

氏名	THIRI HTUN
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第 7280 号
学位授与の日付	2025年 3月 25日
学位授与の要件	自然科学研究科 産業創成工学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Bandgap tuning of halide perovskite materials using crystal structure changes associated with B-site metal cation substitution (B サイト金属カチオン置換に伴う結晶構造変化を利用したハロゲン化物ペロブスカイト材料のバンドギャップ制御)
論文審査委員	教授 平木 英治 教授 鶴田 健二 准教授 山下 善文
学位論文内容の要旨	
<p>Chapter 1 presents the history and diverse applications of halide perovskite materials. This dissertation focuses on the various crystal structures of perovskite materials and expresses the effective doping mechanisms, including A-site, B-site, and X-site doping, which enable bandgap engineering, enhance stability, and improve optoelectronic and semiconductor properties, advancing microelectronics and optoelectronics. Additionally, it investigates the effects of Fe, Ru, and Cu doping on perovskite materials, exploring how these doping strategies influence their structural and optical characteristics. Chapter 2 discusses Cs₃Bi₂Br₉ perovskite as a non-toxic alternative to lead-based perovskites for optoelectronics. The substitution of Bi with Fe led to a remarkable reduction in bandgap energy, shifting from 2.54 eV in pristine Cs₃Bi₂Br₉ to 1.78 eV with 70% Fe doping. Notably, introducing 50% Fe resulted in the formation of an orthorhombic Cs₂(Bi,Fe)Br₅ structure, while complete Fe substitution at 100% yielded a CsFeBr₄ phase. These findings demonstrate the potential of Fe doping to tailor bandgap and crystal structure, driving advancements in sustainable, lead-free perovskites for future optoelectronic applications. Chapter 3 describes the lead-free Cs₃Fe₂Cl₉ perovskite, addressing toxicity and instability issues in optoelectronics, and investigates the effects of ruthenium (Ru) doping. Structural analysis revealed a distinct phase transition from Cs₃Fe₂Cl₉ at 0% Ru doping to Cs₂RuCl₆ at 100% Ru doping. The successful incorporation of Ru into Cs₃Fe₂Cl₉, attributed to the similarity in ionic radii between Fe and Ru, resulted in a bandgap reduction from 2.29 eV in undoped Cs₃Fe₂Cl₉ to 1.79 eV in fully doped material, leading to the formation of black single crystals. Chapter 4 presents B-site doping of Cs₃Fe₂Cl₉ perovskite materials through Cu alloying at various compositions. They also highlight the structural changes induced by Cu alloying in the base materials. The findings confirm the successful doping of Cu, leading to the formation of the CsCuCl₃ perovskite structure at 100% Cu doping. The direct bandgap decreases from 2.41 eV (undoped) to 2.36 eV (100% Cu), while the indirect bandgap narrows from 2.24 eV (undoped) to 2.18 eV (100% Cu). Notably, unexpected increases in bandgap are observed at intermediate doping levels. These findings emphasize the need for further optimization to achieve consistent and predictable bandgap tuning. Finally, Chapter 5 presents the conclusions and future outlooks, offering a versatile platform for tailoring material properties to meet the demands of specific optoelectronic applications.</p>	

論文審査結果の要旨

ABX₃型ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、高い吸収係数を有し、B サイトへの異種元素置換によって化学組成を調整することで光学バンドギャップを制御できるため、太陽電池や発光・受光素子の材料として実用化が期待されている。これまで主に鉛 (Pb) を含むペロブスカイト化合物が研究されてきたが、人体や環境への有毒性を考慮し、鉛フリー・ペロブスカイト化合物の開発が求められている。しかし、鉛を除去するとバンドギャップが大きくなり、実用化にはバンドギャップ制御とペロブスカイト化合物の物性解明が不可欠である。本論文では、2 種類の鉛フリー・ペロブスカイト化合物に対し、相溶性を有し光学バンドギャップの制御が可能な置換技術を研究し、太陽電池応用に適した光学特性の実現可能性を検討した。本研究の成果は以下①～③にまとめられる。

① 鉛フリーCs₃Bi₂Br₉ ペロブスカイト化合物に対し、置換による構造安定性を考慮し、Bi³⁺と同程度のイオン半径を持つ鉄 (Fe³⁺) を B サイトに置換し、その含有量を制御することで、光学バンドギャップを 2.54 eV から 1.78 eV まで低減した。ラマン散乱分光および X 線光電子分光法 (XPS) により Fe の置換を確認し、X 線結晶構造解析 (XRD) から、Fe の含有率が 50 %以上になると三方晶系構造 (空間群 *P3m1*) から斜方晶系構造 (空間群 *Pnma*) へ相転移することを突き止めた。この構造変化がバンドギャップ制御に重要な役割を果たしていることを示した。② 鉛フリーCs₃Fe₂Cl₉ ペロブスカイト化合物において、Fe³⁺と同程度のイオン半径を持つルテニウム (Ru) を B サイトに置換し、その含有量を制御することで、光学バンドギャップを 2.29 eV から 1.79 eV まで低減した。XRD 解析により、Ru の含有率が 50 %程度以上になると、Cs₃Fe₂Cl₉ 六方晶系構造 (空間群 *P6₃/mmc*) から Cs₂RuCl₆ 型ペロブスカイト構造 (空間群 *Fm3m*) へ相転移することを突き止めた。B サイトの Fe を Ru に置換することで生じる構造変化のメカニズムを、結晶格子軸 (a、c 軸) の変化を通じて説明し、ペロブスカイト化合物の構造相転移が光学バンドギャップの変化と密接に関連していることを示した。③ Cs₃Fe₂Cl₉ ペロブスカイト化合物の B サイトを銅 (Cu) に置換することで、光学バンドギャップの減少を試みた。Cu に置換することで光学バンドギャップは減少したものの、置換量が増加すると格子歪みや化合物内部での相分離が発生し、系統的な光学バンドギャップの変化は観測されなかった。

本研究の成果は、査読付き学術論文誌に筆頭著者として 2 編発表し、国際会議論文発表の実績もあり、学位論文として十分に価値があり、博士 (工学) の学位の授与が適切であると判断した。