

# 量子ドット配列中でのエネルギー移動ダイナミクス

宮崎淳、木下修一

大阪大学大学院生命機能研究科

**Excitation Energy transfer in quantum dots lattice**

J. Miyazaki, S. Kinoshita

*Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka university*

We have investigated the excitation energy transfer process in the quantum dot (QD) lattice by measuring time-resolved fluorescence intensities. In order to evaluate whether excitons decay radiatively or non-radiatively after energy transfer occurs, fluorescence decay curves have been compared with changing excitation wavelength at the absorption edge. This method enables us to selectively excite larger QDs in the ensembles, and consequently to know the contribution of the two processes. From experimental results, it is found in room temperature that exciton decays nonradiatively after energy transfer occurs from small to large QDs. On the other hand, with decreasing temperature down to 77 K, it is found that radiative decay process becomes dominant after the energy transfer. We have performed numerical simulation to show that the presence of dark QDs can explain these results. It is suggested that excitation energy mainly transfers to non-luminescent (dark) QDs in room temperature as the ratio of bright to dark QD is small. In contrast for low temperature, the ratio of bright to dark QD increases and excitation energy transfers to bright QDs followed by radiative decay.

## 1. はじめに

半導体ナノ粒子である量子ドット(QD)は励起子の閉じ込めにより離散的なエネルギー準位をもつ。また、その効果はサイズに依存し、発光・吸収スペクトルを自在にコントロールできるため、近年、生体イメージング用の蛍光プローブ、LED などの応用分野において大きな注目を集めている。また、QD を多数配列した素子は要素間の結合を利用した量子論理回路の実現、太陽電池などの応用が見込まれ、その光学的性質を解明することは基礎的な観点から重要である。

本研究では、QD 間の結合により引き起こされる光励起エネルギー移動過程を明らかにするために、CdSe/ZnS コア-シェル型 QD の配列を対象として時間分解発光スペクトル測定を行った。具体的には励起波長、温度を変え

ながらエネルギー移動後に輻射、または無輻射を経て励起子再結合が起きているのかを評価した。その結果、室温では励起子はエネルギー移動後、主に無輻射過程を経ることが分かった。一方、低温になるにつれてエネルギー移動後に輻射過程を経る割合が増加することが分かった。これらを説明するためそれぞれ輻射、無輻射的エネルギー緩和が支配的な二種類の QD (Bright, Dark QD)を含めたモデルを用いてエネルギー移動のシミュレーションを行った。結果、量子ドット配列中では以下のような励起子の振舞が明らかになった: 室温では Dark QD が多数存在し、そこへエネルギー移動がおこるため無輻射過程が支配的になる。一方、低温では Bright QD の割合が増加するため、エネルギー移動後にも輻射過程を経る割合が増加する。

## 2. 試料と実験方法

本研究では、試料として平均粒子径 6.3 nm、溶媒中での量子収率約 50%の CdSe/ZnS コア-シェル型量子ドットを用いた。これを石英基板上にディップコートすることで、ほぼ最密充填の二次元格子を作製した(図1)。透過型電子顕微鏡による観察から平均粒子間距離は 9.0 nm である。

光源として再生増幅フェムト秒レーザーの出力を光パラメトリック増幅により波長変換したパルス光を用いた。パルス光はグレーティングペアによりスペクトル幅 3 nm(FWHM)にバンドカットした。蛍光の時間分解スペクトル測定にはストリークカメラを用いた。

## 3. 実験結果と考察

最初に室温での蛍光スペクトルの時間特性について説明する。まず比較のためヘキサシアン中で分散した QD の蛍光測定を行った。蛍光減衰曲線は検出波長に依存せず、蛍光スペクトルの形状も時間的に一定で、蛍光寿命(1/e)は 12 ns であった。一方、QD 格子では、短波長側ほど減衰の寿命が早く、蛍光スペクトルは時間と共に長波長側へとシフトする様子が確認された(図 2)。初期の蛍光スペクトルのピーク位置、形状は分散状態とほぼ等しい。波長領域で積分した蛍光減衰曲線の寿命は 2.4ns であり分散状態より早い。

一般に QD の集団はサイズ分布をもち、大き

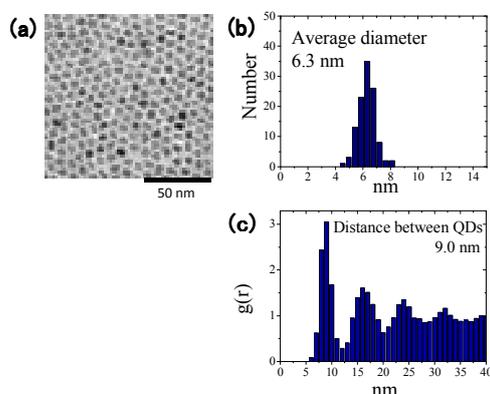


図1  
(a)量子ドットの二次元配列、(b)粒子サイズ  
(c)動径分布関数

い粒子ほど励起子の閉じ込めの効果が小さくエネルギーが小さいため、その発光・吸収スペクトルは長波長側にあらわれる。QD 格子で短波長側ほど蛍光寿命が早いのは、小さい粒子はドナーとしてはたらし、そこで光励起により生成された励起子が、大きい粒子(アクセプター)へとエネルギー移動したことを示している。

