

ナノ構造半導体における マルチエキシトンとコヒーレント分光 ——超高速レーザー分光が切り開く太陽光発電工学

田原弘量 〈京都大学化学研究所 tahara.hirokazu.7m@kyoto-u.ac.jp〉

金光義彦 〈京都大学化学研究所 kanemitsu@scl.kyoto-u.ac.jp〉

1954年のシリコン太陽電池の開発以来、太陽電池のエネルギー変換効率の高効率化が人類の重要な課題の1つとなっている。最近では、ナノ構造の量子効果を利用した新しいアプローチにより、効率向上の研究が活発に行われている。特に、簡便な溶液化学法により作製できるコロイドナノ粒子は、低コストで大量生産が可能な**半導体量子ドット**で、しかも驚くほど欠陥が少ない高品質半導体であることからその活用が期待されている。この高品質量子ドットでは**マルチエキシトン**が室温において形成されるため、マルチエキシトンが内包する複数のキャリアを電流として取り出す高効率太陽電池の実現が議論されている。

量子ドットを用いた太陽電池研究では、異なるバンドギャップエネルギーを持った複数の物質を利用する方法や、キャリアの非平衡状態を利用する方法など、さまざまな提案がなされており、原理検証やデバイス設計・開発が活発に進められている。例えば、量子ドットはサイズ制御によってバンドギャップエネルギーを変化させることが可能で、異なるサイズの量子ドットを多重に積層することで、太陽光スペクトルの幅広い領域を吸収し発電できる。また、1つの光子から複数のエキシトンが生成される現象（マルチエキシトン生成）を利用することで、1光子から多数の電子への変換によって効率向上が見込まれる。実際にこの方法で増幅したキャリアを外に取り出せることが示され、実用に向けた研究が進められている。

これら量子ドット特有の現象を利用した太陽電池を実現するには、エキシトン生成とキャリア分離の超高速ダイナミクスに関する深い理解が必要となる。マルチエキシトン生成過程では、コヒーレントに重ね合

わさった量子状態が重要であると理論的に考えられているが、そのコヒーレント応答の観測は未だに成功していない。マルチエキシトンにおけるコヒーレント状態を明確に観測したという報告はなく、光照射中のエキシトン生成と緩和過程のダイナミクスを正確に計測できる新しい分光法の開発が必要である。

そこで我々は、マルチエキシトンの量子状態と光吸収過程の理解に向けて新しいコヒーレント分光法を開発した。室温という電子系にとって過酷な環境でエキシトン量子状態を計測するために、2つのレーザーパルス光の相対位相を高精度に安定化させた位相ロックパルスを作製した。この分光法では、パルス光の光電場干渉信号とエキシトンのダイポール振動を同時に計測することが可能であり、その違いからマルチエキシトンの量子状態を解明することができる。我々は、入射パルス光の周波数の整数倍の周波数を持った“高調波ダイポール振動”がマルチエキシトンによって生じることを発見した。さらに、光吸収過程について、1つのパルス光による一段階多光子吸収と時間遅延させた2つのパルス光による多段階多光子吸収を精密に比較することで、エキシトンのコヒーレンスが光吸収効率を高める要因であることを初めて明らかにした。

これらのマルチエキシトンのコヒーレント応答は、量子ドットの新しい量子光機能を示すものであり、マルチエキシトンを利用した太陽電池や光検出器の高効率化が期待される。さらに、開発した分光法は物質内部の量子状態を高精度に測定できる強力な手法であり、量子ドットに限らず幅広い光機能材料やデバイスの分光評価への利用が期待される。

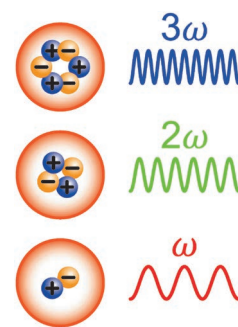
用語解説

半導体量子ドット：

数ナノから十数ナノメートルの大きさを持った半導体の微結晶。電子と正孔の3次元量子閉じ込めによってバンドギャップエネルギーのゼロ点シフトが生じるため、大きさに依存して発光波長と光吸収波長が変化する。そのため、液晶ディスプレイや発光ダイオードの蛍光体さらには太陽電池の光吸収体として利用する研究が行われている。化学合成法によってコロイド結晶成長させたもの、分子線エピタキシー法によって結晶成長させたもの、2次元電子系を金属電極のポテンシャルによって閉じ込めたものなど、さまざまな量子ドットが研究対象となっている。

