

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.4 Organic light-emitting devices and organic transistors

📅 Tue. Sep 17, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Tue. Sep 17, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️ B6
(Exhibition Hall B)

[17a-B6-1~9] 12.4 Organic light-emitting devices and organic transistors

Toshinori Matsushima(Kyushu Univ.), Takayuki Chiba(Yamagata Univ.)

📌 English Presentation

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[17a-B6-1]

Efficient Transparent Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Using Polyethylenimine-Ethoxylated Buffer Layer

○Mian Wei^{1,2}, Junyu Ren¹, Huaibin Shen¹ (1.Henan Univ., 2.UTokyo)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[17a-B6-2]

Small-Sized CsPbBr₃ for Pure Blue light emitting diodes

○Yuna Igarashi¹, Takayuki Chiba¹ (1.Yamagata Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[17a-B6-3]

Head and Tail Group-Oriented Ligand Design for Surface Passivation of Perovskite Quantum Dots and Their Device Applications

○Taisei Kimura¹, Kenshin Yoshida¹, Kohei Narazaki², Satoshi Asakura³, Takayuki Chiba^{2,4}, Akito Masuhara^{1,4} (1.Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ., 2.Grad. Sch. of Org. Mat. Sci., Yamagata Univ., 3.Ise Chem. Corp., 4.FROM, Yamagata Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[17a-B6-4]

Development and application of tin-based CsSnBr₃ perovskite nanocrystals

○Ryota Kobayashi¹, Sana Kakizaki¹, Takayuki Chiba¹ (1.Yamagata Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[17a-B6-5]

Development of Sn/Ge Halide Nanocrystals and Controlling Emission Wavelengths by Mixed Halides Composition

○Sana Kakizaki¹, Ryota Kobayashi¹, Takayuki Chiba¹ (1.Yamagata Univ.)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[17a-B6-6]

Development of high-brightness red CsPbI₃ nanocrystal LEDs using wavelength conversion technology

○(M2)Daisuke Yokota¹, Haruka Abe², Shingo Saito¹, Kento Yanagihashi², Takayuki Chiba², Takao Oto¹ (1.Yamagata Univ., 2.Yamagata Univ. ROEL)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[17a-B6-7]

Blue light absorption enhancement of CsPbI₃ nanocrystals using silver nanoparticles

○(M1)Shingo Saito¹, Haruka Abe², Daisuke Yokota¹, Kento Yanagihashi², Takayuki Chiba², Takao Oto¹ (1.Yamagata Univ., 2.Yamagata Univ. ROEL)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[17a-B6-8]

ESR Study on Organic Photoelectrochemical Transistors Using Quantum Dots

○(M2)WENHAO HE¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Jiayi Wang¹, Sayo Okabe¹, Yizhou Chen¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3} (1.Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba, 2.IQSST, Univ. Tsukuba, 3.TREMS, Univ. Tsukuba)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[17a-B6-9]

ESR Study on Interface-Functionalized Perovskite Transistors

○(M1)Taiki Sakaguchi¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Sayo Okabe¹, Jiayi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3} (1.Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba, 2.IQSST, Univ. of Tsukuba, 3.TREMS, Univ. of Tsukuba)

Efficient Transparent Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Using Polyethylenimine-Ethoxylated Buffer Layer

Henan Univ.¹, UTokyo², °Mian Wei^{1,2}, Junyu Ren¹ and Huaibin Shen¹

Email: wm3256@gmail.com

Transparent quantum-dot light-emitting diodes (Tr-QLEDs) enabling the information display on transparent panels, making them well-suited for next-generation applications. [1] However, the performance of Tr-QLEDs has suffered from the damage to the functional layers caused by the conventional deposition process of the top transparent indium-tin-oxide (ITO) electrode. [2, 3]

Here, we present a solution to the issue of top electrode deposition damage by adding a non-toxic polyethylenimine-ethoxylated (PEIE) buffer layer between the top electrode and the underlying layers. Using this method, the resultant Tr-QLEDs with PEIE buffer layer demonstrated a maximum external quantum efficiency (EQE) improved from 10.6% to 17.1% for total light emission, including the bottom and top emissions, representing a 1.6-fold increase compared to the devices without PEIE layer. The maximum brightness (L) improved from 42290 cd m⁻² to 85120 cd m⁻². And the current efficiency (CE) enhanced from 11.77 cd A⁻¹ to 24.61 cd A⁻¹. The Tr-QLEDs also demonstrated a transmittance of 82% at 626 nm. Furthermore, the PEIE layer suppressed the excessive flow of electrons, leading to an improved carrier injection balance, resulting in low efficiency roll-off at high brightness levels, maintaining an EQE of 16% at a brightness of 40000 cd cm⁻². Our strategy holds great potential for developing high performance Tr-QLEDs.

References

- [1] C. Luo *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2303329 (2023).
- [2] D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**.1105 (1989).
- [3] H. K. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 18 (2005).

