

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360287

研究課題名(和文)半導体量子ドットアモルファスにおけるミニバンド形成と超高効率光電変換素子への展開

研究課題名(英文)Miniband formation in quantum dot amorphous and its application to photovoltaic devices

研究代表者

小俣 孝久(Omata, Takahisa)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80267640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子ドット太陽電池に適した材料として、現在研究の主流となっているPbSeよりもマルチエキシトン生成(MEG)の閾値エネルギーが小さい、コロイダルInAs量子ドットの合成を検討した。その結果、毒性が小さく、大気中での取り扱いも容易なトリフェニルアルシンを原料としたコロイダルInAs量子ドットの合成方法を開発に成功した。また、CdSe、PbS、PbSeコロイダル量子ドットを用いて、従来の自己組織化法より大きな量子ドットの個数密度を有するが、その配列には周期性を持たない量子ドットアモルファスナノ構造を作製し、ミニバンドの形成を検討し、PbSeでミニバンド形成を観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We focused on to develop quantum dot (QD) solar cells that show extremely high conversion efficiency. For this purpose, we investigated synthesis method of colloidal InAs QDs; the InAs QDs show lower threshold energy for multiple exciton generation than PbSe QDs that are currently used in QD solar cell investigations. We focused on the triphenyl arsine that is comparatively safe and easy to handle rather than the conventional tris(trimethylsilyl)arsine as an arsenic source. We successfully developed a new synthesis route to colloidal InAs QDs. Further, we investigated miniband formation in quantum dot amorphous, of which the density of QD is significant larger than that in conventional self-assembled QD films but no periodicity is exist in the QD arrangement. Miniband formation was clearly observed for the PbSe quantum dots, but it was not observed for the CdSe and PbS QDs. This indicates that the miniband formation is significantly dependent on the exciton Bohr radius.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナノ材料 量子ドット 高効率太陽光発電材料・素子 先端機能デバイス

1. 研究開始当初の背景

光吸収や発光のエネルギーをその大きさを制御できる(量子サイズ効果)、1つの光子を吸収すると複数の電子正孔対が生成する(マルチエキシトン生成)など、半導体量子ドット(QD)は光電変換素子として魅力的な物性を有する。さらに、QDを数nm~十数nmの間隔でバリア相を介して周期的に配列すると、QDのエネルギー準位(量子準位)からミニバンドが形成される。ミニバンドを電流パスとできれば50%以上の高い変換効率の太陽電池や高輝度のレーザなどを実現でき、それらは次世代の光電変換素子として期待されている。従来はS-K QDといわれる自己組織的に生成する方法で、そのようなナノ構造は作製されてきたが、層内のQDの高密度化ができないため、効率よく電流を取り出せるミニバンドの形成が難しい。QDによる優れた光電変換機能を利用するには、QDと外部との間でダイレクトな電流の取出し・注入を可能とするミニバンドの形成が可能な高密度のQDナノ構造が必要である。

2. 研究の目的

高密度のQDナノ構造においてQD配列に周期性のある構造を作製するのは非常に難しい。しかしながら、波動関数の広がりが大きな量子準位を基底とする場合、QD間距離が十分近ければ、QDの配列には周期性のないアモルファスナノ構造であっても、電流パスとして使いうるエネルギーバンドは形成されるはずである。本研究では、QDアモルファスで電流パスとして利用できるミニバンドを形成するには、(i)波動関数の広がりが大きいQD、すなわち重元素から成るIII-V化合物半導体QDが適している、(ii)量子準位のエネルギーの均一性のため、QDは形と大きさは均一である、(iii)QDはバリア相に隔てられながら十分に近接し、高密度である、の三条件を満たすことで、QDアモルファスナノ構造で電流の取り出しが可能なミニバンドの形成を目指した。具体的には、以下の各項目を研究した。

従来法のコロイダルInAs QDの合成では、毒性が高く取扱いの難しいtris(trimethylsilyl)arsineをAs原料として必要とした。InAs QDを用いた研究を加速するため、より安全性の高いトリフェニルアルシンを用いたコロイダルInAs QDの合成方法を開発する。

QDアモルファスナノ構造におけるQD間距離とミニバンド形成の関係を、コロイダル溶液の濃縮によるQD間距離の調整によって直接観察する。

3. 研究の方法

3.1 新規のInAs QDの合成法の開発

トリフェニルアルシンをオクタデセン(ODE)に溶解し、砒素原料溶液とした。インジウム原料溶液として、臭化インジウム()

