

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

博士学位論文

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

浅野 洋

2018年 1月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

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

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 マテリアル科学コース

浅野 洋

目次

第 1 章 序論.....	4
1-1 背景.....	4
1-1-1 フルハイビジョン放送からスーパーハイビジョン放送へ.....	4
1-1-2 実物に近い自然な色の再現とは ー色度と色域ー.....	4
1-1-3 液晶ディスプレイの色域 ー現状と課題, 将来技術ー.....	10
1-2 半導体量子ドット蛍光体の特徴と製造方法.....	15
1-3 半導体量子ドット蛍光体の現状と課題.....	18
1-4 半導体量子ドット蛍光体のカドミウムフリー化の現状.....	21
1-5 本研究の目的.....	24
1-6 本論文の構成.....	25
第 2 章 カドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体の材料設計.....	30
2-1 緒言.....	30
2-2 巨大バンドギャップボーイングを利用した量子ドット蛍光体の新材料設計.....	30
2-2-1 巨大バンドギャップボーイング.....	30
2-2-2 緑色、赤色の蛍光発光を呈する量子ドット材料の設計.....	31
2-3 有効質量近似計算による Zn(Te,Se)混晶および Zn(Te,S)混晶量子ドットの緑色、赤色蛍光体としてのポテンシャル評価.....	33
2-3-1 有限深さの閉じ込めにおける有効質量近似法.....	34
2-3-2 EMA 法の混晶量子ドットへの適用性評価.....	37
2-3-2-1 EMA 法で使用する混晶半導体の物性値.....	38
2-3-2-2 Cd(Se _{1-x} S _x)および Cd(Te _{1-x} Se _x)混晶量子ドットの計算結果とその妥当性..	40
2-3-3 Zn(Te _{1-x} Se _x)および Zn(Te _{1-x} S _x)混晶量子ドットの光学ギャップのサイズおよび組成依存性のシミュレーション.....	42
2-3-3-1 EMA 法で使用するパラメーター.....	42
2-3-3-2 Zn(Te _{1-x} Se _x)および Zn(Te _{1-x} S _x)混晶量子ドットの計算結果.....	42
2-4 結言.....	47

第3章 Zn(Te _{1-x} Se _x)量子ドットの合成と光学特性	50
3-1 緒言	50
3-2 実験	50
3-2-1 試薬	50
3-2-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)量子ドットの合成	51
3-2-3 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)量子ドットの評価方法	53
3-3 結果と考察	54
3-3-1 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)量子ドットの性状	54
3-3-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)量子ドットの光学特性	61
3-4 結言	65
第4章 Zn(Te _{1-x} Se _x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成と光学特性	67
4-1 緒言	67
4-2 実験	68
4-2-1 試薬	68
4-2-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)/ZnS コアシェル量子ドットの合成	68
4-2-3 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)/ZnS コアシェル量子ドットの評価方法	69
4-3 結果と考察	70
4-3-1 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)/ZnS コアシェル量子ドットの性状	71
4-3-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} Se _x)/ZnS コアシェル量子ドットの光学特性	72
4-4 結言	79
第5章 Zn(Te _{1-x} S _x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成と光学特性	81
5-1 緒言	81
5-2 実験	82
5-2-1 試薬	82
5-2-2 合成方法	82
5-2-2-1 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)量子ドットの合成	83
5-2-2-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成	84
5-2-3 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)量子ドット, Zn(Te _{1-x} S _x)/ZnS コア/シェル量子ドットの評価方法	84
5-3 結果と考察	86
5-3-1 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)量子ドットの性状	86
5-3-2 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)量子ドットの光学特性	90
5-3-3 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)/ZnS コア/シェル量子ドットの性状	92
5-3-4 コロイダル Zn(Te _{1-x} S _x)/ZnS コアシェル量子ドットの光学特性	95

5-4 結言.....	99
第6章 総括.....	101
謝辞.....	103
投稿論文のリスト.....	104
研究発表のリスト.....	105

第1章 序論

1-1 背景

1-1-1 フルハイビジョン放送からスーパーハイビジョン放送へ

近年、フルハイビジョン放送用のディスプレイの4倍の解像度を有する4Kテレビ(3840×2160ピクセル)が、めざましい速度で普及している。ディスプレイの高性能化は、より精細かつより自然に近い映像の再現に必須の技術であり、撮影とその信号化や送信などの放送技術とともにテレビ放送の高品質化を支えている。我が国では、現行のフルハイビジョン放送よりも高品質なスーパーハイビジョン放送が、2018年に実用放送が開始され2020年には本格的に運用される計画となっている。国際的にも各国でスーパーハイビジョンに相当するテレビ放送への移行が計画されており、計画の達成を目指してテレビ放送技術、ディスプレイ技術ともに、現在精力的な開発が進められている。2012年8月には国際電機通信連合(ITU: International Telecommunication Union)によって超高精細度テレビジョン(UHDTV: Ultra-high definition television) (スーパーハイビジョンの国際呼称)の映像フォーマットを規定したBT.2020^[1]が制定されており、この規格への完全な適合を目指して開発されているディスプレイが8Kテレビ(7680×4320ピクセル)である。4K、8Kといった呼称からディスプレイの解像度だけに注目が集まる傾向にあるが、テレビ放送の高品質化は単に解像度を高くするだけでなく、より実物に近い自然な映像の提供を目指したものであるため、BT.2020規格では映像アスペクトや画素数などの解像度に関するパラメーターの他に表色系に関する映像パラメーターが含まれる。表色系に関する映像パラメーターは、より実物に近い自然な映像を再現するために必要な色を定めたものであり、BT.2020規格では従来のBT.709規格に比べて再現可能な色の大幅な増加を求めている。再現可能な色が豊富でなければ、実物に近い自然な映像の再現は不可能であるため、表色系の規格を満足するディスプレイ技術の開発は、高解像度化技術とともにスーパーハイビジョン放送の成否を左右する鍵となる。

1-1-2 実物に近い自然な色の再現とは 一色度と色域一

全ての光は赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色の混合によって作り出されるので、市販のディスプレイのほとんどがRGB三原色の光源を搭載している。それにもかかわらず現行のディスプレイでは再現できる色が、なぜ限定されているのだろうか。その理解には、人間が感じる色を定量化、数値化した色度の概念を取り入れる必要がある。色度とは人間の目で感じることのできる光から明るさを表す明度の情報を除き、色合いを表す色相と鮮やかさを表す彩度を定量化したものであり、1931年

に国際照明委員会(CIE: Commission internationale de l'éclairage)が定めた以下の方法で算出される^[2]。

光学的に分光した RGB の 3 原色をそれぞれ、700 nm、546.1 nm、435.8 nm の単波長光(輝線スペクトル)とした。これらの 3 原色の強度を調整しながら混色(加法混色)し、基準となる別の光(基準光)と同じ色になる瞬間を人間の目で識別する実験(等色実験)を行った。基準光の波長を横軸に、基準光と同色にするために必要な RGB 単波長光のそれぞれの強度を縦軸に表すと Figure 1-1 のようになる。これらの関数は等色関数と定められる。Figure 1-1 中の等色関数 $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ は、人間の網膜に備わった R、G、B それぞれの色に対する 3 つのセンサーの感度を数値化していると理解すればよい。CIE は 1931 年、Guild^[3]と Wright^[4]が 17 人の正常な色覚者を対象として等色実験を行った実験結果の平均値を等色関数として採用している。

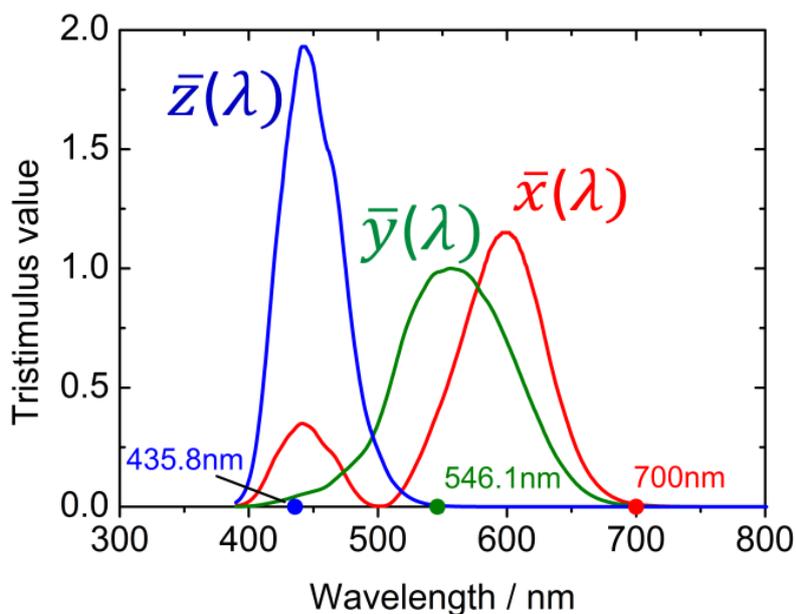


Figure 1-1. Color-matching function defined by CIE. (CIE 1931 standard colorimetric system)

定量評価したい光のスペクトルを、 $s(\lambda)$ とすると、赤色、緑色、青色の色味を表す値として X 、 Y 、 Z が (3 刺激値と呼ばれる)定義される。ここで、 k は定数である。

$$X = k \int s(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (1-1)$$

$$Y = k \int s(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (1-2)$$

$$Z = k \int s(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1-3)$$

以下の式(1-4)～(1-6)で表される 3 刺激値の相互比率 x 、 y 、 z によって、人間の目が感じる色を定量的に表現する。

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1-4)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1-5)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1-6)$$

x と y がわかると z の値はわかるため、通常は x と y のみで全ての色が数値化される。 x - y 座標とそれに対応する色をまとめたものは色度座標 (CIE 色度座標) とよばれ、これを Figure 1-2 に図示する。Figure 1-2 中の馬蹄形の外周曲線上は、図中の数値で示される波長の単色光(単波長光、輝線)に対応し、全ての可視色はこの馬蹄形の内側の座標となる。この座標内の x - y の組み合わせを色度といい、座標内のある点を色度点という。RGB の 3 原色の加法混色により表すことができる色は、3 原色に対応する色度点を頂点とした三角形の内側となり、これは色域と呼ばれる。前節で述べた BT.709 規格と BT.2020 規格で定められている 3 原色の色度点を頂点とした三角形を色度座標中に図示したものを Figure 1-3 に示す。スーパーハイビジョン放送の規格 BT.2020 では、従来放送の規格 BT.709 よりも広い色域(約 1.7 倍)の表示が求められていることが良くわかる。Figure 1-3 中に示されているドットはポインターカラーに対応する色度を表している。ポインターカラーは Pointer^[5]によって報告された物体の表面色が存在する色、すなわち、映像として再現しなければならない自然界の色である。BT.709 の色域はポインターカラーの 74.4%しか含まないため、実物の色を完全には再現できないのに対し、BT.2020 の色域はその 99.9%を包含するので実物の色をほぼ完全に映像として再現することができる。

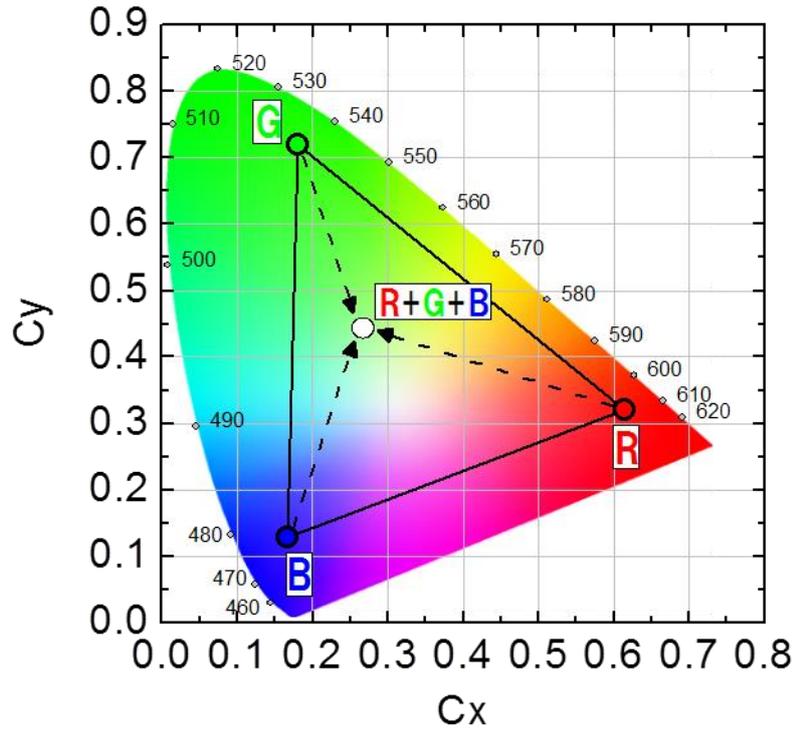


Figure 1-2. CIE chromaticity coordinate. Color gamut is an area inside a triangle having RGB chromaticity points as a vertex.

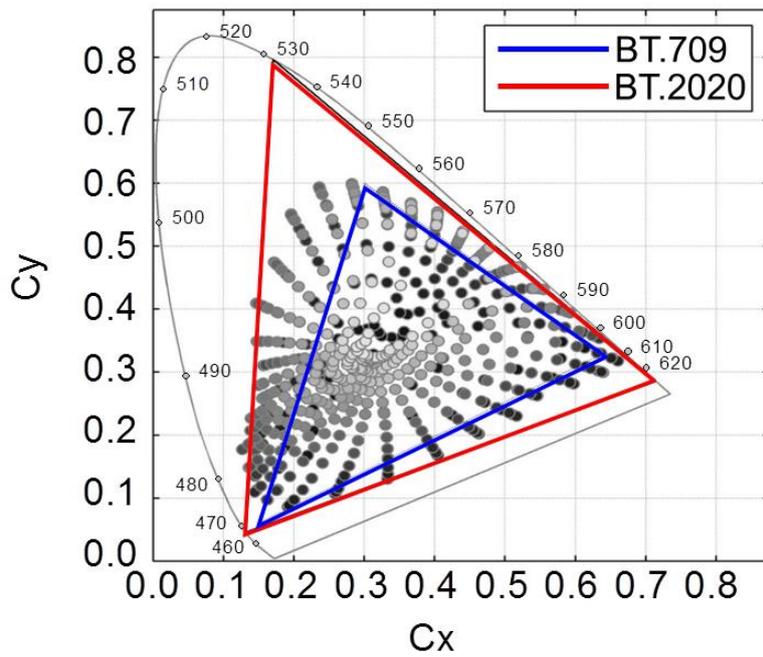


Figure 1-3. Gamut comparison of BT.709 and BT.2020. Pointer's Color was plotted in the chromaticity coordinate [5].

第 1 章 序論

BT.2020 規格では、赤が 630 nm、緑が 532 nm、青が 465 nm の波長の単色光を 3 原色とした色域が定められている (Figure 1-3)。しかしながら、我々が用いることのできる 3 原色の光源は通常、輝線ではなく、波長の広がりをもったスペクトルとなっている。簡単のために、ある波長にピークを持つガウス関数形の光源のスペクトルを考える。Figure 1-4(a)には、ピークの波長を 532 nm に固定し、ガウス関数形の発光スペクトルの半値幅(FWHM: Full Width at Half Maximum)が異なる緑色発光のスペクトルが示されている。同様に Figure 1-4(b)は、ピークの波長が 630 nm で種々の半値幅を有する赤色発光のスペクトルを示している。これらのスペクトルを見ると、半値幅の広がりがスペクトルに含まれる光の波長成分の増加に対応することは明らかであり、たとえピーク波長が固定されていても、半値幅が大きくなると、すなわち単色性(色純度)が低下すると色度は変わることは想像に難くない。Figure 1-4(a)、(b)に示した各スペクトルの色度を色度座標にプロットしたものが Figure 1-4(c)である。半値幅が 7 nm の緑色の発光は輝線に近いので、その色度点は馬蹄形の外周曲線上にあるが、半値幅が増加し色純度が低下すると x が増加、 y が減少し馬蹄形の内側へと色度点は移動する。赤色の発光では半値幅が増加し色純度が低下すると、 x が減少し y が増加するため色度点は馬蹄形の外周曲線上を上部へと移動し、ピーク波長は 630 nm に固定されているにもかかわらず、見かけ上より短波長の単色光源に変わったかのように見える。仮に青色に波長 465 nm の単色光源を使用し、緑色、赤色にピーク波長はそれぞれ 532 nm、630 nm であるが半値幅が 75 nm の光源を使うとすれば、表示可能な色域は BT.2020 のそれより大幅に縮小し、色の再現性に劣るディスプレイとなる。従って、高い色再現性すなわち広い色域を有するディスプレイは、ピーク波長がそれぞれ 630 nm、532 nm、465 nm であるだけでなく、半値幅が小さく色純度の高い RGB 光源の搭載によってはじめて達成できる技術といえる。

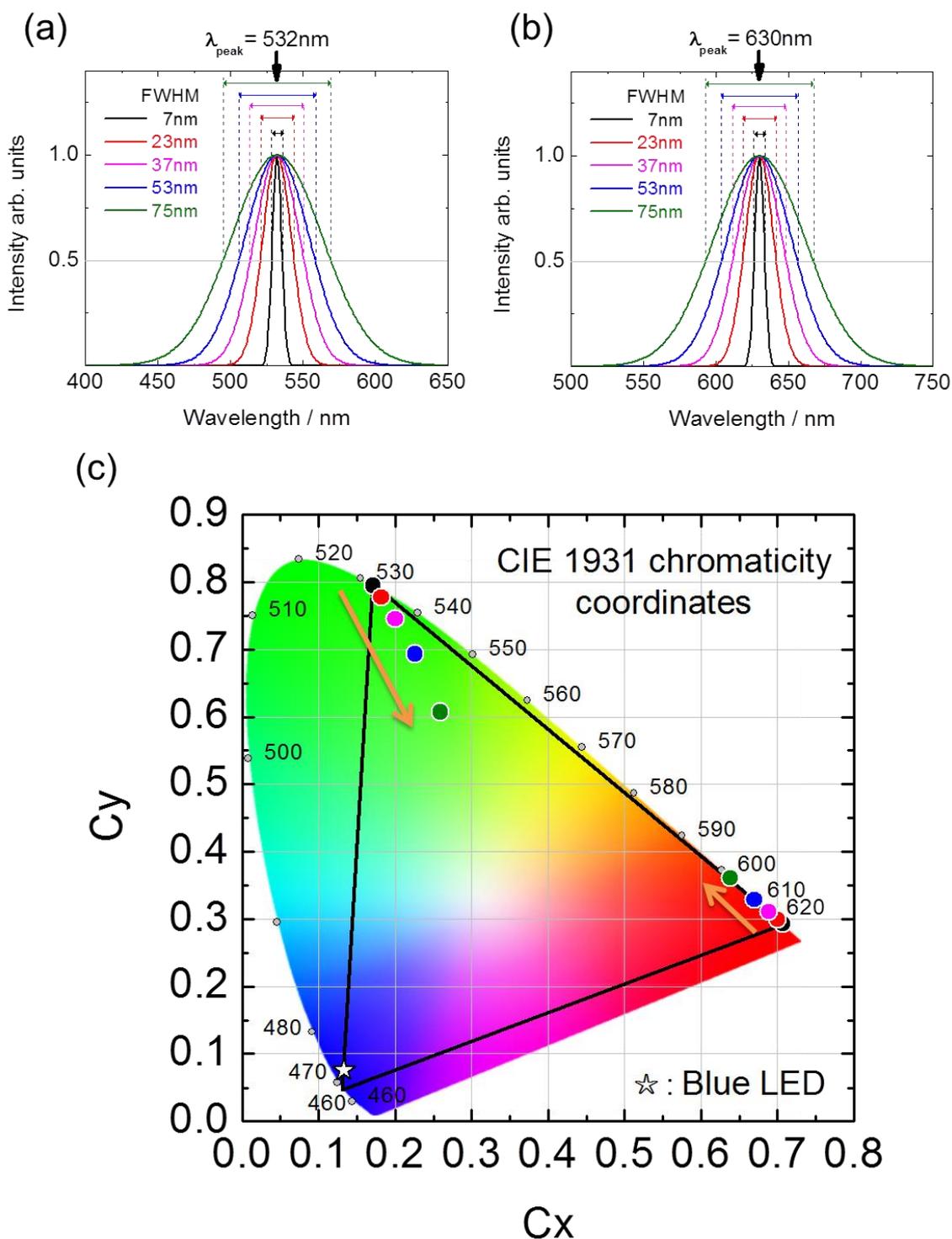


Figure 1-4. Relationship between spectral FWHM (full width at half maximum) and chromaticity point. The emission spectrum with a Gaussian shape which have an emission peak (a) at 532 nm, and (b) at 630 nm wavelength. (c) Change in chromaticity point with respect to change in FWHM.

1-1-3 液晶ディスプレイの色域 —現状と課題, 将来技術—

有機 EL(OLED: Organic Light Emitting Diode)を利用したディスプレイ(有機 EL ディスプレイ)は液晶ディスプレイ(LCD: Liquid Crystal Display)より色再現性が優れるという長所を謳い、最近市場への投入が活発化している。しかしながら、その色域は BT.2020 規格を満足するには至っていない(Figure 1-5) [6]。加えて、OLED は製造工程が複雑なためコストが高く、青色発光材料の寿命や素子全体としての信頼性などに課題があり、ディスプレイ市場では LCD の寡占状態が続いている。この節では、ディスプレイの色域の現状と BT.2020 達成に向けた課題について、LCD に焦点を当てて述べる。

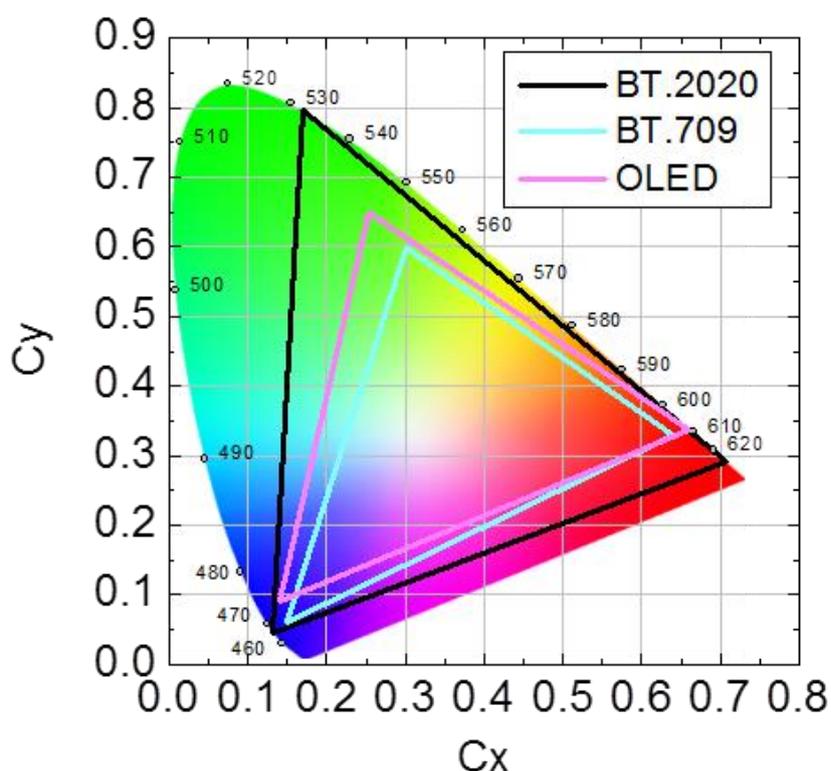


Figure 1-5. Color gamut of Organic Electroluminescence Display compared with BT.2020 color gamut. Chromaticity points (x,y) of red, green and blue are (0.661,0.337), (0.254,0.650) and (0.140,0.09) respectively [6].

LCD は OLED とは異なり自らが発光する素子から構成されるディスプレイではない。バックライトと呼ばれる光源が発する光を薄膜トランジスタと液晶の配向を利用して透過光の ON、OFF を制御し、RGB 成分をカラーフィルターで切り出すことで画像が表示されている (Figure 1-6)。

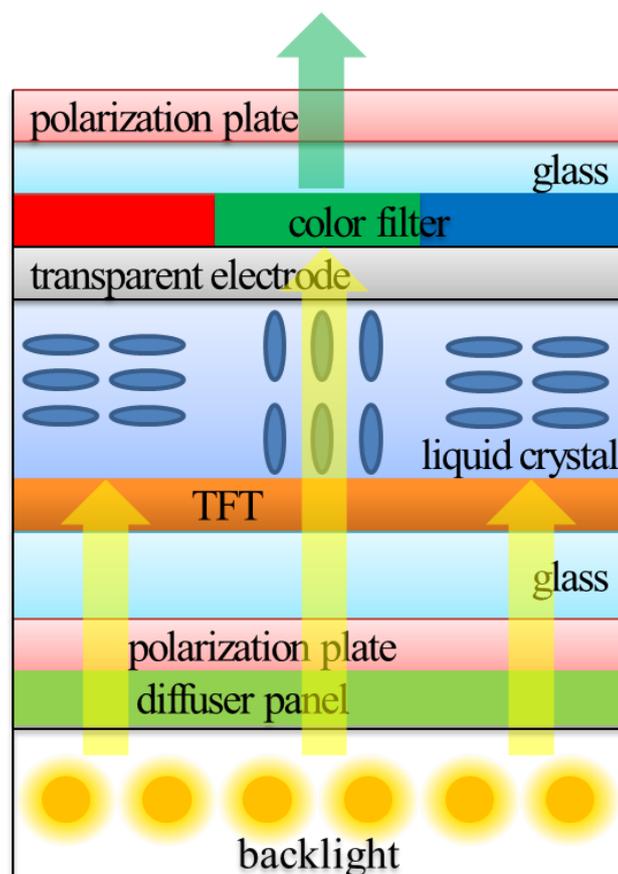


Figure 1-6. Schematic diagram of LCD (liquid crystal panel) structure.

現在 LCD のバックライトには窒化ガリウム(GaN)をベースとした青色 LED が広く用いられている。LED から発する青色光の色度は $x=0.133$ 、 $y=0.075$ であり(Figure 1-4 中の☆印)馬蹄形の外周曲線上にあるので、広い色域を達成するには申し分のない青色光源である。したがって、LED の青色光を使って、いかに色純度の高い緑色光、赤色光を作りだすかが広色域 LCD に向けた技術開発の核となる。以下には LCD 内で、緑色光と赤色光を作りだす方法の現行技術とその課題について述べる。

(1) 青色光励起で黄色発光する蛍光体を用いる方法

最も一般的な方法は、青色光による励起で発光する黄色蛍光体を青色 LED と組み合わせて、バックライトを白色光源化する方法である。黄色蛍光体としては、LED の青色光の波長付近で最も発光が強くなるセリウムイオンで賦活したイットリウムアルミニウムガーネット(YAG:Ce ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$))が広く用いられている。YAG:Ce 蛍光体は波長約 550 nm をピークとして、おおよ

そ 500 nm から 700 nm までの広い波長範囲の成分を含む黄色で発光する (Figure 1-7(a))。この発光からカラーフィルターによって緑色光と赤色光を切り出し、LED の青色光とあわせて RGB 光源とするのが一般的な LCD の仕組みである。しかしながら、この方法で広い色域を達成するには、以下に述べるように限界がある。1-1-2 節で述べたように、広い色域を達成するには半値幅が小さく色純度の高い光源を用いなければならない。YAG:Ce 黄色蛍光体を用いる場合、緑色、赤色の成分を切り出すカラーフィルターの透過波長域を狭くすることで、色純度の高い緑色、赤色を作り出すことが原理上は可能である。しかし、この方法では蛍光体の発光スペクトルの多くの成分がカラーフィルターを通過する際に切り捨てられるので、映像の表示に利用できる緑色、赤色の光量は極端に少なくなってしまう。明るさ、すなわち、輝度はディスプレイの重要な性能指標であるので、このような光量の低下は避けなければならない。光量を回復するためには、カラーフィルターの透過波長域を広げて色域を狭くするか、励起光の強度を上げて電力効率の大幅な低下に目をつぶるか、のいずれかしか選択肢がない (Figure 1-8)。このように、黄色蛍光体を光源とする LCD で、広い色域を達成することは実際上不可能である。

(2) 青色光励起で赤色および緑色発光する二種類の蛍光体を用いる方法

YAG:Ce 黄色蛍光体を使用する方法での広色域化を妨げる最大の要因は、3 原色に不要な波長 570 nm 前後の黄色成分を、カラーフィルターによって切り捨てることによる電力効率の低下であった。赤色、緑色で発光する二種類の蛍光体を使用することで光を取り出す方式をとればこの問題を回避できるので、LED の青色光で色純度の高い緑色、赤色を発光する蛍光体の開発が行われ、既に市販の LCD にも搭載されている。現在のところ赤色蛍光体としては $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF:Mn)や窒化物蛍光体の $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CASN:Eu)が、緑色蛍光体としては $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ (SiAlON:Eu)が使用されている。これらの蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを Figure 1-7(b)(c)(d)に、それぞれの発光スペクトルに対応する色度を Figure 1-7(e)に示す。赤色蛍光体の KSF:Mn の色純度は高く、BT.2020 で規定される赤色光源の色度がほぼ達成されているものの、緑色蛍光体の SiAlON:Eu は発光のピーク波長が 550 nm 弱であることに加え半値幅が 30~40 nm であるため BT.2020 規格から大きく外れた色度となっている。このような課題を克服するために現在も物質探索が続けられているが、現状では BT.2020 規格を満たす広色域 LCD は実現されていない。

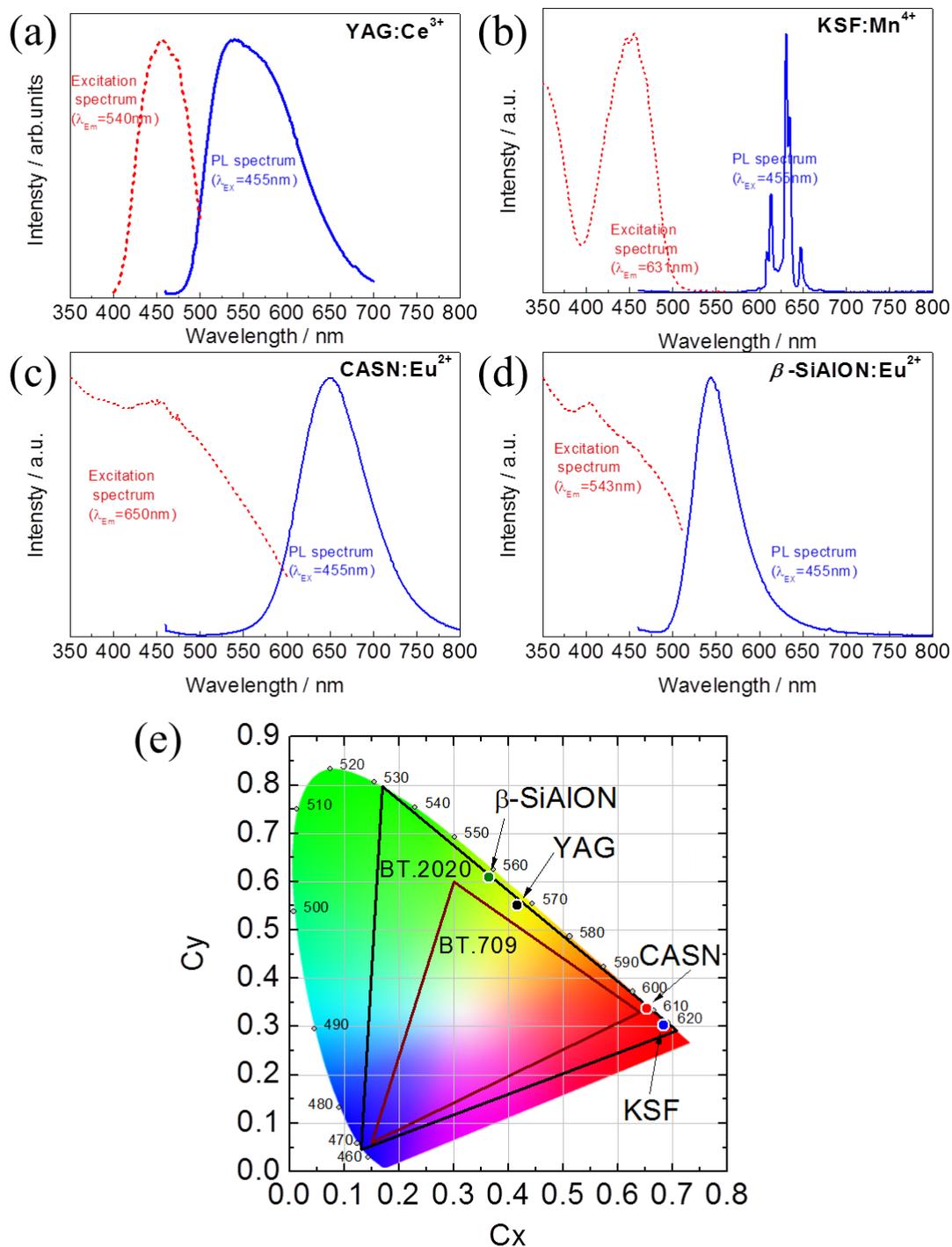


Figure 1-7. PL spectrum and excitation spectrum of various types phosphors, (a)YAG:Ce³⁺, (b)KSF:Mn⁴⁺, (c)CASN:Eu²⁺, (d) β -SiAlON:Eu²⁺. Each phosphor's chromaticity points was indicated in chromaticity coordinate (e).

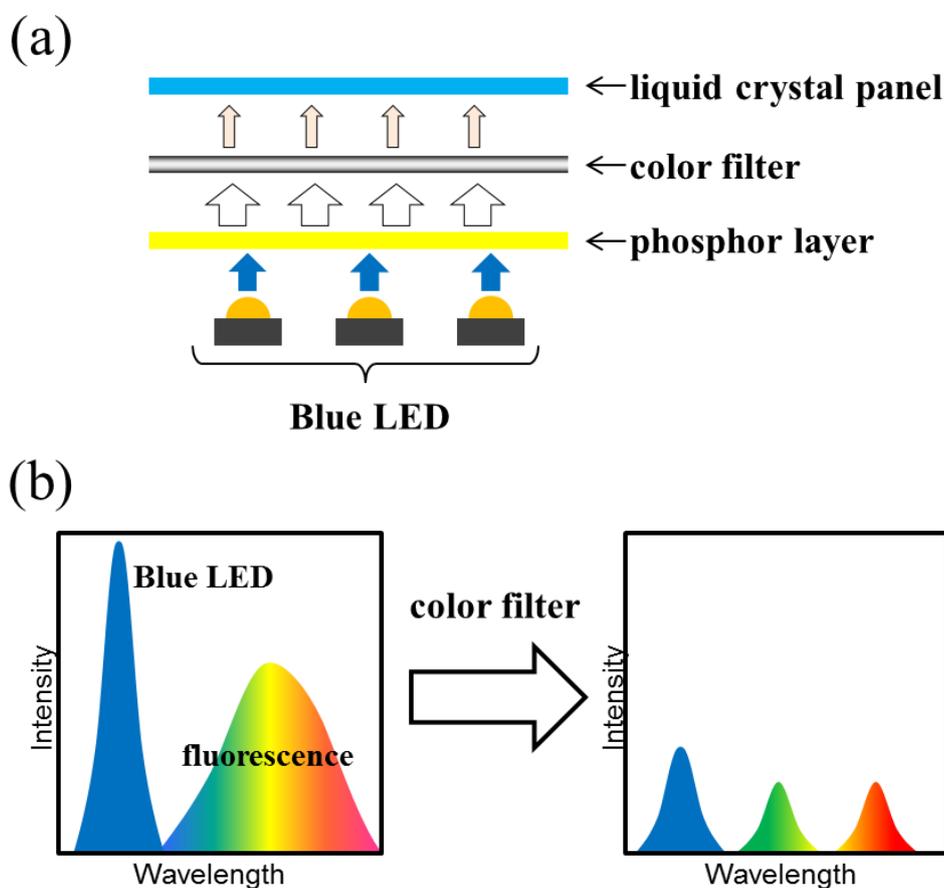


Figure 1-8. Schematic diagram of LCD(liquid crystal panel) structure (a), and Image of emission spectrum (b).

