

## ペロブスカイト発光ダイオードの発光効率を4倍に向上させることに成功 -次世代型ディスプレイの開発が加速-

金属ハライドペロブスカイト<sup>\*1</sup>は太陽電池の光吸収材料として注目を集めています。その光電変換効率は、シリコン太陽電池に匹敵する25.2%に到達しています。また、金属ハライドペロブスカイトは発光ダイオード(LED)の発光材料としても有望です。しかしペロブスカイトLEDの発光効率には問題が残されており、発光効率を向上させる技術の確立が望まれていました。

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センターの安達 千波矢教授、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所の松島 敏則准教授、Changchun Institute of Applied Chemistry (中国)のQin Chuanjiang (シン センコウ)教授は、京都大学化学研究所、Chinese Academy of Sciences (中国)、Sorbonne Université (フランス)、CNRS-Université de Strasbourg (フランス)と共同で、適切な有機材料を選択することによって、擬二次元ペロブスカイトLEDの発光効率を約4倍に向上させることに成功しました。

ペロブスカイト薄膜は簡単に作製でき、色純度が高い発光を示します。そのため、ペロブスカイトLEDは低コスト・高色純度な次世代型ディスプレイ用途として期待されています。本手法を用いればペロブスカイトLEDの発光効率を大幅に向上させることができるために、ディスプレイ産業分野に大きなインパクトがあります。また、本手法を用いればペロブスカイトからのレーザー発振特性の向上も期待でき、医療や通信分野にも貢献できます。

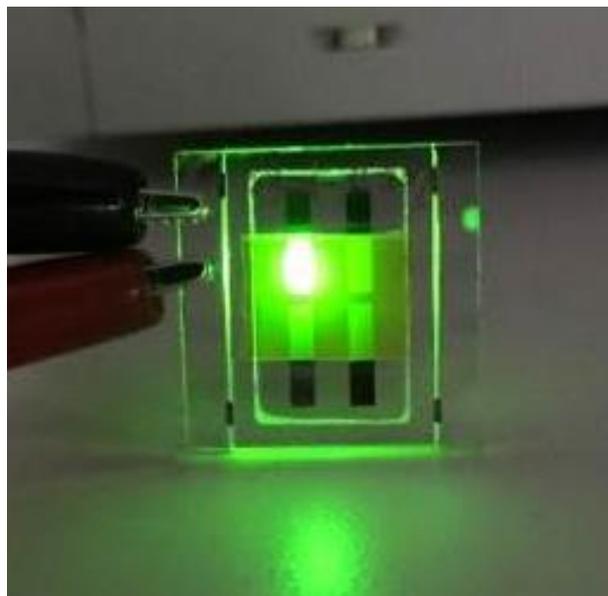
本研究成果は科学技術振興機構(JST)ERATO「安達分子エキシトン工学プロジェクト」(JPMJER1305)及びCREST(JPMJCR16N3)、の一環で得られ、また、日本学術振興会科学研究費、キヤノン財団、韓国のPohang Accelerator Laboratoryの支援を受けました。本研究成果は、令和元年11月12日(火)午前1時(日本時間)に『Nature Photonics』誌でオンライン公開されました。(タイトル: Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes、DOI: 10.1038/s41566-019-0545-9)。

### 研究者からひとこと：

ペロブスカイトデバイスの性能は急激に向上している一方で、ペロブスカイトの動作機構は完全には明らかにされていません。本研究では、発光過程を詳細に解析することによりペロブスカイトLEDの発光効率を飛躍的に向上させることに成功しました。



