

## 4P084

蛍光相関分光法による CdTe ナノ粒子の dark state の減衰挙動の検討

(阪大・院基礎工 阪大極セ\*, 関学大・理工\*\*)

○問谷直希\*, 伊都将司\*, PAN Lingyun\*\*, 玉井尚登\*\*, 宮坂博\*

【序】 II-VI 属半導体ナノ粒子は粒子径により発光波長を制御でき、また繰り返し光励起に対する耐久性が高いため新規発光材料として近年注目を集めている。II-VI 属半導体ナノ粒子は、発光状態と dark state と呼ばれる無発光状態間を繰り返し遷移することが知られており、単一粒子計測によりその明滅現象が確認されて以来<sup>[1]</sup>、そのメカニズム解明を目指し研究が行われている。一般に単一粒子計測の時間領域はミリ秒～秒のオーダーであり、それよりも短い時間領域の計測は困難である。そこで今回、我々はより短い時間領域における dark state 挙動を観測するため、溶液中分子の並進拡散係数とマイクロ秒オーダーの無発光状態寿命が測定可能な蛍光相関分光法(FCS)を用い、水及びアルコール中で CdTe ナノ粒子の dark state 寿命に対応する減衰時間を測定した。

【実験】 FCS では、レーザー共焦点顕微鏡の観測領域中に存在する発光性粒子や分子からの発光を単一光子計数法により検出する。溶液中の発光性粒子や分子の並進拡散及び内部転換に起因する発光強度のゆらぎの自己相関関数から発光体のストークス半径、無発光状態寿命を決定できる。サンプルとして、粒子径の異なる CdTe (2.8 nm, 4.2 nm, 4.6 nm, 4.9 nm) を水、重水、エチレングリコール中に分散させた。FCS の励起光源としては、波長 488 nm の連続発振 Ar<sup>+</sup>レーザーを用いた。FCS 測定から、それぞれのサンプルに対して、dark state 寿命に対応する減衰時間  $\tau_t$  の値を決定し、また  $\tau_t$  の励起光強度依存性を観測した。

【結果と考察】 有機物蛍光分子の場合、無発光状態である励起三重項状態は単一指数関数的に減衰し、FCS 測定で得られる自己相関関数は拡散の寄与と三重項の寄与を考慮した解析モデルでよく再現できる。しかしながら、その解析モデルを CdTe ナノ粒子に適用した場合、実験結果を再現しなかった (図 1)。他の半導体ナノ粒子の dark state は数十 ps～秒オーダーの非常に広い時間スケールの減衰挙動を示すことが報告されている。そこで、dark state のこの減衰を考慮した式(1)を用いて解析を行った。

$$G(t) = 1 + \frac{1}{N} \left( 1 + \frac{t}{\tau_D} \right)^{-1} \left( 1 + \frac{t}{\omega^2 \tau_D} \right)^{-\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{p}{1-p} \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau_t} \right)^\alpha \right) \right) \quad (1)$$

その結果を図 2 に示す。残差から分かるように、式(1)の方が実験結果をよりよく再現した。他の分散媒体を用いた測定でも同様の結果が得られた。このことから、CdTe ナノ粒子の dark state は拡張指数関数的に減衰し、その寿命は分布を持つと考えられる。