前節でも述べたように、広色域化の達成には波長が 630 nm、532 nm、465 nm で、半値幅が小さく色純度の高い RGB 光源が必須である。LCD においては、カラーフィルターの透過波長域に収まるスペクトルを有する緑色、赤色光が作りだせれば、広色域化と高い電力効率が両立され製品価値と競争力の高い理想的なディスプレイが実現する。これを実現できる方法として、バックライトに RGB の 3 原色を発するレーザーをそれぞれ搭載する方法^[7]が提案されている。この方法では、レーザー特有のスペックルノイズ^[8]への対応策が課題となっており、レーザー素子が非常に高価でありコスト的な観点からも汎用ディスプレイには適していない。青色 LED を一次光源として蛍光体を使用する方法では、前述の遷移金属元素で賦活した蛍光体ではなく半導体量子ドット蛍光体を用いる方法^[9-15]が提案されている。半導体量子ドット蛍光体は、半値幅の狭い発光スペクトルを有し、量子サイズ効果^[16]によって粒子サイズで発光波長を制御できるため、サイズの制御により

所望の色度を実現できる。これにより、遷移金属で賦活した蛍光体の課題を解決できるので、LCD用の蛍光体として大いに期待されている。この方法で広い色域を実現しているLCDのプロトタイプが、Society for Information Display(SID)主催のものをはじめ世界各国で開催される多くの展示会に出品されており、製品としての出荷もわずかではあるが既に始まっている^[12]。LCDでは今後この方式が主流となっていくのであろう。

1-2 半導体量子ドット蛍光体の特徴と製造方法

半導体量子ドット蛍光体は、半値幅の狭い発光スペクトルを有し、かつ、所望の発光波長に制御ができる蛍光体であり、LCDの色域拡大の鍵を握る材料であることは1-1-3節で述べた。この節では、なぜ半導体量子ドットではそのような特徴が現れるのかについて述べるとともに、その製造方法を述べ、LCDに搭載する蛍光体材料としての適性についてまとめておく。

半導体粒子のサイズが、自由電子の de Broglie 波長程度になると、電子・正孔が狭い空間に閉じこめられることによりそのエネルギーが離散化し、量子準位を形成する。簡単のために、無限深さの井戸に閉じ込められた電子・正孔のエネルギーを使って説明する。バルク材料のエネルギーバンドギャップに対応する量子ドットの光学ギャップは、半導体粒子のサイズ(直径 d)に依存し、バルク半導体のエネルギーバンドギャップ E_g と電子、正孔の有効質量 m_e^* 、 m_h^* を使って式(1-7)で表される。

$$E_g(QD) = E_g(Bulk) + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon d} \quad (1-7)$$

ここで、 ϵ は誘電率、 e は電子の電荷である。この式からもわかるように量子ドットの光学ギャップは閉じ込め空間の大きさ、つまり半導体粒子のサイズ d が小さくなるに従って大きくなる(Figure 1-9(a))。これは量子サイズ効果と呼ばれる^[16]。式(1-7)を使って求めた、様々な半導体量子ドットの光学ギャップと粒子サイズの関係を Figure 1-9(b)に例示する。いずれの材料においても粒子サイズの減少と共に光学ギャップが増大し、サイズの小さい領域で光学ギャップが指数関数的に増大することがわかる。

量子ドットの発光は、バルク半導体の発光過程と同様に光や電氣的なエネルギーで励起された電子と正孔が再結合する際に発するエネルギーが光として外部に放出される現象である。半導体量子ドットは、量子サイズ効果によって、式(1-7)で表される最低エネルギー準位間 ($n=1$)の電子・

正孔の再結合によって発光するので、サイズを変えることで発光波長を変えることができる。従ってサイズの分布が発光波長の幅に反映されるので、半値幅の狭い発光スペクトルを得るためには、サイズ分布を小さくすればよい。以上のような理由により、量子ドットからの発光はバルク半導体にはない特異的な特徴を持つ。

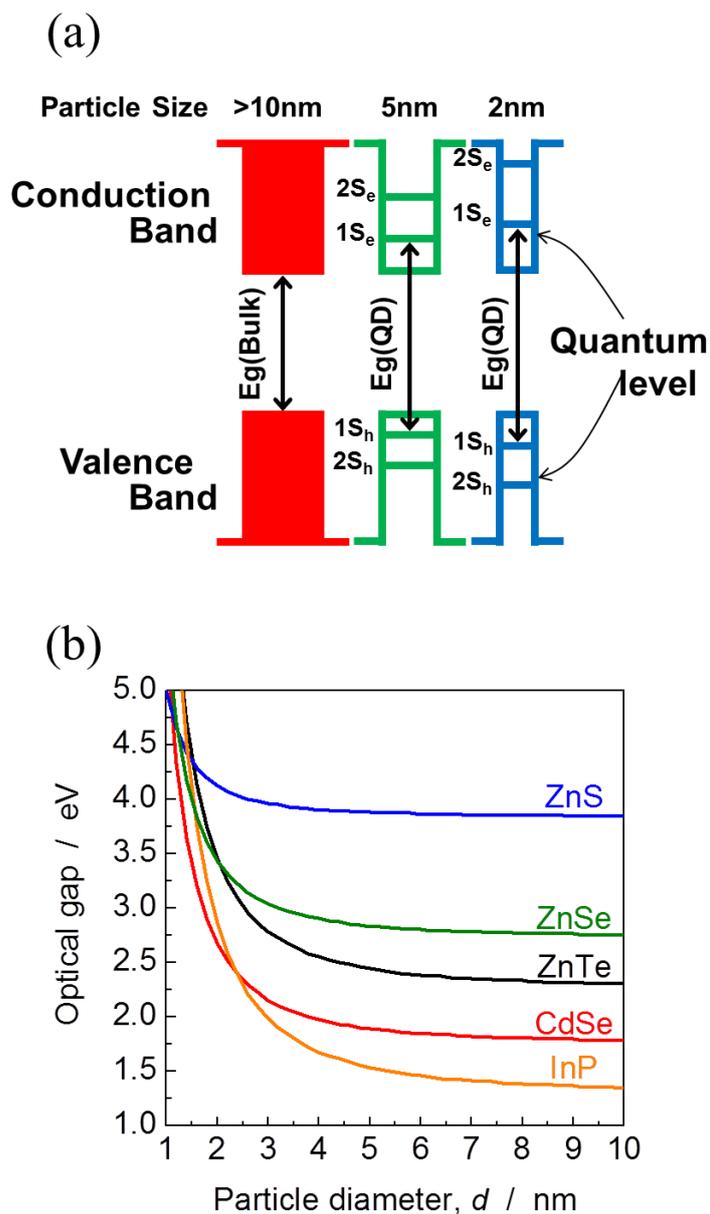


Figure 1-9. (a) Schematic illustration of electronic structure of bulk semiconductor and quantum dots. (b) Size dependence of the optical band gap for various semiconductor quantum dots.

第1章 序論

半導体量子ドットの作製方法は、真空成膜プロセスと溶液プロセスに大別される。真空成膜プロセスの代表的な手法に分子線エピタキシー法 (MBE: molecular beam epitaxy)や有機金属気相成長法 (MOCVD: metal organic chemical vapor deposition)を使った自己組織化成長法^[17]があげられる。基板材料との格子不整合を利用して、基板上に基板材料とは異なる半導体を島状に堆積する方法である。この手法を使って作られた量子ドットを、次世代の超高効率太陽電池^[18]やレーザーに応用する研究^[19]が盛んに行われている。自己組織化成長法は、結晶としての質が優れた量子ドットを作製できるという長所がある反面、基板と量子ドット材料の格子不整合を利用するため、材料の組合せが限定されることや、製造設備が大掛かりで高価であるため、蛍光体のような汎用材料の製造には不向きである。このような理由から、量子ドット蛍光体は通常溶液プロセスにより製造される。溶液プロセスの中でもホットソープ法^[20]が、結晶としての質の高い量子ドットを製造できる方法として広く採用されている。ホットソープ法は、高沸点の有機溶媒中で半導体の成分元素を含む錯体を反応させる手法であり、通常 150~300°C程度で反応が行われる。溶液中に含まれる半導体の構成元素の錯体(原料モノマー)が、高温下で化学反応して核生成する。同様な反応が核の表面やそれが成長した微小な結晶表面で、逐次生じることで結晶が成長する (Figure1-10)。原料溶液中の半導体の成分元素の濃度がそれほど大きくないこと、界面活性剤が結晶の表面に吸着することなどにより結晶成長速度が抑えられるので、大きさ数 nm の量子ドットを製造するのに適した方法となっている。有機溶媒を使用して高温で反応を行うため、水溶液プロセスでは避けられない水酸化物イオンや酸化物イオンなどの不純物を含まない質の高い結晶が得られること、基板との組合せなどの制約がないので、原理上はあらゆる化合物半導体を製造できることがこの方法の特長となっている。真空排気装置や真空容器などの大規模な設備が不要で、プロセスそのものも単純であるため量産プロセスに適しており、量子ドット表面には界面活性剤が吸着しているため溶液中に均一に分散したコロイダル量子ドットとして得られるため、インクジェットやスピンコートなどを用いた成膜や樹脂との複合化など後工程への適用性が優れており、汎用 LCD のような大量生産される製品の部材の製造方法としては、多くの面で好適である^[21-23]。

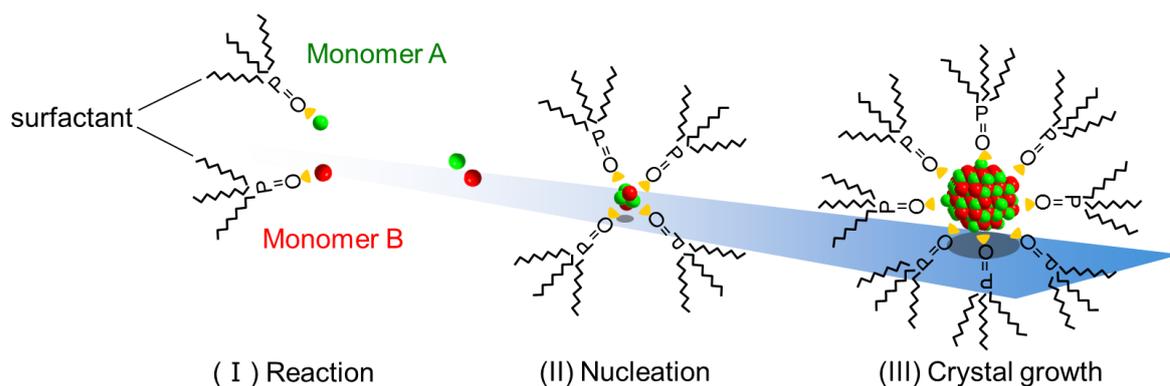


Figure1-10. Schematic illustration of formation process of colloidal quantum dots by hot-injection method.

1-3 半導体量子ドット蛍光体の現状と課題

コロイダル量子ドットの中で、可視領域で発光する材料としてセレン化カドミウム(CdSe)量子ドットが最も広く研究されている。1993 年に、Murray らによって蛍光発光する CdSe 量子ドットの合成方法が報告され^[20]、それ以降、結晶の形状や大きさなどの形態制御や表面処理による発光の量子収率(PLQY)の改善を中心に精力的に研究されてきた。その結果、CdSe をベースとした量子ドットの PLQY は 80%を超え、発光スペクトルの半値幅も 30 nm 以下の極めて質の高い材料となった^[24]。CdSe 量子ドットは粒子サイズを変えると、可視領域で様々な波長の発光をする蛍光体である(Figure1-11)。それ故、青色 LED を一次光源として、CdSe 量子ドットを赤色および緑色蛍光体として用いた LCD バックライトとして応用することができる。

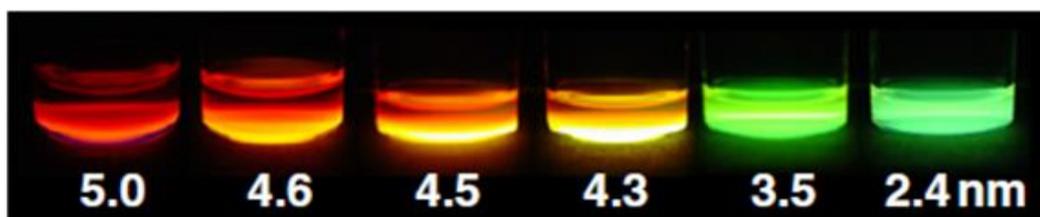


Figure1-11. Visible image of size dependent photoluminescence of colloidal CdSe QDs^[25].

Figure 1-12 はバックライトの RGB 光源として、青色 LED と緑色、赤色 CdSe 量子ドット蛍光体を用いた LCD の一例である^[9]。Figure 1-12(a)に示すように、緑色、赤色 CdSe 量子ドット蛍光体それぞれのピーク波長は 529.5 nm、630.8 nm で、半値幅は 30.5 nm、24.4 nm である。これらの光をバ

第 1 章 序論

ックライトとして、Figure 1-6 に図示した液晶パネルを構成すると、Figure 1-12(b)の黄点線で図示した色域を実現できる。BT.2020 規格の色域に対してのカバー率は 80%以上に達している。このように、発光スペクトルの半値幅が狭い CdSe 量子ドット蛍光体をバックライトに応用した LCD は、従来の蛍光体を使った LCD よりも、遙かに広い色域を網羅することが可能となる。

CdSe 量子ドットは、優れた発光特性と、可視領域での発光波長の多様性を有するため、LCD 用の蛍光体としてだけではなく、細胞内外のイメージング用蛍光体^[26-28]や、量子ドットを発光層とした発光ダイオード(Q-LEDs)^[29,30]、エレクトロルミネッセンスデバイス(Q-ELs)^[31,32]などへの応用も研究されている。

一方で、CdSe 量子ドットに含まれるカドミウムは高い毒性を有するため、環境負荷や健康へおよびす影響が大きく、EU をはじめとする各国で電気電子機器への使用が規制されている。RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令^[33]は、2006 年に EU 加盟国で施行された「電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限」に関する指令で、鉛やカドミウムのような有害物質の使用量を 100 ppm 以下に制限している。現在、日本をはじめとして、中国、韓国、タイ、トルコ、アメリカなどでも EU-RoHS 指令をモデルとした電気電子機器の有害物質の使用規制が施行されている。現状、RoHS 指令では、適切な代替手段がない機器に対して、有害物質の使用規制が緩和されており、ディスプレイでは $0.2 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下の CdSe の使用が認められている。しかし、規制緩和の期間は定められているため、カドミウムを含まない量子ドット材料の研究開発が急務となっている。

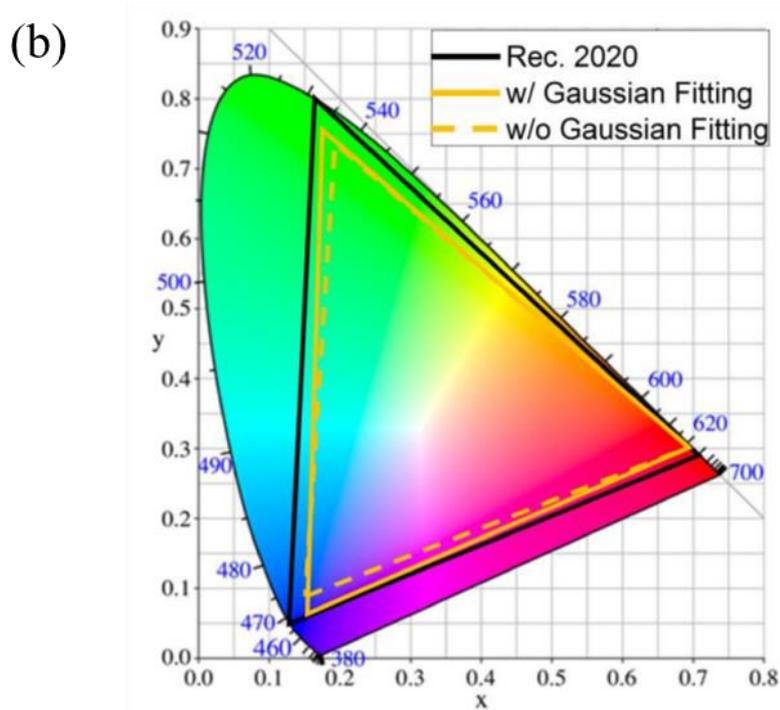
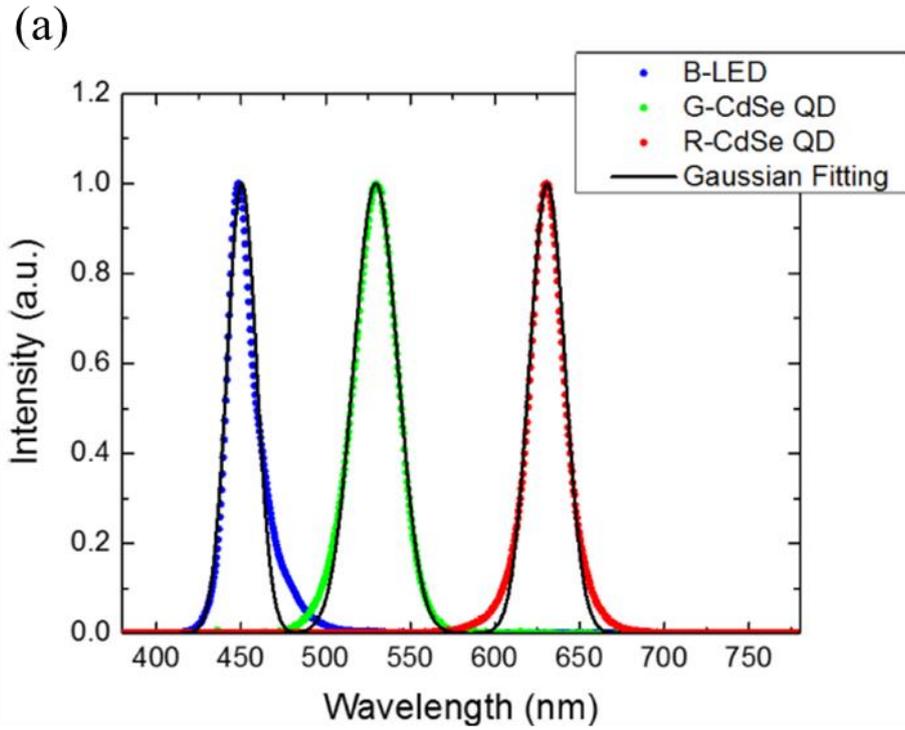


Figure1-12. The white light spectrum using a blue LED to excite green and red CdSe QDs (a) and simulated color gamut in CIE 1931. Solid line and dotted line are with and without Gaussian fitting respectively (b) ^[9].

1-4 半導体量子ドット蛍光体のカドミウムフリー化の現状

BT.2020 で規定されている波長 532 nm 緑色光と波長 630 nm の赤色光は、エネルギーに換算するとそれぞれ 2.33 eV、1.97 eV である。これらの発光を量子ドットで実現するには、「バルク結晶でのエネルギーバンドギャップが 1~2 eV の直接遷移型半導体」が、CdSe($E_g=1.74$ eV)^[34]の代替材料の満たすべき条件となる。当然のことながら、カドミウムだけでなく砒素などの有毒元素も含まない材料が好ましい。

上記の条件を満たす III-V 化合物半導体として、エネルギーバンドギャップが 1.29 eV^[35]の InP があり、InP 量子ドット蛍光体による CdSe 量子ドット蛍光体の代替を目指した開発が進められている。スーパーハイビジョン放送への移行が間近となり、高まっている InP 量子ドット蛍光体への期待に後押しされ、近年の製造技術の進歩は目覚ましく、既に赤色、緑色で発光する InP 量子ドット蛍光体は英国 Nanoco 社をはじめ多くのメーカーから販売されている。緑色、赤色ともに PLQY は 80%を超え、明るさやエネルギー効率の観点では CdSe 量子ドットと十分競争できるレベルに達しているが^[36-38]、広色域化の鍵となる発光スペクトルの半値幅については、次のように芳しくない状況にある。赤色で発光する InP 量子ドット蛍光体の発光スペクトルの半値幅は 50 nm 程度であり、CdSe 量子ドット蛍光体 (30 nm 以下)に比べると大きく劣る (Figure 1-13)。しかし幸い赤色については、半値幅が大きくなっても色度は馬蹄形の外周曲線部を短波長側に移動し、内部への移動は生じないので (Figure 1-4)、ピーク波長が 630 nm よりもわずかに長波長側となるよう量子ドットの大きさを制御すれば、BT.2020 規格を満たすことができる。緑色で発光する InP 量子ドットの半値幅は 40 nm 程度であり、こちらも CdSe 量子ドット蛍光体(30 nm 以下)より劣っている。緑色の場合半値幅が広がると、色度は馬蹄形の内部へと移動し (Figure 1-4)広色域化を妨げるので、半値幅は改善しなければならない必須の課題となっている。InP のエネルギーバンドギャップは 1.29 eV であり、CdSe のそれ(1.74 eV)に比べ小さい。したがって、緑色(2.33 eV)で発光する InP 量子ドットの大きさは、CdSe 量子ドットに比べて小さく、大きさの僅かな変化で光学ギャップが大きく変わるサイズ域に入っている(Figure 1-9(b))。このことは、緑色発光の半値幅を小さくするには CdSe 量子ドット以上に大きさを精密に制御しなければならないことを意味し、現状以上の改善が容易ではないことを暗示する。InP 量子ドット蛍光体を搭載した LCD が展示会などでは出品されているが、緑色発光の半値幅が CdSe 量子ドット蛍光体には及ばないため(Figure 1-13)、市販の LCD には未だ搭載されていない^[10]。InP をホットソープ法で製造する場合、P 原料は現在のところトリス(トリメチルシリル)ホスフィン($P(Si(CH_3)_3)_3$)に限られている。この物質は化学的に不安定でプロセス中で毒性が高く、容易に自然発火するホスフィン(PH_3)が発生する恐れもあり、研究者人口は CdSe のそれに比べて

非常に少ない。このことは、InP 量子ドットに必要とされている大きさの精密制御を可能とする新たな製造プロセスの開発を少なからず妨げる要因となっている。

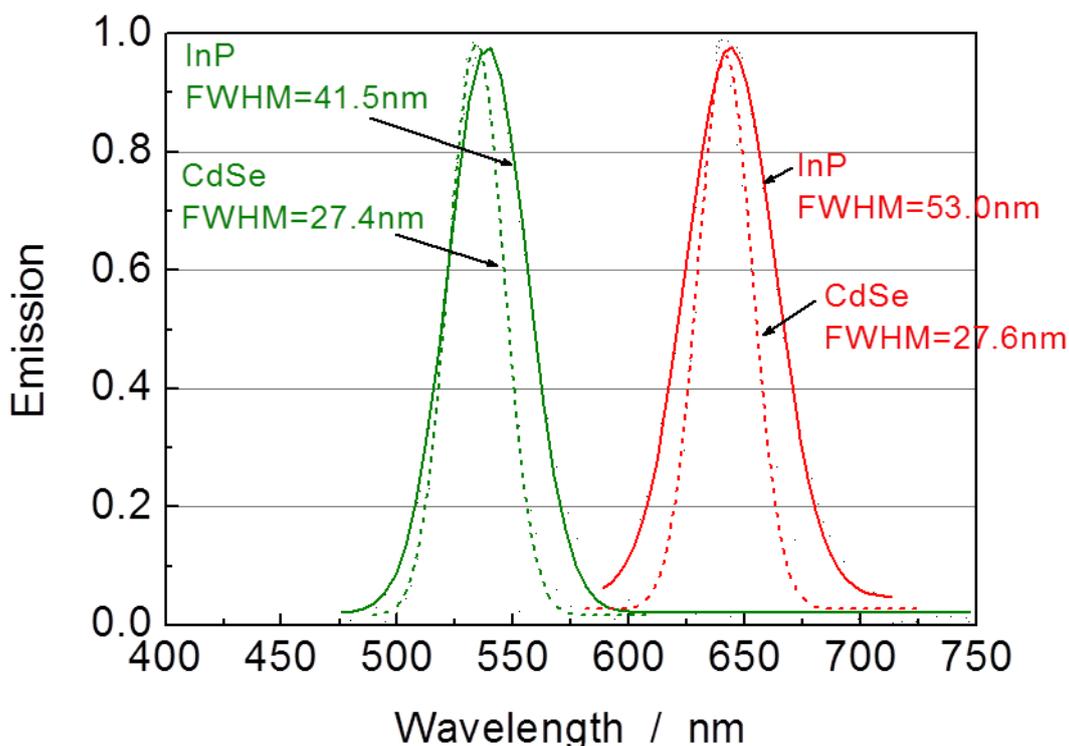


Figure 1-13. Emission spectrum of typical blue LED and red and green QDs emitters. Typical cadmium selenide spectrum are shown in dash and indium phosphide in solid lines ^[10].

II-VI 化合物半導体は III-V 化合物半導体とは異なり、ハンドリングが容易な VI 族元素の原料があり、CdSe 量子ドットで培われた技術資産をそのまま転用できる可能性が高いなど、魅力的な材料系である。しかしながら、カドミウムを含まない II-VI 化合物半導体で前述の条件を満たすものは残念ながら存在しない。バンドギャップが 2.25 eV の ZnTe は^[39]、緑色(2.33 eV)で発光する量子ドットとなる可能性が残されているが、バルク材料のバンドギャップと緑色で発光可能な量子ドットの光学ギャップの差が小さく、直径が 10 nm 近い大きな量子ドットが必要となる。粒子のサイズが大きくなるとサイズの分散も増大するため、半値幅の狭い蛍光体を製造するのは現実的には困難と思われる。

CuInS₂、CuInSe₂ や AgGaSe₂ に代表される三元系のカルコパイライト型 I-III-VI₂ 化合物半導体

^[40-43]も、代替材料の候補の一つとして提案されている。I 族元素と III 族元素の組み合わせや、それらと組み合わせる VI 元素を選択することにより、バルク半導体のエネルギーバンドギャップが 1 ~ 2 eV 程度となる材料がいくつかあり、それらの量子ドットでは RGB の 3 原色をカバーする光学ギャップへと制御することができる。これらの化合物は II-VI 化合物半導体と同様に原料のハンドリングが容易であることから、2006 年に発表された CuInS₂ をベースとした量子ドットで可視発光をきっかけに、研究者人口は大きく増加した。その結果、80% 以上の PLQY が達成されるなど、後発材料であるにもかかわらず技術的な進歩には目覚ましいものがある。しかしながら三元系化合物であるが故、ホットソープ法のような溶液プロセスで定比化合物を製造することが難しく、結晶中に欠陥が生じてしまう。欠陥準位を介した電子・正孔の再結合により蛍光体とはなるものの^[44]、励起子の再結合による発光は実現されていない。欠陥準位は局在準位であるため、それを占有する電子や正孔はフォノンとの相互作用が大きく^[45,46]、発光スペクトルはブロードなものとなり半値幅は 100 nm を超える(Figure 1-14)。励起子の再結合による半値幅の狭い発光を目指した取り組みが現在行われているが、今のところ LCD の広色域化に資する蛍光体は得られていない。

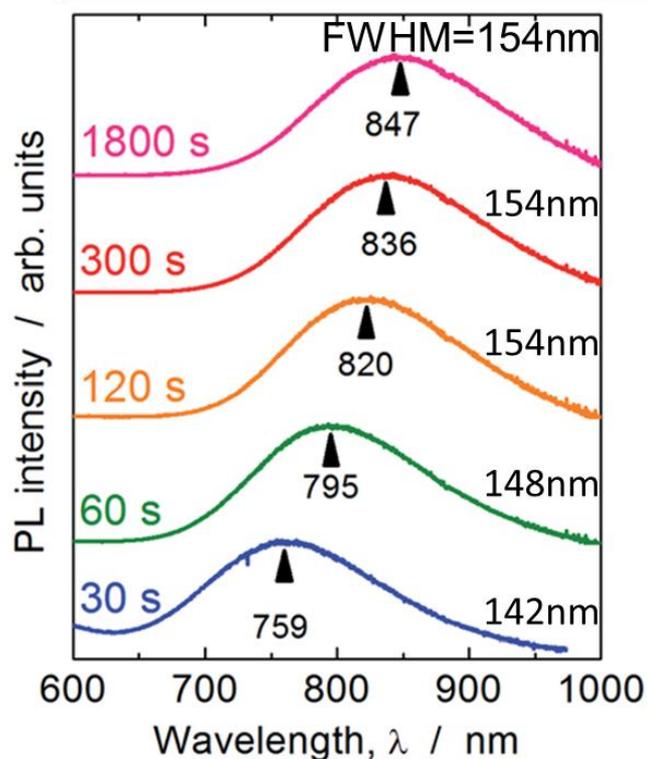


Figure 1-14. PL spectra of CuInS₂ QDs synthesized using various reaction times^[45].

このようにカドミウムを含まない緑色、赤色蛍光体は完成まであと一歩のところまで迫っているものの、InP、I-III-VI₂ 化合物半導体のいずれにおいても材料の有する本質的な性質が妨げとなりCdSeを代替するまでには至っていない。それらに代わる新たな材料の提案もなく、量子ドット蛍光体の分野では閉塞感さえ生まれつつある。こうした中、赤色光源にはInP量子ドット蛍光体を、緑色光源にはカドミウム含量を低減したCdSeをベースにした量子ドット蛍光体を使用することで、カドミウム含量を規制範囲内の100 ppm未満に抑制して製品化を進めるという動きが起きつつある^[10]。しかしながら、ディスプレイは我々の身近な生活に浸透した汎用製品であるので、完全にカドミウムを排し、安全性の向上や環境保全に努めるのが本来の姿といえよう。

1-5 本研究の目的

ある種の組み合わせの化合物半導体の混晶では、そのバンドギャップが加成則から大きく負に偏倚し、混晶を構成する材料のバンドギャップよりも小さくなる現象が知られている。この現象は巨大バンドギャップボーイングと呼ばれ、GaAsとGaNのように特徴の大きく異なるアニオン性元素(この場合は砒素と窒素)を混合した際に生じる。巨大バンドギャップボーイングを利用すると、量子ドットがカバーする光学ギャップのエネルギー域を低エネルギー側に拡張できる(Figure 1-15)^[47]。

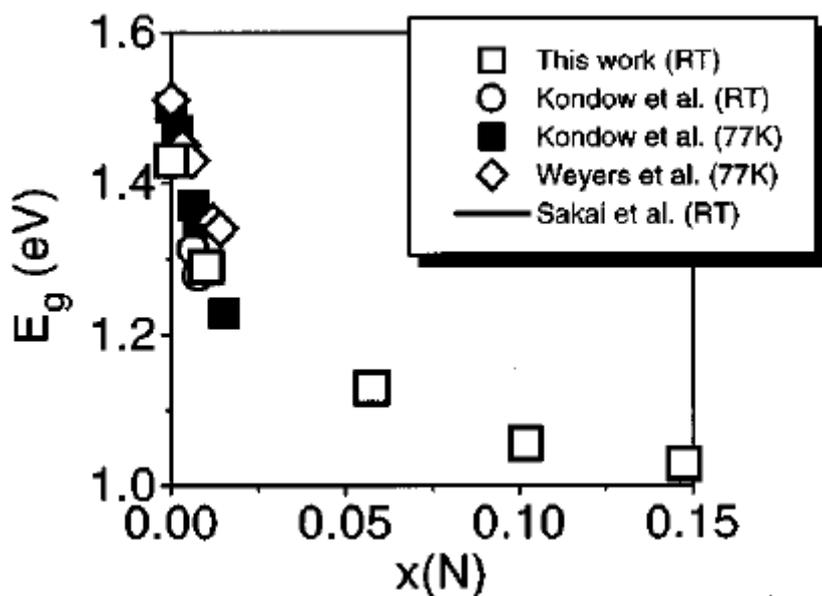


Figure 1-15. Band-gap energy E_g of $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{N}_x)$ as a function of the N composition^[47].

この着想に基づいて、本研究は巨大バンドギャップボーイングを利用して発光スペクトルの半値

第 1 章 序論

幅が狭い緑色、赤色発光を呈し、カドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体を開発することを目的として行った。具体的には以下を行った。

- ① 巨大バンドギャップボーイングを利用すれば緑色、赤色で発光するポテンシャルのある混晶系を探索した。その結果候補として挙げられた $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶の量子サイズ効果を、有効質量近似に基づいてシミュレーションし、緑色、赤色発光を達成できる量子ドットの組成とサイズを検討した。
- ② $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を開発し、これらの混晶の量子ドット蛍光体としての性能を評価した。

1-6 本論文の構成

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 LCD 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、量子ドット蛍光体がそれに適した材料であること、現状では CdSe だけがその要求特性を満たす材料であることを述べ、カドミウムを含まない量子ドット蛍光体の開発の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。候補物質として挙げられた $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットの光学ギャップの組成とサイズに対する依存性を、有限深さの閉じ込めにおける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、 ZnEt_2 を Zn 原料とするホットソープ法により $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を検討し、広範囲の組成およびサイズを有する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、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 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設計の有用性を示した。 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットからは蛍光発光は観察できなかったものの、ボーイングにより光学ギャップが最小となる $\text{Zn}(\text{Te}_{0.68}\text{Se}_{0.32})$ の近傍組成の直径 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 (2.33 eV) 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。 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 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の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1章 序論

第4章では、第3章で述べた方法で合成した $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットを ZnS で被覆し、得られた $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの光学特性を研究した。 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ 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、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットで蛍光発光が観察されなかったのは表面準位が電子・正孔対の非輻射再結合中心として振る舞っていたこと、 ZnS で被覆することでそれが不活性化され励起子の再結合発光を達成できることなどを明らかにした。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/シェル量子ドットにより、ピーク波長が 535 nm、発光スペクトルの半値幅 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た。

第5章では、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶と同様に ZnEt_2 を Zn 原料として、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 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 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 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 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た。

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、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ 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、本研究を総括した。

参考文献

- [1] *BT.2020 Param. values ultra-high Defin. Telev. Syst. Prod. Int. Program. Exch. No.* (www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en).
- [2] 大田登. 色彩光学, 第2版.; 東京電機大学出版局.
- [3] Guild, J. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character* **1931**, 230, 149–187.
- [4] Guild, J.; Wright, W. D.; Guild, J. *Trans. Opt. Soc.* **1928**, 30 (4), 141–164.
- [5] Pointer, M. R. *Color Res. Appl.* **1980**, 5 (3), 145–155.
- [6] Chen, C.; Lin, L.; Lee, J.; Wu, W.; Wang, S.; Chiang, Y. M.; Chen, Y.; Chen, C.; Chen, Y.; Chen, C.; Shih, T.; Liu, C.; Ting, H.; Lu, H.; Tsai, L.; Lin, H.; Chang, L.; Lin, Y. *SID Dig*

- 2013, 21.3, 247–250.
- [7] Liquid, P.; Display, C. *SID 2015 Dig.* **2015**, 1055–1058.
- [8] Kuroda, K. レーザー研究 **2011**, 39 (6), 390–394.
- [9] Chen, H.; He, J.; Wu, S.-T. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, 23 (5), 1900611.
- [10] Lee, E.; Wang, C.; Hotz, C.; Hartlove, J.; Yurek, J.; Daniels, H.; Luo, Z.; Zehnder, D. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2016**, 47 (1), 549–551.
- [11] Xie, B.; Hu, R.; Luo, X. *J. Electron. Packag.* **2016**, 138 (2), 20803-1-020803–020813.
- [12] Steckel, J. S.; Ho, J.; Hamilton, C.; Xi, J.; Breen, C.; Liu, W.; Allen, P.; Coe-Sullivan, S. J. *Soc. Inf. Disp.* **2015**, 23 (7), 294–305.
- [13] Anc, M. J.; Pickett, N. L.; Gresty, N. C.; Harris, J. A.; Mishra, K. C. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (2), R3071–R3082.
- [14] Coe-Sullivan, S.; Liu, W.; Allen, P.; Steckel, J. S. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (2), R3026–R3030.
- [15] Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3076–3080.
- [16] Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*; 1998.
- [17] Akahane, K.; Kawamura, T.; Okino, K.; Koyama, H.; Lan, S.; Okada, Y.; Tosa, M.; Akahane, K.; Kawamura, T.; Okino, K.; Koyama, H.; Lan, S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3411–3413.
- [18] Okada, Y.; Morioka, T.; Yoshida, K.; Oshima, R.; Shoji, Y.; Inoue, T.; Okada, Y.; Morioka, T.; Yoshida, K.; Oshima, R. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 24301-1–5.
- [19] Arakawa, Y.; Sakaki, H. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 939–941.
- [20] Murray, C. B.; Norris, D.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (4), 8706–8715.
- [21] Kobayashi, S.; Tani, Y.; Kawazoe, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46 (17), L329–L395.
- [22] Kramer, I. J.; Minor, J. C.; Moreno-bautista, G.; Rollny, L.; Kanjanaboos, P.; Kopilovic, D.; Thon, S. M.; Carey, G. H.; Chou, K. W.; Zhitomirsky, D.; Amassian, A.; Sargent, E. H. *Ad* **2015**, 27, 116–121.
- [23] Kim, T.; Cho, K.; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J.; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K. *Nat. Photonics* **2011**, 5 (3), 176–182.
- [24] Yang, P.; Ando, M.; Taguchi, T.; Murase, N. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 14455–14460.