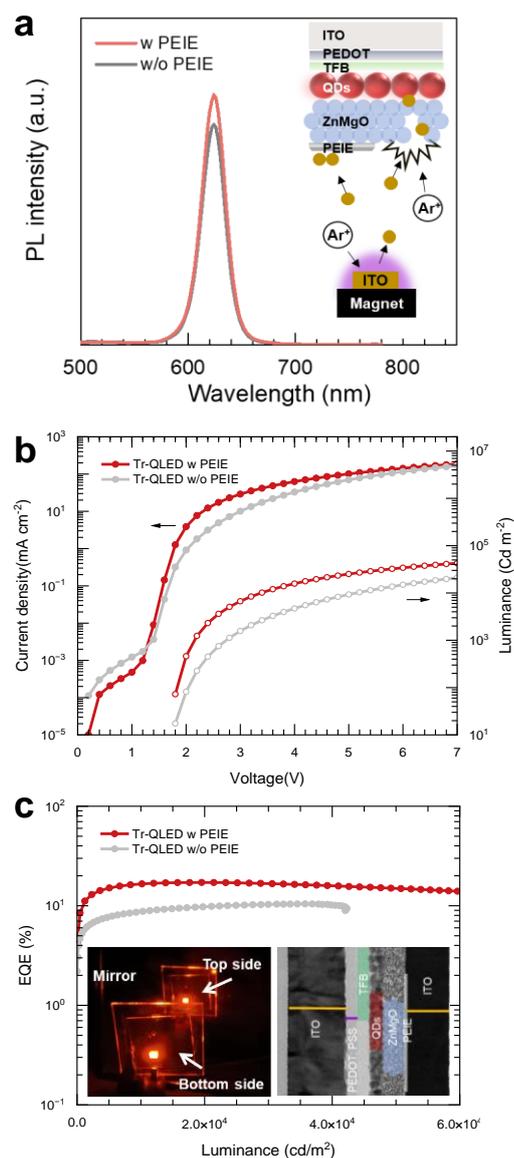


FIG a. The PL intensity **b.** J - V - L and **c.** EQE - L characteristics of the Tr-QLEDs with and without PEIE layer. The insert shows the photograph and cross-sectional TEM image of the Tr-QLEDs with PEIE layer.

小粒径CsPbBr₃を用いた純青色発光LED Small-Sized CsPbBr₃ for Pure Blue light emitting diodes

○五十嵐優奈¹、千葉貴之

(1. 山形大院有機)

○Yuna Igarashi¹, Takayuki Chiba

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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

【緒言】

ペロブスカイト量子ドット (PeQD) は高い蛍光量子効率と高い色純度を示し、塗布成膜が可能なことから、次世代高精細ディスプレイ応用が期待されている。しかしながら、赤と緑の PeQD に比べて LED の性能が低いことが課題となっている。また、青色 PeQD として、混合ハロゲンの CsPb(Br/Cl)₃ や単一ハロゲンの CsPbBr₃ が存在するが、混合ハロゲンではデバイス駆動時にイオン拡散が生じ、発光スペクトルが変化することが知られている。そこで本研究では、量子サイズ効果を利用した単一ハロゲン組成の小粒径 CsPbBr₃ を合成した。従来の方法^[1]では、高濃度化および薄膜化が困難であったが、本研究では、前駆体溶液を滴下する貧溶媒 (トルエン 8mL) の本数を増やし、滴下後の攪拌時間および精製工程を最適化することで、CsPbBr₃ のトルエン分散液の高濃度化と薄膜化に成功した。

【実験方法・実験結果】

前駆体溶液を貧溶媒中にインジェクションする配位子支援再沈殿法 (LARP 法) を用いて小粒径 CsPbBr₃ を合成した。前駆体として臭化セシウム (CsBr)、臭化鉛 (PbBr₂) と配位子のリンゴ酸 (MLA)、オレイルアミン (OAm) を用いた。本手法では、一般的な LARP 法とは異なり、前駆体溶液を 6 秒に 1 滴ずつ滴下することで CsPbBr₃ を合成した。得られた溶液を遠心分離し、粗大結晶を除去した後、上澄みに Dimethyl Carbonate (DMC) を 0.5 倍量加え遠心分離により精製した。トルエン 8mL の貧溶媒に対して前駆体溶液を滴下する従来の手法^[1]では、高濃度の PeQD を得ることができず、薄膜化が困難であった。そこで、貧溶媒 8mL を 12 本のスクリーン管にセットしそれぞれに滴下することで高濃度化を目指した。しかしながら、滴下自体は 1 本ずつのため、12 本全てに滴下するまでに約 15 分かかるため、精製を開始するまでの攪拌時間に 12 本の間で 15 分の差が生じ、PLQY が低下することがわかった。そのため、滴下直後から攪拌中の反応を in-situ PL 測定で調べ、攪拌時間の最適化を行った (Fig. 1b)。滴下終了 30 分以降に発光強度が減少することを明らかにした。その後、12 本分 (8mL×12 本=96mL) の反応溶液をすべて精製し、濃度 5~10 mg/mL のトルエン分散液を調整した。スピコートにより成膜した CsPbBr₃ 薄膜は、発光波長 462 nm、半値全幅 13.4 nm の純青色発光を示し、極めて高い蛍光量子収率 (PLQY) 99%を示した (Fig. 1c)。

