



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Colloidal Synthesis of Coherent InP/ZnS Core/Shell Nanocrystals for Optoelectronic Applications [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	根本, 一宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15236号
Issue Date	2022-12-26
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/87779">https://hdl.handle.net/2115/87779</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	NEMOTO_Kazuhiro_review.pdf, 審査の要旨



# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 根本 一宏

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	上野 貢生
審査担当者	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	打越 哲郎
	副査	客員教授	白幡 直人

## 学位論文題名

Colloidal Synthesis of Coherent InP/ZnS Core/Shell Nanocrystals for Optoelectronic Applications  
(オプトエレクトロニクス素子創製に向けた格子整合性 InP/ZnS コア・シェルナノ粒子の湿式合成)

コロイダル量子ドット (Colloidal Quantum Dot, QD) ナノ粒子は、溶液中に高分散した半導体ナノ粒子であり、かつナノ粒子中に電子・正孔や励起子が閉じ込められることで、それらのエネルギー状態が離散化した物質である。QD に顕在化する量子閉じ込め効果に基づきバンドギャップの大きさを粒子のサイズで制御できるようになるので、発光や光吸収スペクトルを広帯域で変調できる、等の特長を有する。さらに QD 表面に結合した有機リガンドのおかげで溶液に可溶なため、塗布法によりデバイスを安価で作製できる利点がある。それゆえ、QD を活性層とする太陽電池、フォトランジスタ、フォトダイオード (PD)、レーザー、発光ダイオードなど、オプトエレクトロニクスデバイス創製に向けた研究開発が数多くの研究施設で進められている。

一般に、ナノ粒子化に伴い表面欠陥密度は増大する。欠陥は無輻射失活のチャンネルとして働き、QD の光学特性を減じるので、欠陥生成を抑制する手法の開発が鍵となる。現時点で最も確立された方法はコア/シェル法である。その方法論に従いシェルのバンド端がコアのバンド端を包含する形でバンドエネルギーアライメントを行った Type-I 構造は、光励起キャリアの放射性再結合速度を増大させ、優れた光学特性をもたらす。従来の Type-I 構造作製においてはシェルを構成する材料選択が肝要である。本論文で研究対象とした InP コアで例示すると、ZnSe/ZnS のダブルシェル構造がその要件を満たす。具体的には、ZnS 単体では InP との格子定数の違いからコアとシェルの界面において格子整合性が得られないので、InP と ZnS の格子定数の中間値をもつ ZnSe を内挿する。ZnSe が内殻を担い組み上げられたコア/シェル/シェル構造では、InP と ZnSe、ZnSe と ZnS 各々の界面で生じる格子不整合が、歪みで緩和され欠陥生成が抑制される。格子定数をコアとシェルで一致させる視点では、コアあるいはシェルもしくはその両方を合金化することも常套手段である。しかし、スペクトル性能が前者に比べて劣る。

本論文は、InP 系では初めて合成に成功したコヒーレントコア/シェル構造を有する QD について述べたものである。InP と ZnS のような異種半導体であっても、InP コアと ZnS シェルがある構造条件を満たせば、互いの格子定数が同一となり、あたかも単結晶かのようなコア/シェル QD 構造をとることが見出された。本論文では、その合成方法、構造分析、光学特性、それら特性が発現するメカニズムについて議論すると同時に、コヒーレントコア/シェル QD を活性層に具備する光起電力型フォトダイオードの作製とデバイス評価を通じて、当該構造がデバイス性能に及ぼす効果について言及することを目的としたものである。

第一章では、化合物半導体の QD に関して基本的な物性や合成方法について述べた。特に、本研究で開発対象とした InP QD については最近の研究例を中心に紹介する中で、コア/シェル構造の合成、当該構造と光学特性の相関を掘り下げて検証することで、本研究課題を着想するに至った過程及び研究目的を明確にした。

第二章では、InP QD の粒度分布を狭帯化するための合成条件及び ZnS シェル形成条件の最適化、コヒーレント InP/ZnS コア/シェル構造が維持される ZnS 臨界膜厚の決定、さらにはコヒーレントナノ構造と光学特性の相関を詳細に分析した。コヒーレントコア/シェル構造は、コアを担う InP が

2.95 nm よりも小さな粒子径に制御され、シェルである ZnS の膜厚が 1.08 nm 以下である場合に、コア結晶が等方的に圧縮され、逆にシェル結晶は等方的に膨張した結果コア/シェル QD 全域にわたり同一の格子定数 0.56 nm を持つ、いわゆる 1 つの単結晶として存在し、室温・大気中で安定である。コアとシェルが異種物質で構成されているにも関わらず、格子整合した界面が形成されているために光学特性に優れる。例えばフォトルミネッセンスの蛍光量子収率 (PLQY) は 70 %、PL スペクトルの半値幅 (FWHM) は 35 nm と合金系では一般に並び立たない光学特性が両立されるなど、優れた性能を示した。

第三章では、コヒーレントコア/シェル構造において観察された特異な光学特性のメカニズムを議論するために、低温フォトルミネッセンス計測を行った。サンプルとして、同一ロットの InP コア QD に対し厚さの異なる ZnS シェルで被覆したコヒーレントコア/シェル QD 及びノン・コヒーレントコア/シェル QD を準備し、クライオスタットを使い 4-298 K の温度域で PL 計測を行った。PL-FWHM の温度依存性の結果から、ノン・コヒーレントコア/シェル QD において観察された PL-FWHM の増大はフォノンと電子の相互作用によるものではなく、シェル物理的形狀に起因していることが明らかになった。

第四章では、コヒーレントコア/シェル QD を活性層に具備する PD 素子の作製を行った。当該 QD 表面に結合しているパルミチン酸のような配位子はアルキル鎖が長いことため立体障害が強く働き、スピノコートにより薄膜化した際に QD 間の距離が長くなる。そのため薄膜でのキャリア移動度が低くなり、デバイス性能が低下した。これを解決するために、アルキル鎖が短い親水性配位子ヘリガンド交換を行った。これにより電子輸送層を担う酸化物亜鉛薄膜上への QD の製膜性が向上すると同時に、活性層内における QD 間の距離が短くなった。PD 素子構造としては、光吸収により生成した励起子をキャリア分離する観点から、ZnO と QD のエネルギーダイヤグラムが Type-II 型となるようエネルギーアライメントした。これらの構造的な仕組みが効果的に働き、InP 系では初めてとなる PD 素子の作製に成功した。さらに当該 PD 素子は、優れた光応答特性を示した。第一に、信号波形の立ち上がりに要した時間は 4 msec、立ち下がりに要した時間は 9 msec であった。これらの応答時間の速さは従来報告された Cd フリー QD 系 PD の中で最速であった。

第五章では、結論が要約されるとともに、本研究が提示するコヒーレントコア/シェル InP/ZnS QD の蛍光体としての有効性と将来性について、総括と展望が記載されている。

これを要するに、著者は、代表的な III-V 属半導体である InP をコアに、ZnS をシェルに用いることで、コヒーレントコア/シェル QD 構造を InP 系では初めて実現させ、当該構造形成条件を究明するとともに、QD が光学特性に優れること、かつ PD 素子の活性層を担うに十分な性能を有していることを実験的に示した。本研究で得られた知見は、従来 II-VI 半導体の一部でのみ形成可能と考えられてきたコヒーレントコア/シェル構造が、弾性係数の大きい III-V 属を含む他の半導体でも可能であることを示すことで、当該構造の汎用性を拡大するとともに今後の応用発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。