- [25] Omata, T.; Tani, Y.; Kobayashi, S.; Otsuka-Yao-Matsuo, S. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (10), 3829–3834.
- [26] Jaiswal, J. K.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Simon, S. M. *Nat Biotech* **2003**, *21* (1), 47–51.
- [27] Wu, X.; Liu, H.; Liu, J.; Haley, K. N.; Treadway, J. a; Larson, J. P.; Ge, N.; Peale, F.; Bruchez, M. P. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21* (1), 41–46.
- [28] Dubertret, B. *Science (80-.)*. **2002**, *298* (5599), 1759–1762.
- [29] Mashford, B. S.; Stevenson, M.; Popovic, Z.; Hamilton, C.; Zhou, Z.; Breen, C.; Steckel, J.; Bulović, V.; Bawendi, M.; Coe-Sullivan, S.; Kazlas, P. T. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 407–412.
- [30] Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (1), 13–23.
- [31] Cho, S. H.; Sung, J.; Hwang, I.; Kim, R. H.; Choi, Y. S.; Jo, S. S.; Lee, T. W.; Park, C. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (33), 4540–4546.
- [32] Kobayashi, S.; Tani, Y.; Kawazoe, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46* (40), L966–L969.
- [33] European Commission. *Off. J. Eur. Union* **2011**, *L174* (1 July), 88–110.
- [34] Mathe, M. K.; Cox, S. M.; Flowers, B. H.; Vaidyanathan, R.; Pham, L.; Srisook, N.; Happek, U.; Stickney, J. L. *J. Cryst. Growth* **2004**, *271*, 55–64.
- [35] Grann, E. D.; Tsen, K. T.; Ferry, D. K. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (15), 9847–9851.
- [36] Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898.
- [37] Stein, J. L.; Mader, E. A.; Cossairt, B. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (7), 1315–1320.
- [38] Park, J. P.; Lee, J.-J.; Kim, S.-W. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30094.
- [39] Nahory, R. E.; Fan, H. Y. *Phys. Rev.* **1967**, *156* (3), 825–833.
- [40] Castro, S. L.; Bailey, S. G.; Raffaele, R. P.; Banger, K. K.; Hepp, A. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (33), 12429–12435.
- [41] Nakamura, H.; Kato, W.; Uehara, M.; Nose, K.; Omata, T.; Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Miyazaki, M.; Maeda, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (14), 3330–3335.
- [42] Malik, M. A.; O’Brien, P.; Revaprasadu, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (17), 1441–1444.
- [43] Zhong, H.; Li, Y.; Ye, M.; Zhu, Z.; Zhou, Y.; Yang, C.; Li, Y. *Nanotechnology* **2007**, *18* (2), 25602.
- [44] Li, L.; Pandey, A.; Werder, D. J.; Khanal, B. P.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1176–1179.

第 1 章 序論

- [45] Omata, T.; Nose, K.; Kurimoto, K.; Kita, M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 6867–6872.
- [46] Leach, A. D. P.; Macdonald, J. E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (3), 572–583.
- [47] Bi, W. G.; Tu, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70 (12), 1608–1610.

第2章 カドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体の材料設計

2-1 緒言

化合物半導体のコロイダル量子ドットは、励起子再結合に起因する半値幅の狭い発光スペクトルと、量子サイズ効果^[1]により発光波長を連続的に制御できるという特徴から、各種の発光デバイスへの応用が期待されている。中でも CdSe 量子ドットは可視光領域で高い量子収率(PLQY)で発光するため、発光ダイオードや波長変換デバイスなどの光学デバイスへの応用が活発に研究されている^[2-10]。しかしながら、環境負荷の低減や安全性の担保などの視点で、汎用ディスプレイなどの民生品において、毒性を有するカドミウムの使用は極力避けなければならず、CdSe に替わる量子ドット材料の創製が必須の課題となっている。第1章で述べたように、CdSe 量子ドットの代替材料の研究が InP や CuInS₂ などを中心に活発に行われているが、現状では CdSe 量子ドットと同等もしくはそれを凌駕する性能を発現するには至っていない。本章では、この状況を打開するために、ある種の組み合わせの化合物半導体の混晶で生じる、バンドギャップが加成則から大きく負に偏倚する現象(巨大バンドギャップボーイング)を利用し、カドミウムを含まない量子ドット蛍光体の新材料を設計した。その結果、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶は緑色で発光する量子ドット蛍光体の、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶は赤色および緑色で発光する量子ドット蛍光体の有力な候補物質として挙げたので、緑色および赤色蛍光体としての可能性、それらの発光を実現するサイズと組成を有限深さの閉じ込めにおける有効質量近似法(EMA: Finite-depth-well effective mass approximation, 以下 EMA 法)により検討した。

2-2 巨大バンドギャップボーイングを利用した量子ドット蛍光体の新材料設計

2-2-1 巨大バンドギャップボーイング

一般に、混晶半導体のエネルギーバンドギャップには概ね加成性が成り立ち、それを構成する半導体材料のエネルギーバンドギャップのモル分率平均と概ね一致する。加成則から負に偏倚するバンドギャップボーイングが生じる混晶系は多々あるが、その偏倚の程度はそれほど大きくない。しかし、ある種の組み合わせの化合物半導体の混晶では、混晶のエネルギーバンドギャップが両端の材料のエネルギーバンドギャップよりも大幅に小さくなるような、巨大バンドギャップボーイングが生じることが知られている。Ga(As_{1-x}N_x)^[11,12]、Al(P_{1-x}N_x)^[13]などの III-V 化合物半導体の混晶はその代表例である。GaAs と GaN のエネルギーバンドギャップはそれぞれ 1.42 eV^[14]、3.457 eV^[15] であるが、GaN が概ね 10 mol%含まれるその混晶ではエネルギーバンドギャップが約 1 eV であり

GaAs よりも約 0.4 eV も小さい値となっている(Figure 2-1)^[11,12]。Shan らはこのような現象の発現機構を次のように説明している^[16]。N の電気陰性度は As に比べて大きく、そのイオン半径は As に比べて著しく小さいため、少量添加された N 原子に由来する局在準位が伝導帯の下端より上に形成される。形成された局在準位と伝導帯が相互作用して二つのサブバンドに分裂する(バンド反交差)。分裂したサブバンドと価電子帯の上端のエネルギー差が新たなエネルギーバンドギャップとなるため、GaAs よりも大幅に小さいエネルギーバンドギャップとなる。

$A(B_{1-x}C_x)$ で表される化合物半導体混晶のバンドギャップは、通常 AB および AC のバンドギャップの間になるので、量子サイズ効果で制御される混晶量子ドットの光学ギャップのエネルギー域は、化合物 AB および AC の量子ドットがそれぞれカバーできる範囲の和集合となる。しかし、巨大バンドギャップボーイングが生じる系では、 $A(B_{1-x}C_x)$ 混晶のバンドギャップは AB や AC のバンドギャップよりも小さいエネルギーにも制御できるので、量子サイズ効果で制御される混晶量子ドットの光学ギャップのエネルギー域は、化合物 AB および AC の量子ドットがそれぞれカバーできる範囲よりも低エネルギー域へ広げることができる。巨大バンドギャップボーイングを利用すれば、緑色、赤色蛍光を発する新たな量子ドット材料を見出すことができるかもしれない。

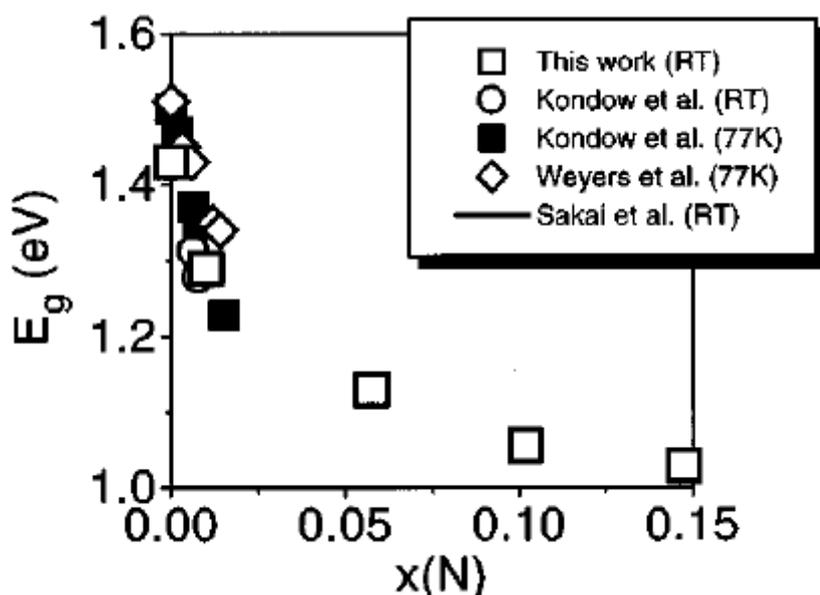


Figure 2-1. Energy band gap of GaN_xAs_{1-x} bulk material as a function of N composition ^[11].

2-2-2 緑色、赤色の蛍光発光を呈する量子ドット材料の設計

1-4 節で述べたようにコロイダル量子ドットの合成では、II-VI 化合物半導体は III-V 化合物半導体に比べ原料の取扱いが容易であり、CdSe 量子ドットの合成で培われた多くの技術資産が活か

第2章 カドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体の材料設計

るなどの利点を有するので、新材料は II-VI 化合物半導体をベースとするのが好ましい。以下に巨大バンドギャップボーイングを利用すると緑色、赤色発光する量子ドット蛍光体となる可能性がある、II-VI 化合物半導体の材料設計について述べる。

巨大バンドギャップボーイングの発現機構については未だ議論の余地は残っているものの^[17]、現象的には **Highly mismatched semiconductor alloy** といわれ、大きさや電気陰性度などの化学的特徴が大きく異なる元素を混合した混晶系で生じると理解できる。すなわち、II-VI 半導体混晶であれば、酸化物と硫化物、セレン化物もしくはテルル化物との混晶、硫化物とセレン化物もしくはテルル化物との混晶、セレン化物とテルル化物との混晶では巨大バンドギャップボーイングを生じる可能性がある。また、カドミウムを含まないという制約のもとでは II 族元素は自動的に Zn に限定されるので、候補となる混晶系は Zn(S,O)、Zn(Se,O)、Zn(Te,O)、Zn(Se,S)、Zn(Te,S)、Zn(Te,Se)の 6 系に限定される。さらに、イオン性の強い化合物である ZnO を含む系については、良質なコロイダル量子ドットをホットソープ法で合成するのは難しく、ZnO を端成分に含む混晶系は候補から除外される。したがって、候補となる混晶系は Zn(Se,S)、Zn(Te,S)、Zn(Te,Se)の 3 系に絞られる。既に報告されているこれらのバルク混晶系のエネルギーバンドギャップの組成依存性を Figure 2-2(a)(b)(c)に示す^[18-20]。Zn(Se,S)系ではバンドギャップボーイングは生じているものの、ZnSe よりも小さなバンドギャップとなることはなく、混晶のエネルギーバンドギャップは概ね ZnSe と ZnS の中間の値となっている(Figure 2-2(a))。Zn(Te,Se)と Zn(Te,S)では巨大バンドギャップボーイングが生じており、Zn(Te,Se)系の最小バンドギャップは Zn(Te_{0.63}Se_{0.37}) で 2.03 eV、Zn(Te,S)系の最小バンドギャップは Zn(Te_{0.68}S_{0.32})で 1.90 eV であり、いずれも ZnTe のバンドギャップ 2.25 eV よりも小さな値となっている(Figure 2-2(b)(c))。BT.2020 で規定されている緑色および赤色の波長は、エネルギーに換算するとそれぞれ 2.33 eV、1.97 eV である。1-2 節で述べたように、量子ドットの光学ギャップは量子サイズ効果によりバルク材料より大きくなるので、それらの発光を量子ドットで実現する材料のエネルギーバンドギャップは、緑色に対しては約 2.3 eV 以下、赤色に対しては約 1.9 eV 以下でなければならない。このような条件を考慮すると、Zn(Te,Se)混晶は緑色で発光する量子ドット蛍光体の、Zn(Te,S)混晶は赤色および緑色で発光する量子ドット蛍光体の有力な候補物質として挙げられる。

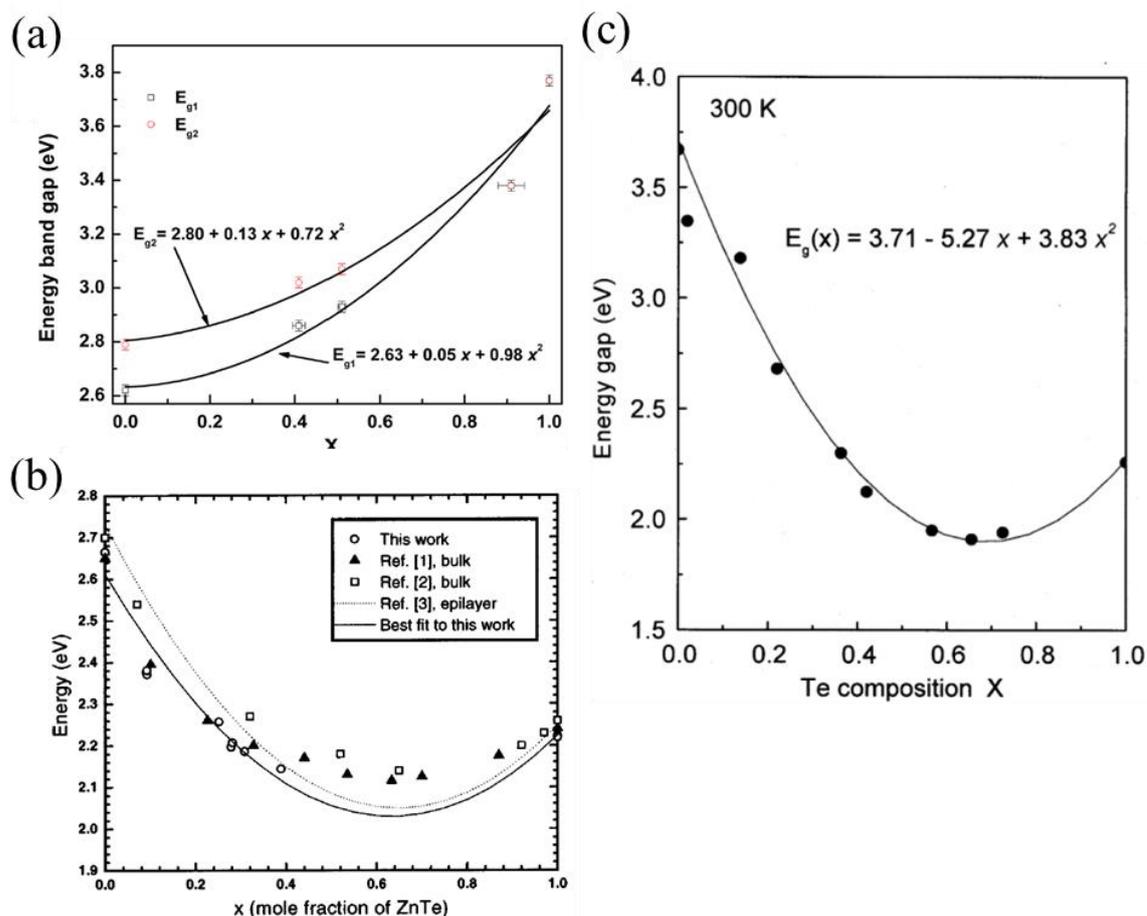


Figure 2-2. Energy bad gaps of (a) $Zn(S_xSe_{1-x})$, (b) $Zn(Te_xSe_{1-x})$, (c) $Zn(Te_xS_{1-x})$ as a function of composition, x [18–20].

2-3 有効質量近似計算による $Zn(Te,Se)$ 混晶および $Zn(Te,S)$ 混晶量子ドットの緑色、赤色蛍光体としてのポテンシャル評価

前節までの議論から、 $Zn(Te,Se)$ 混晶は緑色で発光する量子ドット蛍光体の、 $Zn(Te,S)$ 混晶は赤色および緑色で発光する量子ドット蛍光体の有力な候補物質として挙げられた。バルクおよび薄膜形態の混晶半導体における巨大バンドギャップボーイングに関する実験的および理論的研究が数多く報告されているが、巨大バンドギャップボーイングが生じる混晶半導体の量子ドットに関する研究は非常に例が少ない。本節では、 $Zn(Te,Se)$ および $Zn(Te,S)$ 混晶量子ドットにおいて、BT.2020が規定する 2.33 eV、1.97 eV での発光を実現するために必要な、混晶量子ドットの組成とサイズを明確にするため、これらの混晶量子ドットの組成、大きさと光学ギャップの関係をシミュレーションにより研究した。シミュレーションにはこれまでに提案されている理論計算手法^[21–23]の中から、各種大きさの量子ドットの光学ギャップの実測値を再現する単純かつ有用な計算手法として知られる、EMA

法を採用した。EMA 法による量子ドットの光学ギャップのサイズ依存性の計算は、CdSe、InP をはじめ多くの材料について報告されているが、この方法で混晶量子ドットの光学ギャップを計算した例はない。そこで本節では、実測値が報告されている Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)^[24,25]および Cd($\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$)^[26,27] 混晶半導体のコロイダル量子ドットについて、EMA 法によるシミュレーションから求めた光学ギャップを比較し、EMA 法の混晶量子ドットへの適用性を検討した。その結果、EMA 法は混晶量子ドットにも十分適用可能であることが明らかとなったので、Zn(Te,Se)および Zn(Te,S)混晶量子ドットのサイズおよび組成と光学ギャップの関係を計算し、緑色および赤色発光する Zn(Te,Se)および Zn(Te,S)混晶量子ドットの組成と大きさを検討した。

2-3-1 有限深さの閉じ込めにおける有効質量近似法

本研究で使用した EMA 法は、Nanda ら^[22]や Pilegrin ら^[23]によって提唱された方法によるものである。この方法では、電子と正孔が、それぞれ V_{0e} 、 V_{0h} の閉じ込めポテンシャルを持つ球状の量子ドット内に閉じ込められ、量子ドット内部では有効質量 m_e^* 、 m_h^* の独立粒子とみなされる。量子ドット外部においては、電子と正孔のいずれも有効質量 m_0 の粒子として表される。コロイダル量子ドットは Figure 2-3 に示すように、表面が界面活性剤によってキャッピングされているので、電子と正孔の閉じ込めポテンシャルは、半導体材料の伝導帯の下端と界面活性剤の最低空軌道(LUMO)とのエネルギー差、および、半導体材料の価電子帯の上端と界面活性剤の最高被占軌道(HOMO)とのエネルギー差にそれぞれ相当する。これらのエネルギー差は一般的には $V_{0e} \neq V_{0h}$ であり、かつ実験的に求めることは難しい。したがって本研究では、光吸収スペクトルにより決定できる HOMO と LUMO のエネルギー差($\Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})}$)と半導体のエネルギーバンドギャップ(E_g)から閉じ込めポテンシャルを決定できるように、電子と正孔の閉じ込めポテンシャル(V_{0e} と V_{0h})は等しいと仮定し、次式から算出した。

$$2V_0 = V_{0e} + V_{0h} = \Delta E_{(\text{HOMO-LUMO})} - E_g \quad (2-1)$$

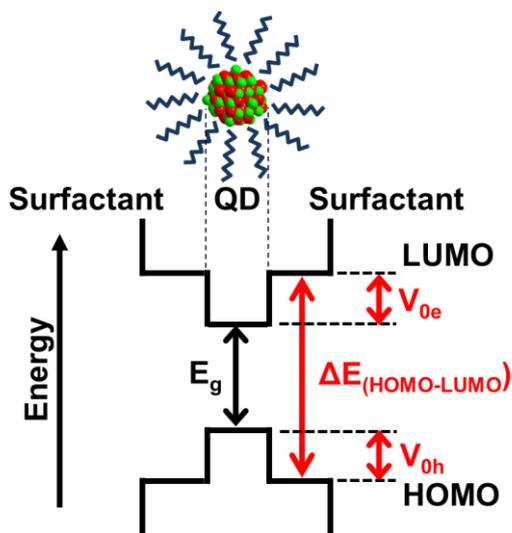


Figure 2-3. Schematic illustration of energy diagram of quantum dot(QD) and surfactant molecules capping QD surface. The confining potential($V_{0e}+V_{0h}$) was determined by energy difference between HOMO-LUMO energy gap ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) and energy bandgap(E_g).

ポテンシャル $V(r)$ における質量 m の粒子に対するシュレディンガー方程式は次のように表される。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2-2)$$

中心対称 $V(r)$ を $V(r)$ とし、閉じ込めポテンシャルが半径 r_0 の量子ドットの内部では 0、外部では V_0 と仮定して次式のように表す。

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_0 \\ V_0, & r > r_0 \end{cases} \quad (2-3)$$

この境界条件の下で、式(2-2)を球対称における極座標に変換すると以下のようになる。

$$\frac{d^2 R_d(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_d(r)}{dr} + k_{in}^2 R_d(r) = 0, \quad r < r_0 \quad (2-4)$$

第2章 カドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体の材料設計

$$\frac{d^2 R_d(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_d(r)}{dr} - k_{out}^2 R_d(r) = 0, \quad r > r_0 \quad (2-5)$$

ここで、 k_{in} 、 k_{out} は電子および正孔の有効質量 m^* を用いて、それぞれ次式で表される。

$$k_{in}^2 = \frac{2m^*E}{\hbar^2}, \quad k_{out}^2 = \frac{2m_0|E - V_0|}{\hbar^2} \quad (2-6)$$

式(2-4)、(2-5)は第一種球ベッセル関数 J_0 と第三種球ベッセル関数 $h_0^{(1)}$ の形の解を持つので、式(2-7)のようになる。

$$R_d(r) \propto \begin{cases} j_0(k_{in}r) = \frac{\sin(k_{in}r)}{k_{in}r}, & r < r_0 \\ h_0^{(1)}(k_{out}r) = -\frac{\exp(-k_{out}r)}{k_{out}r}, & r > r_0 \end{cases} \quad (2-7)$$

境界条件では(2-8)が成り立つ。

$$\frac{1}{m^* R_d(r)} \frac{dR_d(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow r_0^-} = \frac{1}{m_0 R_d(r)} \frac{dR_d(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow r_0^+} \quad (2-8)$$

$x = k_{in}r_0$ とすると、(2-7)および(2-8)より、

$$x \cot(x) = 1 - \left(\frac{m^*}{m_0}\right) - \frac{m^*}{m_0} \kappa_{out} r_0 \quad (2-9)$$

(2-6)より

$$\begin{aligned} x \cot(x) &= 1 - \left(\frac{m^*}{m_0}\right) - \sqrt{\left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{2m^*r_0^2 V_0}{\hbar^2} - \kappa_{in}^2 r_0^2\right)} \\ &= 1 - \left(\frac{m^*}{m_0}\right) - \sqrt{\left(\frac{m^*}{m_0}\right) \left(\frac{V_0}{\Delta} - x^2\right)} \end{aligned} \quad (2-10)$$

ここで、 $\frac{1}{\Delta} = \frac{2m^*r_0^2}{\hbar^2}$ である。

式(2-10)を解析に解くことはできないので、数値計算により解を得、粒子サイズと光学ギャップの関係を求める。Figure 2-4 に、EMA 計算によって算出した CdSe 量子ドットの粒子サイズと光学ギャップの関係を示す。計算結果は、Murray らによって実験的に求められた値^[28]と非常に良く一致しており、本方法が量子ドットの光学ギャップを見積もるのに十分な精度を有していることを示している。

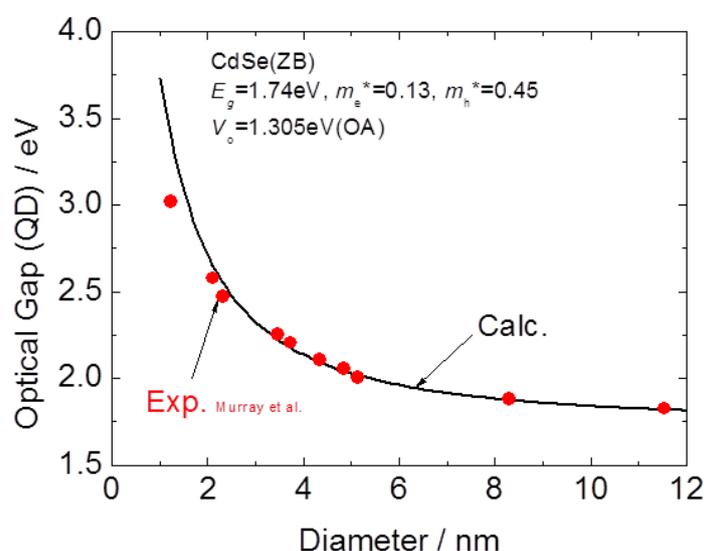


Figure 2-4 Comparison between experimental and theoretical size dependence of the optical band gap for CdSe-QDs. Closed circles indicate experimental values from Murray's^[28] results.

2-3-2 EMA 法の混晶量子ドットへの適用性評価

前述のように EMA 法による量子ドットの光学ギャップのサイズ依存性の計算は、CdSe、InP をはじめ多くの材料について報告されているが、混晶量子ドットの光学ギャップを計算した例はない。本節では、混晶量子ドットに対する計算で必要となるパラメーターを導出し、実測値が報告されている Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)^[24,25] および Cd($\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$)^[26,27] 混晶半導体のコロイダル量子ドットについて、EMA 法によるシミュレーションから求めた光学ギャップを比較し、EMA 法の混晶量子ドットへの適用性を検討した。Figure 2-5 に示すように、Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$) はバンドギャップボーイングが小さい混晶、Cd($\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$) は巨大バンドギャップボーイングが生じる材料の典型例である。

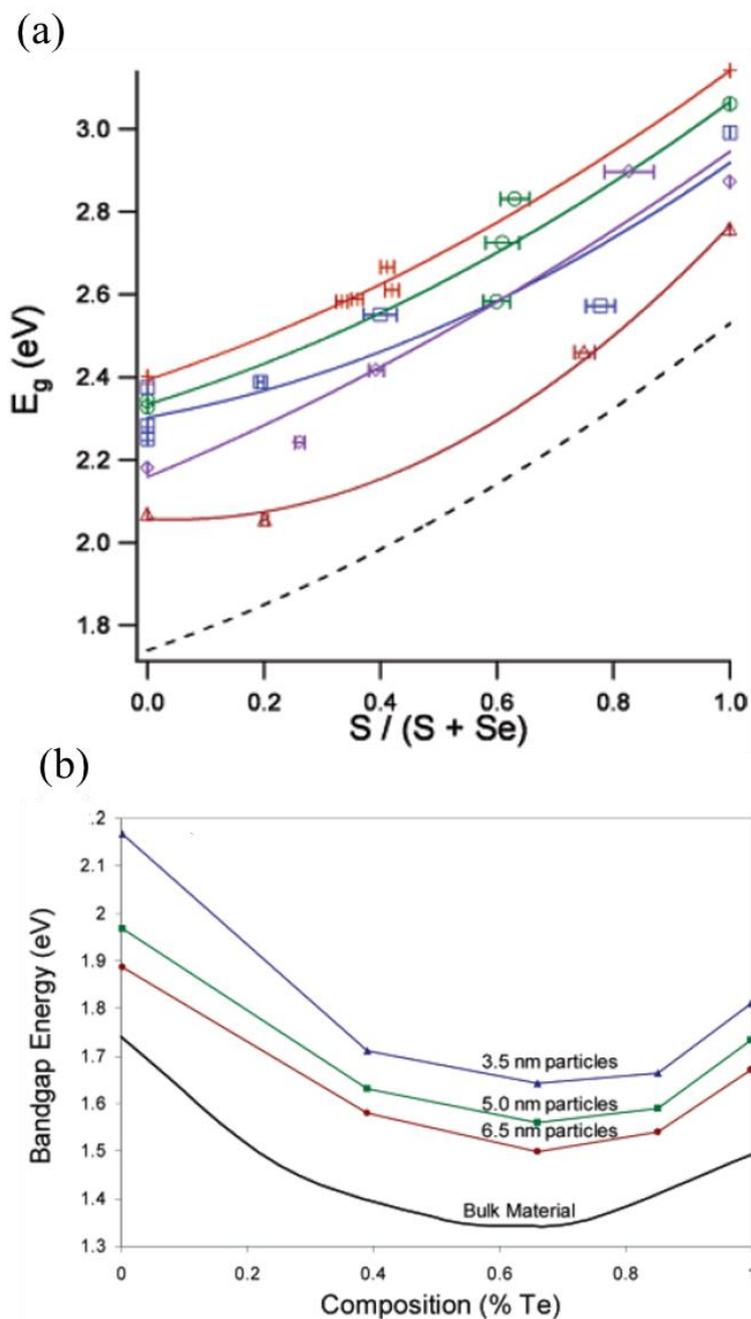


Figure 2-5. Energy band gaps of (a) $Cd(Se_{1-x}S_x)$ ^[24], (b) $Cd(Te_xSe_{1-x})$ ^[26] as a function of composition, x .

2-3-2-1 EMA 法で使用する混晶半導体の物性値

前節で述べたように、EMA 法では半導体の E_g 、 m_e^* 、 m_h^* とキャッピングに使用する界面活性剤の $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ が必要な物性値となる。 $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ は界面活性剤に固有の値であるので、以下に混晶量子ドットに対する計算で使用する E_g 、 m_e^* 、 m_h^* のパラメーターの決定方法について説

明する。 AB_xC_{1-x} のような二元混晶半導体のエネルギーバンドギャップは、一般に次のように記述される。

$$E_g(x) = xE_g(AB) + (1-x)E_g(AC) - b(1-x)x \quad (2-11)$$

ここで、 $E_g(AB)$ および $E_g(AC)$ は、それぞれ半導体 AB および AC のエネルギーバンドギャップであり、 b はボーイングパラメーターである^[29]。EMA 法の妥当性を検討する $Cd(Se_{1-x}S_x)$ および $Cd(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶では、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ のエネルギーバンドギャップ E_g と混晶のボーイングパラメーター b ^[30] は、実験的に明らかになっているのでその値を使用する。 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ の m_e^* および m_h^* の報告値はあるが、混晶については報告されていないので、次式に示すように構成する 2 つの材料の有効質量のモル分率加重平均であると仮定した。

$$m^*(x) = xm^*(AB) + (1-x)m^*(AC) \quad (2-12)$$

ここで、 $m^*(AB)$ および $m^*(AC)$ は、それぞれ半導体 AB および AC の有効質量、 $m^*(x)$ は $A(B_xC_{1-x})$ 混晶の有効質量である。

$Cd(Se_{1-x}S_x)$ および $Cd(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットの光学的ギャップの実測値は、オレイン酸およびヘキサデシルアミンをそれぞれ界面活性剤に使用しているため、オレイン酸では $\Delta E_{(LUMO-HOMO)} = 4.35$ eV、ヘキサデシルアミンでは $\Delta E_{(LUMO-HOMO)} = 4.13$ eV とした^[25,26]。本計算で使用したこれらのパラメーターを Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Energy band gap of bulk material, E_g , effective masses of electrons and holes m_e^* and m_h^* , respectively, and bowing parameter, b , used for calculations. ZB and WZ respectively denote zinc blende and wurtzite type phases.

	Alloy system							
	$Cd(Se_{1-x}S_x)$		$Cd(Te_{1-x}Se_x)$		$Zn(Te_{1-x}Se_x)$		$Zn(Te_{1-x}S_x)$	
	$CdSe$ (ZB)	CdS (ZB)	$CdTe$ (ZB)	$CdSe$ (WZ)	$ZnTe$ (ZB)	$ZnSe$ (ZB)	$ZnTe$ (ZB)	ZnS (ZB)
m_e^*/m_0	0.13 ^[8]	0.140 ^[31]	0.096 ^[32]	0.13 ^[33]	0.09 ^[34]	0.16 ^[35]	0.09 ^[34]	0.39 ^[36]
m_h^*/m_0	0.45 ^[8]	0.51 ^[31]	0.4 ^[37]	0.45 ^[33]	0.6 ^[34]	0.75 ^[35]	0.6 ^[34]	1.76 ^[31]
E_g / eV	1.74 ^[38]	2.55 ^[39]	1.47 ^[40]	1.69 ^[40]	2.25 ^[41]	2.72 ^[42]	2.25 ^[41]	3.83 ^[43]
b / eV	0.28 ^[30]		0.75 ^[30]		1.45 ^[19]		3.83 ^[20]	

2-3-2-2 Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)およびCd($\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$)混晶量子ドットの計算結果とその妥当性

Figure 2-6(a)に、 $x=0, 0.39, 0.59$ および 1 の Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)混晶量子ドットに対して計算した光学ギャップの粒子サイズ依存性を示す。図中にはこれまでに報告されている実測データ(図中の点)^[24,25]を併記している。実線で示した計算値と実験値は非常に良く一致しており、両者の差異は ~ 100 meVであった。Fig 2-6(b)には、粒子サイズが2.5 nm、3.0 nm、4.5 nmのCd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)混晶量子ドットについて計算した光学ギャップの組成依存性をバルク混晶のそれ(図中黒線)とともに示す。計算値は実験値と良い一致を示しており、EMA 法は Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$)混晶量子ドットのようなバンドギャップボーイングが小さい混晶量子ドットの光学ギャップを十分再現することが明らかとなった。

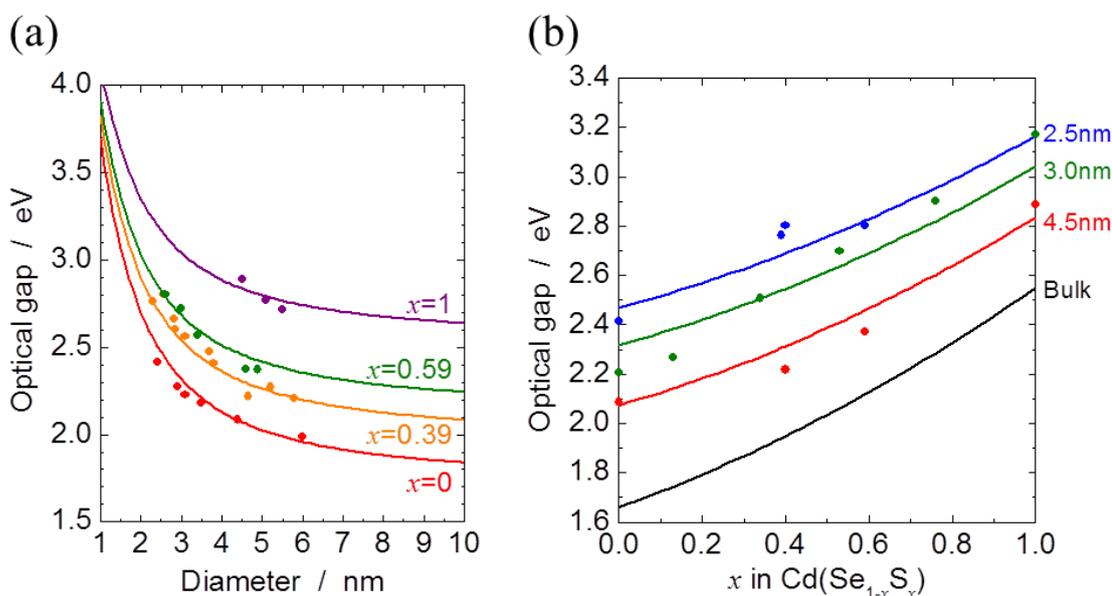


Figure 2-6. Comparison of calculated optical gap of Cd($\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$) alloyed QDs (solid lines) with experimental values (dots). (a) Size dependent optical gap for the alloyed QDs with $x = 0, 0.39, 0.59$ and 1 . (b) Composition dependence optical gap of alloyed QDs with 2.5, 3.0, and 4.5 nm diameter. Black line indicates composition dependence of optical band gap of bulk materials for comparison. Experimental data are extracted from refs. [24] and [25].

Figure 2-7(a)は $x=0, 0.34$ および 1 の Cd($\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$)混晶量子ドットに対して計算した光学ギャップの粒子サイズ依存性である。図中にはこれまでに報告されている実測データ(図中の点)^[25-27]を併記している。Cd($\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$)($x=0.34$)では計算値は実測値よりも約 300 meV 大きく、一致の度合いが小さいが、全体としては計算値が実測値と 100 meV 以内の範囲で一致している。また、Fig 2-

7(b)に示す光学ギャップの組成依存性の計算結果においても、計算値は実測された組成依存性を良く再現している。これらの結果から、Cd(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットのような巨大バンドギャップボーイングを生じる混晶の量子ドットにおいても、本方法が十分に適用できることを示している。

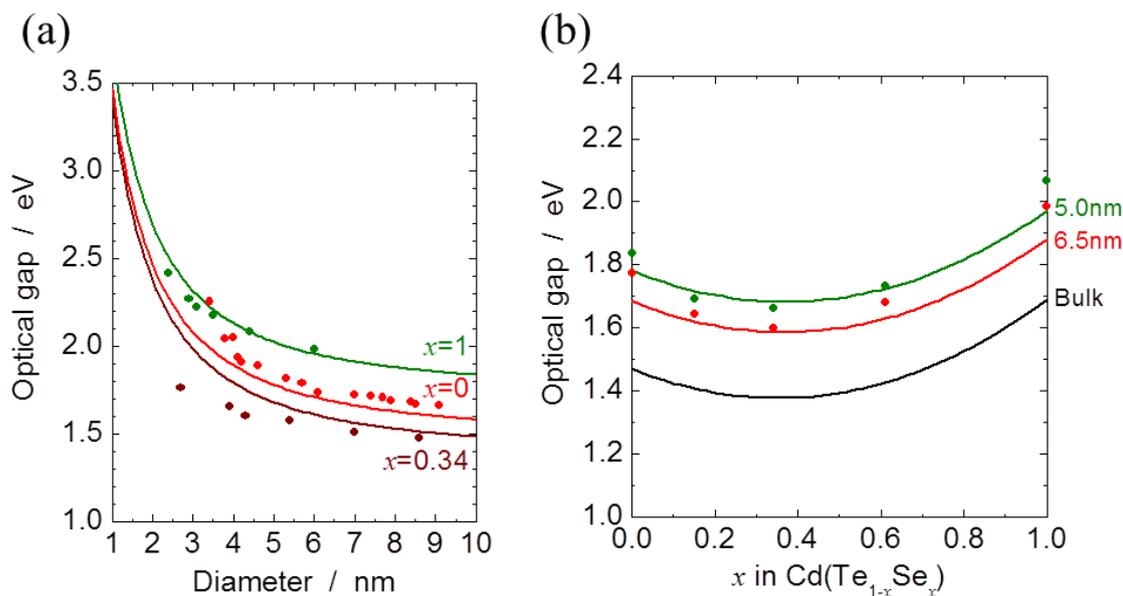


Figure 2-7. Comparison of calculated optical gap of Cd(Te_{1-x}Se_x) alloyed QDs (solid lines) with experimental values (dots). (a) Size dependent optical gap for the alloyed QDs with $x = 0, 0.34,$ and 1 . (b) Composition dependence optical gap of alloyed QDs with 5.0 and 6.5 nm diameter. Black line indicates composition dependence of optical band gap of bulk materials for comparison. Experimental data are extracted from refs. [25], [26], and [27].

