

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H02684

研究課題名（和文）単一ハライドペロブスカイトナノ結晶における電界発光及び光物理過程の研究

研究課題名（英文）Study of electroluminescence and photophysical properties of single halide perovskite nanocrystals

研究代表者

VACHA Martin (Vacha, Martin)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：50361746

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：有機無機ハロゲン化ペロブスカイトが優れた光物理的特性を持ち、発光デバイス、ディスプレイなど次世代の光・電子デバイスの材料として注目されている。本研究では、単一粒子分光法を用い、ペロブスカイトナノ結晶の基礎的な光物理特性を解明することを目的にした。主な成果として、CsPbBr₃ペロブスカイトナノ結晶における電界発光及びフォトルミネセンスの同時測定により電界発光点滅および電界発光効率の解明、リガンド交換によるペロブスカイトナノ結晶の点滅の抑制、またはハロゲン化ペロブスカイト・金属有機構造体複合材料におけるナノ結晶形成過程とイオン拡散の解明があげられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機無機ハロゲン化ペロブスカイトが次世代の光・電子デバイスの材料として期待されているが、ハロゲン化ペロブスカイトナノ結晶（量子ドット）を発光体として用いた電界発光デバイスの効率が低いことが課題として残っていた。本研究では、低効率の原因となる発光点滅（ブリンキング）に注目し、電界発光での点滅現象の解明へ大きく進捗した。また、リガンド交換による点滅の抑制方法も提案し、電子デバイスの開発のフィードバックを提供した。本研究の成果がナノスケール光・電子デバイスの研究開発の他、材料科学および物理化学の分野にも大きなインパクトを与えることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Organic-inorganic halide perovskites show excellent photophysical properties and are attracting attention as materials for next-generation optical and electronic devices such as light-emitting diodes and displays. In this study, we aimed at elucidating the fundamental photophysical properties of perovskite nanocrystals using single particle spectroscopy. The main results include clarification of the electroluminescence blinking phenomenon and electroluminescence efficiency by simultaneous measurement of electroluminescence and photoluminescence in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals, suppression of the blinking of perovskite nanocrystals by ligand exchange, and elucidation of the nanocrystal formation process and ion diffusion in halide perovskite-metal organic framework composite materials.

研究分野：Organic materials nanoscience

キーワード：単一分子分光 ハロゲン化ペロブスカイト 量子ドット

1. 研究開始当初の背景

有機無機ハロゲン化ペロブスカイトが次世代の光・電子デバイスの材料として注目されている。その中、低次元ハロゲン化ペロブスカイト、特にペロブスカイトナノ結晶及び量子ドットが優れた光物理的特性を持ち、発光デバイス、ディスプレイ、レーザーなどへの応用が大きく期待されている。しかし、ハロゲン化ペロブスカイトを発光体として用いた電界発光デバイスの効率が低いことが課題として残っている。本研究では、単一粒子分光法を用い、ハロゲン化ペロブスカイトナノ結晶の基礎的な光物理特性を解明することに着目する。本研究の成果はナノスケール光・電子デバイスの研究開発へのフィードバックが期待され、材料科学および物理化学の分野にも大きなインパクトを与えることも期待される。

2. 研究の目的

本研究では、単一粒子分光法を用い、ハロゲン化ペロブスカイトナノ結晶の基礎的な光物理特性を解明することを目的にする。ペロブスカイトの構造および表面特性と発光特性の関係に注目し、フォトルミネセンスおよび電界発光の点滅 (ブリンキング)、スペクトル拡散などの現象を明確にする。得られた結果による電界発光デバイスの効率や安定性の向上も目的にする。

3. 研究の方法

単一分子蛍光分光法および原子間力顕微鏡を用い、ハロゲン化ペロブスカイトナノ結晶一個一個の蛍光スペクトル、蛍光寿命、フォトブリンキング、光物理的特性を解析する。また、顕微鏡用の有機電界発光デバイスを作成し、ハロゲン化ペロブスカイト単一ナノ結晶の電界発光の測定および解析を行う。

4. 研究成果

4. 1. CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶における電界発光及びフォトルミネセンスの同時測定

