

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：34504

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23654

研究課題名(和文) 移動積分の系統的な制御による半導体量子ドット超格子の光物性探索

研究課題名(英文) Investigation of photo-physical properties of semiconductor quantum dot superlattices by systematic controlling the transfer integral

研究代表者

江口 大地 (Eguchi, Daichi)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：50844677

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：半導体量子ドット超格子(QDSLs)は、多様な光物性の発現により単接合太陽電池の理論限界を超える材料として注目されながらも、実証研究が進んでこなかったのが現状である。その理由として、QDs間の相互作用を系統的に制御し、その光物性を測定することが困難だからであった。本研究では、ダイヤモンドアンビルセルを用いてQDs間の相互作用を系統的に制御し、その光物性を測定する礎を築いた(ピコ秒発光寿命の光学系の構築)。今後は、この成果を発展させ、多様な光物性の測定を可能とする光学系を構築し(フェムト秒過渡吸収分光測定)の光学系)、QDSLsの光物性を解明する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果の学術的意義として、半導体量子ドット超格子(QDSLs)のQDs間の相互作用の系統的な制御を指向した光学系の構築が挙げられる。この研究には、『ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧の科学』と『時間分解測定を行う光学系構築』といった専門分野を融合させる必要があったため、これまで研究が進んでこなかったが、本研究成果では上記を融合させることができた。これにより、未解明な点が残されているQDSLsの光物性を解明することができる。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor quantum dot superlattices (QDSLs) have the potential for high efficiency solar cells due to the emergence of various photo-physical properties. However, because of the difficulty in the systematic control of the interaction between QDs, the photo-physical properties of QDSLs are still unclear. In this work, I established the basis for systematically controlling the interaction between the QDs by using a diamond anvil cell and measuring the photo-physical properties (pico-second photoluminescence decay). Based on this work, elucidation of photo-physical properties of QDSLs will be performed by constructing new optical systems (femto-second transient absorption measurement).

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル 量子ドット

1. 研究開始当初の背景

液相法で合成される有機配位子保護半導体量子ドット (Semiconductor Quantum Dots, QDs) は物性の中心を担う半導体核と有機配位子より構成されている。この QDs を周期的に集積させた超格子 (Superlattices, QDSLs) は多様な物性発現が理論的に予想されている^{1,2}。そのため QDSLs は、単接合太陽電池の変換効率の理論限界であるショックレー・クワイサー限界を超える物質群として注目が集まっている。これらの光物性が発現するためには、QDs 間の相互作用が鍵を握るが、系統的な制御は難しいため、これまで QDSLs の実証的な物性研究が進んでこなかった。

2. 研究の目的

本研究では、『有機配位子の設計による QDs 間の近接』という化学的手法と『ダイヤモンドアンビルセル (Diamond anvil Cell, DAC) を用いた圧力印加による相互作用の系統的な制御』という物理的手法を併用することにより QDs 間の相互作用の系統的な制御を行う。

3. 研究の方法

本研究では、QDSLs における QDs 間の相互作用の系統的な制御を行うために以下の 2 つの段階で研究を遂行した。

(1) 有機配位子の QDs への平面配位

本研究では、剛直な 共役平面を有し、構造修飾が比較的容易なポルフィリンを有機配位子の基本骨格とした。QDs への配位部位としてカルボン酸を有するポルフィリン誘導体を設計した。3 位に導入した置換基はポルフィリン環との立体障害が小さいため、温和な条件下でフェニル基が回転し、QDs への平面配位が可能となる。設計したポルフィリン誘導体は市販の試薬を出発原料に 3 段階で合成し、得られたポルフィリン誘導体は各種機器分析により同定を行った。QDs との複合化は既報に従い行い³、各種分光測定から平面配位を示唆する結果が得られている。