をオレイルアミン(OLA)に溶解しトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)を混合したものの、臭化インジウム()をOLAとトリオクチルホスフィン(TOP)の混合溶液(OLA/TOP=7.3)に溶解したものをそれぞれ調製した。インジウム原料溶液と砒素原料溶液をフラスコ内で混合後、330℃で反応した。

3.2 コロイダル溶液の濃縮によるミニバンド形成の観察

ホットソープ法によってCdSe(平均粒径4.3 nm)、PbS(5.8 nm)およびPbSe(5.0 nm)のコロイダルQDを合成した。PbSe QDは長時間保存すると溶解が進行するためCdSe(厚さ0.1 nm)で被覆したコア/シェル型QDとして使用した。粉末として回収したQDを所定量のテトラクロロエチレンに分散し、蛍光スペクトルを測定した。溶液中でQDは面心立方格子で配列し、QD間には溶媒が存在すると仮定し、QDの濃度から平均QD間距離を算出した。PbSe QDについては濃厚コロイダル溶液の光電流を測定した。

4. 研究成果

4.1 新規のInAs QDの合成法の開発

4.1.1 TOPO添加原料溶液からのInAs合成

原料溶液は反応開始から1時間23分後からInAsの生成が開始した。この間の化学反応により、TOPOが臭化インジウムやトリフェニルアルシンと中間生成物を形成し、その後InAsが生成する反応が生じていると推察される。図1にInAsの生成開始から10、20、22分反応継続後生成物のXRDパターンを示す。生成物はいずれもInAsの単相であった。回折線の幅から算出した結晶の平均サイズは、それぞれ11.8、13.5、17.3 nmであり、反応時間とともに増大した。このように、トリフェニルアルシンを原料として、コロイダルInAs QDの合成が可能であることが見いださ

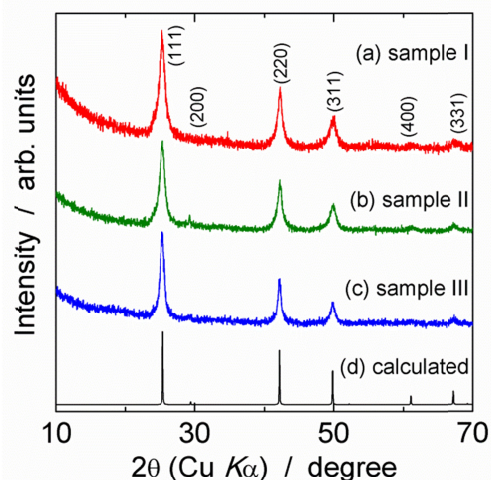


図1. TOPOを添加した溶液から合成したInAs QDsのXRDパターン。試料I, II, IIIはそれぞれ反応時間10分、20分、22分で合成したInAs

れた。しかしながら、図2に示すHRTEM像から、量子ドットの形状は不均一でサイズも5~30nmの広い範囲で分布していた。形状とサイズの均一性を向上することがこの反応の課題であることが明らかとなった。

