

令和元年6月25日現在

機関番号：34504

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

課題番号：26107005

研究課題名（和文）半導体ナノ微粒子系の多励起子素過程の解明と光応答分子システムへの応用

研究課題名（英文）Multiexciton Dynamics in Semiconductor Nanoparticles and their Application to Photoresponsive Systems

研究代表者

玉井 尚登 (TAMAI, Naoto)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：60163664

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 45,810,000円

研究成果の概要（和文）：量子閉じ込め次元を制御した種々の半導体ナノ微粒子（SNPs）の励起子素過程と構造との相関を解析すると共に、キャリアの有効活用を目指してアクセプターを接合したハイブリッド系を構築し、キャリア移動素過程をフェムト秒状態選択分光で解明した。その結果、バンド端および高励起状態からのホットキャリア移動と構造との相関を明らかにした。また、ペロブスカイト系の多励起子ダイナミクスとレーザー発振の顕微過渡吸収分光による解析、光応答性分子との接合による発光スイッチングを達成した。さらに、AFMマニピュレーションとプラズモニックナノ構造を用い、単一SNPsからの単一および多光子発光の精密制御に初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SNPsの励起子素過程と量子閉じ込めの次元性・構造との関係を明らかにする事は、SNPsの発光素子や光電変換素子などへの応用において基盤となる知識を与えるものである。特に、SNPsを利用した高励起状態からのホットキャリア移動を利用すると、従来のバルク半導体を利用した太陽電池の光電変換効率限界30%（Shockley-Queisser限界）を大幅に超える高効率太陽電池が作製可能と考えられる。更に、SNPsの発光スイッチングは超解像顕微鏡技術への応用として、プラズモンを用いた単一SNPの単一発光・多光子発光の精密制御は光通信等の基盤技術として重要であり、本研究の学術的・社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Various quantum confined semiconductor nanoparticles (SNPs) such as quantum dots (QDs), nanorods (NRs), and nanoplatelets (NPLs) were synthesized and their exciton dynamics were examined by state-selective fs transient absorption spectroscopy and ps luminescence spectroscopy. The efficient and ultrafast carrier transfer from band-edge state and higher excited state (hot carrier transfer) were observed in SNPs-acceptor systems, and the correlation between carrier transfer and the structure of SNPs was revealed. By attaching a photochromic molecule to SNPs, efficient optical switching of SNPs luminescence was demonstrated. In addition, multiexciton dynamics followed by laser oscillation in single perovskite microcrystals were examined by fs transient absorption microscopy. Furthermore, single and multiexciton luminescence from a single QD were successfully controlled by AFM manipulation and plasmonic nanostructures.

研究分野：光物理化学

キーワード：半導体ナノ微粒子 励起子素過程 ハイブリッド ホットキャリア移動 光スイッチング フェムト秒
分光 プラズモン 単一微粒子分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

比較的大きな分子を用いた光機能発現やエネルギー変換等においては、一般的に①高励起状態が生成しても最低励起状態まで迅速に緩和 (Kasha 則) し、エネルギーを有効に利用できない、②集合体系で多数の励起分子が生成しても励起子-励起子消滅により最終的にごく少数の励起分子しか残らない、などの制限がある。しかし、最近注目を浴びているコロイド合成した半導体ナノ微粒子では、この様な制限を超克できることが明らかになりつつある。

これまで我々は、種々のコロイド合成方法を用いて II-VI 族化合物半導体の量子ドット (QDs) やナノロッド (NRs) を合成し、その光物性を時間分解レーザー分光法や単一微粒子分光法により解析し、QDs や NRs に特有な光物性に関するいくつかの新しい知見を得てきた。Au ナノ微粒子を接合した CdSe NRs 系における高励起状態からのホット電子移動の可能性や、バンドギャップの 2 倍以上のエネルギーを持った 1 個のフォトンで複数個の励起子を生じるキャリア増幅、複数励起子の相互作用によるオージェ再結合など、半導体ナノ粒子に特徴的な現象がそれにあたる。一つの QDs に生成した複数励起子は、外部に取り出さなければオージェ効果により最終的に一つの励起子まで緩和したり QDs のイオン化が起こり、エネルギーの損失を引き起こす。またオージェ再結合に関しては、我々による CdTe, CdS QDs の粒径および界面依存性の研究から、界面 1 分子層程度の保護剤や表面欠陥には依存せず、界面層にポテンシャル勾配を持つ電子状態変化が重要である事がわかっている。更にこの様なオージェ再結合も、特定のコア-シェル構造による勾配を持った波動関数制御によってある程度抑制できる事が明らかになりつつある。

