

# CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶の表面状態に依存した発光寿命

丸茂 義一<sup>A</sup>, 西山 晃<sup>A</sup>, 田中 枝理奈<sup>A</sup>; 小田 勝<sup>A,B</sup>, 谷 俊朗<sup>A,B</sup>  
東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻<sup>A</sup>, 共生科学技術研究院<sup>B</sup>  
〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

## Surface-related photoluminescence lifetime of CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals

Giichi Marumo<sup>A</sup>, Akira Nishiyama<sup>A</sup>, Erina Tanaka<sup>A</sup>; Masaru Oda<sup>A,B</sup>, and Toshiro Tani<sup>A,B</sup>  
Department of Applied Physics  
Graduate school of Engineering<sup>A</sup>, Institute of Symbiotic Science and Technology<sup>B</sup>, Tokyo  
University of Agriculture and Technology,  
Naka-cho 2-24-16, Kogane-i, Tokyo, Japan 184-8588

### Abstract

Relation between the surface condition of CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals (NCs) and its PL lifetime is investigated. We prepared two different environments, in vacuum and in N<sub>2</sub> gas saturated with H<sub>2</sub>O molecules, i.e. “wet N<sub>2</sub>”, for NCs which are spincast onto SiO<sub>2</sub> substrate, and measured the PL lifetime using the time correlated single photon counting method (TCSPC). The PL lifetime of the NCs shows reversible behavior during alternating change of the atmosphere. In data analysis, deconvolution and multiexponential fitting with least square method is performed.

### 1.はじめに

我々は、表面を有機分子 TOPO (Trioctyl phosphineoxide) や HDA (Hexadecylamine) でマイクロに封止した、直径が 2~6 nm 程度の CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶(発光量子効率:最大 80%)を合成し[1], 顕微計測の手法を用いて単一ナノ微結晶の発光特性を研究してきた。コロイド法によって作製される半導体ナノ微結晶は、量子閉じ込め効果を利用して、結晶サイズの制御により容易に発光波長の調

整が行えること、高い発光量子効率を持つことなどから、生体分子の顕微計測用発光ラベル、量子ドットレーザー、単一光子光源などへの利用が期待され、多くの報告がなされている。

CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶は、単一発光体の系で典型的に見られる秒オーダーの発光明滅現象を示す。明滅過程の発生頻度と、発光明状態中の強度のゆらぎは、結晶の表面状態に強く依存しており、結晶表面に対する水分子の吸着によって、滅状態発生の頻度が抑制されることに伴って明状態の持続時間が増大し、揺らぎが解消されることが分かっている[2]。

今回は、ナノ微結晶の表面状態に依存した発光現象のメカニズムをより詳細に調べるため、サブナノ秒程度の分解能を持つ発光寿命計測装置を用いて、発光寿命の雰囲気依存性を

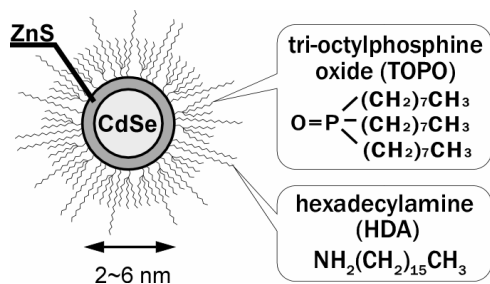


図 1 CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶の構造

計測した。その結果、トルエン溶液に分散したナノ微結晶を石英基板上にスピんキャストする前後において、またスピんキャストしたナノ微結晶の表面に、水分子を吸着させる前後において、発光寿命に顕著な変化が見られた。

## 2. 実験装置

図 2 は時間分解計測系の概略図である。測定には時間相関単一光子計数 (TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting) の手法を用いた。光源にはパルスレーザーダイオード (LDH-P-C-400, Pico Quant) を用いた(図 2 中の(1))。発振波長は 407.5 nm であり、試料位置でのスポットサイズは  $\approx 20 \mu\text{m}$  程度、1 パルスあたりの強度は最大 37 pJ、このときのパルスの FWHM は 49 ps である。レーザー電源にはファンクションジェネレータ (Agilent, 33250A) を用いて外部からトリガをかけ、パルスの繰り返し周波数を 1MHz 前後で制御した。

