

一般セッション(口頭講演) | 13 半導体：13.8 光物性・発光デバイス

■ 2023年9月23日(土) 9:00 ~ 12:00 | 会場 A305 (熊本城ホール)

■ [23a-A305-1~12] 13.8 光物性・発光デバイス

七井 靖(防衛大)、館林 潤(阪大)

9:00 ~ 9:15

[23a-A305-1] Mie共鳴を示すシリコンナノ粒子をコアとする蛍光OFF/ON型ナノ粒子プローブの開発

○足立 将人¹、杉本 泰¹、藤井 稔¹ (1.神戸大院工)

◆ 英語発表

9:15 ~ 9:30

[23a-A305-2] Ultrahigh Porosity Photoluminescent Mesoporous Silicon with Greater than 50% Quantum Yields

○Bernard Gelloz¹, Leigh Canham², Koji Asaka³, Yuto Nakamura¹, Hideo Kishida¹, Lianhua Jin⁴ (1.Nagoya Univ., 2.Birmingham Univ., 3.Fukui Univ. Tech., 4.Yamanashi Univ.)

9:30 ~ 9:45

[23a-A305-3] 反応促進溶媒を添加した有機溶媒中での多孔質Siの低温加熱破碎によるマルチカラーSi量子ドットコロイドの作製

○小西 智貴¹、中村 俊博¹、越田 信義² (1.法政大院理工、2.農工大院共生)

9:45 ~ 10:00

[23a-A305-4] ファブリーペロー型共振器を用いたシリコンナノ結晶コロイド薄膜の発光スペクトル制御

○(M1)野本 貴司¹、越田 信義²、中村 俊博¹ (1.法政大院理工、2.農工大院共生)

10:00 ~ 10:15

[23a-A305-5] In_2O_3 ナノ結晶の作製と光学的評価○大山 樹生¹、尾崎 俊二¹ (1.群馬大理工)

10:15 ~ 10:30

[23a-A305-6] 遊星ボールミルを用いた $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の作製○海野 碧志¹ (1.群馬大理工)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[23a-A305-7] ペロブスカイト半導体の光学冷却に向けた高精度光サーモメトリーの開発

○大木 武¹、鈴木 健也¹、池野谷 和希¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大理)

10:45 ~ 11:00

[23a-A305-8] $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子ドットの発光型太陽集光装置への応用○今給黎 祐¹、磯 由樹¹、磯部 徹彦¹ (1.慶大理工)

◆奨励賞エントリー

11:00 ~ 11:15

[23a-A305-9] 狭帯域蛍光グラフェン量子ドットの蛍光ソルバトクロミズムおよび水分センシングへの応用

○(M2)越智 幸乃¹、片上 凜香¹、小椋 章弘¹、高尾 賢一¹、磯 由樹¹、磯部 徹彦¹ (1.慶大理工)

◆英語発表

11:15 ~ 11:30

[23a-A305-10] Improved Photoluminescence of Di, Tri, and Tetra-Aminobenzene Molecules Modified by Polyethyleneimine

○(M2)Haowei Tan¹, Yoshiki Iso¹, Tetsuhiko Isobe¹ (1.Keio University)

11:30 ~ 11:45

[23a-A305-11] 六方晶窒化ホウ素 (h-BN) をシード層としたBaSnO₃薄膜の作製

○高島 浩¹、稲熊 宜之²、長尾 昌善¹、村上 勝久¹ (1.産総研、2.学習院大理)

◆奨励賞エントリー ◆英語発表

11:45 ~ 12:00

[23a-A305-12] Effects of sintering temperature on optical properties of Ce-doped fluorapatite ceramics

○(M1)Abu Yousuf¹, Yuuki Mochizuki¹, Shigeto Hirai¹, Tomoya Ohno¹, Koji Morita², Byung-Nam Kim², Tohru Suzuki², Hiroaki Furuse² (1.Kitami Inst. Tech., 2.NIMS)

Mie 共鳴を示すシリコンナノ粒子をコアとする 蛍光 OFF/ON 型ナノ粒子プローブの開発

Development of Fluorescence OFF/ON type Nanoprobe Composed of Mie Resonant Silicon Nanosphere Core

神戸大院工¹, [○](M2) 足立 将人¹, 杉本 泰¹, 藤井 稔¹

Kobe Univ¹, [○]Masato Adachi¹, Hiroshi Sugimoto¹, Minoru Fujii¹

E-mail: sugimoto@eedept.kobe-u.ac.jp

散乱や蛍光, 光熱効果などの機能を示すナノ粒子は生命科学・医療分野への応用が期待されている。当グループでは, 光損失が少なく, 高い屈折率($n \sim 4$)をもつシリコン(Si)ナノ粒子の Mie 共鳴による高効率な光散乱に着目し[1], 球状 Si ナノ粒子(直径 100-300 nm)表面に蛍光色素を修飾することで, 暗視野散乱と蛍光を用いたデュアルモードイメージングを実証した(図 1(b),(c))[2]。本材料は暗視野観察(白色光照射下)で散乱を示し, 単色光励起で蛍光を示す。本研究では, 診断技術に応用可能なナノプローブへと展開する。グルタチオン(GSH)はがん細胞内に高濃度で存在する抗酸化物質であり, がんの診断と治療に向けて検出技術が盛んに研究されている[3]。本研究は, GSH により蛍光をスイッチングすることで, 細胞内部で診断機能を持ち, 散乱によりイメージング可能なナノ粒子の開発を目的とする。

Si ナノ粒子(直径 100-300 nm)の表面に蛍光色素の RITC を修飾し, 6 nm 程度の MnO_2 シェルを形成したコアシェルナノ粒子を作製した(図 2, 図 3(a))。 MnO_2 は可視域にブロードな吸収を示すため, 蛍光色素から MnO_2 シェルへの非輻射エネルギー移動が生じ, 蛍光は消光する(図 2 左)。それに対し, GSH 存在下では MnO_2 シェルが溶解し, 蛍光が回復するとともに Si コアの Mie 共鳴による増強蛍光が観察される(図 2 右)。図 3(b)に作製した Si@RITC-MnO_2 ナノ粒子分散溶液の発光スペクトルを示す。GSH を加える前(黒実線)と比較して加えた後(青実線)では蛍光が約 8 倍強くなり, 蛍光の OFF/ON 機能の実現が示された。講演では, 単一粒子レベルでの蛍光の OFF/ON の測定結果と診断用ナノプローブとしての有用性について議論する。

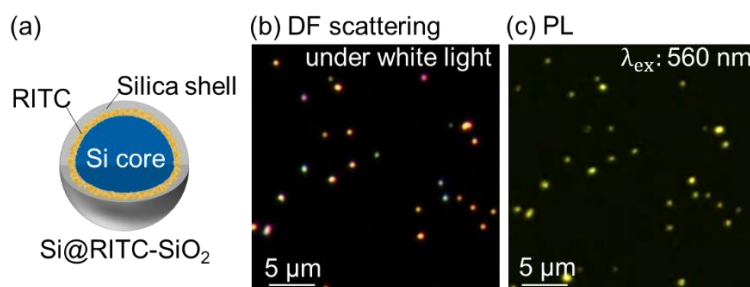


Figure. 1 (a) Schematic of fluorophore-decorated Si nanospheres. (b) Dark-field Scattering and (c) photoluminescence images of Si nanospheres.

