

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390023

研究課題名(和文) 単一量子ドットにおける多重励起子生成・緩和過程の新規評価法の確立

研究課題名(英文) Establishment of novel evaluation method for multiexciton generation and multiexciton relaxation processes of single quantum dots

研究代表者

増尾 貞弘 (Masuo, Sadahiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：80379073

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)：半導体材料をナノサイズにした物質である量子ドットは、光・電子デバイスや生体標識など様々な用途が期待されている。この量子ドットを高性能化するためには、光を吸収して量子ドット内に生成する多重励起子の生成過程・緩和過程を正確に評価し、理解することが必要不可欠である。本研究では、光子アンチバンチング測定を用いることで、この多重励起子生成・緩和過程を評価する新しい方法を検討した。また、プラズモンを用いて多重励起子緩和過程を制御する方法も確立した。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor quantum dots have a great attention as a material for optoelectronic devices and biomarker. To create high efficient quantum dots, the evaluation and understanding of the multiexciton generation and multiexciton relaxation processes of the quantum dots are very important. In this work, a novel evaluation method using photon antibunching measurement was considered for the evaluation of the multiexciton processes. Furthermore, control of the multiexciton processes using the plasmon of metal nanostructures was considered.

研究分野：光物理化学

キーワード：量子ドット 多重励起子 光子アンチバンチング 単一光子 プラズモン 顕微分光

1. 研究開始当初の背景

半導体材料から作製されるナノ結晶(以下、「量子ドット QD」とする。)内において、バンドギャップの2倍以上のエネルギーをもつ光子1つを吸収して生成した「1つの励起子」から「2つの励起子」が生成する過程は、多重励起子生成過程として知られている。この過程を利用すればエネルギー変換効率を2倍にできることから、量子ドットは第三代太陽電池材料として期待されている。しかしながら、場合によっては生成した2つの励起子間で多重励起子緩和(励起子消滅)が起こり、励起子数が減少してしまう。そのため、多重励起子生成・緩和過程を支配する因子の解明を目指し、国内外において多くの研究が行われているが、研究者によって結果が異なるなど詳細な解明には至っていなかった。この原因は、評価法が過渡吸収しかないことであった。多重励起子生成・緩和過程を詳細に解明するためには、単一量子ドットレベルで、量子ドット内の励起子の数を直接的に測定可能な評価法が必要不可欠であった。

それまで研究代表者は、発光性有機分子からなる有機ナノサイズ発光体や量子ドットの光子アンチバンチング挙動について系統的な研究を行ってきた。これらの研究から、光子アンチバンチング測定を駆使すれば、発光光子の数を測定することにより、発光体中の励起子の数をダイレクトに見積もることができることを見出した。この知見より、単一量子ドットからの発光光子の数を測定し、励起子の数を見積もれば多重励起子生成・緩和過程を直接的に評価することが可能であると考へ、本応募研究課題の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、「光子アンチバンチング測定を駆使することにより、単一量子ドットからの発光光子数を測定することで多重励起子生成・緩和過程を評価する方法」を確立することを目的とした。特に、太陽電池への応用を視野に入れ、紫外から近赤外領域に吸収を有し近赤外領域で発光する量子ドットを対象とした。まず、単一量子ドットを高強度励起し、多重励起子が生成した場合の光子アンチバンチング挙動を測定することにより、多重励起子緩和過程について知見を得る。次に、多重励起子緩和を示さない量子ドットに対し、バンドギャップの2倍以上のエネルギーに相当する励起波長を用いることにより、多重励起子生成過程を評価する。多重励起子生成・緩和過程は量子ドットの粒径、表面保護基、種類に依存すると考えられているが、実験的な解明には至っていない。そこで、本評価法を駆使することにより、これらの因子との相関について知見を得る。

