

「ナノ界面制御による機能性量子ドット-2次元層状物質複合材料の創製」

神戸大学工学研究科 杉本 泰

1 研究の背景と目的

近年、真空フリーの塗布・印刷プロセスによりフレキシブルな樹脂基板上に大面積電子デバイス（太陽電池、薄膜トランジスタ等）を形成するプリンテッドエレクトロニクス技術が注目されている。コロイド状半導体量子ドット（数ナノメートルサイズの半導体結晶粒子）の塗布プロセスにより作製された量子ドット薄膜は有機半導体材料に比べて化学的に安定であり、上記の技術を実現するための鍵となる材料として注目されている。しかしながら、図1に示すようにコロイド量子ドットの凝集を抑制するために付与されている表面修飾分子が、量子ドット間のトンネリングバリアとして作用するため、量子ドット薄膜の電気伝導度が小さく、高性能電子デバイス実現への大きな障害となっている。さらに、光照射時に量子ドット内部に光励起キャリアが局在し、効率的に取り出すことができないという課題がある。これらの問題を解決するには、量子ドット間のキャリア移動度の改善と量子ドット-外部への高効率なキャリア分離を実現するナノ界面設計が必要である。本研究では、表面修飾分子を持たないオール無機量子ドットと2次元層状物質（グラフェンナノシート）から成る構造制御されたナノコンポジット材料を創製する。表面修飾基を持たないシリコン量子ドットを直接グラフェンナノシートと結合することでナノ界面制御を実現し、高効率な光励起キャリア分離の実現を最終目的とする。本研究では、詳細な構造物性、光学特性評価によって、量子ドット-ナノシート間の相互作用を調査する。

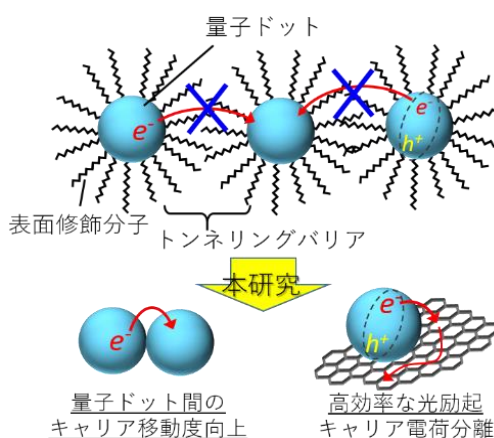


図1. 研究目的の概要図。

2 研究方法・研究内容

本研究ではまず、ハマーズ法によりバルクのグラファイトを酸化・超音波処理する事で単原子層の酸化グラフェンナノシートとして剥離し、分散溶液を

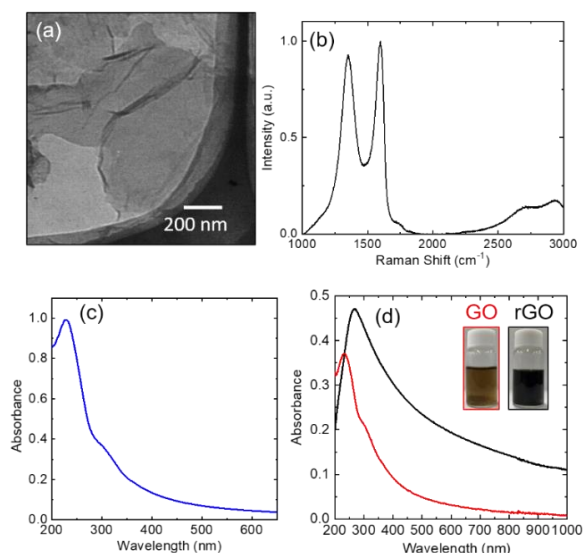


図2. (a) 酸化グラフェンナノシートの透過型電子顕微鏡像。(b) ラマンスペクトル。(c) 酸化グラフェン溶液の吸光スペクトル。(d) 還元前後の酸化グラフェンの吸光スペクトル。

得た。図 2(a)に作製した酸化グラフェンナノシートの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。数ミクロンサイズの非常に薄いシート状の物質が形成されていることがわかる。ラマンスペクトルより (図 2(b)), 典型的な G バンド (1580 cm^{-1}) が観測されている。また、D バンドも $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ にみられる。図 2(c)の吸収スペクトルより、 230 nm と 310 nm に文献と一致する吸収ピーク及びバンドを観測した。これらより、酸化グラフェンナノシート分散溶液の形成に成功した。また、本材料は図 2(d)に示すように、還元剤を加えることで、グラフェンナノシートが形成できる。