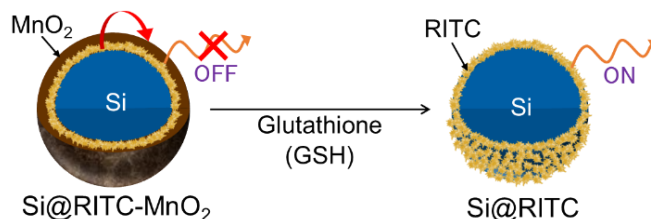


Figure. 2 Schematic of the fluorescent activation mechanism of the Si@RITC-MnO_2 Nanoprobe for GSH detection.

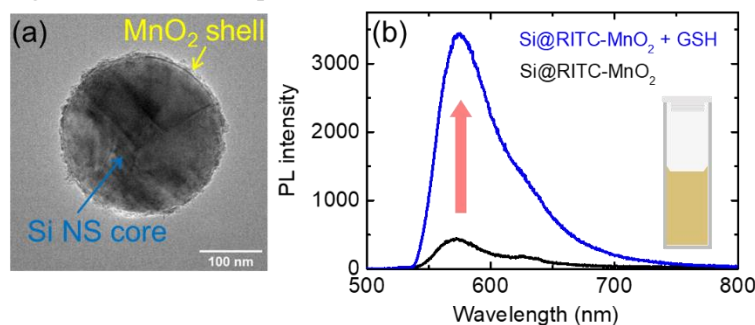


Figure. 3 (a) TEM image of Si@RITC-MnO_2 . (b) Photoluminescence spectra of Si@RITC-MnO_2 solution before (black curve) and after adding GSH (blue curve).

[1] H. Sugimoto, T. Okazaki, and M. Fujii, *Adv. Opt. Mater.*, 8, 2000033, (2020).

[2] M. Adachi, H. Sugimoto, Y. Nishimura, K. Morita, C. Ogino, M. Fujii, *Small*, 2207318, (2023).

[3] N. Sohal, B. Maity, N. Shetti, P. Basu, *ACS Appl. Nano Mater.*, 4, 3, 2285–2302, (2021).

Ultrahigh Porosity Photoluminescent Mesoporous Silicon with Greater than 50% Quantum Yields

°Bernard Gelloz¹, Leigh Canham², Koji Asaka³, Yuto Nakamura¹, Hideo Kishida¹ and Lianhua Jin⁴

Nagoya Univ.¹, Birmingham Univ.², Fukui Univ. Tech.³, Yamanashi Univ.⁴

E-mail: bernard.gelloz@nagoya-u.jp

Mesoporous silicon flakes were fabricated by anodization from heavily doped p-type substrates. Even though the anodization current density, rinsing, drying method and storage condition were the same for all wafers, the resulting porous silicon (PSi) structures had very different properties. For some of them, very high luminescence quantum yields (QYs), over 50%, confirmed by very long luminescence lifetimes, were obtained. The figure shows the PL and pictures of two bright samples. This result is significant for two reasons: (i) to date, this QY is the highest obtained for PSi, and (ii) very importantly, it was obtained for mesoporous silicon with large pores, which typically does not emit light very efficiently, as opposed to PSi with small mesopores and microporous silicon (very small nanopores). Impregnation of various substances into luminescent PSi, such as metals for plasmonics and drugs for theranostics, can be more easily achieved with such large mesopores (>15nm diameter), opening the door toward various optically active devices. The high QY was correlated to various factors including electrolyte temperature, drying process, and storage condition. The growth of native oxide at the PSi surface participated to the achievement of high QYs and their preservation for several years. Samples structures were also characterized by FTIR and TEM.

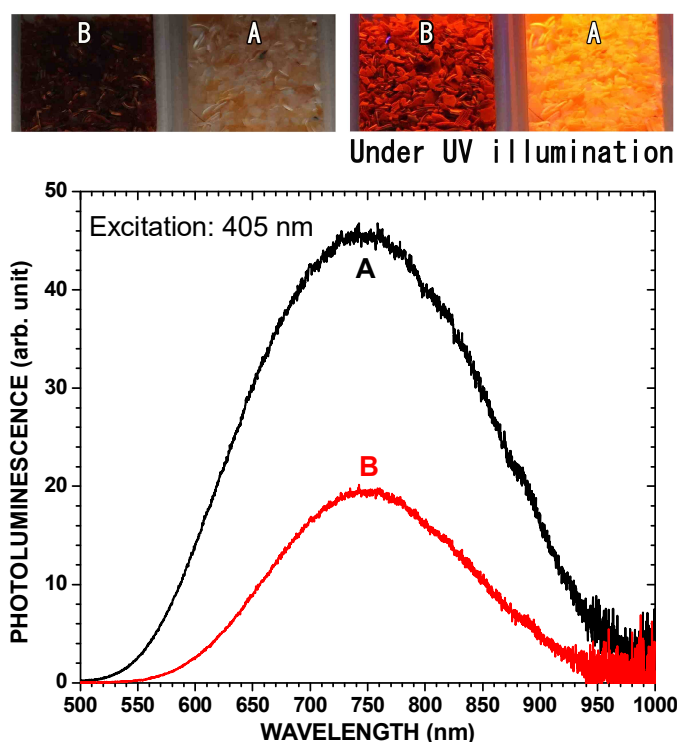


Figure.

Up: pictures of two types of mesoporous silicon flakes, named A and B. Notice the different colors of the two samples (left side). They showed bright light emission in daylight when illuminated with a UV lamp (right side).

Down: PL of samples A and B under excitation from a laser diode at 405 nm.

反応促進溶媒を添加した有機溶媒中での多孔質 Si の低温加熱破碎による マルチカラー Si 量子ドットコロイドの作製

Multi-color luminescent Si quantum dot colloids formed by low-temperature thermal cracking of porous Si in organic solvent with reaction accelerating solvent

法政大院理工¹, 東京農工大² ○(M1)小西 智貴¹, 越田 信義^{1,2}, 中村 俊博

Hosei Univ.¹, Tokyo Univ. of A&T², Tomoki Konishi¹, Nobuyoshi Koshida^{1,2}, Toshihiro Nakamura¹

E-mail: nakamura@hosei.ac.jp

1. はじめに

近年、発光ダイオードの発展が著しく照明やディスプレイなどに多く用いられている。特に有機半導体ベースの発光ダイオードにおいて、無機材料である半導体量子ドットを発光層として用いた量子ドット発光ダイオードの開発が進められている¹⁾。半導体量子ドットには通常 Cd や Pb などを構成元素とした半導体を用いられるが、当研究グループでは地殻中に豊富に存在し環境に優しい Si 量子ドットに着目し、独自の有機溶媒中での多孔質 Si の低温加熱破碎法による Si 量子ドットの効率的生成プロセスの開発を進めてきた²⁾。今回、量子ドットサイズ制御による様々な発光色を示す Si 量子ドットの生成を行うため、反応促進溶媒を添加した有機溶媒中での新たな低温加熱生成プロセスを提案する。

