

平成30年6月7日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390016

研究課題名(和文) 分光増感機能向上を目指す基板の各結晶面への量子ドット吸着と光誘起電荷移動の評価

研究課題名(英文) Dependences of the optical absorption and interfacial electron transfer dynamics of quantum dots adsorbed on singlecrystal rutile TiO₂.

研究代表者

豊田 太郎 (Toyoda, Taro)

電気通信大学・その他部局等・名誉教授

研究者番号：40217576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：半導体量子ドット(QDs)は増感剤として色素系を凌駕する特色を示すが、現実のQD増感太陽電池の変換効率は色素系には及ばない。従来光電極としてはTiO₂ナノ粒子が適用されているが、これは多結晶性のため吸着した量子ドットの電子状態や電子移動評価には曖昧性が残る。本研究では光電極基板として面方位の異なるルチル型TiO₂単結晶((001),(110),(111))を適用し、CdSe QDsの吸着を行い、光吸収・イオン化エネルギー・光誘起電子移動の評価を行った。その結果、CdSe QD粒径増加に伴い(1)結晶性の向上、(2)基底状態の異方性、(3)(111)面上での大きな光誘起電子移動が見られた。

研究成果の概要(英文)：Quantum dots (QDs) provide an attractive alternative sensitizer to organic dyes. There is a lack of fundamental studies of QD on conventional nanocrystalline TiO₂ electrodes with much amount of heterogeneity. We have shown the dependences of the optical absorption, the ground state energy level, and interfacial electron transfer dynamics on the size of CdSe QDs on single crystal rutile-TiO₂. The exponential optical absorption tail indicates a decrease in structural disorder with increasing size. The ground state energy level of the CdSe QDs shows anisotropic, depending on the surface orientation of TiO₂. The interfacial electron transfer rate constant decreases with increasing size and depends on the surface orientation of TiO₂.

研究分野：半導体量子ドットにおける光エネルギー変換

キーワード：量子ドット 量子閉じ込め効果 光音響法 光電子収量法 過渡回折格子法 ルチル型酸化チタン セレン化カドミウム

1. 研究開始当初の背景

酸化ナノ粒子を光電極基板として、色素を増感剤とする色素増感太陽電池(DSCs)は高い変換効率を示し、次世代太陽電池の一つとして研究されている。一方、半導体量子ドット(QDs)には色素増感剤を凌駕する物理的特徴を持っているが、QD増感太陽電池(QDSCs)の変換効率はDSCsに比べてはるかに低いのが現状であった。

2. 研究の目的

QDSCsではQDの吸着面積を増やすため、TiO₂のナノ粒子系基板が適用されてきた。従来QDSCsにおいては製造技術研究が優先されている。しかし変換効率向上を目指すには、基礎的なQDの電子物性の評価が必要である。ここで、酸化物基板の結晶面方位(電子構造の違いを反映)がQDsの吸着と各種特性にどのように関与するかという基礎研究は、重要であるにもかかわらず殆ど行われていなかった。第一歩として、本研究は基板とQDsの界面の評価が重要であるという認識に基づき、各種光物性評価に着手した。

3. 研究の方法

(1) 対象とする酸化物基板結晶にはルチル型TiO₂とZnOを適用し、CdSe QDsの吸着条件を明らかにする。

(2) CdSe QDsを吸着した系に光吸収評価を行い、結晶成長の基板面方位依存性を明らかにする。また光吸収端下の情報からCdSe QDsの格子不整合評価を行う。同時に吸着した系のミクロ観察を行い、結晶基板面方位と吸着CdSe QDsのモルフォロジーとの間の関係を明らかにする。

(3) 酸化物基板のルチル型TiO₂とZnOの電子構造を明らかにする。続いて吸着したCdSe QDsの基底状態について検討を行う。

(4) 高速過渡応答特性評価から、ルチル型TiO₂基板上に吸着したCdSe QDsからの光誘起電子移動の研究を行い、電子移動速度定数と基板結晶面との間の関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1) CdSe QDsの吸着率の面方位依存性を、それぞれ図1と図2に示す