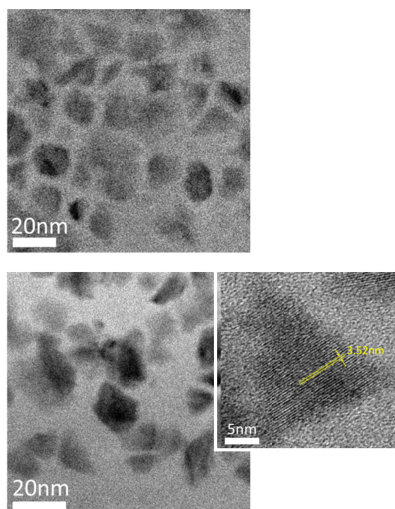


図2. TOPOを添加した溶液から合成したInAs QDsのHRTEM像。上：反応時間10分、下：反応時間22分

4.1.2 TOP添加原料溶液からのInAs合成

図3のHRTEM像から、この原料溶液を用いると、球状で大きさ3~5nmのInAs QDが得られることがわかった。ただし、反応時間30分ではテトラポッド状の結晶となった。図3の挿入図のように格子縞が明瞭に観察でき、結晶性の点においても良好なInAs QDを合成できることが示された。図4に得られたInAs量子ドットをテトラクロロエチレンに分散した溶液の光吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。大きさ3.9nmのQDでは光学ギャップが1.19eVに観察され、それはQDが大きくなるとともに低エネルギーにシフトし、量子サイズ効果の発現が確認できた。また、3.9nmのQDの蛍光スペクトルでは、0.92eVに弱いながらも発光が観察され、発光においても量子サイズ効果によるシフトが認められた。Stokesシフトが100meV以上に及ぶことから、発光の起源は励起子の直接再結合ではなく、欠陥を介した再結合である。しかし、トリフェニルアルシンをAs原料とした合成方法で、蛍光発光が取り出せる良質なコロイダルInAs QDが得られたことで、試料合成の安全性が高められ、今後の研究を加速するうえで非常に大きな意義を持つ。

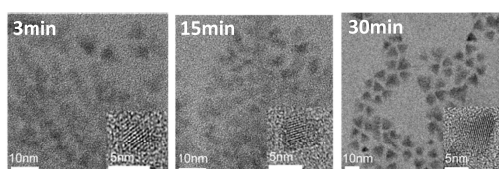


図3. OLA/TOPを添加した溶液から合成したInAs QDsのHRTEM像。左から反応時間3分、15分、30分

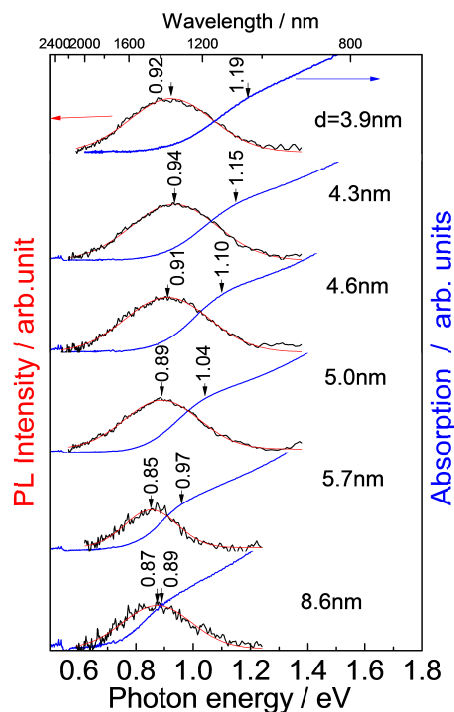


図4. OLA/TOPを添加した溶液から合成したInAs QDsの光吸収スペクトルと蛍光スペクトル

4.2 コロイド溶液の濃縮によるミニバンド形成の観察

図5にQD間距離を調節したCdSeの蛍光スペクトルを示す。QD間距離が132nmから38nmまで距離が近づくにつれてレッドシフトし、38nmから12nmまではほぼ一定となり、さらに近接するとレッドシフトし、QD間距離3.7nmでは波長は559nmとなった。初期のレッドシフトは、小さいQDが発する発光を大きなQDが吸収する(自己吸収)ことによ

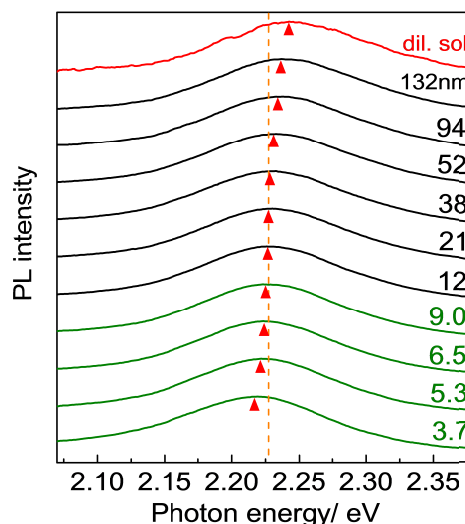


図5. コロイダルCdSe QDの蛍光スペクトルのQD間距離依存性。最上部のスペクトル(dil.sol.)無限希釈溶液。

り生じている。距離が 12 nm 以下におけるレッドシフトもそれほど大きなシフトではなく、これは QD の近接により生じる、Förster エネルギー移動に帰属される。すなわち、CdSe ではミニバンドの形成は観察されなかった。図 6 に示す PbS の蛍光スペクトルは、CdSe の場合と同様であり、この場合もミニバンドの形成は観察されなかった。

