

2P087

量子井戸型CdSeナノプレートレットの電場効果

(関西学院大・理工¹, 台湾国立交通大²) 奥畑 智貴¹, Kamlesh Awasthi², 太田 信廣²,
○玉井 尚登¹

Electric Field Effects on Photophysical Properties of CdSe Nanoplatelets with Quantum-well Structure

(Kwansei Gakuin Univ.¹, National Chiao Tung Univ. (Taiwan)²)

Tomoki Okuhata¹, Kamlesh Awasthi², Nobuhiro Ohta², ○Naoto Tamai¹

【序】半導体ナノ粒子は、コロイド合成によってその形状や粒径を自在に変える事が可能であり、単一励起子による発光特性の制御だけでなく、多励起子の関与するキャリア増幅やオージェ再結合、ホットキャリア移動などバルクとは異なった光特性を示すことが知られている。特に CdSe に関しては、3次元量子閉じ込めの量子ドット (QDs)、2次元量子閉じ込めのナノロッド (NRs) だけでなく、量子井戸構造に対応する1次元量子閉じ込めのナノプレートレット (NPLs) などもコロイド合成出来るようになってきた。この様な半導体ナノ粒子の量子閉じ込めと電子構造および多励起子緩和過程やキャリア移動等の関係を明らかにする事は、光電変換素子などへの応用において極めて重要である。

一方、分子や分子集合体の吸収や発光に及ぼす外部電場効果は、電子構造や励起状態の緩和・反応機構を解析する上で重要な手法であり、フラーレンやポルフィリン、その連結化合物などの機能性分子だけでなく、半導体ナノ粒子 CdX QDs (X = S, Se, Te) および PbX QDs (X = S, Se) に対しても研究が行われてきた¹⁻⁴)。その結果、1S 励起子の生成に伴う双極子モーメントの増加や発光の電場消光だけでなく、PbX QDs では禁制バンドの存在とその電場応答が明らかになった^{3,4})。CdSe NPLs の吸収に及ぼす電場効果に関しても、QDs に比べて10倍程度大きな効果を有する事が最近報告されたが、双極子モーメント (μ) や分極率 (α) の変化は解析されていない⁵)。本研究では、CdSe NPLs の電場吸収・電場発光と発光寿命の電場効果を定量的に解析し、励起子生成に伴う $\Delta\mu$, $\Delta\alpha$ と隠れたバンドの存在を明らかにした。

【実験】オレイン酸を保護剤とした4層の CdSe NPLs をコロイド合成し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて構造解析した。試料は、PMMA トルエン溶液を用い、ITO 石英基板上に薄膜を作製した。更に半透明 Al を PMMA 薄膜上に蒸着し、ITO-Al 間に交流電場を印加した。吸収、発光スペクトルの電場同期成分を検出した。発光寿命の電場効果は、Ti:Sapphire laser の第二高調波 ($\lambda_{ex} = 400$ nm) を励起光に用い、電場の ON/OFF に伴う寿命変化を single photon timing 法で交互に積算して求めた。

【結果・考察】図1に合成した CdSe NPLs の溶液中の吸収・発光スペクトルと STEM

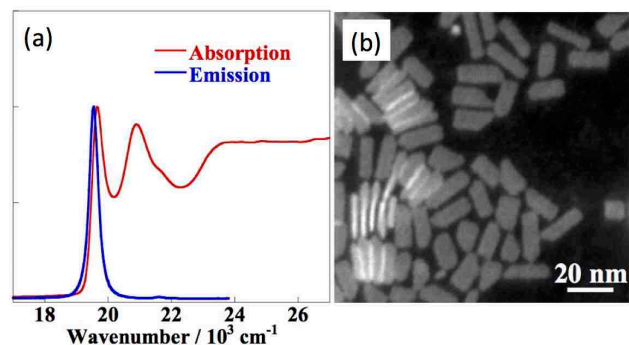


Fig. 1 (a) Absorption and emission spectra of CdSe NPLs in toluene solution, (b) STEM image of CdSe NPLs.

