

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02578

研究課題名(和文) 界面エンジニアリングによる高効率青色発光半導体量子ドットの合成とキャリア素過程

研究課題名(英文) Synthesis and elementary carrier processes of highly efficient blue-emissive semiconductor quantum dots by interfacial engineering

研究代表者

玉井 尚登 (TAMAI, Naoto)

関西学院大学・理学部・教授

研究者番号：60163664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：質の高い青色領域の半導体量子ドット(CQDs)の開発を目指して、種々の材料を用いCQDsのコロイド合成を行った。励起子素過程の解析のため、紫外領域まで測定可能なフェムト秒分光法を開発した。青色領域のCQDsとして、短鎖アルキル基を持つ亜鉛源から発光量子収率の高いZnSe CQDsを合成できた。また紫外域に発光を持つ一次元量子閉じ込めZnSe NPLsと、CdSe NPLsのカチオン交換によりZn系Cd_{1-x}Zn_xSe青色発光NPLsを合成した。青色発光CQDsとNPLsの励起子ダイナミクスをフェムト秒分光により解析し、オージェ再結合などの多励起子相互作用と粒径および組成の関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

青色領域に発光を示す半導体CQDsは、次世代半導体EL材料の素材として期待されており、質の高いCQDs合成が重要である。本研究では種々の青色発光CQDsのコロイド合成を試み、短鎖アルキル基を持つ亜鉛源を用いると質の高いCQDsが得られること、発光バンド幅の狭いZn系Cd_{1-x}Zn_xSe青色発光NPLsをCdSe NPLsのカチオン交換により合成できることを示した。また、多励起子の関与するオージェ再結合やホットキャリア緩和、ZnSe CQDs発光の温度依存性を解明した。これらの研究は、青色発光半導体ナノ結晶の基本的な光学特性の解明だけでなく、LED開発に於いて重要な基盤となる。

研究成果の概要(英文)：For the development of high-quality semiconductor quantum dots (CQDs) in the blue region, we prepared several CQDs using various materials by colloidal synthetic methods. In addition, femtosecond pump-probe spectroscopy capable of measuring up to ultraviolet region was developed to analyze the elementary exciton dynamics of CQDs by a nonlinear crystal out of phase matching condition. It was found that highly luminescent ZnSe CQDs were synthesized by using a zinc source with a short alkyl chain. We also synthesized one-dimensional quantum confinement materials such as ZnSe nanoplatelets (NPLs) with an emission in the ultraviolet region and blue-emitting Zn-based Cd_{1-x}Zn_xSe NPLs by cation exchange of CdSe NPLs. We analyzed the exciton dynamics of blue-emitting CQDs and NPLs by femtosecond transient absorption spectroscopy, and examined the relationship between multiple exciton interactions such as Auger recombination and nanocrystal size and/or composition.

研究分野：物理化学

キーワード：半導体量子ドット 半導体ナノプレートレット 青色発光 多励起子過程 オージェ再結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまで我々は、コロイド合成方法を用いて II-VI 族化合物半導体量子ドット CdX CQDs ($X = S, Se, Te$) やコアシェル CQDs, ナノロッド CNRs, ナノプレートレット CNPLs, ペロブスカイトナノ結晶, およびこれら半導体ナノ結晶と金属ナノ粒子や分子系との複合体等(図1)を合成し, その光物性とキャリア移動を時間分解レーザー分光・単一粒子分光により解析してきた。これらのナノ結晶に特有な光物性や光電変換の基礎となる新しい知見, 特にキャリア増幅やオージェ再結合, 高励起状態からのホットキャリア移動と量子閉じ込めの次元性との関係, コアシェル CQDs のホール移動と荷電励起子の振る舞いなど, 多くの知見を得てきた。しかしこれまでの研究は, 世界的に見ても可視～近赤外領域に吸収・発光波長を持つものが主である。時間分解レーザー分光も OPA 等を用いて励起出来る可視領域の半導体 CQDs に関するものが多い。青色領域に発光を持つ CQDs は, 以下のような問題を抱えている。

