

機関番号：24402

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560012

研究課題名 (和文) 半導体ナノ粒子間のエネルギー移動過程の制御と新規光機能性

研究課題名 (英文) Control of energy transfer processes between semiconductor quantum dots

研究代表者

金 大貴 (KIM DAEGWI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00295685

研究成果の概要 (和文)："ドナー"となるサイズの小さな半導体ナノ粒子と"アクセプタ"となるサイズの大きな半導体ナノ粒子間の層間距離を高精度で制御した交互積層膜を作製し、半導体ナノ粒子間のエネルギー移動メカニズムの解明及びエネルギー移動過程の人為的制御に成功した。さらに、半導体ナノ粒子における発光ダイナミクスや半導体ナノ粒子間のエネルギー移動、さらにはそれらの温度依存性が、半導体ナノ粒子におけるスピン-三重項-三重項励起子分裂エネルギーの大きさに強く依存することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：We have investigated energy transfer (ET) mechanism in colloidal QDs measuring photoluminescence dynamics of a bilayer structure consisting of differently sized QDs. In the bilayer structure, the distance between the monolayer of donor QDs and that of acceptor QDs was controlled precisely by a spacer layer that is layer-by-layer assembly of polyelectrolytes. It is demonstrated that ET between the donor and acceptor QDs is conclusively dominated by the dipole-dipole interaction. The temperature dependence of the observed ET rate can be classified into two categories. Under the condition that the thermal energy is comparable to the splitting energy between the bright- and dark-exciton states and above, the observed ET rate is dominated by the thermal population behavior of the bright-exciton state: the ET rate increases with an increase in temperature. On the other hand, in the lower temperature region, the observed ET rate is almost constant, which may be due to a breakdown of the thermal equilibrium between the lower-lying dark-exciton state and the bright-exciton state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：応用物性・結晶工学

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子においては、量子効果に起因したナノ粒子特有の物性・機能の発現が期

待されており、これまで盛んな研究が行われてきた。しかし、ナノ粒子における物性及び

そのサイズ依存性に関する詳細な研究成果が報告されているものの、半導体ナノ粒子を用いた機能性材料の実現には到っていない。従来の半導体ナノ粒子に関する研究は、マトリックス中などに分散したナノ粒子、もしくは分子線技術を用いた基板上への成長などにより作製された試料を対象に行われてきた。そのようなナノ粒子がランダムに分散した状態に比べて、本研究で提案するナノ粒子の積層構造においては、ナノ粒子間相互作用に基づいた新たな物性、これまでにない光機能性が発現することが期待できる。

近年、近接した半導体ナノ粒子間のエネルギー移動過程に関する研究が注目を集めているが、そのメカニズムとして有機分子間のエネルギー移動機構として有名な「フェルスターモデル」を前提にしている。しかし、大きさが 5 nm 以上の”巨大分子”であるナノ粒子間のエネルギー移動が、有機分子間のエネルギー移動と同じメカニズムで説明できるのか？という大きな疑問が生じる。これまでの研究は、まず「フェルスターモデルありき」であり、根本的な検証は全く行われていない。この実験的な検証には、ナノ粒子間の距離を制御した試料構造を作製する必要がある。そこで本研究課題では、二つの半導体ナノ粒子層間の距離を電解質ポリマー層の厚さにより制御した試料構造を作製する。ポリマー層の厚さにより、ナノ粒子間距離を 1 nm 精度で制御することが可能となる。ナノ粒子間距離が異なる種々の試料の発光ダイナミクスを調べることにより、エネルギー移動メカニズムの全容を明らかにすべく本申請に至った。

本研究課題に密接に関連する問題として、量子効果によりスピン一重項一三重項励起子分裂エネルギー (Δ_{S-T}) が増大した結果、スピン三重項励起子 (ダーク励起子) がナノ

