

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20525

研究課題名（和文）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

研究課題名（英文）Fabrication of Charge-transfer Complex-Perovskite Composite Films

研究代表者

江部 日南子（Hinako, Ebe）

山形大学・理学部・助教

研究者番号：90962762

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、電荷移動錯体（CT）およびハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶（PNC）の複合膜をシンプルな溶液プロセスにより作製し、新規オプトエレクトロニクス材料の創出を試みた。得られたCT-PNC複合膜は、豊富な材料界面を有する微細構造の形成に成功した。また電荷移動錯体の導入により、ペロブスカイト発光の明らかな消光と蛍光寿命の短寿命化を示し、材料間相互作用が示唆された。これらのCT-PNC微細膜は、豊富な材料界面による効率的なエネルギー変換の実現により、新規オプトエレクトロニクス材料として期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CT-PNCの界面形成は、材料間相互作用を促進し、エネルギー移動および電荷移動を介した新たなエネルギー変換材料の創出に大きく貢献する。また、各材料の励起子準位制御を自在に制御することができ、電荷移動錯体のフレンケル励起子およびPNCのワニエ励起子の励起子カップリングによるハイブリッド励起子の実現が期待され、優れた非線形光学特性を備えた光電材料としての利用が期待される。以上より、本成果で得られたCT-PNCの複合膜は、効率的なエネルギー変換および非線形光学応用に有用な技術であり、学術的意義や社会的意義に高い意義をもつ。

研究成果の概要（英文）：We fabricated composite films of charge transfer complexes (CT) and lead halide perovskite nanocrystals (PNC) using a simple solution process for optoelectronic applications. The resulting CT-PNC composite films successfully formed heterostructures through electrostatic interactions. Additionally, the introduction of charge transfer complexes into PNC film exhibited photoluminescence (PL) quenching of perovskite emission and a shortening of PL decay time, suggesting interactions between CT and PNC such as energy transfer or charge transfer. These composite films with heterostructures are expected to promote material interactions and be applied to new energy conversion materials.

研究分野：有機-無機複合材料

キーワード：ペロブスカイトナノ結晶 電荷移動錯体 複合膜

### 1. 研究開始当初の背景

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、エネルギー準位制御が容易であり、次世代のオプトエレクトロニクス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低次元 PNC は、量子閉じ込め効果により、高い発光量子収率 ( $\sim 100\%$ ) 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<sup>[1,2]</sup> や多環芳香族スペーサー (ナフタレンやピレンなど)<sup>[3,4]</sup> との複合化により、PNC から有機分子へのエネルギー移動または電荷移動を介した新たな光化学反応を誘起することができる。一方、有機分子-PNC 複合材料における材料間相互作用の検討において、PNC および有機分子のエネルギー準位を独自で調整することが極めて重要である。我々は、電子ドナー分子および電子アクセプター分子の分子選択によって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。

### 2. 研究の目的

CT 錯体は、電子ドナー分子および電子アクセプター分子間の CT 相互作用に基づき配列し、分子の組み合わせによって特異的な光電特性 (両極性輸送特性や光伝導性、強誘電性、磁気特性など) を示し、有機エレクトロニクス分野において研究されてきた。しかしながら、これらの有機共結晶は、分子間の強い凝集力により溶液プロセスによる他材料との複合化が困難であり、溶液プロセスによる薄膜化技術の開発が求められる。我々は、PNC-CT 錯体間の静電的相互作用を利用することで、CT および PNC の複合化を試みた。

本研究では、ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) 中に CT 錯体を導入し、一段階溶液プロセスによる CT-PNC 複合膜の創出を試みた。PNC は、高い光吸収係数 ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$  以上) および低い欠陥密度、優れたキャリア移動度を有する光吸収材料であり、優れた光吸収材料である。また、PNC は、ハロゲン組成比率により自在にエネルギー準位を調整することができ、選択的な光吸収および光増感剤としての利用が期待される。

### 3. 研究の方法

本研究では、シンプルな溶液プロセスにより CT-PNC 複合膜の微細構造を制御し、材料間エネルギー移動および電荷移動機構の解析を行なった。まず、CT-PNC 複合膜は、一段階スピコート法により作製した。CT-PNC 前駆体溶液は、PNC 前駆体の臭化鉛、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、CT 錯体前駆体のピレン、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼンを DMF に溶解させ調整した。次に、石英基板上に CT-PNC 前駆体溶液をスピコートし、CT-PNC 複合膜を形成した。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。

## 4. 研究成果

### (1) CT-PNC 複合膜の作製と結晶構造解析、膜形態の観察

得られた CT-PNC 複合膜における、結晶構造解析および膜形態の観察を行なった。X 線回折より、PNC および CT に由来する回折ピークを示した。また、CT-PNC 膜の紫外-可視吸収スペクトル

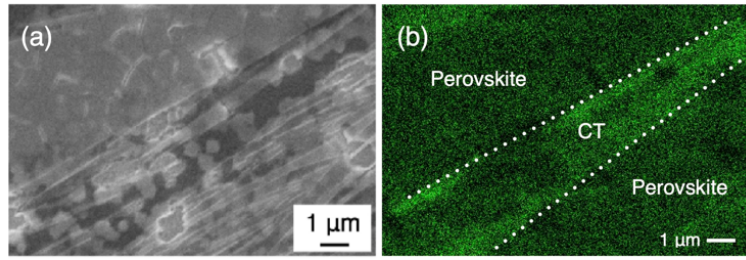


図1 CT-ペロブスカイト複合膜の(a)SEM画像および(b)EDS画像 (C原子)

