

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	張 健一
論文題目	ハライドペロブスカイトナノ結晶の発光微細構造と励起子フォノン相互作用の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、顕微分光法を用いて単一ハライドペロブスカイトナノ結晶の低温発光スペクトルを精密に測定し、その発光微細構造の起源と励起子フォノン相互作用に関する研究成果をまとめたものである。</p> <p>第1章では、ハライドペロブスカイトナノ結晶が新しい発光デバイス材料として注目される背景と現状の問題点、さらに本研究の目的と論文の構成を簡潔に述べている。</p> <p>第2章では、ハライドペロブスカイトのバルク結晶とナノ結晶の基礎物性について述べている。特に、ペロブスカイトナノ結晶の光学特性を理解するうえで重要な励起子、荷電励起子、励起子分子についてまとめ、励起子複合体における多体効果や励起子フォノン相互作用を解明することの意義について議論している。また、それらを解明する手段として、低温での単一ナノ結晶顕微分光法の有用性を説明している。</p> <p>第3章では、ペロブスカイトナノ結晶の合成法、測定用試料の作製法、発光を用いた単一ナノ結晶のサイズ評価方法、そして低温単一ナノ結晶顕微分光法について述べている。以下に述べる第4章から第6章においては、実験結果およびそれにより得られた新たな知見を詳細に示している。</p> <p>第4章では、ペロブスカイトナノ結晶の励起子および励起子複合体の発光特性について述べている。単一ペロブスカイトナノ結晶の低温発光スペクトルには励起子発光の他に数多くの発光ピークが観測された。それぞれのピークの微細分裂構造や励起強度依存性の解析から、起源を励起子の縦型光学(L0)フォノンレプリカ、荷電励起子、励起子分子と同定した。さらに、荷電励起子または励起子分子と励起子との発光ピークエネルギー差からそれぞれの束縛エネルギーを決定した。束縛エネルギーのサイズ依存性と有効質量近似を用いた理論計算結果との比較を通じた議論から、荷電励起子と励起子分子の束縛エネルギーにおける動的遮蔽効果の影響を指摘した。</p> <p>第5章では、ペロブスカイトナノ結晶における励起子および荷電励起子フォノン相互作用について述べている。第4章と同様の解析から単一ナノ結晶におけるL0フォノンレプリカ発光を同定した。さらに、L0フォノンレプリカの発光強度からフォノンとの相互作用強度、すなわちHuang-Rhys因子を決定した。Huang-Rhys因子は結晶サイズの減少に伴い増加することを示し、荷電励起子の方が励起子よりも減少率は緩やかであることを明らかにした。これらの結晶サイズ依存性の実験結果の物理的起源について、励起子と荷電励起子のナノ結晶内での電子と正孔の波動関数の空間分布の違いやナノ結晶内部に生じた電場による影響を議論している。</p> <p>第6章では、ペロブスカイトの励起子フォノン相互作用における結晶構造相転移の影響について述べている。単一$\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ナノ結晶の発光スペクトルの温度依存性を測定し、構造相転移温度が結晶サイズに依存する一方で、構造相転移は励起子フォノン相互作用に影響しないことを示した。</p> <p>第7章では、本研究で明らかになった知見をまとめ、本論文の結論と今後の展望について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文が研究対象としているハライドペロブスカイトナノ結晶は、簡便な溶液合成法で高品質な試料を作製することができ、その高い発光量子効率やバンドギャップの操作性などの特徴により、新しい発光デバイス材料として活発に研究が行われている。発光ダイオードやレーザーなどの発光デバイスへの応用研究を進めるうえで、ペロブスカイトナノ結晶の基礎光物性を解明することは重要となる。ハライドペロブスカイトのバンド端構造の特徴から、励起子、荷電励起子、励起子分子がペロブスカイトナノ結晶の発光特性を決定づけ、それらの物性の解明が求められている。さらに、ハライドペロブスカイトのイオン結晶性に起因する特異なフォノン特性により、励起子フォノン相互作用がナノ結晶の発光特性に及ぼす影響を理解する必要がある。本論文では、ペロブスカイトナノ結晶の励起子、荷電励起子、励起子分子の発光と励起子フォノン相互作用を低温での単一ナノ結晶顕微分光法を用いることで系統的に評価している。研究成果は、ペロブスカイトナノ結晶の基礎発光物性を解明したものであり、発光デバイスへの応用において重要な知見をもたらすものと評価できる。

単一ナノ結晶では低温での発光スペクトルはシャープになり、強い励起子発光以外にも多数の発光ピークが出現する。このマルチピーク構造の発光に対して、発光ピークのスペクトル形状や発光強度の励起光強度依存性などの計測より、発光ピークを荷電励起子、励起子分子および励起子フォノンレプリカに同定することに成功した。励起子発光ピークと荷電励起子・励起子分子発光ピークのエネルギー差から荷電励起子・励起子分子の束縛エネルギーを求め、それらのナノ結晶サイズ依存性を異なる組成のペロブスカイトナノ結晶(CsPbBr_3 , CsPbI_3 , $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$)で求めた。束縛エネルギーをバルク試料の励起子束縛エネルギーで、サイズを励起子ボーア半径で規格化したところ、束縛エネルギーのサイズ依存性は組成に関係なく同じ曲線で記述できることを見出し、ペロブスカイトナノ結晶の荷電励起子・励起子分子束縛エネルギーのサイズ依存性が量子閉じ込め効果のみによって決定されることを明確に示した。

同様に発光微細構造から、ナノ結晶における励起子フォノン相互作用を明らかにした。極低温での CsPbBr_3 および $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ ナノ結晶の単一顕微分光により、その発光微細構造には異なるL0フォノンによる励起子フォノンレプリカ発光が存在することを示した。観測された励起子と荷電励起子のL0フォノンレプリカの発光強度から励起子フォノン相互作用強度すなわちHuang-Rhys因子を評価した。Huang-Rhys因子は励起子・荷電励起子双方でサイズの減少に伴い増大したが、大きいサイズのナノ結晶ほど荷電励起子のHuang-Rhys因子が励起子より大きいことを明らかにした。これらの現象は、励起子と荷電励起子のナノ結晶内での電子と正孔の波動関数の空間分布の違いとナノ結晶内部に生じた電場が重要な役割をしていることを指摘した。

最後に、結晶構造相転移が励起子フォノン相互作用に及ぼす効果について重要な知見を示している。低温で構造相転移が見られる $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$ ナノ結晶を用いた発光測定から、構造相転移温度がナノ結晶のサイズの減少と共に低くなるが、励起子フォノン結合係数は結晶構造により変化しないことを明らかにした。

以上のように、本研究によって明らかとなったハライドペロブスカイトナノ結晶の発光微細構造に関する知見は、今後の当該分野における研究の発展において大きな意義を持つものである。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。