

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22111

研究課題名(和文)シリコン量子ドット薄膜のキャリア精密制御とマトリックスエンジニアリング

研究課題名(英文)Carrier control and matrix engineering of silicon quantum dot thin film

研究代表者

藤井 稔(Fujii, Minoru)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：00273798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の最終目標は、環境親和性半導体材料であるシリコン量子ドットのコロイド溶液を用いて塗布プロセスにより高性能な光・電子デバイスを実現する事である。その実現のために、分子の吸着による化学ドーピング、2次元遷移金属ダイカルコゲナイドとの複合構造形成、シリコン量子ドット薄膜にプラチナナノ粒子やグラフェンナノ粒子を付与することによる量子ドット間の導電性の向上、シリコンナノ粒子とハロゲン化鉛ペロブスカイトの複合膜形成等の開発を行ってきた。様々な試行錯誤によりシリコン量子ドット薄膜の特性向上の指針を得ると共に、シリコン量子ドットの塗布により作製した薄膜が水素生成光電極として機能することを初めて示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド状半導体量子ドットは、サイズにより物性制御が可能であり、また塗布により薄膜形成が可能であるため様々な応用に向けて活発に研究されている。一方、高品質のコロイド状量子ドットの多くがカドミウムの化合物であることが問題となっている。本研究は、環境親和性半導体であるシリコンの量子ドットの特性向上を目的としている。本研究において、シリコン量子ドットへの化学ドーピングや様々な材料との複合体の形成に関する研究を行い、今後のシリコン量子ドット研究の発展に有益なデータを得ることができた。また、シリコン量子ドット塗布薄膜が水素生成光電極として機能することを初めて示し、その新しい応用可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The ultimate goal of this research is to realize high-performance optoelectronic devices from silicon quantum dots by a coating or printing process of the colloidal solution. To achieve this, we have been working on the chemical doping by molecule adsorption, the formation of a composite structure with two-dimensional transition metal dichalcogenides, the improvement of conductivity between quantum dots by adding platinum nanoparticles or graphene nanoparticles to the thin film, and the development of a composite film composed of silicon quantum dots and lead halide perovskite. Through these researches, we obtained guidelines for improving the property of silicon quantum dot thin films, and showed for the first time that a thin film produced by coating silicon quantum dots works as a photoelectrode for hydrogen generation.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：量子ドット シリコン ドーピング

1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会を支える様々な技術の高度化は、新機能性材料の継続的な開発により支えられている。半導体量子ドットは、代表的なナノ材料の一つであり、エネルギーギャップを始めとする様々な物性をサイズにより広範囲に制御できるという従来材料には無い優れた特性を有していることから、光・電子デバイス、バイオフォトニクスデバイス等の広い分野において活発に研究されている。量子ドットは、通常、有機溶媒中に分散した状態で保存されており、塗布等の低温プロセスで量子ドット薄膜を形成することができる。低融点フレキシブル基板に半導体薄膜を形成することが可能であることから、大型曲面ディスプレイデバイス等への応用が期待されている。一方、実用レベルの性能を有する量子ドット薄膜の多くは、有害重金属であるカドミウム (Cd) の化合物 (CdS, CdSe, CeTe, etc.) であるため、ウェアラブルデバイス等への応用に適していない。

本研究の最終目標は、代表的な重金属フリー量子ドットの一つであるシリコン (Si) 量子ドットの塗布薄膜の電気伝導特性を向上させ、実用レベルに近づける事である。シリコンは地殻構成元素の 1/4 を占める極めて環境親和性の高い材料であり、シリコン量子ドットは高い生体親和性を有する。さらに、シリコン量子ドットデバイスは既存の半導体デバイスと整合性が高く、既存デバイスとのスムーズな融合が期待できる。一方、実用レベルのシリコン量子ドットデバイスの開発は、様々な障害により困難を極めており、革新的なアイデアに基づくブレークスルーが強く求められている。

