

光エネルギー利用のための新規半導体量子ドットの設計と合成

名古屋大学 工学研究科 准教授
亀山 達矢

1. テーマ設定の背景

直径が10 nm以下の半導体ナノ粒子（量子ドット）は、粒径や形状に依存して特異な光特性を示すことから世界中で活発な研究が実施されている。特に量子ドットの示す高い発光性や光電変換特性は、実用性の観点からも魅力的である。従来は液相合成の容易さと再現性の高さから、PbSやCdSeが主な研究対象とされてきたが、今後厳しく利用が制限されるため、CdやPbフリーの材料開発が重要になる。私たちはこれまでに、バルクとして太陽電池の光吸収層や光触媒に用いられるI-III-VI族半導体をベースとして、従来の量子ドットを代替し得る多元系量子ドットの開発を行って来た。これを、光エネルギーを自在に操るためのキーマテリアルとし、新規高効率エネルギー変換システムの構築に向けた研究に取り組んだ。

2. 素形材分野との関連性

半導体量子ドットを社会に実装するには、素形材と複合させたコンポジットにする必要がある。素形材の高機能化のために、ナノ材料との複合化が盛んに研究されており、ディスプレイバックライトの波長変換シートなど量子ドットとの組み合わせた研究開発も進んでいるが、従来のCd、Pb含有化合物では広範囲の利用が困難であった。

3. 研究開発の成果

①低毒性固溶体量子ドットの新規開発とサイズや組成によるエネルギー構造制御

I-III-VI族のAgInS₂とZnSは、バルクでは全ての組成で固溶し、化学組成によりバンドギャップを制御することが出来る。私たちはこの材料を量子ドット化することに成功し、表面準位をZnSで被覆して除去することで80%の高い発光量子収

率を得た（当時の多元系では最高値¹⁾）。また、量子ドット表面の安定性を添加剤により調整すると、サイズの自在制御（3～9 nm）も可能で、量子サイズ効果によるバンド構造の自由かつ精密な調整方法を確立した（図1²⁾）。

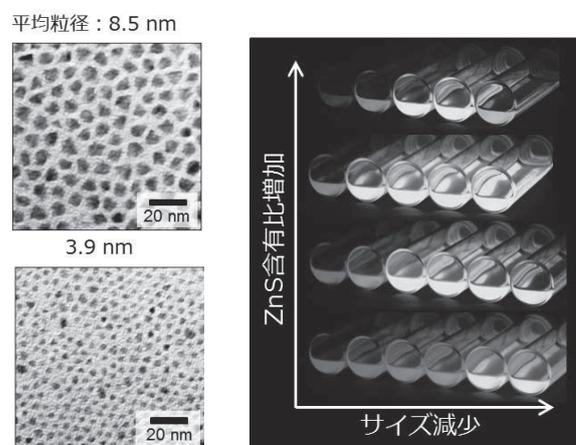


図1 サイズと組成を制御したZnS-AgInS₂量子ドットのTEM像と紫外光下での発光の様子

②多元系量子ドットを用いる光エネルギー変換—量子ドット光触媒と太陽電池への応用

多元系量子ドットは、自在な電子エネルギー構造の制御が可能であるため、光エネルギー変換材料としても有用と考え、光触媒や太陽電池などのデバイスへの利用を検証した。反応に対して電子準位を最適化すると、水素生成光触媒反応が高効率で進行することを実証した²⁾。また、Cu₂ZnSnS₄をはじめ種々の有望なバルク半導体を量子ドット化し、多元系量子ドットの形状制御や量子ドット同士をヘテロ接合させる、また異なる量子ドットを膜内で配列させるなどのナノ構造制御が光利用の効率化に有効であることを明らかにした³⁾。

③近赤外発光性量子ドットの新規合成と生体イメージングへの利用

近赤外光を発する量子ドットは、生体を外部から観察する *in vivo* イメージングに利用できることから注目されている。そこで、近赤外光応答する新しい多元系量子ドットを開発し、固溶体形成によって波長変調させ、マウスの背中に注射した量子ドットを外から励起し発光を観測した。また、このとき非化学量論組成にすることで欠陥生成を制御し、世界で初めて多元系量子ドットにおけるバンド端からの鋭い発光が実現できることを見出した⁴⁾。

④限界を超える光利用に向けた量子ドットの開発

量子ドット内ではホットキャリアが長寿命化するため、エネルギーを熱的に放出する前に利用できれば、従来のバルク材料の光エネルギー変換の限界を超える可能性がある。これを実現するべく、現在開発した量子ドットを用いたホットキャリアの利用を検証している。緩和前にホットキャリアを量子ドット外へ取り出すという、興味深い成果を得た (図2)⁵⁾。

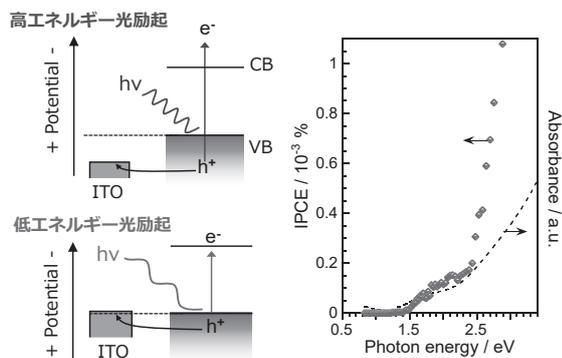


図2 量子ドットに生じたホットキャリア光電流の電極への取り出し

4. 訴求点

多元系半導体は構成元素が多く、結晶構造は複雑で結晶欠陥を生じやすい。多元系量子ドットの発光の線幅は常に広く、これは結晶欠陥の生成によるもので、避けられない材料の本質であると考えられてきた。私たちは欠陥全てを失くすのではなく、影響の大きいと考えられる格子間の欠陥に

絞りを、これを極力除くことにより、発光スペクトルを従来のCdSe等と同等に先鋭化可能であると証明した。常識を疑い世界中の研究者が挑戦し、諦めていた難題をクリアした点は特筆に値する。

ホットキャリア利用による高効率な光エネルギー変換も、理論的な予想は20年ほど前になされた。現象としては確認されるものの、未だにデバイスで有効に機能させ理論効率を上回る報告は無い難題だが、私たちにより興味深いキャリア挙動も観測され今後に大きな期待がかかる。2050年カーボンニュートラル社会の達成に向けて、グリーン成長戦略が掲げられているが、その中でも最重要開発ポイントは、太陽光エネルギーの高効率率利用であり、エネルギー問題における至上命題である。次世代光触媒や太陽電池への利用も進められる量子ドットの開発の社会への貢献は言うまでもなく、今後研究の進展への期待は非常に高い。

参考文献

- 1) T. Torimoto, *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 2082-2084 (2010).
- 2) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740-24749 (2015).
- 3) a) T. Kameyama, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5319-5324 (2010). b) T. Kameyama, *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, **31**, 1122-1126 (2014). c) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13705-13715 (2018).
- 4) a) T. Kameyama, *et al.*, *Nanoscale*, **8**, 5435-5440 (2016). b) T. Kameyama *J. Mater. Chem. C*, **6**, 2034-2042 (2018).
- 5) a) T. Kameyama, *et al.*, *ChemNanoMat*, **5**, 1028-1035 (2019). b) T. Kameyama, *et al.*, *RSC Adv.*, **10**, 16361-16365 (2020).