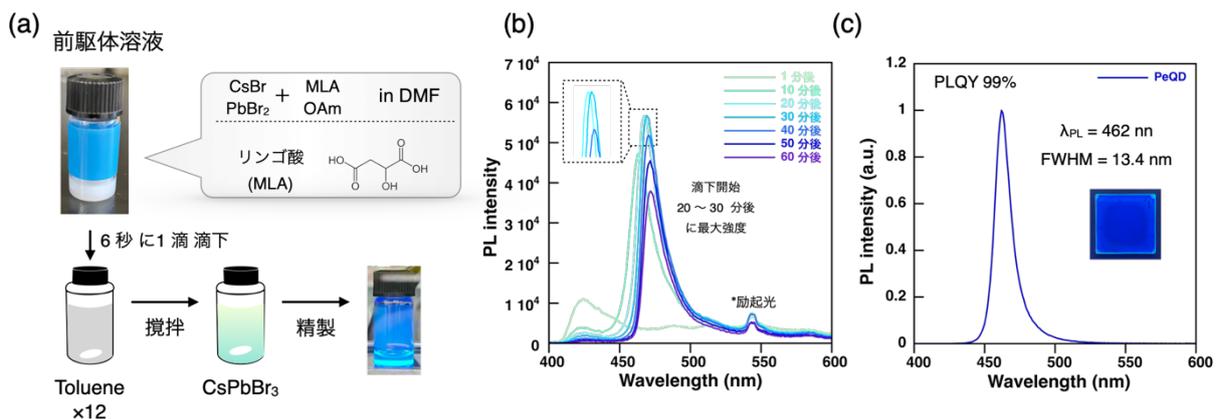


Fig. 1. (a) 合成法 (b) 反応中の in-situ PL スペクトル (c) 薄膜の PL スペクトル

【参考文献】

[1] O-Chevalier et al., J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 21146-21156

頭部・尾部に着目した配位子設計による ペロブスカイト量子ドットの表面不動態化とデバイス応用 Head and Tail Group-Oriented Ligand Design for Surface Passivation of Perovskite Quantum Dots and Their Device Applications

山形大院理工¹, 山形大院有機², 伊勢化学³, 山形大学有機シスセ⁴

○木村 汰勢¹, 吉田 謙伸¹, 奈良崎 航平², 浅倉 聡³, 千葉 貴之^{2,4}, 増原 陽人^{1,4}

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

Ise Chem. Corp.³, FROM, Yamagata Univ.⁴

Taisei Kimura¹, Kenshin Yoshida¹, Kohei Narazaki², Satoshi Asakura³,

Takayuki Chiba^{2,4}, Akito Masuhara^{1,4}

E-mail: t236850d@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】 ペロブスカイト量子ドット (PeQDs) は、コアであるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶と、その表面を不動態化する配位子からなるナノ材料である。本材料は、発光スペクトルの非常に狭い半値全幅 (FWHM) や、高い発光量子収率 (PLQY)、可視光全域に渡る発光波長の可変性等の特徴から、次世代の発光材料として注目されている。しかしながら、PeQDs を発光層とする LED (PeQDs LED) は、外部量子効率 (EQE) の低下が依然として実用化を妨げている。この原因は、PeQDs 表面におけるハロゲン化物イオン欠陥の形成や配位子の長鎖アルキル基に由来する高い絶縁性に帰属される。そこで本研究では、PeQDs 表面と配位子の結合により、強固な不動態化を可能とするアミジニウム型配位子を合成した。一般的に用いられるアミン化合物と異なり、本配位子は、骨格構造として臭化アミジニウムを骨格に有する。これにより、臭化物イオンの供給により PeQDs の表面欠陥を補填するとともに、PeQDs-配位子間の複数点での水素結合により、PeQDs 表面を強固に不動態化し、新たな欠陥形成の抑制を可能とした。さらに、アルキル基の構造においては、4-フェニルブチル型を採用することすることで PeQDs の分散性を保障しながら結合力の向上^[1]と絶縁性の緩和を可能とした。これら包括的な戦略により、PeQDs LED の最大 EQE を 2 倍以上向上させることに成功した。

【実験項】 アミジニウム型配位子 (mNHBr-C4Ph) は、ニトリル前駆体から Pinner 反応を基盤として合成した (Fig. 1)。その後、合成した PeQDs (Pristine PeQDs) に対し、配位子交換により mNHBr-C4Ph を導入した (mNHBr-C4Ph/PeQDs)。

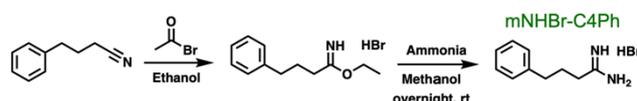


Fig. 1 Synthesis route of mNHBr-C4Ph.

