

CdTe 量子ドットの時間分解レーザー分光による逆オージェ効果の研究

(関学大院理工) ○小林洋一, 玉井尚登

【序】逆オージェ効果とは、バンドギャップの2倍以上のエネルギーをもつ光子を1個吸収して2個以上の励起子を生成する過程である(Fig. 1)。この効果は太陽電池の変換効率を飛躍的に上昇させる可能性があるため、近年 PbSe や CdSe などの半導体量子ドットを用いた研究が報告されている[1, 2]。逆オージェ効果によって生成した複数励起子は、オージェ再結合によって数 10~数 100 ピコ秒で緩和して一励起子となり、その後数 10 ナノ秒で緩和する。また、逆オージェ効果には閾値があり、それは理論的には $2E_g$ (E_g はバンドギャップ) であるが、実験的には物質によって異なる。Klimov らの論文によると、PbSe, CdSe の逆オージェ効果の閾値はそれぞれ $2.9, 2.5E_g$ 付近である。

逆オージェ効果は、過渡吸収測定を用いて閾値以上のエネルギーで励起したときと、それ以下のものでも励起したときの緩和過程の速い成分を比較することによって解析することができる。また、最近では発光寿命測定によっても逆オージェ効果が測定できることが報告されている[3]。我々は、逆オージェ効果が上記以外の半導体量子ドットでも起こるかどうかを調べるため、CdTe 量子ドットを合成し、Ti:Sapphire レーザーの第二、第三高調波を用いて発光寿命測定を行い、励起エネルギーと逆オージェ効果の閾値との関係を調べたので報告する。

【実験】様々なサイズの CdTe 量子ドットは、保護剤として TDPA (Tetradecylphosphonic Acid)を加えた 1-オクタデセン溶媒中でカドミウムを溶解し、TBP(Tributylphosphine)とテルルを溶かした 1-オクタデセン溶液を加えて合成した。前駆体を除くためにメタノール、クロロホルムの 1:1 溶液で抽出をした後ヘキサンに溶かした。量子ドット溶液の粒径、バンドギャップを見積もるために吸収スペクトルを測定した。発光ピーク波長、また波長依存する不純物が存在しないかどうかを確認するために定常光励起の発光スペクトルを測定した。そして逆オージェ効果を解析するために、Ti:Sapphire レーザーの第二、第三高調波で励起して発光寿命測定を行い、そのダイナミクスを比較した。

【結果・考察】逆オージェ効果によって生成する二励起子は、オージェ再結合によって数 10~数 100 ピコ秒で緩和するため、ダイナミクスの速い成分によって特定することができるが、速い成分はそれだけではない。その他の要因としては、不純物による発光や、励起光強度が高いために起こるオージェ再結合が考えられる。レーザーの励起波長と等しい 400, 266 nm で励起して発光スペクトルを測定すると、スペクトルの形が一致した。これにより不純物に

