

論文内容要旨 (和文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 佐藤 亮太



論文題目 Effect of the *A* site mixture of lead halide perovskite quantum dot to optoelectrical properties (ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドットの*A*サイトカチオンが光電子物性に与える影響)

ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドット (PeQD; $APbX_3$, $A=Cs$, CH_3NH_2 , NH_4NH_2 , $X=Cl$, Br , I) は、優れた発光量子収率 (PLQY > 90%)、高い色純度、可視光全域での容易な発光色 (= 発光波長) 制御等の優れた光学特性を発揮できるポテンシャルを有している。これら特性から次世代光学アプリケーションへの応用が期待されており、中でも我々は「ディスプレイ」への応用を鑑みた研究を展開している。次世代ディスプレイには、BT. (Rec.) 2020と呼ばれる国際色域規格が制定されており、理想的な発光波長を示すRGB材料が求められている。これを満たすためには、発光波長をピンポイントで精緻に制御できる技術が求められているが、現行の技術 (量子閉じ込め効果、ハロゲンミックス) では未踏である。

上記課題に対し、PeQDの発光原理に着目し、光の三原色 (RGB) の発光波長を精緻に制御 (< 3 nm) にすることを着想した。具体的には、PeQDの*A*サイトカチオンを2種類以上の元素で構成する ($A_{1-x}A'_xPbX_3$, $0 < x < 1$) ことで、バンドギャップを間接的に制御し発光波長を精緻に制御する。PeQDのバンドギャップは、*B*サイトにあたるPbの*s*, *p*軌道と、*X*サイトにあたるハロゲンの*p*軌道のPb-*X*混成軌道によって構成されている。つまり、*A*サイトは、バンドギャップに直接影響を与えない。その一方で、結晶の格子が歪むと*B*, *X*サイト間の距離が変化し、この距離がバンドギャップに影響を与えることも知られている。この特性を利用し、イオン半径の異なる*A*サイト2種を用い、そのイオン半径の差から結晶の格子に歪みを与えることで、*B*, *X*サイト間の距離を間接的に制御し、最終的には発光波長を精緻に制御することを目指す。

第1章では、ペロブスカイト結晶の基礎物性から、PeQDに量子ドット化した際の特異的な性質、その作製法や応用先について言及した。

第2章では、PeQDの光学特性の1つである「発光波長」の重要性について論述し、その現行の制御技術である「量子閉じ込め効果」や「ハロゲンミックス」では、発光波長の精緻かつ自在な制御が困難であることを述べた。これを踏まえ、本研究の目的 (*A*サイトミックスによる結晶の格子歪みを利用した発光波長の制御技術の確立、およびその原理の追求) とその優位性を記載した。

第3章では、*A*サイトの組み合わせとその構成比率が、ペロブスカイト構造や形態に与える影響を解明した。具体的には、*A*サイトミックス時に使用する2種*A*サイトのイオン半径 (*r*) とそのモル比率に応じて、歪みを伴う結晶格子の収縮または膨張が生じていることを明らかにした。一例として、結晶構造解析 (XRD測定、格子定数の定量化、ペガード則等) から、基本骨格となるPeQDの*A*サイトカチオンよりもイオン半径が小さい*A'*サイトをその構造内に導入すること ($A_{1-x}A'_xPbX_3$, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, $r_A > r_{A'}$) で、結晶格子が歪みを伴い収縮することを定量的に明らかにした。また、結晶格子の収縮および膨張は、

導入したAサイトとA'サイトのモル比率に対して線形の関係を示すことも明らかにした。

第4章では、第3章で獲得した「Aサイトの組み合わせとその構成比率」と「結晶の格子歪み」の関係性を基に、それらがPeQDの光電子物性へどのような影響を与えるかを解明した。具体的には、UV-vis. 測定, Tauc plot, PL測定等により、AサイトとA'サイトのモル比率が異なるPeQD ($A_{1-x}A'_x\text{PbX}_3$, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) の光学特性を評価した。 $r_A > r_{A'}$ の関係を示すPeQDでは、A'サイトのモル比率が増加するにつれ、エネルギーバンドギャップが増大し、それに伴い発光波長がブルーシフトすることを明らかにした。また、A:A'サイトのモル比率を微調整することで、緑色発光型PeQDにおいては最小1 nmオーダー、青・赤色発光型PeQDにおいてはそれぞれ最小2 nm, 3 nmオーダーで発光波長を精緻に制御することに成功した。また、経時測定から、1週間に渡り、制御後の発光波長を完全に維持できることを明らかにした。第3, 4章の結果をまとめると、歪みを伴う結晶格子の収縮はバンドギャップの増大を誘発し発光波長をブルーシフトさせることが判明した。これは、バンドギャップを構築するB, Xサイト間の距離が格子の収縮により近くなり、B, Xサイト間の電子軌道の重なりが大きくなったことから、その重なりに相当するバンドギャップが増大したためと考察した（結晶格子の膨張の場合は、ここまで説明した内容の逆の現象が起こる）。以上より、「Aサイトミックスによる結晶の格子歪みを利用した発光波長の制御技術の確立」と「その原理の追求」を完遂した。