粒子の発光過程に大きく寄与することが挙げられる。この Δ_{S-T} の大きさはナノ粒子サイズだけでなく、物質にも大きく依存する (例えば CdTe ナノ粒子においては最大で 2 meV という理論計算があるのに対し、CdS ナノ粒子においては最大で 60 meV という我々の実験結果)。また、スピン一重項一三重項励起子状態間の熱分布の割合は温度に大きく依存することから、エネルギー移動効率も温度に依存することが予想される。したがって、種々の物質のナノ粒子を対象に、ナノ粒子間距離が高精度で制御された試料構造を作製し、その温度依存性を詳細に測定することによって、はじめて真のメカニズムが明らかになると考えられる。

2. 研究の目的

サイズ・表面構造が制御されたナノ粒子間の距離を高精度で制御した試料構造を構築し、半導体ナノ粒子間相互作用メカニズムを光物性の観点から明らかにするとともに、エネルギー移動過程を制御することが本研究課題の目指すゴールである。その具体的項目を以下に記す。(1) ナノ粒子の発光過程に大きな影響を及ぼす Δ_{S-T} の大きさが異なる種々の半導体ナノ粒子を作製し、その発光メカニズムを調べるとともに、(2) ナノ粒子間の距離を 1 nm の精度で制御した試料構造を作製し、ナノ粒子間のエネルギー移動メカニズムの全容を解明する。

3. 研究の方法

(1) 種々の半導体ナノ粒子の作製と発光特性に関する研究

スピン一重項一三重項励起子分裂エネルギーを広範囲で制御するために、CdTe、CdSe、及び CdS などの種々の半導体物質のナノ粒子を液相法により作製する。作製したナノ粒子を高分子フィルム中に分散させ、光学特性

の温度依存性の測定を行い、発光メカニズムを明らかにする。

(2) 半導体ナノ粒子間距離の制御とエネルギー移動レートの距離依存性に関する研究

この研究課題を遂行するために図1の試料構造を作製する。二つの半導体ナノ粒子層間の距離を電解質ポリマー層の厚さにより制御する。具体的には、表面処理を施した石英基板にカチオン性ポリマーを吸着・製膜する。次に、コロイドナノ粒子は負の帯電性を有するので、カチオン性ポリマーとナノ粒子間の静電相互作用を利用し、ナノ粒子層（サイズ：大）を形成する。そして、カチオン性及びアニオン性ポリマーを交互に吸着・堆積させた後、ナノ粒子層(サイズ:小)を形成する。このとき、カチオン性ポリマー/アニオン性ポリマーの1bilayerの層厚が1nmなので、ナノ粒子層間距離を1nmの精度で制御できることが重要なポイントである。ナノ粒子間の距離が異なる種々の試料を用いて、極低温(10K)から室温において発光ダイナミクスの研究を行う。

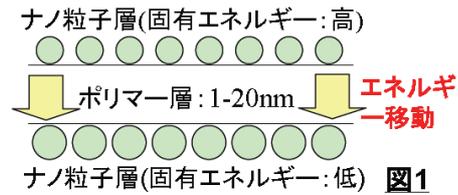
(3) 半導体ナノ粒子間エネルギー移動ダイナミクスの温度依存性に関する研究

これまで半導体ナノ粒子のエネルギー移動を温度依存性の観点から調べた研究は全くなく、本研究においてエネルギー移動の温度依存性を発光ダイナミクスの観点から詳細に調べた。

4. 研究成果

(1) ナノ粒子間エネルギーレートの粒子間距離依存性

エネルギー“ドナー”となるサイズの小さなCdSナノ粒子(ドナーナノ粒子;平均直径4.2、4.4、4.5、4.7nm)と“アクセプタ”となるサイズの大きなナノ粒子(アクセプタナノ粒子;平均直径5.0nm)の層間距離(0.5~10nm)を、電解質ポリマーの厚さにより制御し



た。参照試料として、ドナーナノ粒子をポリビニルアルコール(PVA)フィルムに分散させた試料を作製した。なお、PVAフィルム中のナノ粒子間の平均距離は50nmであり、エネルギー移動は全く生じない。

