



ナノ材料を利用した次世代デバイスの実現に期待！

半導体量子ドット超格子における量子共鳴の次元制御を実現

<本研究のポイント>

- ▶ 短い配位子で表面を修飾した水溶性量子ドットを用いて量子ドット間の近接を実現し、量子共鳴を観測
- ▶ Layer-by-layer法により面内・積層方向の量子ドット間距離を制御することで量子共鳴の次元制御に成功
- ▶ 一次元、二次元、三次元的な量子共鳴が生じた試料において、結合状態の形成及びその次元性に起因した発光特性の変化を観測

<概要>

大阪市立大学大学院工学研究科の李太起（り てぎ）大学院生（後期博士課程2年）、金 大貴（きん てぎ）教授、理化学研究所 創発物性科学研究センター（CEMS）創発超分子材料研究チームの夫 勇進（ふ よんじん）チームリーダー、榎本 航之（えのもと かずし）基礎科学特別研究員、京都大学大学院の金 賢得（きむ ひょんどうつ）助教らの共同研究グループは、**Layer-by-layer法**^{*1}により「半導体量子ドット超格子^{*2,3}」を作製するとともに、**面内・積層方向の量子ドット間距離を制御することで量子共鳴^{*4}の次元制御に成功**しました。

近接した量子ドット間における量子共鳴は、電荷移動度の劇的な向上をもたらすことから、デバイス応用に向けて、量子共鳴に基づいた光・電子物性の理解が重要となっています。今回、共同研究グループは、Layer-by-layer法を用いて、半導体量子ドット^{*2}が一次元、二次元、三次元方向に近接した量子ドット超格子構造を作製し、その次元性に基づいた発光特性の変化を明らかにしました。この成果は、量子ドット超格子における多重励起子生成^{*5}など、新たな光物性の解明に貢献するだけでなく、他のナノマテリアルを利用した次世代デバイスの実現にも寄与すると期待できます。

本研究の成果は、科学雑誌『Nature Communications』（日本時間10月29日19時）に掲載されました。

*1 Layer-by-layer法…静電相互作用を利用して正負に帯電した物質を交互に積層させる手法。

*2 半導体量子ドット…粒子径が数 nm の半導体ナノ結晶。量子閉じ込め効果により、組成とサイズに依存した吸収発光特性を示すため、ディスプレイ、バイオイメージング、光センサーや太陽電池等の光電変換デバイスへの応用に向けて研究開発が進められている。

*3 量子ドット超格子…量子ドットが規則的に配列した超構造体。

*4 量子共鳴…隣接した量子ドット間の波動関数の重なりにより結合状態を形成する現象。

*5 多重励起子生成…一つの光子が物質に吸収され複数の励起子が生成される現象。

【発表雑誌】 Nature Communications (IF=12.1)

【論文名】 Controlling the dimension of the quantum resonance in CdTe quantum dot superlattices fabricated via layer-by-layer assembly

【著者】 TaeGi Lee, Kazushi Enomoto, Kazuma Ohshiro, Daishi Inoue, Tomoka Kikitsu, Kim Hyeon-Deuk, Yong-Jin Pu, DaeGwi Kim
【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19337-0>

<研究の背景>

半導体量子ドットは、粒径により吸収・発光波長を制御でき、室温でも発光効率が高く発光スペクトルの半値幅^{*6}が狭いといった特徴を持ち、ディスプレイやバイオイメージング、太陽電池、光検出器など、新しい蛍光材料や次世代光・電子デバイスとしてその応用が期待されています。

また、半導体量子ドットが規則的に配列した「量子ドット超格子」においては、隣接した量子ドット間の相互作用により、独立した個々の量子ドットとは異なる量子ドット集合体としての新しい物性や機能が発現します。特に、量子ドット間距離が2ナノメートル (nm、1 nmは10億分の1メートル) 以下まで近接した場合には、「量子共鳴」と呼ばれる量子ドット間の波動関数(電子の広がり)の結合が生じます。量子共鳴により電子状態は集合体全体に広がり、電荷移動度の劇的な向上が期待されるため、量子ドットを利用した太陽電池や光検出器などのデバイス応用に向けて、量子共鳴に基づいた光・電子物性の理解は重要です。