マルチエキシトン：

1個の電子と1個の正孔から成る状態がエキシトンであり、複数のエキシトン（つまり複数の電子と正孔）から成る状態がマルチエキシトンである。



多光子吸収によって生成されたマルチエキシトンの高調波コヒーレンス。エキシトン共鳴エネルギー $\hbar\omega$ のレーザーパルスを入射することで、 ω , 2ω , 3ω の周波数を持ったダイポール振動の観測に成功した。

1. はじめに

半導体量子ドットは、大きさが数ナノメートル程度の半導体のナノ結晶であり、サイズや組成を変えることでバンドギャップエネルギーを操作できることから、太陽電池、発光ダイオード、レーザーの光学材料として注目を集めている。^{1,2)} 特に、簡便な化学合成によって作られるコロイドナノ粒子量子ドットは欠陥の非常に少ないナノ結晶であり、なかには室温において100%に近い発光量子効率を示すものもある。^{3,4)} また、量子ドットの光学応答は、量子閉じ込めによってクーロン相互作用を強く受けた電子と正孔によって支配され、バルク結晶では見られない多彩な量子物性を示す。⁵⁻⁸⁾ そのため、これらの量子効果を積極的に利用した新しい太陽電池の開発が大いに期待されている。

1つの物質でpn接合を作製し太陽電池動作を行った場合、太陽光-電気変換の効率の理論限界は非集光条件下で約30%であることが知られており、Shockley-Queisser限界(SQ限界)と呼ばれる。⁹⁾ この理論限界を超えるために、異なるバンドギャップエネルギーを持った複数の物質を利用する方法や、キャリアの非平衡状態を利用する方法など、さまざまなアイデアが提案されてきた。最近では、量子ドットのユニークな特性を利用して、SQ限界を超える高効率太陽電池の実現に向けた挑戦が活発に行われている。

高い電力変換を可能にする量子ドット太陽電池として、図1に示すような方法が提案されている。¹⁰⁻¹³⁾ 図1(a)のタンデム型は、量子ドットのサイズや組成を変えることで異なるバンドギャップエネルギーを持つ量子ドットを層状に堆積させ、幅広いスペクトル領域の太陽光を吸収し電力を得る方法である。図1(b)の中間バンド型も吸収帯の広帯域化を目指したものである。母体結晶内に量子ドットを埋め込むことで、母体のバンドギャップ内に量子ドットの

局在準位(中間準位)を形成し、母体結晶が吸収しない光を利用する。図1(c)と図1(d)は光吸収によって生じたホットエキシトンの余剰エネルギーを利用したものである。図1(c)の方法ではバンドギャップよりも余分なエネルギーを持ったホットエキシトンをエネルギー緩和する前に直接キャリアに分離させ、電極まで移動させることにより高い電圧を得る。図1(d)のマルチエキシトン生成型は、1つのホットエキシトンから複数の最低準位エキシトンが生成されるマルチエキシトン生成過程を利用したものであり、電流を増加させる。いずれの方法も、理論的にはSQ限界を超えることができ、それらの方法の原理検証実験や高効率化に向けたデバイス試作が精力的に行われている。

高い太陽電池効率を得るには、キャリアの取り出し効率を高めることも重要である。量子ドットからキャリアを取り出すには、エキシトンの電子と正孔を分離して選択的に取り出すことが必要であり、電子輸送層と正孔輸送層を量子ドット層の両側に積層させる構造が用いられる。キャリアの取り出し効率は、これらの電子・正孔の輸送材料のエネルギー位置やキャリア移動度によって決定されるため、その材料や構造の最適化が太陽電池効率を高める上で不可欠である。このようにデバイスとしての最適化が進められることで、量子ドット太陽電池において、実際に、マルチエキシトン生成によって外部に取り出すキャリア数が増加することが観測されるようになった。¹⁴⁾ ただし、これはホットキャリアが生成される青色光励起における結果であり、太陽光スペクトル全体を用いた場合は、SQ限界に到達できていない。