(2) 圧力印加時の光学測定に向けた光学系の構築

本研究では、QDSLs における QDs 間の相互作用の系統的な制御を DAC による圧力印加で行う (図 1a)。QDSLs に圧力を印加することで、多様な光物性が発現するため、フェムト秒過渡吸収分光測定を行う必要がある。研究代表者は光学系構築の経験が無かったため、まずは信号の検出感度の観点から、圧力印加時のピコ秒発光寿命測定での光学系を構築した。この系では、合成が容易な CdSe と CdTe QDs を用いて圧力印加時の光学測定を行った。

圧力印加時のピコ秒発光寿命測定は Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用いた、単一光子計数法により行った。発振したレーザー (800 kHz) は β -バリウムポレート結晶に集光し 400 nm の第二高調波を発生させ、DAC 中の試料に照射した。検出器で検出される試料由来の発光と、励起光は同軸であるが、フィルターにより励起光を除去した。

印加圧力は、ガスケットに試料と同封したルビーの R₁ 線の蛍光波長を測定し、決定した (ルビー蛍光法、図 1b)⁴。本研究では、アンビルの形状の観点から、4 GPa まで圧力を印加した (印加圧力を高くすると、タングステンカーバイドの台座が陥没する可能性があるため)。

本研究期間では、(2) の圧力印加時の光学測定に向けた光学系の構築を中心に行ったため、以下の研究成果はそれに関する成果である。

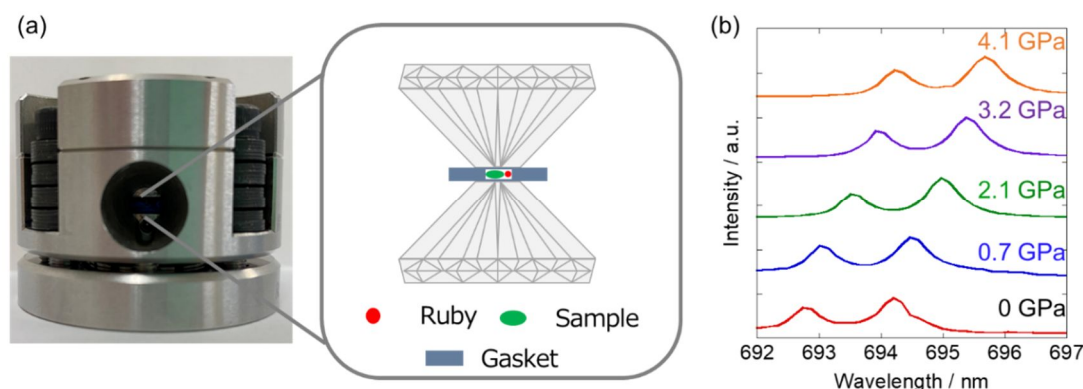


図 1. (a) ダイヤモンドアンビルセルの装置図と(b) 各圧力におけるルビーの発光スペクトル

4. 研究成果

合成した CdSe と CdTe QDs の粒径を透過型電子顕微鏡により算出したところ、それぞれ 3.9 ± 0.4 、 3.7 ± 0.6 nm であり (図 2(a,b))、粉末 X 線回折測定より結晶構造は閃亜鉛構造であることが分かった (図 2c)。定常光の分光蛍光光度計を用いて、CdSe と CdTe QDs の光物性の圧力依存性を測定した。圧力を印加するにつれて、CdSe、CdTe QDs の発光スペクトルは短波長側にシフトした (図 2(d,e))。この時の印加圧力を横軸、常圧時と圧力印加時の発光エネルギーの差を縦軸にすると、CdTe QDs の方が CdSe QDs に比べて圧力への応答が敏感であることが分かり、圧力係数は CdSe、CdTe QDs はそれぞれで 28.8、53.8 meV/GPa であった。発光は、光励起後、伝導帯下端に緩和した電子と、価電子帯上端に緩和した正孔との再結合である。そのため、圧力印加により、バンドギャップがどのように変化したのかという観点から考察を行う。QDs は電子や正孔といったキャリアがナノ空間に閉じ込められるため、量子サイズ効果が発現し、QDs のバンドギャップは式で記述することができる。 E_g はバルク結晶のバンドギャップ、 R は粒径、 m_e と m_h はそれぞれ電子と正孔の有効質量、 ϵ は誘電率である。圧力印加により (1) 粒径 (右辺第二項) もしくは (2) バルクのバンドギャップ (右辺第一項) の変化により、短波長シフトが起きると考えられる。

