

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.8 Specific theme: Photoelectric Properties, Device Fabrication and Structural Controls of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites

📅 Tue. Sep 9, 2025 1:30 PM - 5:30 PM JST | Tue. Sep 9, 2025 4:30 AM - 8:30 AM UTC | 🏠 N305 (Lecture Hall North)

[9p-N305-1~15] 12.8 Specific theme: Photoelectric Properties, Device Fabrication and Structural Controls of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites

Akito Masuhara(Yamagata Univ.), Yasuhiro Yamada(Chiba Univ.), Takayuki Chiba(Yamagata Univ.), Hinako Ebe(Yamagata Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[9p-N305-1] Flexible X-ray Detectors Based on CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals

○Kento Yanagihashi¹, Takao Oto², Yutaka Fujimoto³, Masanori Koshimizu⁴, Takayuki Chiba¹ (1.Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2.Grad. Schl. of Sci. Eng., Yamagata Univ., 3.Grad. Schl. of Eng., Tohoku Univ., 4.Res. Inst. of Elec., Shizuoka Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[9p-N305-2] Longer device lifetime of wavelength-conversion-type perovskite nanocrystal LEDs by controlling operating temperature

○Shunya Abe¹, Daisuke Yokota¹, Shingo Saito¹, Haruka Abe², Kento Yanagihashi², Ren Kamijo², Takayuki Chiba², Takao Oto¹ (1.Yamagata Univ., 2.Yamagata Univ. ROEL)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[9p-N305-3] Circularly Polarized Light Detection of Pb(II)/Bi(III)/Te(IV)-based Perovskite Thin Film Device with One-dimensional Helical Structure

○(M2)Hikari Suzuki¹, Daiki Nakamura¹, Ayumi Ishii¹ (1.Waseda Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[9p-N305-4] Fabrication of Charge Transfer Complex-Based Photofunctional Materials Using Perovskite Nanocrystal Matrix

○Aoi Hamatsu¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹, Hinako Ebe¹ (1.Fac. Sci., Yamagata Univ., 2.Grad. School. Science. Eng., Yamagata Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[9p-N305-5] Perovskite Triplet Sensitization System for Room-Temperature Phosphorescence of Pyrene

○Hinako Ebe¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹ (1.Yamagata Univ. Sci. Fac., 2.Yamagata Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[9p-N305-6] Phase Segregation Behavior in Mixed Halide Perovskites: Determination of Thermally and Carrier-Driven Binodal Curves

○(M2)Hisanobu Kameyama¹, Koyo Nomura¹, Naoyuki Shibayama², Yasuhiro Yamada¹ (1.Chiba Univ., 2.Toin Univ. of Yokohama)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[9p-N305-7] Water-Responsive Chromism of Perovskite Nanocrystals Enabled by a Polymethacrylate Matrix

○Rintaro Ishikawa¹, Jun Matsui², Hinako Ebe² (1.Grad. Sch. Sci. Eng., Yamagata Univ., 2.Fac. Sci., Yamagata Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[9p-N305-8] Comprehensive passivation of perovskite nanocrystals based on ligand design

○Taisei Kimura¹, Yua Oyama¹, Shun Hirasima¹, Satoshi Asakura², Akito Masuhara^{1,3} (1.Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ., 2.Ise Chem. Corp., 3.FROM, Yamagata Univ.)

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[9p-N305-9] Fabrication of Bulk CsSnBr₃ perovskite Crystals and Their Application in LEDs

○Ren Kamijo¹, Sana Kakizaki¹, Shoki Mizoguchi¹, Takayuki Chiba¹ (1.Grad. Schl. of Org. Mater. Sci. Yamagata Univ.)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[9p-N305-10] Photoluminescence Modulation and Halide Ion Exchange Reaction in Halide Perovskite Nanocrystal Hetero-Multilayers Film

○Nobuaki Matsui¹, Yuto Kajino¹, Yukiko Aida¹, Yusuke Arima¹, Kaoru Tamada¹ (1.Kyushu Univ.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[9p-N305-11] Crystal Morphology Engineering of Blue-emitting Perovskite Nanocrystals toward Highly Ordered Face-down Orientation

○(D)Naoaki Oshita¹, Mao Goto¹, Satoshi Asakura², Motofumi Kashiwagi³, Akito Masuhara^{1,4} (1.Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ., 2.Ise Chem. Corp., 3.ZEON Corp., 4.FROM, Yamagata Univ.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[9p-N305-12] Synthesis of lead halide perovskites with controlled structural dimensionalities by laser processing II

○(M2)Ryunosuke Miyazawa¹, Kunihiro Shizume¹, Yasushi Hamanaka¹, Toshihiro Kuzuya² (1.Nagoya Inst. Tech., 2.Muroran Inst. Tech.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[9p-N305-13] Structural Characterization of Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells Using Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy

○Hiroshi Matsuda¹, Nobutaka Shioya¹, Minh Anh Truong¹, Atsushi Wakamiya¹, Takeshi Hasegawa¹ (1.ICR, Kyoto Univ.)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[9p-N305-14] Synthesis and Photoexcited Carrier Dynamics of Inorganic Tin Halide Perovskite Quantum Dots Stabilized by Zwitterionic Ligands

○(M2)Hiroki Unno¹, Yusheng Li¹, Shuzi Hayase¹, Qing Shen¹ (1.The Univ. of Electro-Commu)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[9p-N305-15] **【Speaker Absent】** Lattice constants and thermal expansion coefficients of all-inorganic metal halide perovskite- semiconductor alloy CsSn_xPb_{1-x}Br₃

○Reo Asahara¹, Keiko Yokomizo², Akiko Hori², Masato Sotome³, Takashi Kondo^{1,3} (1.Tokyo Univ., 2.Shibaura Inst. Tech., 3.RCAST, Tokyo Univ.)

CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶のフレキシブル X 線検出器への応用Flexible X-ray Detectors Based on CsPbBr₃ Perovskite Nanocrystals○柳橋 健人¹、大音 隆男²、藤本 裕³、越水 正典⁴、千葉 貴之¹

(1. 山形大院有機、2. 山形大院理工、3. 東北大院工、4. 静岡大電子研)

○Kento Yanagihashi¹, Takao Oto², Yutaka Fujimoto³, Masanori Koshimizu⁴, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Grad. Schl. of Sci. Eng., Yamagata Univ.

3. Grad. Schl. of Eng., Tohoku Univ., 4. Res. Inst. of Elec., Shizuoka Univ.)

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

【緒言】

ペロブスカイトナノ結晶は、その容易な溶液加工性と、優れた光吸収および発光特性を有することから、光電子デバイスへの応用が期待されている。X 線検出器の高性能化には、X 線吸収効率を高めるための厚膜化と配位子由来の絶縁性による電気特性の低下とのトレードオフを両立する技術の確立が重要である。本研究では、ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物 (DDAB) と 1,12-ジアミノドデカン (DAD) の二つの配位子を用いてナノ結晶間を架橋し、溶媒耐性を大幅に向上させた。さらに、良溶媒であるオクタンによる洗浄により、過剰な配位子の除去を行い、光学特性を維持しながら電気的特性を向上させた。この手法を用いて、高い X 線感度と低い暗電流を持つフレキシブル X 線検出器を開発した。

【実験方法・実験結果】

緑色発光を示す CsPbBr₃ ナノ結晶をホットインジェクション法により合成した。合成後、臭化鉛 (PbBr₂) と DDAB のトルエン溶液を添加し、配位子交換を実施した^[1]。反応後の溶液は、再沈殿法と遠心分離により精製し、非極性溶媒に分散させた。次に、ナノ結晶 (30 mg/mL) に対して、架橋性配位子である DAD (60 mM) を 5vol% 添加し、スピンコート法により成膜した (Fig. 1a)。未処理のナノ結晶では DAD 添加後に凝集が確認されたが、DDAB/PbBr₂ 処理後のナノ結晶は凝集が抑制され、高い分散安定性を示した。オクタンによるリンス前後で UV-vis スペクトルの吸光度が一致し、同等の発光量子収率を示したことから、発光特性を維持したナノ結晶間の架橋による溶媒耐性の向上が示唆された。次に、DAD を添加した架橋型 CsPbBr₃ ナノ結晶を用いてデバイスを作製した。オクタンリンス処理により過剰な配位子が除去されることで、X 線照射時の光電流が大幅に増加し、高い X 線感度が得られた (Fig. 1b)。また、同一構造のデバイスは、フレキシブルな緑色発光 LED および光検出器としても駆動した。いずれもリンス処理による配位子除去の効果が確認され、本手法の多機能性が示された。デバイス特性に関する詳細は当日報告する。