【結果】 作製した PeQDs 分散液の光学特性を Fig. 2 (a) に示す。発光波長 536 nm, FWHM 22.6 nm, PLQY 75.0%を示した。この PeQDs へ mNHBr-C4Ph を導入したところ、PLQY が 90.8%にまで向上しており、多点水素結合型配位子による欠陥補填を裏付けている。また、この PeQDs を用いて LED を作製し、その特性を評価したところ、mNHBr-C4Ph により最大 EQE を 7.6%から 14.5%にまで大幅に向上させることに成功した (Fig. 2 (b))。

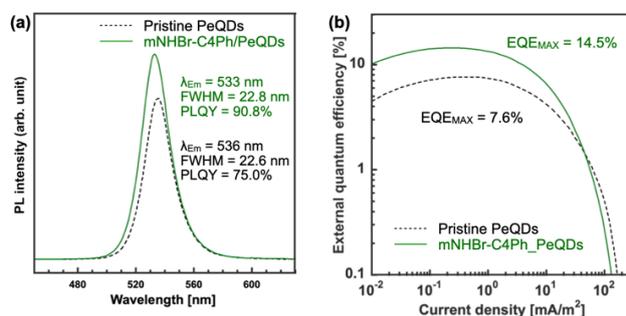


Fig. 2 (a) Photoluminescence spectra and optical properties of PeQDs as dispersions and (b) EQE-current density characteristics of PeQDs LED with and without mNHBr-C4Ph.

【参考文献】 [1] Y. Guo *et al.*, *Nat. Commun.*, **12**, 644 (2021). [2] R. Roger *et al.*, *Chem. Rev.*, **61**, 179 (1961) [3] F. Zhang *et al.*, *ACS Nano*, **9**, 4533 (2015).

スズ系CsSnBr₃ペロブスカイトナノ結晶の開発と応用 Development and application of tin-based CsSnBr₃ perovskite nanocrystals

○小林亮太¹、柿崎紗那¹、千葉貴之¹

(1. 山形大院有機)

[○]Ryota Kobayashi¹, Sana Kakizaki¹, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) は、高い発光量子収率や優れた色純度を示し、簡便な溶液プロセスが可能であることから次世代の光電子デバイス応用に期待されている^[1]。しかしながら、ナノ結晶は特定有害物質 (RoHS 指令規制) である鉛を含むため製品への含有が制限されており、産業化に向けて鉛を含まない環境調和型元素を使用した非鉛ペロブスカイトナノ結晶が求められる。一方で、環境調和型元素を用いたナノ結晶は大気中での安定性や、結晶構造が不安定であるため、合成や精製工程が確立されておらず、インク調整や薄膜形成、デバイス応用が困難である。本研究では、鉛の代替元素としてイオン半径や同様な電子配置を有するスズを用いて CsSnBr₃ ナノ結晶の合成と精製を行い、薄膜状態における光学特性を評価した。

【実験方法・実験結果】

スズ前駆体と長鎖アルキル配位子を 1:1 の比率に調整し^[2]、セシウム前駆体を急速に注入するホットインジェクション法により CsSnBr₃ ナノ結晶を合成した (Fig.1a)。合成後に貧溶媒を用いた再沈殿洗浄により CsSnBr₃ ナノ結晶を精製した。通常、非鉛系のナノ結晶は貧溶媒に対して不安定である。そこで本研究では、低誘電率なジメチルカーボネートを貧溶媒として用いることで再沈殿洗浄が可能であることを明らかにした。X線回折測定 (XRD) の結晶構造解析より、得られた CsSnBr₃ ナノ結晶は立方晶の結晶構造を示した (Fig.1b)。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) より平均粒径 10.1 nm の立方晶構造を示す結晶が確認でき、CsSnBr₃ ナノ結晶の (100) 面に相当する格子面間距離 0.58 nm を確認した。これより、スズ前駆体と配位子比率の最適化により CsSnBr₃ ナノ結晶が形成されたことが示唆された。精製後のトルエン分散溶液の光学特性は、発光波長 663 nm、半値幅 67 nm と赤色発光を示した (Fig.1c)。さらに高い分散安定性を示すことから、スピコート法を用いて薄膜化に成功した。発光ダイオードなどのデバイス応用の詳細は当日報告する。

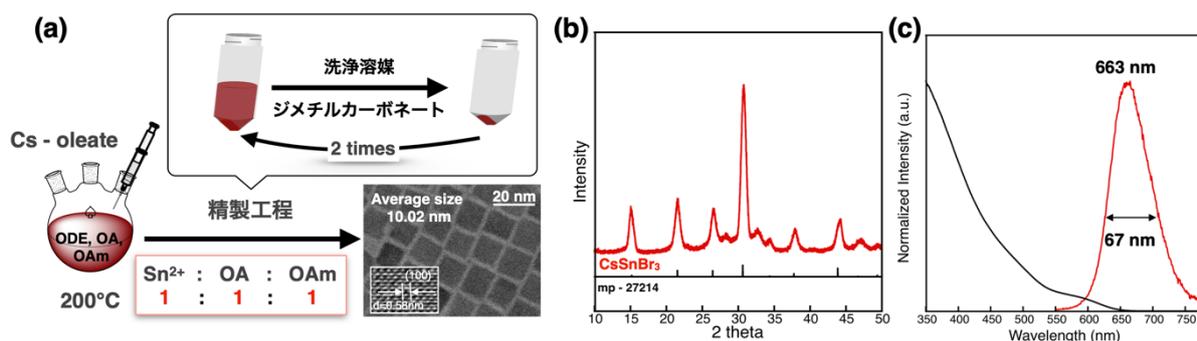


Fig. 1 合成・精製工程 (b) X線回折測定 (c) CsSnBr₃ ナノ結晶の光学特性

謝辞：本研究の一部は、NEDO 若手サポート事業の支援を受けて行なわれた。

【参考文献】

- [1] L. Protesescu, *et al.*, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692– 3696,
[2] K. Gahlot *et al.*, *Adv. Mater.* **2022**, 2201353

