

令和元年6月26日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04878

研究課題名(和文)コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出方法の新開発

研究課題名(英文) Development of a method for multiple exciton extraction from colloidal semiconductor quantum dots

研究代表者

小田 勝(Oda, Masaru)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30345334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド状半導体量子ドット(QD)は、1つの光子の照射により、多数個のキャリアが生成されるキャリア増幅現象が見られる系である。この増幅現象により生成されたキャリアをQD内から抽出しようとしても、QD内から外部電極に伝搬するまでにキャリアが熱として消失することが多く、増幅分の抽出は困難である。そこで本研究では、QD内で増幅したキャリアを、微小光共振器構造を備えた素子を利用して光として高速で抽出することにより、その熱消失を回避するという、新しいキャリア抽出法を提案した。この動作に適する高発光性QDの化学合成、および、この抽出法のために専用に設計した素子の作製法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド状半導体量子ドット(QD)は、光子1つの照射により多数個のキャリアが生成されるキャリア増幅現象が見られる系の一つである。本課題では、キャリア増幅現象によりQD内で生成された多数個のキャリアを、QDの内から外に効率的に抽出するための新たな手法の開発を行った。QDを、超高効率太陽電池の材料として利用するための技術開発であり、社会的意義のある研究である。

研究成果の概要(英文)：Efficient carrier multiplication has been observed in colloidal semiconductor quantum dots (QDs). In this process, a single photon generates multiple carriers. The QDs have attracted much attention as candidate materials for advanced solar cells owing to the carrier multiplication effect. Although multi-carriers can be generated by the effect in the QDs, the carriers tend to be dissipated as heat in the QDs and/or during translation from the QDs to external electrode. Development of carrier extraction methods from the QDs are needed.

In this study, we proposed a new method for multiple carrier extraction from the QDs. The carriers are expected to be extracted immediately as photons without experiencing heat loss by using a microcavity effect. We synthesized luminescent QDs for using the extraction and developed a fabrication method of an originally-designed microcavity structure containing the luminescent QDs.

研究分野：半導体光物性

キーワード：量子ドット キャリア増幅 微小共振器 太陽電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1-1) コロイド状の半導体量子ドットにおけるキャリア増幅現象

コロイド状の半導体量子ドット(QD)では、1つの光子の照射から、多数個のキャリア(電子正孔対)が生成されるキャリア増幅現象が報告されている。これまでの既存の太陽電池材料では、1光子から1個のキャリアが生成され、両者のエネルギー差が熱損失となる。この熱損失分からもキャリアが生成されるQDは、次世代の超高効率太陽電池材料として注目されている。ただしその増幅したキャリアの多くは、量子ドット内で互いに衝突する、または外部電極に伝搬するまでに捕獲されることにより大半は熱として消失するため、増幅分のキャリアを外部に抽出することが困難である。

#### (1-2) 研究代表者のこれまでの研究

研究代表者はこれまでコロイド状QDの化学合成に従事してきた。特にCdSe QDの化学合成では、合成時および合成後に表面の制御(半導体による表面積層膜の形成、QD表面への有機分子の結合)により発光の量子効率が室温で80%に達する高発光性QDの合成技術を得た。また、代表者はこの高発光性QDを用いた、QDの発光特性の研究を行ってきた。その一つに、光の波長程度の間隔で向かい合う2枚の銀鏡により形成した微小共振器素子の中にQDを入れたときの発光特性の研究がある。この条件下のQDの発光速度は、通常のQDに比べて高速化することを光学実験で示した。

#### (1-3) 増幅キャリア抽出法

代表者は、このQDの発光速度の高速化効果を利用して、QD内で増幅・生成された多数個のキャリアを、光として高速で取り出すことにより熱消失を回避するという仕組みのキャリア抽出法(以下では、増幅キャリア抽出法と呼ぶ)を提案した。ただし上記(1-2)の素子をこの用途にそのまま用いた場合、銀鏡による光吸収に伴い熱消失が生じたり、QDの発光速度の高速化が不足したりするなどの問題により、構想に沿った動作は難しい。この増幅キャリア抽出法の有効性を実証するためには、この用途に適した素子の作製が必要である。

