

## ZnSe 量子ドットの励起子ダイナミクスとキャリア移動

関西学院大学・理工

○田邊陽子, 郡捷太, 碓井悠大, 片山哲郎, 玉井尚登

### Exciton Dynamics and Carrier Transfer in ZnSe Quantum Dots

○Yoko Tanabe, Shota Kori, Yuta Usui, Teturo Katayama, Naoto Tamai

*Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan*

**【Abstract】** Recently, much attention has been paid for colloidal semiconductor quantum dots (QDs) because of their unique optical properties such as the tunable emission wavelength depending on particle size due to quantum confinement effect. Among the variety of II-IV semiconductor QDs such as CdSe and CdTe, ZnSe QDs have high potential applications to UV-blue-emitting materials, since ZnSe has the bulk band gap of 2.7 eV at room temperature and exciton Bohr radius of 5.7 nm and also less toxic, cadmium free chalcogenides. However, very low luminescence quantum yields of ZnSe QDs have been reported and the elementary exciton processes have not been well explored yet. In the present study, we synthesized ZnSe QDs by using a colloidal synthesis with a flow injection method. The exciton dynamics and carrier transfer of ZnSe QDs-fullerene hybrid nanostructures have been examined by picosecond luminescence spectroscopy and femtosecond transient absorption spectroscopy.

**【序】** コロイド合成した半導体量子ドット (QDs) は、量子閉じ込め効果によって粒径に応じ発光特性が変化するなど特異な光物性を示すため、これまで広く研究が行われてきた。近年では UV~青色発光材料への応用に向け大きなバンドギャップを持つ QDs の研究が行われている [1]。ZnSe バルク半導体は、室温で 2.7 eV のバンドギャップを持ち、励起子 Bohr 半径が 5.7 nm と比較的大きいので、ナノサイズの QDs を合成するとサイズに応じて紫外~青色発光を示す。また、ZnSe QDs に  $Mn^{2+}$  などの金属イオンをドーピングさせ、QDs 表面を不活性化させることで発光量子収率が改善されることが報告されている [2]。しかし、ZnSe QDs の発光量子収率は一般的に極めて低く、また、励起子緩和や Auger 再結合、キャリア移動などの素過程についての研究はほとんど行われていない。本研究ではコロイド合成法を用いて ZnSe QDs を合成し、ZnSe QDs の励起子ダイナミクスとアクセプター分子としてフラーレンを吸着させたハイブリッド系のキャリア移動素過程をピコ秒発光分光およびフェムト秒過渡吸収分光により解析したので報告する。

**【実験方法】** セレンをアルゴン雰囲気下でトリオクチルフォスフィンに加え加熱溶解させ、Se 前駆体とした。また、Zn 前駆体としてオレイン酸およびオレイルアミンに酸化亜鉛を加え、100 度で 1 時間真空脱気を行った後 300 度まで温度を上げた。Zn 前駆体が黄色がかった透明になった後、Se 前駆体を注入し 280 度で 20 分成長させ ZnSe QDs を合成し、トルエンに分散させコロイド溶液を調整した。合成した ZnSe QDs のトルエン溶液にフラーレンを吸着させ、ハイブリッド系 (HNs) を調製し、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (~395 nm) を励起光として用いフェムト秒過渡吸収測定を行った。

**【結果・考察】** 合成した ZnSe QDs と ZnSe QD-FL のトルエン溶媒中における吸収および発光スペクトルを図 1 に示す. ZnSe QDs, ZnSe QD-FL とともに 435 nm にバンド端遷移に由来する 1S 吸収が観測された. ZnSe QD-FL の 340 nm および 450 nm ~ 550 nm のブロードな吸収はフラーレンの吸収に起因するものである.

通常の hot soap 法を用いて合成した ZnSe QDs の発光量子収率は ~0.1 % 以下と非常に低く, スペクトルには溶媒のラマン信号が重なっている. 一方, flow injection 法を用いて合成した ZnSe QDs の発光量子収率は 10 倍以上になった. また, フラーレンを吸着させた ZnSe の発光スペクトルは, 更に消光を受けて発光量子収率が低下した. ZnSe QDs とフラーレンの酸化還元電位を考慮すると, 励起された ZnSe QDs からフラーレンへの電子移動が誘起されている可能性がある.

