

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2012

課題番号：20340071

研究課題名 (和文) 原子配列を精密に整えた発光性 1nm 粒子による 100% 効率の達成

研究課題名 (英文) Seeking 100% emission efficiency of luminous 1nm particles by precise atomic arrangements

研究代表者

粕谷 厚生 (Atsuo Kasuya)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・教育研究支援者

研究者番号：10005986

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、半導体微粒子、ナノ粒子、籠状粒子、マイクロクラスター、量子ドット、CdSe, II-VI 族半導体

1. 研究計画の概要

本研究では原子数まで正確に揃えた欠陥の全くない直径 1nm 台の半導体粒子を合成し、100%の効率で発光する超微細電子素子の創製を目指している。1nm 台の粒子は構成原子数 n が 100 を割り、1個の増減で安定性が著しく変化するようになる。この性質を利用すれば、特定の n を持つ安定な粒子だけを選択的に成長させることが出来る。原子数が決まれば原子配列は一意的に定まり、欠陥の全くない完全に単一な粒子が得られる。これにより、効率低下の主因である構造欠陥を取り除いて損失の全くない 1nm 発光体を作製することが可能になる。

これを追求するために光学材料として優れた II-VI 族半導体の一つである CdSe について、最近合成法を見出した粒径が 1nm 台で完全に単一な $(\text{CdSe})_{13}$ 、 $(\text{CdSe})_{19}$ 、 $(\text{CdSe})_{33}$ 、 $(\text{CdSe})_{34}$ 、等を溶液中で選択的に生成した後、引き続き僅かに成長或は表面修飾を施して発光効率の変化を調べて損失の極めて少ない 1nm 粒子の作製、構造決定、発光過程の同定を行うこととした。

(1) 試料作製

試料は主に有機溶剤の一つであるトルエン中で成長させたが、他の有機溶剤でも行う。また新しい試みとして水溶性の試料作製も試みる。水溶液中でも成長させることが出来れば、用途が膨大に広がる。特に 1nm の微小な粒子は例えば DNA の直径より小さく、バイオ系への応用も図れる。

(2) 表面修飾

発光性ナノ粒子は表面を有機分子で保護する表面修飾により発光効率の上がる事が知られている。そこで上記 1nm 台粒子を Trioctylphosphine (TOP) などで修飾させた試料も作製する。

(3) 発光効率及び粒子の構造との関係

それぞれの 1nm 台粒子について発光効率及び表面修飾による増大を測定し、効率を調べると共に粒子の原子配列との関係を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

先ず有機溶媒としてトルエンを用い、界面活性剤としてアミンを使用して直径が 1.5nm の $(\text{CdSe})_{33}$ 、 $(\text{CdSe})_{34}$ を室温で作製した。この溶液に再びアミンを導入すると $(\text{CdSe})_{13}$ が、60°C に上げると 1.7nm の $(\text{CdSe})_x$ ($x \sim 60$) が成長することもわかった。

(1) 有機溶媒中の試料

更に溶液をクロロフォルムに換えると、 $(\text{CdSe})_y$ ($y > 60$) が成長し、原子数が増えて次第に Wurtzite 構造をとるナノ粒子に移り変わって行くことがわかった。以上複数種類の 1nm 台粒子を作製することが出来た。

(2) 水溶性試料

応用としても重要な、水溶性試料の作製も行うことが出来た。アミンに換わる保護分子として種々検討したが、システインで安定な $(\text{CdSe})_{33}$ 、 $(\text{CdSe})_{34}$ の得られることが分かった。システインはたんぱく質を構成するアミノ酸の一種である。また唯一硫黄を含む分子であり、標識試薬としての活用が期待できる。

(3) 発光波長測定

作製された試料について発光波長を測定したところ、(CdSe)₃₃、(CdSe)₃₄で430nmに最初のピークが観測された。また(CdSe)₁₃で390nm、(CdSe)_xで460nm、サイズの変わる(CdSe)_yでは460nmから530nmに向けてサイズに依存して移動することがわかった。

以上の試料について発光効率を測定し構造との関係を調べている。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

(1) 発光効率

効率は(CdSe)₃₄で約0.03%と最も低く、TOPの添加により約2%までの大幅な上昇が見られた。また、最も量子効率が高かったのはTOPを添加した(CdSe)_xでその量子効率は約3%であった。出発原料である(CdSe)₃₄から考えるとTOPの添加により約100倍の量子効率の上昇が得られた。また配列構造も揃っているため、表面修飾等によって安定化が図られて発光効率が高められることがわかった。

またクロロフォルム中で成長された(CdSe)_yについては原子数を増やすに連れて発光効率が上がり、10%を超えることが見出された。

(2) 発光効率と構造との関係

粒子の原子配列構造についてはX線回折及び、核磁気共鳴により調べた。サイズが揃っているため粒子同士は周期的に配列する。この配列により生ずる回折ピーク及びX線散乱強度の測定により、(CdSe)₁₃、(CdSe)₃₃、(CdSe)₃₄、(CdSe)_xの直径を精密に測定することが出来た。

(3) 核磁気共鳴(NMR)

NMR測定ではスペクトルにCdおよびSeそれぞれに1本の鋭いピークを観測した。この結果はすべてのCd或いはSeが互いに全く同じ原子配列になっていることを意味する。このことから(CdSe)₁₃は正14面体の24個の頂点をCdとSeが交互に占めていることがわかった。

4. 今後の研究の推進方策

今後は発光効率と粒子の原子配列との関係を更なる精密X線回折、NMR測定により詳細に解析する。

粒子も直径が1nm台になると大きな粒子のような原子が周期的に並ぶ結晶のような構造は不安定となり、原子数に固有の特殊な配列をとるようになる。X線回折は精密に行う必要がある。周期性に乏しい原子配列の1nm台粒子についてはX線回折より寧ろ、NMR測定によって相隣る原子が互いにどのような位置関係にあるかを局所的に調べる方が正確な構造や特徴を知ることが出来、X線と

併せて原子配列を調べ発光との関係を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計21件)

1. Site equivalent all Apex 1 nm-particle of CdSe preferentially grown in solution, European Physical Journal D, 57, 43-47 (2010), Y. Noda, A. Kasuya and H. Maekawa, 査読あり。
2. Size-selective Growth and Stabilization of Small CdSe Nanoparticles in Aqueous Solution, ACS Nano 4, 121-128 (2010), Y.-S. Park, A. Kasuya 以下7名、査読あり。
3. Ultra-Stable Nanoparticles in A_{II}B_{VI} (A_{II} = Cd, Zn; B_{VI} = S, Se, Te) Compounds, J. Nanoscience and Nanotechnology 9, 2111-2118 (2009) V. R. Romanyuk, A. Kasuya 以下5名、査読あり。
4. ZnO clusters: Laser ablation production and time-of-flight mass spectroscopic study, Microelectronics Journal 40, 218-220 (2009), A. Dmytruk, A. Kasuya 以下6名、査読あり。
5. The solid state reaction of Fe with the Si(111) vicinal surface: splitting of bunched steps, Nanotechnology 19, 205706 (2008), A. Wawro, S. Suto, and A. Kasuya, 査読あり。

[学会発表] (計11件)

1. 粕谷厚生、化学結合異方性と安定構造、ナノ学会、平成22年5月13日、岡崎。
2. 粕谷厚生、構成原子数まで揃った1nmCdSeナノ粒子の成長に伴う発光強度の顕著な増大、日本物理学会、平成21年9月26日、熊本大学。
3. 粕谷厚生、(CdSe)₃₄ナノ粒子の安定構造と発光効率、ナノ学会、平成20年5月7日、九州大学。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)