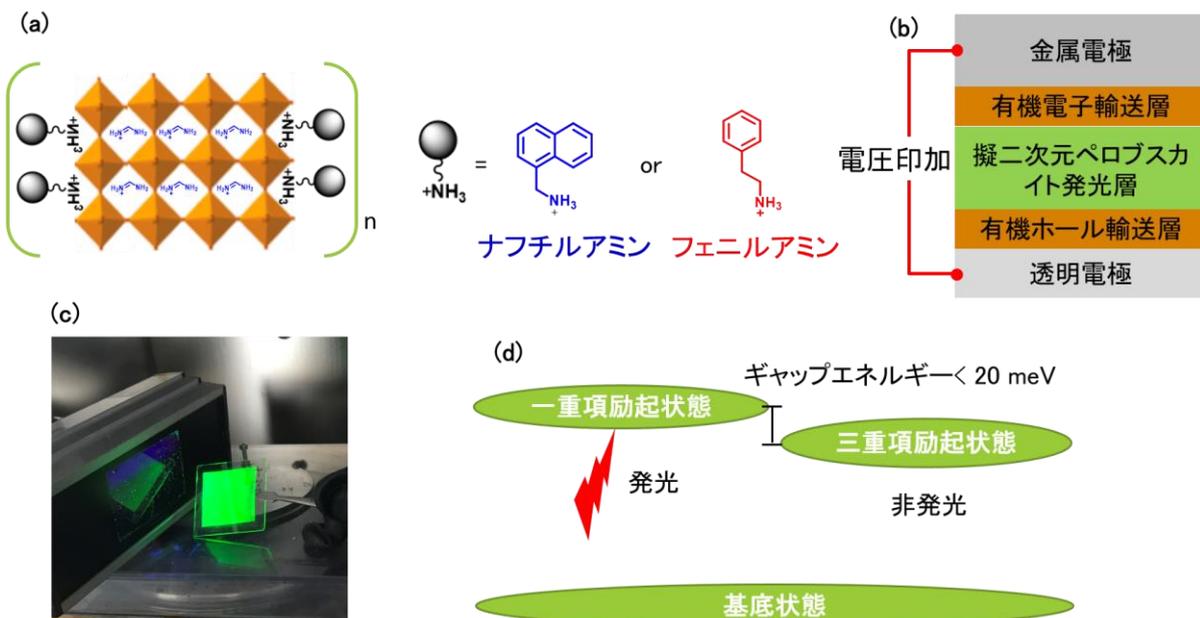
左から Qin 教授、安達教授、松島准教授



本研究で開発した明るく発光するペロブスカイトLED

## 【研究概要】

LED の発光材料として用いた擬二次元ペロブスカイトは金属ハロゲンと有機アミンで構成されます。擬二次元ペロブスカイト中で電子とホール<sup>※2</sup> が再結合すると一重項励起状態と三重項励起状態<sup>※3</sup> が 1:3 の比で形成されます。擬二次元ペロブスカイトの有機アミンとしてナフチルアミンを用いた場合には、擬二次元ペロブスカイト中で形成された三重項励起状態エネルギーはナフチルアミンへと移動し消滅しました。これは、ナフチルアミンの三重項励起状態エネルギー準位が擬二次元ペロブスカイトの三重項励起状態エネルギー準位よりも低い位置にあるためです。その結果、発光に関与するのは 1/4 の割合で形成された一重項励起状態のみでした。ところが、有機アミンとしてフェニルアミンを用いた場合、高い三重項励起状態エネルギー準位を持つフェニルアミンへのエネルギー移動は生じないために、擬二次元ペロブスカイトの三重項励起状態エネルギーを発光に利用できるようになりました。本研究では三重項励起状態の物理を解明し、その重要性を明らかにしました。



擬二次元ペロブスカイトの構造を(a)に示します。本研究で採用したペロブスカイトLED構造は、透明陽極／有機ホール輸送層／擬二次元ペロブスカイト発光層／有機電子輸送層／金属陰極です(b)。擬二次元ペロブスカイトに紫外線を照射すると一重項励起状態のみが形成され明るく発光します(c)。しかし、LED構造中では発光機構が異なります。ペロブスカイトLED中ではキャリアの再結合により一重項励起状態と三重項励起状態が 1:3 の比で形成されます(d)。通常は三重項励起状態からの発光は観測されません。ペロブスカイトにおいては一重項励起状態と三重項励起状態のギャップエネルギーが小さいため (<20meV)、これら状態間で移動が生じやすくなります。三重項励起状態が一重項励起状態へと変換されると、効率の良い発光が一重項励起状態から観測されます。ここで、擬二次元ペロブスカイトの有機アミンとしてナフチルアミンを用いると一重項励起状態に変換される前に三重項励起状態が消滅します。本研究では、三重項励起状態を消滅させないフェニルアミンを用いるとペロブスカイトLEDの発光効率が約4倍に向上することを見出しました。

## 【用語説明】

### ※1 金属ハライドペロブスカイト

金属ハライドペロブスカイトは  $ABX_3$  型のペロブスカイト構造を示します。Aサイトとしてメチルアミン、ホルムアミジニウムアミン、セシウムなど、Bサイトとしては  $Pb^{2+}$  や  $Sn^{2+}$  などの金属カチオン<sup>※4</sup>、Xサイトとしては  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  といったハロゲンアニオン<sup>※5</sup> が用いられます。  $BX_6$  八面体が頂点共有により連結されることにより 3次元構造が形成されます。  $BX_6$  骨格の持つ負の電荷と電氣的バランスを保つためにAサイトにカチオンが配置されます。比較的大きなナフチルアミンやフェニルアミンを添加すると、金属ハロゲン層の厚みを制御することができます。このペロブスカイトのことは擬二次元ペロブ

スカイトと呼ばれ、高い発光効率を示すことが知られています。金属ハライドペロブスカイトは太陽電池の光吸収層、LED の発光層、電界効果トランジスタの半導体層、レーザーデバイスの活性層などとして用いられます。

※2 電子とホール

電子は全ての物質を構成する素粒子でマイナスの電荷を持っています。材料から電子が一つ引き抜かれると空の部分ができます。この空の部分はプラスに帯電しておりホールと呼ばれます。

※3 一重項励起状態と三重項励起状態

電子の持つスピンには上向きと下向きの2つの状態があります。ある分子の最高被占軌道と最低空軌道のそれぞれに電子がある場合、スピンの逆向きであるのが一重項励起状態、スピンの同じ向きなのが三重項励起状態と呼ばれます。三重項励起状態から一重項基底状態へ戻る過程はスピン反転が伴うために禁制(非発光性)となります。

※4 カチオン

正に荷電したイオンのこと。

※5 アニオン

負に荷電したイオンのこと。

【論文情報】

タイトル: Triplet management for efficient perovskite light-emitting diodes

著者: Chuanjiang Qin, Toshinori Matsushima, William J. Potscavage Jr, Atula S. D. Sandanayaka, Matthew R. Leyden, Fatima Bencheikh, Kenichi Goushi, Fabrice Mathevet, Benoît Heinrich, Go Yumoto, Yoshihiko Kanemitsu & Chihaya Adachi

掲載誌: Nature Communications

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0545-9>