ナノ微結晶表面への水分子の光吸着を誘起するために、定常光光源として  $\text{Ar}^+$ LASER (Innova 200, CW) を用いた(図 2 中の(2))。石英基板上にスピんキャストされたナノ微結晶の試料はクライオスタット (Oxford CF 1204) 内

に設置した。試料空間には油拡散ポンプによる  $10^{-4}$  Torr 程度の真空と、水を含んだ窒素ガスの、二つの雰囲気を作れるようになっており、実験では二つの雰囲気を 4 回ずつ交互に入れ替えた。

試料からの発光は APD : Avalanche Photo Diode (SPCM-AQR 9280, Perkin Elmer) で検出して TAC : Time to Amplitude Converter (Ortec Model 567) に Start 信号として入力した。TAC の出力は MCA : Multi Channel Analyzer (Ortec TRUMP-PCI 2K) に入力され、波高分析されて各チャンネルに記録される。また、APD からの信号は分岐して Gated Photon Counter (Stanford Model SR 400) に入力し、APD が単位時間あたりに検出した光子の数を連続的に観測・記録した。これを参照しながら、1 回の励起パルス光照射に対して 2 個以上の発光光子が APD において検出される確率を十分に低くするために、光子計数レートが繰返周波数の 1/100 になるよう ND フィルタで発光を絞った。

装置関数は、サンプル位置に MgO の散乱板を置いて測定した。装置関数の FWHM はおよそ 550 ps である。

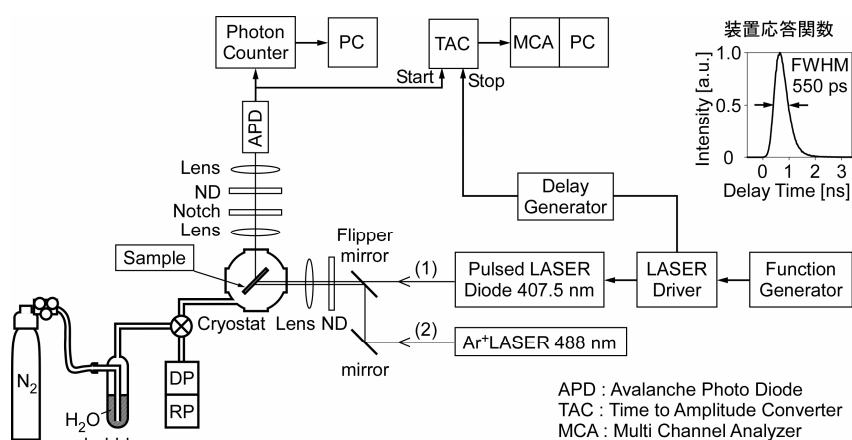


図 2 時間相関単一光子計数法による寿命測定のための装置系。装置応答関数の半値全幅は 550 ps 程度である。クライオスタット内雰囲気を交換するための真空ポンプと  $\text{N}_2$  ガスのラインが左下に示してある。TAC の回路への負荷を小さくするために、Start/Stop 入力への接続は逆様式を用いた。

### 3. 結果・データ解析

図 3 にナノ微結晶の発光減衰曲線の測定データを示した。データには、表面状態が発光に及ぼす影響が明確に現れている。

図には、ナノ微結晶のトルエン溶液試料、真空中、及び水室素雰囲気中のスピんキャスト試料の3つについて、発光減衰曲線の測定データが実線で示してある。破線は装置応答関数であり、装置応答関数と、仮定した発光減衰関数との畳み込み積分を最小二乗法であてはめた曲線が測定データに重ねて示してある。減衰関数には4成分の指数関数

$$I(t) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

を仮定した。また各成分の全発光強度への寄与を

$$f_i = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_i \exp(-t/\tau_i)}{\sum_{i=1}^4 \int_0^{\infty} \alpha_i \exp(-t/\tau_i)} = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^4 \alpha_i \tau_i} \quad (2)$$

