

CdS 半導体ナノ結晶における励起子間相互作用の界面構造依存性

(関西学院大院理工) ○小林洋一・山口宏・玉井尚登

【序論】半導体ナノ結晶は強いキャリア間相互作用によりキャリア増幅(一つの光子から複数のキャリアを生成する過程)や光学増幅が顕著に観測されるため、それらの特性を生かした第三代太陽電池やレーザー増幅媒体、光通信デバイスなどへの応用に向けた研究が盛んに行われている。強いキャリア間相互作用は有用な効果だけではなく、オージェ再結合と呼ばれる複数キャリアの高速エネルギー失活過程も増強させるため、強いキャリア間相互作用を維持しつつオージェ再結合をいかに抑制するかという観点から様々な基礎研究が行われてきた。近年ナノ結晶表面を別の厚い半導体層で覆うことによりオージェ再結合を著しく抑制することが報告され[1]、ナノ結晶における複数キャリア過程の完全制御に向けて大きく前進した。しかし、キャリア間相互作用とヘテロナノ結晶界面との相関が明らかになってきた一方、オージェ再結合とナノ結晶の表面状態などの本質的な物性は未だ統一的な解釈が得られていない。本実験では異なる表面状態をもつコロイド CdS ナノ結晶を合成し、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定によりそれらのオージェ再結合を広い粒径依存性として解析することにより、オージェ再結合の表面状態依存性を明らかにした[2]。また、時間分解発光スペクトル測定を用いて二励起子状態や高次の電子状態からの発光を観測し、励起子間結合エネルギーに関する知見も得た。

【実験】*L*-グルタチオン酸(GSH)、ミリスチン酸(MA)で保護した異なる粒径のコロイド CdS ナノ結晶(GSH-CdS、MA-CdS)をそれぞれ合成し、またオレイン酸(OA)で保護した CdS ナノ結晶(OA-CdS)を Sigma-Aldrich から購入した。Ti:Sapphire レーザーの第二、第三高調波(400、266 nm)を励起光として過渡吸収スペクトル、時間分解発光スペクトルを測定し、励起光強度依存性の解析から異なる界面構造を持つ CdS ナノ結晶のオージェ再結合や多励起子発光過程を解析した。

【結果・考察】異なる保護剤で保護した CdS ナノ結晶の吸収、発光スペクトルを Fig. 1 にそれぞれ示す。MA-、OA-CdS は吸収スペクトルピークに近い部分に線幅の狭いバンド端発光に由来する発光が観測された(Fig. 1a, b)。一方、GSH-CdS ではバンド端発光は観測されず、長波長側にブロードな発光スペクトルが観測された。この発光は表面欠陥準位からの