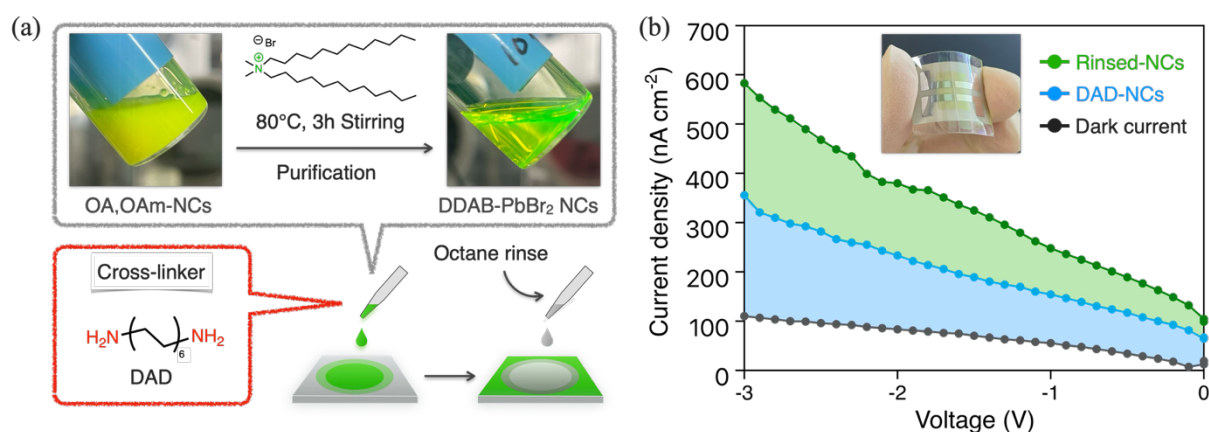


Fig. 1. (a) Ligand Exchange and Crosslinking Methods (b) Device Characteristics of X-ray Detectors

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費(25K01615)、NEDO 若サポの支援を受けて行なわれた。

[1] T.Chiba et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 45574-45581

駆動温度制御による波長変換ペロブスカイトナノ結晶 LED の長寿命化 Longer device lifetime of wavelength-conversion-type perovskite nanocrystal LEDs by controlling operating temperature

山形大院理工¹, 山形大院有機²

○阿部峻也¹, 横田大輔¹, 齋藤心護¹, 阿部遥², 柳橋健人², 上條蓮², 千葉貴之², 大音隆男¹

Yamagata Univ.^{1,2}, S. Abe¹, D. Yokota¹, S. Saito¹, H. Abe, K. Yanagihashi, R. Kamijo,

T. Chiba², and T. Oto¹

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

鉛ハライドペロブスカイト[CsPbX₃ (X = Cl, Br, I)]は可視光全域で発光可能であるため、マイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されているが、高輝度化や高安定化に課題がある。この問題を解決するため、本研究グループでは化学的に安定な青色 InGaN 系 LED と緑・赤色 CsPbX₃ ナノ結晶(NC)を組み合わせた波長変換素子の研究を推進している。赤色 LED に関してはこれまでに 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、表面再結合を抑制すると同時に素子半減寿命 LT₅₀ を 100 時間程度まで向上することを成功した[1]。しかし、ポリマーおよび CsPbI₃ NC の熱伝導率が低く、また波長変換に伴うストークスロスによって、CsPbI₃ NC 膜には熱が蓄積されて劣化が加速化されている懸念がある。本研究では、より長い LT₅₀ を達成するために、波長変換型 LED の温度を制御して発光特性を評価する測定系を構築した。実際に、デバイス駆動温度の制御により、CsPbI₃ NC の劣化が大幅に抑制され、LT₅₀ = 1500 h を達成した。

図 1 に構築した安定性評価システムの模式図を示す。ペルチエ素子を用いて銅板の温度を一定に制御し、銅板上に固定した青色 LED に 1 mA の電流を注入して CsPbI₃ NC を光励起し、積分球で発光の時間発展を評価した。図 2 に LED の温度制御の有無による CsPbI₃ NC の発光強度の時間発展の比較結果を示す。なお、破線は発光減衰の近似直線を示しており、この傾きから LT₅₀ を推測した。LED の温度を制御しなかった場合は LT₅₀ ~ 103 h であったが、LED を銅板上に固定した場合は LT₅₀ ~ 560 h と長くなり、さらに LED の温度を制御することで LT₅₀ ~ 1500 h まで長寿命化することに成功した。以上の結果から、CsPbI₃ NC の発光に伴う熱の蓄積が CsPbI₃ NC の劣化に大きな影響を与えたことが明らかになった。詳細は当日に報告する。

謝辞: 本研究は、TI-FRIS, YU-COE, JSPS 科研費(#23K03936)の支援を受けて行なわれた。

[1] D. Yokota, ..., T. Chiba, T. Oto, Appl. Phys. Lett. **125**, 133502 (2024).

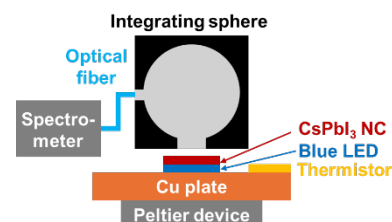


Fig. 1: Schematic image of optical evaluation system under temperature control.

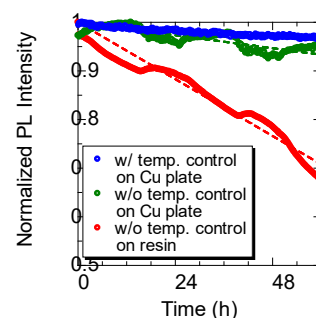


Fig. 2: Time evolution of PL intensity in CsPbI₃ NCs.

一次元らせん構造を有する Pb(II)/Bi(III)/Te(IV) 系 ペロブスカイト薄膜デバイスの円偏光検出特性

Circularly Polarized Light Detection of Pb(II)/Bi(III)/Te(IV)-based Perovskite Thin Film Device with One-dimensional Helical Structure

早大院先進理工¹ ○(M2) 鈴木 ひかり¹, (M1) 中村 大輝¹, 石井あゆみ¹

Waseda Univ.¹, [○]Hikari Suzuki¹, Daiki Nakamura¹, Ayumi Ishii¹

E-mail: ayumi.i@waseda.jp

円偏光の検出は、物体の複屈折や応力の可視化を可能とする技術として近年注目を集めている。本研究ではこれまでに、有機キラル分子とハロゲン化鉛を融合した一次元らせん構造を有する薄膜デバイスを構築し、紫外光領域における円偏光の直接検出に成功している[1]。この特異的な円偏光検出特性は、有機キラル分子によって誘起された構造全体のキラリティ（空間反転対称性の破れ）と重原子に由来する強いスピン軌道相互作用に起因する[2]。本研究では、一次元らせん構造の形成による空間反転対称性が破れとスピンの寄与する光電磁物性を利用し、可視光領域における高感度な円偏光検出の実現を目指す。本発表では、Pb(II)、Bi(III)および Te(IV)を用いて作製した一次元らせん構造を有する薄膜デバイスの特異的な光・電気的特性について報告する。

有機キラル分子には、*R*-(+)-および *S*-(-)-(1-ナフチル)エチルアミン (*R* or *S*-NEA⁺) を用い、PbI₂、BiI₃ あるいは TeI₄ とともにジメチルホルムアミドに溶解し、スピンコート法により結晶薄膜を作製した。PbI₂ は、*R* (or *S*)-NEA⁺ と反応し、[PbI₆]⁴⁻ の八面体構造が面を共有し連結した一次元らせん構造 ((*R* (or *S*)-NEA)PbI₃) を形成する (Fig. 1)。この構造は空間反転対称性の破れたキラルな空間群 *P*2₁2₁2₁ に属し、有機キラル分子の立体配置 (*R* または *S*) に応じて一次元鎖のらせん方向が反転し、400 nm 付近に逆符号の強い円偏光二色性 (CD) 信号を示す (*g*_{CD} = 0.08)。これらの薄膜を受光層として用いた光電変換デバイスは、左右円偏光に対し高い消光比の光電流応答を示し、500%を超える光電流増幅率が得られた。この結果は、円偏光照射によるスピン偏極状態の形成が、光電流の増加に寄与していることを示唆するものである。Bi(III)を用いた場合も同様に、空間群 *P*2₁2₁2₁ の一次元らせん構造が形成され、Bi の 6p 軌道由来の伝導バンドの形成により、CD 信号が可視光領域へシフトした。その結果、Bi 系薄膜デバイスでは紫外から可視光領域にわたる広範囲で円偏光検出が可能となった。さらに Te(IV)を用いた場合では、キラルかつ極性の空間群 *P*2₁ に属する一次元構造が得られた (Fig. 1)。この極性構造の形成により、単結晶において 10 V を超えるバルク光起電力効果が観測された。

[1] A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.*, **2020**, 6, eabd3274.

[2] A. Ishii, H. Suzuki, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, e202424391.