半導体ナノ微粒子におけるホット電子移動やキャリア増幅およびオージェ再結合の抑制は、光化学における上記の制限①、②を超克するものであるが、半導体ナノ微粒子の構造とこれらの現象との関係は明らかになっていない。さらに、単一微粒子レベルでこれらに関連した励起子素過程を制御することは極めて重要である。また、これらの性質を半導体ナノ微粒子のみに閉じ込めておくのではなく、光応答分子とのハイブリッド構造体を創製する事により、半導体ナノ微粒子の多励起子や高励起状態のエネルギーを光応答分子へ効率よく伝達する事が出来れば、半導体ナノ微粒子の光特性制御が可能だけでなく、従来の一光子吸収と一分子応答を超える高効率で新奇なハイブリッド型光応答システムの構築が可能になると考えられる。

2. 研究の目的

以上の様な経緯を踏まえ、まず量子閉じ込めの次元性を 3 次元から 1 次元まで制御した種々の II-VI 族化合物半導体ナノ微粒子、即ち QDs, NRs, および近年合成が可能になった 1 次元量子閉じ込めの量子井戸に対応する半導体ナノプレート (NPLs) をコロイド合成し、キャリア増幅、オージェ再結合、ホットキャリアの緩和過程など、多励起子やホットキャリアの関与する素過程をフェムト秒レーザー分光で解析し、サイズ・形状・閉じ込め次元との相関を解明する。さらに、これらのナノ微粒子にアクセプターを接合したハイブリッド系を構築し、ホットキャリア移動やバンド端からのキャリア移動に関して、半導体ナノ微粒子の構造との相関を明らかにする。また、他班との共同研究により、これらのナノ微粒子に種々の光応答分子を接合させたハイブリッド系を構築すると共に、これらの系の励起子素過程を解析する。励起子制御の観点から、局在表面プラズモン (LSPR) と AFM を用いて、単一半導体ナノ微粒子の励起子素過程としての単一光子発光や多光子発光の精密制御も試みる。

3. 研究の方法

半導体ナノ微粒子の合成は、溶液中でいくつかのプレカーサーの高温加熱を必要とするコロイド合成法を用いて行う。半導体ナノ微粒子の形状制御には、保護剤やプレカーサーのインジェクション回数、温度等が重要な役割を果たす事が知られているので、種々の保護剤を用い CdX (X = S, Se, Te), PbS などの II-VI 族化合物半導体に焦点を当て、適切な環境制御のもとナノサイズの形状とサイズのコントロールを行う。また近年、太陽電池の材料として忠告を浴びている Si QDs, ペロブスカイト型半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, CsPbX_3 (X = Cl, Br, I) のナノ微粒子も合成する。

これらの系に、メチルビオローゲン (MV^{2+}) やフラーレン誘導体などのアクセプター分子を溶媒支援吸着法などによって接合させ、ハイブリッド系を構築する。さらに、光応答性分子としてのジアリールエテン誘導体もナノ微粒子表面に同様な手法によって接合する。また、貴金属ナノ微粒子を半導体ナノ微粒子表面に接合したハイブリッド系も合成する。合成した半導体ナノ微粒子の形状観察や元素組成は、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX), X 線回折 (XRD) を用いて行う。さらに詳細な組成分析は、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いて解析する。

これらの半導体ナノ微粒子およびアクセプターや光応答性分子を接合したハイブリッド系の励起子緩和素過程およびキャリア移動ダイナミクスは、ストリークカメラや時間相関単一光子計数法等のピコ秒発光分光、およびフェムト秒過渡吸収分光を利用する。過渡吸収分光では、励起波長を OPA を用いて可変とし、光励起するナノ微粒子の電子状態を特定する状態選択励起分光を行う。プローブ光にはフェムト秒白色光を用い、時間分解スペクトルとして緩和過程の詳細を解析する。またバンド端のブリーチ収率およびバンド端ダイナミクスの立ち上がり寿命から、ホットキャリア移動の時定数およびその電子状態を特定する。さらに単一微粒子分光で

は、励起波長や励起光強度を変えるだけでなく、LSPRを示す貴金属ナノ粒子と半導体ナノ微粒子間の距離をAFMマニピュレーションを用いて制御し、単一光子発光、多光子発光を精密制御する。アンチバンチング計測と発光寿命、発光強度の同時測定を行う事により、単一ナノ微粒子の励起子素過程の解明を行う。この様な研究により、半導体ナノ微粒子におけるサイズや量子閉じ込めの次元性と多励起子やホットキャリアの関係する励起子素過程が明らかになり、高効率で新奇なハイブリッド型光応答システムを構築する為の基盤が確立される。

