

# 発光特性の制御可能な多元量子ドットの合成とデバイス応用

名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻  
鳥本 司, 秋吉一孝, 亀山達矢

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻  
/先導的学際研究機構触媒科学イノベーション研究部門 (ICS-OTRI)  
上松太郎, 桑畑 進

## 1. はじめに

1980年代に半導体ナノ結晶がバルク半導体とは異なる光電子特性を示すことが見いだされ, 現在まで多くの研究者の興味を引いている<sup>1-3)</sup>。これらナノ結晶は量子ドットと呼ばれることが多く, 量子サイズ効果によって, そのバンドギャップエネルギー ( $E_g$ ) が粒径減少とともに増大する。なかでも CdS, CdSe や PbS などの二元量子ドットは, 高品質な量子ドットの液相合成法が確立され, 活発な研究対象となっている。これら量子ドットは, 可視光~近赤外光領域で強いシャープな発光ピークを示し, さらにその発光波長が粒子サイズによって変調できることから, ディスプレイなどの実用デバイスに利用されている。しかし, これらの二元半導体は Cd や Pb などの高毒性重金属を含んでおり, その商業用途での使用には厳しい制限が課されている。

一方, 11 族, 13 族, 16 族の元素から構成される多元半導体, いわゆる I-III-VI 族半導体は, 高毒性元素を含まず, 薄膜太陽電池の光吸収材料として盛んに研究されてきた。これら多元半導体も, サイズ制御によって量子ドットとすることができる。とくに,  $\text{CuInS}_2$ <sup>4)</sup> や  $\text{AgInS}_2$ <sup>5)</sup> などの多元半導体が比較的高い量子収率で発光することが報告されて以降, 低毒性量子ドットの開発が活発になった<sup>6-8)</sup>。本稿では, 筆者らがこれまでに行ってきた I-III-VI 族半導体をベースとする多元量子ドットの液相合成法を概説するとともに, その発光波長制御と発光ピークの先鋭化, さらに発光材料への応用について述べる。これら多元量子ドットは, 従来の二元量子ドットよりも設計自由度が多く, 高品質な量子ドットの液相合成が難しいものの, 新たな光機能が期待できる。

## 2. I-III-VI 族半導体をベースとする多元量子ドットの液相合成と発光特性制御

CdSe などの二元量子ドットに比べ, 多元量子ドットの物理化学特性のサイズ依存性を精度良く評価することは難しい。二元量子ドットの光電子特性では粒子サイズが主な制御パラメータとなるが, 多元量子ドットを合成する際には, これ以外にも, 構成元素の数が増加することで精密制御すべきパラメータがさらに増える。反応温度など合成条件の変更により多元量子ドットのサイズを制御しようとすると, 構成金属元素比などの化学組成が同時に変化することが多い。

著者らは,  $\text{AgInS}_2$  ( $E_g=1.8$  eV) と類似の結晶構造をもつ  $\text{ZnS}$  ( $E_g=3.5$  eV) と固溶化させ, 4 元素からなる Zn-Ag-In-S 固溶体半導体 (ZAIS;  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ ) 量子ドットを作製した。対応する金属酢酸塩とチオ尿素を, 高沸点溶媒であるオレイルアミン (OLA) に分散させ, さらにドデカンチオール (DDT) を表面配位子として添加して 250°C で反応させた<sup>9)</sup>。生成する ZAIS 量子ドットのサイズは DDT 添加量を多くすることで小さくなり, 約 4~8 nm の間で粒径を制御することができた。さらに前駆体として添加する酢酸亜鉛の割合を増加させると, ZAIS 量子ドットの Zn 含有量が増加 (すなわち, 組成比  $x$  が減少) し, その結果,  $E_g$  が増大した。この合成法を用いると, 粒子サイズを約 5.5 nm に保ったまま, ZAIS 量子ドットの組成を変化させて  $E_g$  を 1.9~2.3 eV の間で制御することができた。