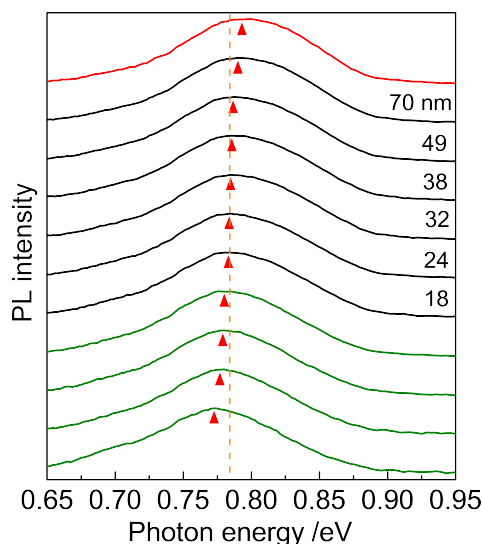


図 6. コロイダル PbS QD の蛍光スペクトルの QD 間距離依存性．最上部のスペクトル (dil.sol.) 無限希釈溶液．

図 7 に示す PbSe の蛍光スペクトルでは、QD 間距離が 65 nm より近接すると、CdSe や PbS と同様の機構によるレッドシフトが生じた。さらに、14 nm より近接すると、CdSe や PbS の場合と異なり新たな発光 (図中に青三角で示す) が低エネルギー側に現れ、QD 間距離 7.4 nm ではこの発光が支配的となった。青三角で示した低エネルギーの発光のシフトは、希薄溶液と比べて約 60 meV と大きく、また自己組織化の QD で観察されるスペクトルの変化と非常に類似している。これらの特徴から、この発光はミニバンド間の励起子再結合によるものと帰属できる。すなわち、PbSe の場合には QD 間距離が約 14 nm で、QD の配列に規則性のない QD アモルファスナノ構造において、量子準位を基底とするミニバンドの形成が可能であることが示された。PbSe でミニバンドが形成されるのは、量子準位の波動関数の広がりが大きいことによる。すなわち、バルク結晶における励起子のボア半径が PbSe と同程度の InAs QD でも、QD アモルファスナノ構造を形成すれば、ミニバンドの形成が可能であることが示唆された。

コロイダル PbSe 量子ドットの濃厚溶液中で形成されたミニバンドを用いて電流が取り出せるか否かを光電流の測定から観察した。濃厚溶液そのままでは、QD の電気泳動により溶液内での QD 密度の不均化が生じたので、QD をシリコーン樹脂中に分散、固化した試料で測定した。樹脂中での PbSe 量子ドットの

平均表面間距離は 9 nm であった。光電流の測定結果を図 8 に示す。キセノンランプ光の照射により、わずかながら光電流が生じ、波長 808 nm のレーザー光の照射では、明らかな光電流が観測された。すなわち、濃厚コロイド溶液内に形成されたミニバンドが、電流パスとして機能することが明らかとなった。QD 間距離 9 nm で形成されるミニバンドはそれほど大きなバンド幅とならない。取り出した電流値が小さいのはこのためで、より QD 間距離を近接させることにより、バンド幅が広がり大きな電流の取り出しが可能になる。このことは、InAs QD を用いた場合でも同様であり、QD 間距離が 5~4 nm 以下の QD アモルファスナノ構造を作製すれば、光電変換素子への展開も可能となる。

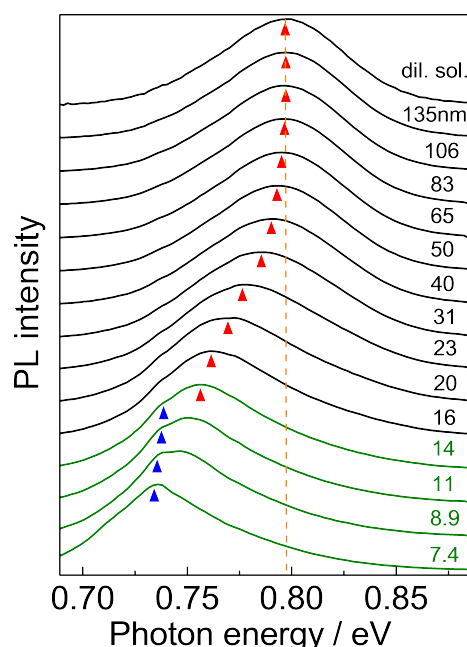


図 7. コロイダル PbSe QD の蛍光スペクトルの QD 間距離依存性．最上部のスペクトル (dil.sol.) 無限希釈溶液．QD 間距離 14 nm から 0.73 eV 付近に新たに発光が現れる．