次に、アクセプターへとエネルギー移動した励起子がその後、発光過程をたどるのか考えてみる。一般にエネルギー移動後、輻射的にエネルギー緩和が起こるのならばアクセプター側では蛍光の立ち上がりが見られ、蛍光寿命自体も長くなる[1]。しかし、実験からはアクセプターとして寄与する長波長側では蛍光の立ち上がりはみられない。そのため、エネルギー移動後、励起子は無輻射過程を経ると推測される。これをさらに明確に確認するため、QD をサイズ選択的に励起させ時間分解測定を行った。

QD のような吸収スペクトル形状を持つ場合、吸収端へと励起波長を固定することで大きい粒子を選択的に励起することができる。もし、エネルギー移動後、発光が起こらないのならば、アクセプター側の蛍光減衰曲線は選択励起に関わらず一定であることが予測される。一方で、エネルギー移動後発光が起こる場合、小さい QD から大きい QD へのエネルギー移動が起こらないため蛍光の立ち上がりが消え、同時に寿命が短くなることが予測される。

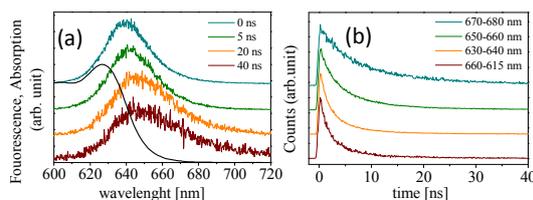


図2 (a) 室温(300K)での QD 格子の吸収スペクトルと時間分解発光スペクトル  
(b) 蛍光減衰曲線の検出波長依存性。

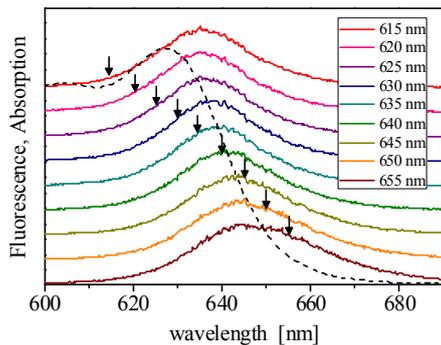


図3 蛍光スペクトルの励起波長依存性(分散状態の QD)。波線は吸収スペクトルで矢印が励起波長位置を示す。選択励起により蛍光スペクトルは長波長側へシフトする。

まず、選択励起の効果を調べるため、分散状態させた状態で励起波長を変化させながら発光スペクトルを測定した(図 3)。励起波長が QD の第一吸収ピーク(625 nm)より短い場合には蛍光スペクトルはほとんど変化しない。このときサイズに関わらずすべての粒子が等しく励起されていると考えられる。一方、吸収端領域で励起波長を大きくしていくと、蛍光のピーク波長も長波長側へとシフトすることが確認された。これは大きい QD が選択的に励起されたことを示している。次に QD 格子での選択励起を行ったときのアクセプター側の蛍光減衰曲線を示す(図 4)。吸収端励起では時間原点付近に励起光の散乱が入ってくるが蛍光減衰曲線自体は励起波長に依存せず一定であることが分かった。この結果は、エネルギー移動後、励起子は無輻射過程を経ることを支持している。またこのとき、蛍光減衰曲線から平

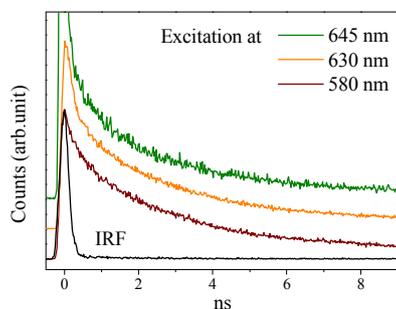


図4 長波長側(アクセプター領域:655-680 nm)の蛍光減衰曲線の励起波長依存。室温(300K)では励起波長依存性はみられない。時間原点付近は励起光の散乱を含む。

均エネルギー移動速度の波長依存性を見積もることができる[2]

次に温度変化させながら時間分解蛍光スペクトル測定を行った。QD は低温になるにつれて量子効率が增大することが知られており、蛍光減衰曲線も温度変化に依存すると予測される。実際、QD 格子の蛍光は低温になるにつれてその強度は大きく増加し 77 K では 300 K と比べおよそ 8 倍になった。発光のピーク自体はやや短波長側へとシフトするが、これは温度により CdSe 結晶格子間隔が変化するためだと考えられる。また、時間分解スペクトルは室温の場合と同様にエネルギー移動に起因した長波長シフトを示す。一方、長波長側の蛍光減衰曲線に立ち上がりが現れることが確認された(図 5)。