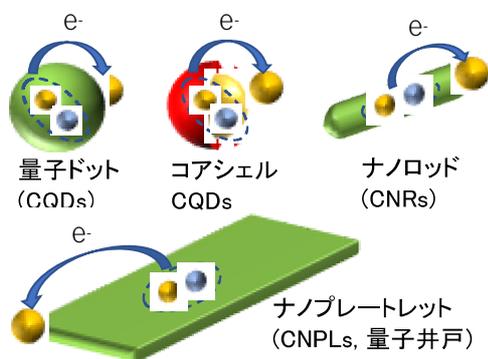


図1. コロイド合成法による種々の半導体ナノ結晶複合体とキャリア移動

(1) 青色発光を示す質の高い CQDs の開発は遅れている。CdSe や CdTe CQDs で粒径を 2 nm 程度まで小さくすると青色領域の発光が得られるが, 表面の割合が増えるので欠陥発光が増加し, 発光量子収率が数%以下まで小さくなる。また, 小さなサイズの CQDs をコアにしてコアシェル CQDs を合成するのは難しい。

(2) 応用では Cd フリーな CQDs が望ましく, E_g を考慮すると II-VI 族 ZnX ($X = S, Se, Te$) CQDs, および III-V 族 GaY ($Y = N, P$) CQDs 等が候補として考えられる。しかし, 従来の ZnX CQDs は発光量子収率が数%以下と低く, 励起子の振る舞いは解析されておらず未解明である。

(3) 青色領域に発光を持つ CQDs は, 定常光の吸収・発光スペクトル, 発光寿命程度しか測定されていないものが多く, オージェ再結合や荷電励起子の振る舞いなどの基本的なキャリア素過程は研究されていない。

2. 研究の目的

以上の様な経緯を踏まえ, 本研究ではまず質の高い三次元量子閉じ込めの青色発光 ZnX CQDs をコロイド合成すると共に, シェルのポテンシャル勾配を制御した Zn 系コアシェル CQDs, Ga 系コアシェル CQDs を合成する。また, 発光のバンド幅が CQDs に比べて狭い, 一次元量子閉じ込めの $ZnSe$ 系 CNPLs の合成を試みる。これらの半導体ナノ結晶における多励起子過程のオージェ再結合やホットキャリアの緩和ダイナミクスなどの光特性を, 紫外～近赤外フェムト秒ポンプ-プローブ分光, ピコ秒発光分光で解析する。さらに, 青色発光 CQDs の発光の温度依存性等も解析する。

この様な研究は, 基礎研究として重要なだけでなく, キャリアの有効利用や青色発光の LED への応用という観点から重要な基盤となると考えられる。

3. 研究の方法

青色発光 ZnX CQDs の合成は, 溶液中で高温加熱を必要とするコロイド合成法を用いて行う。合成過程で, 試薬の注入速度を調整しながら行う flow injection 法や, 炭素鎖長の異なる亜鉛源

を用いて CQDs 合成の条件検索を行う。ZnX CQDs にシェルを巻いたコアシェル CQDs 合成も実施する。さらに、一次元量子閉じ込めの ZnSe 系 CNPLs の合成も試みる。CNPLs の発光スペクトルは、そのバンド幅が主に厚みで決まるので、サイズ分布に余り依存せず CQDs に比べて狭い発光スペクトル幅が期待できる。ZnSe 系 CNPLs で厚み制御が難しい場合、510 nm 付近に励起子発光を持つ 4 層 CdSe CNPLs の Cd を Zn にカチオン交換した $Cd_{1-x}Zn_x$ Se CNPLs を合成する。Zn の割合が増加するにつれ、励起子発光が短波長シフトすると予想される。

