

CdSe/ZnS/TOPO 系単一ナノ微結晶の発光特性: 発光明滅現象の起源解明

小田 勝^{A,B}, 西浦 憲^B, 安藤 直久^B, 西山 晃^B, 堀内 博視^B, 谷 俊朗^{A,B}
東京農工大学大学院 ナノ未来科学研究拠点^A, 工学府 物理システム工学専攻^B
〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

PL blinking behaviors in single CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals: Elucidation of blinking mechanism

M. Oda^{A,B}, K. Nishiura^B, N. Ando^B, A. Nishiyama^B, H. Horiuchi^B, and T. Tani^{A,B}
Strategic Research Initiative for Future Nano-Science^A, Department of Applied Physics
Graduate school of Engineering^B, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Naka-cho 2-24-16, Kogane-i, Tokyo, Japan 184-8588

Abstract

We report here the distinctive modifications of PL blinking behaviors in single CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals due to photo-adsorption actions of water molecules onto nanocrystal surfaces. Long-time traces of PL intensity from single nanocrystals have been obtained in both vacuum and a wet nitrogen atmosphere. While all of the nanocrystals in both environments exhibit PL blinking behaviors, i.e. on-off intermittency of PL intensity, as usual, some of the nanocrystals in the wet nitrogen atmosphere show significant increase in duration time of on-events. As for the duration time of blinking off-events, it is for the moment associated with the occasional events of carrier capturing at trap sites on or near the nanocrystal surfaces. We propose a model in which photo-adsorption of water molecules inactivates these sites and decreases its occurrence of the trapping events, which in turn increase the PL on-times. On the basis of these results, we discuss the origin of the PL blinking behaviors in single nanocrystals.

1. はじめに

CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶は、図 1 に示すように直径 2~6 nm 程度の CdSe ナノ微結晶の周りを 1 nm 程度の厚さを持つ ZnS 積層膜が取り囲み、さらにその外側を有機分子 Tri-octylphosphine oxide (TOPO) や Hexadecylamine (HDA) が取り囲むという独特な構造を持つナノ微結晶である。CdSe ナノ微結晶内における電子・正孔対の量子サイズ効果を反映し、直径に依存した発光色が得られるという特徴(図 1 右上)に加え、ZnS 積層膜の形成により、CdSe ナノ微結晶の発光量子効率の低下を招く表面ダングリングボンドを終端することができるので、高い発光効率を得られるという利点を持つ。

この利点により、室温でも単一ナノ微結晶からの発光を検出できることから、この独特な構造を持つ単一ナノ微結晶は、例えば、単一光子発生源[1]や蛋白・DNA の蛍光ラベル剤[2]といった、1つのナノ微結晶を1つの発光素子として利用する応用が期待されている。そのため、現在、単一ナノ微結晶の発光特性に関する研究は、様々な側面から広く行われている。

しかし、数多くの研究が行われているにもか

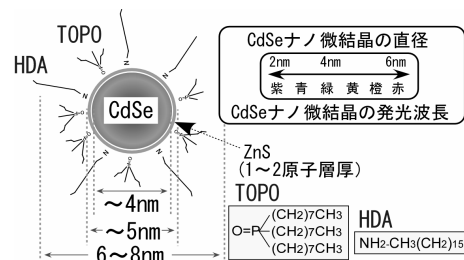


図 1: CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶の構造の模式図

かわらず、単一ナノ微結晶の発光特性に関しては、未だ解明されていない部分も多い。その代表として、発光の明滅現象[3]がある。単一ナノ微結晶を、同じ条件で光励起し続けたとしても、発光したり(発光明状態)発光しなかったり(発光滅状態)が不規則に繰り返される。この単一系特有の現象には、ナノ微結晶表面が関与していると考えられているが、その詳細は明かではない。

そこで、我々は、この現象が結晶表面に係すると考えられていることに注目し、表面状態を変化させるべく「真空」と「水分を飽和させた気体窒素」いう2つの雰囲気を用意し、発光明滅現象の表面状態依存性を観測した。その結果、発光明滅の時間的振る舞いに、雰囲気に依存した大きな差が観測されたので、ここで報告する。また、この結果に基づいて、発光明滅現象の性質や起源について議論を行う。

2. 実験方法

実験に用いた CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶は、Bawendi[4]、Alivisatos[5]グループらの開発した作製方法を改良して、作製した試料である。本研究室の安藤が「CdSe ナノ微結晶の形状制御: 溶媒中の量子ロッド構造の発光異方性」との題目で、別途、作製法の詳細を紹介する予定なので、ここでは、作製法の説明

は省略する。発光計測には、作製したナノ微結晶を、トルエン溶液に 10^{-10} mol/l の濃度で分散させた後、石英基板上にスピんキャスト(3000rpm, 30 秒)したものを使用した。

