

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：ペロブスカイトの基礎科学から応用展開

■ 2023年9月20日(水) 13:30 ~ 16:30 | 会場 A307 (熊本城ホール)

[20p-A307-1~9] ペロブスカイトの基礎科学から応用展開

千葉 貴之(山形大学)、 夫 勇進(理研)

シンポジウムスポンサー



13:30 ~ 14:00

[20p-A307-1] ペロブスカイト量子ドットの3次元配列制御

○夫 勇進¹ (1.理研 CEMS)

14:00 ~ 14:30

[20p-A307-2] ペロブスカイトナノ結晶に生成する多励起子の有効活用に向けて

○増尾 貞弘¹ (1.関西学院大生命環境)

14:30 ~ 15:00

[20p-A307-3] ペロブスカイト量子ドットの技術開発と市場動向

○浅倉 聡¹、柏木 幹文²、増原 陽人^{3,4} (1.伊勢化学、2.日本ゼオン、3.山形大院理工、4.山形大有機エッセ)

◆奨励賞エントリー

15:10 ~ 15:25

[20p-A307-4] 芳香族配位子置換したFA/CsPbBr₃ナノ結晶の開発と高性能LED○及川 凌輔¹、隅越 俊介¹、溝口 翔希¹、柳橋 健人¹、鈴木 陸央¹、千葉 貴之^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆奨励賞エントリー

15:25 ~ 15:40

[20p-A307-5] 無機配位子の被覆によるペロブスカイト量子ドットの耐熱性向上

○(M1C)大場 瞭¹、佐藤 亮太¹、大下 直晃¹、浅倉 聡²、柏木 幹文³、増原 陽人^{1,4} (1.山形大院理工、2.伊勢化学、3.日本ゼオン、4.山形大有機エッセ)

15:40 ~ 15:55

[20p-A307-6] 酸化亜鉛欠陥に起因した消光の低減による逆構造緑色ペロブスカイト量子ドットEL素子の高効率化

○大久 哲¹、本村 玄一¹、及川 凌輔²、溝口 翔希³、千葉 貴之^{2,3}、藤崎 好英¹ (1.NHK技研、2.山形大院有機、3.山形大工)

15:55 ~ 16:10

[20p-A307-7] ペロブスカイト量子ドットにおける高収率合成プロセスの確立

○(DC)大下 直晃¹、清水 碩人²、浅倉 聡³、柏木 幹文⁴、増原 陽人^{1,5} (1.山形大院理工、2.山形大工、3.伊勢化学、4.日本ゼオン、5.山形大有機エレセ)

16:10 ~ 16:25

[20p-A307-8] 青色InGaN/GaN量子井戸上ペロブスカイトナノ結晶の波長変換特性

○(M1)横田 大輔¹、阿部 遥²、鈴木 陸央²、斎藤 心護¹、千葉 貴之²、大音 隆男¹ (1.山形大院理工、2.山形大院有機)

16:25 ~ 16:30

[20p-A307-9] クロージング

○千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

ペロブスカイト量子ドットの 3 次元的配列制御

Controlling Three Dimensional Assembly of Perovskite Quantum Dots

理研 CEMS¹ ○夫 勇進¹

RIEKN CEMS¹ ○Yong-Jin Pu¹

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

コロイド量子ドット(QD)は、ディスプレイ・LED 材料として実用化が始まっており、その他 太陽電池、レーザー、センサー、トランジスタ、熱電素子、単一光子発生源、バイオイメージング、光化学触媒、量子コンピュータ素子 等、様々な応用に向けた革新的半導体デバイス材料として多くの注目を集めている。CsPbBr₃ ペロブスカイト QD (PeQD) の超結晶(ナノ結晶が集合した結晶)では、複数の励起状態にある量子ドットが集団で協調して自発放射する超蛍光が報告されており、孤立 QD とは異なる集合状態での特異的な光・電子物性の発現に多くの注目が集まっている。コロイド QD では、様々な有機配位子による表面修飾により選択的な親水化や疎水化、QD 間距離の精密制御が可能である。このような化学修飾は、薄膜集合状態での QD 配列様式の制御に有効であると考えられる。交互浸漬 Layer by Layer (LBL) 法により作製した CdTe QD 積層膜では、QD 間での波動関数の重なりによる電子状態の結合が、基板垂直方向に異方的であり、3 次元集合状態での異方的な配列様式に由来する粒子集合系の電子状態の制御が示されている[1]。コロイド QD の薄膜集合系での配列様式の制御は、固体光・電子デバイスへの応用においては必然的に重要であるにもかかわらず、その研究例は少なく配列制御の困難さに起因している。

