

(関学大院理工) ○松本祐亮、小林洋一、玉井尚登

【序】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持つことが知られている。QDs は吸収断面積が大きいこと、耐光性が高く、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ている。量子ドット中に生成した電子と正孔は様々な緩和過程を経て消滅するか、QDs 表面のダングリングボンドに由来する無輻射緩和過程やオージェ再結合と呼ばれるキャリアロス過程など、応用する上で障害となる過程も含まれる。このような過程は表面状態に強く依存していると考えられており、QDs の表面状態を制御する方法の一つにコアシェル構造がある。コアシェル型 QDs には電子と正孔の両方をコアに閉じ込めた Type I と、電子か正孔のどちらか片方をコアに、もう一方をシェルに空間的に分離した Type II がある。シェルを施すことによる効果として表面のダングリングボンド由来の無輻射緩和過程を抑制すること等が出来る。現在コアシェル型 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いる。本実験ではコロイド合成法を用いてコアに CdTe、シェルに CdS を用いたコアシェル QDs の合成を行い、吸収、発光スペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて構造解析を行った。また時間分解発光スペクトル測定や過渡吸収スペクトル測定を行い、シェルが光物理過程に及ぼす効果を解析したので報告する。

【実験】本実験ではコロイド合成法を用いて合成を行った。界面活性剤として 1-メルカプトプロピオン酸を用いて、カドミウムの前駆体と  $\text{H}_2\text{Te}$  ガスを反応させることによってコアの CdTe QDs の合成を行った。CdTe QDs 溶液に硫黄源としてチオ尿素を加えて加熱攪拌を行うことによって CdTe QDs 表面に CdS のシェルを積層させ、CdTe/CdS コアシェル QDs の合成を行った。合成した試料を吸収、発光スペクトル測定を行うと共に、TEM などを用いて構造解析を行った。さらにフェムト秒レーザーを用いた時間分解分光測定を行いコアシェル QDs の光物性について調べた。

【結果・考察】図 1 に CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトルを示す。吸収、発光スペクトル共に、硫黄源を加えてからの加熱攪拌時間の増加に伴って長波長シフトが見られた。これは加熱攪拌時間の増加に伴っ

