

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400309

研究課題名(和文) 時間分解スピン回転をプローブとした高速電子移動の研究

研究課題名(英文) Study of fast electron transfer probed by time-resolved spin rotation

研究代表者

舛本 泰章 (MASUMOTO, Yasuaki)

筑波大学・数理物質系(名誉教授)・名誉教授

研究者番号：60111580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：室温で電荷受容体と共にあるCdS量子ドット中の電子スピンの回転を時間分解ファラディ回転により研究した。電子スピンの回転はファラディ回転信号中に振動成分を持ち、磁場に比例した振動周期は電子のg因子 $=1.965 \pm 0.006$ を与えた。非振動成分は、励起子から出現し、正孔受容体があると減衰が速くなった。CdS量子ドットがTiO<sub>2</sub>電子受容体に結合すると電子スピンの回転信号は増強されスピン緩和時間は室温でも $T_2^*=450$ psまで長く続いた。電子スピンの回転は正のトリオンへの光励起遷移により開始される。これらの結果は過渡的に正孔をドーピングすると量子ドット中の電子スピンの回転信号が増強されることを明確に示す。

研究成果の概要(英文)：We studied the spin rotation of electrons in CdS quantum dots (QDs) and CdS QDs with charge acceptors by means of time-resolved Faraday rotation (TRFR) at room temperature. The electron spin rotation had an oscillatory component in the TRFR signal and the oscillation frequency proportional to the magnetic field gave a g-factor of the electrons of  $1.965 \pm 0.006$ . The non-oscillatory component came from the population of excitons and showed an additional decay in CdS QDs with hole acceptors. The electron spin rotation signal was largely enhanced and lasted for a spin coherence time of  $T_2^*=450$  ps in CdS QDs tethered to TiO<sub>2</sub> electron acceptors, where the spin initialization was triggered by the positive trion transition. These results give clear evidence that the electron spin rotation signal in QDs can be enhanced by transient p-doping.

研究分野：固体の光物性実験

キーワード：量子ドット 時間分解ファラディ回転 スピン トリオン

### 1. 研究開始当初の背景

半導体のエネルギーギャップの2倍を超えるエネルギーの高い(波長の短い)一光子から光生成された伝導帯中の高いエネルギーの電子が、伝導帯の底に散乱する際の余剰エネルギーを価電子帯の電子に与えて伝導帯に励起し、多励起子が生成する現象は、インパクトイオン化として知られている一般的に起きる現象である。バルク半導体ではわずかな効率でしか起きないが、量子ドットでは狭い空間に閉じ込められた電子間の相互作用が極めて大きく、インパクトイオン化は高効率に起きる。多励起子生成が高効率におこる量子ドットから透明導電性半導体、導電性ポリマーや電解質に電子と正孔を分離して効率良く取り出せれば、一光子から一励起子が生成することを基本とする太陽電池の効率の限界を超えることができる。

量子ドットで高効率多励起子生成が実証され、高効率の光電変換が期待できる量子ドット太陽電池における焦眉の問題は、量子ドット中に生成された電子・正孔対から、電子と正孔を分離して電極に導く過程の高効率化である。電子移動には変換効率11%を超えた色素増感太陽電池(格段に広い表面積を有するポーラス透明導電性半導体TiO<sub>2</sub>に色素を吸着させて電子移動の効率を上げるGrätzelセル)で用いられる方式が有望で、正孔移動には導電性ポリマーか電解質が利用できる。高効率の電子・正孔取り出しには、光生成電子・正孔対の発光再結合や非輻射消滅に比べて高速の電子・正孔移動が必要であり、主に時間分解過渡吸収法により量子ドットからポーラス透明導電性半導体TiO<sub>2</sub>への電子移動が明らかにされてきた。更に磁場下で時間分解フェムト秒ファラディ回転法により、電子と正孔の異なるg因子に比例したスピラーモア周波数を用いて、電子と正孔が分離して移動する過程を別々に超高速にリアルタイムに観測できれば、電子・正孔移動を高速化する材料にフィードバックし電子・正孔移動の高効率化を促進することができる。

### 2. 研究の目的

一光子から多電子・正孔対への高効率の光電変換が期待できる量子ドット太陽電池では、量子ドット中に光生成された電子・正孔対が、電子と正孔に分離して電極に移動する過程の高速化・高効率化が焦眉の問題である。光生成電子・正孔対の発光再結合や非輻射減衰に比べて高速の電子・正孔移動は高効率の電子・正孔取り出しを意味する。本研究の目的は、量子ドット(図1中の小球)中に光生成された電子・正孔対が分離して、リンカー単分子(図1(b)中の小球と一部のみ示された大きな球をつなぐジグザグ線)-両端にチオール基とカルボキシル基を持つ3-mercaptopropionic acid (MPA; HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH)-を通して化学結合したポーラス透明導電性TiO<sub>2</sub>半導体(図1(b)中の一