2. 実験方法

純窒素で満たしたグローブボックス中の酸素フリー環境下で、陽極化成法により形成した多孔質 Si を HF 水溶液と無極性溶媒である 1 デセンの混合液中で低温加熱粉碎を行い、Si 量子ドットを作製する。このとき、無極性溶媒への微量な溶解性を有する N,N-Dimethylacetamide (DMA) を反応促進溶媒として HF 水溶液に添加した。

3. 実験結果

Fig. 1 に本プロセスで作製した低温加熱時間の異なる試料(A, B)の発光スペクトルおよび、挿入図に紫外光励起下でのそれぞれの発光の様子を

示す。図より加熱時間の増加とともに発光色が目視で赤色および黄色のマルチカラー発光が確認できた。実際、発光スペクトルにおいても、ピーク波長が 690nm から 580nm まで変化していることがわかる。これは加熱時間の増加とともに、無極性溶媒への溶解性を有する DMA により無極性終端を持つ Si 量子ドットが HF 水溶液中に混和し、Si ドットのエッチングが促進し、サイズが減少したことに起因していると考えられる。本講演では作製した Si 量子ドットの詳細な発光特性の評価やカラー制御範囲の確認を行い、より詳細なサイズ変化メカニズムについても議論する予定である。

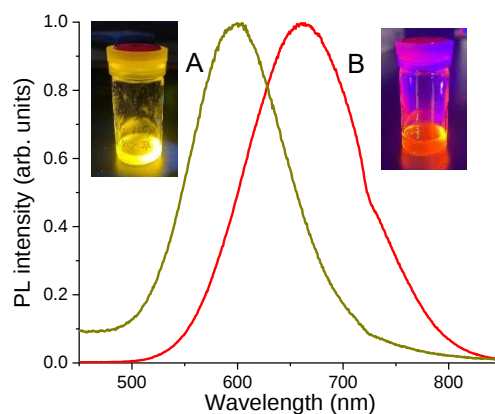


Fig. 2: PL spectra of Si quantum dot colloids for thermal treatment with reaction accelerating solvent for 3.5 h and 5.5 h. Inset shows the pictures of Si dots dispersed solutions under UV illumination.

参考文献:

- 1) T. Meng et al., *Nature Photon.* 16, 297 (2022).
- 2) T. Nakamura et al., *APL Mater.* 8, 081105 (2020).

ファブリーペロー型共振器を用いたシリコンナノ結晶コロイド薄膜の 発光スペクトル制御

Spectral control of silicon nanocrystal colloid luminescent thin film by Fabry-Pérot resonators

法政大院理工¹, 東京農工大², [°](M1)野本 貴司¹, 越田 信義^{1,2}, 中村 俊博¹

Hosei Univ.¹, Tokyo Univ. of A&T.², [°]Takaji Nomoto¹, Nobuyoshi Koshida², Toshihiro Nakamura¹

E-mail: nakamura@hosei.ac.jp

1. はじめに

Siは安価で環境に無害な材料である。Si を nm オーダーの単結晶(Si-nc)にすると、量子サイズ効果により可視発光を示すため、将来有望な発光材料のひとつとして知られている。特に液相分散可能な Si-nc コロイドは近年発展が著しい有機半導体を用いた塗布型発光デバイス¹⁾との親和性から注目されている。当研究グループでは、独自の自律形成プロセスにより Si-nc コロイドの効率的な生成に成功した²⁾。しかし、Si-nc はサイズの不均一性と間接遷移型特性のため、スペクトル幅の広い発光バンドを持ち単色性が低い。今回、単色性の向上を目指し Fabry-Pérot 型共振器³⁾を組み合わせた Si-nc コロイド薄膜からの発光スペクトル制御を試みる。

1. 実験方法

多孔質 Si 粉末を有機溶媒中で独自の低温加熱粉碎処理²⁾を施し、Si-nc コロイドを得た。Si-nc を有機溶媒に分散し Poly Methyl Methacrylate (PMMA) と混合させ、スピコートにより Si-nc 発光層を形成した。今回作製した Fabry-Pérot 型共振器付 Si-nc 薄膜の概略図を Fig. 1 に示す。共振器ミラーである Ag 層の堆積には真空蒸着法を用いた。

2. 実験結果と考察

Fig. 2 に Si-nc 発光層膜厚 650 nm、350 nm とした構造からの発光スペクトルを示す。参

照用試料として、Si-nc コロイド薄膜のみの試料の発光スペクトルもあわせてプロットした。図中の挿入図は発光の様子を表す写真である。図より共振器を導入することで、いずれの試料でも共振波長での著しい発光強度の増大、発光スペクトル幅の大幅な低減が観測できた。また、発光層の膜厚制御により共振ピーク波長の制御が確認できた。本講演では、発光層の最適化や共振発光特性の詳細な解析結果などを報告する予定である。

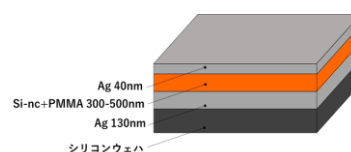


Fig. 1: Schematic illustration of Si-nc luminescent thin film with Fabry-Pérot resonator.

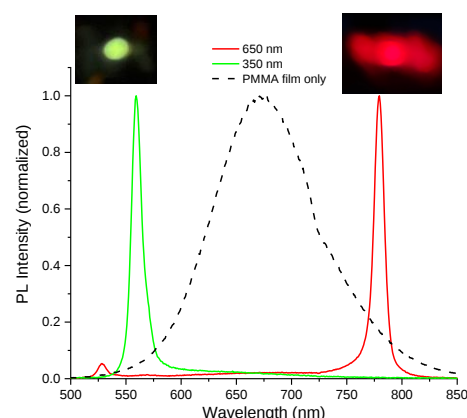


Fig. 2: Photoluminescence (PL) spectra of Si-nc luminescent thin film with Fabry-Pérot resonators. Inset shows the pictures of PL emissions.

文献:1) F. Maier-Flaig et al., Nano Lett. **13**, 475 (2013); 2) T. Nakamura et al., APL Mater. **8**, 081105 (2020); 3) Cheong et al., ACS Mater. Interface **13**, 7149 (2021).

