtained from organic amine and metal halides. By examining several chiral amines, we selected the amine structure with the strongest CD intensity. We also established a method for synthesizing nanocrystals. The obtained nanocrystals were found to be monochromatic and highly luminescent. They were stable for several days and maintained their luminescence. The emission wavelength was dependent on the halogen species, and the inversion of circularly polarized emission was also confirmed for the R- and S-chiral species. This indicates that the strong luminescence derived from the quantum confinement of the perovskite compound is effective for the expression of CPL.

研究分野：Material Science

キーワード：ペロブスカイト 発光材料 円偏光

## 1. 研究開始当初の背景

光学材料は幅広い分野で使用されており、特に近年注目を集めているのは円偏光に関わる光学材料である。自然光には「直線偏光」と「円偏光」が混在しているが、円偏光のみを利用することで、光学活性な生体物質の識別・観察・解明など、幅広い応用が期待されている。光学材料の中でも発光材料は電界発光素子 LED や光源としての利用が期待されているが、円偏光のみからなる発光(円偏光発光: CPL と呼ぶ)を得ることができれば、三次元ディスプレイ用の円偏光光源、高度情報通信、セキュリティ材料など、新たな光の利用の可能性を大きく広げることができる。CPL を示す材料は既にいくつか報告されているが、応用に十分な発光強度が得られているとは言えない。それ故、偏光性の無い発光物質からの発光を、円偏光フィルターを用いて変換したのち、円偏光光源として用いる手法が現在主流となっている。この際にフィルターを通すことによる大幅な発光強度の減少が問題となっている。CPL を光源として利用するためには、下記の3つの要素が重要である。

高い蛍光量子収率：吸収した電気、光エネルギーのうち、発光として取り出すことが割合を示す値。発光強度に直結する値である。

高い円偏光発光異方性因子( $g_{lum}$  値): 円偏光の純度に相当する値であり、片方のみ(右回転、もしくは左回転)の円偏光発光を示す場合には  $g_{lum}$  値が高くなる。

発光スペクトルの急峻さ：発光波長が単一であるほど、光源として利用しやすいため、スペクトルが急峻である(鋭い)ほうが望ましい。

可視光域に吸収発光を示す $\pi$ 共役系高分子や、光学活性を有する有機分子を用いて、円二色性、及び円偏光発光性を得ようとする研究がこれまでに進んでいる。申請者もこれまで、発光性の $\pi$ 共役系高分子であるポリフルオレンとポリチオフェンの共重合体の側鎖に光学活性基を導入し、CPL の発現を検討してきた(*Chirality* 2018, *Langmuir* 2013, *Chem.Lett.* 2012)。製膜方法や条件の制御により、 $g_{lum}$  値の向上が見られたが、 $\pi$ 共役系高分子は発光強度があまり強くないことや、蛍光がブロードである等の問題があった。つまり、～ の特性を兼ね備える CPL 材料が得られていないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

上述の背景のもと、申請者はこれまで行ってきた有機-無機ペロブスカイト化合物の研究を応用することで、この～ の特性を兼ね備える CPL 材料を得ることができると考えた。有機アンモニウムとハロゲン化金属から得られる有機-無機ペロブスカイト化合物が、量子閉じ込め構造に由来する非常に強く、急峻な蛍光ピークを示し、可視光領域における発光波長の制御が容易であることに着目した。