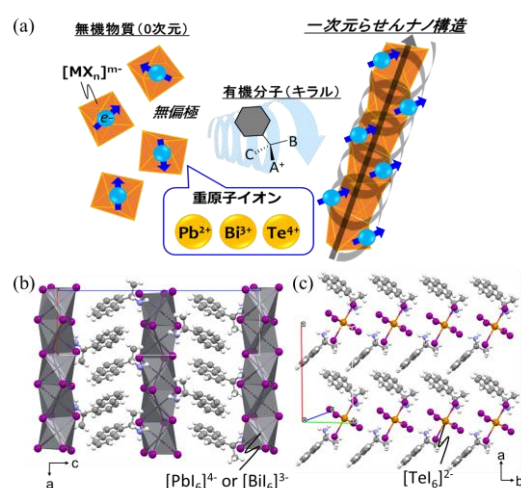


Fig. 1 (a) Formation of 1D helical perovskite and the single crystal structure of (b) (S-NEA)PbI₃ and (c) (S-NEA)₂TeI₆.

ペロブスカイトナノ結晶マトリックスを基盤とする 電荷移動錯体光機能材料の創製

Fabrication of Charge Transfer Complex-Based Photofunctional Materials Using Perovskite Nanocrystal Matrix

山形大理¹, 山形大学院理工², [○](B)濱津葵¹, 服部秀生², 松井淳¹, 江部日南子¹

Yamagata Univ.¹, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.²

[○]Aoi Hamatsu¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹, Hinako Ebe¹

E-mail: s221337@st.yamagata-u.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) をエネルギードナー、機能性有機分子をエネルギーアクセプターとした有機-無機ハイブリッド光機能材料は効率的な光エネルギー変換を志向した新たな材料設計戦略として注目を集めている^[1]。PNC は、優れた光吸収特性と電荷輸送性を有し、エネルギー移動・電荷移動を介して分子の励起状態や光伝導特性を制御することができる。さらに、ハロゲン組成比率の調整により、励起準位を自在に制御でき、さまざまな有機アクセプターとの組み合わせが可能である。我々はこれまでに、PNC を三重項増感マトリックスとしたピレン-PNC 複合膜を作製し、物理吸着界面を介した三重項エネルギー移動により、室温リン光の発現に成功した^[2]。これは、PNC の高い光吸収特性と成膜性に起因する。そこで本研究では、新規有機アクセプター材料として有機電荷移動 (CT) 錯体を導入し、CT-PNC 複合材料の創製とその光機能特性の評価を行った。CT 錯体は、電子ドナーおよびアクセプター分子からなる有機共結晶で、分子設計によりエネルギー準位を制御することができ、発光性、導電性、強誘電性などの特異的な材料物性を示す^[3]。今回得られた CT-PNC 複合膜について光学特性評価を実施し、CT-PNC 界面におけるエネルギー・電荷移動挙動を解析した。

CT-PNC 複合膜は、CT-PNC 前駆体溶液を用いた一段階スピコート法により作製した。前駆体溶液は、PNC 前駆体 (臭化鉛、ホルムアミジニウム臭化水素塩、2-フェネチルアミン臭化水素塩) および電子ドナー分子のピレン、電子アクセプター分子の 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) を DMF に溶解させ、スピコートにより石英基板上に成膜し、CT-PNC 複合膜を得た。

CT-PNC 複合膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より、ワイヤー状の CT 結晶が PNC マトリックス内に均一に分散した微細構造膜の形成が確認された (Fig. 1(a))。PL スペクトルより CT 導入前の PNC 膜は、バルク PNC に由来する緑色発光 (発光波長 535 nm) が観測され、CT 導入により約 96% の消光を示した。また、CT 錯体に由来する黄色発光が 550 nm-650 nm の領域に新たに出現した (Fig. 1(b))。さらに、PNC 発光の PL 寿命は、CT 導入により明確な短寿命化を示し、非放射失活経路の形成が示唆された (Fig. 1(c))。PNC の消光機構には、表面欠陥の生成またはエネルギー・電荷移動が関与していると考えられる。そこで、CT-PNC 複合膜に対し CT 錯体のみを酢酸エチルにより除去し、PNC の発光特性を観察した。CT 錯体溶解後の PNC 発光は CT 錯体導入前と同程度まで回復を示した。これより、PNC 発光が CT 錯体へのエネルギーまたは電荷移動により、消光されたと考えられる。当日は、これらのエネルギー・電荷移動機構について報告する。

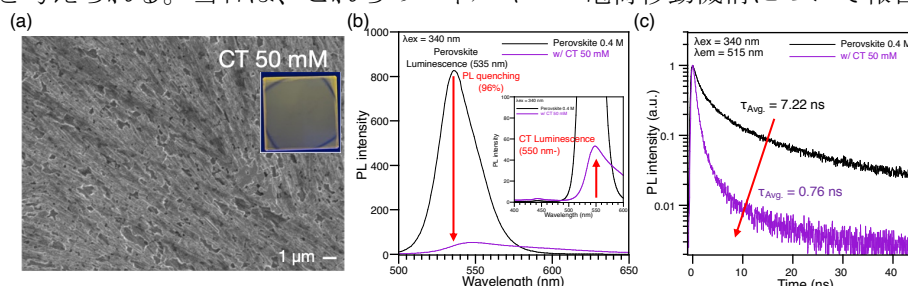


Fig. 1. (a) SEM, (b) PL, (c) PL decay spectra of CT-PNC composite films.

参考文献 [1] J. Chakkamalayath et al., *ACS Photonics* 2024, **11**, 1821-1831. [2] H. Ebe et al., *ChemRxiv*, preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-z2hcb. [3] J. Han et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **131**, 7087-7093 (2019).

ペロブスカイト三重項増感システムを用いたピレン室温リン光の実現

Perovskite Triplet Sensitization System

for Room-Temperature Phosphorescence of Pyrene

山形大理¹, 山形大院理工² ○江部 日南子¹, 服部 秀生², 松井 淳¹Faculty of Science¹, Graduate School of Science and Engineering², Yamagata Univ.,○Hinako Ebe¹, Shusei Hattori², Jun Matsui¹,

E-mail: hinako_ebe@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

有機分子の三重項励起状態は、禁制遷移に由来する長寿命な励起子寿命により、リン光 LED、三重項-三重項消滅型アップコンバージョン、光化学反応などへ応用されてきた。^[1] 一方、単一の有機分子は、低い振動子強度およびスピン軌道相互作用の弱さに起因して三重項生成効率が低く、さらに熱失活や酸素消光に由来した非放射失活により、室温リン光の観察は困難である。我々は、ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) を三重項増感マトリックスとして用いることで、ピレン (Py) 分子の室温リン光を発現することに成功している。^[2] これは PNC が優れた光吸収特性だけでなく高い成膜性より、有機分子がマトリックスに均一に分散し、豊富な物理吸着界面を形成することができるためである。その結果、PNC から Py への三重項エネルギー移動 (TET) を促進し、効率的な三重項増感が実現された。さらに、PNC マトリックス中の Py 凝集を抑制することで、Py のリン光効率が大幅に改善できることを明らかにした。

Py-PNC 複合膜は、Py および PNC 前駆体を DMF 中で混合し、一段階スピンコート法により作製した。本研究では Py 濃度を 0.1 M とした時の複合膜の構造および光学特性を評価した。

まず、走査型電子顕微鏡観察により Py-PNC 複合膜は、Py 凝集体が観察されず均一かつ緻密な膜構造を示した。紫外-可視吸収スペクトルより、低次元 PNC に起因する 405 nm の吸収ピークが現れ、層状の低次元 PNC マトリックスの形成が示唆された。次に、Py

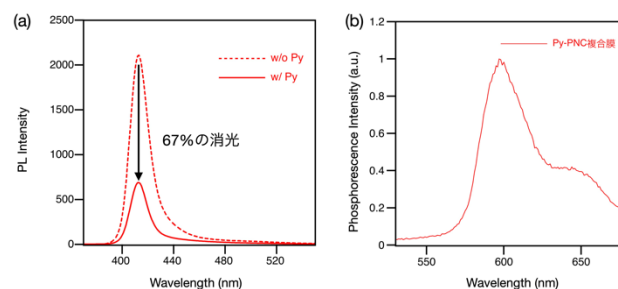


Fig. 1. Py-PNC複合膜の (a) PLスペクトルおよび (b) リン光スペクトル (励起波長350 nm)

導入前後の発光スペクトルを測定した (Fig. 1(a)). Py 未添加の PNC 膜で観測された 410 nm の発光は Py 導入により 67%減少した。同様に PNC の PL 寿命は Py 導入により 7.3 ns から 5.7 ns に短縮し、三重項エネルギー移動 (TET) の寄与が示唆された。実際にリン光スペクトル測定を行ったところ、Py に由来する赤色リン光 (発光波長 610、644 nm) が室温で観測され (Fig. 1(b))、励起スペクトル測定よりこのリン光が低次元 PNC から Py への TET によって誘起されたことが示された。リン光の量子収率は 0.34%、寿命は 44.7 ms と求められ、既報^[3]と比較して顕著な高性能化を達成した。以上より、均一かつ高成膜性をもつ PNC を三重項増感マトリックスとすることで、効率的な三重項増感および非放射失活抑制を達成し、Py 室温リン光を実現した。

参考文献 [1] N. J. Turro et al., Principles of Molecular Photochemistry, University Science Books; 2009. [2] H. Ebe et al., ChemRxiv, preprint, DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-z2hcb. [3] A. De et al., J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 4260-4269.

