



Title	Surface Modification of Quantum Dots for the Improvement of Their Photoluminescence Properties
Author(s)	Tepakidareekul, Manunya
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/92935">https://doi.org/10.18910/92935</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name (TEPAKIDAREEKUL MANUNYA)

## Title

Surface Modification of Quantum Dots for the Improvement of Their Photoluminescence Properties  
(発光特性向上を目的とした量子ドットの表面処理)

## Abstract of Thesis

This thesis strives to improve the photoluminescence (PL) properties of cadmium-free multi-component quantum dots (QDs) employing surface engineering techniques and a new synthetic approach. The key technology involves surface modification of these nanoparticles, aiming to minimize the surface defects and increase PL efficiency via heteroatom doping (chapter 1), application of a protective coating (chapter 2), and chloride treatment (chapter 3). The dissertation consists of a general introduction, chapter 1, chapter 2, and chapter 3, and a summary as follows.

The general introduction describes the background and purpose of this work. QDs have drawn much attention owing to the quantum size effect, which is the variation in an energy band structure of the small size particles leading to unique optical and electronic properties. Among QDs types, carbon dots (CDs) and group 11–13–16 ternary or quaternary QDs have attracted extensive research interest as alternative choices for QDs applications due to their low toxicity and environmentally friendliness. In terms of materials, the CDs mostly consist of  $sp^2$  and  $sp^3$  carbons and small amounts of heteroatoms. These heteroatoms provide variations in the energy structure to change the emission properties. Basically, photon absorption and emission occur in the  $sp^2$ -conjugated portions of the carbon centers, and the PL properties depend on the size. Doping heteroatoms alter the electron orbitals of both the  $sp^2$  moieties and the surface functional groups of CDs, which also alters the PL properties. In the case of silver indium sulfide ( $AgInS_2$ ) and silver gallium sulfide ( $AgGaS_2$ ) QDs, they exhibit a characteristic broad PL spectrum due to defects in the crystal and/or on their surface. To overcome the issue, coating these QDs with a gallium sulfide ( $GaS_y$ ) shell can effectively remove the defects on the  $AgInS_2$  cores, and exhibit a narrow-band emission with a high PL efficiency. However, the  $GaS_y$  shell is amorphous and easily damaged by oxidation, heat, and hydration. These results indicated the importance of the surface of semiconductor QDs, and it became a motivation to begin a series of investigations focusing on surface modification to understand and improve their optical properties.

Chapter 1 describes the photoelectrochemical studies of multicolor-emitting nitrogen–sulfur co-doped CDs which were synthesized by a solvothermal approach using citric acid and thiourea. The key factor to control their PL properties and sensing behavior towards metal ions is the surface functional groups, which can be altered by a heteroatom doping.

Chapter 2 describes a surface modification of  $AgInS_2/GaS_y$  core/shell QDs, which are susceptible to damage due to the amorphous nature of the  $GaS_y$  shell. By encapsulating the QDs in a nanostructure of indium-fumarate metal organic frameworks (InMOFs), the damage to the shell during the encapsulation reaction can be avoided by optimizing the pH of the synthesis solution. As a result, the encapsulated QDs retained their original spectral shape, and the PL quantum yield did not change at all at least after 7 days.

Chapter 3 describes a new method for the synthesis of  $AgIn_xGa_{1-x}S_2$  (AIGS) quaternary QDs with high product yield. The key concept is to optimize the reactivity between the precursors by rapid injection of the Ag source into the reaction solution. Due to the well-controlled reaction steps, the product yield based on Ag was increased to 60%, which is higher than the method of heating of all-mixed precursors (5–15%). Band-edge emission of green luminescence can be obtained after  $GaS_y$  shell coating, and further chloride treatment reduced defect band emission and produced strong PL.

The summary gives the main results and conclusions of each chapter of the dissertation.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (TEPAKIDAREEKUL MANUNYA)	
	(職)
論文審査担当者	主査 教授 桑畠 進
	副査 教授 藤内 謙光
	副査 教授 櫻井 英博
	副査 教授 林 高史
	副査 教授 南方 聖司
	副査 教授 今中 信人
	副査 教授 宇山 浩
	副査 教授 佐伯 昭紀
	副査 教授 中山 健一
	副査 教授 古川 森也
	副査 教授 能木 雅也
	副査 教授 古澤 孝弘

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、カドミウムフリー量子ドット (QDs) の開発を目的に、カーボン量子ドットおよび金属硫化物の多元系量子ドットについて、表面改質技術に基づく欠陥低減と発光特性向上に関する一連の研究成果をまとめたものである。第1章ではカーボン量子ドットへのヘテロ原子ドーピング、第2章では、硫化銀インジウム ( $\text{AgInS}_2$ ) /硫化ガリウム ( $\text{GaS}_y$ ) コア/シェル量子ドットを外殻から支える保護層の開発、第3章では表面反応を利用した硫化銀インジウムガリウム ( $\text{Ag}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ ) / $\text{GaS}_y$  コア/シェル量子ドット合成及び表面処理について述べられている。カーボン量子ドットと  $\text{AgInS}_2$  量子ドットは、一見して異なる材料であるが、半導体性を有するコア部分と、欠陥準位を生成しやすい表面、界面を高い比率で有する発光性ナノ材料として、多くの共通点を有することが明らかにされている。以下に、量子ドット表面の性質解明と反応の積極利用を目指した一連の研究についての詳細を示す。