In₂O₃ ナノ結晶の作製と光学的評価

Growth and optical evaluation of In₂O₃ nanocrystals

群馬大学大学院 理工学府 ○(M2) 大山 樹生, 尾崎 俊二

Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ. ○Mikio Oyama, Shunji Ozaki

E-mail: t221d019@gunma-u.ac.jp

研究の背景

立方晶 In₂O₃ は~2.9 eV のバンドギャップエネルギーを持つ酸化物半導体である。In₂O₃ はガスセンサーや発光デバイスの応用で広く知られており、In₂O₃ をナノオーダーまで微細化することによって高集積化、高効率化が期待できる。本研究では VLS(Vapor-Liquid-Solid)成長機構を利用したガス輸送気相成長法によって In₂O₃ ナノ結晶の作製を試みた。作製した試料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、X 線回折 (XRD) 測定、フォトルミネッセンス (PL) 測定を用いて評価した。

実験方法及び結果

In₂O₃ ナノ結晶の作製には、横型管状 2 ゾーン電気炉を使用し、Ar をキャリアガスとしたガス輸送気相成長法にて成長させた。まず、横型電気炉内に差し込まれた太い石英管の内部に、ソースと基板が入った細い石英管を差し込み、太い石英管内を真空ポンプで引きながら Ar を一定流量 (~50 sccm) 流した。上流側を高温側、下流側を低温側として 2 つのゾーンを作り、温度をそれぞれ一定に保つ。高温側で気相となった In または In₂O₃ が Ar ガスによって運ばれ、低温側の基板上で液相となり、その後微結晶として成長するという仕組みである。ソースは粉末状の In₂O₃ と C を用意し、基板は金薄膜 (10 Å ~ 30 Å) を真空蒸着した n 型 Si(100) 基板を使用した。

電気炉から取り出した基板の表面は目視で白くなっていた。SEM による観察を行った結果、成長条件によりマイクロからナノメートルサイズの微結晶が得られ、一部にはワイヤー状の結晶が成長していた。それらの試料の典型的な XRD 測定結果を Fig. 1 に示す。PDF データとの比較から作製した試料は立方晶 In₂O₃ であることがわかった。PL 測定結果を Fig. 2 に示す。ピークが 1.95 eV 付近に確認でき、ピークの強度は温度の上昇に伴って徐々に小さくなっていくことが確認できた。

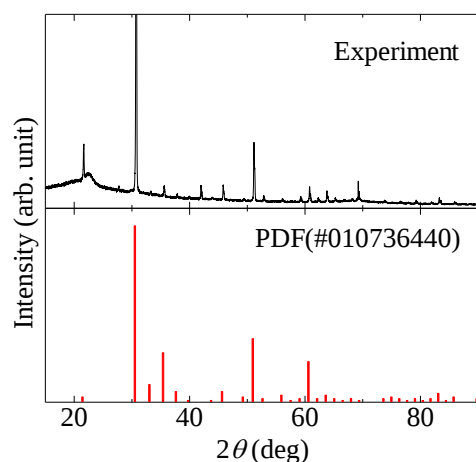


Fig. 1 XRD trace for In₂O₃ nanocrystals deposited on Si(100) substrate and PDF data.

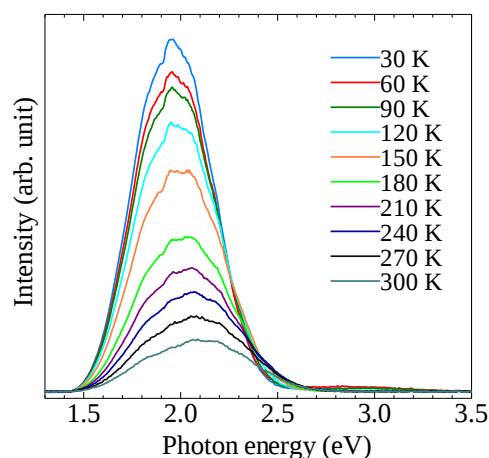


Fig. 2 PL spectra measured at $T = 30\text{--}300\text{ K}$.

遊星ボールミルを用いた $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ 結晶の作製

Synthesis of $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystals using planetary ball mill

群馬大学大学院 理工学府, $^{\circ}(\text{M}2)$ 海野 碧志¹, 尾崎 俊二²

Graduate School of Science and Technology Gunma Univ., $^{\circ}$ Aoshi Unno, Shunji Ozaki

E-mail: T221D009@gunma-u.ac.jp

緒言

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ に代表される $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ 族化合物半導体は、太陽電池材料として研究が盛んに行われている。しかし、I 族元素の Cu を Ag で置換した $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ (AZTSe) についての研究報告例は非常に少なく、明らかになっていない基礎物性も多い。これは、多元素であるがゆえの結晶成長の困難さが原因となっている。本研究ではボールミルを使用し、固相反応による AZTSe 結晶の作製を行ったので報告する。

実験

純度 99.999~99.9999% の Ag, Zn, Sn, Se をモル比 $\text{Ag} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{Se} = 2 : 1 : 1 : 4$ となるように秤量した。秤量した試料はボールと共にジルコニア製ポットに入れ、真空引きを行った後、アルゴンガスで充満させた。遊星ボールミル装置にセットし、回転速度と時間を変えながら試料を混合・粉碎し、合成を行った。作製した粉末試料は、燃焼ボートに移し、横型管状電気炉を用いてアルゴン雰囲気中で $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、各 10 分間のアニールを行った。

結果

回転速度 800 rpm, 3 h で合成した直後の試料の X 線回折 (XRD) 測定結果を Fig. 1(b) に示す。回折強度は小さいが、シミュレーションの結果 (Fig. 1(a)) と一致しており、AZTSe 結晶が作製できていることがわ

かる。回転速度が 800 rpm では、30 分以上合成することで AZTSe 結晶が作製できることがわかった。800 rpm, 3 h で合成した試料を $100 \sim 600^{\circ}\text{C}$ でアニールした結果を Fig. 1(c)~(h) に示す。アニール温度の上昇に伴い回折ピーク強度は大きくなり、半値幅は小さくなったことから、AZTSe の結晶性がよくなっていることがわかる。しかし、 600°C (Fig. 1(h)) では、AZTSe が ZnSe と AgSnSe_2 に分解してしまうことがわかった。

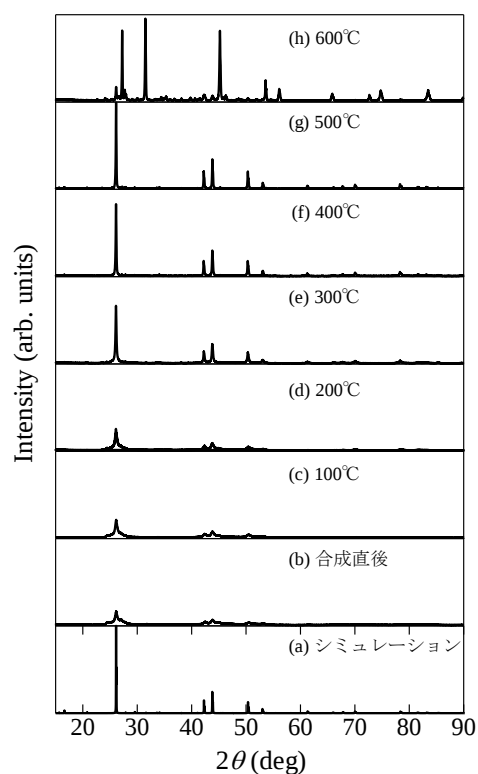


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of AZTSe samples before and after annealing.