CsPbX₃ ペロブスカイト QD (PeQD)において、PeQD 間の波動関数の短距離電子カップリングによる、光・電子特性の向上が期待されている。一方で実デバイス応用においては、固相薄膜において電子状態結合を精密に制御した多層 PeQD 集合体の形成が重要である。スピコーティング法を用いた多段階成膜による LBL 積層が提案されているが、各 PeQD 層の厚みにばらつきがあり、リンカーの導入率が低いという問題がある。本発表では CsPbBr₃ PeQD の溶液浸漬 LBL 法による、電子状態結合が精密に制御された PeQD 多層膜の作製および光学特性評価について報告する。LBL 法において、PeQD 溶液からの基板の引上げ速度、リンカーおよび溶媒の種類の最適化により、厳密に制御された PeQD 単膜の多積層化に成功した。PeQD 多層膜の光学密度(OD)が、LBL 工程数に対して線形に増加していることから、一定の面内 QD 密度で積層できていることがわかる。一方で吸収ピークは層数の増加に伴い、低エネルギー側にシフトした。X 線回折および電子顕微鏡観察による構造解析、吸収スペクトル測定、発光および発光寿命の温度依存性から、PeQD 多層膜内における面外方向への選択的な電子カップリングを明らかにした。3 次元 PeQD 集合体中での異方的な電子状態結合の光学特性について議論する。

立方体状の CsPbBr₃ QD ナノ結晶では、6 面ある結晶面は等価であり、ある特定の結晶面だけを選択的に配位子交換・修飾することは極めて困難である。しかし、石英基板上に集積した PeQD 単層薄膜においては、PeQD の面内方向の 4 つの結晶面は PeQD 自身に囲まれており、面外方向の下側は基板であり上側は空気である。したがって、面内方向と面外方向で対称性が破れている。角度分解吸収および発光測定において、面内方向と面外方向での異なる吸収・発光ピークのシフトから、立方体状 PeQD 内部において面内方向と面外方向での異方的な電子状態の形成を明らかにした。石英基板を長鎖アルキルシランカップリング剤により修飾すると、このような異方性は消失し吸収発光は等方的になることから、下層基板の極性が、PeQD 電子状態の空間的な対称性を破っていると考えられる。

[1] Lee et al., *Nat. Commun.* **2021**, 11, 5471.

ペロブスカイトナノ結晶に生成する多励起子の有効活用に向けて

Towards Effective Utilization of Multi-excitons Generated in Perovskite Nanocrystals

関西学院大生命環境¹ ○増尾 貞弘¹

Kwansei Gakuin Univ.¹, °Sadahiro Masuo

E-mail: masuo@kwansei.ac.jp

ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、発光材料、太陽電池材料など光電子材料として盛んに研究されている。PNC の特徴の 1 つは非常に大きい吸収断面積を有することであり、1 つの PNC が高効率に複数の光子を吸収し、複数の励起子 (多励起子) が生成する。この多励起子を有効活用することができれば、PNC を光捕集部位とした高効率光増感系の構築が可能となる。しかしながら、1 つの PNC 内に生成した多励起子は、オージェ再結合 (AR) により消滅し、最終的には 1 つの励起子にまで減少してしまう。つまり、AR が起こると多励起子の有効活用ができなくなる。一方で、AR が起こると、残った 1 つの励起子が発光するため、PNC が単一光子発光するというメリットもある。ボア直径 (BD) 程度の PNC については、過渡吸収法によりサイズと AR 速度の相関が調べられており、AR 速度はサイズに反比例することが知られている¹。BD 程度の PNC の場合、励起子の輻射再結合よりも AR 速度が速いため、単一光子発光することが知られている。しかしながら、BD 以上の PNC については報告がなく、サイズと単一光子発光挙動の相関は不明であった。そこで本研究では、原子間力顕微鏡を備えた単一ナノ結晶分光測定を駆使することにより、CsPbBr₃ PNC と FAPbBr₃ PNC について、サイズと単一光子発生の相関について検討した²ので紹介する。

また、PNC に生成する多励起子を有効活用する方法として、AR より速く多励起子を他の物質に取り出すことも有効であると考えられる。そこで、PNC 表面に有機色素分子を吸着させ、多励起子から複数の有機分子へのエネルギー移動も検討している。PNC を選択的に光励起し、有機色素分子からの発光光子数を観測することにより、そのエネルギー移動について評価したので、この結果についても紹介する。

参考文献

1. Y. Li, X. Luo, T. Ding, X. Lu, K. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 14292-14295.
2. H. Igarashi, M. Yamauchi, S. Masuo, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, 14, 2441-2447.