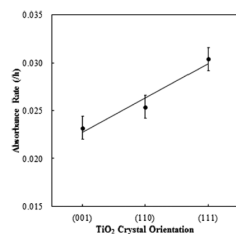


図1. TiO₂上

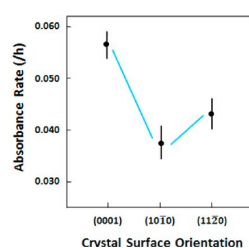


図2. ZnO上

CdSe QDsの吸着率は、いずれも面方位依存性を示し、基板の表面エネルギーの差異が示唆

される。ZnO上のCdSe QDs吸着率は、TiO₂上よりも1.5倍程大きく、基板の電子状態が吸着に関係することがわかる。

(2) 光吸収端評価から、CdSe QDsの平均粒径の吸着時間依存性を検討した。その結果、基板面方位と種類には依存せず、ほぼ3.5 nmから6.5 nmまで緩やかに成長することが判明した。また光吸収端下の指数関数的吸収評価から、吸着時間の増加と共に格子不整合が減少することがわかった。特にルチル型TiO₂(001)面上では格子不整合の減少に顕著な変化が見られた。この変化には電子移動の効果が寄与することが示唆されている。

AFMにより各基板面上におけるCdSe QDsのモルフォロジー評価を行った。その結果、TiO₂基板上では初期成長過程に基板面による差異がみられたが、十分吸着が進行すると大きな差異は見られなかった。一方、ZnO基板では基板面に依存したモルフォロジーの異方性が見られた。

(3) 光電子収量分光法を適用して、CdSe QDsの基底状態エネルギー準位の吸着時間依存性の評価を行った。その結果TiO₂に吸着したCdSe QDsでは基板により正に分極するものと負に分極するものが見られたが、ZnO基板ではいずれも正に分極することが判明した。これは基板面とのイオン化エネルギーが異なることに対応する。一方、同じCdSe QDsであるにもかかわらず、TiO₂上とZnO上ではイオン化エネルギーの大きさが異なっていることが判明した。

(4) 過渡回折格子法から求めたTiO₂基板上のCdSe QDsの電子移動速度定数の自由エネルギー依存性を図3に示す。ここで自由エネルギーは電子移動に対する駆動エネルギーに対応し光吸収測定から得られる。異なる基板面上のCdSe QDsにおいては、いずれも自由エネルギーの増加と共に電子移動速度定数は増加するが、面方位の違いにより異方性を示す。(111)面上では顕著な増加を示し、この系ではTiO₂の伝導帯の波動関数とCdSe

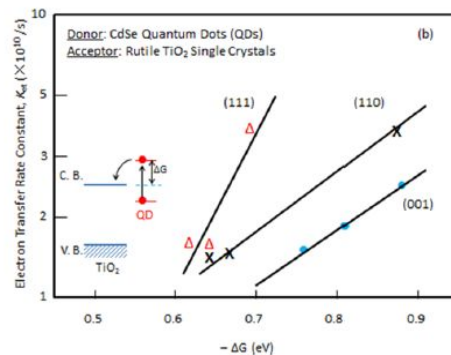


図3. 電子移動速度定数の自由エネルギー依存性

QDs の第一励起状態の波動関数の重なりが大きいことが示唆される。これらの結果について考察するため、密度汎関数法(DFT)によりルチル型 TiO₂ の各結晶面方位における伝導帯の状態密度の計算を行った。その結果、(111)面での状態密度は(001)、(110)面のそれらに比べて局在化し、より大きな値を示すことが判明した。(111)面でのより大きな電子移動速度定数は波動関数の重なりあいの増加と共に、状態密度が高いことも要因の一つであることが示された。

QDs の電子移動速度定数における電子注入成分は(111)面上は(001)面、(110)面に比べて大きい。したがって、適切な粒径を持つ CdSe QDs と最適基板面を適用することで、QDSCs の変換効率の向上が示唆される。予備的な検討では、基板にルチル型 TiO₂ (111)面に 6.4 nm 程度の CdSe QDs を吸着した系では最大の電子移動効率を達成することが可能となる。

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 8 件)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Crystal growth, exponential optical absorption edge, and ground state energy level of PbS quantum dots adsorbed on the (001), (110), and (111) surfaces of rutile-TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12675 (invited paper). (査読有)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Dependences of the optical absorption, ground state energy level, and interfacial electron transfer dynamics on the size of CdSe quantum dots adsorbed on the (001), (110), and (111) surfaces of single crystal rutile TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 25390-25401. (査読有)

Y. Zhang, T. Toyoda, Q. Shen, et al.; Improvement of photovoltaic performance of colloidal quantum dot solar cells using organic small molecule as hole-selective layer, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 2162-2169. (査読有)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Adsorption and electronic structure of CdSe quantum dots on single crystal ZnO: a basic study of quantum dot-sensitization, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 16367-16376. (査読有)

T. Toyoda, Q. Shen et al., The electronic structure and photoinduced electron transfer rate of CdSe quantum dots on single crystal rutile TiO₂: Dependence on the crystal orientation of the substrate, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 2047-2057. (査読有)