ペロブスカイト半導体の光学冷却に向けた高精度光サーモメトリーの開発
Development of high-accuracy optical thermometry toward optical cooling of perovskite
semiconductors

千葉大理¹

○(M1)大木 武¹, (B4)鈴木 健也¹ (M2)池野谷 和希¹, 山田 泰裕¹

Chiba Univ.¹

○Takeru Oki¹, Kenya Suzuki¹, Kazuki Ikenoya¹, Yasuhiro Yamada¹

E-mail: otakeru2719@gmail.com

近年、光励起によって固体の温度を下げる光学冷却に関する研究が進められている。電子-格子相互作用が強い物質では光励起の際にフォノン吸収を伴うことで、励起光より高エネルギーでの発光（アンチストークス発光）が起こりやすい。発光効率が100%に近ければこの過程で物質はエネルギーを失うため冷却される。アンチストークス発光を利用した固体光学冷却は、無冷媒・無振動冷却のような革新的デバイス開発に繋がる可能性がある。光学冷却は既に希土類をドーピングした結晶やガラスで実現されているが、半導体は強い光吸収をもち、理論的に希土類系を超える低温の実現が期待されている。

我々はこれまでに高い発光効率と強い電子-格子相互作用をもつハロゲン化金属ペロブスカイトに注目して研究を進めてきた[1-3]。特に、ホスト結晶の中にペロブスカイト量子ドットが埋め込まれた複合ナノ構造 CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆（量子ドット/ホスト結晶）が100%近い発光効率をもち、半導体光学冷却の有力候補になることを示してきた[4]。

一方、光学冷却の実証においては正確な温度評価が課題になっている。半導体光学冷却の冷却能力は極めて小さいため、非接触での温度推定が必要である。従来の手法では発光のピークエネルギーのシフトから温度推定を行っていたが[5]、ピークエネルギーは発光の再吸収や発光効率の変化による効果など、温度以外の要因でも変化する可能性がある。そこで本研究では、発光スペクトルの高エネルギー側の裾が光キャリアの熱的分布で決定されることを利用して、より正確な温度推定方法を確立することを目的とした。

本研究では、溶液温度降下法により作製したCsPbBr₃/Cs₄PbBr₆を用いた。励起スペクトル測定で発光スペクトル形状に励起波長依存性がないことを確認し、低エネルギー励起によるアンチストークス発光を観測した。窒素雰囲気中で270 Kから320 Kまで外部から温度を制御して2 K毎に発光スペクトルの測定を行った。講演ではCsPbBr₃/Cs₄PbBr₆の基礎光学特性を概観し、開発した光サーモメトリーの妥当性を議論する。また、真空中に置いたCsPbBr₃/Cs₄PbBr₆に光照射した際の温度変化についても議論する。

本研究は、公益財団法人キャノン財団および科研費（19K03683）の支援による。

[1] K. Kojima *et al.*, APL Mater. **7**, 071116 (2019). [2] Y. Yamada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **126**, 237401 (2021). [3] Y. Yamada and Y. Kanemitsu, NPG Asia Mater. **14**, 48 (2022). [4] Y. Kajino, *et al.*, Phys. Rev. Mater. **6**, L043001 (2022). [5] J. Zhang, *et al.*, Nature **493**, 504 (2013).

CuInS₂/ZnS 量子ドットの発光型太陽集光装置への応用

Application of CuInS₂/ZnS Quantum Dots to Luminescent Solar Concentrator

慶大理工 °今給黎 祐, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., °Yu Imakiire, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@applc.keio.ac.jp, isobe@applc.keio.ac.jp

【目的】発光型太陽集光装置(LSC)とは、量子ドット蛍光体の太陽光発電応用のひとつである。本研究ではコア/シェル型 CuInS₂(CIS)/ZnS 量子ドット(QDs)蛍光体をエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂中に分散させてナノコンポジット膜を作製し、さらに結晶シリコン(c-Si)太陽電池と導光板を組み合わせた LSC を構築した。ナノコンポジット膜の QDs 濃度が LSC の発電特性に与える影響を評価した。

【実験方法】ホットインジェクション法で作製した CIS/ZnS QDs を遠心分離で回収し、真空乾燥で固体試料を得た。EVA のトルエン溶液にこの QDs を分散させ、シャーレ上で 1 day 乾燥させることで QDs@EVA 膜を得た。分散させる QDs の量により、膜中の QDs 濃度を 0 wt% から 13.0 wt% まで変化させた。ソーダガラス板の端に c-Si 太陽電池モジュールを設置して疑似太陽光の受光面である窓部以外を Al テープで覆い、さらに膜試料を窓部に接着することで LSC を構築した。

【結果および考察】Fig. 1 にトルエンに分散した CIS/ZnS QDs の外観写真と、UV-vis 吸収スペクトルおよび蛍光(PL)スペクトルを示す。白色光下では透明な薄橙色であり、365 nm の UV 照射下では黄色蛍光を示した。約 550 nm 以下で吸光を示し、かつ 573.1 nm でブロードな PL ピークが観測された。これらはいずれも CIS コアによる吸光と発光である。Fig. 2 に作製した膜試料の外観を示す。白色光下において 0 wt% の膜試料は無色透明であり、QDs を分散すると着色した。365 nm の UV 照射下では QDs の黄色蛍光が観測された。Fig. 3 に膜試料の PL スペクトルを示す。QDs 濃度が 6.2 wt% のとき PL 強度が最大となり、13.0 wt% ではわずかに低下した。高濃度では膜試料の作製過程で QDs が凝集し、濃度消光が起きたと考えられる。Fig. 4 に疑似太陽光を用いた LSC の測定の様子と、QDs 濃度に対する光電変換効率(IPCE)スペクトルの変化を示す。濃度を 0 wt% から 6.2 wt% に増加すると、IPCE が増大した。約 550 nm 以下における増大には、QDs の蛍光が寄与する。しかし、より長波長側では QDs が光で励起しないため、蛍光による発電は起きない。この波長域では、受光面で散乱した入射光の一部が端部の太陽電池モジュールまで到達し発電したと考えられる。つまり、約 550 nm 以上での IPCE の増大は光散乱の発電への寄与を示唆する。より高濃度の 13.0 wt% にすると IPCE は低下した。QDs の凝集による濃度消光に加え、凝集体によって LSC 内への太陽光の入射が阻害されたと推察される。

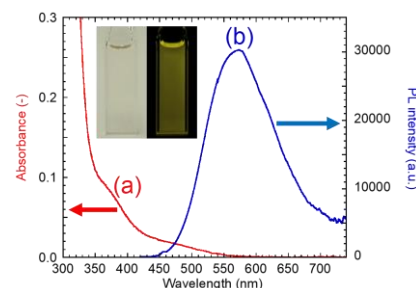


Fig. 1 (a) UV-vis absorption and (b) PL spectra of QDs dispersion in toluene with photographs under (left) white light and (right) 365 nm UV light.

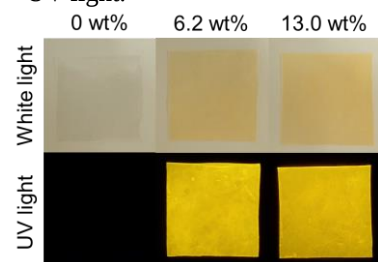


Fig. 2 Photographs of prepared QDs@EVA films.