ペロブスカイト量子ドットの技術開発と市場動向

Perovskite Quantum Dot Technology and market outlook

伊勢化学¹, 日本ゼオン², 山形大院理工³, 山形大有機エレセ⁴

○浅倉 聡¹, 柏木 幹文², 増原 陽人^{3,4}

Ise Chem. Corp.¹, Zeon Corp.², Grad. Sch. of Sci. Eng., Yamagata Univ.³,
and ROEL, Yamagata Univ.⁴

°Satoshi Asakura¹, Motofumi Kashiwagi², Akito Masuhara^{3,4}

E-mail: asakura@isechem.co.jp

近年、半導体材料である量子ドット (QD) の産業への応用が注目されている。特に高い発光特性と低コストを両立できるペロブスカイト半導体を用いたペロブスカイト量子ドット (PeQD) が大きな注目を集めている。現在、世界中で PeQD を用いたデバイスへの実用化に向けて、産学共に研究開発が加速していることが、論文公開数、特許公報数の推移から伺える。

QD の発光材料としての用途は、光エネルギーを QD 特有の波長に変換する波長変換部材、電気エネルギーにより発光する光電素子、光信号から電気信号を検出する受光素子など、様々な用途が想定されている。その中でも QD による波長変換部材を用いたディスプレイへの実装が最も進んでいる。QD を用いることで LCD や OLED の色域を広げることが可能であり、世界中のディスプレイメーカーで研究開発にしのぎを削っている。当研究体では、作製した PeQD 分散液は既に Rec.2020 に対する色域カバー率の約 95% を達成しており、視認できる色の大半を再現できるところまで進んできており、出色の出来栄である。

PeQD 実用化への最も大きな課題は、「耐久性」である。水分を中心とした、環境要因によって PeQD の発光特性が劣化してしまう。そのため、PeQD 表面のリガンド改善やコアシェル構造など様々な研究成果が報告されている。そんな中、PeQD を樹脂に混練することで環境因子から保護され、且つ樹脂の種類によって劣化が大幅に抑制できることが確認された。当研究体では、シクロオレフィンポリマーによる光学的透明性、水分バリア性を活かし、PeQD を用いた波長変換部材に好適であることを見出した。現在、高性能な波長変換部材実用化に向けて研究開発を加速させている。

本講演では、PeQD の実証化に向けた開発動向を概観しつつ、当研究体によるディスプレイ部材としての開発・実証化に向けた取り組みを紹介する。

芳香族配位子置換したFA/CsPbBr₃ナノ結晶の開発と高性能LED Aromatic ligand exchange FACsPbBr₃ perovskite nanocrystals for high efficiency LEDs

○及川凌輔¹、隅越俊介¹、溝口翔希¹、柳橋健人¹、鈴木陸央¹、千葉貴之^{1,2,3}、城戸淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレクトロニクス、3. 山形大有機材料セ)

○ Ryosuke Oikawa¹, Syunsuke Sumikoshi¹, Shoki Mizoguchi¹, Kento Yanagihashi¹, Rikuo Suzuki¹, Takayuki Chiba^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

Email: t-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【諸言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶は、塗布プロセスによるデバイス作製が可能であり、国際色域規格 BT.2020 を満たすことから、次世代の発光ダイオード (LED) 用材料として注目を集めている。ペロブスカイトナノ結晶 LED の高性能化には構造欠陥の抑制と効率的な電荷注入・輸送性が必須であり、近年では、LED デバイスの高輝度化に向けて、発光層であるペロブスカイトナノ結晶の厚膜化も求められている。一方で、結晶表面の長鎖アルキル配位子は絶縁性であることから、厚膜化に伴う駆動電圧の増加が課題となっており^[1]、配位子交換などのポストトリートメントによる結晶表面の絶縁性の低減と、電荷輸送性の向上が求められて^[2]。本研究では、緑色ペロブスカイトナノ結晶 LED の高性能化を目的として、混合カチオンペロブスカイトナノ結晶を配位子支援再沈殿 (LARP) 法で合成し、これまで困難であった精製手法の確立と絶縁性の長鎖アルキル配位子から芳香族配位子への配位子置換を検証した。また、配位子交換したペロブスカイトナノ結晶でペロブスカイトナノ結晶 LED を作製した。