つまり、SQ限界を超えた量子ドット太陽電池が実現できていないのが現状である。上記の方法が実現可能なものであるのか、その効率を決める物理プロセスは何か、最も実現性が高いのはどの方法か、などの疑問に答えを出すには、光吸収によるエキシトン生成、さらにキャリアへの分離までの過程の深い理解が必須になる。すなわち、光で生成されるエキシトンの生成・緩和ダイナミクスに関する計測・解析が必要となる。具体的には、タンデム型では量子ドット層間界面でのキャリア移動・再結合、中間バンド型では多段階励起による光吸収過程の理解があげられる。ホットキャリア型では、余剰エネルギーを持つキャリアのエネルギー緩和過程、マルチエキシトン生成型では超高速なマルチエキシトン生成・再結合過程がある。そして、特に重要なのが光キャリアの生成効率を決める光照射中のエキシトン生成・緩和ダイナミクスであるが、超高速過程のため従来の分光手法では計測が困難であった。

そこで、我々は量子ドットの超高速エキシトンダイナミクスを解明することを目的に、新しい分光法を開発した。開発のカギとなったのがパルス光電場の“位相”である。我々はこれまでに、コヒーレント分光の技術を利用した光電流ビート分光法や時間分解屈折率計測法を開発し、太陽電池材料における光キャリア生成サイトの精密分光や微小

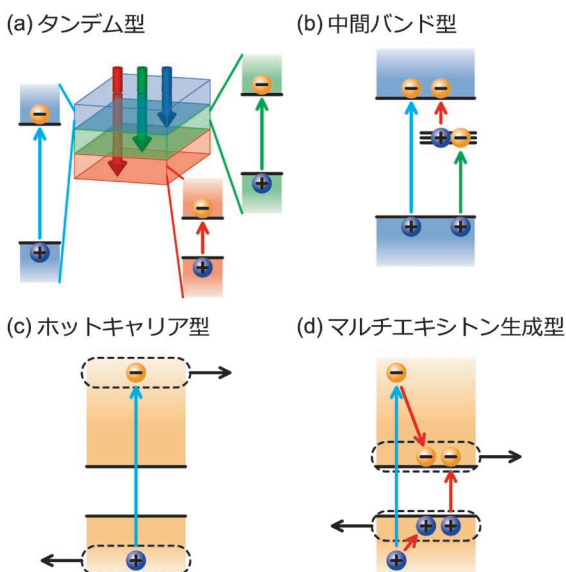


図1 半導体量子ドット太陽電池の高効率化を目指した代表的な方法。(a) タンデム型。(b) 中間バンド型。(c) ホットキャリア型。(d) マルチエキシトン生成型。

屈折率変化の計測を行ってきた。¹⁵⁻¹⁸⁾ これらの手法を開発する中で、照射パルス光の光電場の位相を高精度に制御することによって光照射中のエキシトンダイナミクスの計測が可能になることに気づいた。このアイデアに基づいて開発したものが位相ロックパルス過渡吸収分光法である。この分光法では、照射パルス光の位相を制御することによってパルス光照射中の超高速現象の解析が可能であり、室温においても量子多体効果やデバイス物性の解明に幅広く活用できる。また、この手法によってマルチエキシトン状態の位相を捉えることが可能になる。キャリア増幅を引き起こすマルチエキシトン生成過程は、ホットエキシトンとマルチエキシトンの量子状態が重なり合うことで生じると理論的に指摘されており、^{19,20)} 実験的にこれらの状態の位相を計測することが切望されている。はじめに、この分光法のポイントを簡単に紹介し、次にそれを用いて明らかにした量子ドットのマルチエキシトン量子ダイナミクスについて議論する。

2. 位相ロックパルス過渡吸収分光とマルチエキシトンのコヒーレンス

光吸収によって作られるエキシトンやマルチエキシトンは、生成直後は波動関数の位相が乱れていない量子状態（位相を維持した状態として、コヒーレント状態と呼ばれる）を形成する。そのため、これらの量子状態は光照射中あるいは照射後の超高速時間領域の光学応答を支配する。例えば、マルチエキシトン生成メカニズムでは、ホットエキシトン状態が最低準位のマルチエキシトン状態へ変化する過程を説明できるモデルとして、コヒーレント状態を維持して移り変わるというモデル（コヒーレントスーパーポジションモデル）が最も有力視されている。^{19,20)} しかし、実験的な証拠は得られておらず、マルチエキシトンはどのようなコヒーレント状態を形成するのかまったく理解されていない。そのため、メカニズム解明に向けてマルチエキシトンに関する量子状態の直接計測が長らく望まれていた。さらに、量子ドット太陽電池のようなデバイスにおけるエキシトンやキャリアのダイナミクスを正しく理解するためには、室温という過酷な環境下でも量子的なコヒーレンスを捉えることが可能な新しいコヒーレント分光法による精緻な計測が必要となる。

