

令和 4 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14385

研究課題名（和文）高感度光電流コヒーレント分光法の開発と半導体ナノ粒子の非線形電流制御

研究課題名（英文）Development of high-sensitive photocurrent coherent spectroscopy and control of nonlinear photocurrent response in semiconductor nanocrystals

研究代表者

田原 弘量（Tahara, Hirokazu）

京都大学・白眉センター・特定准教授

研究者番号：20765276

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：半導体ナノ粒子中の量子状態を光電流検出において精密に計測するために、高感度光電流コヒーレント分光法を開発した。ナノ粒子の表面化学処理によってナノ粒子同士を結合させたナノ粒子結合膜を作製し、ナノ粒子結合膜における光電流コヒーレント分光を行った。エキシトン準位をレーザーパルスによって共鳴励起することで、マルチエキシトンによる高調波コヒーレンスを観測した。結合ナノ粒子と非結合ナノ粒子のコヒーレント信号を比較することで、結合ナノ粒子では信号振幅が大幅に増大していることを発見した。この増大現象は、ナノ粒子同士を結合させることで生まれる量子協力効果によるものであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体ナノ粒子は太陽電池や発光ダイオードなどの光電デバイスへの応用が期待されている材料であり、基礎的な物性挙動の理解が望まれている。本研究では、半導体ナノ粒子のマルチエキシトン状態（複数の電子と正孔を内包する量子状態）と光電流生成過程の解明を目的として、高感度の光電流コヒーレント分光法を開発した。多数のナノ粒子を近接させたナノ粒子薄膜を作製することで、集団のナノ粒子が協力的に信号を強める量子協力効果を発現させることに成功した。この現象はナノ粒子の光電変換過程における信号を増大させるため、新しいメカニズムを明らかにした本研究は光センサーなどの光電デバイスの性能向上につながる重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：We developed a method of high-sensitive photocurrent coherent spectroscopy, which allows us to measure quantum states in semiconductor nanocrystals through photocurrent detection. We fabricated closely packed nanocrystal thin films via a surface ligand exchange method. Harmonic coherent signals from multiexcitons were observed by the photocurrent coherent spectroscopy. We found that the amplitudes of coherent signals in coupled nanocrystals are larger than those in isolated nanocrystals. We clarified that this enhancement originates from the cooperative effect of nanocrystals via the coherent electronic coupling.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 エキシトン ナノ粒子 量子ドット 光電流 光電変換 コヒーレント制御

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年における半導体ナノ粒子合成の進展によって、欠陥がほとんど存在しない完全結晶に近いナノ粒子が合成できるようになった。室温において量子効率が100%近いナノ粒子が開発されており、非常に高い発光量子効率はナノ粒子が超高品質であることを意味している。このような超高品質ナノ粒子を用いることで、効率的なマルチエキシトン生成過程、自然放射増幅光、ナノ粒子表面改質による荷電エキシトン状態制御のような、複数のキャリア状態を同時に利用する基礎研究が国内外で加速度的に行われるようになってきている。応用研究においても、太陽電池、発光ダイオード、レーザーなどの光電デバイスへの応用や、さらに、細胞のイメージングなどの生命科学分野でも研究が進められており、ナノ粒子を利用する分野の広がりや深化は、依然として精力的な勢いで進められている。しかし、光電変換過程における量子力学的な位相やコヒーレントな集団応答について、十分に明らかにされていなかった。これらの特性が解明できれば、光電流の非線形増大のような、信号増強メカニズムの解明につながる。

### 2. 研究の目的

半導体ナノ粒子中の量子状態を光電流検出において精密に計測するために、高感度光電流コヒーレント分光法を開発し、光電流の非線形増幅のメカニズムを明らかにすることが目的である。ナノ粒子内の量子状態制御に加えてナノ粒子間の集団効果を調べることで、集団としての光電流発生メカニズムを解明する。マルチエキシトンのコヒーレント状態を利用することで、新しいメカニズムに基づく光電流増幅を実現させる。

