

単一 CdTe QDs のブリンキングと界面効果

(関学大院理工) ○森司・宇田川健・小林洋一・玉井尚登

【序論】半導体ナノ結晶は、高い量子収率、光安定性、鋭い発光スペクトルピークなどの優れた発光特性を持ち、有機蛍光分子に変わる蛍光標識として高い可能性を有する新規光学材料である。実時間で輝点を追跡し分子の位置や動きを追うことができれば、蛍光標識として高い能力を有するが、発光が一定でなく、発光状態と非発光状態のランダムな切り替え（ブリンキング）が起こることが応用するうえで障害となっており、ブリンキングを抑制するため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のメカニズムは完全には理解されていないが、光イオン化された状態で発光が 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で off 状態と on 状態が繰り返し生じることで起こると考えられている。したがって、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。これまでにも、発光の on 状態が、温度、サイズ、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¹⁾に依存することが報告されている。本報告では、発光量子収率の高い水溶性 CdTe 量子ドットを合成し、量子ドットを取り巻く環境を変化させ、基板界面における界面効果が量子ドットにどのような影響を及ぼすか解析したので報告する。

【実験】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前駆体を合成した。これを 1400 分還流し水溶性 CdTe 量子ドットを合成した。その発光ピークは 600 nm、発光量子収率は、0.42 であり、吸収ピークから見積もった粒径は 3.5 nm であった。これに保水性の高いトレハロースを 2 w% 配合し、顕微鏡下で単一微粒子測定ができるようガラス基板上に分散させた。YAG レーザーの 2 倍波 532 nm を用いてグローバル励起し CCD イメージングにより、単一粒子のブリンキングを観測した。半導体量子ドットの界面効果を解析するために、空気、窒素、トルエン条件下における発光強度の経時変化を観測した。

【結果・考察】水溶性 CdTe 量子ドットの空気下、窒素下、トルエン蒸気下における発光の経時変化を図 1 に示す。図から明らかなように、窒素、トルエン蒸気下では、空気下に比べ発光時間が長くなり光退色しにくくなっていることがわかる。発光の挙動は粒子によって固体差があるため、複数の粒子について発光の on 時間の分布を解析した。空気下では、大半の粒子の on 時間が数秒であるのに対し、窒素下、トルエン蒸気下では、数 10 秒間 on 時間を持続する粒子が多く見られた。これは、空気中に含まれる酸素が蒸気に置換されることにより、オージェ過程により量子ドット外部に放出

された電子が酸素にトラップされる確率が少なくなったためと考えられる。さらに、トルエン蒸気下では粒子の拡散現象が観測された。粒子の拡散には、速い拡散（表面での自由拡散）と遅い拡散（制限拡散）とがあり、特徴的なものについての軌跡をそれぞれ図2に示す。拡散の軌跡から MSD (mean square displacement) を求め、 $MSD=4Dt$ で近似して拡散係数 (D) を算出した。その結果、速い拡散は $2 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、遅い拡散は $6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であり、速い拡散は遅い拡散に比べ 100 倍のオーダーで拡散していることがわかった。このように、量子ドットを取り巻く環境を変えることで、量子ドットの発光の挙動が変化し、ブリンキングが周囲の環境に大きく依存することが分かった。

我々は、これまでに低い量子収率の単一量子ドットのブリンキングのポリマー媒質依存性を調べてきた。量子収率の低い量子ドットは表面欠陥が多いため、表面準位へのトラップが支配的に働き、量子ドット外部への電子のトンネリングが起きにくくなる。その結果、量子ドットは周囲の環境の効果をあまり受けず、ブリンキングの時間統計は、off-time 及び on-time 共に周りの媒質に依存しなかった。

今回用いた量子収率の高い単一量子ドットと、低い量子収率の単一量子ドットの発光の経時変化は大きく異なるものであった。当日は、量子収率の違いにも着目し、発光の経時変化が媒質によってどのように変化するか、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。

【参考文献】

1) K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001)

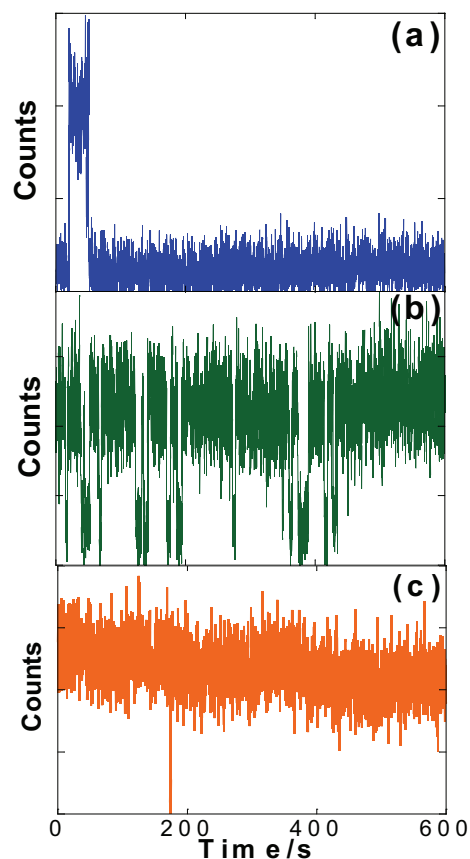


図1 : (a)空気下と(b)窒素下 (c)トルエン蒸気下における水溶性 CdTe QDs の発光の強度変化

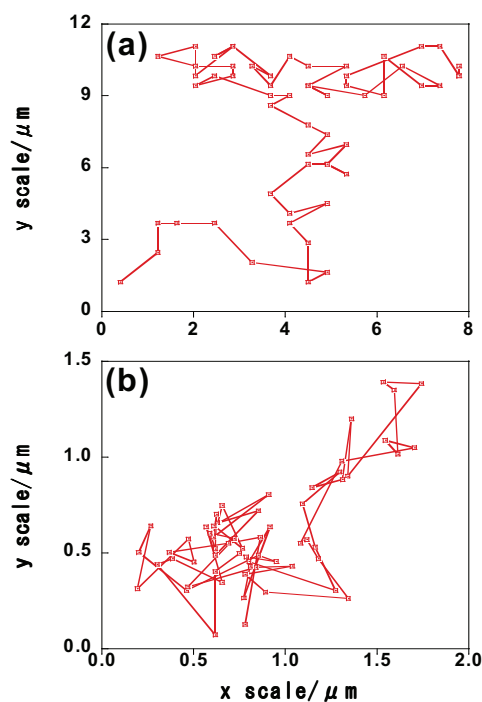


図2 : トルエン蒸気下における(a)速い拡散と(b)遅い拡散