

# Layer-by-layer法による量子ドット超格子の作製と光物性に関する研究

|       |                                                                                                               |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: Japanese<br>出版者:<br>公開日: 2022-03-31<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 李, 太起<br>メールアドレス:<br>所属: 大阪市立大学 |
| URL   | <a href="https://doi.org/10.24544/ocu.20220331-004">https://doi.org/10.24544/ocu.20220331-004</a>             |

Layer-by-layer 法による量子ドット超格子の作製と  
光物性に関する研究

令和4年3月

大阪市立大学大学院

工学研究科

り て ぎ  
李 太起



# 目次

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 序論.....                                         | 1  |
| 1.1 はじめに.....                                         | 1  |
| 1.2 量子ドット中の励起子状態.....                                 | 3  |
| 1.3 量子ドット間相互作用.....                                   | 11 |
| 1.4 これまでの研究の経緯.....                                   | 13 |
| 1.5 本研究の目的と本論文の構成.....                                | 16 |
| 第 2 章 水溶性 CdSe 系量子ドット及び CdSe 量子ドット超格子の作<br>製と光物性..... | 18 |
| 2.1 はじめに.....                                         | 18 |
| 2.2 試料作製と実験方法.....                                    | 19 |
| 2.3 CdSe 量子ドットの作製とその光物性.....                          | 22 |
| 2.4 CdSe/ZnS 量子ドットの作製とその光物性.....                      | 33 |
| 2.5 Layer-by-layer 法による CdSe 量子ドット超格子の作製とその光吸収特性..... | 40 |
| 2.6 まとめ.....                                          | 48 |
| 第 3 章 量子ドット超格子における量子共鳴の次元制御.....                      | 50 |
| 3.1 はじめに.....                                         | 50 |
| 3.2 試料作製と実験方法.....                                    | 52 |
| 3.3 量子ドット単層構造における二次元の量子共鳴.....                        | 54 |
| 3.4 量子ドット積層構造における一次元及び三次元の量子共鳴.....                   | 60 |

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 3.5 量子ドット超格子におけるミニバンドの形成 .....         | 64  |
| 3.6 まとめ .....                          | 73  |
| 第4章 量子ドット超格子における光物性の温度依存性.....         | 75  |
| 4.1 はじめに.....                          | 75  |
| 4.2 試料作製と実験方法.....                     | 76  |
| 4.3 量子ドット超格子における吸収・発光スペクトルの温度依存性 ..... | 77  |
| 4.4 量子ドット超格子における発光ダイナミクスの温度依存性.....    | 79  |
| 4.5 まとめ .....                          | 96  |
| 第5章 総括.....                            | 98  |
| 謝辞 .....                               | 104 |
| 参考文献.....                              | 105 |
| 研究業績.....                              | 112 |

# 第 1 章 序論

## 1.1 はじめに

これまで人類は多様な材料を新たに開発することで、社会に変革をもたらしてきた。鉄鋼などの構造材料は 18 世紀の産業革命をもたらし、ナイロンなどの合成繊維は軽くて耐久性の高い衣服を実現した。半導体などの電子材料は 20 世紀後半の情報革命に大きく貢献し、人々の暮らしを劇的に変えた。そして現代においても、環境やエネルギー、情報通信、医療、ロボットなどあらゆる産業の基盤となる材料科学の発展が期待されている。その中でも、ナノメートル領域の非常に小さな材料であるナノ材料は、量子効果によりバルク材料とは異なる新たな物性や機能性を示すため、注目を集めている。ナノテクノロジーは、1959 年の R. P. Feynman による講演「There's Plenty of Room at the Bottom」において初めてその可能性が予見され、その後、金属や半導体のナノ粒子やナノカーボンなど、多様なナノ材料を対象として理論と実験の両面から研究が進められてきた。そして講演から約 60 年経った現在も、ナノテクノロジーは研究者達を魅了し進化し続けている。

ナノテクノロジーの研究対象の一つである半導体量子ドットにおいては、キャリアが三次元方向からの空間的な閉じ込めを受けることで、量子ドットのサイズに依存する離散的なエネルギー準位が形成される[1, 2]。また、体積に対する表面積の割合が大きいいため、その表面状態を制御することで、化学的及び物理的機能を備えた材料の設計が可能となる。このような量子ドットは、粒子のサイズによって吸収・発光エネルギーを制御でき、室温での発光効率がよく発光スペクトル幅が狭いといった特徴を有しているため、新たな蛍光材料や光電変換材料として様々な分野での応用が期待されている[3]。

量子ドットは作製方法によって大きく二種類に分類される。一つは、分子線エピタキシー法 (Molecular beam epitaxy; MBE) や有機金属気相成長法 (Metal organic chemical vapor deposition; MOCVD) などの気相プロセスによって作製される自己形成量子ドットである[4, 5]。この手法は従来の半導体結晶成長技術を転用できる点で優れているが、適切な格子不整合をもつ材料を組み合わせる必要があるため、作製可能な量子ドットの種類が制限される。これまで、GaAs 基板上に成長させた InGaAs 量子ドットや InAs 量子

ドットが主な対象として研究され、レーザーなどの分野での応用が進んでいる[6, 7]。また、この手法で作製される量子ドットは縦方向が数 nm、横方向が数十 nm という島のような形状になるため、縦方向にのみ強い閉じ込めが生じることが知られている。もう一つの代表的な量子ドットは、液中での化学反応を利用して合成されるコロイド量子ドットである。この量子ドットは一般的に三次元すべての方向のサイズが 10 nm よりも小さいため、キャリアは三次元方向から強い閉じ込めを受ける。またこの手法は多様な材料に適用できることから、CdSe や ZnSe などのII-VI族半導体[8-11]、InP などのIII-V族半導体[12-14]、PbSe などのIV-VI族半導体[15-17]、CuInS<sub>2</sub> などのI-III-VI族半導体[18, 19]といった様々な元素で構成される量子ドットを実現できる。そのため、赤外域に固有エネルギーをもつ量子ドットから紫外域に固有エネルギーをもつ量子ドットまで、幅広い波長域に対応した量子ドットを作製できる。その他にも、表面状態を化学的に制御できることやサイズ制御が容易であること、サイズ分布が狭いことなどもコロイド量子ドットの大きな特長として挙げられる。このよう利点を有するコロイド量子ドットは新たな光機能性材料として注目を集め、その作製や光物性に関する研究が盛んに行われてきた[8-19]。以下では、コロイド量子ドットを中心に議論を進める。

コロイド量子ドットの研究は、1980 年代に報告されたガラスマトリックス中の量子ドットに関する Ekimov らによる研究[20]と溶液中の量子ドットに関する Brus らによる実験的及び理論的な研究[1, 21]に端を発し発展してきた。そして 1993 年には Murray らによって、高温（300 °C程度）の有機溶媒中での化学合成法であるホットソープ法が開発され、5 %程度の非常に狭いサイズ分布をもつ量子ドットの直径を 1 nm から 12 nm までの広範囲にわたって制御できることが報告された [8]。その後、このホットソープ法をベースに量子ドットの合成技術が開発される中で、多様な組成をもつ高品質な量子ドットが実現され、現在では様々な用途での応用が期待されている[3, 22-37]。特にディスプレイ分野では、青色の光を吸収し赤色や緑色の蛍光を示す量子ドットを波長変換材料として利用した高色域なディスプレイがすでに実用化されており、将来的には低消費電力で高輝度な量子ドットLEDを利用したディスプレイの実現が期待されている[22,23]。また、量子ドットの表面を覆っている界面活性剤によって化学的性質を制御することで、量子ドットを特定の細胞に吸着させることができるため、バイオイメージングへの応用に向けた研究も数多く報告されている[24-26]。その他にも、光検出器[27-29]や太陽電池

[30-33]といった光・電子デバイスや、レーザー[34, 35]や単一光子源[36, 37]といった発光素子など、多岐にわたる分野でコロイド量子ドットが注目されている。

溶液に分散したコロイド量子ドットをデバイスに組み込むためには、量子ドットを配列させる必要がある。量子ドットが配列した構造体においては、隣接した量子ドット間で相互作用が生じ、個々の量子ドットとは異なる新たな物性や機能性が発現する。そのためこれまで、コロイド量子ドットの合成や物性に関する研究とともに、量子ドットを規則的に配列させた量子ドット周期配列構造に関する研究も盛んに行われてきた[38-43]。また、量子ドット周期配列構造の中でも、量子ドット間における電子波動関数の結合(量子共鳴)が生じる量子ドット周期配列構造は量子ドット超格子(または人工結晶)と呼ばれ、その電子状態は系全体に広がった拡張状態(ミニバンド)を形成することが知られている[41, 42]。この量子ドット超格子におけるミニバンドの形成は電荷輸送特性の劇的な向上をもたらすため、基礎研究の観点のみならずデバイス応用の観点からも大きな関心を集めている。しかし、ホットソープ法により作製される量子ドットの表面は、量子ドット同士の近接を阻害する長い配位子で覆われているため、量子共鳴を生じさせることが困難である。そのため、量子ドット超格子の物性や機能性はいまだに明らかになっていない。

本研究では、短い配位子で覆われた高品質な量子ドットを合成すること及びそれらを配列させた試料において量子共鳴を観測することを目指した。さらに、量子共鳴が生じている量子ドット超格子において光物性の温度依存性を調べることで、量子ドット超格子における発光メカニズムを明らかにすることを目指した。

## 1.2 量子ドット中の励起子状態

バンドギャップエネルギー以上のエネルギーをもつ光が半導体に照射されると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には電子の抜け穴である正孔が生成される。この伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン引力によって束縛された準粒子は励起子と呼ばれている。光と半導体材料との相互作用を考える上で、この励起子の固有状態を理解することが極めて重要である。したがって本節では、量子ドット中の励起子状態について述べる。

励起子は、結晶中で空間的な広がりをもつワニエ励起子と、結晶の単位胞内に局在す



るフレンケル励起子の二種類に大別される。フレンケル励起子は有機分子結晶などでよく見られる励起子であり、無機半導体の励起子は一般的にワニエ励起子である。以下では、ワニエ励起子について議論する。

有効質量近似のもとで、 $\Gamma$  点近傍における伝導帯の電子と価電子帯の正孔のエネルギー分散関係は、式 (1.1)、(1.2) に示すような単純な放物線バンドで表される[44]。なお、エネルギーの原点は価電子帯の頂上とする。

$$\text{伝導帯の電子} : E(\mathbf{k}_e) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_e^2}{2m_e} \quad (1.1)$$

$$\text{価電子帯の正孔} : E(\mathbf{k}_h) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_h^2}{2m_h} \quad (1.2)$$

ここで、 $E_g$  はバンドギャップエネルギー、 $m_e$  は電子の有効質量、 $m_h$  は正孔の有効質量、 $\mathbf{k}_e$  は電子の波数ベクトル、 $\mathbf{k}_h$  は正孔の波数ベクトルを表している。これらの電子・正孔に対して電子と正孔間のクーロン相互作用を考慮した励起子のハミルトニアンは式 (1.3) で表される[44, 45]。

$$H = E_g - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (1.3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_e$  は電子の位置ベクトル、 $\mathbf{r}_h$  は正孔の位置ベクトル、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\epsilon$  は物質中の比誘電率を表している。式 (1.3) の座標を重心座標  $\mathbf{R} = (m_e\mathbf{r}_e + m_h\mathbf{r}_h)/(m_e + m_h)$  と相対座標  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$  に変換すると、ハミルトニアンは式 (1.4) のように表すことができる。

$$H = E_g - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (1.4)$$

ここで、 $M = m_e + m_h$  は重心有効質量、 $\mu = 1/(1/m_e + 1/m_h)$  は換算有効質量を表している。式 (1.4) は、重心運動項と相対運動項に変数分離でき、それぞれのシュレーディンガー方程式は式 (1.5) 及び式 (1.6) で表される。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \right) \varphi(\mathbf{R}) = E_R \varphi(\mathbf{R}) \quad (1.5)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \right) \phi(\mathbf{r}) = E_r \phi(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

式 (1.5) は自由電子のシュレーディンガー方程式に類似した形であり、励起子波数ベクトル  $\mathbf{K}$  に関するエネルギー分散関係 (式(1.7)) が得られる。

$$E_R = \frac{\hbar^2 K}{2M} \quad (1.7)$$

式 (1.6) は水素原子モデルと同様に解くことができるため、エネルギー固有値  $E_r$  は主量子数  $n$  を用いて式 (1.8) で表される。

$$E_{r,n} = -\frac{1}{n^2} E_b \quad (1.8)$$

さらに、励起子束縛エネルギー  $E_b$  と励起子有効ボーア半径  $a_B^*$  は式 (1.9)、(1.10) で表される。

$$E_b = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 \hbar^2} = 13.6 \frac{\mu}{\epsilon^2 m_0} \quad [\text{eV}] \quad (1.9)$$

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon_0 \epsilon \hbar^2}{\mu e^2} = 0.0529 \frac{\epsilon m_0}{\mu} \quad [\text{nm}] \quad (1.10)$$

この励起子束縛エネルギー  $E_b$  と有効ボーア半径  $a_B^*$  は物質の有効質量や比誘電率によって定められ、典型的な半導体においては、

$$1 \text{ meV} \leq E_b \leq 200 \text{ meV} \ll E_g \quad (1.11)$$

$$a_{\text{lattice}} < 1 \text{ nm} \leq a_B^* \leq 50 \text{ nm} \quad (1.12)$$

程度の値をとることが知られている[44, 45]。最終的に、励起子のエネルギー分散関係は以下の式 (1.13) で表される。

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - \frac{1}{n^2} E_b + \frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{K}^2 \quad (1.13)$$

量子ドット中の電子や正孔及び励起子は三次元空間からの閉じ込めをうけるため、閉じ込めポテンシャルを  $V_{\text{conf}}$  とおくと、量子ドット中の励起子のハミルトニアンは以下の式 (1.14) で表される。

$$H = E_g - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + V_{\text{conf}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (1.14)$$

この閉じ込めは、量子ドットの半径  $R$  と励起子有効ボーア半径  $a_B^*$  の大小関係によって大きく二種類のモデルに分類される[2]。量子ドットの半径  $R$  が励起子有効ボーア半径  $a_B^*$  と比べて大きい場合 ( $R \gg a_B^*$ )、励起子の重心運動が閉じ込められ、式 (1.13) の励起子波数ベクトル  $\mathbf{K}$  が離散的な値をとる。そのため、 $R \gg a_B^*$  における最低励起子状態のエネルギーは以下の式 (1.15) で与えられる。

$$E = E_g - E_b + \frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (1.15)$$

このモデルは、弱閉じ込めモデルもしくは励起子重心運動閉じ込めモデルと呼ばれ、励起子有効ボーア半径が小さな CuCl 量子ドット ( $a_B^* = 0.84 \text{ nm}$ ) などの物質における光物性を説明する際に用いられる[46, 47]。

一方、量子ドットの半径  $R$  が励起子有効ボーア半径  $a_B^*$  と比べて小さい領域 ( $R \ll a_B^*$ ) においては、強い閉じ込めモデルもしくは電子・正孔個別閉じ込めモデルと呼ばれるモデルによって、励起子状態が表される[2]。この領域では、電子と正孔の運動が個別に閉じ込められ、それぞれの運動エネルギーが量子化される。そして、電子・正孔間のクーロンエネルギーと比べて、電子・正孔の閉じ込めエネルギーが大きくなる。したがって、式 (1.14) におけるハミルトニアン of クーロン相互作用項を摂動として扱うことができる (式 (1.16) – (1.18))。

$$H = E_g + H_0 + H' \quad (1.16)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_{\text{conf},e}(\mathbf{r}_e) - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V_{\text{conf},h}(\mathbf{r}_h) \quad (1.17)$$

$$H' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (1.18)$$

まず、三次元球形無限井戸型ポテンシャル中に閉じ込められた電子のエネルギー固有値を求め、 $H_0$  の固有値を導く[48]。球形ポテンシャルの半径を  $R$  としたとき、三次元球形無限井戸型ポテンシャル  $V(r)$  は次式で与えられる。

$$V(r) = 0 \quad (r \leq R) \quad (1.19)$$

$$V(r) = \infty \quad (r > R) \quad (1.20)$$

このとき、 $r \leq R$  における動径方向のシュレーディンガー方程式は式 (1.21) で表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \phi \right\} = E\phi \quad (1.21)$$

ここで、 $\phi$  は動径波動関数、 $l$  は 0 以上の整数を表している。式 (1.21) の変数  $r$  を

$\rho(r) = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} r$  に変換すると、式 (1.21) は式 (1.22) のように書き換えることができる。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} - \left( 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \phi = 0 \quad (1.22)$$

この方程式の解は球ベッセル関数  $j_l(\rho)$  で与えられる。 $l = 0, 1$  のときの球ベッセル関数を式 (1.23) 及び (1.24) にそれぞれ示す。

$$j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (1.23)$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin \rho - \rho \cos \rho}{\rho^2} \quad (1.24)$$

境界条件より、 $r=R$  のとき  $j_l(\rho(R)) = 0$  となる。ここで、 $j_l(\pi\xi) = 0$  の  $n$  番目の根の  $\xi$  を  $\xi_{nl}$  とおくと、

$$\rho(R) = \sqrt{\frac{2m_e E_{nl}}{\hbar^2}} R = \pi \xi_{nl} \quad (1.25)$$

となり、三次元球形無限井戸型ポテンシャルにおける電子のエネルギー固有値は式 (1.26) で与えられる。

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\pi \xi_{nl}}{R} \right)^2 \quad (1.26)$$

なお、 $\xi_{nl}$  は表 1-1 に示すような値をとることが知られている[48]。量子数  $(n, l)$  で表される電子のエネルギー状態は、 $l$  の値によって S 状態 ( $l=0$ )、P 状態 ( $l=1$ )、D 状態 ( $l=2$ )、F 状態 ( $l=3$ ) と呼ばれる[48]。なお、原子軌道の s 状態、p 状態、d 状態と区別するため、一般的に大文字で表記される。正孔も電子の場合と同様に計算すると、式 (1.17) におけるハミルトニアン  $H_0$  の固有値  $E_0$  は以下の式 (1.27) で与えられることがわかる。

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\pi \xi_{n_e l_e}}{R} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\pi \xi_{n_h l_h}}{R} \right)^2 \quad (1.27)$$

この式から、球状の量子ドットにおける電子と正孔のエネルギー準位を模式的に表すことができる (図 1-1)。

表 1-1  $j_l(\pi\xi) = 0$  の  $n$  番目の根の  $\xi_{nl}$ 。

|         | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ |
|---------|---------|---------|---------|
| $l = 0$ | 1.0000  | 2.0000  | 3.0000  |
| $l = 1$ | 1.4303  | 2.4590  | 3.4709  |
| $l = 2$ | 1.8346  | 2.8950  | 3.9226  |
| $l = 3$ | 2.2243  | 3.3139  | 4.3602  |

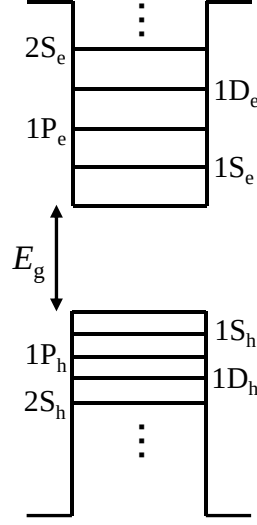


図 1-1 球状の量子ドットにおける電子と正孔のエネルギー準位を表した模式図。

式 (1.16) におけるハミルトニアン  $H$  の固有値を変分法により求める[2]。シュレーディンガー方程式  $H\varphi = E\varphi$  の解は  $\varphi^* H\varphi$  の空間積分である式 (1.28) で与えられる。

$$I = \frac{\int \varphi^* H\varphi \, dq}{\int \varphi^* \varphi \, dq} \quad (1.28)$$

分母の  $\int \varphi^* \varphi \, dq$  は、規格化が常に保たれるように定めた。最低励起子状態の固有値を求めるときは  $I$  が最小になるような  $\varphi$  を探せばよい。  $H_0$  の固有関数を  $\varphi_0$  として、試行関数  $\varphi$  を式 (1.29) のようにおく。

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-\alpha r_{eh}) \approx \varphi_0 (1 - \alpha r_{eh}) \quad (1.29)$$

ここで  $\alpha$  は変分パラメータ、  $r_{eh}$  は電子正孔間の距離である。式 (1.28) が最小になるような  $\alpha$  を求めるために、式 (1.30) を満たす  $\alpha$  を求める。

$$\frac{dI}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \left[ \frac{\int \varphi^* H\varphi \, dq}{\int \varphi^* \varphi \, dq} \right] = 0 \quad (1.30)$$

式 (1.16) と式 (1.29) を式 (1.30) に代入することで  $\alpha = 0.498/a_B^*$  と求まり[2]、最低励起子状態の固有エネルギーは式 (1.31) で表される。

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} - 0.248 E_b \quad (1.31)$$

右辺第二項は、電子と正孔の閉じ込めエネルギーの和を表しており、第三項以降は電子・正孔間のクーロン相互作用エネルギーを反映している。式 (1.31) はまさに電子・正孔個別閉じ込めモデルにおける最低励起子状態のエネルギーを表している。このモデルは、

II—VI族、III—V族、及びI—III—VI族の元素で構成される多様な量子ドットに適用でき、本研究で対象としている CdSe 量子ドット ( $a_B^* = 5.5 \text{ nm}$ ) や CdTe 量子ドット ( $a_B^* = 6.5 \text{ nm}$ ) にも適用できる[8, 47]。したがって以下では、電子・正孔個別閉じ込めモデルの枠組みで議論する。

一般的なII—VI族半導体やIII—V族半導体のバルク結晶において、 $\Gamma$  点近傍における伝導帯の電子は陽イオンの s 軌道 (CdSe なら  $\text{Cd}^{2+}$  の 5s 軌道) で構成され、価電子帯の正孔は陰イオンの p 軌道 (CdSe なら  $\text{Se}^{2-}$  の 4p 軌道) で構成される[44, 45]。そのため、伝導帯の電子は s 型波動関数の特性をもち、価電子帯の正孔は p 型波動関数の特性をもつ。この特性により、伝導帯には 1 つのバンドが形成され、価電子帯には 3 つのバンド (重い正孔、軽い正孔、スプリットオフ正孔) が形成される。これらの量子状態を全角運動量量子数  $J$  (軌道角運動量量子数  $l$  + スピン量子数  $s$ ) と全角運動量磁気量子数  $m_J$  を指標として表すと以下のようになる。

|           |                                         |
|-----------|-----------------------------------------|
| 電子        | $ J, m_J\rangle =  1/2, \pm 1/2\rangle$ |
| 重い正孔      | $ J, m_J\rangle =  3/2, \pm 3/2\rangle$ |
| 軽い正孔      | $ J, m_J\rangle =  3/2, \pm 1/2\rangle$ |
| スプリットオフ正孔 | $ J, m_J\rangle =  1/2, \pm 1/2\rangle$ |

スプリットオフ正孔はスピン軌道相互作用により分裂するため、価電子帯の頂上では、重い正孔と軽い正孔で構成される 4 つの正孔状態が縮退している。したがって、 $\Gamma$  点近傍における最低励起子状態は 8 重に縮退している。

図 1-1 のエネルギーダイアグラムに基づく、量子ドットの最低励起子状態は  $1S_h1S_e$  状態と表現できる。しかし、 $1S_h$  状態は p 型波動関数の特性をもつため、重い正孔と軽い正孔で構成される  $1S_{3/2}$  状態と、スプリットオフ正孔で構成される  $1S_{1/2}$  状態に分裂する。したがって、量子ドットの最低励起子状態は  $1S_{3/2}1S_e$  状態と表され、この状態は 8 重に縮退することが知られている。

8 重に縮退した量子ドットの  $1S_{3/2}1S_e$  状態は、電子正孔交換相互作用と結晶構造や形状の非対称性により、図 1-2 に示すような 5 つの状態に分裂する[49]。なお、このように分裂した最低励起子状態は励起子微細構造と呼ばれる。ここで、 $F$  は励起子の全角運動量磁気量子数であり、正孔の全角運動量磁気量子数  $M$  と電子のスピン磁気量子数  $s_z$  の和  $F = M + s_z$  で表される。最も低いエネルギーをもつ  $F = \pm 2$  の励起子状態は、光学的

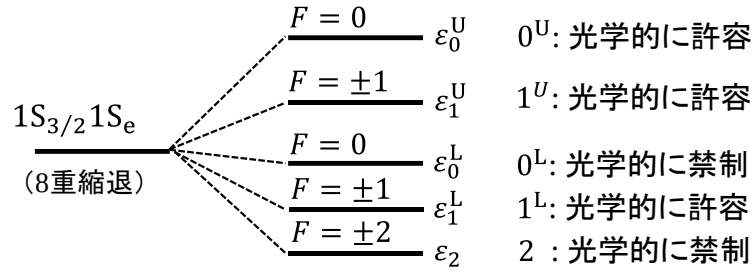


図 1-2 量子ドットにおける最低励起子状態の分裂を表した模式図。

に禁制であることからダーク励起子状態と呼ばれ、二番目に低いエネルギーをもつ  $F = \pm 1$  の励起子状態は、光学的に許容であることからブライト励起子状態と呼ばれる[49]。量子ドットにおいては、量子閉じ込め効果によって通常バルク結晶よりも電子正孔交換相互作用が強くなるため、ダーク励起子状態とブライト励起子状態のエネルギー差  $\Delta_{bd}$  は数 meV から数十 meV 程度の大きな値をとる。なお  $\Delta_{bd}$  の値は量子ドットを構成する物質の種類や量子ドットのサイズに大きく依存し、CdSe 量子ドットにおいては 2 から 20 meV[49, 50]、CdS 量子ドットにおいては 5 meV から 50 meV[51]、CdTe 量子ドットにおいては 2 meV 以下[49, 52]の値をとることが知られている。

これまで、量子ドットにおける自由励起子からの発光特性の温度依存性は、ダーク励起子状態とブライト励起子状態、及び基底状態の三つの準位で構成される三準位モデルに基づいて解釈されてきた[53-55]。このモデルに基づくと、低温では低エネルギー側のダーク励起子状態に分布する励起子の割合が大きく、高温になるにつれて高エネルギー側のブライト励起子状態に熱分布することが予想される。したがって、低温では光学的に禁制なダーク励起子状態の寄与により発光寿命が長くなり、温度が高くなるにつれてブライト励起子状態の寄与が増え発光寿命が短くなると考えられる。実際 Donegá らは、低温になるにつれて CdSe 量子ドットの発光寿命が長くなる振る舞いを観測しており、三準位モデルに基づいてその結果を説明している[54]。さらに直径 1.6 nm から 6.3 nm までの幅広いサイズの CdSe 量子ドットにおいて発光寿命の温度依存性を調べることで、サイズが小さくなるにつれてダーク励起子状態とブライト励起子状態のエネルギー差が大きくなることを実験的に示している[54]。以上のことから、量子ドットにおける発光ダイナミクスの温度依存性は励起子微細構造の影響によって大きく変化することが

わかる。

### 1.3 量子ドット間相互作用

量子ドット同士を近接させると隣接した量子ドット間で相互作用が生じるため、量子ドット周期配列構造においては、個々の量子ドットとは異なる量子ドット集合体としての新たな物性や機能性が発現する。この量子ドット周期配列構造の物性や機能性を制御するためには、その起源となる量子ドット間相互作用の本質を理解することが重要である。

量子ドット間相互作用は大きく二種類に分けることができる。一つは、固有エネルギーの高い量子ドット（ドナー）から固有エネルギーの低い量子ドット（アクセプター）へのエネルギー移動で、もう一つは固有エネルギーの等しい量子ドット間で生じるエネルギー共鳴である。

エネルギー移動は、双極子-双極子相互作用に基づく Förster 型と、キャリアのトンネル効果に起因する Dexter 型の二種類に分類される[56]。この起源の違いから、Förster 型のエネルギー移動レートは量子ドット中心間距離の 6 乗に反比例し、Dexter 型のエネルギー移動レートは量子ドット表面間距離に対して指数関数的に小さくなることが知られている[56]。よって、エネルギー移動レートの量子ドット間距離依存性を明らかにすることで、これらのメカニズムを区別できる。Kim らは、CdS 量子ドットを対象にドナー量子ドット層とアクセプター量子ドット層間の距離を 1 nm 精度で制御した bilayer 構造を作製し、その発光特性を調べることで、量子ドット間において Förster 型のエネルギー移動が生じることを明らかにした[57]。その他にも、量子ドット周期配列構造における励起子ダイナミクスに関する研究の多くは Förster 型のエネルギー移動に基づいて解釈されてきた[40, 58-63]。

Förster 型のエネルギー移動レートは、次式で表される[40]。

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \times \frac{\mu_{\text{D}}^2 \mu_{\text{A}}^2 \kappa^2}{R_{\text{DA}}^6 n^4} \int I_{\text{A}}(E) L_{\text{D}}(E) dE \quad (1.32)$$

ここで、 $\mu_{\text{D}}$  はドナーの双極子モーメント、 $\mu_{\text{A}}$  はアクセプターの双極子モーメント、 $R_{\text{DA}}$  はドナー-アクセプター間距離、 $n$  は屈折率、 $\kappa$  は配向因子を表しており、ランダム配向の場合  $\kappa^2 = 2/3$  である。また、 $I_{\text{A}}(E)$  は規格化されたアクセプターの吸収スペクトル、



$L_D(E)$ は規格化されたドナーの発光スペクトルを表している。式 (1.32) から、ドナー－アクセプター間で生じるエネルギー移動レートは、アクセプターの吸収スペクトルとドナーの発光スペクトルの重なり積分に比例し、ドナー－アクセプター間距離の 6 乗に反比例することがわかる。エネルギー移動レートを実験から求められる物理量を用いて書き換えると、次式で表される[58]。

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (1.33)$$

$$R_0 = 0.0211 \left( \frac{\kappa^2 Q_D}{n^4} \int I_A(E) L_D(E) dE \right)^{1/6} \quad (1.34)$$

ここで、 $\tau_D$ はエネルギー移動が生じないドナーの発光寿命、 $R_0$ はフェルスター半径（エネルギー移動効率が 50 % になるときの  $R_{DA}$ ）、 $Q_D$ はエネルギー移動が生じないドナーの量子効率である。エネルギー移動が生じないドナーの再結合レートを  $k_D$ 、エネルギー移動が生じているドナーの発光寿命を  $\tau_{DA}$  とおくと、

$$\frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_D} = k_D + k_{ET} - k_D = k_{ET} \quad (1.35)$$

と表される。式 (1.35) から、エネルギー移動が生じないドナーの発光寿命  $\tau_D$  とエネルギー移動が生じるドナーの発光寿命  $\tau_{DA}$  を求めることで、エネルギー移動レートを算出できることがわかる。

もう一つの量子ドット間相互作用であるエネルギー共鳴は、双極子－双極子相互作用に基づいたエネルギー共鳴[64]と電子波動関数のトンネル結合に基づいた量子共鳴[41, 42, 65, 66]に分類される。双極子－双極子相互作用に基づいたエネルギー共鳴の場合、その結合エネルギーは量子ドット中心間距離の 6 乗に反比例する。一方、量子共鳴は電子のトンネル効果に起因した現象であるため、結合エネルギーはトンネル確率に比例する[41, 65]。質量  $m$ 、エネルギー  $E$  をもつ電子が、ポテンシャル  $V$ 、幅  $\Delta x$  の障壁をすり抜けるトンネル確率  $T$  は Wentzel－Kramers－Brillouin (WKB) 近似を用いて計算すると、次式で表される[67]。

$$T \approx \exp \left[ -\frac{2\Delta x}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)} \right] \quad (1.36)$$

この式から、量子ドット間で生じる量子共鳴による結合エネルギーは、量子ドット表面間距離  $\Delta x$  に対して指数関数的に減少し、障壁ポテンシャルと固有エネルギーの差  $V-E$  の二乗根に対して指数関数的に減少することがわかる。Kim らは、CdTe 量子ドット

層間距離を系統的に変えた量子ドット bilayer 構造における光吸収特性を調べ、吸収ピークエネルギーのシフト量が量子ドット層間距離に対して指数関数的に小さくなることから、CdTe 量子ドット間で量子共鳴が生じることを明らかにした[65]。

量子ドット周期配列構造において量子共鳴が生じると、量子ドット内に閉じ込められていた電子状態は系全体に拡がり、拡張状態（ミニバンド）が形成される。このミニバンドを介したキャリアの輸送は band-like transport と呼ばれ、量子ドット間のホッピング機構に基づいた輸送と比べて、キャリア移動度が 1 桁程度向上することが知られている[42]。Lee らは、InSe<sup>2</sup>で修飾された CdSe 量子ドットを配列させた構造において band-like transport を実現し、 $16 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  という高い電子移動度を示すことを実験的に明らかにした[68]。以上のように、量子ドット周期配列構造におけるミニバンドの形成は電荷輸送特性を劇的に向上させるため、基礎研究のみならずデバイス応用の観点からも注目を集めている。

## 1.4 これまでの研究の経緯

本節では、コロイド量子ドット及び量子ドット周期配列構造に関するこれまでの研究の経緯を述べる。

1980–1990 年代には、コロイド量子ドットの合成技術の発展とともに量子ドットの励起子状態や光物性に関する基礎的な理論が確立された[1, 2, 8, 21, 49]。1980 年代には Brus によって電子・正孔個別閉じ込めモデルに基づいた量子ドットの励起子状態に関する理論が報告され、その理論に基づいて三次元方向から強い閉じ込めを受けるコロイド量子ドットの光物性が解釈されてきた[1, 21]。1993 年には Murray らによって高温の有機溶媒中での化学合成法であるホットソープ法が開発され[8]、サイズ分布が狭い量子ドットの作製とそのサイズ制御が可能となった。この合成手法のブレークスルーがきっかけとなり、1990 年代後半にはコロイド量子ドットにおける発光特性の粒径依存性が詳細に調べられ、励起子微細構造を考慮した理論モデルによりそれらの実験結果が説明されてきた[49, 50, 69]。

1993 年にホットソープ法が報告されて以降[8]、この手法が量子ドット合成法の主流となり、高品質な量子ドットが実現されてきた。そして、この合成技術の発展は、量子ドットの基礎研究や応用研究、及び実用化に大きく貢献してきた。1996 年 Hines らはホ

ットソープ法により作製したサイズが均一な CdSe 量子ドットの表面をバンドギャップエネルギーの大きな ZnS shell で覆った CdSe/ZnS core/shell 量子ドットを作製し、室温で 50 % 程度の高い発光効率を示すことを報告した[9]。この CdSe/ZnS 量子ドットはサイズ分布が狭く発光効率が高い理想的な量子ドットであることから、量子ドット研究のモデル物質として数多くの研究に用いられてきた[25, 36, 37, 40, 53, 59-62]。2000 年代以降は、モデル物質である Cd 系量子ドットだけでなく、多様な半導体物質の量子ドットが開発された[12-19]。特に赤外域に吸収をもつ高品質な Pb 系量子ドットの実現は、コロイド量子ドットの太陽電池や光検出器といった分野の応用研究を牽引してきた[32]。また、毒性のある Cd を使わない Cd フリー量子ドットである In 系量子ドットは、ディスプレイなどに用いられる蛍光材料として注目を集めている[23]。

