

半導体ナノ結晶固体の高密度集積と光物性探索

関西学院大学 理学研究科化学科 江口大地

Investigation of Optical Properties of Condensed Semiconductor Nanocrystals Solids

Daichi Eguchi

Graduate School of Science, Kwansei Gakuin University

半導体量子ドット(QDs)では、励起子はナノ空間に閉じ込められており、ホット電子の緩和はオージェ冷却を介して進行する。ホット電子の緩和過程はナノ結晶の大きさなどにより支配されることが常圧では明らかとなっている。圧力の印加はナノ結晶における元素間距離を制御する手法であり、ホット電子の緩和過程に影響を与える可能性がある。しかし、ホット電子緩和に及ぼす圧力の影響は未解明である。そこで本研究では、InP/ZnS QDsを合成し、ホット電子の緩和過程に及ぼす圧力の影響をフェムト秒過渡吸収分光測定により解析した。ホット電子の緩和速度は閾値圧力まで概ね一定であったが、それ以降では加速することが分かり、それは高励起状態からトラップへ捕捉されるためである。本研究で明らかとなったホット電子の緩和過程の圧力依存性は、光電変換材料の高効率化が期待されている半導体量子ドット固体の光物性を理解する礎となる。

In colloidal quantum dots (QDs), excitons are confined within nanoscale dimensions, and the relaxation of hot electrons occurs through Auger cooling. The behavior of hot electrons is evident under ambient pressure. Nanocrystal characteristics, including their size, are key to determining hot electron behavior because they serve as the stage. Applying pressure to materials can effectively modify this stage by providing a means to reversibly control interatomic distances. Unlike the behavior in ambient conditions, the pressure-dependent behavior remains unclear. In this study, InP/ZnS QDs were synthesized, and their pressure-dependent ultrafast carrier dynamics were analyzed using fs-transient absorption spectroscopy. The hot electron relaxation remained nearly constant with pressure up to ~ 2 GPa, suggesting constant interaction between electrons and holes. However, above this threshold, the hot electron relaxation was accelerated by trapping from higher excited states. This study contributes to establishing a fundamental understanding of the pressure-dependent behavior of hot electrons in QDs.

1. 序論

コロイド半導体量子ドット(QDs)は、ナノサイズの半導体であり、励起子が微小空間に閉じ込められているため、量子サイズ効果を発現する物質群である¹⁾。このQDsの周期構造である超格子(QDSLs)は、QDs単独とは異なる物性が発現する。QDSLsでは、近接するQDs間の波動関数の混成(量子共鳴)や^{2,3)}、一つの光子から複数の励起子が生成する多励起子生成の高効率化が起きる^{4,5)}。これらの物性発現のため、QDSLsは単接合太陽電

池における光電変換効率の理論限界であるショックレー・クワイサー限界を凌駕する材料として注目を集めている。この QDSLs としての物性が発現するためには、QDs 間の相互作用が鍵を握り、QDs 間の距離を制御する手法としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)による圧力印加が挙げられる。本助成期間では、QDSLs の協奏的光物性の圧力依存性を明らかにするために、まずは高圧下で協奏的光物性を測定可能な光学系を構築した。そして、InP 系コアシェル QDs における光物性の圧力依存性を解明した。この QDs 単独での光物性の圧力依存性は、QDSLs の協奏的光物性を理解する上で重要となる。本報告書では、この InP 系コアシェル QDs における励起子素過程の圧力依存性に関して詳述する。

2. 実験方法

2.1 合成と構造解析

InP/ZnS NCs はインジウム源として塩化インジウム、リン源としてトリスジエチルアミノホスフィンを用いて InP コアを合成し、そこへ ZnS をエピタキシャル成長させることで InP/ZnS NCs を合成した。InP/ZnS NCs の構造解析は透過型電子顕微鏡(TEM)観察、粉末 X 線回折(PXRD)測定、定常光の吸収及び発光スペクトルにより行った。

