

「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」

関西学院大学理学部化学科 江口 大地

## 1 研究の背景と目的

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) は近接する QDs 間の電子移動積分 (電子的相互作用) により一つの光子から複数の励起子 (電子-正孔対) が生成する多励起子生成 (Multiple Exciton Generation, MEG) の高効率化<sup>1</sup>や中間バンド形成<sup>2</sup>が理論的に予想されている。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、QDSLs における近接した QDs 間の電子的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。そこで本研究では、この QDs 間の電子的相互作用を『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電子的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で系統的な制御を行う。

## 2 研究方法・研究内容

本研究では、QDSLs における QDs 間の電子的相互作用の系統的に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  $\pi$  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<sup>3</sup>、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 間の電子的相互作用の系統的な制御を DAC による圧力印可で行う (図 1a)。QDSLs に圧力を印加することで、MEG の高効率化や中間バンドの形成といった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。課題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  $\beta$ -バリウムボ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。

印可圧力は、ガスケットに試料と同封したルビーの  $R_1$  線の蛍光波長により測定し、決定した (ルビー蛍光法、図 1b)<sup>4</sup>。本研究では、アンビルの形状の観点から、4 GPa まで圧力を印可した (印可圧力を高くすると、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)。

本助成期間では、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。

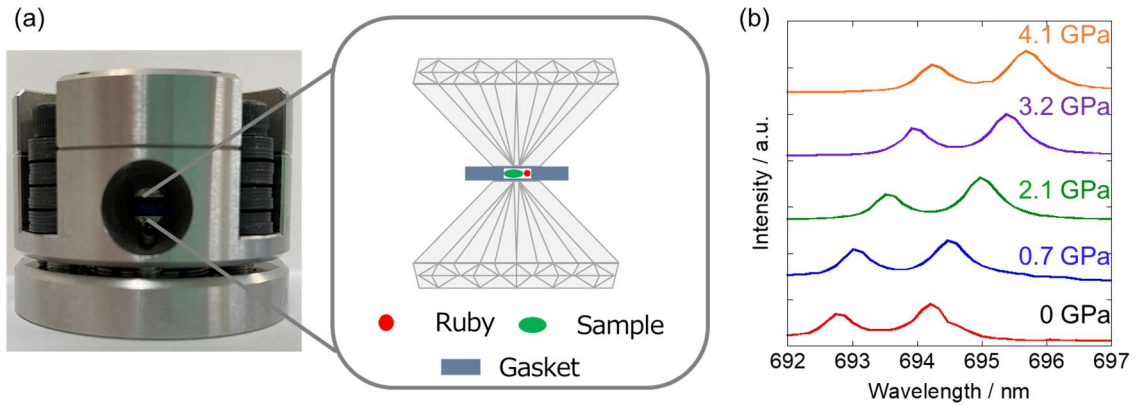


図 1. (a) ダイヤモンドアンビルセルの装置図と(b) 各圧力におけるルビーの発光スペクトル

### 3 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  $3.9 \pm 0.4$ 、 $3.7 \pm 0.6$  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)。圧力印加時の CdSe と CdTe QDs の光物性がどのように変化するかを定常光の発光スペクトル測定を行った。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))。この時の印可圧力を横軸、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

