



2023年ノーベル化学賞 量子ドットの発見とその後の展開



京都大学化学研究所 教授

金光 義彦

2023年のノーベル化学賞は、量子ドットの発見と合成に関する業績により、Moungi G. Bawendi 氏、Louis E. Brus 氏、Aleksey Yekimov (Alexei I. Ekimov) 氏に与えられました。量子ドットは、ナノメートルサイズの半導体微粒子でありナノ結晶とも呼ばれ、今日では、物理学、化学、生物学などの様々な分野で基礎および応用研究が活発に行われています。はじめに量子ドットとは何かについて解説し、次に3氏の先駆的な業績について簡単に紹介し、最後に量子ドットの最近の話題と今後の期待について述べます。

量子ドットとは何か？

日常利用する大きな固体結晶のサイズを小さくしていき、ナノメートル (10^{-9} m) 程度の大きさになると、大きな固体結晶では観測されない新しい量子現象が現れます。ナノメートルサイズの物質いわゆるナノ物質の研究やナノ物質を利用した量子現象の研究は、1969年の江崎玲於奈氏による半導体量子井戸・超格子の研究により本格的に始まったと言えます。その概念・手法は、高真空中で薄膜成長する技術を利用して、原子レベルで平坦なナノメートルサイズの非常に薄い結晶膜を作製し、結晶の厚みを変えることにより物質の特性を操作するという全く新しいものでした。その後、ナノ物質の基礎を研究するナノサイエンスやその特性を生かした製品開発を目指すナノテクノロジーに関する科学・技術の進展は著しく、我々の生活にもそれらの成果が生かされています。これまでもノーベル賞の対象となったナノサイエンスの業績は数多くあり、その例として、フラーレン (1996年化学賞)、グラフェン (2010年物理学賞) などの新しい物質の発見、走査型トンネル顕微鏡 (1986年物理学賞)、単一分子分光法・超解像蛍光顕微鏡 (2014年化学賞) などの

新しい測定技術の開発、さらには分数量子ホール効果 (1998年物理学賞) などの新しい現象の発見があります。今回の受賞対象となった量子ドットは量子現象によって新しい機能を生み出す新材料です。

固体の結晶には、金属、半導体、さらには絶縁体などがありますが、それらの性質は電子の振る舞いによって決まります。原子の電子状態が、離散的なエネルギー準位をとることは広く知られています。原子が集まってできる分子は新しい分子軌道を作りますが、その電子状態もまた離散的なエネルギー準位となります。さらに原子数が非常に多くなると、軌道の数が増しそのエネルギー間隔が小さくなり、密で連続的なバンド (帯) を形成します。しかし、原子のとびとびの電子エネルギー状態を反映して、固体にも電子が存在できないエネルギー領域が現われます。半導体では、電子が詰まっている最もエネルギーの高いバンド (価電子帯) と電子が空の最もエネルギーの低いバンド (伝導帯) との間にエネルギーギャップが存在し、これをバンドギャップと呼びます。光や電圧などで外部から刺激することにより、伝導帯に電子が励起 (外部からエネルギーを与えることでより高いエネルギー状態に移すこと) され、その結果価電子帯には電子の抜けた穴でプラスに帯電した粒子のように振る舞う正孔が生成され、これらが結晶中を動くことにより、電気が流れます。半導体中を自由に動ける電子および正孔を利用して、トランジスターが作製されます。また、この電子と正孔が再結合し元の状態に戻る際にバンドギャップエネルギーに対応した光を放出します。すなわち、半導体は発光ダイオード (LED) やレーザーとしても使用されています (図1)。