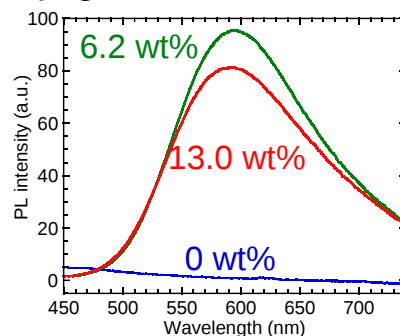


Fig. 3 Change in PL spectrum of QDs@EVA film with QDs concentration.

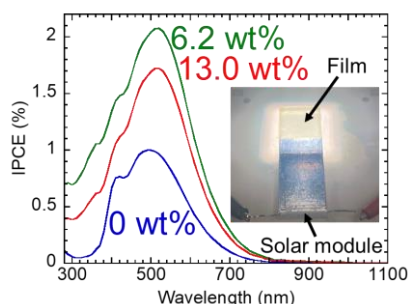


Fig. 4 Change in IPCE spectrum of the c-Si solar module in LSC system with a photograph under measurement.

狭帯域蛍光グラフェン量子ドットの蛍光溶バトクロミズムおよび水分センシングへの応用

Fluorescence Solvatochromism of Narrow-Band Fluorescent Graphene Quantum Dots and Their Application to Moisture Sensing

慶大理工¹, [○]越智 幸乃, 片上 凜香, 小椋 章弘, 高尾 賢一, 磯 由樹, 磯部 徹彦

Keio Univ., [○]Yukino Ochi, Rika Katakami, Akihiro Ogura, Ken-ichi Takao, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@aplc.keio.ac.jp, isobe@aplc.keio.ac.jp

【目的】筆者らは、フロログルシノール(PG)と Na_3PO_4 の 1,2-ペンタンジオール溶液を空気流入下で加熱することにより、狭帯域蛍光を示すグラフェン量子ドット(GQDs)を大量合成できることを報告した[1]。本研究では、この GQDs の蛍光溶バトクロミズムの特性を調べ、水分センシングに応用することを検討した。

【実験方法】PG と Na_3PO_4 を 1,2-ペンタンジオールに溶解させ、空気流入と撹拌を行いながら 180 °C で 6 h 加熱した後、透析と凍結乾燥により粗 GQDs を得た。粗 GQDs をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ロータリーエバポレーターで乾燥して精製 GQDs を得た。精製 GQDs を種々の有機溶媒、水(7≤pH≤13)、および水(pH 13)と *N*-メチルピロリドンの混合溶液に分散させ、蛍光特性を調べた。

【結果と考察】Fig. 1 に示すように、極性の低いジメチルスルホキシド、*N,N*-ジメチルホルムアミドおよび *N*-メチルピロリドンに GQDs を分散させると緑色に発光し、極性の高いメタノールやエタノールに GQDs を分散させると青色に発光した。つまり、溶媒の極性が高いと蛍光ピークは短波長側に位置し、GQDs は負の蛍光溶バトクロミズムを示した。さらに、NaOH を用いて所定の pH に調製した水に GQDs を分散させたと、pH 7, 9 と比較して pH 11, 13 で蛍光強度が増大し、相対蛍光量子収率が向上した (Fig. 2)。これは、塩基性条件下で GQDs 末端の OH 基が解離して負に帯電し、静電的な反発により GQDs の分散性が向上し、その結果濃度消光が抑制されたことに起因すると考えられる。つぎに、GQDs の負の蛍光溶バトクロミズムと塩基性の水環境で蛍光強度が増大する性質を利用し、*N*-メチルピロリドン中の pH 13 の水のセンシングを行った。Fig. 3 に示すように、含水率の増加に伴い、蛍光波長は 514 nm から 471 nm へ徐々にブルーシフトした。これより、GQDs を用いて含水率 0% から 100% までの全範囲で有機溶媒中の水分センシングが可能であることを実証した。

【参考文献】[1] 越智幸乃, 片上凜香, 小椋章弘, 高尾賢一, 磯由樹, 磯部徹彦, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-C101-3 (2022)。

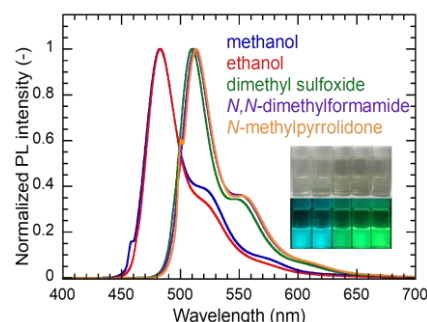


Fig. 1 Photoluminescence spectra of GQDs dispersions in organic solvents with different polarities.

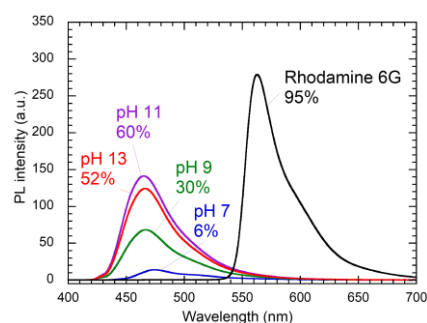


Fig. 2 Relative photoluminescence quantum yields of GQDs dispersions in water at different pH, evaluated from rhodamine 6G in ethanol.

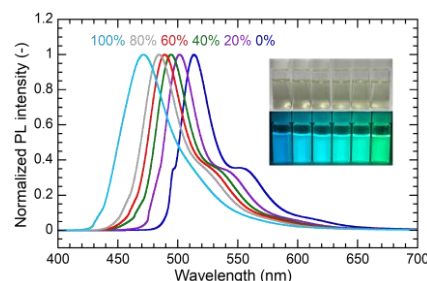


Fig. 3 Photoluminescence spectra of GQDs dispersions in mixtures of water (pH 13) and *N*-methylpyrrolidone with different moisture contents.

Improved Photoluminescence of Di, Tri, and Tetra-Aminobenzene Molecules Modified by Polyethyleneimine

Keio Univ., [○]Haowei Tan, Yoshiki Iso, Tetsuhiko Isobe

E-mail: iso@appc.keio.ac.jp, isobe@appc.keio.ac.jp

Introduction In this study, the authors investigate effects of branched polyethyleneimine (PEI; Fig. 1) on photoluminescence (PL) properties of benzene derivatives, 1,4-diaminobenzene (DiAB), 1,2,4-triaminobenzene dihydrochloride (TriAB; Fig. 1), and 1,2,4,5-tetraaminobenzene tetrahydrochloride (TetraAB), in H₂O at pH 7 and pH 1.

Experimental Each benzene derivative aqueous solution was prepared by adding 4 mg of powder to 40 mL of H₂O at pH 7 and pH 1, and sonicating the mixture for 5 min. The resulting solutions were then divided into 10 mL portions in bottles, with and without PEI (2.1 mg), and subjected to magnetic stirring for 3 h. The final obtained solutions were stored in the dark, and the four-fold-diluted solutions were used for characterization.

