

アカデミックプログラム [B講演] | 19. コロイド・界面化学：口頭B講演

🎫 2025年3月27日(木) 15:55 ~ 16:55 🏢 [C]C507(第2学舎 2号館 [5階] C507)

[[C]C507-2vn] 19. コロイド・界面化学

座長：山下 翔平、秋山 毅

🎤 日本語

15:55 ~ 16:15

[[C]C507-2vn-01]

不純物イオンをドーピングしたシリコン量子ドットの合成と溶液プロセスによるP-N接合構築

○白幡 直人^{1,2}、山田 博之¹、Batu Ghosh¹ (1. 物質・材料研究機構、2. 北海道大学)

🎤 日本語

16:15 ~ 16:35

[[C]C507-2vn-02]

カチオン交換反応による魔法数CdSクラスターの精密変換

○高畑 遼^{1,2}、久家 杏太²、寺西 利治^{1,2} (1. 京都大学化学研究所、2. 京都大学理学研究科)

🎤 日本語

16:35 ~ 16:55

[[C]C507-2vn-03]

含硫黄配位子を有する金(I)錯体による金クラスターの構造変換反応

○値賀 雄樹¹、高畑 遼^{1,2}、鈴木 航³、寺西 利治^{1,2} (1. 京大化研、2. 京大院理、3. 兵庫県大院工)

不純物イオンをドーブしたシリコン量子ドットの合成と溶液プロセスによる P-N 接合構築

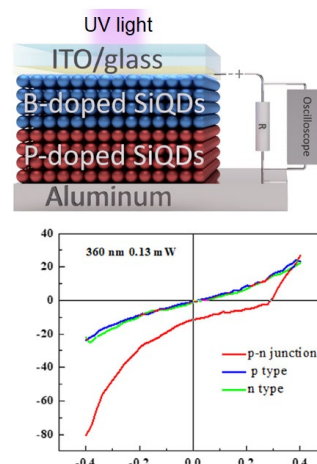
(NIMS-MANA¹・北大院総化²・中大院³) ○白幡 直人^{1,2,3}・山田 博之¹・Ghosh Batu¹
 Rational Doping Strategy to Build the First Solution-Processed p-n Homojunction Architecture of Silicon Quantum Dots (¹Research Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, ²Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, ³Graduate School of Science and Engineering, Chuo University) ○ Naoto Shirahata,^{1,2,3} Hiroyuki Yamada,¹ Batu Ghosh¹

Semiconductor p-n homojunction is a requisite building block of operating transistors and diodes which make up the modern optoelectronics. However, it has been so far limited to bulk form of single crystals such as silicon (Si). Herein, a brand-new method of constructing p-n homojunction architectures that breaks through the limitation is presented.¹⁾ Colloidal inks of p-type and n-type Si quantum dots (QDs) were synthesized by thermal disproportionation of (HSiO_{1.5})_n doped with boron or phosphorus, followed by surface modification. Analysis combining UPS, ESR and J-V characteristics confirmed that an orthogonal solvent trick made clean interfaces between n-type and p-type SiQD layers without disruption on film formation. The forward and reverse J-V characteristics of the diode demonstrated the formation of the first p-n homojunction of SiQDs.

Keywords : Silicon quantum dot; Impurity doping; Photodiode; p-n junction; Spin-coater

半導体における p-n ホモ接合は、現代のオプトエレクトロニクスを構成するトランジスタやダイオードの動作に不可欠な構成要素である。従来、シリコン(Si)において p-n ホモ接合はバルク単結晶に限られていた。本発表では、インク状のコロイダル量子ドット(QD)であっても、スピコート法で製膜し、p 型伝導性を示す QD 層と n 型伝導性を示す QD 層を右図のように積層すれば、p-n ホモ接合が実現できることを実証した成果について紹介する¹⁾。発表者らが以前に開発した SiQD 合成方法に従い、ホウ素とリンをドーブしたコロイダル SiQD を化学合成した。それぞれの QD のフェルミ準位の UPS 測定結果から、ホウ素をドーブすることで p 型、リンをドーブすることで n 型半導体薄膜を得たことが分かった。ESR により表面欠陥形成が抑制されたことが分かり、高い蛍光量子収率の結果と矛盾ないことが示された。J-V 特性を組み合わせた解析から、n 型と p 型 SiQD 層の界面が乱れることなく、平坦な界面が形成されることが確認された。ダイオードの順方向および逆方向の J-V 特性は、SiQD の最初の p-n ホモ接合の形成を実証した。

1) B. Ghosh, H. Yamada, K. Nemoto, W. Jevasuwan, N. Fukata, H. Sun, N. Shirahata, *Small Science* **2024**, 4, 2400367.