次に、この半導体を小さくしたナノ結晶がなぜ量子ドットと呼ばれるか考えます。光で励起された電子が

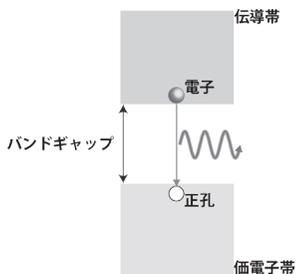


図1 半導体のエネルギーバンドと励起された電子と正孔。電子と正孔の再結合によりバンドギャップのエネルギーに対応した波長の光を発する。

自由に動くことのできる大きな半導体結晶から、小さなナノ結晶を作製した場合を考えます。ナノメートルの小さな領域に閉じ込められた電子は波としての性質が顕著に表れ、特定の長さの波長を持った電子のみが存在できます。サイズに依存した電子のエネルギー状態の変化は、量子力学の基本原則である不確定性原理から議論できます。ある瞬間における電子の位置の不確定さと運動量の不確定さの積の大きさはプランク定数程度であり、同時に電子の位置と運動量を正確に決めることはできません。大きさLのナノ空間に閉じ込められた電子の位置の不確定さはL程度と非常に小さくなります。それに伴い運動量は大きく増加し、その結果電子の運動エネルギーが増加します。すなわち、電子を閉じ込めるナノ空間のサイズが小さくなると大きな運動エネルギーを持つこととなります。図2に示すように、この量子効果によりナノ結晶のサイズに応じてエネルギー準位は変化し、それによりナノ結晶はサイズに依存した発光色を示します。すなわち、サイズを小さくすることで、より短い波長の光が得られます。これをエネルギーがブルーシフトしたと呼びます。通常大きな結晶では、発光する色を変えるには組成の異なる半導体を作製する必要があります。例えば、LED材料である窒化物では、欲しい色を得るにはGaN, InGaN, InNのように結晶を構成する原子の種類を変え、バンドギャップエネルギーを操作します。ナノ結晶ではその大きさのみを変化させることで、量子効果によって色を変えることが可能となります。

さらに、量子効果が重要な役割をするナノメートルサイズの半導体では、様々な特性が形状にも依存します(図3)。肉眼で見える大きな結晶(バルク結晶と呼ぶ)の中では、電子は(x,y,z)方向に3次的に自

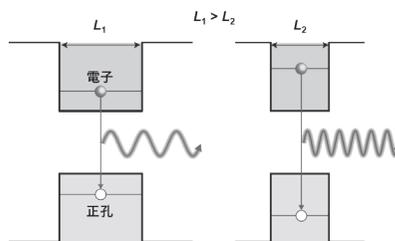


図2 量子ドットは、大きさLに依存した波長の光を発する。サイズの小さな量子ドット内の電子と正孔の再結合により、短い波長の光すなわち高いエネルギーの光を発する。

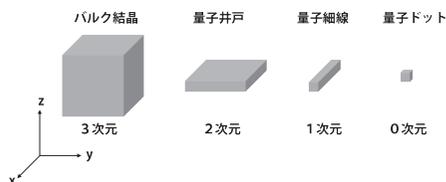


図3 量子効果が重要な役割をするナノメートルサイズの半導体では、様々な特性が形にも依存するようになり、形により2次元系、1次元系、0次元系と呼ばれ、量子ドットは0次元電子系である。

由に動けます。ところがz方向に非常に薄い結晶を作製すると電子は(x,y)平面内を動き、2次元電子系あるいは量子井戸と呼ばれます。この2次元平面のy方向を削っていくと、電子はx方向のみに動くことができ、1次元電子系となり量子ワイヤーまたは量子細線と呼ばれます。さらに、x方向を短くしていくと電子はすべての方向に対して自由に動けなくなります。この時、電子は点(ドット)のような空間に閉じ込められ0次元電子系として振る舞い、量子ドットと呼ばれます。以上で述べたように、量子ドットであるナノメートルサイズの半導体微結晶では、電子が点のような小さな空間に閉じ込められたことで量子効果が顕著に発現し、サイズに依存した様々な性質を示します。

量子ドットの発見と合成と受賞者3氏の先駆的業績

このような0次元的な電子の振る舞いが期待される量子ドットをどのように作るのでしょうか? ノーベル賞受賞の理由である量子ドットの発見と合成に関連した業績を簡単に述べます。

1980年代の初めに、半導体ナノ結晶のサイズに依存した光学特性が、ガラス中に生成されたナノ結晶と溶液中に浮遊したコロイドナノ結晶で発見されました。当時旧ソ連の研究所に勤めていた Yekimov 氏は、ガ

ラス中に微結晶を析出させる方法でナノ結晶を作製し、そのナノ結晶の光学吸収スペクトルがサイズに依存することを初めて示しました。CuClのようなイオン結合性の強い半導体材料とガラスの原料を混合し、溶融と急冷により半導体を作る材料であるCuとClがイオン化した状態でガラスの中に分散されます。この一様にイオンが分散したガラスを高い温度で一定時間加熱するアニール処理を行うと、イオンが凝縮し結晶の種となる核を形成します。さらにこの核が時間と共に成長してナノメートルサイズの微結晶であるナノ結晶ができます。ナノ結晶を析出させるアニール処理の加熱温度と時間を制御することで、異なる大きさのナノ結晶を作製し、その光学スペクトルが量子効果で説明できることを見つけ、量子ドットを発見しました。

