

CdTe/CdSe/TOPO 系タイプ II ナノ微結晶のシェル厚変化による電子波動関数制御

田中 枝理奈^A, 西山 晃^A, 丸茂 義一^A, 山田 周平^A, 小田 勝^{A,B}, 谷 俊朗^{A,B}
東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻^A, 共生科学技術研究院^B
〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Electronic wavefunction controls in core-shell structure CdTe/CdSe/TOPO type-II nanocrystals by changing the shell thickness

E. Tanaka^A, A. Nishiyama^A, G. Marumo^A, S. Yamada^A, M. Oda^{A,B}, and T. Tani^{A,B}

Department of Applied Physics

Graduate school of Engineering^A, Institute of Symbiotic Science and Technology^B,

Tokyo University of Agriculture and Technology,

Naka-cho 2-24-16, Kogane-i, Tokyo, Japan 184-8588

Abstract

We describe possible controls of the electronic wavefunctions in core-shell structure type-II CdTe/CdSe/ TOPO nanocrystals (NCs) by changing the shell thickness. The CdTe/CdSe NCs with different shell thickness were prepared by using the colloidal method. Shell-thickness dependences have been observed in the absorption and photoluminescence (PL) spectra and PL decay profiles. As increasing the shell thickness, the spectra shift to the lower energy side drastically. Simple model calculation for the distribution of the wavefunctions also shows a clear crossover from core-localization regime to extended-over-shell regime of the electron wavefunction. The PL lifetime of the excitons also increase drastically with increasing the shell thickness. These results suggest that the spatial overlap between electron and hole wavefunction can be controlled by changing the shell thickness in CdTe/CdSe systems.

1. はじめに

我々が扱う半導体ナノ微結晶は、コロイド成長法を用いて合成し、図 1 に示すような 2~6 nm 程度の直径を持つコアに、シェルを原子層単位(MonoLayer)で積層し、更にその周りに TOPO (Trioctylphosphineoxide)や HDA (Hexadecylamine)といった有機配位分子で包み込んだ独特な構造をしている。

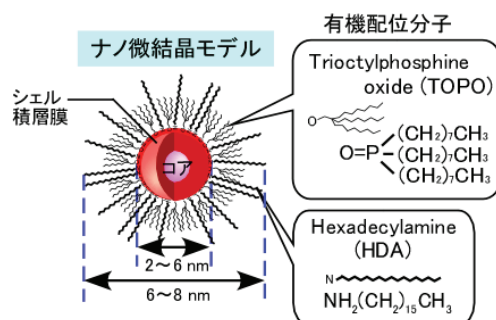


図 1. コア/シェル/TOPO 系ナノ微結晶の構造

このような構造を成すことでナノ微結晶内の電子-正孔対が 3 次元方向全てから閉じ込めを受けて強い量子サイズ効果を反映し、直径に依存した広い波長領域に渡る発光色を選択的に得ることができる。又、微結晶の発光量子効率の低下を招く表面欠陥を減らし、室温でも高い発光効率を実現している (20~80%)。これらの利点により、半導体ナノ微結晶は太陽電池[1]や量子ドットレーザー[2]、蛋白・DNA の蛍光ラベル剤[3]といった光電子デバイスや発光素子として利用する応用が期待されている。

ナノ微結晶の発光特性に関する研究は、様々な側面から広く行われているが、今回我々は、ナノ微結晶の励起子状態をより詳しく解明するため、ナノ微結晶がコアとシェルのバンドの相対位置の組み合わせによ

り、図2のような2つのタイプに分類できる点に着目し、今まで当研究室で扱ってきたタイプIのCdSe/ZnSナノ微結晶(図2(a))に加え、新たにタイプIIのCdTe/CdSeナノ微結晶(図2(b))を導入した。

タイプIIナノ微結晶では、シェルを付けていないコアのみの状態から図2(b)のようにシェルを十分に厚く成長させると、電子波動関数がコアからシェルへ局在し、電子・正孔の空間分離が起こる。つまりシェルの厚さを変える事で電子波動関数の制御が可能になるといえる。そこで我々は、結晶合成時の原料濃度と反応温度をコントロールすることによってシェル厚の異なる試料を作製し、その光学測定の結果から、実際に制御が実現できたことを報告する。

