

コロイド法を用いた CdSe/CdTe core/shell 型 type-II 半導体ナノ結晶の 作製と発光特性

西山 晃, 丸茂 義一, 田中 枝理奈, 山田 周平, 小田 勝*, 谷 俊朗*

東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻, *共生科学技術研究院

〒184-0004 東京都小金井市中町 2-24-16

Synthesis and photoluminescence properties of CdSe/CdTe core/shell type-II nanocrystals prepared by colloidal method

A. Nishiyama, G. Marumo, E. Tanaka, S. Yamada, M. Oda*, T. Tani*

Department of Applied Physics, *Institute of Symbiotic Science and Technology,

Tokyo University of Agriculture and Technology

Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588

Abstract

We report on the synthesis of CdSe/CdTe (core/shell) type-II semiconductor nanocrystals (NCs) by using colloidal method and on their photoluminescence properties at room temperature. The CdSe/CdTe NCs with different shell thickness were prepared. As increasing the shell thickness, the PL peak shifted toward longer wavelength and finally it reached near-infrared (NIR) region. In case of II-VI semiconductors, due to their wide band-gap energies, NIR photoluminescence can be obtained only by the formation of type-II structure. Thus the observation of NIR photoluminescence would ensure that the NCs have actually type-II structure.

1.序論

大きさが数ナノメートル程度の半導体ナノ結晶は、量子サイズ効果を反映し、結晶サイズに依存して発光波長が変化するという特徴を持つ。また、その大きさ故に結晶表面に露出する構成原子の割合が大きく、発光特性が結晶表面の状態に強く依存するといった特徴も併せ持っている。特に結晶表面に存在するダングリングボンドは発光量子効率の減少に関わると考えられており、この影響を軽減することが高い発光量子効率を持つナノ結晶を作製する際の重要なポイントであり、以下に2点ほどそのポイントを挙げる。

まず1点目はそのナノ結晶作製方法自体にある。コロイド法を用いて作製した CdSe ナノ結晶[1]は、結晶表面に trioctylphosphine oxide 等の有機分子が配位結合することによ

り、有機分子がナノ結晶を包み込むような構造をしている。これにより、結晶表面のダングリングボンドによる影響が抑えられ、ある程度の発光量子効率を実現できる。

2点目はCdSe ナノ結晶の表面に ZnS のヘテロ層を形成した core/shell 型の CdSe/ZnS ナノ結晶である[2]。このナノ結晶は core(CdSe)のバンドギャップを shell(ZnS)のバンドギャップが挟み込むような type-I と呼ばれるバンドアライメントであるが(図 1(a)), この type-I 構造の場合、core 部分に電子・ホール両方が局在する。そのため、結晶表面に存在するダングリングボンドにキャリアが束縛されるのを防ぎ、更なる発光量子効率の上昇へと繋がる。

我々の研究室においては使用する有機分子の種類・使用量, shell の厚さ等を調整する

ことによって室温で最大 80%にも及ぶ高い発光量子効率を持つCdSe/ZnS ナノ結晶を実現してきた [3].

さて、ナノ結晶の発光量子効率を上昇させる試みの中で導入された core/shell 型の半導体ヘテロ構造では材料を選択することで上記のような type-I 構造以外のバンドアライメントを作り出すことが可能である。core/shell 型ナノ結晶において core の伝導帯と価電子帯が shell のそれよりも低い(もしくは高い)バンドアライメントを type-II 構造と呼ぶが(図 1(b)), この場合, coreに電子(ホール)が, shellにホール(電子)が局在し, 電子・ホールが空間的に分離して存在するという特徴を持つ。この特徴に起因し, キャリアの再結合寿命が長くなるため, キャリアが再結合する前にナノ結晶からキャリアを取り出す太陽電池などの応用に有利であると考えられる。また, II-VI 族半導体ナノ結晶の場合, coreのみ, もしくはtype-I 構造を持つナノ結晶では実現することのできない近赤外(NIR)領域の発光波長をtype-II 構造では実現することが可能となる。

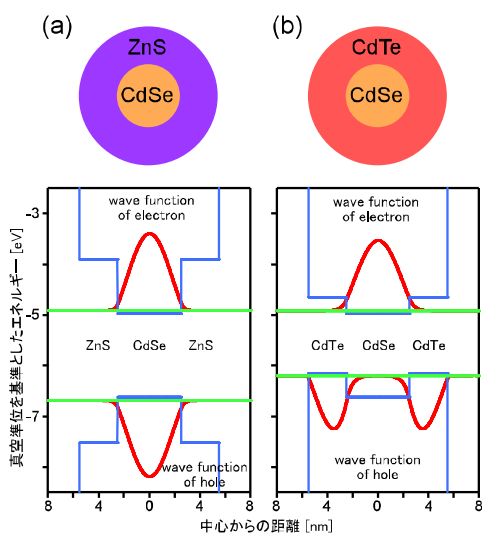


図 1 II-VI 族半導体ナノ結晶における (a) type-I 構造 (CdSe/ZnS)と (b) type-II 構造(CdSe/CdTe)のバンドアライメント及び電子・ホールの波動関数

