有害元素フリーの高効率青色発光体を実現

東京工業大学 科学技術創成研究院の細野秀雄教授と元素戦略研究センターの金正煥助教ら研究グループは、ペロブスカイトに類似した構造を持つ物質 Cs3Cu2I5 が青色発光し、その量子効率が 90%以上あることを見出しました。この物質は、大気中でも安定で、溶液から容易に成膜することが可能です。

ペロブスカイト型発光材料の研究は世界的に盛んに行われていますが、材料に鉛やカドミウムを含んだものが多く、このような有害成分を含まずに安定で高い発光効率を示す物質が求められていました。今回の発光物質はこのニーズに応えるものです。また、新たに見出した黄色発光物質を組み合わせることで、白色発光する LED の作製にも成功しました。

本研究成果はドイツ科学誌「Advanced Materials」に速報としてオンライン版に 2018 年 9 月 14 日付で公開されました。

今回、有害な元素あるいは化学的に弱い有機物を含まない高効率な無機発光物質として Cs3Cu2I5（以後 CCI325）に注目しました。この物質は、CuI4 の 4 面体が 2 つ連結したユニットが Cs イオンで囲まれている構造をとっています（図 1）。

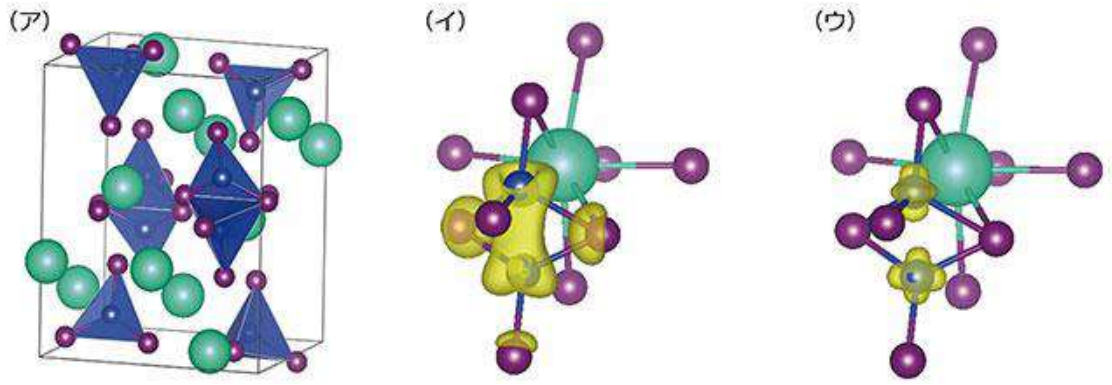

図 1.Cs3Cu2I5 の結晶構造（緑：セシウム Cs、青：銅 Cu、紫：ヨウ素 I)、密度汎関数計算から得られた（イ）伝導帯下端および（ウ）価電子帯上端の電荷密度

この Cu＋の 2 量体が発光中心のため、電子的には 0 次元と見做すことができます。効率の高い発光には光で励起した際に生じる励起子が、室温でも十分に安定である必要があります。この物質中での励起子の結合エネルギーは、およそ 500 meV もあり、室温の熱エネルギーの 20 倍に相当します。これまでの 3 次元的電子構造をもつ無機ペロブスカイト発光体よりも 1 桁大きな値になります。この強い結合エネルギーは、電子系が 0 次元のために励起子が強く閉じ込められた結果と考えることができます。

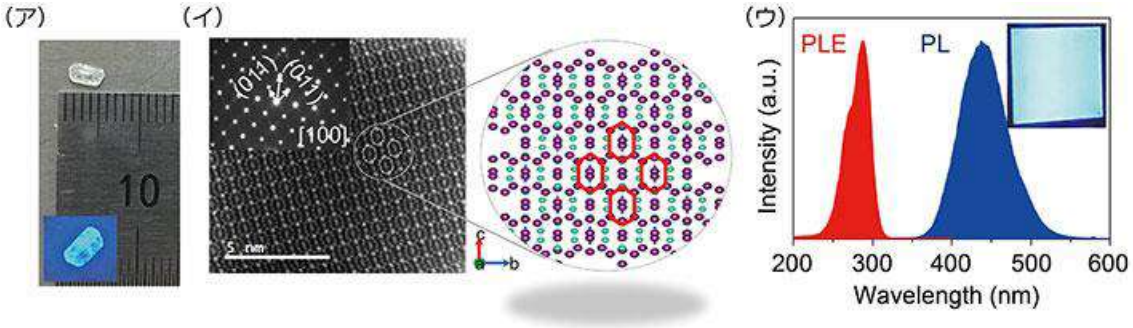

図 2.Cs3Cu2I5 単結晶の（ア）発光している試料の写真および（イ）高分解能電子顕微鏡による原子配列像（ウ）溶液法で作製された薄膜の発光（PL）および励起（PL）E スペクトル

この物質は単結晶だけでなく、薄膜も溶液から合成することができます。発光のピーク波長は 430 nm 付近に存在し、強い青色発光を示します（図 2）。そして、発光の量子効率は単結晶で 90%以上、溶液からスピンコート[用語 4]で作製した薄膜でも 60%以上で、これまで報告された無機ペロブスカイト発光体の中では最も高効率です（表 1）。

