

半導体ナノ粒子-ジアリールエテン誘導体を用いた新奇光応答システムの構築と相互作用

¹関西学院大理, ²立教大理

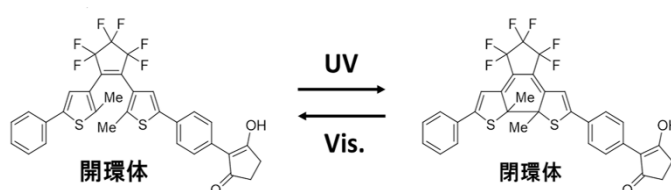
○碓井 悠大¹・柴山 大樹¹・木下 賢¹・上本 健太¹・
片山 哲郎¹・森本 正和²・入江 正浩²・玉井 尚登¹

Construction New Photoresponsive Systems using Semiconductor Nanoparticles - Diarylethene Derivatives and their Interaction

○*Yuta Usui¹, Daiki Shibayama¹, Ken Kinoshita¹, Kenta Uemoto¹,
Tetsuro Katayama¹, Masakazu Morimoto², Masahiro Irie², Naoto Tamai¹*
¹*Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan*
²*Department of Chemistry, Rikkyo University, Japan*

【Abstract】 Diarylethene derivatives (DAE) are well-known compounds to show reversible photochromic reactions with UV and visible light. On the other hand, semiconductor nanoplatelets (NPLs) have higher absorption coefficients and narrow luminescence spectra than those of quantum dots (QDs). The characteristic feature of NPLs is much longer lifetime of multiple excitons than that of QDs. The effective use of multiple excitons may facilitate the photochromic reaction of DAE attached to NPLs by energy or electron transfer between DAE and NPLs. In this study, we constructed new hybrid systems of DAE with several kinds of NPLs. Luminescence switching of these hybrid systems were examined by steady-state and picosecond luminescence spectroscopy.

【序】 半導体ナノ粒子は、高いモル吸光係数を持つことから光捕集・光電変換系への応用が期待されている。これらのナノ粒子の励起子を他の分子系の電子状態と相互作用させることで、新たな性質を創り出すことが期待できる。またジアリール



Scheme 1

エテン誘導体(DAE)は、フォトクロミック反応により可逆的に基底状態の電子状態を変化させることが可能な化合物である。このフォトクロミック反応によって半導体ナノ粒子の発光状態制御が期待されている。本研究においては、多励起子生成によるバイエキシトン等の緩和時間が長く、ジアリールエテン誘導体へエネルギーないし電子の受け渡しを効率的に行うことでフォトクロミック反応(Scheme 1)の促進につながると期待される半導体ナノプレートレット (NPLs)について新奇光応答システムの構築を目指し、光応答性ジアリールエテン誘導体を種々のNPLsに接合したハイブリッド系を構築した。さらに、これらの系の励起子ダイナミクスを時間分解レーザー分光法により解析したので報告する。

【実験・理論】 Cd myristate, 1-octadecene に Cd 前駆体, Se 前駆体を注入するタイミングと反応温度を制御し、保護剤としてオレイン酸を用いて 4 層[1], 5 層[2] CdSe NPLs

を作り分けた。また、4層の CdSe NPLs に Te 前駆体を注入することで CdSe/CdTe core/crown (c/c) NPLs[3]を合成した。CdS NPLs[4]については、1-ODE, 酢酸カドミウム二水和物, オレイン酸, そして 0.1M 硫黄前駆体 2 ml を加え 100 °C で 1 時間減圧した。その後、窒素雰囲気下で 10 分間成長させ、室温まで急冷し、エタノールで洗浄後 12000 rpm で 10 分間遠心分離することで CdS NPLs 分散液を得た。

種々の NPLs 類について透過型電子顕微鏡(TEM)測定, エネルギー分散型 X 線分析(EDX)測定を行った。これらの NPLs に DAE を吸着させ hybrid 系を構築し, 発光の定常光と時間分解測定を行った。