3. 研究の方法

光子アンチバンチング測定を駆使し、量子ドットにおける多重励起子生成・緩和過程を

評価するためには、生成過程と緩和過程を別々に評価していく必要がある。多重励起子緩和が起こると励起子数が減少するので、多重励起子生成を評価できないためである。そこでまずは、多重励起子緩和の評価に集中し、その粒径を検討する。その後、多重励起子緩和が起こりにくい量子ドットを用いることにより、多重励起子生成過程について評価する。また、量子ドットの種類依存性についても検討し、多重励起子生成・緩和過程を支配する因子を明らかにする。さらには、金属ナノ構造のプラズモンによる多重励起子ダイナミクスの制御についても検討する。具体的には以下の項目を検討した。

- (1) 硫化鉛量子ドット(PbS QD)の合成
- (2) PbS QD の表面修飾基置換
- (3) 単一 PbS QD の多重励起子緩和の評価
- (4) 単一 CdSe/ZnS QD の発光挙動測定
- (5) プラズモンによる多重励起子緩和過程の制御

4. 研究成果

- (1) 硫化鉛量子ドット(PbS QD)の合成

酸化鉛、およびヘキサメチルジシラチアンを原料とし、1-オクタデセンを溶媒として用い、120 で加熱することにより PbS QD の合成を行った。表面修飾基にはオレイン酸を用いた。また、合成時の温度を変化させることにより QD の粒径制御も検討した。図1には合成温度 120、125、130 で合成した PbS QD の吸収・発光スペクトルを、図2には 120 で合成した PbS QD の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。図1より合成時の温度を5ずつ高くすると吸収・発光スペクトルが長波長にシフトしていることがわかった。この長波長シフトは、PbS QD の粒径が大きくなっていることに起因する。また、図2の TEM 像において、 で囲んだ部分のように格子縞が確認できたことから、結晶性の PbS QD が合成できていることを確認した。吸収スペクトル、および TEM 像から合成した PbS QD の粒径は 2.6~3.0 nm であり合成時の温度により粒径制御が可能であることを確認した。

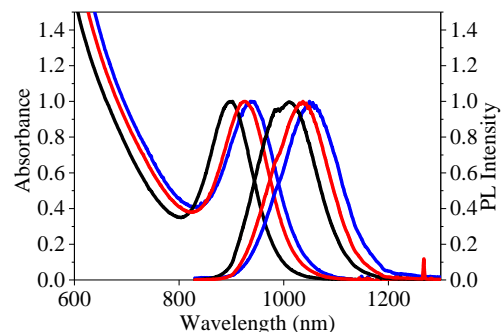


図1. 温度を変えて合成した PbS QD の吸収・発光スペクトル(トルエン分散)

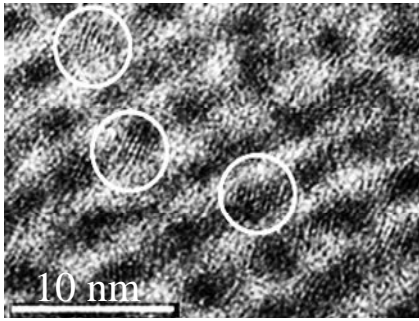


図2 . 合成した PbS QD の TEM 像

(2) PbS QD の表面修飾基置換

(1)で合成した PbS QD は表面修飾基としてオレイン酸を有するものであったが、表面修飾基に依存して、発光量子収率や光安定性が向上することが報告されている。そこで、これらの向上を目指し、塩化カドミウム、テトラデシルホスホン酸を用い、溶液中で表面修飾基の置換を行った。表面修飾基が置換されたことの確認は、赤外吸収スペクトル測定により行った。表面修飾基置換後の PbS QD の吸収・発光スペクトル測定を行ったところ、約 10 nm の長波長シフト、および発光量子収率の若干の向上が確認された。この結果は、オレイン酸から表面修飾基を置換することにより、表面欠陥が減少したことにより生じる励起子は表面欠陥に捕捉されることにより無発光状態となるが、この欠陥が減少し安定化したため、発光量子収率が向上しスペクトルの長波長シフトが観測されたと考えられる。