有機-無機ペロブスカイト型化合物は、図1のような  $[PbX_6]^{4-}$  八面体を構成単位とする一連の物質群である(X: ハロゲンイオン)。  $[PbX_6]^{4-}$  八面体が規則的に配列し、有機アンモニウムのようなカチオンがその間を埋めている。特に有機カチオンとして長鎖アルキルアンモニウム、金属として Pb を用いると、図2のように無機層と有機アンモニウム層が交互に積層した結晶構造を自己組織的に形成する。有機層と無機層のバンドギャップ差が非常に大きいため、有機層がバリア層、無機層が井戸層となった量子井戸構造とみなすことができる。この二次元化合物では、量子閉じ込め効果により、非常に束縛エネルギーの大きい励起子が形成され、室温においても非常に強い発光を示し、エレクトロルミネッセンスや光励起レーザー発振など、フォトン分野への応用が期待されている。有機-無機ペロブスカイト型化合物の光学特性は容易に制御可能である。例えば無機層の厚みやハロゲン種を変えることで、励起子吸収を自在に制御でき、同様に急峻な蛍光が観察される。特に、臭化鉛系擬二次元( $q$ -2D)ペロブスカイト化合物  $(RNH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$  は三次元(3D)と二次元(2D)の中間構造を有し、3D 化合物の優れたキャリア移動度と光吸収能に加え、2D 化合物の優れた蛍光特性と安定性を併せ持つ材料であり、ストークスシフトが非常に小さいことも特徴である。よって、CPL の特性として重要な～を有している材料と言える。本研究では、まず2D 化合物に光学活性なアミンを導入し、円二色性の発現に適した構造を調べた。この知見をもとに  $q$ -2D 有機-無機ペロブスカイト化合物をナノ粒子化することにより、発光量子収率の向上が可能かどうか調べた。最後に、円二色性特性に優れる  $q$ -2D 有機-無機ペロブス

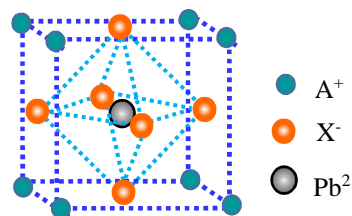


図1. ペロブスカイト化合物の単位格子

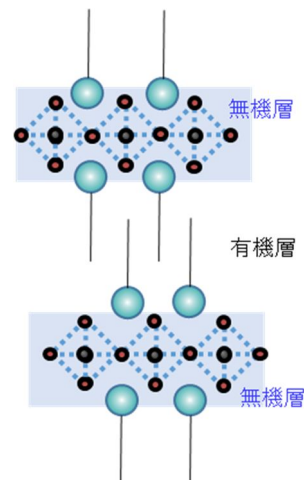


図2. 二次元ペロブスカイト化合物の構造

カイト化合物をナノ粒子化することで、CPL 特性の実現を検討することを目的とした。本報告書では、q-2D 有機-無機ペロブスカイト化合物のナノ粒子化とナノ粒子への円偏光特性の付与を中心に成果を報告する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 有機 無機ペロブスカイト化合物のナノ粒子化の検討

まず、光学不活性なアルキルアミンを用いて、臭化鉛系擬二次元(q-2D)ペロブスカイト化合物のうち、 $n=2$  にあたる bilayer 化合物である  $(\text{RNH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$  のナノ粒子(P-NPs)化を検討した。合成には、配位子支援再沈殿法を用いた。溶媒の 1-オクタデセンに  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3\text{Br}$  (C6Br) を溶解し、有機配位子であるオレイルアミン (OAm) とオレイン酸を添加した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$  (MABr) と  $\text{PbBr}_2$  を含む *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を加え、前駆体溶液を調製した。C6Br、MABr、 $\text{PbBr}_2$  の物質比は 2 : 1 : 2 とした。この前駆体溶液を貧溶媒のクロロホルムに滴下後、室温で 24 時間攪拌し、P-NPs の分散溶液を調製した。酢酸エチルを加え、13500 rpm、5 分間で遠心分離を行うことで P-NPs を洗浄した。ハロゲン組成の異なる P-NPs も同様に作製した。P-NPs のトルエン分散溶液を UV-vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率測定により評価した。粒子サイズは動的光散乱 DLS 測定により調べた。

#### (2) 光学活性アミンを用いた有機 無機ペロブスカイト化合物のナノ粒子化と円偏光特性の評価

上記の方法をもとに、光学活性なアミンを用いてナノ粒子化を検討した。*S*-、及び *R*-Methylphenethylamine hydrobromide (*S*-, or *R*-MPABr)、有機配位子であるオレイルアミン、オレイン酸を含む 1-オクタデセン溶液に、methylamine hydrobromide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ : MABr) と  $\text{PbBr}_2$  の各 *N,N*-ジメチルホルムアミド 溶液を加えた。*(S, or R)*-MPABr、MABr、 $\text{PbBr}_2$  の物質比は 2 : 1 : 2 とした。この溶液をクロロホルムに滴下後、室温で 1 時間攪拌し、13500 rpm で遠心分離を行うことで P-NPs を回収した。P-NPs をトルエンに分散した溶液の光学特性を UV-vis 吸収、蛍光、円二色性(CD)吸収スペクトル測定により評価した。このサンプルについて、円偏光発光 CPL 特性評価を行った。