### 3. 研究の方法

半導体ナノ粒子の非線形電流生成の担い手となるマルチエキシトン状態を捉えるために、ポンププローブ分光法を用いた。ナノ粒子が内包するエキシトンの“数”とその量子状態の“位相”の両方を計測することで物性挙動を明らかにした。量子状態の位相を精密に測定するために、2本のレーザーパルス光の位相を高精度に固定(ロック)した位相ロック分光を行った。位相ロック分光法として光検出型の分光法をこれまでに開発してきたが、本研究では光電流検出システムを構築することで、光電流検出型の位相ロック分光法を生み出した。また、マルチエキシトンの光生成・緩和ダイナミクスを明らかにするために、過渡吸収分光および過渡光電流計測を行った。過渡吸収分光ではナノ粒子内の状態を正確に計測することが可能であり、過渡光電流計測では実際に電流として取り出す過程に寄与する状態を明らかにすることができる。これらのレーザー分光法を組み合わせることで、ナノ粒子の光電流生成メカニズムについて研究を行った。

分光法の開発と並行して、光電流を取り出すナノ粒子結合膜試料の作製を行った。半導体ナノ粒子の表面は長鎖のリガンド分子で覆われているため、ナノ粒子から電流を取り出すにはこのリガンド分子を適切に改質させる必要がある。光電流を測定するために表面化学処理によって半導体ナノ粒子のリガンド分子を短鎖の分子に置換し、ナノ粒子を近接させたナノ粒子薄膜を作製した。

### 4. 研究成果

半導体ナノ粒子を結合させたナノ粒子結合膜を作製し、フェムト秒レーザーパルス光を用いた過渡吸収分光、光電流分光、コヒーレント分光によって、下記の成果を得た。

#### (1) ナノ粒子表面リガンド置換によるナノ粒子結合膜の作製

光電流検出に向けてナノ粒子薄膜試料の作製を行った。化学合成されたナノ粒子の表面はリガンドで覆われているため、そのままナノ粒子を配列させてもキャリアの伝導性は生じない。そこで、光電流検出を行うためにナノ粒子表面のリガンド置換を行い、ナノ粒子内に生成した光キャリアを光電流として外部に取り出すことができるナノ粒子薄膜を作製した。試料には硫化鉛ナノ粒子を用いた。この材料は最低励起準位に多数の縮退があるため、複数のエキシトンを励起することが可能であり、マルチエキシトンの観測に適している材料である。ナノ粒子膜の上下に電子と正孔の輸送層を積層することで、光電流を効率的に取り出すデバイス構造を作製した。光電流スペクトルを計測することで、最低励起準位のエキシトンピークを光電流で計測することに成功した。これまで吸収スペクトルのような光検出によるエキシトン物性が観測されてきたが、光電流検出でも明瞭なエキシトンピークを捉えることに成功した。

#### (2) 高感度光電流コヒーレント分光法の開発

電子系のコヒーレント信号を光電流で検出するために、位相ロックパルスと光電流検出法を組み合わせた分光システムを開発した。この手法は、2本の励起パルスの相対位相を高精度にロックしながらスキャンすることでコヒーレントな信号を計測する方法である。ナノ粒子薄膜試料を用いることで、光電場の振動に追従する光電流応答を検出することに成功した。弱励起では光電場に追従した正弦波型の干渉パターンが観測されたが、強励起では正弦波から解離した非線形的な干渉パターンが観測された。励起強度に対する依存性を精密に計測することで、ナノ粒

子内に形成されたエキシトンの個数を決定し、エキシトンの個数と干渉パターンの相関について解析を行った。エキシトンの個数に対して非線形的に増加する振る舞いを解析することで、強励起における干渉パターンはマルチエキシトンに起因した高調波のコヒーレント応答に起因していることを明らかにした。