(3) 単一 PbS QD の発光挙動測定

多重励起子緩和を評価するため、合成した PbS QD を用い、単一 QD レベルでの発光挙動評価を行った。測定用試料は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を溶解したトルエン溶液中に PbS QD を極低濃度に分散させ、これをカバーガラス上にスピンコートすることにより作製した。得られる試料は、PMMA 薄膜中に PbS QD が単一レベルで孤立した試料となるため、単一 PbS QD の発光挙動測定が可能となる。励起光源として、発振波長 630 nm のピコ秒パルスレーザーを用い、100 倍の対物レンズにより集光し単一 QD に照射し発光挙動を測定した。光子検出器として、単一光子計数用シリコン製アバランシェフォトダイオード(APD)を用いた。図3には、試料をスキャンしながら発光強度を測定しマッピングした発光像を示す。この像において、白い部分は発光強度が高いことを意味している。孤立した白い点が観測されており、これらが単一 PbS QD に対応している。この結果より、単一 PbS QD を測定可能であることがわかった。図4には、発光像から孤立した1つの QD を選び、励起レーザーを照射し測定した単一 PbS QD の発光強度の時間変化を

2 例示す。横軸は測定時間、縦軸は発光強度であり 100 ms あたりの発光光子数である。どちらの単一 PbS QD も一定の発光強度で発光しておらず、強度が高くなったり低くなったりを繰り返すプリンキング挙動を示すことがわかった。しかしながら、発光は数分間観測されており、光耐久性はある程度高いこともわかった。また、同時に行った発光寿命測定より寿命は 1 μ s 程度であった。このように単一レベルでの発光挙動の観測は可能であったが、光子アンチバンチング挙動の評価は、発光光子数が足りず評価不可能であった。これは、APD の感度が近赤外領域では低いこと、および PbS QD の発光量子収率が低かったことに起因すると考えられる。表面修飾基置換した PbS QD も同様の発光挙動であった。

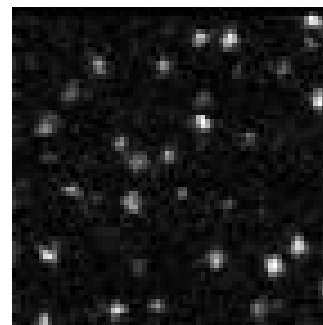


図3 . 単一 PbS QD の発光像。白い点が単一 PbS QD の発光に対応している。

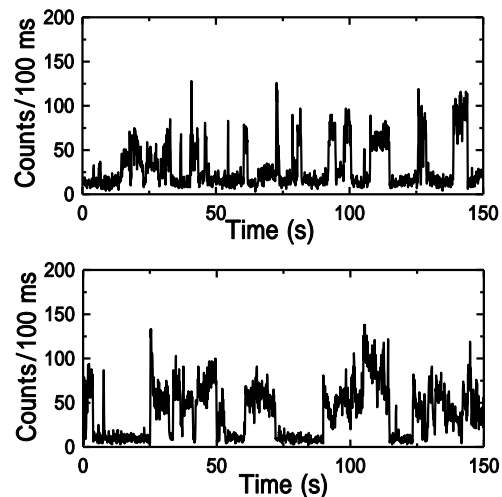


図4 . 単一 PbS QD から観測した発光強度の時間変化。

(4) 単一 CdSe/ZnS QD の発光挙動測定

上記の結果より、PbS QD では単一レベルでの光子アンチバンチング挙動を評価することが困難だったため、当初の計画通り、QD として赤色発光を示す CdSe/ZnS コア/シェル型 QD を用い多重励起子緩和過程の検討を行った。

