

ペロブスカイト量子ドットの 3 次元的配列制御

Controlling Three Dimensional Assembly of Perovskite Quantum Dots

理研 CEMS¹ ○夫 勇進¹

RIEKN CEMS¹ ○Yong-Jin Pu¹

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

コロイド量子ドット(QD)は、ディスプレイ・LED 材料として実用化が始まっており、その他 太陽電池、レーザー、センサー、トランジスタ、熱電素子、単一光子発生源、バイオイメージング、光化学触媒、量子コンピュータ素子 等、様々な応用に向けた革新的半導体デバイス材料として多くの注目を集めている。CsPbBr₃ ペロブスカイト QD (PeQD) の超結晶(ナノ結晶が集合した結晶)では、複数の励起状態にある量子ドットが集団で協調して自発放射する超蛍光が報告されており、孤立 QD とは異なる集合状態での特異的な光・電子物性の発現に多くの注目が集まっている。コロイド QD では、様々な有機配位子による表面修飾により選択的な親水化や疎水化、QD 間距離の精密制御が可能である。このような化学修飾は、薄膜集合状態での QD 配列様式の制御に有効であると考えられる。交互浸漬 Layer by Layer (LBL) 法により作製した CdTe QD 積層膜では、QD 間での波動関数の重なりによる電子状態の結合が、基板垂直方向に異方的であり、3 次元集合状態での異方的な配列様式に由来する粒子集合系の電子状態の制御が示されている[1]。コロイド QD の薄膜集合系での配列様式の制御は、固体光・電子デバイスへの応用においては必然的に重要であるにもかかわらず、その研究例は少なく配列制御の困難さに起因している。

CsPbX₃ ペロブスカイト QD (PeQD)において、PeQD 間の波動関数の短距離電子カップリングによる、光・電子特性の向上が期待されている。一方で実デバイス応用においては、固相薄膜において電子状態結合を精密に制御した多層 PeQD 集合体の形成が重要である。スピコーティング法を用いた多段階成膜による LBL 積層が提案されているが、各 PeQD 層の厚みにばらつきがあり、リンカーの導入率が低いという問題がある。本発表では CsPbBr₃ PeQD の溶液浸漬 LBL 法による、電子状態結合が精密に制御された PeQD 多層膜の作製および光学特性評価について報告する。LBL 法において、PeQD 溶液からの基板の引上げ速度、リンカーおよび溶媒の種類の最適化により、厳密に制御された PeQD 単膜の多積層化に成功した。PeQD 多層膜の光学密度(OD)が、LBL 工程数に対して線形に増加していることから、一定の面内 QD 密度で積層できていることがわかる。一方で吸収ピークは層数の増加に伴い、低エネルギー側にシフトした。X 線回折および電子顕微鏡観察による構造解析、吸収スペクトル測定、発光および発光寿命の温度依存性から、PeQD 多層膜内における面外方向への選択的な電子カップリングを明らかにした。3 次元 PeQD 集合体中での異方的な電子状態結合の光学特性について議論する。

立方体状の CsPbBr₃ QD ナノ結晶では、6 面ある結晶面は等価であり、ある特定の結晶面だけを選択的に配位子交換・修飾することは極めて困難である。しかし、石英基板上に集積した PeQD 単層薄膜においては、PeQD の面内方向の 4 つの結晶面は PeQD 自身に囲まれており、面外方向の下側は基板であり上側は空気である。したがって、面内方向と面外方向で対称性が破れている。角度分解吸収および発光測定において、面内方向と面外方向での異なる吸収・発光ピークのシフトから、立方体状 PeQD 内部において面内方向と面外方向での異方的な電子状態の形成を明らかにした。石英基板を長鎖アルキルシランカップリング剤により修飾すると、このような異方性は消失し吸収発光は等方的になることから、下層基板の極性が、PeQD 電子状態の空間的な対称性を破っていると考えられる。

[1] Lee et al., *Nat. Commun.* **2021**, 11, 5471.