(1) カーボン量子ドットは、 $\text{sp}^2$  および  $\text{sp}^3$  炭素と、窒素、硫黄など少量のヘテロ原子から構成される量子ドットの新形態である。これらのヘテロ原子はエネルギー構造に影響を与え、発光スペクトルを変化させる。本研究は、圧力容器を使用したソルボサーマル法によって、クエン酸およびチオ尿素の熱分解を起こし、カーボン量子ドットを生成している。得られた混合物をカラムクロマトグラフィーによって発光色の異なる成分に分離し、それぞれの性質を調査している。研究を進める中で、発光の性質がカーボン量子ドット表面の官能基に強く依存して変化することが明らかになっていく。電子受容体としての性質を有するキノン誘導体を添加し、観測された蛍光強度変化（蛍光クエンチ挙動）から、表面官能基の性質を推定する試みは、対象物が発光体であることを利用したユニークな試みであると評価できる。その結果をもとに、種々の金属イオンを添加した際の蛍光クエンチ挙動に関する調査を進めた結果、特定の発光色（特定の表面官能基）を有するカーボン量子ドットが、特定の金属イオンを強く吸着し、非常に高い感受性を示すことが明らかにされた。カーボン量子ドットを物質センシングに利用する研究は数多く報告されているが、その反応メカニズムについて、系統的に明らかにした例は少なく、実用性を超えた価値を有する研究であると判断する。

(2) スペクトル幅の狭いバンド端発光を示すカドミウムフリー量子ドットの 1 つである  $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_y$  コア/シェル量子ドットは、非晶質  $\text{GaS}_y$  シェルの耐久性の低さに関する課題を抱えている。カーボン量子ドット同様、その発光は  $\text{GaS}_y$  シェルに強く依存しており、シェル強化に関する対策が強く求められていた。本研究は、 $\text{AgInS}_2/\text{GaS}_y$  コア/シェル量子ドットをインジウムフマレート金属有機フレームワーク ( $\text{InMOFs}$ ) のナノ構造によってカプセル化することで、外側

から支えるように安定化することへの挑戦である。InMOFs は温和な条件下で結晶化するため、カプセル化の際に量子ドットへのダメージを最小化できると期待されたものの、表面構造の大幅な転換を伴う反応は、当初欠陥発光の増加を招いた。この問題解決のため、合成溶液の pH 調整を繰り返し、量子ドットの機能を維持する条件を見つけ出すことにより、カプセル化反応中のシェルへの損傷を回避することに成功し、カプセル化前と同じスペクトル形状を実現している。また、カプセル化による発光安定化の効果は非常に明確な形で観測されており、MOFs の量子ドット保護層としての可能性を示すことに成功している。

(3)  $\text{Ag}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2/\text{GaS}_y$  コア/シェル量子ドットは、色鮮やかな緑色に発光するカドミウムフリー量子ドットとして開発が進められたものの、複数元素の反応速度が異なるため、不均一に反応して目的外生成物が多く得られるという問題に直面していた。本研究は、ナノ粒子表面で起こる反応を利用し、その組成を変化させ、逐次的反応により多元素組成量子ドットを効率的に合成するという全く新しい試みである。あらかじめ加熱した高活性な In, Ga, S 源を含む溶媒に対し、これらと素早く反応する Ag 源を注入する。すると、粒径の小さな  $\text{Ag}_2\text{S}$  ナノ粒子が瞬時に生成するが、それらは昇温とともに In, Ga, S 源と表面で反応し、 $\text{Ag}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$  へと変換される。この方法の特徴は、Ag と In, Ga の間に存在する、S に対する反応性の差異を、2つの反応を時間的に分離することによって克服している点にあり、多元素組成ナノ粒子の合成においてユニークな存在であると言える。その結果、Ag を基準とした生成収率は、従来の 10%から 60% へと大幅な向上を示している。得られた量子ドットに  $\text{GaS}_y$  シェルをコーティングして得られたバンド端発光は、499nm から 543nm の間での調整が可能であり、その半値幅は 31 nm と、緑色のカドミウムフリー量子ドットとしては最も単色性に優れた値を示した。発光量子収率も 70% を超え、高色域を必要とするディスプレイ分野への貢献が期待される。

以上のように、本論文は量子ドットの表面技術を核に、その性質の解明と、積極的な表面処理による機能性の付与、さらには表面反応を巧みに利用した新たな量子ドット合成に関して述べている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。