このような背景の中、光照射中の量子状態を捉える分光法として、我々は位相ロックパルス過渡吸収分光法を開発した。²¹⁾ その概略図を示したものが図2である。この分光法は、2つのポンプパルス光によって作られる励起状態の量子的な干渉信号をプローブパルス光の過渡吸収変化として計測することでマルチエキシトンの量子状態を捉える方法である。マルチエキシトン生成メカニズムにおいて終状態と考えられている“コヒーレンスを維持したマルチエキシトン”がどのような状態を形成するのかを明らかにするために、エキシトン共鳴励起によってマルチエキシトンを

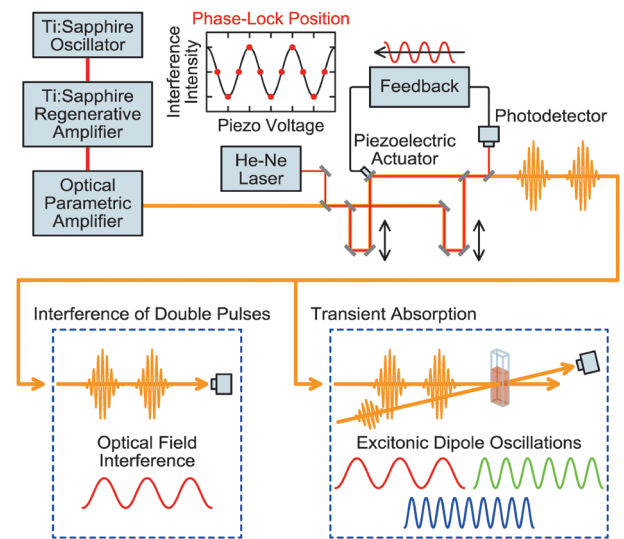


図2 位相ロックパルス過渡吸収分光の概略図。HeNeレーザーを用いた位相ロックによって、光電場干渉信号とエキシトンダイポール振動の計測を行うことができる。

生成した。共鳴励起におけるエキシトンのコヒーレンスは光励起によってダイポール振動として現れるため、パルス光電場の振動に追従する。そのため、エキシトンという量子状態の干渉信号を計測するためには、2つのポンプパルス光電場の相対的な“位相”を高精度に固定（ロック）する必要がある。そこで、我々はダブルポンプパルス間の光路差を高精度にフィードバック制御し、位相ロックしたダブルパルスを作り出した。この位相ロックダブルパルスの光電場干渉信号と、ダブルパルスをポンプパルス光に用いた過渡吸収信号を同時に計測することで、量子状態の干渉信号に現れる微小な変化を正確に捉えるシステムを構築した。

測定に用いた試料は半導体量子ドット太陽電池の研究で最も広く用いられているPbS量子ドットである。この量子ドットは最低準位の縮退度が高く、8重に縮退している。そのため、最低準位に多数の電子と正孔を入れることができ、マルチエキシトンの物性を観測するには最適なナノ材料である。量子ドットの安定性を高めるために、CdSシェルで覆ったコアシェル型のPbS/CdS量子ドットを用い、トルエン中に分散させて計測を行った。ポンプパルス光およびプローブパルス光は、エキシトン共鳴ピーク(0.96 eV)に合わせて実験を行った。そのため、マルチエキシトンは多光子吸収によって最低準位に直接生成され、その生成直後の量子状態を計測することができる。

マルチエキシトンを正確に解析するためには、励起光によって1つの量子ドット内に平均でいくつのエキシトンが生成されるかを知っておく必要がある。そこで、エキシトン共鳴励起条件においてシングルパルスをポンプ光とした通常の過渡吸収ダイナミクスの計測を行った。室温におけるマルチエキシトンの緩和過程は、多体のクーロン相互作用の1つである電子-電子-正孔または電子-正孔-正孔の3体オージェ再結合によって支配され、その緩和速度と信

