



Title	Composition Engineering of Lead-free Double Perovskite Nanocrystals for Self-powered Photodiodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	HUANG, Xiaoyu
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15568号
Issue Date	2023-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/90244
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	HUANG_Xiaoyu_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 ファン シャオユウ

審査担当者	主査	教授	村越 敬	(物質・材料研究機構)
	副査	教授	松井 雅樹	
	副査	教授	長谷川 靖哉	
	副査	客員教授	白幡 直人	
	副査	特別研究員	打越 哲郎	

学位論文題名

Composition Engineering of Lead-free Double Perovskite Nanocrystals for Self-powered Photodiodes
(セルフパワーフォトダイオード創製を指向した非鉛系ダブルペロブスカイトナノ粒子の化学組成工学)

ダブルペロブスカイト結晶は、発光ダイオードをはじめとするオプトエレクトロニクス素子の活性層に有望な物質と期待されている。 $\text{Cs}_2\text{AgB(III)X}_6$ ($\text{B(III)} = \text{In or Bi}$, $\text{X} = \text{Cl or Br}$) は、2016年に初めて合成されて以降、その結晶が示す高い吸収係数、長いキャリア寿命、結晶構造安定性に注目が集まっている。光検出器の活性層としては従来当該結晶のバルク体及び二次元薄膜が報告されてきた。

光検出特性向上に向けては、光吸収により活性層内に生成した光励起キャリアを効率よく光電流に変換する必要がある。本研究開始時に行った予備実験で、当該化学組成をもつバルク結晶において、励起子束縛エネルギーは 17meV と見積もられた。これは光励起子が室温下では熱解離し結晶内で長くとどまれないことを示唆している。光励起子の寿命を長くすることで光電流への変換効率を増大できると考えた。これを実現するために、結晶サイズをナノメートルスケールに微小化すれば量子閉じ込めに基づき励起子は安定化すると仮定した。この着想を背景に、本論文では、当該結晶のナノ粒子化を行い、ナノ粒子を活性層に具備するフォトダイオードのプロトタイプを作製しナノ粒子化の効果を検証し、次に結晶の化学組成を制御することで、検出光の波長選択性を探索、さらにデバイスのバンドアライメントを通じて、光検出器の特性向上をもたらすナノ構造を明らかにすることを目的とした。

第1章では、ダブルペロブスカイト構造に関する一般的な背景と、UV フォトダイオードの概要を紹介した。特に、研究テーマの着想に至った経緯を明らかにした。

第2章では、ダブルペロブスカイト結晶として $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{InCl}_6$ の化学組成を選択、ドーパントには Bi^{3+} イオンを選択しナノ粒子を合成し、ドーパント由来の吸光度が最大化されるドーパント量を決定した。次に、蛍光強度の温度依存性を実験的に調べた。見積もられた励起子束縛エネルギー(約 50meV) から、励起子はナノ結晶中であれば安定に存在できることが明らかとなった。

第3章では、ダブルペロブスカイトナノ粒子を活性層に用いたフォトダイオードを作製した。デバイス性能向上に向け、デバイスのバンドアライメントからキャリアバランスを調整した。これにより、UV 光に対し 3.03 A/W と 1.29×10^{11} Jones という高い受光特性を得た。さらに、スイープ電圧が 0V のセルフパワーモードでも優れた特性 (0.07A/W、 5.04×10^{10} Jones) を示すことが分かった。これら受光特性の増強は、光励起子の長寿命化に起因すると議論された。

第4章では、 In^{3+} イオンを Bi^{3+} イオンに置き換えた $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl or Br}$) ナノ粒子を合成し、アニオン組成によるバンドギャップ変調とデバイス特性の相関が議論された。

第5章では、2~4章で得られた研究成果をまとめることで、本論文の主張を明確にし、鉛を含まないフォトダイオード創製に向けたダブルペロブスカイトナノ粒子の有効性と将来の可能性について言及した。

これを要するに、著者は、ダブルペロブスカイト結晶のナノ粒子化に基づき光励起子を長寿命化すれば、当該のナノ粒子を活性層に備えるフォトダイオードが優れたデバイス特性を示すことを初めて明らかにした。さらにダブルペロブスカイト構造の化学組成を制御、デバイスのバンドアライメントにより、キャリアバランスを整え光応答性が向上することも見出した。これらの基礎的な研究成果は、ダブルペロブスカイト結晶を光吸収層にもつ受光素子の創製に向け貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。