【実験方法・実験結果】

LARP 法により、A サイトに Cs を 10% ドープした FA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr₃ を合成した。合成後のナノ結晶は薄膜で 530 nm の純緑色発光を示した。合成した FA_{0.9}Cs_{0.1}PbBr₃ に対して、洗浄溶媒の Dimethyl carbonate に溶解した芳香族配位子 2,2-Diphenylethylamine (DPEA) を添加することでナノ結晶の洗浄と配位子交換を同時に行った。配位子交換後の結晶に対して ¹H-NMR を用いた配位子の同定をしたところ、Phenyl 基に由来するピークが新たに出現したことから、ナノ結晶に対する DPEA の配位を確認した (Fig. 1a)。配位子交換後も発光波長に変化は見られず、薄膜状態の PLQY は配位子交換前後で 53.9% から 91.8% まで向上した。ペロブスカイトナノ結晶 LED を作製し、配位子交換の有無で性能を比較した。配位子交換をしない場合、高濃度化による厚膜化に伴い、電流密度の大幅な低下が確認された (Fig. 1b)。一方で、配位子交換後では絶縁性の長鎖アルキル配位子の一部を電荷注入性に優れた芳香族配位子に置換することで、発光層を高濃度化しても電荷輸送特性が損なわれず、駆動電圧の低電圧化、輝度・デバイス効率の向上が確認され、発光波長 533 nm、CIE 色度座標 (0.210, 0.756) の純緑色発光を示す最大輝度 39700 cd m⁻²、最大外部量子効率 18.6% の高性能 LED の作製に成功した (Fig. 1c)。

本研究の一部は JST SICORP (JPMJSC2111)、NEDO 若手支援事業の支援を受けて行なわれた。

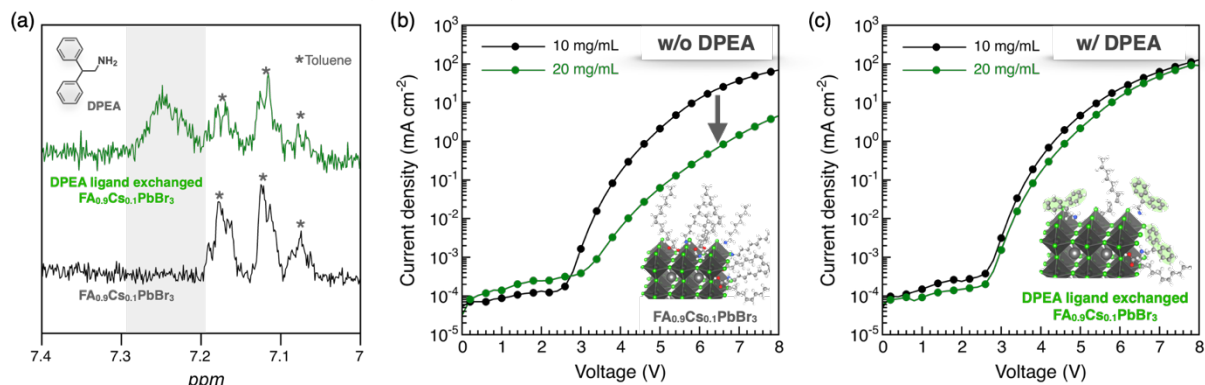


Fig. 1. (a) ¹H-NMR スペクトルによる DPEA の同定、(b) 配位子交換前および (c) 交換後の電流密度-電圧特性

【参考文献】

[1] J. Liu *et al.*, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1603885 [2] H. Zhao *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2021**, 6, 2395-2403

無機配位子の被覆によるペロブスカイト量子ドットの耐熱性向上

Enhanced thermal stability of Perovskite quantum dot with inorganic ligand

山形大院理工¹, 伊勢化学², 日本ゼオン³, 山形大有機エッセ⁴°大場 瞭¹, 佐藤 亮太¹, 大下 直晃¹, 浅倉 聡², 柏木 幹文³, 増原 陽人^{1,4}Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Ise Chem. Corp.², ZEON Corp.³,ROEL, Yamagata Univ.⁴°Ryo Oba¹, Ryota Sato¹, Naoaki Oshita¹, Satoshi Asakura², Motofumi Kashiwagi³, Akito Masuhara^{1,4}