### 4. 研究成果

P-NPs のトルエン分散溶液の UV-vis 吸収スペクトルを図 3(a)に示す。442 nm に鋭い単一の吸収が観測された。q-2D ペロブスカイト化合物の無機層中に閉じ込められた励起子に起因する吸収と考えられる。ナノオーダーの粒子になることで、さらに空間的な量子閉じ込め効果がはたらき、より高エネルギー側に蛍光がブルーシフトすることが知られている。今回、Bilayer を狙った組成で合成された P-NPs の吸収は bilayer 化合物よりも長波長(低エネルギー)領域で観察されており、trilayer 化合物よりも短波長(高エネルギー)に位置する。このことから、ナノ粒子中では、trilayer 構造を形成していることが示唆された。P-NPs トルエン分散溶液を遮光瓶中で 400 rpm で室温攪拌し、時間経過を調べた結果、吸収のシフトは作製後 27 日まで観察されず、ナノクリスタルが安定した構造を維持していることが示された。同サンプルの蛍光スペクトルの経時安定性を図 3(b)に示す。P-NPs は 456 nm に鋭い蛍光ピークを示した。これは図 3(a)で観察された励起子吸収に対応する発光であり、ストークスシフトが 14 nm と非常に小さく、ペロブスカイト化合物の安定な励起子状態を反映した結果となった。蛍光量子収率(PLQY)は 94%、半値全幅は 16 nm であり、優れた量子収率と色純度を有する P-NPs の作製に成功した。同様の手法により、経時変化を調べた結果、作製 2 週間後までは高い蛍光強度を示し、その後低下した。分散溶液中の P-NPs の粒子サイズを評価するため、DLS 測定を行った。作製 1 日後と 3 日後の P-NPs のトルエン分散溶液の平均粒径はそれぞれ 11.3 nm、42.4 nm であった。作製 1 日後は理想的な粒子サイズを示した一方で、時間の経過に伴い、凝集による粒径の増大が見られた。この発光波長はハロゲン組成比によって制御が可能である。本研究において、塩素、臭素、ヨウ素の比を変化させて P-NPs を

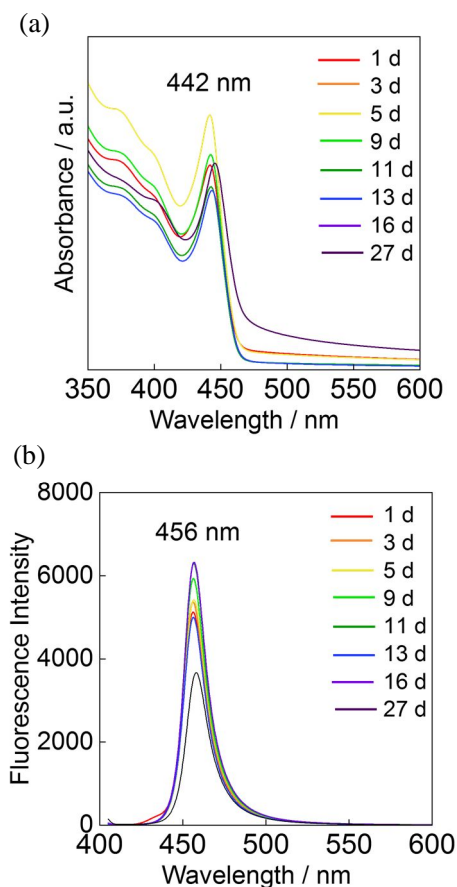


図 3. 臭化鉛系擬二次元 q-2D ペロブスカイトナノクリスタル分散溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルの経時変化