2.2 高圧下での物性評価方法

合成した InP/ZnS NCs への圧力印加は DAC により行った。ダイヤモンドのキュレット径は 700 μm 、ガスケットのホール径は 350 μm 、厚みは 250 μm である。印加圧力はルビー蛍光法により算出した。圧力印加時のフェムト秒過渡吸収分光測定は Ti:Sapphire レーザーの基本波を非線形光学結晶である β -バリウムボレート結晶を通して発生させた第二高調波を励起光(ポンプパルス)として用いた。この基本波を D₂O セルに集光し、白色光を発生させ、プローブパルスとし、ディレイステージによりポンプパルスと時間遅延かけサンプルに照射し、過渡吸収スペクトルを測定した。

3. 結果・考察

3.1 InP/ZnS QDsの構造解析

InP は CdSe に比べて共有結合性が高いため、構造相転移圧力が高いことが報告されている^{6,7)}。そのため、本研究では InP を用いた。市販の原料から、ホットインジェクション法により InP コアを合成し、ワンポットで ZnS シェルを形成した。QDs の形状や粒径分布は TEM 観察により解析した。InP 及び InP/ZnS QDs は擬球形であり、ZnS シェル形成前後で形状は維持していることが分かった。粒径分布は InP 及び InP/ZnS QDs でそれぞれ 2.4 ± 0.6 と 2.7 ± 0.6 nm であり、ZnS シェルを形成することで粒径が大きくなっていた(Figure 1a-b)。Figure 1c は定常光の吸収と発光スペクトルである。InP QDs では 550nm 近傍に励起子吸収が観測され、シェルを形成した InP/ZnS QDs でも観測されたことから、サイズ分布が大きく変化していないことが吸収スペクトルからも分かる。また、発光スペクトルは InP QDs では長波長領域にブロードな発光帯が観測されているのに対して、InP/ZnS QDs では 600nm 付近に極大発光波長を持っている。発光量子収率は InP/ZnS QDs では InP QDs に比べて 100 倍ほど上昇していることから、ZnS シェルが InP コアの欠陥サイトを保護しながらエピタキシャル成長したことが分かった。

圧力印加時の結晶構造を明らかにするために各印加圧力で PXRD 測定を行った(Figure

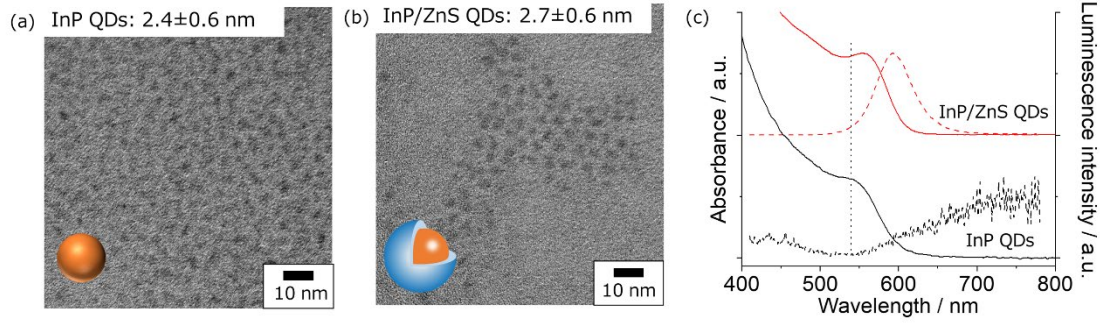


Figure 1. TEM images of (a) InP and (b) InP/ZnS QDs. (c) Steady-state absorption (solid lines) and luminescence (dashed lines, $\lambda_{\text{ex}} = 400$ nm) spectra of InP (black) and InP/ZnS (red) QDs under ambient conditions. The dotted line in Figure 1 c indicates the excitonic transition peak of InP QDs.

