

金属ドーブ CdSe ナノ結晶の光物性と多励起子相互作用

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 玉井研究室 尾崎 正和

【序論】半導体量子ドット(QDs)やナノロッド(NRs)などの半導体ナノ結晶(NCs)に金属をドーブすると新たな物性の発現が期待され、応用的にもいくつかの研究がなされている。新規 NCs の特徴を生かしたイメージングや発光材料への応用では、オージェ再結合などの多励起子相互作用の理解が必要不可欠であるが、ベアの NCs に比べ金属ドーブ NCs の多励起子相互作用に関してはほとんど報告されていない。本研究では、一般的な合成法と異なる新しい合成法で金属ドーブ QDs や NRs を合成した。ドーブ物質は主に銅を用いた。この新規合成法で合成した Cu ドーブ CdSe QDs (Cu:CdSe QDs)や NRs の光物性を調べると共に、ドーブ物質の Cu が多励起子相互作用にどのような影響を与えるのかを解析した。

【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。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:CdSeQDs 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 ドーブ量を 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、特にオージェ再結合について調べた。

【結果・考察】CdSe QDs ($D = 3.3$ nm)は 580nm 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共に、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。

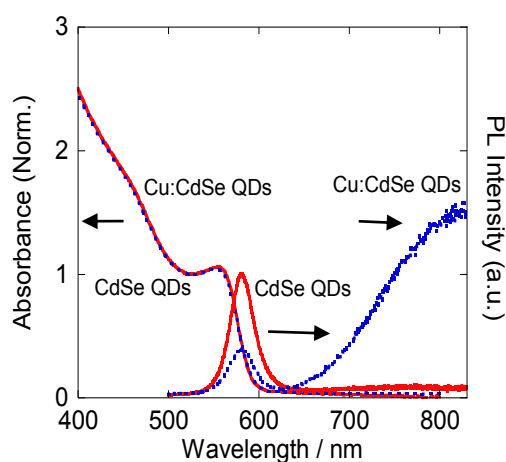


図1 CdSe QDs(実線) ($D = 3.3$ nm) と Cu:CdSe QDs(点線)の吸収・発光スペクトル

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場合とあまり変わらなかった。従って CdSe QDs の内部に数%Cu が含まれていると考えられる。

CdSe QDs の励起子発光寿命は、Cu ドープにより速くなることが分かった。しかし Cu 由来の発光である長波長側（観測波長 790nm）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った。また Cu:CdSe NRs の励起子発光寿命も Cu:CdSe QDs と同様の傾向が見られた。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。図 2 に Cu:CdSe QDs ($D = 3.3 \text{ nm}$) の時間分解過渡吸収スペクトル(10 μW)およびその励起光強度依存性を示す。時間分解スペクトルでは吸収スペクトルに対応する 1S ブリーチが観測され、また 1S ブリーチの過渡吸収ダイナミクスは、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多励起子相互作用であるオージェ再結合によるものと考えられる。

オージェ再結合の時定数を粒径に対して対数プロットしたものを図 3 に示す。過渡吸収ダイナミクスのグローバル解析の結果から、それぞれ CdSe QDs の Auger 再結合の時定数 τ_{Auger} は粒径の 3 乗に比例することが分かり、Cu:CdSe QDs の Auger 再結合の時定数 τ_{Auger} も粒径の 3 乗に一致することが分かった。また Cu:CdSe QDs は、CdSe QDs のダイナミクスと非常に似ており、ドープ金属の Cu はオージェ再結合にほとんど寄与していない事が分かった。

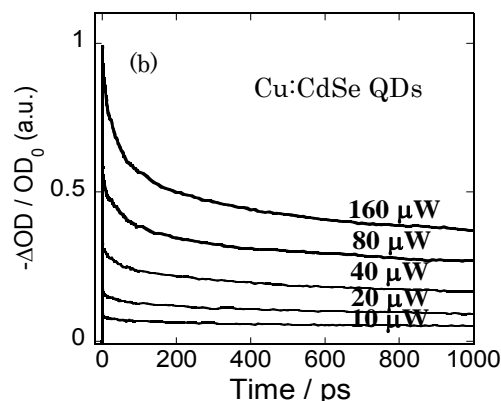
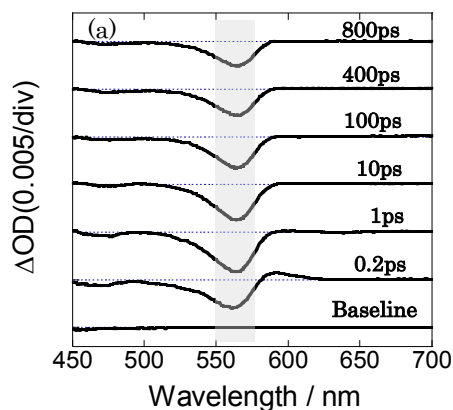


図 2 (a) Cu:CdSe QDs ($D = 3.3 \text{ nm}$) の時間分解スペクトル(10 μW). (b) Cu:CdSe QDs の過渡吸収ダイナミクス(560nm)の励起光強度依存性

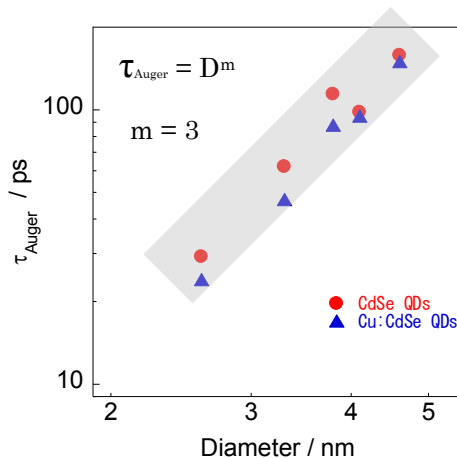


図 3 オージェ再結合時定数の粒径依存性