



汎用元素を利用した カルコパイライト型半導体粒子の 創製と光機能制御

秋吉一孝 Kazutaka AKIYOSHI

半導体ナノ粒子である「量子ドット」は 2023 年のノーベル化学賞にも輝いた材料であり、粒子サイズに応じて光学特性が大きく変化する。本稿では、カルコパイライト型の結晶構造を有する量子ドットの合成・分離・選別技術の進展に加え、薄膜材料化による高効率な光エネルギー変換への応用を紹介する。

量子ドット (Quantum dot)

半導体ナノ結晶である量子ドット (Quantum dot: QD) は、励起子を微小空間に閉じ込めることにより離散的なエネルギー準位を示し、原子のような電子状態をもつことから人工原子とも呼ばれ、近年注目を集めている。2023 年のノーベル化学賞が「量子ドットの発見と合成」に授与されたことは、その重要性を象徴している。QD は粒子サイズの減少に伴いバンドギャップが増大する量子サイズ効果を示し、優れた吸収・発光特性と高い光安定性を有する¹⁻³⁾。このため、ディスプレイや生体イメージングに加え、マイクロ LED、太陽電池、光触媒、量子情報処理など幅広い応用が期待されている⁴⁾。しかし、現在まで盛んに研究されている CdSe や PbS などの高性能な二元系 QD は、毒性の観点から実用化に制約がある。一方、構成元素数を増やした多元系 QD では、組成制御による物性の調整や低毒性元素の利用が可能であり、新たな材料系として注目されている。

カルコパイライト型量子ドット

筆者らの研究グループでは、低毒性元素から構成されるカルコパイライト構造をもつ多元系 QD に着目している⁵⁾。この構造はダイヤモンド構造と同様に四面体配位を基本とし、多元素化が可能である。そのため、

あきよし・かずたか

名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻助教

〔経歴〕2019 年東京大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士 (工学)。同年名古屋大学大学院工学研究科ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (VBL) 中核的研究機関研究員、21 年同特任助教、23 年 4 月より現職。〔専門〕光電気化学。〔趣味〕水泳、映画鑑賞、ゲーム。

E-mail: kazutaka.akiyoshi@chembio.nagoya-u.ac.jp

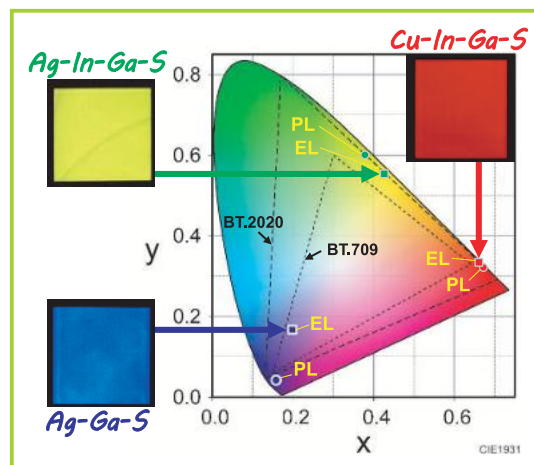


図 1 カルコパイライト型量子ドットによる RGB 三原色での低毒性 EL 素子
文献 6, 7, 9 より改変して転載。

組成制御により吸収・発光波長を広く調整でき、優れた光学特性を示す。最近、筆者らは Ag-Ga-S QD にワイドバンドギャップ半導体シェルを被覆することで、粒子表面の欠陥を抑制し、シャープなバンド端由来の青色発光を世界で初めて実現するとともに、EL 素子の作製にも成功した⁶⁾。さらに、共同研究者の上松らにより、In ドープによる緑色発光^{7, 8)}、Cu ドープによる赤色発光^{9, 10)} が達成され、組成制御による発光特性の自在な変調が報告されている¹¹⁾。これにより、低毒性 QD のみによる RGB 発光が可能となり、低毒性な EL 素子の色純度の向上に貢献できると期待される (図 1)。

近赤外光にตอบสนองする次世代型量子ドット

高効率な光エネルギー変換系を構築するために、太陽光の約半分を占める赤外光利用に向けて、可視から近赤外域で強い光吸収を示す Ag-Bi-S QD が注目されている¹²⁾。筆者らは、合成温度を 100 °C から 200 °C の間で変化させることで、粒径を 2 nm から 8 nm の間で

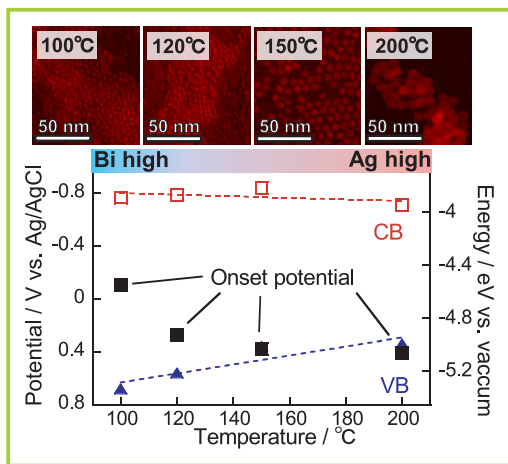


図2 加熱反応温度により変化するAg-Bi-S量子ドットの粒子サイズ、電子エネルギー準位および光電流の開始電位 (onset potential)

図中の Ag high および Bi high は、それぞれ Ag および Bi 含有率が高い組成 (高温合成で Ag high, 低温合成で Bi high) の QD を示す。文献 13 より改変して転載。