Sn/Geハライドナノ結晶の開発と混合ハロゲン組成による発光波長制御

Development of Sn/Ge Halide Nanocrystals and Controlling Emission Wavelengths by Mixed Halides Composition

○柿崎紗那¹、小林亮太¹、千葉貴之¹

(1. 山形大院有機)

○Sana Kakizaki¹, Ryota Kobayashi¹, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶は、高い発光量子収率と可視光領域における発光波長の制御が可能であることから、次世代の発光材料として注目される。しかしながら、有毒な鉛元素を含むことから、環境負荷の低い元素を用いたナノ結晶の開発が求められている。近赤外発光を示すスズハライドナノ結晶は、農業・医療・通信などの幅広い分野への応用が期待されている^[1]。一方で、それらは極めて低い発光量子収率やスズの酸化による安定性の低さが課題となっている^[2]。本研究では、非鉛型ハライドナノ結晶の発光量子収率と酸化耐性を向上するために、第14族元素同士のスズとゲルマニウムの混合組成を検証した。また、ハロゲン元素の置換により、発光波長の制御を行った。

【実験方法・実験結果】

臭化スズ (SnBr₂) と臭化ゲルマニウム (GeBr₂) を混合した前駆体にセシウム前駆体を注入するホットインジェクション法により、Sn/Ge ハライドナノ結晶を合成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定から、平均粒径が 100 nm 程度であることを確認した (Fig. 1a)。貧溶媒を用いた再沈殿洗浄と減圧乾燥により、凝集することなく Sn/Ge ハライドナノ結晶の固体粉末を回収した。固体粉末状態で、発光波長 630 nm、半値幅 150 nm のブロードなオレンジ色の発光を示し、蛍光量子収率は 95% と非常に高い値を示した (Fig. 1b)。また、280 日後においても蛍光量子収率は 85% 以上と高い値を維持したことから、固体粉末の長期安定性を確認した。さらに、大気下においても 3 日間同一の発光波長を示したことから、優れた大気安定性を示した。また、Sn/Ge ハライドナノ結晶の固体粉末にヨウ化オレイルアンモニウム (OAmI)^[3] のヘキサン溶液を加え、ポストトリートメントによりハロゲンアニオン置換を検討した。臭素とヨウ素の混合ハロゲン組成により、発光波長 670 nm を示し、40 nm の長波化に成功した (Fig. 1c)。

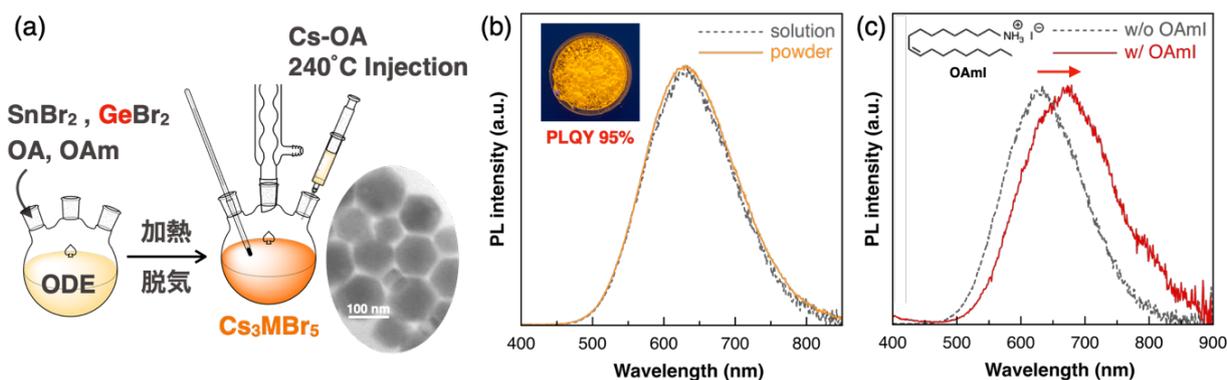


Fig. 1. (a) 合成経路と TEM 像, (b) PL スペクトル, (c) ハロゲン交換前後の PL スペクトル

【参考文献】

- [1] M. Vasilopoulou *et al.*, *Nature Photon.* **2021**, 15, 656-669
- [2] I. L. Fernández *et al.*, *Adv Funct Mater.* **2023**, 2307896
- [3] T. Chiba *et al.*, *Nature Photon.* **2018**, 12, 681-687

波長変換技術を用いた高輝度赤色 CsPbI₃ ナノ結晶 LED の開発

Development of high-brightness red CsPbI₃ nanocrystal LEDs

using wavelength conversion technology

山形大院理工¹, 山形大院有機²

○横田 大輔¹, 阿部 遥², 齋藤 心護¹, 柳橋 健人², 千葉 貴之^{2,*}, 大音 隆男^{1,**}

Yamagata Univ.^{1,2}, °D. Yokota¹, H. Abe², S. Saito¹, K. Yanagihashi², T. Chiba², and T. Oto^{1,*}