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、CT および PNC の形成を確認した。膜形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により観察したところ、PNC 中に CT ワイヤ結晶が形成されていることを確認した (図 1)。また全ての CT-PNC 膜において、CT ワイヤ結晶が PNC 膜中に分布していることを確認した。これは、PNC および CT 錯体間の静電的相互作用により、相分離を抑制し複合膜が形成されたためと考えられる。また、CT 濃度を 0.1 mM から 100 mM (PNC 濃度 400 mM) まで変化させたところ、CT 濃度の増加に伴い PNC 膜中の CT ワイヤ結晶の増大が観察され、微細構造の制御が可能であることが明らかになった。X 線回折測定により、CT-PNC 複合膜の CT 濃度の増加に伴い、CT に由来する回折ピークの増大が確認され、膜形態観察の結果と一致していることが確認された。

### (2) CT-PNC 複合膜の光学特性評価

異なる CT 濃度の CT-PNC 複合膜における蛍光スペクトル測定および蛍光寿命測定、励起スペクトル測定より、光学特性評価を試みた。CT-PNC 複合膜の蛍光スペクトルより、PNC に由来する発光ピーク (発光波長 535 nm) の消光と CT 錯体由来する発光ピーク (発光波長 550 nm) の出現を示した。また、PNC 発光の蛍光寿命測定より、CT 導入により明らかな短寿命化を示した。CT-PNC 複合膜における蛍光寿命の短寿命化は、エネルギー移動または電荷移動に起因すると考えられる。励起子スペクトル測定より、CT 発光において PNC に由来する励起スペクトルが確認されなかったことから、フェルスター型エネルギー移動の寄与は極めて低いことが示唆された。以上より、PNC 消光挙動は、電荷移動による可能性が示唆された。これらの CT-PNC 微細膜は、豊富な材料界面における効率的な電荷移動の実現により、新規オプトエレクトロニクス材料としての応用が期待される。

## 参考文献

- [1] Y. L. Lin et al., ACS Energy Lett., 6, 4079-4096 (2021).
- [2] A. Chemmangat et al., J. Am. Chem. Soc., 146, 5, 3352-3362 (2024).
- [3] Y. Gao et al., Nat. Chem., 11, 1151-1157 (2019).
- [4] M. Braun et al., Chemical Physics Letters 307, 373-378 (1999).

5. 主な発表論文等

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

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Ebe Hinako, Wang Ya-Kun, Shinotsuka Narumi, Cheng Yu-Hong, Uwano Mizuho, Suzuki Rikuo, Dong Yitong, Ma Dongxin, Lee Seungjin, Chiba Takayuki, Sargent Edward H., Kido Junji | 4. 巻<br>14                  |
| 2. 論文標題<br>Energy Transfer between Size-Controlled CsPbI <sub>3</sub> Quantum Dots for Light-Emitting Diode Application   | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>17691 ~ 17697 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsami.2c03971  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Ebe Hinako, Suzuki Rikuo, Sumikoshi Shunsuke, Uwano Mizuho, Moriyama Reine, Yokota Daisuke, Otaki Mahiro, Enomoto Kazushi, Oto Takao, Chiba Takayuki, Kido Junji | 4. 巻<br>471                   |
| 2. 論文標題<br>Guanidium iodide treatment of size-controlled CsPbI <sub>3</sub> quantum dots for stable crystal phase and highly efficient red LEDs                            | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Chemical Engineering Journal   | 6. 最初と最後の頁<br>144578 ~ 144578 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.cej.2023.144578  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>江部 日南子、鈴木 陸央、隅越 俊介、上野 瑞穂、森山 玲音、千葉 貴之、城戸 淳二   |
| 2. 発表標題<br>立方晶CsPbI <sub>3</sub> 量子ドットの相安定化および高性能LEDの開発 |
| 3. 学会等名<br>2022年 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会                    |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>江部 日南子                                    |
| 2. 発表標題<br>表面修飾処理およびエネルギー移動を用いた高性能ペロブスカイト量子ドットLEDの開発 |
| 3. 学会等名<br>第17回 有機デバイス・物性院生研究会（招待講演）                 |
| 4. 発表年<br>2022年                                      |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>服部秀生, 松井淳, 江部日南子   |
| 2. 発表標題<br>Elucidation of energy transfer mechanism in Charge-transfer complex-perovskite crystal composite films |
| 3. 学会等名<br>令和5年度化学系学協会東北大会および日本化学会東北支部80周年記念国際会議  |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>服部秀生, 松井淳, 江部日南子                      |
| 2. 発表標題<br>電荷移動錯体-ペロブスカイトナノ結晶複合膜の創出とエネルギー移動機構の検討 |
| 3. 学会等名<br>2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会                |
| 4. 発表年<br>2023年                                  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>服部秀生, 松井淳, 江部日南子                                |
| 2. 発表標題<br>一段階溶液プロセスを用いた電荷移動錯体 - ペロブスカイトナノ結晶複合膜の創出とエネルギー移動 |
| 3. 学会等名<br>2024年第71回 応用物理学会秋季学術講演会                         |
| 4. 発表年<br>2024年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>江部日南子, 千葉貴之, 城戸淳二, 松井淳           |
| 2. 発表標題<br>ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドットの合成と発光デバイスへの応用 |
| 3. 学会等名<br>2024年第71回 応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)   |
| 4. 発表年<br>2024年                             |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

マイポータル  
[https://researchmap.jp/hinako\\_ebe/?lang=ja](https://researchmap.jp/hinako_ebe/?lang=ja)

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|