

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14092

研究課題名（和文）ハイブリッドドーピングによる量子ドットベース機能性ナノ材料の開発

研究課題名（英文）Hybrid Doping in Quantum Dot-Based Functional Nanomaterials

研究代表者

杉本 泰 (SUGIMOTO, Hiroshi)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：40793998

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、量子ドットへの置換型不純物および化学ドーピング手法の評価・制御技術構築とそれぞれの利点を組み合わせた「ハイブリッドドーピング」により、高度な物性制御技術の確立と新たな光機能の創出を目的とした。申請者が独自に開発したリン・ホウ素同時ドーブドコロイドシリコン量子ドットを基盤として、詳細な構造物性評価と光学特性評価を行い、量子ドットのエネルギー準位構造や余剰キャリア等、物性を左右する要素を定量的に明らかにした。また、化学ドーピングについて、溶液中で分子やイオンと量子ドットの電荷移動減少を調べ、化学ドーピング手法の基盤技術を構築し、単独の手法では補いきれない光機能を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまでにない「ドーピングによる量子ドットの新たな光機能開拓」を実現したものであり、学術的意義に富んでいる。また、本研究で示したドーピングによる量子ドットの光機能の向上・開拓は、光電子デバイス・バイオ分野における応用研究に波及するものであり、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：This project aims at the further exploration of the optical functionality of semiconductor quantum dots by developing a hybrid approach of substitutional doping and chemical doping. By performing detail structural and optical studies on boron and phosphorus codoped silicon quantum dots developed by our group, the effect of substitutional doping on the excess carriers inside quantum dots and energy level structure are investigated. In addition, the chemical doping is successfully demonstrated using molecular reductant and the photocatalytic reaction that cannot be achieved by solely substitutional doping, is demonstrated.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：量子ドット コロイド 半導体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体結晶の 0 次元構造である半導体量子ドットは、量子サイズ効果によりバルク半導体にはみられない特異な機能が発現する。サイズによってエネルギーギャップ(発光波長)が制御可能であり、現在液晶 TV の広色域化技術として実用化されている。このような量子効果に起因する量子ドット固有の特性をさらに高度化する手法として、「置換型不純物ドーピング」が注目されている量子ドットは構成原子数が数百～数千であるため、ごく少数の不純物により光学・電気・磁氣的性質が大きく変化する。そのため、単一不純物制御により新たな概念のデバイスを創製する「Solotronics」分野が形成されている。また、ドーピングによる量子ドットの新機能創出に向けて、キャリア生成による局在表面プラズモン共鳴の発現や不純物準位形成による発光エネルギー制御技術(H. Sugimoto et al., J. Phys. Chem. C 117, 11850 (2013))が報告されている。これらの不純物ドーピング技術を応用研究レベルに飛躍させるためには、量子ドット内部の不純物の精密な制御とその評価手法の確立が必須である。しかしながら、量子ドットは強い自己浄化作用を示し、内部の不純物数・位置の精密制御が困難である。そのため、サイズ分布や不純物数・位置の不均一分布によって、物性を左右する重要な物理量を定量的に測定することができない。また、量子ドットでは不純物のイオン化エネルギーが増大するため、キャリアの制御性が低く、これまでにない新たな量子ドットの物性制御手法が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、量子ドットへの置換型不純物および化学ドーピング手法の評価・制御技術構築とそれぞれの利点を組み合わせた「ハイブリッドドーピング」により、高度な電子物性制御技術の確立と新たな光機能の創出を目的とする。化学ドーピング手法の基盤技術を構築し、単独の手法では補いきれない光機能を実証する。

3. 研究の方法

申請者が独自に開発したリン・ホウ素同時ドーブドコロイドシリコン量子ドットを基盤として、詳細な構造物性評価と光学特性評価を行い、量子ドットのエネルギー準位構造や余剰キャリア等、物性を左右する要素を定量的に明らかにする。化学ドーピングについて、溶液中で分子やイオンと量子ドットの電荷移動減少を調べ、量子ドット内の光励起キャリアのふるまいを外部から制御する。

4. 研究成果

シリコン量子ドットへの置換型不純物ドーピングおよび置換型不純物 - 化学ドーピングのハイブリッド系について、以下の研究成果を得た。

(1) 置換型不純物ドーピング

A. 構造物性評価：試料作製時の不純物濃度と熱処理温度を広範囲に制御することで、サイズおよび不純物濃度の異なるシリコン量子ドットの作製に成功した。これにより発光波長制御および発光効率の改善に成功した。また、不純物ドーブシリコン量子ドットの成長初期段階のラマン散乱スペクトルおよび透過型電子顕微鏡観察を行い、表面に高濃度に不純物を含むアモルファスシェルが形成されることを明らかにした(図 1)。不純物ドーブシリコン量子ドットの超高速光励起キャリアダイナミクスを NREL (アメリカ合衆国) のグループと共同で調査し、オージェ過程とキャリアの失活の過程のサイズおよびドーパント依存性を詳細に明らかにした。n 型・p 型