カチオン交換反応による魔法数 CdS クラスターの精密変換

(京大院理¹・京大化研²) 久家 杏太¹・○高畑 遼^{1,2}・寺西 利治^{1,2}

Precise Conversion for Magic Number CdS Clusters through Cation Exchange Reaction

(¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Institute for Chemical Research, Kyoto University) Kyota Kuge,¹ ○Ryo Takahata,^{1,2} Toshiharu Teranishi^{1,2}

Cadmium sulfide (CdS) clusters with exceptionally stable compositions (magic numbers) can be one of the candidates to apply the photo-functional materials. The efficiency of the device can depend on the sizes of CdS clusters. Therefore, establishing reaction systems that precisely convert the magic numbers can be a breakthrough of nanotechnology in CdS nanoclusters. In this study, we developed a precise size conversion pathway from $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$ (**Cd10**) to $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2+}$ (**Cd17**), which is initiated by the reaction with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. In this reaction, **Cd10** can be converted into **Cd17** in ~2 h without any byproducts. **Keywords** : CdS clusters; Cation exchange; Precise Conversion; Photo functional materials

硫化カドミウム (CdS) ナノ材料は光機能材料として有名である。粒径が 2 nm 以下のクラスターでは、これまでに $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$ (ref. 1)や $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{36}$ (ref. 2)などの魔法数と呼ばれる、組成と構造が単一な CdS クラスターが合成されてきた。これらの CdS クラスターも光デバイスとして有用であり、より大きなクラスターで効率的に光電流を生じること³⁾が報告されている。そこで本研究では、CdS クラスターの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ との反応により $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$ (**Cd10**)から $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2+}$ (**Cd17**)へサイズ変換する合成経路を開発し、変換経路と反応効率を検討した。その結果、**Cd10** を $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ と反応させることで短時間・高効率で **Cd17** に変換(Fig. a)できることを発見した。質量分析スペクトル (MS) から、反応前では、**Cd10** とその一部開裂した系列のみが観測されたのに対し、反応後の MS (Fig. b) では **Cd10** は観測されず、**Cd17** に $[(\text{NMe}_4)(\text{NO}_3)]_n$ が吸着した系列のみが確認された。また、紫外可視分光法(Fig. c)と核磁気共鳴により反応を追跡したところ、反応は頂点の配位子の脱離を起点として、2 時間程度で完了した。類似の変換は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を加えずとも進行するが、**Cd17** 以外の副生成物が生じ、反応時間も長くなることが分かった。以上のことより $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ により魔法数 CdS クラスター変換反応を精密かつ迅速に進行させることに成功した。

1) Ian G. Dance, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6285-6295. 2) N. Herron, *et al.*, *Science*, **1993**, 259, 1426-1428. 3) Liu Y. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8297-8301.

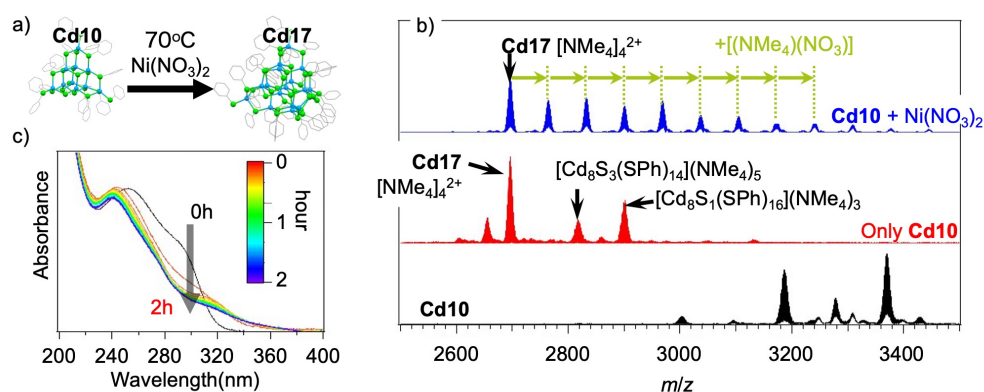


Fig. a) 変換反応の模式図。b) **Cd10**(黒)と、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 無し(赤)・有り(青)条件での反応後の MS。c) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 有りでの反応過程の紫外可視吸収スペクトル。