像を示す。heavy-hole (509 nm), light hole (479 nm) バンドおよび STEM から、試料は厚み~1.2 nm, サイズ $17 \times 6.3 \text{ nm}^2$ の4層の CdSe NPLs である。発光寿命は多指数関数的な振る舞いを示し、平均寿命は約 2.9 ns であった。

CdSe NPLs の電場吸収変化 $\Delta A(\nu)$ は、PMMA 薄膜中の heavy-hole band 近傍の 19570 cm^{-1} に負ピークを持ち、電場強度 (F^2) に対し、 $0.02 \text{ MV}^2 \text{ cm}^{-2}$ 程度の低い値から非線形性を示した。電場発光変化も、同程度の電場強度から非線形性を示した。吸収変化量は $0.02 \text{ MV}^2 \text{ cm}^{-2}$ で5~6%にも及び、CdSe NPLs が QDs に比べて非常に大きな電場効果を持つことを示している。 $\Delta A(\nu)$ は、吸収スペクトルの0次, 1次, 2次微分の和として表され、その解析から励起状態生成に伴う $\Delta\mu$, $\Delta\alpha$ を求めることが出来る。CdSe NPLs/PMMA のスペクトルを heavy-hole (G-1), light-hole (G-3), 中間 (G-2), split off (G-4) バンドに分け、線形領域の電場強度 ($F = 0.1 \text{ MVcm}^{-1}$) で測定した電場吸収スペクトルを simulation した (図 2)。G-2 を考慮しない場合, simulation は実験データを再現できない (図 2b) が、G-2 を考慮することにより再現性よくスペクトルを simulation 出来る事がわかった。中間 G-2 は、heavy-hole や light-hole に比べて強度が弱く、いわば隠れたバンドである。また、heavy-hole と light-hole の吸収に伴う $\Delta\mu$ は、各々 38 D, 33 D であり、 $\Delta\alpha$ は、 $1.1 \times 10^4 \text{ \AA}^3$, $7.1 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ と求まった。一方、G-2 は、 $\Delta\mu \approx 0$ であり $\Delta\alpha$ は G-1, G-3 と符号が異なるだけでなく非常に大きな値 ($\Delta\alpha \approx -3.6 \times 10^4 \text{ \AA}^3$) を持つ。G-2 のこの振る舞いは、PbSe QDs で観測された禁制バンドの振る舞い³⁾ ($\Delta\mu \approx 0$, $\Delta\alpha$ は負) とよく似ており、CdSe NPLs の電子状態を考える上で重要である。

電場発光は、電場による消光過程が観測された。また発光寿命は、電場によって平均寿命が僅かに短くなると共に、初期強度が減少することが分かった。この事は、電場によって励起子が発光状態に緩和するまでに電荷分離することを示唆している。

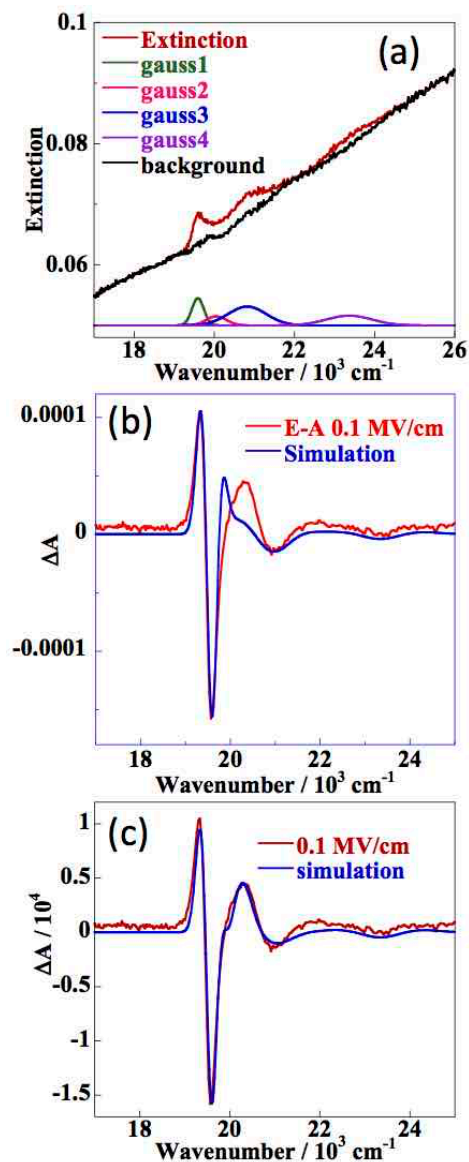


Fig. 2 (a) Absorption spectrum of CdSe NPLs in PMMA thin film and the fitting with four Gaussian spectra (G-1 ~ G-4), (b) E-A spectrum and its simulation with G-1, G-3, and G-4, (c) E-A spectrum simulated with all Gaussian spectra (G-1 ~ G4).

- [1] M. S. Mehata, M. Majumder, B. Mallik, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15594.
- [2] R. Ohshima, T. Nakabayashi, Y. Kobayashi, N. Tamai, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15274.
- [3] K. Awasthi, T. Iimori, and N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18170.
- [4] K. Awasthi, T. Iimori, and N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4351.
- [5] A. W. Achtstein *et al.*, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7678.