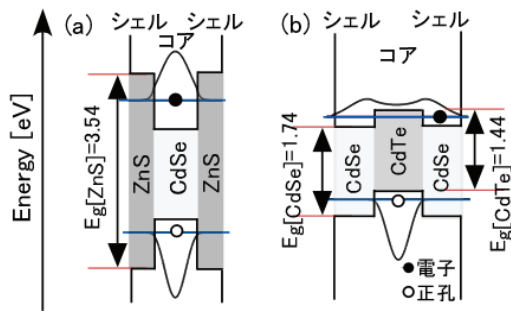


図2. ヘテロ構造タイプの分類
(a) CdSe/ZnS タイプI ナノ微結晶
(b) CdTe/CdSe タイプII ナノ微結晶

2. モデル計算

後述するスペクトル測定結果と、ナノ微結晶内の電子・正孔波動関数のモデル計算の結果を比較し評価を行なうため、ここではその計算法を示す[4]。

まず我々の扱うナノ微結晶が球状であると仮定し、3次元球対称ポテンシャル中の電子・正孔波動関数を解いていく。また、ナノ微結晶サイズが励起子ボア半径よりも十分に小さいことから、量子閉じ込め効果が大きく効いてくるゆえ、ここではクーロン相互作用を考慮に入れないで計算を行

う。シュレディンガー方程式(式(1))と境界条件(式(2))は以下に示す。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{e\text{ or }h}^*} \nabla^2 + V_{e\text{ or }h}(r) \right] \psi_{e\text{ or }h}(r, \theta, \varphi) = E_{e\text{ or }h} \psi_{e\text{ or }h}(r, \theta, \varphi),$$

$$\psi_{e\text{ or }h}(r, \theta, \varphi) = R_{e\text{ or }h}(r) Y_{e\text{ or }h}(\theta, \varphi), \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{e\text{ or }h}^{\text{core}}(a) = R_{e\text{ or }h}^{\text{shell}}(a) \\ \frac{1}{m_{e\text{ or }h}^{*(\text{core})}} \frac{dR_{e\text{ or }h}^{\text{core}}(r)}{dr} \Big|_{r=a} = \frac{1}{m_{e\text{ or }h}^{*(\text{shell})}} \frac{dR_{e\text{ or }h}^{\text{shell}}(a)}{dr} \Big|_{r=a} \end{array} \right. \quad (2)$$

※式に含まれる記号は以下に示した通りである。

$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar : \text{ディラック定数} \\ m_{e\text{ or }h}^* : \text{電子・正孔の有効質量} \\ V_{e\text{ or }h}(r) : \text{球形井戸型ポテンシャル} \\ \psi_{e\text{ or }h}(r, \theta, \varphi) : \text{電子・正孔の波動関数} \\ R_{e\text{ or }h}(r) : \text{動径波動関数} \\ Y_{e\text{ or }h}(\theta, \varphi) : \text{球面調和関数} \end{array} \right.$$

モデル計算から電子・正孔それぞれの最低準位エネルギーや確率密度関数、電子・正孔の波動関数の重なり積分が得られる。

3. 実験方法

CdTe コアのサイズを 3.3 nm に固定し、CdSe シェル厚を 0 ML, 1 ML, 2 ML, …と変化させたときの試料全てに対して吸収・発光スペクトル測定と発光寿命測定を行う。

発光寿命の測定には単一光子時間相関計数法(TCSPC: Time Correlated Single Photon Counting)を採用している。装置の概略図を図3に示す。

