

特異な電子構造を有するハロゲン化物の光物性、そして エレクトロルミネッセンス特性との相関性

東京工業大学 元素戦略研究センター 金正煥

Photophysical and Electroluminescent Properties of Metal Halides with Unique Electronic Structure

Junghwan Kim

Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology

非ペロブスカイト型ハロゲン化物の次元性と発光特性、さらに EL 特性との相関を調べた。複合アニオンに着目することにより新物質である $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ を見出すことに成功した。 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ は $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]^{5-}$ の多面体がジグザグに 1 次元的に繋がったような形状をしていることから従来の 0 次元的電子構造を有する $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ よりも優れた電気的性質が期待された。しかし、電子構造を調べた結果、 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ も価電子帯の強い局在性により、電子構造は 0 次元的であることがわかり、EL 素子への応用が難しいと考えられた。一方、本研究では複合アニオンを用いた新材料探索やハロゲン化物の大気安定性などについての貴重な指針が得られたと考えられる。

Correlation among dimensionality, luminescent properties and electroluminescent (EL) properties was investigated based on non-perovskite metal halides. By focusing on mixed-anion system, the new phase of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ is discovered. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ consists of 1D $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]^{5-}$ chains and charge-balancing Cs^+ cations. In this respect, it was expected that the electrical property of 1D $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ is superior to that of 0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$. Nevertheless, it is revealed that the localized nature of the valence band maximum of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ is responsible for poor EL performance. This result suggests that the dimensionality in electronic structure is more crucial than that in crystal structure. On the other hand, it is revealed that air-stability of $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ is much better than conventional metal chloride.

1. はじめに

近年、ペロブスカイト型ハロゲン化物 (CsPbX_3 、 $X: \text{Cl, Br, I}$) は高い発光効率、優れた色純度、塗布法を用いた薄膜作製などの利点を持つことから大きな注目を集めている。しかし、 CsPbX_3 の含む毒性元素 (鉛) や大気不安定性は実用的応用を妨げる大きな要因となっている。一連の先行研究としては、ペロブスカイト型ハロゲン化物 (CsPbX_3) の Pb のサイトを Sn、Ag などに置き換えたという報告が多数あるが、そのほとんどが量子効率や化学的安定性の低下などの否定的な結果を伴う。しかし、このような理由についての考察があまり行われておらず、また、既存のハロゲン化物 (CsPbX_3) の基礎物性についても不明な点が多い。一方、非ペロブスカイト型ハロゲン化物の電子構造に着目し、0 次元的光活性サイトを有する $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ を新たに見出すことに成功した。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ は 90% 以上の非

常に高い発光効率、また優れた大気安定性を示す。しかしながら、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ を発光層として用いたエレクトロルミネッセンス(EL)素子からはフォトルミネッセンス(PL)特性ほど優れたEL特性を得ることが極めて難しいということがわかった。これは $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ の0次元的電子構造により電子と正孔の注入が困難であると考えられる。また、近年、量子ドットを含めた様々な低次元ハロゲン化物発光材料を用いたEL素子が報告されているが、そのほとんどが非常に高いPL効率を示すにも関わらず、EL特性はあまり良くない。これは $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ と同様に、低次元的電子構造により励起子束縛エネルギーが高まる効果により優れたPL特性が得られる一方、局在化された電子構造により電子と正孔の輸送性が劣ってしまうトレードオフの関係があることが考えられる。従って、本研究では、既存および新規ハライド化物発光材料の電子構造の次元性とEL特性の相関性を調べる。

2. 結果と考察

これまでに報告された高効率発光特性を示す非ペロブスカイト型ハロゲン化物は主に $[\text{CuX}]$ の多面体を発光中心とするものが殆どで、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 、 CsCu_2X_3 を含め Rb_2CuX_3 などがある(X:I,Br,Cl)。一方、発光中心である $[\text{CuX}]$ 多面体の次元性が非常に重要であると考えられる。 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ は、 Cs^+ イオンによって $[\text{CuX}]$ の発光中心が完全に隔離されているような0次元的電子構造を有しており、QDと同様に高い励起子閉じ込め効果が得られると考えられる。しかしながら、0次元の電子構造はエレクトロルミネッセンス素子には不向きであることが既に明らかにされている。このような観点で、より高次元の発光体を探索することが望ましい。

