

| | |
|--------------|---|
| Title | ZnTeをベースとしたカドミウムを含まない量子ドット蛍光体の創製に関する研究 |
| Author(s) | 浅野, 洋 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/70758 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (浅野 洋)

論文題名

ZnTeをベースとしたカドミウムを含まない量子ドット蛍光体の創製に関する研究

論文内容の要旨

CdSe量子ドットは、発光波長をサイズにより制御可能で、かつ狭帯域の発光スペクトルを呈することから次世代ディスプレイ用の発光材料として注目されているが、カドミウムの毒性が汎用ディスプレイへの展開を妨げている。本論文は、カドミウムを含まずに緑色および赤色発光を達成できる新たな量子ドット蛍光体材料の組成とサイズの、理論的、実験的研究について述べたものである。

本論文は以下の第1章から第6章で構成されている。

第1章では、テレビ放送技術の進展に伴って必要とされるディスプレイ技術、特に液晶ディスプレイにおける自然色の高い再現性を達成する技術について概説し、量子ドットがそれに適した蛍光体材料であること、現状ではCdSe量子ドットだけがその要求特性を満たすことを述べ、カドミウムを含まない量子ドット蛍光体を開発する意義と本研究の目的を述べた。

第2章では、ある種の半導体混晶で発現する巨大バンドギャップボーイングとそれを利用したカドミウムを含まない量子ドット蛍光体の探索原理について述べた。候補物質として $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 、 $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットを挙げ、その光学ギャップの組成とサイズに対する依存性について、有効質量近似を用いてシミュレーションし、それらの混晶量子ドットが緑色および赤色蛍光体として有望であることを提案した。

第3章では、 $Zn(Et)_2$ をZn原料とすることで広範囲の組成およびサイズを有する $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットを合成できることを見出した。光学ギャップの組成およびサイズ依存性はシミュレーションの結果と一致し、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶では量子ドットにおいてもバルク半導体と同等の巨大なボーイングが生じることを明らかにし、巨大バンドギャップボーイングを利用した量子ドットの光学ギャップの設計の有用性を示した。組成 x が0.3付近の直径3~4 nmの量子ドットでは光学ギャップが2.22~2.38 eVとなり、緑色蛍光体としてのポテンシャルを有することを実験的に明らかにした。 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットから蛍光発光を実現するためには、電子・正孔対の非輻射再結合中心となっている表面準位の不活性化が必要であることを提唱した。

第4章では、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットをZnSで被覆し、電子・正孔対の非輻射再結合中心となる表面準位の不活性化を行った。得られた $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コア/シェル量子ドットからは緑色の蛍光発光が観測され、ZnS被覆が蛍光発光の実現に有効であることを実証した。直径4.3 nmの $Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})$ 量子ドットをコアとしたコア/シェル量子ドットにより、ピーク波長が535 nm、発光スペクトルの半値幅が30 nmの緑色の狭帯域発光を達成し、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットがCdSe量子ドットと同等の性能を有する次世代ディスプレイ用の発光材料となりうることを実証した。

第5章では、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶と同様に $Zn(Et)_2$ をZn原料として、赤色蛍光体の候補材料である $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を検討した。本章で検討したいずれの方法でも、混晶量子ドット内での組成の不均一が生じていることが示唆され、光学ギャップの組成やサイズ依存性を研究できる $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を見出せなかった。第三周期のSと第五周期のTeとでは、同じカルコゲンではあるもののそれらの反応性が大きく異なることを原因として挙げ、それを克服できるZn、S、Te原料が $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットによる赤色蛍光体の実現に必要な技術であることを提唱した。