ハロゲン化ペロブスカイトナノ結晶は、発光デバイスやレーザーの有望な材料として研究されている。しかし、このようなナノ結晶から作られた電界発光デバイスは、発光効率が低いという問題が多い。本研究では、単一粒子分光法を用い、CsPbBr₃ ペロブスカイトの個々のナノ結晶で電界発光およびフォトルミネセンスを比較した。ペロブスカイトナノ結晶は、電界発光デバイスの発光層として使用される導電性マトリックス内でナノ結晶の凝集体として分散される。電界発光では、エネルギーの低いより大きなナノ結晶への効率的な電荷移動が起こり、結果として凝集体内のごく一部のみのナノ結晶が発光する。これにより、発光するナノ結晶の発光点滅 (ブリンキング) 起こし、効率の低下がもたらされる (図1)。

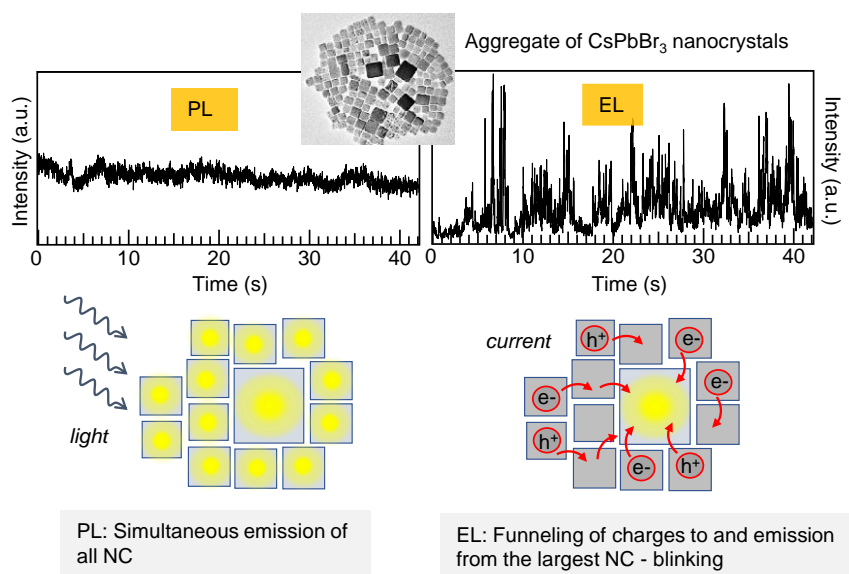


図1. フォトルミネセンス (PL、左側) と電界発光 (EL、右側) の同時測定

一方、同じナノ結晶の凝集体からのフォトルミネセンスでは、個々のナノ結晶間のエネルギー移動が起こらず、点滅の現象が見られない。電界発光とフォトルミネセンスの両方で同等

の励起効率の条件下では、電界発光の量子収率は、フォトルミネセンスの約 36%になっていることが分かった。

4. 2. リガンド交換による単一 CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶の点滅の抑制

個々のペロブスカイトナノ結晶（量子ドット）における発光の点滅は、発光量子収率の低下の原因になり、ペロブスカイトナノ結晶の応用に対する障害となっている。点滅の原因は、電荷トラップとして機能するナノ結晶表面の構造欠陥があげられる。欠陥を減らすには、表面により強く結合するリガンドで表面を覆うことである。本研究では、CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶表面でのリガンド交換が発光の点滅に与える影響について調べた。ナノ結晶合成で使用されるオレイン酸およびオレイルアミンリガンドを第 4 級アミンリガンドに置き換えると、発光量子収率が大幅に増加する。同時に、単一粒子点滅特性に大幅な改善が見られる（図 2）。確率密度関数を使用した統計分析では、リガンド交換によって発光のオン時間帯が長くなり、オフ時間が短くなる。また、オン時間帯の割合が高くなることも分かった。この手法では、ペロブスカイトナノ結晶の発光特性が大幅に改善できることが解明した。

