

水溶性 CdS 量子ドットの合成とオージェ効果の解析

(関西学院大理工) ○西村 貴利、小林 洋一、玉井 尚登

【序】バルクの半導体は、電子の観点からみると全ての軸に対して無制限に動く事ができる。しかし、半導体がボーア半径以下の大きさになり、量子ドット(QDs)中に電子・正孔や励起子が閉じ込められた場合、電子状態が離散的になり、バルクとは全く異なった物性を示す。QDsは電子が空間的に閉じ込められているため、オージェ効果などのキャリア間の相互作用が緩和過程に支配的に働くことが知られている。ここで、オージェ効果とは励起状態にある複数の電子が相互作用して、片方が無輻射的に緩和し、もう一方がより高い状態に遷移する過程である。オージェ効果に関する研究はいくつか報告例があり、ガラスにドーブした CdS QDs のオージェイオン化の理論計算では、オージェ効果の時定数が粒径の α 乗($5 < \alpha < 7$)に比例することが報告されている¹⁾。一方、最近の我々の研究で、CdTe QDs のオージェ再結合は、CdSe QDs の粒径依存性($\alpha = 3$)と大きく異なるだけでなく、保護剤などの界面影響を大きく受けることが明らかになった²⁾。本研究では QDs のコアとして CdS に注目し、オージェ再結合過程の粒径依存性と界面効果を明らかにすることを目的として、ペプチド性のチオールである *L*-グルタチオンを保護剤とした CdS QDs の合成を行なった。さらに、フェムト秒過渡吸収測定 of 励起光強度依存性から、オージェ効果のサイズ依存性を解析した。

【実験】塩化カドミウム 2.5 水和物と *L*-グルタチオンを種々の割合で溶解し、窒素雰囲気下において 90°C でチオ尿素と反応させることにより水溶性 CdS QDs を合成した。この前駆体を一定時間還流することで異なるサイズの CdS QDs を作製した。これらの試料の吸収スペクトル、発光スペクトルを測定した後、過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性を測定することにより CdS QDs のオージェ再結合過程を解析した。過渡吸収測定は Ti:Sapphire レーザーの第三高調波(266 nm)を励起光とし、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波(400 nm)を D₂O セルに通して発生させた白色光を観測光として用いた。

【結果と考察】合成した *L*-グルタチオンキャップ CdS QDs の吸収スペクトルを図 1 に示す。スペクトルは還流時間によってレッドシフトしており、還流によりサイズが増大していることが分かった。第一励起子吸収ピークから平均粒径を算出すると、それぞれ 2.3、2.7、3.1 および 3.2 nm であった³⁾。これらの発光量子収率は、それぞれ 23、18、11 および 10% であった。また、粒径 3.1 nm の CdS QDs の励起光強度 60 μ W での過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。過渡吸収スペクトルにおいて、基底状態の励起子吸収ピークに対応したブリーチングを観測した。励起光強度が低いとき、

