

## CdTe 量子ドットの Auger 再結合の温度依存性

(関西学院大院理工) ○小林洋一・玉井尚登

【序論】バルク半導体における Auger 再結合は 1960 年頃から Beattie, Landsberg らをはじめとして理論、実験ともに広く研究されてきた[1]。バルクにおける Auger 再結合は結晶構造に由来するエネルギーバンド内でエネルギー、運動量保存則を満たす必要があるため、エネルギー閾値が存在する。また、閾値の存在により温度に強く依存すること、また保存則を緩和するためにフォノンが Auger 再結合に関与することなどが知られている。一方、半導体量子ドット(QDs)では、キャリアが 3 次元的に閉じ込められることにより運動量保存則が緩和し、高効率な Auger 再結合が観測されることが知られている。QDs の Auger 再結合に関する研究はいくつか行われているが、温度依存性やフォノンの影響など本質的なメカニズムに関しては実験的にほとんど明らかになっていない。本実験では、初めに室温における時間分解発光スペクトル測定により CdTe QDs の複数励起子発光を観測し、ダイナミクスや励起子間結合エネルギーの粒径依存性を明らかにした。またクライオスタットを用いて Auger 再結合の温度依存性を明らかにしたので報告する。

【実験】オレイン酸を保護剤として用いて、平均粒径( $D$ ) 3.4~4.3 nm の CdTe QDs を合成した。それぞれの試料においてストリークカメラを用いた時間分解発光スペクトルを測定し、それらの励起光強度依存性から Auger 再結合過程や複数励起子ダイナミクスを解析した。温度依存性は  $D = 4.0$  nm の試料を用い、He 循環型クライオスタットを用いて 10~350 K まで温度を変化させる事により測定した。

【結果・考察】 $D = 3.9$  nm の CdTe QDs の励起後 6 ps の時間分解発光スペクトルを Fig. 1 に示す。励起光強度が低いとき、時間分解発光スペクトルは最低励起状態(1S)の一励起子発光に対応する一つの Gauss 関数で表され、これらはほぼ定常光発光スペクトルと一致した(Fig. 1(a))。一方、励起光強度が高いとき、時間分解発光スペクトルは明らかに低エネルギーシフトし、高エネルギー側に新しい発光バンドが現れた(Fig. 1(b))。CdSe QDs の以前の報告を参照すると、これは励起子間相互作用分だけ安定した 1S 二励起子状態の発光(Fig. 1(b)赤線)と、より高い励起状態(1P)からの発光(Fig. 1(b)青線)に帰属できる[2,3]。ま

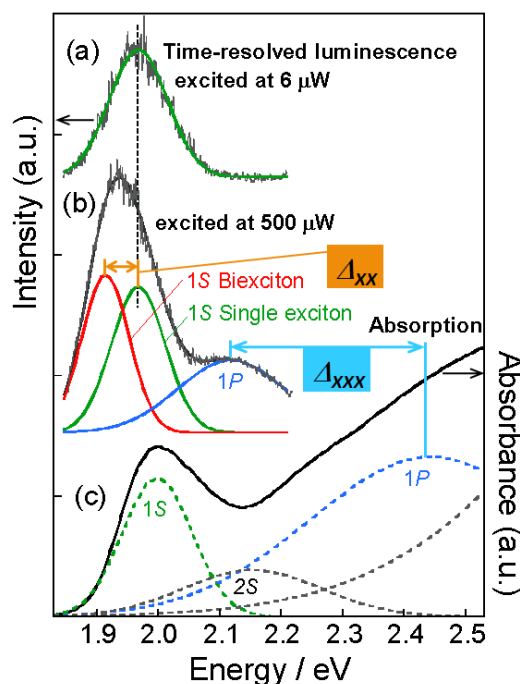


Fig. 1: 6  $\mu$ W (a)、500  $\mu$ W (b)で励起した時の励起後 6 ps の時間分解発光スペクトルと定常光吸収スペクトル(c)

た、 $1P$  の発光は  $1S1S1P$  の三励起子状態に由来することが理論計算などにより明らかになっており、 $1S$  の一励起子発光と二励起子発光のシフトから二励起子結合エネルギー ( $\Delta_{xx}$ ) を、また  $1P$  の吸収[4]と発光ピークのシフトから  $1S1S1P$  三励起子結合エネルギー ( $\Delta_{xxx}$ ) を見積もることができる。 $D=4.3$  nm の CdTe QDs の  $\Delta_{xxx}$  と  $\Delta_{xx}$  はそれぞれ 83, 33 meV であり、 $\Delta_{xxx}$  の方が 2 倍以上大きかった。これは  $1P$  が  $1S$  よりも極性が高く、励起子をより安定化させやすいためだと考えられる。これらの安定化エネルギーは粒径の減少と共に増加する傾向が見られた。

半導体 QDs では励起子間相互作用が非常に強いため、 $1S$  の二励起子緩和過程は Auger 再結合に支配される。室温における  $1S$  発光ピークダイナミクスは、励起光強度が低いとき一励起子発光に対応する ns スケールの緩和成分のみが観測された。励起光強度を上げるにつれて二励起子 Auger 再結合に対応する速い緩和成分が観測された。全ての温度において、励起光強度が低いときには室温と同様に一励起子発光のみが観測されていたが、Auger 再結合由来の成分が低温で明らかに遅くなっていた。Auger 再結合時定数を温度に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。200 K 付近までは Auger 再結合時定数はほとんど変化がないが、それ以下になると徐々に長寿命化しているのがわかる。半導体 QDs はバルクに比べて運動量保存の制約がないため、エネルギー閾値に由来する温度依存性は観測されない。一方、エネルギー保存則を満たす必要があるため、離散化した QDs のバンド構造において Auger 再結合が高効率で起こるためには、フォノンが Auger 再結合に寄与している事が考えられる。本実験で得られた Auger 再結合の温度依存性はフォノンの寄与を反映して観測されたと考えられる。

発表では、 $1S$  二励起子、 $1S1S1P$  三励起子状態のダイナミクス、結合エネルギーのサイズ依存性について解析するとともに、Auger 再結合の温度依存性の要因についてより深く考察する。

#### 【参考文献】

- [1] Beattie, A. R.; Landsberg, P. T. *Proc. R. Soc. A* **1959**, *249*, 16.
- [2] Achermann, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245302.
- [3] Caruge, J.; Chan, Y.; Sundar, V.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 085316.
- [4] Zhong, H.; Nagy, M.; Jones, M.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10465.

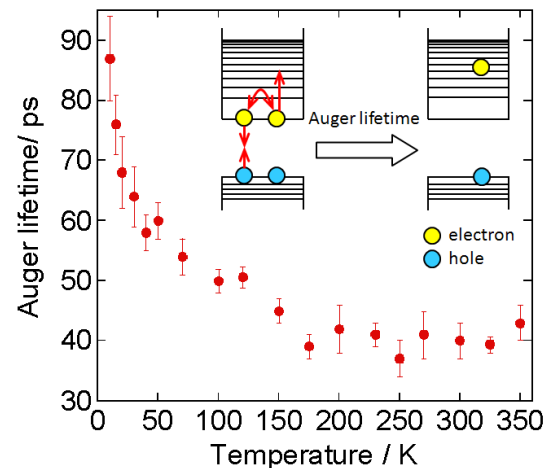


Fig. 2: CdTe QDs の Auger 再結合時定数の温度依存性