量子ドットの合成や光物性に関する研究とともに、量子ドットが規則的に配列した量子ドット周期配列構造に関する研究も数多く報告されてきた[38-43, 58-63, 65, 68, 70-74]。1995 年に Murray らは、良溶媒（オクタン）と貧溶媒（オクタノール）の比率によって量子ドット分散液の不安定化を制御しながら溶媒を蒸発させることで、CdSe 量子ドット周期配列構造を実現した[38]。その後この報告に従う形で、溶媒蒸発による自己組織化法[43, 59, 63]や気液界面を利用した自己組織化法[43, 70]など様々な手法で量子ドット周期配列構造が実現されてきた。

量子ドット周期配列構造において量子共鳴を観測するためには、量子ドット同士を近接させる必要がある。しかし、ホットソープ法で作製した量子ドットの表面は、トリオクチルホスフィンオキシド（trioctylphosphine oxide; TOPO）やオクタデシルアミン（octadecylamine; ODA）、オレイン酸（oleic acid; OA）などの長鎖配位子で覆われているため、量子ドット同士を十分に近接させることができず量子共鳴を生じさせることができない。加えて、量子ドット研究のモデル物質として使用されている CdSe/ZnS 量子ドットにおいては、ZnS shell 層で波動関数の振幅が減衰するため、量子共鳴の観測は困難であると考えられる。このような理由から、これまで報告されてきた量子ドット周期配列構造における光物性研究の多くは、長距離相互作用である Förster 型のエネルギー移動に基づいて実験結果が解釈されてきた[40, 59-63]。

量子ドット同士を近接させるために、長い配位子をエタンジチオール（1,2-ethanedithiol; EDT）[71]やエタンジアミン（1,2-ethanediamine; EDA）[72]、金属カルコゲ

ナイド複合体[68, 73]などの短い配位子に交換する方法が提案されている。このような量子ドット周期配列構造においては、主に電荷輸送特性の観点から、ミニバンドの形成について議論されてきた[42, 68, 71-74]。しかし、この配位子交換過程は量子ドットの表面状態に影響を与え、発光特性を低下させることが知られている[75]。したがって、量子ドット超格子固有の光物性を調べるためには、配位子交換過程を経ることなく量子ドット間距離を近接させる必要がある。

量子ドット間距離を近接させるためのもう一つの手法として、水中で合成される量子ドットを使用する方法が挙げられる。還流法や水熱合成法などの水中での量子ドット合成には、チオグリコール酸 (thioglycolic acid; TGA) や 3-メルカプトプロピオン酸 (3-mercaptopropionic acid; MPA)、*N*-アセチル-L-システイン (*N*-acetyl-L-cysteine; NAC) など、0.4–0.6 nm 程度の短い配位子が使用されるため、これらの量子ドットは配位子交換過程を経ることなく近接させることができる [76-82]。しかし、水中で合成した量子ドットは一般的に、ホットソープ法で作製した量子ドットと比べてサイズ分布が広く発光量子効率が低いため、高品質な水溶性量子ドットの実現が課題となっている。これまで Guo らは TGA と Cd イオンの仕込み濃度比などの合成条件を探索することで、発光量子効率が 50 %を越える水溶性 CdTe 量子ドットを実現してきた[76]。その他にも、配位子として NAC を用いることによって、60 %以上の高い発光効率をもつ CdTe 量子ドットや ZnSe 量子ドットが実現されている[78, 80-82]。

水溶性量子ドットを配列させる手法の一つに、均質な量子ドット積層構造を簡便に作製できる layer-by-layer (LBL) 法がある。LBL 法とは、静電相互作用を利用して正または負に帯電した物質を交互に積層する手法であり[83]、負の帯電性を有する量子ドットと正の帯電性を有するカチオン性ポリマーを基板上に交互に積層することで、量子ドット積層構造を作製できる[57, 65, 84]。これまで、X 線回折法による構造解析の結果から、この量子ドット積層構造において、量子ドットが面内・積層両方向に規則的に配列していることが報告されている[65]。また、正の帯電性を有するカチオン性ポリマーと負の帯電性を有するアニオン性ポリマーの交互積層によって構成されるスペーサー層を使用することで、量子ドット層間の距離を 1 nm 精度で制御できる[57]。そのため、LBL 法により作製した試料においては、光物性の量子ドット間距離依存性を調べることができる。この特長は、量子ドット間距離に大きく依存する量子ドット間相互作用に基づいた

光物性を調べる上で優れている[57, 65]。これまで、粒径の異なる CdS 量子ドット bilayer 構造において、発光減衰プロファイルの量子ドット層間距離依存性が系統的に調べられ、量子ドット間のエネルギー移動が Förster モデルで説明できることが示されてきた[57]。その他にも、量子ドット層間距離を系統的に変えた CdTe 量子ドット bilayer 構造において、光吸収ピークエネルギーのシフト量が量子ドット層間距離に対して指数関数的に小さくなることから、積層方向の量子ドット間で量子共鳴が生じていることが実証されてきた[65]。以上のことから、水溶性量子ドットを LBL 法により配列させた構造においては、量子ドットの表面状態を保持したまま量子ドット同士を近接させることができ、さらには量子ドット間距離を制御できることがわかる。

## 1.5 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、長さの短い NAC で修飾された高品質な量子ドットを合成し、それらを LBL 法により配列させることで、量子共鳴に基づくミニバンドの形成を明らかにすることを目的とした。さらに LBL 法において、積層方向の量子ドット間距離だけでなく、面内の量子ドット密度も制御することで、積層・面内両方向に生じる量子共鳴を制御することを目的とした。そして、LBL 法により作製した量子ドット超格子における光物性の温度依存性を調べることで、ミニバンドが形成された量子ドット超格子における発光メカニズムを明らかにすることを目的とした。

第 2 章では、NAC を配位子として、サイズが均一で発光効率の高い CdSe 量子ドットを作製することを目指して、CdSe 量子ドット前駆体溶液の合成条件を探索した結果について述べる。また、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆うことで、発光効率を向上させた結果について報告する。さらに、LBL 法により作製した CdSe 量子ドット積層構造において、量子ドットが規則的に配列していること及び量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにした結果について述べる。

第 3 章では、LBL 法で用いる CdTe 量子ドット溶液の濃度を変えることで面内の量子ドット密度を制御することにより、面内方向に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット単層構造と面内方向の量子共鳴が生じない量子ドット単層構造を作製できることを示す。また、面内の量子共鳴が生じない条件と生じる条件でそれぞれ量子ドットを積層することで、積層方向にのみ一次元的な量子共鳴が生じた試料と、面内・積層両方向に三

次元的な量子共鳴が生じた試料を実現できること、すなわち量子共鳴の次元性を制御できることを示す。さらに、これらの試料における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と発光励起スペクトルの受光エネルギー依存性、及び発光寿命の温度依存性を調べることで、量子ドット超格子において結合電子状態、すなわちミニバンドが形成されることを明らかにした結果について議論する。

第4章では、LBL法により作製した量子ドット超格子において、吸収・発光スペクトルおよび発光減衰プロファイルの温度依存性を系統的に調べた結果について述べる。ストークスシフトの温度依存性や発光ダイナミクスの温度依存性の結果を、新たに提案するミニバンド形成に基づく発光モデルにより説明することで、量子ドット超格子の発光メカニズムについて議論する。

第5章では、本研究で得られた結果について総括する。

## 第2章 水溶性 CdSe 系量子ドット及び CdSe 量子ドット超格子の作製と光物性

### 2.1 はじめに

CdSe 量子ドットは、粒径によって吸収・発光エネルギーを全可視光域で制御でき、有機色素と比べて高い光安定性をもつため、新たな蛍光材料として期待されている。特に、有機溶媒中での化学合成法であるホットソープ法により作製される CdSe 量子ドット[8, 10]及び CdSe/CdS[85]、CdSe/ZnS 量子ドット[9, 10]などの core/shell 型量子ドットは、サイズ分布が狭く発光効率が高いため、量子ドット研究のモデル物質として盛んに研究されてきた。しかし、有機溶媒は環境への負荷が大きく生体適合性が低いため、バイオイメージングなどへの応用に向けて、水中に分散した量子ドットが求められている[26, 79]。

水溶性量子ドットを作製する手法は大きく分けて二つある。一つは、有機溶媒中で作製した量子ドットの配位子を交換する方法である[75]。この手法は、有機溶媒中で合成した量子ドットをそのまま利用できる点で優れているが、配位子交換過程が量子ドットの表面状態に影響を与え、発光効率が低下することが知られている[75]。もう一つの手法は、水中で直接量子ドットを合成する方法であり[76-82]、この手法を用いると合成直後の量子ドットの表面状態を保持できる。しかし、水中で直接合成される CdSe 量子ドットは、有機溶媒中で作製される CdSe 量子ドットと比べて発光効率が低くスペクトル幅がブロードであり、優れた光学特性を備えた水溶性 CdSe 量子ドットを直接合成することは依然として課題である。

これまで、チオグリコール酸 (thioglycolic acid; TGA) や 3-メルカプトプロピオン酸 (3-mercaptopropionic acid; MPA) を配位子として用いた水溶性量子ドットの合成に関する研究が報告されており[76, 77]、CdSe 量子ドットに関してもいくつかの研究が報告されてきた[86-88]。Qian らは、CdSe 量子ドット前駆体溶液をマイクロ波照射により加熱することで、スペクトル幅が狭く発光効率が 25% の CdSe/CdS 量子ドットの作製に成功している[86]。また、Schumacher らは、生体に有害な Cd を含む CdSe 量子ドットの表面

を Cd フリーな ZnS shell で覆った毒性の低い CdSe/ZnS core/shell 量子ドットに着目し、発光効率が 13 % の CdSe/ZnS 量子ドットの作製に成功している[87]。

一方、*N*-アセチル-L-システイン (*N*-acetyl-L-cysteine; NAC) で修飾された CdTe 量子ドット[78, 81]および ZnSe 量子ドット[80, 82]は、従来の TGA や MPA で修飾された水溶性量子ドットに比べて高い発光効率を有することが報告されている。そこで本研究では、NAC を配位子として用いることで、水熱合成法によりサイズが均一で発光効率の高い水溶性 CdSe 量子ドットを作製することを目指した。また、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆うことにより、発光効率を向上させることを目指した。

さらに、NAC の長さは 0.6 nm 程度と短いため、NAC で修飾された CdSe 量子ドットを配列させた構造においては、隣接した量子ドット間で量子共鳴が生じることが期待できる[65]。本研究では、layer-by-layer (LBL) 法により作製した CdSe 量子ドット積層構造において X 線構造解析及び光吸収特性を測定し、CdSe 量子ドットが規則的に配列していること及び隣接した量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにした結果について議論する。

## 2.2 試料作製と実験方法

CdSe 量子ドットは水熱合成法により作製した。まず、94.8 mg の Se 粉末 (Aldrich 社製) と 250 mg の NaBH<sub>4</sub> (関東化学社製) をバイアル瓶に加えた。そのバイアル瓶に 6 mL の超純水を加え密閉した後、氷で冷却しながら約 3 時間反応させた。反応後は Se<sup>2-</sup> イオン源である NaHSe が生成され、沈殿物として Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が生成される。次に、100 mL の超純水中に 1998 mg の NAC (キシダ化学社製) を加え、Cd<sup>2+</sup> イオン源である Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (富士フイルム和光純薬社製) を 833.5 mg 加えた。そして、0.2 mM の NaOH 水溶液を用いて溶液の pH を 8.5 に調整した。最後に、先程準備した NaHSe 溶液を 3 mL 加え、希釈した HCl 水溶液で pH を 5.0 に調整することで、CdSe 量子ドットを作製するための前駆体溶液を準備した。このように用意した前駆体溶液は、[Cd<sup>2+</sup>モル濃度] = 20 mM、Cd<sup>2+</sup> : Se<sup>2-</sup> : NAC = 1.0 : 0.3 : 6.0 のモル比となっている。この前駆体溶液 10 mL を耐圧密閉容器に加え、200 °C のオイルバスで加熱しながら攪拌することにより、CdSe 量子ドットを作製した。なお、CdSe 量子ドットのサイズは、オイルバス中で反応



させる時間を 3 分から 80 分の範囲で変えることによって制御した。本研究では、NaHSe を加える前の pH (中間 pH と呼ぶ)、耐圧密閉容器に入れる直前の前駆体溶液の pH (最終 pH と呼ぶ)、 $\text{Cd}^{2+}$  イオンに対する  $\text{Se}^{2-}$  イオンの仕込み濃度比 ( $[\text{Se}]/[\text{Cd}]$  比) および  $\text{Cd}^{2+}$  イオンに対する NAC の仕込み濃度比 ( $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比) をパラメータとし、CdSe 量子ドットの最適作製条件を探索した。

CdSe/ZnS core/shell 量子ドットは、作製した CdSe 量子ドット溶液に ZnS 量子ドット前駆体溶液を加え、マイクロ波合成装置で加熱することによって作製した。まず、ZnS 量子ドット前駆体溶液の作製方法について説明する。超純水 5 mL 中に 330 mg の硫化ナトリウムを加え、 $\text{S}^{2-}$  イオン源を作製した。その後、40 mL の超純水中に 840 mg の NAC と 3968 mg の  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (富士フイルム和光純薬社製) を溶かし、NaOH 水溶液を用いて pH を 5 に調整した後、先程準備した  $\text{S}^{2-}$  イオン源 1.2 mL を加えた。最後に HCl 水溶液を用いて pH 6 に調整することで、ZnS 量子ドット前駆体溶液を作製した。この ZnS 量子ドット前駆体溶液における  $\text{Zn}^{2+}$  イオン、 $\text{S}^{2-}$  イオン及び NAC の仕込み濃度比は  $\text{Zn}^{2+} : \text{S}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 4.8$  である。CdSe/ZnS core/shell 量子ドットの作製においては CdSe 量子ドットの表面に ZnS shell を少しずつ成長させる必要があるため、ZnS 量子ドット前駆体溶液の添加とマイクロ波照射による加熱を繰り返した。ZnS 前駆体溶液の添加量は、ZnS 前駆体溶液における  $\text{S}^{2-}$  イオンの仕込み量と CdSe 量子ドット溶液における  $\text{Se}^{2-}$  の仕込み量の比 ( $[\text{S}]/[\text{Se}]$  比) が 0.5 ずつ増えるように調整した。反応時間は 2 分で固定し、加熱温度は 120°C から 180°C まで 10°C ずつ段階的に上げながら反応させた。なお、加熱温度を上げる際の基準については 2.4 節で詳しく述べる。

CdSe 量子ドット積層構造は LBL 法により作製した。はじめに、150 °C に加熱したピラニア溶液に石英基板を 90 分間浸漬させ、基板表面のエッチング処理を行う。ピラニア溶液とは、98 % の濃硫酸 (キシダ化学社製) と 30 % の過酸化水素 (キシダ化学社製) を体積比が 7:3 になるよう混合した溶液である。このエッチング処理過程で基板表面は負に帯電する。次に、CdSe 量子ドットの吸着量を安定させるため、下地となるポリマー層を積層する。正の帯電性を有するカチオン性ポリマーであるポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) (poly(diallyldimethylammonium chloride); PDDA) 溶液 (20 wt. % in  $\text{H}_2\text{O}$ 、Sigma-aldrich 社製) 700  $\mu\text{L}$  を超純水 40 mL に加えた後、NaOH 水溶液を用いて pH を 7 に調整した。準備した PDDA 水溶液に基板を浸漬させることで、基板表面に

PDDA を吸着させる。基板を PDDA 水溶液から取り出し、余分な PDDA を除去するために超純水で十分に洗浄した後、pH を 7 に調整したポリアクリル酸 (Poly(acrylic acid); PAA) (富士フィルム和光純薬社製) 水溶液 (5 wt.%) に基板を浸漬させることで、PDDA 上に PAA を吸着させる。この過程を繰り返すことで(PDDA/PAA)<sub>2</sub>/PDDA 層を基板上に形成させる。なお、PDDA および PAA 水溶液への浸漬時間は 10 分とした。(PDDA/PAA)<sub>2</sub>/PDDA 層上に NAC で修飾された CdSe 量子ドットを吸着させるため、CdSe 量子ドットが分散した水溶液に基板を浸漬させた。NAC の官能基であるカルボキシル基は水中で負に帯電するため、静電相互作用により量子ドットが吸着する。なお、CdSe 量子ドット溶液への浸漬時間は 20 分とし、量子ドット溶液の濃度は光路長 10 mm のセルを用いて測定した第一吸収ピークの光学密度が 0.2 になるよう調整した。量子ドット層を複数層積層させる場合には、浸漬させた基板を超純水で十分に洗浄し、PDDA 水溶液への浸漬、超純水での洗浄、量子ドット溶液への浸漬、超純水での洗浄を繰り返すことで、量子ドット積層構造を作製した。

吸収スペクトルの測定には、分光光度計 (日本分光社製、V-650、波長分解能 0.2 nm) を使用した。発光スペクトルは分光蛍光光度計 (日本分光社製、FP-8300、波長分解能 0.5 nm) を用いて測定し、発光量子効率の測定には積分球ユニット (日本分光社製、ILF-835) を使用した。発光減衰プロファイルは時間相関単一光子計数法により測定した。励起光源には、波長 375 nm、パルス幅 50 ps、繰り返し周波数 100 kHz のレーザーダイオード (浜松ホトニクス社製、PLP M10306-27) を使用した。試料からの発光を分光し検出するために、シングル分光器 (Nikon 社製、G250、波長分解能 0.5 nm) と光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製、R955) を使用した。光電子増倍管からの出力パルス信号は高速アンプ (PicoQuant 社製、PAM 102-T) を用いて増幅した後、time-to-amplitude converter (TAC) ボード (PicoQuant 社製、Time Harp 200) に入力した。なお、トリガー信号はデジタル遅延パルス発生器 (Stanford Research System 社製、DG535) を用いて 100 kHz のパルス信号のタイミングを制御し、TAC ボードに入力した。量子ドットの像観察には、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope; TEM) (日本電子社製、JEM-2100、加速電圧 200 kV) を用いた。X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) パターンは、X 線源として Cu K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154$  nm) を用い、SmartLab (Rigaku 社製) を用いて測定した。サイクリックボルタンメトリーはポテンショ/ガルバノアナライザー ECstat-301 (イーシ

ーフロンティア社製)を用いて測定した。三電極方式を用い、作用電極として白金ディスク電極 ( $\Phi=1\text{ mm}$ )、対極には白金コイル、参照電極には Ag/AgCl/飽和 KCl 水溶液を用いた。溶媒には超純水を用いた。支持電解質には  $\text{K}_2\text{SO}_4$  を用い、その濃度は  $0.2\text{ M}$  とした。測定は窒素雰囲気下、室温で行い、 $50\text{ mVs}^{-1}$  の掃引速度で測定した。なお、本論文での酸化還元電位は全てフェロセン (Fc) を内部標準電極として利用した。

## 2.3 CdSe 量子ドットの作製とその光物性

$\text{Cd}^{2+}$  イオン、 $\text{Se}^{2-}$  イオン、及び NAC の仕込み濃度比や前駆体溶液の pH などの CdSe 量子ドット前駆体溶液の合成条件をパラメータとして、サイズが均一で高い発光効率を有する CdSe 量子ドットを合成するための最適作製条件を探索する。これまで、カチオン ( $\text{Zn}^{2+}$  や  $\text{Cd}^{2+}$ ) とアニオン ( $\text{Se}^{2-}$  や  $\text{Te}^{2-}$ ) の仕込み濃度比や配位子の添加量、前駆体溶液の pH などの合成条件が詳細に探索されることで、サイズ分布幅が  $10\%$  よりも狭く、 $60\%$  以上の高い発光効率を有する CdTe 量子ドットや ZnSe 量子ドットが実現されてきた[80-82]。そして、前駆体溶液の最終 pH が 5–6 (弱酸性条件) のとき、CdTe 量子ドットや ZnSe 量子ドットの発光効率が最大になることが明らかになっている[80-82]。

本研究ではまず、 $\text{Cd}^{2+} : \text{Se}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 6.0$ 、中間 pH 8.5、最終 pH 5 の条件で CdSe 量子ドットを作製した。図 2-1 は、加熱温度  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反応時間 3–80 分の条件で作製した CdSe 量子ドットの吸収・発光スペクトルである。吸収スペクトルに着目すると、明確な吸収ピークが観測されていることから、サイズ分布の狭い CdSe 量子ドットを作製できていることがわかる。また、反応時間が長くなるにつれて吸収ピークが低エネルギー側へシフトしている。これは、反応時間が長くなるにつれて量子ドットのサイズが大きくなり、量子閉じ込め効果が弱くなったことが反映されている。ここでは Donegá らによって報告された以下の経験式 (2.1) を用いて、吸収ピークエネルギーから量子ドットの粒径を算出した[89]。

$$E(d) = 1.858 + \frac{1}{0.220d^2 + 0.008d + 0.373} \text{ (eV)} \quad (2.1)$$

$E(d)$  は量子ドットの第一吸収ピークエネルギーを表しており、 $d$  は量子ドットの粒径を表している。図 2-2 に示した反応時間と粒径の関係から、反応時間を 3 分から 80 分の間で変化させることで、CdSe 量子ドットの平均粒径を  $1.6\text{ nm}$  から  $2.4\text{ nm}$  まで制御でき

ることがわかる。図 2-1 の発光スペクトルに着目すると、20 分以下の短い反応時間で作製した試料においては、1.5–2.4 eV 付近にみられる欠陥発光が主発光として観測されるのに対し、20 分を超える長い反応時間で作製した試料においては、2.3–2.8 eV 付近のバンド端発光が主発光として観測されていることがわかる。これは、粒径が小さくなることで体積に対する表面積の割合が大きくなり、キャリアが表面欠陥にトラップされる確率が高くなることを反映している。なお、80 分よりも長時間反応させると、水中に安定に分散する量子ドットは生成されず、反応容器の底に沈殿物のみが生成された。この現象は、長時間加熱により量子ドット表面に配位していた NAC が熱分解され、量子

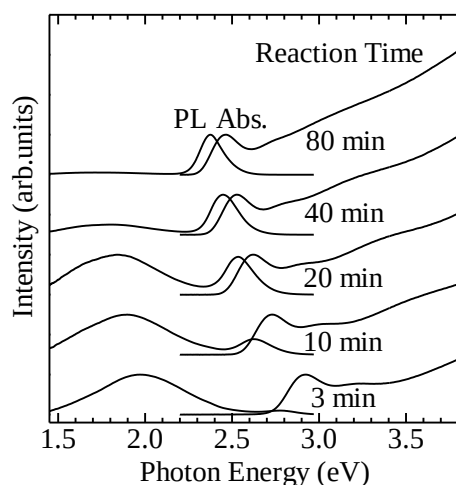


図 2-1 CdSe 量子ドットにおける吸収・発光スペクトルの反応時間依存性。

Reproduced from [\*1] with permission from IOP Publishing.

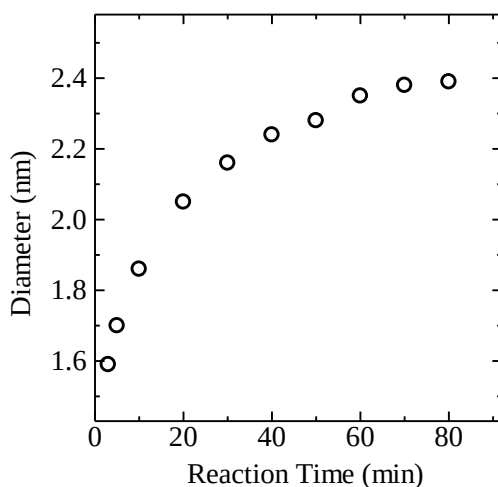


図 2-2 反応時間と CdSe 量子ドットの粒径との関係。Reproduced from [\*1] with permission from IOP Publishing.

ドット同士が凝集したことに起因していると考えられる。

反応時間 60 分で作製した CdSe 量子ドットの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像観察と X 線構造解析を行った。図 2-3 の TEM 像においては、式 (2.1) から見積もった粒径 (2.4 nm) と同程度のサイズをもつ粒状の CdSe 量子ドットが観測された。加えて図 2-4 の XRD パターンからは、閃亜鉛鉱構造をもつ CdSe 結晶における(111)、(220)、(311)面に起因する回折ピーク[90]と同じ回折角にピークが観測された。この結果は、閃亜鉛鉱構造をもつ CdSe 量子ドットを作製できていることを示している。

前駆体溶液の最終 pH の影響を調べるために、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Se}^{2-}$ 、NAC の仕込み濃度比を  $\text{Cd}^{2+} : \text{Se}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 6.0$ 、中間 pH を 8.5 で固定し、最終 pH を変えて CdSe 量子ドットを作製した。反応時間を 30 分で固定し、前駆体溶液の pH を 4–9 の範囲で変えて作製

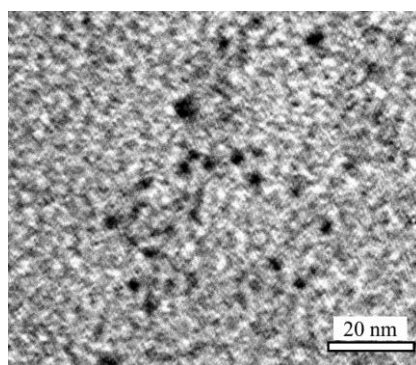


図 2-3 反応時間 60 分で作製した CdSe 量子ドットの TEM 像。Reproduced from [\*1] with permission from IOP Publishing.

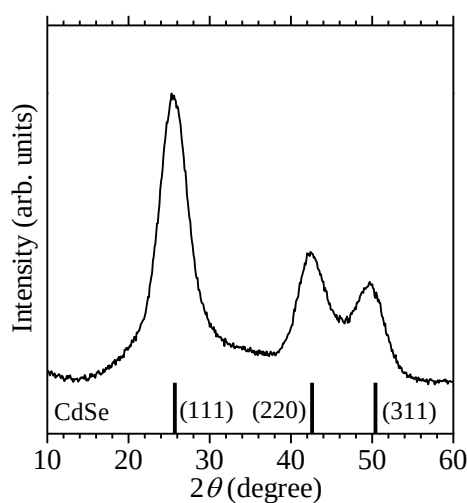


図 2-4 反応時間 60 分で作製した CdSe 量子ドットにおける XRD パターン。

した CdSe 量子ドットにおける吸収スペクトルを図 2-5 に示す。pH の値が高くなるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることから、高い pH の場合には量子ドットの成長速度が速くなることがわかる。また、pH が 7 以下のときには吸収ピークが明確に観測されるのに対し、pH が 8 以上のときは吸収構造のブロードニングが観測される。この結果から、pH が 8 以上の場合量子ドットのサイズ分布などに起因した不均一幅が増大していることが示唆される。図 2-6 は最終 pH が 4–7 の前駆体溶液を用いて作製した CdSe 量子ドットの発光強度の粒径依存性を示しており、pH が 5 のとき積分発光強度が最大となっていることがわかる。図 2-5 と図 2-6 で示した吸収・発光特

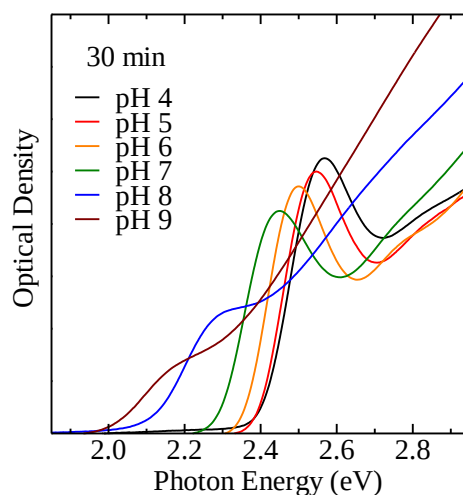


図 2-5 CdSe 量子ドットの吸収スペクトルの最終 pH 依存性。

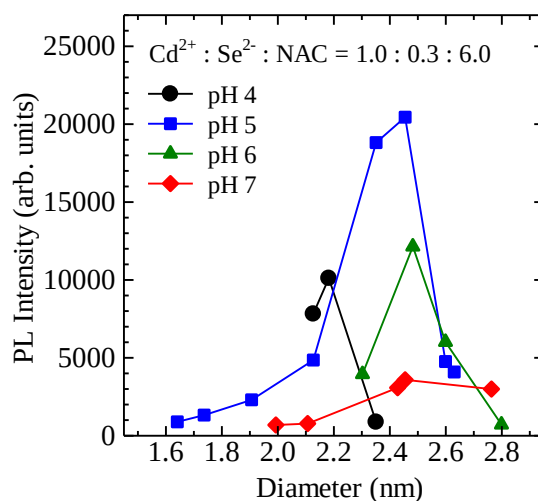


図 2-6 粒径の異なる CdSe 量子ドットにおける積分発光強度の最終 pH 依存性。

性の結果から、前駆体溶液の最終 pH が 5 のときサイズ分布が狭く発光強度が強い CdSe 量子ドットを作製できることがわかる。したがって、CdSe 量子ドットの合成にとって最適な前駆体溶液の最終 pH を 5 として以降の議論を進める。

Cd<sup>2+</sup>イオンと Se<sup>2-</sup>イオンの仕込み濃度比 ([Se]/[Cd]比) の影響について調べるため、Cd<sup>2+</sup>:NAC = 1.0:6.0、中間 pH 8.5、最終 pH 5 で固定し、[Se]/[Cd]比を変えて CdSe 量子ドットを作製した。図 2-6 に示すように CdSe 量子ドットの発光特性は量子ドットのサイズに大きく依存するため、同一粒径の量子ドットの発光特性を比較する必要がある。そこで本研究では、平均粒径が 2.4 nm の量子ドットの発光特性を比較するために、各試料の第一吸収ピークエネルギーが 2.44 eV から 2.48 eV までの範囲に収まるよう反応時間を調整した。[Se]/[Cd]比を 0.03 から 0.5 までの範囲で変えて作製した CdSe 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-7 に示す。各試料の第一吸収ピークエネルギーがおよそ一致していることから同一粒径の量子ドットを作製できていることがわかる。これらの試料における積分発光強度と発光減衰プロファイルを図 2-8 と図 2-9 に示す。[Se]/[Cd] 比が小さくなるにつれて発光強度が強くなり、発光減衰プロファイルが長くなる振る舞いが観測された。これまで、水熱合成法により作製した CdTe 量子ドットにおいて NAC の熱分解によって S<sup>2-</sup>イオンが供給されることで、CdTe/CdS core/shell 量子ドットが形成されることが報告されてきた[81]。そして、CdTe/CdS 量子ドットが type II 型のポテンシャル構造をもつことから、shell の形成に伴い発光寿命が劇的に伸びることが知られている[81]。

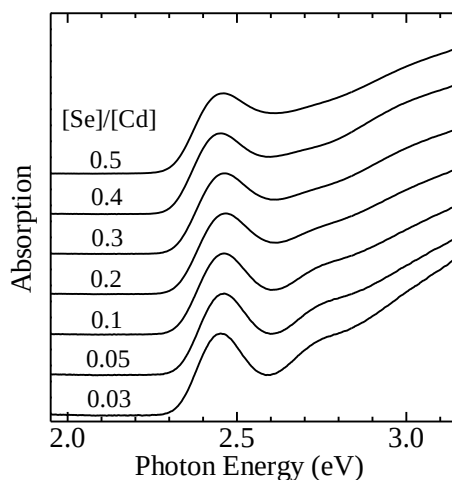


図 2-7 CdSe 量子ドットにおける吸収スペクトルの[Se]/[Cd]比依存性。

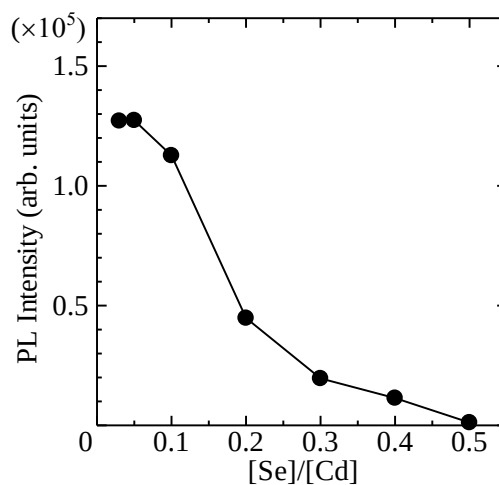


図 2-8 CdSe 量子ドットにおける積分発光強度の[Se]/[Cd]比依存性。

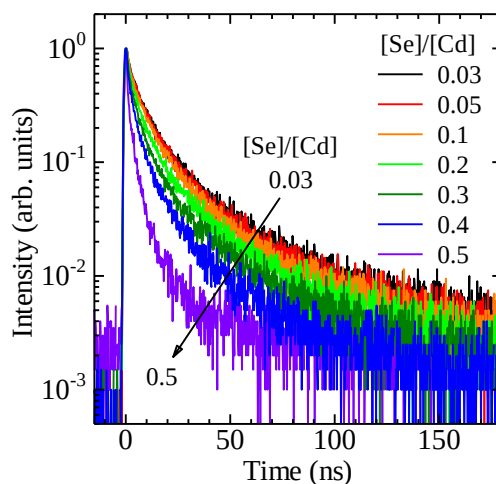


図 2-9 CdSe 量子ドットにおける発光減衰プロファイルの[Se]/[Cd]比依存性。

図 2-8 と図 2-9 に示す発光特性の結果と CdS shell 形成との関係を調べるために、X 線構造解析により CdS shell の形成を評価する。図 2-10 は CdSe 量子ドットにおける XRD パターンの[Se]/[Cd] 比依存性を示しており、図中の破線は閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶及び閃亜鉛鉱構造の CdS 結晶における (111)、(220)、(311) 面に起因した回折角を示している[90]。最も強い信号が観測される(111)面に起因した回折ピーク角の[Se]/[Cd]比依存性を図 2-11 に示す。[Se]/[Cd] 比 が 0.2–0.3 以上のとき、X 線の回折ピーク角は CdSe 結晶の回折ピーク角とおよそ一致していることがわかる。一方 [Se]/[Cd] 比が 0.1 以下のとき、回折ピークが明確に CdS 側にシフトしていることから、[Se]/[Cd] 比の減少に伴ってより厚い CdS shell が形成されていると考えられる。したがって、図 2-8 と図 2-9



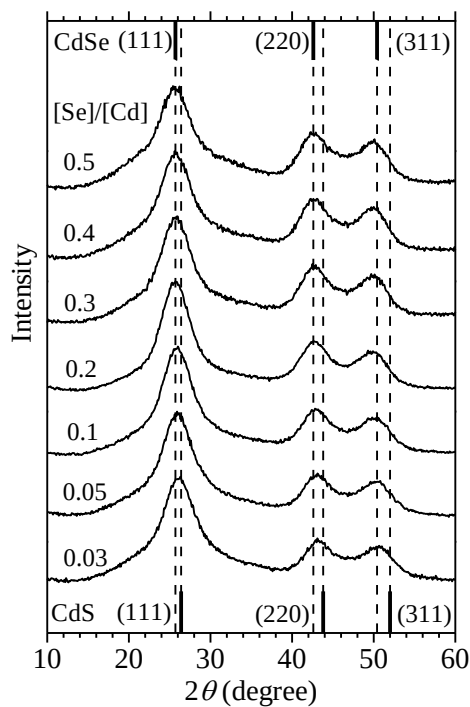


図 2-10 CdSe 量子ドットにおける XRD パターンの[Se]/[Cd]比依存性。破線は閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶及び CdS 結晶における回折角を示している[90]。