E-mail: * T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp, ** t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト[CsPbX₃(X = Cl, Br, I)]は, X の組成比によって可視光全域で発光可能であるため, 超スマート社会に向けたマイクロ 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(EQE)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・赤色ナノ結晶(NC)を組み合わせた波長変換素子を提案した. このデバイス構造ではインクジェットなどの塗布プロセスにより RGB 素子が同一基板上に一体集積化でき, 窒化物半導体だけに電流注入するため, NC の劣化が抑制されて高輝度な発光が得られると期待される. 過去の報告では, CsPbI₃ NC をメタクリレート系のポリマーバインダーに分散することで, 表面再結合が低減し, 発光安定性を大幅に向上できることを示した [1]. 本研究では, 青色 InGaN LED 上に CsPbI₃ NC を組み合わせた赤色変換 LED を実際に作製し, 26.2%の EQE, 3.47 mW/cm²の光出力, 103 時間の半減寿命(LT₅₀)を達成したので報告する.

青色 InGaN LED 上にポリマーバインダー分散型 CsPbI₃ NC を UV 硬化樹脂で固定し, 波長変換型 LED を作製した. 図 1(a)に 1 mA (265 mA/cm²)時の青色 LED と作製した赤色変換 LED のスペクトルと発光時の写真を示す. 青色光は CsPbI₃ NC で 99.8%吸収されており, 明瞭な赤色発光が観測された. 点灯直後の発光強度・輝度はそれぞれ 3.47 mW/cm², 1.94 × 10³ cd/m²と CsPbI₃ NC の LED よりも一桁程度高く, LT₅₀ = 103 h と長い素子寿命が得られた[図 1(b)]. また, EQE の電流依存性を図 2 に示すが, 0.45 mA 時に EQE が最大値の 26.2%となった. なお, 得られた EQE は CsPbI₃ NC LED (~30%)と同程度で, 赤色 InGaN LED (10.5%)よりも高い値を達成した[2].

謝辞: 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, 千葉, 大音他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A307-8 (2023).

[2] D. -G. Lee, ..., S. Yoon, Appl. Phys. Lett. **124**, 121109 (2024).

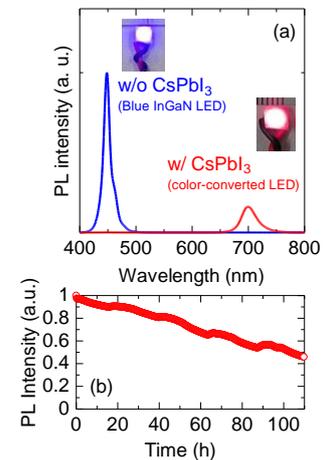


Fig. 1: (a) PL spectra of blue InGaN LED and color-converted red LED. (b) Time decay of PL intensity in color-converted red LED.

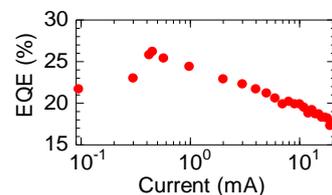


Fig. 2: EQE as a function of injection current.

銀ナノ粒子を用いた CsPbI₃ ナノ結晶の青色光吸収の増大Blue light absorption enhancement of CsPbI₃ nanocrystals using silver nanoparticles山形大院理工¹, 山形大院有機²○齋藤心護¹, 阿部遥², 横田大輔¹, 柳橋健人², 千葉貴之², 大音隆男¹Yamagata Univ.^{1,2}, °S. Saito¹, H. Abe², D. Yokota¹, K. Yanagihashi², T. Chiba^{2,*}, and T. Oto^{1,**}E-mail: * T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp, ** t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト (CsPbX₃, X = Cl, Br, I) ナノ結晶 (NC) は高い発光量子収率を有し、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ことから、マイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されているが、低安定性・短寿命という課題がある。そこで、本研究グループは化学的に安定な青色 InGaN LED と緑・赤色ペロブスカイト NC を組み合わせた波長変換素子を提案した[1]。波長変換素子で重要な点は青色 InGaN LED からの発光をペロブスカイト NC で完全に吸収することであり、吸光度を向上する技術の開拓が必要である。本研究では、CsPbI₃ NC に銀ナノ粒子 (SNP) を導入することで、青色領域で局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を生じさせ、吸光度を向上させることを試みたので報告する。

SNP による吸光度の向上を理論的に調べるために、FDTD (有限差分時間領域) シミュレーションを行った。なお、SNP の直径は LSPR 波長と共分散のしやすさの観点から 6 nm とした。赤色光に波長変換するために必要な SNP の個数濃度を計算した結果、 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となった。厚さ 200 μm の CsPbI₃ ナノ結晶を用いた波長変換素子は、 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の SNP の導入によって励起光の透過率は 5% から 0.03% に減少し、波長変換後の赤色光は 90% 透過する結果となった。したがって、SNP の導入によって青色励起光の透過を大幅に抑制できるため、赤色の純色性を高めることができ、波長変換後の赤色光の光取り出しが可能であることを理論的に示した。

