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

安藤 直久^A, 西山晃^A, 小田勝^{A,B}, 谷俊朗^{A,B}

東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻^A,ナノ未来科学研究拠点^B 〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16

Shape-controll of CdSe nanocrystal

: Photoluminescence anisotropy of quantum-rod structures in solvents

N .Ando, A. Nishiyama, M. Oda* and T. Tani*

Department of Applied Physics, *Strategic Research Initiative for Future Nano-

Science and Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology. Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588.

Abstract

CdSe quantum dots (QDs) and rods (QRs) have been synthesized to investigate size and shape dependences of quantized exciton levels, and luminescence polarity arising from symmetrical property of their lowest levels. We have already reported an improved method to synthesize highly luminescent CdSe QDs ranging from 2 to 6 nm with over 80% in luminescence quantum yield as well as their detailed photoluminescence properties. In this report, we show mainly our synthesis method of CdSe QRs and their photoluminescence anisotropies. We will compare differences of anisotropic properties between QDs and QRs in toluene solution.

<u>1.はじめに</u>

これまで我々が合成してきたCdSe量子 ドット (QDs)は主に2~6nm程度の大きさ である.QDs内部の電子正孔対はサイズに 依存した閉じ込め効果を受ける.その結果, 電子状態のとり得るエネルギーが変わる ため,480nm~630nm程度の可視光領域 で発光波長が可変である.広い波長領域 にわたり発光波長を設定できることもあ り,QDsは現代のナノスケールの科学技術 における重要かつ興味深い研究分野で ある.最近では,QDsの表面をZnSでコー ティングすることで,その発光量子効率低 下となる表面のダングリングボンドを封止 し,室温でも色素と同程度の発光効率,最 大で80%を達成した.さらにZnSの周りに 存在する有機分子Trioctylphosphine oxide(TOPO)がダングリングボンドを解消, またQDs同士の凝集を防止している.

この優れた発光特性や高い発光効率, 光に対する安定性から,生物・化学分野に おける単分子ラベル化剤としての応用が 期待されている.高い発光効率のナノ微結 晶(NC s)を合成しその発光計測を行うこと で,形状の変化に伴う電子-正孔対の波動 関数形状の変化によって生じる電子エネ ルギー準位の変化等の基礎物性の解明 を進めることを期待している.そのために, 高い発光効率を持つ球状であるQD から 棒状の量子ロッド(QRs)の合成に取り掛 かった.QRsはc軸方向に偏光した発光を 示すと報告されている.[1]今回はQRsの合成とそのTEM観測結果,およびQD まQRsをトルエン中に分散させたときのドットとロッドの発光異方性観測結果を報告する.

2. 試料作製

・QR **合成法**

CdSeQR sは原料にCdO 0.048g (0.375mmol)を用い, trioctylphosphin (TOP)にSeを溶解させたTOP-Se溶液 [1mol/l]を0.485ml用いた.量子ロッドを成 長させる溶媒は有機溶媒 trioctylphosphine oxide(TOPO)11.33g (28.4mmol)とtetra decylphosphonicacid (TDPA) 0.67g(2.4mmol)を用いた.

QR sの形成はウルツ鉱型CdSeの反転対称性をもたないことに起因すると報告されている.[2]CdSeの(001)面と(001)面はどちらも表面第一層がCd原子または,Se原子のみから形成される面のいずれかをとり得る.(001)面の各Cd原子は表面未結合手を1本のみ,(001)面のそれは3本持つという違いがある.TDPAはカチオンであるCdの未結合手に結合しやすい性質を持つため,前者では未結合手が全てTDPAによって終端され,結晶成長速度が抑えられるのに対し,後者ではTDPA同士の立体障害により終端が完全に行われないことで,[001]方向に成長する.

合成手順を以下に示す.はじめに,CdO と有機溶媒TOPOとTDPAをフラスコに入 れ,ロータリーポンプで真空引きしておき, 約60 に過熱して,TOPOを融解させ,ス ターラーを(500rpm)回転させて溶液を十 分攪拌する.続いて,温度を300 まで上 昇させ,約2時間過熱しCdOを十分に分解 させる.そしてCdSeの核が生成するには十 分な温度である270 へ下げ,数分程度 安定させた後,TOP-Seを注射器により1s 以内で注入する.注入後10秒以内に成長 温度である250 に下げ,量子ロッドを成 長させる.一般的にコロイド法での合成は 原料注入後に結晶の核が形成され,核の 周りに結晶成長が起こる.核生成と結晶成 長過程が同時に起こると,最終的なサイズ 分散が広くなってしまうため,結晶成長温 度を設定し合成している.

原料注入後,数分から数時間反応させ, こうして成長したCdSeQR をフラスコから ピペットで採取する.採取した後に,凝集防 止のためにブタノールを加えておく.QR s の表面に配位していない余分な配位子を 排除するために,メタノールを加え,回転数 4000rpmで遠心分離を行う.配位子が分散 する上澄みの有機溶媒は取り除いた後, 沈殿しているCdSeにトルエンを加え,分散 させる.

