

CdTe ナノ粒子の吸収・発光スペクトルへの光照射効果および外部電場効果(北大院環境¹・北大電子研²・関西学院大院理工³)○大島瑠利子¹・中林孝和^{1,2}・小林洋一³・浅野彩子³・玉井尚登³・太田信廣^{1,2}**【序論】**

半導体ナノ粒子は、最近細胞プローブやレーザー媒質など様々な分野にて広く利用されている。その中でも CdTe ナノ粒子は発光収率が非常に高く、さらに作成方法が比較的容易であることから、新奇の光機能材料への可能性が指摘されている。しかし、その光励起状態の性質や発光メカニズムについては未だに明らかにされていない部分が多く、現在も多くの研究対象となっている。ところで紫外・可視吸収や、発光スペクトルの外部電場効果を測定することにより、光励起に伴う電気双極子モーメントおよび分子分極率の変化量などの電子励起状態の性質を知ることができる。さらに、外部電場による発光収率の変化の測定から、反応ダイナミクスの機構およびその外部電場効果を知ることができる¹⁾。本研究ではチオールを保護基とした水溶性 CdTe ナノドットおよびナノワイヤの吸収、発光スペクトルの外部電場効果(電場吸収・電場発光スペクトル)を測定し、CdTe ナノ材料の光学特性について検討した。さらに CdTe ナノドットの光照射に伴うスペクトル変化についても検討を行った。

【実験方法】

過塩素酸カドミウム・六水和物とチオグリコール酸を所定の濃度で水中に溶解し、この水溶液中にテルル化アルミニウムに硫酸を滴下して発生させた水素化テルルガスを吹き込むことによって CdTe ナノドットの前駆体の水溶液を作成した。この水溶液を種々の時間還流し、サイズの異なる CdTe ナノドットを合成した²⁾。この水溶液と PVA 水溶液を混合し、ITO 基板上にスピコートすることによって CdTe ナノドットの高分子膜を得た。得られた高分子膜に 0.4 MVcm^{-1} の外部電場を印加して、電場吸収および電場発光スペクトルを測定した。光照射効果については、粒径 4.1 nm の CdTe ナノドットの高分子膜に 400 nm の光を照射し、光照射のない場合とのスペクトルの比較を行った。CdTe ナノドットの保護基を一部除去することによって得られた CdTe ナノワイヤ³⁾についても同様の手法でポリマーを作成し、電場吸収および電場発光スペクトルを測定した。

【結果】

PVA 中にドーブされたサイズの異なる CdTe ナノドットの吸収スペクトルと電場吸収スペクトルを図 1 に示す。CdTe ナノドットのサイズは(A)~(E)に従って増加しており、 $3.8\sim 4.5 \text{ nm}$ の範囲にある。 $15000\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ の領域のエキシトンバンドの電場吸収スペクトルは吸収スペクトルのエキシトンバンドの 2 次微分に類似した形を示した。エキシトン領域の電場吸収は光励起に伴う双極子モーメントの変化が支配的であり、エキシトン吸収の電子励起状態は大きな双極子モーメントを持つことが示唆される。

同様の試料を用いて観測された CdTe ナノドットの電場発光スペクトルを図 2 に示す。電場発光スペクトルは消光が支配的であり、発光状態からの無輻射緩和速度が電場によって増

大することがわかる。しかし、電場発光スペクトルを再現するためには発光スペクトルの 1 次微分と 2 次微分の寄与が必要であり、発光過程に伴い、分子分極率および永久双極子モーメントが変化していることを意味している。

ところで粒径 4.1 nm の CdTe ナノドットの高分子膜に 400 nm の光を照射することにより、PVA 薄膜中の CdTe ナノドットの発光強度が増加することがわかった。吸収スペクトルおよび発光減衰曲線の光照射依存性から、これら光照射による発光強度の変化は、発光寿命と発光状態の分布数の両方の変化が原因であることがわかった。

同様にして調べた CdTe ナノワイヤの電場吸収スペクトルを図 3 に、電場発光スペクトルを図 4 に示した。電場吸収・電場発光スペクトルともに CdTe ナノドットと同様の結果を示し、電場吸収はエキシトンバンドの 2 次微分が支配的であり、電場発光は電場による発光消光の寄与が非常に大きいことがわかった。

