

水溶性 CdTe 量子ドットの結晶成長初期過程に関する研究

(関学大院理工) ○小林洋一・林直希・渡辺真太・小笠原一禎・玉井尚登

【序論】半導体量子ドット(QDs)は量子閉じ込め効果により、サイズ変化に伴って異なる光物性を示す。特にコロイド合成法を用いると、結晶成長初期過程において QDs がクラスターを形成している可能性があり、これまで CdSe QDs に関していくつかの報告がされてきた[1]。今回、我々はあまり研究例のない CdTe QDs の結晶成長過程を調べるために、異なる保護剤を用いて水溶性 CdTe QDs 量子ドットを合成し、それらの吸収スペクトルを測定したところ、短波長に未報告の CdTe クラスターと考えられるピークを観測した。これらの物質のレーザー分光を行うと共に、クラスター構造を量子化学計算により評価したので報告する。

【実験】アルキル鎖長の異なるチオアルコールである 2-メルカプトエタノール(2ME)、3-メルカプト-1-プロパノール(3MP)および 4-メルカプト-1-ブタノール(4MB)を保護剤として、過塩素酸カドミウムと共に水に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 11 に調整した。窒素フローの状態、Cd 溶液に Al_2Te_3 に硫酸を加えて発生させた H_2Te ガスを通すと、溶液が黄色になった。反応溶液を一週間静置した後、空气中 100°C で還流を行い、還流時間ごとに試料を分取した。それらの吸収、発光スペクトル、発光量子収率、蛍光寿命の測定を行い、また原子間力顕微鏡(AFM)を用いて粒径を見積もった。

【結果・考察】 Fig. 1 に 2ME, 3MP, 4MB で表面保護した CdTe QDs の吸収スペクトルを示す。それぞれの試料の還流時間は 2ME, 3MP, 4MB それぞれ 6, 30, 30 時間である。2ME, 3MP 保護の CdTe QDs において、421, 458 nm に同様のピークを観測し、4MB 保護の CdTe QDs はそれらよりも短波長の 371, 346, 309 nm に吸収ピークが観測された。

4MB 保護の CdTe QDs の吸収ピークは今までに報告のない短波長側にピークを持つこと、また H_2Te ガスを導入せずにチオアルコールと Cd 溶液を QDs 作製と同条件で処理した場合には、これらのピークは全く観測されないことから、この新しい吸収ピークは CdTe クラスターによるものと予想された。Fig. 2 に CdTe QDs の第一励起子吸収ピークと還流時間との関係を示す。一般的に、CdTe QDs は還流するにつれて粒子同士が衝突して会合し、サイズ増加に伴うスペクトルのレッドシフトが観測されるが、2ME, 3MP で保護した CdTe QDs はレッドシフ

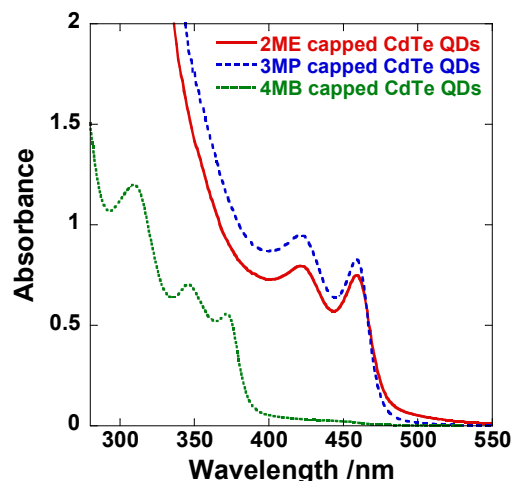


Fig. 1: 2ME, 3MP, 4MB で保護した CdTe QDs の吸収スペクトル

トが非常に小さく、また 4MB で保護した QDs ではスペクトルのシフトは見られなかった。これは還流時間内で粒子の成長が起こっていないことを示しており、配位力の強い保護剤を用いることにより、還流に伴う会合が抑制されている事が考えられる。

発光スペクトルを測定すると、2ME、3MP、4MB 保護の試料においてそれぞれ 464, 464, 385nm に励起子による発光、588, 583, 537 nm に欠陥準位からの発光の二種類が観測された。それぞれの発光スペクトルにおいても、還流時間の増加に伴うレッドシフトは吸収スペクトルのときと同様に小さかった。

クラスターの最適構造を見積もるため、クラスター組成を $(\text{CdTe})_n$ ($n=1\sim 16$) と仮定して DET 計算を行ったところ、直線型、リング型、平面型などの取りうる構造の中で Fig. 3 に示すような籠型の構造が一番安定に存在することが分かった。これらの構造をもとに、TDDFT 計算を行い、それぞれの構造における励起エネルギーを求めたところ、ほぼ全ての構造において 2.5 eV 付近の値をとることがわかった。

CdTe のマジックサイズクラスターの一つとして 2ME を保護剤に用いた場合には、 $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{32}^{8-}$ というクラスターも報告されているため[2]、今後化学量論比の異なる構造モデルについての計算を行い、実験結果と比較する予定である。また、合成した CdTe QDs の吸収、発光の時間分解レーザー分光を行い、それらの光物性のダイナミクスを調べる予定である。

【参考文献】

- (1) Rajan Jose, Nurbosyn U. Zhanpeisov, Hiroshi Fukumura, Yoshinobu Baba, and Mitsuru Ishikawa *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 629-636
- (2) Rockenberger, J.; Troöger, L.; Rogach, A. L.; Tischer, M.; Grundmann, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 7807.

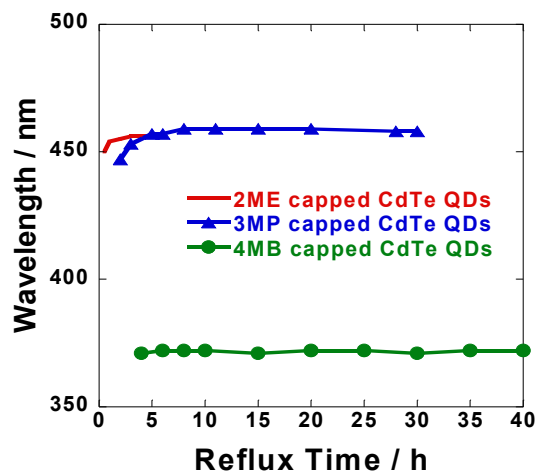


Fig. 2: 第一励起子吸収ピーク波長と還流時間の関係

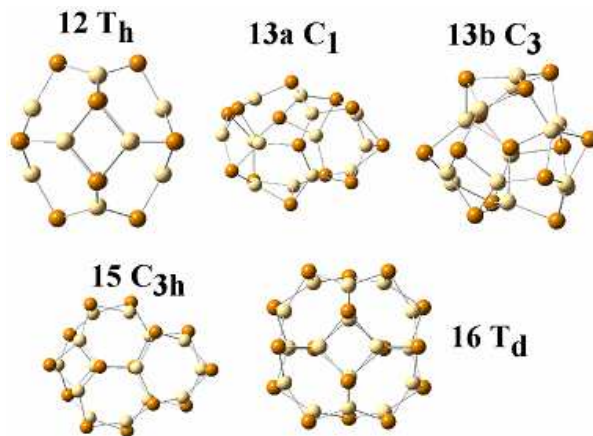


Fig. 3: $(\text{CdTe})_n$ ($n=1\sim 16$)の籠型構造の例