ほぼ同じ時期に米国のBrus氏は、溶液に浮遊したコロイドCdSナノ結晶の光学スペクトルがサイズに依存することを見出しました。最初は偶然に発見したようで、コロイド粒子の光学測定を行っている時に、時間が経つとスペクトルが変化することに気づき、これがナノ結晶のサイズ変化によるものであると推測しました。その後、サイズが制御されたナノ結晶の合成に取り組み、サイズに依存した光学スペクトルの観測とそれを説明するための理論も構築しました。コロイドナノ結晶のサイズに依存した吸収や発光の光学スペクトルは、半導体のバンドギャップエネルギーに対応する最低光学遷移エネルギーがサイズの減少と共に高エネルギーへシフト（ブルーシフト）することが原因であると1980年代半ばに明らかになりました。観測された光学スペクトルの変化は、ナノ結晶中の電子状態を量子力学的に計算した結果と一致しました。

しかし1980年代のナノ結晶の品質は、電子状態や物性を詳しく研究するには決して十分ではなく、欠陥が少なく高効率に発光するナノ結晶や、大きさの揃った試料の作製方法が求められていました。Bawendi氏は、1990年代初頭にホットインジェクション法と呼ばれる新しい合成方法を開発し、CdSeをはじめとした高品質のナノ結晶の作製に成功しました。ナノ結晶のサイズ制御性が著しく向上し、サイズが揃うことでサイズを纯粹に反映した鋭い光学スペクトルが得られるようになり、光学特性のサイズ依存性が研究できるようになりました。さらにCdSeナノ結晶(図4)は、作製条件を変えることにより異なるサイズのナノ

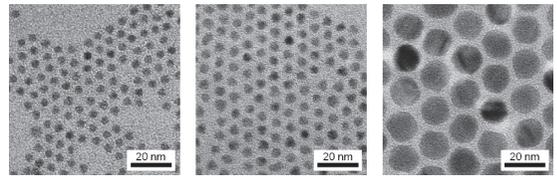


図4 ホットインジェクション法で作製されたCdSeナノ結晶の透過型電子顕微鏡写真。サイズの揃ったナノ結晶が得られ、その平均直径は左から3.8, 4.3, 14 nmである。

結晶を容易に得ることができます。半導体の構成元素を変えずにサイズのみを変化させるだけで、CdSeの発光が可視波長領域のほぼすべての色をカバーできるようになりました。このコロイドCdSeナノ結晶は、その後の量子ドット研究の中心物質となり、電子構造や発光特性の詳細が解明され、ナノサイエンスで最も詳しく研究された物質のひとつです。これらの先駆的な研究により精密化学に基づいたナノサイエンスが可能となりました。このホットインジェクション法は、その後ナノ結晶作製に幅広く利用されています。

Yekimov氏の半導体ドーピングガラスとBrus氏の半導体コロイド分散液のどちらの場合も、微結晶の種となる核の生成とその後の成長による析出過程によりナノメートルサイズの微結晶を得る方法です。ガラス中に量子ドットを作製したYekimov氏および溶液中のコロイド状粒子が量子ドットであることを示したBrus氏の先駆的な研究、さらには高品質な量子ドットの作製方法を開発しその本質的な特性を明らかにし、様々な応用方法を示したBawendi氏の研究は、新しい科学の分野を開拓した卓越した成果と言えます。

量子ドットの発展と今後への期待

量子ドットには、様々な作製法により異なるタイプのもので存在します。Yekimov氏が開発したガラスなどの固体内におけるイオンの凝縮によって析出される量子ドットの作製、さらには半導体結晶基板上に基板とは異なる種類の半導体を成長させ、基板結晶との格子定数の違いによる歪みを使用して島状に自己形成される量子ドットの作製などがあります。しかし、Brus氏やBawendi氏などにより開発されたコロイド法で作製された量子ドットは、ガラスの内部や特定の結晶基板の上に作製するものでなく、溶液中で作製されます。この量子ドットは自由に溶液から取り出すことができ、様々な環境で使用することができます。そ

のため最近の量子ドットの研究の主流は、コロイドナノ結晶を利用するものであり、物理学、化学、生物学などの幅広い分野の研究に用いられています。また現在では、コロイド溶液法によりほぼすべての半導体材料のナノ結晶の作製に成功しており、コロイド量子ドットの発光効率も大幅に改善されてきました。