・QD **合成法**

CdSeQD sの原料にはdimethylcadmium (Me)2CdとTOP-Seを用いた.これらをあら かじめ混合して、アルゴン雰囲気下で注射 器に詰めておく、270 に加熱したTOPO とHexadecylamine(HDA)中に数秒間で一 気に注入し、Rod作製の場合と同様に、サイ ズ分布を拡大させない目的で10秒以内に 温度を200 まで下げ3分ほど維持する. その後240 でCdSeを成長させる.核生成 と核成長を分離した.この後,220 に設定 し、ZnSの原料であるdimethylzinc(CH3)2Zn とbistrimethylsilylsulfide (TMS)2SをTOPIc 溶かした溶液を0.1ml/minで滴下しドット の表面を覆い,保存(方法はQR sの場合と 同じ)した.220 で保ったQD sが含まれる 配位溶媒に,注射器で30秒毎に0.05mlず つ滴下した.このようにQD s生成時と比べ て遅い速度で滴下する理由としては,ZnS の原料を一度に多量加えると,未反応の Cd,Seと反応,またはZnSQD sが生成すると いうように,別の種類のナノ結晶が生成す ることを防ぐためである.ZnS原料を追加 後,100 まで温度を下げ,1時間ほど保持 し,ZnS層をCdSe量子QD sの表面に成長さ せた.

<u>3. 測定</u>

・吸収、発光スペクトル測定

上記の方法で作製したQR sおよびQD s の評価は、V-570型分光光度計(日本分 光)で吸収スペクトルを、FP-6500型蛍光光 度計(日本分光)で発光スペクトルを測定 することにより行った.また、透過型電子顕 微鏡Tecnai20(FEI)を用いて量子ロッドの 形状の観測を行った.

·偏光測定

偏光測定はFP-6500に偏光子と検光子 を使用した.励起光には装置に設置され ているXeランプを用いた.偏光子で直線 偏光(z方向に平行)させた光で励起し,発 光は検光子を通して観測した.検光子の 角度を励起方向と平行な方向と,垂直な 方向に固定して測定を行った.本来ならば この2点について測定を行えば異方性 rは 計算できる.しかしながら,このままでは装 置関数(主に回折格子の偏光特性)を含む ので,補正を行う必要がある.今回用いた装 置(図1)は励起光の進行方向と,検光子への 発光光の進行方向が直交するように、L字状 に配置してあるので、次のような方法で装置 関数を検出することができる、偏光子をz軸に 垂直に励起光が振動するように90°回転さ せ、検光子を励起方向に対して、平行な場合 の強度(Iнн)と垂直な場合の強度(Iнv)に固 定して、測定を行った、その結果得られた強度 比Gが装置関数である.

$$G = \frac{I HV}{I HH}$$

装置関数を含めると、異方性「は

 $r = \frac{I - GI_{\perp}}{I + 2GI_{\perp}}$

と表すことができ、全発光強度における、励 起光に平行な向きに偏光した強度の割合 を示す、励起光はz軸に平行な向きに設定 しておく、Iの下付き文字の、上について は、それぞれ検光子の向きがz軸に平行、垂 直な向きであることを示す、



FP-6500(JASCO)に偏光子,検光子を 取り付けた

<u>4. 結果考察</u>

合成した試料のTEM観測をおこなった 結果,画像よりナノ微結晶がロッド形状で



図2 TEM象 CdSeQD s(上)とQR (下)

あることを確認した(図2).反応開始から 30 分経過した場合、ほとんどがロッド形状をし ており、4から5のアスペクト比をであること が確認できた。また発光スペクトルの半値 全幅は約38nm(図3)と我々が合成してき たQD s並みに狭い、異方性測定結果の詳 細については当日示すが、異方性の計算 結果を発光の半値幅の範囲計算し た.QD sの発光異方性、励起スペクトル異 方性はほぼ0である一方.QR sでは.0.1程 度という結果となった.吸収と発光の双極 子の向きが同じで溶液中でランダムに向 いていると仮定すると異方性は0.4と見積 もることができるが、その値より小さな値と なった。一つの原因としては、吸収と発光の 双極子の向きが異なるということが考えら れる。また、室温において、溶液中で測定し



ていることから,溶媒の動きをうけて双極子 が回転し,異方性が減少している可能性も 考えられるが定量的には現在検討中であ る.

5. **まとめ**

TDPAを用いることで、アスペクト比約5の ロッドを合成した.発光異方性測定によっ て、ナノ微結晶の形状の変化により、発光 異方性の値の差をトルエン溶液中に分散 した状態で観測した.現状ではドットとロッ ドの差を検出した段階であるが、まだノイズ が大きい.今後これらの測定条件の改良と データの有効性を裏付けるために標準試 料との比較する予定である. 参考文献

 1.Jiangtao Hu et al., Science. 292, 2060-2063 (2001).

 2.Eric C.Scher et al., Phil.Trans.R.Soc.Lond.A.361, 241-257(2003).