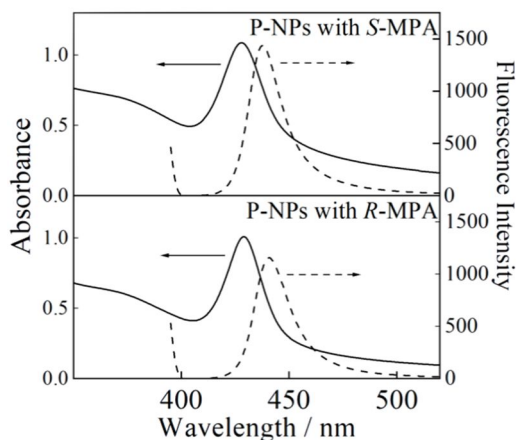


図 4. *S*-MPABr と *R*-MPABr を用いて作製した臭化鉛系擬二次元 q-2D ペロブスカイトナノクリスタル分散溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトル（作製直後）

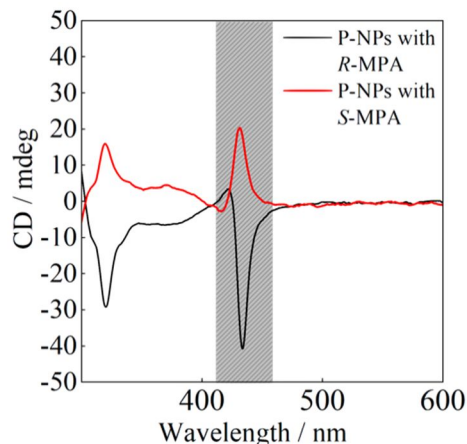


図 5. *S*-MPABr と *R*-MPABr を用いて作製した臭化鉛系擬二次元 q-2D ペロブスカイトナノクリスタル分散溶液の CD スペクトル。

作製した。トルエン分散溶液の蛍光スペクトルを測定した結果、ハロゲン組成に応じた励起子発光が観察され、発光波長を 350 nm から 583 nm の範囲で制御することに成功した。

