

Control of Emission Wavelength of Colloidal Semiconductor Nanocrystal

冷, 俊夫

<https://hdl.handle.net/2324/4474940>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名	冷 俊 夫			
論 文 名	Control of Emission Wavelength of Colloidal Semiconductor Nanocrystal (コロイド半導体ナノ結晶の発光波長の制御に関する研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	玉田 薫
	副 査	九州大学	教授	佐藤 治
	副 査	九州大学	教授	寺寄 享
	副 査	九州大学	准教授	有馬 祐介

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ナノテクノロジーの目覚ましい発展は、単に微細加工による集積度の向上のみならず、サイズ効果により材料の新たな物性を見出したことに起因している。半導体ナノ結晶は、量子ドット、人工原子ともよばれ、サイズによって光及び電気的特性を厳密に制御することができるという優れた性質を有する。半導体ナノ結晶としては、古典的なII-VI化合物半導体をはじめ、III-V族半導体や比較的新しいI-III-VI₂半導体がよく研究されている。半導体ナノ結晶の発光特性は一般に合成の段階で結晶成長により制御されるが、毎回同じ発光特性を完全に再現することは難しく、工業的には複数のナノ結晶を混合することで、ある程度均一な品質を保つという処理が施される。しかしそのために、半導体ナノ結晶の特徴である蛍光色の純度の高さ（発光スペクトルの狭い半値幅）を完全に生かし切れていないのが実情である。近年ペロブスカイトという新たなナノ結晶が開発され、その優れた光電気特性が注目されているが、ペロブスカイト材料の場合、構造由来の材料の不安定性が実用化に向けた大きな課題となっている。

本博士研究では、これら半導体ナノ結晶に関わる2つの研究を遂行した。一つは従来型II-VI半導体ナノ結晶であるCdSe/ZnS系コアシェル型量子ドットについて、大面積の単層膜を作製した後、熱処理により発光波長を制御しようという試みである。もう一つはペロブスカイトナノ結晶の発光波長を、結晶の次元的成長により制御しようという試みである。ともに次世代の広色域ディスプレイの基準 (Rec. 2020) を満たす赤、緑及び青の発光波長の実現を目標とした。

本博士論文は、次の章で構成される。

第一章では、半導体ナノ結晶研究の背景、本博士研究の目標を述べた。

第二章では、半導体ナノ結晶に関する基本原理を説明した。半導体材料の電子構造由来の性質、バンドギャップの形成とそれに由来する光特性、特に半導体ナノ結晶の結晶サイズと光学特性の関係やナノ結晶表面の物理的及び化学的性質について説明を加えた。

第三章では、CdSe/ZnS系コアシェル型量子ドットにおいて、大面積な単層膜を作製した後、熱処理により発光波長を制御した研究の成果について述べた。均質な単層膜は、疎水性有機分子で修飾した量子ドットを気水界面に展開し、自己組織化させることで作製した。気水界面で均一な単層膜を形成するには、粒子の両親媒性に加えて、気水界面で有機分子が脱離しないように半導体結晶表面への有機分子の結合力が十分に強いことが求められる。半導体結晶と表面修飾分子の組み合わせが異なる9種類の量子ドットについて調べたところ、表面が trioctylphosphine oxide また oleic acid で被覆された CdSe/ZnS 系量子ドットが上記条件を満たすことがわかった。これらの CdSe/ZnS 系コ

アシェル型量子ドットで単層膜を作製し、電気炉において熱処理実験を行なった結果、熱処理の温度（200-300℃）と熱処理時間（0-3 時間）によって、蛍光色を赤から緑の範囲で制御できることを確認した。さらに走査透過電子顕微鏡（STEM）での1粒子レベルでのエネルギー分散型 X 線分析（EDX）により、発光波長のブルーシフトの原因が、コアシェル間の原子拡散による有効結晶コアサイズの縮小に由来することを明らかにした。さらに加熱時の表面酸化によって量子ドットの発光強度が低減する問題について、SiO₂ 保護層を付与することによって解決した。以上のように、本研究では、量子ドットの発光波長を薄膜デバイス用に成膜した後に調整する手法を提案した。

第四章では、単一ハロゲン成分を有する鉛ハロゲンペロブスカイトナノ結晶の発光波長を、結晶の次元的構造により制御した研究の成果について述べた。ペロブスカイトナノ結晶を従来のホットインジェクション法で合成した場合、反応前駆体を混合後、秒単位でナノ結晶の核生成と成長が始まるために、生成物のサイズや粒径分布を精密に制御することは困難である。しかし、CsPbI₃ ペロブスカイトナノ結晶について、独自のアイデアである混合溶媒・低温沈殿法により精製・分離したところ、発光効率が 100%に近い、サイズが揃った赤色発光のナノ結晶を得ることに成功した。さらにやはり独自のアイデアである低温注入・昇温反応により CsPbBr₃ ペロブスカイトナノ結晶を合成したところ、同じく発光効率が 100%に近い青色発光 2 次元ナノ結晶の合成に成功した。このナノ結晶の場合、低温から温度を上げるにつれて、1次元のナノロッド構造から2次元のナノストリップ型へ、反応温度に依存した次元的構造変化を示すことがわかった。すなわち、本来速度論的非平衡反応での合成のため制御が困難であったペロブスカイトナノ結晶の核生成と成長を、熱力学的平衡により制御することに成功した。この手法を使えば、反応温度によってナノ結晶の構造と発光波長を自在に制御することができる。さらに FA 系ペロブスカイトである FAPbBr₃ ナノ結晶についても、温度により形状とサイズ、すなわち発光波長を精密に制御し、高品質の緑発光を実現することができた。

第五章では、これらの研究成果を総括し、半導体ナノ結晶の将来の研究について展望した。

以上の結果、すでに完成が近く、改良の余地はさほど残されていないと考えられていた半導体ナノ結晶について、さらに優れた材料の開発と新たな物性の発現の可能性を示唆することができた。これはナノ材料化学の分野の発展において極めて重要な知見である。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。