号強度からエキシトンの個数を正確に調べることができる。²²⁾ 強励起条件で測定した過渡吸収信号を示したものが図3(a)であり、最大で3つのエキシトンから成る状態“トリエキシトン状態”が観測された。つまり、この実験条件下では、トリエキシトン(電子3つ正孔3つ)、バイエキシトン(電子2つ正孔2つ)、エキシトン(電子1つ正孔1つ)の3つの状態が量子ドットに形成されることを確認した。

次に、ダブルポンプによる位相ロックパルス過渡吸収分光の結果を説明する。プローブ時間をポンプ直後にセットすることで、トリエキシトンが消滅する前の過渡吸収信号を計測した。弱励起 (0.30×10^{16} photons/cm²) と強励起 (2.97×10^{16} photons/cm²) の条件で測定した過渡吸収信号が、図3(b)と3(c)である。弱励起における過渡吸収信号の振動は、単一周波数の正弦関数による振動形状であり、同時に計測したパルス光電場の振動サイクル(図3(d))に追従したエキシトンのダイポール振動を表している。これに対して、マルチエキシトンが生成されるほどの強励起条件では、ダイポール振動の形状が変化することが観測された(図3(c))。この振動形状の変化は、高調波ダイポール振動が生成されていることを意味している。つまり、図3(e)に示すように、マルチエキシトンによって、エキシトンダイポール振動の整数倍の周波数(ω , 2ω , 3ω)を持つ振動

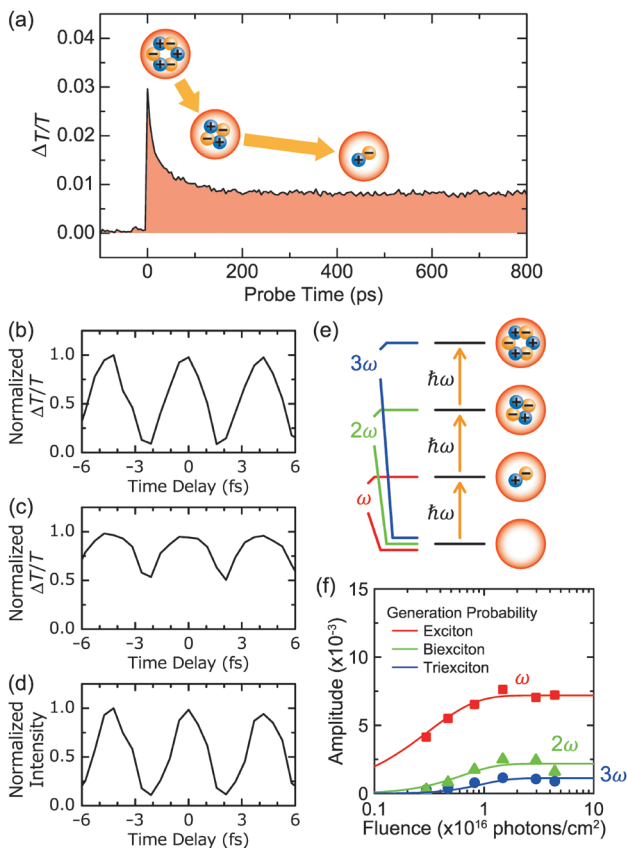


図3 (a) シングルポンプ過渡吸収信号のプローブ時間依存性。(b) 弱励起および(c) 強励起におけるダブルポンプ過渡吸収測定の量子干渉信号。(d) ダブルポンプパルスの光電場干渉信号。(e) マルチエキシトンのエネルギー準位と高調波コヒーレンスの関係。(f) 高調波ダイポール振動の励起光子密度依存性。データは文献21より。

成分が現れていることを示唆している。

それぞれの周波数成分の振幅を励起光子密度に対してプロットしたものが図3(f)である。すべての周波数成分が励起強度とともに増加し、最終的に飽和傾向を示している。この励起光子密度依存性について、マルチエキシトンの生成確率との比較を行った。量子ドットの吸収光子数はポアソン分布に従うことが知られており、マルチエキシトンの生成確率について精密な解析ができる。^{21,22)} 図3(f)の赤線、緑線、青線はそれぞれエキシトン、バイエキシトン、トリエキシトンの生成確率を表しており、 ω , 2ω , 3ω の振動成分と一致する結果が得られた。そのため、高調波ダイポール振動の起源がマルチエキシトンであることが分かった。