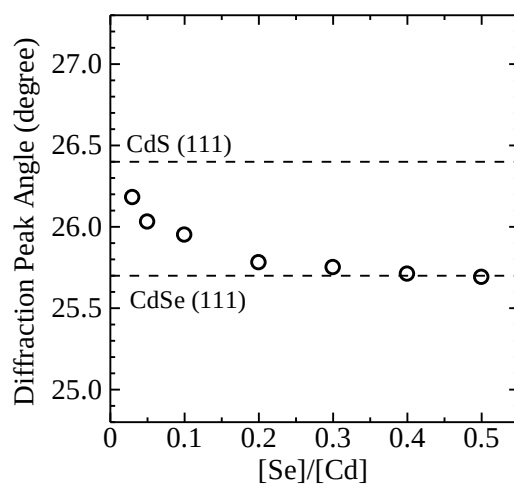


図 2-11 CdSe 量子ドットの(111)面に起因した回折ピーク角の[Se]/[Cd]比依存性。破線は閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶及び CdS 結晶における回折角を示している[90]。

で示したように[Se]/[Cd]比の減少とともに発光強度が強くなり、発光減衰プロファイルが長くなったのは、CdS shell の形成に伴い CdSe 量子ドットの表面が保護され、無輻射再結合過程が抑制されたことに起因していると考えられる。なお、[Se]/[Cd] = 0.05 の条件で作製した CdSe/CdS 量子ドットの発光効率は 20 %であり、これまで報告されてきた

CdSe/CdS 量子ドット[86]の発光効率と同程度の値であった。

CdS shell が形成されていない CdSe 量子ドットの最適作製条件を探索するため、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}] = 0.3$  で固定し、配位子である NAC の添加量が光学特性に及ぼす影響を調べる。 $[\text{Se}]/[\text{Cd}] = 0.3$ 、前駆体溶液の中間 pH 8.5、最終 pH 5 で条件を固定し、Cd に対する NAC の仕込み濃度比 ( $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比) を系統的に変えて作製した CdSe 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-12 に示す。 $[\text{Se}]/[\text{Cd}]$  比依存性を調べたときと同様、各試料における吸収ピークエネルギーが 2.44 eV–2.48 eV の範囲に収まっていることから、平均粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットを作製できていることがわかる。この CdSe 量子ドットにおける発光強度の  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比依存性を図 2-13 に示す。 $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比が 1.5 から 9 の範囲

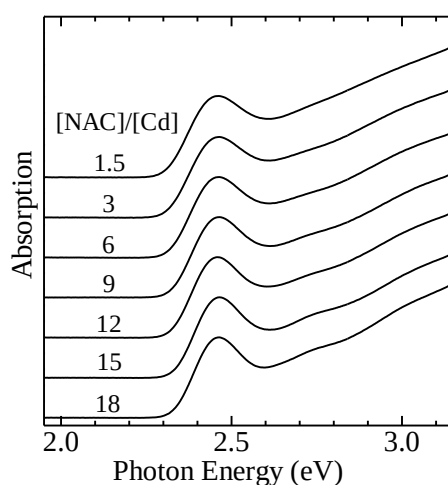


図 2-12 CdSe 量子ドットにおける吸収スペクトルの  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比依存性。

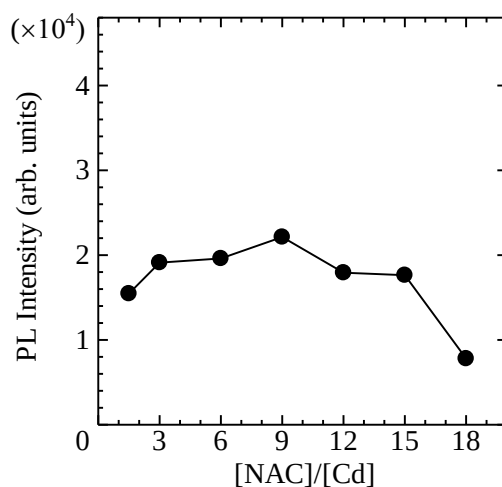


図 2-13 CdSe 量子ドットにおける積分発光強度の  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比依存性。

では、CdSe 量子ドットの発光強度が少しずつ強くなり、[NAC]/[Cd]比が 9 から 18 の範囲では、発光強度が少しずつ弱くなる振る舞いが観測された。この結果から、NAC の添加量が不十分な場合 ([NAC]/[Cd]比 1.5 以下) や過剰な場合 ([NAC]/[Cd]比 18 以上) においては発光強度が低下し、[NAC]/[Cd]比 3 から 15 までの範囲では、発光強度に大きな変化がないことがわかった。また、[NAC]/[Cd]比 3 から 15 の範囲では、発光減衰プロファイルもほとんど一致していることから (図 2-14 (a)、2-14 (b))、この範囲において CdSe 量子ドットの発光特性は NAC の添加量にほとんど依存しないことがわかる。

NAC の添加量が増えると  $S^{2-}$  イオンの供給量が増えるため、CdS shell の形成が促進されることが予想される。そのため、X 線回折法を利用して NAC の添加量が CdS shell の形成に及ぼす影響を調べた。[NAC]/[Cd]比を系統的に変えて作製した CdSe 量子ドット

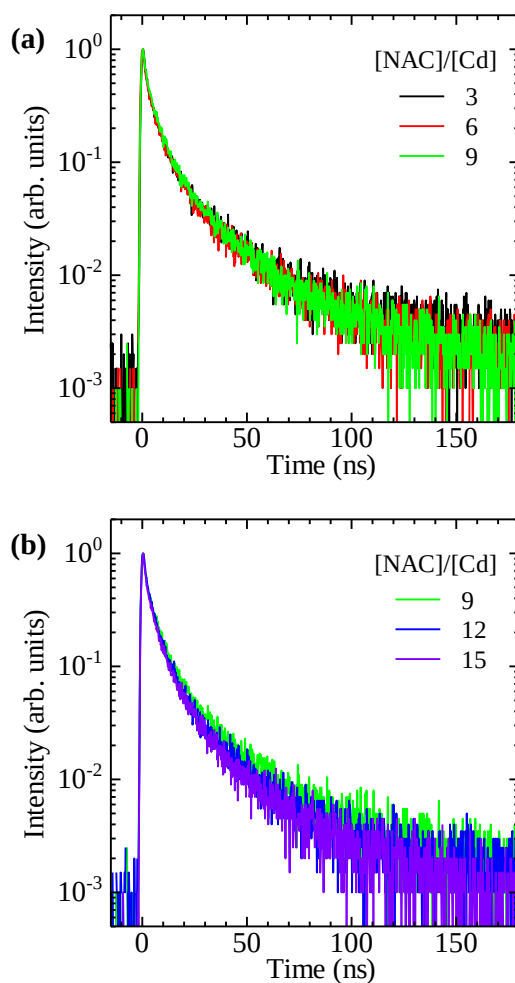


図 2-14 CdSe 量子ドットにおける発光減衰プロファイルの[NAC]/[Cd]比依存性 ((a) [NAC]/[Cd] = 3–9、(b) [NAC]/[Cd] = 9–15)。

における XRD パターンを図 2-15 に示し、(111) 面に起因した回折ピーク角を図 2-16 に示す。[NAC]/[Cd]比が 9 以上のとき、回折ピークが徐々に CdS 側にシフトしていることから、CdS shell の形成が示唆される。言い換えると、[NAC]/[Cd]比が 6 以下のとき、CdS shell が形成されていない CdSe 量子ドットを作製できることがわかる。

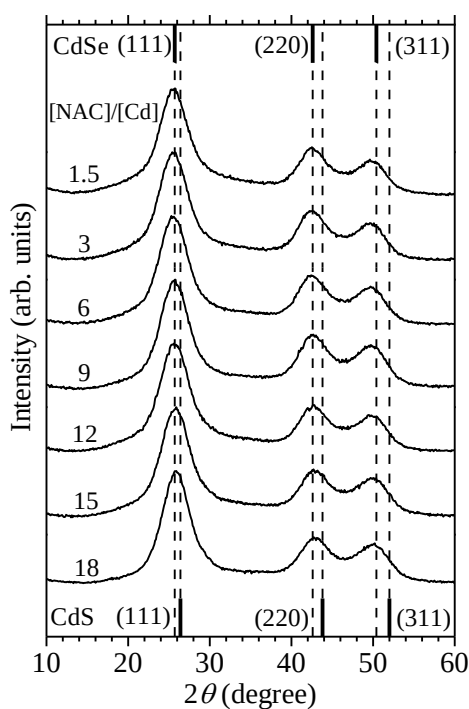


図 2-15 CdSe 量子ドットにおける XRD パターンの[NAC]/[Cd]比依存性。破線は閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶及び CdS 結晶における回折角を示している[90]。

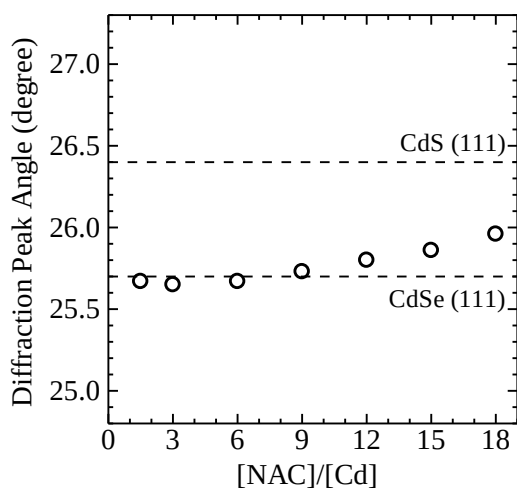


図 2-16 CdSe 量子ドットの(111)面に起因した回折ピーク角の[NAC]/[Cd]比依存性。破線は閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶及び CdS 結晶における回折角を示している[90]。

最後に、前駆体溶液の中間 pH が CdSe 量子ドットの光学特性に及ぼす影響について調べる。 $\text{Cd}^{2+} : \text{Se}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 6.0$ 、最終 pH 5 の条件で固定し、中間 pH を 5、6、8.5、10、12 と変えながら CdSe 量子ドットを作製した。各試料における吸収ピークエネルギーが 2.44 eV から 2.48 eV の範囲に収まっていることから（図 2-17）、粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットを作製できていることがわかる。これらの試料における積分発光強度の中間 pH 依存性を図 2-18 に示す。中間 pH 8.5 のとき発光強度は最大となり、中間 pH 12 のとき発光強度が明確に下がる振る舞いが観測された。また、中間 pH 5–10 の範囲で CdSe 量子ドットの発光強度はほとんど変化しないことが明らかになった。

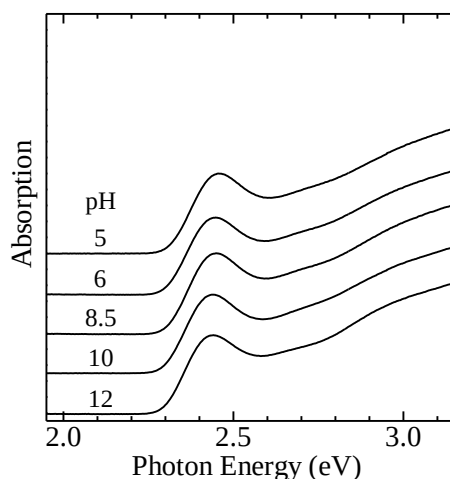


図 2-17 CdSe 量子ドットにおける吸収スペクトルの中間 pH 依存性。

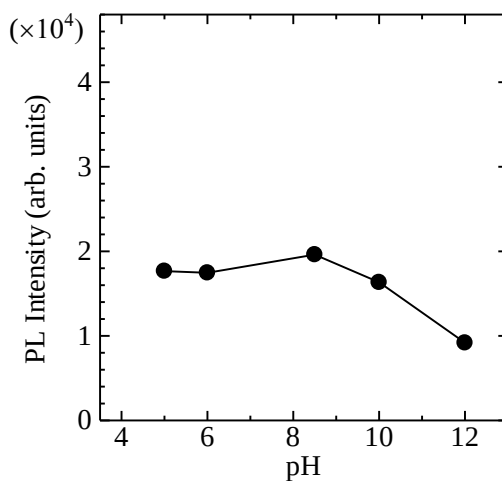


図 2-18 CdSe 量子ドットにおける積分発光強度の中間 pH 依存性。

これまでの結果から、前駆体溶液の中間 pH 8.5、最終 pH 5、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}] = 0.2-0.3$  かつ  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}] = 3-6$  のとき、サイズ分布が狭く比較的発光強度が高い CdSe 量子ドットを作製できることが明らかになった。さらに、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}]$  比 0.1 以下または  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比 9 以上のとき、CdSe/CdS 量子ドットを作製できることが示された。CdS shell が形成されていない CdSe 量子ドットの発光効率は 5 % 以下であり、これまで報告されてきた CdTe 量子ドットの発光効率 (50-70 %) と比較して低い値となった[81]。この違いは、NAC の官能基であるチオール (SH) 基が CdTe と CdSe に異なる影響を及ぼしていることが原因だと考えられる。これまで Wuister らは、CdTe と CdSe における正孔準位 (価電子帯の頂上) のエネルギー位置の違いによって、CdSe 量子ドットにおいて生じるチオール基への正孔トラッピングが CdTe 量子ドットでは生じない可能性があることを示唆している[91]。すなわち、CdTe 量子ドットにおいてはチオールキャッピングが表面保護の役割を果たすのに対し、CdSe 量子ドットにおいては消光因子として働く可能性があり、それによって NAC で修飾された CdSe 量子ドットの発光効率が CdTe 量子ドットよりも小さくなった可能性がある。

## 2.4 CdSe/ZnS 量子ドットの作製とその光物性

2.3 節では、サイズ分布が狭く高い発光強度を有する CdSe 量子ドットの作製を目指して、前駆体溶液の合成条件を探索したが、CdSe 量子ドットの発光効率が 5 % を超えることはなかった。この課題を解決するために、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆った CdSe/ZnS core/shell 量子ドットを作製し、発光効率の向上を目指した。 $\text{Cd}^{2+} : \text{Se}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 6.0$ 、前駆体溶液の pH 5、加熱温度 200 °C、反応時間 3 分の条件で作製した CdSe 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-19 に点線で示す。式(2.1)から見積もられる平均粒径は 1.6 nm であり、吸収ピークが明確に観測されていることからサイズ分布の狭い CdSe 量子ドットを作製できていることがわかる。この CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆うため、ZnS 前駆体溶液を毎回加えながら、120 °C、2 分の条件でマイクロ波照射により複数回加熱した。なお、ZnS 前駆体溶液の添加量は、 $[\text{S}]/[\text{Se}]$  比が 0.5 ずつ増えるように調整した。 $[\text{S}]/[\text{Se}]$  比が 1、2、3、4 (加熱回数 2、4、6、8 回) のときの CdSe/ZnS core/shell 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-19 に実線で示す。 $[\text{S}]/[\text{Se}]$  比

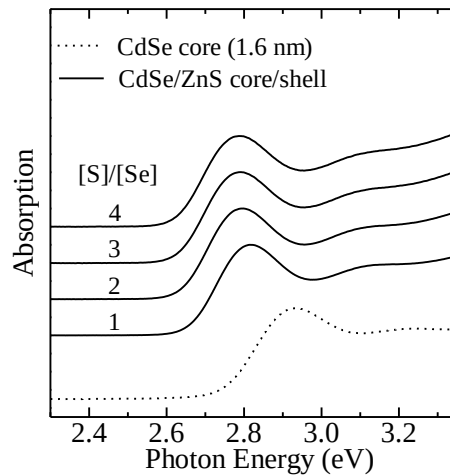


図 2-19 平均粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドット（点線）及び CdSe/ZnS 量子ドット（ $[S]/[Se] = 1-4$ ）（実線）における吸収スペクトル。

が大きくなるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしているのは、ZnS shell の形成により有効的な閉じ込めサイズが大きくなったことを反映している。加えて  $[S]/[Se]$  比が 3 から 4 の範囲では吸収ピークのシフトが止まっており、この加熱温度ではこれ以上 ZnS shell が成長しないことが示唆される。そこで、 $[S]/[Se]$  比が 4.5 以上においてはより厚い ZnS shell を形成させるため、130 °C で加熱した。そしてこれ以降、吸収ピークのシフトが止まるたびに温度を 10 °C ずつ上げ、最終的には 180 °C で加熱した。

CdSe 量子ドット及び  $[S]/[Se] = 4, 8, 12$  の条件で作製した CdSe/ZnS 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-20 (a) に示す。 $[S]/[Se]$  比が大きくなるにつれてバルクの ZnS 結晶のバンドギャップエネルギー 3.7 eV よりも高エネルギー側である 4.1 eV 付近に新たな吸収構造が観測される。このような吸収構造の変化は core/shell 量子ドット形成時によく観測される現象であり[81]、ZnS shell の形成を示唆している。図 2-20 (b) には吸収スペクトルの拡大図を示しており、 $[S]/[Se]$  比が大きくなるにつれて 2.8 eV 付近に観測される第一吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。この低エネルギーシフトは ZnS shell の形成により有効的な閉じ込めサイズが大きくなったことを示している。なお、 $[S]/[Se]$  比の増大に伴い観測される吸収構造のブロードニングは、ZnS shell 厚の不均一性によるものであると考えられる。CdSe 量子ドットと CdSe/ZnS core/shell 量子ドットの発光スペクトルを図 2-21 に、積分発光強度を図 2-22 に示す。なお、CdSe 量子ドットの発光スペクトルは強度を 20 倍に拡大して表示している。これらの結果から、

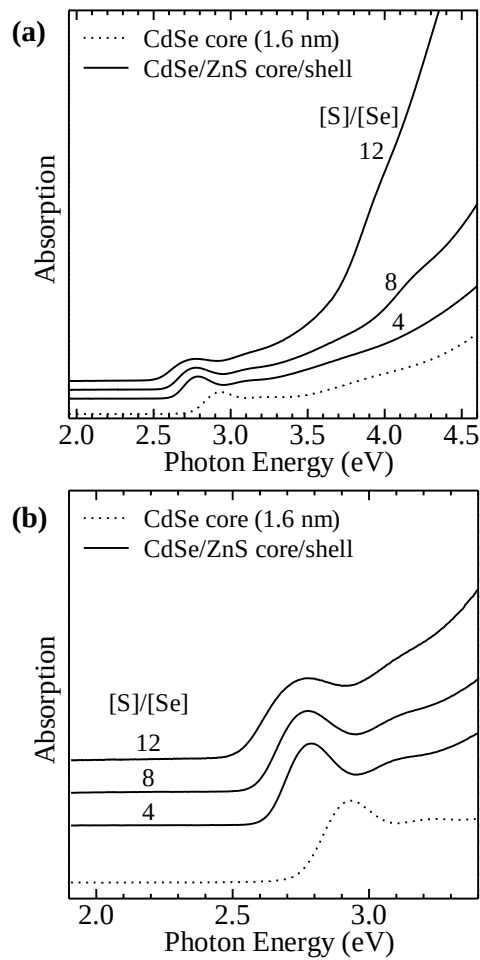


図 2-20 (a) 平均粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドット（点線）及び CdSe/ZnS 量子ドット（ $[S]/[Se] = 4, 8, 12$ ）（実線）における吸収スペクトルと (b) その拡大図。

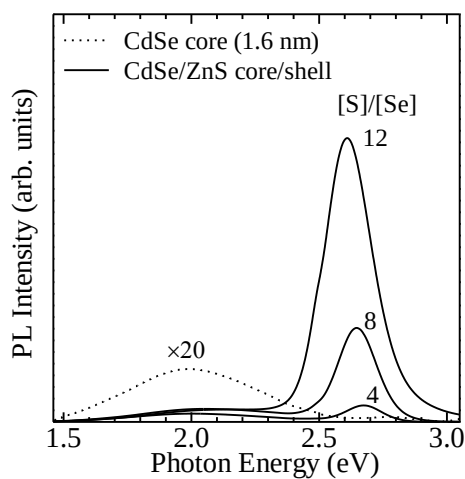


図 2-21 平均粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドット（点線）及び CdSe/ZnS 量子ドット（ $[S]/[Se] = 4, 8, 12$ ）（実線）における発光スペクトル。



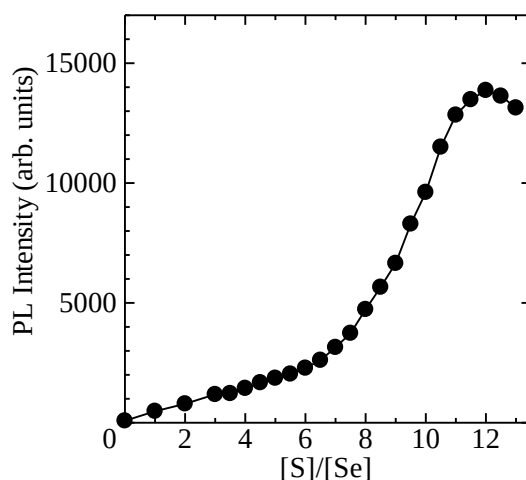


図 2-22 CdSe 量子ドット及び CdSe/ZnS 量子ドットにおける積分発光強度の[S]/[Se]比依存性。

[S]/[Se]比が大きくなるにつれて発光強度が劇的に増大しており、[S]/[Se] = 12 のとき発光強度が最大になることがわかる。粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドットと[S]/[Se] = 12 の条件で作製した CdSe/ZnS 量子ドットにおける発光減衰プロファイルを図 2-23 に示す。core/shell 量子ドットにおいて発光減衰プロファイルが明確に長くなっていることから、ZnS shell の形成により CdSe 量子ドットの表面状態に起因する無輻射再結合過程が抑制されたことが示唆される。したがって、ZnS shell の形成による無輻射再結合過程の抑制が、発光強度の増大をもたらしたと考えられる。

粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドットと[S]/[Se] = 12 の条件で作製した CdSe/ZnS 量子ドットにおける X 線構造解析の結果を図 2-24 に示す。黒実線で示す CdSe 量子ドットの結果においては、閃亜鉛鉱構造の CdSe 結晶と同じ回折角[90]にピークが観測されるのに対し、赤実線で示す CdSe/ZnS 量子ドットの結果においては閃亜鉛鉱構造の ZnS 結晶と同じ回折角[90]にピークが観測された。この回折ピークの変化は、CdSe 量子ドットの表面に閃亜鉛鉱構造の ZnS shell が形成されていることを表している。

平均粒径 2.0 nm と 2.4 nm の CdSe 量子ドットに対しても、CdSe/ZnS 量子ドットを作製した。CdSe 量子ドットと CdSe/ZnS 量子ドットの吸収スペクトルを図 2-25 (a)と図 2-25 (b)に示す。平均粒径 1.6 nm のときと同様に、[S]/[Se]比が大きくなるにつれて吸収構造がブロードになっていることから、ZnS shell の形成に伴い不均一幅が大きくなっていることが示唆される。平均粒径 1.6 nm、2.0 nm、及び 2.4 nm の CdSe 量子ドットを用い

て作製した CdSe/ZnS 量子ドットの吸収ピークエネルギーの[S]/[Se]比依存性に着目すると（図 2-26）、core として用いる CdSe 量子ドットの粒径が大きくなるにつれて吸収ピークの低エネルギーシフト量が小さくなっていることがわかる。core として用いる量子ドットの粒径が小さい場合、強い量子閉じ込め効果が生じるため、shell の形成による有効的な閉じ込めサイズの変化が固有エネルギーにもたらす影響が大きくなる。よって、core として用いる量子ドットの粒径が大きくなるにつれて、shell の形成による固有エネルギーの変化が小さくなり、図 2-26 の低エネルギーシフト量が小さくなったと考え

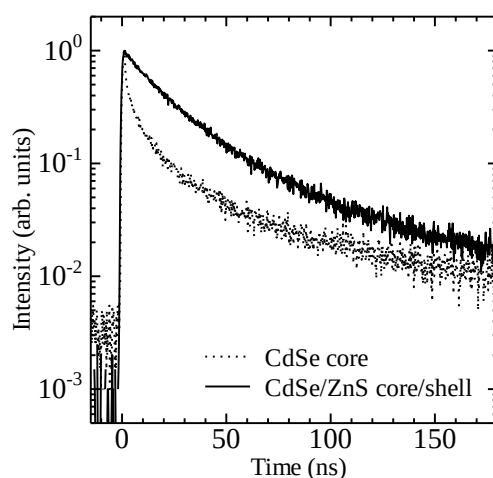


図 2-23 CdSe 量子ドット（点線）及び CdSe/ZnS 量子ドット（[S]/[Se] = 12）（実線）における発光減衰プロファイル。

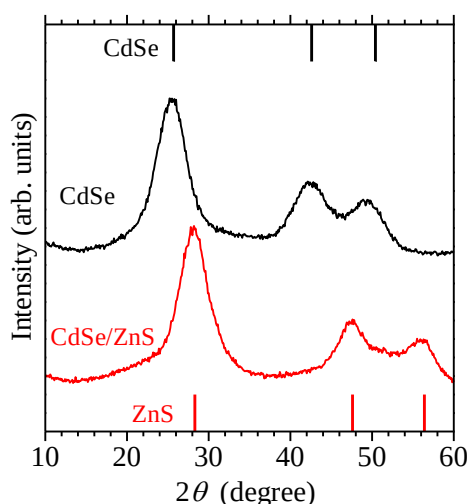


図 2-24 CdSe 量子ドット（黒実線）及び CdSe/ZnS 量子ドット（赤実線）における XRD パターン。

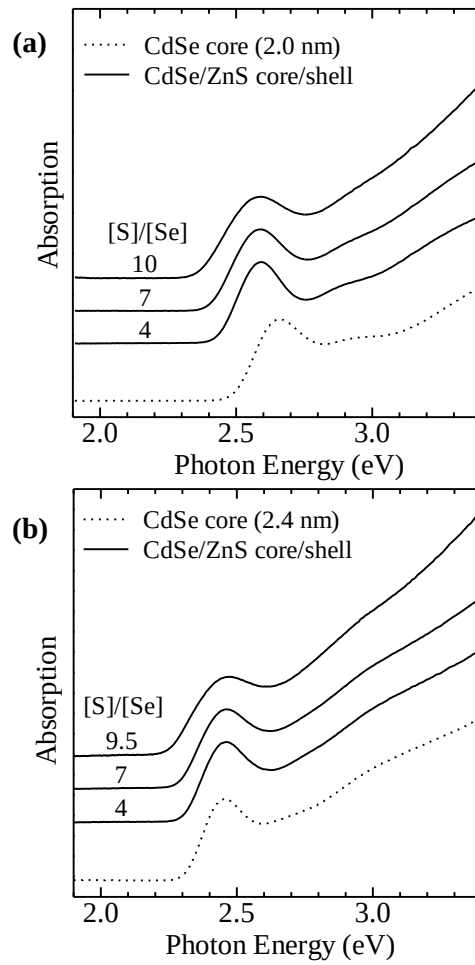


図 2-25 (a) 平均粒径 2.0 nm 及び(b) 平均粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットにおける吸収スペクトル（点線）と、それぞれの CdSe 量子ドットを core として作製した CdSe/ZnS 量子ドットの吸収スペクトル（実線）。

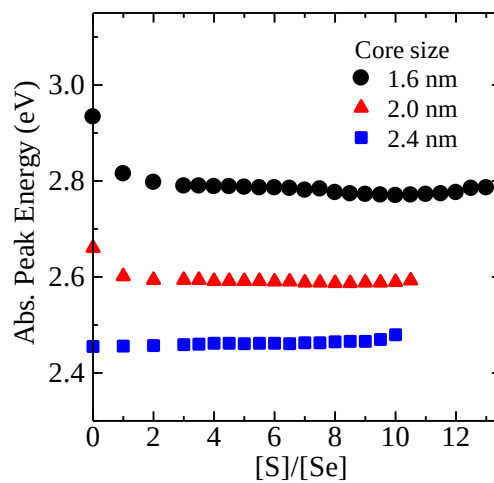


図 2-26 粒径の異なる CdSe 量子ドットを用いて作製した CdSe/ZnS 量子ドットにおける吸収ピークエネルギーの[S]/[Se]比依存性。

られる。平均粒径 2.4 nm の試料においては、[S]/[Se]比が大きくなるにつれて少し高エネルギー側にシフトしていることがわかる。このような shell 形成による高エネルギーシフトは、core/shell 界面での混晶化が生じる試料で観測されており[92, 93]、本研究で作製した試料においても CdSe core と ZnS shell の界面での混晶化が生じていることが示唆される。

粒径 1.6 nm、2.0 nm、及び 2.4 nm の CdSe 量子ドットを core として作製した CdSe/ZnS 量子ドットにおける積分発光強度の[S]/[Se]比依存性を図 2-27 に示す。1.6 nm の CdSe 量子ドットの結果と同様、2.0 nm 及び 2.4 nm の CdSe 量子ドットに対しても ZnS shell の形成により発光強度が劇的に増大する振る舞いが観測された。発光強度が最も強くなったのは 1.6 nm の CdSe 量子ドットを用いた試料であり、この試料の室温での発光効率は 70 %であった。この値は水中で合成された CdSe 系量子ドットの中で最も高い値である[86-88]。このように、NAC で修飾された CdSe 量子ドットを core として発光効率の高い CdSe/ZnS core/shell 量子ドットを作製することに成功した。

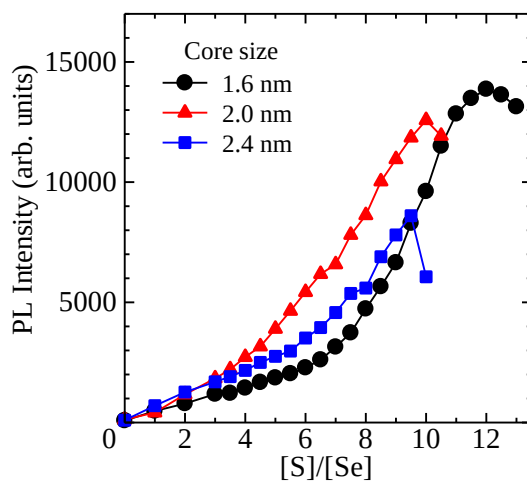


図 2-27 粒径の異なる CdSe 量子ドットを用いて作製した CdSe/ZnS 量子ドットにおける積分発光強度の[S]/[Se]比依存性。

## 2.5 Layer-by-layer 法による CdSe 量子ドット超格子の作製とその光吸収特性

ホットソープ法で用いられるトリオクチルホスフィンオキシド (trioctylphosphine oxide; TOPO) などの配位子と比べて NAC の長さは 0.6 nm 程度と短いため、NAC で修飾された量子ドット同士を近接させると、量子共鳴の発現が期待できる[65]。本研究では、NAC で修飾された CdSe 量子ドット間で生じる量子共鳴を観測するため、LBL 法により量子ドット積層構造を作製した。なお本節では、発光効率の高い CdSe/ZnS 量子ドットではなく CdSe 量子ドットを用いた。CdSe/ZnS 量子ドットにおいては、CdSe core よりもポテンシャルの高い ZnS shell 層で電子波動関数の振幅が減衰してしまう。そのため、量子ドット外部への電子波動関数のしみだしが小さくなり、隣接した量子ドット間での量子共鳴が抑制されると考えられる。したがって本節では、CdSe 量子ドットを対象に研究を行った。

CdSe 量子ドット積層構造において、積層方向と面内方向における量子ドットの周期性を評価するために、X 線回折構造解析を行った。粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットを 15 層積層させた試料における out-of-plane XRD と in-plane XRD の結果を図 2-28 に示す。out-of-plane XRD においては  $2.4^\circ$  の回折角にピークが観測され、in-plane XRD では

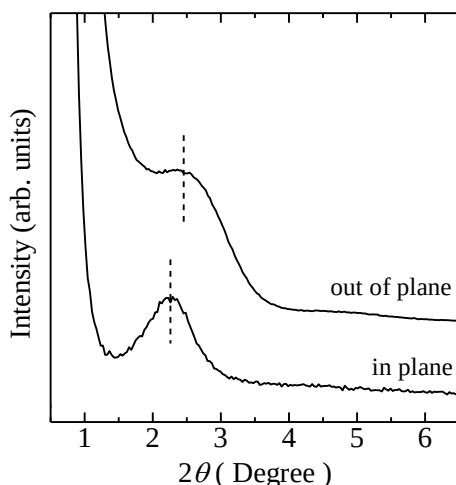


図 2-28 平均粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットを 15 層積層した量子ドット積層構造における out-of-plane XRD 測定結果と in-plane XRD 測定結果。

2.2° の回折角にピークが観測された。Bragg の回折条件から、積層方向に 3.6 nm、面内方向に 4.1 nm の周期間隔を有していることがわかる。この結果は、量子ドットが積層・面内方向ともに規則的に配列していることを示している。積層方向よりも面内方向の周期間隔が長いのは、面内の量子ドット間で生じる配位子 NAC の静電反発に起因していると考えられる。

平均粒径 2.4 nm の CdSe 量子ドットを 1 層から 8 層まで積層した試料の吸収スペクトルを図 2-29 に示す。2.4–2.5 eV 付近に観測されるピーク構造は、CdSe 量子ドット積層構造における第一励起子状態での光吸収を反映している。吸収ピーク強度の積層数 ( $n$ ) 依存性を図 2-30 に示す。積層数に対して吸収ピーク強度が線形的に増加していることから、各層に同じ密度の量子ドットを積層できていることがわかる。積層数に対する吸

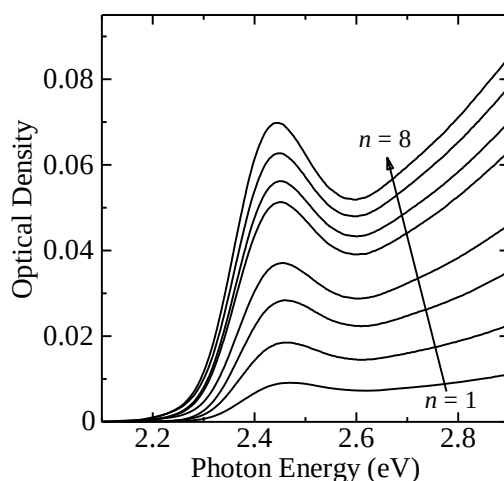


図 2-29 CdSe 量子ドット積層構造における吸収スペクトルの積層数 ( $n$ ) 依存性。

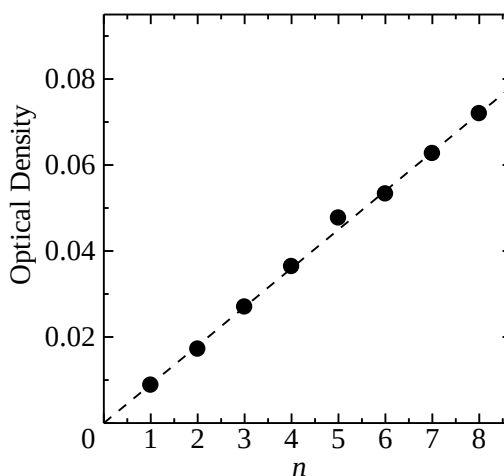


図 2-30 積層数 ( $n$ ) に対する CdSe 量子ドット積層構造の吸収ピーク強度。

吸収ピークエネルギーに着目すると（図 2-31）、積層数の増加とともに吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。この結果は、CdSe 量子ドット積層構造において積層方向の量子ドット間で量子共鳴が生じ、結合エネルギー分だけ固有エネルギーが安定化したことを示唆している。