本研究ではより高次元の電子構造を有する新たな発光体を見出すため複合アニオン化合物に着目した。ペロブスカイト型ハロゲン化物(CsPbX_3)ではイオン半径が比較的ちかい2種のアニオンを用いて固溶体を作ることが可能である(例: $\text{CsPbBr}_{3-x}\text{I}_x$)。このように複合アニオンを用いると発光波長を幅広く変化できるといった利点がある。同様に、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ でも複合アニオンを用いた研究がすでに報告されているが、どれも $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ より発光特性や大気安定性が大きく劣化してしまうという結果になっている。また、電子構造が0次元であることから、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ の複合アニオン化はあまり効果的ではない。このような背景から本研究では、敢えてイオン半径が大きく異なるIとClから成る複合アニオン化合物を検討した。この2種のアニオンで $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ の固溶体が作れるとは考えにくい。一般的には $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ と $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ に相分離すると考えるのがふつうである。ただ、まったく新しい結晶相が生成される場合は別である。故に、IとClの複合アニオンを許容する新しい相があるかを調査した。その結果、 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ の新たな相の存在が確認された。

図1のように $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ は、 $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]^{5-}$ の多面体がジグザグの模様で1次元的に繋がっていることがわかる。特徴的なのはIイオンのみが多面体同士の結合位置に存在していることである。図2は光特性や大気安定性について調べた結果で

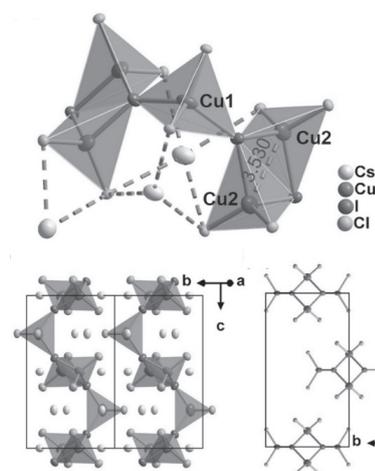


図1. $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ の結晶構造(白:Cs、青:Cu、紫:ヨウ素、緑:塩素)

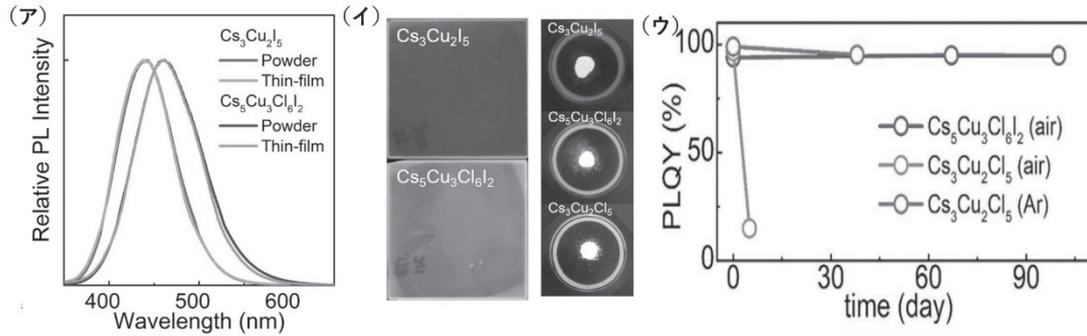


図2. (ア)Cs₃Cu₂I₅とCs₅Cu₃Cl₆I₂の発光スペクトルの比較、(イ)薄膜および粉末試料の発光写真、(ウ)従来のCs₃Cu₂Cl₅とCs₅Cu₃Cl₆I₂の大気安定性の比較。

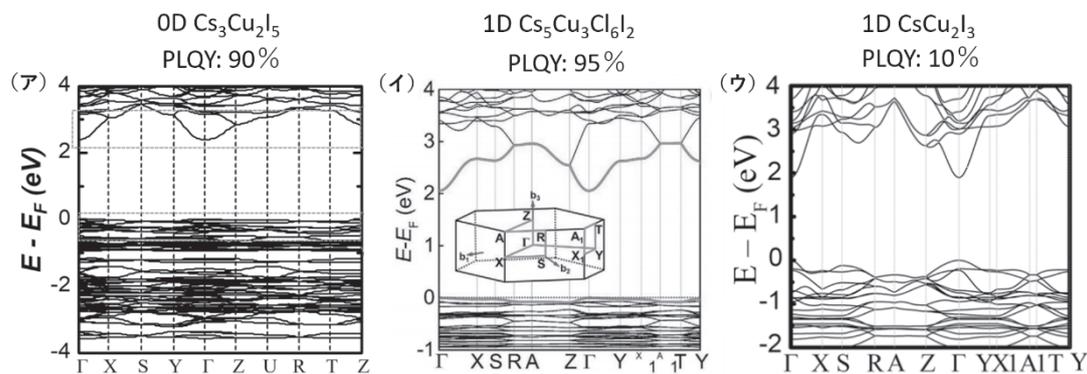


図3. 電子構造の比較。(ア)Cs₃Cu₂I₅、(イ)Cs₅Cu₃Cl₆I₂、(ウ)CsCu₂I₃

ある。Cs₅Cu₃Cl₆I₂の発光波長は460nmであり、既存のCs₃Cu₂I₅よりやや長波長側にシフトしていることがわかった。発光効率は95%と非常に高い値を示しており、これまでに報告された青色発光のハロゲン化物の中では最も高い値である。