有機溶媒中での化学反応により合成したコロイド状の量子ドットでは、量子ドットの表面が長い炭素鎖配位子で修飾されているため、量子ドット同士を近接させることは困難です。そこで、共同研究グループは、長さの短い配位子を用いることで、量子ドット同士が近接した構造の作製を試みました。

^{*6} 半値幅…スペクトルの広がりを示す指標。スペクトル最大値の1/2強度における2点間の幅で定義される。

<研究の内容>

共同研究グループはまず、長さが0.5 nm程度と短い*N*-アセチル-*L*-システインを配位子として用い、水熱合成法^{*7}によりテルル化カドミウム (CdTe) 半導体量子ドットを合成しました。そして、正または負に帯電した物質を交互に吸着させる「layer-by-layer法」により、負に帯電しているCdTe半導体量子ドットと正に帯電しているカチオン性ポリマーの交互積層構造を作製しました。

同手法により、浸漬させる量子ドット溶液の濃度を変えることで面内の量子ドット密度を制御でき、面内に量子ドットがランダムに分散した試料(孤立系)と量子ドットが面内に密に配列した試料(二次元系)を作製できます。さらに面内の量子ドット密度が低い条件と高い条件でそれぞれ積層することで、積層方向にのみ量子共鳴が生じた試料(一次元系)と積層面内両方向に量子共鳴が生じた試料(三次元系)を作製できます。

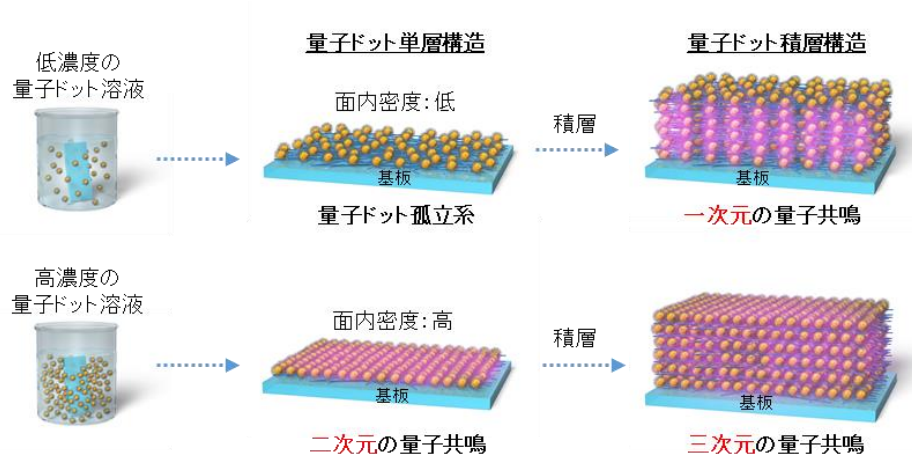


図 1. layer-by-layer 法による量子共鳴の次元制御を表す概念図

図 2a と 2b は、低濃度の量子ドット溶液と高濃度の量子ドット溶液を使用して作製した量子ドット単層試料における走査型透過電子顕微鏡 (STEM) ^{※8} 像です。これらの像から求められる平均的な量子ドット表面間距離はそれぞれ 2.2 nm、0.5 nm であり、量子ドット溶液の濃度によって面内の量子ドット密度を制御できることがわかります。次に高濃度の量子ドット溶液を使用して作製した量子ドット単層試料において、面内方向の量子ドットの周期性を確認するために行った X 線構造解析^{※9} (In-plane XRD^{※9}) の結果を図 2c に示します。およそ 2.3°の回折角においてピークが観測されていることから、面内方向に約 3.9 nm の周期性を有していることがわかります。この値は量子ドットの平均直径 (3.4 nm) と対応しており、この結果から量子ドットが面内方向に規則的に配列していることがわかります。また、面内の量子ドット密度が低い条件と高い条件で積層した量子ドット積層構造において積層方向の周期性を確認するために X 線構造解析 (Out-of-plane XRD) を行いました (図 2d 参照)。二つの試料で同じ回折角にピークを観測していることから、面内の量子ドット密度が低い積層試料においても面内密度が高い試料と同じ周期間隔で量子ドットが積層方向に配列していることがわかります。これら構造解析の結果から、今回用いた手法により図 1 に示すような試料構造を実現できていることを明らかにしました。