4. 研究成果

(1) 半導体ナノ微粒子およびハイブリッド系の励起子素過程^{1-8, 15-19)}

多励起子相互作用と量子閉じ込め次元性の関係を明らかにする為に、三次元量子閉じ込めの種々のQDs, コアシェルQDs, 二次元量子閉じ込めのCdSe NRs, 一次元量子閉じ込めのCdSe NPLsを合成し、それらのハイブリッド系を構築すると共に、励起子素過程、多励起子の関与するオージェ再結合、キャリア移動ダイナミクスを解析した。CdTe/CdS コアシェルQDsはCdSシェル厚に伴う電子の非局在化効果が観測された。フェムト秒状態選択励起とオージェ再結合ダイナミクス、および発光寿命のシェル厚み依存性を解析したところ、CdTe/CdS コアシェルQDsはquasi-Type IIである事、シェルによる結晶粒界が界面でポテンシャル障壁となっている事を明らかにした。CdSe/CdS コアシェルQDsでは、詳細な状態選択励起により電子状態やQDs内キャリア移動のシェル厚み依存性を解明した。CdSe NPLsでは、オージェ再結合の時定数はNPLsの体積と比例関係にあり、CdSe QDsと比較して励起子の拡散が速い事を見出した。またSi QDsをball milling法と化学エッチング法により作製し、フェムト秒近赤外分光により多励起子ダイナミクスを解析した。その結果、ball milling法で作製したSi QDsは発光量子収率が非常に低く、多励起子生成が起こってもオージェ再結合が起こる前に高励起状態からトラップ状態に緩和することが明らかになった。一方、化学エッチング法により作製した発光性Si QDsは、可視領域にトラップ準位からの過渡吸収が観測されるものの、オージェ再結合が起こることを明らかにした。ペロブスカイト系結晶では、多励起子生成とレーザー発振を顕微過渡吸収イメージングにより解析した。局所領域のキャリアダイナミクスの解析とシミュレーションから、低閾値のレーザー発振はホットキャリアのマイグレーションが重要であることを明らかにした。

半導体-金属ハイブリッド系は、効率的な電荷分離から光触媒や光エネルギー変換の分野への応用に期待されており、これまでCdSe NRs-Auハイブリッドにおいては高励起状態からのホット電子移動を観測している。PbS QDsを用いてAuを接合したPbS QDs-Auハイブリッド系のキャリア移動をフェムト秒近赤外分光で解析した。その結果、PbS QDs-Auハイブリッド系ではホット電子移動は起こらないが、パルス応答より速い超高速の電子移動とピコ秒オーダーのホール移動を観測し、この違いを波動関数の浸出しによる影響と結論づけた。一次元量子閉じ込めのCdSe NPLsでは、アクセプター分子としてメチルビオローゲン (MV²⁺)を接合したハイブリッド系を構築し、フェムト秒状態選択分光による電子移動解析を行った。その結果、NPLsのheavy holeのブリーチダイナミクスとMV⁺の生成ダイナミクスがほぼ一致し、数100 fsと数psの電子移動が存在する事、2種類の電子移動過程はNPLsの両サイドに吸着したMV²⁺の電子移動に対応している事、NPLsではホット電子移動は起こっていない事、を明らかにした。一方、CdSe/CdS コアシェルQDs-MV²⁺ハイブリッド系では、バンド端1S(e)からの電子移動がシェルの厚みに依存して遅くなること、高励起状態からのホット電子移動が存在し、その速度はシェル厚みに殆ど依存しないか僅かに速くなる事を解明した。更に、CdSe QDs-Au, MV²⁺ハイブリッド系においても高励起状態からのホット電子移動とそのメカニズムを明らかにした(図1)。

(2) AFMマニピュレーションとプラズモニックナノ構造体による単一QDの多励起子制御⁹⁻¹⁴⁾

QDsのプラズモンによる励起子制御を目指して、LSPRを示す種々の貴金属ナノ微粒子を合成すると共に、光励起に伴うキャリア緩和過程やコヒーレント音響フォノンダイナミクスを解析した。さらに、Auナノキューブおよび銀コートAFMチップをプラズモニックナノ構造として用い、AFMマニピュレーションによりQDとの距離制御を行い、励起波長を変えて単一微粒子分光を行った。その結果、LSPRを励起しない波長では、ナノ構造を近づけるにつれ発光強度の減少と寿命の短寿命化を伴い、単一QD発光が単一光子発生から多光子発生へと変化する事、プラズモンを励起する波長では、発光強度の増加と単一から多光子発光へと変化する事がアンチバンチング測定などから明らかになった(図2)。理論計算や増強電場シミュレーションを駆使して、発光光子数変化は励起子の消光に起因しており、発光強度増強はプラズモン電場