本研究では、コロイド量子ドットベース高性能光電子デバイスの形成に向けて、オール無機コロイド量子ドットとグラフェンナノシートから成るコンポジットナノ材料開発を行う。図 3 に開発したコロイドシリコン量子ドットの溶液と透過型電子顕微鏡像を示す。非常にクリアな溶液であり、凝集体などによる散乱が見られない。これまでの研究[1]により、表面にホウ素が高濃度にドーピングされた層を有し、静電反発力により溶液中で分散していることが明らかになっている。電子顕微鏡像から、支持膜状に直径約 5 nm の粒子が均一に配列した単層膜が形成されていることがわかる。また、高分解像からシリコンの {111} 面に一致する明瞭な格子縞が観測され、粒子は単結晶シリコンであることがわかる。このようなコロイドはスピコートなど簡易なプロセスで平坦且つ量子ドットが最密充填した薄膜を形成できる。

シリコン量子ドットとグラフェンナノシートが結合したナノコンポジット材料は以下の方法で形成した。シリコン量子ドットは表面に化学的に活性な Si-H 結合を多数有している。一方、ハマーズ法で作製した酸化グラフェンナノシートは表面に酸化部位、欠陥部位を有する。そのため、溶液中で両者を混合・反応させることにより、触媒や結合剤無しでコンポジット材料の作製ができる。

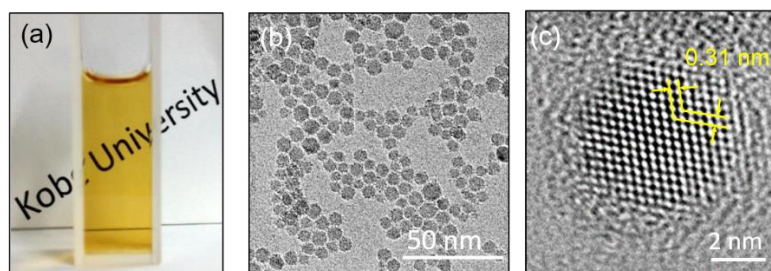


図 3. (a) コロイドシリコン量子ドット溶液。(b) シリコン量子ドットの透過型電子顕微鏡像および(c) 高分解能像。

3 研究成果

酸化グラフェン-シリコン量子ドット混合溶液を TEM グリッドに滴下し、観察した (図 4)。数 100 nm サイズの非常に薄いグラフェンナノシートの上にシリコン量子ドットが結合している様子が見られる。高分解能像より、結晶性のシリコン量子ドットが吸着している様子がわかる。シリコン量子ドット

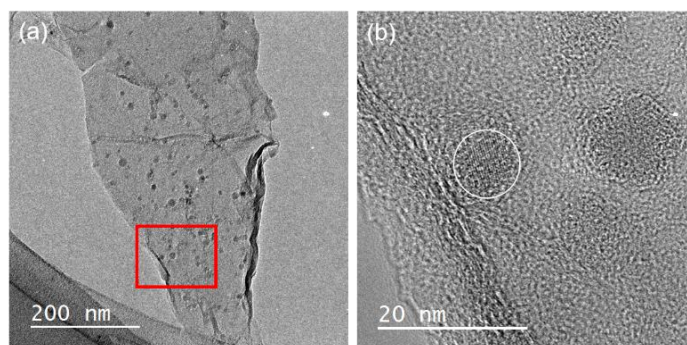


図 4. (a) コロイドシリコン量子ドット。(b) シリコン量子ドットの透過型電子顕微鏡像および(c) 高分解能像。

の濃度を制御することにより、吸着する量子ドットの量を制御できることを明らかにした。

図5(a)に酸化グラフェン-シリコン量子ドットコンポジットの発光スペクトル(緑)を示す。比較のため、同濃度の酸化グラフェン溶液(赤)、シリコン量子ドット溶液(黒)をその発光スペクトルを足し算したスペクトル(青)を示す。本研究で使用するシリコン量子ドットは1.2 eV付近に発光を示す。また、酸化グラフェンは1.8 eV付近に構造欠陥に由来するブロードな発光を示す[2]。コンポジットの発光スペクトルは、それぞれのスペクトルの足し合わせと大きく異なっている。