合成した半導体ナノ結晶の形状観察と元素組成は、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM), エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて行い、組成分析は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて解析する。これらの半導体ナノ結晶の励起子緩和素過程, 多励起子ダイナミクスは, ピコ秒発光分光およびフェムト秒過渡吸収分光を利用する。青色発光 CQDs ないし CNPLs に対応させるために, 紫外励起, 紫外~近赤外プローブの分光システムを構築する。

4. 研究成果

(1) 紫外~近赤外フェムト秒ポンプ-プローブ分光の構築

フェムト秒 Ti:S レーザーをベースとする可視領域 OPA に倍波結晶を取り付け, 紫外領域まで励起波長を拡張した。またレーザーの PC セルやパルス圧縮回折格子の交換・最適化を行い, 30% 以上の出力アップと安定化, および OPA システムの最適化を行った。更に, 観測系分光器にプレース波長 300 nm の回折格子を用い白色光の紫外領域における検出効率を上げた。また回転型 CaF_2 基板を用いて白色光を発生させたが, 揺らぎを防ぐ事が難しく回転精度を大幅に上げる必要があった。そこで第 2 高調波 (400 nm) と非線形結晶を用い, 位相整合条件からずらして白色光発生を試みた。その結果, 安定性の面で非線形結晶による白色光が優れている事がわかった。

(2) 青色発光 CQDs の合成とキャリア素過程の解析

ZnSe CQDs をフローインジェクション法により合成した。種々の検討の結果, 亜鉛源の種類が質の高い CQDs 合成に重要である事が分かった。長鎖アルキル基を持つオレイン酸亜鉛, ミリスチン酸亜鉛などよりも短鎖アルキル基を持つジエチル亜鉛を用いると, 400 nm 付近の 1S 遷移に由来する吸収ピークがより明確となり, 質の高い ZnSe CQDs が合成できる事が明らかとなった。発光スペクトルも, 短鎖アルキル亜鉛を用いると半値全幅が 50 ~ 100 nm 程度から 20 nm 程度までと非常に狭くなり, 発光量子収率も数% 程度から 30% 以上へと大幅に改善された (図 2)。これらの励起子ダイナミクスをフェムト秒ポンプ-プローブ分光により解析すると, 亜鉛源の炭素鎖長が短いほど長い励起子寿命が観測された。亜鉛源の炭素鎖長が長い場合, 1 ps 以内の極めて短い励起子寿命が観測された (図 3)。炭素鎖長の短いジエチル亜鉛から合成した ZnSe QDs は, 375 nm 付近の 1S ブリーチが 500 ps でも十分残っており, 470 nm 以降の欠陥に由来する吸収も僅かである。これらの結果はそれぞれの試料の発光量子収率と対応している。こ