### 2. 研究の目的

代表者が提案した増幅キャリア抽出法である、QD内で増幅したキャリアを、微小共振器によるQDの発光速度の高速化効果を利用し、キャリアとしてではなく光として高速で取り出す仕組みの抽出法の開発を目指す。そのために、増幅キャリアの抽出に適したコロイド状QDの合成、増幅キャリアの抽出に適した共振器素子の設計とその作製法の開発、および、素子の発光特性評価を通じた増幅キャリア抽出法の有効性の実証、を目的とした実験研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### (3-1) 増幅キャリアの抽出に適したコロイド状QDの合成

キャリアの増幅現象は、QDを構成する半導体材料のバンドギャップエネルギー $E_g$ が小さいほど効率的に生じることが知られている。また、本課題研究で開発を行う増幅キャリアの抽出法では、QDの発光現象を利用するため、高発光性のQDが適している。そこで、これまで代表者がCdSe( $E_g^{\text{bulk}} = 1.74 \text{ eV}$ )等を原料とした高発光性のQDの合成を通じて得た結晶合成技術を利用しつつ、バンドギャップエネルギーの小さなPbS( $E_g^{\text{bulk}} = 0.37 \text{ eV}$ )QDの表面にCdS積層膜を形成した高発光性PbS QDの合成を行った。その光学特性と寸法・形状の評価は、吸収・発光スペクトル計測と電子顕微鏡観察(TEM観察)で行った。

#### (3-2) 増幅キャリアの抽出に適した共振器素子の設計とその作製法の開発

過去に別テーマの研究で、QDを入れた微小共振器構造を作製したときは、(1-2)で述べたように銀鏡を用いた共振器素子を作製した。この素子では、(1-3)に記述した問題により、増幅キャリアの抽出はできない。この用途に適した共振器構造とそれを実現するための器具の設計と作製を行った。また作製後の共振器特性を、透過スペクトルの光学計測と解析から評価した。

#### (3-3) 素子の発光特性評価を通じた増幅キャリア抽出法の有効性の検証

上記の(3-2)で述べた光学計測と解析により共振器構造の形成を確認した後、その素子におけるQDからの発光特性(発光スペクトルと発光寿命の出射角度依存性、それらの偏光依存性など)を測定し解析することで素子の発光特性を評価した。さらにその結果から、増幅キャリア抽出法の有効性を検証した。

### 4. 研究成果

#### (4-1) 増幅キャリアの抽出に適したコロイド状QDの合成

I. Moreels [1]らの方法を参考とし、オレイルアミンを反応場とするPbS QDの合成に着手した。QDの光学・構造評価の結果を帰還した合成法の改良を重ねることで合成条件を最適化した。最適条件で合成したQDの吸収スペクトルには、明瞭な第一吸収バンドが見られ、また、そのバンドのピークエネルギーは、結晶の成長時間、すなわちQDの粒径に依存し $0.7 \sim 1.3 \text{ eV}$ の範囲であった。このエネルギーはQDの $E_g$ に相当しており、キャリア増幅に適した $E_g$ の小さなQDが合成できたことを示す。

次に、この PbS QD の表面に CdS 積層膜を形成する条件を探索した。オクタデセンを反応場を用いる方法[2]の最適化により、積層膜の形成前より発光強度が 3.2 倍増強する高発光性 QD を得た。なお、この QD の発光線幅は 0.14eV とやや広い。この QD の TEM 観察結果から (図 1(a)) QD の寸法や形状のばらつきが線幅の広がりを与えると考えられる。

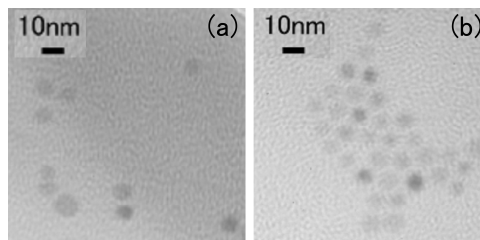


図 1: CdSe/CdS QD の TEM 像

- (a) マイクロ波照射無し、寸法分散  $\pm 29\%$ 、  
 (b) マイクロ波照射あり、寸法分散  $\pm 17\%$ 。

そこで、F. Ren [2]らの方法を参考とし、積層膜形成時にマイクロ波を照射して反応条件をミクロに均一化したところ、寸法や形状のばらつきが縮小し発光の半値幅が 16%減少した (図 1(b))。この合成法では、積層膜の形成前より発光強度が 2.3 倍増強する高発光性 QD を得た。