含硫黄配位子をもつ金(I)錯体による金クラスターの構造変換反応

(京大化研¹・京大院理²・兵庫県大院工³) ○値賀 雄樹¹、高畑 遼^{1,2}、鈴木 航³、寺西 利治^{1,2}

Structural conversion reaction of gold clusters by gold(I) complexes with sulfur-containing ligands (¹*Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ.*, ²*Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.*, ³*Grad. Sch. of Eng., Univ. Hyogo*) ○Yuki Chiga¹, Ryo Takahata^{1,2}, Wataru Suzuki³, Toshiharu Teranishi^{1,2}

We discovered an isomer-selective structural conversion of gold clusters (AuCs) by gold(I) thiolate (AuSR) insertion, which represents the significant synthetic routes for realizing rational designs of AuCs. We demonstrated the isomer-selective conversion of Au₁₈(ScC₆)₁₄ (ScC₆ = cyclohexanethiolate) into the J-isomer out of two Au₂₄(SR)_x(ScC₆)_{20-x} isomers in high yields by the reactions with AuSR. When AuSR is utilized, a comparison of the structures of Au₁₈(ScC₆)₁₄ with those of Au₂₄(SR)₂₀ isomers revealed that the partial structure in the Au cores is maintained regardless of the structures of the thiolate moiety.

Keywords : Gold cluster; Gold(I) complex; Isomer-selective conversion; Thiolate ligand

単一構造の金クラスター (AuCs) を選択的に生成する構造変換手法の開発は、AuCs の合理的設計における重要な課題の一つである。本研究では、含硫黄配位子をもつ金(I)錯体を用いた AuCs の高効率な構造変換反応を開拓した。

シクロヘキサチオラート保護 Au₁₈ 量体 (Au₁₈(ScC₆)₁₄)^[1,2]と種々のチオール (RSH)、金(I)チオラート錯体 (AuSR)、およびクロロ (テトラヒドロチオフエン) 金(I)錯体 (Au(tht)Cl) をそれぞれ反応させた。その結果、ベンジルメルカプタン (BnSH) 等のメルカプト基の α 位が第 1 級炭素である R'SH および AuSR'を用いた場合は、Au₁₈ 量体が Au₂₄ 量体 (Au₂₄(SR')_x(ScC₆)_{20-x}) に変換され、Au(tht)Cl を用いた場合は、tht 配位子の脱離を伴う Au₁₈ 量体から Au₁₉ 量体 ([Au₁₉(ScC₆)₁₈]⁺) へ変換されることを質量分析により確認した。UV-Vis 吸収スペクトル測定において、R'SH 添加時の反応混合物では~500 nm と~765 nm に Au₂₄ 量体の J および P 異性体に由来する二つの吸収帯 (Fig. 1a) が観測された。一方、AuSR'を添加した場合、AuSR'の種類に依存せずに J 異性体に由来する吸収ピークのみが観測された。特に、AuSBn を用いた場合の J 異性体の単離収率は BnSH を用いた場合よりも大幅に向上した。この R'の種類に依らない AuSR'を用いた高効率かつ異性体選択的な構造変換は、原料の Au₁₈ 量体と生成する J 異性体のコア構造が類似するためだと考えられる (Fig. 1b)^[3]。

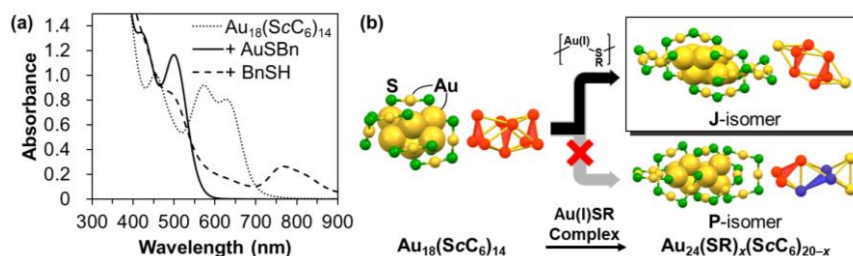


Fig. 1. (a) UV-Vis absorption spectra of the products obtained by the reaction of Au₁₈(ScC₆)₁₄ with AuSBn or BnSH. (b) Schematic image of Isomer-selective conversion from Au₁₈SR₁₄ to Au₂₄SR₂₀.

[1] A. Das *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3140. [2] S. Chen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3145. [3] Y. Chiga *et al.*, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 10049.