励起光のパルス幅依存性

多重励起子緩和過程を正確に評価するにあたり、励起レーザーのパルス幅は重要であるが報告例はまだない。そのため、ピコ秒(パルス幅 80 ps)、およびフェムト秒(パルス幅 100 fs)を用いることで、パルス幅が多重励起子緩和過程に与える影響を検討した。CdSe/ZnS QD は発光量子収率が高く、発光波長域における APD の検出効率も高いため単一レベルでの測定が可能であった。図 5 には、ピコ秒(a-d)、およびフェムト秒レーザー(e-h)を用いて測定した、単一 CdSe/ZnS QD の光子アンチバンチング挙動の励起光強度依存性を示す。ピコ秒レーザーの場合、レーザー光強度を高くし、生成励起数が多くなるにつれて、中央のピークが高くなっていることから同時に発せられる発光光子数が増加していることがわかった。一方、フェムト秒レーザーでは、生成励起数が増えても中央のピークはほとんど高くなり、常に単一光子は発せられていることがわかった。図 6 には、中央のピーク値をその他のピークの平均値で割った値 $g^{(2)}(0)$ とレーザー光強度の関係を示す。この図は多くの単一 QD 測定の結果をまとめたものである。図 6 より、生成励起数が増えるにつれ、フェムト秒の場合は $g^{(2)}(0)$ の増加はほとんどないのに対し、ピコ秒の場合は増加していることがわかる。この発光光子数の増加は、1 励起パルス内で複数回励起が誘起されていることに起因すると考えられる。つまり、生成励起数が多い場合、ピコ秒レーザーでは多重励起子緩和過程を正確に評価できないことを初めて見出した。

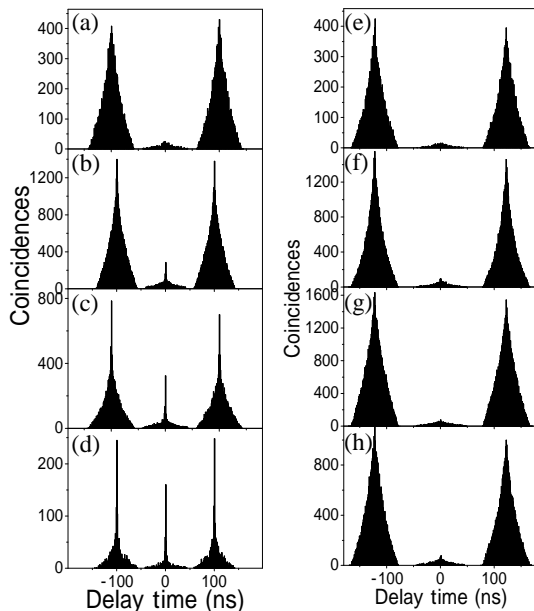


図 5 .ピコ秒(a-d)、およびフェムト秒(e-h)パルスレーザーを用いて観測した単一 CdSe/ZnS QD の光子アンチバンチング挙動。レーザー光強度：(a, e) 0.57, (b, f) 4.2, (c, g) 9.9, (d, h) 42 kW/cm²。

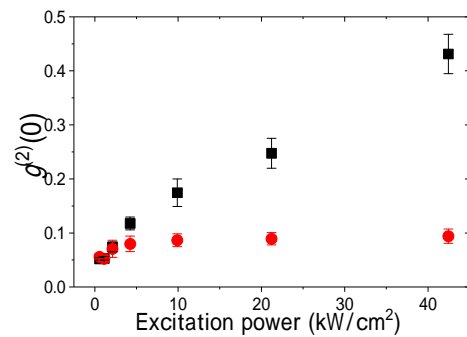


図 6 . $g^{(2)}(0)$ とレーザー光強度の相関。
● : ピコ秒レーザー、 ■ : フェムト秒レーザー。

QD の粒径と多重励起緩和過程の相関

多重励起子緩和の速度は QD の粒径に依存しており、粒径が大きくなるほど遅くなることが知られている。そこで、異なる粒径(発光波長)の CdSe/ZnS QD を用いることにより、光子アンチバンチング挙動を観測することにより、多重励起子緩和過程と粒径の関係について検討した。その結果、発光波長が 650 nm より長波長の QD においては、生成励起数の増加に伴い、発光光子数が増加することを見出した。つまり、光子アンチバンチング測定を駆使することにより、多重励起子緩和過程について知見が得られることを見出した。この CdSe/ZnS QD を用い、多重励起子生成を検討したが観測されないことがわかった。