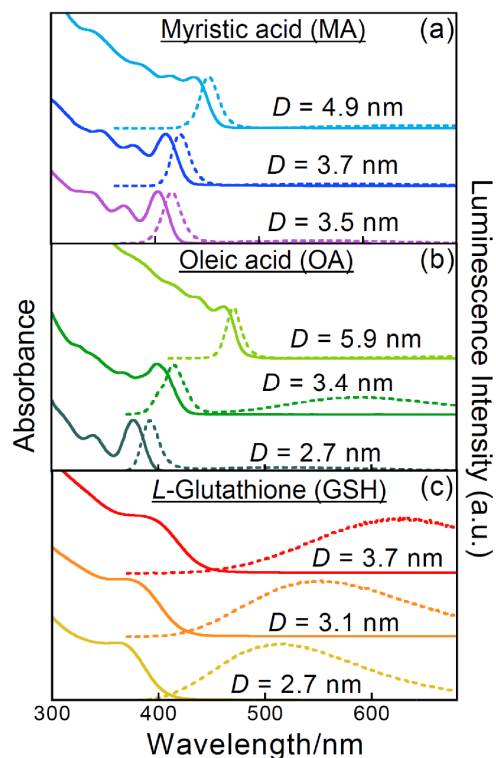


Fig. 1: MA-CdS (a)、OA-CdS (b)、GSH-CdS (c)の基底状態吸収、発光スペクトル

発光であり、GSH-CdS がナノ結晶表面のダングリングボンドを有効に被覆できていないことを示している。

過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、全ての試料において基底状態の最低励起状態(1S)のブリーチングを観測した。1Sブリーチングピークダイナミクスの励起光強度依存性から、オージェ再結合時定数を算出した。オージェ再結合時定数を粒径に対して対数プロットしたものを Fig. 2 に示す。異なる保護剤の CdS ナノ結晶のオージェ再結合時定数が幅広い粒径範囲で一致していることから、オージェ再結合は界面一層レベルの保護剤や表面欠陥に依存しないことが明らかになった。また、オージェ再結合時定数は粒径の約 6 乗に依存しており、フェルミの黄金則を用いた計算結果から考察すると、CdS ナノ結晶ではオージェ再結合によってイオン化が起こっている事が示唆された[2]。

次に、CdS ナノ結晶の励起子間結合エネルギーを算出するために時間分解発光スペクトル測定を行った。粒子直径(D)が 5.9 nm の MA-CdS の励起約 10 ps 後の時間分解発光スペクトルを Fig. 3 に示す。励起光強度が低いとき、一励起子発光に対応する発光スペクトルのみが観測された一方、励起光強度の増加と共に発光ピークが徐々に低エネルギーシフトし、また高エネルギー側に新しい発光バンドが観測された。同様の傾向が CdSe、CdTe ナノ結晶でも報告されていることから、低エネルギーシフトは二励起子発光に由来し、高エネルギー側の発光バンドは 1S よりも高いエネルギー状態(1P)からの発光と帰属した。二励起子発光のスペクトルシフトから二励起子結合エネルギーを算出すると、 $D = 5.9$ nm の CdS ナノ結晶で 29 meV であった。

発表では、別の保護剤で保護した CdS ナノ結晶の多励起子発光過程に関して報告すると共に、CdS 表面を ZnS で覆ったコアシェル構造を合成し、それらのオージェ再結合や多励起子発光過程も報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Garcia-Santamaria, F.; Chen, Y. F.; Vela, J.; Schaller, R. D.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482.
- [2] Kobayashi, Y.; Nishimura, T.; Yamaguchi, H.; Tamai, N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1051.

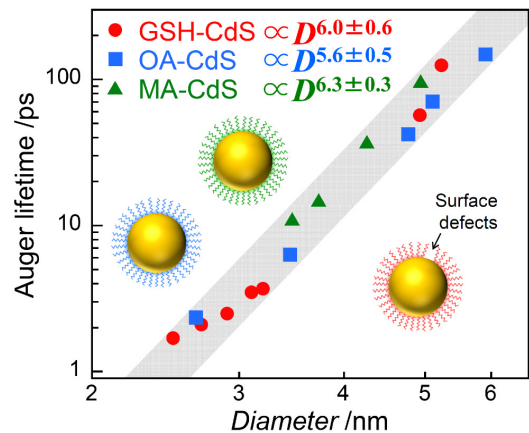


Fig. 2: CdS ナノ結晶のオージェ再結合時定数の粒径依存性

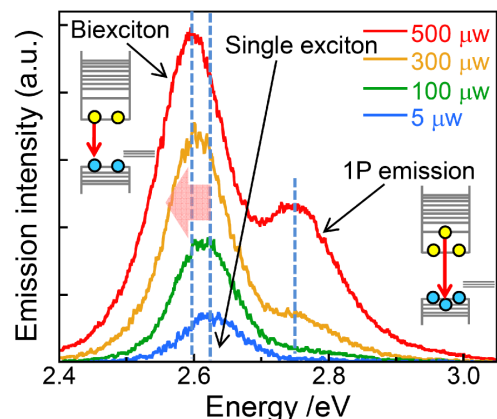


Fig. 3: 励起約 10 ps 後の MA-CdS ($D = 5.9$ nm)の時間分解発光スペクトルの励起光強度依存性