#### (3) 過渡光電流法と過渡吸収分光法を利用した光電流生成初期過程の計測

ナノ粒子には電子と正孔から成るエキシトンの他に、トリオンやバイエキシトンなど複数のキャリアから成る多様なエキシトン複合体が形成される。これらの状態が光電流生成に寄与する過程を明らかにするには、光電流生成初期過程を計測する必要がある。そこで、過渡光電流計測および過渡吸収分光を用いることで、生成初期過程の計測を行った。試料にはハロゲン化金属ペロブスカイトナノ粒子を用いた。ナノ粒子を基板上に製膜し、ナノ粒子表面の化学処理を行うことで、光電流が計測できるナノ粒子膜を作製した。ナノ粒子におけるエキシトン複合体の寿命を計測するために、過渡吸収分光を行った。弱励起ではエキシトンによる長寿命成分が観測され、励起強度の増加にともなって、トリオンとバイエキシトンによる短寿命の信号変化が現れることを観測した。さらに、過渡光電流計測においても、同様の短寿命成分と長寿命成分を観測することに成功した。これらの結果を比較することで、長寿命の光電流成分はエキシトンによるものであり、短寿命の光電流成分はエキシトン複合体によるものであることを明らかにした。これらの結果は、エキシトンによる光電流とともに、エキシトン複合体に起因した光電流を直接的に計測することに成功した重要な成果である。

#### (4) ナノ粒子間結合による量子協力効果の発見

半導体ナノ粒子同士を結合させたナノ粒子結合薄膜における光電流コヒーレント応答を調べた。ナノ粒子同士の距離を近接させることでナノ粒子間の相互作用が強まると期待されるが、コヒーレント応答への影響は明らかになっていなかった。このナノ粒子間結合による効果を明らかにするために、ナノ粒子の表面を覆っている有機分子を短鎖分子に置換して基板上に製膜することでナノ粒子結合薄膜を作製した。位相ロックパルス対を励起パルスとして用い、相対時間差をスキャンすることでコヒーレント信号を計測した。その結果、強励起条件において高調波コヒーレンスによる信号が顕著に観測されることが分かった。コヒーレント信号の振幅について結合ナノ粒子と非結合ナノ粒子の比較を行い、結合ナノ粒子では高調波コヒーレンスによる信号振幅が大幅に増大していることを発見した。信号増幅の起源を明らかにするために、過渡吸収分光によってナノ粒子に生成されたエキシトンの個数を正確に決定した。増幅率の励起強度依存性を詳細に調べることで、この増大現象はナノ粒子同士を結合させることで生まれる量子協力効果によるものであることを明らかにした。これらの成果は、ナノ粒子の光電変換過程において光電流信号を増大させるポテンシャルを示しており、光センサーなどの光電デバイスの性能向上につながる重要な成果である。本成果は、学術論文として発表し、学会発表およびプレスリリースを行った。

以上の研究は、半導体ナノ粒子における光キャリアの生成・緩和過程および光電流生成メカニズムの解明を目的として、エキシトン複合体による寄与を明らかにしたものである。光電流を直接的に検出することで、従来の光検出による手法では解明されていなかった電流生成過程を明らかにすることに成功した点が重要な成果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Tahara, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu	4. 巻 104
2. 論文標題 Collective enhancement of quantum coherence in coupled quantum dot films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L241405-1 -5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.L241405	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 光電流量子干渉法を用いた量子ドット結合膜におけるマルチエキシトンコヒーレント応答の観測
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 化学合成量子ドットにおける高調波コヒーレント信号の集団増強効果
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 コロイド量子ドット薄膜における光電流コヒーレント分光
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原弘量
2. 発表標題 ナノ構造半導体における光励起状態の位相制御と量子光物性開拓
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原弘量, 坂本雅典, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 PbS量子ドット薄膜における高調波ダイポール振動増強の光電流検出
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 媚山悦企, 田原弘量, 猿山雅亮, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子薄膜における超高速キャリアダイナミクスの光電流計測
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 媚山悦企, 田原弘量, 佐藤良太, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 ダブルポンプ法によるCsPbI <sub>3</sub> ナノ粒子の非対称ホットパイエキシトン形成と光学利得特性
3. 学会等名 第31回光物性研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 媚山悦企, 田原弘量, 廣理英基, 佐藤良太, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦
2. 発表標題 非対称ホットパイエキシトン形成によるCsPbI3ナノ粒子の光学利得の向上
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------