

論文内容要旨 (和文)

2019年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 江部 日南子



論文題目

ペロブスカイトナノ結晶の表面修飾処理およびナノ結晶間エネルギー移動を用いた高性能LEDの開発

ペロブスカイト量子ドット(QD, $APbX_3$, $A=Cs^+$, $CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$, $X=Cl^-$, Br^- , I^-)は、優れた発光量子収率(~100%)と自然界の色の 99.9%以上満たす高色域を示すことから、次世代発光デバイス(LED)材料として期待されている。長鎖アルキル配位子を用いることで有機溶媒への分散が可能になる。しかしながら、長鎖アルキル配位子は絶縁性であり、電荷注入・輸送性を阻害することから、過剰な配位子を除去する必要がある。また、イオン性のペロブスカイトQDは、アルコールなどの極性溶媒中では極めて不安定であり、イオン拡散や配位子脱離による発光量子収率の低下が課題となっている。近年、ペロブスカイトQDの表面修飾処理によりLEDの高性能化が数多く報告されている。一方で、デバイス耐久寿命が低いことが現状の課題であり、それらの主な要因として表面欠陥や低い相安定性、励起子消光などが挙げられる。低い欠陥形成エネルギーを持つペロブスカイトQDは、極性溶媒を用いた精製過程やデバイス駆動時にイオン拡散/脱離により欠陥が容易に形成される。また、構成元素の有効イオン半径にミスマッチが生じた場合、不安定な相構造により相転移が引き起こされ、発光特性の著しい低下を引き起こす。さらに、電荷-励起子間相互作用による消光過程で発生するジュール熱によりデバイス劣化が促進される。本研究では、高効率・長寿命化を両立するペロブスカイトQD-LEDを開発するため、①欠陥形成を抑制する極性溶媒フリーな新規精製手法の確立、②グアニジウム置換による優れた相安定性を有するペロブスカイトQDの開発、③電荷-励起子間相互作用の励起子消光過程を抑制するためペロブスカイトQD間のエネルギー移動を利用した長寿命ペロブスカイトQD-LEDの開発を行った。

本論文は五章構成であり、第一章では序論としてペロブスカイトQDの概要について述べる。第二章では、極性溶媒フリーで精製可能なゲル浸透クロマトグラフィー洗浄を利用したペロブスカイトQD-LEDの高性能化について述べる。核磁気共鳴測定より、ゲル浸透クロマトグラフィー洗浄により脱離した配位子を完全に除去できることを明らかにした。また、既存の極性溶媒を用いた再沈殿法に比べ、優れた発光量子収率およびデバイス性能を達成した。

第三章では、高効率・長寿命ペロブスカイトQD-LEDを指向した優れた相安定性を有するペロブスカイトQDの開発について述べる。赤色発光を示す $CsPbI_3$ QDは、小さい有効イオン半径を有するCs(有効イオン半径 $r_{Cs}=1.9\text{\AA}$)により、歪みを持つ不安定な相構造を形成し、相転移による発光特性の低下が課題である。本研究では、比較的大きな有効イオン半径を有するグアニジンカチオン(有効イオン半径 $r_{GA}=2.8\text{\AA}$)を置換し、相安定性の向上を試みた。グアニジウム置換した $CsPbI_3$ QDは、相安定性の向上により優れた大気安定性および発光特性を示した。また、グアニジウム置換により、優れたデバイス効率およびデバイス耐久寿命を達成した。

第四章では、ペロブスカイトQDの電荷-励起子間相互作用を抑制するため、ワイドギャップなドナーQDからナローギャップなアクセプターQDへのエネルギー移動を利用した赤色ペロブスカイ

ト量子ドット LED の長寿命化について述べる。QD 間のエネルギー移動を詳細に検証するため、精密に粒径を制御したドナー QD およびアクセプター QD をそれぞれ合成した。それらのドナー・アクセプター混合膜において、アクセプター QD およびドナー QD 膜に比べ非放射失活率の減少と発光量子収率の向上を達成した。ドナー・アクセプター混合膜を用いた LED において、ドナー QD およびアクセプター QD を用いた LED に比べ大幅な長寿命化に成功した。

論文内容要旨 (英文)

2019年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 江部 日南子



論文題目 ペロブスカイトナノ結晶の表面修飾処理およびナノ結晶間エネルギー移動を用いた高性能LEDの開発

Lead halide perovskite quantum dots (QDs) have been widely used in photovoltaic, light-emitting diodes (LEDs), and optically pumped lasers due to their excellent photoluminescence quantum yield, large exciton binding energy, band gap tunability, and high color purity in visible range. Since the first report of perovskite QD-LEDs in 2015, external quantum efficiency of LEDs has also achieved over 20%. However, the device operational stability is still limited due to several factors: poor charge injection/transport property, low perovskite phase stability (phase transition), and exciton quenching (Joule heating effect).

