

3P-064

Cu ドープ CdSe ナノ結晶の合成と光物性のレーザー分光研究

(関西学院大院・理工) 尾崎正和, 宮前翔太, 壺井基裕, 玉井尚登

Synthesis of Cu-doped CdSe Nanocrystals and Laser Spectroscopic Study on their Photophysical Properties

(Kwansei Gakuin Univ.) Masakazu Ozaki, Syota Miyamae, Motohiro Tsuboi, Naoto Tamai

【序】ZnS、CdS などの II-VI 族化合物半導体に遷移元素をドープしたものは古くから蛍光体として研究され利用されてきた。II-VI 族化合物半導体は、半導体中に遷移元素が取り込まれるとバンドギャップの中程に新しい準位を形成する。この新しい準位の関係する発光スペクトルは、励起子発光とは異なる波長に観測されている。これらは II-VI 族化合物半導体に見られる特徴である[1]。また II-VI 族化合物半導体に種々の遷移金属をドープすることで、半導体ナノ結晶 (NCs) の発光色を自在に変化することが可能になり、ディスプレイや LED などへの応用が期待される。金属ドープ半導体量子ドット (QDs) やナノロッド (NRs) では、一般的にドープ物質とナノ結晶の前駆体を混ぜ合わせてから加熱により合成されることが知られている[2]。本研究では、初めに QDs や NRs を合成し、その後金属粉末を溶液に添加するという、一般的な合成法と異なる新しい合成法で金属ドープ半導体ナノ結晶を合成した。ドープ物質は主に銅を用いた。この新規合成法で合成した Cu ドープ CdSe QDs (Cu:CdSe QDs) や NRs の光物性がドープ前に比べてどのように変化するのかを解析した。

【実験】CdSe QDs と NRs はオレイン酸と Trioctylphosphine oxide を保護剤として合成した[3]。得られた CdSe QDs と NRs をトルエンおよびヘキサンに分散させ、Cu 粉末 (5N) を分散液に加え、攪拌することによって Cu:CdSe QDs と NRs を合成した。遠心分離によって粉末を取り除き、吸収・発光スペクトル、発光寿命を測定した。また CdSe QDs 中の Cu ドープ量を ICP 質量分析で分析すると共に、フェムト秒レーザーを用いて過渡吸収測定を行い Cu:CdSe QDs と NRs の光物性、特にオーグゼ再結合について調べた。

【結果・考察】CdSe QDs (D = 3.3 nm) は 580 nm に励起子発光が観測されるが、Cu:CdSe QDs の場合、CdSe QDs と比較すると励起子発光が弱くなるとともに、長波長側に Cu に由来する発光バンドが観測された(図 1)。これは CdSe QDs に Cu が取り込まれ、バンドギャップの中程に新しい準位を形成した為と考えられる。また Cu:CdSe NRs でも CdSe NRs の励起子発光に比べ長波長に Cu に由来する発光バンドが観測された。またそれぞれ Cu バンドを観測波長とした励起スペクトルは CdSe QDs と NRs の吸収スペクトルにほぼ一致した。ICP 質量分析では、Cu:CdSe QDs を硝酸に溶かした後分析を行った。この結果、CdSe QDs に数%の Cu が含まれていることがわかった。また溶液をピリジ

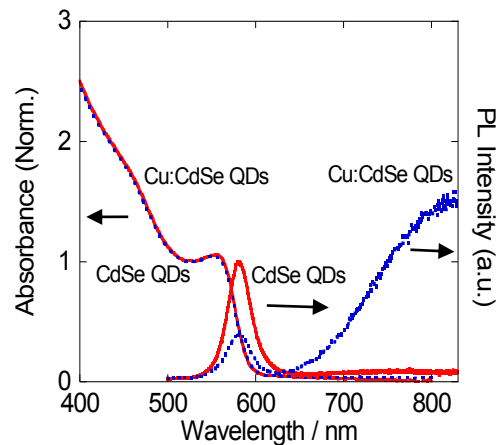


図1 CdSe QDs (赤) (D = 3.3 nm) と Cu:CdSe QDs (青)の吸収・発光スペクトル

ンで処理して QDs 表面等の Cu イオンを除去し、2%硝酸溶液にした後 ICP 質量分析を行っても、ピリジンで処理しない結果とあまり変わらなかった。従って CdSe QDs の内部に数% Cu が組み込まれている可能性がある。