で定義し[3](この定義より  $f_i = 1$ )、あてはめの良否の評価は換算 $\chi^2$ を用いて行った[4]。

表1には、寿命 $\tau_i$ と全発光強度への寄与 $f_i$ を、図3に示したのと同じ3つのナノ微結晶の状態についてまとめている。トルエン溶液中のナノ微結晶からの発光は、3成分でより良いあてはめを行うことができた。

図3を見ると、トルエン溶液中では測定した減衰曲線は曲がりの少ない単一指数関数的な減衰をしており、これに対応して $\tau_3 = 18.3$  nsの成分が全発光強度65.7%を占めている。この成分が自由励起子の再結合による

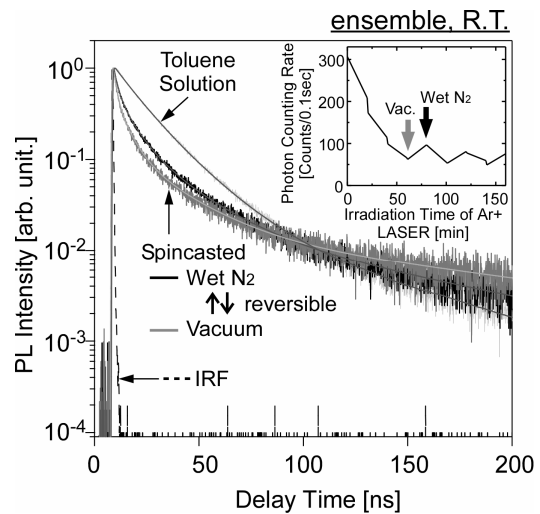


図 3 CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶の発光減衰曲線。トルエン溶液試料と、スピんキャスト試料の真空雰囲気、水室素雰囲気における測定データと多成分の指数関数のフィッティング曲線が実線で示してある。破線は装置応答関数である。右上は APD が 100ms 当たりに検出した光子数である。

ものと考えられる。一方、石英基板上にスピんキャストした試料では、減衰曲線の曲がりが大きく、溶液中に比べて 20 ns 程度の成分 $\tau_4$ の割合は減少し、100 ns の成分 $\tau_3$ が 20~30%に増加していることがわかる。したがってこの長寿命成分はナノ微結晶表面に関係して現れる成分と考えられる。

次に、スピんキャスト試料の雰囲気交換前後での違いに注目すると、水室素雰囲気中では真空中に比べて、全発光強度への 100 ns 程度の寿命の成分 $\tau_4$ の寄与はより小さく、20 ns 程度の寿命の成分 $\tau_3$ の寄与はより大きくなっており、発光強度は真空中の約 2 倍になっている。

図4に示したのは過去の単一ナノ微結晶の顕微計測の結果である[2]。我々はこの発光明滅現象に対して、M. Nirmal らのモデル[5]を

表 1: 発光減衰曲線に4成分の指数関数をあてはめて得られた、発光寿命の値 $\tau_i$ と各寿命成分の全発光強度への寄与 $f_i$ (百分率にして示した)。 $f_3, \tau_3, f_4, \tau_4$ の変化がナノ微結晶の状態変化をよく反映している。

ナノ微結晶の状態	$\tau_1$ [ns]	$\tau_2$ [ns]	$\tau_3$ [ns]	$\tau_4$ [ns]	$f_1$ [%]	$f_2$ [%]	$f_3$ [%]	$f_4$ [%]
トルエン溶液	-	9.91	18.3	64.9	-	22.7	<b>65.7</b>	<b>11.6</b>
スピんキャスト (Wet N <sub>2</sub> )	1.94	7.80	22.6	97.9	11.7	30.8	<b>37.5</b>	<b>20.1</b>
スピんキャスト (Vacuum)	1.43	6.07	23.5	148	12.8	26.8	<b>31.5</b>	<b>28.9</b>

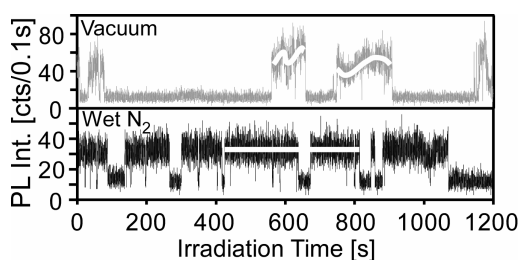


図 4 単一 CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶の発光明滅現象の雰囲気依存性[2]. 真空中では長い減状態と、明状態における強度の揺らぎが見られるが、水分子の吸着により明状態の持続時間が増加し、揺らぎも解消している.