2. 研究の目的

研究代表者らは、独自の方法でコロイド状シリコン量子ドットを開発してきた (図 1)。図 1(a)の格子縞はシリコンの{111}面に対応しており、直径約 4nm のシリコン結晶の表面をアモルファスシェルで覆ったコア/シェル構造量子ドットとなっている。アモルファスシェルはホウ素、シリコン、リンから形成される半導体である。シェル中の高濃度ホウ素に起因する負の表面電位により、この量子ドットは極性溶媒に完全に分散する (図 1(b))。そのため、塗布により高品質 (高密度) 量子ドット薄膜を容易に形成することができる (図 1(c))。本研究は、このコア/シェルシリコン量子ドットの薄膜の電気伝導特性を改善する方法を探索する。また、これまでにこの薄膜で薄膜トランジスタ等のデバイスを作製してきたが、それ以外のデバイスへの応用の探索を行う。

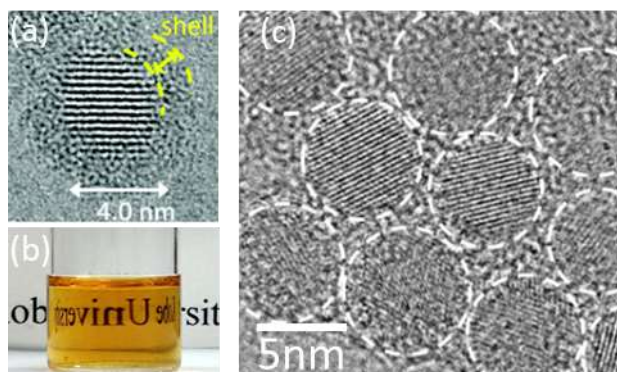


図 1 (a)シリコン量子ドットの透過型電子顕微鏡像。結晶シリコンコアとアモルファスシェルにより構成されている。(b) シリコン量子ドットのメタノール溶液。(c)シリコン量子ドット単層薄膜の電子顕微鏡像。量子ドットが最密構造を形成して配列している。

3. 研究の方法

目的達成のために以下の研究を行った。(1) 分子の吸着による化学ドーピングの検証、(2) 二次元遷移金属ダイカルコゲナイドとの複合構造の形成、(3) シリコンナノ粒子とハロゲン化鉛ペロブスカイトの複合膜の形成、(4) シリコン量子ドット塗布薄膜による水素生成光電極の形成、(5) シリコン量子ドット薄膜にプラチナナノ粒子やグラフェンナノ粒子を付与することによる光電極特性の改善。

4. 研究成果

「研究の方法」で述べた 5 つの研究項目について成果の概要を簡潔に述べる。

(1) 分子吸着による化学ドーピングの検証。

量子ドットはサイズが数ナノメートルであり構成原子数が少ないためバルク半導体の様に置換サイトに不純物原子を導入してキャリアを制御することが困難である。そのために、シリコン量子ドットに対して表面への分子の吸着によるドーピング (化学ドーピング) が可能かどうかを実験的に検証した。具体的には、図 2(a)に示す様にシリコン量子ドット薄膜をチャンネルとする薄膜トランジスタを形成し、真空中及び酸素雰囲気中でトランジスタ特性、インピーダンス特性、光電流特性の評価を行った。図 2(b)に直流電圧印加時の電流値の酸素分圧依存性を示す。酸素ガスの導入により明らかに電流値が増加している。図 2(c)にインピーダンス測定により求めた量子ドット薄膜の抵抗と容量を示す。酸素ガスの導入により抵抗が低下していることがわかる。データは示さないが、酸素ガスの導入により光電流の増加及び薄膜トランジスタのドレイン電

流の増加が観測された。これらの結果は、酸素分子の吸着による正孔密度の増加により定性的に説明できる。以上より、シリコン量子ドット薄膜においても、化合物半導体量子ドット薄膜で報告されているような分子吸着による化学ドーピングが可能である事が明らかになった。

(2) 二次元遷移金属ダイカルコゲナイドとの複合構造の形成

シリコン量子ドットと 2 次元半導体として注目されている単層遷移金属ダイカルコゲナイドとの複合構造を形成し、相互の電荷授受について研究を行った。具体的には、単層二硫化モリブデン上にシリコン量子ドットの単層膜を形成し、シリコン量子ドット単層膜の有無による単層二硫化モリブデンの発光特性の変化を調べた。その結果、量子ドットのサイズが 3 ナノメートル程度の時は、二硫化モリブデンから量子ドットへの正孔の移動が、サイズが 9 ナノメートル程度の時は電子の移動が起きていることが明らかになった。この結果は、シリコン量子ドットの化学ドーピングがサイズに非常に敏感であることを示している。また、シリコン量子ドットを 2 次元半導体にキャリアを供給するドーパントとして利用できることを示している。

