

コアシェル型 CdZnS/ZnS 量子ドットの有機配位子密度制御

Ligand Density Control of Core/Shell-Type CdZnS/ZnS Quantum Dots

○武田祐也¹, 夫勇進²

¹山形大学大学院 有機材料システム

²理化学研究所 創発物性科学研究センター

Yuya Takeda¹, Yong-Jin Pu²

¹Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

²Center for Emergent Matter Science (CEMS), RIKEN

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

【緒言】量子ドット(Quantum Dot, QD)は、高い発光量子収率、狭い発光半値幅、粒径による発光波長の制御、塗布成膜性により、塗布型 LED での発光材料として注目されている。一般的に用いられるアルキル有機配位子は量子ドットに溶媒分散性を付与する一方で、絶縁性であるため電荷注入・輸送を阻害してしまう。本研究では、純青色発光を示すコアシェル型 CdZnS/ZnS 量子ドット(Fig. 1)を合成し、有機配位子密度の制御について検討した。

【実験・結果】ホットインジェクション法によりコアシェル型 CdZnS/ZnS QD を合成した^[1]。良溶媒に分散させた後に貧溶媒添加により沈殿させる precipitation/dispersion (PR)法および gel permeation chromatography (GPC)法により精製した。核磁気共鳴スペクトル(NMR)および熱重量分析(TGA)により有機配位子密度を検証した。NMR 測定では各サンプルを同濃度・同体積で測定し、参照物質としてフェロセンを添加し、フェロセンのピークと有機配位子であるオレイン酸のピークの積分比を比較した(Fig. 2)。PR 法 1 回による精製では、溶媒オクタデセンの残存が確認できるが、PR 法を 3 回繰り返す事により、オクタデセンを除去できた。GPC 法による精製においてもオクタデセンのピークが消失し、その除去を明らかにした。オレイン酸とフェロセンのピーク強度の積分比から、GPC カラムからの流出が遅いほどオレイン酸配位子が多く含まれているという結果が得られた(Fig. 2)。TGA 測定により、500 °C での重量減衰から有機配位子量を算出した。GPC 法による精製と同様に、カラムでの流出順が遅い量子ドットほど重量減衰が大きく、オレイン酸配位子が多く含まれているという相関が得られた(Fig. 3)。GPC では分子サイズが小さいほど溶出時間が遅くなるため、配位子密度が大きいという結果と矛盾する。これは有機配位子密度が疎になるほど溶媒中での凝集性が大きくなるため、凝集クラスター状態で溶媒に分散し、見かけ上の粒径が大きくなり溶出時間が早くなっていると考えている。CsPbBr₃ ペロブスカイト量子ドットにおいても同様に GPC 法により精製を試みた。溶出時間が早いものの程分散安定性が悪く白濁するため、疎な配位子密度による凝集を支持している。

溶出時間によらず、精製後量子ドットの発光波長および発光半値幅は変化せず、GPC 法による精製は発光特性に悪影響を与えていない。つまり発光特性に影響を与えずに有機配位子密度だけを制御できている事を示している。

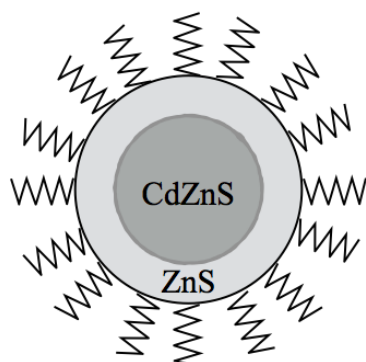


Fig. 1 Core/Shell type Quantum Dot

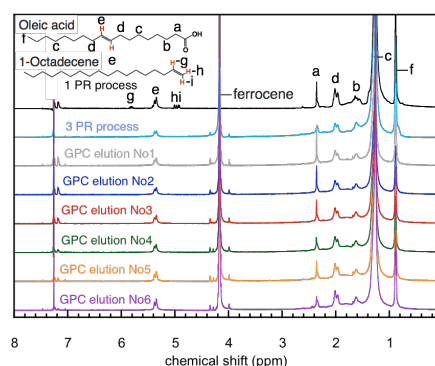


Fig. 2 NMR spectra

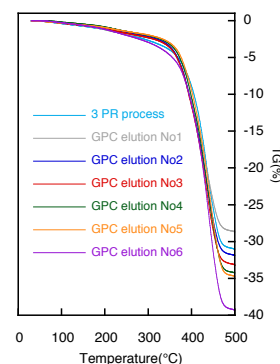


Fig. 3. TGA curve

【参考文献】 [1] Yang et al., *Nat. Photon.* 9, 259 (2015).