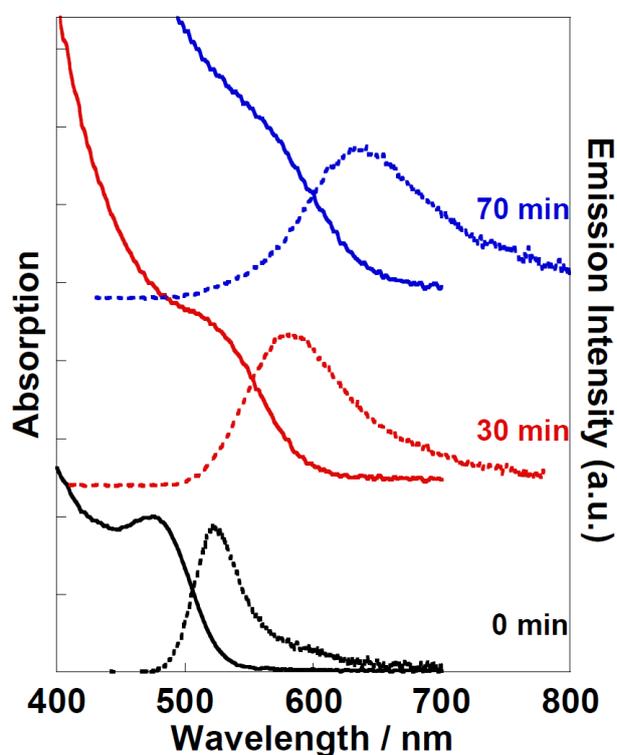


図 1 加熱時間ごとに取り出した CdTe/CdS コアシェル QDs の吸収、発光スペクトル

てシェルが増加したため、コアの CdTe QDs に存在していた電子と正孔の波動関数がシェルに染み出したことによるものと考えられる。また TEM を用いて形状とサイズの確認を行うと、試料のサイズが約 3 nm でありほぼ球形であることを確認できた。図 2 に CdTe QDs と CdTe/CdS コアシェル QDs の発光ダイナミクスを示す。シェルの効果によって長寿命化が見られた。それぞれの中心波長 (CdTe : 517 nm、CdTe/CdS : 554 nm) におけるダイナミクスを指数関数でフィッティングすると CdTe QDs の発光寿命は、 $\tau_1 = 1.0$  ns (28 %)、 $\tau_2 = 4.2$  ns (58 %)、 $\tau_3 = 15.5$  ns (14 %) の三成分で解析ができ、平均寿命は 4.9 ns であった。一方 CdTe/CdS コアシェル QDs の発光寿命を同様にフィッティングすると  $\tau_1 = 8.7$  ns (44 %)、 $\tau_2 = 28.0$  ns (56 %) の二成分で解析ができ、平均寿命は 19.5 ns に増加した。また CdTe の発光寿命で観測した最も速い成分が CdTe/CdS コアシェル QDs では観測されなかった。この速い緩和の成分は表面欠陥によるキャリアのトラップ過程と考えられる。それらを詳細に解析するために速い時間スケールでの時間分解発光スペクトル測定を行った。CdTe/CdS コアシェル QDs と CdTe QDs を 20  $\mu$ W で励起した際のダイナミクスを測定すると、シェルを施したことにより 30 ps 程度の速い成分が減少しているのを観測した。つまりシェルを施す前には 30 ps 程度の正孔トラップが大きく寄与していたが、表面を CdS で覆ったことにより、正孔トラップがうまく不動化されたことが明らかになった。それぞれの QDs の発光ダイナミクスの励起光強度依存性を図 3 に示す。励起光強度の増加に伴って複数キャリア由来の速い緩和成分がどちらも観測されたが、CdTe/CdS コアシェル QDs の励起光強度依存の成分の緩和時間の方が明らかに遅くなっており、シェルがオージェ再結合などにも影響与えている事が示唆された。

発表では CdTe/CdS コアシェル QDs について、より詳細な構造解析を行うと共に、過渡吸収スペクトル測定を用いた解析についても発表する予定である。

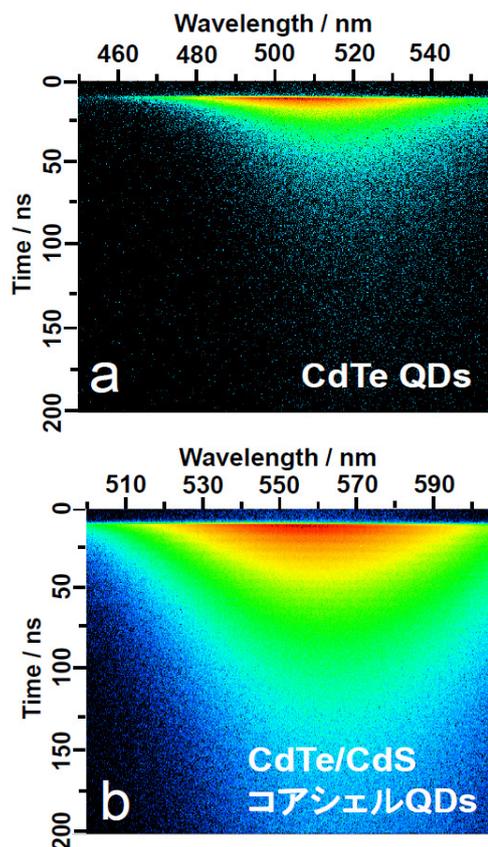


図 2 CdTe QDs(a)、CdTe/CdS コアシェル QDs(b)の時間分解発光スペクトル

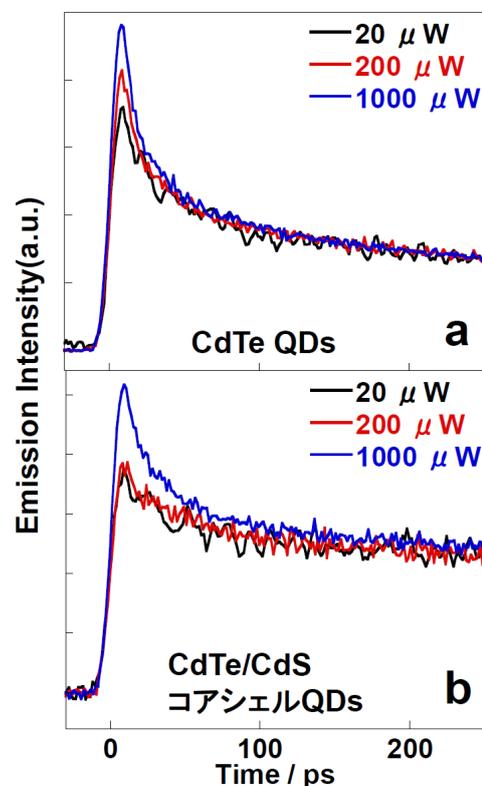


図 3 CdTe QDs(a)、CdTe/CdS コアシェル QDs(b)の発光ダイナミクスの励起光強度依存性