

# 単一粒子レベルで観測できるナノ温度プローブの探索

東京工業大学物質理工学院材料系

大曲 駿

e-mail: omagari.s.aa@m.titech.ac.jp

## 【Abstract】

Lanthanides show suitable luminescence properties for their use in luminescent nanothermometry owing to their fixed energy states and sharp emission spectra. For example, Tb/Eu mixed systems show temperature dependence in their luminescence intensity ratio, which then work as a primary thermometer. One drawback of lanthanides is their poor light absorptivity that makes their luminescence undetectable at nanoscopic level. A possible solution lies in the “sensitized luminescence” of lanthanide ions where light is absorbed by a different “antenna” and their energy is transferred to the lanthanide. Several reports are available in which “sensitized luminescence” is realized including II-IV semiconductors quantum dots such as CdSe and ZnS, perovskite nanocrystals such as CsPbCl<sub>3</sub>, and lanthanide complexes. In this work, we focused on CsPbCl<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> system, reproduced their results, and investigated their emission properties at single-particle level.

We have followed three separate papers by separate groups for the synthesis of CsPbCl<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> system (G. Pan et al., *Nano Lett.* **2017**, Q. Li et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, W. Wang et al., *J. Lumin.* **2023**). The general method of the synthesis is identical, and we were able to reproduce their results for the most part. We have chosen the latest report for a thorough investigation. Through emission spectroscopy, single-particle spectroscopy, and transmission electron microscope measurements of one or all stages of the post-synthetic treatment, we have concluded that Eu<sup>3+</sup> was not successful doped into the CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystal host and that the Eu<sup>3+</sup> emission arise primarily from the byproduct in the form of lanthanide complex. Our results indicate the difficulty in doping lanthanide ions in semiconductor host, and the necessity of unambiguous investigation of their properties such as single-particle spectroscopy in order to conclude the successful incorporation.

## 【要旨】

希土類は固定されたエネルギー準位や色純度の高い発光を示すことから、蛍光体ナノ温度計測への応用が期待されている。例えば、Tb/Euを混合した系においては、温度に応じて発光強度比率が変化し、参照試料が必要ない一次温度計となる。しかし、重大な課題として希土類は光吸収能力に乏しく、ナノスケールで検出することが出来ない。これに対する解決策として、光吸収能力の高いホスト材料が光吸収で獲得したエネルギーを希土類に受け渡す「光増感発光」が挙げられる。これまでに「光増感発光」を実現した例としては、II-IV半導体量子ドット (CdSe や ZnS など)、ペロブスカイトナノ結晶 (CsPbCl<sub>3</sub> など) や希土類錯体が挙げられる。本研究ではCsPbCl<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>の系に注目し、既報を再現した上で、単一ナノ結晶レベルでその発光物性を評価した。

ここでは、CsPbCl<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>の系に関して3つの異なる研究グループによる報告を参照した (G. Pan et al., *Nano Lett.* **2017**, Q. Li et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, W. Wang et al., *J. Lumin.* **2023**.)。合成方法は概ね同一であり、全てにおいておおよその再現ができた。その中でも、最新の報告について詳細な検討を行った。発光スペクトル、単一ナノ結晶分光、透過型電子顕微鏡観察を、合成後の一部または全ての精製過程の試料に対して行った。その結果、CsPbCl<sub>3</sub>へのEu<sup>3+</sup>の導入には成功していないことが示され、Eu<sup>3+</sup>から観測された発光は希土類錯体となった副生成物であることが示唆された。これらの結果は、希土類をホストナノ材料に添加することの難しさ、ナノ結晶に実際に導入されているかについては慎重になるべきである点、および単一ナノ結晶分光などを用いた明確な手法によって明らかにする必要があることを意味している。