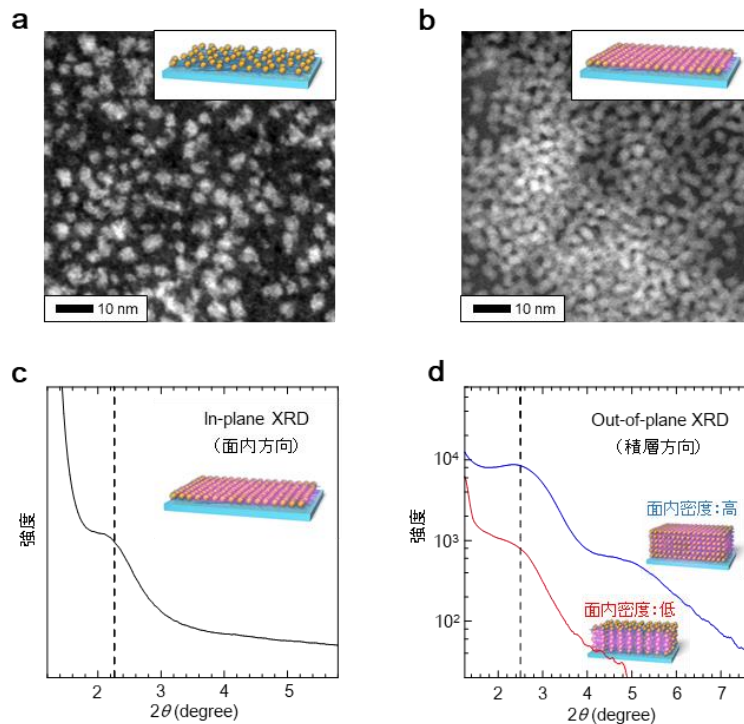


図 2. (a) 低濃度の量子ドット溶液を用いて作製した単層試料の STEM 像
 (b) 高濃度の量子ドット溶液を用いて作製した単層試料の STEM 像
 (c) 高濃度の量子ドット溶液を用いて作製した単層試料の In-plane XRD
 (d) 面内の量子ドット密度が低い条件と高い条件で作製した量子ドット積層試料
 における Out-of-plane XRD

次に面内の量子ドット密度を変えた単層試料において光吸収スペクトルを測定し、単層試料の光学密度（量子ドットの面内密度に対応している量）に対して吸収ピークエネルギーをプロットしました（図 3a 参照）。単層試料の光学密度（面内の量子ドット密度）が高くなるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかります。これは隣接した量子ドット間で量子共鳴が生じ、量子ドットのエネルギーが結合エネルギー分だけ安定化したことに起因しています。この結果から、本手法により浸漬させる量子ドット溶液の濃度を変えることで、面内方向の量子共鳴を制御できることを明らかにしました。続いて面内の量子ドット密度が低い条件と高い条件で作製した積層試料における吸収ピークエネルギーに着目します（図 3b 参照）。どちらの条件で作製した試料においても積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしており、面内方向の量子共鳴の有無に関わらず積層方向の量子共鳴が生じていることがわかります。言い換えると、面内密度の高い積層試料においては面内積層両方向の三次元の量子共鳴が生じており、面内密度の低い積層試料においては積層方向にのみ一次元の量子共鳴が生じていることがわかります。また、面内密度の高い単層試料においては面内方向のみ二次元の量子共鳴が生じており、これらの結果から本手法により量子共鳴の次元を制御できることを明らかにしました。