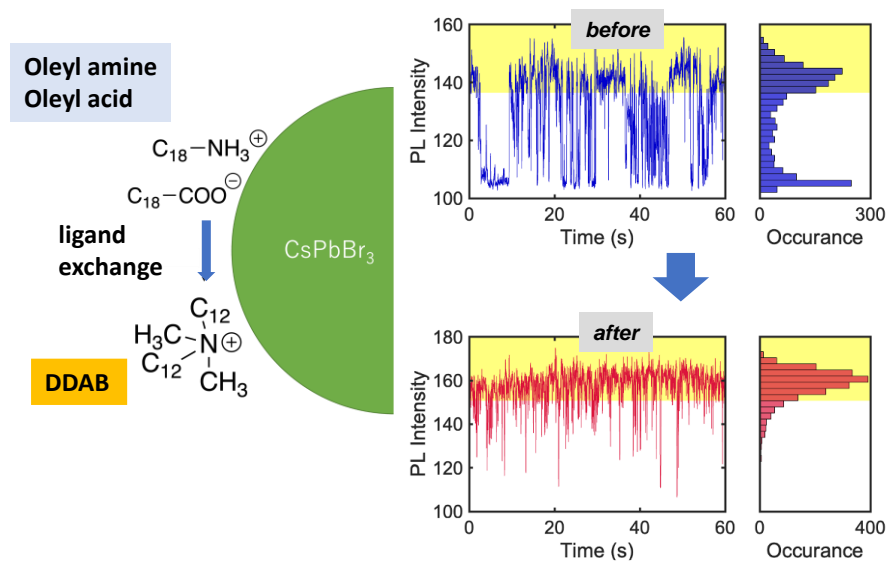


図 2. CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶表面でのリガンド交換による点滅の改善

4. 3. ハロゲン化ペロブスカイト・金属有機構造体複合材料におけるナノ結晶形成とイオン拡散

全無機ペロブスカイト (CsPbX₃) と金属有機構造体 (MOF) を組み合わせることにより、高効率なオプトエレクトロニクスデバイスへの応用が大いに期待される。本研究では、一連の CsPbX₃・MOF (X = Cl, Br) 複合材料を用い、局所的なイオン環境が結晶化速度と局所的なフォトルミネッセンス特性に与える影響を調べた（図 3）。蛍光顕微分光法による結晶成長過程のリアルタイムモニタリングにより、埋め込まれた混合ハロゲン化ペロブスカイトに大きな組成の不均一性があることが分かった。この不均一性は、個々のナノ結晶の局所的なイオン環境の違いによって生じる。さらに、組成の不均一性は動的な現象である。そのダイナミクスは、数十秒の時間スケールで個々のナノ結晶のスペクトル変動として現れる。マイクロメートルの距離にわたって相関する組成の変化は集団的なイオン拡散を表していることが明らかになった。

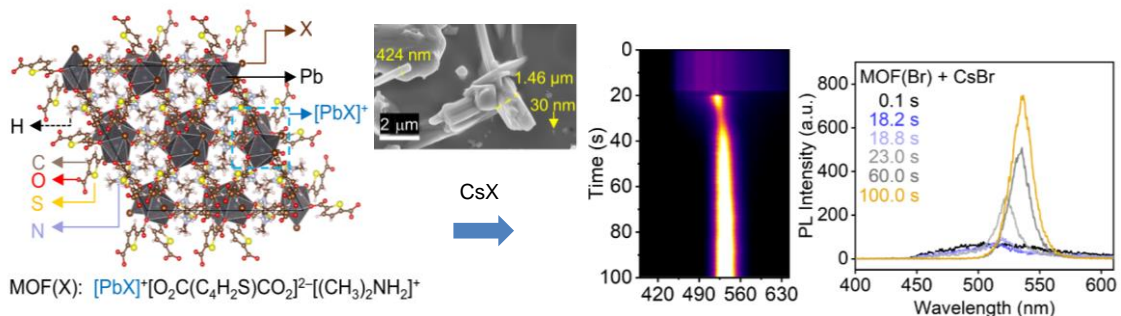


図 3. ハロゲン化ペロブスカイト・金属有機構造体複合材料の作成法およびナノ結晶成長過程のリアルタイムモニタリング

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 9件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Agarwal Anubha, Omagari Shun, Vacha Martin	4. 巻 7
2. 論文標題 Nanoscale Structural Heterogeneity and Efficient Intergrain Charge Diffusion in a Series of Mixed MA/FA Halide Perovskite Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 2443 ~ 2449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenerylett.2c01271	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 該当する
1. 著者名 Ueda Keisuke, Aizawa Miho, Shishido Atsushi, Vacha Martin	4. 巻 13
2. 論文標題 Real-time molecular-level visualization of mass flow during patterned photopolymerization of liquid-crystalline monomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 25-1 ~ 25-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-021-00292-1	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 該当する
1. 著者名 Furuya Ryotaro, Omagari Shun, Tan Qiwen, Lokstein Heiko, Vacha Martin	4. 巻 143
2. 論文標題 Enhancement of the Photocurrent of a Single Photosystem I Complex by the Localized Plasmon of a Gold Nanorod	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 13167 ~ 13174
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c04691	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 該当する
1. 著者名 Goto Yuma, Omagari Shun, Sato Ryuma, Yamakado Takuya, Achiwa Ryo, Dey Nilanjan, Suga Kensuke, Vacha Martin, Saito Shohei	4. 巻 143
2. 論文標題 Dynamic Polymer Free Volume Monitored by Single-Molecule Spectroscopy of a Dual Fluorescent Flapping Dopant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14306 ~ 14313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06428	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 該当する