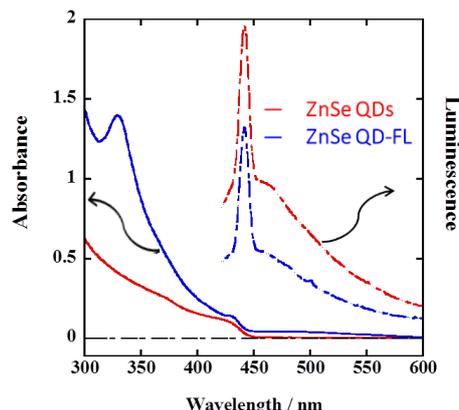
励起波長 395 nm における ZnSe QDs の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す. ~435 nm 付近に 1S 吸収のブリーチが観測され, それが数 ps の寿命で緩和している. この緩和時間は, 電子のトラップ過程に対応するものと考えられる. 一方, ZnSe QDs-FL 系においても同様に極めて早い緩和成分が観測された.

ZnSe QDs および ZnSe QD-FL HNs のブリーチダイナミクスを図 3 a に示す. フラーレンを吸着させた系と吸着させていない系を比較すると, フラーレンを吸着させた系の方がブリーチの立ち上がりが速く, 回復も速い. 解析の結果, 立ち上がりは ZnSe QDs では 95 fs, ZnSe QD-FL 系では 64 fs であり, また減衰は, FL の吸着により数 ps から 1 ps 程度早くなった. これらの解析から, 395 nm 励起により, ZnSe QDs の高励起状態から約 30% ホット電子移動をする事, さらにバンド端からも FL への電子移動が起こっている事が明らかとなった.

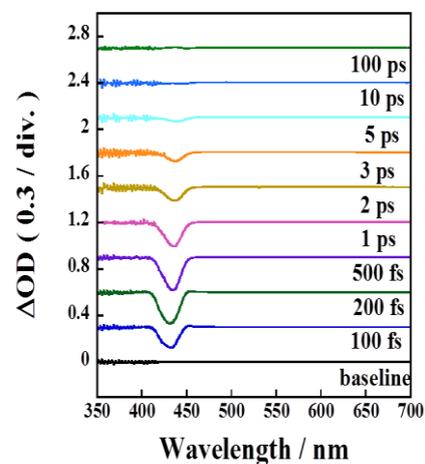
ZnSe QDs および ZnSe QD-FL 各強度におけるブリーチシグナルの強度を図 3b に示す. フラーレンを吸着させた系は, 吸着させていない系よりブリーチのシグナル強度が約 26% 減少した. この値は立ち上がりから求めたホット電子移動の割合とほぼ対応している.

## 【参考文献】

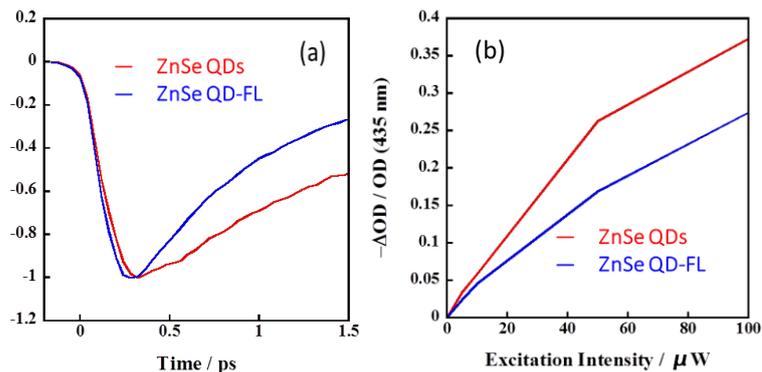
- [1] Zeger Hens *et al.* *Chem. Mater. Lett.* **21**, 1743-1749 (2009).  
 [2] Daniel R. Gamelin *et al.* *J. Am. Chem. Soc. Lett.* **134**, 6819-6825 (2012).



**Fig. 1.** Absorption and luminescence spectra of ZnSe QDs (red line) and ZnSe QD-FL HNs (blue line) in toluene. Luminescence spectra were excited at 390 nm.



**Fig. 2.** Transient absorption spectra of ZnSe QDs ( $\lambda_{\text{ex}}$ : 395 nm).



**Fig. 3.** (a) Transient absorption dynamics and (b) initial bleach amplitudes of ZnSe QDs and ZnSe QD-FL HNs observed at ~435 nm.