(3) シリコンナノ粒子とハロゲン化鉛ペロブスカイトの複合膜の形成

塗布によりシリコン量子ドットとハロゲン化鉛ペロブスカイト (MAPbI₃) の複合膜を形成し、その光学特性の評価を行った。図 3(a) にシリコン量子ドットの体積比率が 11% の場合の複合膜の写真を示す。基板はシリカである。リファレンスとして、シリコン量子ドットのみを塗布した膜とペロブスカイト膜の写真も示す。複合膜の表面は非常にスムーズでシリコン量子ドットを添加しないペロブスカイト薄膜との違いは見られない。実際、光吸収スペクトルにおいても可視領域では両者の違いはほとんど観測されなかった。図 3(b) に作製した複合薄膜の透過型電子顕微鏡像と電子線回折パターンを示す。電子顕

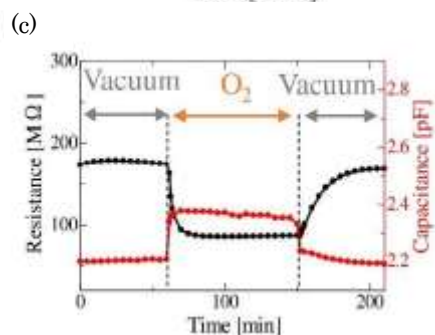
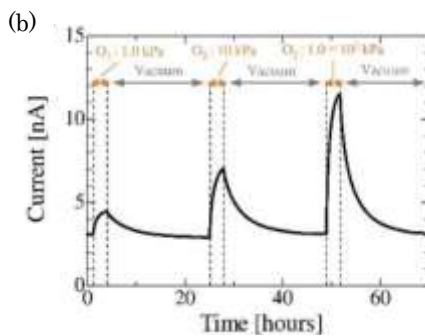
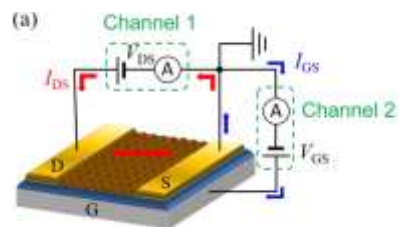


図 2 (a)シリコン量子ドット薄膜をチャネルとする薄膜トランジスタの模式図。(b)直流電圧印可時の電流変化。(c)インピーダンス測定により求めたシリコン量子ドット薄膜の抵抗と容量。酸素雰囲気下と真空中の比較。

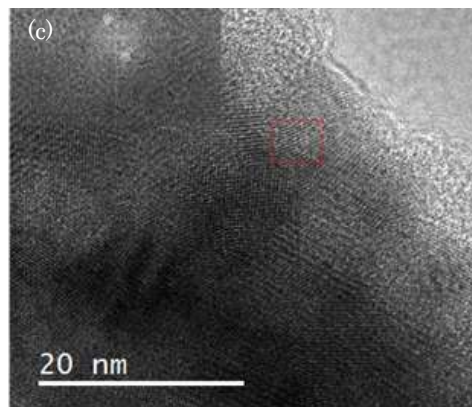
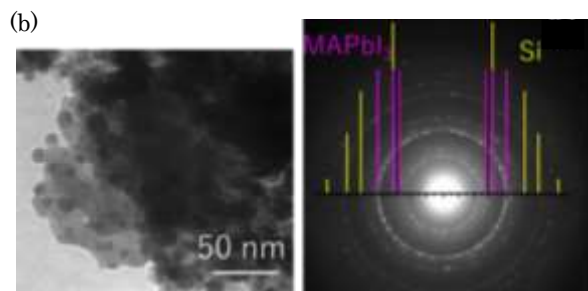


図 3 (a)シリコン量子ドット薄膜、ペロブスカイト薄膜、シリコン量子ドット - ペロブスカイト複合膜の写真。(b)複合薄膜の透過型電子顕微鏡像と電子線回折像。(c)複合薄膜の高分解能電子顕微鏡像。