量子共鳴による結合エネルギーの大きさを評価するために、量子ドット単層構造の吸収ピークエネルギーとエネルギーシフトが止まったときの吸収ピークエネルギーの差に着目する。以下ではこのエネルギー差を単にエネルギーシフト量と呼ぶ。図 2-32 は粒径の異なる CdSe 量子ドットを用いてエネルギーシフト量を調べた結果であり、量子ドットの粒径が大きくなるにつれてエネルギーシフト量が小さくなっていることがわかる。この結果は、量子ドットの粒径が大きくなるにつれて量子ドット外部への波動関数のしみだしが小さくなり、量子共鳴が抑制されることを示唆している。

1.3 節で述べたように、量子共鳴による結合エネルギーの大きさは式 (1.36) で表されるトンネル確率に比例する [41, 65]。図 2-32 で示したエネルギーシフト量の粒径依存性を定量的に議論するため、式 (2.2) に基づいて実験結果を考察する。

$$E = A \exp \left[ -\frac{2\Delta x}{\hbar} \sqrt{2m_e(V - E_e)} \right] \quad (2.2)$$

ここで、 $\Delta x$  は量子ドット表面間距離、 $m_e$  は電子の有効質量、 $V$  は障壁ポテンシャル、 $E_e$  は電子の閉じ込めエネルギー、 $\hbar$  はディラック定数、 $A$  は定数を表している（図 2-33）。この式から、量子共鳴による結合エネルギーの大きさは量子ドット表面間距離に対して

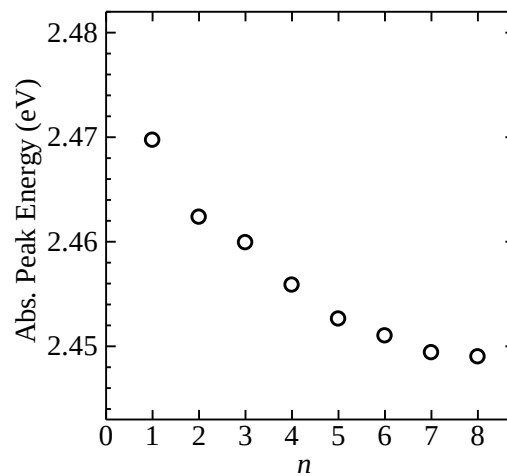


図 2-31 CdSe 量子ドット積層構造における吸収ピークエネルギーの積層数（ $n$ ）依存性。

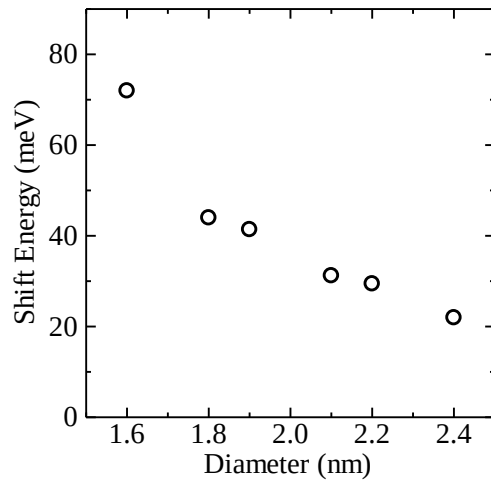


図 2-32 CdSe 量子ドット積層構造におけるエネルギーシフト量の粒径依存性。

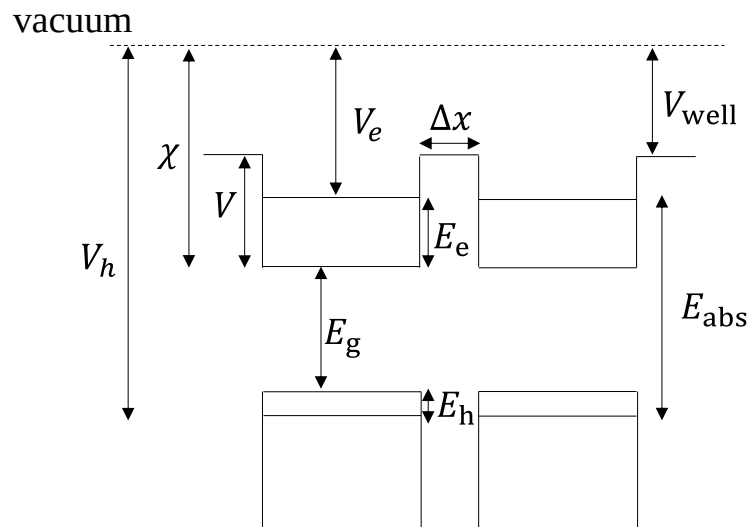


図 2-33 隣接した二つの量子ドットにおけるポテンシャル構造を表した模式図。

指数関数的に減少するとともに、 $V-E_e$  の二乗根に対しても指数関数的に減少することがわかる。式 (2.2) において  $E_e$  のみが量子ドットの粒径に依存するため、 $E_e$  の粒径依存性を考慮することで図 2-32 の実験結果を説明する。なお、正孔の有効質量は電子の有効質量と比べて 10 倍ほど重いので、正孔の結合エネルギーは電子の結合エネルギーと比べて無視できるほど小さい。したがって今回は、電子の結合エネルギーのみを考慮する。

真空準位を基準とした電子準位のエネルギーを  $V_e$ 、真空準位を基準とした障壁層のポテンシャルを  $V_{well}$  とおくと、図 2-33 に示す隣接した二つの量子ドットにおけるポテ



ンシヤル構造の模式図から  $V - E_e = |V_e| - |V_{\text{well}}|$  であることがわかる。よって、式 (2.2) は次式のように変形できる。

$$E = A \exp \left[ -\frac{2\Delta x}{\hbar} \sqrt{2m_e(|V_e| - |V_{\text{well}}|)} \right] \quad (2.3)$$

以下に示す (i) から (iii) までの手順に従って  $V_e$  の粒径依存性を求め、式 (2.3) より結合エネルギーを計算した。

(i) 粒径の異なる三種類の CdSe 量子ドットにおいてサイクリックボルタンメトリーを測定し、真空準位を基準としたときの正孔準位  $V_h$  を求める。

(ii)  $V_h$  と吸収ピークエネルギー  $E_{\text{abs}}$  から、粒径の異なる三種類の CdSe 量子ドットにおける  $V_e$  を求める。

(iii)  $V_e$  の  $E_{\text{abs}}$  依存性を定式化し、任意の粒径をもつ CdSe 量子ドットにおける  $V_e$  を求める。

まず、電気化学測定的一种であるサイクリックボルタンメトリーによって、 $V_h$  を求める。サイクリックボルタンメトリーとは、試料溶液に浸した作用電極と対極間の電位を掃引させたときに流れる電流を測定する手法であり、得られた電流－電位曲線から酸化還元電位を調べることができる。電極電位を正方向に掃引した場合、反応物からの酸化反応が進行することで電流値が増加し、その後電極表面での反応物の濃度が減少することにより電流値が減少するため、電流ピークが観測される。このピークを示す電位は試料の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) のエネルギー準位と対応しているため、この測定により試料の HOMO 準位を求めることができる。本研究では、量子ドット分散溶液における電流－電位曲線を測定することで、量子ドットにおける  $V_h$  を求める。図 2-34 は粒径 2.0 nm の CdSe 量子ドット溶液における電流－電位曲線であり、正孔準位に起因した酸化ピークが明確に観測されている。この酸化ピークの電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) と内部標準電極として用いたフェロセン (Fc) のイオン化ポテンシャル ( $-4.80$  eV) から、 $V_h = -5.70$  eV と求まる。粒径の異なる (吸収ピークエネルギーの異なる) 三種類の CdSe 量子ドットにおいて測定した  $V_h$  を図 2-35 に白丸で示す。吸収ピークエネルギーが高くなるにつれて (粒径が小さくなるにつれて)、 $V_h$  が低エネルギー側にシ

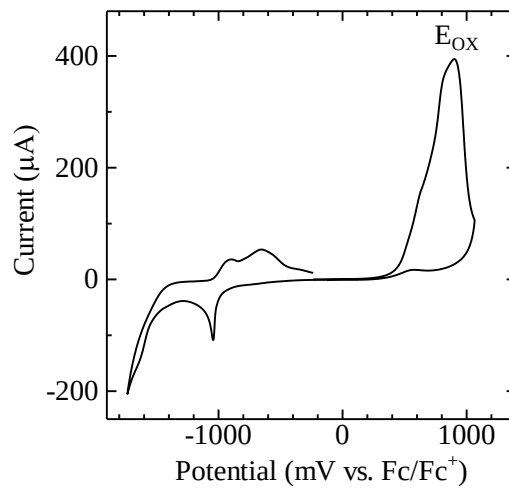


図 2-34 粒径 2.0 nm の CdSe 量子ドット溶液における電流－電位曲線。

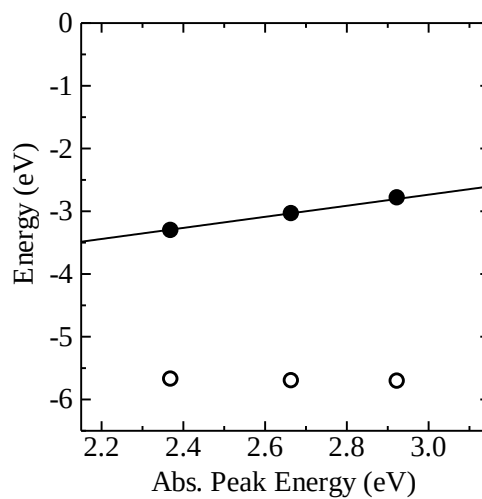


図 2-35 吸収ピークエネルギーの異なる CdSe 量子ドットにおける電子準位(黒丸)と正孔準位(白丸)。実線は式 (2.9) で表されるフィッティング関数を示している。

フトしていることがわかる。この結果は、粒径が小さくなるにつれて閉じ込め効果が大きくなり、正孔の閉じ込めエネルギー $E_h$ が大きくなっていることを反映している。

正孔準位 $V_h$ と吸収ピークエネルギー $E_{abs}$ から、CdSe 量子ドットにおける $V_e$ を求める。1.2 節で述べたように、電子・正孔個別閉じ込めモデルにおける最低励起子状態のエネルギーは式 (1.31) で表され、粒径 1.6–2.4 nm の CdSe 量子ドットにおける電子・正孔間のクーロンエネルギー (第三項と第四項) は、電子と正孔の閉じ込めエネルギーの和 (第二項) と比べて一桁ほど小さい。したがって以下では、計算を簡単にするためクー

ロン相互作用項を無視して議論を進める。第一吸収ピークエネルギーを  $E_{\text{abs}}$ 、電子の閉じ込めエネルギーを  $E_e$ 、正孔の閉じ込めエネルギーを  $E_h$  とすると、 $E_{\text{abs}}$  は次式で与えられる。

$$E_{\text{abs}} = E_g + E_e + E_h \quad (2.4)$$

図 2-33 の模式図から、各試料における CdSe 量子ドットの  $V_e$  の大きさは次式で与えられることがわかる。

$$|V_e| = |V_h| - E_{\text{abs}} \quad (2.5)$$

式 (2.5) にサイクリックボルタンメトリーから得られた  $V_h$  と吸収ピークエネルギー  $E_{\text{abs}}$  を代入し、 $V_e$  を求めた結果を図 2-35 の黒丸で示す。吸収ピークエネルギーが高くなるにつれて（粒径が小さくなるにつれて）、 $V_e$  が高エネルギー側にシフトしていることから、粒径が小さくなるにつれて電子の閉じ込めエネルギー  $E_e$  が大きくなっていることがわかる。なお、図 2-35 に示す電子準位と正孔準位の値はこれまで報告された値とおおよそ一致していた[94]。

任意の粒径における  $V_e$  を求めるために、 $V_e$  の  $E_{\text{abs}}$  依存性を定式化する。CdSe バルク結晶の電子親和力の大きさを  $\chi$  とすると、 $V_e$  は、

$$V_e = -\chi + E_e \quad (2.6)$$

と表される（図 2-32）。さらに、 $E_e$  と  $E_h$  がそれぞれ、

$$E_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (2.7)$$

$$E_h = \frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (2.8)$$

で表されることを考慮すると、 $V_e$  は  $E_{\text{abs}}$  の一次関数である次式で表される。

$$V_e(E_{\text{abs}}) = \frac{m_h}{m_e + m_h} E_{\text{abs}} - \chi - \frac{m_h}{m_e + m_h} E_g \quad (2.9)$$

CdSe バルク結晶における電子の有効質量  $m_e = 0.12 m_0$ [95]、正孔の有効質量  $m_h = 0.9 m_0$ [95]、バンドギャップエネルギー  $E_g = 1.66 \text{ eV}$  [95] を代入し、電子親和力の大きさ  $\chi$  をパラメータとしてフィッティングした結果を図 2-35 に実線で示す。実験結果と計算結果がよく一致していることから、式 (2.9) によって  $E_{\text{abs}}$  に対する  $V_e$  の振る舞いをうまく表現できていることがわかる。実験結果の傾きと  $m_h/(m_e+m_h)$  が一致していることは、今回行ったサイクリックボルタンメトリーの結果や計算過程で用いた仮定がおおよそ妥

当であることを示している。さらに、フィッティングにより得られた電子親和力の大きさ (3.92 eV) は、これまで報告されている CdSe バルク結晶の電子親和力とほとんど一致しており [96]、このことも実験結果や本研究で行った計算が妥当であることを支持している。

式 (2.1) を用いると、CdSe 量子ドットにおける吸収ピークエネルギーを粒径に換算できるため、式 (2.9) で表される  $V_e$  は量子ドットの粒径  $d$  の関数として表現できる。真空準位を基準としたときの  $V_e$  の粒径 ( $d$ ) 依存性を図 2-36 に示す。粒径が小さくなるにつれて  $V_e$  が大きくなる振る舞いは、量子閉じ込め効果が強くなっていることを反映している。この  $V_e$  と XRD の結果 (図 2-28) から得られる積層方向の量子ドット表面間距離  $\Delta x = 1.2$  nm を式 (2.3) に代入し、結合エネルギーの粒径依存性を計算した結果を図 2-37 に示す。なお、 $m_e$  には CdSe バルク結晶における電子の有効質量 ( $0.12 m_0$ ) を代入し、 $A$  と  $V_{\text{well}}$  はフィッティングパラメータとした。実験結果と計算結果がよく一致していることから、電子波動関数のトンネル結合を考慮した式 (2.2) によって、エネルギーシフト量の粒径依存性を説明できることがわかる。実験結果と計算結果が最もよく一致するときの  $V_{\text{well}}$  の値は  $-2.40$  eV であり、密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) に基づいた計算から得られる NAC 分子の LUMO 準位 ( $-0.84$  eV) [97] と比べても小さい値となった。この結果は、量子ドット層間の障壁層に存在する PDDA がポテンシャル障壁を下げる役割を果たしていることを示唆している。近年 Wei らは、LBL 法

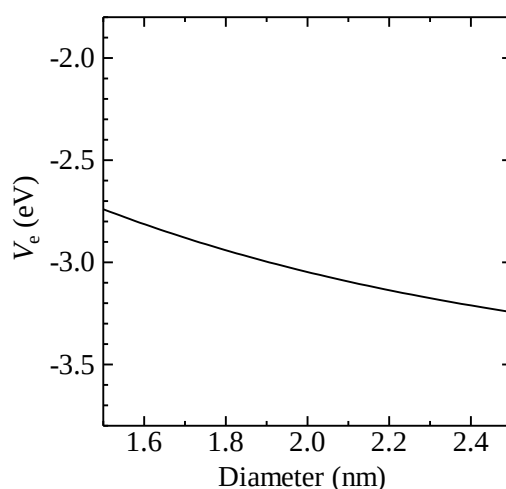


図 2-36 CdSe 量子ドットにおける  $V_e$  の粒径依存性。

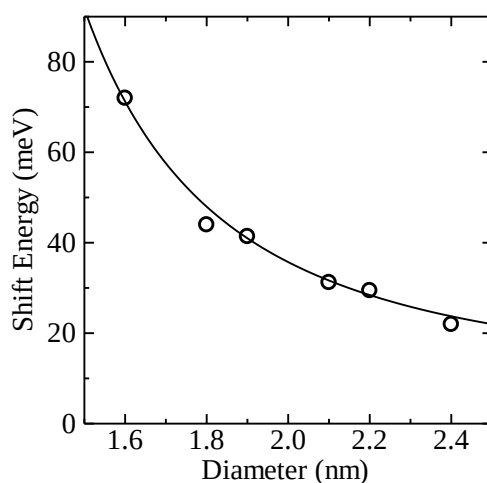


図 2-37 CdSe 量子ドットにおけるエネルギーシフト量の粒径依存性（白丸）と式 (2.2) を用いて計算した結果（実線）。

により作製した金属ナノ粒子や量子ドットの積層構造と金属酸化物のナノ構造で構成される試料において光化学反応を評価し、PDDA などのカチオン性ポリマーの存在が光化学反応を促進することを明らかにした[98, 99]。これは、カチオン性ポリマーの存在によって量子ドット間での電子の輸送が促進されることを反映しており、カチオン性ポリマーが電子を引きつける性質を有していることを示唆している。この電子を引きつける性質はまさに、障壁層のポテンシャル  $V_{\text{well}}$  を下げる役割に対応しており、本研究で作製した CdSe 量子ドット超格子においても PDDA の存在によって量子ドット間のトンネル結合、すなわち量子共鳴が促進されたと考えることができる。

## 2.6 まとめ

水熱合成法により NAC で修飾された CdSe 量子ドットを合成し、サイズが均一で発光効率が最大となるような CdSe 量子ドット前駆体溶液の合成条件を探索した。前駆体溶液の中間 pH 8.5、最終 pH 5、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}] = 0.2 - 0.3$  かつ  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}] = 3 - 6$  のとき、サイズ分布が狭く比較的発光強度が高い CdSe 量子ドットを作製できることを明らかにした。さらに、X 線構造解析の結果から  $[\text{Se}]/[\text{Cd}]$  比 0.1 以下または  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比 9 以上のとき、CdSe/CdS 量子ドットが形成されることを示した。CdS shell が形成されていない CdSe 量子ドットの発光効率は 5 % 以下であり、CdSe/CdS 量子ドットの発光効率は 20 % であ

った。この値は、これまで報告されてきた CdSe/CdS 量子ドット[86]の発光効率と同程度の発光効率であった。

発光効率をさらに向上させるために、CdSe 量子ドット溶液に対して ZnS 量子ドット前駆体溶液の添加とマイクロ波照射による加熱を繰り返し行うことで、CdSe/ZnS core/shell 量子ドットを作製した。ZnS shell の形成に伴い CdSe 量子ドットの表面状態に起因した無輻射再結合過程が抑制されることで、発光効率が劇的に増大し発光減衰プロファイルが長くなる振る舞いが観測された。平均粒径の異なる CdSe 量子ドットを用いた場合にも同様の振る舞いが観測され、どの粒径の CdSe 量子ドットを用いた場合にも高い発光効率が実現された。平均粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドットを用いたとき、CdSe/ZnS 量子ドットの発光効率は最大となり、70%という高い値を示した。この値はこれまで報告された水溶性 CdSe 系量子ドットの中で最も高い値であった[86-88]。

LBL 法により NAC で修飾された CdSe 量子ドットの積層構造を作製した。X 線構造解析の結果から、積層・面内方向ともに CdSe 量子ドットが規則的に配列していることを明らかにした。また、積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトすることから、積層方向の CdSe 量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにした。さらに、量子共鳴による結合エネルギーの大きさを評価するため、1 層の吸収エネルギーからシフトが止まるまでのエネルギーシフト量に着目し、その粒径依存性を調べた。粒径が小さくなるにつれてエネルギーシフト量が大きくなることから、粒径が小さくなるにつれて量子共鳴による結合エネルギーが大きくなることを明らかにした。この結果は、粒径が小さくなるにつれて量子ドット外部への電子波動関数のしみ出しが大きくなり、量子共鳴による結合エネルギーが大きくなったことを反映している。さらに、電子波動関数のトンネル結合に基づいた計算から、エネルギーシフト量の粒径依存性の結果を定量的に説明した。

## 第 3 章 量子ドット超格子における量子共鳴の次元制御

### 3.1 はじめに

量子ドットが規則的に配列した量子ドット周期配列構造において量子共鳴が生じると、電子状態は系全体に広がったミニバンドを形成する。このミニバンドの形成は量子ドット周期配列構造における電荷輸送特性を劇的に向上させるため、量子ドットのデバイス応用に向けて、ミニバンドが形成された量子ドット周期配列構造（量子ドット超格子）の実現及びその物性解明が求められている。しかし、隣接した量子ドット間で量子共鳴を生じさせるためには、量子ドット表面間距離が 2 nm 以下になるまで量子ドット同士を近接させる必要があるため[65]、その試料作製が課題となっている。したがって、量子ドット超格子の物性や機能性はいまだ明らかになっていない。

layer-by-layer (LBL) 法は、短い配位子で覆われた水溶性量子ドットの積層構造を作製するための簡便で有用な手法である。これまで、LBL 法で作製した CdTe 量子ドット積層構造における X 線構造解析の結果から、面内・積層両方向に量子ドットが規則的に配列していることが報告されてきた[65]。またこの手法において、正の帯電性を有するカチオン性ポリマーと負の帯電性を有するアニオン性ポリマーの交互積層で構成されるスペーサー層を使用することで、量子ドット層間の距離を 1 nm の精度で制御できる [57, 65]。これまで、その特長を活かして、量子ドット層間距離を系統的に変えた CdTe 量子ドット bilayer 構造における吸収特性が調べられてきた。そして、吸収ピークエネルギーのシフト量が量子ドット層間距離に対して指数関数的に小さくなることから、積層方向の量子ドット間で電子波動関数の結合、すなわち量子共鳴が生じていることが実証されてきた[65]。

LBL 法で作製した CdTe 量子ドット積層構造においては、積層方向だけでなく面内方向の量子ドット間距離も近接しており、量子共鳴は面内方向にも生じると考えられる [65]。すなわち、CdTe 量子ドットが面内・積層両方向に三次元的に配列した構造においては、三次元的な量子共鳴が生じると考えられる。また、量子ドット単層構造や量子ド

ット層間距離を 2 nm 以上離れた量子ドット積層構造においては、面内方向にのみ二次元の量子共鳴が生じると期待できる（図 3-1）。一方、面内の量子ドット密度が低くなり面内の量子ドット間距離が長くなると、面内方向の量子共鳴は抑制されると考えられる（図 3-1）。そのような面内密度が低い条件、すなわち面内の量子共鳴が生じない条件で量子ドット積層構造を作製すると、積層方向にのみ一次元の量子共鳴が生じることが期待される。そこで本研究では、CdTe 量子ドット超格子において生じる量子共鳴の次元を制御することを目指した。さらに、発光スペクトルの励起エネルギー依存性と発光励起（photoluminescence excitation; PLE）スペクトルの受光エネルギー依存性、発光寿命の温度依存性を調べることで、一次元、二次元、及び三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子において、ミニバンドの形成を確認した。

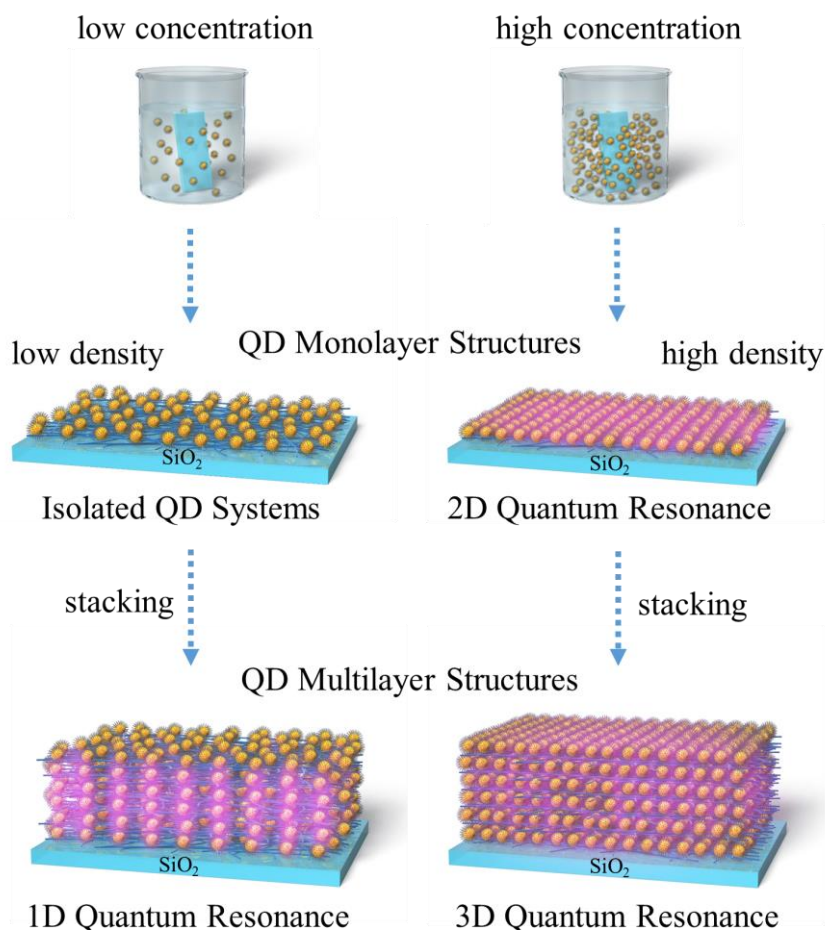


図 3-1 量子ドット単層構造と量子ドット積層構造において一次元、二次元、及び三次元的な量子共鳴が生じる様子を表した模式図。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.



なお、2 章では CdSe や CdSe/ZnS 量子ドットを対象に研究を行ったのに対し、本章では CdTe 量子ドットを対象に研究を行った。その理由は大きく分けて二つある。一つは CdTe 量子ドットが shell 層を有さないまま 70 %以上の高い発光効率を示すためである。2 章でも述べたように、CdSe 量子ドットの発光効率は 5 %以下と低いのに対し、CdTe 量子ドットの発光効率は 70 %以上の高い値をもつ。そのため、CdSe 量子ドットでは無輻射再結合過程の寄与を考慮する必要があるのに対し、CdTe 量子ドットにおいては無輻射再結合過程の影響を大きく抑制できる。また、CdSe/ZnS 量子ドットにおいては、shell 層の存在により波動関数のしみ出しが小さくなることが予想され、結果的に量子共鳴が抑制されると考えられる。一方 CdTe 量子ドットにおいては、量子共鳴を抑制するような shell 層が存在しないため、強い量子共鳴が生じると期待できる。CdTe 量子ドットを用いるもう一つの理由は、ダーク励起子状態とブライト励起子状態のエネルギー差 ( $\Delta_{bd}$ ) の違いである。CdSe 量子ドットや CdSe/ZnS 量子ドットにおいては、 $\Delta_{bd}$  の値が 2–20 meV と比較的大きいため[49, 50]、特に低温領域においてはダーク励起子状態からの発光過程が支配的となる。一方 CdTe 量子ドットの場合は  $\Delta_{bd}$  の値が 2 meV 未満と小さいため[49, 52]、低温においても励起子微細構造の影響を考慮することなく、光物性の温度依存性を解釈することができる。このような理由から本研究では、量子ドット超格子固有の光物性を調べるのに適していると考えられる CdTe 量子ドットを対象に研究を行った。

## 3.2 試料作製と実験方法

水熱合成法により *N*-アセチル-L-システイン (*N*-acetyl-L-cysteine; NAC) で修飾された CdTe 量子ドットを作製した[78, 81]。まず、250 mg の Te 粉末 (高純度化学研究所社製) と 312.5 mg の NaBH<sub>4</sub> (関東化学社製)、6.0 mL の超純水をバイアル瓶に加え密封し、アイスバスで冷却しながら約 8 時間反応させた。溶液中では、化学反応により Te<sup>2-</sup>イオン源として NaHTe が生成され、沈殿物として Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> が生成される。次に、100 mL の超純水に 394 mg の NAC (キシダ化学社製) と 833.5 mg の Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (富士フイルム和光純薬社製) を溶解させ攪拌する。この溶液に 0.2 mM の濃度になるよう調整した NaOH 水溶液を添加して pH 7.0 に調整した後、先に調製した NaHTe 溶液を 1.8 mL 添加

した。最後に、希塩酸を添加することで pH を 5.0 に調整し、CdTe 量子ドット前駆体溶液を完成させた。この前駆体溶液は、 $[\text{Cd}^{2+}\text{モル濃度}] = 20 \text{ mM}$ 、 $\text{Cd}^{2+} : \text{Te}^{2-} : \text{NAC} = 1.0 : 0.3 : 1.2$  となっている。10 mL の前駆体溶液を耐圧密閉容器に入れ、200 °C のオイルバス中で 20 分間加熱することで、NAC で修飾された CdTe 量子ドットを合成した。

ホットソープ法によりオレイン酸 (oleic acid; OA) で修飾された CdTe 量子ドットを作製した[100]。グローブボックス内で、0.0512 g の Te 粉末 (0.40 mmol) を 0.414 g のトリ-n-ブチルホスフィン (tri-n-butylphosphine; TBP) に溶解し、19.94 mL の 1-オクタデセン (1-octadecene; ODE) で希釈することにより、 $\text{Te}^{2-}$  イオン源を作製した。次に、0.0128 g の CdO (0.10 mmol)、0.1138 mL の OA (0.36 mmol)、及び 4.91 mL の ODE を 295°C で 3 つ口フラスコに溶解させ、その溶液に調製した Te イオン源 2.535 mL (0.05 mmol) をすばやく注入した。注入から 1 分後、反応容器をアイスバス中で冷却し反応を停止させた。この溶液を精製するため、4 mL の CdTe 量子ドット溶液とヘキサンとメタノールの混合溶液 8 mL を遠心分離管に加え、10,000 rpm で 5 分間遠心分離した。ODE 相を取り除いた後、同じ手順を 1 回繰り返し、ODE 相の CdTe 量子ドットを 40 mL のアセトンで沈殿させた。この溶液を 10,000 rpm で 10 分間遠心分離した後上澄み溶液を取り除き、4 mL のトルエンに再分散させることで、OA で修飾された CdTe 量子ドット溶液を精製した。すべての合成および精製プロセスは、窒素フロー条件下で行った。

LBL 法により NAC で修飾された CdTe 量子ドットの積層構造を作製した。まず、150°C に加熱したピラニア溶液 (98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  を体積比 7:3 になるよう混合した溶液) に石英基板を浸漬することで親水性処理を行い、基板表面を負に帯電させた。次に、カチオン性ポリマーであるポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) (poly(diallyldimethylammonium chloride); PDDA) 溶液とポリアクリル酸 (poly(acrylic acid); PAA) 水溶液に基板を交互に浸漬することで、基板上に PDDA/(PAA/PDDA)<sub>2</sub> 層を作製した。なおこのプロセスでは、基板を別の溶液に浸漬する前に、超純水で十分洗浄した。PDDA/(PAA/PDDA)<sub>2</sub> 層を堆積させた基板を NAC で修飾された CdTe 量子ドット溶液に浸漬することで、量子ドット単層構造を形成した。さらに、基板を PDPA 溶液と CdTe 量子ドット溶液に交互に浸漬することにより、量子ドット積層構造を作製した。

透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy; TEM) 及び走査型透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscopy; STEM) により量子ドット単層構造の像観察

をするため、カーボン支持膜付 Cu グリッド ELS-C10 Cu100P (応研商事社製) 上に CdTe 量子ドット単層構造を形成させた。プラズマ処理によりグリッドの表面を親水化し、その後 PDDA 溶液、PAA 溶液、及び量子ドット溶液を先程と同じ順序でグリッドにドロップキャストすることにより、グリッド上に PDDA/(PAA/PDDA)<sub>2</sub>/CdTe 量子ドット層を形成させた。なおこのプロセスでは、異なる種類の溶液をドロップキャストする前に、グリッドを超純水で洗浄した。

吸収スペクトルは分光光度計 (日本分光社製、V-650、波長分解能 0.2 nm) を使用して測定した。発光スペクトル及び PLE スペクトルは分光蛍光光度計 (日本分光社製、FP-8300、波長分解能 0.5 nm) を使用して測定した。発光量子効率の測定には積分球ユニット (日本分光社製、ILF-835) を使用した。発光減衰プロファイルの測定には、波長 405 nm、パルス幅 50 ps、繰り返し周波数 125 kHz のレーザーダイオード (PicoQuant 社製、LDH-P-C-405) を励起光源として使用した。発光減衰プロファイルは、イメージング分光器 (浜松ホトニクス社製、C5094) とストリークスコープ (浜松ホトニクス社製、C4334) を使用して測定した。X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) パターンは、Cu K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.154$  nm) を X 線源として用い、SmartLab (Rigaku 社製) を用いて測定した。量子ドットの STEM 像観察は、Talos (Thermo Fisher Scientific 社製、加速電圧 200 kV) を用いて行い、TEM 像観察には JEM-2100F/SP (日本電子社製、加速電圧 200 kV) を使用した。

### 3.3 量子ドット単層構造における二次元の量子共鳴

水熱合成法により作製した CdTe 量子ドットの粒径を評価するために、TEM 測定を行った。CdTe 量子ドットの TEM 像を図 3-2 に、TEM 像から粒子の直径を見積もることので得られたサイズヒストグラムを図 3-3 に示す。曲線はガウス関数でフィッティングした結果であり、この結果から粒径  $3.4 \pm 0.3$  nm のサイズ分布の狭い CdTe 量子ドットが作製できていることがわかる。

使用する量子ドット溶液の濃度を変えて作製した CdTe 量子ドット単層構造の吸収スペクトルを図 3-4 に示す。すべての試料において観測される 2.2 eV 付近のピーク構造は、CdTe 量子ドット単層構造における第一励起子状態による光吸収を反映している。

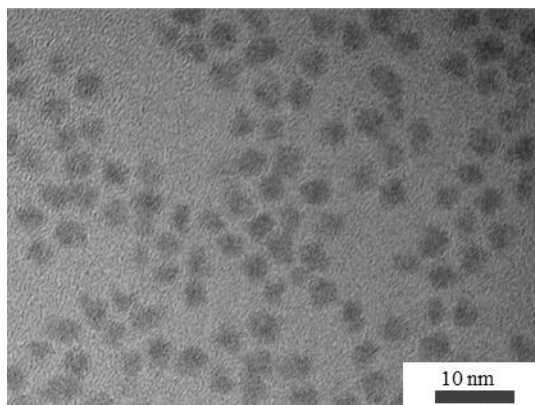


図 3-2 CdTe 量子ドットの TEM 像。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

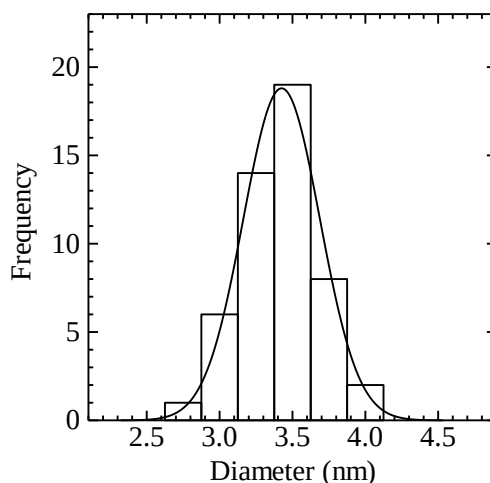


図 3-3 CdTe 量子ドットのサイズヒストグラム。曲線はガウス関数でフィッティングした結果を示している。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