これらの高調波コヒーレンスは、非常に速い速度で消失する。図4(a)はパルス光の時間幅であり、図4(b)-(d)は高調波コヒーレンスの信号振幅の減衰形状を表している。パルス光の時間幅と同程度の超高速応答が得られていることは、集団の量子ドットを対象として計測していること、さらに量子状態にとって過酷な室温であることから納得できる。一方で、高調波の次数が高くなるにつれて減衰が速くなるという点は高調波コヒーレンスの性質を正確に反映している。これは、集団量子ドットにおけるダイポール振動の自由誘導減衰現象を高調波に拡張して議論することでうまく説明できる。測定に用いているのは溶液中に分散された集団の量子ドットであり、量子ドットのサイズ分布によって、エキシトン共鳴周波数は不均一に広がった分布を持っている。励起直後は揃って振動していた集団のダイポールが、この共鳴周波数の分布によって徐々に位相のずれた振動を示すようになる。この位相のずれによって生じる集団ダイポールの消失が自由誘導減衰である。²³⁾ 図4(b)-(d)のプロットが示すように、自由誘導減衰の時間は共鳴周波数の不均一広がりによって決まる。そのため、

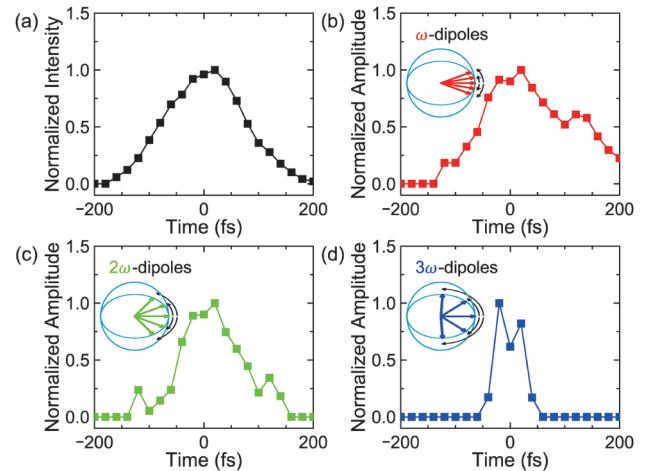


図4 (a) ダブルポンプパルスの光電場干渉信号の時間依存性。(b) ω 、(c) 2ω 、(d) 3ω のダイポール振動の時間依存性。挿入図は集団ダイポールの位相回転をプロット球で表したもので、矢印1つずつが微妙に共鳴エネルギーの異なるダイポールを表しており、共鳴エネルギーの不均一性が集団量子ドットとしての位相のずれ(集団コヒーレンスの消失)を生む。データは文献21より。

高調波の場合は、そのダイポールの位相のずれる速度が 2ω 振動では2倍、 3ω 振動では3倍速くなる。高調波の次数に応じて速くなる減衰形状は、この高調波版の自由誘導減衰を直接的に観測できたことを示している。

3. 多光子吸収過程におけるマルチエキシトンのコヒーレンスと光吸収効率の増大

マルチエキシトンによって高調波コヒーレンスが形成されることを明らかにしたが、それらが光吸収過程に与える影響を議論するためには、エキシトン間のコヒーレンスの有無に関して光の吸収効率を精密に計測する必要がある。そこで、多光子吸収過程におけるコヒーレンスの影響を明らかにするために、図5(a)に示すように2パルス励起の多段階過渡吸収分光を行った。

第1励起パルスでは多光子吸収によってマルチエキシトンが基底状態から生成される。この場合、途中で経由するエキシトン状態のコヒーレンスは維持されたままマルチエキシトン状態へ遷移する(青点線の状況)。一方で、時間遅延させた第2励起パルスでは、はじめに作られたエキシトンのコヒーレンスは時間遅延させている間に失われるため、マルチエキシトンはコヒーレンスを失ったエキシトン状態から生成される(赤点線の状況)。これらの2つの多光子吸収過程について、マルチエキシトンの生成効率を比較することで、エキシトンのコヒーレンスが与える光吸収過程への影響を正確に解析できる。

