



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Surface Engineering of InSb Colloidal Quantum Dot for Short Wave Infrared Photodiodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	CHATTERJEE, SUBHASHRI
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15865号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92318
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SUBHASHRI_CHATTERJEE_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 チャタジー スバスリ

審査担当者	主査	教授	松井 雅樹
	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	野口 秀典
	副査	客員教授	白幡 直人

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Surface Engineering of InSb Colloidal Quantum Dot for Short Wave Infrared Photodiodes

(アンチモン化インジウムコロイダル量子ドットの合成と表面工学及び短波赤外光フォトダイオードへの応用)

典型的な III-V 族直接遷移型半導体であるアンチモン化インジウム (Indium antimonide, InSb) は、バンドギャップが狭く (300 K で 0.17 eV)、室温での高い電子移動度を示すので、短波長赤外 (Short-wavelength infrared, SWIR) フォトダイオード (Photodiode, PD) の光吸収層として使用されている。受光波長を制御する視点からコロイド量子ドット (Colloidal quantum dot, CQD) の合成研究に注目が集まっているが、汎用性の高い手法の開発は黎明期にあるといえる。InSb CQD の合成が容易でない理由として、InSb は共有結合性が高いため結晶の核生成と成長に高エネルギー場が必要であること、そして酸化を抑制しつつ CQD を精製する方法が確立していない点にある。本論文では、室温で安定なハロゲン化物前駆体を用いて結晶性の高い非酸化 InSb CQD を合成する新しい湿式法の開発、次に、当該の方法から合成された InSb CQD を光吸収層に具備する SWIR-PD のプロトタイプの創製およびそれらデバイスの評価について詳述した。

第一章では、SWIR 波長域 ($\lambda = 1 \sim 2.5 \mu\text{m}$) で光吸収/発光特性を示す無機物質の研究背景、CQD の合成と光検出のメリットについて概説した。特に、InSb CQD が SWIR 光を検出するための材料として注目されるに至った経緯について詳述し、本研究の目的を明瞭にした。

第二章では、ハロゲン化物 In と Sb 前駆体を用いた InSb CQDs の簡便な合成に焦点を当てた。過去に報告された全ての合成方法とは異なり、本研究で開発した湿式法の特長は、反応性が低く、入手が容易かつ室温で安定な前駆体を用いて、単相 InSb CQDs を合成できることにある。ホットインジェクション合成手順に従って、塩化物および臭化物前駆体を使用した。さらに、2つの前駆体によって調製された生成物を比較した。

第三章では、配位子交換による表面修飾に焦点を当てた。合成直後の CQD はオレイルアミン (Oleylamine, OLA) で終端されていた。OLA は長鎖配位子であり、CQD を溶液中に分散させるには好適な一方でデバイス応用のための電荷移動の絶縁体として働いた。したがって、長鎖からアトムミックリガンドへの配位子交換は、CQD を光活性層とするデバイスの駆動には不可欠なステップである。ここでは、臭化物と硫化物による配位子交換を行い、CQD 間のキャリア移動度を増大させた。

第四章では、SWIR 受光デバイスとして、InSb CQD-PD の作製に焦点を当てた。まず、OLA 終端 InSb QD を活性層にもつ PD を作製し、SWIR 光照射下での光電流測定を試みたが予想通り応答しなかった。次に、臭化物終端 InSb CQD を活性層に用いたデバイスを作製し、SWIR 光に対する応答特性を調べたところ有意な感度を得られた。 -1V のバイアス電圧下、室温かつ大気中の計測条件下においても 0.098 A/W 、 10.1% という SWIR 応答性と外部量子効率を得られ、さらに 0 V のバイアス電圧でさえ SWIR 光に対する感度を得た。応答速度は、約 550 ms であった。この成果は初めての InSb CQD-PD である。次に、キャリア移動度を向上させるために硫化物終端した InSb CQD を

活性層として用い、PD を作製し、SWIR 光に対する応答特性を評価したところ 0 V で外部量子効率 1.3%、応答時間 200 ms を達成し、-1V では 1100 nm で外部量子効率 18.5% を得た。臭化物リガンドに対して優れた特性を得た理由を明らかにするために、微小角入射 X 線回折法及び HR-TEM 法により CQD 薄膜の QD 間距離を測定したところ臭化物で終端した場合に比べ硫化物終端した方が狭い粒子間距離を有した。このことはゼータ電位測定の結果からも支持された。この結果は、硫化物終端 QD 薄膜におけるキャリア移動度が臭化物終端した場合に比べて 2 倍大きかった計測結果に矛盾なく、CQD 薄膜のキャリア移動度を増大させるには CQD 表面が電氣的に中性であることが必要であることを重要であると結論付けた。

第五章では、これらの成果を総括し、PD 特性向上に向けた指針について述べ、本論文の結びとした。

これを要するに、著者は、InSb CQD を活性層とするフォトダイオードを初めて論文誌上で発表し、そのデバイス駆動にはアトミックリガンドによる表面修飾が必要であることを実験的に証明した。さらに、CQD 表面電位の違いにより QD の充填密度が変わり、キャリア移動度に大きく影響を及ぼすことから、受光素子特性の向上には QD 表面は電氣的に中性であることが必要であることを見出した。これらの基礎的な研究成果は、InSb CQD 結晶を光吸収層にもつ受光素子の創製に向け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。