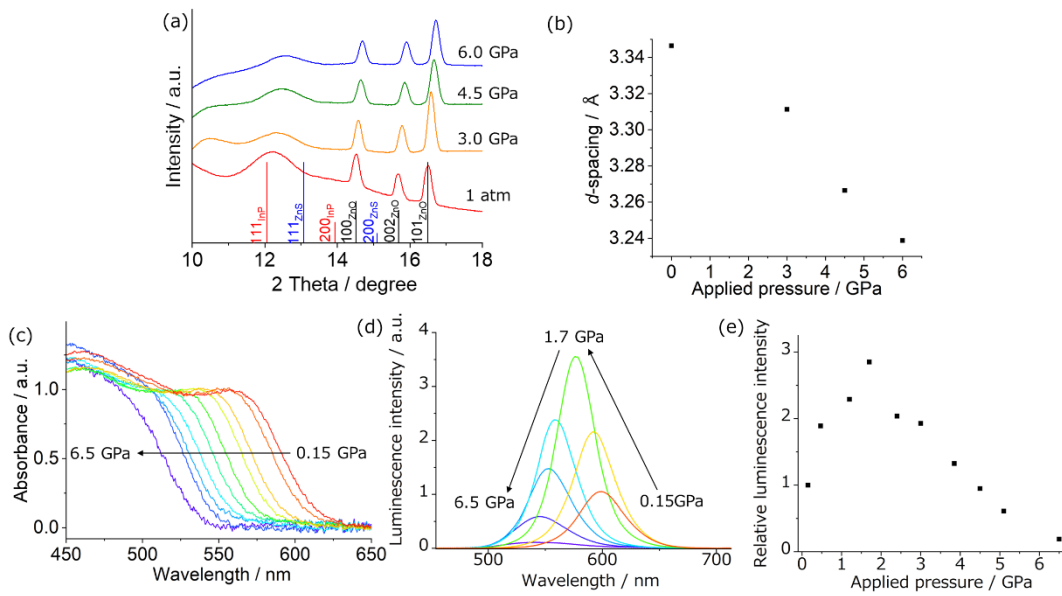


Figure 2. (a) PXRD patterns of InP/ZnS QDs at different pressures. The vertical bars in PXRD patterns represent the reference PXRD positions of the cubic phase of InP (red) and ZnS (red), and hexagonal phase ZnO (black) under ambient conditions. In PXRD measurements, ZnO was used as an internal standard. (b) Pressure dependence of the d -spacing of the first Bragg diffraction. Changes in the steady-state (c) absorption and (d) luminescence spectra under applied pressure. (e) Relative luminescence intensity at each applied pressure compared with that at 0.15 GPa.

2a)。まず、常圧では、InP 及び InP/ZnS は閃亜鉛鉱構造であった。圧力を印加することで、ピーク形状を維持したまま回折ピークは低角度側にシフトしていることから、4 配位の閃亜鉛鉱構造から 6 配位の岩塩構造への構造相転移は起きず、単位格子が縮むという事が分かった。得られたピークを擬フォークト関数でフィッティングおこない、格子定数の変化から圧力印加による粒径変化を見積もった所、 ~ 6 GPa の圧力印加で、格子定数は 3.2% ほど縮み、これは粒径が 2.7 から 2.6 nm へ減少した事に対応する。高压下での吸収スペクトルの変化を Figure 2c に示す。圧力を印加する事で、励起子吸収が短波長側へシフトする事が分かり、この圧力印加によるシフトを量子閉じ込めの式の観点より考察を行った。

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

この量子閉じ込めの式は、QDs の粒径が関与する項(右辺第二と三項)と関与しない項(右辺第一項)で構成されている。先行研究と比較すると、この吸収スペクトルの圧力印加によるシフトを粒径の変化だけで説明するのは困難である⁸⁾。バルクの InP は圧力の印加で、バンドギャップが増大する事が報告されている⁹⁾。以上の事から、上記のシフトは主にバルクのバンドギャップが変化した事によると考えられる。発光スペクトルも同様に、圧力を印加すると短波長側へシフトしたが、2 GPa 程度までは一度発光強度が上がり、それ以降の印加圧力では発光強度が減少し(Figure 2d-e)、この傾向は先行研究と同様であった。体積弾性率は InP で 72.3、ZnS が 77.1 GPa と ZnS の方が大きく、一方格子定数は InP の方が大きい(InP : 5.8710, ZnS : 5.400 Å)。この事からある閾値圧力までは、格子定数不整合率が減少し、その後再び増大する事が考えられ、第一原理計算より InP/ZnS QDs は 2 GPa までは、格子定数不整合率が減少する事が報告されている⁷⁾。そのため、得られた発光強度の圧力依存性はコアシェル界面での格子不整合率の観点から理解することができる。