エキシトン、バイエキシトン、トリエキシトンの生成量を過渡吸収信号から正確に抽出することで各マルチエキシ

トン状態に関する吸収断面積を求めた。²⁴⁾ エキシトンコヒーレンスの有無について吸収断面積をまとめたものが図5(b)であり、エキシトンコヒーレンスが維持されている方が大きな光吸収率を示すことを初めて明らかにした。この吸収効率の増大効果はこれまでに報告されていない現象であり、従来の研究において広く用いられてきた“吸収断面積は不変である”という近似的な扱い^{22, 25)}を超えた新しい現象である。マルチエキシトン状態の光吸収とコヒーレンスについて遷移過程の解析を進めることで、エキシトンの数に応じて変化する“吸収断面積の量子化則”を発見した。²⁴⁾ これは、遷移経路の数が増加することに起因して生じており、マルチエキシトン状態が独立したエキシトンの集合体ではなく、1つの量子状態であることを示す特徴である。束縛エネルギーのシフトと合わせた精密な計測を行うことで、多体相関などの詳細な議論が可能になると予想される。

4. 高調波コヒーレンスの役割—キャリア増幅・周波数アップコンバージョン—

以上の研究によって明らかになったマルチエキシトンの高調波コヒーレンスは、ホットエキシトンと基底状態のマルチエキシトンをつなぐ“中間状態的な役割”を持った重要な状態である。本研究では、多光子吸収によって最低励起状態にマルチエキシトンを生成しているため、ホットエキシトンとの相関は直接計測できていないが、マルチエキシトンが高調波コヒーレンスを形成することを初めて明らかにした。ホットエキシトンからマルチエキシトンが生成される速度は100 fs以内の非常に速い時間スケールで生じることが知られていたが、この超高速な時間スケールで生じる変化が何であるのか実験的な証拠は得られていなかった。本研究で計測したマルチエキシトンのコヒーレンス時間も非常に短時間のものであり、マルチエキシトン生成における超高速な変化と整合性のある結果である。つまり、マルチエキシトンの高調波コヒーレンスを効率よく利用することがマルチエキシトン生成によるキャリア増幅効率を高めると考えられる。

また、3節で説明した多段階励起の実験は、中間バンド型太陽電池のような多段階励起過程を含むデバイスや材料における光吸収の微視的な振る舞いを解き明かす非常に強力な分光法である。本研究では、エキシトン共鳴に合わせた励起パルス光を用いたが、第1励起パルスと第2励起パルスについて異なる波長の光を用いることもできるため、中間バンド型太陽電池のキャリア増加機構の解明に力を発揮するものと思われる。

さらに、本研究で示したように、周波数 ω の光によって 2ω や 3ω の高い周波数を持ったダイポール振動が生成されるため、赤外光のような低周波数の光のアップコンバージョンや新しいエネルギー変換技術としての利用が期待される。

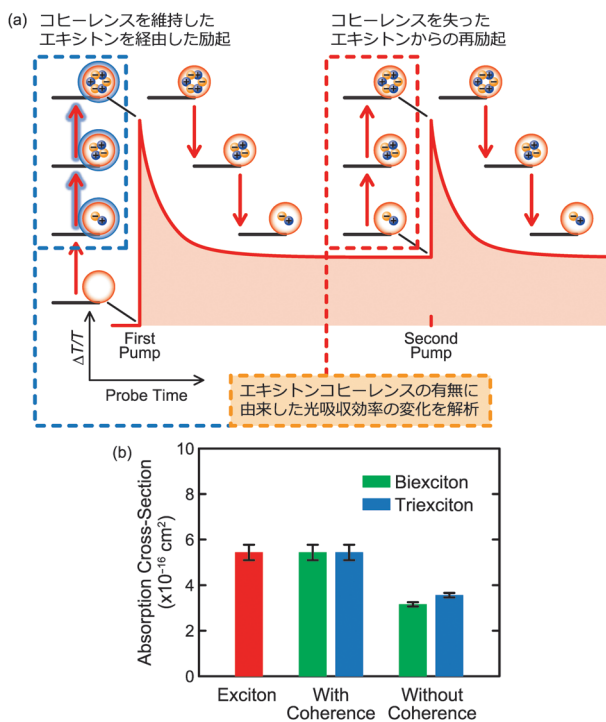


図5 (a) 2パルス励起過渡吸収分光におけるマルチエキシトンの生成・緩和の概略図。(b) 多光子吸収におけるエキシトン、バイエキシトン、トリエキシトン生成の吸収断面積。データは文献24より。