(2-11)式や(2-12)式で決定したバンドギャップと有効質量を用いた EMA 法で、Cd(Se_{1-x}S_x)混晶のようにバンドギャップボーイングが小さい混晶だけでなく、Cd(Te_{1-x}Se_x)混晶のように巨大バンドギャップボーイングを生じる混晶においても、量子ドットの光学ギャップのサイズや組成依存性をよく再現するという事は、量子ドットにおいてもバルク材料と同様なボーイングが生じる事、加成則で導出される混晶中の電子や正孔の有効質量を用いても大きな誤差を生じないことを示している。本来バンドギャップボーイングは、混晶化による価電子帯や伝導帯の変調により発現する現象であるため、混晶の電子や正孔の有効質量を加成則から導くのは正しくない。しかし、実際には 100meV 程度の範囲内で計算値は実測値を再現しており、(2-11)式や(2-12)式で決定されたパラメーターを使用した EMA 法は、本研究の意図する材料設計の範囲内では光学ギャップのシミュレーションに十分な精度の結果を与えるものと結論できる。有効質量に含まれる誤差が光学ギャップの計算値

に与える誤差については、後節で詳述する。

2-3-3 Zn(Te_{1-x}Se_x) および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットの光学ギャップのサイズおよび組成依存性のシミュレーション

2-3-2 節で述べたように、(2-11)式や(2-12)式で決定したバンドギャップと有効質量を用いた EMA 法で、混晶量子ドットの光学ギャップのサイズや組成依存性が 100 meV 程度の信頼性で再現できることが明らかとなった。本節では、この方法を用いて Zn(Te_{1-x}Se_x) および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットの光学ギャップを計算し、これらの混晶量子ドットの緑色、赤色蛍光体としてのポテンシャルを評価する。

2-3-3-1 EMA 法で使用するパラメーター

ZnTe, ZnSe および ZnS のバンドギャップ E_g と有効質量 m_e^* , m_h^* は既に報告されている値を使用した^[31,34-36,41-43]。Zn(Te_{1-x}Se_x) および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶のバンドギャップは報告されているボーイングパラメーター b から(2-11)式を用いて算出し、有効質量は(2-12)式で算出したものを使用した。本計算で使用したこれらのパラメーターを Table 2-1 に示す。

量子ドットの表面に吸着する界面活性剤は、Zn(Te_{1-x}Se_x) 混晶量子ドットではオレイン酸 ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$)=4.35 eV) を、Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットではオレイルアミン ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$)=4.43 eV) を使用したとし、(2-1)式から閉じ込めポテンシャル V_0 を計算した。

量子ドットの直径は 1~10 nm の範囲で計算を行った。

2-3-3-2 Zn(Te_{1-x}Se_x) および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットの計算結果

Figure 2-8(a), (b) に、大きさ 2~9 nm の Zn(Te_{1-x}Se_x) および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットに対して計算した光学ギャップ組成依存性を示す(図中の点はバルク混晶半導体のエネルギーバンドギャップの実測値^[20,44,45]、黒線は(2-11)式で与えられる曲線)。図中の赤、緑の太線は、BT.2020 で規定されている赤色光、緑色光のエネルギーを表している。

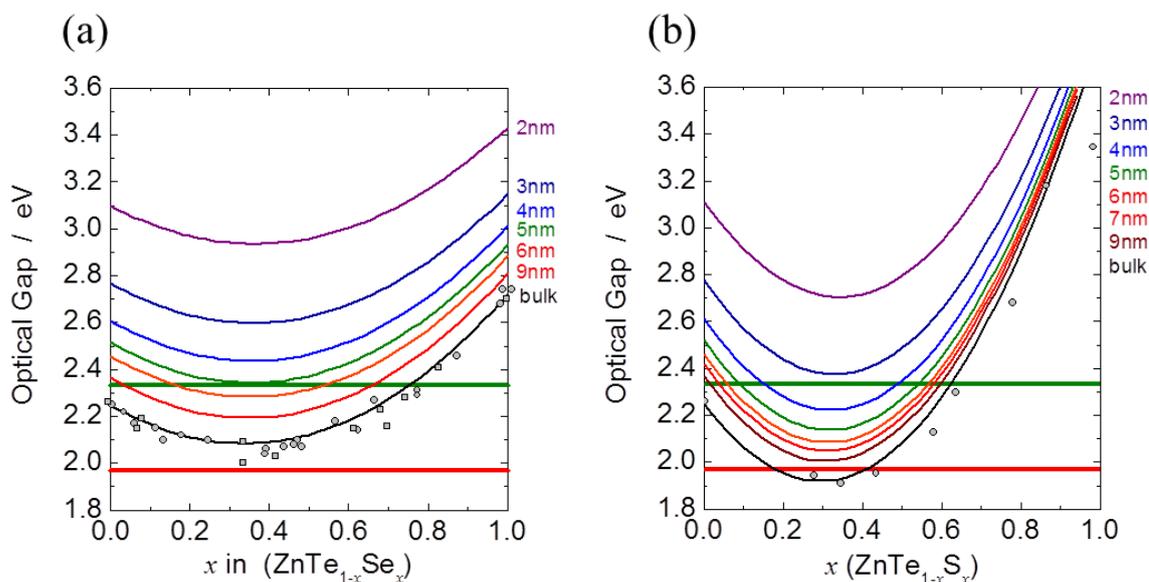


Figure 2-8 Composition dependence of calculated optical gap of (a) Zn(Te_{1-x}Se_x) and (b) Zn(Te_{1-x}S_x) alloyed QDs. Diameters of QDs are indicated as numbers with the same color. Blue, green and red thick lines respectively indicate the light wavelengths recommended by BT.2020 (467, 532, and 630 nm, respectively). Black open dots and line indicate composition dependence of optical band gap of bulk materials from refs. ^[44], ^[45], and ^[20] for comparison.

Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットでは(Figure 2-8(a))、光学ギャップが緑色のエネルギーよりも小さくなるサイズと組成が存在し、この混晶量子ドットが緑色蛍光体としてのポテンシャルを有することが明らかとなった。また、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットでは、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットよりも広いサイズと組成において光学ギャップが緑色のエネルギーよりも小さくなっている(Figure 2-8(b))。また、赤色のエネルギーにも迫るサイズと組成が存在し、この混晶量子ドットが赤色蛍光体としての可能性を有することが明らかとなった。

2-3-2-2節で述べたように、混晶の電子や正孔の有効質量を加成則から導くのは本来正しくない。したがって、Figure2-8で示される混晶量子ドットの光学ギャップのシミュレーション結果が、どの程度信頼できるのかを議論しておかなければならない。Ghoshらは、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶半導体における、電子の有効質量 m_e^* のボーイング現象を報告している^[46]。この報告によると、 m_e^* は(2-12)式で表されるモル分率平均の値から最大で10%偏倚する。Zn(Te_{1-x}Se_x)およびZn(Te_{1-x}S_x)混晶半導体における正孔の有効質量 m_h^* のボーイングの研究例はないが、 m_h^* のボーイングは m_e^* よりも大きくなることが予想される。なぜなら、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶半導体では主にTe 5pとSe 4p軌道が、

Zn(Te_{1-x}S_x)混晶半導体では主に Te 5p と S 3p 軌道が価電子帯の形成に寄与するが、これらの p 軌道間の強い相互作用が、価電子帯の上端を変調して、巨大バンドギャップボーイングが起きるためである。そこで、(2-12)式から得られる m_e^* 、 m_h^* の値を±20%の範囲で変化させそれぞれに対する光学ギャップを計算し、光学ギャップが m_e^* 、 m_h^* の変化に対してどの程度敏感であるかを検討した。Zn(Te_{0.62}Se_{0.38})の混晶量子ドットの場合、(2-12)式から求められる有効質量は $m_e^*=0.1166$ 、 $m_h^*=0.6570$ である。粒子サイズが 3~6 nm の量子ドットに対して m_e^* のみ、あるいは m_h^* のみをそれぞれ±20%の範囲で変化させた時の計算結果を Figure 2-9(a)(b)に示す。

光学ギャップの変化は、±20%の m_e^* の変化に対して最大 21 meV、±20%の m_h^* の変化に対しては最大で 46 meV となっている。光学ギャップが最も変化した直径 3 nm の量子ドットの計算で m_h^* を変動したケースでも、 m_h^* を±40%変動させた場合でも、光学ギャップの変化は 100 meV 以内に留まっており、有効質量の変動が計算される光学ギャップにそれほど大きな違いをもたらさないことが示された。本研究では、緑色および赤色発光する量子ドットの組成とサイズの見積りに計算結果を利用するので、100 meV 程度の誤差があったとしても十分議論に耐える。このことを踏まえて、以下には緑色、赤色蛍光体となりうる Zn(Te_{1-x}Se_x)および Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットの組成とサイズを議論する。

光学ギャップの組成とサイズに対する依存性がどのようなものとなっているかをよりわかりやすくするために、光学ギャップのエネルギーに対応する光の色を表し、組成とサイズに対する二次元マッピングで表したものが Figure 2-10(a)(b)である。直径 10 nm 以下の大きさを想定すると、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットの光学ギャップは黄緑色より高エネルギーの可視光(2.2~3 eV)を、Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットでは可視光全域(2~3 eV)をカバーできることがよくわかる。量子ドットからの発光エネルギーは、光学ギャップのエネルギーよりストークスシフトに相当するエネルギーだけ小さい。量子ドットのストークスシフトは、閉じ込め効果の大きい、即ちサイズが小さい量子ドットほど大きく、II-VI 化合物半導体量子ドットのストークスシフトは概ね 50~150 meV の範囲にある^[25]。Figure 2-8 には、100 meV のストークスシフトを仮定したときに BT.2020 に規定された RGB の発光^[47]を実現するサイズと組成を白点線で示した。ホットソープ法で合成される量子ドットの直径は、3~6 nm の範囲が最も一般的であるので、この範囲の大きさに議論を限定すると、 $0.02 \leq x \leq 0.68$ の Zn(Te_{1-x}Se_x)および $0.01 \leq x \leq 0.2$ あるいは $0.45 \leq x \leq 0.61$ の Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットでは緑色発光が、 $0.26 \leq x \leq 0.37$ の Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットでは赤色発光が十分期待できることを示している。

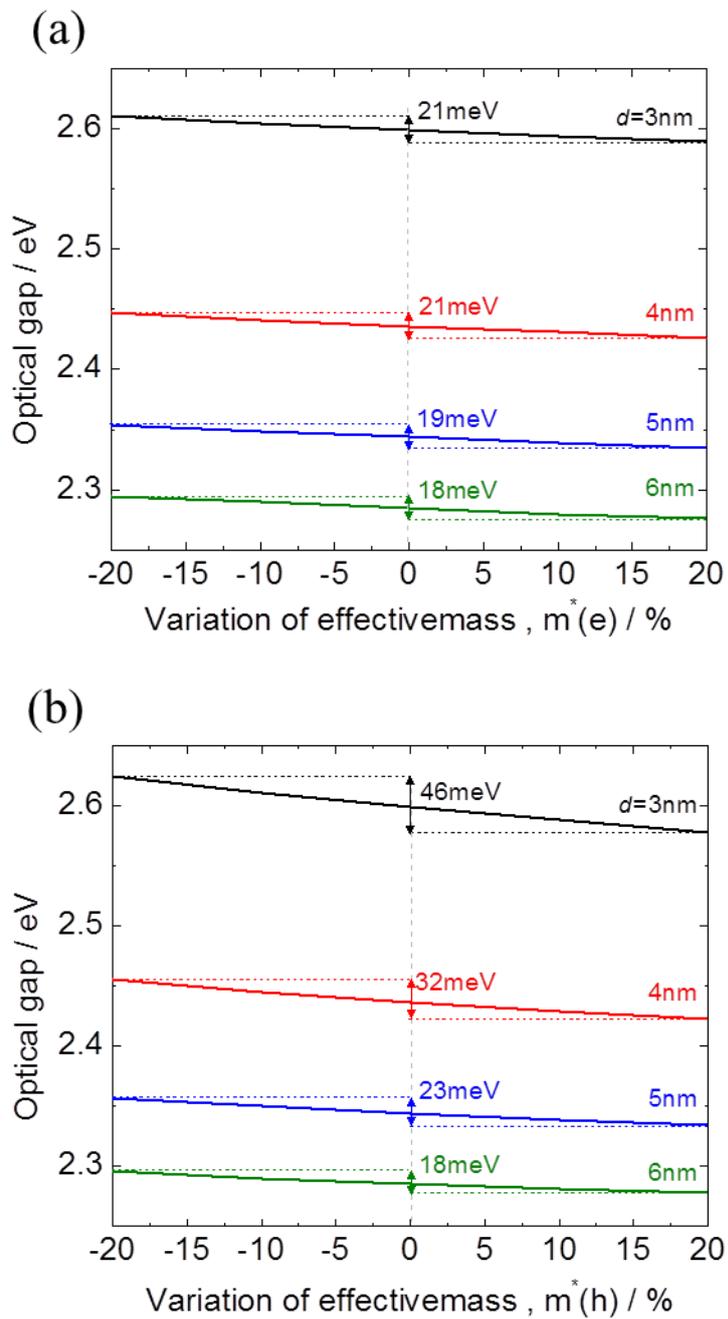


Figure 2-9. Sensitivity of Effectivemass dependence of calculated optical gap of Zn(Te_{0.62}Se_{0.38}) alloyed QDs. Diameters of QDs are 3 nm(black), 4 nm(red), 5 nm(blue), and 6 nm(green). In the case where (a) m_e^* was varied with keeping m_h^* const, (b) m_h^* was varied with keeping m_e^* const.

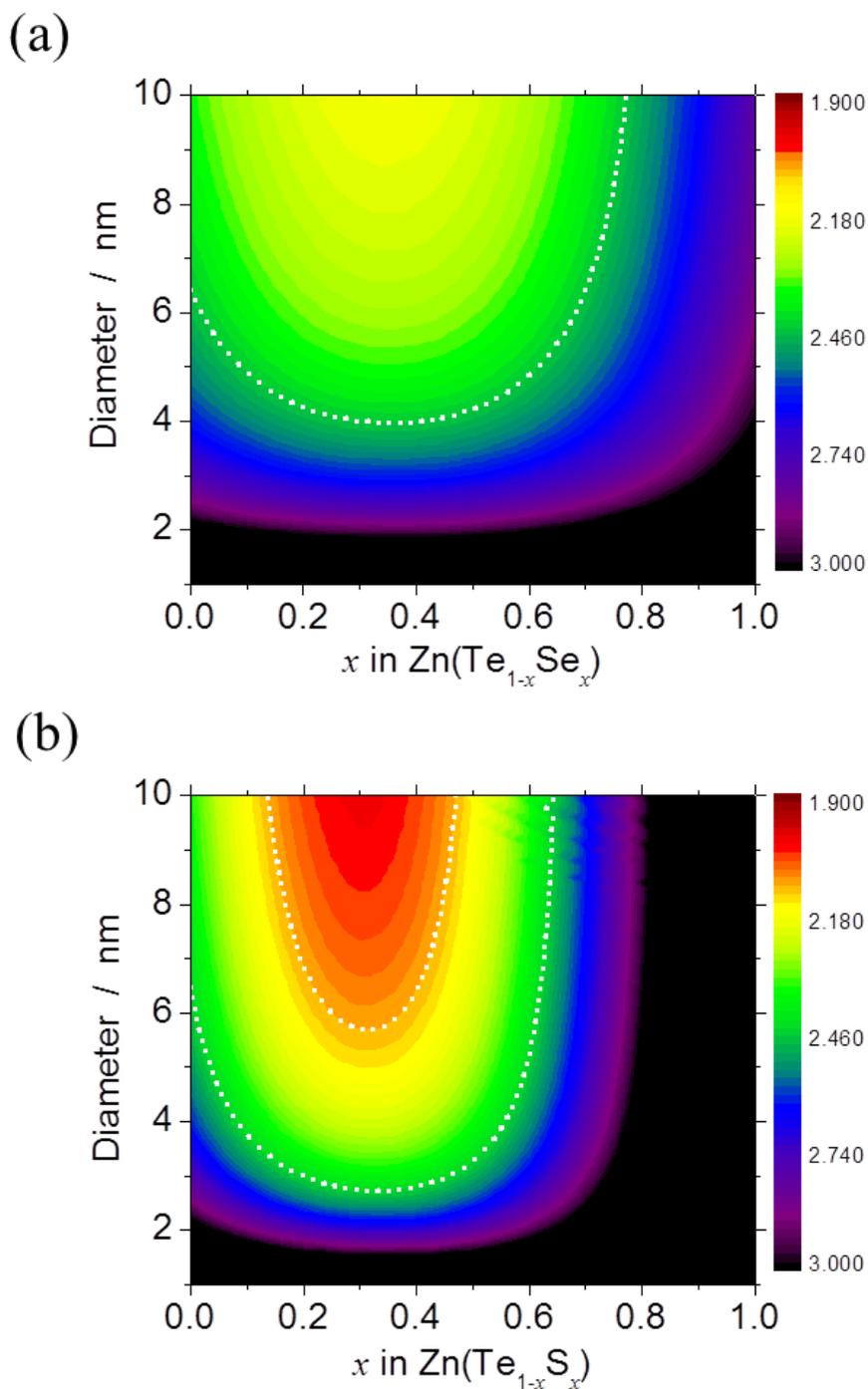


Figure 2-10. Two dimensional contour plots of optical gap of (a) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ and (b) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ alloyed QDs as a function of composition and size. Colors correspond to the energy indicated by the color bar. White dotted lines indicate size and composition of alloyed QDs expected to emit blue, green and red light assuming a 100 meV of Stokes shift.

2-4 結言

ある種の組み合わせの混晶半導体で発現する巨大バンドギャップボーイングを利用した、緑色、赤色発光するカドミウムを含まない新たな量子ドット蛍光体の開発の一環として、本章ではそれに適する混晶半導体を設計した。その結果、緑色、赤色蛍光体となる材料は存在しないと諦められていた II-VI 化合物半導体の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶を、その可能性を有する材料として挙げるに至った。これらの混晶量子ドットの光学ギャップの組成およびサイズ依存性を EMA 法により計算し、BT.2020 で規定された赤色、緑色発光を実現できる組成とサイズを検討した。その結果、直径が 3~6 nm の範囲の量子ドットを想定すると、 $0.02 \leq x \leq 0.68$ の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $0.01 \leq x \leq 0.2$ あるいは $0.45 \leq x \leq 0.61$ の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットからは緑色発光が、 $0.26 \leq x \leq 0.37$ の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットからは赤色発光が十分期待できることが明らかとなった。これまでのところ、このような組成や大きさの $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ および $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ 混晶量子ドットが作製された例はないので、これら混晶量子ドットを提供する合成方法の開発が望まれる。

参考文献

- [1] Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*; 1998.
- [2] Mashford, B. S.; Stevenson, M.; Popovic, Z.; Hamilton, C.; Zhou, Z.; Breen, C.; Steckel, J.; Bulović, V.; Bawendi, M.; Coe-Sullivan, S.; Kazlas, P. T. *Nat. Photonics* **2013**, 7, 407–412.
- [3] Shirasaki, Y.; Supran, G. J.; Bawendi, M. G.; Bulović, V. *Nat. Photonics* **2013**, 7 (1), 13–23.
- [4] Chen, H.; He, J.; Wu, S.-T. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, 23 (5), 1900611.
- [5] Lee, E.; Wang, C.; Hotz, C.; Hartlove, J.; Yurek, J.; Daniels, H.; Luo, Z.; Zehnder, D. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **2016**, 47 (1), 549–551.
- [6] Xie, B.; Hu, R.; Luo, X. *J. Electron. Packag.* **2016**, 138 (2), 20803-1-020803–020813.
- [7] Steckel, J. S.; Ho, J.; Hamilton, C.; Xi, J.; Breen, C.; Liu, W.; Allen, P.; Coe-Sullivan, S. *J. Soc. Inf. Disp.* **2015**, 23 (7), 294–305.
- [8] Anc, M. J.; Pickett, N. L.; Gresty, N. C.; Harris, J. A.; Mishra, K. C. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (2), R3071–R3082.
- [9] Coe-Sullivan, S.; Liu, W.; Allen, P.; Steckel, J. S. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, 2 (2), R3026–R3030.
- [10] Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3076–3080.
- [11] Bi, W. G.; Tu, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70 (12), 1608–1610.

- [12] Bhat, R.; Caneau, C.; Salamanca-Riba, L.; Bi, W.; Tu, C. *J. Cryst. Growth* **1998**, *195*, 427–437.
- [13] Winiarski, M. J.; Polak, M.; Scharoch, P. *J. Alloys Compd.* **2013**, *575*, 158–161.
- [14] Krijn, M. P. C. M. *Semicond. Sci. Technol.* **1999**, *6* (1), 27–31.
- [15] Su, C. H.; Palosz, W.; Zhu, S.; Lehoczky, S. L.; Grzegory, I.; Perlin, P.; Suski, T. *J. Cryst. Growth* **2002**, *235* (1–4), 111–114.
- [16] Shan, W.; Walukiewicz, W.; Ager, J.; Haller, E.; Geisz, J.; Friedman, D.; Olson, J.; Kurtz, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (6), 1221–1224.
- [17] Bellaiche, L.; Wei, S.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (24), 17568–17576.
- [18] Lalhriatualaa; Agarwal, P. *J. Electron. Mater.* **2015**, *44* (10), 3341–3353.
- [19] Su, C.-H.; Feth, S.; Zhu, S.; Lehoczky, S. L.; Wang, L. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (9), 5148–5152.
- [20] Yu, Y. M.; Nam, S.; Rhee, J. K.; O, B.; Lee, K. S.; Choi, Y. D. *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 521–526.
- [21] Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [22] Nanda, K. K.; Kruis, F. E.; Fissan, H.; Behera, S. N. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95* (9), 5035–5041.
- [23] Pellegrini, G.; Mattei, G.; Mazzoldi, P. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (7), 73706-1-073706–073708.
- [24] Swafford, L. A.; Weigand, L. A.; Bowers, M. J.; McBride, J. R.; Rapaport, J. L.; Watt, T. L.; Dixit, S. K.; Feldman, L. C.; Rosenthal, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12299–12306.
- [25] Garrett, M. D.; Dukes, A. D.; McBride, J. R.; Smith, N. J.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (33), 12736–12746.
- [26] Bailey, R. E.; Nie, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–7106.
- [27] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854–2860.
- [28] Murray, C. B.; Norris, D.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (4), 8706–8715.
- [29] Moon, C.; Wei, S.; Zhu, Y. Z.; Chen, G. D. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 233202-1-233202–233204.
- [30] Wei, S. H.; Zhang, S. B.; Zunger, A. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (2000), 1304–1311.
- [31] Karazhanov, S. Z.; Lew Yan Voon, L. C. *Semiconductors* **2005**, *39* (2), 161–173.
- [32] Kanazawa, K. K.; C.Brown, F. *Phys. Rev.* **1964**, *135* (6A), A1757–A1760.
- [33] Wheeler, R. G.; Dimmock, J. O. *Phys. Rev.* **1962**, *125* (6), 1805–1815.

- [34] Nahory, R. E.; Fan, H. Y. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17* (5), 251–253.
- [35] Merz, J. L.; Kukimoto, H.; Nassau, K.; Shiever, J. W. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (2), 545–556.
- [36] Cardona, M. J. *Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 1543–1555.
- [37] Segall, B.; Marple, D. T. F. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds. (edited by M. Aven and J. S. Prene)*, John Wiley, p. 317; 1967.
- [38] Mathe, M. K.; Cox, S. M.; Flowers, B. H.; Vaidyanathan, R.; Pham, L.; Srisook, N.; Happek, U.; Stickney, J. L. *J. Cryst. Growth* **2004**, *271*, 55–64.
- [39] Weinstein, M.; Wolff, G. A. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (2A), A633–A637.
- [40] Tai, H.; Nakashima, S.; Hori, S. *Phys.stat.sol.* **1975**, *30*, K115–K119.
- [41] Nahory, R. E.; Fan, H. Y. *Phys. Rev.* **1967**, *156* (3), 825–833.
- [42] HITE, G. E.; MARPLE, D. T. F.; AVEN, M.; SEGALL, B. *Phys. Rev.* **1967**, *156* (3), 850–859.
- [43] Turgut, G.; Keskenler, E. F.; Aydin, S.; Doğan, S.; Duman, S.; Sönmez, E.; Esen, B.; Düzgün, B. *Mater. Lett.* **2013**, *102–103*, 106–108.
- [44] Brasil, M. J. S. P.; Nahory, R. E.; Turco-Sandroff, F. S.; Gilchrist, H. L.; Martin, R. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58* (22), 2509–2511.
- [45] Kamata, A.; Yoshida, H.; Chichibu, S.; Nakanishi, H. *J. Cryst. Growth* **1997**, *170*, 518–522.
- [46] Ghosh, A. K.; Som, K. K.; Chatterjee, S.; Chaudhuri, B. K. *Phys Rev B* **1995**, *51* (8), 4842–4848.
- [47] *BT.2020 Param. values ultra-high Defin. Telev. Syst. Prod. Int. Program. Exch. No.*
(www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en).

第3章 混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)量子ドットの合成と光学特性

3-1 緒言

第2章での研究から、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットが緑色蛍光体として有望であることを提唱し、EMA法によるシミュレーションから、粒子径が3~6 nmの量子ドットであれば0.02 ≤ x ≤ 0.68の組成範囲で緑色発光を実現できる可能性が高いことが示されている。^[1]本章では、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶のコロイダル量子ドットをホットソープ法により合成し、緑色蛍光体としての可能性を実験的に研究する。

ホットソープ法で用いられるII族元素の化学反応性は、元素の種類による違いがそれほど小さくなく、(Cd,Zn)SeのようなII族元素が混合された混晶量子ドットは、広い組成範囲で合成されている^[2-4]。一方、VI族元素の化学的性質は元素により大きく異なるため、Zn(Te,Se)のようなVI族元素が混合された混晶量子ドットはそれほど広い範囲で合成されていない。また、これまでのZn(Te_{1-x}Se_x)コロイダル量子ドットに関する研究では、青色蛍光体の合成を目的としているため、合成されている混晶組成がSe-rich側の非常に狭い範囲に限定されている^[5,6]。第2章での研究によれば、0.02 ≤ x ≤ 0.68のZn(Te_{1-x}Se_x)コロイダル量子ドット、即ちTe-richな組成で緑色発光する可能性が高い。従って、Te-richな組成をカバーする、広い組成範囲のZn(Te_{1-x}Se_x)コロイダル量子ドットを合成できる方法を見出さなければならない。

本章ではTe-richな組成を中心に、広い組成範囲のZn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットが得られる合成方法を検討した。合成した混晶量子ドットの組成や形態、粒子サイズ分布などから合成方法の有用性を評価し、光吸収スペクトルにより実測した光学ギャップの組成およびサイズ依存性から、緑色蛍光体としてのポテンシャルを議論した。実測した光学ギャップの組成およびサイズ依存性をEMA法による計算結果と比較し、混晶量子ドットの光学ギャップに現れるボーイング現象についても議論した。

3-2 実験

3-2-1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

ジエチル亜鉛(Zn(C₂H₅)₂ (ZnEt₂), 52 wt% Zn basis, アルドリッチ)、無水酢酸亜鉛(Zn(CH₃COO)₂ (Zn(ac)₂), 99.99%, アルドリッチ)、セレン粉(Se, 99.99%, アルドリッチ)、テルル粉(Te, 99.997%, アルドリッチ)、トリ-n-オクチルホスフィン((C₈H₁₇)₃P (TOP), ≥96%, 和光純薬工業)、オレイルアミン

第3章 混晶 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの合成と光学特性

($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ (OLA), >98%, アルドリッチ)、オレイン酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (OA), 99%, アルドリッチ)、1-オクタデセン($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (ODE), >90%, 東京化成)、n-ヘキサン(C_6H_{14} , >96%, 和光純薬工業)、クロロホルム(CHCl_3 , 99.8%, 和光純薬工業)、アセトン(CH_3COCH_3 , 99.5%, 和光純薬工業)、トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99.8%, 和光純薬工業)、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%, 今津薬品工業)。

すべての試薬は精製などをせず、市販の状態を用いた。

3-2-2 コロイダル $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの合成

本研究の合成方法は、Jiang らによって報告されている ZnTe 量子ドットの合成法^[7]をベースにし、広い組成範囲の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットが合成できるように修正したものである。

試薬の秤量や混合は N_2 ガスが充填されたグローブボックス中で行い、一部のグローブボックス外での操作は試薬や溶液が大気に触れないように N_2 ガスを充填した密閉容器中で行った。目的とする量子ドットの組成に応じて以下の Method 1 および 2 で述べる 2 つの合成方法を使い分けた。

[Method 1]

Te 源の原料溶液(TOP-Te)は、Te 粉末 1.91 g (15 mmol) を容積 50 mL の三口フラスコに秤量し、そこに 50 mL の TOP を加えた後、Ar ガスを通気しながら 250 °C に加熱して、Te 粉末が完全に溶解して黄透明色になるまで攪拌した。溶解後は室温まで放冷し、これを 0.3 M 原料溶液とした。

Se 源の原料溶液(TOP-Se)は、Se 粉末 1.18 g (15 mmol) を 100 mL バイアルに秤量し、そこに 50 mL の TOP を加え、室温で攪拌して Se 粉末を無色透明になるまで溶解させ、0.3 M 原料液とした。

次に、TOP-Te と TOP-Se の混合液 3.33 mL (Te と Se の合計 mol 数が 1.0 mmol)に、0.105 mL (1.0 mmol)の ZnEt_2 と 0.56 mL の TOP を加え、総量 4 mL として N_2 雰囲気下で十分に混合した。上述の TOP-Te と TOP-Se 混合液 3.33 mL 中の TOP-Se モル比を X_{Se} とし、目的の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットの組成に応じて X_{Se} を変化させた。以上のようにして調製した原料溶液は容積 5 mL のシリンジに装てんした。

6.48 mL の OA と 20 mL の ODE を容積 100 mL の四つ口フラスコ中に混合し、マントルヒーターを使って 120 °C で 30 分間、攪拌しながら減圧下 (~1 kPa) で脱気処理を行った。その後フラスコ内を大気圧の Ar ガスで満たし、Ar ガスを通気しながら 250-310 °C に昇温した。溶液の温度が安定したことを確認した後、シリンジに装てんした調製済み原料溶液をフラスコ内に素早く注入した。反

第3章 混晶 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの合成と光学特性

応溶液は注入前の温度から約 20 °C 低下するので、そのまま溶液温度を保持しながら攪拌を続けた。所定時間保持した後、フラスコをマントルヒーターから外し、冷風をあてながら室温まで冷却した。反応に要した溶液の X_{Se} 、原料溶液の注入温度および量子ドットの成長温度、成長時間をまとめたものを Table 3-1 に示す。

Table 3-1. Synthesis conditions of colloidal $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs.

Sample No.	Synthesis method	Composition of starting solution, X_{Se}	Injection temperature / °C	Growth temperature / °C	Growth time / min.
1	1	0	270	250	30
2	1	0.1	270	250	20
3	1	0.25	290	270	10
4	1	0.30	310	300	30
5	1		310	290	60
6	1		310	290	30
7	1		310	290	10
8	1		290	270	30
9	1		290	270	10
10	1		250	230	10
11	1	0.35	290	270	10
12	1	0.40	290	270	10
13	2	1	-	280	9
14	1	0.50	290	270	30
15	1	0.70	290	270	30
16	1	1	290	270	30

反応溶液からの $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの抽出は、以下の手順で行った。反応溶液 2 mL にヘキサン 1 mL とエタノール 3 mL を加えて量子ドットを凝集させた。凝集物は遠心分離によって分離回収した。回収した凝集物をヘキサン 1 mL に再分散し、再度エタノールを 3 mL 加えて再び凝集させた。この操作を数回繰り返した後、室温で真空乾燥して残留するヘキサンとエタノールを除去し、粉末状の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットとした。

[Method 2]

上記の合成方法により $0 \leq X_{\text{Se}} \leq 0.40$ では閃亜鉛鉱型構造の量子ドットが得られたが、 $0.50 \leq X_{\text{Se}}$ ではウルツ鉱型構造の量子ドットが得られた (Figure 3-2(b))。閃亜鉛鉱型構造の相で統一した評

価をするため、以下の方法で閃亜鉛鉱型の ZnSe 量子ドットを合成した^[8]。

18.3 mg の Zn(ac)₂を 10 mL バイアルに秤量し、そこに 3.5 mL の ODE および 0.330 mL の OLA を加え、60 °C に加温しながら振とう機で攪拌して溶解して Zn 原料溶液とした。63.2 mg の Se 粉末を 10 mL バイアルに秤量し、そこに 2.0 mL の TOP を加え、室温で超音波を照射しながら溶解して Se 原料溶液とした。容量 10 mL バイアルに入った Zn 原料溶液に Se 原料溶液 1.5 mL を加え、十分に攪拌した後、Ar ガスを通気しながら 280 °C に加温したオイルバスに浸漬し、9 分間保持した。その後、バイアルをオイルバスから取り出し室温まで放冷した。反応後の溶液からの ZnSe 量子ドットの抽出は Method 1 と同様の手順で行った。

3-2-3 コロイダル量子ドットの評価方法

結晶相の同定、および格子定数と平均粒子径の算出には、粉末 X 線回折法(XRD : X-Ray Diffraction)を用いた。回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを備えた粉末 X 線回折装置 (Rigaku, RINT2500)を使って、X 線加速電圧 40 kV、電流 375 mA(15 kW)で発生した Cu-K α 線 を無反射石英板上に配置した量子ドット粉末に照射して測定した。平均粒子径 d は、XRD により得られた回折ピークの半値幅(FWHM : Full Width at Half Maximum)から式(3-1)に示すシェラーの式を用いて算出した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-1)$$

ここで、 β は回折ピークの半値幅[rad]、 θ は回折角[rad]、シェラー定数には 0.9^[9]を用いた。(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)の各回折線の $0.9\lambda/\beta$ を $\cos \theta$ に対してプロットし、最小二乗法により決定した近似直線の傾きから平均粒子径 d を求めた。

閃亜鉛鉱型構造を有するバルク Zn(Te_{1-x}Se_x)結晶において、組成 x と格子定数 a の間に Vegard 則が成り立つことが報告されている^[10]。つまり、混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)の格子定数 $a(x)$ は、閃亜鉛鉱型 ZnTe、ZnSe の格子定数 a_{ZnTe} と a_{ZnSe} のモル分率平均と一致し、式(3-2)のように表される。

$$a(x) = (1-x)a_{ZnTe} + xa_{ZnSe} \quad (3-2)$$

ここで、 a_{ZnTe} および a_{ZnSe} はそれぞれ 0.6103 nm^[11]、0.5669 nm^[12]であるので、混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)

の組成 x は、混晶量子ドットの格子定数 $a(x)$ を用いると式(3-3)の様に表される。

$$x = 14.06 - 23.0a(x) \quad (3-3)$$

量子ドットの組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES : Inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy)によっても決定した。ヘキサンに再分散しなくなるまで繰り返し洗浄して抽出した量子ドット約 2.8 mg を 1 M の硝酸 500 μ L とともにテフロン製の容器に入れ、これを耐圧容器に入れた後 200 °C で 10 時間加熱することで完全に溶解した。溶解後の溶液に 14.5 mL の純水を加えて希釈し測定用試料とした。ICP-AES の測定は ICPS-8100(島津製作所)を用い、キャリアガス 0.8 MPa、0.7 L/min、プラズマガス 1.2 L/min、補助ガス 14 L/min とした。原子吸光分析用標準溶液を用いて調整した 10 ppm、50 ppm、100 ppm の標準溶液の強度から、検量線を作製し Zn、Te、Se の各濃度を決定した。

量子ドットの形状やサイズの観察には、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM : High Resolution transmission electron microscopy, JEM-2010, JEOL)を用いた。トルエンに希釈した量子ドットをカーボン支持膜付 Cu グリッド(200mesh, EM Japan)に滴下し、室温で真空乾燥したものを観察用の試料とし、加速電圧 200 kV で観察した。

光吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、クロロホルムに分散した量子ドットを光路長 10 mm の角形石英セル(GL サイエンス社)に投入して測定した。光吸収スペクトルはダブルビーム光方式の分光光度計(U4100, 日立製作所)により、蛍光スペクトルは波長 473 nm の半導体励起固体レーザー光(SSML-473, Shanghai Sancity Laser Technology)を励起光に用い、リニアシリコン CCD アレイを装備した光ファイバマルチチャンネル分光器(USB2000, Ocean Optics)で検出した。

3-3 結果と考察

3-3-1 コロイダル Zn(Te_{1-x}Se_x)量子ドットの性状

反応溶液は、原料溶液をインジェクションした直後に無色透明から褐色透明に変化し、時間の経過と共にその色合いが濃くなった。室温まで冷却した後も濁りが発生することはなかった。また、室温まで冷却した反応溶液は X_{Se} の増大と共に僅かに赤みをおびて $X_{Se} > 0.35$ で再び赤みが減少した (Figure 3-1)。

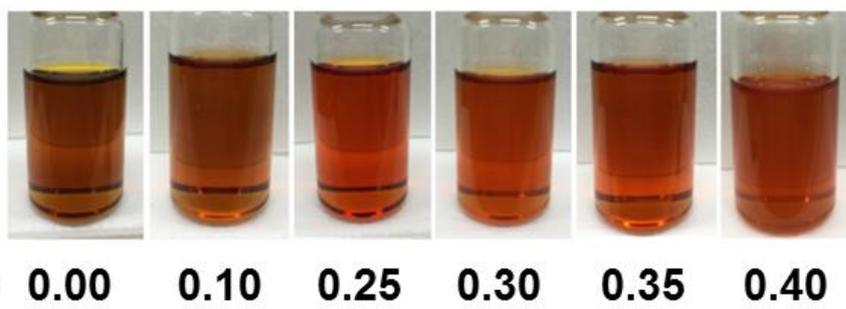


Figure 3-1. As-synthesized colloidal $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs solutions obtained from the reaction solutions with various selenium concentrations, X_{Se} .

