

論文内容の要旨

博士論文題目

カルコゲナイド系半導体ナノ結晶の量子閉じ込め効果と
光誘起電子移動に関する研究

氏 名 野々口 斐之

(論文内容の要旨)

コロイド化学に基づいて合成される半導体ナノ結晶は従来のバルク半導体材料と異なり、同一材料ながらそのサイズに依存して物性を制御できる、表面を適切な有機分子で保護することにより自由にマトリクスとの適合性を制御することができるといった材料開発における特色をもち、太陽電池や光センサー等への応用が検討されている。とくにカルコゲナイド系半導体ナノ結晶は容易に合成が可能で、高発光性が達成されることから広く研究されている。一方で、量子閉じ込め効果や光励起状態からの電子移動などの基礎的な物理化学現象については十分な解明がなされていない。

本博士論文ではカルコゲナイド系半導体ナノ結晶の量子閉じ込め効果と光誘起電子移動特性に着目し、その機構解明と制御に関する研究成果を報告している。本博士論文の第1章は緒言として、これまでに本研究分野の背景、関連する内外の研究成果と課題を明らかにし、本研究の目的及び構成についてまとめられている。第2章では CdTe ナノ結晶のスピンの交換相互作用と光誘起電子移動の評価として、まずこれまで論じられてきた Cd-カルコゲナイドナノ結晶における励起状態のスピンの相互作用による励起状態の分裂について述べられている。さらにイオン液体中の CdTe ナノ結晶の低温発光特性に関する研究結果をまとめている。計測の結果、CdTe ナノ結晶の発光性が低温において増強され、120 K 以下においてその発光量子収率が 95% 以上に達することが述べられている。温度に対する CdTe ナノ結晶の発光エネルギーの依存性を検討することで、理論計算から予測された励起子微細構造に基づいて複数準位の存在が検討されている。さらに、発光減衰について3準位モデルを仮定した速度論的解析から励起子微細構造のエネルギー分裂が定量的に評価された。また、これら微細準位がそれぞれ異なるスピン多重度をもつことに着目し、表面に吸着した有機分子への光誘起電子移動速度がスピン多重度によって異なることを初めて提唱した。第3章では CdS-CdTe ヘテロ接合ナノ結晶の合成と光誘起電子移動の制御として高効率の光誘起電荷分離を与えるコアシェル型ヘテロ接合無機ナノ結晶の合成・開発に関する研究成果について述べられている。ここでコアシェル特有の幾何構造を考慮し、電子とホールを外部へ引き抜くことを想定し、ホールがシェルに局在化し、電子が結晶中に非局在化するよう構造が設計されている。バルク半導体技術との類推から、コアシェルのコア材料に CdS、シェル材料に CdTe を採用し、量子サイズ効果に伴うバンドポテンシャルの変化を考慮し、コアシェル CdS/CdTe ナノ結晶の合成に成功した。さらにシェルの層数を原子層レベルで制御することで、電荷分離特性の制御と電荷分離発光現象の観測に成功した。第4章は、結論であり、本論文の総括が述べられている。

(論文審査結果の要旨)

半導体の大きさをナノメートルサイズにまで小さくした、半導体ナノ結晶は様々な特異な物性を示すことから、ナノテクノロジーの中心的な研究ターゲットとしてまた次世代の光・電子機能材料として広く研究されてきた。特にカルコゲナイド系半導体ナノ結晶は有機金属化学的手法により容易に合成が可能で、高発光性が達成されている一方で、良質な試料を再現性よく得る方法の開発が遅れてきたため量子閉じ込め効果や光励起状態からの電子移動などの基礎的な物理化学現象については十分な解明がなされていなかった。このような背景のもと、本論文提出者はカルコゲナイド系半導体ナノ結晶の量子閉じ込め効果と光誘起電子移動特性に着目し、その機構解明と制御に関して系統的な研究に取り組んだ。検討の結果、CdTe ナノ結晶の発光性が低温において増強され、120 K 以下においてその発光量子収率が 95% 以上に達することが発見された。また CdTe ナノ結晶の発光スペクトル、発光エネルギーおよび発光寿命の温度依存性を検討することで、3 準位モデルを仮定した速度論的解析などから励起子微細構造のエネルギー分裂とそのサイズ依存性を定量的に評価することに成功した。さらに表面に吸着した有機分子への光誘起電子移動速度がスピン多重度によって異なることを初めて提唱した。さらに CdS-CdTe ヘテロ接合ナノ結晶の合成と光誘起電子移動の制御としてホールがシェルに局在化し、電子が結晶中に非局在化するヘテロ構造ナノ結晶を設計しその合成に成功している。バルク半導体技術との類推から、コアシェルのコア材料に CdS、シェル材料に CdTe を採用し、量子サイズ効果に伴うバンドポテンシャルの変化を考慮し、コアシェル CdS/CdTe ナノ結晶の合成に成功した。さらにシェルの層数を原子層レベルで制御することで、電荷分離特性の制御と電荷分離発光現象の観測に成功した。

以上、本論文では、CdTe などの半導体ナノ結晶およびその接合構造ナノ結晶の合成と物性に関する系統的な研究を通じて、特徴的なサイズに依存した量子閉じ込め効果の解明に成功している。本知見は、半導体ナノ結晶に関する基礎科学のみならず、太陽電池や光増感重合などの応用展開の基礎を与えるものである。よって審査員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。