第5章では、上記知見を基に、応用先の1つであるディスプレイへの応用を指向し、そこで求められている理想的な発光波長を有するLEDデバイスを構築した。本研究で作製したPeQDの中から、理想的な発光波長 532 nmを示す緑色発光型のPeQD ($\text{FA}_{0.8}\text{MA}_{0.2}\text{PbBr}_3$, $A=\text{FA}$, $A'=\text{MA}$) を選定し、プロトタイプのLEDデバイスを構築後、素子性能を評価した。結果として、LEDデバイスでも理想的な発光波長532 nmを示した。

第6章では、第3～5章を総括し、最後に本研究の新規性・独自性、波及効果について言及した。

論文内容要旨 (英文)

2021年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 佐藤 亮太



論 文 題 目 Effect of the *A* site mixture of lead halide perovskite quantum dot to optoelectrical properties (ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドットのAサイトカチオンが光電子物性に与える影響)

In this doctoral thesis, the author described the effects of the *A* site mixture of $APbX_3$ type lead halide perovskite quantum dot (PeQD) to optoelectrical properties. The *A* site on PeQD has only a role of the maintenance of the perovskite structure, This is because the *A* site does not directly affect the energy band gap composed of the hybrid orbital of the *B* and *X* sites. On the other hand, we clarified the indirect effect of *A* site mixture to the optoelectrical properties of PeQD in this work.

In Chapter 1, the author described about the basic properties from perovskites to PeQD, and its performance and preparing methods, and so on.

In Chapter 2, the importance of the emission wavelength, and the current control technology of the emission wavelength on PeQD were described. Afterward, the own research aim (= precise control of the emission wavelength by crystal lattice distortion attributed to the *A* site mixture, and its superior were explained with comparison to the previous one.

In Chapter 3, the effect of the combination of the *A* sites to the perovskite structure/morphologies were clarified. As a result, the author clarified the size of the crystal lattice was reduced or increased with the distortion by the *A* site mixture.

In Chapter 4, based on the results of Chapter 3, the author successfully precisely controlled the emission wavelength on PeQD in several nano meter order with changing the energy band gap in three primary color of the light. From these results, the relationship between “the crystal lattice distortion” and “the emission wavelength” was clarified.

In Chapter 5, considering the application for the emission layer on the display, the PeQD was selected with the ideal emission wavelength on BT. 2020 based on the results of Chapter 3 and 4. LED device with the ideal green emission was successfully fabricated. In addition, the emission wavelength of the LED device was completely maintained regardless of applying the different currents.

In Chapter 6, the author summarized this thesis and explained the novelty and originality.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和6年2月7日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 増原 陽人 印
副査 松嶋 雄太 印
副査 宍戸 昌広 印
副査 千葉 貴之 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻名 物質化学工学専攻	氏名 佐藤 亮太
論文題目	Effect of the A site mixture of lead halide perovskite quantum dot to optoelectrical properties (ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドットのAサイトカチオンが光電子物性に与える影響)	
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日 令和6年 1月 17日～ 令和6年 2月 7日
論文公聴会	令和6年 2月 7日	場 所 工学部 11号館 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日 令和 6年 2月 7日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、次世代発光ダイオード (LED) デバイスの発光源として注目されている「ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドット (APbX_3 ; PeQD)」の構成元素の1つである A サイトが、その光電子物性に与える影響の解明を目的としている。具体的には、PeQD の発光原理 (バンド構造) に着目し、A サイト混合 ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{PbX}_3$) を利用したバンド構造 (発光波長) の精緻な制御およびそのメカニズムの解明に成功したほか、本知見を用いて LED デバイスを構築、実証試験に取り組んだものである。第1章では、量子ドットの変遷から PeQD の特異的な性質、その作製法や応用先について述べた。第2章では、PeQD の光学特性の1つである「発光波長」の重要性について論述し、その現行の制御技術を凌駕し得る本研究の戦略 (目的) を記載した。第3章では、A サイトの組み合わせとその構成比率が、ペロブスカイト構造や形態に与える影響を解明した。結果として、A サイト混合時に使用する2種 A サイトのイオン半径 (r) やそのモル比率に応じて、歪みを伴う結晶格子の収縮または膨張が生じていることを定量的に証明した。第4章では、第3章で獲得した「A サイトの組み合わせとその構成比率」と「結晶の格子歪み」の関係性を基に、それらが PeQD の光電子物性へ与える影響を解明した。これを基に、RGB それぞれの PeQD において、最小 1~3 nm オーダーで発光波長を精緻に制御することに成功した。第5章では、3, 4章で獲得した知見を基に、LED に求められる発光波長に調整した PeQD を用いて LED デバイスを構築した。結果として、所望とする発光波長を有する LED デバイスを実証した。第6章では、全体を総括し、本研究の独創性や波及効果について述べた。

本博士論文は、学術的新規性・独創性を有しており、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究課題に沿った明確な結論が述べられていた。本研究結果の一部は、筆頭著者として2報の学術論文 (英文、和文) として掲載されているほか、3件の学会で受賞 (国内: 1件、国際: 2件) するに至っている。また、日本学術振興会 特別研究員 (DC2) にも採択されている。以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士 (工学) 学位論文の研究として審査基準を満たしているため、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文及びその関連分野に関して、口頭発表にて最終試験を実施した。最終試験は、学位論文を中心とした50分の口頭発表及び30分の質疑応答により行い、その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識及び研究遂行能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。