パルス励起後の励起子の振る舞いはフェムト秒過渡吸収分光測定により解析を行った。Figure 3a-c は、InP/ZnS QDs のトルエン溶液の各印加圧力での fs-TAS の測定結果である。圧力を印加することで定常光の吸収スペクトルの結果と対応するように、ブリーチ信号も短波長側へシフトした。励起子吸収のブリーチ信号が観測され、パルス励起直後のブリーチダイナミクスを Figure 4a に示す。このブリーチダイナミクスの立ち上がり過程は、ホット電子の緩和過程に対応し、圧力を印加するとこの立ち上がりが徐々に早くなる事が分かった。圧力を印加すると電子構造が変化(バンドギャップの増大)するため、ホット電子の緩和速度(dE/dt)を算出し、Figure 4b にまとめた。ここからある閾値圧力までは、ホット電子の緩和速度は一定であった。QDs のホット電子の緩和過程は、オージェ冷却によって進行し(ホット電子の余剰のエネルギーがホールで移動する)、電子と正孔の相互作用の強さに支配される。ホット電子の緩和速度が変化しなかった事から、閾値圧力までは電子と正孔の相互作用の強さが変化しないという基礎物性が明らかとなった。この閾値圧力以降、ホット電子の緩和速度は加速したが、これは高励起状態からトラップへの捕捉されるためである(Figure 4d)。ホット電子緩和の時定数を k_{int} (バンド内緩和の速度定数)とすると、ホット電子の緩和の時定数(τ_{rise})は $1/k_{\text{int}}$ であらわすことができる。高励起状態からトラップへ捕捉される速度定数を k_{trap} とすると、その場合ホット電子の緩和の時定数はその和の逆数となる。閾値圧力以上ではコアシェル界面の格子不整合率が大きくなり(上記の発光スペクトルの圧力依存性の結果より)、ホット電子がトラップへ捕捉され、ブリー

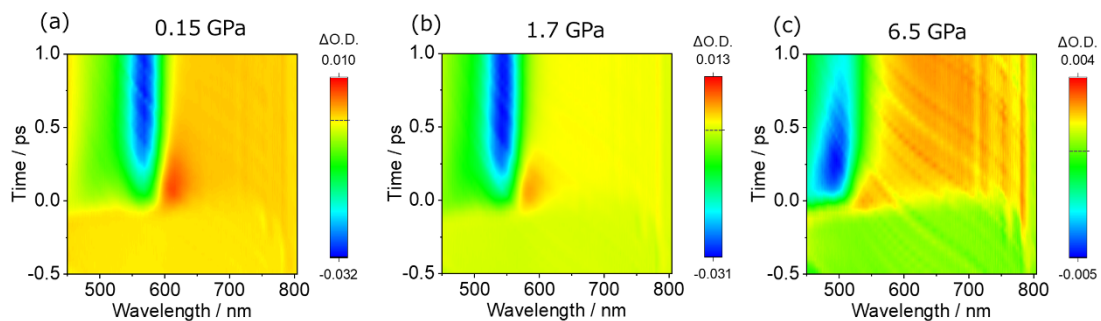


Figure 3. 2D fs-transient absorption color maps of InP/ZnS594 under applied pressures of (a) 0.15 GPa, (b) 1.7 GPa, and (c) 6.5 GPa. The dashed lines in the color-bars indicate the baseline.

一チの立ち上がりが早くなったと考えている。

得られた結果の一般性を確認すべく、コアの粒径がことなる InP/ZnS QDs を合成した (Figure 5)。これらを区別するために発光波長で InP/ZnS548, 576, 594 とした (上述の結

