

1P075

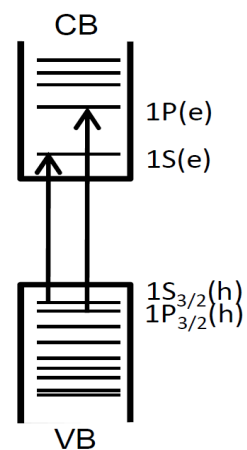
CdTe 量子ドットにおける超高速励起子緩和過程の研究

(関学大理工) ○森西祐太, 宇田川健, 小林洋一, 玉井尚登

【序】原子がアボガドロ数単位で連なったいわゆるバルク半導体は連続した電子状態を取っているため、ホットキャリアの緩和は主にフォノンで起こることが知られている。一方、半導体量子ドット(QDs)の電子状態は離散的であり、フォノン緩和が抑制されるにも関わらず超高速で緩和することが知られている。これらの過程は強いキャリア間相互作用や表面状態などが影響している事がこれまでの研究で明らかになっているが[1]、これらは CdSe QDs に関する報告のみであり、別の半導体量子ドットを用いた報告はほとんどない。本研究では、試料に CdTe 量子ドットを用いて、バンド端の離散的な電子状態 ($1S(e)-1S_{3/2}(h)$, $1P(e)-1P_{3/2}(h)$) 遷移 (図 1)を共鳴励起しフェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行うことにより、状態間の電子、正孔の緩和過程を詳細に明らかにすることを目的として実験を行った。また、電子、正孔それぞれの緩和過程をより明確に区別して明らかにするために、現在フェムト秒領域の光カーゲート法を用いた時間分解発光分光の構築を行っているので、その概要についても報告する。

【実験】試料は、過塩素酸カドミウム・六水和物を純水に溶解し、チオグリコール酸(TGA)を加え、窒素雰囲気下で Al_2Te_3 と H_2SO_4 で反応させて生じた H_2Te ガスを吹き込むことにより水溶性 CdTe QDs 前駆体を合成した[2]。さらに $100^\circ C$ で一定時間還流し、粒径の異なる TGA キャップ CdTe QDs を作製した。本研究で用いた CdTe QDs の粒径は吸収、発光スペクトルから見積もった[3]。フェムト秒過渡吸収分光は、光源に 1kHz の再生増幅器付き Ti:Sapphire レーザー(Tsunami)を用いて、光パラメトリック増幅器(OPA)により、励起波長を選択的にそれぞれ変化させた励起光をポンプ光として、プローブ光には基本波(800 nm)を重水に集光させることで、発生したスーパーコンティニューム光(白色光)を用いて過渡吸収測定を行った。また、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 遷移は励起子吸収ピークに対応しているのに対し、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 遷移は図 2(a)の基底状態の吸収スペクトルから判別できなかったため、低温の励起スペクトル測定により得られた結果[4]を参考にして励起波長を設定した。

【結果と考察】図 1 に CdTe QDs の電子状態の模式図を示す。このエネルギーダイアグラムから $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起では電子・正孔のバンド内緩和過程は観測されないと考えられる。一方、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起では、 $1P(e)$ から $1S(e)$ への緩和過程や $1P_{3/2}(h)$ から $1S_{3/2}(h)$ への緩和過程が存在すると考えられる。これらの事を考慮しながら、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収測定を行った。



CdTe QDs

図 1. CdTe QDs の電子状態の模式図

図 2(b)に $D = 3.4$ nm CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の過渡吸収スペクトルを示す。この過渡吸収スペクトルは励起光強度 $20 \mu\text{W}$ 条件下で 150 fs 後のスペクトルを示し、平均励起子数 $\langle N_0 \rangle < 1$ で複数励起子数が生成されないように測定した。 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収スペクトルから第一励起子吸収ピークより長波長側の 600nm 付近に正の吸収ピークが現れていることがわかる。これは、 $1P_{3/2}(h)$ 状態に存在する正孔が違う準位へ遷移する過程が由来して観測されていると考えられる。また、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の過渡吸収のシグナルピークが励起光により長波長シフトしていることがわかる。これは励起波長が 585 nm ため、サイズの大きい QDs の吸収が支配的にブリーチングとして観測されて、シフトしたと考えられる。

図 3 に CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 状態及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 状態で共鳴励起した時の $1S$ 状態における過渡吸収ダイナミクスを示す。これらのダイナミクスを比較すると、 $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収ダイナミクスでは、パルス幅以内にシグナルが観測されたのに対し、 $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起の過渡吸収ダイナミクスでは約 260 fs のライズ成分が観測された。このライズ成分は $1P(e)$ から $1S(e)$ への電子の緩和過程が観測されていると考えられる。

また、現在構築している光カーゲートを用いた時間分解発光分光については、カー媒質に信号強度の大きい二硫化炭素溶液を用いることで、寿命の短い亜鉛テトラフェニルポリフィリン(ZnTPP)エタノール溶液の S_2 蛍光のカー信号を観測することに成功している。今後、量子ドットの発光ダイナミクスへの応用に用いる予定である。

【参考文献】

- [1] Ryan R. Cooney, Samuel L. Sewall, Eva A. Dias, D. M. Sagar, Kevin E. H. Anderson, and Patanjali Kambhampati, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 245311.
- [2] Chunliang Li, Norio Murase, *Chem. Lett.* **2005**, 92-93.
- [3] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng, *Chem. Matter* **2003**, 15, 2854-2860.
- [4] Haizheng Zhong, Michelle Nagy, Marcus Jones, and Gregory D. Scholes, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 10465-10470.

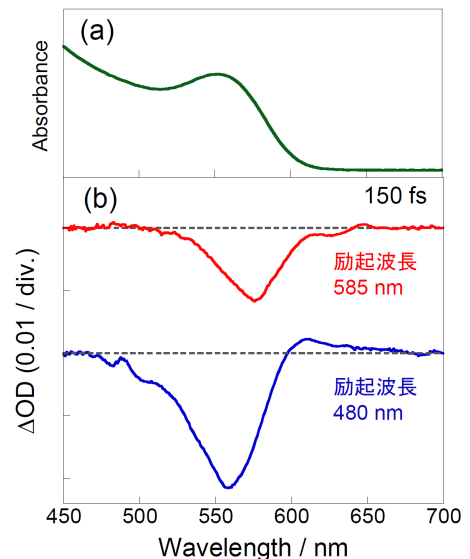


図 2. (a) CdTe QDs の吸収スペクトル (b) $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ (赤) 及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ (青) を共鳴励起した時の過渡吸収スペクトル

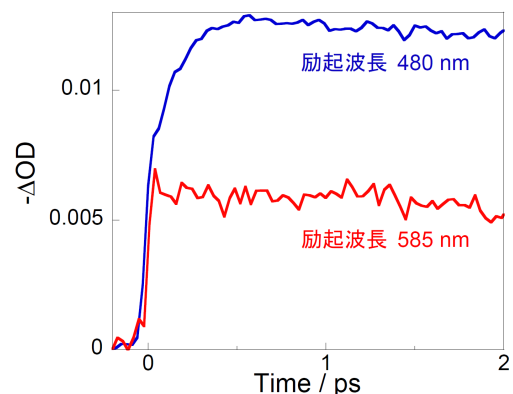


図 3. CdTe QDs の $1S(e)-1S_{3/2}(h)$ 共鳴励起 (赤) 及び $1P(e)-1P_{3/2}(h)$ 共鳴励起 (青) の過渡吸収ダイナミクス