



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Surface Modification of Formamidinium Tin Iodide Perovskite Crystals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	CHEN, Jiakai
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16196号
Issue Date	2024-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93981
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Jiakai_Chen_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 ジャイカイ チェン

審査担当者	主査	教授	松井 雅樹
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	上野 貢生
	副査	客員教授	吉尾 正史
	副査	客員教授	白幡 直人

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Surface Modification of Formamidinium Tin Iodide Perovskite Crystals
(ホルムアミジニウムヨウ化錫ペロブスカイト結晶の合成と表面修飾)

コロイド状ハロゲン化金属ペロブスカイト結晶は、 ABX_3 の化学式で表される半導体で、A は一価のカチオン、B は二価のカチオンを表し、主として鉛が占有する。X は一価のアニオンを示しハロゲンが用いられる。この物質の特徴は、フォトルミネッセンスの量子収率 (Photoluminescence quantum yield, PLQY) が高く、吸光度が大きい点にある。それゆえ、太陽電池、発光ダイオード、単一光子源、レーザーなどへの応用が期待されている。しかしながら、B サイトを占有する鉛の毒性に対する懸念から、代替材料の探索が活発に行われている。本研究で合成対象としたホルムアミジニウムヨウ化錫 ($FASnI_3$) は、結晶格子が脆弱で構造欠陥が生じやすいため、発光と結晶構造の相関が明らかにされていない。さらに結晶の表面だけでなく内在構造欠陥の形成を合理的に抑制する方法についての基本的な理解が不足している。その結果、高い PLQY が得られていない。本論文では、これらの課題を解決するために、 $FASnI_3$ 結晶の合成過程で生成する欠陥構造の特定し、さらにそれら欠陥形成を抑制できる表面修飾技術を開発、高い PLQY を実現するための効果的な合成経路を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、研究背景としてハロゲン化金属ペロブスカイト結晶の研究開発現状について紹介した。特に、当該のナノ粒子合成方法に関する従来研究については批判的に吟味した。合成研究の現状を踏まえ、研究者が取り組むべき研究課題を具体化することで、本研究の目的を明確にした。

第 2 章では、 $FASnI_3$ のマイクロサイズ結晶粒子において、結晶格子に導入した欠陥が光学特性に及ぼす影響について詳述した。反応条件を工夫してアニオン欠損型の構造欠陥を導入したところ、 $FASnI_3$ のバンドギャップが増大することが明らかとなった。X 線光電子分光法、固体核磁気共鳴法、各種分光法を組み合わせた解析から、その増大は、欠陥密度増大に伴い発生する結晶格子の歪みに起因すると結論された。また、PL の温度依存性から、185–10K の間に新しい近赤外 PL バンドを見出し、110K から 200K の広い範囲で負の熱消光を発見した。

第 3 章では、 $FASnI_3$ ナノ結晶のコロイド粒子を合成するために、従来のアミン配位子に代わる表面キャッピング材を見出した。ナノ結晶の合成反応過程でこの配位子を微量加えることで、結晶の粒径を 30 nm に調整でき、長時間コロイド安定性と構造安定性を示すコロイド粒子を得た。PL QY は最大で 1.2 % であった。

第 4 章では、前章で得たナノ結晶の PLQY を増強させるために計算科学先行型の合成に取り組んだ。具体的には、密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT) を用いて計算されたナノ結晶モデルを実験的に合成するために、出発原料となる有機金属前駆体のモル比の制御及び 3 種類の配位子を適当な配合比で反応に供したところ、最大で 36.9 ± 0.7 % の PLQY を達成した。この値は、従来比 50 倍を超える高い値であった。

第 5 章では、これらの研究成果を総括し、ハロゲン化錫ペロブスカイトの光学的応用を停滞させている従来問題を解決するための方策について合成実験研究の視点から見解を述べた。結論として、本論文は $FASnI_3$ ナノ結晶の合成化学、表面改質、構造評価に焦点を当て、欠陥と光物性の関係を明らかにし、高品質の結晶を調製するための実現可能な合成ロードマップを明らかにした。

これを要するに、著者は、高い PLQY を示す $FASnI_3$ ナノ結晶の合成方法を開発した。このような PLQY の増強には、結晶内および表面の欠陥構造をよく理解し、無輻射失活のチャンネルとして働く

欠陥の生成を抑制できる結晶構造の創製が不可欠であることを計算科学と実験額の融合研究から明らかにした。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。