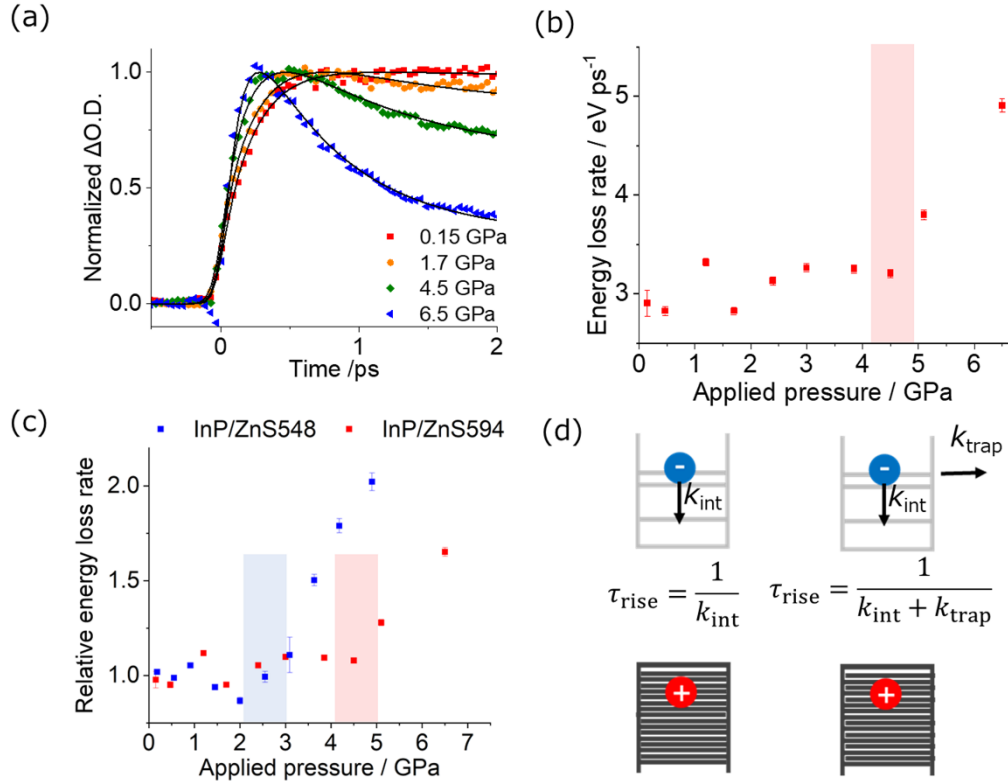


Figure 4. (a) Pressure-dependent bleach dynamics in the $1S_{3/2}(h)-1S(e)$ transition. For clarity, the baseline of the bleach dynamics at 6.5 GPa was shifted (Figure S16). Pressure dependence of energy loss rate of (b) InP/ZnS594 and (c) relative energy loss rate of InP/ZnS548 and InP/ZnS594. The blue and red colors indicate the pressures at which the steady-state luminescence intensity is lower than the lowest pressure in InP/ZnS548 and InP/ZnS594, respectively (Figure 2d). (d) Schematic of the rise in bleach dynamics corresponding to hot electron relaxation. The acceleration of the rise is attributed to carrier trapping from higher excited states.

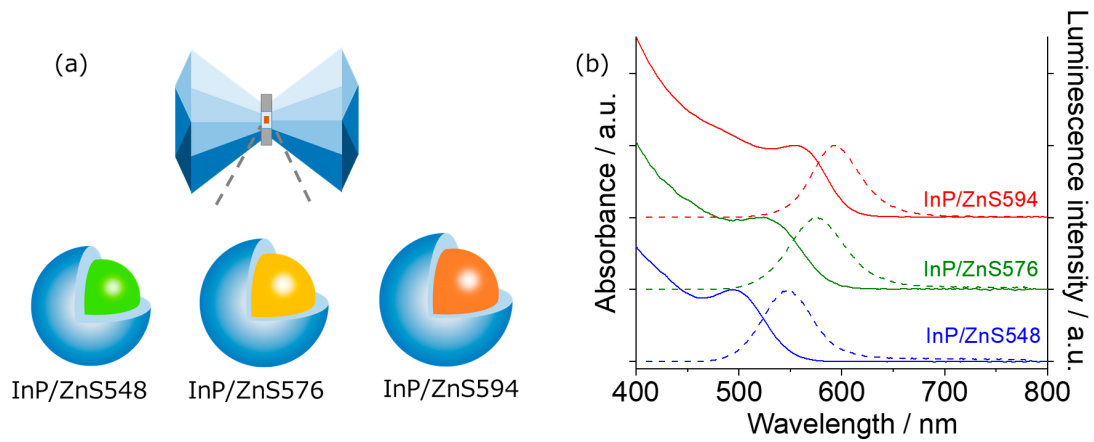


Figure 5. (a) Schematic illustration of InP/ZnS QDs with different core sizes. (b) Steady-state absorption (solid line) and luminescence spectra (dotted line) of InP/ZnS548 (blue), InP/ZnS576 (green), and InP/ZnS594 (red).

