

CdSe ナノ粒子の光励起ダイナミクスへの外部電場効果

(北大院環境¹・北大電子研²) ○大島瑠利子¹・中林孝和^{1,2}・太田信廣^{1,2}

[序論]

ナノサイズの物質の光学特性は大変注目されており、広く研究されている。サイズ範囲が 2-10 nm にあるナノ粒子は粒径の減少に伴い、吸収スペクトルが高エネルギー側へシフトするといった量子サイズ効果を示し、このようなナノ粒子は量子ドットと呼ばれている。一般的な量子ドットとしては Cd を含む CdSe、CdS、そして CdTe がよく知られている。これらの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も多く、現在も多くの研究対象となっている。

吸収—発光スペクトルへの外部電場効果は分子や分子集合体の電子構造や光励起ダイナミクスを調べるために用いられてきた。いわゆる電場吸収、および電場発光スペクトル（電場を印加した際、吸収強度と発光強度の変化をそれぞれ波長の関数としてプロットしたもの）は、基底状態と励起状態の間の電気双極子モーメントや分子分極率の変化量についての情報も与える。これらのスペクトルを測定することは光励起に伴う分子ダイナミクス、およびその電場効果を明らかにするうえでも大変重要である。本研究ではヘキサデシルアミンを保護基とした CdSe ナノドットの吸収、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、CdSe ナノ材料の光学特性について調べた。

【実験】

CdSe ナノ粒子は Aldrich 社の Lumidot™ CdSe-6、量子ドットナノ粒子キットを使用した。CdSe ナノ粒子のトルエン溶液とポリメタクリル酸メチル(PMMA)トルエン溶液を混合し、ITO 基板上にスピコートすることによって CdSe ナノ粒子を含む高分子膜を得た。得られた高分子膜に 0.6 MV cm^{-1} の強度で外部電場を印加し、電場吸収・電場発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】

PMMA 中にドーブされたサイズの異なる CdSe 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。CdSe ナノドットのサイズは(A)~(F)に従って増加している。 $15000\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ 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 CdSe 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。

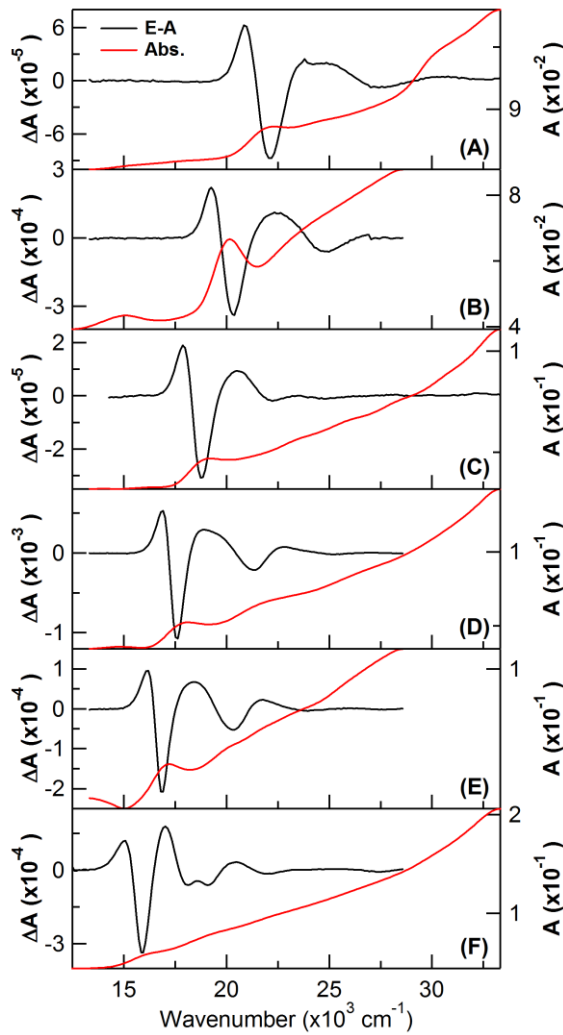


図1 固体膜中における CdSe ナノドットの吸収スペクトル (赤) と電場吸収スペクトル (黒) 印加電場; 0.6 MVcm^{-1}

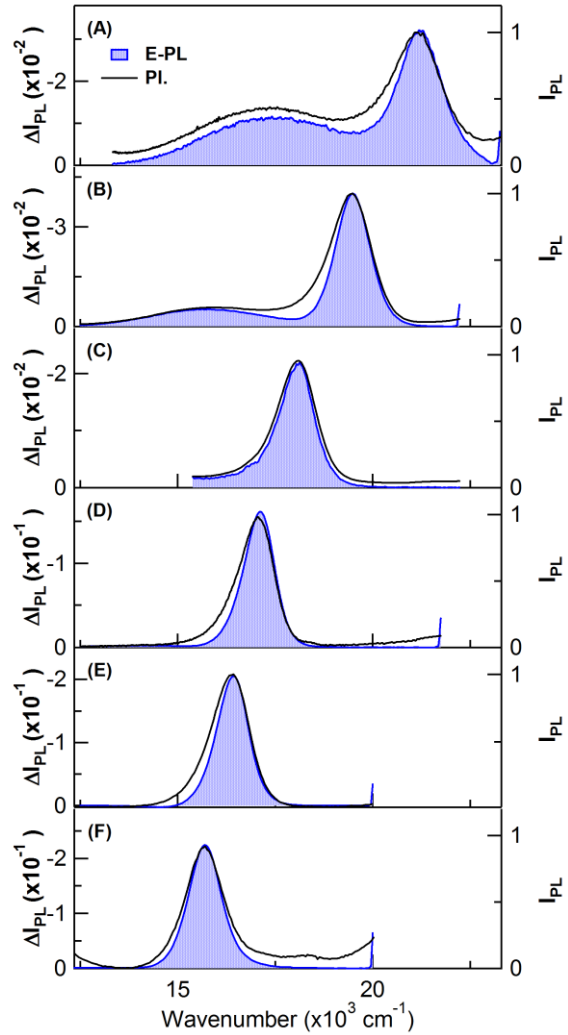


図2 固体膜中における CdSe ナノドットの発光スペクトル (黒) と電場発光スペクトル (青) 印加電場; 0.6 MVcm^{-1}

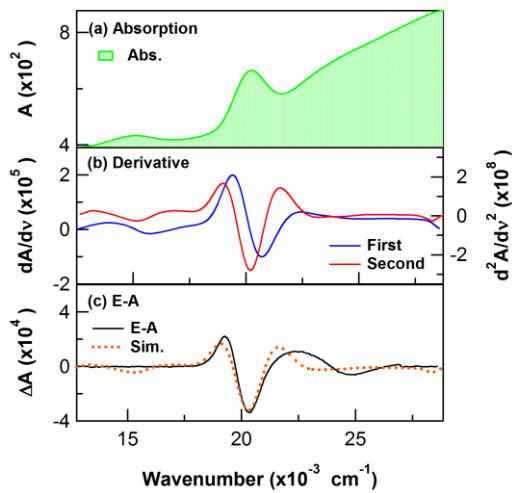


図3 固体膜中における CdSe ナノドットの吸収スペクトル(a)とその微分形(b)および電場吸収スペクトルと解析結果(c)