次に、実際に 5wt% の SNP (直径 6~7 nm) を導入した厚さ ~10 nm の CsPbI₃ ナノ結晶膜を作製し、水分や酸素による劣化を抑制するために石英ガラスで封止した。CsPbI₃ ナノ結晶膜を青色 InGaN LED で励起して、励起光の吸光度向上の原理実証を試みた。積分球を用いて 2 π 配置で SNP の導入有無による波長変換効率を比較した結果を **図 1(a)(b)** に示す。SNP の導入により波長変換効率が 2.2 倍に増大し、SNP による発光特性の向上を示した。なお、SNP 導入後の吸光度は 1.1 倍、PL 積分強度は 2.4 倍の増強率が得られた。詳細は当日に報告する。

謝辞: 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, 千葉, 大音他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A307-8 (2023)。

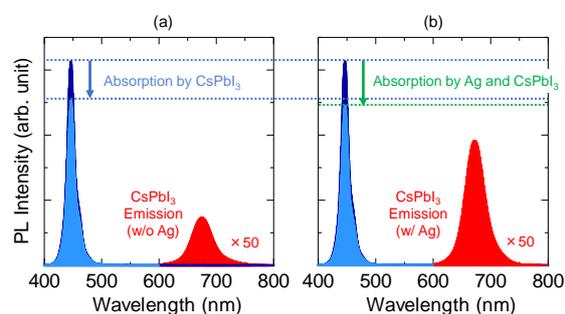


Fig. 1: Wavelength conversion efficiencies of CsPbI₃ NCs (a) without and (b) with SNPs.

量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタの ESR 研究

ESR Study on Organic Photoelectrochemical Transistors Using Quantum Dots

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³○(M2)何 文皓¹, 山口 世力^{1,2}, 王 佳曦¹, 岡部 沙代¹, 陳 奕舟¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³○Wenhao He¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Jiaxi Wang¹, Sayo Okabe¹, Yizhou Chen¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2320386@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】従来のセンサーの信号増幅効果制限を超えるため、近年、大きな発展の可能性を秘めた有機光電気化学トランジスタ (OPECT) の開発が注目されている^[1]。OPECT は、有機電気化学トランジスタ (OECT) と量子ドット (QDs) 埋め込み電極 (PEC) を用いたセンサー^[2]の両方の長所を兼ね備えており、盛んに研究されている。本研究では、従来の OECT の電解質層にアスコルビン酸 (AA, Fig. 1) を添加し、ゲート電極に QDs を導入した。そして、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて、デバイスへのそれぞれの影響を微視的な視点から研究した。

【実験】作製した OPECT の構造を Fig. 2 に示す。ゲート、ソースおよびドレイン電極として Ni/Au (3 nm/47 nm) を真空蒸着法により成膜した。得られたゲート電極上に 1,4-ベンゼンジチオール (BDT) 溶液を用いて自己組織化単分子膜 (SAM) を形成した。BDT 溶液から取り出した後、スピコート法により硫化カドミウム (CdS) QDs (~4 nm) を導入した。有機導電層として PEDOT:PSS をスピコート法により成膜した。電解質層は、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) で構成されるイオンゲルに AA を添加し、ドロップキャスト法により形成した。窒素雰囲気下で配線を行い、ESR 試料管に封入した後、ESR 測定を行った。

【結果】初めに AA の影響を検証するため、イオンゲルに AA を添加しない OECT と添加した OECT を作製し、測定を行った。伝達特性の結果から、AA を添加した OECT の電流値は小さく、ヒステリシスが大きくなることが分かった。これは電圧駆動下で、イオンゲルの中の AA が PEDOT:PSS 層に注入されることで PEDOT を脱ドーピングさせ、再びドーピングが生じるためにはある程度の時間の負のゲート電圧 (V_G) の印加が必要であるためだと考えている。また、ドレイン電圧 (V_D) を -0.3 V 印加しながら、 V_G を変化させて ESR 測定を行った。AA を添加した OECT のスピン数 (N_{spin}) とドレイン電流の絶対値 ($|I_D|$) の V_G 依存性を Fig. 3 に示す。 V_G の変化に伴う $|I_D|$ および N_{spin} の変化は、PEDOT が脱ドーピングされ、電荷担体がバイポーラロンからポーラロンに変化したことに起因すると考えられる。QDs の導入によるデバイスへの影響については当日議論する。

参考文献: [1] J. Hu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2109046 (2022)., [2] Z. Yue *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8 (2013).

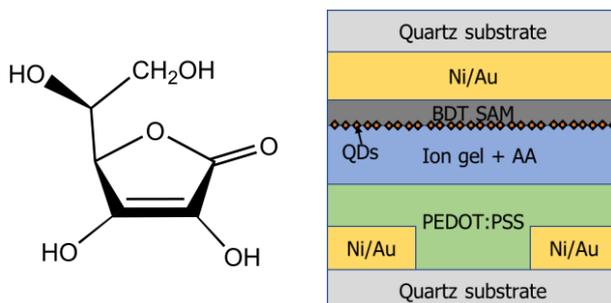


Fig. 1. Chemical structure of ascorbic acid.