果は InP/ZnS594)。発光強度の圧力依存性の結果からすべての QDs で一度発光強度が上昇したが、最低印加圧力に対する相対発光強度が 1 を下回る閾値圧力はコアの粒径が小さくなると低くなった。これは、コアの粒径が小さくなることで、表面の割合が増え、体積弾性率が大きくなり、シェルとの格子不整合率が変化したためであると考えている。

コアの粒径が小さくなると、ホット電子の緩和速度が加速する閾値も小さくなり、その閾値圧力は発光強度の圧力依存性の結果と相関があることが分かった。以上のことから InP/ZnS QDs で、閾値圧力までホット電子の緩和速度は一定で、それ以降加速する現象は一般的であることが分かった (Figure 4c)。

4. 結論

本研究では、InP/ZnS QDs のホット電子の緩和過程に及ぼす圧力の影響を解析した。その結果、ある閾値圧力まではホット電子の緩和速度は一定であることが分かった。QDSLs における光物性の圧力依存性を理解するためには、その構成要素である QDs の理解が必要不可欠となる。今回得られた知見は、QDSLs においてもホット電子の緩和速度はある閾値まで概ね変化しないと考えられ、ショックレー・クワイサー限界を凌駕する QDSLs に向けた礎となる。

5. 謝辞

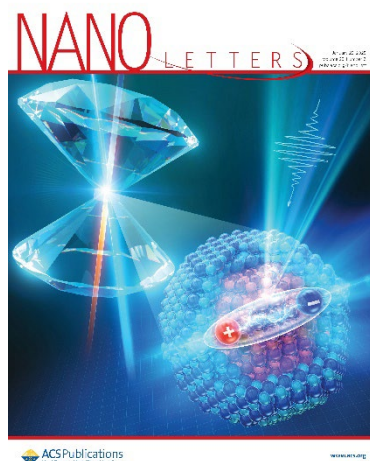
本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

1. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (19), 8706-8715 (1993).
2. D. Kim, S. Tomita, K. Ohshiro, T. Watanabe, T. Sakai, I. Y. Chang and K. Hyeon-Deuk, *Nano Lett* **15** (7), 4343-4347 (2015).
3. T. Lee, K. Enomoto, K. Ohshiro, D. Inoue, T. Kikitsu, K. Hyeon-Deuk, Y. J. Pu and D. Kim, *Nat Commun* **11** (1), 5471 (2020).
4. I. Y. Chang, D. Kim and K. Hyeon-Deuk, *ACS Appl Mater Interfaces* **9** (37), 32080-32088 (2017).
5. I. Y. Chang, D. Kim and K. Hyeon-Deuk, *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (4), 2549-2556 (2019).
6. P. Lv, S. Yang, C. Liu, Z. Ma, Y. Chen, G. Xiao and B. Zou, *J. Phys. Chem. C* **123** (24), 15339-15344 (2019).
7. H. Liu, X. Zhao, X. Yang, Y. Wang, M. Wu, J. Jiang, G. Wu, K. Yuan, L. Sui and B. Zou, *Nanoscale Horiz.* **5** (8), 1233-1239 (2020).
8. T. Aubert, A. A. Golovatenko, M. Samoli, L. Lermusiaux, T. Zinn, B. Abecassis, A. V. Rodina and Z. Hens, *Nano Lett.* **22** (4), 1778-1785 (2022).
9. H. Müller, R. Trommer, M. Cardona and P. Vogl, *Phys. Rev. B* **21** (10), 4879-4883 (1980).

7. 発表論文

- 1) Kazuki Inada, **Daichi Eguchi***, Naoto Tamai, *J. Phys. Chem. C*, 128, 10542–10550 (2024).
- 2) Moe Yamamoto, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie, **Daichi Eguchi***, Naoto Tamai, *J. Phys. Chem. C*, 128, 19758–19766 (2024).
- 3) Reiko Tanaka, Ayari Yamada, **Daichi Eguchi***, Naoto Tamai, *J. Phys. Chem. C*, 128, 21101–21107 (2024).
- 4) **Daichi Eguchi***, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu, Naoto Tamai, *Nano Lett.*, 25, 1043–1049 (2025). (Supplementary cover に採択)



- 5) Ayari Yamada, **Daichi Eguchi***, Tokuhisa Kawawaki, Yuichi Negushi, *ChemRxiv* (DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-6ngh9).