なお、光路長 10 mm のセルを用いて測定した量子ドット溶液における第一吸収ピークの光学密度 (optical density; OD) を  $OD_{sol}$  と定義し、量子ドット溶液の濃度を表す指標として用いた。図 3-4 から、 $OD_{sol}$  の値が大きくなるにつれて単層構造の吸強強度が高くなっていることがわかる。量子ドット溶液の濃度と単層構造の吸収強度の関係を明らかにするために、量子ドット単層構造における第一吸収ピークの光学密度 ( $OD_{mono}$ ) を  $OD_{sol}$  に対してプロットした (図 3-5)。量子ドット溶液の濃度が低い領域 ( $OD_{sol} < 0.15$ ) においては、 $OD_{sol}$  に対して  $OD_{mono}$  が線形的に増加していることから、溶液濃度により面内の量子ドット密度を制御できることが示唆される。一方、量子ドット溶液の濃度が高い領域 ( $OD_{sol} > 0.15$ ) においては、 $OD_{sol}$  に依らず  $OD_{mono}$  が一定となり飽和傾向を

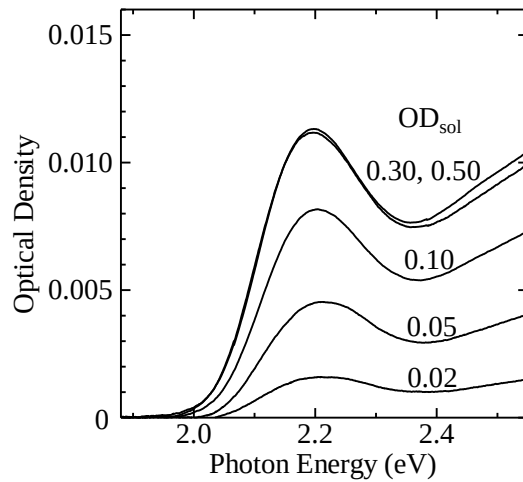


図 3-4 量子ドット溶液の濃度 ( $OD_{sol}$ ) を変えて作製した CdTe 量子ドット単層構造における吸収スペクトル。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

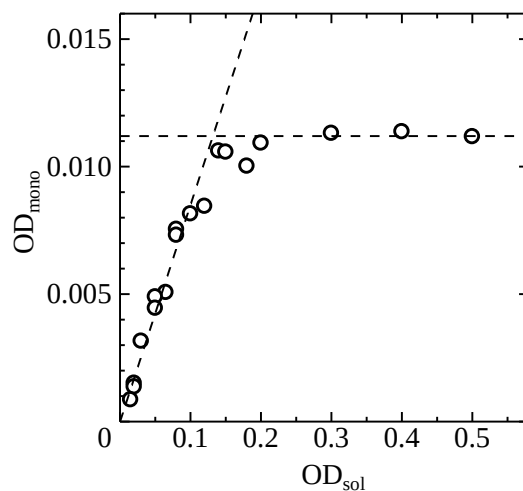


図 3-5 量子ドット単層構造の作製に用いる量子ドット溶液の濃度 ( $OD_{sol}$ ) と作製した量子ドット単層構造における第一吸収ピークの光学密度 ( $OD_{mono}$ ) の相関。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

示すことがわかる。これは、高い濃度の溶液を用いた場合、面内の量子ドットが面内に密に吸着し、それ以上量子ドットが吸着できなくなることを表している。

単層構造の吸収ピークエネルギーの  $OD_{mono}$  依存性を図 3-6 に示す。量子ドット単層構造の面内密度が低い場合 ( $OD_{mono} < 0.005$ )、単層構造の吸収ピークエネルギーはほぼ一定であり、量子ドットがランダムに分散した溶液試料の吸収ピークエネルギーと一致する。これは、面内の量子ドット間で量子共鳴が生じず、孤立した個々の量子ドットの吸収特性が観測されていることを示唆している。一方、面内の量子ドット密度が高い場

合 ( $OD_{\text{mono}} > 0.005$ )、吸収ピークは面内の量子ドット密度の増加に伴い低エネルギー側にシフトする。この低エネルギーシフトは、隣接する量子ドット間で量子共鳴が生じていることを示唆している。

$OD_{\text{sol}} = 0.15$  の溶液を用いて作製した面内の量子ドット密度が高い量子ドット単層構造における In-plane XRD 測定の結果を図 3-7 に示す。 $2\theta = 2.3^\circ$ の角度に構造が観測されることから、面内方向に約 3.9 nm の周期間隔で量子ドットが配列していることがわかる。今回使用している CdTe 量子ドットの平均直径は 3.4 nm であるため、平均的な量子

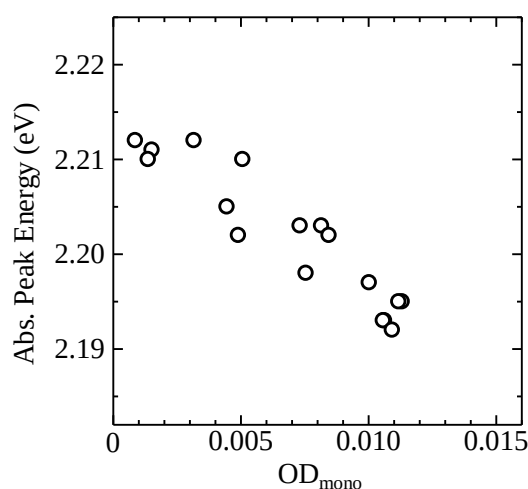


図 3-6 量子ドット単層構造における第一吸収ピークの光学密度 ( $OD_{\text{mono}}$ ) と吸収ピークエネルギーの相関。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

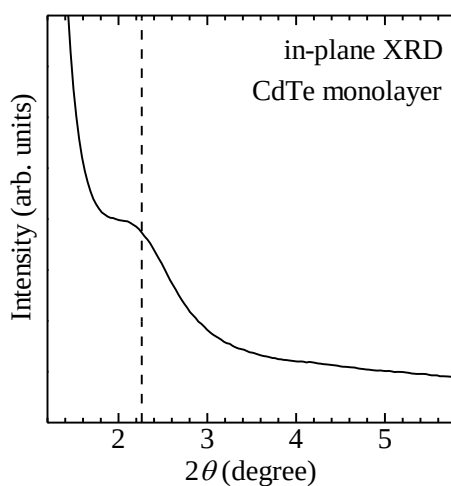


図 3-7  $OD_{\text{sol}} = 0.15$  の溶液を用いて作製した量子ドット単層構造における In-plane XRD パターン。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

ドット表面間距離は約 0.5 nm と推定される。Kim らは、量子ドット層間距離を系統的に変えた CdTe 量子ドット bilayer 構造における吸収特性の結果から、量子ドット間で生じる量子共鳴が量子ドット表面間距離に対して指数関数的に弱くなることを実証している[65]。そして、量子ドット表面間距離が 2 nm より長くなる場合、吸収ピークエネルギーはほとんどシフトせず、量子ドット間で量子共鳴が生じないことを明らかにしている[65]。今回 XRD から見積もられる面内方向の量子ドット表面間距離は 0.5 nm であり、これは量子共鳴が十分生じるような短い距離である。したがって、図 3-6 で観測された吸収ピークの低エネルギーシフトは面内方向の量子ドット間で生じる量子共鳴に起因していると考えられる。以上の結果から、面内の量子ドット密度が高い量子ドット単層構造において、量子ドットが面内方向に規則的に配列していること及び面内の量子共鳴が生じていることが明らかになり、二次元の量子ドット超格子を実現できていることが示された。また、二次元の量子共鳴による結合エネルギーを  $\Delta E_{\text{in-plane}}$  と定義すると、図 3-6 の結果から  $\Delta E_{\text{in-plane}} = 19 \text{ meV}$  と求まった。

隣接する量子ドット間で生じる量子共鳴の強さは、量子ドット間距離に大きく依存する[41, 65]。そのため、量子ドット単層構造において生じる面内方向の量子共鳴を制御するためには、面内方向の量子ドット間距離を 1 nm 精度で制御する必要がある。そこで、量子ドット単層構造における面内方向の量子ドット間距離を明らかにするために、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による像観察を行う。図 3-8 (a)と図 3-8 (b)は、面内の量子共鳴が生じない条件 ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.02$ ) と量子共鳴が生じる条件 ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.15$ ) で作製した量子ドット単層構造の STEM 像である。この像から量子ドット中心間距離を求めるために、図 3-8 (a)の挿入図に示すような方法で量子ドット中心間距離を 120 個測定した結果を図 3-9(a)と図 3-9 (b)のヒストグラムに示す。このヒストグラムから得られる平均的な量子ドット中心間距離は、それぞれ 5.6 nm ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.02$ )、3.9 nm ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.15$ ) であり、使用する量子ドット溶液の濃度を変えることで隣接する量子ドット間の距離が大きく変化することがわかる。また、ヒストグラムから得られる平均的な量子ドット中心間距離の分散は  $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.15$  よりも  $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.02$  の方が大きく、前者と比較して後者では量子ドットがランダムに分散していることがわかる。本研究で使用している量子ドットの平均直径は 3.4 nm なので、平均的な表面間距離はそれぞれ 2.2 nm ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.02$ )、0.5 nm ( $\text{OD}_{\text{sol}} = 0.15$ ) と推定できる。この結果は、使用する量子ドット溶液の濃度によ

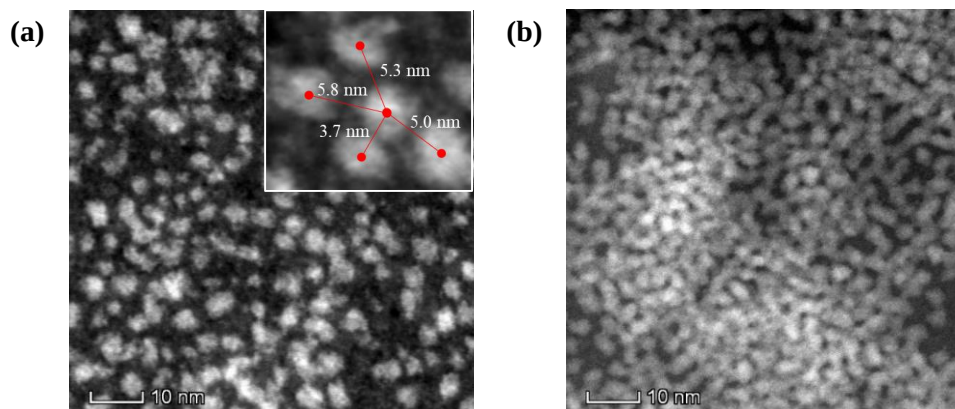


図 3-8 (a)  $OD_{sol} = 0.02$  と (b)  $OD_{sol} = 0.15$  の条件で作製した量子ドット単層構造における STEM 像。挿入図に示すような手法で量子ドット中心間距離を見積もった。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

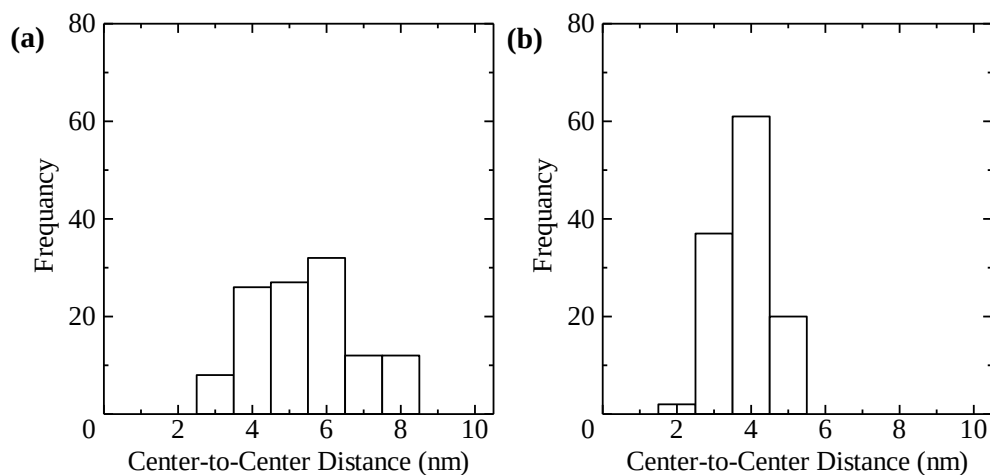


図 3-9 (a)  $OD_{sol} = 0.02$  と (b)  $OD_{sol} = 0.15$  の条件で作製した量子ドット単層構造における量子ドット中心間距離のヒストグラム。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

って面内方向の量子ドット表面間距離が変化することを示す直接的な証拠であり、溶液濃度によって面内方向の量子共鳴を制御できることを示唆している。これまで示した量子ドット単層構造の吸収特性（図 3-4ー図 3-6）及び構造解析の結果（図 3-7ー図 3-9）から、面内の量子ドット密度を制御することで、量子共鳴が生じない量子ドット孤立系と、面内方向に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を作製できることを明らかにした。



### 3.4 量子ドット積層構造における一次元及び三次元の量子共鳴

面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) で作製した量子ドット積層構造と面内の量子共鳴が生じる条件 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) で作製した量子ドット積層構造の吸収特性について述べる。 $OD_{sol} = 0.02$ 、 $0.20$  の溶液を用いて量子ドットを1層から5層まで積層した試料の吸収スペクトルを図 3-10 (a)と図 3-10 (b)に示す。積層数 ( $n$ ) に対する第一吸収ピークの光学密度 ( $OD_{multi}$ ) に着目すると (図 3-11)、 $OD_{multi}$  が積層数に対して線形的に増加していることがわかる。これは、各層における量子ドットがほぼ同じ面内密度で積層されていることを表している。また、使用する溶液の濃度によって傾きが異なるのは、

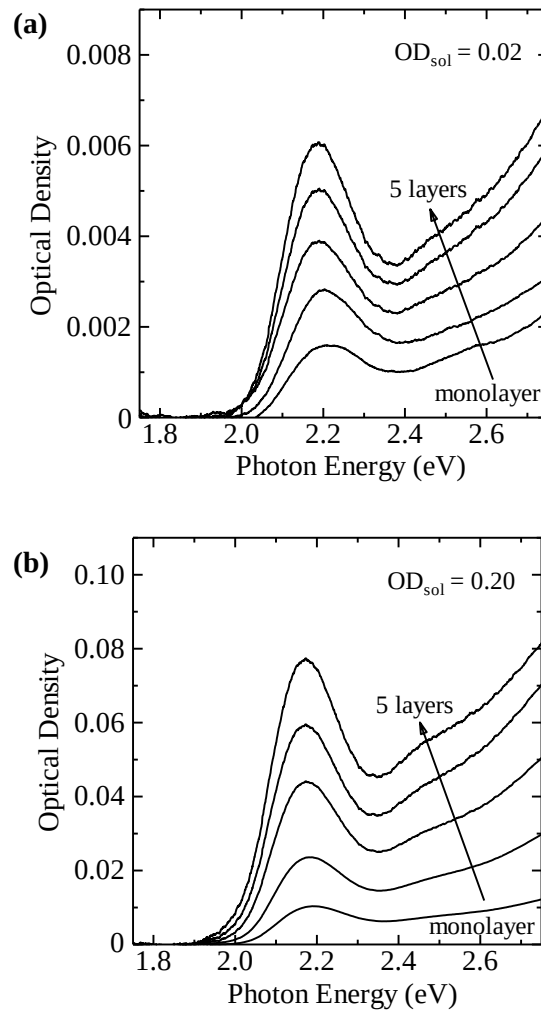


図 3-10 (a)  $OD_{sol} = 0.02$  と (b)  $OD_{sol} = 0.20$  の条件で作製した量子ドット積層構造における吸収スペクトルの積層数 ( $n$ ) 依存性。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

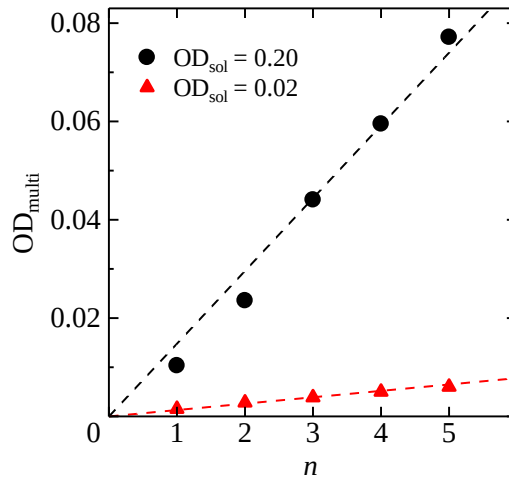


図 3-11  $OD_{sol} = 0.02$  (赤三角) と  $OD_{sol} = 0.20$  (黒丸) の条件で作製した量子ドット積層構造における第一吸収ピークの光学密度 ( $OD_{multi}$ ) の積層数 ( $n$ ) 依存性。

Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

積層構造における面内の量子ドット密度の違いを反映している。

積層数 ( $n$ ) に対する量子ドット積層構造の吸収ピークエネルギーを図 3-12 に示す。面内の量子共鳴が生じる条件 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) で作製した試料の結果 (黒丸) に着目すると、積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、積層方向の量子ドット間で量子共鳴が生じ、結合エネルギー分だけ固有エネルギーが低くなったことを表している。面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) で作製した試料の結果 (赤三角) に着目すると、面内の量子共鳴が生じる試料 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) の結果 (黒丸) と同様に、積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、面内の量子ドット密度が低い試料においても、積層方向の量子共鳴が生じていることを示唆している。また、面内の量子共鳴が生じない条件で作製した試料の吸収ピークが、面内の量子共鳴が生じる条件で作製した試料の吸収ピークよりも高エネルギー側に観測されているのは、面内方向に生じる量子共鳴の有無によるものだと考えられる。量子ドット単層構造の吸収ピークとシフトが止まる  $n = 5$  の積層構造における吸収ピークのエネルギー差を  $\Delta E_{stacking}$  と定義すると、面内の量子ドット密度が低い試料における  $\Delta E_{stacking}$  は 22 meV、面内の量子ドット密度が高い試料においては 20 meV であり、ほとんど同じ値をとることがわかる。

面内の量子ドット密度が低い条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) と高い条件 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) で量子

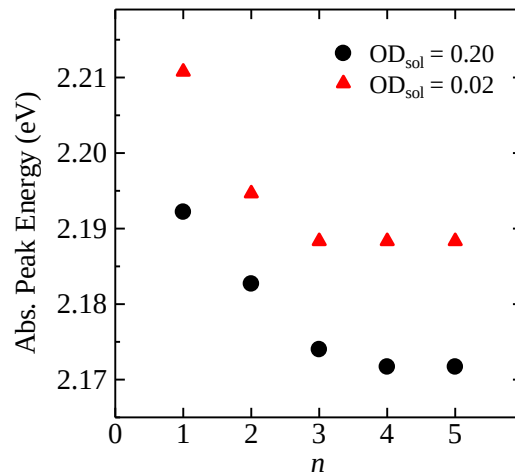


図 3-12 OD<sub>sol</sub> = 0.02 (赤三角) と OD<sub>sol</sub> = 0.20 (黒丸) の条件で作製した量子ドット積層構造における吸収ピークエネルギーの積層数 ( $n$ ) 依存性。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

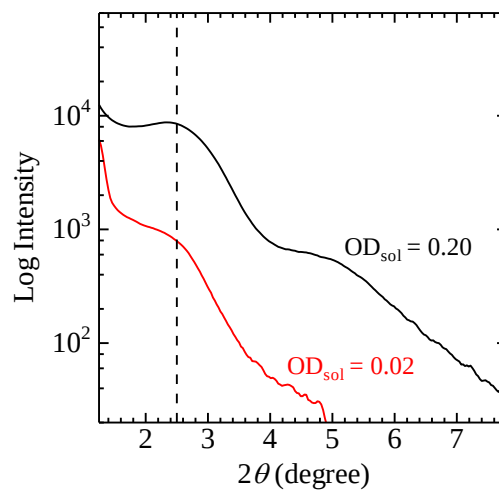


図 3-13 OD<sub>sol</sub> = 0.02 (赤実線) と OD<sub>sol</sub> = 0.20 (黒実線) の条件で量子ドットを 30 層積層した試料において測定した out-of-plane XRD パターン。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

ドットを 30 層積層した試料において測定した out-of-plane XRD の結果を図 3-13 に示す。どちらの試料においても、 $2\theta = 2.5^\circ$  のほぼ同じ角度に構造が観測されており、積層方向に約 3.5 nm の周期性を有することがわかる。この回折角の一致は、面内の量子ドット密度に関係なく、量子ドットが積層方向に同じ周期間隔で配列していることを表している。すなわちこの結果は、面内の量子ドット密度が低い条件でも量子ドットが積層方向に規則的に配列していることを示唆している。

図 3-12 と図 3-13 から、面内の量子ドット密度が低い条件で積層した試料においても、

面内の量子ドット密度が高い条件で積層した試料と同様に、量子ドットが積層方向に配列しており、積層方向の量子共鳴が生じていることがわかる。したがって、面内の量子共鳴が生じない条件で積層した量子ドット積層構造においては、積層方向にのみ一次元的な量子共鳴が生じていることがわかる。また、面内の量子ドット密度が高い条件で積層した試料においては、面内・積層両方向の量子共鳴、すなわち三次元的な量子共鳴が生じていると考えられる。3.3 節では、面内の量子ドット密度が高い条件で作製した量子ドット単層構造において面内方向に二次元的な量子共鳴が生じることを示した。このことから、LBL 法に用いる量子ドット溶液の濃度と積層数を変えることによって、量子共鳴の次元を制御できることを明らかにした。

量子共鳴による吸収ピークのエネルギーシフト量を図 3-14 に模式的に示す。図 3-6 に示したように、面内方向の量子共鳴によるエネルギーシフトである  $\Delta E_{\text{in-plane}}$  は 19 meV である。さらに、図 3-12 で説明したように、面内の量子ドット密度が低い試料と高い試料における積層方向の量子共鳴によるエネルギーシフト量  $\Delta E_{\text{stacking}}$  は、それぞれ 22 meV および 20 meV である。また、量子ドット孤立系と三次元量子ドット超格子の吸収エネルギーの差は 39 meV であり、この値は積層方向と面内方向の量子共鳴による結合エネルギーの和に相当する。なお、積層方向に生じる一次元の量子共鳴による吸収ピー

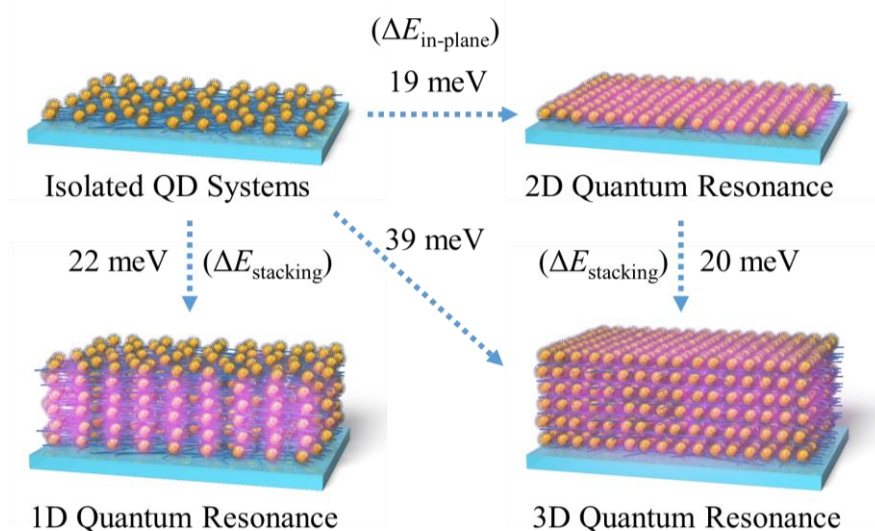


図 3-14 一次元、二次元、及び三次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子における吸収ピークエネルギーのシフト量を示した模式図。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

クのシフト量 ( $\Delta E_{\text{stacking}}$ ) は、面内方向に生じる二次元の量子共鳴によるシフト量 ( $\Delta E_{\text{in-plane}}$ ) よりも 1–3 meV ほど大きかった。

系の次元が三次元、二次元、一次元、ゼロ次元と低くなるにつれて、量子閉じ込め効果が大きくなるため、閉じ込めエネルギーの分だけ高い固有エネルギーをもつようになる。したがって量子ドット超格子においては、一次元、二次元、三次元の順で量子共鳴による結合エネルギーが大きくなると予想される。しかし本研究では、一次元の量子共鳴による結合エネルギーのほうが二次元の量子共鳴による結合エネルギーよりもやや大きくなっており、予想とは逆の結果が観測された。これは、LBL 法により作製される量子ドット超格子において、積層方向と面内方向における量子ドット間距離や障壁ポテンシャルの高さが異なっていることが原因だと考えられる。LBL 法により作製した量子ドット超格子においては、面内方向の量子ドット間で生じる配位子 NAC の静電反発により、面内方向の量子ドット間距離 ( $\sim 3.9$  nm) が積層方向の量子ドット間距離 ( $\sim 3.5$  nm) よりも長い。したがって、面内方向の量子共鳴よりも積層方向の量子共鳴が強くなると考えられる。また、積層方向の量子ドット間にはカチオン性ポリマーである PDDA が存在し、面内方向の量子ドット間には PDDA が存在しない。2.5 節で述べたように、PDDA は電子を引きつけポテンシャル障壁を下げる役割を果たすと考えられるため[98, 99]、その効果によって積層方向の量子共鳴が面内方向の量子共鳴よりも強くなると考えられる。以上のことから、LBL 法で作製した量子ドット超格子においては積層方向と面内方向で量子ドット間距離や障壁ポテンシャルが異なっており、その異方性によって  $\Delta E_{\text{stacking}}$  が  $\Delta E_{\text{in-plane}}$  よりも少し大きくなったと考えられる。

### 3.5 量子ドット超格子におけるミニバンドの形成

量子ドット超格子におけるミニバンドの形成を評価するため、LBL 法により作製した量子ドット超格子における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を調べた。なお比較のために、量子ドット間の相互作用が生じない溶液試料についても同様の測定を行った。図 3-15 に示す CdTe 量子ドット溶液における発光スペクトルの励起エネルギー依存性から、矢印で示す励起エネルギーが高くなるにつれて、発光ピークが高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、

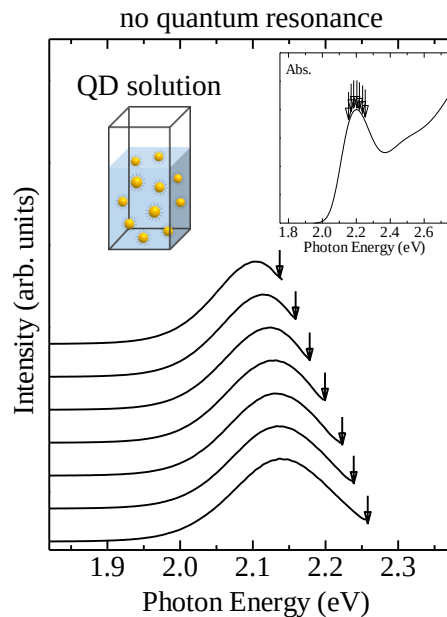


図 3-15 量子ドット分散溶液における発光スペクトルの励起エネルギー依存性。挿入図は吸収スペクトルを示しており、矢印は励起エネルギーを表している。

Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

典型的なサイズ選択分光法の結果に対応している[60, 69, 101]。半導体量子ドットの吸収・発光スペクトルは通常、量子ドットのサイズ分布により不均一広がりをもつ。そのため低いエネルギーの光で励起した場合、比較的大きな量子ドットが選択的に励起され、発光ピークが低エネルギー側に観測される。すなわち、図 3-15 に示す量子ドット分散溶液の結果は、励起エネルギーと共鳴する特定のサイズの量子ドットが選択的に励起されることに起因している。

一次元、二次元、及び三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子において、発光スペクトルの励起エネルギー依存性を測定した結果を図 3-16 (a)–(c)に示す。量子ドット溶液の結果とは対照的に、発光エネルギーは励起エネルギーに依存せず一定であり、いずれの量子ドット超格子においても発光ピークのシフトは観測されなかった。すなわち、量子ドット溶液で観測されていた光学特性のサイズ選択性が量子ドット超格子においては観測されない。量子ドット溶液と量子ドット超格子における PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を図 3-17 (a)–(d)に示す。挿入図は各試料の発光スペクトルであり、矢印は受光エネルギーを表している。発光スペクトルと同様に、受光エネルギーが高くなるにつれて、量子ドット溶液における PLE ピークエネルギーが高くなる振る舞いが

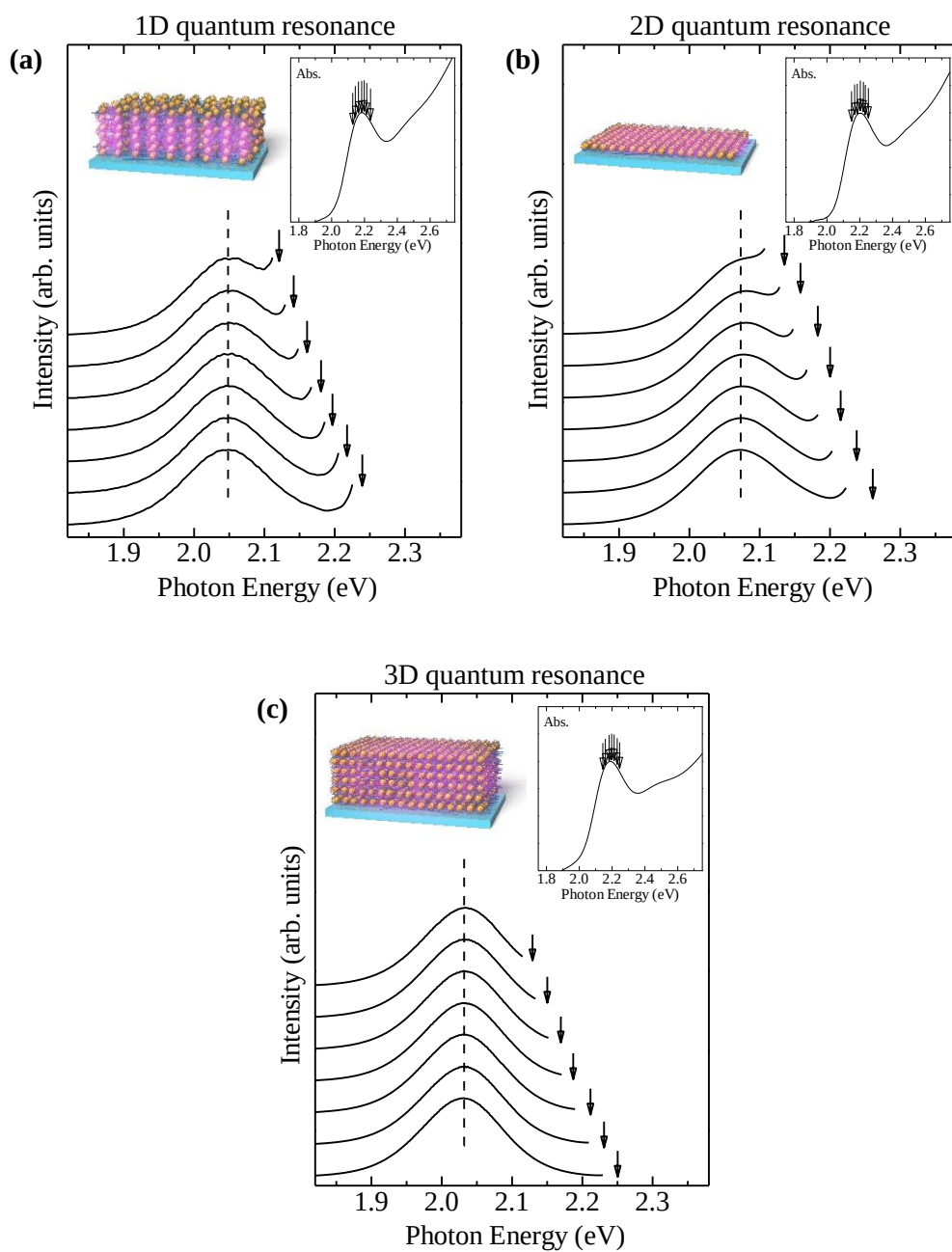


図 3-16 (a)一次元、(b)二次元及び(c)三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子における発光スペクトルの励起エネルギー依存性。挿入図は各試料の吸収スペクトルを示しており、矢印は励起エネルギーを表している。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

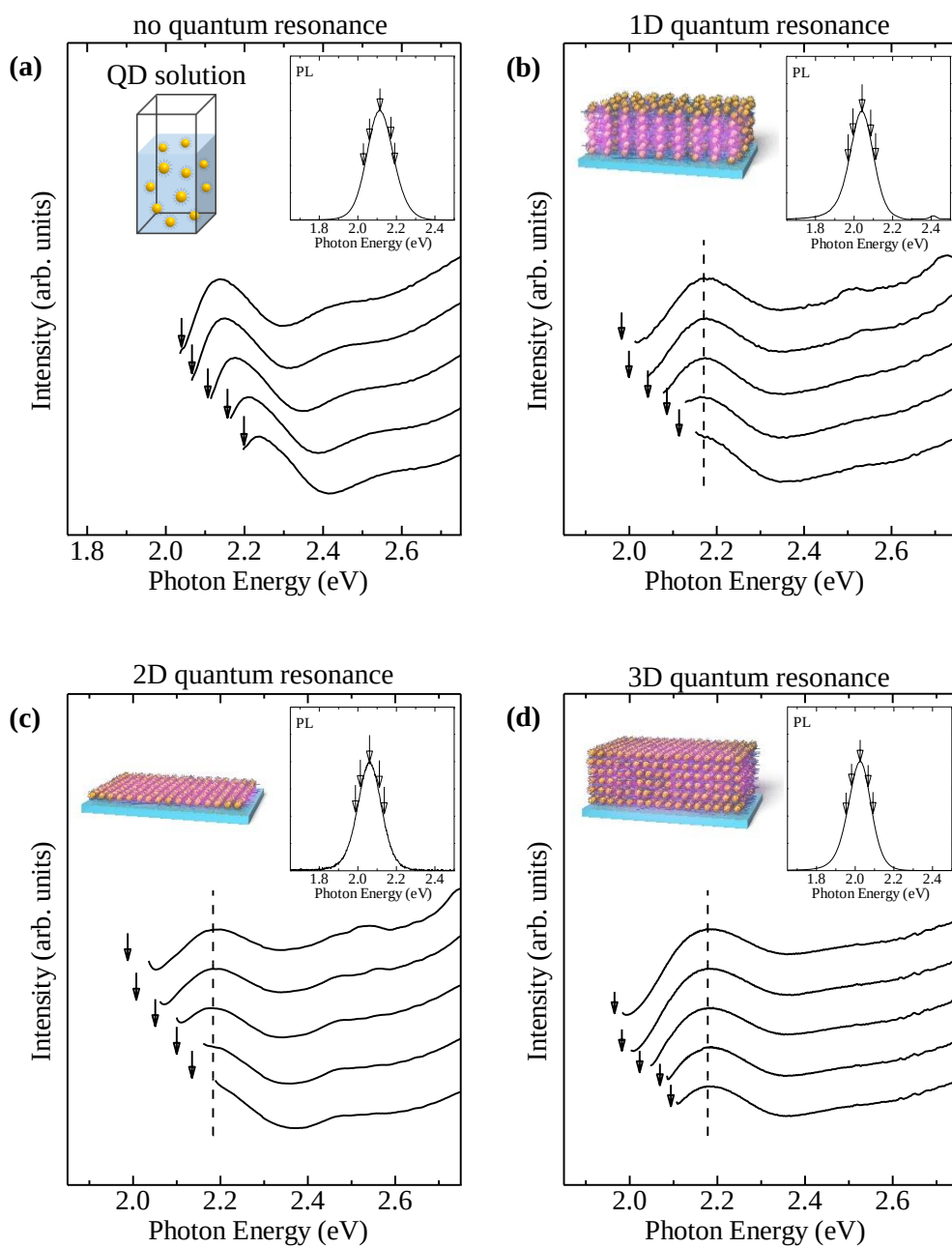


図 3-17 (a)CdTe 量子ドット分散溶液と(b)一次元、(c)二次元及び(d)三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子における PLE スペクトルの励起エネルギー依存性。挿入図は各試料の発光スペクトルを示しており、矢印は受光エネルギーを表している。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.