Results & Discussion As shown in Fig. 2, the fluorescence brightness under 365 nm UV light was enhanced by adding PEI to all the aqueous solutions of DiAB, TriAB, and TetraAB at pH 7. The PL excitation (PLE) and PL spectra of TriAB in H₂O at pH 7 were shown in Fig. 3. The addition of PEI shifted the excitation peak from 514 to 458 nm, and the emission peak from 662 to 602 nm. Both peaks are assigned to the HOMO-LUMO transition of the π electrons in the benzene ring. The addition of PEI increased the PL quantum yield (PLQY) from 3.1% to 10.0%. At pH 7, the interaction between NH₂ groups in TriAB and PEI via hydrogen bonding prevents direct contact between TriAB and water molecules. This results in the suppression of non-radiative relaxation by O-H vibration, leading to an increase in PLQY. In contrast, at pH 1, the fluorescence under 365 nm UV light was dark for TriAB solutions regardless of PEI addition, and no difference in PL/PLE spectra was observed, as shown in Fig. 4. At pH 1, NH₂ groups in TriAB and PEI are protonated to form NH₃⁺ groups. This results in the breakdown of the interaction between PEI and TriAB due to the electrostatic repulsion between both NH₃⁺ groups, leading to no PLQY enhancement by PEI addition.

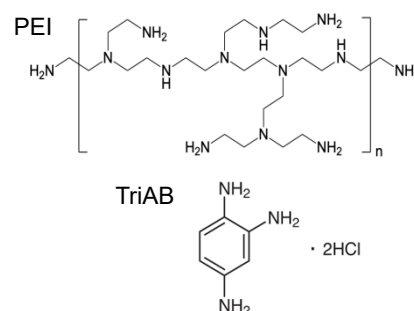


Fig.1 Molecular structures.

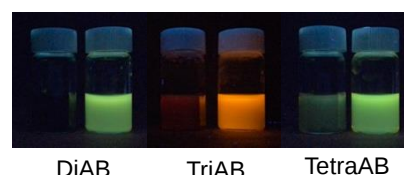


Fig. 2 Photographs of benzene derivatives without (left) and with (right) PEI in H₂O at pH 7 under 365 nm UV light.

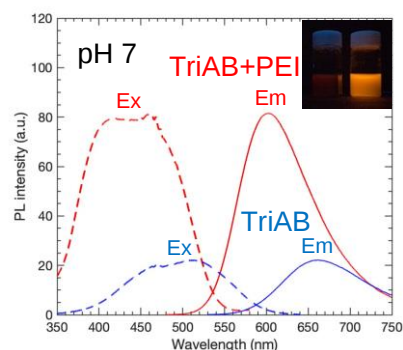


Fig. 3 PLE and PL spectra of TriAB and TriAB+PEI in H₂O at pH 7 and photograph under 365 nm UV light.

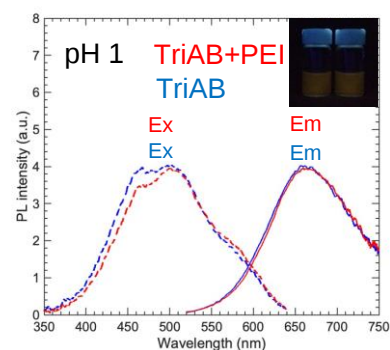


Fig. 4 PLE and PL spectra of TriAB and TriAB+PEI in H₂O at pH 1 and photograph under 365 nm UV light.

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) をシード層とした BaSnO₃ 薄膜の作製

High quality thin film growth of BaSnO₃ perovskite films with hexagonal boron nitride seed layer

産総研¹、学習院大理²、[○]高島 浩¹、稲熊 宜之²、長尾 昌善¹、村上 勝久¹

AIST¹, Gakushuin Univ²、[○]Hiroshi Takashima¹, Yoshiyuki Inaguma², Masayoshi Nagao¹, Katsuhisa Murakami¹

E-mail: h-takashima@aist.go.jp

【はじめに】近年、近赤外発光を示すバルク体 BaSnO₃ が報告された⁽¹⁾。我々は近赤外発光の応用として太陽電池の発電効率を向上させる波長変換デバイスに着目し、単結晶 SrTiO₃ (001) 基板上へ BaSnO₃ 薄膜を成膜し、優れた結晶性と発光特性を得ることに成功した⁽²⁾。透明性やラージスケール化を実現するためには石英ガラス基板の利用が求められるが、一般的に非晶質な石英ガラス基板上へのペロブスカイト型酸化物の直接成膜では、優れた結晶性は得られず、その機能は得られない。本研究では、シード層として膜厚 10nm 前後の六方晶窒化ホウ素 (h-BN) を合成石英ガラス基板上に成膜し、その上部に BaSnO₃ を成膜することで、優れた結晶性薄膜を得ることに成功したので報告する。

【実験】誘導結合プラズマ-化学気相成長法 (ICP-CVD) 装置を用いて、石英ガラス基板上に温度 500°C で多層 h-BN を直接合成した⁽³⁾。また、BaSnO₃ 薄膜はパルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて成長した。XRD 測定の結果、多結晶薄膜であることを確認し、優れた結晶性を示した。

【結果と考察】薄膜と基板を合わせた透過率は約 90% (at 550nm) であり、石英ガラス基板単体の透過率と同等であり、透明性に優れていることが分かった。作製した薄膜の発光特性を Fig. 1 に示す。PLE では波長 335nm にピークを持ち 250nm から 400nm の紫外線領域で励起特性を示した。PL では波長 920nm に中心を持ち 800nm から 1200nm でブロードなピークを示した。紫外線励起により顕著な近赤外発光が透明性に優れた BaSnO₃ 薄膜で得られた。石英ガラス基板上にシード層として多層 h-BN を形成しその上部に BaSnO₃ 薄膜を成膜したことで結晶性が向上し顕著な近赤外発光が得られた。単結晶基板上に成長する結晶は、イオン結合や共有結合で下地材料と強く結合しており、格子の影響を受けやすい。しかし、h-BN は 2 次元の層状物質であり、界面では弱いファンデルワールス力が支配的である。このため、格子整合則から大きく外れた格子成長が可能となる⁽⁴⁾。h-BN をシード層として石英ガラス基板上にファンデルワールスエピタキシーで成長させた BaSnO₃ 膜は、透明性に優れた多結晶を形成し、単結晶基板上に成長した膜と同等の顕著な近赤外発光を示した。