ハロゲン混晶ペロブスカイトの相分離挙動： 熱駆動およびキャリア駆動バイノーダル曲線の決定

Phase Segregation Behavior in Mixed Halide Perovskites:

Determination of Thermally and Carrier-Driven Binodal Curves

千葉大院理¹, 桐蔭横浜大学²

○(M2) 亀山 尚宜¹, 野村 晃陽¹, 柴山 直之², 山田 泰裕¹

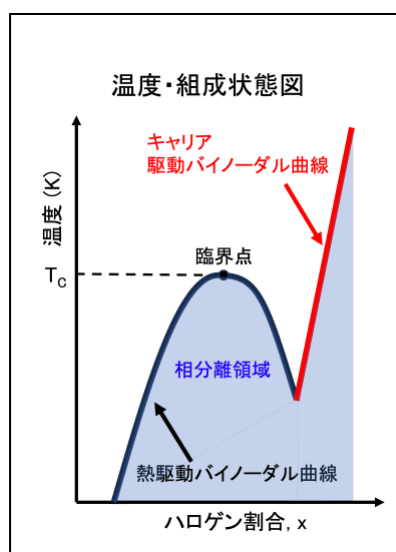
Chiba Univ.¹, Toin Univ. of Yokohama²

°Hisanobu Kameyama¹, Koyo Nomura¹, Naoyuki Shibayama², Yasuhiro Yamada¹

E-mail: 24wm2111@student.gs.chiba-u.jp

混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、ハロゲン割合によってバンドギャップエネルギーが可視域全域に亘って連続的に変化することから、次世代の光デバイス材料として期待されている。しかし、混晶ペロブスカイトは結晶中に光キャリアが生成されるとハロゲン分布の異なる二相への空間的な分離（光誘起相分離）が生じる[1]。これはデバイスの安定動作に対する障害となるため、その原理解明と抑制方法の確立が求められている。

二相の混合・分離現象は熱力学的にはバイノーダル分解で記述できる。最近、光誘起相分離現象を通常の熱駆動バイノーダル分解と光キャリア駆動のバイノーダル分解で説明する理論提案がなされている（右図）[2][3]。これによれば、臨界温度(T_c)以下では熱駆動バイノーダル曲線に従って温度に依存した発光ピークが観測されるはずだが、これまでそのような報告はなされていない。我々は、その原因が高いキャリア密度と表面欠陥の影響であると考えた。そこで本研究では、弱励起かつ不活性ガス雰囲気下で実験を行うことで熱およびキャリア駆動のバイノーダル分解を観測し、温度・組成状態図を実験的に決定することを目的とした。



本研究では、異なるハロゲン割合のバルク単結晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ ($x=0.98, 0.9, 0.75, 0.5$) を用い、270~330 K の範囲で発光スペクトルの測定を行った。その結果、すべてのハロゲン割合の結晶で、300 K 付近で発光スペクトルが高エネルギー側にシフトすることを確認し、臨界点の決定に成功した。また、 T_c 以下では発光ピークエネルギーが温度に依存して変化し、これは熱駆動型バイノーダル分解の観測を示唆している。講演では、本実験で決定されたバイノーダル曲線をハロゲン割合ごとに比較し、その妥当性と物理的意義について議論する。

本研究は、科研費 (25K01649) および千葉大学総合知研究支援プログラムの支援による。

[1] E. T. Hoke, et al., Chem. Sci. **6**, 613 (2015). [2] Z. Chen, et al., Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

[3] F. Brivio, et al., Phys. Chem. Lett. **7**, 937 (2016).

ポリメタクリレートマトリックスを用いた ペロブスカイトナノ結晶の水応答型クロミズムの実現 Water-Responsive Chromism of Perovskite Nanocrystals Enabled by a Polymethacrylate Matrix

山形大院理工¹, 山形大理², [○]石川凜太郎¹, 松井淳², 江部日南子²

Graduate School of Science and Engineering¹, Faculty of Science², Yamagata Univ.

Rintaro Ishikawa¹, Jun Matsui², Hinako Ebe²

E-mail: s243248m@st.yamagata-u.ac.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、優れた光吸収・発光特性および簡便な合成プロセスにより、オプトエレクトロニクス分野で広く注目されている¹⁾。PNC は、ハロゲン組成比率の調整により、紫外-可視-近赤外領域にわたり発光および吸収波長を制御でき、発光デバイスや生体イメージング用途への応用が期待されている。さらに、湿気や熱、光などの外的刺激にตอบสนองして発光挙動が変化するクロミズム特性を示すことから²⁾、刺激応答性材料としても用いることができる。中でも湿気に対する応答性が高く、低次元 PNC²⁾ や多孔質粒子-PNC 複合材料³⁾においてハイドロクロミズム現象が報告されてきた。一方、多くの先行研究は湿気応答に限られており、水との直接接触によるクロミズムは達成されてこなかった。これは、イオン性 PNC が水中で分解・漏出が生じやすいことに起因する。そこで本研究は、PNC の Pb^{2+} イオンとカルボニル基を介して強く相互作用するポリメタクリル酸メチル (PMMA) をマトリックスとして用い、長期安定かつ高感度な水応答型クロミズム材料の創製を試みた。

PMMA-PNC 複合膜は、PMMA と PNC の逐次的合成により作製した。具体的には、LARP 法を用いて PNC を MMA モノマー中に合成した後、アゾイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤とした MMA のフリーラジカル重合 (重合温度 60 °C) を開始させた。60 から 90 分間のプレ重合後、反応溶液を石英基板上にスピコートし、さらに 60 °C での重合を 1 時間行うことで、PMMA-PNC 膜を得た。

PMMA-PNC 複合膜の膜形態を透過型顕微鏡 (TEM) で観察をした結果、PNC が PMMA マトリックスに均一に分散していることが確認された (Fig. 1 (a))。また、PNC の平均粒径は 31.0 nm であった (Fig. 1 (b))。紫外-可視 (UV-vis) 吸収および PL スペクトルより、PNC のバンドギャップは 2.03 eV、発光波長は 535 nm (半値幅 22.9 nm) であり、PNC に由来する緑色発光を示した (Fig. 2 (a))。水応答型クロミズム特性を評価するため、PMMA-PNC 膜の水浸漬前後における PL スペクトルを測定した。6 時間の水中浸漬後、PNC 発光 (発光波長: 535 nm) は、浸漬前の 18%まで低下した。続いて、膜表面の水を 10 秒間の N_2 ガスフローで除去したところ、発光が浸漬前と同程度まで回復した。この水接触による消光、 N_2 ガスフローによる発光回復は 8 回程度まで可逆であった (Fig. 2 (b))。以上より、本研究では、PMMA マトリックスによる PNC の漏出を抑制し、高い応答性と繰り返し安定性を兼ね備えた水応答クロミズム材料の作製に成功した。本材料は、水漏れ検知や湿度インジケータ、偽造防止ラベルなど、水分の可視化を要する多様な実用分野への応用が期待される。

【参考】 1). L. Protesescu et al., *Nano Lett.* 2015, **15**, 3692-3696. 2). Y. Xin et al., *ACS Appl. Mater. Interface* 2018, **10**, 4971-4980. 3). X. Yu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 14527-14532.

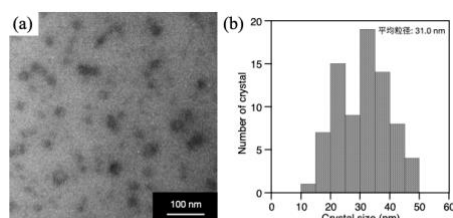


Fig. 1. (a) TEM image of PMMA-PNC. (b) Crystal size distribution of PMMA-PNC.

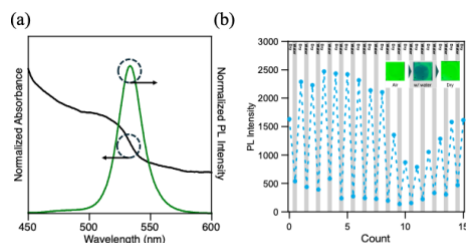


Fig. 2. (a) UV-vis spectra and PL spectra of PMMA-PNC. (b) Repetitive luminescence recovery rate of PMMA-PNC in water immersion-drying process (inset-images: Emission and quenching of PMMA-PNC during water immersion-drying process at 6 h).