第6章では、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ および $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットがカドミウムを含まない緑色、赤色量子ドット蛍光体として有望であり、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コア/シェル量子ドットの緑色蛍光量子収率の向上と $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットからの赤色発光の実現が、安全な汎用次世代液晶ディスプレイ開発の鍵であることを述べ、本研究を総括した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (浅 野 洋) | | | |
|---------------|-----|-----|-----------------------|
| | (職) | 氏 名 | |
| 論文審査担当者 | 主 査 | 教授 | 藤本 慎司 |
| | 副 査 | 教授 | 掛下 知行 (福井工業大学工学部) |
| | 副 査 | 教授 | 藤原 康文 |
| | 副 査 | 教授 | 小俣 孝久 (東北大学多元物質科学研究所) |
| | 副 査 | 准教授 | 土谷 博昭 |

論文審査の結果の要旨

本論文は、Cd を含まずに緑色および赤色発光を達成できる新たな量子ドット蛍光体材料の組成とサイズに関する理論的、実験的研究について述べており、以下の第 1 章から第 6 章で構成されている。

第 1 章では、はじめに次世代液晶ディスプレイ技術について概説し、量子ドットは発光波長がサイズにより制御可能で、かつ狭帯域の発光スペクトルを呈することから次世代ディスプレイ用発光材料に適しており、現状では CdSe 量子ドットだけがその要求特性を満たすが、Cd の毒性が汎用ディスプレイへの展開を妨げていることを述べ、Cd を含まない量子ドット蛍光体を開発する意義と本研究の目的を述べている。

第 2 章では、ある種の半導体混晶で発現する巨大バンドギャップボーイングとそれを利用した Cd を含まない量子ドット蛍光体の探索原理について述べている。候補物質として $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットを挙げ、その光学ギャップの組成およびサイズ依存性について有効質量近似を用いてシミュレーションし、これらの混晶量子ドットが緑色および赤色蛍光体として有望であることを提案している。

第 3 章では、広範囲の組成およびサイズを有する $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットの合成について述べている。光学ギャップの組成およびサイズ依存性がシミュレーションの結果と一致し、さらにバルク半導体と同等の巨大なボーイングが生じることを明らかにし、巨大バンドギャップボーイングを利用した量子ドットの光学ギャップの設計について論じている。組成 x が 0.3 付近の直径 3~4 nm の量子ドットでは光学ギャップは 2.22~2.38 eV となり、緑色蛍光体としての可能性を有することを実験的に明らかにしている。さらに $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットからの蛍光発光を実現するためには、電子・正孔対の非輻射再結合中心となっている表面準位の不活性化が必要であることを提唱している。

第 4 章では、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットを ZnS で被覆し、電子・正孔対の非輻射再結合中心となる表面準位の不活性化を行っている。得られた $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットからは緑色の蛍光発光が観測され、ZnS 被覆が蛍光発光の実現に有効であることを実証している。直径 4.3 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})$ 量子ドットをコアとしたコア/シェル量子ドットではピーク波長が 535 nm、発光スペクトルの半値幅が 30 nm の緑色の狭帯域発光を達成し、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットが CdSe 量子ドットと同等の性能を有する次世代ディスプレイ用の発光材料となりうることを実証している。第 5 章では、赤色蛍光体の候補材料である $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を検討している。本章で検討したいずれの方法でも、混晶量子ドット内で組成の不均一が生じることが示唆され、光学ギャップの組成やサイズ依存性を検討できる $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を見出せていない。合成が困難な原因として、第三周期の S と第五周期の Te とでは、同じカルコゲンではあるもののそれらの反応性が大きく異なることを挙げ、それを克服できる Zn、S、Te 原料の適用が $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットによる赤色蛍光体の実現に必要な技術であることを提唱している。

第 6 章では、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットが Cd を含まない緑色、赤色量子ドット蛍光体として有望であり、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの緑色蛍光量子収率の向上と $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットからの赤色発光の実現が、安全な汎用次世代液晶ディスプレイ開発の鍵であることを述べ、本研究を総括している。

以上のように、本論文は Cd を含まない緑色、赤色量子ドット蛍光体の合成についての指針を実験的、理論的に明らかにしており、今後の材料学の発展に寄与する成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。