部のみ示された大きな球)と導電性ポリマー(図1(c)中の小球の周りの分子)に移動する過程を、フェムト秒時間分解ファラディ回転法により電子と正孔の運動を分離して超高速にリアルタイムに観測し、電子と正孔の移動のダイナミクスを可視化する方法論を確立する。

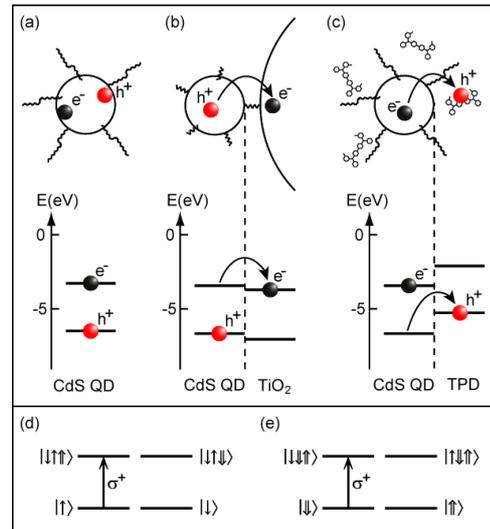


図1

### 3. 研究の方法

一光子から多電子・正孔対への高効率の光電変換が期待できる量子ドットから高速・高効率の光起電力を取り出す過程を可視化するために、フェムト秒の時間分解分光を駆使して量子ドットと単分子結合した透明導電性半導体との間の高速電子移動、量子ドットから導電性ポリマーへの高速電子・正孔移動の研究を行う。高感度フェムト秒時間分解ファラディ回転法の時間分解スピラーモアを用いて、電子の移動と正孔の移動を分離してリアルタイムに観測する方法論を確立する。本研究では(1)化学合成による量子ドットの作製と評価、(2)量子ドットと透明導電性半導体や導電性ポリマーとの間の高速電子移動の研究を互いに連動し、フィードバックさせながら研究する。

本研究の結果、電子・正孔移動を超高速・リアルタイムに観測して電子・正孔移動を高速化する材料研究にフィードバックし、電子・正孔移動の高効率化を促進できる。この手法は量子ドット太陽電池の効率向上において標準的な方法論となると期待され、光電変換の高効率化、電子・正孔移動を高速化する組み合わせを探る指導原理を与える。

### 4. 研究成果

化学的に生成された量子ドットへの電子や正孔のドーピングは、重要な課題である。従来はタイプII型のシェルを形成することによってのみ電子や正孔のドーピングが行われていたが、本研究では量子ドットの表面に電荷アクセプター(受容体)を化学的に結合

させたり(図1(b))、配置したりする(図1(c))ことで光励起後に過渡的に量子ドットへ電子や正孔のドーピングを行い、これを時間分解ファラディ回転信号の強度により電子と正孔の異なるスピン回転周波数を利用して電子か正孔かを同定してドーピングの程度を調べることに成功した。量子ドット中に電子が存在すると、室温・横磁場中でフェムト秒時間分解ファラディ回転信号中に、電子スピンの回転を反映した振動構造が観測される。ファラディ回転信号中の非振動成分は、正孔スピンの強い方向異方性を反映して励起子のスピン分極と同定され、図1(a)に示されるCdS量子ドットのファラディ回転信号(図2中の(a))に比べてCdS量子ドット・電荷アクセプター(受容体)複合系のファラディ回転信号ではわずかに減衰が速くなり量子ドット・正孔アクセプター(受容体)複合系では大きく減衰が速くなる(図2中の(c))。図1(b)に示されるように量子ドットが分子リンカーを介してTiO<sub>2</sub>電子アクセプター(受容体)に結合しているときには電子スピンの回転信号は増強されスピン緩和時間は室温でもT<sub>2</sub>\*=450psまで長くなる(図2中の(b))。このとき、CdS量子ドット中に光励起された電子・正孔対から電子のみがTiO<sub>2</sub>に移り、励起レーザーパルス列の次のレーザー光パルスが量子ドットを励起したときまでかなりの数の量子ドット中に正孔が残留し、この中に電子1つと互いに反平行なスピンをもった2つの正孔が結合した正のトリオンが形成される(図1(e))。正のトリオンのスピンと同じとなる電子スピンの回転は前の光励起の後に残留した正孔から正のトリオンへの光励起遷移により開始される。量子ドットを光励起後に過渡的に正孔をドーピングすることで電子スピンの回転信号を増強することが示された。