1. 著者名 Yan Hao, Tseng Tzu-Wei, Omagari Shun, Hamilton Iain, Nakamura Tomonori, Vacha Martin, Kim Ji-Seon	4. 巻 156
2. 論文標題 Dynamic molecular conformational change leading to energy transfer in F8-5% BSP copolymer revealed by single-molecule spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 074704 ~ 074704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0080406	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 該当する

1. 著者名 Sharma Dharmendar Kumar, Hirata Shuzo, Vacha Martin	4. 巻 222
2. 論文標題 Energy localization vs. charge funneling in aggregates of CsPbBr3 perovskite nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Luminescence	6. 最初と最後の頁 117119 ~ 117119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jlumin.2020.117119	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 該当する

1. 著者名 Nakamura Tomonori, Vacha Martin	4. 巻 11
2. 論文標題 Mechanically Induced Conformation Change, Fluorescence Modulation, and Mechanically Assisted Photodegradation in Single Nanoparticles of the Conjugated Polymer Poly(9,9-dioctylfluorene)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3103 ~ 3110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00939	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 該当する

1. 著者名 Tseng Tzu-Wei, Yan Hao, Nakamura Tomonori, Omagari Shun, Kim Ji-Seon, Vacha Martin	4. 巻 14
2. 論文標題 Real-Time Monitoring of Formation and Dynamics of Intra- and Interchain Phases in Single Molecules of Polyfluorene	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 16096 ~ 16104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c08038	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 該当する

1. 著者名 Sharma Dharmendar Kumar, Hirata Shuzo, Vacha Martin	4. 巻 10
2. 論文標題 Single-particle electroluminescence of CsPbBr ₃ perovskite nanocrystals reveals particle-selective recombination and blinking as key efficiency factors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-12512-y	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 該当する

1. 著者名 Nakamura Tomonori, Omagari Shun, Liang Xiaobin, Tan Qiwen, Nakajima Ken, Vacha Martin	4. 巻 17
2. 論文標題 Simultaneous Force and Fluorescence Spectroscopy on Single Chains of Polyfluorene: Effect of Intra-Chain Aggregate Coupling	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 8074 ~ 8082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c09773	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 Agarwal Anubha, Omagari Shun, Vacha Martin	4. 巻 15
2. 論文標題 Air-stable mixed cation lead halide perovskite films and microscopic study of their degradation process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 10642 ~ 10650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3NR02003G	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 Takagi Toranosuke, Omagari Shun, Vacha Martin	4. 巻 25
2. 論文標題 Suppression of blinking in single CsPbBr ₃ perovskite nanocrystals through surface ligand exchange	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19004 ~ 19012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP01844J	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 Wu Xiayan, Omagari Shun, Gao Jinwei, Vacha Martin	4. 巻 12
2. 論文標題 In Situ Monitoring of Nanocrystal Formation and Ion Migration in Lead Halide Perovskite Metal-Organic Framework Composites	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2301479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202301479	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 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Martin Vacha
2. 発表標題 Electroluminescence at the nanoscale: Single-molecule and single-particle spectroscopy of conjugated polymers and perovskite nanocrystals
3. 学会等名 13th International Conference of Electroluminescence and Optoelectronic Devices, London, UK (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Vacha Martin
2. 発表標題 Single-particle electroluminescence and photoluminescence spectroscopy of organic semiconductors and perovskite nanocrystals
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Vacha Martin
2. 発表標題 Single-Molecule Spectroscopy in Physics and Chemistry of Materials: From Conjugated Polymers and Perovskite Nanocrystals to Photosynthetic Systems
3. 学会等名 RIES-Hokudai International Symposium (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Vacha Martin
2. 発表標題 Excitonic coupling phenomenon directly revealed on single chains of polyfluorene by combined force spectroscopy and fluorescence microscopy
3. 学会等名 30th International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Vacha Martin
2. 発表標題 Nanoscale photophysical properties and real-time in situ dynamics of halide perovskite films and nanocrystals
3. 学会等名 31st International Conference on Photochemistry (ICP 2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Vacha研究室 http://vacha.mat.mac.titech.ac.jp/

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