

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Optically pumped lasing and electroluminescence properties of single-crystal lead halide perovskites prepared by cast-capping method

(キャスト-キャッピング法により作製したハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の光励起レーズングと電界発光特性)

氏名 Nguyen Van Cao

(論文内容の要旨)

溶液プロセスが可能なハロゲン化鉛ペロブスカイトを用いて光電変換効率が20%以上の太陽電池が達成されているが、ハロゲン組成によってバンドギャップを制御できることから、近年、波長可変な発光ダイオード(LED)やレーザーへの応用に期待が高まっている。一般に、これらのデバイスにおいてハロゲン化鉛ペロブスカイトはスピンコート法によって製膜されるが、良好な発光機能を得るには良質な単結晶質膜の作製が欠かせない。これまで、結晶性ペロブスカイト薄膜の作製には、高コストの真空蒸着法が主に用いられていたが、より簡便に溶液プロセスで単結晶性膜を得る手法が望まれている。

そこで本研究では、基板上にキャストした前駆体溶液をもう一枚の基板でキャップし、両基板間にペロブスカイト単結晶を成長させる **Cast-Capping** 法を開発した。本法により、ガラスや雲母板など任意の基板を用いて、ハロゲン組成を変化させることにより、ミリメートルサイズで良好な RGB 発光を示す単結晶を作製することに成功した。

次に、ガラス基板間に臭化鉛ペロブスカイトの薄板状単結晶を作製し、チタンサファイアパルスレーザーを励起光源に用いてレーザー発振特性を調べた。その結果、短冊状結晶端面からのエッジ発光において、 $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の励起密度閾値以上でレーザー発振を観測し、ペロブスカイト単結晶が1500程度のQ値をもつ良好な **Fabry-Pérot** 共振器として機能することを明らかにした。また、分布ブラッグ反射(DBR)鏡の基板間に薄板状結晶を作製することにより、その面直方向に発振する **Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL)** が得られることを示した。

さらに、ITOコートしたガラス基板間に成長させた臭化鉛ペロブスカイトの薄板状単結晶を用いてLEDを作製した。シンプルな素子構造にもかかわらず、2V以上の電圧印加により緑色の電界発光が得られた。特に、発光は結晶のエッジ部分で明滅現象を示したことから、キャリアトラップによる非輻射再結合や欠陥によるギャップ内準位が電界発光に影響していると結論づけた。

以上のように、本研究では **Cast-Capping** 法により良質なハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶を簡便に作製できるだけでなく、今後開発が期待されているペロブスカイトを用いたLEDやレーザーデバイスへの応用にとって、本法が非常に有用であることを示した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、溶液プロセスで作製が可能なハロゲン化鉛ペロブスカイトを用いて、波長可変な発光ダイオード (LED) やレーザーへの応用を目的として、単結晶性ペロブスカイトの作製法とその発光機能の評価について研究したものである。従来、良好な発光機能を示す良質な結晶質膜の作製には、高コストの真空蒸着法が主に用いられていたが、本研究ではより簡便に溶液プロセスで単結晶性膜が得られる **Cast-Capping** 法を開発し、光励起レーザー発振と電界発光を観測することに成功している。

第1章では、ペロブスカイト材料の太陽電池や発光デバイス応用の研究背景、およびその構造と光電子機能の関係について概説した後、本研究の目的について述べている。

第2章では、本研究で開発した **Cast-Capping** 法によるハロゲン化鉛ペロブスカイトの単結晶作製について述べている。本法では、基板上にキャストした前駆体溶液をもう一枚の基板でキャップし、両基板間にペロブスカイト単結晶を成長させるという簡便な手法を考案し、ガラスや雲母板など任意の基板を用いて、ハロゲン組成を変化させ、ミリメートルサイズで良好な **RGB** 発光を示す単結晶が作製できることを示している。

第3章では、ガラス基板間に臭化鉛ペロブスカイトの薄板状単結晶を作製し、チタンサファイアパルスレーザーを励起光源に用いてレーザー発振特性を調べた結果、短冊状結晶端面からのエッジ発光において、 $12 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  の励起密度閾値以上でレーザー発振を観測し、ペロブスカイト単結晶が良好な **Fabry-Pérot** 共振器として機能することを明らかにしている。また、分布ブラッグ反射 (**DBR**) 鏡の基板間に薄板状結晶を作製することにより、その面直方向に発振する **Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL)** が得られることを示している。

第4章では、**ITO** コートしたガラス基板間に成長させた臭化鉛ペロブスカイトの薄板状単結晶を用いて **LED** を作製し、シンプルな素子構造にもかかわらず、**2V** 以上の電圧印加により緑色の電界発光を得ている。特に、発光が結晶のエッジ部分で明滅現象を示すことから、キャリアトラップによる非輻射再結合や欠陥によるギャップ内準位が電界発光に影響していると結論づけている。

以上のように本論文では、**Cast-Capping** 法を用いることにより良質なハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶を簡便に作製できるだけでなく、今後開発が期待されているペロブスカイトを用いた **LED** やレーザーデバイスへの応用にとって、本法が非常に有用であることを示しており、学術的に意義がある。よって、審査委員一同は、本論文が博士 (工学) 論文として価値あるものと認めた。