

3P042 外部電場の印加による光機能性材料の光励起ダイナミクス変化：励起状態電荷分離過程  
(北大電子研) 中林 孝和・大島瑠利子・○太田 信廣

Electric field effects on photoexcitation dynamics of photofunctional materials: charge transfer process in excited states

(RIES, Hokkaido Univ.) T. Nakabayashi, R. Ohshima, ON. Ohta

【序】 我々は電子励起状態の光学特性および光反応・光励起ダイナミクスの機構の解明を目的として、光機能性分子の電子吸収および蛍光スペクトルの外部電場効果を調べている<sup>1-8</sup>。金属および半導体ナノ粒子についても、吸収および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、エキシトン状態の双極子モーメントの測定および光励起ダイナミクスへの電場効果などを検討している<sup>1-5</sup>。本研究では、今回測定したCdSeナノ粒子の電場吸収・電場発光スペクトルの結果をもとに、半導体ナノ粒子の外部電場効果の半導体の種類およびサイズ依存性について検討する。さらに、光機能性に富む $\pi$ -共役ポリマーの結果<sup>6-8</sup>と併せて、励起状態電荷分離過程の電場効果について統一的な解釈を目指す。

【実験】 ITO石英基板上に試料がドーブされたPMMAまたはPVA高分子薄膜を作成した。半透明アルミニウム(AI)を高分子膜上に蒸着し、ITOとAI間に交流電場を印加した。透過光または発光強度の外部電場に同期する成分を検出し、吸収および発光スペクトルの外部電場による変化成分を得た。蛍光減衰曲線の外部電場効果の測定は、励起光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザーの2倍波を用い、外部電場があるときの時間相関光子計数法による蛍光減衰曲線と電場がないときの曲線を30ミリ秒で交互に測定し、それぞれを積算して得た。

【結果】 【電場吸収スペクトル】エキシトンバンド領域におけるCdSeナノ粒子の電場吸収(E-A)スペクトルをFig. 1に示す。E-Aスペクトルは吸収スペクトルの2次微分の形を示し、エキシトンバンドの基底電子状態と励起状態間における双極子モーメント( $\mu$ )の差( $\Delta\mu$ )を求めることができる。CdSeナノ粒子の $|\Delta\mu|$ 値の粒径依存性について、前回測定したCdSおよびCdTeの結果も併せてFig. 2に示す。用いたナノ粒子が球形であることから、基底電子状態の $\mu$ 値は小さいと考えられる。そのため、測定さ

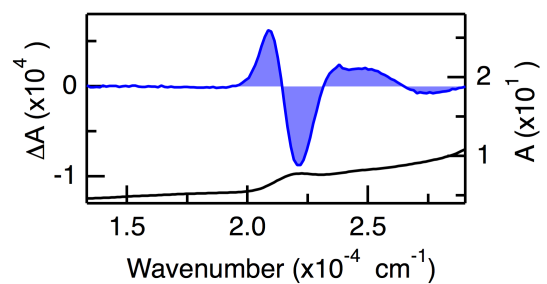


Fig. 1. E-A spectrum (shaded line) and absorption spectrum (solid line) of CdSe nanoparticles with size of 2.1 nm. Applied field strength was  $0.4 \text{ MV cm}^{-1}$ .

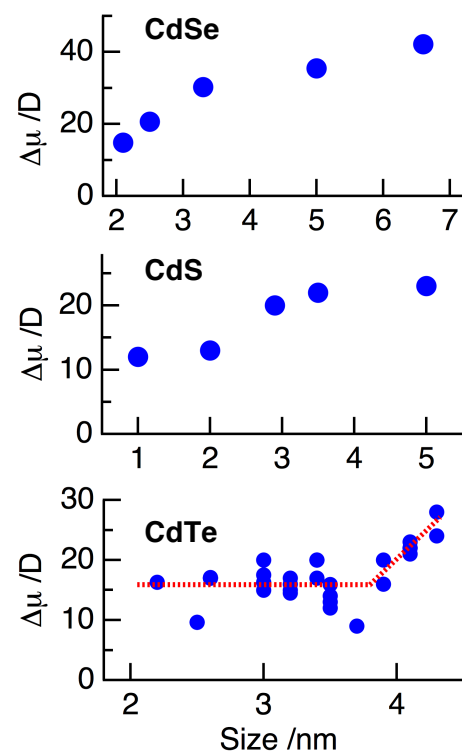


Fig. 2. Plots of  $|\Delta\mu|$  between the first exciton and ground states of CdSe, CdS, and CdTe as a function of particle size.