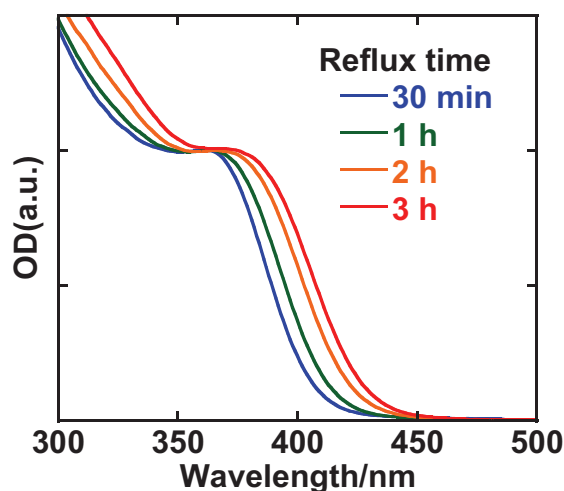


図1 各還流時間におけるCdS量子ドットの吸収スペクトル

過渡吸収の ΔOD は生成キャリア数に比例して増加するが、励起光強度が強くなるにつれて ΔOD が飽和するため、正確なキャリアポピュレーションを反映しなくなる。本実験では論文を参照して ΔOD をキャリアポピュレーション $\langle N(t) \rangle$ に変換した後、キャリアダイナミクスを指数関数の和で解析することによりオージェ効果の時定数 τ_{Auger} を求めた⁴⁾。図3に粒径3.1 nm および2.7 nmにおける、異なる励起光強度での励起子吸収ピーク波長のキャリアポピュレーションダイナミクスを示す。図に示されるように、励起光強度が低いとき、ダイナミクスはほぼ1成分の遅い緩和成分を示した。この成分は粒径3.2、3.1、2.7 nm に対し、それぞれほぼ $t = 10$ nsであった。これは一励起子の緩和に対応する成分であると考えられる。励起光強度を上げると、速い成分が次第に現れ、各粒径に対し、それぞれ $\tau = 3.7$ 、3.5、1.8 psであった。この成分は、オージェ再結合に起因するものであり、この緩和時間が τ_{Auger} であると考えられる。また、異なるサイズのCdS QDsにおいてこれらの成分は、粒径が小さくなるほど早くなった。また、 $\langle N(t) \rangle < 4$ 付近から、励起子吸収ピークよりも長波長領域に新たなピークが観測された。

当日は、これらの実験結果と他の量子ドットおよび、以前に報告されているオージェ効果のサイズ依存性に関する理論計算を比較し、励起子閉じ込めや界面効果について議論する予定である。

【参考文献】

- (1) D.I. Chepic, Al. L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudriavtsev and T.V. Yazeva, *J. Lum.*, **1990**, 47, 113-127.
- (2) Y. Kobayashi, L. Pan and N. Tamai, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 11783-11790.
- (3) W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2854.
- (4) V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale and M.G. Bawendi, *Science*, **2000**, 287, 1011-1013.

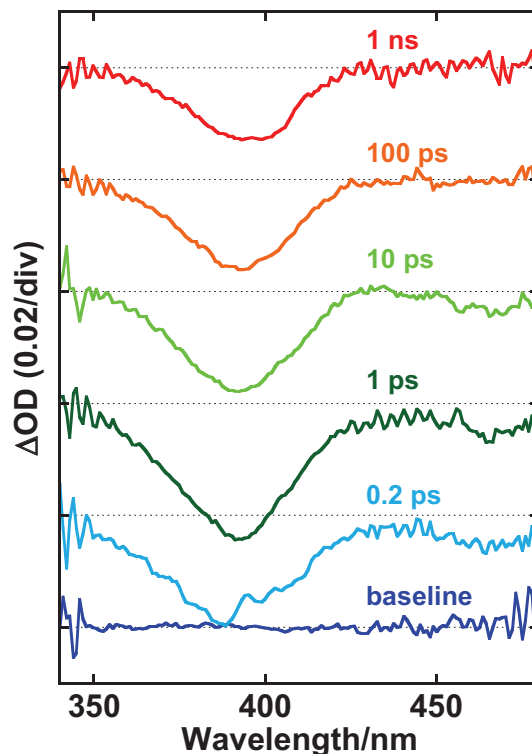


図2 粒径3.1 nm、励起光強度60 μW における過渡吸収スペクトル

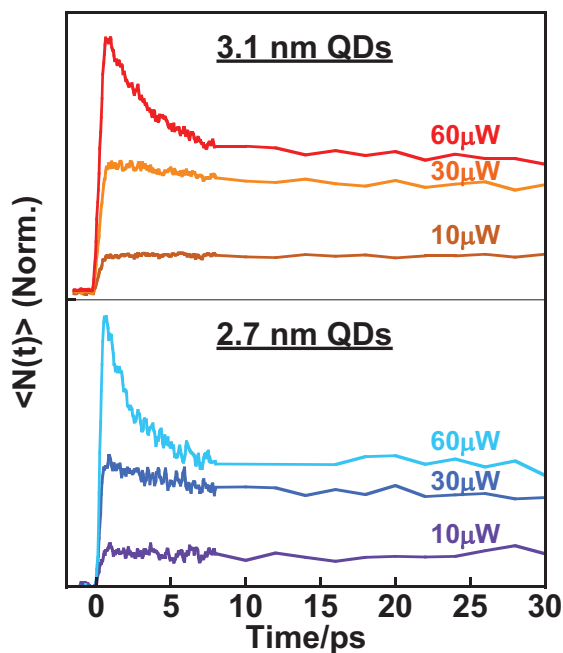


図3 粒径3.1 nmおよび2.7 nmにおける異なる励起光強度での励起子吸収ピーク波長のキャリアポピュレーションダイナミクス