CdSナノワイヤの構造解析と励起子緩和の

時間分解レーザー分光による研究

(関西学院大・理工) ○東 茂希、小林洋一、玉井尚登

【緒言】

半導体ナノ粒子に特有の量子閉じ込め効果に関する研究は、特に量子ドットにおいて集中的に 行われてきた。一方、一次元構造体(ナノワイヤ)の光物性の報告は数十 nm 以上の直径のもの が多く、量子閉じ込め効果の強く効く励起子 Bohr 半径 (*a*_B)の二倍程度のサイズのものは少ない。 我々は、一次元系の光励起状態からの緩和過程や励起子移動を明らかにすることを目的として、 熱配位溶媒法 (hot coordinating solvents method)を用いて、量子閉じ込め効果の強く効く CdS ナノ ワイヤを合成し、その光物性を時間分解発光分光法や過渡吸収分光法を用いて解析したので報告 する。

【実験】

既報^{1,2)}を参考にして、溶液中の異方成長によりCdS ナノワイヤを合成した。酸化カドミウム 0.50 mmol とオクタデシルホスホン酸1.0 mmol をトリオクチルホスフィンオキシド1.5 gに混合し、 脱気した(TOPO-Cd)。トリオクチルホスフィン1.0 g に硫黄0.50 mmol を加え、加熱して溶解し た(TOP-S)。300℃に熱したTOPO-Cd対して、TOP-Sを2 分間隔で4回に分けて段階的に加えた。 250℃で2時間加熱を継続することにより、CdS ナノワイヤを得た。

【構造解析】

FEI 社製 Tecnai G2 を用いて撮影した CdS ナ ノワイヤの透過電子顕微鏡像を図1に示す。(b) は(a)の拡大したものである。主成分としてナノ ワイヤが生じており、その格子縞が観測されて いる。直径は 3.2 ± 0.4 nm、長さは 170 ± 50 nm であった。この直径は $2a_B = 5.6$ nm より小さい ため、短軸方向における量子閉じ込め効果が期 待された。なお、直径 2-3 nm の量子ドットもわ ずかに混在していたが、集団の光物性に対する 寄与は十分小さく無視できる。以下、このサン プルに対する各種光学測定およびその解析を 行った。



図1 CdS ナノワイヤの TEM 像

【消失および発光スペクトル】

CdS のトルエン溶液中における消失スペク トルおよび発光スペクトル(励起波長 400 nm) を図 2 に示す。バルク CdS のバンドギャップ 2.5 eVに相当する 500 nm より短波長側に、436 nm の励起子吸収ピークおよび 445 nm の励起 子発光ピークが見られた。Stokes Shift は極め て小さい。このことは本サンプルが短軸方向に 量子閉じ込め効果を受けているということを 示唆している。一方、690 nm にブロードな発 光ピークが観測されており、これはトラップに よる発光であると示唆される。

【過渡吸収測定】

CdS ナノワイヤのトルエン溶液の過渡吸収ス ペクトルのピークは、定常光の消失スペクトルに 相当する 434 nm の波長にブリーチングを示した。 その波長で観測された過渡吸収ダイナミクスを 図 3 に示す。励起光強度を上げると速い緩和成分 が観測される。この減衰曲線を複数指数関数で解 析すると、その時定数は 1500 ps および 0.8 ps であった。この超高速の励起子緩和は、ナノワイ ヤ内に生じた複数の励起子の間の相互作用(オー ジェ過程等)によるものと考えられるので、この 時間スケールで励起子がナノワイヤ内を移動し ているということが示唆される。当日は、CdS ナ ノワイヤの時間分解発光分光の解析結果につい ても併せて報告する予定である。





図 3 434 nm における過渡吸収 ダイナミクスの励起光強度依存性

【文献】

- Lifei Xi, Winnie Xiu Wen Tan, Chris Boothroyd, Yeng Ming Lam, Chem. Mater. 2008, 20, 5444-5452
- Chia-Cheng Kang, Chih-Wei Lai, Hsin-Chieh Peng, Jing-Jong Shyue, Pi-Tai Chou, *small* 2007, 3, No. 11, 1882-1884