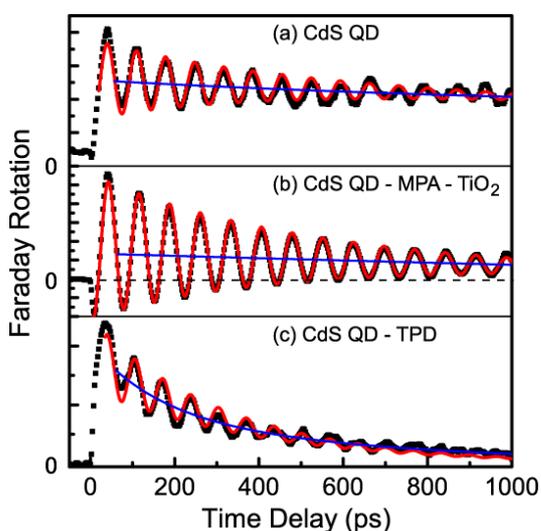


図2

## 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4件)

Michio Ikezawa, Liao Zhang, Yoshiki Sakuma, Yasuaki Masumoto: "Quantum interference of two photons emitted from a luminescence center in GaAs:N", Applied Physics Letters, 査読有, 110, 2017, 152102-1-4.  
DOI: 10.1063/1.4979520

Yasuaki Masumoto, Hikaru Umino, Jianhui Sun and Eri Suzumura: "Enhanced electron spin rotation in CdS quantum dots", Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 17, 2015, 25278-25282.  
DOI: 10.1039/c5cp04256a

Pengtao Jing, Wenyu Ji, Xi Yuan, Songnan Qu, Renguo Xie, Michio Ikezawa, Jialong Zhao, Haibo Li, Yasuaki Masumoto: "Ultrafast Carrier Dynamics and Hot Electron Extraction in Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals", Applied Materials & Interfaces, 査読有, 7, 2015, 7938-7944.  
DOI: 10.1021/am5091148

Jianhui Sun, Michio Ikezawa, Xiuying Wang, Pengtao Jing, Haibo Li, Jialong Zhao, Yasuaki Masumoto: "Photocarrier recombination dynamics in ternary chalcogenide CuInS<sub>2</sub> quantum dots", Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 17, 2015, 11981-11989.  
DOI: 10.1039/c5cp00034c

[学会発表](計8件)

王若曦, 池沢道男, 山田雄太, 佐久間芳樹, 武田寛之, 池田直樹, 杉本喜正, 迫田和彰, 舛本泰章: "等電子トラップを埋め込んだフォトリック結晶共振器による単一光子発生と発光寿命制御", 日本物理学会 第72回年次大会, 2017年3月17日 - 20日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

王若曦, 池沢道男, 山田雄太, 佐久間芳樹, 武田寛之, 池田直樹, 杉本喜正, 迫田和彰, 舛本泰章: "フォトリック結晶共振器による単一等電子発光中心の発光寿命制御", 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日 - 17日、パシフィコ(横浜神奈川県横浜市)

Michio Ikezawa, Liao Zhang, Yoshiki Sakuma, Yasuaki Masumoto: "Study on coherence time and indistinguishability of

single photons from nitrogen impurity centers in GaAs”, 9th International Conference on Quantum Dots (QD 2016), 2016年5月22日~27日, 韓国濟州島

山田雄太, 張遼, 池沢道男, 武田寛之, 池田直樹, 杉本喜正, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "フォトリック結晶共振器に埋め込まれた等電子トラップからの非古典光発生", 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月19日, 北海道大学(北海道).

張遼, 池沢道男, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "発光エネルギーの揃った GaAs 中の窒素発光中心の位相緩和", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014年9月10日, 中部大学(愛知県)

山田雄太, 張遼, 池沢道男, 武田寛之, 池田直樹, 杉本喜正, 佐久間芳樹, 迫田和彰, 舛本泰章: "等電子トラップを埋め込んだフォトリック結晶共振器の光学特性", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014年9月10日, 中部大学(愛知県).

Y. Masumoto, J. Sun, H. Umino, E. Suzumura: "Fast charge transfer from quantum dots for solar cells", ICPS2014 (32nd International Conference on the Physics of Semiconductors), 2014年8月14日, Austin, TEXAS, USA.

Y. Masumoto, A. Murakami, H. Umino, S. Tomimoto: "Trion Resonant Kerr Rotation in ZnO:Ga", ICPS2014 (32nd International Conference on the Physics of Semiconductors), 2014年8月12日, Austin, TEXAS, USA.

[図書](計2件)

舛本泰章:「量子ドットの基礎と応用」, 裳華房, 2015, 312.

舛本泰章(分担執筆):「発光の事典 基礎からイメージングまで」, 朝倉書店, 2015, 788 (248-254).

[その他]

舛本・池沢研究室ホームページ  
<http://www.px.tsukuba.ac.jp/~ikezawa/lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舛本 泰章 (MASUMOTO, Yasuaki)  
筑波大学・数理物質系(名誉教授)・名誉教授  
研究者番号: 60111580