E-Mail: t231235m@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】

ABX₃型ペロブスカイト量子ドット (PeQD) は、高い発光量子収率 (PLQY) や狭域帯発光に由来する高い色純度を有する等、優れた光学特性を有する発光材料である。この特性を活かし、次世代ディスプレイへの搭載を指向した、光変換フィルムへの応用が有望視されている。しかし、PeQD は、フィルムの作製過程における加熱プロセスにおいて ($\leq 100^\circ\text{C}$)、その光学特性が大きく劣化してしまうという課題¹⁾を有しており、実用化への大きな障壁となっている。これは、PeQD の安定性確保に必要な有機配位子 (酸系配位子とアミン系配位子) が不安定な結合状態を有することに起因している。これら有機配位子は、酸塩基平衡により吸脱着を繰り返しながら、PeQD 表面に配位しており、表面欠陥の補填や、分散安定性の付与を担っているが、高温下では、この平衡状態が崩れることで脱着が促進される。その結果、表面欠陥の増加、凝集、結晶構造の崩壊が生じ、光学特性が劣化してしまう²⁾。したがって、PeQD の実用化には、従来の有機配位子と比べ安定した結合が可能な、新たな配位子を PeQD に被覆し、PeQD 表面からの配位子の脱離を抑制する必要がある。

本研究では、PeQD 作製時に無機配位子として ZnBr₂ を導入することで、耐熱性が飛躍的に向上した PeQD の作製に成功した。

【実験項】

PeQDs は、配位子支援再沈殿法³⁾により作製した。具体的には、オレイン酸、オクチルアミン、ZnBr₂ 及び [CH₃(CH₂)₇]₄N Br (TOAB) をトルエンに溶解させ、貧溶媒を調製した。この貧溶媒中に、N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) に NH=CH₂NH₂ Br (FABr), PbBr₂ を溶解させた前駆体溶液を注入し、ZnBr₂ を添加した FAPbBr₃@ZnBr₂ を作製した。また、得られた FAPbBr₃@ZnBr₂ を 100°C で加熱し、光学特性等の経時変化を評価した。

【結果および考察】

SEM-EDX (Fig. 1) および XRD 測定 (Fig. 2) より、作製した FAPbBr₃@ZnBr₂ の表面に Zn が結合していることを明らかにした。また、加熱試験における PLQY の経時変化を Fig. 3 に示す。100°C の加熱環境下で 1 時間維持しても、FAPbBr₃@ZnBr₂ は、高い PLQY (88%) を示した。

以上より、PeQD に ZnBr₂ を導入することで、PeQD の飛躍的な耐熱性の向上を達成した。

【参考文献】

- 1) L. Zhao *et al.*, *Adv. Mater.* 2019, **31**, 1805836.
- 2) W. Lv *et al.*, *Adv. Mater.* 2019, **31**, 1900682.
- 3) F. Zhang *et al.*, *ACS Nano*, 2015, **9**, 4533.

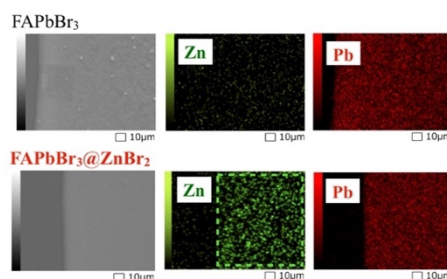


Fig. 1 Analysis results of SEM-EDX on FAPbBr₃ and FAPbBr₃@ZnBr₂.

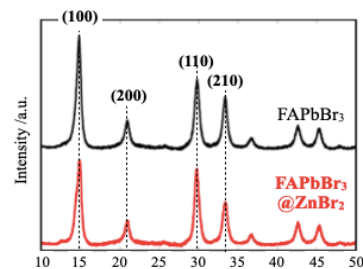


Fig. 2 XRD spectra of FAPbBr₃ and FAPbBr₃@ZnBr₂.

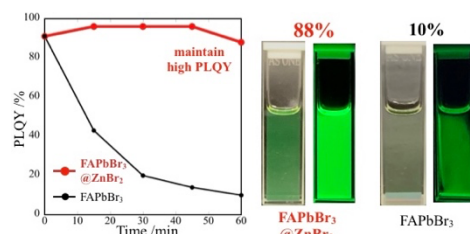


Fig. 3 Time dependence of PLQY on FAPbBr₃ and FAPbBr₃@ZnBr₂ at 100 °C (Insert images are each dispersions after 60 min at 100°C).

