

低温合成した CdSe 量子ドットの光物性に関する研究

(関学大院理工)○三好 裕也、藤原 有希子、玉井 尚登

(産総研・四国センター)Vasudevan P. Biju、石川 満

【序】近年、様々な科学分野で注目を集めている半導体の量子ドットは、量子閉じ込め効果により電子の波動関数の広がり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。このため半導体量子ドットは、半導体レーザーや光スイッチング素子等の光デバイス、さらには蛍光標識材料への応用が期待される物質である。なかでも CdSe 量子ドットは高い発光量子収率を有し、合成においてサイズ制御が容易なことから、基礎・応用両面の研究において盛んに用いられているが、それらは高温において、あるいは有機金属を用いた方法により合成されたものがほとんどである。

本研究では、低温においてオレイン酸で安定化した CdSe 量子ドットの合成を行い、加熱時間を変えることによりサイズの異なる量子ドットを得た。さらに、過渡吸収分光、シングルフォトンタイミング法および単一量子ドット分光法により、合成した CdSe 量子ドットの励起状態ダイナミクス、発光特性の研究を行ったので報告する。

【実験】CdSe 量子ドットは、安定剤としてオレイン酸を加えた Cd 溶液と Se 溶液とを有機溶媒中で混合・加熱することにより合成した[1]。その際、従来行われている実験より低い温度 (150 °C)での合成に成功した。さらに、加熱時間を変えることによりサイズの異なる量子ドットを得ることができた。溶液中における CdSe 量子ドット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。また、ポリスチレンを含んだ希薄溶液をスピコートすることにより薄膜を作製し、Ti:Sapphire レーザーと顕微鏡を組み合わせた装置で単一量子ドットからの発光を検出し、個々の量子ドットの振る舞いを比較した。

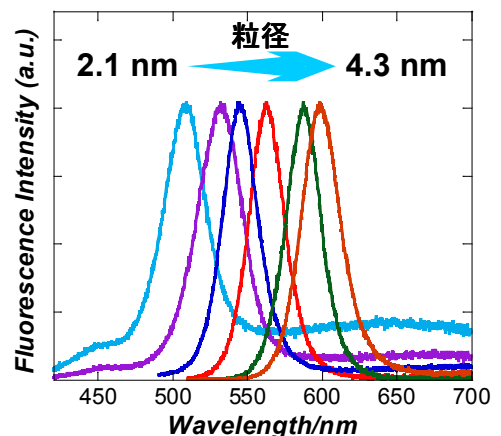


図 1 CdSe 量子ドットの発光スペクトル

【結果・考察】合成した CdSe 量子ドットの吸収スペクトルは 530 nm~630 nm 付近に吸収端を持ち、加熱時間

間が増えるにつれて長波長側にシフトした。図 1 に合成した CdSe 量子ドットの発光スペクトルを示す。吸収スペクトルに対応し、発光スペクトルも 500 nm~600 nm 付近まで長波長シ

フトしており、加熱時間を変えることで粒径の異なる量子ドットが合成できていることが分かった。CdSe 量子ドットのサイズと発光スペクトルのピーク波長との関係を明らかにした以前の論文[2]との比較により、合成した量子ドットの粒径は 2.1 nm から 4.3 nm まで変化していると見積もった。粒径が小さいと長波長側にトラップ準位からの発光が観測された。発光量子収率はサイズが小さいほど大きくなり、また、時間が経つにつれて 5%程度から 10%程度まで増大した。量子収率の増大とともに長波長側に観られた欠陥準位からの発光の減少も生じていることから、これは表面欠陥の修復が室温放置条件で行われていると考えられる。

ピコ秒シングルフォトンタイミング法により発光寿命を測定した。得られた減衰曲線は多指数関数的であり、短波長側の発光は発光ピーク波長のものより短い減衰を示した。さらに、平均寿命は表面修復後、増大していることが分かった。また、表面修復後の測定においては、平均寿命はサイズが大きくなるにつれて減少して、12 ns(2.4 nm)から 5 ns(4.1 nm)となった。

図 2 に粒径 3.7 nm の CdSe 量子ドットの過渡吸収スペクトルを示す。フェムト秒過渡吸収分光では、吸収スペクトルにほぼ対応するブリーチングが観られた。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 10 ps の寿命成分が観測されたのに対し、より短波長側に観られたブリーチングでは数 ps と速い緩和が観測された。また、基底状態のブリーチング波長では発光の誘導放出によると考えられるライズ成分が観測された。

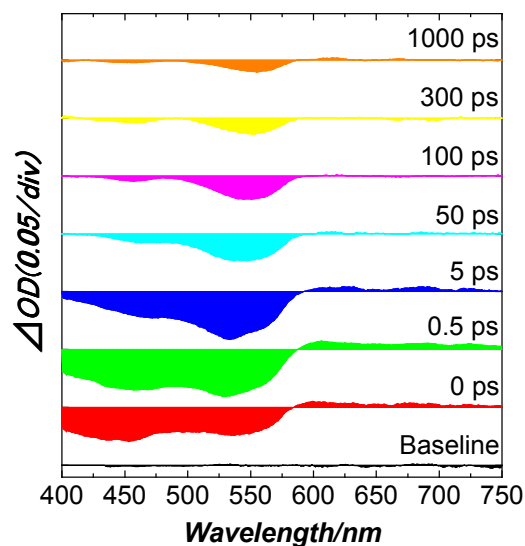


図2 粒径3.7 nmの過渡吸収スペクトル

図 3 に単一量子ドット分光により得た薄膜の発光像を示す。単一量子ドット特有の発光の明滅現象を観測することができ、発光の振る舞いは個々の量子ドットで異なっていることが分かった。また、CdSe/ZnS コアシェル構造をもつ量子ドットの結果と比べると、今回合成した CdSe 量子ドットは一回の発光時間が短いことが分かった。これはコアシェル構造の量子ドットに比べて発光量子収率が低く、表面準位が多く存在するからであると考えられる。

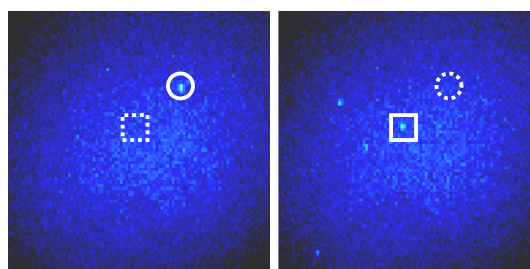


図 3 単一量子ドット分光による CdSe 量子ドットの発光像

【参考文献】 [1] E.M.Boatman,G.C.Lisensky,K.J.Nordell, *J. Chem. Educ.*, **2005**, 82, 1697

[2] L.Qu,X.Peng,*J Am. Chem.Soc.*, **2002**, 124, 2049