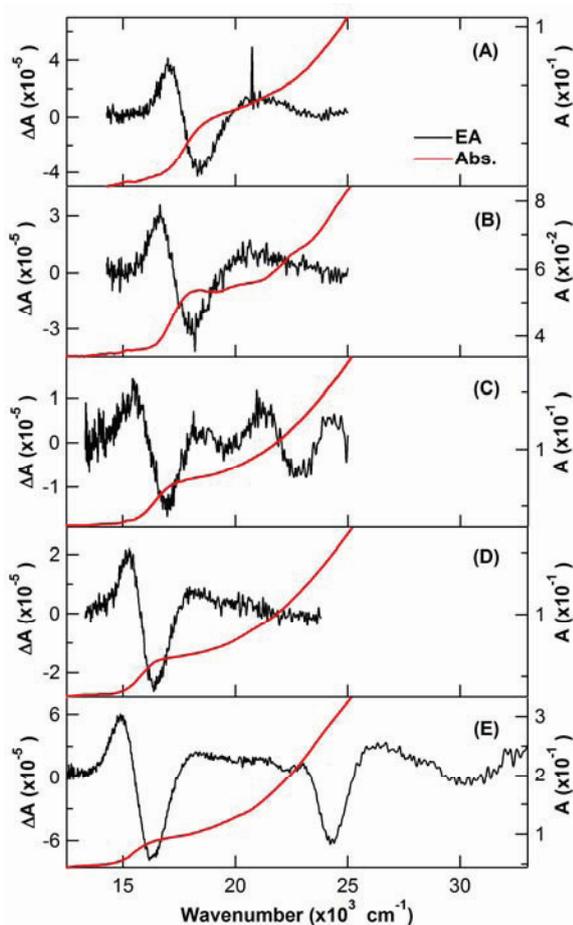


図 1 CdTe ナノドットの吸収スペクトル (赤) と電場吸収スペクトル (黒)
印加電場; 0.4 MVcm⁻¹

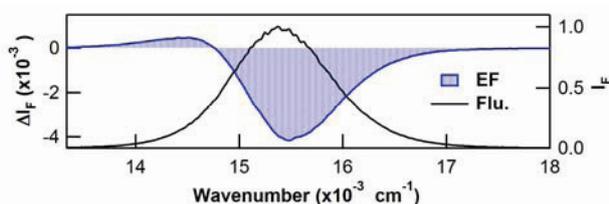


図 2 CdTe ナノドットの発光スペクトル(黒) と電場発光スペクトル (青)
印加電場; 0.4 MVcm⁻¹ 励起波長; 420 nm

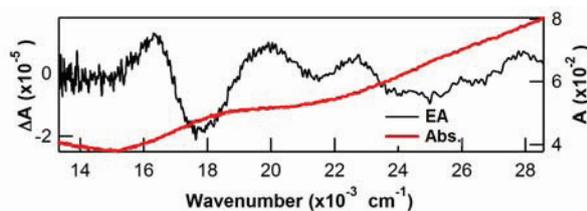


図 3 CdTe ナノワイヤの吸収スペクトル(赤) と電場吸収スペクトル (黒)
印加電場; 0.4 MVcm⁻¹

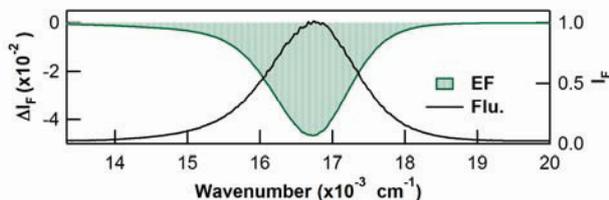


図 4 CdTe ナノワイヤの発光スペクトル(黒) と電場発光スペクトル (緑)
印加電場; 0.4 MVcm⁻¹ 励起波長; 401 nm

- 1) R. Ohshima et al., Chem. Lett., 38 (2009) 546. 2) N. Gaponik et al., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7177. 3) Z. Tang et al., *Science*, 297 (2002) 237.