

## 水溶性 CdTe 量子ドットの光物性の温度依存性に関する研究

(関学大理工) ○宇田川健、小林洋一、玉井尚登

【序】ボア半径以下の大きさの半導体は、量子サイズ効果を起こすので量子ドットと呼ばれており、バルクとは異なった光学的性質を示すことが知られている。PbS や GaAs、CdSe などの量子ドットにおいては、温度低下に伴った線幅の減少や発光効率の増加が起こることが報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら、水溶性 CdTe 量子ドットに関しては、その水溶液を 230 K 以下にまで冷却すると、発光が完全に消光される「アンチクエンチング効果」が起こることが報告されている<sup>2)</sup>。我々は、異なるサイズの水溶性 CdTe 量子ドットを種々の水保持能力が高い媒質中に分散し、量子ドットの光物性の温度依存性やアンチクエンチング効果の作用について解析した。その結果、媒質に依存した温度低下に伴った発光効率の増加が観測されたので報告する。

【実験】水溶性 CdTe 量子ドットは、過塩素酸カドミウム・六水和物と保護剤のメルカプト酢酸を種々の割合で溶解し、窒素雰囲気下において  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を反応させて生じた  $\text{H}_2\text{Te}$  ガスを吹き込むことで合成した<sup>3)</sup>。異なるサイズの量子ドットは、この前駆体を一定時間還流することで作製した。合成した量子ドットの発光量子収率は、メルカプト酢酸の割合とサイズに依存し、0.15~0.42 であった。この溶液と種々の媒質溶液を混ぜ、ガラス基板にキャスト又はスピコートすることで薄膜を作製した。媒質としては、OH 基を持ち、水中と似た環境を作り出すと考えられるポリビニルアルコール (PVA) と、水保持能力の非常に高いトレハロースを用いた。これらの薄膜を、クライオスタットの試料部に設置し、吸収分光光度計、蛍光分光光度計に取り付けて、室温から 10 K までの吸収・発光・励起スペクトルを測定した。また、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光に用いてシングルフォトンタイミング法により発光寿命測定も行った。

【結果と考察】図 1 に PVA 媒質中における発光スペクトルの温度変化を示す。各媒質中においても、温度低下に伴ったスペクトルのブルーシフト、発光効率の大幅な増加、半値全幅の減少が生じている。スペクトルのブルーシフトは吸収および励起スペクトルにおいても同様に生じた。スペクトルのブルーシフトは、温度低下に伴った格子収縮が起こることで量子閉じ込め効果が強くなり、エネルギーがより離散的になったために生じたと考えられる。また、図 2 に吸収スペクトルより求めたバンドギャップの温度変化を示す。