(5) プラズモンによる多重励起子緩和過程の制御

上述の成果より、光子アンチバンチング測定により、多重励起子緩和過程の評価が可能であることが見出されたので、金属ナノ構造のプラズモンによる制御を検討した。

金属ナノ構造として、銀をコートした AFM カンチレバー (AgTip) を用い、これを単一 CdSe/ZnS QD にナノメートルスケールで距離制御し近づけ、光子アンチバンチング挙動を測定した。図 7 には、得られた光子アンチバンチング挙動と発光減衰曲線を示す。光子アンチバンチング挙動において、AgTip を近づける前(a)は中央のピークが低く光子アンチバンチング挙動を示しており、単一光子が発せられていることがわかる。AgTip を近づけ距離が短くなるにつれて、中央のピークが高くなり単一光子発光から多光子発光に変化する様子が観測された。また、それに伴い、発光減衰曲線では、発光寿命の短寿命化が観測された。この結果は、AgTip を単一 QD に近づけプラズモンと相互作用させることにより、多重励起子緩和過程が影響を受けたことに起因する。つまり、プラズモンを相互作用させることで緩和過程を変化させることが可能であり、さらに数 nm の距離制御によりその変化の度合いを制御可能であることを見出した。

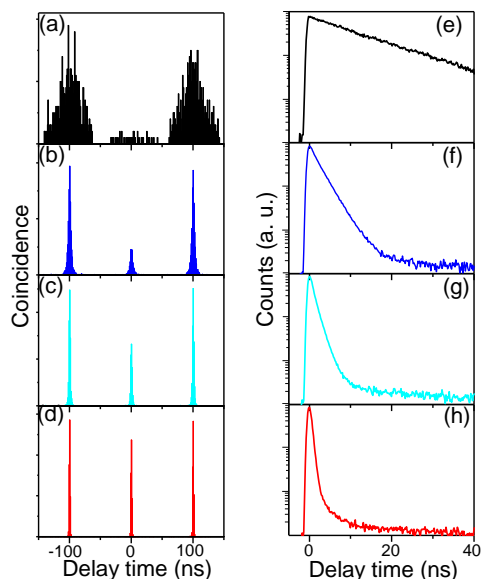


図7. AgTip を近づけた際に単一 CdSe/ZnS QD から観測された光子アンチバンチング挙動(a-d)と発光減衰曲線(e-f). QD-AgTip 間距離: (a, e) 近づける前、(b, f) 10 nm、(c, g) 8 nm、(d, h) 6 nm。

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 9 件)

(1) 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*, vol.2, pp.728-737 (2017) 査読有
DOI: 10.1021/acsomega.6b00520

(2) H. Naiki, H. Oikawa, S. Masuo, “Modification of Emission Photon Statistics from Single Quantum Dots Using Metal/SiO₂ Core/Shell Nanostructures”, *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol.16, pp.489-498 (2017) 査読有, DOI: 10.1039/C6PP00342G

(3) H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai, and S. Masuo, “Detailed Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using a Silver-Coated AFM Tip”, *Nano Lett.*, vol.16, pp.5770-5778 (2016) 査読有, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02479

(4) 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*, vol. 3, pp.109-116, (2016) 査読有, DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00496

〔学会発表〕(計 72 件)

(1) S. Masuo, H. Takata, H. Naiki, “Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using a Silver-coated AFM Tip”, 9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference, 2016 年 12 月 9 日, Singapore (Singapore).

(2) H. Takata, H. Naiki, N. Koizumi, S. Masuo, “Direct Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using Plasmonic Nanostructure”, The 9th International Conference on Quantum Dots, 2016 年 5 月 25 日, Jeju (Korea).

(3) S. Masuo, H. Takata, “Control of Multiexciton Dynamics in a Single Quantum Dot Using Plasmonic Nanostructures”, PACIFICHEM2015, 2015 年 12 月 20 日, Honolulu (USA).

(4) S. Masuo, H. Takata, K. Kanetaka, “Control of Multiexciton Dynamics in a Single Quantum Dot Using Metallic Nanostructures”, 27th International Conference on Photochemistry, 2015 年 6 月 29 日, Jeju (Korea).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 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 0 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

<http://www.kg-applchem.jp/masuo/>

<http://researchers.kwansei.ac.jp/view?l=ja&u=46082>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増尾 貞弘 (MASUO, Sadahiro)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号：80379073