The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	カドミウムを含まない Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ$_2$化合物半導体の可視蛍光性コロイド状量子ドットの研究
Author(s)	野瀬, 勝弘
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49507
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【49】

氏　　名	野　瀬　勝　弘（のせ かつひろ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２９４０　号
学位授与年月日	平成21年３月24日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学　位　論　文　名	**カドミウムを含まないⅠ-Ⅲ-VI_2化合物半導体の可視蛍光性コロイド状量子ドットの研究**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　松尾　伸也 （副査） 教　授　田中　敏宏　　教　授　藤原　康文　　教　授　岡田　成文 准教授　小俣　孝久

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、結晶サイズの制御により蛍光波長を調節できる環境に優しい高輝度な可視蛍光体を創製することを目指し、有毒なカドミウムを含まないカルコパイライト型Ⅰ－Ⅲ－VI_2化合物半導体のコロイド状量子ドットの合成と光学特性について研究したものである。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、量子ドット可視蛍光体として広く知られるCdSe化合物のコロイド状量子ドットをホットソープ法を用いて合成し、反応温度、反応時間および金属モノマーと錯形成する配位子などが、生成する量子ドットのサイズや発光強度に及ぼす影響について研究した。配位子の種類が生成する量子ドットのサイズに影響することを見出し、配位子は過飽和度に対応する原料の供給量を律する作用を有することを明らかにした。

第3章では、結晶サイズの変化に対する光学バンドギャップの変化を理論計算し、毒性の高い元素を含まずに可視光の蛍光を示すⅠ－Ⅲ－VI_2化合物半導体量子ドットの材料を探索した。ホットソープ法により供給できる2～5nmの量子ドットサイズでは、$CuInSe_2$, $AgInSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaSe_2$, $AgGaSe_2$で励起子の再結合による蛍光が可視域となることを示し、良質な量子ドットの合成が期待できる$CuInSe_2$と$CuInS_2$を候補物質として提案した。

第4章では、$CuInSe_2$および$CuInS_2$のコロイド状量子ドットの合成方法を研究した。(1)$CuInSe_2$については、反応温度において十分にCuとInの供給ができる金属モノマーと配位子を検討し、結晶サイズが1.2～5.6nmの閃亜鉛鉱型量子ドットの合成方法を見出した。(2)$CuInS_2$については、閃亜鉛鉱型相とウルツ鉱型相のいずれが生成するかは配位子の種類に依存するという現象を見出し、熱力学的に安定な閃亜鉛鉱型相と速度論的に出現するウルツ鉱型相のどちらが生成するかは、金属モノマーと配位子の結合力で決まる結晶成長段階におけるCuおよびInの供給量によって決定されるという機構で説明した。(3)これまでに得られた知見をもとに、熱力学安定相が出現する金属モノマーと配位子を探索し、結晶サイズが2.9～4.1nmのコロイド状の閃亜鉛鉱型$CuInS_2$量子ドットの合成方法を見出した。$CuInSe_2$、$CuInS_2$とも結晶サイズの変化に応じて近赤外から赤色の領域で波長の変わる蛍光を観測した。蛍光の起源は励起子の再結合ではなく、欠陥準位を介した光学遷移によることを明らかとした。

第5章は本論文の総括であり、励起子の再結合による可視蛍光を示すカルコパイライト型Ⅰ－Ⅲ－VI_2量子ドットを創製する指針を議論し、欠陥の少ない状態で熱力学安定相が生成する条件の達成が鍵であり、金属モノマーと配位子との組み合わせによって決まる結晶成長段階での過飽和度の制御が重要であることを述べた。

論文審査の結果の要旨

ディスプレーや照明などに応用される発光素子の分野において、化学的に安定な無機化合物からなる長寿命の素子への期待が増しており、適切な波長で発光する高輝度な蛍光体材料が必要とされている。CdSeやCdSの半導体量子ドットは、量子サイズ効果により蛍光波長を広い範囲で調節でき高輝度な蛍光特性を発現するが、毒性の強いカドミウムを主成分としているため、人や環境にやさしい蛍光体材料の登場が期待されている。本論文は、カドミウムを含まないⅠ-Ⅲ-VI_2化合物半導体による量子ドット蛍光体の作製を目指して、材料の探索および量子ドットの合成について研究したものであり、主な成果は以下のとおりである。

(1) カルコパイライト型硫化物およびセレン化物半導体の量子ドットの光学バンドギャップを理論計算し、$CuInSe_2$, $AgInSe_2$, $CuInS_2$, $CuGaSe_2$, $AgGaSe_2$の励起子の再結合エネルギーが可視光領域となり、可視光蛍光体として有望であることを初めて提示している。

(2) コロイド状量子ドットの合成に用いるホットソープ法について原料錯体および生成する量子ドットを被覆する配位子の効果を CdSe についてケーススタディーし、原料錯体の配位子の立体化学的サイズが大きいほど生成する量子ドットのサイズが小さくなり蛍光波長が短くなること、量子ドットを被覆する配位子の電子供与性が大きいほど、また、立体化学的サイズが小さいほど発光強度が大きくなることを明らかにしている。

(3) コロイド状 $CuInSe_2$量子ドット、および$CuInS_2$量子ドットに関して、ホットソープ法を用いる場合のモノマー原料、溶媒、錯形成剤、キャッピング剤などの適切な作製条件を見出し、光学バンドギャップと蛍光発光において量子サイズ効果を発現する量子ドットの合成に成功している。さらに、蛍光発光のエネルギーが理論計算から予測されたエネルギーよりも小さくなったことを、結晶サイズに対する電子および正孔のエネルギーの変化の観点から解析し、蛍光発光に関わる欠陥種を明らかにしている。

(4) $CuInS_2$量子ドットの合成において、原料錯体の配位子に関係して閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型のいずれかの相が生成するという現象を見出している。この現象を結晶の成長速度の観点から考察し、原料錯体の配位結合の強さにより過飽和度が変化し、急激に結晶が成長する条件下では熱力学的に準安定なウルツ鉱型相が生成し、緩やかに成長する条件下ではウルツ鉱型相よりも安定な閃亜鉛鉱型相が出現するという機構を提案している。

以上のように本論文は、カルコパイライト型半導体量子ドットのホットソープ法による合成に関して重要な知見を提示しており、今後の可視蛍光性を有するカルコパイライト型半導体の創製に資するだけでなく、材料工学および無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。