

CdSe ナノ粒子の光化学電子ドーピングと光物性の研究

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 玉井研究室 柿本 直樹

【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(図 1)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、閉じ込め次元依存性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²⁾が報告されている。本研究では、CdSe の量子ドット(QDs)とナノプレートレット(NPLs)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、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 QDs は、トリオクチルホスフィン配位子として Cd 前駆体をアルゴン雰囲気酸化で加熱し、そこに Se 前駆体を注入し合成した後、トルエンに分散させ

た。CdSe NPLs は、Cd 前駆体と Se 前駆体を窒素雰囲気酸化で混合加熱した後、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、窒素雰囲気酸化において脱水脱酸素トルエン中で正孔捕捉剤として Li[Et₃BH]/THF 溶液を半導体ナノ粒子溶液に加え、光励起により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²⁾ことが報告されている。これを確認する為に、光化学電子ドーピング後にサンプル溶液に対して酸素をバブリングし酸化を進行させた。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 ($\lambda_{\text{ex}} \sim 400 \text{ nm}$) を励起光に用いた時間分解発光分光、およびフェムト秒過渡吸収分光を用いた測定を行った。

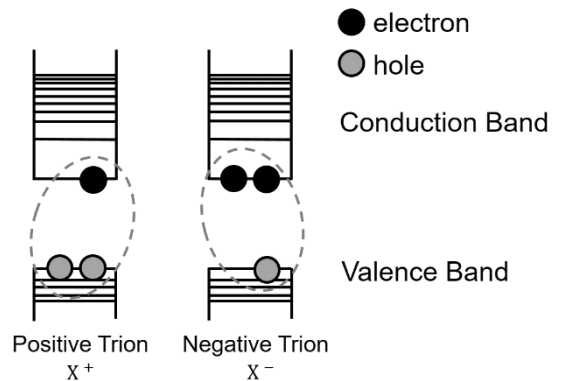


図 1 正負トリオンのイメージ

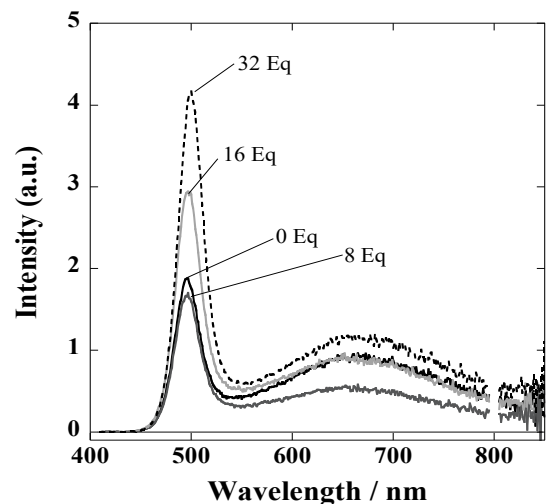


図 2 2.2 nm の CdSe QDs に対して正孔捕捉剤の添加量を増加させていった場合の発光スペクトルの変化

【結果と考察】 CdSe QDs に対して 32 当量までの少量の正孔捕捉剤を加えた場合、吸収スペクトルは僅かな変化しか見られなかったが、発光スペクトルは励起子発光が最大で 3 倍になるなど著しい発光増強が観測された(図 2)。さらに正孔捕捉剤を加えると消光が見られ、発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。これは伝導帯に注入された電子によって生成したトリオンに由来するものと考えられる。励起子発光の寿命測定では、早い減衰が発光増強に伴い減少し、消光に伴い再び観測された。発光増強の時、励起子発光に対する欠陥発光の比率が正孔捕捉剤の添加量に対して減少しており、正孔捕捉剤によって欠陥サイトが保護されているものと考えられる。CdSe NPLs においては、光化学電子ドーピングに伴い吸収・発光ピークの大きなシフトが観測された(図 3)。TEM 像においてサイズ・形状変化が観測されなかった事から、これらのスペクトル変化は物理的な形状変化に伴う量子閉じ込め状態の変化ではない。CdSe NPLs に対して正孔捕捉剤が 4000 当量を超えたところから大きなスペクトル形状の変化が観測された。この近傍の当量を加えた CdSe NPLs のフェムト秒過渡吸収スペクトル(図 4)は、変化前後の二つの状態が重なったものとして解析できる。量子井戸構造の Ge では、電場効果によってスペクトルの長波長シフトが観測されており、CdSe NPLs のスペクトル変化も光化学電子ドーピングによって注入された電子に起因した電場が寄与している可能性がある。

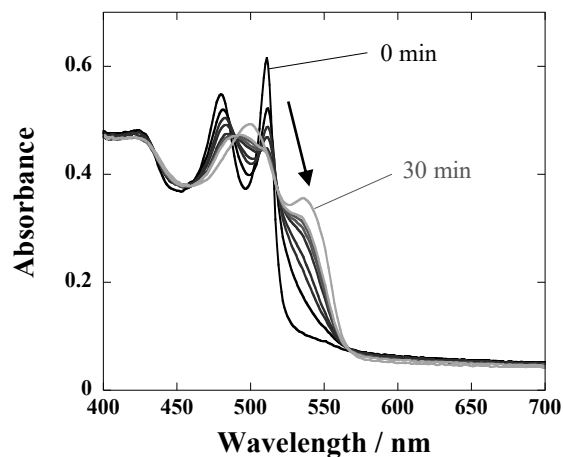


図 3 4ML の CdSe NPLs に対して正孔捕捉剤の添加量を 4000 当量加えたサンプルの吸収スペクトルの光照射時間依存性(473 nm で励起)

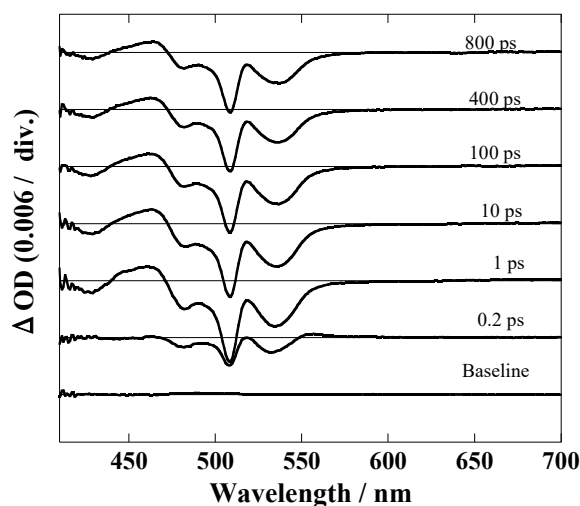


図 4 4ML の CdSe NPLs に対して正孔捕捉剤の添加量を 3600 当量加えたサンプルの過渡吸収スペクトル

【参考文献】

- 1) Y-S Park, W. K. Bae, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *ACS Nano*, **2014**, 8, 7288.
- 2) J. D. Rinehart, A. M. Schimpf, A. L. Weaver, A. W. Cohn, and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18782.