蛍光の立ち上がりが現れたことは低温ではエネルギー移動後に輻射過程を経る割合が増加していることを示唆している。また、励起波長を吸収端で変化させ選択励起を行ったと

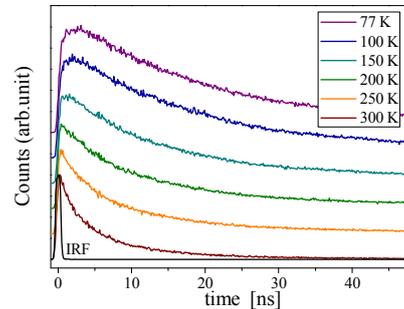


図5 長波長側の蛍光減衰曲線の温度依存性。低温になるにつれて数ナノ秒程度の立ち上がりが現れる。

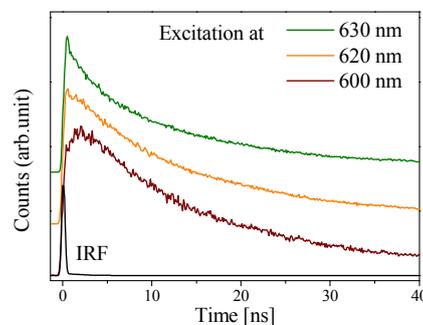


図6 長波長側の蛍光減衰曲線の励起波長依存。低温(77K)では大きい QD を選択励起すると立ち上がりが消える。

ころ、大きい粒子を選択励起させた場合、蛍光の立ち上がりが消えることが分かった(図6)。これらの結果は次のように解釈することができる。小さい粒子が励起された場合、大きい粒子へとエネルギー移動がおこり、その後、輻射的にエネルギーを放出するため、アクセプター側に蛍光に立ち上がりが現れる。一方、大きい粒子のみを選択励起した場合、エネルギー移動は起こらないため、蛍光の立ち上がりが現れない。

#### 4. 数値シミュレーション

QDの表面に欠陥がある場合、また電荷を帯びている場合には無輻射でのエネルギー緩和が支配となることが知られており、このようなQDの存在がエネルギー移動後の無輻射過程の要因として考えられる。そこでQD格子にこれら二種類の粒子を含めたモデルによりエネルギー移動のシミュレーションをおこなった。エネルギー移動のメカニズムとしてCrookerらにより提案された定性的なモデルを用いる[3]。このモデルではドナー-アクセプターとして働く粒子間のエネルギー差がある値 $\Delta$ 以上のときのエネルギー移動が起こるとしている。今回、 $\Delta$ としてストークスシフト程度( $450\text{ cm}^{-1}$ )の値を用いた。またBrightとdark QDは二次元最密充填の格子中にランダムに配置されているとし、最近接粒子間での相互作用を取り入れた。蛍光寿命は15 ns、エネルギー移動速度1 nsとした。発光・吸収スペクトル波形はガウシアンとしてそれぞれピーク位置625、640nmとした。検出波長は発光スペクトルの長波長側(655 nm)に固定した。図7にbrightとdark QDの割合と励起波長を変

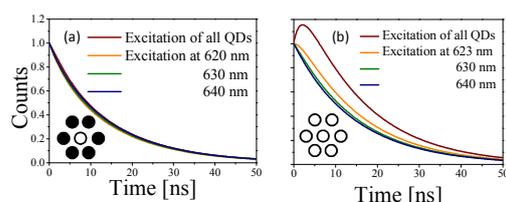


図7 数値シミュレーションにより得られた長波長側の蛍光減衰曲線の励起波長依存性。brightとdark QDの比 (a) 0.2, (b) 0.9。

化させたときの長波長側の蛍光減衰曲線を示す。dark QDの割合が多いときには長波長側の蛍光減衰曲線には立ち上がりが見られず、励起波長を変えて選択励起しても減衰曲線は変化しないことがわかる。このときdark QDへのエネルギー移動が支配的となっている。一方でbright QDの割合が大きいときはbright QDへのエネルギー移動が支配的となる。このときすべての粒子をサイズに関わらず等しく励起したときには長波長側に蛍光の立ち上がりが現れる。また、大きい粒子を選択励起した場合には蛍光の立ち上がりが消えることが分かり、これらは実験結果と定性的に一致する。

#### 5. まとめ

本研究では、量子ドット配列を対象として、励起波長を吸収端で変化させながら時間分解発光スペクトル測定を行い、エネルギー移動後の輻射・無輻射の励起子再結合過程を評価した。結果、室温では、アクセプター側に蛍光の立ち上がりが見られず、励起子はエネルギー移動後、主に無輻射過程を経ることが分かった。一方、低温になるにつれて、アクセプター側に蛍光の立ち上がりが確認され、エネルギー移動後に輻射過程を経る割合が増加することが分かった。これらの振舞いはdark、brightの二種類QDを含むモデルにより説明できる。これらの知見を基にして今後より詳細で解析を行い、蛍光の立ち上がりがあるときのエネルギー移動速度を定量的に評価する。

#### 参考文献

- [1] P. Y. Lu, Z. X. Yu, R. R. Alfano, and J. I. Gersten, Phys. Rev. A **26**, 3610 (1982).
- [2] Jun Miyazaki, Shuichi Kinoshita and Takashi Jin, Physica Status Solidi, in press.
- [3] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. **89**, 186802 (2002).