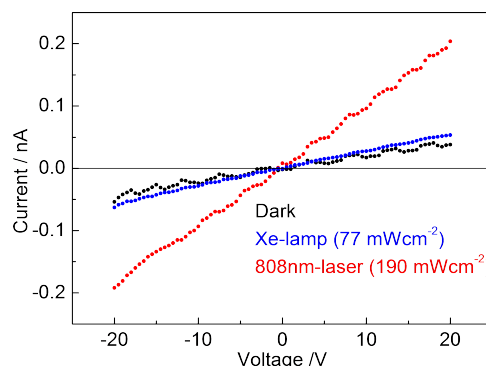


図 8. シリコーン樹脂中に分散、固化したコロイダル PbSe QD の光電流スペクトル．樹脂中の QD 間距離は 9 nm ．

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

T. Omata, A. Tazuke K. Nose, S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Synthesis of LiGaO₂ nanocrystals and their application toward bright UV-emission from ZnO quantum dots", J. Cryst. Growth, 査読有, 330 巻, 2011, 9-16. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2011.06.032
小俣孝久, "複合カチオン、複合アニオンカルコゲナイドナノ結晶と光機能", マテリアルインテグレーション, 査読無, 24 巻, 2011, 54-58.

<http://www.tic-mi.com/>

T. Omata, Y. Tani, S. Kobayashi, K. Takahashi, A. Miyanaga, Y. Maeda and S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Ultraviolet electroluminescence from colloidal ZnO quantum dots in an all-inorganic multilayer light-emitting device", Appl. Phys. Lett., 査読有, 100 巻, 2012, 061104.

DOI:10.1063/1.3682307

T. Omata, S. Kobayashi, Y. Tani, S. Otsuka-Yao-Matsuo, "Quantum Dot Phosphors and Their Application to Inorganic Electroluminescence Device", Thin Solid Films, 査読有, 520 巻, 2012, 3829-3834.

DOI: 10.1016/j.tsf.2011.10.057

K. Takahashi, Y. Maeda, T. Suehiro, M. Kita, T. Omata, "Synthesis of Colloidal Solution of -LiGaO₂ Nanocrystals Capped with Organic Surfactant", J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 122 巻, 2014, 195-197.

DOI:10.2109/jcersj2.122.195

T. Omata, H. Uesugi, M. Kita, "Phase determination of zinc selenide nanocrystals depending on the ligand species of precursor complexes", J. Cryst. Growth, 査読有, 394 巻, 2014, 81-88.

DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.02.019

[学会発表](計22件)

小俣孝久, 軽元素酸化物・窒化物でできること, 重元素カルコゲナイド・ニクタイトでなければならないこと, 日本学術振興会 素材プロセッシング第 69 委員会 第 2 分科会(新素材関連技術) 第 65 回研究会, 2011 年 7 月 27 日, 名古屋大学(愛知県)

小俣孝久, 資源・素材 2011(堺), 2011 年 9 月 28 日, 大阪府立大学(大阪府)
上杉秀雄, 小俣孝久, コア/シェル型 InAs/GaAs コロイダル量子ドット

の作製とその薄膜化によるミニバンド形成, グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」第 5 回シンポジウム, 2012 年 3 月 2 日, 大阪大学(大阪府)
小俣孝久, 重元素化合物からなる新素材の開発; その特長を活かすには, 資源・素材学会 平成 24 年度 春季大会, 2012 年 3 月 28 日, 東京大学(東京都)
T. Omata, Defects in Semiconductor Nanocrystals, Petite Workshop; International Workshop on Defects and Diffusion in Materials for Energy Conversion, 2013.7.25, Geisenheim(ドイツ)

上杉秀雄, 小俣孝久, 喜多正雄, コロイダル InAs 量子ドットの新規合成法, 日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 5 日, 信州大学(長野県)

小俣孝久, 酸化物・カルコゲナイド系コロイダルナノ結晶の合成と機能開拓, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 19 日, 慶応義塾大学 日吉キャンパス(神奈川県)

H. Uesugi, M. Kita, T. Omata, Novel synthesis route to colloidal InAs quantum dots, 8th International Conference on Quantum Dots, 2014.5.14, Pisa(イタリア)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小俣孝久(OMATA, Takahisa)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80267640

(2)研究分担者

喜多正雄(KITA, Masao)
富山高等専門学校・機械システム工学科・准教授
研究者番号: 00413758