特に、1.8 eV付近のグラフェン由来の発光強度が減少し、1.2 eV付近のシリコン量子ドットの発光強度が増大している。これらの起源解明のために、シリコン量子ドットの発光波長(1000 nm ~ 1.2eV)の発光励起スペクトル測定を行った。紫外領域において、シリコン量子ドット単体の発光よりも、発光強度が増加している。図5(c)はコンポジットとシリコン量子ドット単体の発光励起スペクトルの割り算から求めた増強度スペクトルである。300~350 nmにかけて増強度が2以上になっている。この領域は、図2(c)で示した酸化グラフェンの吸収バンドに一致している。

図6にシリコン量子ドット[3]および酸化グラフェンの最高占有準位(HOMO)と最低空準位(LUMO)を示す。酸化グラフェンは前述の欠陥準位が知られている。酸化グラフェンの励起キャリアは、単体では欠陥準位にトラップされ、1.8 eV付近で発光再結合する。コンポジットでは、発光再結合に加えて、近接するシリコン量子ドットにエネルギー移動が生じる。そのため、酸化グラフェンの吸収バンドではシリコン量子ドットの発光強度が増大し、酸化グラフェンの発光が抑制されたと考えられる。

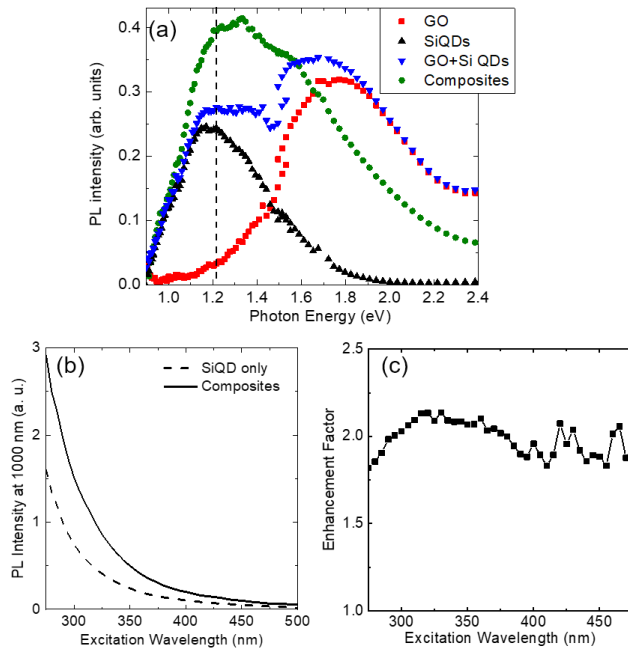


図5. (a)シリコン量子ドット、酸化グラフェン、コンポジットの発光スペクトル。(b)シリコン量子ドットの発光波長における量子ドット単体およびコンポジットの発光励起スペクトル。(c)発光励起スペクトルより求めた発光増強度の励起波長依存性。

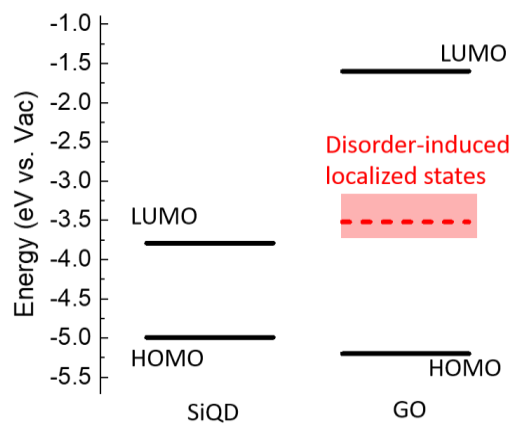


図6. シリコン量子ドットおよび酸化グラフェンのエネルギー準位図。

4 生活や産業への貢献および波及効果

今後の IoT 社会の発展により、フレキシブル電子デバイスの開発はより重要になると考えられる。本研究課題では、資源が豊富で安全なシリコン量子ドットベースのデバイス開発に向けて、グラフェンとの制御されたコンポジット形成に成功し、基礎光学特性を明らかにした。比較的高効率なエネルギーのやり取りが実証され、今後最適化したデバイス構造を設計することで、高効率な光励起電荷分離によるセンサ応用が期待される。

参考文献

- [1] H. Sugimoto, et al., J. Phys. Chem. C, 117, 11850 (2013).
- [2] H. Thomas et al., J. Mater. Chem. C, 1, 338 (2013)
- [3] Y. Hori, et al., Nano Letters, 16, 2615 (2016)