酸化亜鉛欠陥に起因した消光の低減による 逆構造緑色ペロブスカイト量子ドット EL 素子の高効率化

Efficiency improvement of inverted green perovskite quantum dot light-emitting diodes
by reduction of quenching derived from defects on zinc oxides

NHK 技研¹, 山形大院有機², 山形大工³

○大久哲¹, 本村玄一¹, 及川凌輔², 溝口翔希³, 千葉貴之^{2,3}, 藤崎好英¹

NHK STRL,¹ Grad. Sch. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.,² Fac. of Eng., Yamagata Univ.³

Satoru Ohisa,¹ Genichi Motomura,¹ Ryosuke Oikawa,² Syoki Mizoguchi,³ Takayuki Chiba,^{2,3} Yoshihide Fujisaki¹

E-mail: oohisa.s-fw@nhk.or.jp

【緒言】

ペロブスカイト量子ドット EL 素子は、広色域ディスプレイに必要な狭半値幅かつ副次発光成分のない高色純度の光を発する事で注目されており、急速に効率の改善が進んでいる。この数年で高効率な順構造素子が開発されてきた一方^[1]、より低電圧な駆動が期待できる逆構造素子の高効率化はほとんど進んでいない^[2,3]。これは逆構造素子では電子リッチとなりやすく、キャリアバランスを合わせづらいことに加え、電子注入層に用いられる酸化亜鉛 (ZnO) の欠陥に由来する励起子消光の影響が大きい事が挙げられる。今回、我々は ZnO 層の(1)プラズマ処理による表面改質と(2)有機物中間層挿入による欠陥影響低減を検討し、発光効率を大幅に改善できたため報告する。

【実験方法・実験結果】

窒素雰囲気下で ITO 基板上に ZnO ナノ粒子層を塗布成膜し、180°C20 分間加熱乾燥した。大気中に取り出しプラズマ処理装置に入れ、フッ素雰囲気下で酸素プラズマ処理を行った。次に窒素雰囲気下で有機物中間層 (3TPyMB or TmPPPyTz) を塗布成膜し、100°C20 分間加熱乾燥した。次に CsPbBr₃ 量子ドット発光層を塗布成膜した。基板を真空中に移動させ、TCTA、MoO₃、Al を蒸着法により成膜した。素子構造と有機中間層材料の構造を Fig.1.(a) に、外部量子効率—輝度特性を Fig.1.(b) に示した。酸素プラズマ処理、有機物中間層挿入単独では大幅な効率改善は見られなかったが、両方を組み合わせると効率が劇的に改善した。有機物中間層材料を 3TPyMB から TmPPPyTz に変更するとさらに効率が改善した。Cs カチオンにホルムアミジニウムイオンを混合した系に同様の処理を適用したところ、100 cd/m²時に 2.5%の EQE、2.4V の駆動電圧および最大輝度 10,000 cd/m²を示し、既報の逆構造素子を上回る性能を示した^[2,3]。

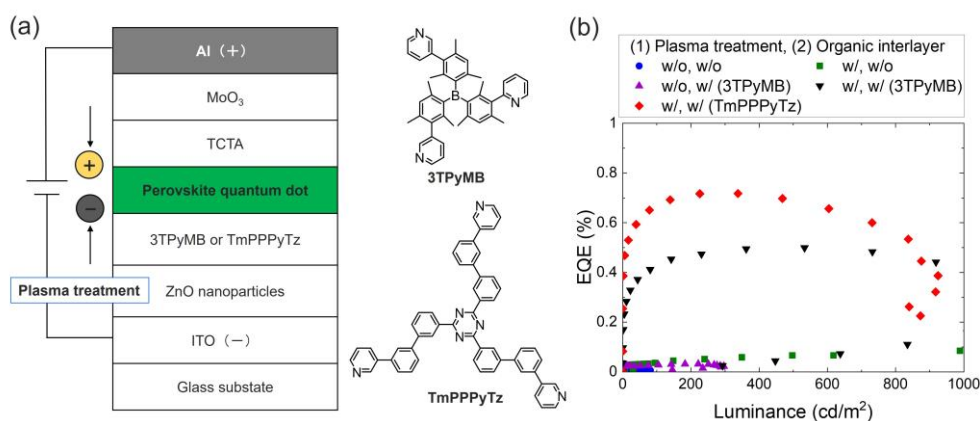


Fig.1.(a) Device structure and used organic interlayer materials. (b) EQE—Luminance characteristics.

【参考文献】

- [1] F.-C. Liang et al., *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2207617.
- [2] Z. Shi et al., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1707031.
- [3] W. Chen et al., *Adv. Opt. Mater.* **2018**, 6, 1800007.