In this thesis, we mainly focus on achieving high efficient LEDs with excellent operational stability, we reported (1) gel permeation chromatography (GPC) purification process through nonpolar solvent to avoid the formation of defects, (2) guanidium assisted surface engineering to enhance phase stability of CsPbI₃ QD, and (3) energy transfer from donor to acceptor QDs to reduce exciton quenching. This thesis is composed of five chapters, chapter 1 and chapter 5 give an overview of perovskite QDs and summary, respectively.

In chapter 2, we demonstrated the nonpolar solvent purification process utilizing GPC method. the completion of removal in excess ligand and reaction solvent. The LEDs have achieved higher efficiency with low turn on voltage due to the enhancement of the charge transport property.

In chapter 3, we reported CsPbI₃ QDs with high phase stability using guanidium (GA) assisted surface engineering. In general, CsPbI₃ QDs exhibited low phase stability owing to its lattice mismatch by small ion radius of Cs cation ($r_{\text{Cs}}=1.9\text{\AA}$). To resolve this problem, we introduced a large cation, GA ($r_{\text{GA}}=2.8\text{\AA}$), which improved the phase stability of CsPbI₃ QDs. The GA doped CsPbI₃ QD-LEDs have achieved higher EQE and operational stability.

In chapter 4, we demonstrated an energy transfer system to achieve highly stable perovskite QD-LED based on CsPbI₃ QD. The energy transfer from donor QD (larger bandgap) to acceptor QD (smaller bandgap) suppressed interaction between excited QD and charge carrier, therefore, enhancing device operational stability.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和4年2月10日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二 印

副査 千葉 貴之 印

副査 増原 陽人 印

副査 片桐 洋史 印

副査 笹部 久宏 印

副査 山門 陵平 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。

有機材料システム専攻 記

論文申請者	有機材料工学専攻—有機デバイス分野 氏名 江部 日南子		
論文題目	ペロブスカイトナノ結晶の表面修飾処理およびナノ結晶間エネルギー移動を用いた高性能LEDの開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月28日～ 令和4年2月4日
論文公聴会	令和4年2月4日	場所	工学部11号館2F未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和4年2月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

全5章から構成される博士学位論文の審査を行なった。本論文では、精製過程における欠陥形成およびペロブスカイト量子ドット (QD) の低い相安定性、励起子消光によるペロブスカイト QD-LED のデバイス効率や駆動寿命の低下に着目し、①ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた新規精製手法の確立、②粒径制御およびグアニジウムカチオン置換による相安定性向上、③ペロブスカイト QD 間のエネルギー移動による励起子消光の抑制に取り組んだ。内訳および審査結果を下記に示す。

第1章では、ペロブスカイト QD の概要および高効率・長寿命化にむけた現状の課題を明らかにした上で、研究目的を述べた。第2章では、精製過程の欠陥形成を抑制するため、極性溶媒フリーで精製可能な GPC 法の確立とペロブスカイト QD-LED への応用について述べた。GPC 精製により不純物 (合成溶媒や過剰な長鎖アルキル配位子など) の除去と欠陥形成が抑制されることを明らかにした。また、ペロブスカイト QD-LED において、最大輝度 ($329 \text{ cdm}^{-2} \rightarrow 731 \text{ cdm}^{-2}$) および最大外部量子効率 ($0.2\% \rightarrow 4.3\%$) の向上を達成した。第3章では、ペロブスカイト QD の粒径制御とグアニジウムカチオン置換により優れた相安定性を有する赤色ペロブスカイト QD (CsPbI_3 QD) を開発し、ペロブスカイト QD-LED の高性能化について述べた。 CsPbI_3 QD の粒径制御により結晶構造の相転移を抑制するとともに、グアニジウムカチオンを置換することで、発光量子収率や大気安定性の向上を明らかにした。また、グアニジウムカチオン置換したペロブスカイト QD-LED において、デバイスの高効率化 (外部量子効率 $14\% \rightarrow 22\%$) 長寿命化 (輝度半減寿命 5.1 時間 \rightarrow 10.4 時間) を達成した。第4章では、ワイドギャップなドナー-QD からナローギャップなアクセプター-QD へのエネルギー移動について述べた。ドナー・アクセプター-QD 混合膜において、非放射失活を抑制と発光量子収率の向上を示し、ペロブスカイト QD-LED の長寿命化に成功した (輝度半減寿命 3.1 時間 \rightarrow 7.3 時間)。第5章では、1~4 章までの総括および今後の展望を述べた。

本研究の成果は、2報の学術論文に掲載され、学術会議発表12件 (国際学会8件、国内学会4件) によって公表されており、当該専攻が定める審査基準を満たしている。また、研究成果および論文内容ともに独自性があり、工学的貢献が十分に認められる。以上を総合的に判断し、合格とした。なお本論文は、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

最終試験は、大学の規定に基づき、主査および副査の6名が同席した学位論文に関する口頭発表を40分、ならびに質疑応答を1時間行なった。学位論文の内容並びに関連分野に関する理解度及び研究内容や課題点を十分に理解し、博士に必要な専門知識及び研究能力を十分に備えていることから、専攻が定める審査基準を満たしていると判断し、合格とした。