（チオフェン/フェニレン）コオリゴマーナノ結晶の作製と量子サイズ効果の検証

Preparation of thiophene/phenylene co-oligomer nanocrystals and verification of quantum size effect

奈良先端大物質 [1]，静岡大理 [2]，産総研電子光技術 [3]
〇甚上 知美 [1]，水野 斎 [1]，阪東 一毅 [2]，佐々木 史雄 [3]，柳 久雄 [1]
NAIST.[1], Shizuoka Univ.[2], ESPRIT AIST.[3],
〇T. Jinjyo[1], H. Mizuno[1], K. Bando[2], F. Sasaki[3], H. Yanagi[1]
E-mail: jinjo.tomomi.jn0@ms.naist.jp

無機半導体量子ドットでは，粒子サイズの減少に伴ってエネルギーギャップが増大する量子サイズ効果が発現することが知られている．しかし有機半導体ナノ結晶においては量子サイズ効果の発現を示す明確な結果は報告されていない．有機半導体の中でも（チオフェン/フェニレン）コオリゴマー (TPCO)は，単結晶中で高度に一軸配向した強い分子間相互作用を起源とする励起状態コヒーレンスに基づく励起子ポラリトンや超蛍光が関与していると考えられるレーザー作用が観測されている [1,2]．本研究では，強い分子間相互作用による励起状態の非局在化を反映した量子サイズ効果が観測されるのかを検証するため，TPCO の一種である 5,5'-bis(4-biphenylyl)-2,2'-bithiophene (BP2T) (図 1)ナノ結晶を作製し，ナノ結晶サイズの減少と共に発光帯がブルーシフトするのかどうかを調べた．

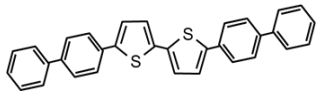

Fig. 1. Molecular structure of BP2T.

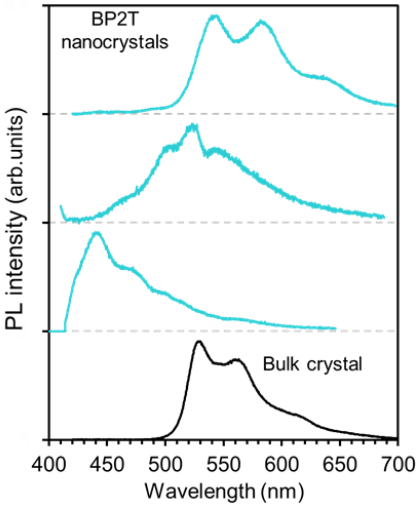

Fig. 2. Photoluminescence spectra of BP2T nanocrystals (blue) and bulk crystal (black).

BP2T ナノ結晶は，ミニエマルション法により作製した．界面活性剤及び BP2T 粉末の量を調整し，かつナノ結晶水分散液にアンモニア水を添加して pH を 12 に調製することにより，粒子径が約 2－1000 nm のナノ結晶を得た．顕微分光法を用いて測定した BP2T 単一ナノ結晶の顕微発光スペクトルを図 2 に示す．BP2T ナノ結晶のサイズが約 600 nm より小さくなると，サイズの減少と共に発光帯がブルーシフトする現象が観測された．また，ナノ結晶の発光寿命測定の結果においては，ナノ結晶表面と内部に起因すると考えられる 2 成分の減衰時定数が得られ，この減衰時定数はナノ結晶サイズにほとんど依存しないこと，ナノ結晶とバルク結晶では発光量子収率 (36－44%)に顕著な差は見られないことから，BP2T ナノ結晶の光学特性に及ぼす表面効果の影響は小さいと考えられる．BP2T ナノ結晶では，約 600 nm よりサイズが小さくなると発光帯のブルーシフトが観測されたことから，励起状態の非局在化範囲は 600 nm 程度に及び，この励起状態の非局在化により量子サイズ効果が発現していると考えらえる．講演では，分子配向，発光量子収率や発光スペクトルのナノ結晶サイズ依存性の結果を示し，量子サイズ効果発現について議論を深める予定である．

[1] H. Yanagi, Y. Marutani, F. Sasaki, Y. Makino, T. Yamao, S. Hotta, *Appl. Phys. Express.* **2011**, 4, 062601.
[2] Y. Tanaka, K. Goto, K. Yamashita, T. Yamao, S. Hotta, F. Sasaki, H. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107, 163303.

© 2021年 応用物理学会