ペロブスカイト量子ドットにおける高収率合成プロセスの確立

High-yield Synthesis Process for Perovskite Quantum Dots



山形大院理工¹, 山形大工², 伊勢化学³, 日本ゼオン⁴, 山形大有機エッセ⁵

大下 直晃¹, 清水 碩人², 浅倉 聡³, 柏木 幹文⁴, 増原 陽人^{1,5}

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Fac. of Eng., Yamagata Univ.²,

Ise Chem. Corp.³, ZEON Corp.⁴, ROEL, Yamagata Univ.⁵

°Naoaki Oshita¹, Hiroto Shimizu², Satoshi Asakura³, Motofumi Kashiwagi⁴, Akito Masuhara^{1,5}

E-mail: t236851d@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】 ABX_3 ($A=Cs, NH_2CHNH_2, CH_3NH_3$, $B=Pb$, $X=Cl, Br, I$) で構成されるペロブスカイト量子ドット (PeQDs)¹⁾は、優れた光学・物理特性を有する発光・光変換材料であるため、次世代ディスプレイや農業用フィルム等の幅広い分野での応用が期待されている。PeQDsを含む一般的なナノ粒子は、表面配位子によって、表面欠陥が補填されるだけでなく、有機溶媒中での分散性も獲得している²⁾。しかしながら、PeQDsにおける表面配位子と分散溶媒の組み合わせは、不明瞭であり、その分散安定性の低さから、合成プロセスにおける収率は未だ低い (Fig. 1)。

そこで本研究では、PeQDsにおける高収率合成プロセスの確立を目的とし、溶解度パラメータを参考にする事で、表面配位子と有機溶媒を選定した。

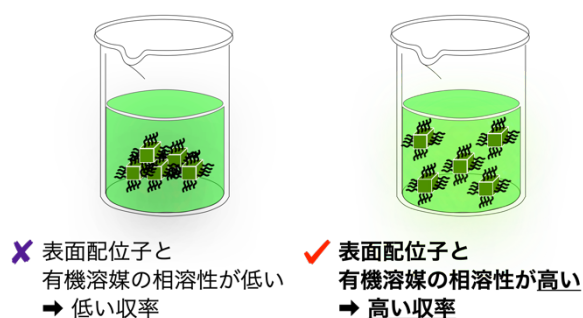


Fig.1 Yield for PeQDs and compatibility of surface ligands with organic solvents.

【実験項】配位子支援再沈殿法³⁾により $FAPbBr_3$ PeQDs を作製した。具体的には、PeQDs の前駆体を、極性溶媒に溶解させ、前駆体溶液を調整した。次に、調整した前駆体溶液を、配位子を含む非極性溶媒中に注入し、PeQDs 分散液を作製した。その後、遠心分離により PeQDs を沈殿させ、反応溶媒である上澄み液を除去した。また、沈殿した PeQDs は、異なる有機溶媒で再分散させた後、遠心分離により精製した。この合成・精製プロセスを経て得た PeQDs 分散液を用いて、光学特性及び収率等を評価・解析した。

【結果】Fig. 2 は、異なる表面配位子種を用いた PeQDs において、各有機溶媒に対する収率を示したグラフである。高極性溶媒である acetone や 2-butanol では、今回検討した配位子を用いた PeQDs の回収は不可能であった一方で、低極性溶媒では、比較的高い収率を示した。低極性溶媒の中でも、分子構造によって、収率が異なることから、表面配位子との相溶性が極めて重要であることが示唆される。以上より、PeQDs の収率を向上させるためには、用いる表面配位子に適合した有機溶媒の選定が重要であることを明らかにした。

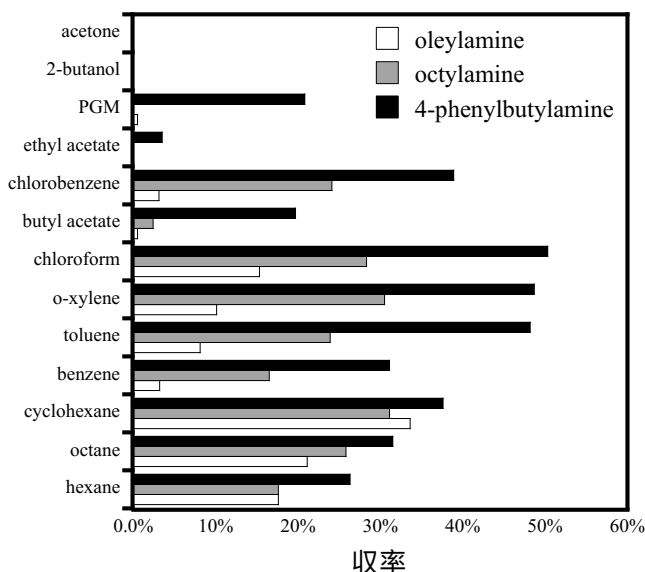


Fig. 2 Yields for PeQDs with different surface ligand species in different organic solvent.