Figure 3-2(a)は、 $0 \leq X_{\text{Se}} \leq 0.4$ 、および $X_{\text{Se}}=1$ の溶液から合成した量子ドット(Sample No.1～3,8,11～13)の XRD パターンである。 $X_{\text{Se}}=0$ および 1 では、すべての回折線が閃亜鉛鉱型 ZnTe (JCPDS, #015-0746)、閃亜鉛鉱型 ZnSe (JCPDS, #037-1463)のそれと一致し^[13]、いずれの組成の出発溶液からも閃亜鉛鉱型構造の量子ドットが生成した。 $0 < X_{\text{Se}} < 1$ においても、回折パターンは閃亜鉛鉱型構造のそれと一致し、閃亜鉛鉱型構造の単相の量子ドットを得ることができた。 X_{Se} の増大と共に、(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)回折線はすべて高角度側へシフトし、高角度に現れる回折線ほどそのシフト量は大きかった。 Te^{2+} と Se^{2-} のイオン半径はそれぞれ 0.221 nm、0.198 nm であるので^[14]、イオン半径の小さい Se^{2-} が Te^{2+} を置換することで格子定数が小さくなったためである。この実験結果は混晶化に成功したことを裏付ける結果といえる。一方、Sample No.14～16 については、Figure 3-2(b)に示す様に、ウルツ型構造の量子ドットが生成した。以降では閃亜鉛鉱型構造の量子ドットについて議論を進める。

Figure 3-2(a)の XRD パターンから求めた格子定数 a と式(3-3)を用いて混晶量子ドットの組成 x を算出し、Table 3-2にまとめた。また、同じ試料の ICP-AES 分析から決定された組成 x も併記した。XRD と ICP-AES の両手法で求めたそれぞれの組成 x は非常に良く一致し、格子定数から決定された組成は十分信用できる値であることが示された。従って以降では格子定数から決定した組成 x によって各試料の組成を表すこととする。

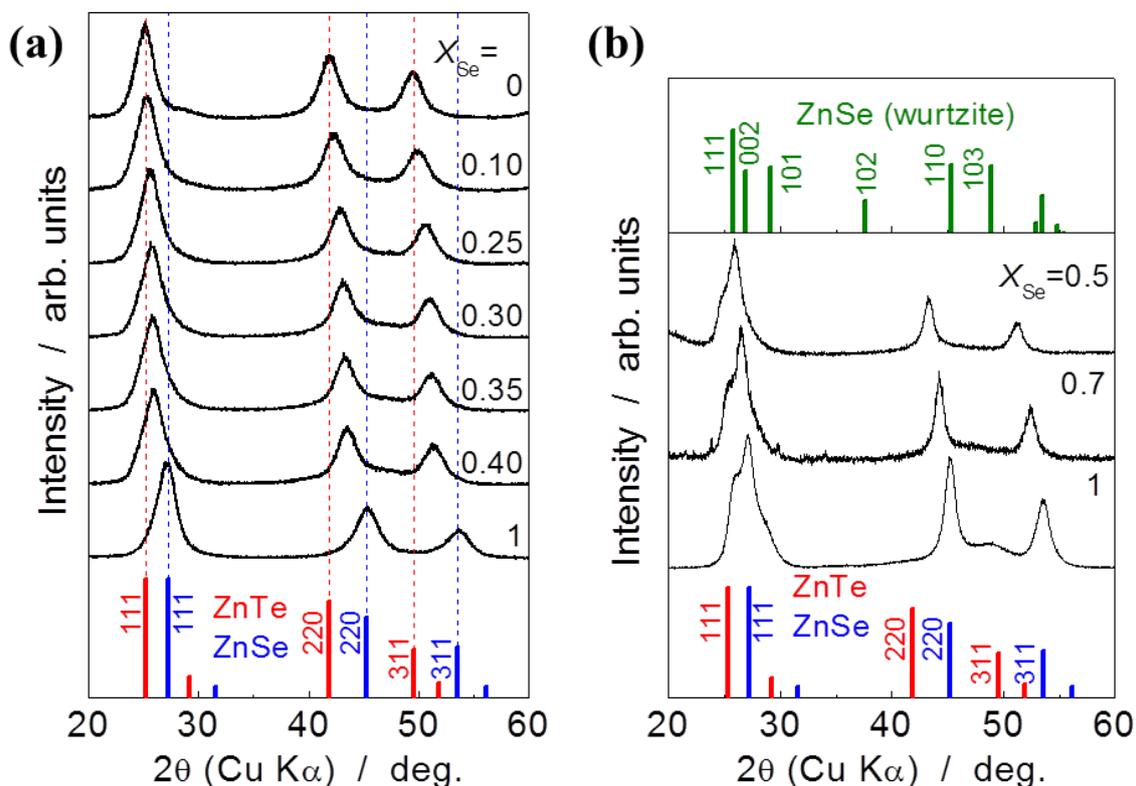


Figure 3-2. Powder XRD profiles of the QDs extracted from the colloidal solutions synthesized from the reaction solutions with various selenium concentrations, X_{Se} . (a) Sample No.1-13 (b) Sample No.14-16. Red and blue bars in the bottom panel respectively indicate diffractions of bulk zincblende-type ZnTe and ZnSe. Green bars in the TOP panel indicate diffractions of bulk wurtzite-type ZnSe.

Table 3-2. Compositions determined by XRD and ICP-AES and average diameters determined by XRD and TEM of Zn(Te_{1-x}Se_x) alloy QDs synthesized from the starting solutions with various Se concentrations, X_{Se} .

X_{Se}	x in Zn(Te _{1-x} Se _x) alloy QDs		Average diameter of alloyed QDs / nm	
	XRD	ICP-AES	XRD	TEM
0	0	0	4.1	3.9
0.10	0.11	0.137	3.9	3.9
0.25	0.28	0.334	3.9	4.0
0.30	0.38	0.411	4.1	3.9
0.35	0.41	0.458	3.9	4.1
0.40	0.48	0.514	3.9	4.0
1	1	1	4.1	—

混晶量子ドットの組成 x を出発原料の組成 X_{Se} に対してプロットしたものを Figure 3-3 に示

す。図より x と X_{Se} とは概ね傾きが 1 の直線関係で表されることが見てとれる。図中に示した▲は、一例としてステアリン酸亜鉛を Zn 原料に用いたホットソープ法で合成された $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ ナノワイヤー^[15]の仕込み組成 X_{Se} と ICP-AES で決定された量子ドットの組成 x の関係をプロットしたものである。ステアリン酸亜鉛を使ったこの実験結果は、溶液中の Se 濃度に対して合成された量子ドット中の Se 濃度が総じて小さくなっていることがわかる。例えば、Se 濃度 X_{Se} が約 0.55 の溶液から合成された量子ドット中の Se 濃度 x は 0.1 にも満たない。従って、このような反応系においては、反応が進むに従って溶液の組成も逐次変化するため、次に合成される量子ドットの組成も変わってしまうことになる。その結果、量子ドット内部には組成の傾斜が生じ、組成的に不均一になることが容易に想像できる。それに対して、本研究で合成された量子ドットにおいては、溶液組成と量子ドット組成がほぼ同じであるので、Se と Te は一定の比率で消費され、反応溶液の組成も常に一定の組成比となっていると推察される。従って組成の傾斜がない、均一性の高い量子ドットが合成できているといえる。このように、広い組成域での混晶化に成功したのは ZnEt_2 を亜鉛源として用いたことが大きく寄与している。研究の初期段階において、Zn 源として、カルボン酸塩やハライド塩を用いた場合、Te や Se 原料に TOP-Te と TOP-Se を用いても、反応中に金属 Te が析出することが頻繁に起こり、混晶量子ドットの組成制御が大きな課題であった。しかし、 ZnEt_2 は高温で TOP-Te や TOP-Se と極めて高い反応性を示すため、Zn に対する Se と Te の反応性が良くバランスされ、広い組成域での混晶化を実現できたと推察する。

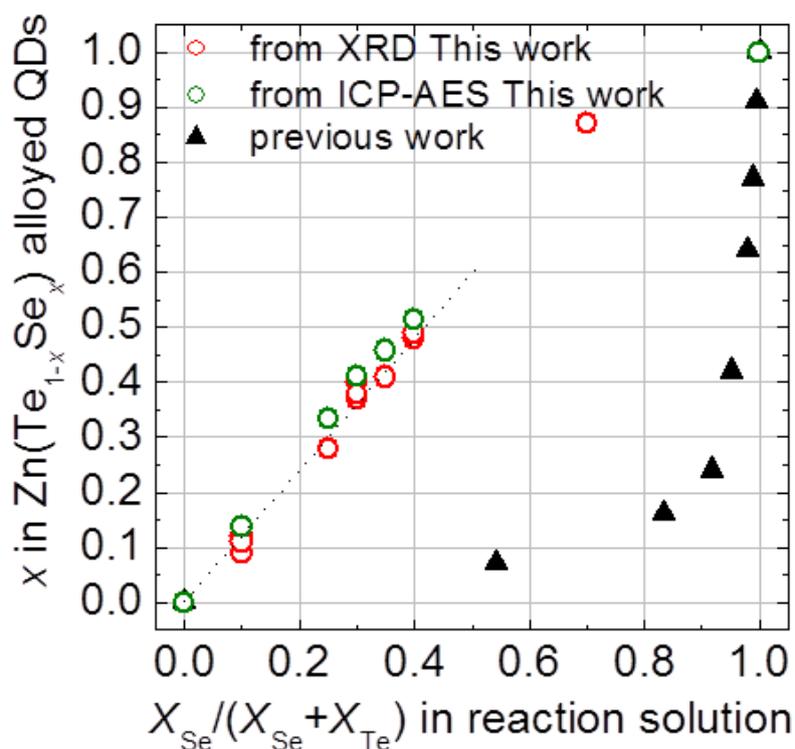


Figure 3-3. Relationship between the compositions of the Zn(Te_{1-x}Se_x) alloy QDs, x , and the starting solution, X_{Se} . Red circles and green circles indicate experimental values from XRD and ICP-AES, respectively, compared with Xu's^[15] experimental values.

Figure 3-4 は HRTEM 像と、それらから求めた粒子サイズ分布である。全般に、量子ドットの分散性は非常に良いとはいえないが、それでも個々の粒子を判別することは可能であり、量子ドットはおおよそ球形であった。また、明瞭な格子縞を観察できることから、合成した量子ドットのクオリティは比較的高いといえる。しかし、所々に格子縞が非連続的な箇所が見られるため、いくらかの点欠陥が含まれるものと推察される。TEM 像より求めた平均粒子サイズと、Figure 3-2(a)の回折線の半値幅から式(3-1)を用いて算出した平均粒子サイズを Table 3-2 にまとめる。両手法で求めた平均粒子サイズは非常に良い一致を示し、いずれも平均粒子サイズが 4.0 ± 0.1 nm であった。回折線から算出した粒子サイズ十分に信用できる値であることが示されたので、以降では XRD から求めた粒子サイズ d によって各試料の粒子サイズを表すこととする。

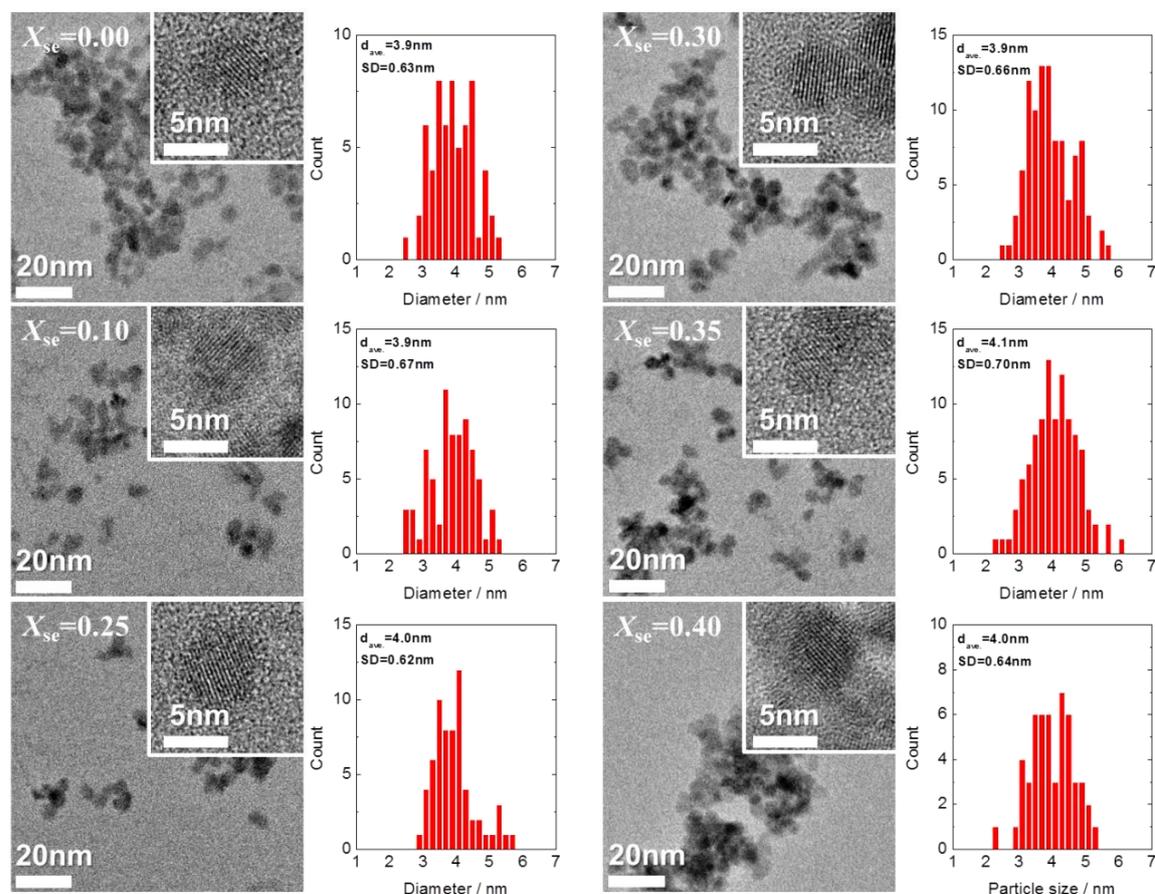


Figure 3-4. HRTEM images and particle size distribution obtained from the HRTEM images of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs obtained. d_{ave} and σ denote average diameter and its standard deviation, respectively.

Figure 3-5 に $X_{\text{Se}}=0.3$ の原料溶液を用いて種々の反応温度や時間(Table 3-1 Sample No. 4~11) で合成した $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの XRD パターンを示す。回折線の半値幅より算出した平均粒子サイズは、図中に記したように 3.5~6.3 nm であった。回折角は粒子サイズが変わっても一定であることからわかるように、量子ドットの組成は $x=0.39 \pm 0.02$ であり、ほとんど一定となった。このように、原料溶液の注入温度、反応温度・時間を変えて合成された混晶量子ドットの組成がほぼ一定に保たれていることから、本研究の方法では粒子の内外部で組成の傾斜がない、均質な量子ドットが得られることが裏付けられた。

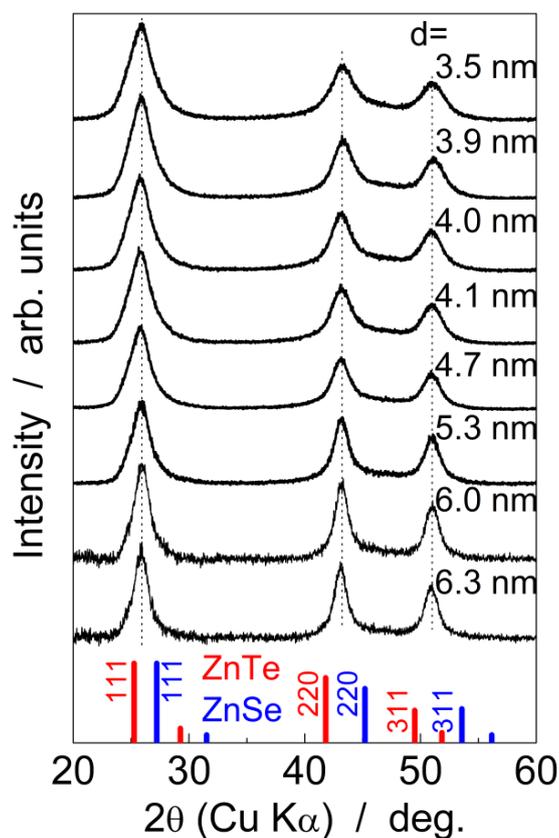


Figure 3-5. Powder XRD profiles of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with an $x=0.39\pm0.02$ extracted from the colloidal solutions synthesized under various conditions. Red and Blue bars in the bottom panel respectively indicate diffractions of bulk zincblende-type ZnTe and ZnSe.

Figure 3-6 に代表的なサンプルの HRTEM 像と、それらから求めた粒子サイズ分布を示す。粒子サイズの増大と共に、サイズ分布がよりブロードになり、個々の粒子形状が、球形から異方性を持つ形状になる傾向が観察された。

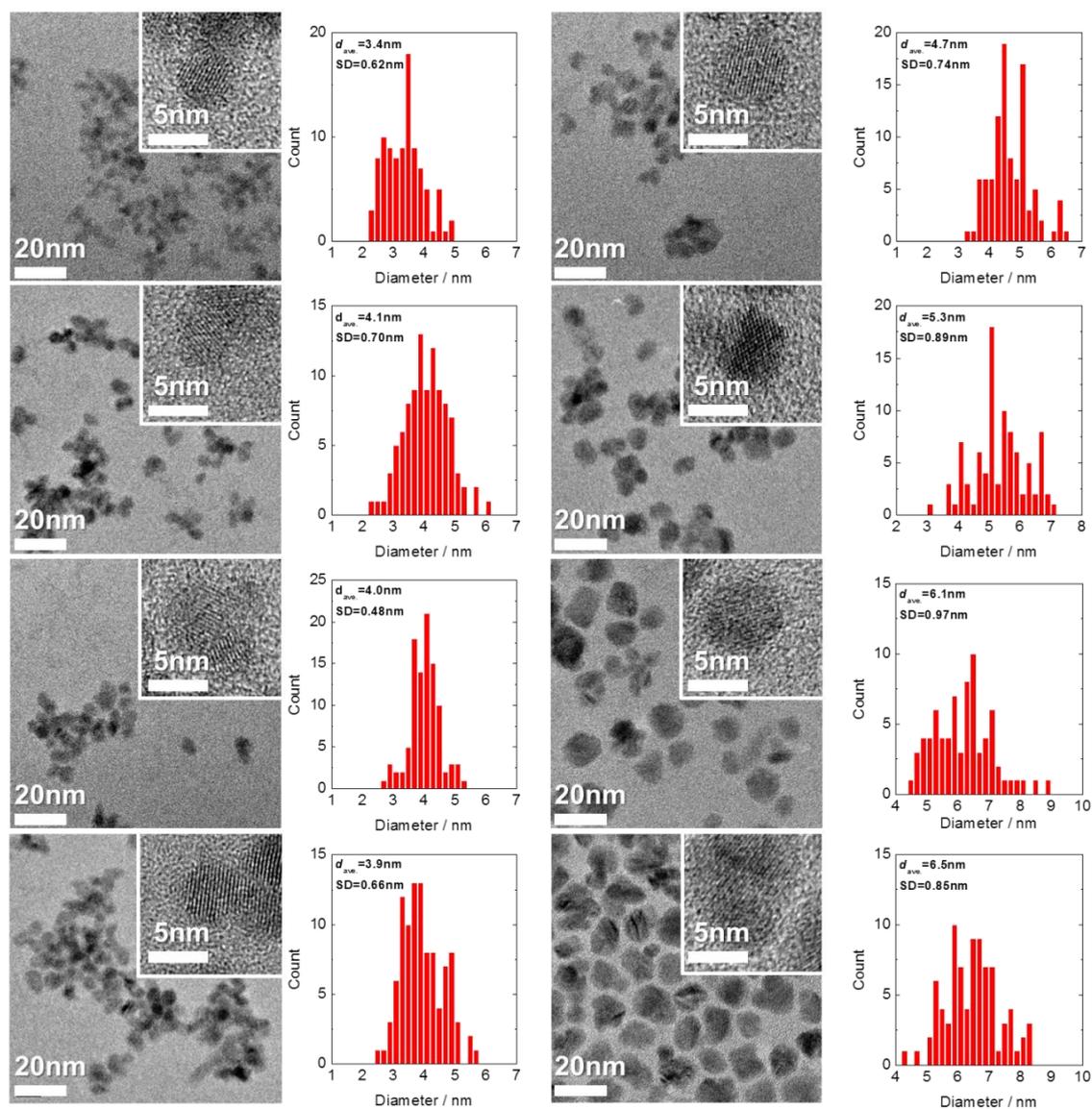


Figure 3-6. HRTEM images and particle size distribution obtained from the HRTEM images of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with an $x=0.39\pm 0.02$. d_{ave} and σ denote average diameter and its standard deviation, respectively.

3-3-2 コロイダル $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの光学特性

Figure 3-7(a)は平均粒子サイズが 4.0 ± 0.1 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 量子ドットの光吸収スペクトルである。量子ドットの光学ギャップに相当する吸収の肩は組成 x の増大と共に $x=0.38$ まで長波長側にシフトし、それ以上の組成では逆に短波長側にシフトした。すべての組成の量子ドットは平均粒子サイズが 4.0 ± 0.1 nm であるので、吸収端のシフトは、量子サイズ効果によるものではなく、組成 x の変化によるものであるといえる。Figure 3-7(a)から求めた各

量子ドットの光学ギャップと組成 x の関係を Figure 3-7(b) に示す。図中には EMA 法により計算した、直径 3, 4, 5 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットの光学ギャップの組成依存性も併せて示している。赤丸でプロットした実測データは、粒子サイズが 4 nm の混晶量子ドットに対する計算結果と 50 meV 以内のずれで一致した。実験的に求めたこれら実測データの 2 次関数フィッティングから、ボーイングパラメーターはバルク同等の $b=1.45$ ^[16] であり、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットにおいても、巨大なボーイングが発現することが明らかとなった。光学ギャップが最小となる $x \approx 0.4$ の組成で、サイズを大きくすれば、BT.2020 で規定された緑色 (2.33 eV) を実現できる。

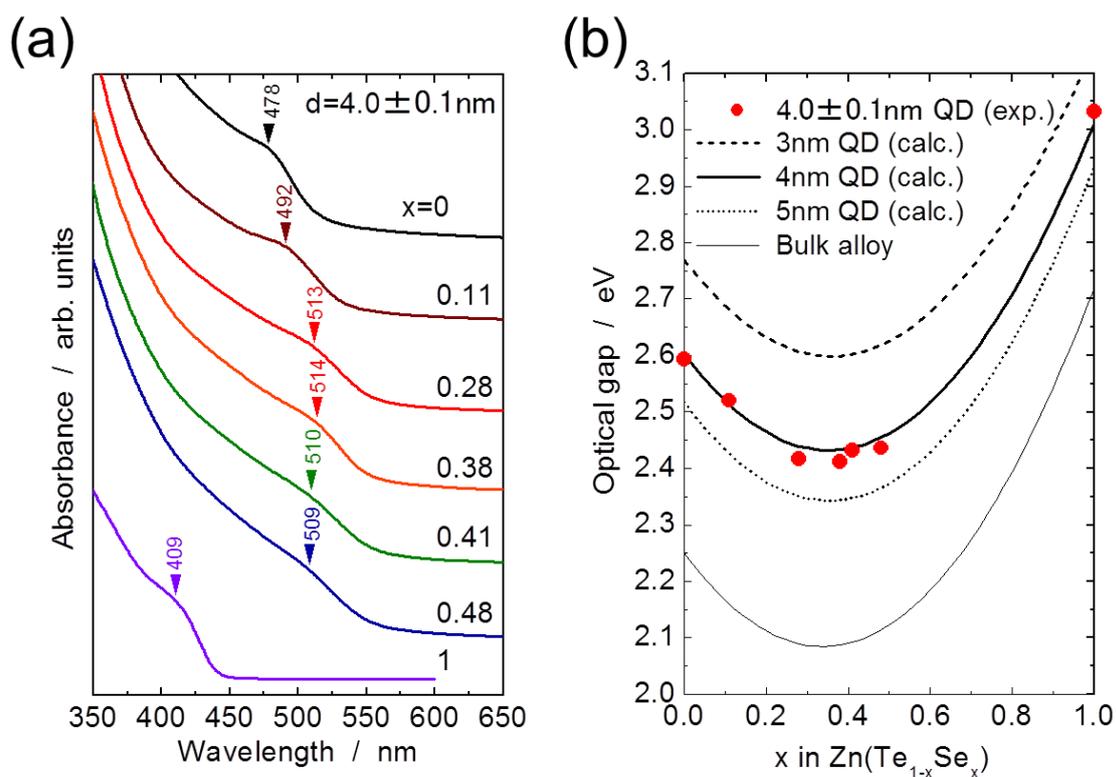


Figure 3-7. (a) Optical absorption spectra of colloidal $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs, of which diameters are 4.0 ± 0.1 nm. Triangles indicate absorption shoulders corresponding to the optical gaps of the QDs. (b) Optical gap of QDs with 4.0 ± 0.1 nm diameter as a function of the composition, x . Red dots indicate experimentally determined optical gap from the absorption spectra. Dashed, thick solid and dotted curves indicate theoretically calculated optical gap of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with 3, 4 and 5 nm diameters, respectively, using finite-depth well EMA. Thin solid curve indicates the optical band gap of bulk $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ alloys.

Figure 3-8(a)は、巨大バンドギャップボーイングによって光学ギャップが最小となる組成の $\text{Zn}(\text{Te}_{0.61}\text{Se}_{0.39})$ 混晶量子ドットにおいて、サイズを 3.5~6.3 nm としたときの光吸収スペクトルである。

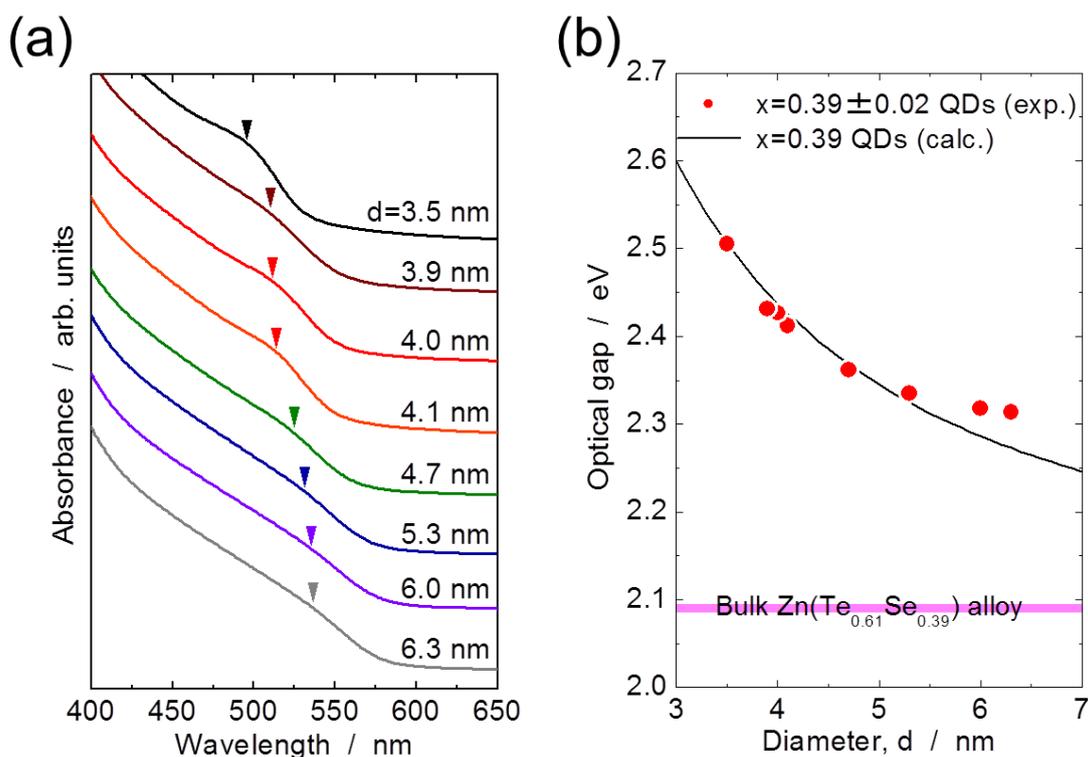


Figure 3-8. (a) Optical absorption spectra of colloidal $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with an $x=0.39 \pm 0.02$ having various diameters. d denotes average diameters of the QDs. (b) Optical gap of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with an $x=0.39 \pm 0.02$ as a function of their average diameters, d . Red dots indicate experimentally determined optical gap from the absorption spectra. Solid line indicates calculated size dependent optical gap of $\text{Zn}(\text{Te}_{0.61}\text{Se}_{0.39})$ QDs using finite-depth well EMA. The light reddish bar indicates the energy band gap of bulk $\text{Zn}(\text{Te}_{0.61}\text{Se}_{0.39})$ alloy.

図中に示した平均粒子サイズの増大と共に吸収の肩は長波長側にシフトした。この光吸収スペクトルから求めた光学ギャップと粒子サイズの間を Figure 3-8(b)に示す。赤丸で示した実測値は、EMA法で計算された光学ギャップの結果と良く一致しており、量子サイズ効果が現れていることがよくわかる。この組成の混晶量子ドットは粒子サイズが 3.5~4.7 nm の範囲で 2.37~2.56 eV(吸収波長にして 485 ~524 nm)の光学ギャップの範囲をカバー

する。(Figure 3-8(b)) 直接遷移型半導体において、励起された電子-正孔のペアは、クーロン力によって束縛され、吸収エネルギーよりも少し小さいエネルギー準位から再結合して発光するため、吸収エネルギーと発光エネルギーの間には僅かな差異が生じる(ストークスシフト)。サイズが3 nm前後の量子ドット場合、ストークスシフトは大きくても100 meV程度^[17]であるので、上述の混晶量子ドットでストークスシフトを100 meVと仮定した場合、電子-正孔の直接再結合による発光が505~547 nmの波長範囲であることを意味する。従って、ITUが定めるBT.2020規格^[18]の次世代ディスプレイが必要とする532 nmの緑色発光は、粒子サイズ~4 nmの $\text{Zn}(\text{Te}_{0.61}\text{Se}_{0.39})$ 混晶量子ドットで達成できるはずである。

しかし残念ながら、本研究で合成した $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットは蛍光発光が観測できなかった(Figure 3-10)。その理由は以下のように推察している。 CuInS_2 系量子ドット^[19,20]や、Se-richな $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドット^[5,6]に関する過去の研究で報告されているように、量子ドット中に点欠陥が含まれる時、それらは高い頻度で輻射再結合の発光中心として振る舞うため、長波長領域でブロードな蛍光を示す。しかし、本研究の混晶量子ドットの場合、欠陥に起因する深い準位からのブロードな蛍光発光も示さなかったことから(Figure 3-10)、結晶内部には発光に至るほどの欠陥がなく、結晶自体の質は良好であると推察される。通常、量子ドットの表面は有機物が配位結合してダングリリングボンドが不活性化されている。しかし、量子ドット材料や界面活性剤の種類、合成プロセスによっては不活性化が不十分となり、それを介した無輻射再結合を起こすことが少なくない。また、結晶表面に存在する欠陥によって現れる表面準位も無輻射再結合の要因となる。本研究の混晶量子ドットが蛍光発光に至らなかったのは、結晶内部の欠陥による励起子の失活ではなく、量子ドット表面での無輻射再結合に起因している可能性が高いと推察した。一般に、量子ドット表面での無輻射再結合を抑制する手段として、量子ドット表面に第2の無機材料(シェル層)を成長させることによって、ダングリリングボンドや表面準位を不活性化する方法がとられる。本研究の混晶量子ドットにおいてもシェルの形成により蛍光発光が実現できると結論づけた。

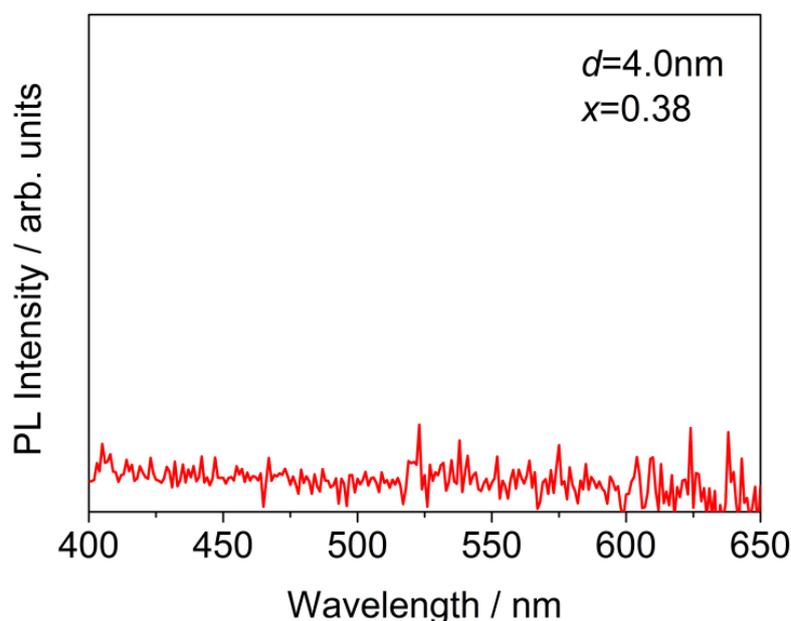


Figure 3-10. Photoluminescence of $\text{Zn}(\text{Te}_{0.62}\text{Se}_{0.38})$ alloy DQs with 4.0nm diameter. QDs dispersed in chloroform loaded into a 10-mm-pathlength SiO_2 glass cuvette was excited by excitation light having a wavelength of 350 nm spectrally separated from a xenon lamp.

3-4 結言

ZnEt_2 を Zn 原料に用いたホットソープ法を用いて、コロイダル $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットを広い組成範囲で合成することに成功した。それらの組成および粒子サイズと光学ギャップの関係を明らかとした。EMA 計算の結果と良く一致し、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶では量子ドットにおいてもバルクや薄膜の混晶結晶と同等の巨大なバンドギャップボーイングを示すことが明らかとなった。

$x \sim 0.35$ 、粒子サイズ 3.5~5 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットは緑色蛍光体として、高いポテンシャルを持つことが明らかとなったが、蛍光発光の観測には至らなかった。結晶内部の欠陥に由来するブロードな発光も観測されないため、電子-正孔は量子ドット表面で無輻射再結合することにより失活していると推察した。量子ドット表面のダングリングボンドや表面準位における無輻射再結合を抑制するために、量子ドット表面へのシェル形成を検討する必要がある。

参考文献

- [1] Asano, H.; Omata, T. *AIP Adv.* **2017**, *7*, 45309-1-045309-7.
- [2] Zhong, X.; Feng, Y.; Knoll, W.; Han, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13559–13563.