発展させた次のようなモデルを提案している (図 5).

まず Nirmal らは、ナノ微結晶の表面付近には電荷の束縛中心が存在し、ナノ微結晶内で生成されたキャリアは一定の確率でこれに捕獲されると考える. この束縛キャリアはさらに低い確率でナノ微結晶の外部に排出されてナノ微結晶がイオン化する. このイオン化状態のナノ微結晶に新たに光生成されたキャリアは、残留キャリアが再結合エネルギーを受け取ること、無輻射的に緩和する. すなわち、このイオン化状態が発光明滅現象における減状態に対応する.

我々はこの Nirmal によるモデルの表面束縛中心が、局所的な弱い電場を生じていると考える. すると極性の強い水分子は束縛中心に吸着してこれを遮蔽し、キャリアの表面への束縛が起らなくなるはずである. このようにして、水分子の吸着によって発光の減状態が現れにくくなることを説明できる[2].

いまこれに加えて、ナノ微結晶表面に存在する束縛中心に捕獲されているキャリアが再結合することによる発光が、100 ns 程度の寿命を持つと仮定したモデルを考える. この仮定に従えば、水分子が表面に吸着して束縛中心を遮蔽したときには 100 ns 程度の成分が減り、かわりに自由励起子の再結合による、20 ns

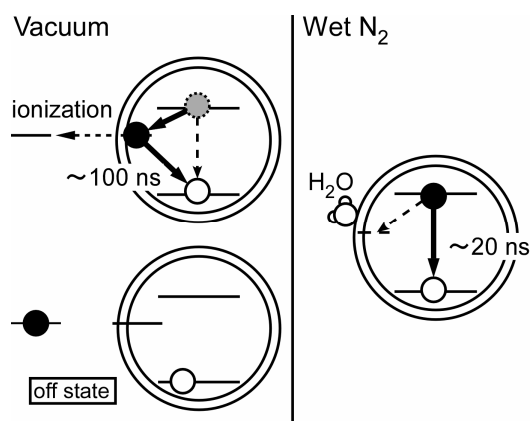


図 5 水分子吸着による発光寿命変化のモデル. ナノ微結晶表面の束縛中心にキャリアが捕らわれた状態からの発光が、水分子の吸着によって起こりにくくなる.

程度の寿命をもつ成分からの発光が増えるという、実験結果と合致する結論に至る.

#### 4.まとめ

CdSe/ZnS/TOPO 系ナノ微結晶のトルエン溶液試料とスピんキャスト試料の発光寿命を計測した. スピんキャスト試料については真空と水を含ませた窒素ガスという2つの雰囲気を用意し、水分子の吸脱着が発光寿命に及ぼす効果を計測した結果、2つの雰囲気が発光寿命の可逆的な変化が見られた. 真空中では 100ns 程度の寿命成分の発光が、水窒素雰囲気中では 20ns 程度の寿命成分の発光がより大きく観測され、100ns の成分は表面束縛キャリアの再結合による発光ではないかと考えた.

#### 5.参考文献

- [1] C. Murray, et. al., J. Am. Chem. Soc., **115**, 8706 (1993).
- [2] 小田, 西浦, 第 17 回光物性研究会論文集 (2006), p.277.
- [3] J.R.Lakowicz, "Principle of Fluorescence Spectroscopy 2nd ed.", Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999), p.129.
- [4] D.V.O'Connor, ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法, 学会出版センター(1988).
- [5] M. Nirmal, et. al., Nature, **383**, 802 (1996).