【結果・考察】合成した 4ML および 5ML CdSe NPLs について STEM 像から平均サイズを見積もると, それぞれ $2.8 \times 10^2 \text{ nm}^2$, $1.7 \times 10^2 \text{ nm}^2$ であった。また Fig. 1 に種々の NPLs の吸収, 発光スペクトルを示す。CdSe NPLs については, 層数が増加することで heavy hole 由来の吸収ピークが各々 510 nm から 550 nm へのレッドシフトが観測でき, 文献値[1,2]と一致したことから 4 層, 5 層の CdSe NPLs を合成できた事が分かる。CdSe/CdTe c/c NPLs において, EDX 測定の結果, コア層となる中心付近には Cd, Se のピーク, クラウン層には Cd, Te のピークが観測できた。更に CdTe に由来していると考えられる吸収ピークが 580 nm に観測でき, 文献値[3]と一致した為, CdSe/CdTe c/c NPLs であると同等した。CdS NPLs については, 500 nm から 700 nm 付近に欠陥発光が見られ, 他の NPLs に比べて発光量子収率が著しく低下した結果が得られた。また 4 層, 5 層の CdSe NPLs を用いた CdSe-DAE hybrid 系の定常光測定, 単一光子係数法による蛍光寿命測定では, 消光がほとんど観測されなかった。従って, CdSe NPLs と DAE の相互作用は極めて小さいと考えられる。一方 CdSe/CdTe c/c-DAE hybrid 系では, 定常光測定の結果, DAE 閉環体による CdSe/CdTe c/c NPLs の消光が約 34%, 蛍光寿命の時定数は 57.4 ns から 30.6 ns への変化が観測できた。また, CdS NPLs を用いたハイブリッド系において, 開閉環体反応を繰り返すことで発光強度比(I/I_0)の減少が観測できた(Fig. 2)。しかし, 4 回目以降になると発光強度比の変化量が減少したことから, 開閉環反応を繰り返すことで DAE の吸着が変化したのではないかと示唆される。

【参考文献】

[1] S. Ithurria¹, M. D. Tessler¹, B. Mahler¹, R. P. S. M. Lobo¹, B. Dubertret¹ and A. L. Efros, *Nat. Mater.* **10**, 936-941(2011).
 [2] D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira, and M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10668-10669 (2008).
 [3] Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, B. Dubertret, *Chem. Mater.*, **25**, 2455 (2012).
 [4] Y. Sushma, S. Ajeet and S. Sameer, *J. Phys. Chem. C*, **121** (48), 27241–27246 (2017)

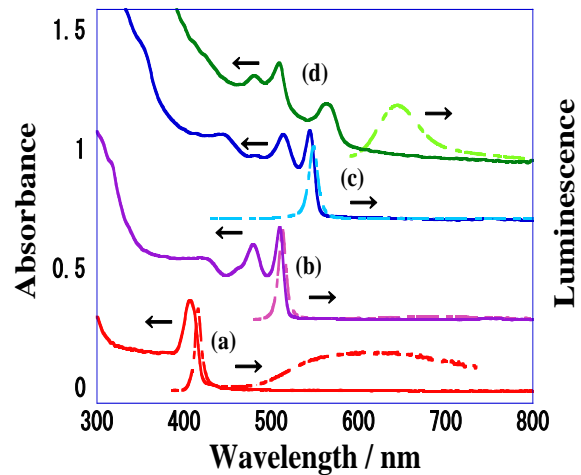


Fig. 1 Absorption (solid line) and luminescence (dotted line) spectra of various NPLs. (a) CdS NPLs, (b) 4ML CdSe NPLs, (c) 5ML CdSe NPLs, (d) CdSe/CdTe c/c NPLs.

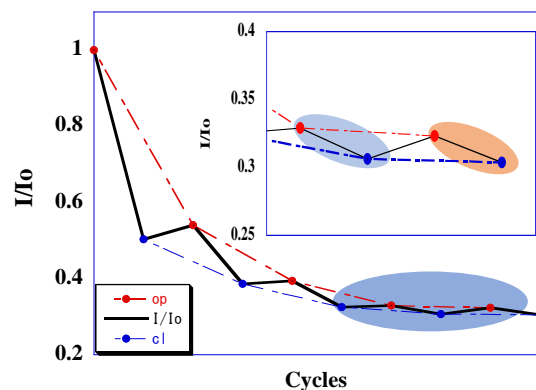


Fig.2 Optical switching of luminescence spectrum of CdS NPLs-DAE hybrid system.