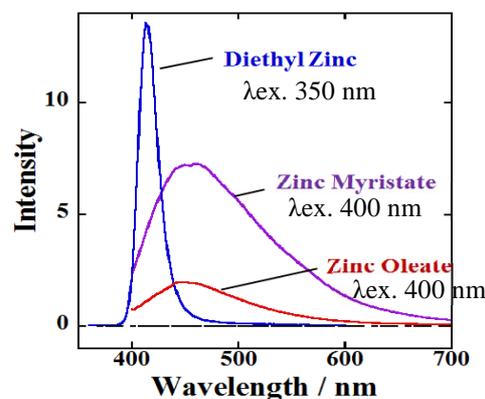


図 2 異なる亜鉛源を用いて合成した 3 つの ZnSe QDs の発光スペクトル

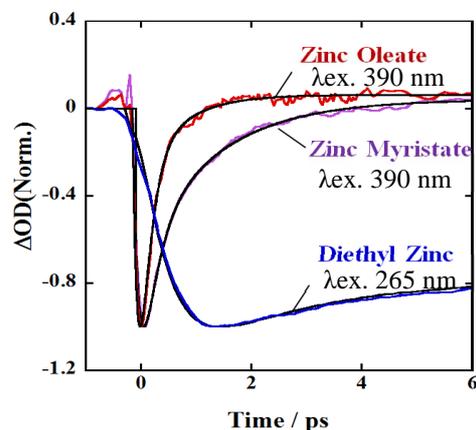


図 3 亜鉛源の異なる 3 つの ZnSe QDs の 1S ブリーチにおける励起子ダイナミクス

れから、励起子寿命に及ばず欠陥の存在が示唆され、炭素長の短い亜鉛源の有用性が示された。ZnSe CQDsの1Sブリーチダイナミクスの励起光強度依存性の解析からZnSe CQDsのAuger再結合の時定数 τ_{Auger} を求め、粒径(D)依存性を解析した(図4)。その結果、 τ_{Auger} は粒径のほぼ3乗に比例し、CdTe CQDsやCdS CQDsのAuger再結合のD依存性とは異なるが、CdSe CQDsとほぼ同じD依存性を示すことがわかった。これは、Auger再結合によって高励起状態に上がったキャリアの終状態の状態密度が、体積に比例する事を示唆している。

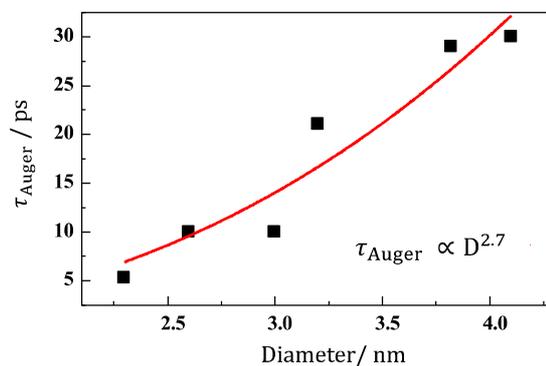


図4 . ZnSe QDs の Auger 再結合時定数の粒径依存性

ZnSe CQDs以外の青色発光を示すCQDsとしてZnSe CQDsファミリーのZnTe CQDsに着目し、ZnSeと同様に亜鉛源としてジエチル亜鉛を用い合成した。しかしながら、種々の条件探索にもかかわらずZnTe CQDsの発光量子収率は1%以下と非常に低かった。そこで、ZnSeTe CQDs、コアシェルZnSeTe/ZnS CQDsをコロイド合成した。しかし、ZnSeTe CQDsの発光量子収率は高々数%であり、コアシェルCQDsでもその倍程度にしかならず、フェムト秒過渡吸収分光においても数psの速い励起子緩和が観測された。

II-VI族以外の青色発光CQDsとして、InP CQDsにGaを添加したInGaP CQDsに着目した。バンドギャップ (E_g) が1.35 eVのInPに対して、GaP ($E_g = 2.26$ eV) を合金化したInGaPは青色発光を示すCQDsとして重要であり、その合成と励起子素過程の解明を行った。まず、InP CQDs合成において、Zn添加によりリン前駆体の反応性を制御し径分布の狭いIn(Zn)P CQDsを合成した。また合成時にGa源としてGallium (III) acetylacetonateを添加し、Ga量の異なる $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Zn})\text{P}$ CQDs、およびZnSをシェルとするコアシェル $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnS}$ CQDsを合成し、TEM、PXRD、ICP-AESにより構造解析と構成元素の量論比を算出した。その結果、得られた全てのQDsが閃亜鉛鉱構造であり、Gaの添加量と共にPXRDが高角度側に偏移していることから、InGaP CQDsは合金化している事が明らかになった。また、CQDsの粒径はGa量にかかわらずほぼ同一であるが、励起子吸収はGaの添加量が増えるにつれて青方偏移し、発光極大波長も同様の偏移を示した(図5)。発光量子収率は、InGaP CQDsで4%程度、コアシェルInGaP/ZnS CQDsで7%程度であり、条件探索によっても大幅な収率増加には至らなかった。

