OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Band Engineering of AgInS2 Core/Shell Semiconductor Quantum Dots for Photoluminescence Redshift
Author(s)	Krobkrong, Navapat
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/95965
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （KROBKRONG NAVAPAT）	
Title	Band Engineering of $AgInS_2$ Core/Shell Semiconductor Quantum Dots for Photoluminescence Redshift ($AgInS_2$ 半導体量子ドットのバンドエンジニアリングによる発光レッドシフト)

Abstract of Thesis

Photoluminescent semiconductor quantum dots (QDs) are colloidal semiconductor nanocrystals protected by organic ligands. Experimental and theoretical studies have been performed to reveal the size-dependent variation of optical properties, focusing on cadmium and lead chalcogenides (CdSe and PbS). The success in synthesizing monodisperse QDs as well as the invention of the core/shell structure, a coating with a wide bandgap semiconductor, realized intense photoluminescence with a narrow spectral width. The group 11-13-16 semiconductor QDs, represented by $AgInS_2$ (AIS), have emerged as an alternative owing to their low toxicity and large extinction coefficient. Although the QDs of this category have long faced challenges related to broad emission spectra due to intrinsic defects, our research group has achieved spectrally narrow band-edge emission from AIS QDs by coating them with a shell of gallium sulfide (Ga-S).

Wavelength tuning technology is significantly important in display applications that require fluorophores in three primary colors. Size control is the most common approach to QD bandgap tuning. For multinary QDs, which can form a wide range of solid solution compositions, bandgap tuning can also be achieved by stoichiometric variations. Furthermore, band engineering by core/shell structures is an alternative approach to wavelength tuning based on the control of the carrier distributions within the particles. In my dissertation, I explored various techniques for PL redshifting of AIS QDs as detailed below:

Chapter 1, entitled “Emission Tuning of $AgInS_2$-Based Core/Shell Semiconductor Quantum Dots with Type-II and Quasi-Type-II Band Alignments,” uses gallium selenide (Ga-Se) shells to achieve a redshift. The staggered band alignment between the AIS core and the Ga-Se shell, called type II, induces an indirect transition between the bands in the core and the shell, leading to a PL redshift. After heat treatment in the presence of HCl, which was done to remove defect levels and to improve PL intensity, PL wavelength further redshifted due to the occurrence of S/Se substitution in the core. This narrows the bandgap of the core to form a quasi-type II structure. Additionally, the PL wavelength could be controlled by using gallium sulfide selenide alloy shells.

Chapter 2, entitled “Photoluminescence Redshift of $AgInS_2$ Quantum Dots by Employing Shells with Graded Composition,” presents a PL redshift without using selenium. The key material is indium sulfide (In-S) coated on the AIS core prior to the Ga-S shell. Although this procedure was intended to yield an AIS/In-S/Ga-S core/multishell structure, the elemental compositions showed a decrease in the In content, which typically causes a blueshift. These contradictory results were attributed to the formation of a graded shell, which, unlike a discrete shell, enhances the delocalization of excitons, thereby inducing a PL redshift.

Chapter 3, entitled “Bright Red-color Luminescence from Ag-In-Ga-S-based Quantum Dots by Introducing Copper,” explores a PL redshift by introducing Cu into the silver indium gallium sulfide (Ag-In-Ga-S) core QDs. The Cu-doped QDs exhibited a narrow emission in the red spectral region after coating with the Ga-S shell. However, the PL wavelength was only affected by the change in the In/Ga ratio, but not by the change in the Ag/Cu ratio. These variations indicated that the Cu dopant played a critical role in the redshift by creating an acceptor level within the core bandgap. The PL mechanism was discussed on the basis of self-trapped excitons, which is known as a Cu(II) level temporarily generated while the QDs are in the excited state.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（KROBKRONG NAVAPAT　　）		
	（職）	氏　　名	
論文審査担当者	主 査	教授	桑畑　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の開発に関する一連の研究成果をまとめたものであり、金属硫化物で構成される多元系量子ドットの発光波長を異なる 3 つのアプローチを用いて変化させた研究に関する詳細が述べられている。第 1 章では、黄色発光する硫化銀インジウム ($AgInS_2$)/硫化ガリウム (Ga–S) コア/シェル量子ドットのシェルを、セレン化ガリウム (Ga–Se) へと変更し、type II とよばれる特殊なバンド配置によって近赤外領域の発光を実現した研究について述べられている。第 2 章は、量子ドット特有の現象である量子サイズ効果を利用し、セレンなどの異種元素を使用することなく、40 nm ものレッドシフトに成功した研究について述べている。第 3 章は、同族化合物半導体である $CuInS_2$ のバンドギャップが $AgInS_2$ よりも小さいことに着目し、Ag の一部を Cu に置き換えることで、波長コントロール可能な赤色発光を実現している。