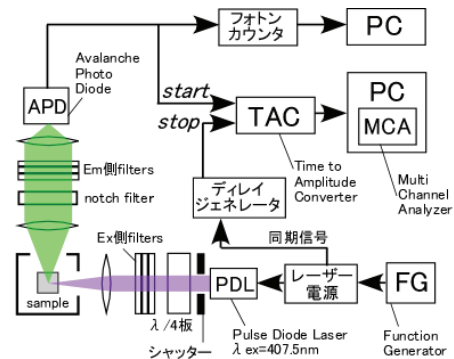


図3. 寿命光学系装置の概略図

測定は、一定間隔のトリガ(繰り返し周波

数 500 kHz)で駆動する Pulse Diode Laser (PDL)を光源として、励起波長 407.5 nm のパルス光(時間幅 49 ps)を試料に照射し、励起する。試料からの蛍光は 1 回の励起事象に対して 2 個以上の光子が検出されないように減光した後、Avalanche Photo Diode (APD)で検出する。レーザー電源からの同期信号と APD からの TTL 信号を時間電圧変換器(Time to Amplitude Converter; TAC)のスタート・ストップ信号として用いて時間差を検出し、電圧パルスの高さに変換した後 Multi Channel Analyzer(MCA)で波高別に記録する。この一連の動作を繰り返すことで横軸を時間差、縦軸を頻度としたヒストグラムが得られる。TCSPC 法の原理から、このヒストグラムが発光減衰曲線に相当する。今回の測定ではヒストグラムのピークが 10^4 カウントに到達した時点で終了した。

ここでの光学系装置応答関数の半値全幅は 700~800ps の時間幅を持つが、我々の扱うナノ微結晶に於いては発光寿命が 1~20 ns であるため、これは十分な時間分解能であると判断している。

4. 結果と考察

吸収・発光スペクトル測定で得られた結果を CdSe/ZnS タイプ I と CdTe/CdSe タイプ II をそれぞれ図 4(a) (b) に示し、比較を行う。コアのサイズを固定し、シェル厚を原子層単位(ML)で増加させていくと、吸収・発光スペクトル全体がタイプ I・タイプ II 共にレッドシフトしていく様子が見られた。ただし詳細を見てみると、最低エネルギー吸収バンド A ($1S_e-1S_h$ 遷移) と発光バンドに於いて、タイプ I は 100 meV 程度のシフトに留まる一方で、タイプ II は 500 meV 程度の大きなシフトが見られた。これは前述し

たモデル計算の結果ともよく一致しており(図 4(c),(d))、またタイプ I とタイプ II で大きな違いが観測された。これはタイプ I の電子波動関数がシェルの厚さに依らずにコアに局在する一方で、タイプ II ではシェルの成長と共にコアに局在していた電子波動関数がシェルへと移行し、その結果、タイプ II では電子の閉じ込め状態がタイプ I に比べ大きく弱まるためと解釈できる。

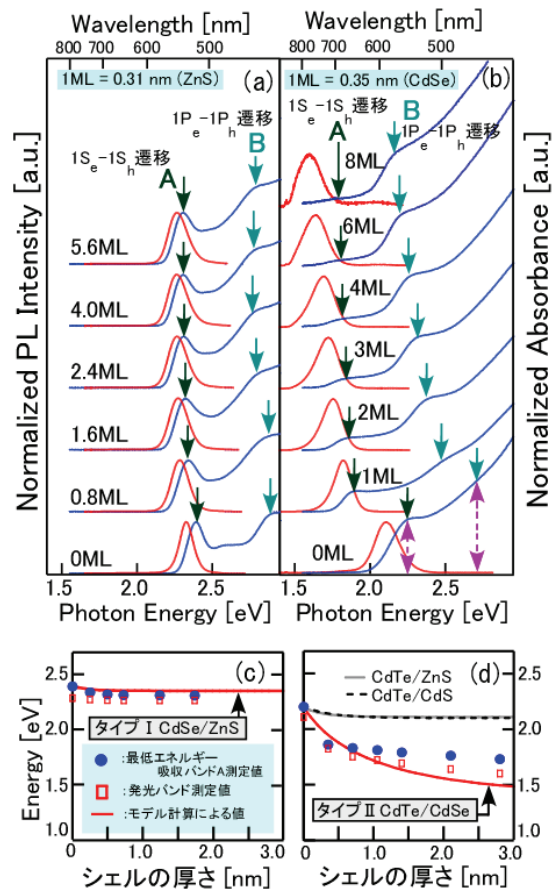


図 4. 吸収・発光スペクトル (a) CdSe/ZnS タイプ I ナノ微結晶 (b) CdTe/CdSe タイプ II ナノ微結晶. (c),(d) ●は最低エネルギー吸収バンド A の測定値, ▲は発光バンドの測定値, 実線と破線は CdSe/ZnS, CdTe/CdSe, CdTe/ZnS, CdTe/CdS のモデル計算の結果を示している。