上記のように、増幅キャリア抽出に適した QD として、発光強度のより強い高発光性 QD (マイクロ波照射なし)と、発光線幅の狭い高発光性 QD (マイクロ波照射あり) の 2 種類を得た。

[1] I. Moreels, et. al., *ACS Nano* 5, 2004 (2011). [2] F. Ren, et. al., *Nanoscale* 5, 7800 (2013).

#### (4-2) 増幅キャリアの抽出に適した共振器素子の設計と作製法の開発

増幅キャリア抽出法の構想図を図 2 に示す。太陽光照射 (図 2 A) により QD 内で増幅したキャリア (図 2 B) を、微小共振器による QD の発光速度の高速化効果を利用し、増幅したキャリアが熱損失するまでに、光子として抽出する (図 2 C) 仕組みである。この動作を実現するため、次の方針に基づく素子を設計した。

- (a) 太陽光の短波長側の光により増幅キャリアは生成される。そこで短波長側の光はほぼ透過して素子内に取り込むことができ、また、QD の発光波長の光は反射して鏡として働くことのできるように設計した誘電体多層膜鏡 (DBR) を作製する。この DBR を 2 枚用いた微小共振器素子を形成する。  
 (b) 一般に QD は溶液分散時に高い発光の量子効率を示す。そこで、QD を入れた活性層は液層とする。この液相の厚さをナノメートルスケールで制御する必要があるため、そのための膜厚調整機構を備えた構造とする。  
 (c) 増幅キャリアの熱消失速度の時定数は数 ~ 数百 ps である。発光速度の高速化により、この時定数以下になるようにする。共振器内の発光体の輻射速度と共振器 Q 値 (共振器の性能を示す指標) の関係に基づく数値計算より、Q 値の目標を 500 と定める。

この素子の設計と作製法は、DBR の設計波長を変更することで、溶液に分散できるあらゆる QD に適用ができるという特徴を持つ。そこで、本課題の実施前から代表者が研究に携わり化学的・物理的性質を熟知した CdSe QD を用いた素子を中心に、作製法の改良と素子の性能評価を行った。素子の透過スペクトル中に、共振器の形成を示すフォトンモードが現れるように素子を作製し、そのスペクトルピーク幅から Q 値を求めた。この結果を帰還した作製法の改良を重ねることで、上記の(a)と(b)の条件を満たし、(c)に向けた目標値として研究開始当初に設定した Q 値 500 にほぼ近い 480 の値が得られる素子の作製法を開発した。また、この素子の基礎光学特性を把握するため、反射・透過・発光スペクトルの角度依存性の計測と、シミュレーションソフトを用いた計算結果との比較を行い、 $\lambda/2$  型微小光共振器の形成を確認した。

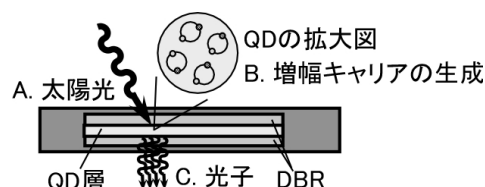


図 2: 共振器素子の構想図

#### (4-3) 素子の発光特性評価を通じた増幅キャリア抽出法の有効性の検証

(4-2)で述べた作製法の開発により、太陽光の短波側の光をほぼ損失無く取り込むことができ、QD を入れた微小光共振器素子を得たので、次にキャリアの抽出についての実験を行った。一般に、QD における増幅キャリアの生成・抽出に関する光学評価は、QD の表面状態など外因的影響を受けやすく、定量評価が難しいことが知られている。本素子の場合、素子の構造上、さらに測定・評価が難しくなるため、ここでは下記の手順で、増幅キャリアの発光速度の見取りを行った。