観測された（図 3-17 (a)）。これもサイズ選択分光法の典型的な結果である[60, 69, 101]。図 3-17 (b)–(d)は一次元、二次元、および三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子における PLE スペクトルの受光エネルギー依存性である。受光エネルギーが変化しても量子ドット超格子における PLE ピークエネルギーがシフトしていないことから、量子ドット分散溶液において観測されていたサイズ選択性が量子ドット超格子において消失していることがわかる。発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性において観測されたサイズ選択性の消失は、量子ドット超格子において結合電子状態、すなわちミニバンドが形成されていることを示唆している。

量子ドット間の量子共鳴が生じない試料ではサイズ選択性が観測されることを確認するために、オレイン酸（oleic acid; OA）で修飾された CdTe 量子ドットを配列させた構造を作製し、発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を測定した。以下では、NAC で修飾された CdTe 量子ドットと OA で修飾された CdTe 量子ドットを区別するため、OA で修飾された CdTe 量子ドットを OA-CdTe 量子ドットと呼ぶ。OA-CdTe 量子ドットをグリッド上にドロップキャストして作製した OA-CdTe 量子ドット周期配列構造の TEM 像を図 3-18 に示す。平均的な量子ドット表面間距離は 2.8 nm と十分離れており、この試料において量子共鳴は生じないと考えられる。OA-CdTe 量子ドットがトルエン中に分散した溶液試料において発光スペクトルの励起エネルギー依存性を調べた結果を図 3-19 に示す。NAC で修飾された CdTe 量子ドット溶液の結果（図 3-15）と同様に、励起エネルギーが高くなるにつれて発光ピークが高エネルギー側にシフトしており、サイズ選択性が明確に観測されていることがわ

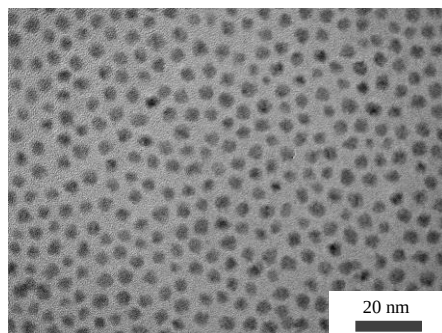


図 3-18 OA で修飾された CdTe 量子ドットをドロップキャストした試料の TEM 像。

Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

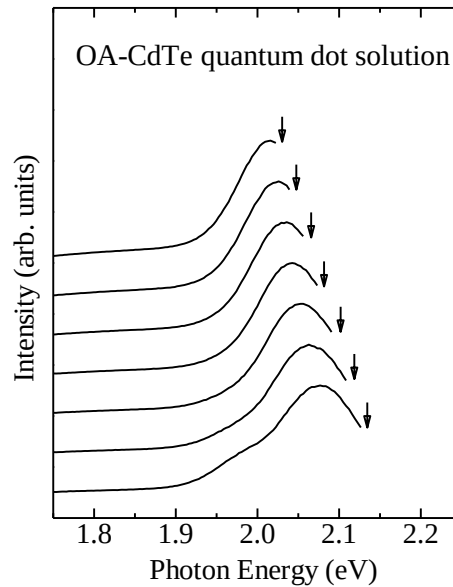


図 3-19 OA で修飾された CdTe 量子ドットがトルエン中に分散した溶液試料における発光スペクトルの励起エネルギー依存性。矢印は励起エネルギーを表している。

Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

かる。OA-CdTe 量子ドットを石英基板上に配列させた構造における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を図 3-20 (a)と図 3-20 (b)にそれぞれ示す。励起エネルギーや受光エネルギーが高くなるにつれて、発光ピーク及び PLE ピークが高エネルギー側にシフトしており、サイズ選択性が明確に観測される。量子ドット周期配列構造における発光スペクトルの励起エネルギー依存性は Miyazaki らによっても報告されており[60]、量子ドット表面間距離が 2.7 nm の CdSe/ZnS 量子ドット周期配列構造において、OA-CdTe 量子ドットの場合同様、光学特性のサイズ選択性が観測されている。以上のことから、量子ドット間の量子共鳴が生じていない量子ドット周期配列構造においては、光学特性のサイズ選択性が観測されることがわかる。これは、LBL 法により作製した CdTe 量子ドット超格子において得られた結果（図 3-16、図 3-17）とは対照的な結果である。したがって、本研究で観測されたサイズ選択性の消失は、量子共鳴が生じていることの明確な証拠であり、量子ドット超格子において結合電子状態（ミニバンド）が形成されていることを示唆している。

これまで、量子細線や MBE 法により作製される InAs 量子ドット一次元超格子などの一次元系試料において、輻射再結合寿命が温度 ( $T$ ) に依存し、 $T^{0.5}$  に比例することが

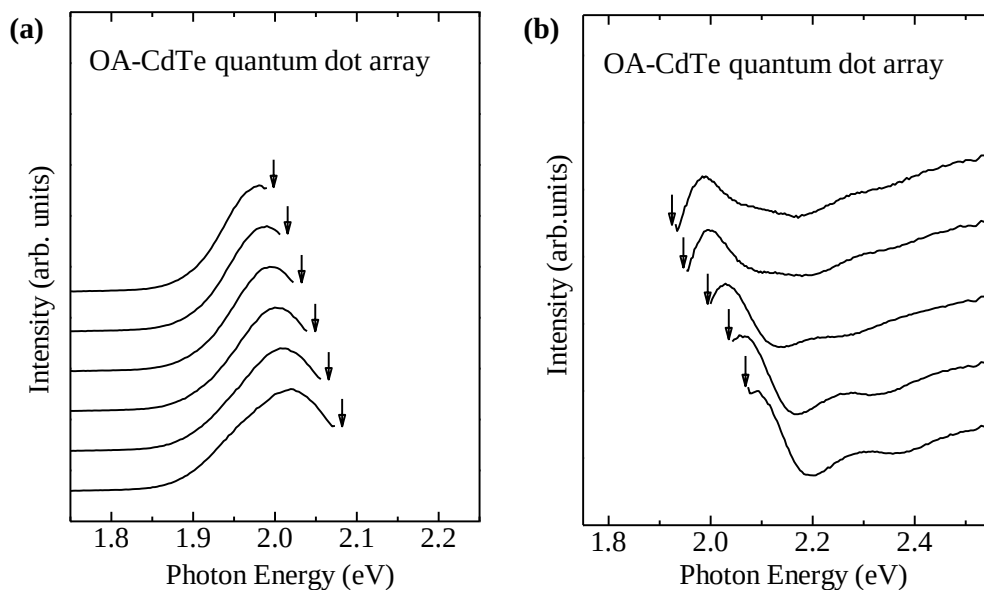


図 3-20 OA で修飾された CdTe 量子ドット周期配列構造における(a)発光スペクトルの励起エネルギー依存性及び(b)PLE スペクトルの受光エネルギー依存性。矢印は励起エネルギー及び受光エネルギーを表している。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

理論的及び実験的に報告されている[102-104]。本研究では、面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) で作製した量子ドット積層構造において、発光減衰プロファイルの温度依存性を調べ、一次元のミニバンドが形成されていることを実証する。80 K、180 K、および 250 K で測定された一次元の量子ドット超格子における発光減衰プロファイルを図 3-21 に点線で示す。なおこの測定においては、ミニバンドが形成されているエネルギー領域で受光した発光減衰プロファイルの温度依存性を調べるために、発光スペクトルの高エネルギー側で発光強度がピーク強度の 0.1 倍となるエネルギーを受光エネルギーとして定めた。ミニバンドが形成されているエネルギー領域についての詳細は 4.4 節で述べる。図 3-21 の結果から、温度が高くなるにつれて発光減衰プロファイルが長くなっていることがわかる。CdTe 量子ドットがフィルムに分散した量子ドット分散試料における発光寿命は温度に依存しないことから[52]、図 3-21 に示す発光減衰プロファイルの温度依存性は量子ドット超格子特有の振る舞いであると考えられる。発光減衰プロファイルを定量的に評価するために、三つの単一指数関数の和で表される関数 (式 (3.1)) を用いて解析を行った。

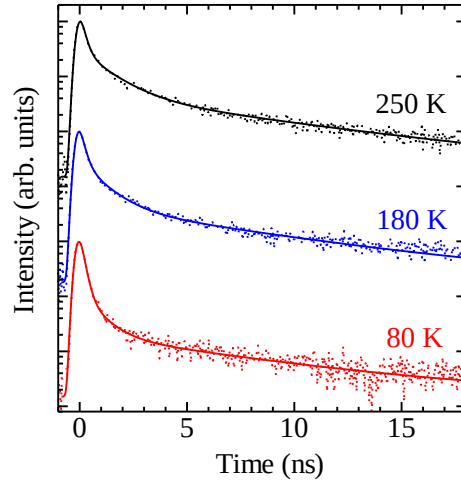


図 3-21 面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) で作製した量子ドット積層構造において、80 K、180 K、250 K で測定した発光減衰プロファイル（点線）と式 (3.2) を用いて計算したフィッティング関数（実線）。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (3.1)$$

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  は各成分の相対的な重み ( $A_1 + A_2 + A_3 = 1$ ) を表している。図 3-21 の実線は、装置応答関数  $I_{RF}(t)$  と式 (3.1) で与えられる  $I(t)$  の畳み込み積分（式 (3.2)）によって実験結果をフィッティングした結果である。

$$I_{conv}(t) = \int I_{RF}(\tau) I(t - \tau) d\tau \quad (3.2)$$

実験結果と計算結果が最もよく一致するときのフィッティングパラメータから、式 (3.3) より平均発光寿命を求めた。

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2 + A_3 \tau_3^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 + A_3 \tau_3} \quad (3.3)$$

図 3-22 は平均発光寿命の温度依存性であり、80 K から 250 K までの温度領域において温度上昇とともに発光寿命が  $T^{0.5}$  に比例して長くなっていることがわかる。この発光寿命の  $T^{0.5}$  依存性は、量子ドット超格子において一次元のミニバンドが形成されていることを示している。なお、250 K 以上の温度で温度上昇とともに発光寿命が短くなるのは、無輻射再結合過程の寄与によるものだと考えられる。

Akiyama らは、一次元系である量子細線と二次元系である量子井戸において、発光寿

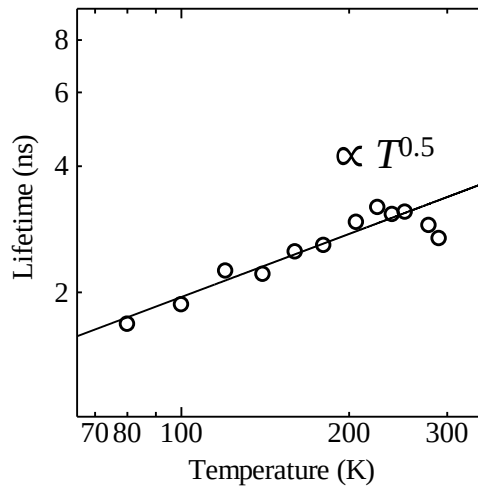


図 3-22 面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) で作製した量子ドット積層構造における平均発光寿命の温度依存性 (白丸)。実線は  $T^{0.5}$  依存性を示す。

Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

命がそれぞれ  $T^{0.5}$  と  $T^{1.0}$  に比例することを理論と実験の両面から明らかにしており、発光寿命の温度依存性が系の次元に依存することを報告している[103]。量子ドット超格子における量子共鳴の次元と発光寿命の温度依存性との相関を明らかにするために、一次元の量子共鳴が生じている量子ドット超格子と同様に、二次元及び三次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子において発光寿命の温度依存性を調べた結果を図 3-23 (a)と図 3-23 (b)に示す。二次元系における発光寿命が  $T^{1.0}$  に比例していることから、二次元的なミニバンドが形成されていることが示唆される。さらに、三次元系における発光寿命が  $T^{1.5}$  に比例していることから、三次元的なミニバンドが形成されていることが示唆される。以上の結果から、LBL 法により作製した CdTe 量子ドット超格子において、ミニバンドが形成されていることを明らかにした。

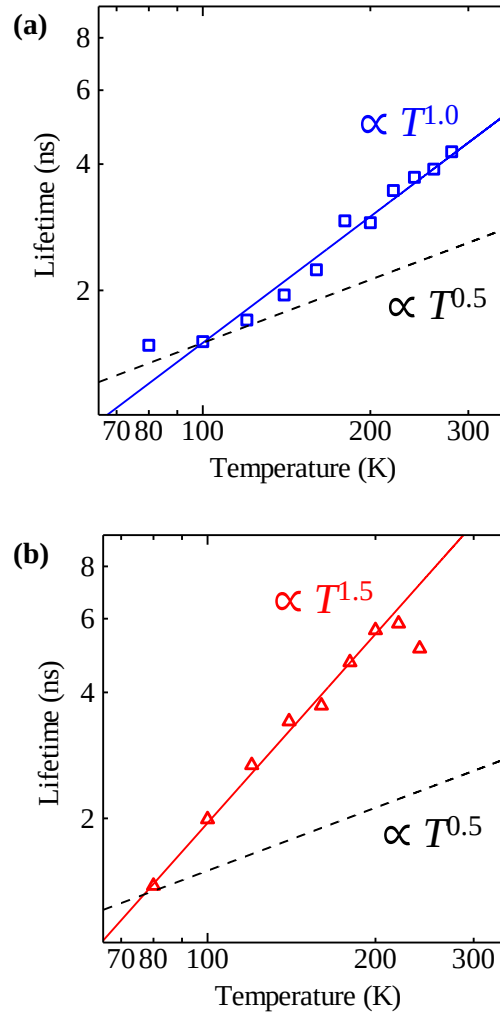


図 3-23 面内の量子共鳴が生じる条件 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) で作製した(a)量子ドット単層構造 (青四角) と(b)量子ドット積層構造 (赤三角) における平均発光寿命の温度依存性。Reproduced from [\*3] with permission from Nature Research.

### 3.6 まとめ

LBL 法で用いる量子ドット溶液の濃度を変えることによって、量子ドット単層構造の吸収強度が変化することから、溶液濃度によって面内の量子ドット密度を制御できることを明らかにした。XRD や STEM 像観察の結果から、 $OD_{sol} = 0.15$  以上の条件で作製した量子ドット単層構造において、量子ドットが面内方向に規則的に配列していること及び面内における平均的な量子ドット表面間距離が  $0.5 \text{ nm}$  であることを示した。また、

面内の量子ドット密度が高い量子ドット単層構造においては、面内方向の量子共鳴により面内の量子ドット密度が低い単層構造と比べて吸収ピークが低エネルギー側にシフトする振る舞いが観測された。以上の結果から、量子ドット溶液の濃度によって面内の量子ドット密度が制御でき、面内の量子共鳴が生じない量子ドット孤立系と面内に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を実現できることを明らかにした。

面内の量子共鳴が生じない条件 ( $OD_{sol} = 0.02$ ) と面内の量子共鳴が生じる条件 ( $OD_{sol} = 0.20$ ) で量子ドット積層構造を作製し、光吸収特性を調べた。どちらの条件で作製した試料においても積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることから、どちらの試料においても積層方向の量子共鳴が生じていることを明らかにした。また、それぞれの条件で作製した量子ドット積層構造における XRD の結果から、面内の量子ドット密度に依らず、積層方向に量子ドットが規則的に配列していることを明らかにした。これらの結果から、 $OD_{sol} = 0.02$  の条件で作製した量子ドット積層構造においては積層方向にのみ一次元的な量子共鳴が生じ、 $OD_{sol} = 0.20$  の条件で作製した量子ドット積層構造においては面内・積層両方向に三次元的な量子共鳴が生じることを明らかにした。以上の結果は、LBL 法に用いる量子ドット溶液の濃度と積層数を変えることで、量子共鳴の次元を制御できることを示している。

量子ドット超格子における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を評価することで、CdTe 量子ドット超格子においてミニバンドが形成されていることを示した。さらに、一次元、二次元、及び三次元的な量子共鳴が生じている量子ドット超格子において発光寿命の温度依存性がそれぞれ  $T^{0.5}$ 、 $T^{1.0}$ 、及び  $T^{1.5}$  に比例して長くなることを明らかにし、LBL 法により作製した量子ドット超格子においてミニバンドが形成されていることを実証した。

## 第 4 章 量子ドット超格子における光物性の温度依存性

### 4.1 はじめに

コロイド量子ドットが規則的に配列した量子ドット周期配列構造は、広い波長域で吸収・発光波長を制御でき、溶液プロセスでのデバイス実装が可能であることから、LED や太陽電池、光検出器といったデバイスの光吸収層や発光層に用いられる材料として注目を集めている。その中でも特に、ミニバンドが形成された量子ドット超格子においては量子ドット間での電荷輸送特性が劇的に向上するため[42, 68]、量子ドット超格子を利用したデバイスの実現が期待されている。これまで、コロイド量子ドットの表面を覆っている長い配位子を短い配位子に交換することによって量子ドット超格子が実現され、主に電荷輸送特性の観点から量子ドット超格子におけるミニバンドの形成が議論されてきた[42, 68, 71-74]。しかし、量子ドット超格子における電荷輸送メカニズム(hopping transport もしくは band-like transport) の解釈についてはいまだ議論の余地が残されており[42]、量子ドット超格子の物性について多角的に評価することが求められている。

光物性評価は、電極の接合などを含むデバイス構造の作製が不要なため、量子ドット超格子固有の物性を評価できる有用な手法である。しかし、量子ドット間距離を近接させるために行う配位子交換過程によって量子ドットの表面状態が変化し、発光特性が低下してしまうため[75]、量子ドット超格子の発光特性に関する報告はこれまでなかった。本研究では、layer-by-layer (LBL) 法により *N*-アセチル-L-システイン (*N*-acetyl-L-cysteine; NAC) で修飾された量子ドットを配列させることで、配位子交換過程を経ることなく量子ドット間での量子共鳴を観測しており、量子ドット溶液の濃度や積層数を変えることで量子共鳴の次元を制御できることを明らかにした。さらに、励起エネルギーを変えても発光エネルギーが変化しないことや、発光励起 (photoluminescence excitation; PLE) ピークエネルギーが受光エネルギーに依存しないことから、量子ドット超格子において結合電子状態 (ミニバンド) が形成されていることを実証した。したがってこの試料は、ミニバンドが形成された量子ドット超格子における光物性を調べるのに適していると



考えられる。

本章では、LBL 法により作製した CdTe 量子ドット超格子を対象に、吸収・発光スペクトル及び発光減衰プロファイルの温度依存性を調べた結果を示す。そしてミニバンドの形成を考慮した新たなモデルに基づいて実験結果を解釈することで、量子ドット超格子における発光メカニズムを明らかにすることを目指した。

## 4.2 試料作製と実験方法

3.2 節で述べた方法と同様の手順で、NAC で修飾された CdTe 量子ドットを水熱合成法により作製した[78, 81]。反応時間を 8 分、20 分、40 分と変えることで量子ドットの粒径を制御した。反応時間 20 分で作製した平均粒径 3.4 nm の量子ドットは量子ドット超格子の作製に用いた。反応時間 8 分と 40 分で作製した平均粒径 2.8 nm、4.0 nm の量子ドットは、エネルギー移動レートの温度依存性を調べるためのエネルギードナー、エネルギーアクセプターとしてそれぞれ使用した。

CdTe 量子ドット超格子は LBL 法により作製した。以下では、光路長 10 mm のセルを用いて測定した量子ドット溶液の第一吸収ピークの光学密度を  $OD_{sol}$  として、量子ドット溶液の濃度を表す指標とする。3.3 節では、 $OD_{sol} = 0.02$ 、 $0.20$  の量子ドット溶液を使用して作製した試料において、平均的な面内の量子ドット間距離がそれぞれ 2.2 nm、0.5 nm となることを示し、面内の量子共鳴を制御できることを実証した。本節では、 $OD_{sol} = 0.02$ 、 $0.20$  の量子ドット溶液を使用して量子ドット層を 30 層積層することで、積層方向にのみ一次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子と、積層・面内両方向に三次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を作製した。さらに、 $OD_{sol} = 0.20$  の量子ドット溶液を使用して量子ドット単層構造を作製することで、面内方向に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を作製した。CdTe 量子ドット間で生じるエネルギー移動レートの温度依存性を調べるために、平均粒径 2.8 nm の量子ドット層と PDDA 層、4.0 nm の量子ドット層で構成される量子ドット bilayer 構造を作製した。

光学特性の温度依存性は、試料を液体窒素フロー式温度可変クライオスタット（パスカル社製、POLL-500-P）に貼り付けて測定した。吸収スペクトルは分光光度計（日本分光社製、V-650、波長分解能 0.2 nm）を使用して測定した。発光スペクトルの測定には、

励起光源として波長 405 nm、パルス幅 50 ps、繰り返し周波数 80 MHz のレーザーダイオード（PicoQuant 社製、LDH-P-C-405）を使用し、ミニ分光器（浜松ホトニクス社製、C10083CA）を用いて試料の発光スペクトルを検出した。発光減衰プロファイルの測定には、波長 405 nm、パルス幅 50 ps、繰り返し周波数 125 kHz のレーザーダイオード（PicoQuant 社製、LDH-P-C-405）を励起光源として使用した。なお、100 ns を超える長い時間範囲の発光減衰プロファイルは時間相関単一光子計数法により測定し、10 ns 以下の短い時間範囲の発光減衰プロファイルは、イメージング分光器（浜松ホトニクス社製、C5094）とストリーク스코ープ（浜松ホトニクス社製、C4334）を使用して測定した。PLE スペクトルの測定には、励起光源として 100 W のタングステンランプをシングル分光器（堀場製作所社製、HR320）で分光した単色光を用い、試料からの発光はシングル分光器（堀場製作所社製、HR320）を用いて分光し、光子計数法により検出した。PLE 測定における分解能は 0.5 nm である。

#### 4.3 量子ドット超格子における吸収・発光スペクトルの温度依存性

三次元の量子共鳴が生じている CdTe 量子ドット超格子における吸収スペクトルと発光スペクトルの温度依存性を図 4-1 に示す。吸収・発光スペクトル共に、温度が上昇

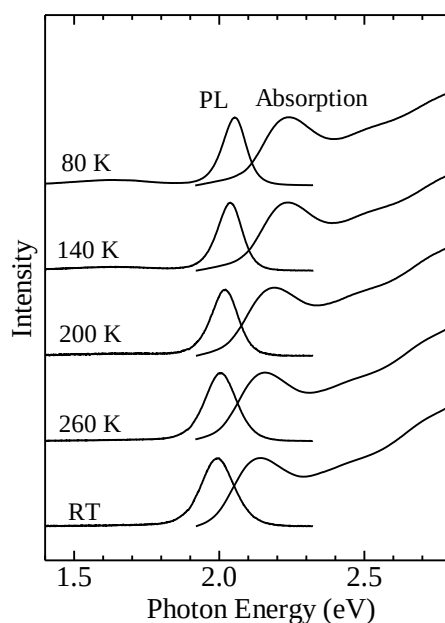


図 4-1 三次元の量子共鳴が生じている CdTe 量子ドット超格子における吸収・発光スペクトルの温度依存性。

するにつれてピークが低エネルギー側にシフトする振る舞いが観測された。吸収ピークエネルギーと発光ピークエネルギーの温度依存性を図 4-2 に示す。一般的に半導体のバンドギャップエネルギーの温度依存性は Varshni の経験則である以下の式 (4.1) で説明できることが知られている[105]。

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.1)$$

図中の実線は、 $\alpha = 5.5 \times 10^{-4}$  eV/K、 $\beta = 158$  K [106]として計算した結果を示している。実験結果と計算結果が一致していることから、CdTe 量子ドット超格子における吸収ピークエネルギーの温度依存性の振る舞いは、CdTe 固有のバンドギャップエネルギーの温度依存性と同様の振る舞いであることがわかる。破線は、発光ピークエネルギーの温度依存性に対する計算結果を示している。 $\alpha$  及び  $\beta$  については、吸収ピークエネルギーの温度依存性の解析と同じ値を用いた。吸収ピークエネルギーの温度依存性とは異なり、発光ピークエネルギーについては計算結果と実験結果でずれが生じ、低温ほどずれが大きくなっていることがわかる。挿入図は、吸収ピークエネルギーと発光ピークエネルギーの差であるストークスシフトの温度依存性を示している。

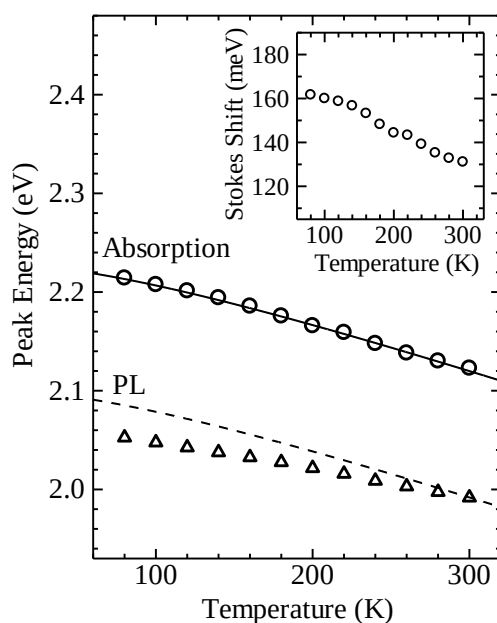


図 4-2 量子ドット超格子における吸収ピークエネルギー（白丸）と発光ピークエネルギー（白三角）の温度依存性。実線と破線は  $\alpha = 5.5 \times 10^{-4}$  eV/K、 $\beta = 158$  K を式 (4.1) に代入して計算した結果。挿入図は吸収ピークエネルギーと発光ピークエネルギーの差であるストークスシフトの温度依存性を示している。

一の差であるストークスシフトの温度依存性を示している。低温ほどストークスシフトが大きく、温度上昇とともにストークスシフトが小さくなることがわかる。これまで Watanabe らは、量子共鳴が生じない CdTe 量子ドットがフィルムに分散した試料において、ストークスシフトが温度に依存せず一定であることを報告している[52]。したがって、本研究で観測されたストークスシフトの温度依存性の振る舞いは、量子ドット超格子特有の現象であると考えられる。詳細な原因は、4.4 節において発光減衰プロファイルの温度依存性の結果とともに議論する。

#### 4.4 量子ドット超格子における発光ダイナミクスの温度依存性

三次元の量子共鳴が生じている CdTe 量子ドット超格子における発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性を図 4-3 (a)に示す。測定温度は 80 K である。挿入図は同試料の発光スペクトルであり、図中の矢印は受光エネルギーを表している。なお、矢印の色と減衰プロファイルの色を対応させている。低エネルギー側で受光したときの発光減衰プロファイルは長く、受光エネルギーが高くなるにつれて発光減衰プロファイルが短くなっていることがわかる。図 4-3 (b)に示す室温 (room temperature; RT) の結果においても、図 4-3 (a)に示した 80 K の結果と同様に、受光エネルギーが高くなるにつれて発光減衰プロファイルが短くなる振る舞いが観測された。ただし室温の結果は、80 K の結果と比べて低エネルギー側で受光した減衰プロファイルが短くなり、高エネルギー側で受光した減衰プロファイルが長くなっている。この結果から、発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性が温度に依存していることがわかる。

これまで、量子共鳴が観測されない量子ドット周期配列構造における発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性は、Förster 型のエネルギー移動に基づいて解釈されてきた[40, 59]。Crooker らは、トリオクチルホスフィンオキシド (trioctylphosphine oxide; TOPO) で修飾された CdSe/ZnS 量子ドットを配列させた試料において、発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性を調べている[40]。そして、Förster 型のエネルギー移動を考慮することでその結果を解釈している。Miyazaki らはオクタデシルアミン (octadecylamine; ODA) で修飾された CdSe/ZnS 量子ドットを配列させ、発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性の温度依存性について調べている[59]。そして、Förster 型のエネルギー

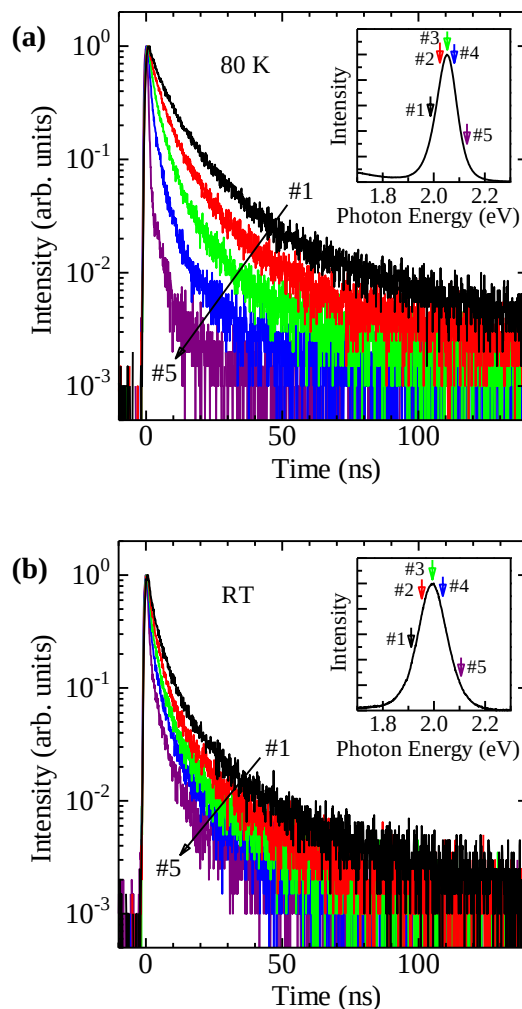


図 4-3 (a)80 K と(b)室温 (RT) で測定した CdTe 量子ドット超格子における発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性。挿入図は各温度での発光スペクトルを示しており、矢印は受光エネルギーを表している。

移動に基づく励起子ホッピングモデルによりその結果を解釈している。エネルギー移動に基づいて考える理由は、TOPO や ODA といった長い炭素鎖配位子や ZnS shell の存在により、量子ドット間の量子共鳴が生じないからである。実際、Miyazaki らによって作製された量子ドット周期配列構造における量子ドット表面間距離は 2.7 nm と離れており、CdSe/ZnS 量子ドット周期配列構造の吸収ピークエネルギーは、量子ドット分散溶液の吸収ピークエネルギーと一致することから、量子共鳴は生じていないと考えられる [59]。したがって、このような量子ドット周期配列構造において生じる量子ドット間相互作用は長距離の双極子-双極子相互作用であり、エネルギー移動に基づいて発光メカ

ニズムを議論することが妥当であると考えられる。

一方、2 章や 3 章で述べたように、NAC で修飾された CdTe 量子ドットや CdSe 量子ドットを LBL 法により規則的に配列させた構造においては、吸収ピークの低エネルギーシフトが明確に観測されており量子共鳴が生じている。また 3 章で述べたように、CdTe 量子ドット超格子においては、PL ピークエネルギーや PLE ピークエネルギーが励起エネルギーや受光エネルギーに依存せず一定となる。この結果は、量子ドット分散溶液において観測されていた発光特性のサイズ選択性が、量子ドット超格子では観測されないことを表しており、量子ドット超格子において結合電子状態であるミニバンドが形成されていることを示唆している。本節では、低温領域においてもミニバンドが形成されることを確認するために、80 K、200 K、及び室温で量子ドット超格子における PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を測定した（図 4-4 (a)–(c)）。全ての温度において受光エネルギーに依らず PLE ピークエネルギーが一定であることから、80 K から室温までの広い温度領域で量子共鳴が生じミニバンドが形成されていることが示唆される。したがってこの試料の発光メカニズムを明らかにするためには、従来のエネルギー移動に基づいたモデルとは異なるミニバンドの形成に基づいた新たなモデルを考える必要がある。

新たなモデルを提案する前に、平均粒径 4.0 nm と 2.8 nm の CdTe 量子ドットにおけるエネルギー移動ダイナミクスの温度依存性を調べることで、図 4-3 の結果がエネルギー移動に基づいたモデルでは説明できないことを示す。図 4-5 は平均粒径 4.0 nm の CdTe 量子ドット分散溶液の吸収スペクトルと平均粒径 2.8 nm の量子ドット分散溶液の発光スペクトルであり、二つのスペクトルが完全に重なっていることがわかる。エネルギー移動レートはドナーの発光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルの重なり積分に比例するため[40]、これらを一層ずつ積層した bilayer 構造においては、4.0 nm の量子ドットがエネルギーアクセプター、2.8 nm の量子ドットがエネルギードナーとして働くことが期待される。CdTe 量子ドット間でのエネルギー移動レートの温度依存性を調べるため、2.8 nm と 4.0 nm の CdTe 量子ドットを交互に積層した bilayer 構造を作製し、発光スペクトル及び発光減衰プロファイルの温度依存性を測定した。また、参照試料として、2.8 nm の量子ドット単層構造と 4.0 nm の量子ドット単層構造をそれぞれ作製し、同様の測定を行った。以下では、2.8 nm と 4.0 nm の CdTe 量子ドットをそれぞれドナー