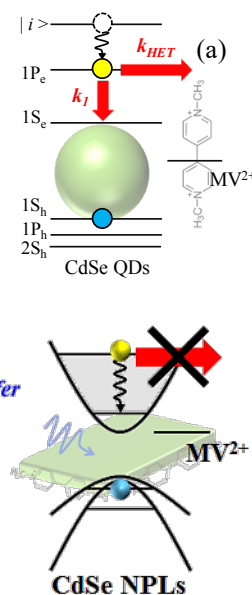


Fig. 1. Hot and band-edge ET in CdSe QDs-MV²⁺ HNs (a) and CdSe NPLs-MV²⁺ HNs (b)

の影響を受けていることを見出した。プラズモニクナノ構造を駆使し、スペクトルの重なりと距離制御により単一 QD からの単一光子発光・多光子発光を自在に精密制御出来る事を初めて示したものである。

(3) QDs (NPLs) -光応答性分子分子ハイブリッド系の構築と光応答特性

量子閉じ込めの次元性を制御した CdSe, CdTe QDs, および CdSe NPLs に光応答分子としてジアリールエテン誘導体 (DAE) を溶媒支援吸着法により接合したハイブリッド系を構築し、その光応答と励起子素過程を解析した。その結果、開環体と閉環体で QDs 励起子発光の大幅な消光の違いが観測され、非常に優れた発光スイッチング特性を有するもの、開環体と閉環体のフォトクロミック反応により発光がスイッチングしながら増加していくもの、殆ど発光スイッチングが観測されないもの、など SNPs の性質により種々の光応答特性を持つことが明らかになってきた。フェムト秒過渡吸収分光やピコ秒発光分光により励起子緩和過程とフォトクロミック特性の関係を解析し、励起エネルギー移動が重要な役割を果たしていることを見出した。

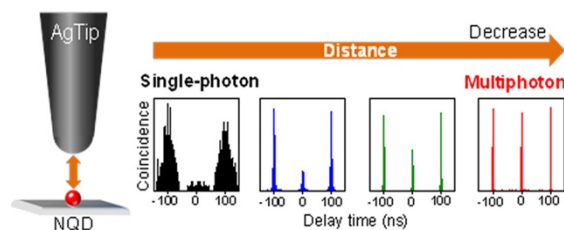


Fig. 2. AFM manipulation of single photon and multiphoton emission from a single QD.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 38 件)