一方、大気安定性の試験でも非常に良好な結果が得られた。図2(ウ)に示したように大気中でも90日間放置しても劣化はみられず、Cs₃Cu₂Cl₅が大気中で急速に劣化することと対照的である。塩化物発光体の大気での劣化については数多く報告されている。ここで注目すべきことはCs₅Cu₃Cl₆I₂も塩素がアニオンの75%を占めるが、Cs₃Cu₂Cl₅よりもかなり優れた大気安定性を示すことである。また、Cs₃Cu₂I₅と同レベルの安定性を示していることから、Cs₅Cu₃Cl₆I₂においてIイオンが多面体同士の結合するサイトを占有し、かつ価電子帯のトップを塩素イオンに代わって支配していることが、大きく影響していると考えられる。一方、従来の0次元Cs₃Cu₂I₅よりも高い電気的性質を期待されたので、Cs₅Cu₃Cl₆I₂発光層を用いたEL素子を作製したが、結果的に良好な結果は得られなかった。また、得られたEL特性からはCs₃Cu₂I₅と同等にCs₅Cu₃Cl₆I₂の電気的性質がよろしくないことがわかった。このような理由を調べるためDFT計算を用いて電子構造を調べた。

図3は次元性、発光効率、そして電子構造の相関について比較したものである。Cs₅Cu₃Cl₆I₂とCsCu₂I₃は同じく1次元性材料に分類することができるが、PLQYはCs₅Cu₃Cl₆I₂が95%、CsCu₂I₃が10%と顕著な差がみられる。これに関しては価電子帯上端の局在性、つまり正孔の有効質量の違いによるものであると結論付けることができる。ほとんどの銅系ハロゲン化物発光体の発光は、自己束縛励起子から生じる。また、自己束

縛励起子の生成には、正孔が空間的に局在されていることが望ましい。 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ の伝導帯下端には比較的大きなバンド分散がみられる。よって、価電子帯頂上に生成した局在した正孔と伝導帯下端の遍歴性の高い電子から発光効率の高い自己束縛励起子が効率よく生成することと考えられる。

3. 結論

本研究では非ペロブスカイト型ハロゲン化物の次元性と発光特性、さらに EL 特性との相関を調べた。複合アニオンに着目することにより新物質である $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ を見出すことに成功した。 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ は $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2]^{5-}$ の多面体がジグザグに 1 次元的に繋がったような形状をしていることから従来の 0 次元的電子構造を有する $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ よりも優れた電氣的性質が期待された。しかし、電子構造を調べた結果、 $\text{Cs}_5\text{Cu}_3\text{Cl}_6\text{I}_2$ も価電子帯の強い局在性により、電子構造は 0 次元的であることがわかり、EL 素子への応用が難しいと考えられた。一方、本研究では複合アニオンを用いた新材料探索やハロゲン化物の大気安定性などについての貴重な指針が得られたと考えられる。

4. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

5. 参考文献

- 1) T. Jun, K. Sim, S. Iimura, H. Kamioka, M. Sasase, J. Kim, H. Hosono, *Advanced Materials*, **30** (2018) 1804547.
- 2) K. Sim, T. Jun, J. Bang, H. Kamioka, J. Kim, H. Hiramatsu, H. Hosono*, *Applied Physics Reviews*, **6** (2019) 031402.
- 3) T. Jun, T. Handa, K. Sim, S. Iimura, M. Sasase, J. Kim, Y. Kanemitsu, H. Hosono, *APL Materials*, **7** (2019) 111113. (IF: 5.096)
- 4) J. Li, T. Inoshita, T. Ying, A. Ooishi, J. Kim, H. Hosono, *Advanced Materials*, **32** (2020) 2002945. (IF: 30.849)
- 5) J. Kim, Y. Shiah, K. Sim, S. Iimura, K. Abe, M. Tsuji, M. Sasase, H. Hosono, *Advanced Science*, **9** (2022) 2104993 (IF: 16.81)