

CdTe 量子ドットの励起状態ダイナミクス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, 山口宏, 玉井尚登

【序論】半導体量子ドットの光物性の温度依存性については多くの研究結果が報告されており、温度低下に伴った発光寿命の増加や、発光効率の増加、バンドギャップエネルギーの増加などバルクの半導体の温度依存性とは異なった物性を示すことがよく知られている。しかしながら、半導体量子ドットの低温領域における過渡吸収分光測定についての報告例はない。そこで、我々は有機溶媒中で合成した CdTe 量子ドットをラウリルメタクリレートのポリマー中に分散し、各々の定常光のスペクトルだけでなく過渡吸収スペクトルを測定した。その結果、吸収スペクトルに対応したブリーチングダイナミクスにおいて、極低温領域では室温と異なった速い緩和成分の著しい増加が観測された。CdTe 量子ドットの励起状態緩和過程の温度依存性について解析を行ったので報告する。また、極低温下における X 線回折測定の結果も報告する。

【実験】**CdTe 量子ドットの合成:**酸化カドミウム、オレイン酸を 100 °C のオクタデセンに溶かして Cd 溶液を調整し、300 °C まで加熱した溶液にテルルとトリオクチルホスフィンをおクタデセンに溶かした Te 溶液を加えることで CdTe 量子ドットを合成した[1]。**ポリマー試料の作製:**合成した CdTe 量子ドットを抽出し、粉末状にした後、ポリマーの主剤であるラウリルメタクリレートのモノマーに溶かした。そこに体積比が 4:1 になるように架橋剤のエチレングリコールジメタクリレートを加え、更にラジカル開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを少量加え、90°C で約 1 時間加熱して CdTe 量子ドットのポリマー試料を作製した[2]。**分光測定:**ポリマー試料をクライオスタットの試料部に設置し、各々の定常光スペクトルの温度依存性を測定した。また、Ti:sapphire レーザーの第二高調波を励起光に用いて発光寿命、および過渡吸収の温度依存性を解析した。**X 線回折測定:**CdTe 量子ドットの粉末試料に低温 N₂ ガスまたは低温 He ガスを吹き付けることで、X 線回折の温度依存性についても測定した。

【結果と考察】

図 1 は、吸収スペクトルの温度依存性を示している。温度低下に伴ってスペクトルがブルーシフトし、スペクトルの形状もシャープになった。これは他の定常光スペクトルにおいても観測された。Olkhovets らは量子ドットのバンドギャップ依存性において、(1) 格子の膨張、(2) 膨張による閉じ込めエネルギー変化、(3) クーロン相互作用の変化、(4) 電子 - フ

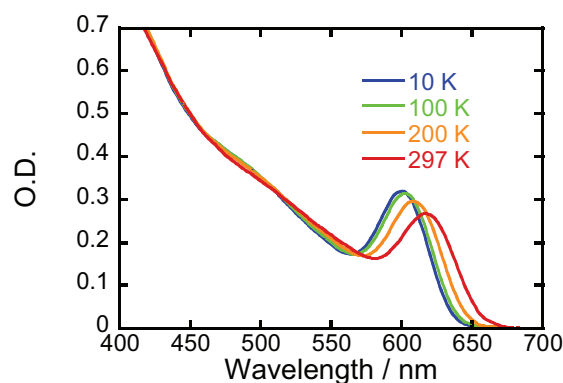


図1、吸収スペクトルの温度依存性

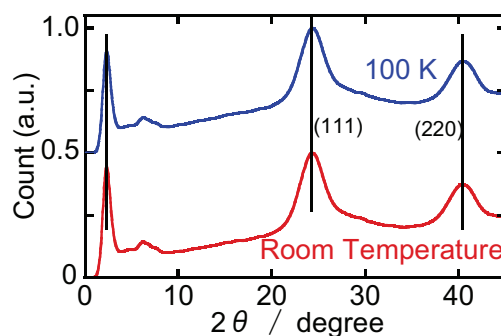


図2、CdTe量子ドットの100 Kと297 KのX線回折測定

フォノン結合の変化からなる単純な式を提案している[3]。また、Kamisaka らの理論計算によると、量子ドットの格子の膨張はほとんど起こらずバンドギャップの温度変化は主に電子-フォノン結合の変化によって起こる[4]。そこで、我々は 100 K と室温における X 線回折測定を行った (図 2)。図 2 より温度低下に伴ったピークのシフトや半値全幅の変化はほとんど見られなかったため、格子の膨張や膨張による閉じ込めエネルギーの変化は主な原因ではなく、電子-フォノン結合の変化によるものと考えられる。