以下の主な論文は全て査読有である。

- ① Z. Lian, M. Sakamoto, J. J. M. Vequizo, C. S. K. Ranasinghe, A. Yamakata, T. Nagai, K. Kimoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, and T. Teranishi, “Plasmonic p-n Junction for Infrared Light to Chemical Energy Conversion”, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450.
- ② M. Yamauchi and S. Masuo “Colloidal Quantum Dot Arrangement Assisted by Perylene Bisimide Self-Assembly”, *Chem.-A Eur. J.* **2019**, *25*, 167–172.
- ③ T. Uno, M. Koga, H. Sotome, H. Miyasaka, N. Tamai, and Y. Kobayashi, “Stepwise Two-Photon-Induced Electron Transfer from Higher Excited States of Noncovalently Bound Porphyrin-CdS/ZnS Core/ Shell Nanocrystals”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 7098–7104.
- ④ L. Wang, K. Nonaka, T. Okuhata, T. Katayama, and N. Tamai, “Quasi-Type II Carrier Distribution in CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots with Type I Band Alignment”, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12038–12046.
- ⑤ T. Katayama, H. Suenaga, T. Okuhata, S. Masuo and N. Tamai, “Unravelling the Ultrafast Exciton Relaxation and Hidden Energy State in CH₃NH₃PbBr₃ Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5209–5214.
- ⑥ Z. Lian, M. Sakamoto, Y. Kobayashi, N. Tamai, J. Ma, T. Sakurai, S. Seki, T. Nakagawa, M. Lai, M. Haruta, H. Kurata, and T. Teranishi, “Durian-shaped CdS@ZnSe Core@Mesoporous-shell Nanoparticles for Efficient and Sustainable Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2212–2217.
- ⑦ T. Kameyama, K. Sugiura, Y. Ishigami, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Okuhata, N. Tamai, and T. Torimoto, “Rod-shaped Zn-Ag-In-Te Nanocrystals with Wavelength-Tunable Band-Edge Photoluminescence in the Near-IR Region”, *J. Mater. Chem.* **2018**, *6*, 2034–2042.
- ⑧ S. Tajima, Y. Kuroshima, T. Katayama, N. Tamai, K. Sada, and K. Hirai, “Evaluation of the Charge Transfer Efficiency of Organic Thin-Film Photovoltaic Devices Fabricated Using Photoprecursor Approach”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *14*, 2444–2449.
- ⑨ H. Naiki, T. Uedao, L. Wang, N. Tamai, S. Masuo, “Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using SiO₂-Coated Silver Nanoparticles”, *ACS Omega* **2017**, *2*, 728–737.
- ⑩ H. Naiki, H. Oikawa, S. Masuo, “Modification of Emission Photon Statistics from Single Quantum Dots Using Metal/SiO₂ Core/Shell Nanostructures”, *Photochem. Photobio. Sci.* **2017**, *16*, 489–498.
- ⑪ T. Fukui, H. Naiki, S. Masuo, “In Situ Observation of Surface-Enhanced Raman Scattering From Silver Nanoparticle Dimers and Trimers Fabricated Using Atomic Force Microscopy Manipulation”, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19329–19333.
- ⑫ L. Wang, T. Sagaguchi, T. Okuhata, M. Tsuboi, and N. Tamai, “Electron and Phonon Dynamics in Hexagonal Pd Nanosheets and Ag/Pd/Ag Sandwich Nanoplates”, *ACS Nano* **2017**, *11*, 1180–1188.
- ⑬ S. Masuo, K. Kanetaka, R. Sato, T. Teranishi, “Direct Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Quantum Dot Using AFM Manipulation of a Cubic Gold Nanoparticle”, *ACS Photonics* **2016**, *3*, 109–116.
- ⑭ H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai, S. Masuo, “Detailed Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using a Silver-Coated AFM Tip”, *Nano Letters* **2016**, *16*, 5770–5778.

- ⑮ T. Okuhata and N. Tamai, “Face-Dependent Electron Transfer in CdSe Nanoplatelet–Methyl Viologen Complexes”, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17052–17059.
- ⑯ T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, and N. Tamai, “Ultrafast Carrier Transfer and Hot Carrier Dynamics in PbS–Au Hybrid Nanostructures”, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2113–2120.
- ⑰ D. Chen, L. Wang, S. Sato, H. Yao, and N. Tamai, “Exciton Population Dynamics of Ethoxy-terminated Silicon Quantum Dots –Femtosecond Near-IR Transient Absorption Spectroscopic Study–”, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 88–90.
- ⑱ L. Wang, Y. Tian, T. Okuhata, and N. Tamai, “Charge Transfer Dynamics and Auger Recombination of CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots”, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17971–17978.
- ⑲ T. Hirose, Y. Kutsuma, A. Kurita, T. Kaneko, and N. Tamai, “Blinking Suppression of CdTe Quantum Dots on Epitaxial Graphene and the Analysis with Marcus Electron Transfer”, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 083102-1 – 083102-4.

〔学会発表〕（計 218 件）

国際学会の招待講演 17 件（内 基調講演 1 件）
国内学会の招待講演 12 件

〔図書〕（計 4 件）

- ① 玉井 尚登 他, 化学同人, 「光化学フロンティア – 未来材料を生む有機光化学の基礎」 20 量子ドット, 2018, pp. 413-430.
- ② 玉井 尚登 他, 朝倉書店, 「発光の事典 –基礎からイメージングまで–」 5. 4. 1 励起エネルギー移動, 2015, pp. 405-418.
- ③ 玉井 尚登 他, 朝倉書店, 「発光の事典 –基礎からイメージングまで–」 5. 4. 5 会合体, 2015, pp. 429-437.
- ④ 玉井 尚登 他, 朝倉書店, 「光化学の事典」 9. 2 分光測定 (5) 蛍光寿命測定, 2014, pp. 370-371.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<https://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~tamai/new/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：増尾 貞弘

ローマ字氏名：Sadahiro, MASUO

所属研究機関名：関西学院大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号（8 桁）：80379073

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：片山 哲郎

ローマ字氏名：Teturo, KATAYAMA

※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、研究者個人に帰属されます。