

CdTe/CdS ナノ結晶の合成とその光物性

(関西学大院理工) ○松本祐亮・小林洋一・玉井尚登

【序論】電子と正孔をボーア半径以下に閉じ込めた半導体量子ドット(QDs)では、閉じ込め効果によって原子のように離散的なエネルギー準位をもつことが知られている。QDsは吸収断面積が大きいこと、また吸収、発光波長を粒子サイズによって制御出来ることなどから、生体標識や太陽電池、レーザーなどへの応用が期待され、様々な研究が行われてきた。近年では合成法の進展とともに、複数の無機化合物を用いて QDs の組成や表面構造を変化させ、光物性を制御する研究が盛んに行われている。例えば、QDs(コア)を別の化合物(シェル)で覆ったコア/シェル型 QDs がある。コア/シェル型 QDs には、電子と正孔をコアに閉じ込める Type I と電子と正孔のどちらかをコアに、もう一方をシェルに閉じ込める Type II がある。シェルで覆うことにより、表面欠陥へのトラップが抑制され、発光量子収率や安定性の向上が期待されるだけでなく、QDs 内の電子と正孔の空間分布を制御することもできる。また、2 元系の化合物に新たに一つ元素を加えた混晶 QDs を合成することにより、2 元系よりも幅広い波長範囲で吸収、発光波長を制御したり、界面勾配を作ることにより Auger 再結合と呼ばれるキャリアロス過程を抑制したりすることが可能になっている。現在コア/シェル QDs はコアに CdSe、シェルに CdS、ZnS、ZnSe 等を用いて合成したものが多く報告されており、それ以外の化合物 QDs に関してはまだ報告例が少ないのが現状である。本実験では界面活性剤に 4-mercapto-1-butanol (4MB)を用いて合成した混晶 QDs とコアに CdTe、シェルに CdS を用いた QDs の合成を行い、過渡吸収分光と発光寿命測定を用いてそれらの励起状態ダイナミクスを調べたので報告する。

【実験】本実験では二種類の CdTe/CdS QDs の合成を行った。まず一つ目は界面活性剤として 4MB を用いた^[1]。二つ目は界面活性剤として 3-mercaptopropionic acid (MPA)を用い、硫黄源としてチオ尿素を用いて合成を行った^[2]。それぞれの QDs を吸収、発光スペクトル測定、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて構造解析を行った後、過渡吸収分光、発光寿命測定を行い、それらの光物性を調べた。

【結果・考察】図 1 に 4 MB を用いて合成した QDs の吸収、発光スペクトルを示す。QDs はキャリアの閉じ込め効果によりサイズに応じた吸収スペクトルを示す。還流前は 329 nm の吸収ピークのみが観測されたが、還流をするとそ

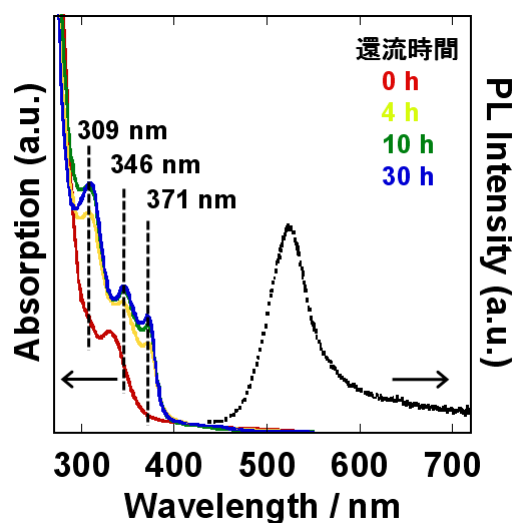


図 1 4MB を用いて合成した QDs の吸収、発光スペクトル(還流時間は合成した溶液を加熱した時間)

のピークは消えて、309, 346, 371 nm の新しい吸収ピークが観測された。これらのピークは還流を続けても全く変化しなかった。TEM を用いて粒径の解析を行うと、2 nm 以上の粒子が観測された。粒径と吸収スペクトルとの関係が CdS に類似していること、また Te を導入せずに実験を行った場合ピークが観測されなかったことから、これらは $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ の混晶 QDs であることが考えられる。

MPA を保護剤として合成した CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトルを図 2 に示す。吸収、発光スペクトルともに、硫黄源を加えてからの加熱時間の増加に伴って長波長シフトした^[3]。これは CdTe QDs に存在していた電子、正孔の波動関数が CdS シェルに浸み出すことにより安定化したためだと考えられる。CdS シェルによる CdTe QDs 表面の修復により、発光量子収率が 5 % から 30 % まで増加した。CdTe/CdS コアシェル QDs の発光寿命ダイナミクスを図 3 に示す。シェルが厚くなるに従って、表面トラップ由来と考えられる早い緩和成分が減り、発光寿命が長寿命化した。

発表では、それぞれの CdTe/CdS QDs について、より詳細な構造解析を行うと共に、時間分解分光の結果についても発表する予定である。

【参考文献】

- [1] N. Gaponik *et. al.*, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7117-7185.
- [2] F. D. de Menezes *et. al.*, *Microelectron. J.* **2005**, *36*, 989-991.
- [3] H. Peng *et. al.*, *J. Lumin.* **2007**, *127*, 721-726.

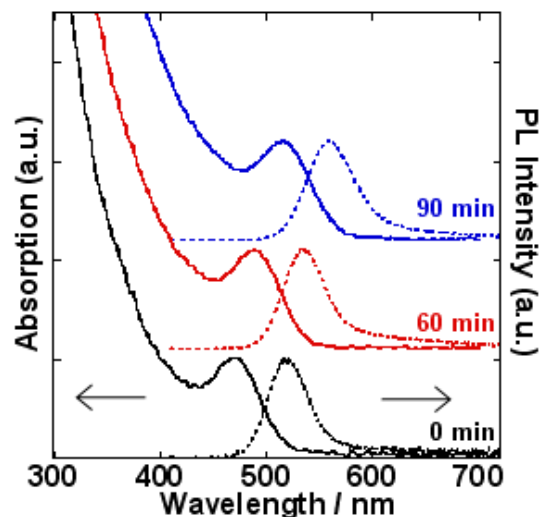


図 2 MPA を用いて合成したコア/シェル QDs の吸収、発光スペクトル(数字は硫黄源を入れた後の加熱時間)

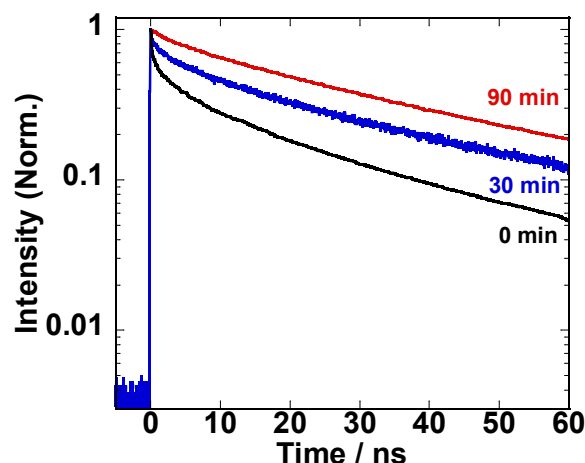


図 3 MPA を用いて合成したコア/シェル QDs の発光寿命(数字は硫黄源を入れた後の加熱時間)