ドーピングにより生成する自由キャリアの有無が粒径 5 nm 付近で変化することを見出した。これは、ナノサイズの電子デバイスにおけるキャリア制御に関連して、非常に重要な知見である。
B. 光学的手法による電子物性評価：不純物ドーピングシリコン量子ドットの電子物性解明のため、貧溶媒添加法によるサイズ分離技術により、シリコン量子ドットのサイズ分布を 10% 以下に抑制した（図 2 左）。これにより、不純物ドーピングシリコン量子ドットの発光ピークエネルギーと再結合レートの粒子サイズ依存性を定量的に決定した。不純物ドーピングしていない量子ドットの発光エネルギーと比較し、ドナー・アクセプタ対発光のサイズ依存性を明らかにした（図 2 右）。

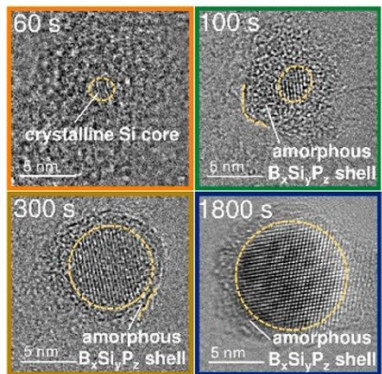


図 1. リンとホウ素を同時ドーピングしたシリコン量子ドットの高分解電子顕微鏡像。成長時間を 60-1800sec で変化させた。

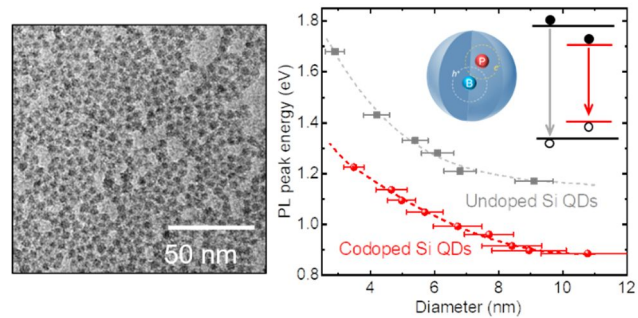


図 2. (左)サイズ分離したリン・ホウ素同時ドーピングシリコン量子ドットの電子顕微鏡像。(右)同時ドーピングシリコン量子ドットおよび不純物をドーピングしていない量子ドットの発光ピークエネルギーの粒子サイズ依存性。

(2) 化学ドーピング

化学ドーピングとして、図 3 上部のように、電子供与体である亜硫酸イオンを溶解した液中のシリコン量子ドットの発光特性を詳細に調べた。図 3 下部に示すように、光照射下でシリコン量子ドットの発光強度が増加する現象を見出した。亜硫酸イオンから量子ドットへの電子が移動し、量子ドット内の光励起により生成した余剰キャリアを補償することで、発光強度が増大することを明らかにした。以上の結果を応用し、ハイブリッドドーピング技術の重要課題である量子ドット-分子(イオン)間の電荷移動現象について系統的な実験を実施し、電気化学的な特性と光触媒反応への応用可能性を見出した。特に、不純物ドーピングシリコン量子ドットが分散した水中で可視光照射による水素生成 ($\sim 1 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) に成功し、水素生成効率と不純物ドーピング・量子サイズ効果の関係について、定量的に明らかにした（図 4）。