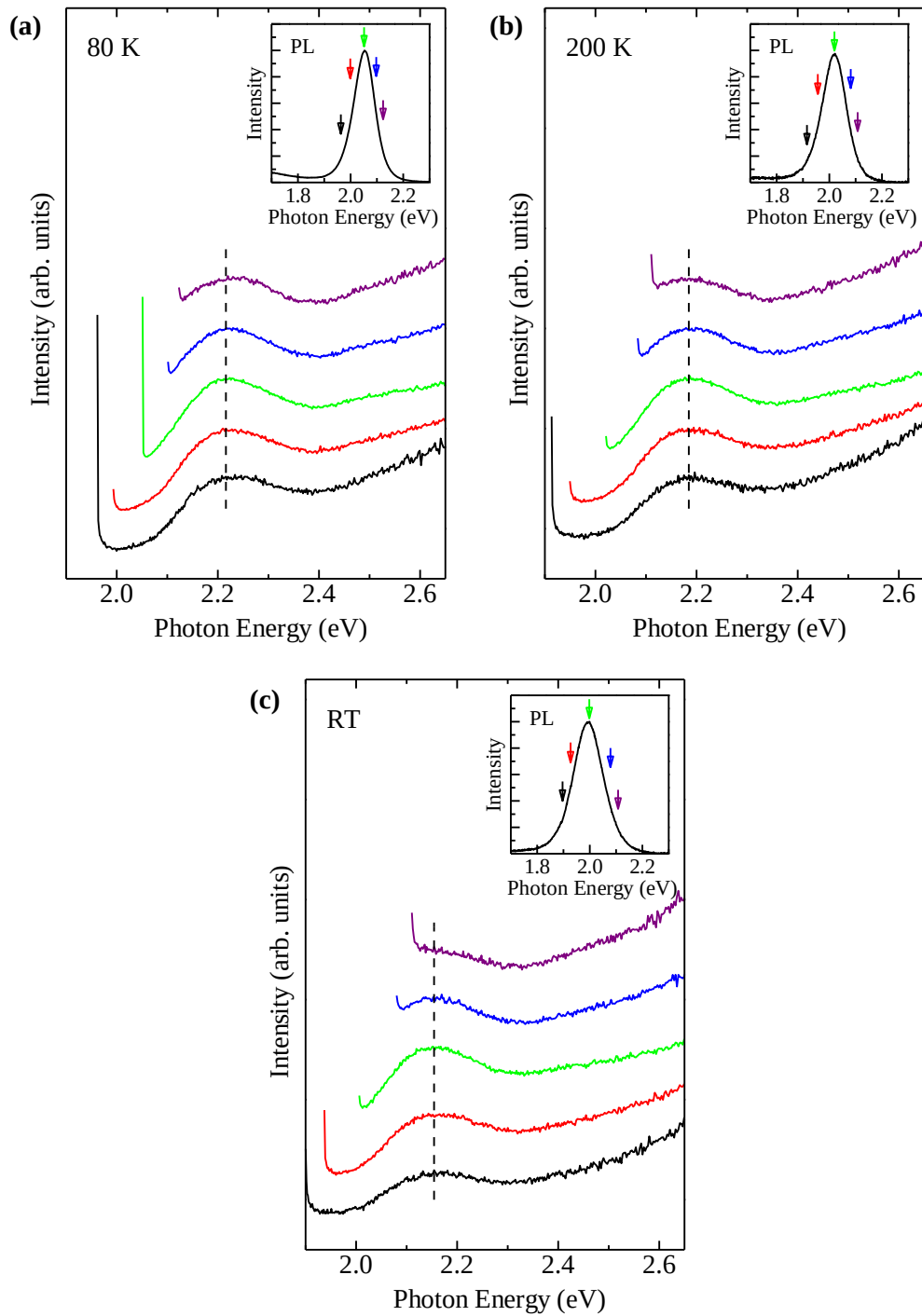


図 4-4 (a)80 K、(b)200 K、(c)室温 (RT) で測定した CdTe 量子ドット超格子における PLE スペクトルの受光エネルギー依存性。挿入図は各温度での発光スペクトルを示しており、矢印は受光エネルギーを表している。

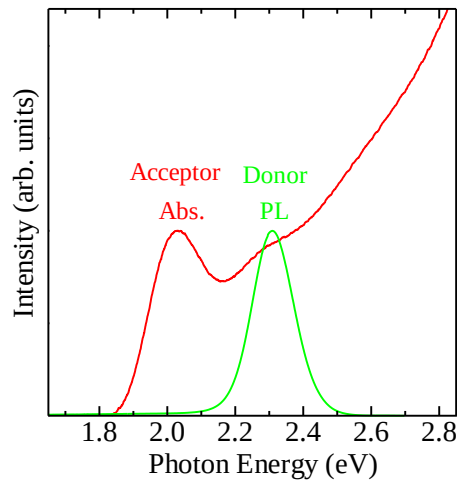


図 4-5 平均粒径 4.0 nm の CdTe 量子ドット分散溶液の吸収スペクトル（赤）と平均粒径 2.8 nm の量子ドット分散溶液の発光スペクトル（緑）。

量子ドット、アクセプター量子ドットと呼ぶ。

80 K において測定した発光スペクトルを図 4-6 に示し、挿入図には 2.3 eV 付近を拡大した発光スペクトルを示す。80 K における bilayer 構造とアクセプター量子ドット単層構造の結果を比較すると、1.9 eV 付近に観測されるアクセプター量子ドットからの発光強度が、bilayer 構造において高くなっていることがわかる。bilayer 構造とドナー量子ドット単層構造の結果を比較すると、2.3 eV 付近に観測されるドナー量子ドットからの発光強度が、bilayer 構造において低くなっていることがわかる。bilayer 構造において観測されるアクセプター量子ドットの発光増強とドナー量子ドットの発光消光は、ドナー量子ドットからアクセプター量子ドットへのエネルギー移動によるものだと考えられる。80 K において、ドナー量子ドットの発光領域を受光し測定した発光減衰プロファイルの結果を図 4-7 に実線で示す。bilayer 構造の発光減衰プロファイルがドナー量子ドット単層構造と比べて明確に短くなっており、エネルギー移動が生じていることが示唆される。

これらの発光減衰プロファイルから発光寿命を算出し、1.3 節の式 (1.35) から各温度におけるエネルギー移動レートを求めることで、エネルギー移動レートの温度依存性について議論する。発光減衰プロファイルは、量子ドットでこれまで観測された結果と同じように非指数関数的減衰を示す[52]。CdTe 量子ドットにおける非指数関数的減衰は、以下の式 (4.2) に示す拡張型指数関数と単一指数関数の和によって定量的に解析できる



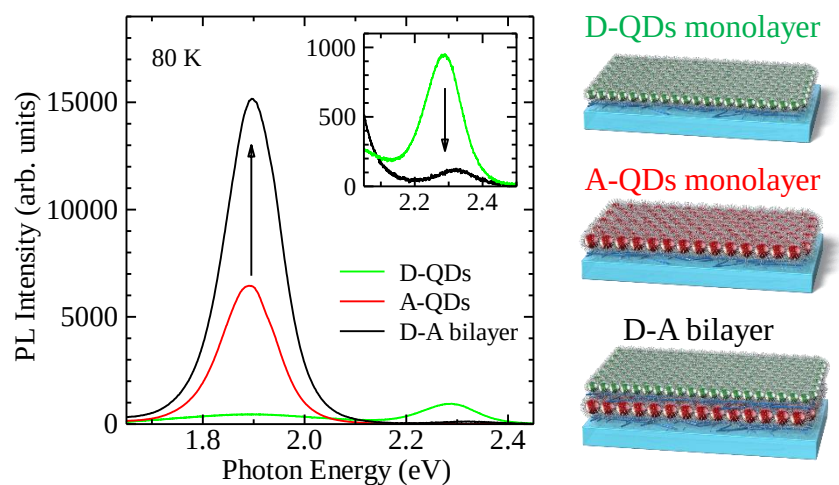


図 4-6 ドナー量子ドット (donor-quantum dots; D-QDs) 単層構造、アクセプター量子ドット (acceptor-quantum dots; A-QDs) 単層構造、及びドナー量子ドットとアクセプター量子ドットを一層ずつ積層した bilayer 構造 (D-A bilayer) における 80 K での発光スペクトル。挿入図は 2.3 eV 付近を拡大した発光スペクトル。

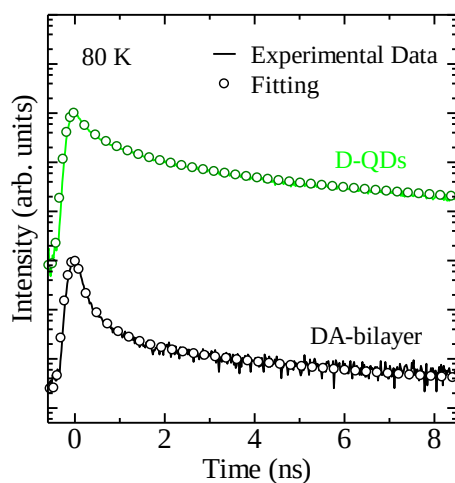


図 4-7 ドナー量子ドット単層試料 (黒実線) と bilayer 構造 (緑実線) において、ドナー量子ドットの発光領域を受光し測定した発光減衰プロファイル。白丸はそれぞれの実験結果に対する式(4.3)によるフィッティング結果。

ことが報告されている[52]。

$$I(t) = A_1 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_1} \right)^\beta \right] + A_2 \exp \left( - \frac{t}{\tau_2} \right) \quad (4.2)$$

ここで、 $A_1$  と  $A_2$  は各成分の相対的な重み ( $A_1 + A_2 = 1$ ) を表し、 $\beta$  は発光寿命の分布を表すパラメータである。図 4-7 の白丸は、装置応答関数  $I_{\text{RF}}(t)$  と式 (4.2) で表される  $I(t)$  の畳み込み積分 (式 (4.3)) によって実験結果をフィッティングした結果であり、実験結果とフィッティング結果がよく一致していることがわかる。

$$I_{\text{conv}}(t) = \int I_{\text{RF}}(\tau) I(t - \tau) d\tau \quad (4.3)$$

これまで CdTe 量子ドットにおいて観測された結果[52]と同様に、拡張型指数関数成分の強度比は約 70 %以上の大きな割合を占めるため、拡張型指数関数成分の平均発光寿命 (式 (4.4)) を試料固有の発光寿命と見なし解析を行った。

$$\langle \tau_1 \rangle = \frac{\tau_1}{\beta} \Gamma \left( \frac{1}{\beta} \right) \quad (4.4)$$

ドナーアクセプターbilayer 構造におけるドナー量子ドットの発光寿命 ( $\tau_{\text{bilayer}}$ ) とドナー単層構造におけるドナー量子ドットの発光寿命 ( $\tau_{\text{monolayer}}$ ) から算出したエネルギー移動レート ( $k_{\text{ET}} = 1/\tau_{\text{bilayer}} - 1/\tau_{\text{monolayer}}$ ) の温度依存性を図 4-8 に示す。エネルギー移動レートが温度に依存せずほぼ一定であることから、CdTe 量子ドット間で生じるエネルギー移

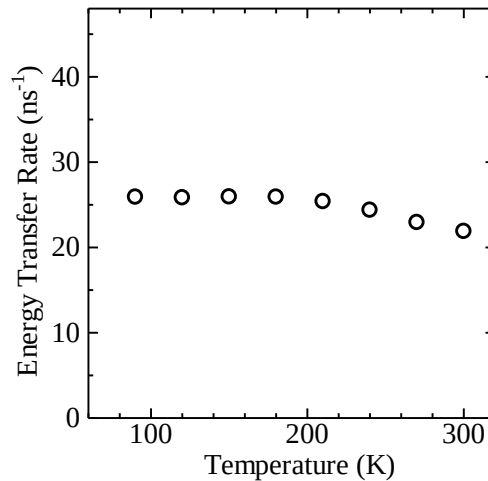


図 4-8 ドナーアクセプターbilayer 構造におけるドナー量子ドットの発光寿命 ( $\tau_{\text{bilayer}}$ ) とドナー単層構造におけるドナー量子ドットの発光寿命 ( $\tau_{\text{monolayer}}$ ) から算出したエネルギー移動レートの温度依存性。

動レートは温度に依存しないことがわかる。したがって、図 4-3 で示した CdTe 量子ドット超格子における発光減衰プロファイルの温度依存性は従来のエネルギー移動に基づいたモデルでは説明できない。すなわち、図 4-3 の結果を説明するための新たなモデルが必要である。

図 4-9 に示すように、サイズが均一な量子ドットが規則的に配列した理想的な量子ドット超格子においてはミニバンドが形成される。一方現実の量子ドット超格子においては、量子ドットのサイズ分布や配列の乱れなどの不規則性によって、図 4-10 に示すようにミニバンドの低エネルギー側に弱局在状態（アンダーソン局在状態）が形成される [44, 107, 108]。このアンダーソン局在状態の状態密度は、式 (4.5) のような指数関数テ

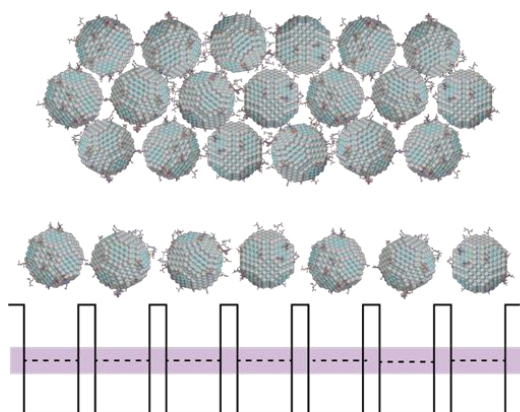


図 4-9 サイズが均一な量子ドットが規則的に配列した理想的な量子ドット超格子の電子状態に関する模式図。

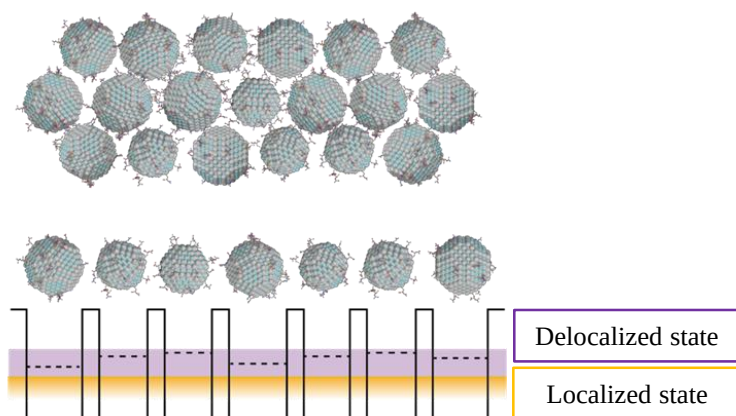


図 4-10 サイズ分布や配列の乱れなどの不規則性がある量子ドット超格子の電子状態に関する模式図。

イル状になる[44, 107, 108]。

$$D(E) = \frac{1}{\sigma} \exp\left(\frac{E - E_{\max}}{\sigma}\right) \quad (4.5)$$

ここで、 $\sigma$  は tailing parameter、 $E_{\max}$  はミニバンドと局在状態の境界、いわゆる mobility edge に相当するエネルギーである。図 4-11(a)に示すミニバンドと局在状態からの発光過程を考慮すると、低温では低エネルギー側に位置する比較的深い局在状態に分布する励起子が発光過程に主に寄与すると考えられる。一方高温では（図 4-11 (b)）、低エネルギー側の状態から高エネルギー側の状態への熱活性化過程により、高エネルギー側に位置する比較的浅い局在状態やミニバンドに分布する励起子が発光過程に寄与する割合が増えると考えられる。したがって、量子ドット超格子においては温度上昇とともにストークスシフトが小さくなると予想され、図 4-2 で示したストークスシフトの温度依存性の振る舞いを定性的に説明できる。

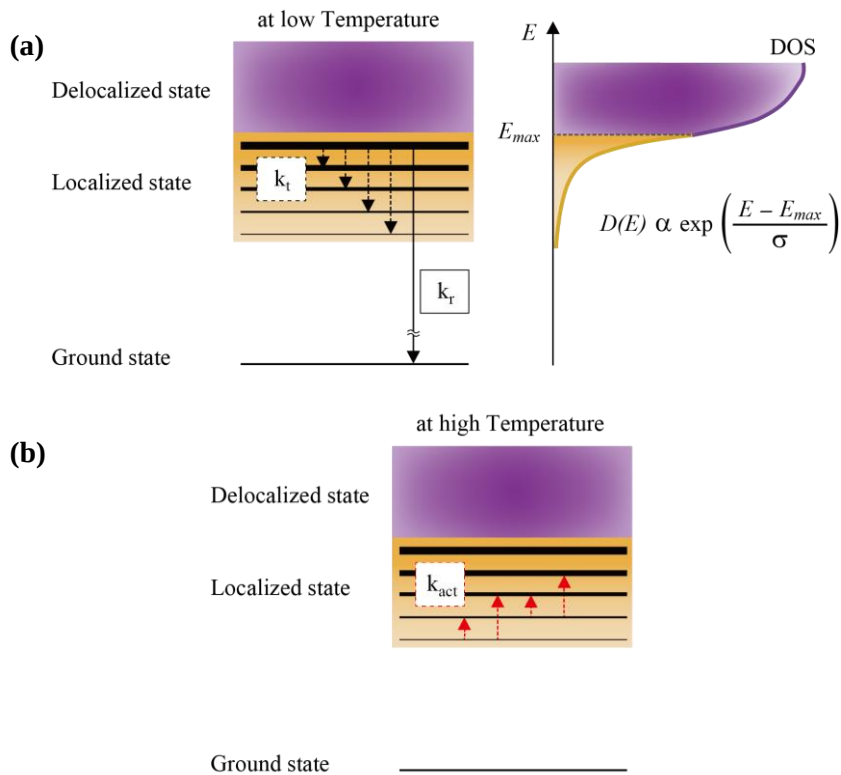


図 4-11 ミニバンドと弱局在状態が形成された量子ドット超格子における (a)低温と (b)高温での発光過程を表した模式図。 $k_r$ 、 $k_t$ 、及び  $k_{act}$  はそれぞれ再結合レート、緩和レート、及び熱活性化レートを表している。

図 4-3 (a)で示した 80 K における発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性を定量的に評価するために、図 4-11 のモデルで示した発光過程に基づいて、量子ドット超格子における低温での発光ダイナミクスをモンテカルロシミュレーションにより計算する。Tackeuchi らは量子ドット密度が低く量子ドット間相互作用が生じない InAs 量子ドットと、量子ドット密度が高い InAs multi-coupled 量子ドット構造における発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性について報告している[109]。そして、量子ドット間相互作用が生じない低密度の試料においては、発光寿命が受光エネルギーに依存しないのに対し、量子ドット密度が高く量子ドット間相互作用が生じる試料においては、受光エネルギーが高くなるにつれて発光寿命が短くなる振る舞いを観測している。彼らはその結果を、固有エネルギーの高い小さな量子ドットから固有エネルギーの低い大きな量子ドットへの carrier tunneling を考慮したモデルに基づいて考察するとともに、以下に示すようなレート方程式に基づいて発光ダイナミクスを定量的に議論している。

$$\frac{dn(E_i)}{dt} = -\frac{n(E_i)}{\tau_r} - \int_{E_{\min}}^{E_i} \frac{n(E_i)}{\tau_t} D(E) dE + \int_{E_i}^{E_{\max}} \frac{n(E)}{\tau_t} D(E_i) dE \quad (4.6)$$

ここで、 $n(E_i)$ はエネルギー $E_i$ をもつ  $i$  番目の励起子状態の占有数を表しており、 $\tau_r$ は再結合寿命、 $\tau_t$ はトンネリング時間、 $D(E_i)$ は状態密度を表している。また、右辺の第一項は再結合過程を表しており、第二項は  $E_i$  よりも低エネルギー側の状態への緩和過程、第三項は  $E_i$  よりも高エネルギー側の状態からの緩和過程による励起子供給を表している。また、高エネルギー側から低エネルギー側へのキャリア緩和が、低エネルギー側の状態密度に比例すると仮定している。さらに Tackeuchi らは、量子ドットのサイズ分布内での比較的小さな量子ドットから大きな量子ドットへのキャリア緩和を考慮しているため、状態密度  $D(E)$  は発光スペクトルと同じ幅をもつガウス関数を仮定している。一方、NAC で修飾された CdTe 量子ドット超格子においてはミニバンドが形成されていることが実証されているため、ガウス関数ではなく式 (4.5) で表される指数関数的な状態密度（弱局在状態の状態密度）を仮定する必要がある。したがって、レート方程式 (4.6) に式 (4.5) で表される状態密度  $D(E)$ を代入し、量子ドット超格子における発光ダイナミクスを計算した。

レート方程式 (4.6) に基づいてモンテカルロ法により発光ダイナミクスを計算した結果を図 4-12 に示す。なお、計算には  $\tau_r = 5.8 \text{ ns}$ 、 $\tau_t = 0.056 \text{ ns}$ 、 $E_{\max} = 2.177 \text{ eV}$ 、 $\sigma = 27 \text{ meV}$

を用いた。高エネルギー側に分布する励起子は比較的速い減衰を示し、エネルギーが低くなるほど減衰が遅くなっていることから、図 4-3 に示す実験結果と同様の振る舞いを示すことがわかる。図 4-12 の計算結果の時間積分から得られる発光スペクトルを図 4-13 の赤丸で示す。計算から得られた発光スペクトル（赤丸）は、実験により得られた 80 K の発光スペクトル（実線）と良い一致を示す。計算結果から得られた発光減衰プロフ

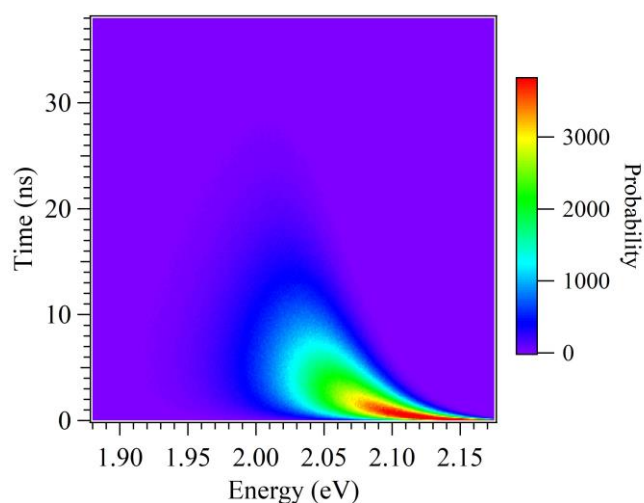


図 4-12 レート方程式 (4.6) に基づいてモンテカルロシミュレーションによって計算された発光ダイナミクス。

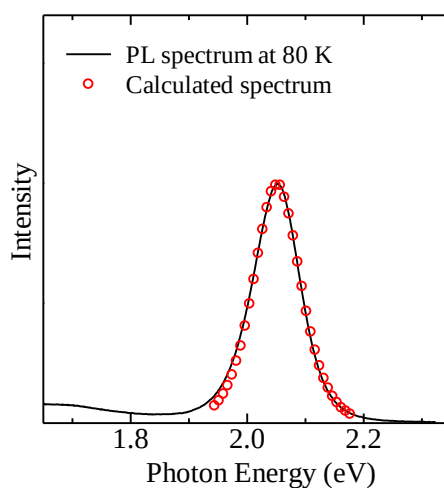


図 4-13 量子ドット超格子における 80 K での発光スペクトル（黒実線）と、図 4-12 の計算結果の時間積分から得られる発光スペクトル（赤丸）。

ファイルの受光エネルギー依存性を図 4-14 に示す。なお、挿入図は計算から得られた発光スペクトルであり、図中の矢印は受光エネルギーを表している。計算結果から得られた減衰プロファイルの傾きから求めた発光寿命を図 4-15 に赤三角で示し、図 4-3 (a)の実験結果から得られた発光寿命を図 4-15 に黒丸で示す。なお、図 4-3 (a)の発光減衰プロファイルは非指数関数的な減衰を示すため、上で述べたように拡張型指数関数と単一指数関数の和で表される式 (4.2) を用いてフィッティングし、70%以上の強度を占める

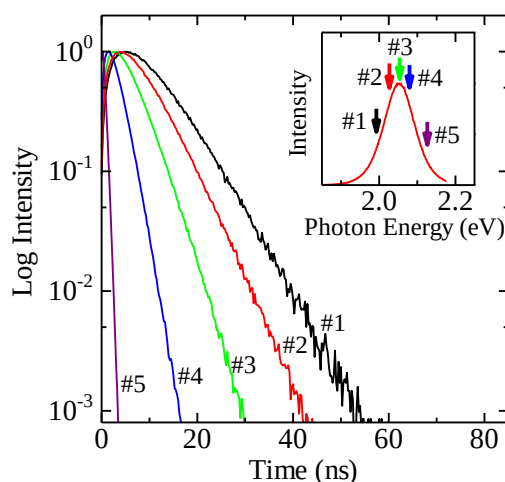


図 4-14 計算結果（図 4-12）から得られた発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性。挿入図は計算結果（図 4-12）から得られる発光スペクトルを示しており、矢印は受光エネルギーを表している。

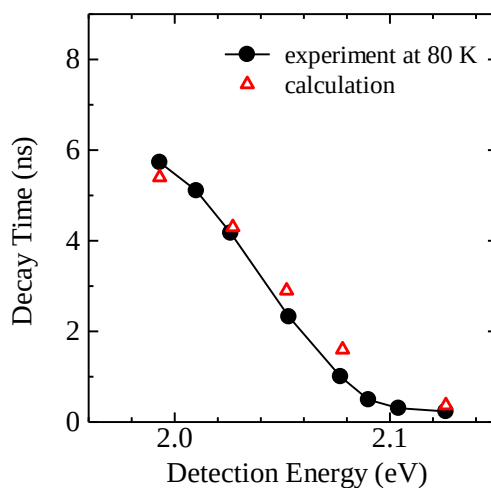


図 4-15 80 K での発光寿命の受光エネルギー依存性（黒丸）と、図 4-14 に示す減衰プロファイルの傾きから求めた発光寿命の受光エネルギー依存性（赤三角）。

拡張型指数関数成分の平均発光寿命を試料固有の発光寿命と見なし解析を行った[52]。実験により得られた発光寿命の受光エネルギー依存性と図 4-11 のモデルに基づく計算結果は良く一致することから（図 4-15）、本研究で提案した量子ドット超格子における発光メカニズムの妥当性が示された。

80 K と室温で測定した量子ドット超格子における吸収スペクトルの 2 階微分スペクトルと発光スペクトルを図 4-16 に示す。なお、図 4-16 に示す二本の点線はミニバンドが形成されているエネルギー領域の上端と下端を示している。ミニバンドは、第一吸収ピーク付近、すなわち 2 階微分スペクトルの極小値付近に形成されると考えられ、ミニバンド幅は、量子ドット超格子における結合状態と反結合状態間のエネルギー差に相当する。CdTe 量子ドット分散溶液と量子ドット超格子の吸収ピークエネルギー差（すなわち量子共鳴による結合エネルギー）は 37 meV であることから、ミニバンド幅はその 2 倍の 74 meV と推察される。図 4-17 は、全エネルギー領域の積分発光強度 ( $I_{\text{total}}$ ) に対してミニバンドからの発光成分 ( $I_{\text{miniband}}$ ) が占める割合の温度依存性を示している。温度が高くなるにつれてミニバンドからの発光成分が増えることから、温度上昇に伴い局在状態からミニバンドへの熱活性過程が増えていることが示唆される。図 4-18 は、ミニバンドからの発光成分を受光したときの発光寿命の温度依存性であり、温度上昇と

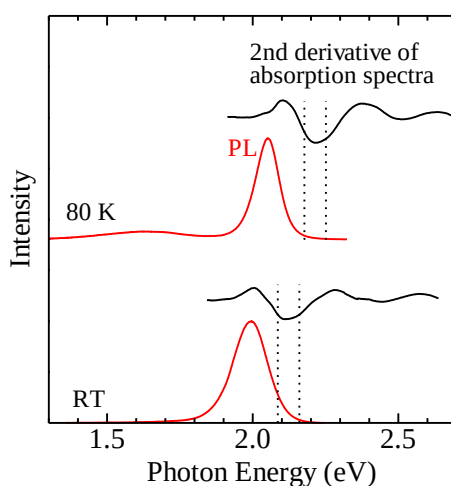


図 4-16 80 K と室温で測定した量子ドット超格子における吸収スペクトルの 2 階微分スペクトルと発光スペクトル。二本の点線はミニバンドが形成されているエネルギー領域の上端と下端を示している。



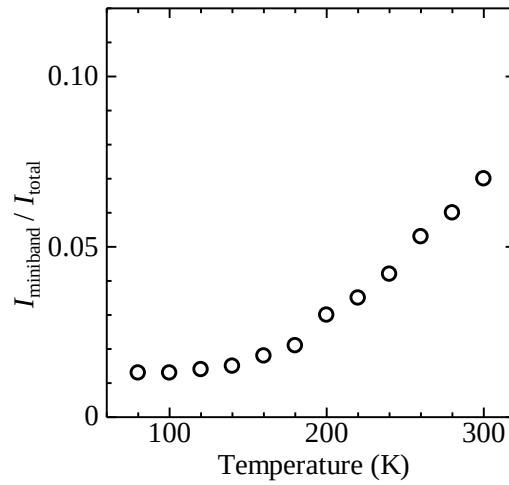


図 4-17 全エネルギー領域の積分発光強度 ( $I_{\text{total}}$ ) に対してミニバンドからの発光成分 ( $I_{\text{miniband}}$ ) が占める割合の温度依存性。

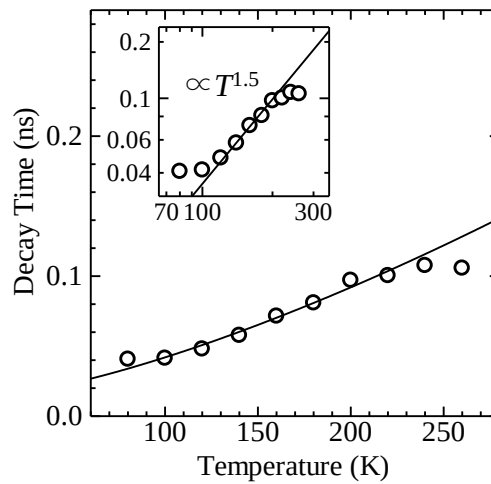


図 4-18 ミニバンドからの発光成分を受光したときの発光寿命の温度依存性。実線は三次元系における発光寿命の温度依存性を計算した結果である。挿入図は両対数グラフを示しており、挿入図内の実線は  $T^{1.5}$  依存性を示している。

もに発光寿命が長くなっていることがわかる。

理想的な自由励起子の発光過程では、励起子波数ベクトル  $K=0$  の励起子のみが発光に関与し、デルタ関数的なスペクトルを示す。しかし実際の自由励起子発光では、主にフォノン散乱などの影響により有限のスペクトル幅  $\Delta$  が生じ、その  $\Delta$  に相当する運動量空間に分布する励起子が発光に関与する。そのため有限温度では、励起子振動子強度が低下し、励起子発光寿命が長くなる。この励起子発光寿命は、以下の式で表される

[102-104, 110]。

$$\tau(T) \simeq \tau_0 \frac{1}{\zeta(T)} \quad (4.7)$$

$$\zeta(T) = \frac{\int_0^\Delta D_{\text{ex}}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE}{\int_0^\infty D_{\text{ex}}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE} \quad (4.8)$$

$\tau_0$  は  $T = 0$  K における励起子発光寿命、 $\zeta(T)$  は全励起子数に対する発光に關与する励起子数の割合、 $D_{\text{ex}}(E)$  は励起子の状態密度、 $k_B$  はボルツマン定数である。系の次元  $d$  に対し、励起子状態密度  $D_{\text{ex}}(E)$  は  $E^{d/2-1}$  に比例するため、発光寿命の温度依存性は系の次元によって変化する。実際、一次元系や二次元系においてこの式を解くと、一次元系における発光寿命は  $T^{0.5}$  に比例し、二次元系における発光寿命は  $T^{1.0}$  に比例することが解析的に求められる[103]。これまで、量子細線や InAs 量子ドット一次元超格子などの一次元系において、発光寿命が  $T^{0.5}$  に比例する結果が報告されている [103, 104]。また GaAs 量子井戸などの二次元系においては発光寿命が  $T^{1.0}$  に比例する結果が報告されている [103]。三次元系においては、式 (4.8) を解析的に解くことができないため数値的に解く必要がある。Zhong らは GaN バルク結晶における発光寿命の温度依存性が、式 (4.7)、式 (4.8) を数値計算した結果と一致することを報告している[110]。

図 4-18 の実線は、式 (4.8) に  $\Delta = 8.0$  meV、 $\tau_0 = 0.017$  ns を代入し、三次元系における発光寿命の温度依存性を数値計算した結果である。80–220 K の範囲で計算結果と実験結果がよく一致しており、240 K 以上の温度領域では実験結果の発光寿命が計算結果よりも短くなっていることがわかる。80 K での積分発光強度で規格化した発光強度の温度依存性を図 4-19 に示す。200 K 以下の温度領域では 80 K での発光強度の 90 % 以上の強度で発光しており、240 K 以上では 80 % を下回ることがわかる。この結果から、240 K 以上の温度領域では無輻射再結合過程が影響し発光強度が低下すると考えられる。したがって、図 4-18 における 240 K 以上での計算結果と実験結果のずれは、高温領域における無輻射再結合過程に起因していると考えられる。そして、無輻射再結合過程の影響が小さい 220 K 以下の温度で、実験結果と計算結果が一致していることは、CdTe 量子ドット超格子において三次元的な拡張状態（ミニバンド）からの輻射再結合過程が存在することを示している。この結果は、CdTe 量子ドット超格子において三次元的な拡張状態（ミニバンド）が形成されていることを強く支持する結果である。図 4-18 の

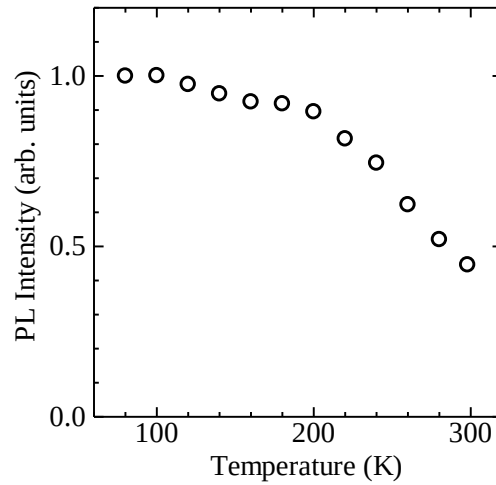


図 4-19 80 K での積分発光強度で規格化した発光強度の温度依存性。

挿入図は、発光寿命の温度依存性を両対数グラフにプロットした結果であり、CdTe 量子ドット超格子における発光寿命が  $T^{1.5}$  に比例して長くなっていることを示している。この  $T^{1.5}$  依存性は一次元系において観測される  $T^{0.5}$  依存性や二次元系において観測される  $T^{1.0}$  依存性とは異なる振る舞いであり、三次元的なミニバンドの形成を示唆している。

三章で述べたように、LBL 法において使用する量子ドット溶液の濃度を変えることで、面内の量子ドット密度を制御できる。そのため、面内密度が高い量子ドット単層構造においては、面内方向にのみ二次元的な量子共鳴を生じさせることができ、面内密度が低い条件、すなわち面内方向の量子共鳴が生じない条件で量子ドットを積層することで、積層方向にのみ一次元的な量子共鳴を生じさせることができる。図 4-20 (a)と図 4-20 (b)は、一次元及び二次元の量子共鳴が生じている量子ドット超格子における 80 K と室温での吸収・発光スペクトルである。点線で囲まれたミニバンド成分の発光強度比である  $I_{\text{miniband}}/I_{\text{total}}$  (図 4-21 (a)と図 4-21 (b)) は、三次元系の結果 (図 4-17) と同様に温度が高くなるにつれて大きくなる結果が得られた。このミニバンドからの発光成分における発光寿命の温度依存性を図 4-22 (a)と図 4-22 (b)に示す。図 4-22 (a)と図 4-22 (b)の実線はそれぞれ、一次元系において  $\tau_0 = 0.038 \text{ ns}$ 、 $\Delta = 4 \text{ meV}$  として数値計算した結果と、二次元系において  $\tau_0 = 0.043 \text{ ns}$ 、 $\Delta = 9 \text{ meV}$  として数値計算した結果を示しており、実験結果と計算結果がよく一致していることがわかる。これらの発光寿命の温度依存性を両対数グラフにプロットした結果 (挿入図) から、一次元系においては  $T^{0.5}$  乗に比例して発