	電子構造の次元	State	発光中心(nm)	量子効率(%)
$CH_3NH_3PbBr_3$	3D	QD in solution	432	> 40
$CsPbCl_{1.5}Br_{1.5}$	3D	QD in solution	455	37
$Cs_3Sb_2Br_9$	2D	QD in solution	410	46
$C_4N_2H_{14}PbBr_4$	1D	Single crystal	475	20
$Cs_3Bi_2Cl_9$	0D	QD in solution	~400	0.09
$MA_3Bi_2Br_9$	0D	QD in solution	430	12
$Cs_3Cu_2I_5$	0D	Thin film (Spin coating)	~445	62.1
		Single crystal		91.2

表 1. 従来のハライド系青色発光体との量子効率の比較

作製した薄膜を大気中に 2 ヵ月間放置しても発光効率は低下しませんでした。さらに、新たに開発した黄色発光体と組み合わせると白色発光します。また LED を試作し、動作できることも確認しました。

今後、電子注入層と正孔注入層を最適化することで高い電流効率が得られると考えられます。

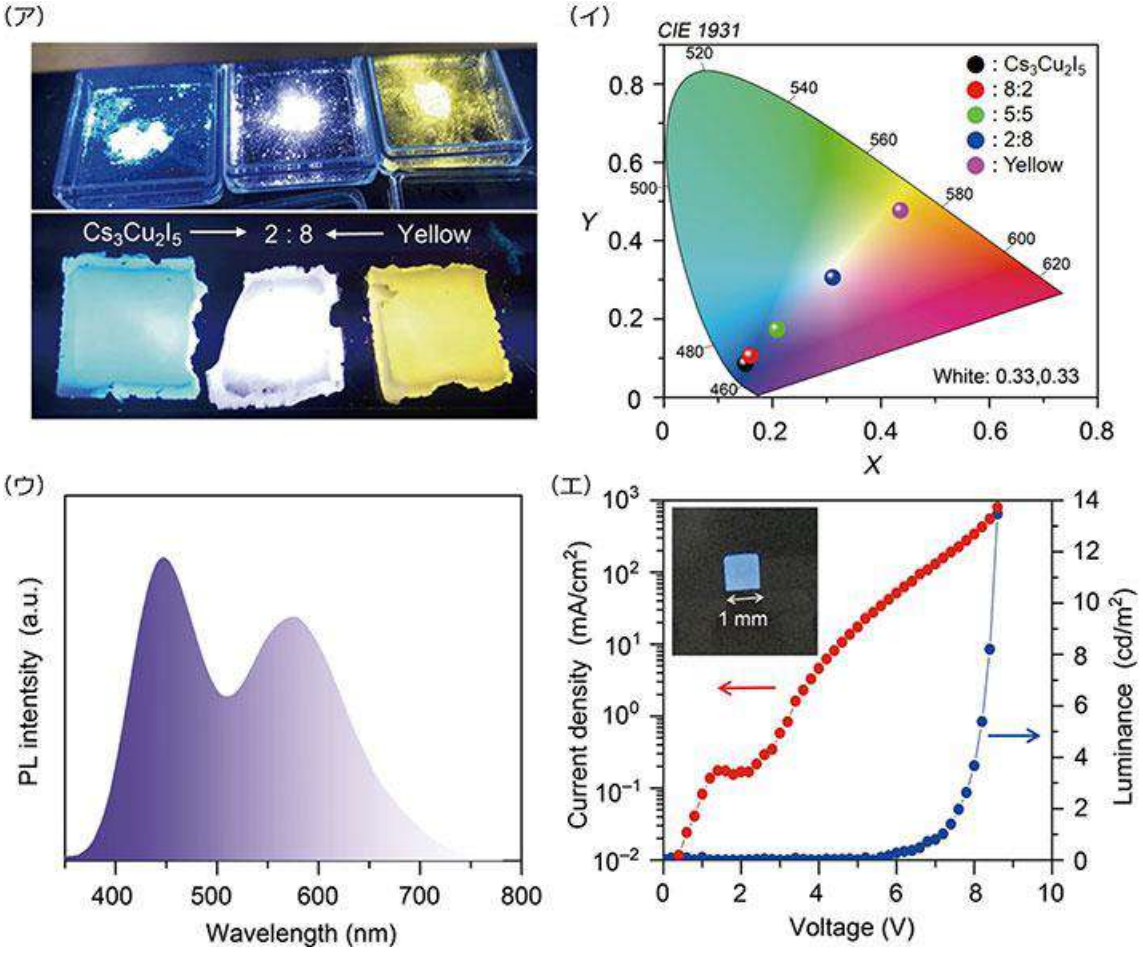

図 3.（ア）青色発光の Cs3Cu2I5 と新規黄色発光体の粉末を混合し、白色フィルムを作製（イ）混合比に伴う色度の変化（ウ）白色フィルムの PL スペクトル（エ）Cs3Cu2I5 を発光層に用いた青色発光ダイオード

日文发布全文 https://www.titech.ac.jp/news/2018/042402.html