



Title	Synthesis of Highly Luminescent Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	ZHANG, Binbin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16049号
Issue Date	2024-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92815
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ZHANG_BINBIN_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 ジャン ビンビン

審査担当者	主査	教授	松井 雅樹
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	客員教授	野口 秀典
	副査	客員教授	白幡 直人

学 位 論 文 題 名

Synthesis of Highly Luminescent Cesium Tin Halide Perovskite Nanocrystals
(高発光効率セシウムスズハライドペロブスカイトナノ粒子の合成)

コロイド状ハロゲン化金属ペロブスカイトナノ結晶 (NC) は、 ABX_3 の化学式で表される半導体で、A は一価のカチオンを示し、セシウムやメチルアンモニウム、B は二価のカチオンを表し、主として鉛が占める。X は一価のアニオンを示しハロゲンが用いられる。この材料の特徴は、バンドギャップを調整でき、フォトルミネッセンスの量子収率 (PLQY) が高く、吸光度が大きい点にある。それゆえ、鉛系ペロブスカイト NC を活性層に具備するオプトエレクトロニクス素子は優れたデバイス特性を示す。具体的には、レーザー、発光ダイオード、太陽電池といったオプトエレクトロニクス素子の活性層として注目を集めている。しかしながら鉛の毒性に対する懸念から、代替材料の探索も活発に行われ、特にハロゲン化錫ペロブスカイトは代替材料として有望視されている。しかしながら、高品質のコロイド状 $CsSnX_3$ ($X=Cl, Br, I$) ペロブスカイト NC の合成は未だ困難で、オプトエレクトロニクス素子創製へ向けた研究を遅滞させている。本論文では、ハロゲン化錫ペロブスカイト NC の形成を支配する合成機構と前駆体化学について掘り下げ、PLQY の高い錫系ペロブスカイト NC を得るための合成方法を開発することを目的とした。

第 1 章では、ハロゲン化金属ペロブスカイト開発の現状を含む研究背景を紹介した。特に、光学特性向上を指向した研究戦略についての先行研究がまとめられている。また、ハロゲン化錫ペロブスカイト NC における現状の研究状況についても概説した。

第 2 章では、代表的なハロゲン化錫ペロブスカイト NC として、 $CsSnI_3$ NC のホットインジェクション合成法における前駆体化学の解明に焦点を当てた。核磁気共鳴分光法を含む包括的な分析を通じて、スズとヨウ化物前駆体の反応中に中間生成物として高分子アルカン酸ヨウ化物を生成させることが PLQY、サイズ、形態、均一性といった NC の構造的、光学的特性を制御するために重要であることを実証した。

第 3 章では、イオン交換に基づく簡便な合成方法を提案した。この方法の有効性は、合成物である $CsSnX_3$ NCs の高い PLQY と NC サイズ制御性に現れた。特に、34.4% の PLQY は従来値 (18.4%) を大きく上回る点で特筆に値した。この合成経路では反応速度を制御することで、オプトエレクトロニクス素子成膜過程で要求される「均一なサイズの NC」を調製することが可能となった。

第 4 章では、 $CsSnI_3$ NCs の合成中に、スズ源を追加することによって反応が促進される、制御されたイオン交換法を提案し、結晶性向上に向けた反応経路が明らかになった。合成条件を最適化することで、 $CsSnI_3$ NCs の PLQY は 49.7% へと大幅に向上した。さらに NC の粒度分布は均一であった。PL のその場計測と高分解能透過電子顕微鏡を利用した詳細な分析から、スズ源を追加することで反応速度が大きくなり、未配位のスズイオンとヨウ素イオンの存在率が最小化されることで、PLQY が向上すると議論された。さらに、NC におけるハロゲン組成を変えることにも成功し、この合成法の汎用性が実証された。

第 5 章では、これらの結果を総括することで、高い PLQY を得るための前駆体工学を含む合成戦略に関して理解を深め、さらに NC 構造制御に向けた指針について述べ、本論文の結びとした。

これを要するに、著者はハロゲン化錫ペロブスカイト NC の湿式合成において、従来値 18.4% を大きく上回る PLQY を得るための合成方法の開発に成功した。当該 NC の PLQY の増強には、反応中に生じるスズオリゴマーの重合度を精密に制御することが重要であり、また、イオン交換法における NC 合成においては反応速度を制御することが重要であることを見出した。これら基礎的な研究成果は、非鉛系ハロゲン化錫ペロブスカイト NC の合成と応用に向け貢献するところ大なるものがある。よって審査委員一同は、著者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。