光寿命が長くなっており、二次元系においては  $T^{1.0}$  に比例して発光寿命が長くなっていることがわかる。この結果は、LBL 法により作製した一次元系及び二次元系試料においてそれぞれ、一次元あるいは二次元的なミニバンドが形成されていることを示している。

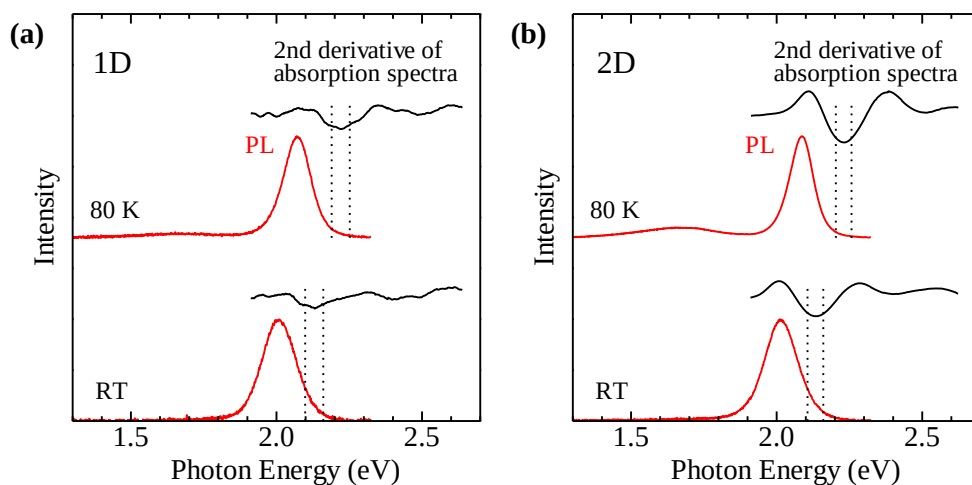


図 4-20 (a)一次元及び(b)二次元の量子共鳴が生じている量子ドット超格子における 80 K と室温での吸収スペクトルの 2 階微分スペクトルと発光スペクトル。二本の点線はミニバンドが形成されているエネルギー領域の上端と下端を示している。

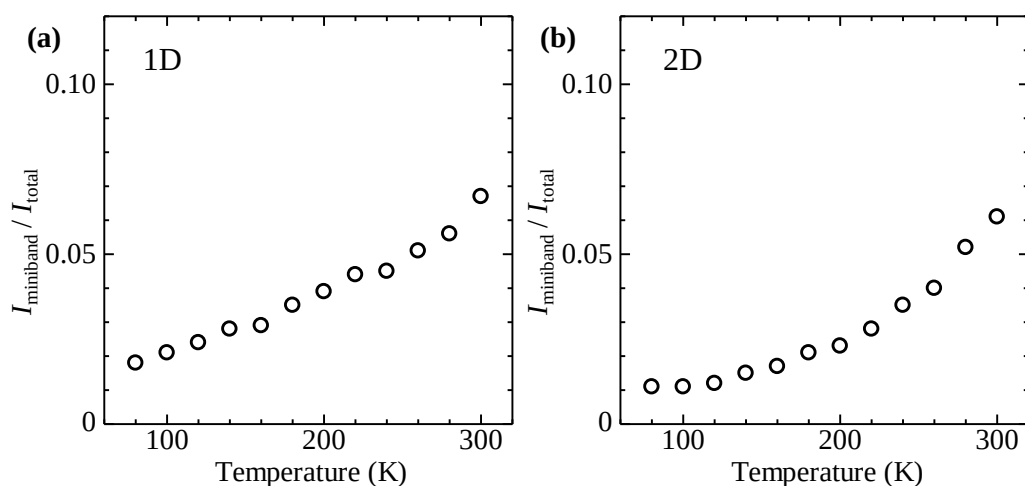


図 4-21 (a)一次元及び(b)二次元の量子共鳴が生じている量子ドット超格子における  $I_{\text{miniband}}/I_{\text{total}}$  の温度依存性。

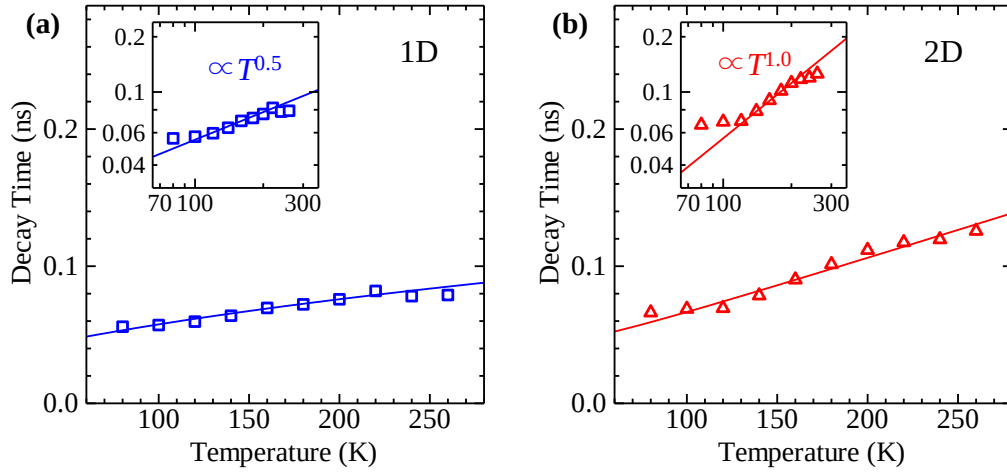


図 4-22 (a)一次元及び(b)二次元の量子共鳴が生じている量子ドット超格子においてミニバンドからの発光成分を受光したときの発光寿命の温度依存性。実線は一次元系及び二次元系における発光寿命の温度依存性を計算した結果を示している。挿入図は両対数グラフを示しており、挿入図内の実線はそれぞれ  $T^{0.5}$ 、 $T^{1.0}$  依存性を示している。

## 4.5 まとめ

LBL 法により作製した CdTe 量子ドット超格子において、吸収・発光スペクトル及び発光減衰プロファイルの温度依存性を系統的に調べた。量子ドット超格子におけるミニバンドや弱局在状態（アンダーソン局在状態）の形成を考慮したモデルに基づき、モンテカルロシミュレーションにより発光ダイナミクスを計算することで、受光エネルギーが高くなるにつれて発光減衰プロファイルが短くなる振る舞いを説明した。また、低エネルギー側の深い局在状態から高エネルギー側の浅い局在状態やミニバンドへの熱活性化過程を考慮することで、温度上昇に伴いストークスシフトが小さくなる振る舞いを定性的に説明した。三次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子において、温度が高くなるにつれてミニバンドからの発光成分の発光寿命が長くなる特徴的な結果を観測した。三次元系における自由励起子発光寿命の温度依存性を計算した結果と実験結果がよく一致することから、量子ドット超格子において三次元的なミニバンドが形成されていることを明らかにした。さらに、一次元や二次元の量子共鳴が生じる量子ドット超格子において、ミニバンドからの発光成分の発光寿命の温度依存性を調べた。一次元系や二

次元系における励起子状態密度を仮定して自由励起子発光寿命の温度依存性を計算した結果と実験結果がよく一致することから、量子ドット超格子において一次元または二次元的なミニバンドが形成されていることを明らかにした。以上の結果から、量子ドット超格子におけるミニバンドや弱局在状態の形成を考慮したモデルに基づいて、発光ダイナミクスの温度依存性やその次元依存性を説明できることを明らかにした。

## 第 5 章 総括

本論文は、layer-by-layer (LBL) 法による量子ドット超格子の作製と光物性に関する研究をまとめたものである。本研究の成果を以下に総括する。

1. サイズが均一で発光効率の高い CdSe 量子ドットを作製することを目指して、*N*-アセチル-L-システイン(*N*-acetyl-L-cysteine; NAC)で修飾された CdSe 量子ドットの作製条件を探索した。また、発光特性の向上を目指して、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆った CdSe/ZnS 量子ドットを作製した。さらに、NAC で修飾された CdSe 量子ドットを LBL 法により積層させることによって、CdSe 量子ドット間で生じる量子共鳴の観測を目指した。

Cd<sup>2+</sup>イオン、Se<sup>2-</sup>イオン、及び NAC の仕込み濃度比や前駆体溶液の pH などの CdSe 量子ドット前駆体溶液の合成条件をパラメータとして、CdSe 量子ドットの最適作製条件を探索した。前駆体溶液の最終 pH が 5 のとき、CdSe 量子ドットの吸収スペクトル幅が狭く発光強度が最大であったことから、CdSe 量子ドット前駆体溶液の最終 pH は 5 が最適であると結論づけた。Cd<sup>2+</sup>イオンに対する Se<sup>2-</sup>イオンの仕込み濃度比 ([Se]/[Cd]比) が低くなるにつれて発光強度が高くなり、発光減衰プロファイルが長くなる振る舞いが観測された。この振る舞いについて考察するために、CdSe 量子ドットにおける X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) パターンの [Se]/[Cd]比依存性を調べた。[Se]/[Cd]比が 0.1 以下のとき、[Se]/[Cd]比が低くなるにつれて CdS 結晶の XRD パターンに近づく振る舞いが観測されたことから、[Se]/[Cd]比が低くなるにつれて CdS shell が形成されることを明らかにした。この CdS shell の形成は、CdSe 量子ドットの表面を保護し無輻射再結合過程を抑制する役割を果たすため、その効果によって発光強度が高くなり、発光減衰プロファイルが長くなったと考えられる。Cd<sup>2+</sup>イオンに対する NAC の仕込み濃度比 ([NAC]/[Cd]比) を変えて作製した試料においては、[NAC]/[Cd] = 3–15 の広い範囲で発光特性がほとんど変化せず、[NAC]/[Cd]比が 9 以上のとき、XRD パターンが CdS 結晶の XRD パターンに近づく振る舞いが観測された。また、発光強度の中間 pH 依存性からは、中間 pH 5–10 の範囲で発光強度はほとんど変化せず、中間 pH 8.5 のとき発光強度が最大となることが明らかにな

った。以上の結果から、中間 pH 8.5、最終 pH 5、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}] = 0.2 - 0.3$  かつ  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}] = 3 - 6$  のとき、サイズ分布が狭く比較的発光強度が高い CdSe 量子ドットを作製できることを明らかにした。さらに、 $[\text{Se}]/[\text{Cd}]$  比 0.1 以下または  $[\text{NAC}]/[\text{Cd}]$  比 9 以上のとき、CdSe/CdS 量子ドットが形成されることを示した。CdSe 量子ドットの発光効率は 5 % 以下であったのに対し、CdSe/CdS 量子ドットの発光効率は 20 % であり、これまで報告されてきた CdSe/CdS 量子ドットの発光効率と同程度の発光効率であった。

CdSe 量子ドットの発光効率をさらに向上させるために、CdSe 量子ドットの表面を ZnS shell で覆った CdSe/ZnS core/shell 量子ドットを作製した。ZnS shell の形成に伴い無輻射再結合過程が抑制されることで、発光効率が劇的に高くなり発光減衰プロファイルが長くなった。同様の振る舞いは平均粒径の異なる CdSe 量子ドットを用いた場合にも観測され、CdSe/ZnS 量子ドットにおいて高い発光効率を示すことが明らかになった。平均粒径 1.6 nm の CdSe 量子ドットを用いて作製した CdSe/ZnS 量子ドットの発光効率は 70 % であり、これまで報告された水溶性 CdSe 系量子ドットの中で最も高い値を示した。

LBL 法により CdSe 量子ドットを基板上に積層した。X 線構造解析の結果から、CdSe 量子ドットが積層・面内方向に規則的に配列していることを明らかにした。さらに、積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトすることから、積層方向の量子ドット間で量子共鳴が生じていることを明らかにした。吸収ピークエネルギーのシフト量は量子共鳴による結合エネルギーの大きさに対応しているため、1 層の吸収エネルギーからシフトが止まるまでのエネルギーシフト量に着目することで、量子共鳴による結合エネルギーとその粒径依存性を評価した。量子ドットの粒径が小さくなるにつれてエネルギーシフト量が大きくなる振る舞いが観測されたことから、粒径が小さくなるにつれて量子共鳴による結合エネルギーが大きくなることを明らかにした。この結果は、粒径が小さくなるにつれて波動関数のしみ出しが大きくなり、量子共鳴による結合エネルギーが大きくなったことを反映している。さらに、エネルギーシフト量の粒径依存性を電子波動関数のトンネル結合に基づく計算から、定量的に説明した。



2. LBL 法に用いる量子ドット溶液の濃度と積層数を変えることにより、CdTe 量子ドット超格子において生じる量子共鳴の次元を制御することを目指した。さらに、一次元、二次元、及び三次元的な量子共鳴が生じている CdTe 量子ドット超格子における結合電子状態（ミニバンド）の形成について調べた。

量子ドット単層構造の作製に用いる量子ドット溶液の濃度が高くなるにつれて量子ドット単層構造の吸収強度が高くなることから、溶液濃度によって面内の量子ドット密度を制御できることを明らかにした。 $OD_{sol}=0.15$  の量子ドット溶液を用いて作製した量子ドット単層構造の X 線構造解析から、量子ドットが面内方向に 3.9 nm の周期間隔で規則的に配列していることを示した。 $OD_{sol}=0.02$  と  $OD_{sol}=0.15$  の条件で作製した量子ドット単層構造を走査型透過電子顕微鏡（scanning transmission electron microscopy; STEM）を用いて観察することで、面内方向の平均的な量子ドット表面間距離がそれぞれ 2.2 nm、0.5 nmであることを示した。量子ドット溶液の濃度を変えて作製した量子ドット単層構造における吸収エネルギーに着目すると、面内の量子ドット密度が高くなるにつれて面内方向の量子共鳴が生じ、吸収ピークが低エネルギー側にシフトする振る舞いが観測された。以上の結果から、量子ドット溶液の濃度によって面内の量子ドット密度が制御でき、面内の量子共鳴が生じない量子ドット孤立系と面内に二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子を実現できることを明らかにした。

面内の量子共鳴が生じない条件（ $OD_{sol}=0.02$ ）と面内の量子共鳴が生じる条件（ $OD_{sol}=0.20$ ）で量子ドット積層構造を作製し、光吸収特性の積層数依存性を調べた。面内の量子共鳴の有無に関わらず、積層数が増えるにつれて吸収ピークが低エネルギー側にシフトすることから、どちらの試料においても積層方向の量子共鳴が生じていることを明らかにした。 $OD_{sol}=0.02$  と  $OD_{sol}=0.20$  の量子ドット溶液を用いて作製した量子ドット積層構造における X 線構造解析の結果から、面内の量子ドット密度に依らず、積層方向に量子ドットが規則的に配列していることを明らかにした。これらの光吸収特性と構造評価の結果から、 $OD_{sol}=0.02$  の条件で作製した量子ドット積層構造においては積層方向にのみ一次元的な量子共鳴が生じ、 $OD_{sol}=0.20$  の条件で作製した量子ドット積層構造においては面内・積層両方向に三次元的な量子共鳴が生じることを明らかにした。なお、 $OD_{sol}=0.20$  の条件で作製した量子

ドット単層構造においては面内方向に二次元的な量子共鳴が生じる。以上の結果から、LBL 法により量子ドット溶液の濃度と積層数を変えることにより、量子共鳴の次元を制御できることを示した。

量子ドット超格子における発光スペクトルの励起エネルギー依存性と発光励起 (photoluminescence excitation; PLE) スペクトルの受光エネルギー依存性を詳細に調べた。量子ドット間相互作用が生じない量子ドット分散溶液において、第一吸収ピークエネルギーよりも低いエネルギーの光で励起すると、サイズ分布内の比較的大きな量子ドットのみが選択的に励起され、発光ピークが低エネルギー側に観測される。したがって、励起エネルギーを細かく変えながら発光スペクトルを測定すると、上記のサイズ選択性により発光ピークがシフトする。この量子ドット分散溶液において観測されるサイズ選択性は、PLE スペクトルの受光エネルギー依存性においても観測された。一方、LBL 法により作製した量子ドット超格子においては、励起エネルギーや受光エネルギーを変えても発光エネルギーや PLE エネルギーは変化せず、量子ドット分散溶液において観測されていたサイズ選択性が消失した。この結果は、量子ドット超格子において結合電子状態 (ミニバンド) が形成されていることを示唆している。量子共鳴が生じない量子ドット周期配列構造においてサイズ選択性の消失が観測されないことを確認するために、オレイン酸 (oleic acid; OA) で修飾された CdTe 量子ドット (OA-CdTe 量子ドット) を規則的に配列させた構造を作製し、発光スペクトルの励起エネルギー依存性と PLE スペクトルの受光エネルギー依存性を測定した。OA-CdTe 量子ドット周期配列構造においては、励起エネルギーや受光エネルギーが高くなるにつれて発光ピークや PLE ピークが高エネルギー側にシフトし、サイズ選択性が明確に観測された。この結果は、NAC で修飾された CdTe 量子ドット超格子におけるサイズ選択性の消失が、結合電子状態 (ミニバンド) の形成に起因していることを支持している。

一次元、二次元、及び三次元的な量子共鳴が生じている CdTe 量子ドット超格子における発光寿命の温度 ( $T$ ) 依存性を調べ、それぞれの試料で発光寿命が  $T^{0.5}$ 、 $T^{1.0}$ 、及び  $T^{1.5}$  に比例して長くなる振る舞いを観測し、それぞれの超格子において一次元、二次元、三次元的なミニバンドが形成されていることを明らかにした。

3. LBL 法により作製した CdTe 量子ドット超格子において、吸収・発光スペクトル及び発光減衰プロファイルの温度依存性を系統的に調べることで、ミニバンドが形成された量子ドット超格子の発光メカニズムを明らかにすることを目指した。

CdTe 量子ドット超格子における吸収・発光スペクトルの温度依存性の結果から、温度が高くなるにつれてストークスシフトが小さくなる振る舞いを観測した。また、80 K と室温で測定した発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性の結果から、受光エネルギーが高くなるにつれて発光減衰プロファイルが短くなり、温度が高くなるにつれて発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性が小さくなる振る舞いが観測された。CdTe 量子ドットにおけるエネルギー移動レートは温度に依存しないため、エネルギー移動に基づいたモデルでは本研究で観測された発光減衰プロファイルの結果を説明できない。したがって本研究では、CdTe 量子ドット超格子において形成されるミニバンドや弱局在状態（アンダーソン局在状態）を考慮した新たなモデルを提唱した。

ミニバンドと弱局在状態の形成を考慮したモデルに基づいて、モンテカルロ法により発光ダイナミクスを計算することで、80 K での発光スペクトル及び発光寿命の受光エネルギー依存性の結果を定量的に説明した。また、温度上昇に伴う低エネルギー側の深い局在状態から高エネルギー側の浅い局在状態やミニバンドへの熱活性化過程を考慮することで、ストークスシフトの温度依存性を定性的に説明した。三次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子において、温度が高くなるにつれてミニバンドからの発光成分の発光寿命が長くなることを見出した。この発光寿命の温度依存性について考察するため、自由励起子発光寿命の温度依存性を考慮した。三次元系における励起子状態密度 ( $\propto E^{1/2}$ ) を仮定して発光寿命の温度依存性を計算した結果と実験結果がよく一致することから、量子ドット超格子において三次元的に励起子が拡がっていること、すなわち三次元的なミニバンドが形成されていることを明らかにした。自由励起子発光寿命の温度依存性の振る舞いは系の次元に依存して変化するため、一次元及び二次元的な量子共鳴が生じる量子ドット超格子においても同様の測定を行うことで、その次元依存性を調べた。ミニバンドからの発光成分の発光寿命の温度依存性は、一次元及び二次元系における励起子状態密度を仮定して計算した結果と良い一致を示すことから、一次元及び二次元的なミニバンドが

形成されていることを明らかにした。以上の結果から、量子ドット超格子における発光ダイナミクスは温度依存性やその次元依存性が、ミニバンドや弱局在状態の形成を考慮したモデルに基づいて説明できることを明らかにした。

以上、本論文の研究成果は、短い配位子で修飾された水溶性量子ドットや量子ドット超格子といったナノ材料作製技術の発展に貢献するものであるとともに、ミニバンドが形成された量子ドット超格子の光物性を理解するうえで重要な知見を与えるものである。本研究成果は今後、量子ドット超格子におけるキャリアダイナミクスの解明と量子ドット超格子を利用したデバイス構造の設計に貢献するものであると考えられる。さらに、LBL 法は量子ドットだけでなく金属ナノ粒子や酸化物ナノ粒子といった多様なナノ粒子に適用できるため、本研究成果は多様なナノ粒子配列構造の設計にも貢献するものであると考えられる。

## 謝辞

本研究は、大阪市立大学大学院工学研究科金大貴教授のもと、電子情報系専攻ナノマテリアル工学研究室にて行われました。研究の遂行にあたり、多くの方からご指導とご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、金大貴教授には終始熱心なご指導と激励を賜りました。中山正昭教授には、光学実験を行うにあたり多大なるご協力を賜りました。重川直輝教授、白藤立教授には、本論文をまとめるうえで適切なご助言を賜りました。夫恒範博士には、量子ドットの合成や電気化学実験に関して重要なご助言とご協力を賜りました。理化学研究所創発物性科学研究センターの夫勇進チームリーダーと山形大学学術研究院の榎本航之助教には、試料作製や構造評価など様々な面で有益なご助言とご協力を賜りました。大阪府立大学大学院工学研究科の沈用球准教授には、X線構造解析に関する多くのご協力を賜りました。京都大学理学研究科の金賢得助教には、理論的な側面から貴重なご助言とご協力を賜りました。大阪市立大学の石本雅嗣氏、理化学研究所創発物性科学研究センターの井ノ上大嗣氏、喜々津智郁氏には、透過型電子顕微鏡を用いた測定に関して多大なご協力を賜りました。渋谷昌弘准教授と竹内日出雄准教授には、本論文をまとめるうえで貴重なご助言を賜りました。関係者の方々に心より感謝申し上げます。

研究を行うにあたり、博士課程教育リーディングプログラムと大阪市立大学大学院工学研究科から多大なご支援を賜りました。関係者の皆様に深謝の意を表します。

本研究を進めるうえで、貴重なご助言や実験に関するご指導、ご協力を頂いた志村邦夫先輩、渡辺太一博士、大城一馬先輩、中谷泰輔先輩、中野薫先輩、野口雅斗先輩、林玉新先輩、浅川良介先輩、今崎真吾先輩、李煥信博士、高岡俊典君、平尾充君、ならびにナノマテリアル工学研究室の先輩、後輩の皆様に厚く御礼申し上げます。そして、共に励まし支え合った同期の西村悠陽君、檜崎友城君、梅津吉雅君、石黒慎司君に深く感謝いたします。

最後に、長年の学生生活を支えてくれた両親、研究活動を応援してくれた親族、友人、研究生生活をそばで支えてくれた妻に心より感謝いたします。

## 参考文献

- [1] L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [2] Y. Kayanuma, Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
- [3] F. P. G. de Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, and E. H. Sargent, Science **373**, 640 (2021).
- [4] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099 (1985).
- [5] S. Krishna, D. Zhu, J. Xu, K. K. Linder, O. Qasaimeh, P. Bhattacharya, and D. L. Huffaker, J. Appl. Phys. **86**, 6135 (1999).
- [6] D. L. Huffaker, G. Park, Z. Zou, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe, Appl. Phys. Lett. **73**, 2564 (1998).
- [7] K. Nishi, K. Takemasa, M. Sugawara, and Y. Arakawa, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **23**, 1 (2017).
- [8] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [9] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
- [10] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, Nano Lett. **1**, 207 (2001).
- [11] L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, and X. Peng, Nano Lett. **4**, 2261 (2004).
- [12] D. Battaglia and X. Peng, Nano Lett. **2**, 1027 (2002).
- [13] W.-S. Song, H.-S. Lee, J. C. Lee, D. S. Jang, Y. Choi, M. Choi, and H. Yang, J. Nanopart. Res. **15**, 1750 (2013).
- [14] M. D. Tessier, D. Dupont, K. D. Nolf, J. D. Roo, and Z. Hens, Chem. Mater. **27**, 4893 (2015).
- [15] J. M. Pietryga, R. D. Schaller, D. Werder, M. H. Stewart, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc. **126**, 11752 (2004).
- [16] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Mićić, R. J. Ellingson, and A. J. Nozik, J. Am. Chem. Soc. **128**, 3241 (2006).
- [17] K. A. Abel, J. Shan, J.-C. Boyer, F. Harris, and F. C. J. M. van Veggel, Chem. Mater. **17**, 105 (2005).

- 20**, 3794 (2008).
- [18] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1176 (2011).
- [19] T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.* **10**, 713 (2018).
- [20] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, *JETP Lett.* **34**, 345 (1981).
- [21] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **90**, 2555 (1986).
- [22] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, and X. Peng, *Nature* **515**, 96 (2014).
- [23] Y.-H. Won, O. Cho, T. Kim, D.-Y. Chung, T. Kim, H. Chung, H. Jang, J. Lee, D. Kim, and E. Jang, *Nature* **575**, 634 (2019).
- [24] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [25] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, and S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **22**, 969 (2004).
- [26] J. Zhou, Y. Yang, and C. Zhang, *Chem. Rev.* **115**, 11669 (2015).
- [27] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, *Nature* **442**, 180 (2006).
- [28] R. Saran and R. J. Curry, *Nat. Photonics* **10**, 81 (2016).
- [29] X. Tang, M. M. Ackerman, M. Chen, and P. Guyot-Sionnest, *Nat. Photonics* **13**, 277 (2019).
- [30] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, and A. P. Alivisatos, *Science* **310**, 462-465 (2005).
- [31] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard, *Science* **334**, 1530 (2011).
- [32] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr, and E. H. Sargent, *Chem. Rev.* **115**, 12732 (2015).
- [33] H. Hosokawa, R. Tamaki, T. Sawada, A. Okonogi, H. Sato, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Okada, and T. Yano, *Nat. Commun.* **10**, 4 (2019).

- [34] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [35] Y.-S. Park, J. Roh, B. T. Diroll, R. D. Schaller, and V. I. Klimov, *Nat. Rev.* **6**, 382 (2021).
- [36] P. Michler, A. Imamoğlu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, *Nature* **406**, 969 (2000).
- [37] T. Ihara, S. Miki, T. Yamada, T. Kaji, A. Otomo, I. Hosako, and H. Terai, *Sci. Rep.* **9**, 15941 (2019).
- [38] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science* **270**, 1335 (1995).
- [39] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- [40] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802 (2002).
- [41] T. Hanrath, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 030802 (2012).
- [42] C. R. Kagan and C. B. Murray, *Nat. Nanotech.* **10**, 1013 (2015).
- [43] M. A. Boles, M. Engel, and D. V. Talapin, *Chem. Rev.* **116**, 11220 (2016).
- [44] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, 4th ed. (Springer: Berlin, 2012).
- [45] 中山正昭, 半導体の光物性 (コロナ社: 東京, 2013).
- [46] T. Itoh, Y. Iwabuchi, and M. Kataoka, *Phys. Stat. Sol. (b)* **145**, 567 (1988).
- [47] A. I. Ekimov, *Phys. Scr.* **T39**, 217 (1991).
- [48] 小出昭一郎, 量子力学 (I) (裳華房: 東京, 1990).
- [49] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [50] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **53**, 1336 (1996).
- [51] J. Li and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* **62**, 12613 (2000).
- [52] T. Watanabe, K. Takahashi, K. Shimura, and D. Kim, *Phys. Rev. B* **96**, 035305 (2017).
- [53] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003).
- [54] C. de Mello Donegá, M. Bode, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **74**, 085320 (2006).



- [55] L. Biadala, B. Siebers, Y. Beyazit, M. D. Tessier, D. Dupont, Z. Hens, D. R. Yakovlev, and M. Bayer, *ACS nano* **10**, 3356 (2016).
- [56] N. S. Ginsberg and W. A. Tisdale, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **71**, 1 (2020).
- [57] D. Kim, S. Okahara, M. Nakayama, and Y. Shim, *Phys. Rev. B* **78**, 153301 (2008).
- [58] M. Lunz, A. L. Bradley, W.-Y. Chen, V. A. Gerard, S. J. Byrne, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, and N. Gaponik, *Phys. Rev. B* **81**, 205316 (2010).
- [59] J. Miyazaki and S. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 074708 (2012).
- [60] J. Miyazaki and S. Kinoshita, *Phys. Rev. B* **86**, 035303 (2012).
- [61] L. V. Poulikakos, F. Prins, and W. A. Tisdale, *J. Phys. Chem. C* **118**, 7894 (2014).
- [62] G. M. Akselrod, F. Prins, L. V. Poulikakos, E. M. Y. Lee, M. C. Weidman, A. J. Mork, A. P. Willard, V. Bulović, and W. A. Tisdale, *Nano Lett.* **14**, 3556 (2014).
- [63] S. J. Yoon, Z. Guo, P. C. dos Santos Claro, E. V. Shevchenko, and L. Huang, *ACS nano* **10**, 7208 (2016).
- [64] P. Geiregat, Y. Justo, S. Abe, S. Flamee, and Z. Hens, *ACS nano* **7**, 987 (2013).
- [65] D. Kim, S. Tomita, K. Ohshiro, T. Watanabe, T. Sakai, I-Y. Chang, and K. Hyeon-Deuk, *Nano Lett.* **15**, 4343 (2015).
- [66] I-Y. Chang, D. Kim, and K. Hyeon-Deuk, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18321 (2016).
- [67] A. Zabet-Khosousi and A.-A. Dhirani, *Chem. Rev.* **108**, 4072 (2008).
- [68] J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung, and D. V. Talapin, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 348 (2011).
- [69] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16347 (1996).
- [70] A. Dong, J. Chen, P. M. Vora, J. M. Kikkawa, and C. B. Murray, *Nature* **466**, 474 (2010).
- [71] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, and M. Law, *Nano Lett.* **10**, 1960 (2010).

- [72] E. Talgorn, Y. Gao, M. Aerts, L. T. Kunneman, J. M. Schins, T. J. Savenije, M. A. van Huis, H. S. J. van der Zant, A. J. Houtepen, and L. D. A. Siebbeles, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 733 (2011).
- [73] M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, *Science* **324**, 1417 (2009).
- [74] J.-H. Choi, A. T. Fafarman, S. J. Oh, D.-K. Ko, D. K. Kim, B. T. Diroll, S. Muramoto, J. G. Gillen, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *Nano Lett.* **12**, 2631 (2012).
- [75] P. Reiss, J. Blueuse, and A. Pron, *Nano Lett.* **2**, 781 (2002).
- [76] J. Guo, W. Yang, and C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **109**, 17467 (2005).
- [77] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, and J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14628 (2007).
- [78] H.-B. Bu, H. Kikunaga, K. Shimura, K. Takahashi, T. Taniguchi, and D. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 2903 (2013).
- [79] L. Jing, S. V. Kershaw, Y. Li, X. Huang, Y. Li, A. L. Rogach, and M. Gao, *Chem. Rev.* **116**, 10623 (2016).
- [80] Y.-S. Lee, H.-B. Bu, T. Taniguchi, T. Takagi, S. Sobue, H. Yamada, T. Iwaki, and D. Kim, *Chem. Lett.* **45**, 878 (2016).
- [81] T. Watanabe, K. Takahashi, K. Shimura, H.-B. Bu, K. Hyeon-Deuk, and D. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 52 (2017).
- [82] Y.-S. Lee, K. Nakano, H.-B. Bu, and D. Kim, *Appl. Phys. Express* **10**, 065001 (2017).
- [83] G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).
- [84] A. Shavel, N. Gaponik, and A. Eychmüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3613 (2005).
- [85] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
- [86] H. Qian, L. Li, and J. Ren, *Mater. Res. Bull.* **40**, 1726 (2005).
- [87] W. Schumacher, A. Nagy, W. J. Waldman, and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12132 (2009).
- [88] A. Zane, C. McCracken, D. A. Knight, W. J. Waldman, and P. K. Dutta, *J. Phys. Chem. C* **118**, 22258 (2014).

- [89] C. de Mello Donegá and R. Koole, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6511 (2009).
- [90] Y. Xu, M. Yamazaki, and P. Villars, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 11RH02 (2011).
- [91] S. F. Wuister, C. de Mello Donegá, and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17393 (2004).
- [92] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basté, and A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7480 (2005).
- [93] Y. Chen, S. Li, L. Huang, and D. Pan, *Inorg. Chem.* **52**, 7819 (2013).
- [94] S. Maiti, J. Dana, Y. Jadhav, T. Debnath, S. K. Haram, and H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* **121**, 27233 (2017).
- [95] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **49**, 7262 (1994).
- [96] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Nature* **423**, 626 (2003).
- [97] R. S. Borges, F. M. Costa, T. L. Pereira, R. L. Araújo, E. D. Almeida, and A. B. F. da Silva, *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 609 (2018).
- [98] Z.-Q. Wei, S. Hou, X. Lin, S. Xu, X.-C. Dai, Y.-H. Li, J.-Y. Li, F.-X. Xiao, and Y.-J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 21899 (2020).
- [99] Z.-Q. Wei, S. Hou, S.-C. Zhu, Y. Xiao, G. Wu, and F.-X. Xiao, *Adv. Funct. Mater.* **2106338** (2021).
- [100] W. W. Yu, A. Wang, and X. Peng, *Chem. Mater.* **15**, 4300 (2003).
- [101] P. A. M. Rodrigues, G. Tamulaitis, P. Y. Yu, and S. H. Risbud, *Solid State Commun.* **94**, 583 (1995).
- [102] D. S. Citrin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3393 (1992).
- [103] H. Akiyama, S. Koshiba, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nahunura, T. Inoshita, A. Shimizu, and H. Sakaki, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 8930 (1994).
- [104] A. Takahashi, T. Ueda, Y. Bessho, Y. Harada, and T. Kita, *Phys. Rev. B* **87**, 235323 (2013).
- [105] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [106] J. Jouglar, C. Hetroit, P. L. Vuillermoz, and R. Triboulet, *J. Appl. Phys.* **51**, 3171 (1980).
- [107] J. Werner and M. Peisl, *Phys. Rev. B* **31**, 6881 (1985).

- [108] J. Yang and F. W. Wise, J. Phys. Chem. C **119**, 3338 (2015).
- [109] A. Tackeuchi, Y. Nakata, S. Muto, Y. Sugiyama, T. Utsuki, Y. Nishikawa, N. Yokoyama, and O. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1439 (1995).
- [110] Y. Zhong, K. S.Wonga, W. Zhang, and D. C. Look, Appl. Phys. Lett. **89**, 022108 (2006).

## 研究業績

- [\*1] T. Lee, K. Noguchi, H. Nishimura, and D. Kim, J. Phys.: Conf. Ser. **1220**, 012028 (2019).
- [\*2] D. Kim, T. Lee, Y-S. Lee, and T. Watanabe, Current Appl. Phys. **18**, S14-S20 (2018).
- [\*3] T. Lee, K. Enomoto, K. Ohshiro, D. Inoue, T. Kikitsu, H.-D. Kim, Y.-J. Pu, and D. Kim, Nat. Commun. **11**, 5471 (2020).
- [\*4] 李太起, 金大貴, 第 32 回光物性研究会論文集, II-45 (2021).
- [\*5] T. Lee, K. Ohshiro, T. Watanabe, H.-D. Kim, and D. Kim, "Temperature-dependent exciton dynamics in CdTe quantum dot superlattices fabricated via layer-by-layer assembly", 投稿中.