近年, コロイド法を用いて作製した type-II ナノ結晶の研究が数例見られているものの [4][5], 発光量子効率が高い良質なサンプルはあまり得られていない。そのため, 我々は CdSe/ZnS ナノ結晶で培ってきたナノ結晶作製技術をベースとし, 良質な type-II ナノ結晶を作製することを目的として取り組み, 今回, その途中過程を報告する。

2. 作製方法

ここではコロイド法を用いた core/shell 型 type-II 半導体ナノ結晶の作製方法について述べる。まず, 1. core(CdSe)の作製方法について述べ, 続いて 2. shell(CdTe)の成長方法について述べ, 最後に 3. サンプル保存方法について述べる。また, この章で用いる試薬の略語を以下に定義しておく。

TOPO : trioctylphosphine oxide

HDA : hexadecylamine

TOP : trioctylphosphine

$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$: dimethyl cadmium

[2-1 core(CdSe)の作製方法]

300°Cに加熱した配位溶媒 TOPOとHDA の中に結晶原料である $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}/\text{TOP}$ 混合液と TOP-Se を注入することで結晶原料を加熱分解し, 自発的な結晶核の生成を引き起こす(図 2)。注入直後, 温度を 200°Cまで急冷し, その後温度を徐々に上げ, 240°Cにて数十分程度, 結晶成長を行う。注入後に温度を急冷するのは, 結晶核が生成する時間分散を抑え, ナノ結晶のサイズ分散を抑えるためである。

[2-2 shell(CdTe)の成長方法]

2-1 の方法で作製した core(CdSe)の一部分をサンプリングし, 220°Cに加熱した配位溶媒中へ注入する。そこに shell(CdTe)の原料である $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}/\text{TOP}$ 混合液と TOP-Te を 1 分間に数滴ずつ滴下し, ゆっくりとした結晶成長を

行うことで shell を形成する。

[2-3 サンプル保存方法]

上記の方法で作製したナノ結晶は良溶媒と貧溶媒、及び遠心分離を組み合わせることでナノ結晶と過剰な有機分子を分離し、ナノ結晶をトルエン溶液中に分散させ、保存する。

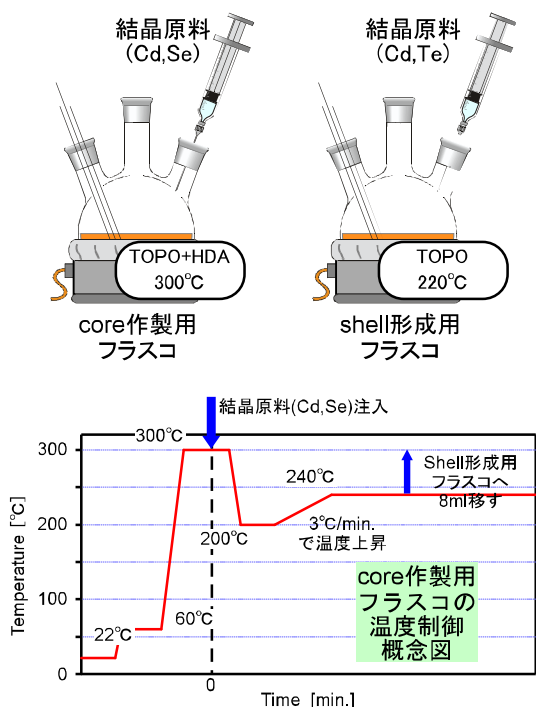


図2 CdSe/CdTe(core/shell) type-II ナノ結晶作製フロー

3.測定

上記の方法にて作製したナノ結晶の吸収スペクトル測定は V-570 型分光光度計 (JASCO)にて行い、発光・励起スペクトル測定は FP-6500 型蛍光光度計 (JASCO)にて行った。発光波長が NIR 領域に入る場合は FP-6500 の検出器である光電子増倍管では測定できないため、NIR 領域に感度のある CCD を検出器とした図3に示す光学系を用い、測定した。

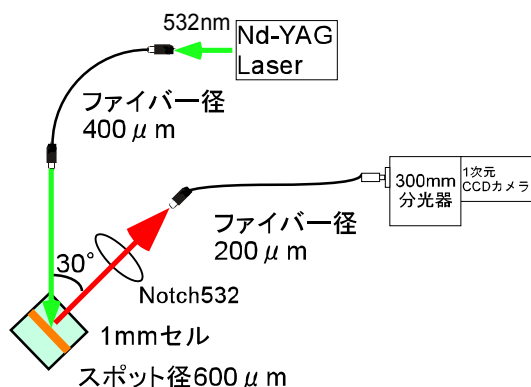


図3 近赤外領域の蛍光スペクトルを測定するための光学系

4.結果・考察

同じ core(CdSe)に対して shell(CdTe)の厚さを変化させた場合の室温での吸収・発光スペクトル測定の結果を図4に示す。ここで記述している shell の厚さは結晶原料から見積もった値であり、1ML(monolayer)を0.374nmと定義する。図の下から core のみ, shell(0.8ML), shell(1.6ML), shell(3.2ML), shell(4.8ML)となっており、図中の破線は吸収スペクトル、実線は発光スペクトルとなっている。

