

1P074

CdSe ナノプレートレットの Auger 再結合のサイズおよび温度依存性  
(関学大院・理工) ○臼井裕貴, 奥畑智貴, 片山哲郎, 玉井尚登

Size and Temperature Dependence on Auger Recombination of CdSe Nanoplatelets  
(Kwansei Gakuin Univ.)

○Yuki Usui, Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

【序】近年, コロイド合成法の発展により, 励起子が一次元閉じ込めを受けた量子井戸構造に対応する CdS, CdTe, CdSe の半導体ナノプレートレット (NPLs) が合成されるようになった[1]。その中でも, CdSe NPLs に関しては, 層数の制御ができるようになり, その発光寿命などの光物性も解明されている。しかし, NPLs におけるオージェ再結合に関する報告はほとんどない。また, Auger 再結合の研究は, 理論・応用の両面から重要である。そこで, 本研究では 4, 5 層の厚みを持つサイズの異なる複数の CdSe NPLs をコロイド合成した。さらに, その過渡吸収スペクトル測定を行い, 励起子ダイナミクスから, Auger 再結合の解析を行い, そのサイズ依存性を量子ドットと比較したので報告する。

【実験】コロイド合成法を用いてオレイン酸を保護剤とした 4 層および 5 層の CdSe NPLs を合成した[2, 3]。4 層の CdSe NPLs は, Se 前駆体と Cd 前駆体を窒素雰囲気下で反応させて合成し, ヘキサンで再分散させた[1]。5 層の NPLs は, 上記と反応温度などを変えることで 2 種類合成した。合成したそれぞれの NPLs に関して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて構造解析すると共に, 吸収スペクトル, 発光スペクトルを測定した。また, Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ( $\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$ ) を励起光に用いてフェムト秒過渡吸収測定を行った。

【結果と考察】STEM 像 (Fig. 1) の解析結果から, 2 種類の 5 層の CdSe NPLs の面積は, それぞれ  $6.9 \times 13.9 \text{ nm}^2$ ,  $7.6 \times 14.8 \text{ nm}^2$ , 4 種類の 4 層の CdSe NPLs の面積は, 最小のもので  $5.9 \times 14.9 \text{ nm}^2$ , 最大のもので  $8.3 \times 25.1 \text{ nm}^2$  であった。また, 4 層, 5 層の NPLs の厚みはそれぞれ, 1.2 nm, 1.5 nm であると報告されている[1]。それぞれの NPLs の吸収スペクトル (Fig. 2) には heavy hole と light hole から  $1S(e)$  状態への遷移に対応する吸収ピークが観測された。発光スペクトルでは鋭い励起子発光が観測され, 発光量子収率はそれぞれ 20% 前後になった。

次に, 過渡吸収分光測定を行った結果について述べる。4 層の CdSe NPLs の過渡吸収スペクトル

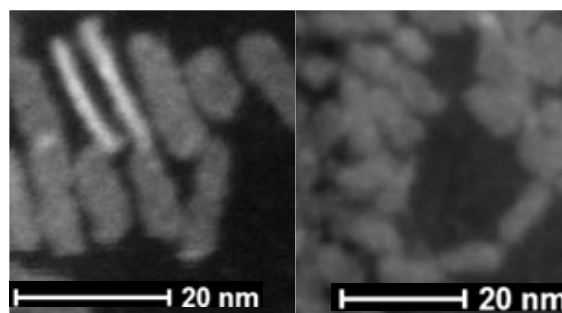


Fig. 1 4 層 (左), 5 層 (右) の CdSe NPLs の STEM 画像

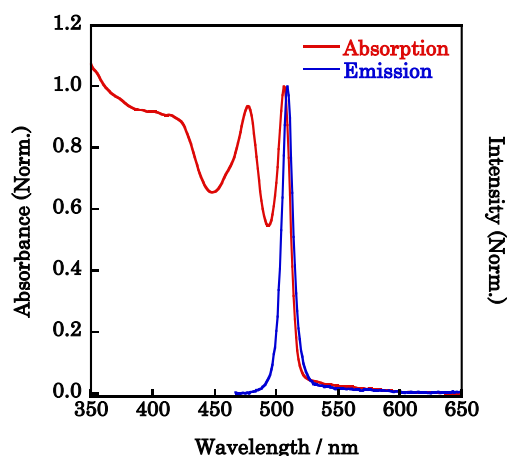


Fig. 2 4 層の CdSe NPLs の吸収および発光スペクトル

ルには二つのブリーチピークが 487 nm と 507 nm に観測され、これらはそれぞれ light hole と heavy hole から 1S(e)状態への吸収に対応している[1]。

