

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Materials Design and Development of Copper(I) Iodide-Based Compounds for Optoelectronics
著者(和文)	JUN Taehwan
Author(English)	Taehwan Jun
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11283号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,神谷 利夫,多田 朋史,平松 秀典,松石 聡,北野 政明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11283号, Conferred date:2019/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	JUN TAEHWAN	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	細野 秀雄	特命教授	松石 聡	准教授
	審査員	神谷 利夫	教授	北野 政明	准教授
		多田 朋史	准教授		
		平松 秀典	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Materials Design and Development of Copper(I) Iodide-Based Compounds for Optoelectronics”と題し、全 5 章から構成されている。その内容は、光エレクトロニクス用の新しい半導体と発光材料を、溶液プロセスの適用が可能な Cu-I 系で探索を行ったものである。以下にその概要を記す。

第 1 章 “General Introduction”では本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章 “Material Design of p-Type Transparent Amorphous Semiconductor, a-CuSnI”では透明 p 型アモルファス半導体の物質設計について記している。透明アモルファス酸化物半導体としては、ポスト遷移金属カチオンの空間的に広がった空の s 軌道を用い、それを繋げることで有効質量が小さく、かつ構造のランダムネスに鈍感な伝導帯をもつ TAOS (Transparent Amorphous Oxide Semiconductors) が知られており、アモルファス In-Ga-Zn-O (IGZO) のように既に大型有機 EL ディスプレイなどに実用化されている。しかしながら、TAOS の電気伝導は n 型に限定されており、これに匹敵する p 型透明アモルファス半導体はこれまで実現していない。ここで採られたアプローチは、n 型 TAOS の設計指針をヒントに、それを正孔が移動する伝導帯トップに適用したものである。すなわち、ヨウ化物イオンが空間的広がりの大きな 5p 軌道に 6 つの電子を占有するので、擬 s 軌道と見做すことができ、これが繋がって価電子帯トップを形成している物質系を選択するというものである。母物質として CuI を選択した。CuI 自体はアモルファス化が困難なため、これに SnI₄ を 10%程度加えることで、溶液法 (最高プロセス温度は 100°C程度) で安定なアモルファス薄膜が得られ、その透明薄膜がホール効果移動度で 6-9 cm²/Vs という高い値を示すことを見出している。また、その仕事関数は 5 eV 程度で、有機 EL やペロブスカイト LEDs の正孔輸送層としても応用が期待できるとしている。

第 3 章 “Control of Opto-Electrical Properties Through Dimensionality: 1D CsCu₂I₃”では、Cu₄四面体が 1 次元に連結した構造を有する CsCu₂I₃ の発光と電子特性について記している。まず、この物質が量子効率 8%の黄色蛍光体であることを見出している。蛍光強度の温度変化から求めた励起子の結合エネルギーは 315 meV で、3 次元構造をもつ CuI のそれ (62 meV) よりもかなり大きく、発光サイトの低次元が励起子の閉じ込めに有効に効いていることを示している。次いで、この物質が p 型半導体であり、圧粉体であってもホール効果が測定でき、移動度 0.34 cm²/Vs を得ている。また、4 章で記載される青色発光物質 Cs₃Cu₂I₅ と溶液状態で混合してスピノコートすると、1 段階で白色蛍光薄膜が作製できることを見出している。

第 4 章 “Lead-Free Efficient Blue-Emitting Cs₃Cu₂I₅ with 0D Bulk Core/shell Structure”では 0 次元の発光サイトを有する高効率紫外発光材料 Cs₃Cu₂I₅ について記している。高効率な発光材料は、量子ドットで既に得られているが、Pb²⁺や Cd²⁺などの有害元素を含んでいる。そのため、有害イオンを含まず、かつ高効率な発光を示す材料が求められている。発光サイトである Cu-I 単位が結晶構造内で孤立している物質が、量子ドット的な性質をもつのではないかと発想し物質探索を行い、標記物質が 90%を超える量子効率で青色発光を示し、かつ溶液プロセスで合成した薄膜でも 60%程度の蛍光量子効率を示すことを見出している。励起子の結合エネルギーは、~500 meV と極めて大きく、0 次元的な閉じ込めが効いていることを明らかにしている。発光の寿命はマイクロ秒オーダーと極めて長く、ストークスシフトも 150 nm 程度と大きいことから、光励起で過渡的に生成した Cu²⁺が Jahn-Teller 効果により配位構造変化を起こしていることを示唆している。

第5章 “General Conclusion”では、本研究で得られた知見を纏めている。

以上を要するに、本論文は Cu-I 系を対象に、その化学結合と結晶構造に関する考察に基づき、大きな移動度をもつ透明 p 型アモルファス半導体と有害イオンを含まないで高効率の青色・黄色の発光材料を見出し、しかも溶液プロセスで作製しても高い性能が得られることを示してものである。これらの成果は 2 報が *Advanced Materials* 誌に掲載され、既に数多く引用されているように、ハライド系光・電子材料の分野でインパクトのある成果と評価される。よって、博士（工学）に十分に値すると判断される。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。