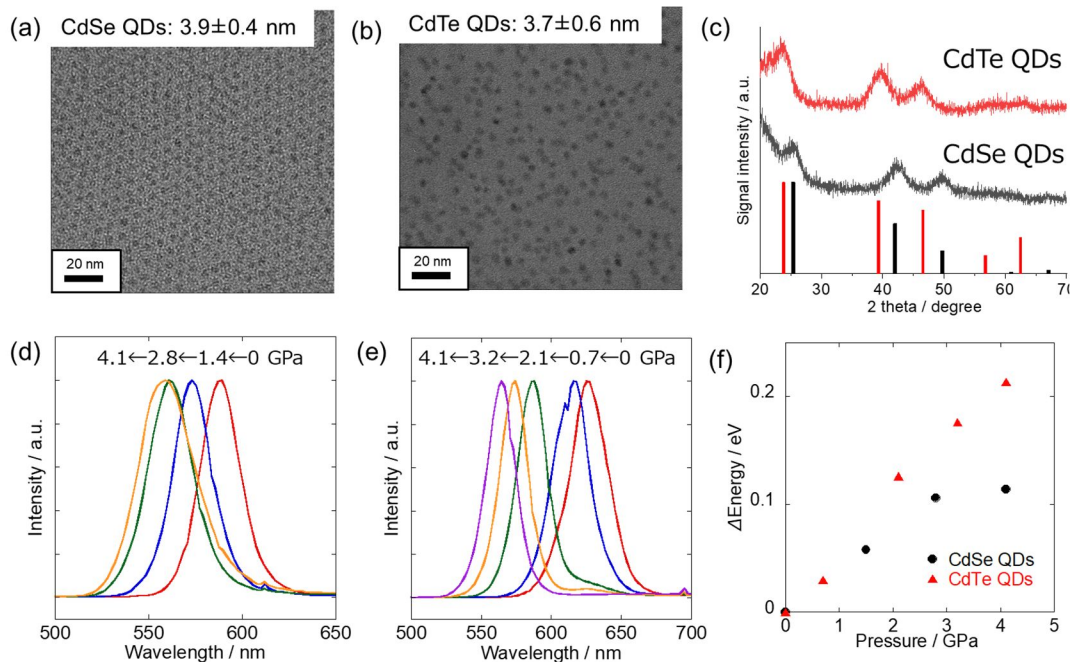


図 2. (a) CdSe QDs と (b) CdTe QDs の TEM 像。 (c) 粉末 X 線回折測定の結果。縦棒はそれぞれ CdSe (黒) と CdTe (赤) の標準データを表している。 (d) CdSe QDs と (e) CdTe QDs の各圧力における定常光の発光スペクトル。 (f) 常圧と圧力印加時の発光極大エネルギー差のプロット図。

$$E = E_g + \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \right) \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \left(\frac{1.8e^2}{\epsilon R} \right) \quad (1)$$

(1) 圧力印加による粒径の変化

QDs は式より、粒径が小さくなるとキャリアがより狭い空間に閉じ込められることから、バンドギャップが広くなり、短波長シフトが起きる。同様の粒径を有する CdSe QDs の圧力印加による体積変化が報告されており、ここから 4.1 GPa の圧力印加で粒径は 3.8 nm になると考えられる (常圧での粒径は 3.9 nm)⁵。4.1 GPa の圧力印加で CdSe QDs の発光波長は 560 nm まで短波長シフトしており、この発光位置は常圧では 3.0 nm の粒径に相当する⁶。このことから圧力印加による粒径の変化は短波長シフトの主要因でないことが考えられる。