積層構造の発光減衰プロファイルはPVAフィルム試料のプロファイルよりも早い減衰を示した。これは、まさにドナーナノ粒子からアクセプタナノ粒子へのエネルギー移動が生じていることを示している。エネルギー移動レートのナノ粒子間距離依存性を図2に示す。なお、横軸のナノ粒子間距離 d はドナーナノ粒子の半径 R_D 、アクセプタナノ粒子の半径 R_A 、ポリマー層の厚さ L を用いて $d=R_D+R_A+L$ と定義した。図中の実線は最小二乗法により解析した結果であり、 k_{ET} は d の3.9乗に反比例するという結果を得た。本研究で作製した積層構造において、CdSナノ粒子間のエネルギー移動レートがナノ粒子間距離の約4乗に反比例するという結果より、フェルスター機構、すなわち、双極子-双極子相互作用に基づくエネルギー移動であるこ

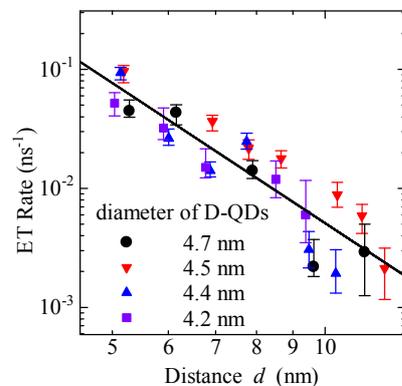


図2 エネルギー移動レートのナノ粒子間距離依存性。

とを実験的に検証した。

(2) CdSe/ZnS ナノ粒子間のエネルギー移動とその温度依存性

従来のエネルギー移動に関する研究の多くは室温で行われている。しかし、ナノ粒子は光学的に禁制なダーク励起子状態が発光に寄与するという大きな特徴を持つ。本研究で対象とした CdSe/ZnS コア/シェル型ナノ粒子においては、低温ではダーク励起子状態、高温では光学的に許容なブライト励起子状態が発光に大きく寄与する。双極子-双極子相互作用に基づくフェルスター機構ではダーク励起子状態からのエネルギー移動は起こらない。そこで、ダーク励起子状態からの発光が大きく関与するような低温領域ではエネルギー移動が抑制されるような振る舞いが観測されることが予想されるが、これまで半導体ナノ粒子間のエネルギー移動を温度依存性の観点から調べた研究はない。そこで、本研究においてエネルギー移動の温度依存性を発光ダイナミクスの観点から詳細に調べた。

実験には Evident 社製の CdSe/ZnS ナノ粒子を用いた。エッチング処理した石英基板をメルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) を溶かしたトルエン溶液に浸漬し、MPTMS の自己組織化単分子膜を形成させた。その後、アクセプター CdSe/ZnS ナノ粒子 (平均直径 6 nm)、1,2-エタンジチオール、そしてドナー CdSe/ZnS ナノ粒子 (平均直径 4 nm) 溶液に浸漬することにより、ナノ粒子の交互積層構造を作製した。この交互積層構造においては、サイズの小さなドナーナノ粒子からサイズの大きなアクセプターナノ粒子へのエネルギー移動が効率よく生じる。参照試料として、ドナーナノ粒子の単層膜を作製した。交互積層構造試料と参照試料におけるドナーナノ粒子の発光減衰プロ