（1）$AgInS_2$ 量子ドットはカドミウムフリー量子ドットの 1 つとして開発されたが、発光スペクトル幅が広く、蛍光体には適さなかった。硫化ガリウム (Ga–S) シェルが表面欠陥を除去することが見いだされ、$AgInS_2$/ Ga–S コア/シェル構造から単色性の高いバンド端発光が実現した後も、赤色領域の発光については十分な性能が達成されていなかった。量子ドットの発光色を変化させるためには、コアの組成やサイズを変化させるアプローチが一般的である。しかし、3 成分以上の元素で構成される量子ドットの反応制御は容易ではなかった。そこでシェル部分に注目し、コア/シェル構造全体の電子構造を変化させるため、セレン化ガリウム (Ga–Se) を用いた。セレン化ガリウムシェルは、硫化ガリウムと同様に $AgInS_2$ コアの表面欠陥を除去する効果を示した。セレン化ガリウムの価電子帯のエネルギーレベルが浅いため、$AgInS_2$/ Ga–Se コア/シェル量子ドットは、バンド端位置が互い違いである type II とよばれる電子配置を有し、$AgInS_2$ よりもエネルギーの低い発光を示した。575 nm から 733 nm まで、およそ 160 nm 分のレッドシフトを達成し、近赤外域に発光を示すコア/シェル量子ドットの開発に成功している。

（2）$AgInS_2$ よりもバンドギャップの広い $AgGaS_2$ との固溶体を形成し、Ag–In–Ga–S の 4 元素を含むコアを用いると、バンドギャップが増加し、Ga–S シェル形成後に緑色の発光が得られることが明らかになっている。一方、同じ Ag, In, Ga, S の 4 元素を用いた場合であっても、粒子内部の分布が異なれば、量子サイズ効果を利用した発光の長波長シフトが可能ではないかという仮定のもと、実験が行われている。コア部分は $AgInS_2$ とし、その上に硫化インジウム (In–S) シェルを形成した。このシェルは $AgInS_2$ コアに対する伝導帯側のバンドオフセットが不十分であるため、十分な強度

のバンド端発光を生じなかった。そこで、この上に Ga–S シェルを被覆したところ、従来の $AgInS_2$/Ga–S コア/シェル量子ドットの発光（575 nm）よりも長波長側である 622 nm にピークを有する発光が得られ、約 40 nm の長波長シフトに成功している。当初、$AgInS_2$/In–S/Ga–S コア/マルチシェル構造を予想していたが、組成分析の結果は In 含有量の著しい低下を示しており、予期した構造とは異なるナノ粒子の生成が明らかになった。一方、In–S 内部シェルの導入によって、コア/シェル化後の粒子サイズがおよそ 4 nm 分増加していることが明らかになった。これらは量子サイズ効果によって予測される波長シフト量と一致したことから、この結果を説明する構造として、組成勾配型シェルの形成が提案されている。

（3）この章では、$AgInS_2$ や $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ コアへの Cu 導入による直接的なバンドギャップ狭小化について述べられており、Cu を含むコア合成の際、所属研究グループで最近開発された副生成物フリーの新たな粒子合成法を応用している。In–S や Ga–S ナノ粒子を生成しない温度に加熱した In, Ga, S 源を含む溶液に対し、Cu, Ag, S を含む溶液を注入し、粒径の小さな硫化銀銅 (Cu–Ag–S) ナノ粒子を得る。続いて In, Ga, S 源の取り込みが始まり、昇温とともに黒色の溶液が深い赤色へと変化し、Ag–Cu–In–Ga–S という 5 成分組成のナノ粒子が生成する。複雑な組成のナノ粒子合成においては、原料間の反応性の違いにより目的外組成の不純物が混入するケースが多いが、新たな方法によって目的組成のナノ粒子のみの生成に成功している。得られた量子ドットに Ga–S シェルをコーティングすると、半値幅 50 nm 程度で赤色発光が得られた。発光波長は In/Ga 比に強く依存して変化する一方、Ag/Cu 比にはほとんど影響されなかった。Cu を含まない $AgInS_2$ や $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ 量子ドットと比べ、半値幅はエネルギー基準で 2 倍程度広く、発光寿命は数倍長いことが示されている。これらの結果は、赤色発光の起源はバンド間遷移ではなく、価電子帯付近に生成した自己トラップ型エキシトンを介した遷移であることを示唆している。

以上のように、本論文は量子ドットの電子構造デザインを中心とした複数の手法によって、発光波長制御に成功し、ディスプレイ応用に必要な赤色発光や、生体蛍光標識に有用な近赤外光を得ることに成功している。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。