

三層構造 Mn ドープ量子ドットにおける濃度消光の抑制と量子効率の向上

Suppression of Concentration Quenching and Enhancement of Quantum Efficiency in Mn-Doped Core/Shell/Shell Quantum dots

阪公大工 ○大迫 優斗、西田 猛斗、岡本 潤哉、西村 悠陽、渋谷 昌弘、金 大貴

Osaka Metropolitan Univ.

○Y. Osako, T. Nishida, J. Okamoto, H. Nishimura, M. Shibuta, and D. Kim

E-mail: sr25786r@st.omu.ac.jp

II-VI族半導体量子ドットに Mn イオンをドープすることで、ホストから Mn へのエネルギー移動を介した ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ の $d-d$ 遷移に基づく発光（以下、Mn 発光）が観測される[1]。この Mn 発光は、大きなストークスシフトと高い量子効率を示し、紫外光を可視光に変換する波長変換材料としての応用が期待されている[2]。さらに、ホスト量子ドットのバンド端エネルギーと Mn 発光エネルギーが近接する場合には、バンド端発光との 2 波長発光が観測され[3]、温度応答型の蛍光センサとしての展開も見込まれる[4]。

我々はこれまでに、Mn イオンを ZnS シェルに導入した三層構造量子ドット (ZnSe/ZnS:Mn/ZnS) を水熱合成法で作製し、高い発光効率を実現する手法を開発してきた[2, 5]。本手法では、ホスト表面を Mn ドープ層 (ZnS:Mn) で被覆し、その上に保護層 ZnS を成長させる構造を取っている。一方で、自己清浄化作用により、ドープ層形成時には過剰 Mn イオンの導入が必要であり、結果として Mn 間距離が短くなり、エネルギー移動による Mn 発光の抑制が生じるという課題がある。

本研究では、ZnS:Mn 層の形成後に一定期間の保管工程を挿入することで、過剰 Mn の自然排出を促し、高い発光強度を維持した Mn ドープ量子ドットの作製を試みた。具体的には、CdSe および ZnSe をホストとし、ドープ層形成後に冷暗所で n 日間保管した後、保護層を成長させた三層構造量子ドットを作製した。Mn の仕込み濃度は Zn に対して 22.5 mol%とした。保管期間中に褐色の沈殿物が析出し、これは過剰 Mn が硫化マンガンとして沈殿したものと考えられる。遠心分離により量子ドットと沈殿物を分離後、保護層 ZnS を形成した。この方法を用い、1.6~2.4 nm の粒径を持つ CdSe および ZnSe 量子ドットから計 5 種の試料を作製し、保管日数 $n = 0 \sim 14$ で発光特性を評価した。その結果、保管 4 日後 ($n = 4$) に保護層を形成した場合に全ての試料で Mn 発光が最大化され、 $n = 0$ に比べて最大で約 1.4 倍の強度向上を確認した。発光減衰プロファイルの測定でも寿命の延長が観測され、Mn 濃度の適正化による濃度消光の抑制が示唆された。

本研究により、ドープ層形成後の保管工程によって過剰 Mn を選択的に除去し、高効率 Mn 発光を実現できる新たなプロセスを確立した。本手法はホスト材料やサイズに依存せず適用可能であり、温度応答型蛍光材料や波長変換デバイスへの応用展開が期待される。

[1] R. N. Bhargava *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 416(1994).

[2] H. Nishimura *et al.*, J. Mater. Chem. C **9**, 693(2021).

[3] V. A. Vlaskin *et al.*, Nano Lett. **10**, 3670(2010).

[4] C. H. Hsia *et al.*, ACS Nano. **5**, 12, 9511(2011).

[5] H. Nishimura *et al.*, RSC Adv. **12**, 6255(2022).