光学不活性なアミンにおいて、ナノ粒子化による発光量子収率の向上と、ナノ粒子の安定性が確認できたため、この条件を用いて、光学活性アミンを用いたナノ粒子の作製をおこなった。光学活性アミンとしては、*S* 体、及び *R* 体の methylphenethylamine hydrobromide (*S*-, or *R*-MPABr) を選択した。*(S, or R)*-MPABr、MABr、 $\text{PbBr}_2$  を用いて得られた P-NPs の toluene 分散溶液の UV-vis 吸収、蛍光スペクトルをそれぞれ図 4 に示す。*S* 体を用いて作製した P-NPs では量子閉じ込め構造に起因すると考えられる励起子吸収が 428 nm に観察され、対応する蛍光が 437 nm に観察された。*R* 体を用いた P-NPs では励起子吸収が 429 nm に、蛍光が 441 nm に観察された。*S* 体と *R* 体に大きな差異は観察されなかった。この分散溶液の CD スペクトルを図 5 に示す。光学活性アミンの吸収領域に相当する 320 nm 付近に CD が観察された。これは反応前のアミンでも観察される CD である。一方、これに加えて、励起子吸収が観察された波長領域に、キラル構造に特有の CD が観察された。*S* 体と *R* 体のそれぞれのアミンを用いた P-NPs において、正負対称の Cotton 効果が観察された。これより、光学活性アミン由来の円偏光特性を有する P-NPs の形成を確認した。同様のサンプルを用いて、円偏光発光 CPL スペクトルを測定した。その結果、発光波長と同じ領域である 420-470nm 付近に *S* 体、*R* 体を用いた P-NPs でそれぞれ正負対称の CPL が観察された。全蛍光に占める円偏光成分の割合を示す指標である発光の非対称性因子  $g_{\text{lum}}$  値はおよそ  $5.0 \times 10^{-3}$  であり、光学活性アミンを P-NPs に導入することで CPL 特性が得られることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Uzurano Genya, Kuwahara Nao, Saito Tomoki, Abe Kentaro, Miyake Shogo, Hishida Daizo, TAKEOKA Yuko, Fujii Akihiko, OZAKI Masanori	4. 巻 -
2. 論文標題 2D/3D perovskite heterostructure solar cell with orientation controlled Dion-Jacobson 2D phase	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/accd44	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura Yasuhiro F., Akagi Yoshiya, Hishida Daizo, Takeoka Yuko	4. 巻 7
2. 論文標題 Two-Dimensional Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Thin-Film Fabrication by Langmuir-Blodgett and Intercalation Techniques	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 47812-47820
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c05626	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 N. Nishimura, M. Tojo, Y. Takeoka	4. 巻 56
2. 論文標題 Simple one-step synthesis of a two-dimensional perovskite consisting of perfluoroalkyl-based ammonium spacers using acetone as the solvent	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10293-10296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CC03874A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 2.M. Akiyoshi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa	4. 巻 57
2. 論文標題 Chemical Communications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Perpendicularly oriented 2D perovskite thin films prepared using the bar-coating method and DMSO	6. 最初と最後の頁 3395-3398
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC00180A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山下翔太郎, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘
2. 発表標題 光学活性二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と円偏光特性評価 (II)-アミンのキラリティによる円偏光特性制御-
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 三浦康弘, 赤城嘉也, 田中利彦, 青山哲也, 山下翔太郎, 竹岡裕子
2. 発表標題 LB法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系 有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製 (III)
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 下迫直樹, 直井洸太, 三浦康弘, 赤城嘉也, 竹岡裕子, 櫻田英之, 江馬一弘
2. 発表標題 公開 有機無機2DペロブスカイトのLB膜における多重量子井 戸ボラリトンの観測
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 赤城嘉也, 三浦康弘, 田中利彦, 青山哲也, 山下翔太郎, 竹岡 裕子
2. 発表標題 LB法を用いて作製するハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の元素置換効果( )
3. 学会等名 第70回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹岡裕子
2. 発表標題 有機 無機ペロブスカイト化合物の構造と特性における有機アミンの影響
3. 学会等名 ペロブスカイト太陽電池分科会2022年度第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuko Takoeka
2. 発表標題 Preparation of organic-inorganic perovskite materials for optical application and incorporation of polymer structure
3. 学会等名 17th Pacific Polymer Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuko Takoeka
2. 発表標題 Perovskite Materials for Photovoltaic Application
3. 学会等名 MIRA12.0 R&I Week 2022 Materials Science Session（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹岡裕子
2. 発表標題 低次元ペロブスカイト材料の合成と光物性
3. 学会等名 第89回光機能材料研究会ウェブ講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹岡裕子
2. 発表標題 ペロブスカイト化合物の多様性と太陽電池への応用
3. 学会等名 真空フォーラム・シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 赤城嘉也, 三浦康弘, 田中利彦, 青山哲也, 菱田大蔵, 竹岡裕子
2. 発表標題 LB法を用いて作製するハロゲン化鉛系有機無機層状 ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の元素置換効果
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菱田大蔵, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘
2. 発表標題 公開 二次元ペロブスカイト化合物に及ぼすアミノ基の数および等級の影響
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦康弘, 赤城嘉也, 田中利彦, 青山哲也, 菱田大蔵, 竹岡裕子
2. 発表標題 LB法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系有機無機層状 ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製(II)
3. 学会等名 第83回応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 三浦康弘, 赤木嘉也, 竹岡裕子
2. 発表標題 LB 法とインターカレーション 法 を用いる ハロゲン 化鉛 系 有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下翔太郎, 藤田正博, 竹岡裕子, 陸川政弘
2. 発表標題 二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と円偏光特性の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菱田大蔵・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘
2. 発表標題 カルボキシ基含有二次元ペロブスカイトへのハロゲン種の影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樋口大樹・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘
2. 発表標題 臭化鉛系擬二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と発光特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Takeoka
2. 発表標題 Preparation and control of Perovskite Materials for Optical Application
3. 学会等名 The Eighth International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下翔太郎・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘
2. 発表標題 二次元ペロブスカイトナノ粒子の作製と円偏光特性の評価
3. 学会等名 第69回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木颯太・藤田正博・竹岡裕子・陸川政弘
2. 発表標題 人工葉への応用を目指したペロブスカイト型太陽電池の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦康弘・赤木嘉也・竹岡裕子
2. 発表標題 LB法とインターカレーション法を用いるハロゲン化鉛系有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト超薄膜の作製
3. 学会等名 第69回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹岡裕子
2. 発表標題 有機無機ペロブスカイト材料の構造制御と光学応用へ向けた研究
3. 学会等名 応用物理学会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Takeoka, D. B. Mitzi (T. Miyasaka ed.)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 19
3. 書名 Perovskite Photovoltaics and Optoelectronics: From Fundamentals to Advanced Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------