

CdSe ナノ粒子の光物性に及ぼす光化学電子ドーピング効果

(関学大院・理工) ○柿本直樹, 片山哲郎, 玉井尚登

Photochemical electronic doping effects on photophysical properties of cadmium selenide nanoparticles

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Naoki Kakimoto, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

【序】半導体ナノ粒子において、多励起子状態からのオージェ再結合による無輻射緩和が応用時の効率を低下させる可能性があることは広く研究されている。一方で、単一分子分光において、オージェイオン化が発生した後、生成した電荷と新たな励起子が相互作用し、準粒子トリオンが形成されることが報告されているが[1]、電荷をもった半導体ナノ粒子の光物性や、トリオンの光学的・物理的性質、およびそのオージェ再結合についてはいまだ研究例が少ない。電荷をもった半導体ナノ粒子を溶液中で作成する方法の一つとして、光化学電子ドーピング法が報告されている[2]。本研究では、セレン化カドミウムの量子ドットとナノプレートレットをそれぞれ合成し、これに対して正孔捕捉剤を用いて光化学電子ドーピングを行い、励起子から正孔を奪い負に荷電した半導体ナノ粒子を作製すると共に、その光物性を評価した。

【実験】コロイド合成法として広く用いられているホットインジェクション法を用いて CdSe ナノ粒子を合成した。CdSe 量子ドットは、トリオクチルホスフィン配位子としてカドミウム前駆体をアルゴン雰囲気中で加熱し、そこにセレン前駆体を注入し合成した後、トルエンに分散させた。CdSe ナノプレートレットは、カドミウム前駆体とセレン前駆体を窒素雰囲気中で混合加熱したところに酢酸カドミウムを注入して合成し、オレイン酸を配位子としてトルエンに分散させた。光化学電子ドーピングは、窒素雰囲気中で脱水脱酸素トルエン中で正孔捕捉剤として LiEt_3BH の THF 溶液を半導体ナノ粒子溶液に加え、光励起することによって還元反応を進行させた。電荷を付与された半導体ナノ粒子は酸素に曝露されることで酸化され、中性状態に戻ることが報告されている[2]。これを確認する為に、光化学電子ドーピングを行った後、サンプル溶液に対して酸素バブリングを行い酸化を進行させた。これらの過程を可視吸収・発光スペクトルで測定した。また、

Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) を励起

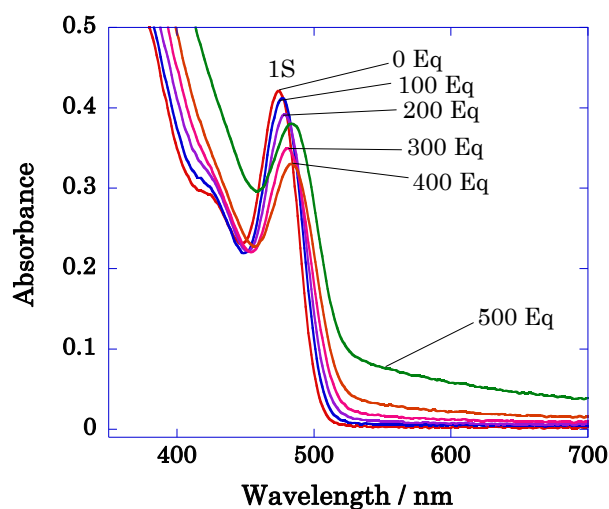


図 1. CdSe 量子ドットに対するトルエン溶液中の正孔捕捉剤の等量とそれによる吸収スペクトルの変化

光に用いた時間分解蛍光分光, およびフェムト秒過渡吸収分光を用いた測定も行った。

【結果と考察】 CdSe 量子ドットに対して 100 等量から 200 等量程度の少量の正孔捕捉剤を加えた場合, 吸収スペクトルにわずかな変化しか見られなかったのに対して発光スペクトルにおいては蛍光量子収率が最大で 5 倍になるなど著しい発光増強が観測された(図 2)。さらに正孔捕捉剤の添加量を増やすにつれて消光が見られ, 蛍光量子収率が減少すると共に励起子吸収ピークのレッドシフトとブリーチングが観測された(図 1)。その後サンプルを空気に曝すと, ブリーチングは回復したもののピークシフトは完全には回復せず発光は再度増強された。一方で, 最も大きな発光増強が見られた粒径 2.3 nm の小さな量子ドットと比較して欠陥発光がほとんど観測されなかった粒径 3.6 nm の大きな量子ドットでは, 比較的小さな発光増強しか見られなかった。CdSe ナノプレートレットにおいては, 吸収・発光ピークの大きなシフトが観測された。一方でその TEM 像に大きな変化がなかったことから, 何らかの電子状態の変化が起こっていると考えられる。これらの負に荷電した CdSe ナノ粒子にみられた発光増強メカニズムの解明を, 時間分解蛍光分光法, およびフェムト秒過渡吸収分光を用いた測定によって試みたので報告する。

【参考文献】

- [1] Mark J. Fernée, Bradley N. Littleton and Halina Rubinsztein-Dunlop, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3762–3768.
- [2] Jeffrey D. Rinehart, Alina M. Schimpf, Amanda L. Weaver, Alicia W. Cohn, and Daniel R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18782–18785.
- [3] Celeste A. Constantine, Kerim M. Gattás-Asfura, Sarita V. Mello, Gema Crespo, Vipin Rastogi, Tu-Chen Cheng, Joseph J. DeFrank, and Roger M. Leblanc, *Langmuir*, **2003**, 19, 9863–9867.
- [4] M. Pelton, S. Ithurria, Richard D. Schaller, Dmitriy S. Dolzhenkov, Domitri V. Talapin, *NanoLett.* **2012**, 12, 6158–6163.

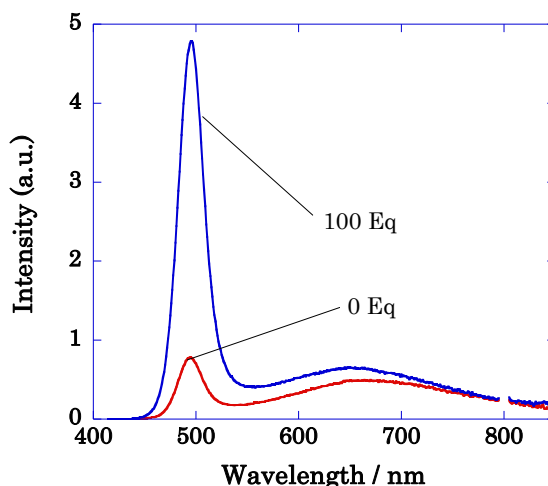


図 2. CdSe 量子ドットに対するトルエン溶液中の正孔捕捉剤の等量とそれによる発光スペクトルの増強

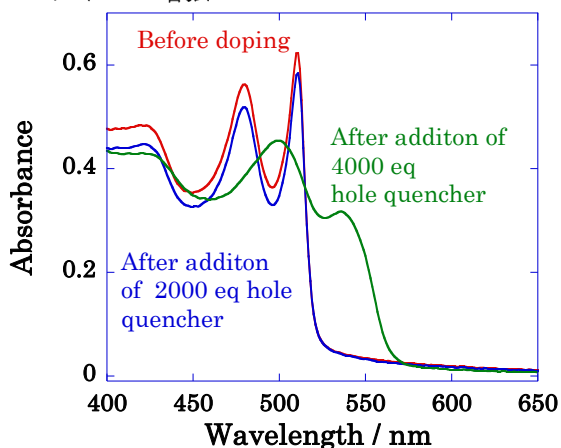


図 3. CdSe ナノプレートレットに対するトルエン溶液中の正孔捕捉剤の等量とそれによる吸収スペクトルの増強