微鏡像より、球状の粒子が分散してマトリックスに埋め込まれていることがわかる。また、電子線回折像より膜中にシリコン結晶とペロブスカイトが存在することがわかる。図 3(c)に高分解能電子顕微鏡像を示す。シリコンの{111}面に対応する格子縞が明瞭に観察されており、図 3(b)の球状粒子がシリコン量子ドットであることがわかる。以上のデータと光電子分光のデータより、シリコン量子ドットがペロブスカイトに埋め込まれた複合構造の実現に成功したと結論できる。複合膜の発光特性を測定したところ、複合膜形成によりシリコン量子ドットの発光がクエンチする様子が見られた。これは、シリコン量子ドットとペロブスカイト間のキャリアの授受による効果である可能性があるが、明確な結論は得られなかった。

(4) シリコン量子ドット塗布薄膜による水素生成光電極の形成

シリコン量子ドット薄膜の水素生成光電極への応用可能性を検証するために、図 4(a)に示す様に ITO 上に塗布によりシリコン量子ドット薄膜を形成した。

図 4(b)に電極の断面走査型電子顕微鏡像を示す。平坦で高密度な量子ドット薄膜が形成されていることがわかる。図 4(c)に光電気化学測定のセットアップを、図 4(d)にサイズの異なるシリコン量子ドットで作製した光電極のリニアスイープボルタノメトリー測定の結果を示す。図より、量子ドットのサイズにより光電流の極性が異なることがわかる。図 4(e)に光電流のシリコン量子ドットサイズ依存性を示す。サイズが4ナノメートル程度以下では、量子ドットの光酸化(自己酸化)によるアノード電流が流れており、量子ドット薄膜は光電極として機能していない。一方、4ナノメートル以上では水の還元による水素生成に対応するカソード電流が観測された。このことは、我々が開発したコア/シェル型シリコン量子ドットの塗布薄膜が水素生成光電極として機能することを示している。従来のシリコン量子ドットは水中で急速に酸化されるため光電極としての動作の報告はほとんどない。独自のコア/シェル構造が量子ドットの酸化を抑制していると考えられる。実際、図 4(f)に示す様に、光電極は長時間にわたって安定に動作した。

(5) シリコン量子ドット薄膜にプラチナナノ粒子やグラフェンナノ粒子を付与することによる光電極特性の改善

我々が開発したコア/シェルシリコン量子ドットの塗布薄膜は、量子ドットサイズが比較的大きいときに水素生成光電極として機能することを示したが、電流値は小さく実用的なレベルではない。これは量子ドット間のキャリア(特に正孔)の輸送が律速になっていると考えられる。そこで、量子ドット薄膜にプラチナナノ粒子もしくはグラフェンナノ粒子を付与することにより特性の改善を試みた。

プラチナナノ粒子に関しては、溶液中でプラチナナノ粒子とシリコン量子ドットの複合ナノ粒子を形成し、その塗布により薄膜を形成する方法と、シリコン量子ドット薄膜を形成後にその上にプラチナナノ粒子を付加する方法を試みた。その結果、前者に関しては特性の劣化が見られた。これは、複合体形成時にシリコン量子ドットのバンドギャップ内に欠陥が形成され光生成されたキャリアがトラップされたことが原因であると考えられる。一方、後者の場合はそのような効果は見られなかった。ただ、プラチナナノ粒子付加による特性の改善はわずかであり、ドラステックな改善は見られなかった。グラフェンナノ粒子の付加に関しても、同様に複数の手法を試みたがいずれの場合も特性は劣化した。光電極特性改善のためにはさらなる研究が必要である。