図 3 に 100 μW の励起光強度でポンプしたときの 297 K と 10 K における過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収スペクトルには、吸収スペクトルの S1、S2、P1 などの吸収成分に対応したブリーチングが観測されることが知られている[5]。そこで、各温度における吸収スペクトルをガウスフィットすることで、それぞれの S1、S2、P1 成分を得た。励起光強度が 10 μW のとき、1S および 2S のダイナミクスでは共に 297 K よりも 10 K のときの方が寿命が長くなった。

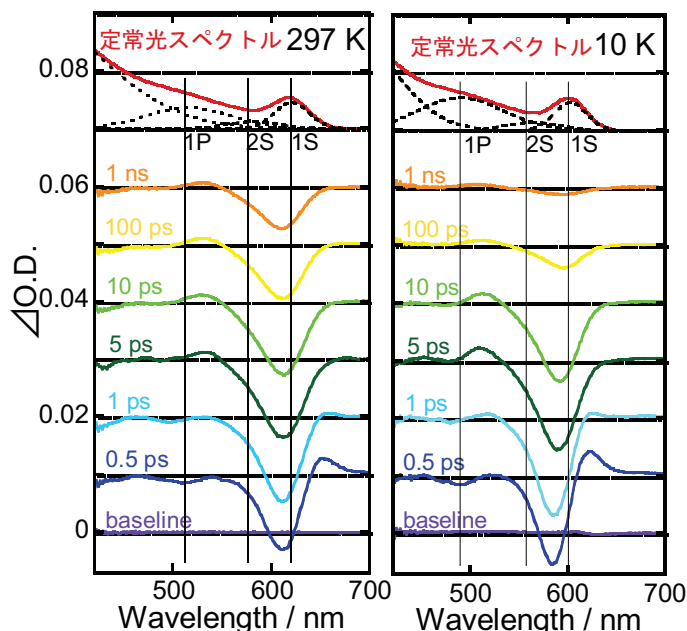


図3、297 K と 10 K における過渡吸収スペクトル

これは、発光寿命の温度依存性と同様の傾向であり、振動緩和や熱緩和が抑制されるために生じると考えられる。一方、励起光強度が 40 μW 以上のとき、低温領域において励起光強度の増加に伴った速い緩和成分の急激な増加が観測された。一般的に量子ドットでは速い緩和成分は表面状態へのキャリアのトラップやオージェ再結合が支配的に現れることが知られている。さらに励起光強度を強くするとオージェ再結合過程がより支配的に現れる。本研究で観測された低温領域における励起光強度の増加に伴った速い緩和成分の急激な増加の原因として、温度低下に伴って電子の格子散乱が抑制されるためにオージェ再結合が起こりやすくなったと考えられる。

当日は、ストリークカメラによる時間分解発光スペクトルおよび発光ダイナミクスの温度依存性についても解析し、過渡吸収と併せてより詳細な CdTe 量子ドットの励起状態ダイナミクスの温度依存性を報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Viki Kloper, Ruth Osovsky, Joanna Kolny-Olesiak, Aldona Sashchiuk, Efrat Lifshitz, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 10336.
- [2] Talapin, D. V. PhD thesis: The University of Hamburg, 2002.
- [3] A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, F. W. Wise, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 3539.
- [4] Hideyuki Kamisaka, Svetlana V. Kilina, Koichi Yamashita, Oleg V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 7800.
- [5] I. Klimov, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) , 6112.