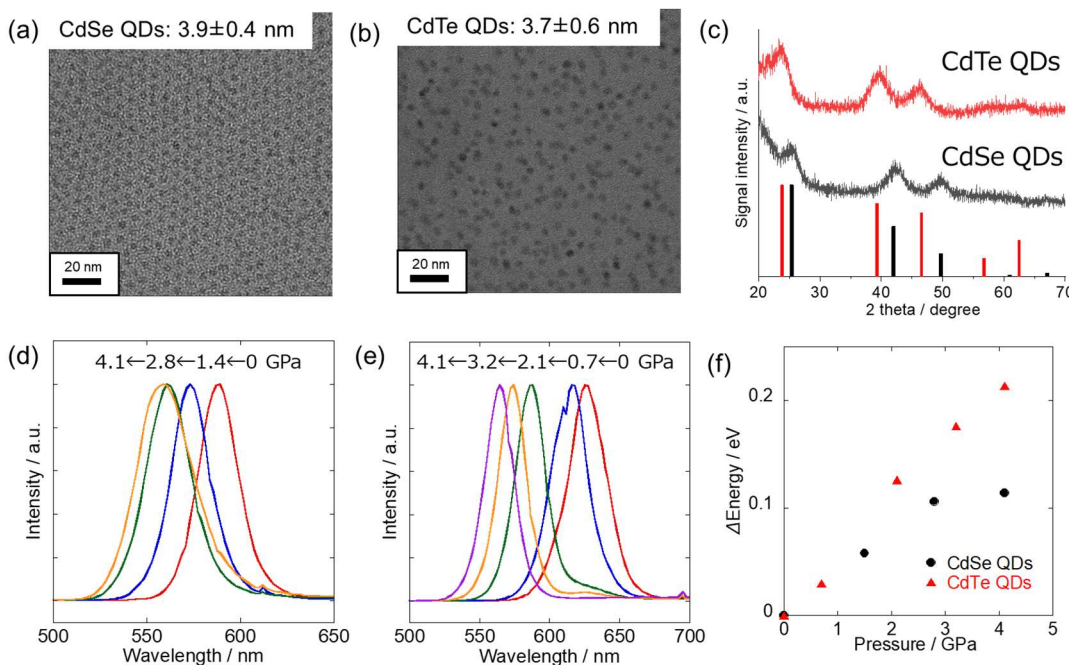


図 2. (a) CdSe QDs と (b) CdTe QDs の TEM 像。(c) 粉末 X 線回折測定の結果。縦棒はそれぞれ CdSe (黒) と CdTe (赤) の標準データを表している。(d) CdSe QDs と (e) CdTe QDs の各圧力における定常光の発光スペクトル。(f) 常圧と圧力印加時の発光極大エネルギー差のプロット図。

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(1)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、 $\epsilon$ は誘電率である。圧力印加により a) 粒径 (右辺第二項)もしくは b) 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。

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

a) 圧力印可による粒径の変化

QDs は式(1)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 の圧力印可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)<sup>5</sup>。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<sup>6</sup>。このことから圧力印可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。

b) 圧力印可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可すると、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<sup>7</sup>。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、圧力印可により 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。

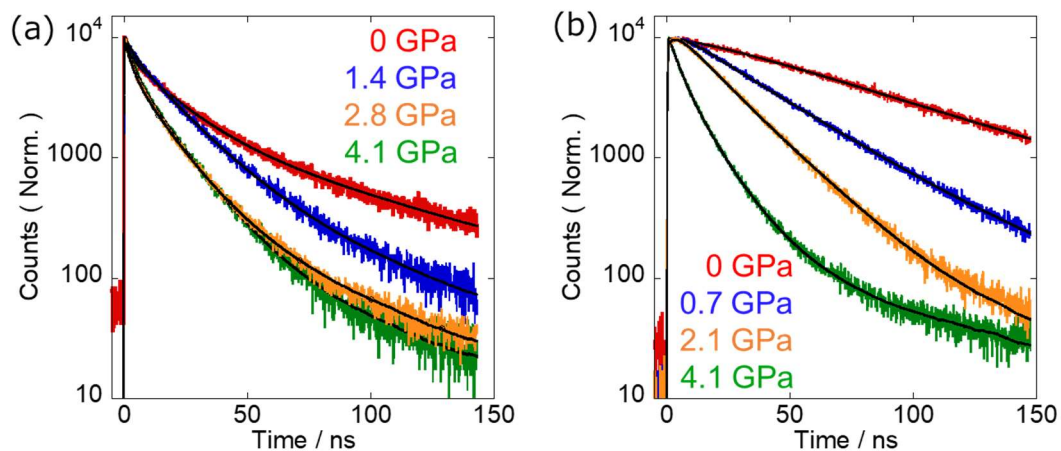


図 3. (a) CdSe QDs と (b) CdTe QDs の圧力印加時のピコ秒発光寿命測定結果 (励起波長: 415 nm、観測波長: 極大発光波長)

現在、本助成期間中に得た経験を基に、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、MEG や中間バンド形成といった光学測定の観察が可能となる。

#### 4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究の目的は QDSLs の QDs 間の電子的相互作用を系統に制御することで、発現する光物性を解明することである。QDs 間の電子的相互作用により MEG の高効率化や中間バンドの計算が予想されており、これは単接合太陽電池の変換効率の理論限界を超えることが期待されている。本研究の特色としては、材料設計に自由度があることが挙げられる。本研究では有機配位子としてポルフィリン誘導体に注目しているが、この他にもフタロシアニン、コラニュレン、スマネンがあり、半導体核にも粒径や形状、材料の種類といった自由度があり、これらの組み合わせを考慮すると無数の材料設計が可能となる。本研究で QDSLs の QDs 間の電子的相互作用を制御することで MEG の高効率化や中間バンドの形成が見出せた暁には、材料設計に多様な自由度があることから、理論限界を超える太陽電池の設計指針を提示することが可能になると考えている。

#### 参考文献

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