

論文内容要旨 (和文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 梅本 和輝



論文題目 Research on expression and functionality of novel photoelectronic properties from perovskite frameworks controlled in multidimensional nanostructures
(ペロブスカイト骨格の多次元ナノ構造制御による新規光電子物性の発現と機能性に関する研究)

高度情報化社会の進展が加速する昨今、軽量、柔軟、伸縮、透明、広色域等の社会ニーズに応えるディスプレイの高機能化が期待されている。特に、視認性の向上には、発光色の高純度化が必要であり、これまでに、半導体ナノ結晶を主流に様々な発光材料が研究されてきた。近年では、ハロゲン化鉛ペロブスカイト (AMX_3 , $A = CH_3NH_3$, $CH(NH_2)_2$, Cs , $M = Pb$, $X = Cl, Br, I$) ナノ結晶 (PeNCs) が、安価な材料から溶液プロセスで簡便に合成できる上、高い発光量子収率 ($PLQY > 90\%$) と可視光全域での発光波長のチューニング ($\lambda_{Em} = 405 - 730 \text{ nm}$) 等の優れた光学特性を示すため、次世代の発光源として大きな注目を集めている。特筆すべきは、従来の半導体ナノ結晶では示すことのないシャープな発光スペクトル ($FWHM < 20 \text{ nm}$) であり、これは、次世代ディスプレイの国際色域規格 (BT.2020) を十分に満たす。そのため、PeNCs は、発光色の高純度化を達成できる発光材料として位置付けられており、発光ダイオード (LEDs) 等の様々な光学デバイスへの応用研究が意欲的に展開されてきた。

ペロブスカイトは、典型的なイオン結晶であり、高い欠陥許容性を示すため、温和な条件下での結晶化にも拘わらず、容易に、高い発光量子収率を有する高性能な PeNCs を合成できる。実際に、長鎖アルキルアミン等の配位子を粒子合成に用いることで、PeNCs の表面欠陥の補填と結晶成長の抑制を同時に達成できる。得られる PeNCs は、数ナノレベルにおけるサイズ・形状の単分散化を実現し、PeNCs の魅力的な発光特性の発現と LEDs の実証・高性能化にも直結した。

上記、PeNCs の合成法の開拓がそのポテンシャルを最大限発揮させてきた背景に着目し、本研究では、ボトムアップとトップダウンの2種の合成法をペロブスカイトへと適用することで、PeNCs の新規光電子物性の発現や解明、発光特性の改善やその機能化を目的とした。

まずボトムアップ合成法として、再沈法による $CH_3NH_3PbBr_3$ PeNCs の合成とその基礎的な光学特性の評価及びサイズ・形状等の形態評価を実施した。再沈法による PeNCs の合成では、臭化鉛とメチルアンモニウム臭化物を Dimethylformamide に溶かし、そこに配位子として、オクチルアミンとオレイン酸を添加する。その後、この溶液をペロブスカイトの貧溶媒であるクロロホルムへと注入することで、その溶解度差により、PeNCs を分散状態で合成できる。合成した PeNCs は、数十ナノメートルの正方形であることを確認した。PeNCs は、 520 nm を極大とする緑色発光を示し、その $PLQY$ は 70% を示した。また、合成後の PeNCs を、加温状態で保持 (エージング処理) することで、そのサイズ縮小が進行し、シングルナノオーダーまで、サイズの微小化を達成できる。実際に、保持時間の増加に伴い、粒子サイズは、 $12 - 5 \text{ nm}$ まで微小化し、それに伴う明確な発光波長のブルーシフトを確認した。粒子サイズが、 $CH_3NH_3PbBr_3$ のボーア半径に匹敵することから、このブルーシフトは、典型的な

量子サイズ効果によるものと示唆される。これにより、保持時間によりその発光波長を520 - 450 nmまで、自在に制御できることを明らかにした。更に、サイズに依存した発光特性を詳細に解明するため、発光寿命の測定を実施した。その結果PeNCsは、サイズ縮小に伴い、フリーキャリアから励起子関与の再結合が支配的になるため、発光寿命が数 nsまで短寿命化する。サイズ縮小に伴う励起子束縛エネルギーの増大を示唆する結果といえる。また、PeNCsのサイズが5 nmまで微小化されると、著しくそのPLQYは減少した。これは、比表面積の増大により、表面欠陥の影響が顕著に現れたためである。以上の様に、再沈法によるPeNCsの合成とエージング処理により、サイズに依存したPeNCsの発光特性を解明した。

一方トップダウン合成法として、新たに超音波と剪断応力を組み合わせた超音波ビーズミル法を開発し、これによる $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ PeNCsの合成を検討した。ペロブスカイトの前駆体、配位子およびジルコニアビーズを試験管に投入、その後、試験管内に挿入した超音波ホモジナイザーを用いて、超音波照射を行った。これにより、ビーズを分散させ、ビーズ同士の衝突によるペロブスカイトの前駆体の反応を促進できる。本手法では、キャビテーションによる前駆体粉末から直接、ペロブスカイトを合成できるため、ペロブスカイトを不安定化させる極性溶媒を必要としない。また、超音波照射により、PeNCsの分散状態を維持したまま粉砕が進行するため、生成するPeNCsの凝集が抑制でき、シングルナノオーダーまで、そのサイズ微小化を達成できる。本手法により、粉砕法にも関わらず、得られたPeNCsは、サイズ・形状ともに単分散かつ単結晶であり、80%以上の高いPLQYを達成した。更に、ハロゲン組成の混合により、可視光全域での発光波長の制御も達成した。