配位子デザインに基づくペロブスカイトナノ結晶の包括的不働態化

Comprehensive passivation of perovskite nanocrystals based on ligand design

山形大院理工¹, 伊勢化学², 山形大学有機シスセ³

○木村 汰勢¹, 大山 祐愛¹, 平島 駿¹, 浅倉 聡², 増原 陽人^{1,3}

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

Taisei Kimura¹, Yua Oyama¹, Shun Hirashima¹, Satoshi Asakura², Akito Masuhara^{1,3}

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

【緒言】 ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) は、コアとなるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶 (LHP) と、その表面を不働態化する有機分子 (配位子) から構成される発光性ナノ材料であり、優れた光学特性から次世代の発光材料として注目されている。しかし、PeNCs の極微小なサイズと弱いイオン結晶性等の特徴は、LHP 表面に歪みや欠陥といった構造的な不完全性をもたらす。

そこで本研究では、配位子に着目し、吸着部位 (頭部)、疎水鎖 (尾部)、及び対アニオンを分子設計によって最適化することで、これらの課題を一挙に克服し得るアミジニウム型配位子を新たに設計した。本発表では、各構成部位が LHP へ与える影響を構造及び電子状態の観点から解析し、さらに PeNCs を用いた LED 特性を評価することで、アミジニウム型配位子の機能と配位子設計戦略の有効性を明らかにした。

【実験】 アミジニウム型配位子は、Pinner 反応^[1]を改良し、合成した (Fig. 1)。その後、合成した PeNCs (Pristine PeNCs) に対し、配位子交換によりアミジニウム型配位子 (AmdBr-C2Ph) を導入した (AmdBr-C2Ph/PeNCs)。

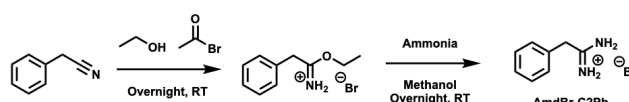


Fig. 1 Reaction scheme of AmdBr-C2Ph.

【結果・考察】 ① **頭部 アミジニウム基の評価:** アミジニウム基は、N-H-Br 間の多点水素結合により介した強固な結合により LHP 表面と強固に結合し、結晶歪を抑制する効果を示した。X 線回折スペクトルを Halder-Wagner 法^[2]で解析した結果、Pristine PeNCs の結晶歪 0.25%を、AmdBr-C2Ph/PeNCs では 0%にまで緩和させることに成功した。② **対アニオン 臭化物イオンの評価:** 臭化物イオンは、PeNCs 表面の臭化空孔欠陥を補填可能である。X 線光電子分光により、Br/Pb 比を評価したところ、Pristine PeNCs の 3.05 から AmdBr-C2Ph/PeNCs では、3.43 へと増加し、配位子が臭素に富んだ表面を形成できることを明らかにした。③ **尾部 芳香環骨格の評価:** 短鎖かつπ共役性を有する芳香環は、PeNCs LED のキャリア輸送を向上させる^[3]。紫外線光電子分光および紫外可視分光法より、AmdBr-C2Ph/PeNCs のエネルギー準位が約 1 eV シフトし、キャリア注入性が改善されることを明らかにした (Fig. 2 (a))。④ **LED 特性:** 以上の設計要素が相乗的に機能した結果、PeNCs LED の外部量子効率 (EQE) を 7.6%から 17.6%にまで向上させることに成功した (Fig. 2(b))。LHP 材料や LED 構造自体に手を加えることなく EQE を飛躍的に向上させたことは、配位子デザインの有効性を示す顕著な成果である。

【参考文献】 [1] R. Roger *et al.*, *Chem. Rev.*, **61**, 179 (1961) [2] N. Halder *et al.*, *Acta Crystallographica*, **20**, 312 (1966). [3] T. Chiba *et al.*, *Nat. Photonics*, **12**, 681 (2018).

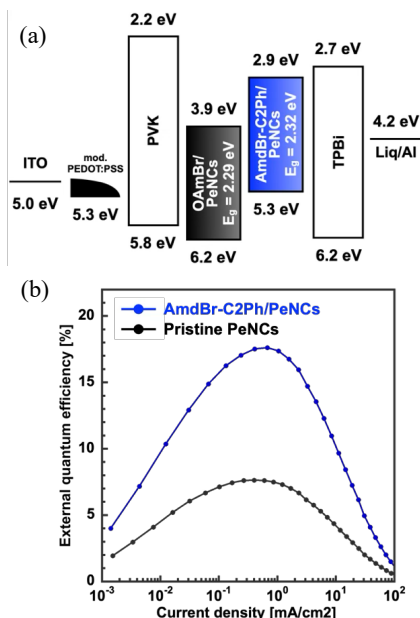


Fig. 2 (a) Energy diagram of the PeNCs and LED and (b) External quantum efficiency-current density curve of the LEDs.

スズ系ペロブスカイト CsSnBr₃ バルク結晶の成膜と LED 応用Fabrication of Bulk CsSnBr₃ Perovskite Crystals and Their Application in LEDs山形大院有機¹,[○]上條 蓮¹, 柿崎 紗那¹, 溝口 翔希¹, 千葉 貴之¹Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.,¹ [○]Ren Kamijo¹, Sana Kakizaki¹,Shoki Mizoguchi¹, Takayuki Chiba¹

E-mail: T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは高い発光量子収率を示し、次世代の発光材料として期待されているが、環境負荷の高い鉛 (Pb) を含むことから製品化における大きな障壁となっている。スズ (Sn) は鉛と類似した価電子配置とイオン半径を持つことから、ハロゲン化ペロブスカイト中の鉛の代替元素として注目されている。しかしながら、スズは大気安定性に乏しく、スズ系ペロブスカイト LED は鉛系と比較して著しく発光性能が低くなっている。本研究では、前駆体溶液から CsSnBr₃ のバルク結晶を塗布成膜し、LED デバイスへと応用した。CsSnBr₃ のバルク結晶薄膜は、目視レベルで確認できる深赤色発光を示し、LED として駆動することに成功した。

【実験方法・実験結果】

臭化セシウム (CsBr) と臭化スズ (SnBr₂) (モル比 = 1 : 1)、酸化抑制剤としてシアヌル酸 (0.5mol %)^[1]を加え、ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解して 0.2 M の前駆体溶液を調整した。この溶液を基板に 50 μ l 滴下し、5000 rpm で 55 秒間スピコートした後、100 C°で 8 分間アニールして CsSnBr₃ バルク結晶を成膜した。得られた薄膜は、680 nm の PL ピークと 43 nm の半値幅 (FWHM)を有する深赤色発光を示し、PL 量子収率は 0.7%であった。X 線解析により、構造解析を行ったところ、立方晶構造を有することが示唆される結果が得られた(Fig. 1)。また、SEM 観察により、CsSnBr₃結晶の基板上での被覆率が極めて低いことが確認された (Fig. 2)。このバルク結晶を用いて以下の構造の LED デバイスを作製した: ITO / PEDOT:PSS(20) / ポリエチレンエトキシレート (PEIE) / CsSnBr₃ Bulk (80) / TPBi (30) / Liq (1) / Al(100)。得られた EL スペクトルは、PL と同様に 680 nm の発光ピークと 40 nm の半値幅を示し、発光開始電圧 (V_{on}) は 2.4V、最大輝度 (L_{max}) は 72 cd/m²、最大外部量子効率 (EQE_{max}) は 0.16% であった (Fig. 3)。しかし、結晶の被覆率が極めて低いため、リーク電流が大きな課題となっている。現在、A サイトおよび X サイトの組成制御により、大粒径かつ緻密膜が形成できることを確認しており、これによりデバイス性能の改善が期待される。これらの詳細については当日に報告する。

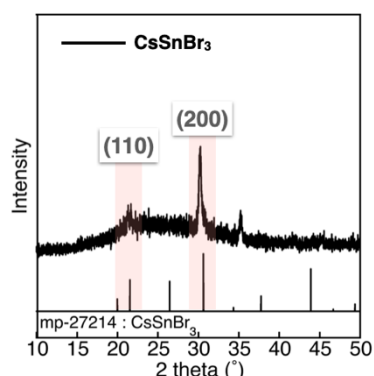
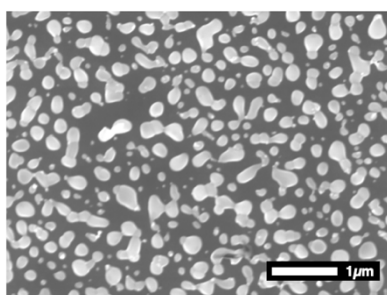
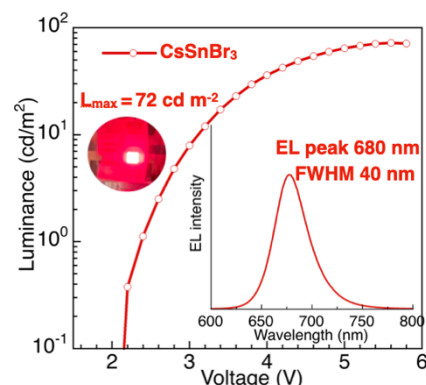
Fig.1 XRD_CsSnBr₃ Bulk.Fig.2 SEM_CsSnBr₃ Bulk.