4 層の CdSe NPLs に関して、励起光強度を上げていくと、507 nm におけるダイナミクス (Fig. 3) に Auger 再結合と思われる早い減衰成分が観測された。Auger 再結合に関する以下の式を用いて、グローバル解析により Auger 再結合の時定数 ( $\tau_{\text{Auger}}$ ) を求めた[4]。時間  $t$  における 1 つあたりの NPLs のキャリア濃度  $\langle N(t) \rangle$  は、

$$\langle N(t) \rangle = \sum_{i=1}^N A_i \exp\left[-i\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{2}(i-1)k_{\text{ex}}^A\right)t\right]$$

で表される。ここで、 $k_{\text{ex}}^A$  は Auger 再結合の一次速度定数 ( $\tau_{\text{Auger}}^{-1}$ ) で、 $\tau_1$  は 1 励起子の緩和時間である。解析の結果、5 層の CdSe NPLs の  $\tau_{\text{Auger}}$  は NPLs のサイズが小さいもので 166 ps、大きいもので 190 ps であった。一方、4 種類の 4 層 CdSe NPLs の  $\tau_{\text{Auger}}$  は、サイズが小さいもので 150 ps、大きいもので 280 ps であった (Fig. 4)。この結果から、NPLs のサイズ (体積) と  $\tau_{\text{Auger}}$  が比例関係にあることが示唆された。これは、生成した励起子が厚み方向ではなく平面の二次元方向へ励起子が拡散することによって、サイズが大きいものほど NPLs 内の励起子同士の衝突が起りにくく、その結果 Auger 再結合が遅くなるものと考えられる。また、CdSe 量子ドット (QDs) に関する Auger 再結合のサイズ依存性はすでに報告されており、本研究と比較すると、QDs と NPLs の Auger 再結合はそれぞれのナノ微粒子の体積に依存しているが、CdSe NPLs は同程度の体積をもつ CdSe QDs よりも Auger 再結合が早いことが分かった (Fig. 4)。

4 層の CdSe NPLs の発光寿命の温度依存性は、低温の方が早い緩和を示し、報告されている結果[1]と同じ傾向であった。Auger 再結合の温度依存性についても報告する予定である。

[1] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, Al. L. Efros, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 936.

[2] M. Pelton, S. Ithurria, Richard D. Schaller, Dmitriy S. Dolzhenkov, Domitri V. Talapin, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6158.

[3] Mickael D. Tessier, Piernicola Spinicelli, Dorian Dupont, Gilles Patriarche, Sandrine Ithurria, Benoit Dubertret, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 207.

[4] A. V. Barzykin, M. Tachiya, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**, *19*, 065105.

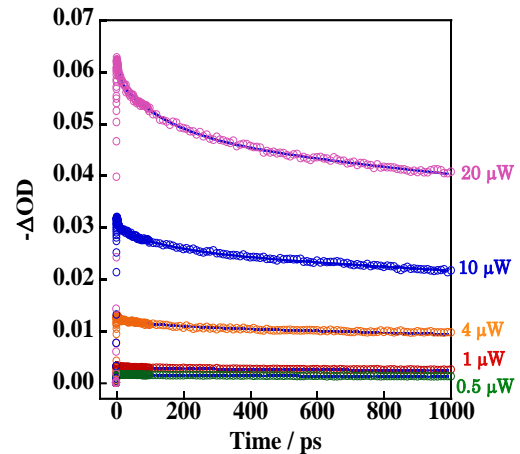


Fig. 3 507 nm のブリーチダイナミクスの励起光強度依存性

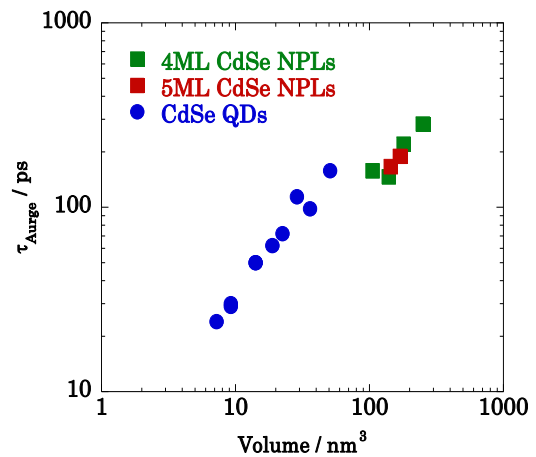


Fig. 4 5 層の CdSe NPLs における Auger 再結合のサイズ (体積) 依存性