また、タイプ II の吸収バンド A ($1S_e-1S_h$ 遷移)が吸収バンド B ($1P_e-1P_h$ 遷移)に対して強度比が減少している様子が見られる。これはシェル厚の増大に伴い、吸収バンド A における電子・正孔波動関数の重なり積分

が減少するためと考えられる。

次に発光寿命測定で得られた結果を図 5 に示す。

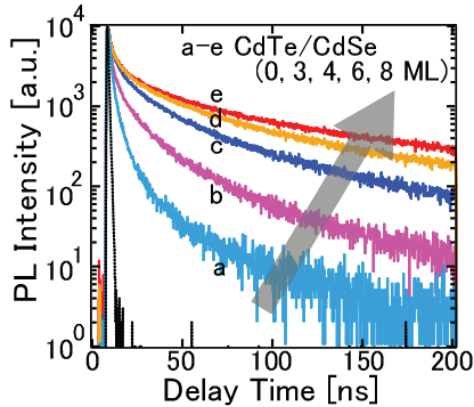


図 5. 発光減衰曲線 a-e. CdTe/CdSe(0~8ML) タイプ II ナノ微結晶における発光寿命のシェル厚依存性。

CdTe コアのサイズを固定し、CdSe シェル厚を増加させると、寿命曲線の傾きが小さくなり、長寿命化の傾向が見て取れる。これは、シェル厚の増加に伴って電子がコアからシェルへ局在状態が推移した事に対応していると定性的に言える(電子・正孔の重なり積分の減少)。得られた発光減衰曲線においてフィッティング関数(式(3))

$$I(t) = \sum_{n=1}^N \alpha_n \exp(-t/\tau_n) \quad (3)$$

と装置応答関数のコンボリューションフィッティングを行った。ここでのフィッティング関数は多成分指数関数を仮定しており、また各成分の全発光強度への寄与を

$$f_n = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_n \exp(-t/\tau_n)}{\sum_{n=1}^N \int_0^{\infty} \alpha_n \exp(-t/\tau_n)} = \frac{\alpha_n \tau_n}{\sum_{n=1}^N \alpha_n \tau_n} \quad (4)$$

で定義した[5](定義より $\sum f_n = 1$)。解析結果より、シェルを付けていない CdTe/CdSe (0ML)は 3 成分の寿命から成りその主成分は 6.3 ns、シェルを最も厚く成長させた CdTe/CdSe (8ML)は、5 つの寿命成分から成

りその主成分は 161 ns という値が得られた。以上より、シェルを厚く成長させたことで長寿命化したことが定量的にも言える。当てはめの良否の評価は最小二乗法を用いている[6]。

5. まとめ

CdTe コアのサイズを固定し、CdSe シェル厚を原子層単位で増加させた CdTe/CdSe タイプ II ナノ微結晶を合成し、そのスペクトル測定と発光寿命測定を行った。

吸収・発光スペクトルでは、シェル厚の増加に伴って吸収・発光バンドの大きなレッドシフトと最低エネルギーバンドの吸収強度の減少を観測した。これは電子波動関数がシェルに広がることに伴う閉じ込め効果の弱まりと、電子・正孔の重なり積分減少に因るものと考えられる。

発光寿命では、シェル厚の増加に伴って長寿命化していく様子が観測された。更に解析結果より、6.3 ns(シェルを付けていない CdTe/CdSe (0ML)の主成分発光寿命)と 161 ns (シェルを最も厚く成長させた CdTe/CdSe (8ML) の主成分発光寿命)が得られ、定量的にも長寿命化が言えた。

以上より、シェル厚の変化で電子波動関数を制御ができた我々は判断した。

6. 参考文献

- [1] A.J.Nozik, *Physica E*, **14**, 115(2002).
- [2] V.I.Klimov, S.A.Ivanov, J.Nanda, M.Achermann, I.Bezel, J.A.McGuire, A.Piryatinski, *Nature*, **4** 47,441(2007).
- [3] W. Chan, S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
- [4] D. Schooss, A. Mews, A. Eychemüller, and H. Weller, *Phys. Rev.* **B49**, 17072 (1994).
- [5] J.R.Lakowicz, "Principle of Fluorescence Spectroscopy 2nd ed.", Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999), p.129.
- [6] D.V.O'Connor, ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法, 学会出版センター(1988).