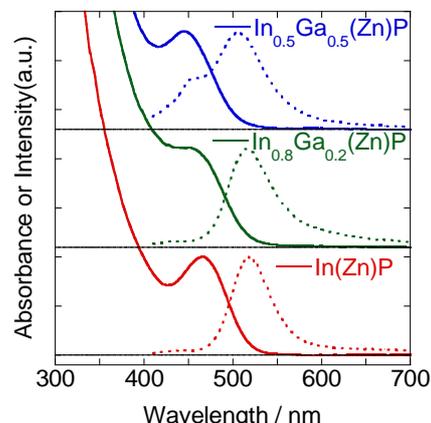


図5 .InGaP系 CQDsの吸収(実線)・発光(点線)スペクトル

フェムト秒過渡吸収分光の解析(図6)から、InGaP系CQDsのトラップ状態は、励起電子がバンド端に緩和してから生成するのではなく、高励起状態から生成すること、また多励起子によるオージェ再結合は、粒径が変わらないにもかかわらずIn(Zn)P CQDsよりもGa含有InGaP CQDsでより速くなっており終状態の状態密度が関与している

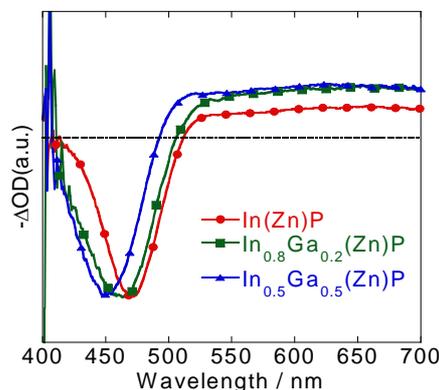


図6 . InGaP系 CQDsの過渡吸収スペクトル (10 ps, 400 nm 励起, 励起光強度 100 μW)

可能性などを解明した。

(3) ZnSeおよびCdZnSe CNPLsの合成とキャリア素過程の解析

一次元量子閉じ込めのZnSe CNPLsをコロイド合成し、この光学特性、励起子素過程、マルチエキシトンダイナミクスを時間分解分光で解析した。合成したZnSe CNPLsのサイズは、短軸が20 nm以下、長軸が100 nm近くあり、紫外領域の345 nmに励起子吸収を持ち、発光量子収率は1%程度であった。過渡吸収ダイナミクスから、ZnSe CNPLsの励起子寿命は短く、ほぼ10 ps以内に緩和することがわかった。種々の表面処理、配位子交換を試みたが、発光量子収率を増加させる事が出来なかった。

質の高いZn系青色発光CNPLsを合成する為に、4層CdSe CNPLsのCdをZnにカチオン交換(図7)し、 $Cd_{1-x}Zn_xSe$ CNPLsを合成した。その結果、Znの割合が増えるにつれ励起子吸収が短波長にシフトし、発光波長もCdSe CNPLsの512 nmから、Zn 69%で477 nm、92%で436 nmにシフトした(図8)。

しかし、カチオン交換の過程で、CNPLsサイズが15~20%程度小さくなると共に、発光量子収率もCdSe CNPLsに比べ90%以上のZn交換で約1/10まで減少した。カチオン交換の過程で、CNPLs表面が部分的に削られ、表面欠陥が増加して発光量子収率が低下したものと考えられる。一方、 $Cd_{1-x}Zn_xSe$ CNPLsの多励起子相互作用によるAuger再結合の時定数は、CdSe CNPLsのAuger再結合の体積スケール則から予想される値よりもかなり短くなった。キャリアのmobilityが関係している可能性があるが、その要因の解明は今後の課題である。

(4) ZnSe, ZnSe/ZnS C/S CQDs発光の温度依存性

ZnSe QDsの高分子マトリックスないし石英板上にドロップキャストしたCQDフィルム、およびZnSe/ZnS

C/S CQDs溶液の発光スペクトルの温度依存性を測定した。温度上昇と共に発光スペクトルは赤方偏移し、その強度は減少した。またそれに伴ってスペクトルの半値幅が広がった。赤方偏移はVarshniの関係式によって解析できた。FWHMの広がり、励起子と音響フォノンおよびLOフォノンとの結合によってよく説明できた。温度依存の発光強度の解析から、青色発光CQDsの無輻射プロセスを明らかにした。