Fig. 3 Luminance-Voltage & EL spectrum

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費 (25K01615)、NEDO 若サポの支援を受けて行なわれた。

【参考文献】

[1] Han, D. et al., Nature, 2023, 622, 493–498.

異種ハライドペロブスカイトナノ粒子積層膜における 発光強度変化とハライドイオン交換反応

Photoluminescence Modulation and Halide Ion Exchange Reaction

in Halide Perovskite Nanocrystal Hetero-Multilayers Film

九大先導研[○]松井 信明, 梶野 祐人, 相田 裕輝子, 有馬 祐介, 玉田 薫

Kyushu Univ.[○]Matsui Nobuaki, Yuto Kajino, Yukiko Aida, Yusuke Arima, Kaoru Tamada

E-mail: matsui.nobuaki@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

鉛ハライドペロブスカイトナノ粒子(LHP NC)は大きな光吸収断面積や高い発光量子収率といった優れた光学特性から注目を集めている。また、ユニークな特徴の一つとして、高いイオン移動度、容易な異種ハライドイオン交換から、バンド構造変調に伴う発光波長制御が知られている。以前我々は、異なるハロゲンを持つLHP NCヘテロ積層膜を対象とした発光波長変化の観察から、NC間でのイオン交換に対する熱活性化エネルギーを定量評価した。しかしながら、そのイオン交換過程では発光波長変化だけでなく、発光強度変化も観察されており、その起源は明らかになっていない。この発光強度変化は、NC内部でのハロゲン空間分布に起因した発光効率変化やハロゲン組成の異なるNC間でのキャリア移動といった光励起キャリア緩和に対する複合的な要因に起因すると考えられる[1][2]。そこで本研究では、ナノレベルで構造制御したLHP NC自己組織化膜を作製するとともに、積層前後での定常発光・反射・時間分解発光分光計測が可能な顕微分光測定系を構築することで、ナノ光学効果、NC膜間のエネルギー移動、イオン交換に伴う光学特性変化を分離、定量化することで、交換機構の本質的な理解を目的とした。

本実験では、CsPbBr₃(CPB)及びCsPbI₃(CPI)の二種類のNCをhot injection法により溶液合成し、ヘキサン溶媒を用いた遠心分離による精製を行った。続いて、それぞれのLHP NC自己組織化膜を作製した。CPI膜については、ガラス基板上に複数回のスピコートを行うことで任意の層数の積層膜を作製した[3]。一方、CPB膜については、表面自由エネルギーを低下させたシラン処理済みガラス基板上にスピコートした後、PDMS基板へ二段階で転写することで製膜を行った[4]。最後に、顕微鏡観察下での積層膜形成とその前後での発光強度変化を測定可能な顕微分光測定系を構築し、光学特性変化の評価を行った。

積層操作の前後で得られた発光スペクトルをFig.1に示す。それぞれの膜単独で測定した発光スペクトルと比較すると、積層直前においては下層に配置したCPB膜からの緑色発光が減少し、上層に配置したCPI膜からの赤色発光が増加する傾向が観察された。この発光強度変化は、CPI膜積層数の増加に伴って系統的に変化し、それぞれの膜の吸光度測定結果に基づいた計算結果とよく一致した。他方で、積層後の発光スペクトルにおいてはCPB膜およびCPI膜の両方からの発光が減少した。この要因として、異種ハライドナノ粒子間でのキャリア移動の影響と光学的な要因の二つを考慮し、発光寿命測定、またキャリア移動の無視できるCPB膜同士のホモ積層膜における発光強度変化を調べた。その結果、キャリア移動と光学効果の両方が示唆される結果が確認された。講演では、様々な積層膜構造での測定結果から、光学的な要因とキャリア移動の影響を定量的に評価すると共に、ヘテロ積層膜における時間経過に伴って生じるハロゲン交換に起因した光学特性変化を議論する予定である。

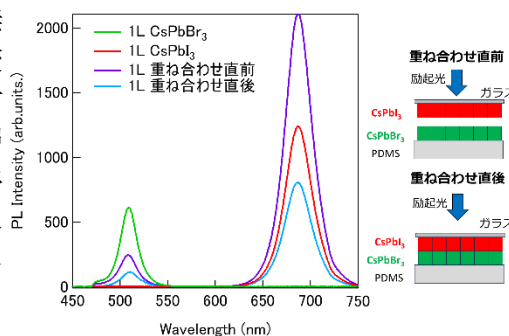


Figure 1 積層前後での発光スペクトル変化
それぞれのスペクトルは CsPbBr₃ 膜単独 (緑)、CsPbI₃ 膜単独 (赤)、重ね合わせ直前 (紫)、重ね合わせ直後 (青)に対応

[1] I. Karimata *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 2548.

[2] Y. Zhang *et al.*, PNAS 2019, 116, 12648.

[3] Y. Kajino *et al.*, ACS Appl. Nano Mater. 2024, 7, 9095.

[4] Y. Kajino *et al.*, Nanoscale, 2025, 17, 8651.

高い水平配向秩序を指向した 青色発光ペロブスカイトナノ結晶の結晶形態制御

Crystal Morphology Engineering of Blue-emitting Perovskite Nanocrystals toward Highly Ordered Face-down Orientation

山形大院理工¹, 伊勢化学², 日本ゼオン³, 山形大有機材料シスセ⁴
 °(D3)大下 直晃¹, (D1)後藤 真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, FROM, Yamagata Univ.⁴

°Naoaki Oshita¹, Mao Goto¹, Satoshi Asakura², Motofumi Kashiwagi³, Akito Masuhara^{1,4}
 E-mail: t236851d@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) は、発光波長制御等、優れた光学・物理特性を有することから、次世代 LED ディスプレイへの応用が期待されている。中でも青色発光 PeNCs は、光の三原色の 1 つとして重要であるが、赤・緑色と比較し LED デバイスとしての性能が劣ることが課題となっている。先行研究により、プレート状 PeNCs を基板上に規則的に並べる“配向制御”が光の取り出し効率に影響を与えること、特に基板に対して水平方向に結晶が並ぶ“Face-down 配向”が外部量子効率 (EQE) の向上に有効であることが報告されている¹⁾。しかしながら、“配向秩序の形成において、どのような結晶形態が有利に働くか”については明確な知見が得られていない。

そこで本研究では、プレート状の PeNCs の横方向サイズを制御することで、サイズの違いが及ぼす PeNCs の配向制御への影響を解明した。

【結果】配位子支援再沈殿法により青色発光 PeNCs を作製した²⁾。合成時の添加量を制御することで、厚さが均一でありながら横方向サイズが異なる 2 種類のプレート状 PeNCs の作製に成功した (図 1(a), (d))。これらを用いて作製したスピンコート膜に対し斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定した結果、Face-down 配向に由来する強い垂直方向の散乱ピークを観測した (図 1(b), (e))。また、方位角強度分布の解析から、横方向サイズが大きい PeNCs は、小さいものに比べて散乱強度が高く、半値全幅 (FWHM) も狭いことから、より高い Face-down 配向秩序を有していることも明らかにした (図 1(c), (f))。横方向サイズの大きい PeNCs は、発光量子収率 (PLQY) が高く、発光寿命も長いことから、優れた光学特性を示すことを明らかにした。また、これらを用いて試作した LED デバイスは、横方向サイズの大きな PeNCs を用いた場合、正常な電界発光を確認した (図 1(g))。

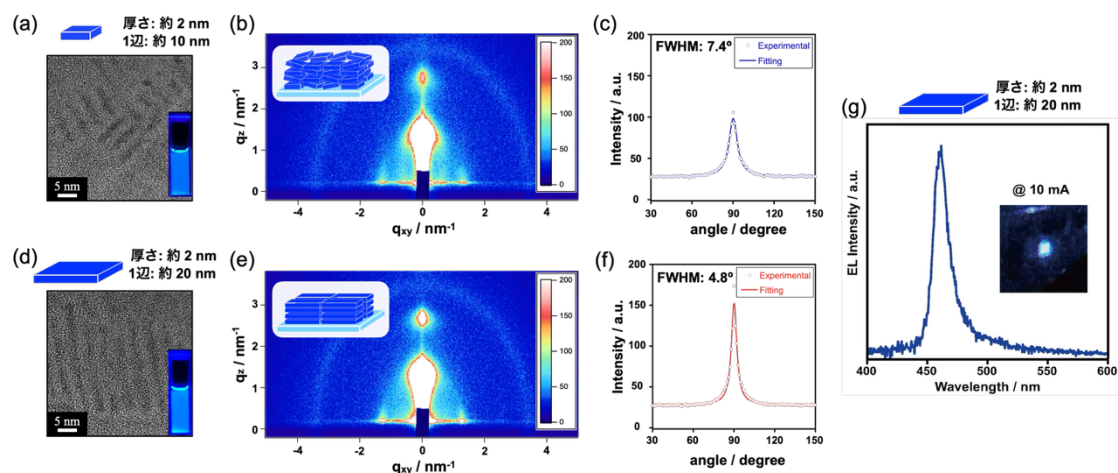


図 1 小さな横方向サイズの PeNCs の(a)TEM 像、(b)GISAXS パターン及び(c)方位角強度分布。大きな横方向サイズの PeNCs の(d)TEM 像、(e)GISAXS パターン及び(f)方位角強度分布。(g)大きな横方向サイズの PeNCs を用いた LED デバイスの電界発光スペクトル。

参考文献: 1) P. Bai et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 4524. 2) **N. Oshita** et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2025**, 8, 8588.