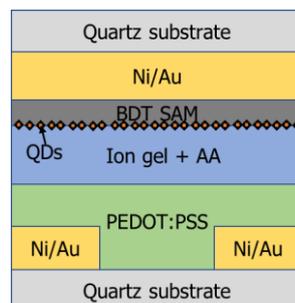


Fig. 2. Structure of the OPECTs used in this study.

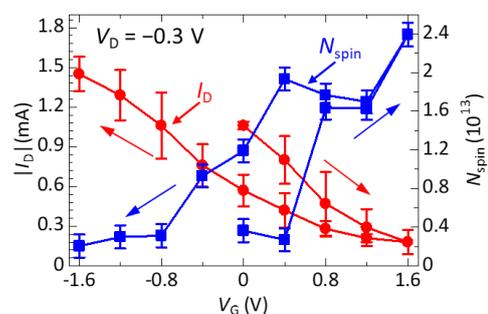


Fig. 3. Dependence of the N_{spin} and $|I_D|$ on the V_G for the OECT with AA.

界面機能化ペロブスカイトトランジスタの ESR 研究

ESR Study on Interface-Functionalized Perovskite Transistors

筑波大院数物¹, 筑波量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M1)坂口 泰基¹, 山口 世力^{1,2}, 岡部 沙代¹, 王 佳曦¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, IQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Taiki Sakaguchi¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Sayo Okabe¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹,

Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420354@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】近年、溶液プロセスによる低コストでの作製が可能な有機薄膜トランジスタが注目を集めている。ペロブスカイトは溶液プロセスでの製造が可能な移動度の高い材料であるが、化学的安定性が低く、誘電体層の選択性が低い。そのため、しきい値電圧は高くなる傾向にある。そこで、共役系高分子層をペロブスカイト層と電解質層の界面に挿入して低電圧駆動と高移動度を両立する界面機能化ペロブスカイトトランジスタが提案された^[1]。しかし、その動作機構は詳細に解明されていない。そのため、本研究では電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いることで電荷蓄積を直接的に観測し、素子の微視的な挙動と伝達特性との関係性を研究した。

【実験】作製した素子の構造を **Fig. 1** に示す。Al₂O₃ をスピコートした石英基板上にソース電極およびドレイン電極として Ni/Au (3 nm/97 nm) を、プラスチック基板上にゲート電極として Ni/Au (3 nm/57 nm) を真空蒸着法により成膜した。ペロブスカイト層 (MAPbI₃)、共役系高分子層 (P3HT) をスピコートにより成膜した。電解質層として、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と高分子 (PVDF-HFP) からなるイオンゲルをドロップキャスト法により形成した。窒素雰囲気下で配線を行い、ESR 試料管に封止した後、室温条件下で ESR 測定を行った。

【結果・考察】**Fig. 2** は、ゲート電圧を変化させながら測定した ESR スペクトルである。ゲート電圧 (V_G) を負に増加させることによる信号強度の減少は、ドーピングの進行によって P3HT ポーラロンが P3HT バイポーラロンに変化したことを意味している。これは、**Fig. 3** に示すスピン数 (N_{spin}) の減少に伴うドレイン電流 (I_D) の増加からも確認された。また、 N_{spin} と I_D のヒステリシスは、ペロブスカイト層のない素子と比較して小さかった。当日は、ペロブスカイト層を持たない素子との詳細な比較から、素子の微視的な動作原理について議論する。

参考文献：[1] V. Nketia-Yawson *et al.*, *ACS Mater. Lett.* **5**, 388 (2023).

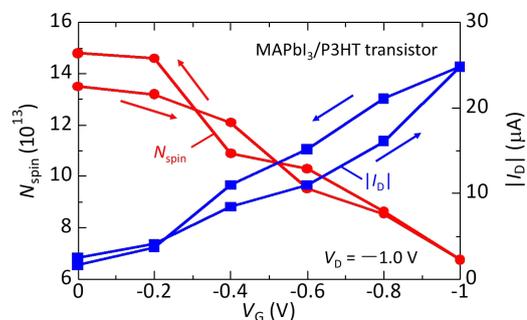
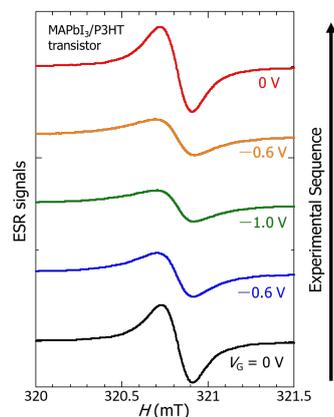
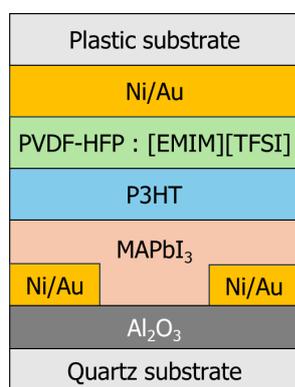


Fig. 1. Schematic diagram of the cross-section of the perovskite transistors used for this study.

Fig. 2. Dependence of the ESR spectra of the perovskite transistor on the gate voltage.

Fig. 3. Dependences of the N_{spin} and I_D on the V_G of the perovskite transistor.