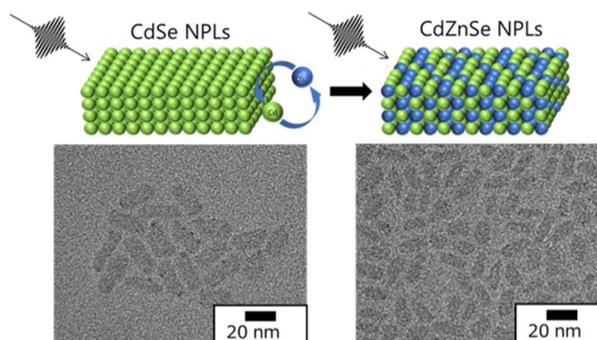


図7. CdSe CNPLsのカチオン交換によるCdZnSe CNPLsの合成とTEM像(左: CdSe CNPLs, 右: $Cd_{0.08}Zn_{0.92}Se$ CNPLs)

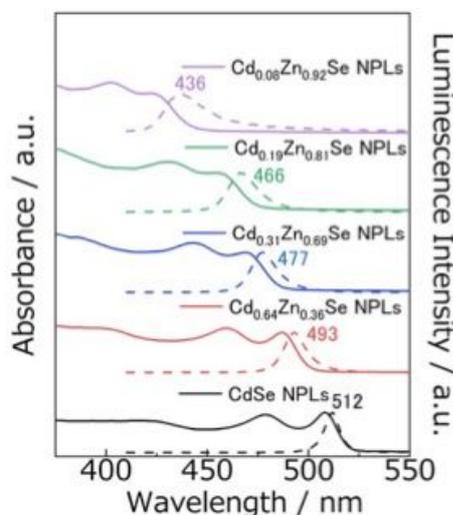


図8. カチオン交換したCdZnSe CNPLsの吸収・発光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 L. Wang, S. Takeda, R. Sato, M. Sakamoto, T. Teranishi, N. Tamai	4. 巻 6
2. 論文標題 Morphology-Dependent Coherent Acoustic Phonon Vibrations and Phonon Beat of Au Nanopolyhedrons	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 5485 - 5489
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.0c05806	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14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. TAGA, K. TSUJI, D. EGUCHI, N. TAMAI
2. 発表標題 Hot Electron Transfer Dynamics of CdSe/ ZnS Quantum Dots-Fullerene Systems
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北島弘貴, 江口大地, 玉井尚登
2. 発表標題 青色発光を示すカドミウムフリー量子ドット InGaP QDsの合成と励起子素過程の研究
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江口大地, 玉井尚登
2. 発表標題 ZnSe/ InP/ZnSe球状量子井戸の合成と励起子ダイナミクス
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仲敷直樹, 江口大地, 玉井尚登
2. 発表標題 半導体量子ドット - ポルフィリン誘導体複合系の励起子ダイナミクス
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021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 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲田一輝, 江口大地, 玉井尚登
2. 発表標題 InP系ナノ結晶の励起子素過程に及ぼす界面ポテンシャルの影響
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 多賀 佑樹, 江口 大地, 玉井 尚登
2. 発表標題 CdSe/ZnS 量子ドット-フラ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102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東 優斗, 玉井 尚登, 江口 大地
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と励起子素過程の研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Tamai, D. Eguchi, Y. Tsuji, S. Kori, T. 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

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春期年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加古稜人・江口大地・玉井尚登
2. 発表標題 CdSe ナノプレートレットのホット電子緩和の溶媒依存性
3. 学会等名 日本化学会第101春期年会 (2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾野豪輝・江口大地・玉井尚登
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春期年会(2021)
4. 発表年 2021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101春期年会(2021)
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 QDs 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春期年会(2021)
4. 発表年 2021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
---------	---------