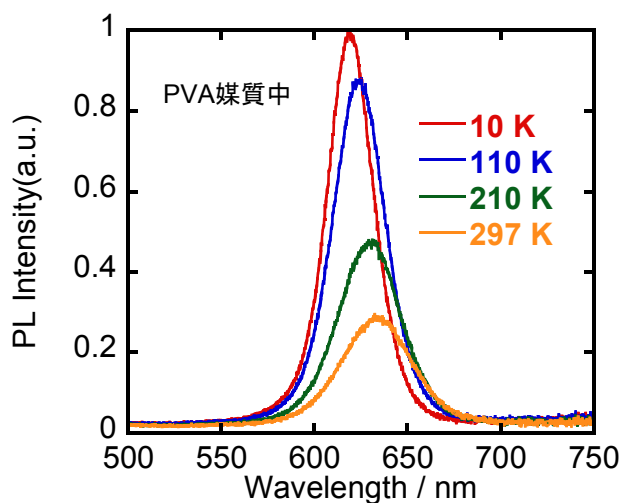


図1、水溶性CdTe量子ドット(3.5 nm)の発光スペクトルの温度依存性

半導体におけるスペクトルシフトの温度依存性に関しては、次に示す Varshni の経験式<sup>4)</sup>により非常に良いフィッティングが得られている。

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (\beta + T)$$

ここで、 $E_g(T)$ はバンドギャップ(eV)、 $E_g(0)$ は 0 K でのバンドギャップ(eV)、 $\alpha$ は温度に伴ったバンドギャップの変化量(eV K<sup>-1</sup>)、 $T$ は絶対温度(K)、 $\beta$ はデバイ温度(K)である。 $\beta$ はバルクの CdTe と同じ値を使用しており、 $E_g(0)$ と $\alpha$ は最小二乗法により求めた値を使用している。ここで、バルクの $\alpha$ は $3.0 \times 10^{-4}$  eV K<sup>-1</sup>であり、量子ドットの方が $3.7 \times 10^{-4}$  eV K<sup>-1</sup>と大きい。これは、量子ドットの方が大きいスペクトルシフトを示し、サイズがナノメートルオーダーと小さくなることにより、バルクよりも格子収縮を起こしやすくなったものと考えられる。

図3にPVA媒質中における発光寿命測定の温度変化の結果を示す。発光寿命に関しては、温度低下に伴ったわずかな増加しか観測されなかった。一方、CdSe 量子ドットの発光寿命は温度低下に従って 10 倍以上の大幅な増加が報告されている<sup>5)</sup>。水溶性量子ドットの結果は、アンチクエンチング効果による温度低下に伴った発光寿命の減少と CdSe 量子ドットなどに見られる温度低下に伴った発光寿命の増加という 2 つの現象が同時に起こり、結果としてわずかな寿命の増加しか見られなかったと考えられる。

また、発光効率、発光寿命の変化において、トレハロース媒質中よりも PVA 媒質中の方が、変化量が大きいという結果が得られた。トレハロースは PVA よりも水保持能力が高いと考えられており、保持された水によるアンチクエンチング効果の影響を受けやすくなり、PVA 媒質中よりも変化量が少なくなったものと考えられる。

#### 【参考文献】

- (1) Bhavtosh Bansal, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 093107.
- (2) Sunder F. Wuister, Andries Meijrink, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 10397-10402.
- (3) Chunliang Li, Norio Murase, *Chem. Lett.*, 34 (2005) 92-93.
- (4) Yatendra Pal Varshni, *Physica*, 34 (1967) 148-154.
- (5) Marco Califano, Alex Zunger, *Nano Lett.*, 5 (2005) 2360-2364.

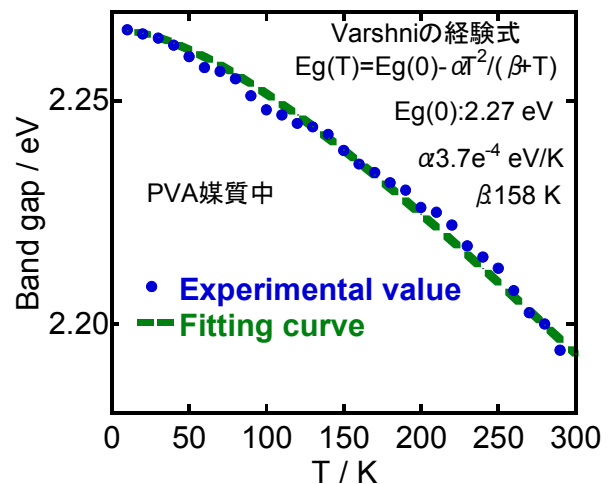


図2、水溶性CdTe量子ドット(2.8 nm)のバンドギャップの温度依存性

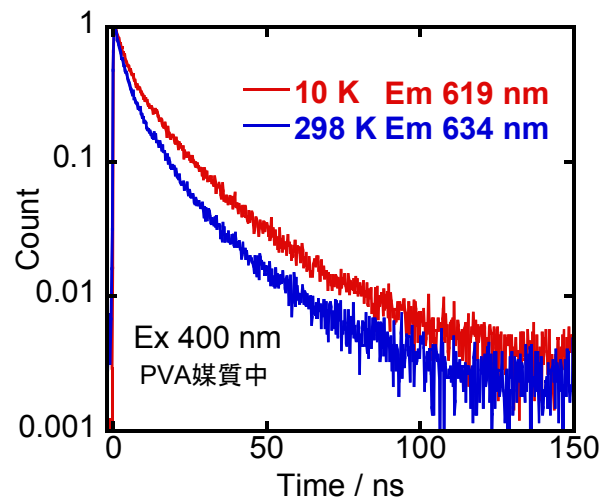


図3、水溶性CdTe量子ドット(3.5nm)の発光減衰曲線の温度依存性