5. おわりに

本研究では、半導体量子ドット太陽電池の光電変換効率を高めるマルチエキシトンについてコヒーレンスの観点から微視的な挙動を明らかにした。位相ロックパルス過渡吸収分光法を開発し、多光子吸収によって生成したマルチエキシトンのコヒーレンスの観測に成功した。さらに、量子ドットの光吸収過程においてマルチエキシトンのコヒーレンスが吸収効率を増大させることを明らかにした。これらの実験で観測された高調波コヒーレンスは、基礎科学的にも興味深い量子状態であると同時に、応用研究においても光電変換過程をつかさどる重要な状態である。構造が制御された量子ドットを用いることにより、高調波コヒーレンスに関する普遍的な理解を増すことができるだろう。また、マルチエキシトン生成型、中間バンド型、ホットキャリア型などの太陽電池では、光吸収過程が電力変換効率を決定する主因であり、我々の成果は最適デバイスの設計に利用できるものと思われる。さらに、開発した分光法はコヒーレント分光が単純な物質系の精密物性評価のみならず材料・デバイス開発においても力を発揮できることを示している。物質内部のダイポール振動を高精度に測定できる強力な手法であるため、量子ドットに限らず幅広い光機能材料の分光評価への利用が期待される。

本研究は、京都大学化学研究所の寺西グループとの共同研究であり、JST-CREST (JPMJCR16N3)、科研費 (18K13481, 19H05465) の助成を受けて行われた。また、有益なコメント・議論を多数いただいたグループメンバーには、この場を借りて深く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) Y. Shirasaki et al., *Nat. Photon.* **7**, 13 (2013).
- 2) J. M. Pietryga et al., *Chem. Rev.* **116**, 10513 (2016).

- 3) X. Brokmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004).
- 4) B. A. Koscher et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6566 (2017).
- 5) N. Hiroshige et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1961 (2017).
- 6) N. Yarita et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 6041 (2017).
- 7) S. Nakahara et al., *J. Phys. Chem. C* **122**, 22188 (2018).
- 8) N. Yarita et al., *Phys. Rev. Mater.* **2**, 116003 (2018).
- 9) W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- 10) A. J. Nozik, *Phys. E* **14**, 115 (2002).
- 11) P. K. Santra and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 877 (2013).
- 12) Y. Okada et al., *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021302 (2015).
- 13) R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **53**, 3813 (1982).
- 14) O. E. Semonin et al., *Science* **334**, 1530 (2011).
- 15) H. Tahara and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **90**, 245203 (2014).
- 16) H. Tahara and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Express* **9**, 032403 (2016).
- 17) H. Tahara et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 5347 (2016).
- 18) H. Tahara et al., *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1701366 (2018).
- 19) A. Shabaev, A. L. Efros, and A. J. Nozik, *Nano Lett.* **6**, 2856 (2006).
- 20) W. M. Witzel et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 137401 (2010).
- 21) H. Tahara et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 247401 (2017).
- 22) V. I. Klimov et al., *Phys. Rev. B* **77**, 195324 (2008).
- 23) T. Yajima and Y. Taira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1620 (1979).
- 24) H. Tahara et al., *Nat. Commun.* **9**, 3179 (2018).
- 25) N. Yarita et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1413 (2017).

(2019年4月11日原稿受付)

Coherent Spectroscopy of Multiple Excitons in Semiconductor Nanomaterials—Ultrafast Spectroscopy for Photovoltaic Engineering

Hirokazu Tahara and Yoshihiko Kanemitsu

abstract: Quantum dot solar cells are intensively investigated to realize highly efficient solar cells. It is desired to deeply understand the ultrafast dynamics of multiple excitons in quantum dots. We describe our recent findings for ultrafast exciton dynamics in colloidal quantum dots. We developed an interference detection method for transient absorption spectroscopy and observed ultrafast coherent dynamics during optical pulse irradiation. We found that multiple excitons generate harmonic quantum coherence. Furthermore, we clarified that excitonic coherence assists multiphoton absorption processes.