

CdTe 量子ドットの単一微粒子分光と環境効果

(関学大院理工) ○森司・波内俊文・宇田川健・三好裕也・玉井尚登

【序論】単一粒子分光は半導体ナノ結晶固有の性質を明らかにする有用な方法であり、集団レベルでは観察されなかった発光の明滅現象（ブリンキング）やスペクトル拡散⁶⁵⁾といった新しい現象が確認されている。発光のブリンキングはレーザーや生物学的蛍光標識といった半導体ナノ結晶の単一光子源への応用の障害になり得るので、ブリンキングのメカニズム解明と抑制の研究も多数行われている。

単一半導体ナノ結晶のブリンキングメカニズムは完全には理解されていないが、光イオン化した状態で発光が off になり、イオン化状態と中性状態を可逆的に遷移することによって off 状態と on 状態が繰り返し生じると考えられている。従って、イオン化の程度を決定する表面準位の数や周囲へのトンネリングの容易さなどが発光の on 状態に反映され、発光の off 状態は電荷を帯びた状態の安定性に依存する。そのため、発光の on-time は温度、ナノ結晶をコートしているシェルの厚さや励起光強度などの実験的パラメーターに依存すると考えられている。我々はこれまで水溶性量子ドット CdTe を合成し、単一微粒子分光法を用いてブリンキングに及ぼす励起光強度依存性や媒質に保水性の高いトレハロースを用いた場合などの研究をしてきた。今回、合成条件を変えて発光量子収率の高い水溶性 CdTe 量子ドットを合成すると共に、基板界面における量子ドットを取り巻く微視的環境効果について解析し、量子収率の低い CdSe 量子ドットの振る舞いと比較したので報告する。

【実験】CdSe 量子ドットは、保護剤としてオレイン酸を含んだ Cd 溶液と Se 溶液を低温（150°C）で加熱・反応させ、その加熱時間を変えることで粒径の異なる量子ドットの合成を行った。環境効果を解析するための媒質には、ポリスチレン（PS）、メタクリル酸メチルポリマー（PMMA）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）という誘電率の異なった 4 種類のポリマーを用い、単一 CdSe 量子ドットの発光のポリマーマトリクス依存性について調べた。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 Al_2Te_3 と H_2SO_4 を反応させて生じた H_2Te ガスを吹き込むことで合成した。この前駆体を一定時間還流し、異なるサイズの量子ドットを合成した。その発光量子収率は、保護剤の量とサイズに依存し最大で 0.42 であった。単一微粒子分光は、グローバル励起による CCD イメージングを用いた。

【結果・考察】あらかじめ媒質をスピコートとしたガラス基板上に CdSe 量子ドット（3.3 nm、発光量子収率 5.8%）をスピコートし、さらに媒質をスピコートすることで量子ドットを分散させた系の典型的なブリンキングダイナミクス（媒質 PS）を図 1 に示す。非常に短い on-time とそれに比べて長い off-time を示すことが分かつ

た。他の媒質（PMMA、PVP、PVA）中においてもブリンキング挙動に大きな違いは見られず、CdSe/ZnS コア-シェル型量子ドットの結果と対照的である。本研究で用いた CdSe 量子ドットの発光状態は一回の発光時間が非常に短く、それが繰り返し発光しているのに対して、コア-シェル構造を持つ量子ドットは一回の発光時間が非常に長い。これは低温で合成した結果、コア-シェル構造の量子ドットに比べて発光量子収率が低く、多数の表面欠陥が存在しているからであると考えられる。従って、励起された電子が表面準位にトラップされ非発光状態になる確率が大きくなり、発光時間が短くなっていると考えられる。

各媒質中におけるブリンキングを定量的に比較するために、多くの単一量子ドットの解析を行い、off-time と on-time 確率分布を得た（図2）。確率分布は直線ではなく、冪乗則からの逸脱が見られるため指数関数付き冪乗則 $P = A t^\alpha \exp(-t/\tau)$ によって解析を行った。解析結果は、以前の報告とは異なっておりブリンキングの時間統計は off-time 及び on-time の両方とも周りの媒質に依存していないことが分かった。

一方、今回合成した発光収率の高い水溶性 CdTe 量子ドットのブリンキングを図3に示す。明らかに図1と異なり、発光の持続時間が長く、表面準位の少なさを反映した結果であると考えられる。この場合には、周りの雰囲気有機溶媒蒸気等によってもブリンキングが影響を受けた。従って、この試料において発光の off 状態が達成されるメカニズムは、励起された電子が表面準位にトラップされた結果というよりも、量子ドット外部に放出されて電荷を帯びたためと考えられる。他の微視的誘電環境媒体とブリンキングの時間統計の関係についても、表面準位やブリンキング発生メカニズムと併せて考察する予定である。

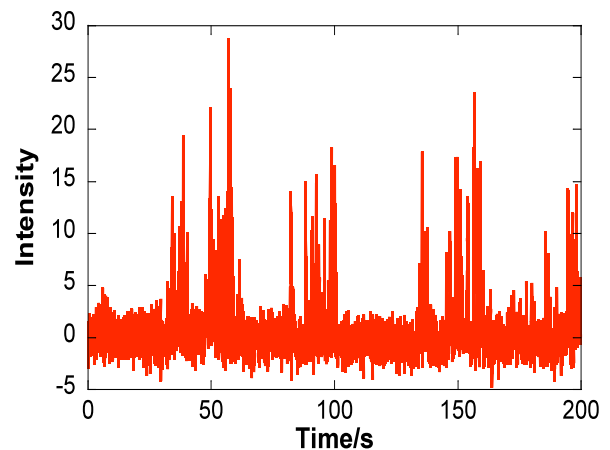


図1、PSを媒質に用いた場合の単一 CdSe 量子ドットの発光強度変化

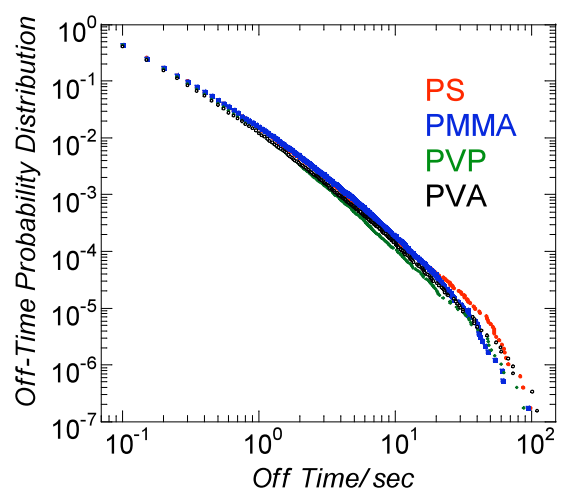


図2、各媒質中の off-time の確率分布

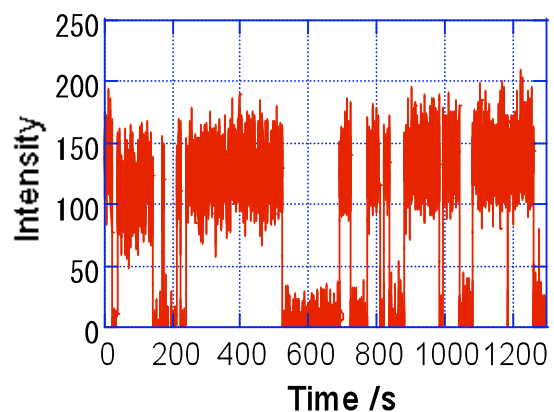


図3、量子収率の高い単一 CdTe 量子ドットの発光強度変化