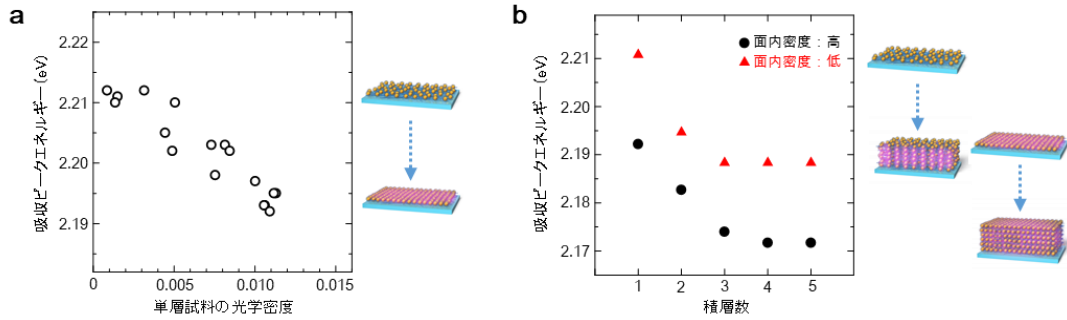


図 3. (a) 浸漬させる量子ドット溶液の濃度を変えて作製した量子ドット単層試料の吸収ピークエネルギー
 (b) 面内の量子ドット密度を変えて作製した量子ドット積層試料における吸収ピークエネルギーの積層数依存性

最後に結合状態の形成を観測するために測定した量子ドット分散溶液と量子ドット超格子（三次元系）における発光励起（PLE）スペクトル^{※10}の受光エネルギー依存性を図 4a と 4b にそれぞれ示します。挿入図は各試料の発光スペクトルで、図中の矢印は受光エネルギーを表しています。使用した CdTe 量子ドットにはサイズ分布があり、発光スペクトルの幅はサイズ分布幅に起因しています。つまり、スペクトルの低エネルギー側の成分は、比較的サイズの大きな量子ドットの発光スペクトルを反映しており、高エネルギー側の成分は比較的サイズの小さな量子ドットの発光スペクトルを反映しています。したがって、発光スペクトルの低エネルギー側を受光して PLE スペクトルを測定した場合には、比較的サイズの大きな量子ドットのみの光学特性が観測され、受光エネルギーを変えることで異なるサイズの量子ドットの光学特性を選択的に観測することができます。実際図 4a の結果から、受光エネルギーが高くなるにつれて、PLE ピークが高エネルギー側にシフトしていることがわかります。これは、上で説明したサイズ選択性に起因した結果です。一方量子ドット超格子の場合（図 4b 参照）、受光エネルギーを変えてもサイズ選択性に起因した PLE ピークのシフトは観測されません。これは、量子ドット超格子において量子共鳴が生じ、新たな結合状態が形成されたことを示唆しています。同様の結果は一次元系及び二次元系試料でも観測されており、本手法により作製した量子ドット超格子において一次元、二次元、三次元的な結合状態が形成されていることを実証しました。