半導体微粒子は、そのサイズが小さくなればなるほど表面を占める原子の割合が多くなります。ナノ結晶では、サイズにも依りますが内部の原子に対して数%から数十%が表面の原子となります。量子ドットの内部はほとんど完全な結晶で欠陥を持ちませんが、表面の原子はダングリングボンド（化学結合が切断された状態）を持ち欠陥の原因となります。この表面原子に由来する表面欠陥が存在すると、量子ドットの発光効率を著しく低下させます。そのため表面の欠陥を減らす新しい方法が考案され、1996年に高品質のコア/シェル型ナノ結晶が作製されました。これは、CdSe量子ドットの表面を高いバンドギャップエネルギーを持つ半導体であるZnSやCdSで薄く覆うものです。CdSeが量子効果を示す内部結晶のコアであり、周りの薄い膜であるZnSやCdSが内部を保護するシェルとなります。このようなコア/シェル構造の開発により、発光効率はほぼ100%となり多くの物理現象を明確に観測できるようになりました。量子ドットでは、サイズ変化による発光色の制御が容易であり、テレビやディスプレイなどで利用されているほか、バイオイメージングなどの生物学・医療の分野、さらには太陽電池での応用も期待されています。その応用のために、現在ではシェルも多重で複雑な構造（マルチシェル構造）となり、その最も外側の表面も化学的に修飾され、それぞれの応用に適したナノ結晶構造や表面分子の開発が行われています。さらに、Cdなどの有害元素を用いず安全性が高く環境負荷の少ない材料で発光効率の高い量子ドットを作製することも重要な課題で、合成方法の開発や改良も活発に研究が行われています。

量子ドットの作製に加え、光学計測装置や分析装置の進歩も近年著しく、ひとつひとつの量子ドットの物性計測や結晶構造評価も可能となり、量子ドットの本質的な特性が明らかとなりました。そのひとつに1996年に発見された量子ドットの発光明滅現象（blinking）があります。連続的に量子ドットを励起して電子と正孔を生成しているにもかかわらず、量子

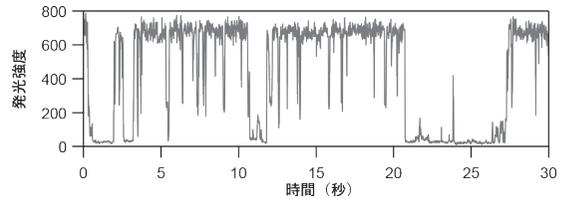


図5 ひとつひとつの量子ドット（CdSe ナノ結晶）を観測することにより現れる発光現象の一例。ひとつの量子ドットを連続的に励起しているにもかかわらず発光が時間とともに明滅（オンとオフのランダムな繰り返し）を起こす。

ドットが100%の発光を示す時間と全く光なくなる時間が存在する、すなわち発光がオンとオフ状態を繰り返すことが発見されました（図5）。その原因は、光の照射により量子ドットがイオン化すること、そのイオン化の過程にはオージェ再結合（電子—正孔—電子または電子—正孔—正孔の3体衝突）が寄与していることが明らかとなりました。それらの現象を詳しく議論することにより量子ドット内の電子の振る舞いが理解され、LEDやレーザーの高効率化のための指針が明確となりました。非常に省エネ効果に優れたLEDやレーザーが実現される日も近いと思われます。ひとつひとつの量子ドットの観測から、量子ドットは優れたシングルフォトン源としても注目されています。量子ドット内に、ひとつの電子だけではなく複数の電子や正孔を注入することにより、狭い空間における電子間の強いクーロン相互作用を利用した新しい物理現象の探索も行われています。量子ドットでは電子やフォトンの数を正確に操作することが可能であり、そのため精密な計測と厳密な解析ができます。量子ドットは、非常にユニークな物理実験の舞台としても利用できます。さらに現在では、新しい半導体であるハライドペロブスカイトの量子ドット研究が活発であり、新しい現象の発見と応用が期待され、高効率太陽電池の試作が行われています。量子ドットを用いた太陽電池のエネルギー変換効率は近年急激に向上しており、新しいタイプの太陽電池も実用化されることと思います。

ほぼ40年前に発見された量子ドットは決して古い材料ではなく、現在においても量子ドットの基礎研究および応用開発は非常にホットで、ナノサイエンス・ナノテクノロジーの中心的な材料です。様々な分野で量子ドットを利用する研究が進展しており、今後も学術的にも社会的にも大きなインパクトを持つ成果が期待されます。