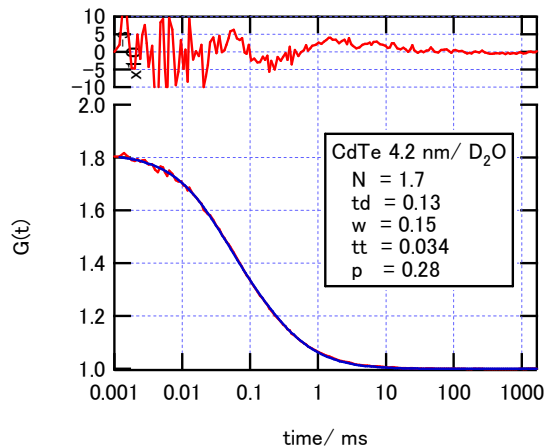


図1. CdTe ナノ粒子重水分散液の蛍光相関波形（赤線）と三重項状態の寄与を考慮した解析モデルによる計算結果（青線）および残差。

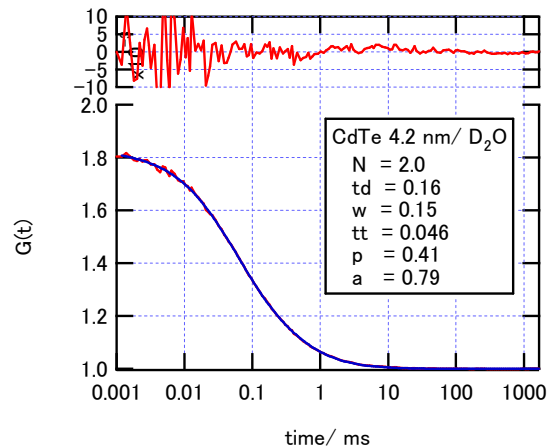


図2. CdTe ナノ粒子重水分散液の蛍光相関波形（赤線）と式(1)による計算結果（青線）および残差。

発光スペクトルのピーク波長から見積もられる粒子径と室温（20°C）における分散媒の粘度から、それぞれのサンプルの平均滞在時間の値  $\tau_{D(\text{spec})}$  を決定した。  $\tau_D$  の値を  $\tau_{D(\text{spec})}$  に固定して式(1)を用いて解析を行い、dark state 寿命に対応する減衰時間  $\tau_t$  の値を求めた。励起光の強度を変化させておこなった FCS 測定からは、励起光強度の増加に伴い、  $\tau_t$  の減少が観測された。  $\tau_t$  の値の励起光強度依存性を図3に示す。水、エチレングリコールを用いたときも同様の結果が得られた。  $\tau_t$  の励起光強度依存性は、励起光のエネルギーによりトラップサイトから抜け出すキャリア数が増加したことを示唆している。

また、図4から  $\tau_t$  の値は平均滞在時間  $\tau_{D(\text{spec})}$  にも依存することがわかる。平均滞在時間  $\tau_D$  の増加は観測時間が長くなることを意味し、それに伴って dark state の減衰のより長寿命成分が観測された可能性が考えられるが、その詳細は現在検討中である。

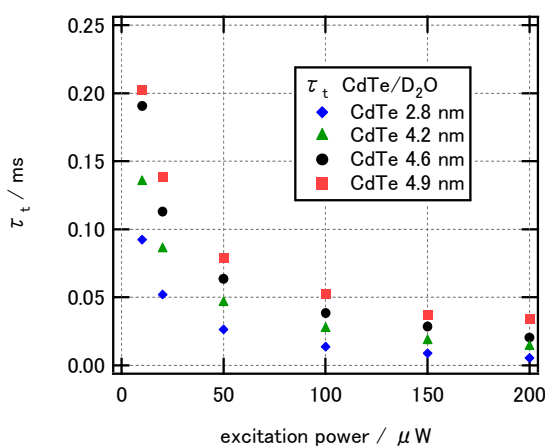


図3. Dark state 寿命の励起光強度依存性

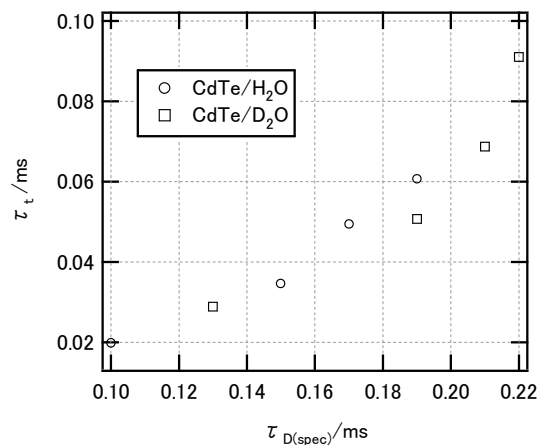


図4. darkstate 寿命の平均滞在時間依存性