- [3] Zheng, Y.; Yang, Z.; Ying, J. Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1475–1479.
- [4] Lee, K. H.; Lee, J. H.; Song, W. S.; Ko, H.; Lee, C.; Lee, J. H.; Yang, H. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7295–7302.
- [5] Li, C.; Nishikawa, K.; Ando, M.; Enomoto, H.; Murase, N. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321*, 468–476.
- [6] Lesnyak, V.; Dubavik, A.; Plotnikov, A.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 886–888.
- [7] Jiang, Z. J.; Kelley, D. F. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (23), 12958–12968.
- [8] Omata, T.; Uesugi, H.; Kita, M. *J. Cryst. Growth* **2014**, *394*, 81–88.
- [9] Molaei, M.; Hasheminejad, H.; Karimipour, M. *Electron. Mater. Lett.* **2015**, *11* (1), 7–12.
- [10] Larach, S.; Shrader, R. E.; Stocker, C. F. *Phys. Rev.* **1957**, *108* (3), 587–589.
- [11] Furdyna, J. K.; Girit, W.; Mitchell, D. F.; Sproule, G. I. *J. Solid State Chem.* **1983**, *46* (3), 349–352.
- [12] Ku, S. M.; Bodi, L. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*, 2077–2082.
- [13] Li, Y.; Ding, Y.; Wang, Z. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 847–850.
- [14] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [15] Xu, F.; Xue, B.; Wang, F.; Dong, A. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1140–1146.
- [16] Su, C.-H.; Feth, S.; Zhu, S.; Lehoczky, S. L.; Wang, L. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (9), 5148–5152.
- [17] Garrett, M. D.; Dukes, A. D.; McBride, J. R.; Smith, N. J.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (33), 12736–12746.
- [18] *BT.2020 Param. values ultra-high Defn. Telev. Syst. Prod. Int. Program. Exch. No.* (www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en).
- [19] Omata, T.; Nose, K.; Kurimoto, K.; Kita, M. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6867–6872.
- [20] Li, L.; Pandey, A.; Werder, D. J.; Khanal, B. P.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1176–1179.

第4章 混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成と光学特性

4-1 緒言

第3章ではホットソープ法を使って Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットを合成し、混晶量子ドットの組成および粒子サイズをコントロールすることにより、BT.2020規格^[1]を満たす緑色光源に必要な光学ギャップを実現できることが実験的に示された^[2]。しかし、合成した Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットから、の蛍光発光は観測されなかった。一般に、量子ドットは数百から数千の原子で構成された粒子であるため、体積に対する表面の割合が非常に大きい。例えば直径 5 nm の CdSe 量子ドットは約 2200 個の原子からなり、その約 26%にもあたる約 600 個の原子が表面に露出した原子となっている。さらに、量子ドットのサイズが小さくなると、表面に露出する原子の割合は増加し、直径が 3 nm の量子ドットの場合で約 41%にも至る。その結果、量子ドット表面には大量のダングリングボンドが存在することになり、これが電子-正孔の無輻射再結合中心として振る舞うため確率が高まる。通常、これらのダングリングボンドは、各種有機化合物が配位結合することによって終端されるが、量子ドットや配位子の種類、合成プロセスによっては十分に終端されないことがある。そのため、合成した量子ドットの発光が微弱であったり、場合によっては発光しないことは珍しいことではない。表面準位を抑制する手段として、量子ドットをコア/シェル構造にする方策が取られる。例えば、CdSe コロイド量子ドットの表面を、コアとなる CdSe 量子ドットとの界面の欠陥を極力低減するために、結晶構造や原子価数、格子定数などを考慮して選定された ZnS や ZnSe でコートし、コア/シェル構造とすることで、CdSe 量子ドットの表面を実質上無くし、発光効率が 80%以上に向上する^[3]。CdSe/ZnSe コア/シェル量子ドットを例にした励起子の表面トラップとシェルによる表面パッシベーションのイメージ図を Figure 4-1 に示す。第3章で合成された Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットについても、コア/シェル構造を形成することで、励起子の再結合による発光が期待できる。

シェル材料に求められる条件は、コア材料との界面での欠陥を極力抑制する必要があるため、コア材料と同じ結晶構造であり、格子定数の整合性が高いことが望まれる。また、コア量子ドット中に励起子を閉じ込めるために、Type-I 量子井戸構造を形成する必要がある。もちろんカドミウムをはじめとする毒性の元素を含んではならない。閃亜鉛鉱型 Zn(Te_{1-x}Se_x)は組成に応じて格子定数が 0.610~0.567 nm で変化する。^[4] それに対して閃亜鉛鉱型 ZnS の格子定数は 0.541 nm^[5]であり、両者の差異は比較的小さいといえる。また、バルク ZnTe、ZnSe、ZnS のバンドアライメント^[6]から Type-I 量子井戸構造を形成すると推察される。ZnS シェルの形成は、CdSe をはじめ II-

VI 半導体量子ドット^[3,7,8]に対して広く研究されており、用いる原料の取り扱いも容易であるので $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 量子ドットへの適用もしやすい。そこで、本研究では ZnS による $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットへのシェル形成を検討し、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コア/シェル量子ドットからの緑色発光の実現を試みた。

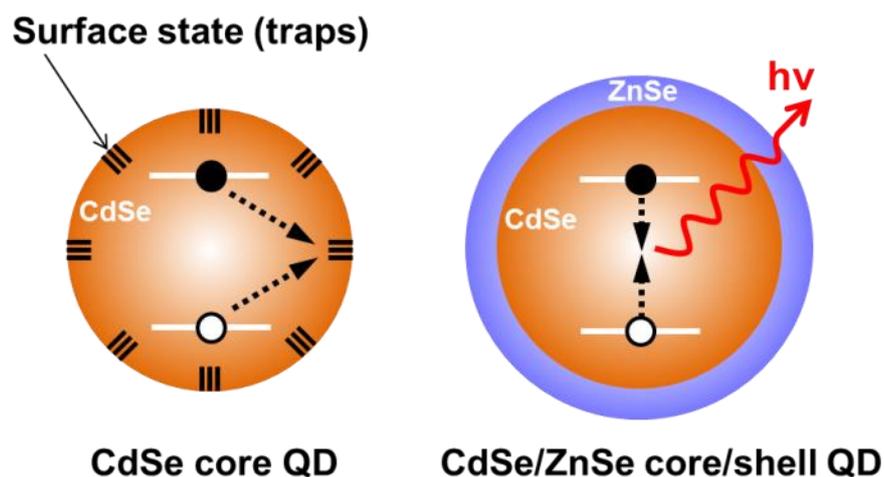


Figure 4-1. Schematic illustration of surface traps and surface passivation of CdSe core-QDs with ZnSe-shell.

4-2 実験

4-2-1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

ジエチル亜鉛($Zn(C_2H_5)_2$ ($ZnEt_2$), 52 wt% Zn basis, アルドリッチ)、セレン粉(Se, 99.99%, アルドリッチ)、テルル粉(Te, 99.997%, アルドリッチ)、1-ドデカンチオール($C_{12}H_{24}SH$ (DDT), >98%, アルドリッチ)、トリ-n-オクチルホスフィン($(C_8H_{17})_3P$ (TOP), $\geq 96\%$, 和光純薬工業)、オレイルアミン($C_{18}H_{35}NH_2$ (OLA), >98%, アルドリッチ)、オレイン酸($C_{17}H_{33}COOH$ (OA), 99%, アルドリッチ)、1-オクタデセン($C_{18}H_{36}$ (ODE), >90%, 東京化成)、n-ヘキサン(C_6H_{14} , >96%, 和光純薬工業)、クロロホルム($CHCl_3$, 99.8%, 和光純薬工業)、アセトン(CH_3COCH_3 , 99.5%, 和光純薬工業)、トルエン($C_6H_5CH_3$, 99.8%, 和光純薬工業)、エタノール(C_2H_5OH , 96%, 今津薬品工業)。

すべての試薬は精製などをせず、市販の状態で行った。

4-2-2 コロイダル $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コアシェル量子ドットの合成

試薬の秤量や混合は N_2 ガスが充填されたグローブボックス中で行い、一部のグローブボックス

外での操作は試薬や溶液が大気に触れないように N₂ ガスを充填した密閉容器中で行った。

34 μL (0.3 mmol) の ZnEt₂ と 73 μL (0.3 mmol) の DDT を 6 mL の ODE に混合し、ZnS 原料溶液とした。ZnS 原料溶液は容積が 10 mL のシリンジに装てんした。

次に、第3章で述べた方法で合成した Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドット^[2]18 mg を四つ口フラスコに秤量し、そこに 2.00 mL の TOP、6.00 mL の ODE、1.00 mL の OLA のを加え混合・分散し、コア量子ドット分散液とした。コア量子ドット分散液はマントルヒーターを使って 100 °C で 30 分間、攪拌しながら減圧下 (~1 kPa) で脱気処理を行った。その後フラスコ内を大気圧の Ar ガスで満たし、Ar ガスを通気しながら 240 °C に昇温した。溶液の温度が安定したことを確認した後、10 ml シリンジに装てんした調製済み ZnS 原料溶液をシリンジポンプで制御しながら 0.2 mL/min の速度で滴下した。反応溶液は滴下中も 240 °C を保持しながら攪拌を続けた。ZnS 原料溶液をすべて滴下しきった後、240 °C を保持したまま 15 分間攪拌を続け、その後フラスコをマントルヒーターから外し、冷風をあてながら室温まで冷却した。

反応溶液からの Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS コアシェル量子ドットの抽出は、以下の手順で行った。反応溶液 2 mL にヘキサン 0.5 mL とアセトン 6 mL を加えて量子ドットを凝集させた。凝集物は遠心分離によって分離回収した。回収した沈殿をヘキサン 0.5 mL に再分散し、再度アセトンを 6 mL 加えて再び凝集させた。この操作を数回繰り返した後、室温で真空乾燥して残留するヘキサンとアセトンを除去し粉末状の Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS コア/シェル量子ドットとした。

4-2-3 コロイダル Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの評価方法

コア量子ドットおよびコア/シェル量子ドットの結晶相の同定と、コア量子ドットの格子定数と平均粒子径の算出には、粉末 X 線回折法(XRD : X-Ray Diffraction)を用いた。回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを備えた粉末 X 線回折装置(Rigaku, RINT2500)を使って、X 線加速電圧 40 kV、電流 375 mA(15 kW)で発生した Cu-Kα 線を無反射石英板上の量子ドットに照射して測定した。平均粒子径 d は、XRD により得られた回折ピークの半値幅(FWHM : Full Width at Half Maximum)から式(4-1)に示すシェラーの式を用いて算出した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-1)$$

ここで、 β は回折ピークの半値幅[rad]、 θ は回折角[rad]、シェラー定数には 0.9^[9]を用いた。(1 1

1)、(2 2 0)、(3 1 1)の各回折線の $0.9\lambda/\beta$ を $\cos \theta$ に対してのプロットし、最小二乗法により決定した近似直線の傾きから平均粒子径 d を求めた。

閃亜鉛鉱型構造を有するバルク Zn(Te_{1-x}Se_x)結晶において、組成 x と格子定数 a の間に Vegard 則が成り立つことが報告されている^[4]。つまり、混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)の格子定数 $a(x)$ は、閃亜鉛鉱型 ZnTe、ZnSe の格子定数 a_{ZnTe} と a_{ZnSe} のモル分率平均と一致し、式(4-2)のように表される。

$$a(x) = (1 - x)a_{ZnTe} + xa_{ZnSe} \quad (4 - 2)$$

ここで、 a_{ZnTe} および a_{ZnSe} はそれぞれ $0.6103 \text{ nm}^{[10]}$ 、 $0.5669 \text{ nm}^{[11]}$ であるので、混晶 Zn(Te_{1-x}Se_x)の組成 x は、混晶量子ドットの格子定数 $a(x)$ を用いると式(4-3)のように表される。

$$x = 14.06 - 23.0a(x) \quad (4 - 3)$$

量子ドットの形状やサイズの観察には、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM : High Resolution transmission electron microscopy, JEM-2010, JEOL)を用いた。トルエンに希釈した量子ドットをカーボン支持膜付 Cu グリッド(200mesh, EM Japan)に滴下し、室温で真空乾燥したものを観察用の試料とし、加速電圧 200 kV で観察した。

光吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、クロロホルムに分散させた量子ドットを光路長 10 mm の角形石英セル(GL サイエンス社)に投入して測定した。光吸収スペクトルはダブルビーム光方式の分光光度計(U4100, 日立製作所)により、蛍光スペクトルは波長 473 nm の半導体励起固体レーザー光(SSML-473, Shanghai Sancity Laser Technology)を励起光に用い、リニアシリコン CCD アレイを装備した光ファイバーマルチチャンネル分光器(USB2000, Ocean Optics)で検出した。コア/シェル量子ドットの量子収率の測定は、キセノンランプ光源を備えた分光光度計(FP6500, 日本分光)を用いて、ローダミン B をレファレンスとして測定した。蛍光の時間分解減衰特性は、375 nm の波長で動作するパルスピコ秒ダイオードレーザー(PLP-10-038, 浜松フォトニクス)、モノクロメーター(Acton SP2150, Princeton Instruments)と、光電子増倍管(H7422P-50, 浜松フォトニクス)、およびフオンカウンティングボード(SPC-130, Becker and Hickl)を装備するフォトセンサーモジュールで構成されるシングルフオンカウンティングシステムを用いて測定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 コロイダル $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの性状

Figure 4-1(a)は、組成 x が 0.13、0.23、0.39 で、平均粒子サイズが 4.3 ± 0.1 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットをコアに用いて ZnS シェルを形成する処理前後の XRD パターンである。すべての回折ピークは閃亜鉛鉱型構造のそれと一致し、コア量子ドットの結晶構造が保持されており、処理後も単相の量子ドットであった。また、すべての回折ピークの角度は処理前後で変化していないことから、量子ドットの組成は変化していないといえる。

Figure 4-1(b)は、組成 x が 0.23~0.26 で、XRD から求めた平均粒子サイズが 3.5 nm、4.3 nm、6.2 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットをコアとし、 ZnS シェルの形成処理前後の XRD パターンである。Figure 4-1(a)で示した結果と同様、第 2 相の発現や、結晶構造の変化がないことがわかる。本実験で行ったシェルの形成プロセスは、コア量子ドットの性状を変えることのないプロセスであり、 ZnS の単独析出がないことから、 ZnS シェルが量子ドット表面にコートされていることを示唆するが、実際に ZnS シェルの形成が達成できていると判断するには十分ではない。

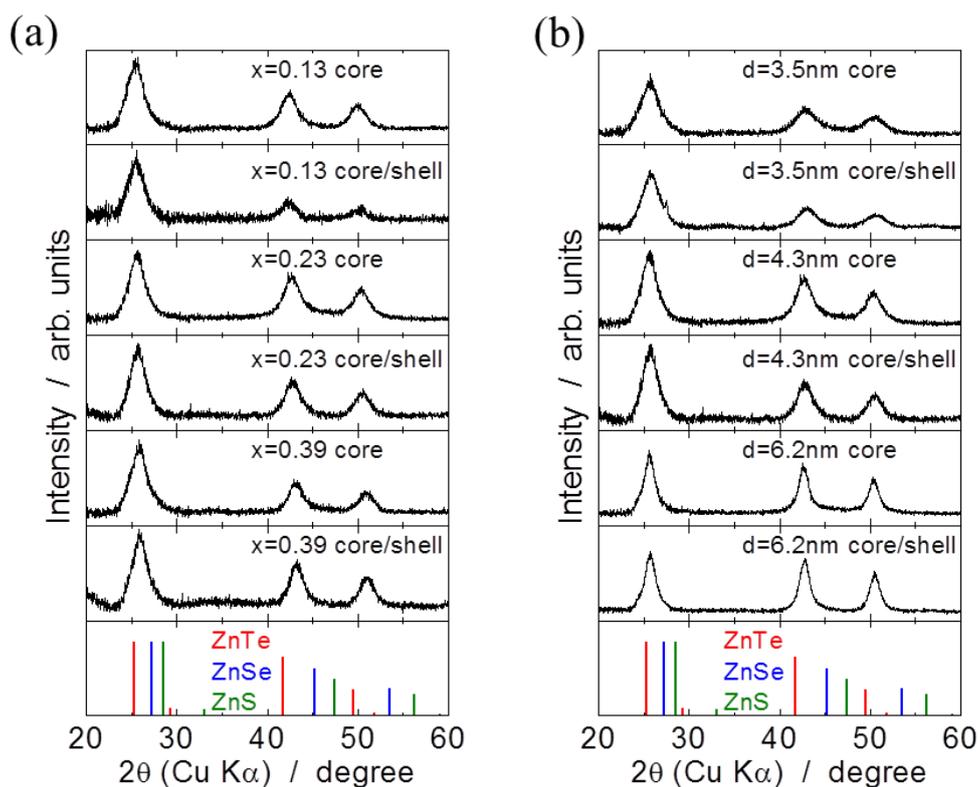


Figure 4-1. Powder XRD profiles of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs before and after ZnS shell formation. (a) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with diameters of 4.3 ± 0.1 nm having various composition x . (b) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with $x=0.23\sim 0.26$ having various diameters. Red, blue, and green bars in the bottom panel respectively indicate diffractions of bulk zincblende-type ZnTe , ZnSe , and ZnS .

Figure 4-2 に粒子サイズが異なるコア混晶量子ドットに対して、 ZnS シェルの形成をする処理前後の HRTEM 像と TEM 像から求めたサイズ分布を示す。シェル形成によって量子ドットの形状が変化することはなくコア量子ドットの形状を維持していた。平均サイズはシェルの形成処理をした後に $0.1\sim 0.6\text{ nm}$ 増大していることから、シェルが形成されており、このとき、 ZnS シェルの厚さは $0.05\sim 0.3\text{ nm}$ であると推察できる。

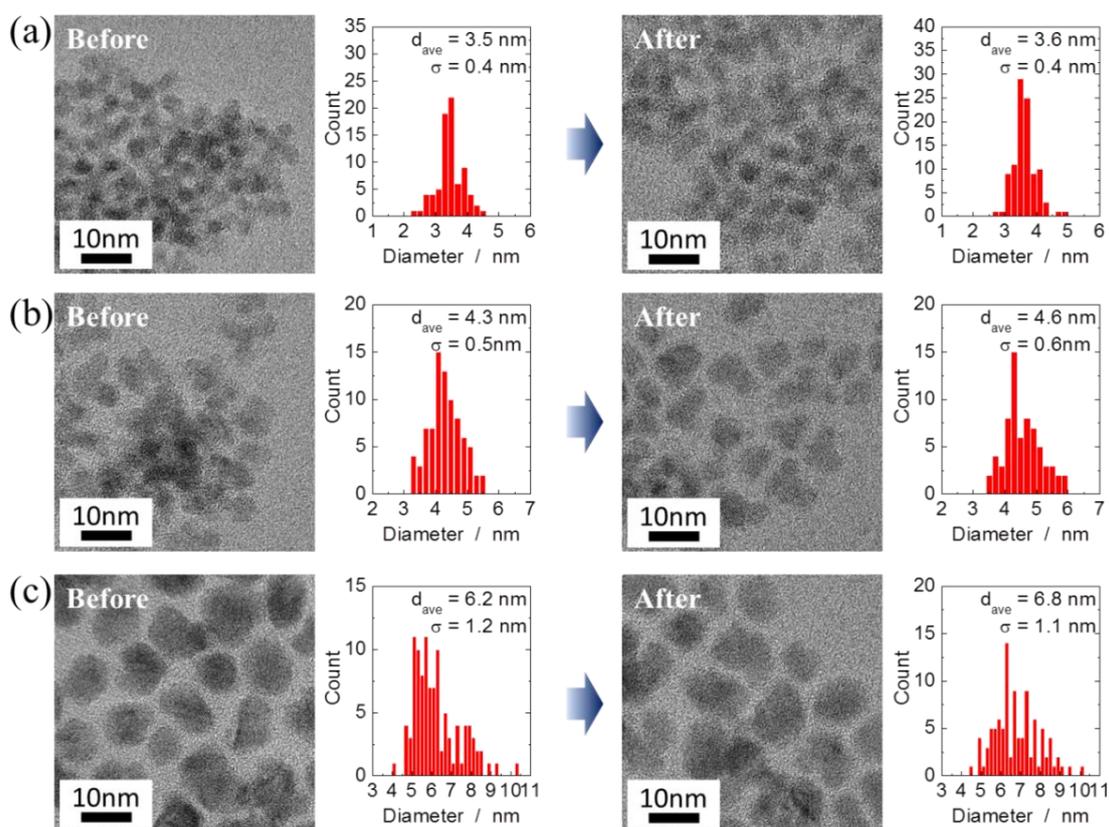


Figure 4-2. HRTEM images and particle size distribution obtained from the HRTEM images. (a) Small $\text{Zn}(\text{Te}_{0.74}\text{Se}_{0.26})$ QDs before and after ZnS shell formation, (b) medium $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})$ QDs before and after ZnS shell formation and (c) large $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})$ QDs before and after ZnS shell formation. d_{ave} and σ denote average diameter and its standard deviation, respectively.

4-3-2 コロイダル $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの光学特性

Figure 4-3(a)(b)はそれぞれ、平均粒子サイズが $4.3\pm 0.1\text{ nm}$ で組成 x が 0.13、0.23、0.39 の混晶量子ドットをコアとした場合と、組成 x が 0.23~0.26 で、平均粒子サイズが 3.5 nm、4.3 nm、6.2 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドットをコアとした場合の、 ZnS シェルの形成処理

前後の光吸収スペクトルである。図中に記載した吸収の肩は、 ZnS シェル形成後に 5~16 nm ほど長波長側にシフトし、粒子径が小さい量子ドットほどそのシフト量は大きかった。このような現象は、 CdSe/ZnS コア/シェル量子ドット^[1]の場合にも観測され、これは電子と正孔の波動関数がシェルに浸み出し、実効的な粒子サイズが増大することに起因するとされている。そのため、粒子サイズが小さく、閉じ込めエネルギーが大きい量子ドットほど電子と正孔の浸みだしが大きくなるのでシフト量が大きくなる。本実験で得られた Figure 4-3(a)(b)の結果は、上述の現象と一致していること、また、Figure 4-2 の HRTEM 像で粒子サイズの増大が観察されたことより、 ZnS シェルが $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドット表面に形成ができていると結論づけた。

Figure 4-3(a)から、量子ドットの光学ギャップに相当する吸収の肩は、量子ドット中の Se 濃度の増大と共に長波長側にシフトし、ボーイング効果によって光学ギャップが最小となる組成の $x=0.39$ ^[2]で BT.2020 の規格を満たす緑色光源の発光波長である 523 nm より僅かに短い 521 nm の吸収波長となった。Figure 4-3(b)では、量子サイズ効果により吸収の肩が、サイズの増大と共に長波長側にシフトし、493~540 nm の吸収波長をカバーした。

Figure 4-4(a)は平均粒子サイズが 4.3 ± 0.1 nm で組成 $x=0.13, 0.23, 0.39$ の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの光吸収スペクトルと PL スペクトルである。一部のサンプルでは、ブロードで弱い発光が 600~700 nm 見られるものの、全てのサンプルで 550 nm 付近に、半値幅が狭い発光ピークが観測されている。この半値幅の狭い発光は、ストークスシフトによって吸収の肩よりも僅かに長波長側に観測され、平均粒子サイズ 4.3 ± 0.1 nm のコア/シェル量子ドットと平均粒子サイズ 3.5~6.2 nm のコア/シェル量子ドットでそれぞれ 110 meV(Figure 4-4(b))、78~135 meV(Figure 4-4(d))であった。ストークスシフト量が CdSe 量子ドット同等に小さいこと考慮すると、これらの発光が電子と正孔の直接再結合に起因する発光であるといえる。また、発光の半値幅 FWHM は 30~37 nm であり、 CdSe 量子ドット^[12,13]と同等の狭帯域な発光である。ストークスシフト量および発光スペクトルのピーク波長および半値幅を Table 4-1 にまとめる。平均粒子サイズ $d=4.3$ nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットを 473 nm の励起光によって室温で発光している様子を Figure 4-5(a)に、発光スペクトルの緑色波長域(500~575 nm)から算出した色度座標 x - y を Figure 4-5(b)に示す。色度点は BT.2020 で緑色色度点に非常に近接していることがわかる。

$\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットは組成とサイズの最適化によって、LCD のバックライトに求められる色純度の高い緑色蛍光体として高いポテンシャルを有することが明らかとなり、 CdSe 量子ドット代替の緑色蛍光体として、極めて有望な材料であることが実験的に示さ

れた。

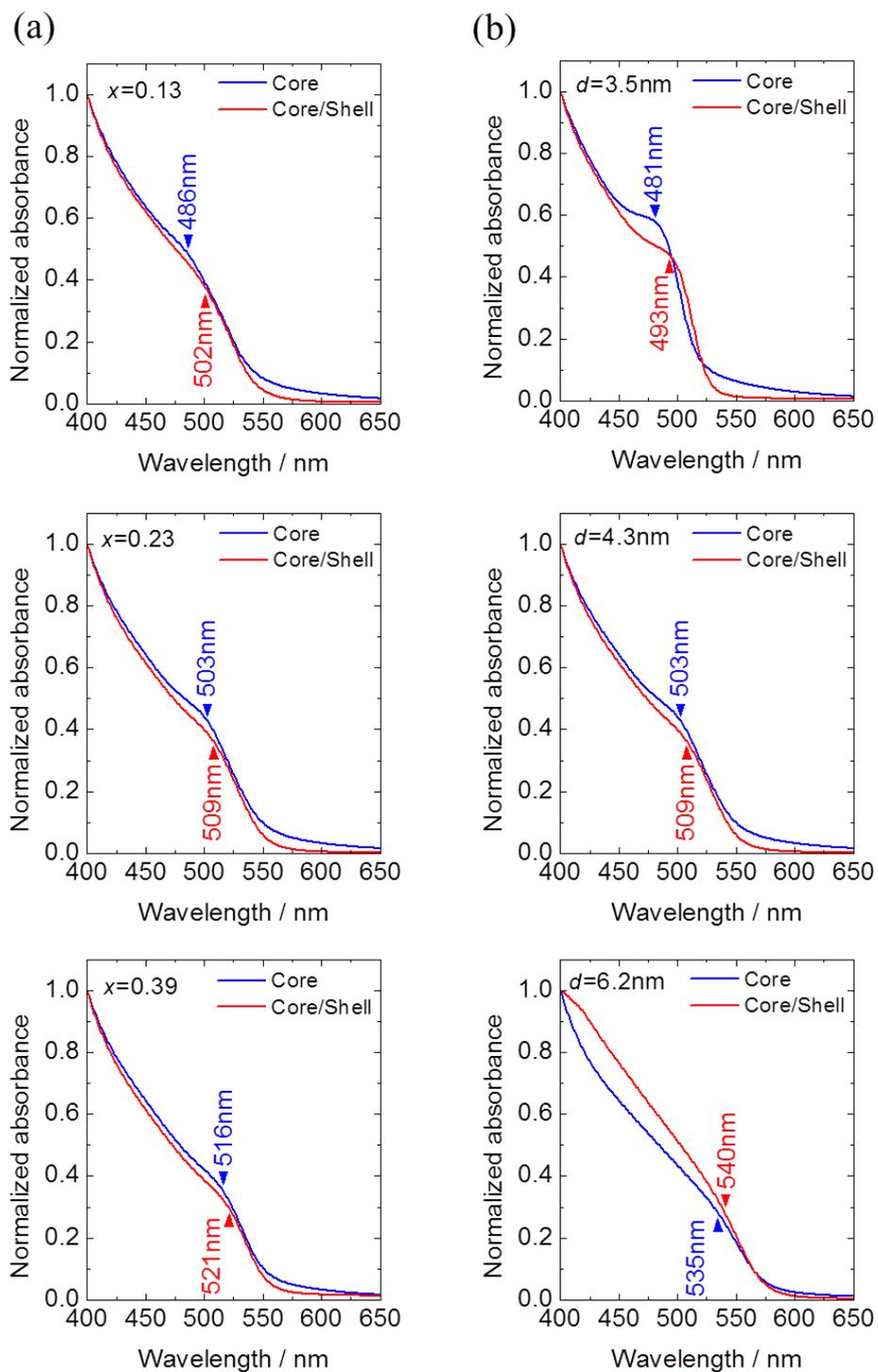


Figure 4-3. Optical absorption of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs before and after ZnS shell formation. (a) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with diameters of 4.3 ± 0.1 nm having various composition x . (b) $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ QDs with $x=0.23\sim 0.26$ having various diameters .

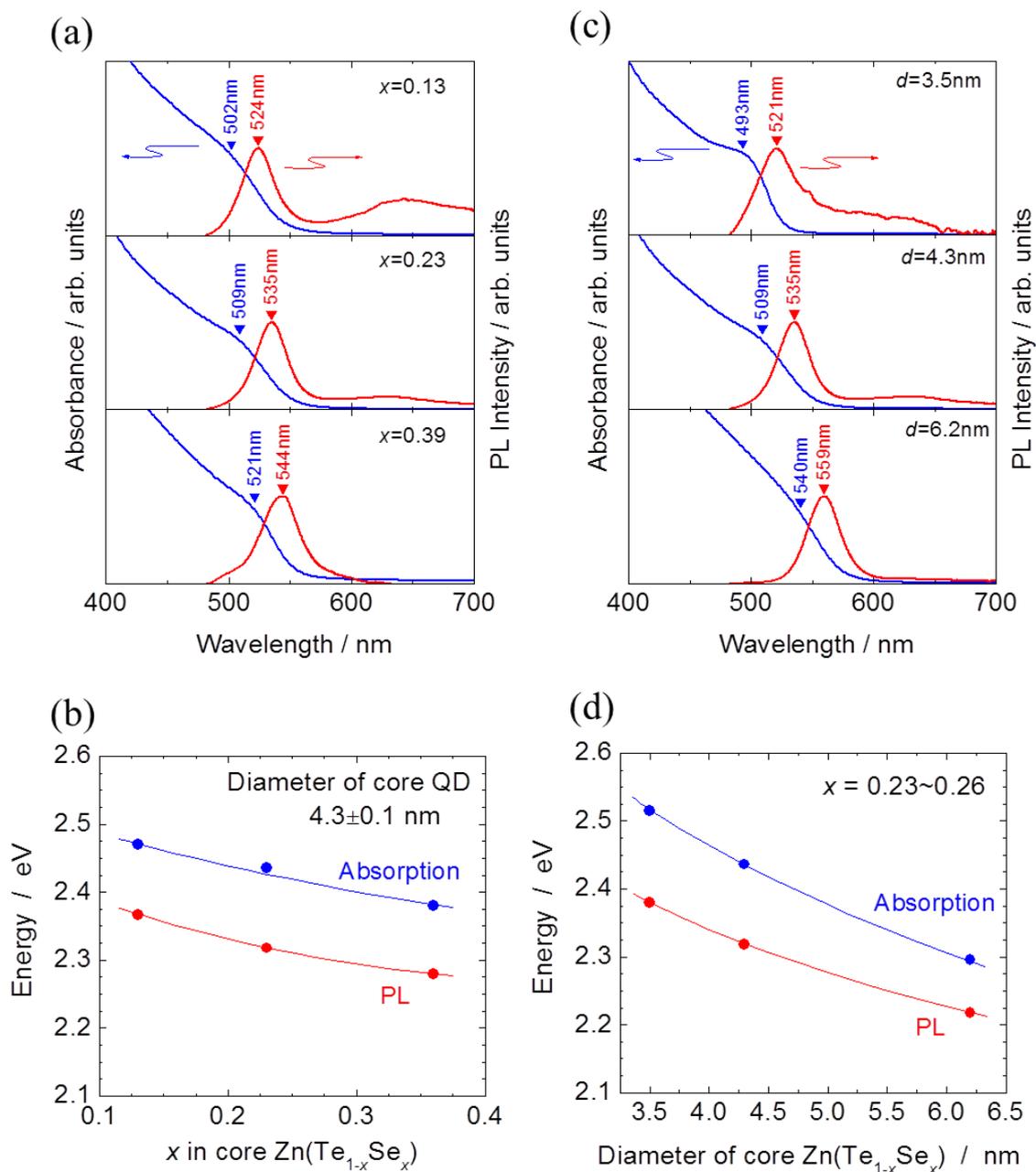


Figure 4-4. Optical absorption and photoluminescence of $\text{Zn}(\text{Te,Se})/\text{ZnS}$ core/shell QDs. (a) and (b) Composition dependence of optical absorption (blue lines) and photoluminescence (red lines) of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ core/shell QDs. Diameters of core $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$, d , are 4.3 ± 0.1 nm. (c) and (d) Size dependence of optical absorption and photoluminescence of $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ core/shell QDs with $d=3.5$ ($x=0.23$), 4.3 ($x=0.23$) and 6.2 ($x=0.26$) nm. Excitation wavelength for all photoluminescence spectra was 473 nm.

Table 4-1. Optical properties of colloidal Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS core/shell QDs

x	Diameter of core	Optical gap / nm	PL emission peak / nm	PL FWHM / nm	Stokes shift / meV
	Zn(Te _{1-x} Se _x) / nm				
0.13	4.2	502	524	30	104
0.23	4.3	509	535	30	118
0.23	6.2	540	559	31	78
0.26	3.5	493	521	35	135
0.39	4.4	521	544	37	101

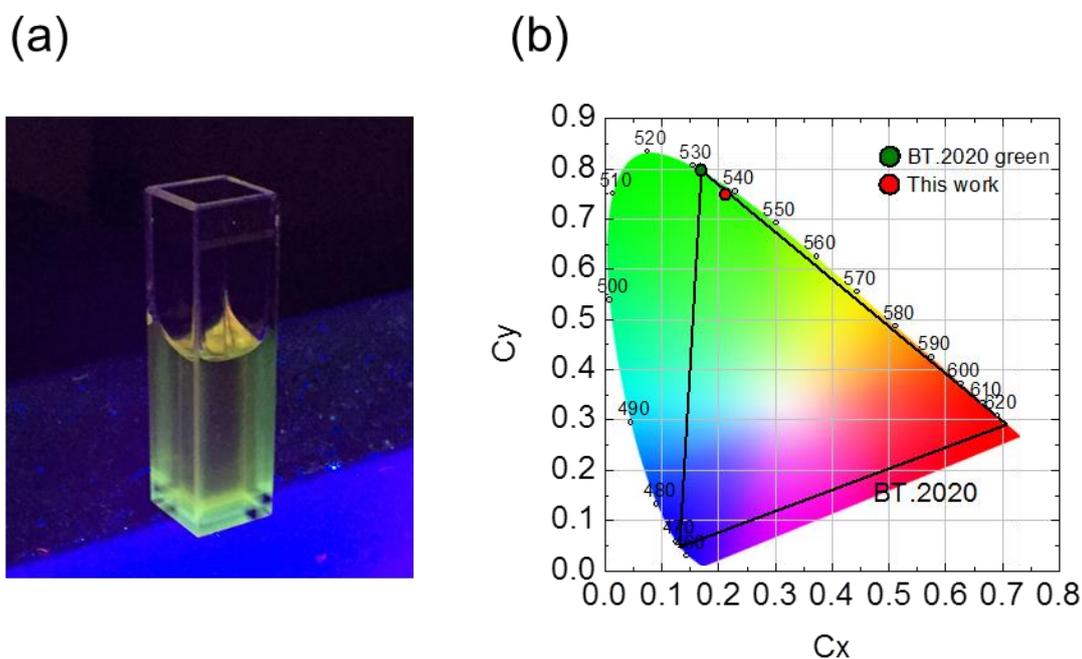


Figure 4-5 (a) Visual image of photoluminescence of Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})/ZnS core/shell QDs under UV light illumination of 365 nm. (b) Chromaticity point calculated from PL spectrum of Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})/ZnS core/shell QDs with a diameter of 4.3nm.