実験では、(4-2)で作製した素子に対し、単パルス・弱励起下で、時間分解発光スペクトルを測定した。CdSe QD で測定した場合、通常の発光速度の時定数は 31.5ns であるが、この素子内では平均 4 ns (高速成分: 2.7 ns @s 偏光, 3.4 ns @p 偏光) であった。これは QD 中にキャリアが 1 つのみ存在するときの発光速度の実測値である。期待したほどの高速化は得られていないが、明確な高速化が確認できた。発光強度の時間減衰曲線は、1 つの時定数では再現できなかったため、多成分の加重平均値として時定数を示した。また高速成分の時定数を併記した。

1成分で再現できない理由は、QD層内でのQDの位置に時定数が依存するためと考えている。

次にキャリア増幅により、QD中にキャリアが複数存在するときの発光速度について考える。例えば、図3(b)のようにキャリア数が2の場合には、キャリアが1つの場合に比べて電子と正孔の数とともに2倍となることで、再結合の経路は4倍となり、発光速度も4倍となることが知られている。この原理に沿って計算すると、素子内のQDのキャリア数が2のときの時定数は、平均1 ns (680 ps, 850 ps)、キャリア数3のときは平均440 ps (300 ps, 380 ps)、4のときは平均250 ps (170 ps, 210 ps)と見積もられる。

これらの数値を、一般に知られている増幅キャリアの熱消失速度の時定数(数~数百ps、QDの寸法に依存)と比較する。熱損失の時定数の方がやや小さいため、現状の素子では、抽出できるキャリアの数より、熱損失する数の方が大きいと考えられる。ただし、増幅キャリアの一部を抽出できる程度的高速化は得られている。よって素子構造のさらなる改善は不可欠だが、この新たな抽出法の実現に向けた端緒は得たと考えられる。

次に、発光速度のさらなる高速化に向けた方策を考察する。微小光共振器における発光の高速化効果は、パーセル効果とも呼ばれ、理想的な共振器においては、発光速度がQ値に比例し、共振器体積Vに逆比例することが知られている。この素子の膜厚やQ値を変える試料作製と光学計測の結果、Q値に対する発光速度の高速化については既に飽和状態にあったため、Q値をこれ以上増加させても発光速度はほぼ変化しないと予測される。当初の期待ほどの高速化が得られなかった原因もこの点にあると思われる。したがって共振器体積Vを減少させることが有効と考えられる。ただし、現状の構造のままでは難しく何らかの工夫が必要となる。この点を踏まえ、今後、素子構造を改良する予定である。

なお、(4.1)で合成したPbS QDでも上記と同様の測定と評価を行う計画であったが、今回の研究課題の期間内には実施ができなかった。所有する測定装置の色感度の限界から、 $E_g$ が1.3eV程度の高発光性PbS QDを用意する予定であったが、高発光性のQDが0.8~1.0eVの範囲でしか得られなかったためである。キャリア増幅の観点からは $E_g$ が小さいQDほど適しており、このQD自体はキャリア増幅に適している。今後、赤外時間分解計測装置のある他機関で計測を実施する予定である。

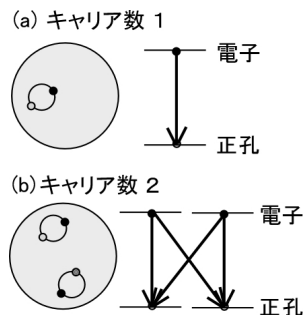


図3: QDの発光速度

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

Masaru Oda, Kosuke Sasano, Akira Nishi, Tamotsu Zako, Toshiro Tani, Synthesis and characterization of quantum dot chains: Self-assembly of mercaptopropionic-acidcapped quantum dots conjugated with short single-stranded DNA, Journal of Physics: Conference Series, 1220, 012051, 2019, 査読有.

荒井 淳志、細川 拓也、小田 勝、近藤 久雄、微小光共振器中における溶液分散コロイド状半導体量子ドットの発光評価、光物性研究会論文集, 29, 133-136, 2018. 査読無.

佐々野 晃輔、西 輝、小田 勝、座古 保、量子ドット一次元配列構造作製へ向けたDNA機能化量子ドットの分離・精製法の開発、光物性研究会論文集, 29, 29-32, 2018. 査読無.

三橋 健太郎、朝日 敏夫、近藤 久雄、小田 勝、有機無機層状ペロブスカイト型半導体微小共振器における光学応答、光物性研究会論文集, 29, 129-132, 2018. 査読無.

