

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05242

研究課題名（和文）光の力学作用を利用したペロブスカイト結晶のバンドギャップ制御

研究課題名（英文）Optical control of bandgaps of lead halide perovskites

研究代表者

柚山 健一（Yuyama, Ken-ichi）

大阪公立大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：20786355

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：光圧による局所濃度上昇を利用し、ペロブスカイト単一結晶のハロゲン交換反応を位置選択的に誘起した。ヨウ化物イオンを含む前駆体溶液中で $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶表面にレーザーを照射すると、照射位置でのみ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br/I})_3$ が形成し、ヘテロバンド構造の作製に成功した。レーザーを走査することにより、臭素・ヨウ素イオンの組成比が異なる傾斜バンド構造の作製を行ったが、結晶の安定性に課題が残った。ペロブスカイト前駆体の光捕捉のメカニズム解明のために、モデル化合物としてイオン液体の光捕捉を行った。ナノクラスタ形成がイオン化合物の局所濃度上昇に重要な役割を果たしていることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代半導体材料であるハロゲン化金属ペロブスカイトは、様々な光・電子デバイスへの応用が期待されている。空間的に変調されたバンドギャップ構造をもつペロブスカイトの単一結晶は、電子とホールを狭バンドギャップ領域に集めることができる。そのため、特定の位置で電流や発光を取り出すことができる高効率な光電変換・発光デバイスの開発につながる。また、光圧によるペロブスカイト前駆体の局所濃度上昇において、ナノクラスタ形成が重要な役割を果たしていることを見出された。今後、イオン化合物を対象とした光捕捉研究への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：We demonstrated site-specific halogen exchange reactions of lead halide perovskites through local concentration increase in precursors with the use of optical forces. We focused a continuous-wave near-infrared laser beam onto the surface of a  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  crystal in a precursor solution containing iodide ions, then  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br/I})_3$  with a narrower bandgap was formed at the irradiated position. Thus, we succeeded in fabricating a perovskite crystal with a hetero-band structure. We also prepared a graded bandgap structures with different composition ratios of bromine and iodine ions by scanning the laser beam. However, the resultant crystal was unstable, preventing spectroscopic analysis. In order to understand how optical forces act on perovskite precursors, we performed optical trapping experiments for ionic liquids as a model compound. We found that nano-clustering plays an important role in trapping ionic compounds.

研究分野：光物理化学

キーワード：ペロブスカイト 光圧 光ピンセット ハロゲン交換反応 顕微分光 ヘテロバンド構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

次世代半導体材料であるハロゲン化金属ペロブスカイトは、三種類の成分から構成され  $ABX_3$  と表される。異種ハロゲンイオンを混合した  $AB(X_1X_2)_3$  を作製することにより、バンドギャップを任意に調節することができる。 $AB(X_1)_3$  結晶中に混合ハロゲン化ペロブスカイト  $AB(X_1X_2)_3$  を部分的に作製すると、バンドギャップは空間的に変調される。 $AB(X_1)_3$  の結晶中に  $AB(X_1X_2)_3$  を作製するには、ハロゲン交換反応を空間選択的に誘起すればよい。 $AB(X_1)_3$  結晶を結晶中とは異なるハロゲンイオン ( $X_2$ ) にさらすと、自発的なハロゲン交換反応により  $AB(X_1X_2)_3$  が形成する。海外のグループは、電子線リソグラフィ技術を応用することにより、ペロブスカイト結晶上に高分子マスクパターンを作製し、無マスク領域においてのみ交換反応を誘起することに成功している (PNAS, 2017, 114, 7216-7221)。しかしながら、そのプロセスは複雑で高額な大型装置が必要である。ハロゲン交換反応を室温・大気圧下のプロセスで局所的に制御する手法の開発は、ペロブスカイト研究の課題の一つである。

### 2. 研究の目的

ハロゲン交換反応は、ハロゲンイオン濃度に大きく依存する。外部刺激によりハロゲンイオンの局所濃度を上げれば、場所・時間を制御してハロゲン交換反応を誘起することができる。本研究では、ハロゲンイオンの局所濃度上昇を誘起できる光操作法を開発し、能動的にハロゲン交換反応を制御することにより、ペロブスカイト結晶のバンドギャップを空間的に変調することを目的とする。

### 3. 研究の方法

光の力学作用である光圧を利用した光ピンセットは、ナノからマイクロメートルサイズの微小な物体を非接触かつ非破壊的に捕捉・操作することができる手法である。ペロブスカイト結晶表面に光圧を作用させ、ハロゲンイオンを含むペロブスカイト前駆体の濃度上昇を誘起する。この局所濃度上昇により、集光点近傍においてのみハロゲン交換反応を誘起する。空間変調したバンドギャップ構造をもつペロブスカイト結晶の光学特性を、顕微発光分光を用いて評価する。

### 4. 研究成果

ヨウ化物イオンを含む前駆体溶液中で  $CH_3NH_3PbBr_3$  結晶の表面に集光レーザーを照射すると、集光点近傍においてのみハロゲン交換反応が誘起された。レーザー照射位置でのみ  $CH_3NH_3Pb(BrI)_3$  が形成し、発光が緑から赤色に変化した (図 1)。レーザーを走査することにより、複数の位置で  $CH_3NH_3Pb(BrI)_3$  を作製することにも成功し、バンドギャップが非連続的に変わるヘテロバンド構造の作製に成功した。