レーザープロセッシングによる 構造の次元性を制御した臭化鉛ペロブスカイトの合成 II

Synthesis of lead halide perovskites with controlled structural dimensionalities by laser processing II

名工大¹, 室工大² ◯(M2) 宮澤 隆之介¹, 鎮目 邦彦¹, 濱中 泰¹, 葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², ◯R. Miyazawa¹, K. Shizume¹, Y. Hamanaka¹, T. Kuzuya²

E-mail: r.miyazawa.168@stn.nitech.ac.jp

【背景】二次元(2D)および準二次元(q-2D)ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、単層～数層の厚さのハロゲン化鉛八面体シートと有機カチオンが交互に積層した構造をとる。キャリアはシートの厚さ方向に強い量子閉じ込め効果を受けるため、ハロゲン化鉛層の厚さに応じた波長に鋭い吸収・発光ピークを示す。前回までに、我々はブチルアミン(BA)とメチルアンモニウム(MA)源を添加した溶媒中で MAPbBr₃ ターゲットに対してレーザーアブレーション(LPLA)をおこない、q-2D ペロブスカイトの合成を試みた[1]。今回は、添加する直鎖アルキルアミンの炭素鎖長の違いがどのように影響するか調べた。

【実験方法】DMF に溶解させた MABr と直鎖アルキルアミンを添加したトルエン中で、MAPbBr₃ ターゲットにナノ秒 YAG レーザーを照射した。BA (C4) より炭素鎖が長いオクチルアミン(OA、C8)、デシルアミン(DA、C10)、ヘキサデシルアミン(HDA、C16)を選んだ。

【結果と考察】Fig.1 は、LPLA により得られた生成物の発光スペクトルである。どのアミンを用いた場合にも、3D ペロブスカイトの発光(2.35 eV)が観測された。これに加えて、2.7 もしくは 2.8 eV 付近の発光ピーク(▼、●)が観測された。これらのピークはハロゲン化鉛層が 2 層($n=2$, 2.87 eV)、3 層($n=3$, 2.76 eV)の、カチオンがヘキシルアミン(C6)の臭素系 q-2D ペロブスカイトの発光エネルギーとほぼ一致した [2]。したがって、これらのピークは q-2D ペロブスカイトの存在を示していると考えられる。また、2.5 eV 付近にもピークが存在する。これは 4 層以上($n>4$)の q-2D ペロブスカイトに起因する可能性がある。

q-2D ペロブスカイトが生成したことを示唆する結果が得られたが、同時に 3D ペロブスカイトも生成した。所望の層厚(n)の q-2D ペロブスカイトを選択的に得るため、q-2D ペロブスカイトの収率向上を目指す予定である。

[1] 宮澤他、第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 16p-P05-26

[2] Y. Takeoka, K. Asai, M Rikukawa, and K.Sanui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 1607 (2006).

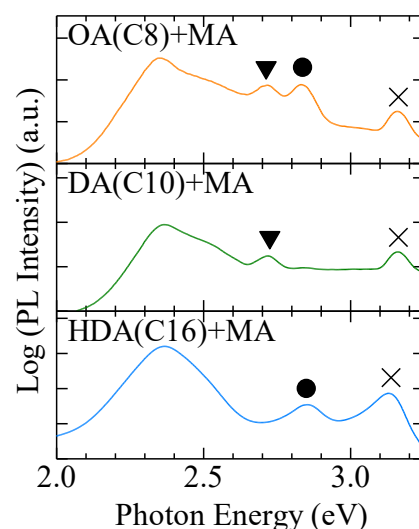


Fig.1 PL spectra of the LPLA products.
(×:Raman scattering of toluene.)

赤外反射吸収分光法によるペロブスカイト太陽電池用正孔回収 単分子膜材料の構造解析

Structural Characterization of Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells Using Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy

京大化研 ○松田 大, 塩谷 暢貴, チョン ミンアン, 若宮 淳志, 長谷川 健

ICR, Kyoto Univ., ○Hiroshi Matsuda, Nobutaka Shioya, Minh Anh Truong, Atsushi Wakamiya,
Takeshi Hasegawa

E-mail: hiroshi.matsuda4241@gmail.com

近年、ペロブスカイト太陽電池の正孔回収層に有機単分子膜を用いることで、高い光電変換効率が実現されている。このペロブスカイト太陽電池では、ガラス上に酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) を製膜した透明電極基板に正孔回収層として単分子膜材料を化学結合させ、その上にペロブスカイト光吸収層が成膜された逆型のデバイス構造をとる。この場合、正孔回収層の分子配向が、ペロブスカイト太陽電池の高い光電変換効率に大きく寄与していると考えられている[1]。しかし、これまで有機正孔回収層の分子配向を議論するための解析手法が確立されておらず、推測に基づいて分子の凝集構造が描かれている。本研究では、単分子レベルでの構造解析が行える赤外反射吸収分光法 (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy : IR-RAS) に注目して、その測定条件の検討と実際のデバイスに使われる単分子膜材料の構造解析に応用した。具体的には、代表的な正孔回収層材料であるカルバゾール基を有するホスホン酸 (PACz; 図 1) の単分子膜を ITO ガラス基板上に製膜し、IR-RAS による構造解析の結果から化学結合状態や分子配向を明らかにした。本発表では、ITO ガラス基板を用いた IR-RAS 測定の最適条件および有機薄膜の構造解析の詳細について議論する。

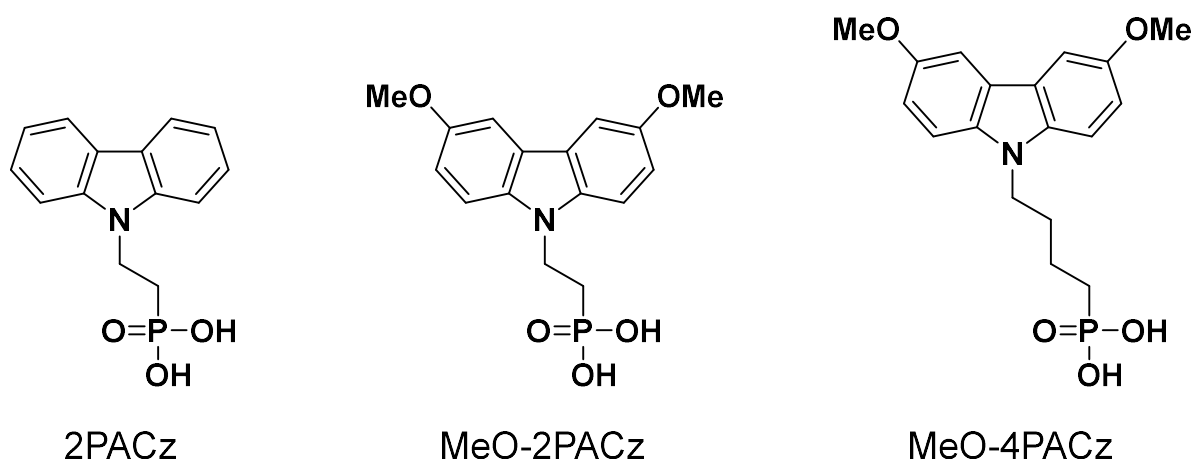


図 1. カルバゾール誘導体の正孔回収単分子膜材料 (PACz)

[1] M. A. Truong, A. Wakamiya, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7528.