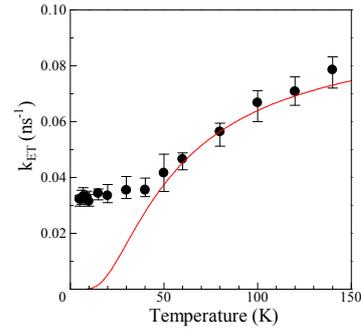


図 3 交互積層膜におけるエネルギー移動レートの温度依存性。

ファイルとその温度依存性を測定し、その比較からエネルギー移動レートの温度依存性を見積もった。

図 3 に実験結果より得られるエネルギー移動レート k_{ET}^{obs} の温度依存性を示す。図より k_{ET}^{obs} は温度上昇とともに大きくなるという明確な温度依存性を観測した。この温度依存性について考察する。双極子-双極子相互作用に基づく、フェルスターエネルギー移動レート $k_{ET}^{Forster}$ は、 $k_{ET}^{Forster} = 2\pi J^2 \Theta / \hbar$ で与えられる。ここで、 Θ はドナーの発光とアクセプターの吸収の重なり積分を示している。本研究の交互積層構造試料では、全ての温度においてドナーナノ粒子の発光スペクトルとアクセプターナノ粒子の吸収の完全な overlap を観測している。したがって、本研究において Θ は温度に依存しないと考えられる。また、双極子-双極子相互作用項 J も温度に依存する項を含まない。したがって、フェルスターエネルギー移動レート $k_{ET}^{Forster}$ は温度に依存しないと考えられる。しかし、図 3 に示すように、実験的に観測されるエネルギー移動レート k_{ET}^{obs} には明確な温度依存性がある。3 準位モデルに基づくエネルギー移動レート k_{ET}^{TSM} は次式で与えられる。図中の実線は上式を用いた計算結果を示し

$$k_{ET}^{TSM}(T) = \frac{k_{ET}^{Dx} + k_{ET}^{Br} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

ている。図より、60 K 以上の高温領域では、計算結果は観測されるエネルギー移動レートを定量的に説明できる。60 K の熱エネルギーは 5.2 meV であり、この値はドナーナノ粒子単層膜におけるブライト励起子とダーク励起子状態の分裂エネルギー $\Delta E=6$ meV とほぼ対応している。つまり、熱エネルギーが ΔE よりも大きくなるような高温領域では、ブライト励起子状態からのエネルギー移動が存在しても、ブライト励起子とダーク励起子状態間の熱平衡が形成され、3 準位モデルに基づく計算結果と良い一致を示すと考えられる。

一方、50 K より低温では、計算結果と実験結果はずれており、低温ほど、そのずれが大きくなる。計算結果は、ダーク励起子状態からのエネルギー移動が生じないことを反映して、ゼロに近づくのに対し、実験結果では観測されるエネルギー移動レートはほぼ一定である。これはブライト励起子状態への熱分布がこの領域でほぼ一定であることを示唆している。つまりブライト励起子状態とダーク励起子状態間の熱平衡が破れていることを示している。このことは、低温におけるブライト励起子からダーク励起子状態への緩和レートが非常に小さく、温度上昇ともに大きくなることを反映しているのではないかと考えている。

(3) CdS 及び CdTe ナノ粒子におけるエネルギー移動とその温度依存性

半導体ナノ粒子におけるスピナー重項-三重項励起子分裂エネルギー (Δ_{S-T}) の大きさはナノ粒子サイズだけでなく、物質にも大きく依存する。例えば、CdTe ナノ粒子においては最大で 2 meV であるのに対し、CdS ナノ粒子においては最大で 60 meV にもなる。そこで、この Δ_{S-T} の違いが、ナノ粒子の発光ダイナミクス、エネルギー移動過程にどのよ

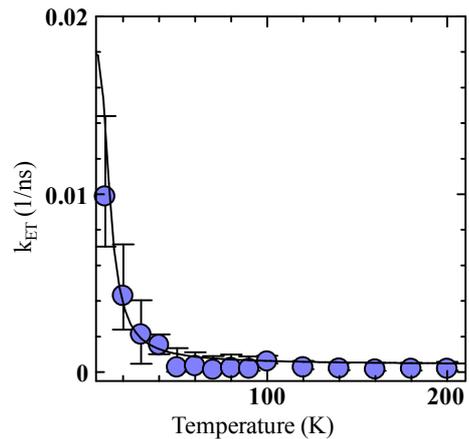


図4 CdS ナノ粒子におけるエネルギー移動レートの温度依存性。

うな影響を及ぼすのかを調べるために、CdS 及び CdTe を対象とし、発光ダイナミクス及びエネルギー移動の温度依存性を調べた。

CdS ナノ粒子におけるエネルギー移動レートの温度依存性を図4にまとめた。CdS ナノ粒子においては温度が高くなるほどダーク励起子状態の寄与が大きくなる。ダーク励起子状態の起源はスピン三重項状態であるため、ダーク励起子状態からは双極子-双極子相互作用に基づくフェルスターエネルギー移動は生じない。その結果、高温ほどエネルギー移動レートが小さくなったと考えられる。

