

【序】近年、金属や半導体のナノスケールの積層薄膜、表面微細構造、クラスター等の電気的、光学的物性が、物理、化学、生物と分野領域に分け隔てなく活発に研究され注目を浴びている。半導体はダイオード、レーザー、光電変換、光変調、光スイッチ、光触媒等に利用できる各種の光機能性に富んでいる。半導体微粒子のサイズを小さくしていくと、電子の波動関数の広がりが制限されるために光学的性質の変化が起こり、バルクとは異なった性質を示す。これは量子サイズ効果と呼ばれる。つまり半導体ナノ微粒子は量子ドットと見なすことが出来る。量子サイズ効果により、バンドギャップを広いエネルギー範囲にわたって可変できる半導体ナノ微粒子に関するさまざまな論文が報告されているが、CdTe ナノ微粒子の発光ダイナミクスと過渡吸収ダイナミクスの相関やサイズと分光学的特性の相関は詳しく解析されていない。

本研究では CdTe ナノ微粒子をチオールが存在する水溶液中で合成し、その分光学的特性とサイズの関係を解析するとともに、励起状態ダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光法とピコ秒シングルフォトンタイミング法により解析した。さらに、固体基板上における CdTe ナノ微粒子の励起状態ダイナミクスについても解析し、溶液と固体(薄膜)における分光学的特性を比較したので報告する。

【実験】CdTe ナノ微粒子は、安定剤 thioglycolic acid の存在する水溶液中に Cd を溶解し、その溶液に H_2Te ガスを吹き込むことによって合成した[1]。さらに、その溶液を還流し、還流時間を調整することによりサイズの異なったナノ微粒子を得ることができた。ナノ微粒子サイズは、バンドギャップ (E_g) および高分解 TEM によって解析した。溶液の励起状態ダイナミクスは、増幅したフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光とし、白色光をプローブ光とするフェムト秒過渡吸収分光、および増幅しない Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光とするピコ秒シングルフォトンタイミング法により解析した。薄膜は、親水性処理した glass 基板にポリビニルアルコール (PVA) を混合した CdTe ナノ微粒子/PVA 水溶液および PVA を含まない CdTe ナノ微粒子水溶液をスピコートすることによって作製した。

【結果・考察】図1に合成した CdTe ナノ微粒子の還流時間と色との関係を示す。還流時間が長くなるに従って、黄色からオレンジ、赤色と変化しており、これは E_g を還流時間によって制御できることを示している。図2に CdTe ナノ微粒子の発光スペクトルを示す。還流時間が長くなるに従って、510nm~630nm 付近まで長波長シフトしており、 E_g と良い対応を示している。また、

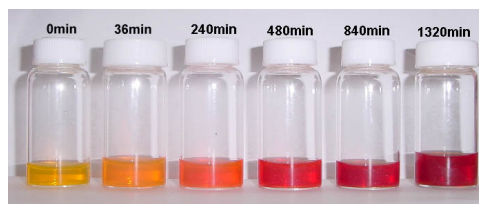


図 1. 合成した CdTe ナノ微粒子水溶液

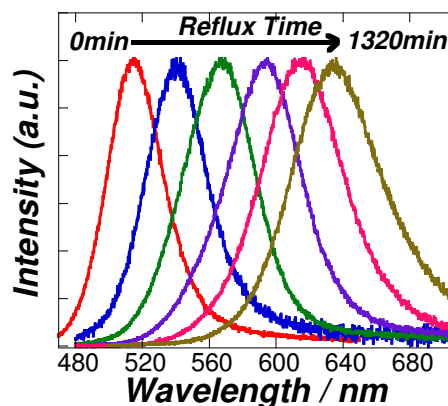


図 2. CdTe 微粒子の発光スペクトル

スペクトル幅はサイズが大きくなるとわずかながら増加しており、サイズ分布が広がりをもつものと考えられる。CdTe ナノ微粒子の E_g とサイズの関係は以前の論文 [2] を参考にすると、2.8nm~4.9nm の直径の CdTe ナノ微粒子が合成されていることがわかった。これは TEM の測定結果とほぼ対応している。また、還流時間が長くなると、チオール保護された CdTe ナノ微粒子同士がお互いに融合し、サイズが大きくなることがわかった。また、量子収率の測定では、ある一定時間還流したところで量子収率が最大になることがわかった。