制御することに成功した (図 2)¹³⁾。合成温度の上昇による粒径増大に伴い、Ag-Bi-S QD のエネルギーギャップが 1.45 eV から 1.05 eV に減少した。さらに、QD の伝導帯準位 (CB) はほぼ一定値であるものの、価電子帯準位 (VB) が負電位側にシフトすることを明らかにした。これらの QD を ITO 電極上に積層して薄膜化し、その光電気化学特性を評価した。120 °C 以下の合成温度で作製した QD では光電流の開始電位が VB より負電位側に位置した。一方、150 °C と 200 °C で合成した QD は、AgBiS₂ の化学量論組成をもち、カソード光電流の開始電位が VB に良く一致した。このことから、Ag-Bi-S QD 中の Ag 欠陥準位が光キャリアのトラップサイトとして働き、Ag 含有率の小さい QD がエネルギーギャップ内に多数の欠陥準位を持つことが示唆された。これらは光励起キャリアの再結合中心となり光電流の低下を招くため、組成制御により欠陥準位の少ない Ag-Bi-S QD を作製することで、近赤外光応答型太陽電池材料としての高性能化が期待できる。

ナノ粒子の精密分離のための新原理プラズモン TLC 法

多元系 QD はサイズと組成に依存した物理化学特性を持つため、これらを高品質化してより高機能なものとするためには、粒子のサイズや組成、形状などを高精度に制御し、光学特性を均一なものとする必要がある。そこで筆者らは、Au ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) により増強される光圧を利用する新原理の「プラズモン TLC 法」を開発した^{14, 15)}。本手法は、Au ナノ粒子と QD の間に作用する光圧 (引力) が QD の物性により変わることを利用するものであり、サイズの違いによる QD の選別に加えて、従来の TLC 法では困難であった光吸収特性が異なる QD の選択的な分離が可能となる。プラズモン TLC 基板は、従来のシリカゲル TLC 基板に Au ナノ粒子 (直径: 12 nm) を担

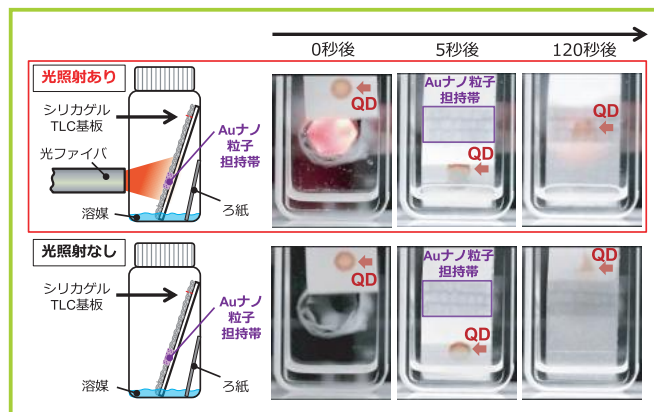


図3 プラズモン TLC 法の実験装置の模式図と、プラズモン TLC 基板上を移動する Zn-Ag-In-S QD (直径: 19 nm) の光捕捉。展開開始後、0, 5, 120 秒後の様子
文献 14 より改変して転載。

持したものをを用いる (図 3)。TLC 基板上で Zn-Ag-In-S QD (直径: 19 nm) を展開させると、Au ナノ粒子担持部分に光照射 (波長: 820 nm) した場合のみ、QD は Au ナノ粒子担持部分に光捕捉された。従来の光ピンセットやプラズモントラッピングによるナノ粒子の捕捉・操作技術では高出力なレーザー光 (kW~MW/cm²) を用いる必要があったが、本手法では LED 光などの 0.5~1.0 W/cm² 程度の比較的弱い光強度で捕捉でき、簡便で汎用性の高い技術といえる。今後、本手法を用いることで高性能 QD 材料の選別が可能となり、太陽電池や発光材料開発が加速すると期待される。また、生体分子などの幅広い分野での応用も見込まれ、ナノ構造体の分離技術の新展開につながると考えられる。

- 1) A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *JETP Lett.* **1981**, 34, 345.
- 2) R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1086.
- 3) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.
- 4) F. P. G. de Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, E. H. Sargent, *Science* **2021**, 373, eaaz8541.
- 5) T. Torimoto, T. Kameyama, T. Uematsu, S. Kuwabata, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2023**, 54, 100569.
- 6) M. Tozawa, S. Ofuji, M. Tanaka, K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Yamamoto, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Torimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16, 68169.
- 7) M. Tozawa, C. Miyamae, K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Yamamoto, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Nanoscale Adv.* **2023**, 5, 7057.
- 8) G. Motomura, S. Ohisa, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Kameyama, T. Torimoto, Y. Fujisaki, *Adv. Phys. Res.* **2024**, 3, 2400042.
- 9) C. Jiang, M. Tozawa, K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Yamamoto, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Torimoto, *J. Chem. Phys.* **2023**, 158, 164708.
- 10) T. Uematsu, N. Krobkrong, K. Asai, G. Motomura, Y. Fujisaki, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 1274.
- 11) G. Motomura, S. Ohisa, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Kameyama, T. Torimoto, Y. Fujisaki, *J. Soc. Inf. Disp.* **2025**, 33, 83.
- 12) Y. Wang, S. R. Kavanagh, I. Burgués-Ceballos, A. Walsh, D. O. Scanlon, G. Konstantatos, *Nat. Photonics* **2022**, 16, 235.
- 13) W. Zhang, K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Torimoto, *ChemNanoMat* **2024**, 10, e202400029.
- 14) T. Torimoto, N. Yamaguchi, Y. Maeda, K. Akiyoshi, T. Kameyama, T. Nagai, T. Shoji, H. Yamane, H. Ishihara, Y. Tsuboi, *NPG Asia Mater.* **2022**, 14, 64.
- 15) K. Akiyoshi, Y. Maeda, N. Yamaguchi, T. Kameyama, Y. Tsuboi, H. Yamane, H. Ishihara, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 908.