一方、CdTe ナノ粒子の積層構造試料においては、エネルギー移動レートの大きさは温度に全く依存せず、一定であった。これは CdTe ナノ粒子においては、ブライト励起子とダーク励起子状態間のエネルギー差が非常に小さいので、低温でもダーク励起子の寄与が小さいためにエネルギー移動の抑制が生じなかったものと考えられる。このように、 Δ_{S-T} の大きさによってナノ粒子の発光特性、そしてナノ粒子間のエネルギー移動の温度依存性に大きな違いが生じることが分かった。

5. 主な発表論文等

(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 10 件)

① D. Kim, K. Okazaki, and M. Nakayama, "Temperature dependence of the energy transfer of exciton states in bilayer structures of CdSe/ZnS quantum dots", Phys. Rev. B, 査読有, Vol. **80**, 2009, pp. 045322-1-045322-5. (This paper was selected for the August 10, 2009 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology.)

② D. Kim, S. Okahara, K. Shimura, and M. Nakayama, "Layer-by-layer assembly of colloidal CdS and ZnS-CdS quantum dots and improvement of their photoluminescence properties", J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. **113**, 2009, pp. 7015-7018.

③ D. Kim, S. Okahara, M. Nakayama, and Y. Shim, "Experimental verification of Förster energy transfer between semiconductor quantum dots", Phys. Rev. B, 査読有, Vol. **78**, 2008, pp. 153301-1-153301-4. (This paper was selected for the October 13, 2008 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology.)

④ D. Kim, K. Tomihira, S. Okahara, and M. Nakayama, "Highly efficient preparation of size-controlled CdS quantum dots with high photoluminescence yield", J. Cryst. Growth, 査読有, Vol. **310**, 2008, pp. 4244-4247.

⑤ D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira, and M. Nakayama, "Temperature dependence of photoluminescence dynamics in colloidal CdS quantum dots", J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. **112**, 2008, pp. 10668-10673.

[学会発表] (計 15 件)

① 横田裕樹、岡崎加奈子、金大貴、中山正昭、「CdSe/ZnS ナノ粒子間のエネルギー移動の発光ダイナミクス」、日本物理学会 2010 年秋季年会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学

② 志村邦夫、岡原真也、金大貴、中山正昭、「CdS ナノ粒子間のエネルギー移動の温度依存性」、日本物理学会 2009 年秋季年会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学

③ 志村邦夫、岡原真也、金大貴、中山正昭、「半導体ナノ粒子間のフェルスターエネルギー移動の実験的検証」、第七回ナノ学会、2009 年 5 月 10 日、東京大学武田ホール

④ 金大貴、岡原真也、志村邦夫、中山正昭、「コロイド法により作製した CdS 超微粒子間のエネルギー移動の発光ダイナミクス III」、日本物理学会 2009 年第 64 回年次年会、2009 年 3 月 30 日、立教大学

⑤ 岡崎加奈子、金大貴、中山正昭、「ホットソープ法により作製した CdS ナノ粒子の光学特性」、第 19 回光物性研究会、2008 年 12 月 5 日、大阪市立大学

⑥ 志村邦夫、岡原真也、沈用球、金大貴、中山正昭：「コロイド法により作製した CdS ナノ粒子間のエネルギー移動」、第 19 回光物性研究会、2008 年 12 月 5 日、大阪市立大学

⑦ 金大貴、富平和之、岡原真也、中山正昭、「コロイド法により作製した CdS ナノ粒子の励起子発光ダイナミクス」、日本物理学会 2008 年秋季年会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 大貴 (KIM DAEGWI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00295685

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし