

## 2P086

### CdSe/CdS コア-シェル量子ドットの合成とフェムト秒状態選択励起による 励起子ダイナミクスの研究

(関学大院・理工) ○野中康平, 奥畑智貴, 片山哲郎, 王莉, 玉井尚登

#### Femtosecond State Selective Excitation Spectroscopy on Exciton Dynamics and Carrier Transfer in CdSe/CdS Core-Shell Quantum Dots (Kwansei Gakuin Univ.)

○Kohei Nonaka, Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Li Wang, Naoto Tamai

【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。

半導体量子ドットを光励起すると電子と正孔が生成し、様々な緩和過程を経て消滅するが、その中には QDs 表面の欠陥に由来する無輻射遷移などの発光現象を阻害する過程も含まれる。このような過程は QDs の表面状態に強く依存していると考えられており、近年では合成法の進展とともに、複数の無機化合物を用いて QDs の組成や表面構造を変化させ、光物性を制御する研究が盛んに行われている。その光物性を制御する方法の一つとして、QDs(コア)を別の化合物(シェル)で覆ったコア-シェル型 QDs がある。コア-シェル型 QDs には、電子と正孔をコアに閉じ込める Type I と電子と正孔のどちらかをコアに、もう一方をシェルに閉じ込める Type II がある。シェルで覆うことにより、表面欠陥へのトラップが抑制され、発光量子収率や安定性の向上が期待されるだけでなく、QDs 内の電子と正孔の空間分布を制御することもできる。

コア-シェル型 QDs 系のキャリア移動は、シェルの厚みに強く依存すると考えられるが、励起波長やシェル厚み依存性の詳細な解析はあまりない。本実験ではコロイド合成法を用いてコアに CdSe, 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や過渡吸収スペクトルの測定を行い、コア-シェル型 QDs 系のキャリア素過程の解析を行った。

【実験】Cd 前駆体に Se 前駆体を反応させることで CdSe QDs を合成し[1], SILAR 法によってそれぞれの CdSe QDs 溶液に Cd 前駆体と S

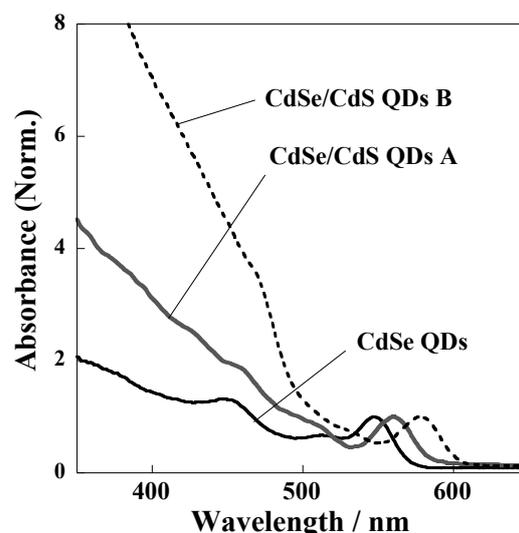


Fig. 1 CdSe QDs と CdSe/CdS コア/シェル型 QDs の吸収スペクトル

前駆体を交互に加えて加熱攪拌を行うことで CdSe QDs 表面に CdS のシェルを積層させ、CdSe/CdS コアシェル QDs の合成を行った[2]。吸収、発光スペクトル、電子顕微鏡 (TEM) 等を用いて QDs の構造解析を行い、過渡吸収分光や発光寿命測定によりその励起子ダイナミクスを明らかにした。

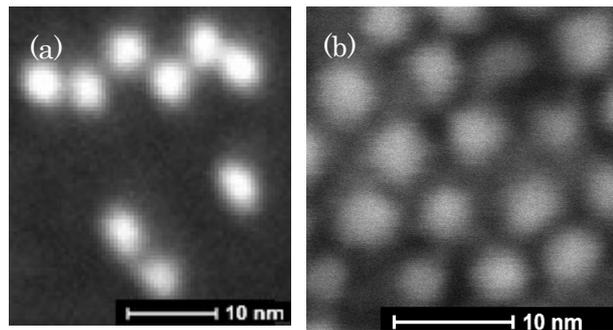


Fig.2 (a) CdSe QDs と (b) CdSe/CdS QDs A の走査型透過電子顕微鏡 (STEM)