(2) 圧力印加によるバルクのバンドギャップの変化

バルク材料に圧力を印加すると、体積減少に伴い、近接する原子の距離が近くなることから重なり積分が大きくなり、そのバンドギャップが広くなることが報告されている⁷。このバルク材料のバンドギャップの圧力係数は CdTe の方が CdSe より大きいため、今回得られている圧力係数の傾向と同じであり、その値も同程度である。

以上のことから、圧力印加により QDs の発光波長の短波長シフトは、粒径の減少ではなく、バルクのバンドギャップが変化したことが主要因だと考えている。

圧力印加時の発光寿命測定の結果を図 3 に示す。圧力を印加することで寿命が短くなっており、CdTe QDs では、長寿命の成分が観測されるようになった。結晶構造が 4 配位の閃亜鉛構造では直接遷移半導体であるが、圧力を印加すると 6 配位の岩塩構造に構造相転移し、間接遷移半導体となる。CdTe QDs の 4.1 GPa では閃亜鉛構造と岩塩構造の中間領域となることで、間接遷移半導体由来の長寿命成分が観測されたと考えている。また、CdTe QDs では励起直後に QDs 間のエネルギー移動に由来する立ち上がり成分が観測された。この時定数は、圧力を印加するにつれて短くなっており、これは圧力印加により QDs 間の距離が近接したためであると考えている。

現在、本研究期間中に得た知見を基に、フェムト秒過渡吸収分光測定的光学系を構築中である。この光学系が完成することで、多様な光学測定を観察が可能となる。

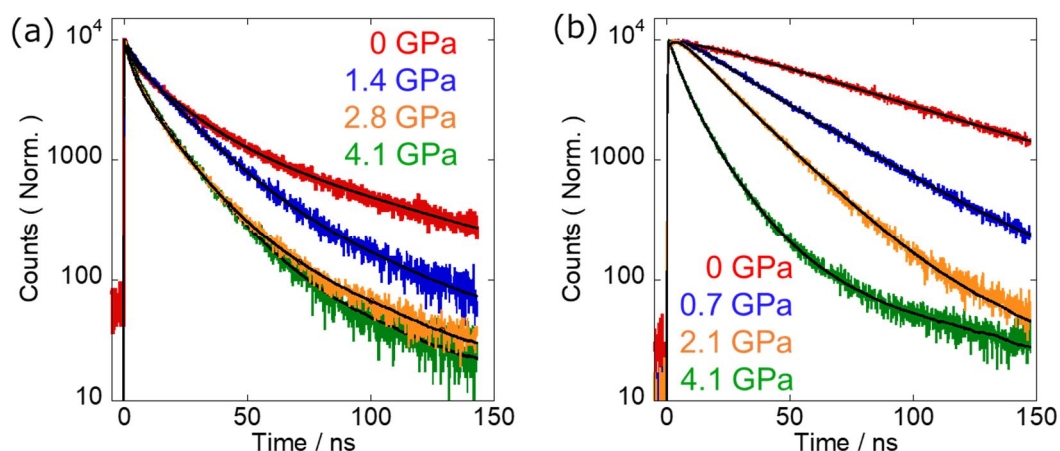


図 3. (a) CdSe QDs と (b) CdTe QDs の圧力印加時のピコ秒発光寿命測定結果 (励起波長: 415 nm、観測波長: 極大発光波長)