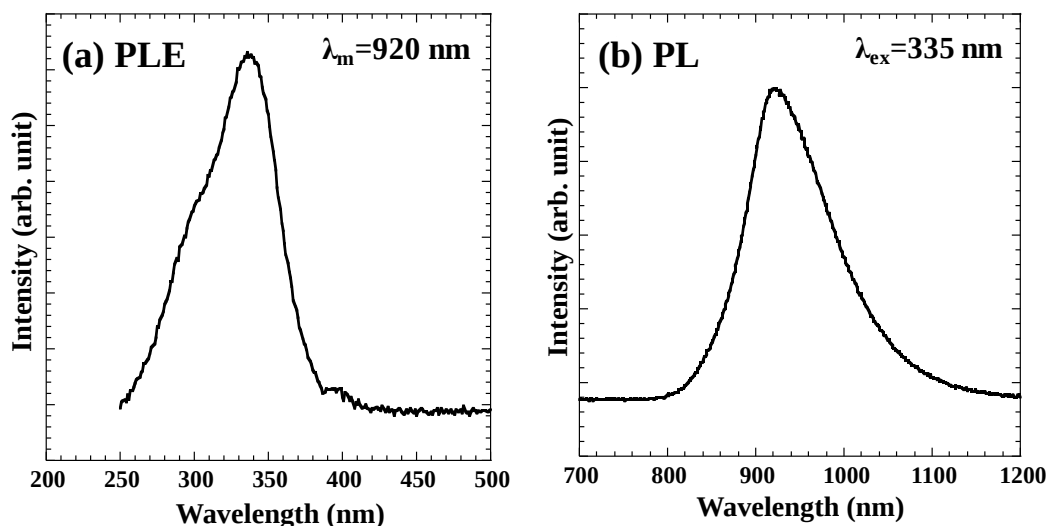


Fig. 1. (a) PLE spectra and (b) PL spectra for perovskite BaSnO₃ film grown on h-BN seed layer

参考文献

- (1) H. Mizoguchi, P. M. Woodward, C.-H. Park, and D. A. Keszler, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9796 (2004).
- (2) H. Takashima and Y. Inaguma, *Applied Physics Letters*, **111**, 0919031 (2017).
- (3) M. Yamamoto, H. Murata, N. Miyata, H. Takashima, M. Nagao, H. Mimura, Y. Neo, K. Murakami, *ACS Omega*, **8**, 5497 (2023).
- (4) A. Koma, K. Saiki, Y. Sato, *Appl. Surface Sci.* **41**, 451 (1990).

Effects of sintering temperature on optical properties of Ce-doped fluorapatite ceramics

Kitami Institute of Technology¹, National Institute for Materials Science²

[○]A. Yousuf,¹ Y. Mochizuki,¹ S. Hirai,¹ T. Ohno,¹ K. Morita,² B.N. Kim,² T.S. Suzuki,² and H. Furuse²

E-mail: m3225480015@std.kitami-it.ac.jp

1. Introduction

Calcium fluorapatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, FAP] is considered as an excellent host lattice for luminescence and laser materials. The majority of recent efforts have been directed to studying the luminous characteristics of fluorapatite doped with rare earth (RE) ions [1]. Although, it is difficult to fabricate FAP transparent ceramics because of the scattering of grain boundary, our group successfully fabricated Nd and Yb doped FAP transparent ceramics recently [2,3]. In addition, the characteristics of FAP transparent ceramics at different temperatures have also been investigated [4].

It was hope to believe that, the incorporation of Ce^{3+} ions into FAP lattice could result exciting optical properties. However, fabrication of Ce:FAP transparent ceramics poses various challenges including appearance of CeO_2 secondary phase, transitions of Ce^{3+} to Ce^{4+} during sintering, large atomic mass of Ce and difference in oxidation state of Ca^{2+} and Ce^{3+} ions [5]. Despite the facts, we succeeded to fabricate Ce:FAP transparent ceramics by using pulsed electric current sintering (PECS) technique for the first time. Since, optical properties of a material can be affected by sintering temperature, we fabricated Ce:FAP transparent ceramics at varying temperature.

This study aims to explore the effects of sintering temperature on the optical properties of Ce-doped fluorapatite. These findings provide valuable insights into the influence of sintering temperature on the optical behavior of Ce-doped fluorapatite and offer implications for its potential applications in various fields such ceramics phosphors, bioimaging and solid-state lightning.

2. Experimental Procedure

At First, 1% Ce doped hydroxyapatite (Ce:HAP) precursor was synthesized by using $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 as the starting materials. The initial FAP powder was obtained by calcinating fluorine-substituted hydroxyapatite in air to replace OH^- ions by F^- ions by using CF_3CONH_2 . After that, the Ce:FAP powder was sintered at 900°C, 950°C and 1000°C respectively by utilizing the PECS technique. Consequently, both sides of the samples were mirror polished to remove surface roughness. Finally, optical properties were investigated.

3. Result and Discussion

Fig.1 shows XRD diffraction peaks of Ce:FAP powder and ceramics as well as in-line transmittance spectra of Ce:FAP transparent ceramics at various temperature.

Single-phase powder is important to obtain homogeneous and uniform transparent ceramics with enhanced optical properties. From Fig.1 XRD peaks, it can be observed that the diffraction peaks of the Ce:FAP powder and ceramics compare together with standard data of JCPDS file No. 15-0876. All diffraction peaks of Ce:FAP powder and ceramics indexed to pure hexagonal apatite phase of calcium fluorapatite. Since there are no additional peaks or impurity detected in Fig.1, the Ce^{3+} ions have effectively been incorporated into the FAP host and both powder and ceramics are in single phase.

Furthermore, Fig.1 demonstrates that fabricated ceramics showing relatively high transmittance at near-infrared region. However, the transmittance decreases gradually at visible wavelengths due to scattering losses. The ceramics exhibit a considerable decline in transmittance particularly around the wavelength of 350 nm owing to Ce^{3+} absorption. Among all sintered ceramics, the ceramics sintered at 1000°C shows high transparency of nearly 80% at 1600 nm wavelength. The discrepancy in transmittance at different temperature may be due to residual pores remaining in the ceramics. The details of this are under investigation.

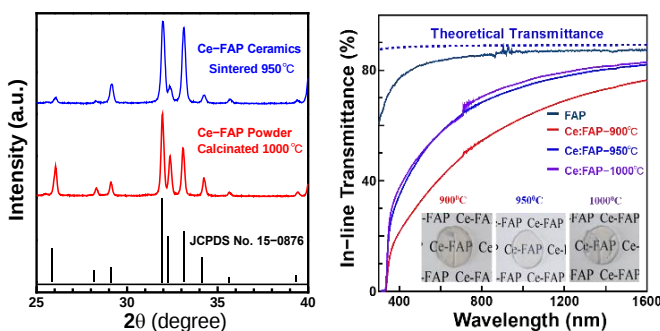


Fig.1 XRD peaks of Ce: FAP and in line transmittance of Ce:FAP ceramics at various temperature

In the presentation, we will discuss detailed optical properties including the emission spectra and microstructures.

Reference:

- [1] C. Zhang, et al, J. Mater. Chem. 20, (2010), 6674.
- [2] H. Furuse, et al, J. Am. Ceram. Soc. 101, (2018) 694.
- [3] H. Furuse, et al, Opt. Mater. Express 11, (2021) 1756.
- [4] H. Furuse, et al, Opt. Materials 15, (2022) 8157.
- [5] N V Petrakova, et al, J. Phys.1942, (2021) 012036.