野島 尚人、古川 雅文、近藤 久雄、阪東 一毅、小田 勝、アントラセン微小共振器におけるポラリトン発光、光物性研究会論文集, 29, 221-224, 2018. 査読無.

Masaru Oda, Kosuke Sasano, Akira Nishi, Tamotsu Zako, Toshiro Tani, Gel electrophoresis and hybridization of DNA-functionalized quantum-dots as part of a study of linear quantum-dot chains, EPJ Web of Conferences, 190, 03009, 2018, 査読有.  
10.1051/epjconf/201819003009

佐々野 晃輔、西 輝、赤木 啓人、小田 勝、座古 保、谷 俊朗、DNAを用いた量子ドット一次元配列構造作製法の高度化とその光物性評価、光物性研究会論文集, 28, 143-146, 2017. 査読無.

古川雅文、吉田明弘、野島尚人、近藤久雄、阪東一毅、単結晶微小共振器におけるポラリトン発光、第27回光物性研究会、2016年12月02日~03日、神戸大学(兵庫)。査読無.

他4件

[学会発表](計25件)

荒井 淳志、細川 拓也、小田 勝、近藤 久雄，微小光共振器中における溶液分散コロイド状半導体量子ドットの光物性，第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，2018。

細川 拓哉、荒井 淳志、小田 勝、近藤 久雄，水溶液分散半導体量子ドットを入れた微小光共振器構造の作製と光学特性，平成 30 年度応用物理学会九州支部学術講演会，2018。

Masaru Oda, Kosuke Sasano, Akira Nishi, Tamotsu Zako, and Toshiro Tani, Synthesis and optical properties of quantum-dot chains linked by DNA, 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (国際学会), 2018。

Masaru Oda, Kosuke Sasano, Akira Nishi, Tamotsu Zako, and Toshiro Tani, Synthesis and PL Properties of Quantum-dot Chains: Gel Electrophoresis and Hybridization of DNA-functionalized Quantum-dots, 13th International Conference on Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies: Science and Applications (国際学会), 2018。

林田 弦樹、佐々野 晃輔、小田 勝、座古 保，DNA 機能化量子ドットの電気泳動分離と一次元配列構造の作製，第 66 回応用物理学会春季学術講演会，2018。

佐々野 晃輔、西 輝、赤木 啓人、小田 勝、座古 保、谷 俊朗，DNA を用いた量子ドット一次元配列構造作製法の高度化とその光物性評価，第 65 回応用物理学会春季学術講演会，2018。

西 輝、佐々野 晃輔、赤木 啓人、小田 勝、座古 保、前田 瑞夫、谷 俊朗，DNA を用いた量子ドット一次元近接配列構造作製法の作製とその構造・物性評価，平成 29 年度応用物理学会九州支部学術講演会，2017。

野島 尚人、古川 雅文、近藤 久雄，アントラセン微小共振器における非線形ポラリトン発光，2017 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会，2017。

小田勝，矢野岳人，赤木啓人，近藤久雄，コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の新開発，第 64 回応用物理学会春季学術講演会，2017 年 03 月 14 日～17 日，パシフィコ横浜（神奈川）。

矢野岳人，赤木啓人，小田勝，近藤久雄，コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の提案と開発，平成 28 年度応用物理学会九州支部学術講演会，2016 年 12 月 03 日～04 日，対馬市交流センター（長崎）。

吉田明弘，朝日敏夫，古川雅文，近藤久雄，阪東一毅，有機無機層状ペロブスカイト型化合物を活性層とする微小共振器の作成とその光学応答，第 27 回光物性研究会，2016 年 12 月 02 日～03 日，神戸大学（兵庫）。

小田勝，西行響，赤木啓人，近藤久雄，コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の新開発，第 77 回応用物理学会秋季学術講演会，2016 年 09 月 13 日～16 日，朱鷺メッセ（新潟）。

他 13 件

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.mns.kyutech.ac.jp/~odamasa/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：近藤 久雄

ローマ字氏名：KONDO HISAO

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：理工学研究科（理学系）

職名：講師

研究者番号（8桁）：70274305