以上、ボトムアップとトップダウンの両合成法の検討により、サイズに依存した発光挙動の解明や可視光全域で発光波長を制御できるPeNCsの合成に成功した。

論文内容要旨 (英文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 梅本 和輝



論文題目 Research on expression and functionality of novel photoelectronic properties from perovskite frameworks controlled in multidimensional nanostructures

Lead halide perovskite nanocrystals (PeNCs) have great attention to applying to various optoelectronic devices as the high purity photonic source. These attractive features are the emission of high quantum yield, color tunability in the entire visible range, and their solution processability, exhibiting excellent potential to be an alternative of conventional ones. With a typical ionic crystal with high defect tolerance, PeNCs can be fabricated using the various synthetic routes, these protocols have been pioneering the great potentials of as photoelectronic conversion material. In particular, the verification using various synthetic routes is useful for well-control of the nanostructures, expressing the photoelectronic properties and their functionality, as well as the new practical synthetic route from the aspect of the industry. Thus, in this thesis, I apply the both protocols of bottom-up and top-down to the PeNCs for their advances.

From the bottom-up approach, well-controlled MAPbBr₃ PeNC colloids were synthesized using Ligand-assisted reprecipitation. The MAPbBr₃ PeNCs showed a green-emissive PL with a narrow line with around 20 nm, arising from the mono-dispersity. Furthermore, we found that its dimensionality could be simply controlled using an aging strategy. The aging could simply control the morphologies as well as its PL properties with strong quantum confinement, exhibiting PL tunability in blue to green color range with maintaining its color purity. Moreover, we clarified the size-dependent PL properties of MAPbBr₃ PeNC colloids using a time-resolved PL spectroscopy.

From the top-down approach, we designed the ultrasound-assisted bead milling for the new synthetic route of colloidal PeNCs using a combination of ultrasounds and mechanical shear force. This milling overcomes the drawback of the conventional planetary ball setup, providing high-quality colloidal PeNCs which is comparable with that of bottom-up synthesis. The obtained MAPbBr₃ PeNCs showed excellent monodispersity with a single crystal, which was from the results of TEM and XRD analysis. In addition, this milling process has demonstrated the versatility of the PL adjustment in the entire visible range using halide-mixed PeNCs.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3 年 2 月 5 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 川口 正剛 印

副査 遠藤 昌敏 印

副査 落合 文吾 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 梅本 和輝
論文題目	Research on expression and functionality of novel photoelectronic properties from perovskite frameworks controlled in multidimensional nanostructures (ペロブスカイト骨格の多次元ナノ構造制御による新規光電子物性の発現と機能性に関する研究)	
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日 令和 3 年 1 月 19 日～ 令和 3 年 2 月 1 日
論文公聴会	令和 3 年 2 月 1 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 3 年 2 月 1 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)		
<p>本博士論文は、ペロブスカイトナノ結晶 (PeNCs) の発光特性に着目し、各合成法における新規光電子物性の発現や発光特性の改善を目的とし、以下の 4 章により構成されている。</p> <p>第 1 章では、ペロブスカイトの結晶構造等の基礎物性や研究背景を述べた後、PeNCs の合成法に着目し、種々の合成法の原理・特徴を述べるとともに、得られるナノ結晶の発光挙動を記載した。</p> <p>第 2 章では、ボトムアップ手法による PeNCs の合成法と評価結果に関して述べていた。合成法として、再沈法を選定し、臭化メチルアンモニウム鉛 PeNCs の合成とその光学特性及びサイズ・形状等の評価を実施した。合成したナノ結晶は、サイズ・形状ともに単分散であり、狭線且つ強発光性を示した。独自のアプローチとして、合成後のナノ結晶にエージング処理を行い、そのサイズを微小化させ、量子サイズ効果に伴うバンドギャップの増大と青色発光ナノ結晶の合成にも成功した。さらに、青色発光ナノ結晶の性能向上のため、臭化セシウム鉛ペロブスカイトに臭化メチルアンモニウム鉛をパッシベーションしたコア-シェル構造も作製し、発光量子収率 99%を示すナノ結晶の合成にも成功した。</p> <p>第 3 章では、トップダウン手法による PeNCs の合成法と評価結果に関して記載した。合成法として、新たに超音波ビーズミル法を開発し、臭化メチルアンモニウム鉛 PeNCs の合成条件を検討した。ここでは、ビーズの衝突頻度を最大化させることで、発光量子収率 80%のサイズ約 7 nm のナノ結晶の合成に成功した。また、結晶構造解析により作製したナノ結晶が高い単結晶性を有することも明らかにした。</p> <p>第 4 章では、全体を総括し、ボトムアップとトップダウンの両手法の課題と展望を述べた。</p> <p>本博士論文は、新規性・独自性を有しており、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、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究成果の一部は、筆頭著者として、3 報の学術論文 (英文)、1 報の学術雑誌 (和文) として掲載され、特許に関しても 1 報が、特開となっている。また、学内で 5 件、学外で 3 件の受賞実績を有し、学生向け研究助成 5 件、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おり、合格と判定した。</p> <p>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。</p>		
最終試験の結果の要旨		
<p>本学の規定に従い、本論文及び関連分野に関して、口頭により最終試験を実施した。最終試験は、学位論文を中心とした 40 分の口頭発表及び 60 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。</p>		