

Title	Preparation of Low Dimensional Single Crystals of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites
Author(s)	Duong Thi, Huong Mai
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82325
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (DUONG THI MAI HUONG)	
Title	Preparation of Low Dimensional Single Crystals of Organic-Inorganic Hybrid Perovskites (有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの低次元単結晶の作製)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Organic-inorganic hybrid perovskites have received extensive attention because of their impressive properties, including long diffusion length, solution processability, and absorption wavelength tunability. Thus, hybrid perovskites show remarkable potential for application in many fields such as light-emitting diodes (LEDs), photodetectors, lasers, solar cells, and thermoelectric materials. There are, however, some disadvantages of hybrid perovskite such as their instability in air, fairly rigid structure and the toxicity of lead. Low-dimensional structures are more flexible systems that promise novel properties due to the presence of large organic spacers in the inorganic perovskite frameworks. Thin films of hybrid perovskite are strongly affected by the presence of recombination sites for carriers and excitons. To understand the intrinsic properties of hybrid perovskite materials, an investigation into the preparation of single crystals is required. In this thesis, I investigate the preparation of single crystals and their structure for two-dimensional (2D) and one-dimensional (1D) hybrid perovskites based on pyridine derivatives and butylamine.</p> <p>2D lead iodide hybrid perovskite single crystals containing different organic molecules, butylamine and 4-aminomethyl pyridine, were grown using a solution temperature lowering method. Rectangular single crystals adopted a layered structure, in which the bandgap could be tuned by controlling the number of layers. The crystals showed a high Seebeck coefficient which can be adjusted by changing layer numbers.</p> <p>1D lead iodide perovskites based on various pyridine derivatives were prepared by a solution temperature lowering method. The structure and size of the 1D lead iodide hybrid perovskites were controlled through careful selection of the organic molecules and growth conditions. The role of organic cations in structure formation is also discussed. Face-shared, novel triple chain, side-shared, double chain 1D structures were obtained. Compounds possessed an I-N-H hydrogen bond. The electrical conductivity measurement results showed that all compounds had low electrical conductivity (in the range of $\mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$). The needle crystals of 1D lead bromide hybrid perovskites were grown using the anti-solvent vapor-assisted method, which formed a side-shared structure and a triple chain structure. Doping of Bi^{3+} into the lattice structure of the 4-AMPy-based compound influenced the bandgap as well as the electrical conductivity of the compounds. The electrical conductivity of the crystal increased by three orders of magnitude as the Bi^{3+} doping concentration increased from 0 mol% to 3 mol%.</p> <p>The optical properties of the four 1D lead iodide compounds based on pyridine derivatives were studied. The compounds exhibited broadband emissions with a large Stokes shift, which were assigned to self-trapped excitons. The photoluminescence decay constants of the compounds were in the microsecond range at 78 K and in the nanosecond range at 200 K.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (DUONG THI MAI HUONG)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 多 田 博 一
	副 査 教授 芦 田 昌 明
	副 査 教授 田 中 秀 和
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>ペロブスカイト構造にメチルアミンを含む有機-無機ハイブリッドペロブスカイトは、高い光電変換効率をもつことから、次世代の太陽光発電の基本材料として期待され、光物性および電子物性に関する研究が活発に行われている。一方で、大気中での不安定性や化学修飾が難しい点が指摘されており、その解決方法のひとつとして構造の低次元化が提案されている。本論文では、有機分子としてピリジンおよびピリジン誘導体を用いて、2次元および1次元の単結晶を作製し、そのX線構造解析、光吸収スペクトルおよび発光スペクトルの測定、電気伝導度の測定による構造と物性の相関を議論している。</p> <p>結晶作製方法に関しては、既報を参考に無機層の層数を制御した2次元結晶の作製や、長さが数 cm におよぶ1次元結晶の作製方法を確立した。構造解析により、新規な1次元結晶の発見も含め4種類の構造を作り出し、ピリジン誘導体に含まれる窒素と無機八面体構造のハロゲン間に存在する水素結合が重要な役割を果たすことを報告している。3次元結晶では、価電子帯および伝導帯ともに無機八面体構造の寄与が大きいが、低次元結晶では、伝導帯に有機分子の寄与が大きくなることから、有機分子の選択によりバンドギャップの制御が可能であることを見出し、光学スペクトルとの関係を考察した。時間分解発光スペクトルによって、発光スペクトルの起源についても考察を加えている。また、本結晶のゼーベック係数、熱伝導度、電気伝導度の測定を行い、熱電変換素子への応用の可能性を提案した。結晶の電気伝導度の向上を目的として、2種類の金属からなる1次元結晶の作製方法を考察し、金属の比率により電気伝導度が2桁以上向上することを見出し、電子材料の設計指針を与えている。</p> <p>これらの結果は、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた光エレクトロニクス分野の進展に寄与するものであり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。</p>	