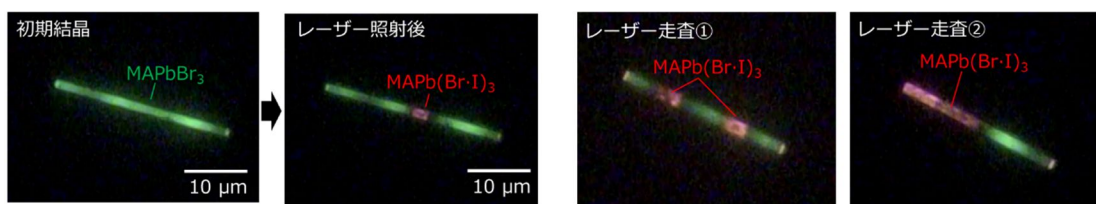


図 1. ヘテロバンド構造ペロブスカイト結晶の作製

一方、臭化物イオンを含む溶液中で同様の実験を行うと、集光点近傍においてのみ結晶中のハロゲン欠陥濃度が下がることを見出した。それに伴い、発光強度が増大し発光寿命が長くなった (図 2)。ペロブスカイト前駆体の局所濃度上昇により、結晶中のハロゲン欠陥へのイオンドーピングが起こることが明らかになった。さらに、ヨウ化物イオンを含む前駆体溶液にこの結晶をさらすと、レーザー未照射の部分でのみハロゲン交換反応が起こることを見出した。このように、ハロゲン欠陥を利用したバンドギャップ制御に成功した。

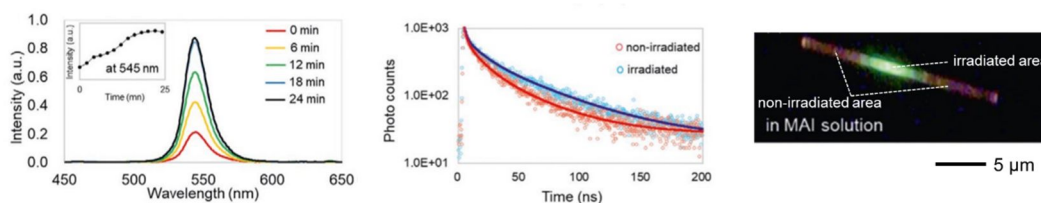


図 2. ハロゲン欠陥へのイオンドーピングによる光学特性の変化とハロゲン交換反応

ペロブスカイト前駆体の光捕捉のメカニズム解明のために、モデル化合物としてイオン液体の光捕捉を行った。イオン液体を構成するアニオン・カチオンはサイズが小さく直接光捕捉することは難しい。一方、数十 nm のクラスターを形成するイオン液体は光捕捉することができ、集光点において集合体を形成することが明らかとなった。ナノクラスター形成がイオン化合物の局所濃度上昇に重要な役割を果たしていることを見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Islam Md Jahidul, Shahjahan Md, Yuyama Ken-ichi, Biju Vasudevanpillai	4. 巻 2
2. 論文標題 Remote Tuning of Bandgap and Emission of Lead Perovskites by Spatially Controlled Halide Exchange Reactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 403 ~ 408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.0c00036	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 Shahjahan Md, Yuyama Ken ichi, Okamoto Takuya, Biju Vasudevanpillai	4. 巻 6
2. 論文標題 Heterojunction Perovskite Microrods Prepared by Remote Controlled Vacancy Filling and Halide Exchange	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Technologies	6. 最初と最後の頁 2000934 ~ 2000934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admt.202000934	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 Masuhara Hiroshi, Yuyama Ken-ichi	4. 巻 72
2. 論文標題 Optical Force-Induced Chemistry at Solution Surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Annual Review of Physical Chemistry	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) 10.1146/annurev-physchem-090419-044828	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 Tanaka Maho, Kuramichi Itsuki, Tsuboi Yasuyuki, Yuyama Ken-ichi	4. 巻 61
2. 論文標題 Confinement and aggregation of colloidal particles in an ionic liquid microdroplet formed by optical tweezers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 100901 ~ 100901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac8c0d	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 Tanaka Maho, Tsuboi Yasuyuki, Yuyama Ken-ichi	4. 巻 58
2. 論文標題 Formation of a core-shell droplet in a thermo-responsive ionic liquid/water mixture by using optical tweezers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 11787 ~ 11790
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc02699f	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6件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 柚山健一
2. 発表標題 レーザー光の力学作用を利用した物質操作
3. 学会等名 千葉大応物スチューデントチャプター (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken-ichi Yuyama
2. 発表標題 Manipulation of molecules and nanoparticles by optical forces
3. 学会等名 CEFMS (Center for Emergent Functional Matter Science) Lecture, National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken-ichi Yuyama
2. 発表標題 Optical Manipulation at Interfaces and Application to Semiconductor Materials
3. 学会等名 2020年web光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柚山健一
2. 発表標題 界面での分子・ナノ粒子の光間にピューション
3. 学会等名 分子研研究会（オンライン）「ナノ空間で光が織りなす分子操作・化学反応制御の新展開」（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柚山健一、エムディーシャヒダグリスラム、エムディーシャジャハン、ヴァスデヴァンピライビジュ、坪井泰之
2. 発表標題 光圧によるハロゲン化鉛ペロブスカイトのイオン交換反応制御
3. 学会等名 光圧によるナノ物質操作と秩序の創生 第5回公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柚山健一、田中真穂、坪井泰之
2. 発表標題 集光レーザー型光ピンセットによる温度応答性イオン液体の液滴形成
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

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------