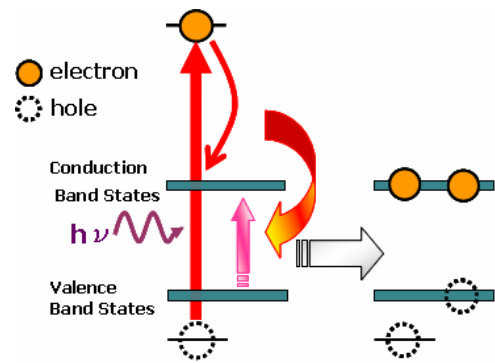


Fig.1: 逆オージェ効果の概念図

よる発光成分は影響しないことが分かった。

次に発光寿命測定の結果を示す。測定は励起光強度に依存するオージェ再結合が観測されないように、励起光強度を低くして行った。粒径 3.7 nm

($E_g=1.93$ eV) の CdTe 量子ドット溶液の発光減衰曲線を **Fig. 2** に示す。第二高調波 (400 nm、 $\hbar\omega=3.11$ eV)、第三高調波(266 nm、 $\hbar\omega=4.67$ eV) で励起した曲線は一致した。**Fig. 3** に粒径 5.4 nm ($E_g=1.73$ eV) の CdTe 量子ドット溶液の発光減衰曲線を示す。266 nm 励起の発光減衰曲線に 400 nm 励起では観測されない明らかな速い成分が存在した。この成分の寿命は 120 ps 程度であり、逆オージェ効果によるものであると推定された。266 nm の励起エネルギーとバンドギャップとの比 ($\hbar\omega/E_g$) は、 $E_g=1.93, 1.73$ eV のとき、それぞれ 2.42, 2.70 であった。ここで、266, 400 nm 励起の発光減衰曲線を 8 ns で規格化したときのピークの比を 100 倍したものを量子効率 (QE) と定義すると、**Fig. 3** の量子効率は 190 % であった。様々なサイズの CdTe 量子ドットを測定して QE を $\hbar\omega/E_g$ に対してプロットすると、本実験で合成した CdTe 量子ドットの逆オージェ効果の閾値は $2.5 E_g$ 付近であることが分かった。逆オージェ効果の閾値($\hbar\omega_{cm}$)は電子と正孔の有効質量を用いて近似的に以下のように表すことができる[2]。

$$\hbar\omega_{cm}=(2+m_e/m_h)E_g \quad \dots(1)$$

上式を用いると、CdTe の電子と正孔の有効質量の比は $m_e : m_h=1 : 4$ なので[4]、逆オージェ効果の閾値は約 2.3 となるが、実験値はこれよりも少し大きくなった。

また、第二、第三高調波を用いた過渡吸収ダイナミクスを測定して、蛍光寿命測定で得られた結果との比較を行い、逆オージェ効果の解析を行って報告する予定である。

【参考文献】

- (1) Schaller, R. D.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
- (2) Schaller, R. D.; Petruska, M. A.; Klimov, V. I. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 253102/1.
- (3) Schaller, R. D.; Sykora, M., Jeong, S., Klimov, V. I., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 25332
- (4) Rogach, A. L.; Katsikas, L., Kornowski, A., Su, D., Eychmuller, A., and Weller, H., *Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1772

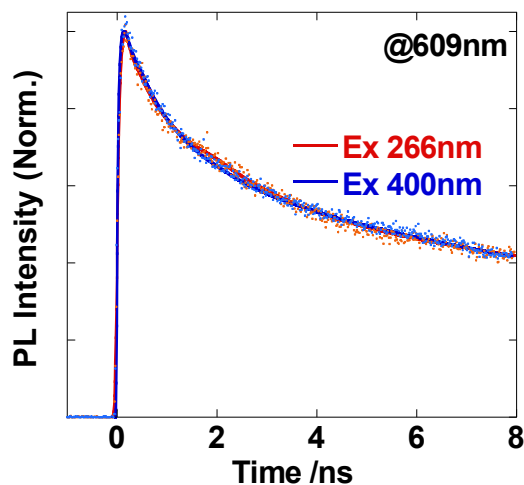


Fig. 2: $E_g=1.93$ eVの抽出後の量子ドット溶液の発光減衰曲線

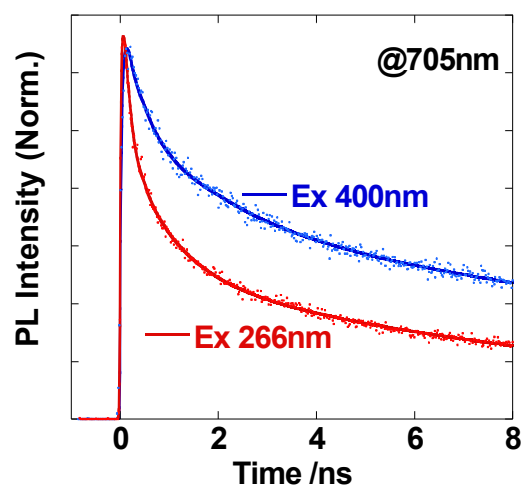


Fig. 3: $E_g=1.73$ eVの抽出後の量子ドット溶液の発光減衰曲線