【参考文献】

- 1) J. Shamsi *et al.*, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 3296.
- 2) F. Zhang *et al.*, *ACS Nano* **2015**, 9, 4533.
- 3) J. Qin *et al.*, *ChemPhysChem* **2019**, 20, 1069.

青色 InGaN/GaN 量子井戸上ペロブスカイトナノ結晶の波長変換特性

Wavelength conversion properties of perovskite nanocrystals

on blue-emitting InGaN/GaN quantum wells

山形大院理工¹, 山形大院有機²横田 大輔¹, 阿部 遥², 鈴木 陸央², 齋藤 心護¹, 千葉 貴之², 大音 隆男¹Yamagata Univ.^{1,2}, °D. Yokota¹, H. Abe², R. Suzuki², S. Saito¹, T. Chiba², and T. Oto¹

E-mail: t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

金属ハライドペロブスカイトナノ結晶 (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, I}$) はハロゲン原子の組成比によって、可視光全域で発光可能な材料であり、次世代のマイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されている。しかしながら、特に青色領域では外部量子効率が低く、短寿命という問題がある。そこで、化学的に安定な青色 InGaN LED と緑・赤色ペロブスカイトナノ結晶を組み合わせた波長変換素子に着目した。このデバイス構造では RGB 素子が同一基板上に作製でき、化学的に安定な窒化物半導体だけに電流注入するため、ペロブスカイトナノ結晶の劣化を抑制でき、高輝度な発光が得られると期待される。本研究では、青色 InGaN/GaN 量子井戸上に CsPbBr_3 および CsPbI_3 ナノ結晶を塗布し、波長変換効率を評価した。

まず、ポリマー樹脂中に分散させた CsPbI_3 ナノ結晶の光学特性評価を行った。PL 強度の励起強度依存性を図 1 に示す。~10 mW/cm² までは励起強度に対して線形に発光強度が増大したが、それ以降はサブリニアにしか増大しなかったことから、強い強度の光照射により CsPbI_3 ナノ結晶の劣化が起こったと考えられる。一方、ピーク波長はほぼ一定だったが、薄膜状の CsPbI_3 ナノ結晶はピーク波長のブルーシフトが確認されたことから[1], ポリマー樹脂により表面欠陥や構造の変化が抑制されたと考えられる。

次に、波長変換素子の原理実証のための光学系を構築した。なお、基板側に放出された青色光はミラーによって CsPbI_3 ナノ結晶側に反射し、励起レーザで CsPbI_3 ナノ結晶が直接励起されないようにフィルタを設置した。 CsPbI_3 ナノ結晶の発光[図 2(a)]および吸収[図 2(b),(c)]を測定した結果、波長変換効率 9.4% が得られ、InGaN よりも高い値となった[2]。詳細は当日に報告する。

本研究の一部は、TI-FRIS, JSPS 科研費(#23K03936)の支援を受けて行なわれた。

[1] 横田, 大音他, 第 15 回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, Th-24 (2023). [2] Y. -M. Huang *et al.*, *Photon. Res.* **10**, 1978-1985 (2022).

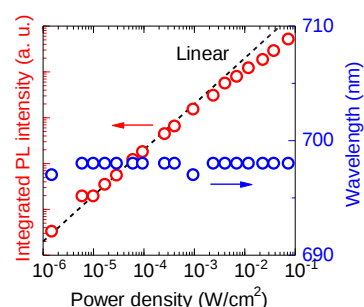


Fig. 1: PL intensity and peak wavelength of CsPbI_3 nanocrystals as a function of power density.

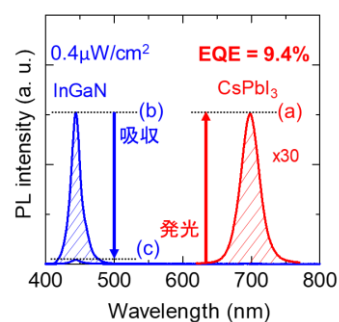


Fig. 2: absorption of InGaN QWs and PL emission of CsPbI_3 nanocrystals.

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：ペロブスカイトの基礎科学から応用展開

2023年9月20日(水) 13:30 ~ 16:30 | A307 (熊本城ホール)

[20p-A307-1~9] ペロブスカイトの基礎科学から応用展開

千葉 貴之(山形大学)、 夫 勇進(理研)

16:25 ~ 16:30

[20p-A307-9] クロージング

○千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

キーワード：ペロブスカイト