しかしながら、合成した $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの発光量子収率 PLQY は 1%未満に留まる結果であった。これは以下に示す二つの理由によると推測する。第一に、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 混晶量子ドット表面の酸化である。本研究のコア/シェル合成プロセスでは、最初に合成した $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ コア量子ドットを反応溶液中から分離抽出し、シェル形成用の溶媒と界面活性剤の溶液中に再分散させる工程を経ており、これらの工程はすべて大気中で行っている。特に、 ZnTe は容易に酸化されることが予想されるため^[14]、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ コア量子ドットの表面が一部酸化されている可能性が高い。酸化層とコア量子ドットの界面には欠陥準位が形成され、それによる無輻射再結合が発光効率の低下を招いているのである。第二の理由として、 ZnS シェルが $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ コア量子ドット表面全体を均一に被覆できていない可能性があげられる。理想的にはシェル層がコア量子ドット上にエピタキシャル成長するのが望ましいが、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ コア量子ドットと ZnS の格子定数のミスマッチが、 $x=0.13$ の場合 11%、 $x=0.39$ の場合 9%あるため、実際にはコア量子ドット表面には島状に ZnS 層が形成されており、表面準位を完全にパッシベーションできていない領域が残っているものと推察される。以上の推察を模式的に表すと Figure 4-6 のようになる。

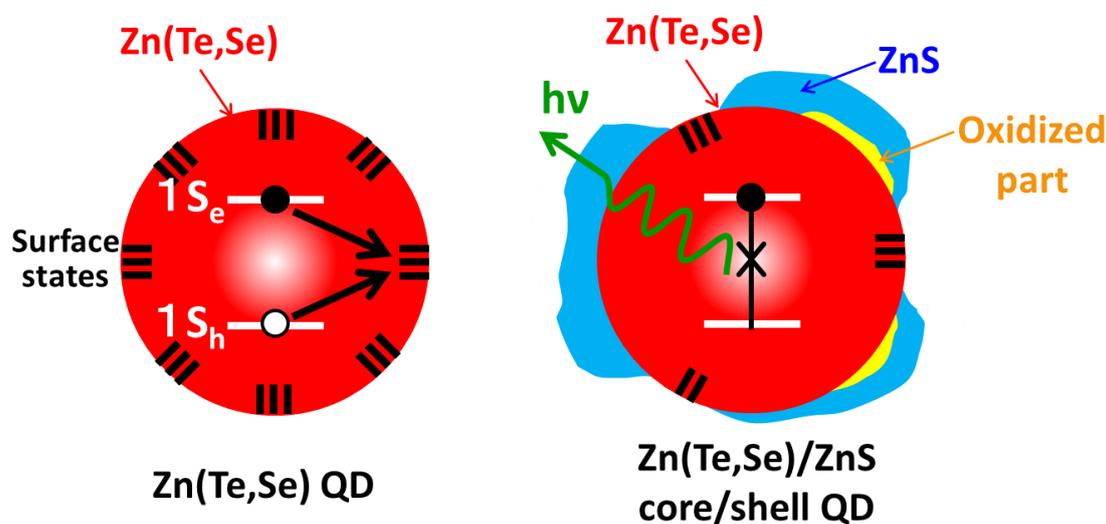


Figure 4-6. Schematic illustration of electron–hole pair recombination in $\text{Zn}(\text{Te,Se})$ and $\text{Zn}(\text{Te,Se})/\text{ZnS}$ core/shell QDs.

Figure 4-7 に粒子サイズが 4.3 nm の $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの蛍光寿命スペクトルを示す。

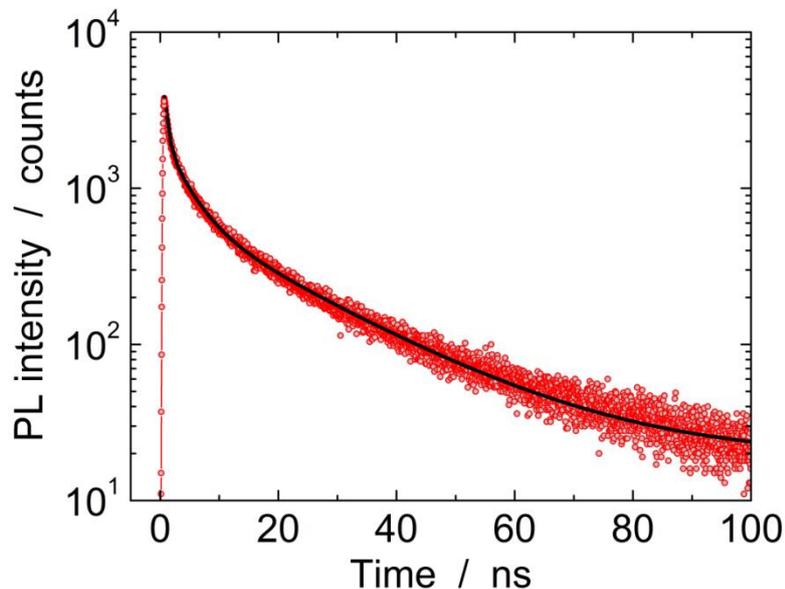


Figure 4-7. Time-resolved PL emission decay trace of the Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})/ZnS core/shell QDs with core QDs with diameters of 4.3 nm. Red open dots are experimentally obtained data, and the black solid line indicates a triple exponential fit.

蛍光の減衰曲線は、式(4-4)によりフィッティングすることができる。

$$I(t) = y_0 + \sum_{i=1}^n A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (4-4)$$

$I(t)$ は時間 t における蛍光強度、 τ_i は各成分の寿命、 A_i は各成分の初期蛍光強度である。Figure 4-7 のスペクトルは 3 つの指数関数成分の和によってフィッティングすることができ、各変数を算出すると Table 4-3 のようになる。

Table 4-2. Lifetime decay components of Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})/ZnS core/shell QDs with core diameters of 4.3 nm obtained from fitting with the following parameters

τ_1 / ns	A_1	τ_2 / ns	A_2	τ_3 / ns	A_3
0.6	1840	3.9	1320	20	671

3成分の寿命 τ_1 , τ_2 , τ_3 は CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットに関する過去の報告^[15]と近い値を示した。 CdSe 量子ドットの蛍光寿命特性を構成する各成分の起源については様々な議論があるが、 $\tau < 1\text{ns}$ の寿命は、表面準位に関係するとされている^[15]。本研究の $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットで最も寿命が短い成分 A_1 は全発光強度のほぼ 50% を占めており、表面準位が寄与する発光が支配的であると推察できる。この結果は $\text{Zn}(\text{Te}_{0.77}\text{Se}_{0.23})$ コア量子ドットの表面準位が ZnS シェルによって、完全にパッシベーションできていないことを示唆する。(Figure 4-6)量子収率 PLQY の改善は、実用化を目指す上で最も重要な課題である。例えば、 InP/ZnS コア/シェル量子ドットの場合、III-V 族元素で構成されるコア量子ドットに対して II-VI 族元素でシェルを形成するため、両者の原子価数の違いにより、コア/シェル界面に欠陥が生じやすく発光効率の向上が難しい。しかし近年、 $\text{InP}/\text{GaP}/\text{ZnS}$ コア/シェル/シェル構造とすることにより、緑色発光の量子収率 PLQY は 85% 以上に改善されている^[16]。これは、第一シェルを InP と同じ III-V 族元素で構成される GaP とすることで上述の界面欠陥が大幅に抑制された結果である。対して、本研究の $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの場合、コア材料とシェル材料は同じ II-VI 族元素で構成されるため、原子価数の不整合による界面欠陥は生じにくく、格子定数のミスマッチに起因する欠陥が支配的になる。それ故、シェル形成プロセスの改善により容易に量子収率 PLQY の向上が達成できると推察できる。

4-4 結言

ホットゾープ法を用いて $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットの合成を行い、性状評価と光学的特性を研究した。量子収率 PLQY は改善の余地があるものの、 CdSe 同等の狭帯域な緑色発光を有する量子ドットを合成することに成功した。本研究によって、 $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)/\text{ZnS}$ コア/シェル量子ドットが CdSe 量子ドット代替の緑色蛍光体として、極めて高いポテンシャルを有することが実証された。今後の研究は、表面酸化のない $\text{Zn}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ コア量子ドット表面に高いクオリティの ZnS シェルを形成することに重点を置くことになろう。

参考文献

- [1] BT.2020 Param. values ultra-high Defn. Telev. Syst. Prod. Int. Program. Exch. No. (www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en).
- [2] Asano, H.; Arai, K.; Kita, M.; Omata, T. *Mater. Res. Express.* **2017**, *4*, 106501.

- [3] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (46), 9463–9475.
- [4] Larach, S.; Shrader, R. E.; Stocker, C. F. *Phys. Rev.* **1957**, *108* (3), 587–589.
- [5] Yu, Y. M.; Nam, S.; Rhee, J. K.; O, B.; Lee, K. S.; Choi, Y. D. *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 521–526.
- [6] H, L.; Furdy, J. K. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1041–1048.
- [7] Sung, Y. M.; You, M.; Kim, T. G. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (8), 1036.
- [8] Dong, B.; Cao, L.; Su, G.; Liu, W. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (22), 12258–12264.
- [9] Molaei, M.; Hasheminejad, H.; Karimipour, M. *Electron. Mater. Lett.* **2015**, *11* (1), 7–12.
- [10] Furdyna, J. K.; Giriat, W.; Mitchell, D. F.; Sproule, G. I. *J. Solid State Chem.* **1983**, *46* (3), 349–352.
- [11] Ku, S. M.; Bodi, L. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*, 2077–2082.
- [12] Jang, B. E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076–3080.
- [13] Zhong, H.; Bai, Z.; Zou, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3167–3175.
- [14] Li, Y.; Ding, Y.; Wang, Z. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (10), 847–850.
- [15] Fitzmorris, B. C.; Cooper, J. K.; Edberg, J.; Gul, S.; Guo, J.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (47), 25065–25073.
- [16] Park, J. P.; Lee, J.-J.; Kim, S.-W. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30094.

第5章 Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成と光学特性

5-1 緒言

これまでの研究で、バンドギャップボーイングと量子サイズ効果に基づき、新たな緑色蛍光体として Zn(Te_{1-x}Se_x)半導体量子ドットの材料設計と合成を行い、実験的にも緑色発光を達成しそのポテンシャルを明示した^[1,2]。Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶半導体のボーイングパラメーター b が 1.45~1.5^[4,5]程度であるのに対して、Fig 5-1 に示すように Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶半導体のボーイングパラメーター b は ≈ 3.8 ^[6]であるため、Zn(Te_{1-x}S_x) 半導体量子ドットがカバーできるエネルギー範囲は、Zn(Te_{1-x}Se_x)半導体量子ドットより一層小さい範囲となるはずである。第2章で研究した EMA 計算によると、Zn(Te_{1-x}S_x)半導体量子ドットが、粒子サイズ 3~6 nm の時、 $0.02 \leq x \leq 0.68$ で BT.2020 規格^[3]を満足する赤色光源用の蛍光体として有望であることが示されている^[1]。

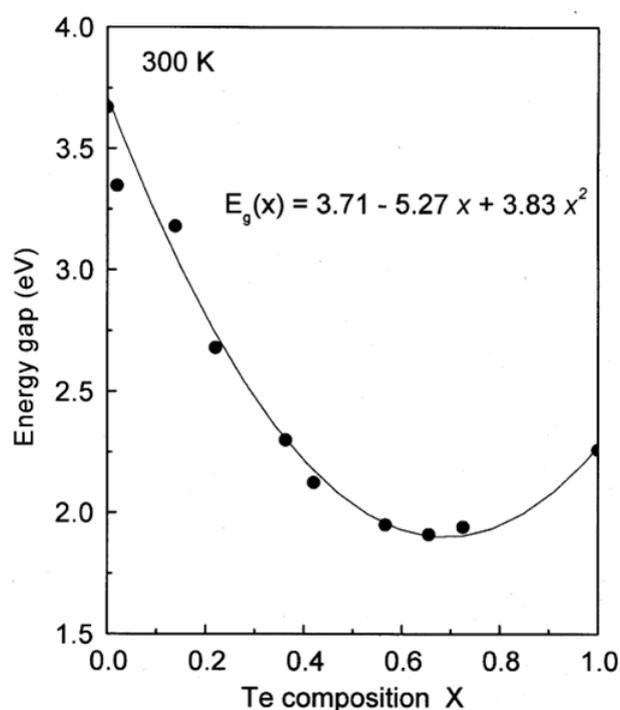


Figure 5-1 Energy gap as a function of Te composition of Zn(S_{1-x}Te_x) epilayers grown on GaAs substrate by hot-wall epitaxy^[6].

Te²⁻、Se²⁻、S²⁻のイオン半径はそれぞれ、0.221 nm、0.198 nm、および 0.184 nm であり^[7]、電気陰性度はそれぞれ 2.158、2.424、2.589^[8]であるため、大きさと化学的性質のミスマッチは Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶よりも Zn(Te_{1-x}S_x)混晶の方が大きいため、Zn(Te_{1-x}S_x)のボーイングパラメーターが Zn(Te_{1-x}Se_x)

のそれよりも大きくなる。しかし、このことは混晶量子ドット半導体を溶液法で合成するうえではネガティブに働き、アニオンの特徴が大きく異なる Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットは、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットよりも合成の難度が高いことを予想させる。これまでに溶液プロセスを使った Zn(Te_{1-x}S_x)コロイダル量子ドットの合成に関する報告がないことは、このような理由により Zn(Te_{1-x}S_x)コロイダル量子ドットの合成が難しいからかもしれない。

本章では、第2章での研究で明らかとなった赤色発光を実現できる Te-rich な組成を中心に、広い組成範囲の Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットが得られる合成方法を検討した。これまでの研究で、Zn原料に反応性の高い ZnEt₂を用いることで組成が均一な Zn(Te_{1-x}Se_x)量子ドットの合成に成功しているため、Zn(Te_{1-x}S_x)の合成においても ZnEt₂を Zn原料に用いるプロセスを検討した。合成した Zn(Te_{1-x}S_x)コロイダル量子ドットの組成や形態、粒子サイズ、分布などの性状を評価しその光学的特性について研究した。また蛍光発光特性に対するシェル形成の効果を検討し、Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットのカドミウムを含まない新たな赤色蛍光体材料としての可能性について議論した。

5-2 実験

5-2-1 試薬

実験に用いた試薬を以下に示す。

ジエチル亜鉛(Zn(C₂H₅)₂ (ZnEt₂), 52 wt% Zn basis, アルドリッチ)、テルル粉(Te, 99.997%, アルドリッチ)、1-ドデカンチオール(CH₃(CH₂)₁₁SH (DDT), >98 %, アルドリッチ)、トリ-n-オクチルホスフィン((C₈H₁₇)₃P (TOP), ≥96 %, 和光純薬工業)、オレイルアミン(C₁₈H₃₅NH₂ (OLA), >98 %, アルドリッチ)、オレイン酸(C₁₇H₃₃COOH (OA), 99 %, アルドリッチ)、1-オクタデセン(C₁₈H₃₆ (ODE), >90 %, 東京化成)、n-ヘキサン(C₆H₁₄, >96 %, 和光純薬工業)、クロロホルム(CHCl₃, 99.8 %, 和光純薬工業)、アセトン(CH₃COCH₃, 99.5 %, 和光純薬工業)、トルエン(C₆H₅CH₃, 99.8 %, 和光純薬工業)、エタノール(C₂H₅OH, 96 %, 今津薬品工業)。

すべての試薬は精製などをせず、市販の状態を用いた。

5-2-2 合成方法

試薬の秤量や混合は N₂ ガスが充填されたグローブボックス中で行い、一部のグローブボックス外での操作は試薬や溶液が大気に触れないように N₂ ガスを充填した密閉容器中で行った。

5-2-2-1 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの合成

Te 源の原料溶液(TOP-Te)は、Te 粉末 1.91 g (15 mmol) を容積 50 mL の三口フラスコに秤量し、そこに 50 mL の TOP を加えた後、Ar ガスを通気しながら 250 °C に加熱して、Te 粉末が完全に溶解して黄透明色になるまで攪拌した。溶解後は室温まで放冷し、これを 0.3 M の Te 原料溶液とした。

Te と S の合計が 1.0 mmol となるように TOP-Te と DDT を混合した。S の混合比率 X_s は目的とする Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの組成に応じて調整した。この混合液に 0.0261 mL (0.25 mmol) の ZnEt₂を加えた後、総量が 2 mL となるように TOP を加え、N₂ 雰囲気下で十分に混合し原料溶液とした。以上のようにして調製した原料溶液を容積が 2.5 mL のシリンジに装てんした。

100 mL の四つ口フラスコ中で 6.71 mL の OLA と 13.29 mL の ODE を混合し、マントルヒーターを使って 120 °C に加熱し 30 分間、攪拌しながら減圧下(~1 kPa)で脱気処理を行った。その後フラスコ内を大気圧の Ar ガスで満たし、Ar ガスを通気しながら 220~300 °C に昇温した。溶液の温度が安定したことを確認した後、シリンジに装てんした調製済み原料溶液を素早く注入した。反応溶液は注入前の温度から約 10 °C 低下するが、低下後の溶液温度を成長温度としこれを保持しながら攪拌を続けた。所定の時間保持した後、フラスコをマントルヒーターから外し、冷風をあてながら室温まで冷却した。反応に用いた原料溶液の X_s 、原料溶液の注入温度および成長温度、成長時間をまとめたものを Table 5-1 に示す。

反応溶液からの Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの抽出は、以下の手順で行った。反応溶液 1 mL にヘキサン 0.5 mL とエタノール 3 mL を加えて量子ドットを凝集させた。凝集物は遠心分離によって分離回収した。回収した凝集物をヘキサン 0.5 mL に再分散し、再度エタノールを 3 mL 加えて再び凝集させた。この操作を数回繰り返した後、室温で真空乾燥して残留するヘキサンとエタノールを除去し、粉末状の Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットとした。

Table 5-1. Synthesis conditions of colloidal Zn(Te_{1-x}S_x) QDs

Composition of starting solution, X_s	Injection Temperature / °C	Growth Temperature / °C	Growth Time / min.
0	230	220	5
0.5	300	290	10
0.6	300	290	10
0.7	300	290	10
0.8	300	290	20

5-2-2-2 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの合成

34 μ L (0.3 mmol)の ZnEt₂と 73 μ L (0.3 mmol)の DDTを 6.00 mL の ODE に溶解して ZnS の原料溶液とした。ZnS 原料溶液は容積が 10 mL のシリンジに装てんした。

5-2-2-1 節に述べた方法で合成した Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドット粉 27 mgを四つ口フラスコ中に秤量し、これに 2.00 mL の TOPと 1.00 mL の OLA、および 10.00 mL の ODE を加え、混合・分散し、コア量子ドット分散液とした。コア量子ドット分散液はマントルヒーターを使って 100 °Cで 30 分間、攪拌しながら減圧下(～1 kPa)で脱気処理を行った。その後フラスコ内を大気圧の Ar ガスで満たし、Ar ガスを通気しながら 240 °Cに昇温した。溶液の温度が安定したことを確認した後、シリンジに装てんした調製済の ZnS 原料溶液をシリンジポンプを用いて 0.2 mL/min の速度で滴下した。反応溶液は滴下中も 240 °Cを保持しながら攪拌を続けた。ZnS 原料溶液をすべて滴下した後、240 °Cに保持したまま 15 分間攪拌を継続し、その後フラスコをマントルヒーターから外し、冷風をあてながら室温まで冷却した。

反応溶液からの Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの抽出は、以下の手順で行った。反応溶液 1 mL にヘキサン 0.5 mL とアセトン 3 mL を加えて量子ドットを凝集させた。凝集物は遠心分離によって分離回収した。回収した沈殿をヘキサン 0.5 mL に再分散し、再度アセトンを 3 mL 加えて再び凝集させた。この操作を数回繰り返した後、室温で真空乾燥して残留するヘキサンとアセトンを除去し粉末状の Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットとした。

5-2-3 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドット, Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの評価方法

コア量子ドットおよびコア/シェル量子ドットの結晶相の同定、および格子定数と平均粒子径の算出には、粉末 X 線回折法(XRD : X-Ray Diffraction)を用いた。回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを備えた粉末 X 線回折装置(Rigaku, RINT2500)を使って、加速電圧 40 kV、電流 375 mA(15 kW)で発生した Cu-K α 線を無反射石英板上に配置した量子ドットに照射して測定した。平均粒子径 d は、XRD により得られた回折パターンの半値幅(FWHM : Full Width at Half Maximum)から式(5-1)に示すシェラーの式を用いて算出した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-1)$$

ここで、 β は回折ピークの半値幅[rad]、 θ は回折角[rad]、シェラー定数には $0.9^{[9]}$ を用いた。(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)の各回折線の $0.9\lambda/\beta$ を $\cos \theta$ に対してのプロットし、最小二乗法により決定した近似直線の傾きから平均粒子径 d を求めた。

閃亜鉛鉱型構造を有するバルク Zn(Te_{1-x}S_x)結晶において、組成 x と格子定数 a の間に Vegard 則が成り立つことが報告されている^[10]。つまり、混晶 Zn(Te_{1-x}S_x)の格子定数 $a(x)$ は、閃亜鉛鉱型 ZnTe、ZnS の格子定数 a_{ZnTe} と a_{ZnS} のモル分率平均と一致し、式(5-2)のように表される。

$$a(x) = (1 - x)a_{ZnTe} + xa_{ZnS} \quad (5 - 2)$$

ここで、 a_{ZnTe} および a_{ZnS} はそれぞれ $0.6103 \text{ nm}^{[11]}$ 、 $0.5415 \text{ nm}^{[6]}$ であるので、混晶 Zn(Te_{1-x}S_x)の組成 x は、混晶量子ドットの格子定数式 $a(x)$ を用いると(5-3)のように表される。

$$x = 8.87 - 14.5a(x) \quad (5 - 3)$$

量子ドットの組成は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES: Inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy)によっても決定した。ヘキサミンに再分散しなくなるまで繰り返し洗浄して抽出した量子ドット約 2.8 mg と 1 M の硝酸 500 μL をテフロン製の容器に入れ、これを耐圧容器に入れた後 200 °C で 10 時間加温することで完全に溶解した。溶解後の溶液に 14.5 mL の純水を加えて希釈し測定用試料とした。ICP-AES の測定は ICPS-8100(島津製作所)を用い、キャリアガス 0.8 MPa、0.7 L/min、プラズマガス 1.2 L/min、補助ガス 14 L/min とした。原子吸光分析用標準溶液を用いて調整した、10 ppm、50 ppm、100 ppm の標準溶液の強度から検量線を作製し Zn、Te、S の各濃度を決定した。

量子ドットの形状やサイズの観察には、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM: High resolution transmission electron microscopy, JEM-2010, JEOL)を用いた。トルエンに希釈した量子ドットをカーボン支持膜付 Cu グリッド(200 mesh, EM Japan)に滴下し、室温で真空乾燥したものを観察用の試料とし、加速電圧 200 kV で観察した。

光吸収スペクトルと蛍光スペクトルは、クロロホルムに分散した量子ドットを光路長 10 mm の角形石英セル(GL サイエンス社)に投入して測定した。光吸収スペクトルはダブルビーム光方式の分光光度計(U4100, 日立製作所)により、蛍光スペクトルはキセノンランプを光源とする分光光度計(FP6500, 日本分光)を用いて取得した。蛍光の時間分解減衰特性は、375 nm の波長で動作する

パルスピコ秒ダイオードレーザー(PLP-10-038, 浜松フォトニクス)、モノクロメーター(Acton SP2150, Princeton Instruments)と、光電子増倍管(H7422P-50, 浜松フォトニクス)、およびフотンカウンティングボード(SPC-130, Becker and Hickl)を装備するフォトセンサーモジュールで構成されるシングルフотンカウンティングシステムを用いて測定した。

5-3 結果と考察

5-3-1 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの性状

反応溶液は、原料溶液を注入した直後に無色透明から黄色透明に変化し、すぐに茶色味を増し、時間の経過と共にその色合いが濃くなった。反応溶液は室温まで冷却した後も濁りが発生することはなかった。 X_S の増大と共に反応溶液は赤味が減少し、 $X_S > 0.7$ では再び赤味を増していった。(Figure 5-2)

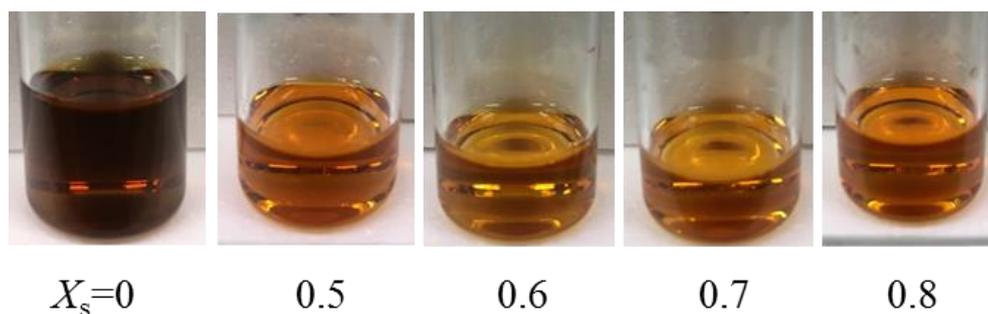


Figure 5-2. As-synthesized colloidal Zn(Te_{1-x}S_x) QDs solutions obtained from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_S .

Figure 5-3 に、得られた Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの XRD パターンを示す。 $X_S=0$ の回折パターンにおいて $2\theta=27.3^\circ$ に Te の回折ピークが観測されたが、その他の溶液を出発として合成された量子ドットの回折線は全て閃亜鉛鉱型構造の相で指数づけでき、閃亜鉛鉱型構造の単相の量子ドットが生成したことがわかる。 X_S の増大に伴って、(1 1 1)、(2 2 0)、(3 1 1)回折線は高角度側へシフトし、高角度に現れる回折線ほどそのシフト量は大きかった。Te²⁺と S²⁻のイオン半径はそれぞれ 0.221 nm、0.184 nm であるので^[7]、混晶化によってイオン半径の小さい S²⁻が Te²⁺を置換することで格子定数が小さくなったためである。このような振る舞いは Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットの場合にも観察され^[2]、混晶化が進行していることを示している。

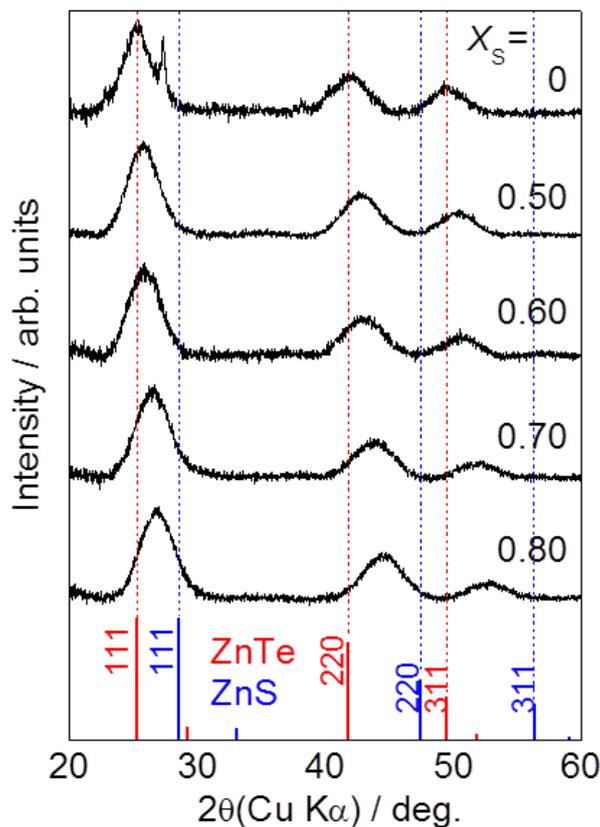


Figure 5-3. Powder XRD profiles of the QDs extracted from the colloidal solutions synthesized from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_s . Red and blue bars in the bottom panel respectively indicate diffractions of bulk zincblende-type ZnTe and ZnS.

Figure 5-3 の XRD パターンから求めた格子定数 a と式(5-3)を用いて Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットの組成 x を算出し、Table 5-2 にまとめた。また、同じ試料の ICP-AES 分析から決定された組成 x も併記した。

Table 5-2. Compositions determined by XRD and ICP-AES synthesized from the starting solutions with various sulfur concentrations, X_s .

X_s	x in Zn(Te _{1-x} S _x) alloy QDs	
	XRD	ICP-AES
0	0	-
0.5	0.10	0.23
0.6	0.18	0.32
0.7	0.37	0.53
0.8	0.50	0.83

XRD と ICP-AES の両手法で求めたそれぞれの組成 x は、いずれも X_S の増大に伴って増大しているが、両者の値には大きな乖離がある。反応溶液中の S 濃度 X_S に対して、上述の 2 手法で求めた量子ドット中の S 濃度 x をプロットすると Figure 5-4 のようになる。

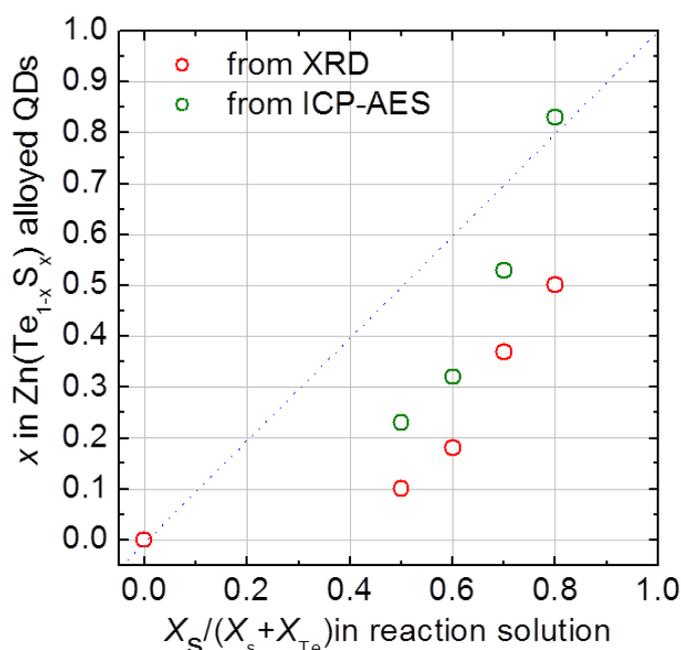


Figure 5-4. Relationship between the compositions of the Zn(Te_{1-x}S_x) alloy QDs, x , and the starting solution, X_S . Red circles and green circles indicate experimental values from XRD and ICP-AES, respectively.

X_S と比べて x は総じて小さいことが見てとれる。第 3 章でも議論したように、反応溶液の組成と、合成された量子ドットの中に組成の乖離が生じる反応系においては、反応溶液の組成が反応の進行とともに逐次変化するため、それから生成する量子ドットの組成も反応の進行とともに変化し、量子ドット内部における組成の均一性が低くなる。従って、本研究で合成された Zn(Te_{1-x}S_x) 混晶量子ドットについても、量子ドット内部の組成は不均一であると推察される。また、ICP-AES より化学的に求めた平均的な組成と、格子定数より求めた組成のずれも、量子ドット内部の組成の不均一性を示唆している。複数の結晶相、例えば Te リッチな相と S リッチな相が量子ドット内で混在している場合、XRD の回折線はそれぞれの回折線の重ね合わせとして観測されるため、それより求めた格子定数は Vegard 則に従わなくても、何ら不思議ではない。その場合、ICP-AES によって求めた組成とは当然一致しない。すなわち、Table 5-2 や Figure 5-4 は、本研究の方法で合成された Zn(Te_{1-x}S_x)

xS_x)混晶量子ドットの組成が均一ではないことを示している。

量子ドット内部の組成が不均一になった原因として、Zn 原料である ZnEt₂ に対する Te 原料 (TOP-Te)と S 原料(DDT)の高温における反応性の差異があげられる。Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットの合成においても、Te と Se の反応性の違いから、均一な組成の量子ドットを合成することが難しいことが実験的にわかっており、周期律表で2周期も異なる S と Te においては、同じカルコゲンではあるものの、Se と Te よりもさらに反応性の差が大きいものと推測される。Zn、Te、S の反応性の違いを制御できる各原料種の選定と、それらに適した合成プロセスの開発により、組成が均一な Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットを合成することが赤色蛍光体を実現するためには必要である。

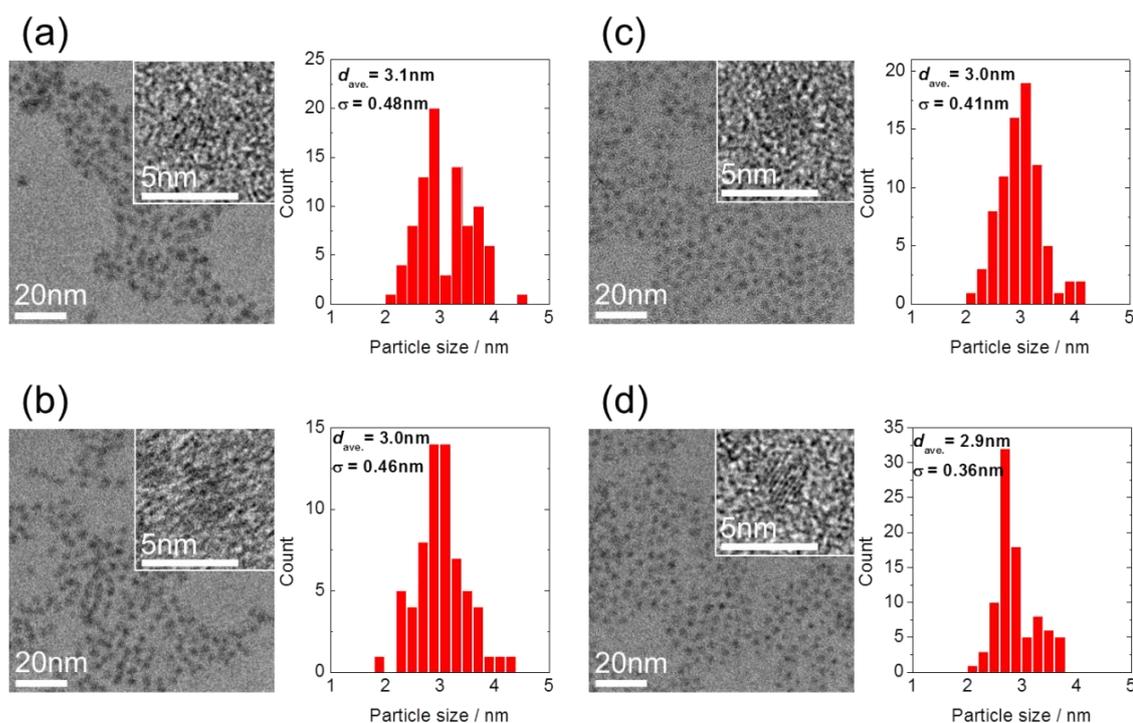


Figure 5-5. HRTEM images and particle size distribution obtained from the HRTEM images of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs synthesized from the starting solutions with various sulfur compositions (a) $X_s=0.5$, (b) $X_s=0.6$, (c) $X_s=0.7$, (d) $X_s=0.8$. d_{ave} and σ denote average diameter and its standard deviation, respectively.

Figure 5-5 は、 $X_s=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ の反応溶液から合成した Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの HRTEM 像と、それらから求めた粒子サイズ分布である。全般に、量子ドットの分散性はあまり良くないが、比較的粒子サイズが揃った球形の量子ドットが合成できたことがわかる。Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶

量子ドットの場合に観察された格子縞はほとんど観られず、量子ドット内部における組成の傾斜や揺らぎがあることが TEM 観察の結果からも支持される。TEM 像より求めた平均粒子サイズと、Figure 5-3 の回折線の半値幅から式(5-1)を用いて算出した平均粒子サイズを Table 5-3 にまとめる。両手法で求めた平均粒子サイズは良い一致を示し、いずれも平均粒子サイズが 3.0 nm であった。

Table 5-3. Average diameters determined by XRD and TEM of Zn(Te_{1-x}S_x) alloy QDs synthesized from the starting solutions with various sulfur compositions, X_s.