ここで着目すべき点は、shell を厚くしていくにつれ、発光スペクトルが長波長側へと系統的にシフトしていき、最終的には 900nm 付近まで発光ピークがシフトしている点である。まず、shell の厚さに依存した系統的なスペクトルシフトについてだが、type-II構造の場合、coreとshellにそれぞれキャリアが閉じ込められる(CdSe/CdTeの場合、coreに電子、shellにホール)ため、coreの大きさとshellの厚さの両方に関して量子サイズ効果を反映し、発光波長が変化するはずであり、結果はこれを示していると思われる。また、CdSe,CdTeバルクのバンドギャップに対応する波長はそれぞれ713nm, 861nmであり、II-VI族半導体単体の場合、量子サイズ効果が加わり、これらの波長よりも短波長側に発光ピークが出現するはずである。II-VI族半導体に限定して言えば、

type-II 構造をとり得る場合のみ, NIR 領域の発光を表現することができ, これらを総合して考えるとこれらの発光は type-II 構造に由来するものと思われる.

また, core のみから shell を 0.8ML 形成した場合の発光スペクトルの大幅なスペクトルシフトとともにスペクトルが広がっている様子が分かる. core のみの場合, スペクトルの広がりを決める主な要因は core のサイズ分散である. しかしながら type-II 構造の場合, shell

部分にもキャリアが閉じ込められるため, core のサイズ分散に加え, shell のサイズ分散もスペクトルの広がりにも寄与することになる. これがスペクトルの広がりであると考えられる.

上記の考察はスペクトル測定の結果のみから行っており, 更なる考察が必要となる. 今後, 透過型電子顕微鏡によるサイズ・形状の直接観察, 及び発光寿命測定を行うことで type-II 構造の裏付けを行っていきたい.

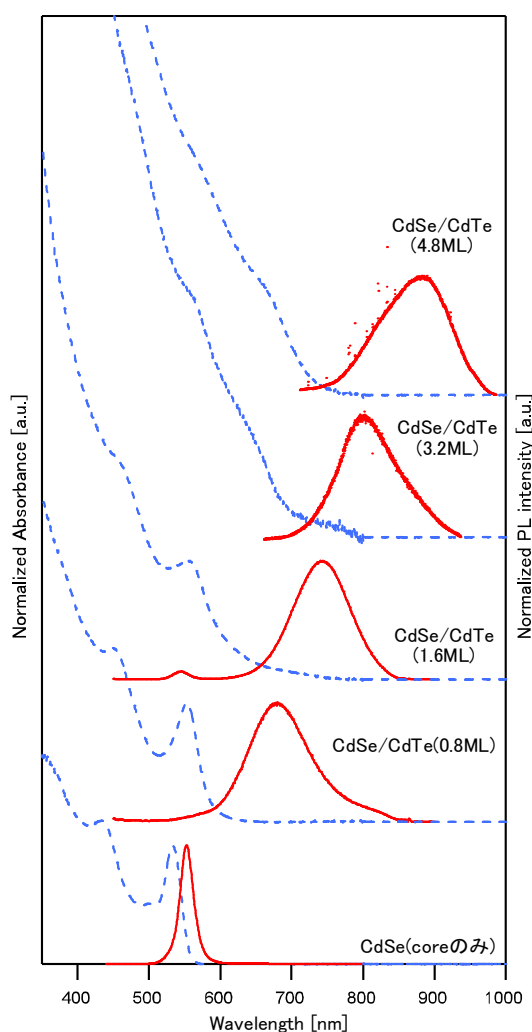


図 4 吸収スペクトル及び発光スペクトル

shell の厚さが 3.2ML 及び 4.8ML のサンプルは図 3 に示す光学系にて測定を行い, その他は V-570,FP-6500 にて測定を行った.

5.まとめ

コロイド法を用いて CdSe/CdTe(core/shell) type-II ナノ結晶の作製に取り組み, II-VI 族半導体ナノ結晶単体, もしくは type-I core/shell 型ナノ結晶では表現できない NIR 領域に入る発光スペクトルを得ることができた. 今後は透過型電子顕微鏡によるナノ結晶のサイズ・形状の直接観察, 及び発光寿命測定を行うことで type-II 構造の裏付けを行っていく予定である.

6.参考文献

- [1] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706-8715.
- [2] Margaret A. Hines and Philippe Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 468-471.
- [3] 萩原 泉 他, 第 15 回光物性研究会論文集, **2004**, 145-148.
- [4] S. Kim, B. Fisher, H-J. Eisler, and M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125,11466-11467.
- [5] Renguo Xie, Xinhua Zhong, and Thomas Basche, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2741-2745