K. Sato, T. Toyoda, Q. Shen et al.; The effect of CdS on the charge separation and recombination dynamics in PbS/CdS double-layered quantum dot sensitized solar cells, *Chem. Phys.* 478 (2016) 159-163. (査読有)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Electronic structures of two types of TiO₂ electrodes: inverse opal and nanoparticulate cases, *RSC Adv.* 5 (2015) 49623-49632. (査読有)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Effect of TiO₂ crystal orientation on the adsorption of CdSe quantum dots for photosensitization studied by the photoacoustic and photoelectron yield methods, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 16680-16687. (査読有)

[学会発表](計 20 件)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Effect of TiO₂ crystal orientation on the adsorption and photoinduced electron transfer: CdSe quantum dot-sensitization system, The 19th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (San Diego, USA, 2014).

豊田太郎, 沈 青 他, ルチル型 TiO₂ 単結晶基板に吸着した CdSe 量子ドットのイオン化ポテンシャルと光誘起電子移動, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東京, 2015)

豊田太郎, 沈 青 他, ZnO 単結晶上 CdSe 量子ドット吸着の面方位依存性 光音響分光法と光電子収量分光法による評価, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会(東京, 2015)

豊田太郎, 沈 青 他, ルチル型 TiO₂ 各種結晶面への電子移動: CdSe 量子ドット系, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(札幌, 2014)

豊田太郎, 沈 青 他, TiO₂ 基板モルフォロジーの電子構造に及ぼす効果, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(札幌, 2014)

T. Toyoda, Q. Shen et al., TiO₂ crystal orientation dependences of the adsorption and photoinduced electron transfer: CdSe quantum-dot-sensitization system, The 7th International Symposium on Surface Science (Matsue, Japan, 2014)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Effect of TiO₂ crystal orientation on the adsorption and photoinduced electron transfer: CdSe quantum dot-sensitization system, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, Hawaii, USA, 2015).

豊田太郎, 沈 青 他, TiO₂ 単結晶への CdSe 量子ドット吸着の面方位依存性, ナノ学会第 13 回大会(仙台, 2015)

豊田太郎, 沈 青 他, 逆オパール構造とナノ粒子構造を有する TiO₂ 電極の電子構造, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋, 2015)

豊田太郎, 沈 青 他, ZnO 単結晶基板に吸着した CdSe 量子ドットの光吸収とイオン化ポテンシャル, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋, 2015)

T. Toyoda, Q. Shen et al., Electronic structures and photoinduced transfer rates of CdSe quantum dots on TiO₂- the impact of

substrate crystal orientations, 10th International Symposium on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (Matsue, Japan, 2015).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, The electronic structure and photoinduced electron transfer rate of CdSe quantum dots on single crystal rutile TiO₂: Dependence of the crystal orientation of the substrate, CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces (Tokyo, Japan, 2015).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Anisotropic adsorption and photoinduced electron transfer of CdSe quantum dots on the single crystal rutile TiO₂, The 1st International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability (Göttingen, Germany, 2016).

T. Toyoda, The electronic structure and photoinduced electron transfer rate of cadmium selenide quantum dots on single crystal rutile TiO₂, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry (Osaka, Japan, 2016)

豊田太郎、半導体量子ドットと太陽電池、スマートテクノロジーフォーラム（東京、2016）

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Electronic structure of inverse opal and nanoparticulate TiO₂ electrodes, The 21st International Conference of Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (Atlanta, USA, 2016).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Photoinduced electron transfer dynamics of CdSe quantum dots on single crystal rutile-TiO₂: dependence on the crystal orientation of the substrate, 4th World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science (Barcelona, Spain, 2017).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Electronic structure of inverse opal- and nanoparticulate-TiO₂, 3rd International Conference on Theoretical and Condensed Matter Physics (New York, USA, 2017).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Photoinduced interfacial electron transfer dynamics of CdSe quantum dots on single crystal rutile TiO₂ (001), (101), and (111) surfaces, 3rd International Conference on Theoretical and Condensed Matter Physics (New York, USA, 2017).

T. Toyoda, Q. Shen *et al.*, Dependences of the interfacial electron transfer dynamics on the size of CdSe quantum dots adsorbed on the single crystal of rutile TiO₂, BIT's 4th Annual World Congress of Smart Materials (Osaka, Japan, 2018)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田 太郎 (Toyoda, Taro)
電気通信大学・その他部局・名誉教授
研究者番号：40217576

(2) 研究分担者

沈 青 (Shen, Qing)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
教授
研究者番号：50282926

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()