参考文献

- ¹H.-D. Kim *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 32080. ²Y. Arakawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 98, 171108. ³P. Alivisatos *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 17760-17772. ⁴H. K. Mao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 3276-3283. ⁵B. Zou *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 15339-15344. ⁶X. Peng *et al.*, *Chem Mater.*, **2003**, 15, 2854-2860. ⁷E. Deligoz *et al.*, *Physica B*, **2006**, 373, 124-130.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakamoto Masanori, Hyeon-Deuk Kim, Eguchi Daichi, Chang I.-Y., Tanaka Daisuke, Tahara Hirokazu, Furube Akihiro, Minagawa Yoshihiro, Majima Yutaka, Kanemitsu Yoshihiko, Teranishi Toshiharu	4. 巻 123
2. 論文標題 Impact of Orbital Hybridization at Molecule-Metal Interface on Carrier Dynamics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25877 ~ 25882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b04231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Jie, Kouno Hironori, Yanai Nobuhiro, Eguchi Daichi, Nakagawa Tatsuo, Kimizuka Nobuo, Teranishi Toshiharu, Sakamoto Masanori	4. 巻 7
2. 論文標題 Number of Surface-Attached Acceptors on a Quantum Dot Impacts Energy Transfer and Photon Upconversion Efficiencies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 1876 ~ 1884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c00771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takuya Sukeyoshi, Tetsuro Katayama, Daichi Eguchi, Naoto Tamai
2. 発表標題 Preparation and Exciton Dynamics of CsPbBr ₃ -Pt Heteronanocrystals
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田邊 陽子, 片山 哲郎, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 ZnSe量子ドットの発光量子収率の改善と励起子素過程の解明
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻 康佑, 郡 捷太, 片山 哲郎, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット-メチルピオロ-ゲン系のホット電子移動ダイナミクス
3. 学会等名 第13回分子化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤高 綾那, 片山 哲郎, 王 莉, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 InPおよびそのコア-シェル型量子ドットの励起子ダイナミクス
3. 学会等名 第13回分子化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片岡 大征, 江口 大地, 片山 哲郎, 森本 正和, 入江 正浩, 玉井 尚登
2. 発表標題 CdTe量子ドット-ジアルールエテン系フォトクロミック反応の励起波長依存性
3. 学会等名 第13回分子化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daichi Eguchi, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Ligand Effect of Porphyrin- Protected Gold Clusters and Nanoparticles in the Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction
3. 学会等名 Materials Research Meeting2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤高 綾那, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 InPおよびInP/ZnSコア/シェル型量子ドットの励起子ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲敷 直樹, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 ポルフィリン誘導体保護CsPbBr ₃ ナノ結晶の励起子ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長澤 春佳, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 CdSe/CdTe core/crown型ナノプレートの合成とキャリア移動・再結合素過程の研究
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東 優斗, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 CdSe/ZnSコアシェル型ナノプレートレットの合成及び励起子素過程
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Daichi Eguchi, Naoto Tamai
2. 発表標題 Control of the Phonon Bottleneck in the Triphenylamine Derivatives-CdSe Nanocrystals Hybrid Systems
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江口 大地、玉井 尚登
2. 発表標題 精密合成された金クラスターの超高速キャリアダイナミクスにおける配位子効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長澤 春佳、玉井 尚登、江口 大地
2. 発表標題 CdSe/CdTe core/crown型ナノプレートの合成とキャリア移動・再結合素過程の研究
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾野 豪輝、玉井 尚登、江口 大地
2. 発表標題 スピロピラン誘導体 - 半導体量子ドット複合系における励起子の挙動
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多賀 佑樹、辻 康佑、江口 大地、玉井 尚登
2. 発表標題 CdSe/ZnS 量子ドット-フラーレン系の電子移動ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北島 弘貴、山口 優里奈、藤高 綾那、江口 大地、玉井 尚登
2. 発表標題 カドミウムフリー青色発光量子ドットInGaPの合成と励起子素過程の解明
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoto Tamai, Daichi Eguchi, Kosuke Tsuji, Shota Kori, Tomoki Okuhata
2. 発表標題 Hot and Ultrafast Electron Transfer in Semiconductor Nanocrystal-Acceptor Hybrid Systems
3. 学会等名 11th International Conference on Quantum Dots (国際学会)
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
---------	---------