X _s	Average diameter of alloyed QDs / nm	
	XRD	TEM
0	3.0	-
0.5	3.0	3.1
0.6	3.0	3.0
0.7	2.9	3.0
0.8	2.8	2.9

5-3-2 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの光学特性

Figure 5-6(a)は平均粒子サイズが 2.9±0.1 nm で、ICP-AES より決定された組成 x が 0~0.83 の Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの光吸収スペクトルである。量子ドットの光学ギャップに相当する吸収の肩が明瞭に観測でき、その位置は ICP-AES で決定した量子ドットの平均組成 x が増加すると初期には長波長側にシフトし、 $x > 0.23$ では短波長側にシフトした。Figure 5-6(a)から求めた各量子ドットの光学ギャップと平均組成 x の関係を Figure 5-6(b)に示す。測定に供した Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットの粒子サイズは概ね 3.0 nm で一定であるので、Figure 5-6(b)に示されている光学ギャップの変化は組成の変化に起因するものと言える。図中には、粒子サイズが 3.0 nm の量子ドットに対して EMA 法により計算した光学ギャップの組成依存性も実線で併記した。実測値から求めた光学ギャップはボーイングカーブを描き、光学ギャップが最小となる組成は $x=0.35$ で理論計算結果と一致したものの、ボーイングの度合いは計算結果に比べて非常に小さかった。これは、5-3-2 節で結論づけたように、本研究で合成された量子ドットの組成が不均一であるためであり、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの真の光学ギャップの組成依存性を表しているものではない。従って、残念ながらこれらの結果から Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの光学ギャップの組成依存性は議論できない。

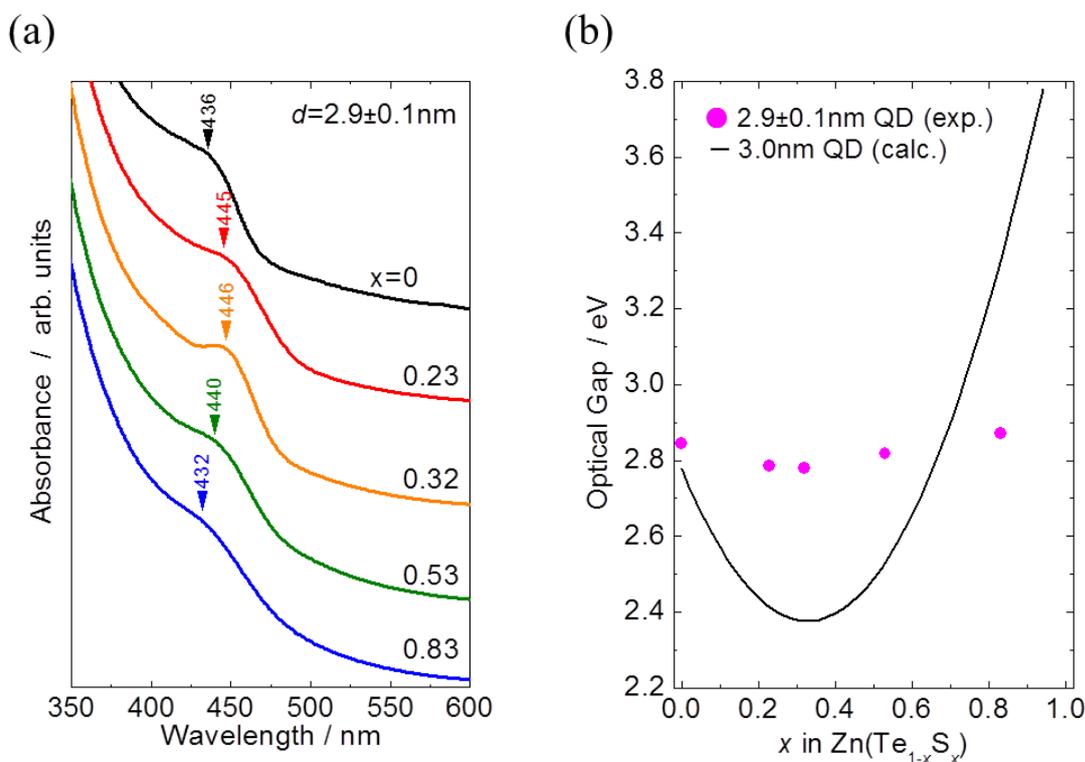


Figure 5-6. (a) Optical absorption spectra of colloidal Zn(Te_{1-x}S_x) QDs, of which diameters are 2.9±0.1 nm. Triangles indicate absorption shoulders corresponding to the optical gaps of the QDs. (b) Optical gap of QDs with 2.9±0.1 nm diameter as a function of the composition, x . Pink dots indicate experimentally determined optical gap from the absorption spectra. Solid curves indicate theoretically calculated optical gap of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs with 3 nm diameters, using finite-depth well EMA.

次に、合成した Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの蛍光発光特性について述べる。Figure 5-7 に一例として、組成 x_s が 0.6 の反応溶液より合成した量子ドットの蛍光発光スペクトルを示す。図より明らかのように、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットからの蛍光発光は観測されず、他の組成の量子ドットでも結果は同様であった。第3章および第4章で Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットからの発光が観測されなかった理由について議論したが、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの場合でも同様な理由で発光が生じないと推測した。一般に内部欠陥を有する結晶では欠陥に由来した低エネルギー領域のブロードな発光が観察されることが多いが、合成した Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットからは、そのような発光も認められなかった。(Figure5-7) 従って結晶内部の欠陥は、少なくとも上述の発光が検出されるほどは含

まれないと予想できる。Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの場合も、反応溶液中からの量子ドットの抽出工程を大気中で行っているため、量子ドット中に含まれる Te が酸化され、その酸化層との界面に生成した欠陥の存在や、界面活性剤によって十分に不活性化されていないダングリングボンドが電子、正孔の無輻射失活を招く主要因と推測した。そこで、Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットの表面をシェル材料で被覆することで、表面準位の抑制を試みた。

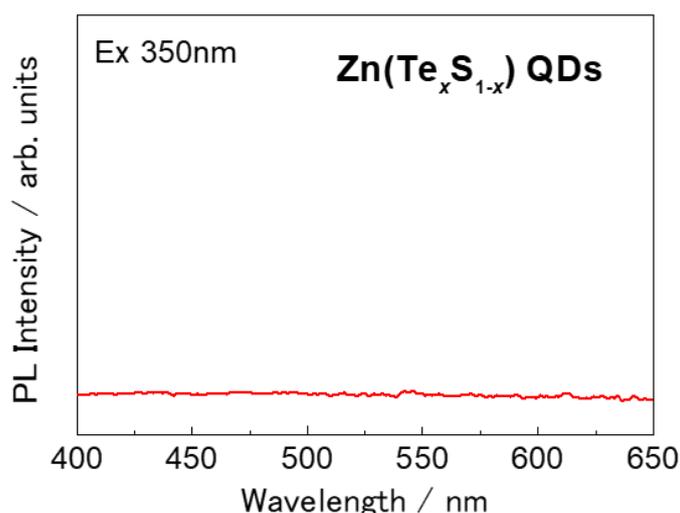


Figure 5-7. Photoluminescence of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs synthesized from the starting solutions with sulfur compositions, X_S=0.6 with 3.0 nm diameter. QDs dispersed in chloroform loaded into a 10-mm-pathlength SiO₂ glass cuvette was excited by excitation light having a wavelength of 350 nm spectrally separated from a xenon lamp.

5-3-3 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの性状

表面準位による電子、正孔の無輻射失活を抑制するために、量子ドット表面にシェルを形成することで、蛍光発光の取得が可能になることが Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶量子ドットで実証されている。Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットへ形成するシェル材料は、コア/シェル界面での界面準位を形成しないことが必須であるため、コア量子ドットとの格子定数の整合性があり、結晶構造が同じであること、また、コア量子ドット内での発光を実現するため、励起子の閉じ込め(Type I であること)を考慮して ZnS が好適であると判断した。

X_S=0.5、0.6、0.7、0.8 の Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットに対して ZnS シェルを形成したときの、反応溶液の外観を Figure 5-8 に示す。いずれの組成の溶液においても、透明赤褐色のコア量子ドット溶液が ZnS シェル形成プロセスを経る過程で、透明黄色へと徐々に変化した。反応溶液の外観写真

からも明らかなように、反応中も室温に冷却した後も反応溶液には濁りは一切確認されなかった。

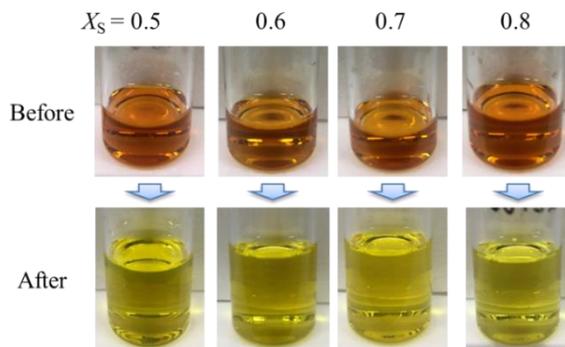


Figure 5-8. As-synthesized colloidal Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS core/shell QDs solutions obtained from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_s .

これらの量子ドットの ZnS シェルを形成する処理前後の XRD パターンを Figure 5-9 に示す。

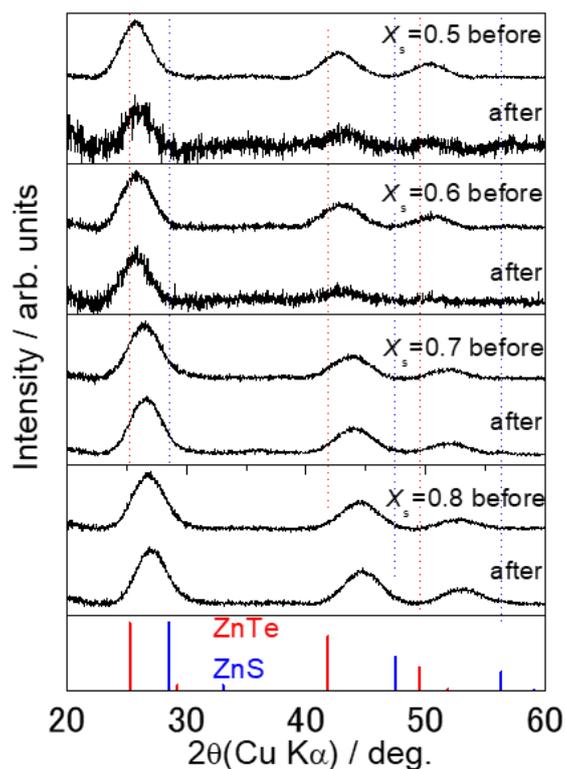


Figure 5-9. Powder XRD profiles of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs before and after ZnS shell formation. Zn(Te_{1-x}S_x) QDs with diameters of 2.9 ± 0.1 nm obtained from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_s . Red and blue bars in the bottom panel respectively indicate diffractions of bulk zincblende-type ZnTe and ZnS.

シェル形成処理後の回折パターンに新たなピークは観察されず、ZnS シェルを形成した後もコア量子ドットと同様に閃亜鉛鉱型構造の単相を保持されている。ZnS の単独析出は観測されなかったため、ZnS はコア量子ドットの表面にのみ選択的に堆積していると推察される。

Figure 5-10 に、シェル形成処理前後の HRTEM 像と、それらから求めたサイズ分布を示す。

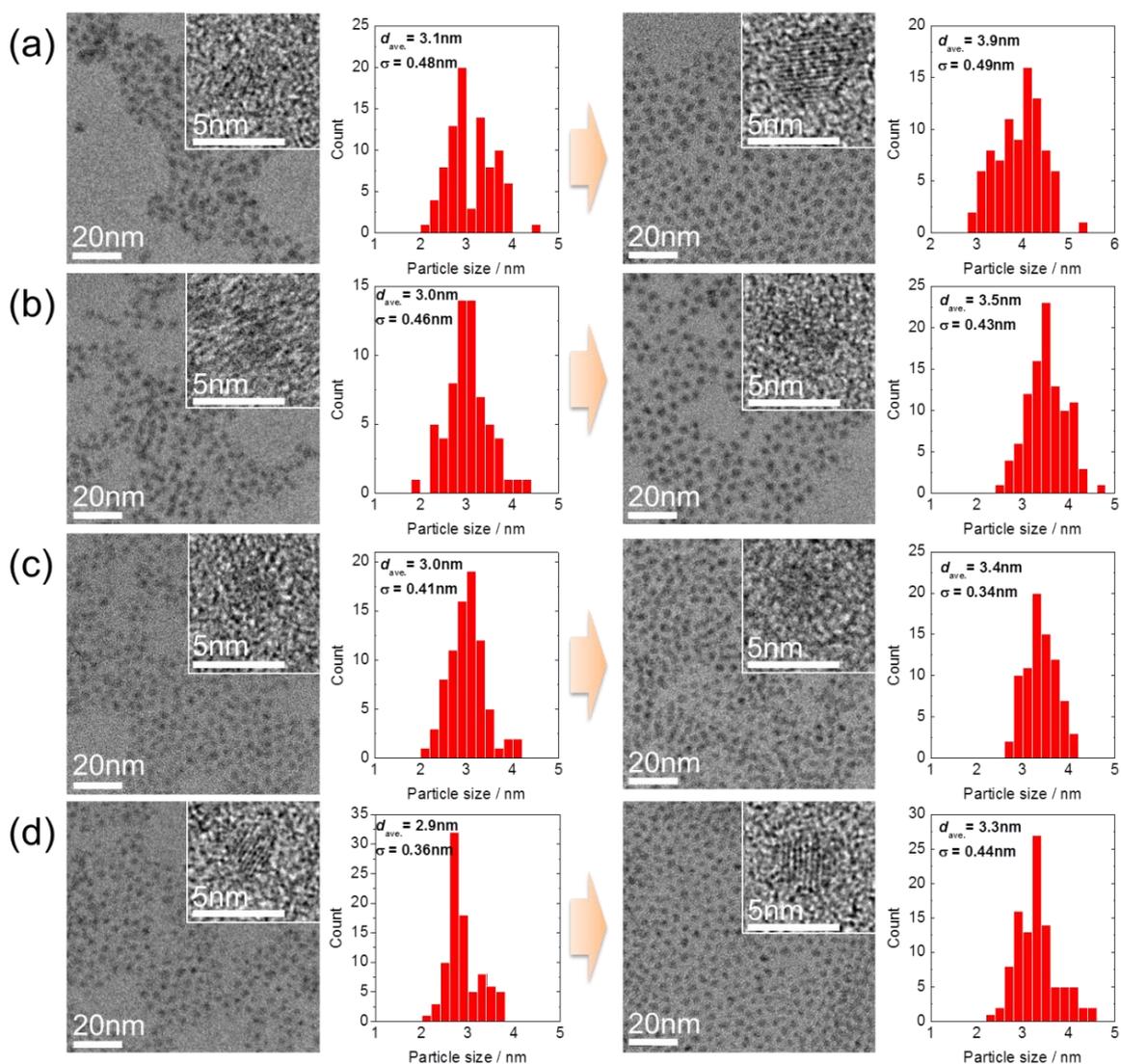


Figure5-10. HRTEM images and particle size distribution obtained from the HRTEM images. ZnS shell was formed on the surface of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs synthesized from the starting solutions with sulfur compositions, (a) $X_s=0.5$, (b) $X_s=0.6$, (c) $X_s=0.7$ and (d) $X_s=0.8$ respectively.

シェル形成の前後で粒子の形状や分散性に大きな変化はなかったが、平均サイズは0.4～0.8 nmの範囲で増大していることから、想定したとおり ZnS シェルが形成されていることが支持される。シェル形成処理前後の平均サイズの変化より、ZnS シェルの厚さは0.2～0.4nm であると見積もられた。

5-3-4 コロイダル Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの光学特性

Figure 5-11 はシェル形成前後の光吸収スペクトルの比較である。Zn(Te_{1-x}S_x)コア量子ドットのスペクトルを実線で、シェル形成後のスペクトルを波線で示す。また、量子ドットの光学ギャップに相当する吸収の肩を▼(コア量子ドット)と△(コア/シェル量子ドット)で示し、その波長を数値で記載している。

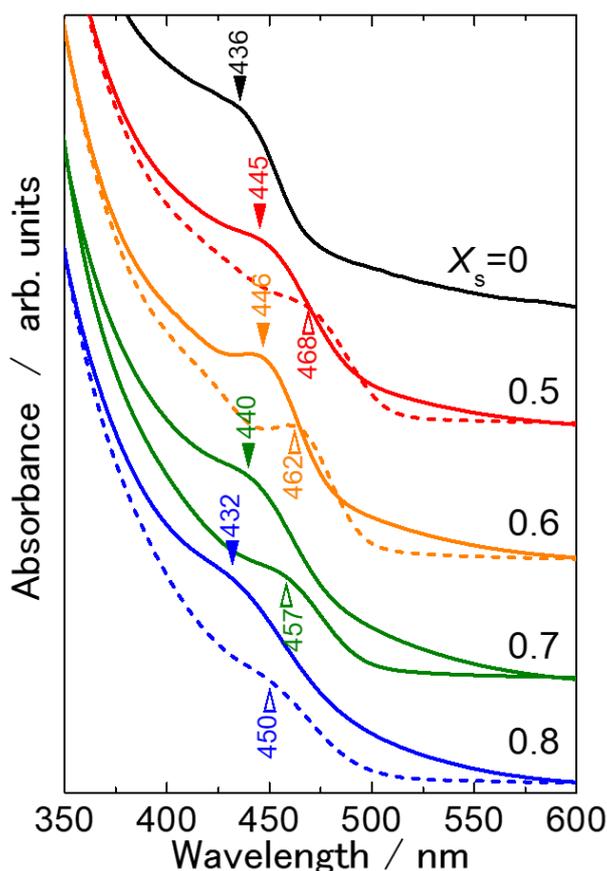


Figure 5-11. Optical absorption of Zn(Te_{1-x}S_x) QDs with diameters of 2.9±0.1 nm obtained from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_S before (solid lines) and after (dashed lines) ZnS shell formation. Triangles indicate absorption shoulders corresponding to the optical gaps of the QDs.

異なる原料溶液組成 X_s から合成したすべての Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットでシェル形成後の吸収の肩は、シェル形成前のそれより長波長側に 16~23 nm (96~137 meV)シフトしていた。このような現象は CdSe/ZnS^[12]や Zn(Te,Se)/ZnS コア/シェル量子ドットでも観察されており、電子と正孔の波動関数がシェルに浸み出し、実効的な粒子サイズが増大したことに起因する。5-3-3 節で述べた、TEM 観察で見られたサイズが増大とあわせると、本研究の ZnS シェルの形成方法で Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットが作製できたと結論する。また、要因は明らかではないが、シェル形成後の量子ドットにおいては 500 nm 付近の吸光度が増している。これは反応溶液の色が赤褐色から黄色に変化した結果(Figure 5-8)とつじつまが合う。

Figure 5-12(a)は平均粒子サイズが 2.9 ± 0.1 nm で異なる原料溶液組成 X_s から合成した Zn(Te_{1-x}S_x)コア量子ドットに ZnS シェルを形成したコア/シェル量子ドットの発光スペクトルである。

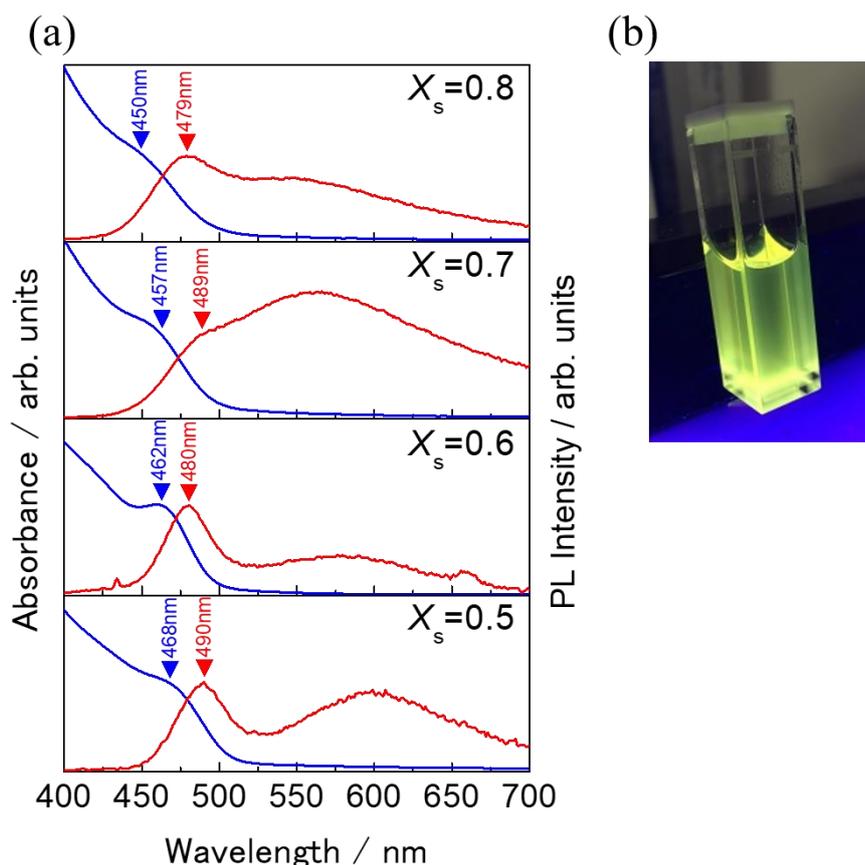


Figure 5-12. (a) Optical absorption (blue lines) and photoluminescence (red lines) of Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS core/shell QDs obtained from the reaction solutions with various sulfur concentrations, X_s . (b) Visual image of photoluminescence of Zn(Te_{0.68}S_{0.32})/ZnS core/shell QDs under UV light illumination of 365 nm.

全ての試料において 500~600 nm をピークとしたブロードな発光が観察された。光学ギャップに相当する吸収は 450~470 nm に観察されるので、550~600 nm をピークとするブロードな発光のストークスシフトは 0.4~0.6 eV に相当する。従って、このブロードな発光は、深い欠陥準位を介した電子-正孔の再結合に帰属される。X_s=0.7 以外のサンプルには 480 nm 付近をピークとした半値幅の狭い明瞭な発光スペクトルが観察された。また、波長が 365 nm のブラックライトを室温で照射すると、黄緑色発光を目視で確認することができた。(Figure 5-12(b)) Figure 5-12(a)より見積もったストークスシフト量および発光スペクトルのピーク波長と半値幅 FWHM を Table 5-4 にまとめる。X_s=0.7 の量子ドットでは欠陥に起因する発光が強く、480 nm 付近の発光と大きく重なるため半値幅を見積もることができなかった。480 nm 付近の発光のストークスシフトは 100~170 meV であり、CdSe 量子ドットや InP 量子ドットと比較すると少し大きい、CIS 量子ドット(~200meV)^[13]よりも十分小さいこと、その半値幅は 28~47 nm であり CdSe 量子ドット^[13,14]の発光と同等であった。これらのことは、この発光が励起子の直接再結合によることを示唆している。

Table 5-4. Optical properties of colloidal Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS core/shell QDs with core QDs synthesized from the starting solutions with various sulfur compositions, X_s

X _s	Diameter of core Zn(Te _{1-x} S _x) / nm	Optical gap / nm	PL emission peak / nm	PL FWHM / nm	Stokes shift / meV
0.5	3.0	468	490	32	119
0.6	3.0	462	480	28	101
0.7	2.9	457	489	-	178
0.8	2.8	450	479	47	167

X_s=0.3 の原料溶液を用いて合成した Zn(Te_{1-x}S_x)量子ドットをコアとして ZnS シェルを形成した粒子サイズが 3.0nm の Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS コア/シェル量子ドットの蛍光寿命を Figure 5-14 に示す。蛍光の減衰曲線は、式(5-4)によりフィッティングすることができる。

$$I(t) = y_0 + \sum_{i=1}^n A_n e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (5-4)$$

$I(t)$ は時間 t における蛍光強度、 τ_i は各成分の寿命、 A_i は各成分の初期蛍光強度である。Figure 5-13 のスペクトルは 3 つの指数関数成分の和によってフィッティングすることができ、各変数を算出すると Table 5-5 のようになった。第4章で述べた Zn(Te,Se)/ZnS コア/シェル量子ドットでも議論したように、Zn(Te,S)/ZnS コア/シェル量子ドットの場合も同様に、寿命を3成分の τ_1 、 τ_2 、 τ_3 で表すことができ、CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットに関する過去の報告^[15]と近い値を示した。表面準位に関係するとされている $\tau < 1\text{ns}$ の寿命における蛍光強度 A_1 は全発光強度の 60%以上を占めており、ZnS シェル後でもなお表面準位が寄与する発光が支配的となっている。この結果は、Zn(Te_{1-x}S_x)コア量子ドットの表面準位が ZnS シェルによって、完全にパッシベーションできていないことを示唆している。

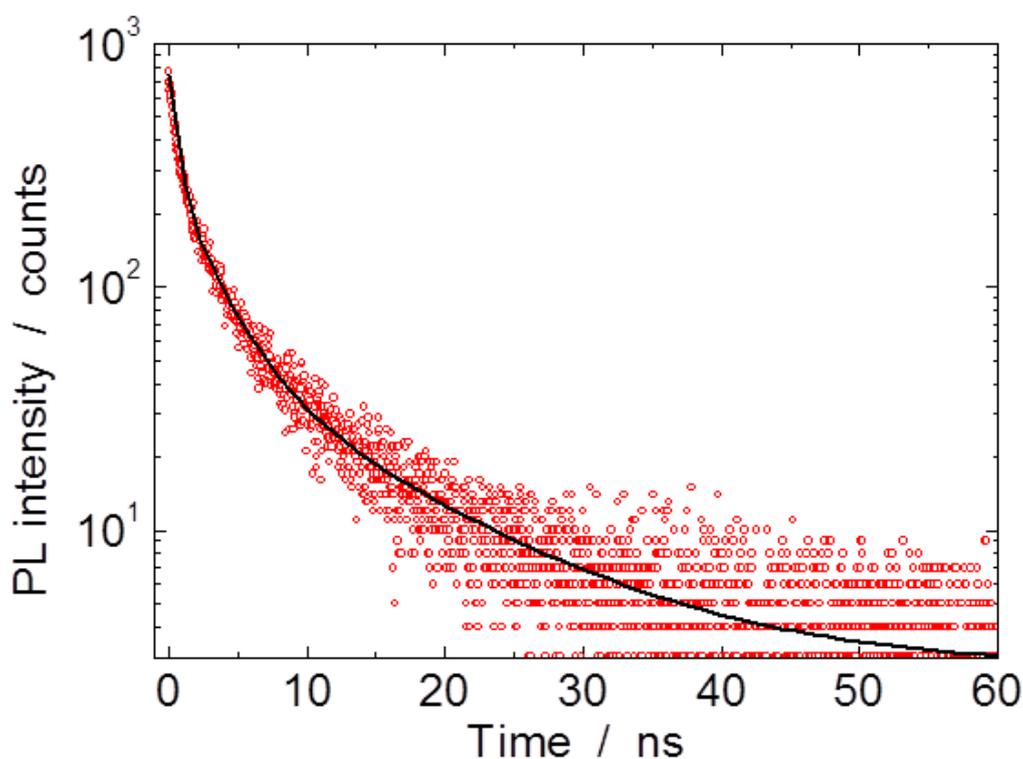


Figure 5-13. Time-resolved PL emission decay trace of the Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS core/shell QDs with core QDs synthesized from the starting solutions with sulfur compositions, $X_s=0.6$ with diameters of 3.0 nm. Red open dots are experimentally obtained data, and the black solid line indicates a triple exponential fit.

Table 5-5. Lifetime decay components of Zn(Te_{1-x}S_x)/ZnS core/shell QDs with core QDs synthesized from the starting solutions with sulfur compositions, X_s=0.6 with diameters of 3.0 nm obtained from fitting with the following parameters.

y ₀	τ ₁ / ns	A ₁	τ ₂ / ns	A ₂	τ ₃ / ns	A ₃
2.7	0.5	444	2.7	241	11.8	53

5-4 結言

ZnEt₂をZn原料としたホットソープ法により、粒子サイズが2.9±0.1 nmのZn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットを合成し、その性状を評価した。反応溶液の組成X_sと合成された量子ドットの組成xの間には大きな乖離があることや、ICP-AESより求めた組成xとXRDから求めた格子定数を使って算出した組成xが一致しないことから、合成された量子ドットは組成が不均一であると推察された。そのため、光学ギャップの組成やサイズ依存性を議論できる、クオリティの十分高い量子ドットを合成できなかったと判断した。

一方で、蛍光発光特性については、第3章、第4章で研究したZn(Te,Se)混晶量子ドットと同様に、ZnSシェルを形成することで蛍光発光が現れた。欠陥に起因するブロードな発光に加え、励起子の直接再結合による半値幅が27~48 nmの明瞭な発光が観測できた。Zn(Te,S)/ZnS コア/シェル量子ドットの蛍光寿命スペクトルからは、コア量子ドット表面におけるダングリングボンドの不活性化が不十分であり、表面準位での電子・正孔の無輻再結合が支配的であることがわかった。

Zn(Te_{1-x}S_x)混晶量子ドットによって赤色蛍光体を実現するためには、Znに対するTeとSの反応性を制御できる原料の選定と、それらに適した合成プロセスの最適化による均一組成の実現と表面準位の抑制が今後の研究開発ポイントである。

参考文献

- [1] Asano, H.; Omata, T. *AIP Adv.* **2017**, *7*, 45309-1-045309-7.
- [2] Asano, H.; Arai, K.; Kita, M.; Omata, T. *Mater. Res. Express.* **2017**, *4*, 106501.
- [3] *BT.2020 Param. values ultra-high Defini. Telev. Syst. Prod. Int. Program. Exch. No.* (www.itu.int/rec/R-REC-BT.2020-2-201510-I/en).
- [4] Brasil, M. J. S. P.; Nahory, R. E.; Turco-Sandroff, F. S.; Gilchrist, H. L.; Martin, R. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58* (22), 2509-2511.

- [5] Su, C.-H.; Feth, S.; Zhu, S.; Lehoczky, S. L.; Wang, L. J. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88* (9), 5148–5152.
- [6] Yu, Y. M.; Nam, S.; Rhee, J. K.; O, B.; Lee, K. S.; Choi, Y. D. *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 521–526.
- [7] Shannon, R. D. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [8] Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (25), 9003–9014.
- [9] Molaei, M.; Hasheminejad, H.; Karimpour, M. *Electron. Mater. Lett.* **2015**, *11* (1), 7–12.
- [10] Larach, S.; Shrader, R. E.; Stocker, C. F. *Phys. Rev.* **1957**, *108* (3), 587–589.
- [11] Furdyna, J. K.; Giriat, W.; Mitchell, D. F.; Sproule, G. I. *J. Solid State Chem.* **1983**, *46* (3), 349–352.
- [12] Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (46), 9463–9475.
- [13] Zhong, H.; Bai, Z.; Zou, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3167–3175.
- [14] Jang, E.; Jun, S.; Jang, H.; Lim, J.; Kim, B.; Kim, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3076–3080.
- [15] Fitzmorris, B. C.; Cooper, J. K.; Edberg, J.; Gul, S.; Guo, J.; Zhang, J. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (47), 25065–25073.

第 6 章 総括

本論文では、次世代ディスプレイの光源用蛍光体として、CdSe 系半導体量子ドットに代わる可視蛍光量子ドットの探索をおこなった。Highly mismatched semiconductor alloy で発現する巨大バンドギャップボーイングに注目し、II-VI 半導体の混晶である Zn(Te,Se)、Zn(Te,S)の量子ドットの組成とサイズが光学的性質に及ぼす効果を理論的、実験的に研究した。以下に、第 1 章から第 5 章で得られた知見を各章ごとにまとめる。

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、特に自然な色を再現する色域の広いディスプレイ技術について概説した。広い色域の実現に必要な発光材料の特性について述べ、量子ドット蛍光体がそれを達成できる材料であることをその特徴から説明した。毒性の高いカドミウムを含有する CdSe 量子ドットがその要求特性を満たす材料として使用されており、カドミウムを含まない量子ドット蛍光体の開発が急務であること、現在開発が進められているカドミウムを含まない量子ドット蛍光体では CdSe 量子ドットを代替できるだけの性能が達成されていないことを述べ、新たな代替材料開発の必要性と本研究の意義、目的を述べた。

第 2 章では、物理的、化学的性質が著しく異なる半導体の混晶で発現する巨大バンドギャップボーイングを利用すると、量子ドットの光学ギャップがカバーできるエネルギー域を低エネルギー側に拡張できることを提案し、混晶量子ドットによる量子ドット蛍光体の探索原理について述べた。探索原理に従い、カドミウムを含まずに赤色、緑色領域をカバーする光学ギャップを達成できる混晶量子ドット材料の候補として Zn(Te,Se)、Zn(Te,S)を提案した。これらの材料について、組成や粒子サイズと光学ギャップの関係を有限深さの閉じ込めにおける有効質量近似を使ってシミュレーションし、これらの混晶量子ドットがそれぞれ緑色、赤色蛍光体として有望であることを提唱した。

第 3 章では、ホットソープ法による Zn(Te,Se)混晶量子ドットの合成方法を検討し、Zn 源に ZnEt₂、Te および Se 源に TOP-Te および TOP-Se を用いオレイン酸を界面活性剤に使用することで、広い組成範囲で粒子サイズが制御された Zn(Te,Se)混晶量子ドットの合成に成功した。合成された混晶量子ドットの光学ギャップの組成およびサイズ依存性は、第 2 章で行ったシミュレーションの結果と非常に良く一致し、Zn(Te,Se)混晶量子ドットの光学ギャップはバルク半導体と同等の巨大ボーイングが生じることを明らかにした。ボーイングにより光学ギャップが最小となる Zn(Te_{0.68}Se_{0.32})組成の近傍では、直径 3~4nm の量子ドットの光学ギャップは 2.22~2.38eV となり、緑色(2.331eV)を発光する蛍光体として有望であることを実験的に明らかにした。Zn(Te,Se)混晶量子ドットが蛍光発光しない理由について考察し、表面準位を介した電子・正孔の無輻射再結合の抑制が発光のカギを握ることを提唱した。

第4章では、第3章で述べた方法で合成した Zn(Te,Se)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試みた。Zn(Te,Se)/ZnS コア/シェル量子ドットでは期待通り蛍光発光が観測され、ZnS 被覆をしていない Zn(Te,Se)混晶量子ドットが発光しなかったのは、表面準位を介した電子・正孔の無輻射再結合が優勢であったためであることを実験的に確かめた。直径 4.3nm の Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})混晶量子ドットをコアとしたコア/シェル量子ドットにより発光ピーク波長 535nm、半値幅 30nm の緑色発光を実現し、Zn(Te,Se)混晶量子ドットが CdSe 量子ドットと同等かそれ以上の性能を有する緑色蛍光体であることを実証した。量子収率 PLQY が 1%以下であるのは、コア表面の酸化による欠陥準位の発現と、ZnS シェルの厚みが不十分で不均一であることにより表面の不活性化が十分できていないためであると考察した。

第5章では、Zn(Te_{1-x}Se_x)混晶と同様に ZnEt₂ 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。

以上の研究から、量子ドットにおいてもバルク半導体や薄膜半導体と同様の巨大バンドギャップボーイングが発現し、光学ギャップを低エネルギー領域へと拡張できることが示された。CdSe 量子ドットの代替材料は InP と CuInS₂ などの三元系化合物以外にはないと認識されてきたが、巨大バンドギャップボーイングを利用することで、Zn(Te,Se)混晶量子ドットにより新たな緑色蛍光体を創製することができた。シミュレーションで赤色発光を達成することが明らかとなった Zn(Te,S)混晶量子ドットは、組成が均質な混晶量子ドットを合成できなかったため、光学ギャップの組成やサイズ依存性を研究するに至らなかった。しかし、Zn(Te,Se)混晶量子ドットの結果に基づけば、組成が均一で質の良い混晶量子ドットが合成できれば必ず赤色発光を達成できるに違いない。

昨今の量子ドットを用いたディスプレイの開発において、赤色光源には InP 量子ドット蛍光体を、緑色光源にはカドミウム含量を低減した CdSe をベースにした量子ドット蛍光体を使用することで、カドミウム含量を規制範囲内の 100 ppm 未満に抑制して製品化を進めるという動きが起きつつある。しかしながら、ディスプレイは我々の身近な生活に浸透した汎用製品であるので、完全にカドミウムを排し、安全性の向上や環境保全に努めるのが本来の姿といえよう。従って、本研究の成果は、完全カドミウムフリーな次世代ディスプレイの開発に大きな進展をもたらすことができたといえる。本研究が起点となり、完全カドミウムフリーな次世代ディスプレイの開発が進展することを期待し、本論文を閉じることとする。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、大変多くの方々にお世話になりました。

本博士論文の主査となって下さいました大阪大学大学院工学研究科 藤本慎司教授に心から感謝の意を表します。急な研究室異動の際も、快くご対応いただいた上、実験室の使用にもご配慮いただきました。

また、副査となって下さいました大阪大学大学院工学研究科 掛下知行教授、藤原康文教授、東北大学多元物質科学研究所 小俣孝久教授には、ご多忙の中貴重な御助言、御指導を頂き心より深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、量子ドットの TEM 観察を日常的に快く引き受けて下さいました富山高等専門学校 喜多正雄准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり量子ドットの蛍光寿命測定と ICP 分析を快く引き受けて下さいました東北大学多元物質科学研究所 佃諭志助教と柿沼綾子さんに厚く御礼申し上げます。

研究の補助だけでなく研究生活において親身に気遣いをして下さいました大阪大学工学研究科の北川雅俊特任教授、西谷幹彦特任教授、パナソニック株式会社の坂井全弘様、森田幸弘様、辻田卓司様、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻材料精製工学領域で共に研究生活を送った皆様に心から感謝いたします。

最後に、博士号取得までの長期にわたって応援してくれた家族に感謝いたします。

投稿論文のリスト

(本研究に関する投稿論文)

- [1] “Design of cadmium-free colloidal II – VI semiconductor quantum dots exhibiting RGB emission” Hiroshi Asano, Takahisa Omata, *AIP Advance*, 2017, **7**, 045309 [DOI : 10.1063/1.4982256]
- [2] “Synthesis of colloidal Zn(Te,Se) alloy quantum dots” Hiroshi Asano, Kei Arai, Masao Kita, Takahisa Omata, *Mater. Res. Express*, 2017, **4**, 106501 [DOI : 10.1088/2053-1591/aa8b84]
- [3] “Colloidal Zn(Te,Se)/ZnS core/shell quantum dots Exhibiting Narrow-band and Green Photoluminescence” Hiroshi Asano, Satoshi Tsukuda, Masao Kita, Shinji Fujimoto, Takahisa Omata, *ACS OMEGA*, 2018, **3**, 6703 [DOI: 10.1021/acsomega.8b00612]

研究発表のリスト

(本研究に関する国内での発表)

[1] “Cd-Free II-VI 半導体量子ドットの合成と光学的特性”、浅野洋、荒井啓、喜多正雄、小俣孝久、第 78 回 応用物理学会秋季学術講演会、講演予稿集 1R19、福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル、2017 年 9 月 8 日（口頭発表）