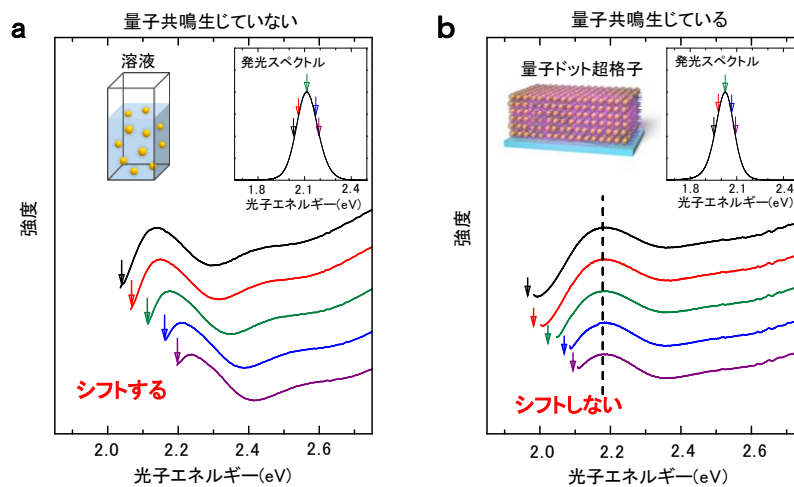


図 4. (a) 量子ドット分散溶液における発光励起スペクトルの受光エネルギー依存性
 (b) 量子ドット超格子における発光励起スペクトルの受光エネルギー依存性

- ※⁷ 水熱合成法…高温高压の水中で行う反応または結晶成長方法。高压条件にすることで、大気圧における水の沸点（100℃）以上の高温で反応を進めることができる。また、溶媒に水を使用するため環境に優しい。
- ※⁸ 走査型透過電子顕微鏡（STEM）…電子線を用いた顕微鏡（電子顕微鏡）の測定技術の一つ。細く絞った電子線を試料上で走査させ、試料内部の原子像や結晶構造を観察できる。また、エネルギー分散型検出器を併せることで元素組成分布を調べることもできる。STEM は Scanning Transmission Electron Microscope の略。
- ※⁹ X 線構造解析、In-plane XRD…X 線構造解析は X 線を用いた構造解析技術の一つ。試料に X 線を照射した際に、材料を構成する原子の電子コントラストによる散乱、干渉によって生じた回折を解析することで周期構造を決定できる。特に X 線の回折角が小角領域では、ナノメートルオーダーの周期構造を解析できる。また、X 線の入射角度を基板面に対して極鋭角（全反射臨界角以下）に照射し、基板面に平行な反射 X 線に対して起こる回折を解析する手法を In-plane XRD（X-ray diffraction）測定という。この手法を用いると、基板面に対して水平方向の周期構造を決定できる。
- ※¹⁰ 発光励起（PLE）スペクトル…試料に照射する励起光の波長を走査して得られる発光強度分布。各励起波長がどの程度発光に寄与できるかを調べることができる。また発光の起源が複数存在する場合、特定の発光波長を選択的に受光することでそれらを分離できることがある。PLE は Photoluminescence excitation の略。

<期待される効果>

本研究で提案された量子ドット超格子の作製手法は CdTe 量子ドット超格子のみならず、異なる種類の水溶性半導体量子ドット（CdSe、ZnSe、CuInS₂ など）や金属ナノ粒子、酸化物ナノ粒子、磁性ナノ粒子及びそれらを組み合わせた構造の作製にも適用することができます。このように多種多様なナノ粒子配列構造を設計する指針を示した本研究成果は、ナノ材料を利用した新規デバイスの実現に寄与するものと期待できます。

また、量子ドット超格子においては、多重励起子生成の効率が結合状態の次元に依存して変化することが理論的に示されています。本研究の試料においては結合状態の次元制御が実現できており、この効果を実験的に検証できる可能性を秘めています。したがって、本研究の成果は量子ドット超格子における多重励起子生成など、新たな光物性の解明につながることを期待できます。

<資金情報>

本研究は JST さきがけ（研究代表：金賢得）、トヨタ・モビリティ基金（研究代表：金賢得）、科研費（24560015、20H02549）（研究代表：金大貴）」の支援を受けて行われました。

【研究内容に関するお問い合わせ先】
大阪市立大学 大学院工学研究科
電子情報系専攻 教授 金 大貴
TEL：06-6605-3087
Email：kimtegi@osaka-cu.ac.jp

【報道に関するお問い合わせ先】
大阪市立大学 広報課
担当：西前 香織
TEL：06-6605-3411
Email：t-koho@ado.osaka-cu.ac.jp