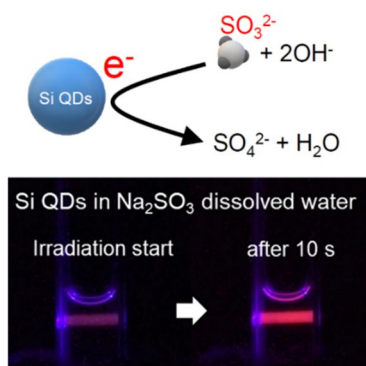


図 3. 量子ドット-亜硫酸イオン間の電子移動の模式図と量子ドットの発光強度変化。光照射下で赤色の発光強度が大きくなる。

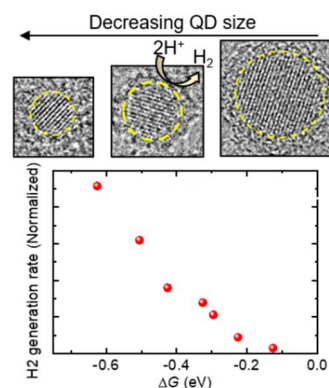


図 4. シリコン量子ドットによる水素生成レートのサイズ依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 5件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nomoto Keita, Sugimoto Hiroshi, Cui Xiang-Yuan, Ceguerra Anna V., Fujii Minoru, Ringer Simon P.	4. 巻 178
2. 論文標題 Distribution of boron and phosphorus and roles of co-doping in colloidal silicon nanocrystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 186 ~ 193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2019.08.013	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
1. 著者名 Sugimoto Hiroshi, Zhou Hao, Takada Miho, Fushimi Junichiro, Fujii Minoru	4. 巻 -
2. 論文標題 Visible-light driven photocatalytic hydrogen generation by water-soluble all-inorganic core-shell silicon quantum dots	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA01071E	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 Sugimoto Hiroshi, Somogyi Balint, Nakamura Toshiyuki, Zhou Hao, Ichihashi Yuichi, Nishiyama Satoru, Gali Adam, Fujii Minoru	4. 巻 123
2. 論文標題 Size-Dependent Photocatalytic Activity of Cubic Boron Phosphide Nanocrystals in the Quantum Confinement Regime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23226 ~ 23235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06487	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
1. 著者名 Kosuke Inoue, Takuya Kojima, Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii	4. 巻 123
2. 論文標題 Charge Transfer-Induced Photobrightening of Silicon Quantum Dots in Water Containing a Molecular Reductant	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1512-1518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11359	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 Hiroshi Sugimoto, Masataka Yamamura, Riku Fujii, and Minoru Fujii	4. 巻 18
2. 論文標題 Donor - Acceptor Pair Recombination in Size-Purified Silicon Quantum Dots	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 7282-7288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b03489	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 Akiko Minami, Hiroshi Sugimoto, Iain Crowe, and Minoru Fujii	4. 巻 122
2. 論文標題 Growth of Core-Shell Silicon Quantum Dots in Borophosphosilicate Glass Matrix: Raman and Transmission Electron Microscopic Studies	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 21069-21075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b07316	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

1. 著者名 Makoto Sakiyama, Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii	4. 巻 10
2. 論文標題 Long-Lived Luminescence of Colloidal Silicon Quantum Dots for Time-Gated Fluorescence Imaging in the Second Near Infrared Window in Biological Tissue	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 13902-13907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NR03571G	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 Rens Limpens, Hiroshi Sugimoto, Nathan R Neale, and Minoru Fujii	4. 巻 5
2. 論文標題 Critical Size for Carrier Delocalization in Doped Silicon Nanocrystals: A Study by Ultrafast Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 4037-4045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.8b00671	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10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, Tatsuki Hinamoto and Minoru Fujii
2. 発表標題 Colloidal Silicon Nanorespnators for All-Dielectric Applications
3. 学会等名 The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii
2. 発表標題 Resonant Silicon Nanoparticles as Efficient Optical Nanoantennas
3. 学会等名 IUMRS-ICA 2019, 20th International Union of Materials Research Societies Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 周 昊、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 (I)
3. 学会等名 2019年 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 高田 三穂、周 昊、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 (II)
3. 学会等名 2019年 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 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 2019年 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 Hiroshi Sugimoto
2. 発表標題 All-Inorganic Colloidal Silicon Quantum Dots Codoped with Boron and Phosphorus
3. 学会等名 European Materials Research Society 2019 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉本 泰、藤井 陸、藤井 稔
2. 発表標題 不純物をドーブした単分散シリコン量子ドットの発光特性 (II)
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nomoto, H. Sugimoto, X. Cui, A. Ceguerra, M. Fujii, and S. Ringer
2. 発表標題 Microstructure of boron and phosphorus co-doped colloidal silicon nanocrystals
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, Makoto Sakiyama, Minoru Fujii
2. 発表標題 Visualizing core-shell structure of heavily doped silicon quantum dots by electron microscope using atomically thin support film
3. 学会等名 19th International Microscopy Congress (IMC19) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii
2. 発表標題 Donor and Acceptor Codoping in Silicon Quantum Dots for Efficient and Tunable Near IR Emission
3. 学会等名 2018 Materials Research Society Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018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

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			
オーストラリア	The University of Sydney			
ハンガリー	Hungarian Academy of Sciences			
米国	National Renewable Energy Laboratory			