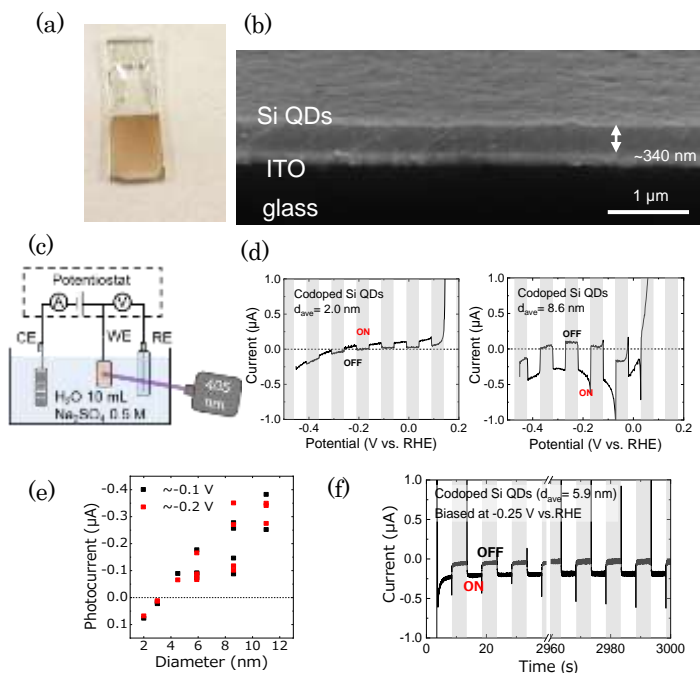


図 4 (a)シリコン量子ドット光電極の写真。(b)シリコン量子ドット光電極の断面走査型電子顕微鏡像。(c)光電気化学測定のセットアップ。(d)サイズの異なるシリコン量子ドットから形成した薄膜のリニアスイープボルタノメトリー。断続的に光を照射している(グレー: 暗中, 白: 光照射)。(e)光電流とサイズの関係。(f)一定バイアス下における電流測定。断続的に光を照射している(グレー: 暗中, 白: 光照射)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujii Minoru, Minami Akiko, Sugimoto Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Precise size separation of water-soluble red-to-near-infrared-luminescent silicon quantum dots by gel electrophoresis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9266 ~ 9271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nr02764b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Minoru, Fujii Riku, Takada Miho, Sugimoto Hiroshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Silicon Quantum Dot Supraparticles for Fluorescence Bioimaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 6099 ~ 6107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01295	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawauchi Takeshi, Kano Shinya, Fujii Minoru	4. 巻 1
2. 論文標題 Electrically Stimulated Synaptic Resistive Switch in Solution-Processed Silicon Nanocrystal Thin Film: Formation Mechanism of Oxygen Vacancy Filament for Synaptic Function	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2664 ~ 2670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takada Miho, Inoue Kosuke, Sugimoto Hiroshi, Fujii Minoru	4. 巻 32
2. 論文標題 Solution-processed silicon quantum dot photocathode for hydrogen evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 485709 ~ 485709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ac09e0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujii Minoru, Sugimoto Hiroshi, Kano Shinya	4. 巻 61
2. 論文標題 Colloidal solution of boron and phosphorus codoped silicon quantum dots -from material development to applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SA0807 ~ SA0807
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac1c3f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Turansky R., Brndiar J., Pershin A., Gali A., Sugimoto H., Fujii M., Stich I.	4. 巻 125
2. 論文標題 Structure and Properties of Heavily B and P Codoped Amorphous Silicon Quantum Dots	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23267 ~ 23274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c06527	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

[学会発表] 計9件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Minoru Fujii and Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 Colloidal solutions of silicon nanoparticles -from material development to applications
3. 学会等名 ISPlasma 2021/ISPLANTS 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田 三穂、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 シリコン量子ドット光触媒による水素生成 (III)
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上 新司、高田 三穂、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 シリコン量子ドット光触媒による水素生成 () ~シリコン量子ドット-白金ナノ粒子複合光電極~
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高田 三穂、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 シリコン量子ドット光触媒による水素生成
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Minoru Fujii, and Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 Luminescence property of boron and phosphorus co-doped silicon quantum dots
3. 学会等名 The 7th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii
2. 発表標題 Size Dependent Donor and Acceptor Pair Recombination in Colloidal Silicon Quantum Dots
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit, (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上 晃輔、杉本 泰、藤井 稔
2. 発表標題 サイクリックボルタンメトリーによるシリコン量子ドットのエネルギー準位構造評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Minoru Fujii, and Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 Donor and Acceptor Pair Luminescence in Colloidal Silicon Quantum Dots
3. 学会等名 SemiconNano2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井 稔
2. 発表標題 蛍光・散乱イメージングに向けたシリコン量子ドットとシリコンナノアンテナの開発
3. 学会等名 蛍光・散乱イメージングに向けたシリコン量子ドットとシリコンナノアンテナの開発 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	杉本 泰 (Sugimoto Hiroshi) (40793998)	神戸大学・工学研究科・助教 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------