両性イオンリガンドを用いた無機ハロゲン化スズペロブスカイト 量子ドットの合成と光励起キャリアダイナミクスの解析

Synthesis and Photoexcited Carrier Dynamics of Inorganic Tin Halide Perovskite

Quantum Dots Stabilized by Zwitterionic Ligands

電通大基盤理工¹, [○](M2)海野 弘貴¹, 李 玉胜¹, 早瀬 修二¹, 沈 青¹

Univ. of Electro-Commun.¹, [○]Hiroki Unno¹, Yusheng Li¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹

E-mail: shen@pc.uec.ac.jp

化学式 ABX_3 で表されるハロゲン化ペロブスカイトは、太陽電池や LED などの光電変換デバイスへの応用が期待されており、近年活発に研究が進められている。B サイトには主に鉛 (Pb) が用いられているが、鉛の毒性は環境・健康上の懸念をもたらし、デバイスの実用化における大きな障壁となっている。この問題に対し、鉛をスズ (Sn) に置換したハロゲン化スズペロブスカイト ($ASnX_3$) が、鉛に代わる次世代材料として注目されている[1]。ハロゲン化ペロブスカイト量子ドット (QDs) は、量子サイズ効果によって光学特性を制御でき比較的長寿命なホットキャリアを有することから、太陽電池材料として優れた特性を示すことが知られている[2]。一方で、ハロゲン化スズペロブスカイト QDs は空気中での安定性に課題があり、欠陥が多く生成されやすい。その要因の一つとして、量子ドット表面を被覆するリガンドが脱離しやすいことが挙げられる。そこで本研究では、表面リガンドに従来用いられているオレイン酸 (OA) およびオレイルアミン (OAm) に加え、両性イオンとなるレシチンに変更し、安定性の向上を試みた。合成はホットインジェクション法を用い、レシチンはホットインジェクションの前後に添加することで、両性イオンリガンドを用いた QDs の合成に成功した。本研究では、これらの QDs における光励起キャリアダイナミクスの解明を試みた。図 1 に、過渡吸収分光法 (TA) によって得られた 3 次元光励起キャリアダイナミクスのマッピングデータを示す。(a) は従来の OA・OAm リガンドを用いた QDs の結果であり、約 700 nm にグラウンドステートブリーチ (GSB) 信号が観測された。一方、(b) はレシチンをリガンドとした試料の結果であり、約 600 nm に GSB 信号が確認された。同じ波長域における吸収は光吸収スペクトルより確認されており、リガンドの違いによって QDs の光物性と光励起キャリアのダイナミクスが異なることが示唆される。詳細については、発表当日に議論する。

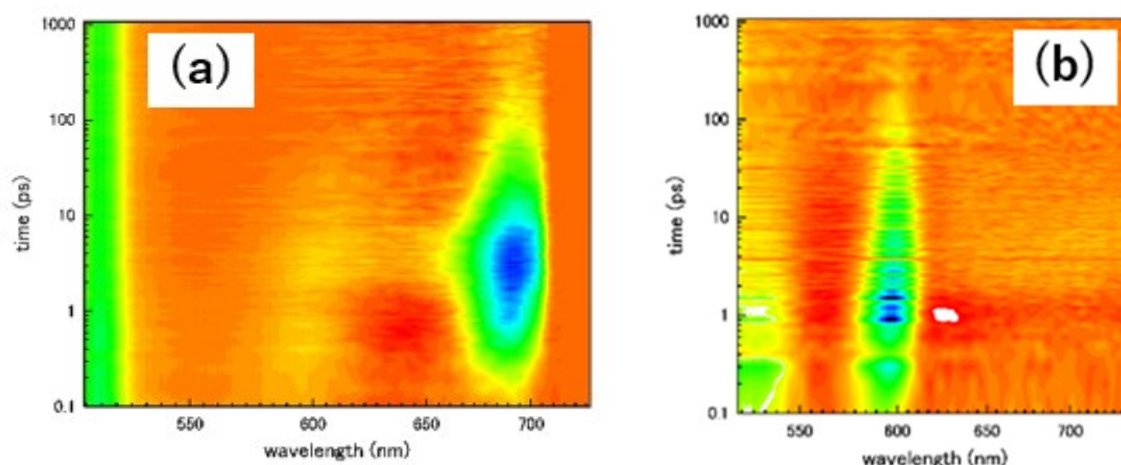


Fig. 1 3D intensity maps of transient absorption (TA) signals of the QDs with
(a) OA and OAm ligands and (b) with lecithin ligands.

[1] B. Yu, et al., *Adv. Mater.* 2102055 (2021)

[2] L. Dai, et al., *Nat. Photon.* **15**, 696-702 (2021)

全無機ペロブスカイト型半導体混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ の 格子定数と熱膨張係数の組成依存性

Lattice constants and thermal expansion coefficients of all-inorganic metal halide perovskite-type semiconductor alloy $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$

○浅原礼旺¹, 横溝恵子², 堀頭子², 五月女真人³, 近藤高志^{1,3}

(東大工¹, 芝浦工大², 東大先端研³)

○Reo Asahara¹, Keiko Yokomizo², Akiko Hori², Masato Sotome³, Takashi Kondo^{1,3}

(Fac. Eng, Univ. of Tokyo¹, Shibaura Inst. Tech.², RCAST, Univ. of Tokyo³)

E-mail: asahara@castle.t.u-tokyo.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト (ABX_3)は、太陽電池などの光電子デバイスに有望な材料群として注目されている。各サイトのイオンを様々な比率で混晶化させることが可能であり、格子定数 (a , b , c) およびバンドギャップエネルギー (E_g) の連続的制御が可能である[1]。なかでも、全無機ハライドペロブスカイト混晶 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) は、 $E_g = 1.7\sim 2.4$ eV で高い熱安定性を示す[2]。これまで我々は $\text{CsPbBr}_3/\text{CsSnBr}_3/\text{CsPbBr}_3$ のダブルヘテロ構造が Type-I 型の量子井戸構造を形成することを報告した[3]。ヘテロ接合の界面欠陥の低減のためには格子整合を考慮した設計が重要であるが、先行研究[1,2,4]で報告された本混晶系の a , b , c の x 依存性はばらつきが大きく、熱膨張係数(κ)は評価されていなかった。

そこで本研究では、 $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ 単結晶を水熱合成法により成長し、単結晶 X 線回折(SXRD)により $a(x)$ および $\kappa(x)$ を系統的に評価した。乾燥室素雰囲気下(温度 $T = 300$ K)での格子定数を図 1(b)に示す。結晶系は、斜方晶($x \leq 0.1$)、正方晶($0.1 \leq x \leq 0.8$)、立方晶($x \geq 0.8$)であった($R < 0.08$)。混晶($x = 0.19$)における a , b および c の温度依存性を評価した結果(図 1(c))、 a , b 軸の熱膨張係数は比較的大きく ($\kappa_a = \kappa_b = 31.3 \times 10^{-6}/\text{K}$)、 c 軸方向は小さいことが示された($\kappa_c = 8.04 \times 10^{-6}/\text{K}$)。発表では、格子整合の観点から量子井戸構造に適した組成ペアについても議論する。

References: [1] Y. Xian *et al*, J. Phys. Chem. C **124**, 13434 (2020). [2] H. A. Schwartz *et al*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 4203 (2021). [3] S. Toyota, Z. Liu, M. Sotome, T. Matsushita, and T. Kondo, 85th JSAP Autumn Meeting, Niigata, 19p-C302-5 (2024) (in Japanese). [4] A. Karmakar *et al*, ACS. Mater. Lett. **3**, 261 (2021).

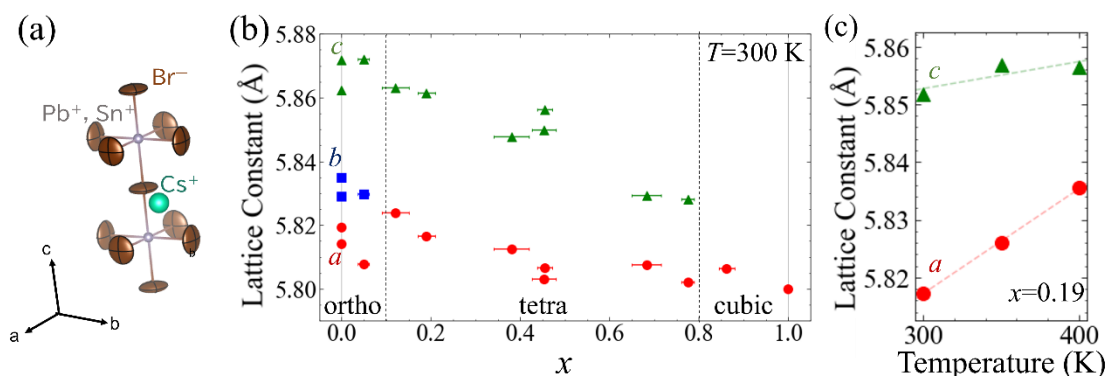


Fig. 1. Results of SXRD of $\text{CsSn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_3$ single crystals. (a) schematics of the structure. (b) x dependence of lattice constants. (c) Temperature dependence of the lattice constants ($x=0.19$).