

Layer-by-layer法による量子ドット超格子の作製と光物性に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2022-03-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 李, 太起 メールアドレス: 所属: 大阪市立大学
URL	https://doi.org/10.24544/ocu.20220331-004

氏 名 李 太起

学 位 の 種 類 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 令和 4 年 3 月 24 日

学 位 論 文 名 Layer-by-layer 法による量子ドット超格子の作製と光物性に関する研究

論文審査委員 主査 金 大貴

副査 重川 直輝

副査 白藤 立

論文内容の要旨

液中での化学反応を利用して作製されるコロイド量子ドットは、粒径によって吸収・発光波長を制御でき、室温での発光効率が高く発光スペクトル幅が狭いといった特徴を有しているため、新たな蛍光材料や光電変換材料として期待されている。また、コロイド量子ドットが規則的に配列した量子ドット超格子において、隣接した量子ドット間で電子波動関数の結合（量子共鳴）が生じ結合電子状態（ミニバンド）が形成されることで、電荷輸送特性が劇的に向上するため、量子ドット超格子の物性やデバイス応用に関する研究が注目を集めている。本論文では、長さ 0.6 nm 程度の短い配位子 *N*-アセチル-*L*-システインで修飾された量子ドットを layer-by-layer (LBL) 法により配列させた量子ドット超格子において、ミニバンドが形成されていることを光物性の観点から明らかにした成果についてまとめた。また、面内・積層方向の量子ドット間距離を制御することで、量子共鳴の次元を制御できることを明らかにした成果についてまとめた。さらに、ミニバンドが形成された量子ドット超格子における光物性の温度依存性を系統的に調べることで、量子ドット超格子の発光メカニズムを明らかにした成果についてまとめた。

第 1 章では、量子ドット中の励起子状態や量子ドット間相互作用といった基礎的な研究背景をまとめ、これまでの研究の経緯、本研究の目的及び構成を述べた。

第 2 章では、CdSe 量子ドット前駆体溶液の合成条件を探索することで、サイズが均一な CdSe 量子ドット及び CdSe/CdS 量子ドットを作製するための条件を明らかにした。また、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆うことによって、発光効率 70 %を示す CdSe/ZnS 量子ドットを作製できることを明らかにした。さらに、CdSe 量子ドットを LBL 法により配列させた構造において、CdSe 量子ドットが積層・面内方向ともに規則的に配列していること及び CdSe 量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにした。

第3章では、量子ドット単層構造の作製に用いる量子ドット溶液の濃度によって面内の量子ドット密度を制御できることを示し、面内の量子共鳴が生じない量子ドット孤立系と面内に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を作製できることを示した。また、面内の量子共鳴が生じない条件と生じる条件で量子ドットを積層させることで、量子共鳴が積層方向にのみ一次的に生じる試料と、面内・積層両方向に三次元的な量子共鳴が生じる試料を実現できることを明らかにした。さらに、量子ドット超格子における発光スペクトルの励起エネルギー依存性や発光励起スペクトルの受光エネルギー依存性、及び発光寿命の温度依存性を調べることで、ミニバンドが形成されていることを明らかにした。

第4章では、LBL法により作製したCdTe量子ドット超格子における吸収・発光スペクトル及び発光減衰プロファイルの温度依存性を系統的に調べることで、量子ドット超格子の発光メカニズムについて考察した。量子ドット超格子においては、温度が高くなるにつれてストークスシフトが小さくなり、発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性が小さくなる振る舞いが観測された。観測された実験結果をミニバンドとその低エネルギー側に形成される弱局在状態を考慮した発光モデルに基づいて説明することで、量子ドット超格子における発光メカニズムを明らかにした。

最後に第5章では、本研究で得られた成果を総括して結論とした。

論文審査結果の要旨

半導体量子ドットにおいては量子効果が発現し、通常バルク結晶とは異なる物性を示す。また、量子ドットが規則的に配列した量子ドット超格子においては、隣接した量子ドット間で生じる量子共鳴によりミニバンドが形成されることが知られている。このミニバンドの形成は、量子ドット超格子の電荷輸送特性を大きく向上させることから、デバイス応用の観点からも非常に重要である。本研究では水熱合成法によって作製された半導体量子ドットの超格子を試料として、光吸収、発光、発光励起スペクトル、及び発光減衰プロファイルの詳細な実験と解析が行われている。

まず、水熱合成法によるCdSe量子ドットの作製条件を探索し、サイズが均一なCdSe量子ドットの作製に成功している。また、CdSe量子ドットをコアとし、その表面がZnSシェル層で覆われたCdSe/ZnSコア/シェル型量子ドットを作製することにより、発光量子効率が70%に達することを見出している。さらに、Layer-by-layer (LBL)法により作製したCdSe量子ドット積層構造において、CdSe量子ドットが周期的に配列していること及び隣接するCdSe量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにしている。

次に、LBL法によるCdTe量子ドット超格子の作製に用いる量子ドット溶液の濃度によって量子ドットの面内密度を制御できることを見出すとともに、量子ドットの面内密度と量子ドット層の積層数を制御することにより、量子共鳴の次元性を制御できることを明らかにしている。さらに、超格子試料における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と発光励起スペクトルの受光エネルギー依存性の実験結果から、量子ドット間の結合電子状態であるミニバンドが形成されていることを見出している。

最後に、一次元、二次元及び三次元的な量子共鳴が生じているCdTe量子ドット超格子の光吸収、発光スペクトルと発光減衰プロファイルの温度依存性を系統的に調べ、温度上昇とともにストークスシフトが小さくなるこ

と、低温ではミニバンドの低エネルギー側に形成される弱局在状態が発光過程に寄与すること、高温になるほどミニバンド端の発光成分が増大することを見出している。さらに、ミニバンド形成に基づく新たな発光モデルを提案するとともに、定量的な解析から、量子ドット超格子の発光メカニズムを明らかにしている。

以上を総合して、本論文は半導体量子ドット超格子の作製方法とその光物性に関して重要な知見を提示しており、光物性と光デバイスの両分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は、博士（工学）の学位を受ける資格を有するものと認める。