CdSe QDs の励起子発光寿命は Cu ドープにより、より速く緩和することが分かった。しかし Cu 由来の発光である長波長側（観測波長 790 nm）で発光寿命を測定すると、Cu:CdSe QDs の方が CdSe QDs よりも発光寿命が長くなることが分かった。CdSe NRs と Cu:CdSe NRs の発光減衰曲線を図 2 に示す。CdSe QDs と同様に Cu:CdSe NRs の励起子発光寿命は CdSe NRs よりも速く緩和し、観測波長 750 nm のときの Cu:CdSe NRs の発光寿命は Cu:CdSe NRs の方が CdSe NRs よりも長くなった。これらの結果から Cu によって励起された新しい準位に励起子がトラップされ、そこから Cu 準位に緩和発光が起こっていると考えられる。

次に Cu ドープ系のオージェ再結合ダイナミクスを過渡吸収分光で解析した。励起光強度（10~160 μW ）での CdSe QDs ($D = 3.3 \text{ nm}$) と Cu:CdSe QDs の過渡吸収ダイナミクスを図 3 に示す。1S ブリーチは、励起光強度を上げていくことで徐々に速い緩和が見られるようになった。この速い緩和過程はキャリア間相互作用によるオージェ再結合によるものと考えられる。この緩和を解析すると 45~60 ps となり、Cu:CdSe QDs のほうが CdSe QDs と比べると少し早く緩和していることが分かった。さらに遅い寿命の過渡吸収シグナルは、強い励起光強度下で Cu:CdSe QDs に比べ CdSe QDs がより速い減衰を示した。これは QDs のイオン化が原因ではないかと考えている。

発表では、上記と異なるサイズの CdSe QDs を合成し、CdSe QDs と Cu:CdSe QDs のオージェ再結合の粒系依存性について比較し解析すると共に、その要因をより深く考察する。

【参考文献】

- [1] R. N. Bhargava, D. Gallagher ; *Phy. Rev. Lett.*, **72**, 416-419 (1994).
- [2] P. N. Tananaev, S. G. Dorofeev, R. B. Vasil'ev, T. A. Kuznetsova ; *Inorganic Materials*, **45**, 347-351 (2004).
- [3] F. Shieh, Aaron E. Saunders, Brian A. Korgel ; *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8538-8542 (2005).

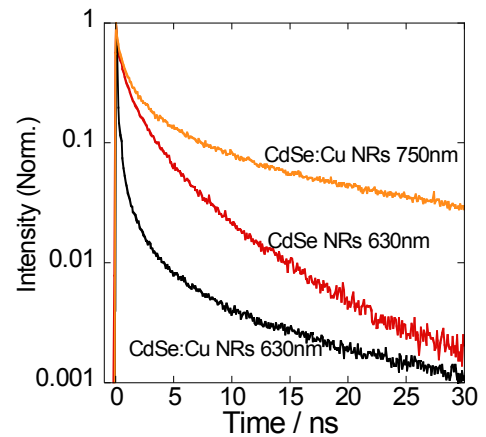


図2 CdSe NRs と Cu:CdSe NRs の発減衰曲線

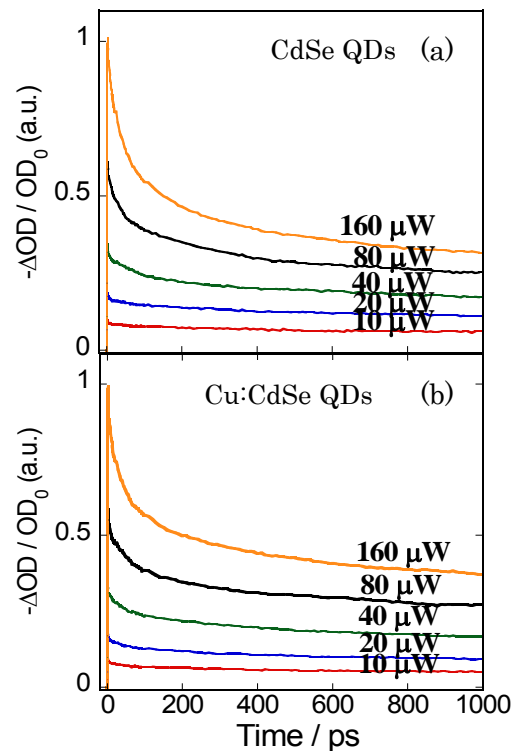


図3 励起光強度（10~160 μW ）での (a) CdSe QDs ($D = 3.3 \text{ nm}$) と (b) Cu:CdSe QDs の過渡吸収ダイナミクス (560 nm)