【結果と考察】合成した コア-シェル型 QDs の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。

吸収スペクトルは、Cd と S の前駆体を加えた回数とともに長波長シフトが見られた。これは前駆体の添加回数の増加に伴ってシェルの厚みが増加していき、コアの電子-正孔の波動関数がシェルに染み出した事による。吸収・発光スペクトルの結果から見積もられた発光の量子収率は CdSe QDs の約 15% から CdS シェルで覆うことで約 2 倍近くの増加が見られた。また STEM (Fig. 2) を用いて形状とサイズの確認を行うと、CdSe QDs のサイズが約 3 nm で、CdSe/CdS QDs A のサイズが約 4 nm でありほぼ球形であることから CdS のシェルが積層されていることを確認できた。

CdSe/CdS QDs B の過渡吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。コアの 570 nm とシェルの 400 nm 励起を行い、572 nm と 475 nm にコア領域とシェル領域のブリーチピークが観測された。励起波長が異なると、シェルの厚みが増加するにつれて、コアとシェルのブリーチの比が異なる事がわかった。これは、CdTe/CdS QDs の結果と類似しており[3]、コア-シェル界面に粒界が生成することによるポテンシャルバリアの存在によると考えられる。また、コアの 1S 励起の過渡吸収ダイナミクスにおいて、シェルの 475 nm のダイナミクスに  $\sim 40$  fs のライズ成分が観測され、コアのダイナミクスはそれに対応する減衰が観測された (Fig. 4)。これはコア領域からシェル領域へキャリアが  $\sim 40$  fs で移っている事を示している。

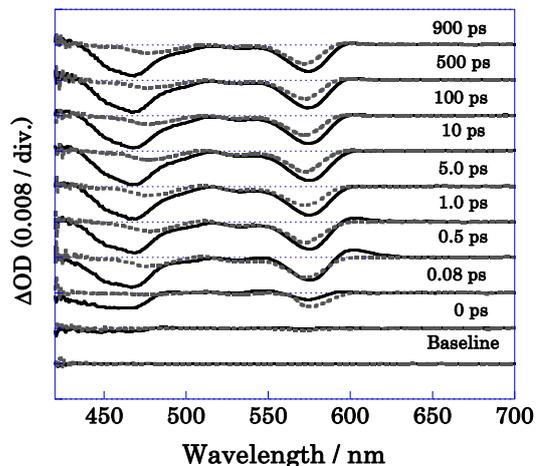


Fig. 3 CdSe/CdS QDs B の過渡吸収スペクトル (実線:  $\lambda_{ex} \sim 400$  nm, 点線:  $\lambda_{ex} \sim 570$  nm)

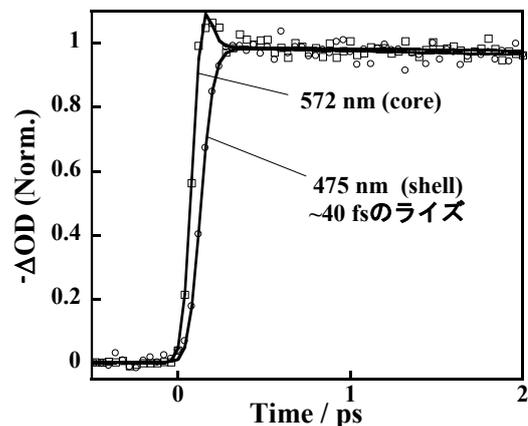


Fig. 4 CdSe/CdS QDs B の過渡吸収ダイナミクス ( $\lambda_{ex} \sim 570$  nm)

[1] J. N. Freitas et al., *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4845-4853.

[2] J. Zhang, X. Zhang, J. Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3904-3908.

[3] L. Wang, Y. Tian, T. Okuhata, N. Tamai, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 17971-17978.