れた $|\Delta\mu|$ 値はエキシトンバンドの励起状態の $\mu$ 値に対応し、CdSeの励起状態は、15–45 Dの非常に大きな $\mu$ 値を持つことがわかる。このような大きな $\mu$ 値は、CdSおよびCdTeナノ粒子でも同様に観測され、エキシトン状態は、半導体に依存せずに大きな $\mu$ 値を持った電荷分離(CT)状態であることがわかる。ただし、電荷が粒子の両端に局在したと仮定して見積もられる $\mu$ 値よりも小さいことから、電荷はある程度非局在化していると考えられる。また、用いたナノ粒子に依らず、 $\mu$ 値が粒子サイズの増加に従って大きくなっている。

【電場発光スペクトル】 CdSeナノ粒子の電場発光(E-PL)スペクトルをFig. 3に示す。E-Aスペクトルとは異なり、電場による消光が支配的であり、外部電場によって発光収率が大きく減少することがわかる。0.4 MV cm<sup>-1</sup>の印加に対して発光強度が約10%も減少している。Fig. 4に電場消光の大きさの粒径依存性をCdTeの結果も併せて示す。CdSeでは、粒径の増加と共に、消光の大きさが増加していることがわかる。CdSおよびCdTeにおいても電場による消光が観測されているが、CdTeでは、消光のサイズ依存性は観測されなかった。また、CdSでは光照射による蛍光強度の顕著な可逆的変化が観測され<sup>4,5</sup>、サイズ依存性の詳細な測定を行うことができなかった。発光減衰曲線の電場効果の測定から、用いた半導体ナノ粒子(CdSe, CdTe, CdS)の電場消光は、発光寿命の減少のみではなく、発光状態の分布数の電場による減少が原因であることがわかった。Franck-Condon(FC)励起状態から発光状態への無輻射緩和過程が、電場によって抑制されることが示唆される。

半導体ナノ粒子のFC励起状態からの無輻射過程として、発光状態への緩和の他に電荷分離過程が考えられる。我々は様々な分子・分子集合体の電場効果を観測しているが、 $\pi$ -共役ポリマーなどの励起状態からの電荷分離過程を示す系において、顕著な電場による発光状態の分布数の減少を観測している。励起状態からの電荷分離速度は、外部電場によって大きく加速されることが期待されることから、電場による変化量と機能性との間には、相関があるのではないかと考えている。

1. R. Ohshima, et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15274.
2. X. Liu, et al. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 161911.
3. R. Ohshima, et al. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 546.
4. Y. Ohara, et al. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20927.
5. Y. Ohara, et al. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *110*, 20927.
6. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11907.
7. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6258.
8. M. S. Mehata, et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14789

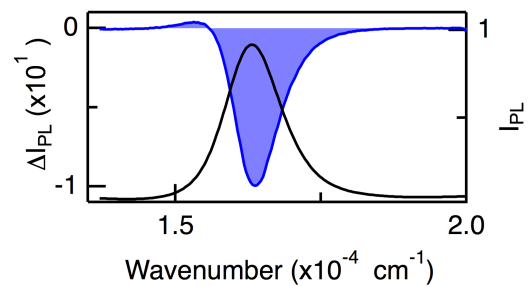


Fig. 3. E-PL spectrum (shaded line) and emission spectrum (solid line) of CdSe nanoparticles with size of 5.0 nm. Applied field strength was 0.4 MV cm<sup>-1</sup>.

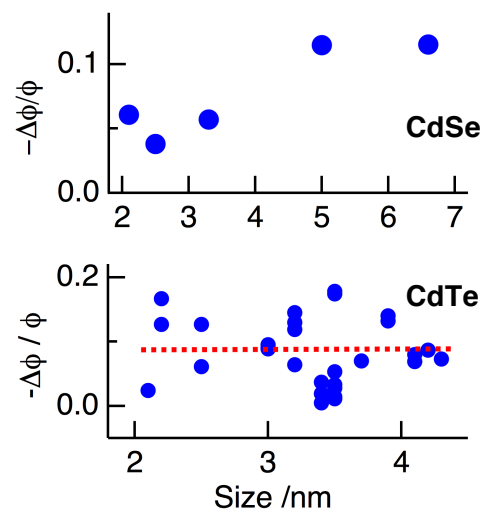


Fig. 4. Plots of the field-induced emission quenching relative to the emission intensity of CdSe and CdTe as a function of particle size.