計測には、自作の走査型レーザー顕微鏡を用いた(図 2(a))。励起光源は、 Ar^+ レーザー(488nm, CW)である。図 2(a)左下に示したスキャニングミラー(SM)を操作することで、ラスタ方式の画像計測(図 2(b))が可能である。図 2(c)は、この光学系を用いて計測した単一ナノ微結晶の発光像の一例であり、画像中に4つ程度見えている各輝点が、単一ナノ微結晶の発光を表している。A, B の位置で縦方向に輝点の切れ目が見えるが、これは、励起光の走査中に、このナノ微結晶が発光滅状態であったことを示している。単一ナノ微結晶の発光強度の時間発展(発光明滅の様子)の計測は、上述の画像計測により、各ナノ微結晶の存在する位置を確認し、その位置に励起スポットを移動した後に、行った。

単一ナノ微結晶における発光明滅の周辺環境依存性を測定するためには、「真空」と「水分を飽和させた気体窒素($\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$)」という2つの雰囲気を用意した。前者は、油回転ポンプで試料空間を真空に引くことで、後者は、真空に引いた試料空間に対して、水を満たしたバブラーを通して窒素ガスを送ることで用意した。後者の圧力は、1 atm である。

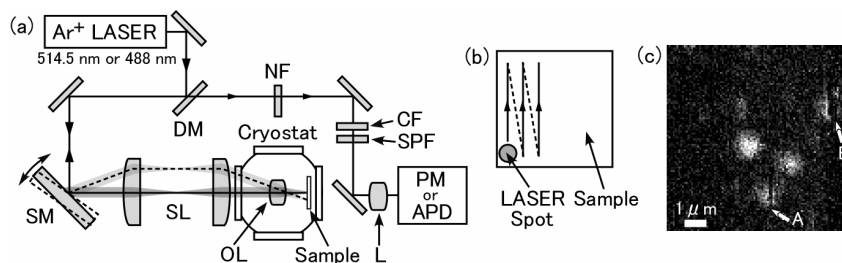


図 2: (a) 自作走査型レーザー顕微鏡の模式図。DM: ダイクロイックミラー, SM: スキャニングミラー, SL: ステアリングレンズ, OL: 対物レンズ ($NA = 0.9$), NF: ノッチフィルター, CF: カラーフィルター, SPF: ショートパスフィルター, L: レンズ, APD: アバランシェフォトダイオード。 (b) 励起レーザースポットの走査方法を示す模式図。 (c) このシステムを用いて計測したナノ微結晶の顕微発光画像の一例。

3. 結果と考察

図3(a)は、真空中における単一ナノ微結晶の発光の時間発展図(各露光時間:100 ms)であり、図3(a)-1,2,3 はそれぞれ異なるナノ微結晶を用いたときの計測結果を示している。各図中に見られるように、真空中のナノ微結晶では、発光する状態と発光しない状態が不規則に繰り返される、典型的な発光明滅現象が観測された。

このような発光明滅の原因を説明するため、M. Nirmal らは、次のようなモデルを提案している[3]。ナノ微結晶の表面付近に、荷電粒子を捕獲する能力を持つ束縛中心が存在し、ナノ微結晶内で光生成された電子もしくは正孔が、ある確率でその束縛中心に捕獲されると仮定する。すると、このような荷電粒子の捕獲が生じたナノ微結晶では、強い内部電場がかかることで、その後に光生成される電子・正孔対が無輻射緩和するようになる、すなわち、発光減状態になると考えられる。その後、捕獲されていた荷電粒子がナノ微結晶内に戻り、結晶内に残されていた荷電粒子と再結合するこ

とで、再び、このナノ微結晶は発光できる状態に戻る、つまり、明状態となる。

一方、水分を飽和させた気体窒素雰囲気($\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$)中のナノ微結晶では、図3(b)-1,2,3 に示すように、真空中のものに比べて明らかに異なる発光の振る舞いを呈するものが存在した。発光の明滅自体は、この雰囲気でも現れたが、発光明状態の持続時間が大きく増加した。真空中で行った64個のナノ微結晶に対する計測では、全ての場合において、明状態であった総時間が、減状態のそれに比べて少なかったのに対し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 雰囲気中で行った57個のナノ微結晶に対する計測では、5つのナノ微結晶で、明状態の総時間の方が長かった。

次に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 雰囲気における上記の結果と、これまで我々が行ってきたアンサンブル試料(光励起及び観測スポット径内に約1000個のCdSe/ZnS/TOPO ナノ微結晶が含まれるように密度を調整した試料)を用いた実験において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 雰囲気下で見られる発光強度増大(単一計測での発光明時間の増大に対応する効果)と同様の効果が、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2$ や