図3にピコ秒シングルフォトンタイミング法による CdTe ナノ微粒子の発光ダイナミクスと還流時間(サイズ)の関係を示す。それぞれの溶液の発光のピーク波長で減衰を観測したところ、CdTe ナノ微粒子のサイズが大きくなると発光寿命が長くなった。平均寿命はサイズ依存して約 2ns~20ns であった。また、同じサイズの CdTe ナノ微粒子では、観測波長依存性が観られ、数 ps の速い寿命成分が観測された。これは、後で述べる過渡吸収スペクトルの結果と良く対応している。さらに、時間分解発光減衰曲線を測定した。

図4に CdTe ナノ微粒子の過渡吸収ダイナミクスを示す。フェムト秒過渡吸収測定では、吸収スペクトルにほぼ対応するブリーチングが観測された。基底状態のブリーチング波長での過渡吸収ダイナミクスからは、数 ps の非常に速い寿命成分が観測された。発光減衰、過渡吸収で観測された数 ps の非常に速い寿命成分は励起直後の電子が正孔との再結合前に表面準位にトラップされることによるものだと考えられる。また、還流時間が長くなるに従って、つまり CdTe ナノ微粒子のサイズが大きくなるに従って、rise 成分が観測され、その寿命成分が長くなっていることがわかった。これはブリーチング波長において蛍光の誘導放出が観測されていること、および励起波長 390nm を用いたことによる E_g 以上の励起から生じる余剰エネルギー ($3.2\text{eV} - E_g$) によるものと考えられる。即ち、ホット電子の余剰エネルギーに対応した 100fs~350fs の緩和過程が観測されたものと考えられる。

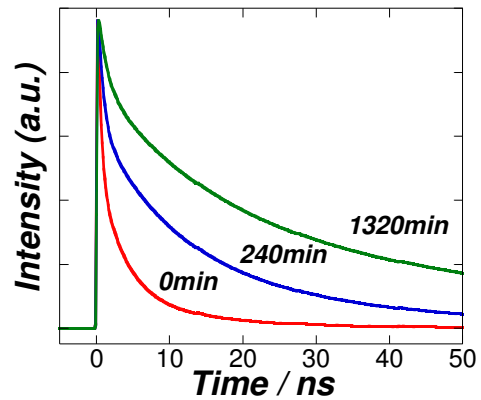


図3. CdTe 微粒子の発光の減衰曲線と還流時間の関係

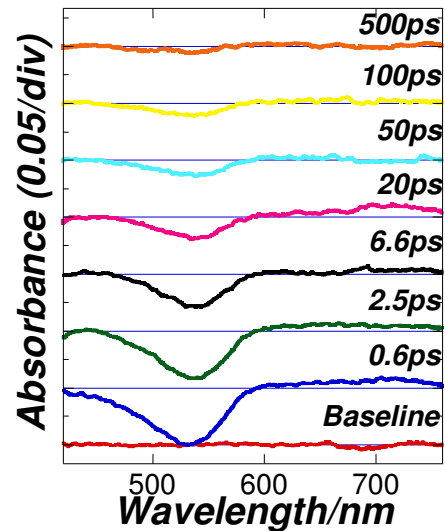


図4. CdTe ナノ微粒子 (粒径 3.7nm) 水溶液の過渡吸収スペクトル

【謝辞】TEM の測定において、神戸大学大学院・出来 成人先生に大変お世話になりましたので、ここに感謝致します。

【参考文献】 [1] N.Gaponik, D. V. Talapin, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177 (2002)

[2] J.Perez-Conde, A.K.Bhattacharjee, *Phys. Rev. B*, **64**, 113303 (2001)