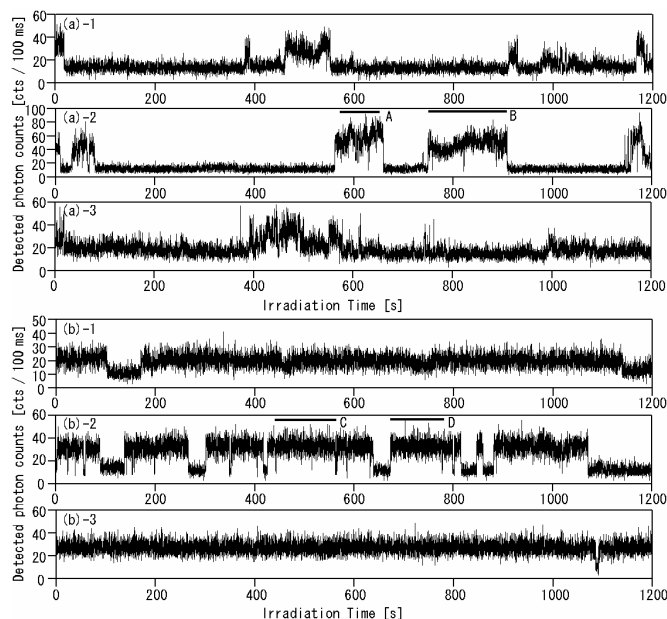


図3: 単一CdSe/ZnS/TOPO系ナノ微結晶の発光強度の時間発展図。(CW励起, 488 nm, 133 W/cm^2) (a) 真空中における発光の時間発展図(図-1,2,3は、それぞれ異なる単一ナノ微結晶を用いた結果。)(b) $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 雰囲気中における発光の時間発展図。全ての計測はシームレスで行った。各露光時間は、100 ms。

C₂H₅OH/N₂といった水以外の極性分子を含む雰囲気においても観測された[6]という事実を踏まえ、以下では、M. Nirmal らの発光明滅のモデルに改良を加えていく。

彼らのモデルでは、ナノ微結晶の表面付近に束縛中心が存在し、荷電粒子を捕獲すると考えた。我々は、この束縛中心には、ある割合で帯電しているものが存在し、その周辺では局所的に弱い電場が生じていると仮定する。このように考えると、H₂O/N₂ 雰囲気中における発光明状態の持続時間の増大は、極性を持つ水分子が、帯電した捕獲中心に対して光吸着することで、電荷を中和し、捕獲機能を不活性化したからだ、と説明することができる。また、水以外の極性分子でも、同様の効果が得られた事実も、このような仮定を行うことで、説明が可能となる。以上の理由から、我々はこの改良したモデルを採用する。

また、図3の(a)と(b)の詳細を比較すると、発光明時間の増大以外にも、真空と H₂O/N₂ 雰囲気中における発光の振る舞いに差が生じていることが分かる。真空中では、図3(a)-2のA、Bのように、発光明状態中の発光強度は一定値では無く、数～数十秒程度と思われるゆっくりした時間周期を持つ揺らぎが見られるのに対して、図3(b)-2のC、DのようにH₂O/N₂ 雰囲気中では、そのような周期を持つ揺らぎは解消している。この現象を説明するため、ここで再び、束縛中心の一部が帯電している、という改良した明滅モデルを考える。帯電した束縛中心がナノ微結晶表面に存在すると考えた場合、この束縛中心と、次々に光生成される電子・正孔対との静電相互作用によって、束縛中心周辺の局所電荷配置が時々刻々と変化することで、ナノ微結晶の発光量子効率も連続的に変化する、すなわち、発光強度が揺らぐと考えられる。また、この束縛中心が水分子の光吸着

によって中性化し、静電相互作用が働かなくなると考えることで、H₂O/N₂ 中における揺らぎの解消も理解できる。

以上のように、ナノ微結晶表面に帯電した捕獲中心が存在する、と仮定することで、CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶における、様々な発光特性を、全て矛盾無く説明することができた。

4. まとめ

「真空」と「水分を飽和させた窒素ガス (1atm)」という2つの雰囲気を用意し、CdSe/ZnS/TOPO 系単一ナノ微結晶における発光明滅現象の雰囲気依存性を測定した。その結果、H₂O/N₂ 雰囲気中のナノ微結晶のいくつかは、真空中に比べて非常に長い発光明状態の持続時間を示した。ナノ微結晶の表面付近に帯電した束縛中心が存在すると仮定し、その束縛中心が、荷電粒子を捕獲したり解放したりすることで、発光明滅現象が生じていると考えると、観測された長い発光明時間は、水分子の光吸着によって捕獲中心が不活性化されたことによる、と理解できる。

謝辞

本研究は、文部科学省科研費(課題番号: 15310070(基盤 B), 16710066(若手 B))および農工大 21 世紀 COE“ナノ未来材料”からの一部支援の下に行われた。

参考文献

- [1] P. Michler, et. al., *Nature*, **406**, 968 (2000).
- [2] W. Chan, S. Nie, *Science*, **281**, 2016 (1998).
- [3] M. Nirmal, et. al., *Nature*, **383**, 802 (1996).
- [4] C. Murray, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
- [5] X. Peng et. al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 45 (1997).
- [6] M. Oda, et. al., *J. Lumin.*, **119-120**, 570 (2006).