

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)
研究期間：2008～2009
課題番号：20750110
研究課題名 (和文) 半導体ナノ結晶の二光子誘起電子移動の評価と微細加工技術への応用
研究課題名 (英文) Study on the two-photon induced electron transfer of semiconductor nanocrystals
研究代表者
中嶋 琢也 (NAKASHIMA TAKUYA)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教
研究者番号：70379543

研究成果の概要 (和文)：半導体ナノ結晶の高い二光子吸収特性に着目し、二光子吸収色素として種々の光増感反応への応用を提案した。また、その基礎研究として、CdTe ナノ結晶の励起状態について詳細な解析を行った。CdTe ナノ結晶はイオン液体と複合化することにより強発光を示し、低温では発光量子収率ほぼ 1 を示す。そこで、極低温において発光寿命解析を行うことで、励起状態における微細なエネルギー分裂とそのサイズ依存性、および電子アクセプター存在下における電子移動特性について明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Semiconductor nanocrystals were demonstrated as a potential excellent two-photon absorption sensitizer for various photochemical reactions. To achieve such efficient two-photon induced photochemical system, the detailed excited state properties of CdTe nanocrystals were investigated in this study. The size-dependent energy splitting in the excited state of CdTe nanocrystals were evaluated by the low-temperature and time-dependent spectroscopy in an ionic liquid matrix. The relationship between the split energy states and electron transfer rate was also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

二光子吸収とは化合物の線形吸収帯が存在しない波長領域で2つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、その効率は照射光強度の2乗に比例するため、二光子造形の空間分解能は光の回折限界をはるかに超えたsub-25 nmに迫っている。様々な二光子吸収色素が提案されているが、巧緻な分子設計、多段階の有機反応を要するにもかかわらず、二光子吸収断面積 (δ) が 10^4 GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s photon}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$) を超える色素は極めて稀であった。

一方、半導体ナノ結晶はサイズに依存した特有の光学特性を示す近年最も注目されている材料の一つである。研究代表者は、CdTe ナノ結晶をイオン液体と複合化することで、発光特性の大幅な向上、特に低温 (<100 K) において熱的緩和過程の寄与がほとんどない発光量子収率95%以上となることを見出していた。これにより CdTe ナノ結晶の励起状態における微細なエネルギー準位 (bright exciton-dark exciton の分裂) を分光学的に解明することに初めて成功した。さらに、半導体ナノ結晶の優れた増感特性に着目し、CdTe ナノ結晶増感光重合系の開発を行った。その高い吸収・電子移動効率のため有機色素と比較して8倍以上の効率化が認められた。このように、CdTe ナノ結晶について、その励起状態の詳細を評価し、励起状態からの電子移動を利用した増感反応により優れた光重合系の開発に成功していた。また、当時、半導体ナノ結晶の優れた二光子吸収・発光特性が注目され始めていた。

2. 研究の目的

非線形光学特性の一つである二光子吸収は、マイクロデバイス作製から光線力学療法に至るまで幅広い分野においてその応用に

期待が持たれている。一方、半導体ナノ結晶について量子閉じ込め効果との関連からその二光子吸収特性が活発に研究され、その優れた特性が実証されつつある。本研究では、半導体ナノ結晶の優れた二光子吸収特性に着目し、半導体ナノ結晶表面における二光子誘起電子移動の機構とそれに関わるナノ結晶の微細なエネルギー準位の相関を明らかにし、半導体ナノ結晶を基盤材料とする微細加工のための高感度二光子増感光化学反応系の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) CdTe ナノ結晶における量子サイズ効果の実験的評価

前述のとおり、CdTe ナノ結晶の励起状態における微細なエネルギー分裂について、そのサイズ依存性が理論的に予測されている。本研究では、種々のサイズを有する CdTe ナノ結晶の極低温分光測定により微細なエネルギー分裂のサイズ依存性 (量子サイズ効果) を評価した。

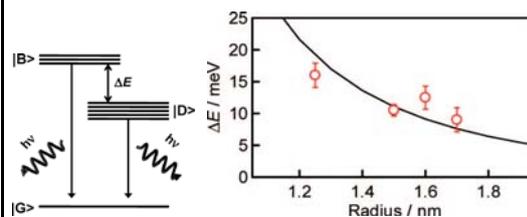


図1. CdTe ナノ結晶の励起状態のエネルギー分裂 ($|B\rangle$: bright exciton, $|D\rangle$: dark exciton) とそのサイズ依存性

(2) CdTe ナノ結晶における電子移動機構

微細なエネルギー分裂準位の電子移動への寄与を解明した。具体的には、電子アクセプター存在下、CdTe ナノ結晶の低温分光を行うことで、bright exciton と dark exciton からのエネルギー移動特性を評価した。

(3) CdTe ナノ結晶増感二光子重合と光加工

CdTe ナノ結晶を二光子吸収増感剤として

フォトレジストと混合し、二光子重合システムを構築した。

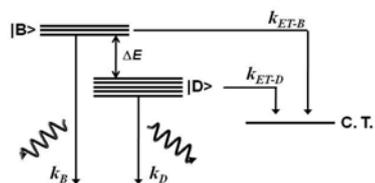


図 2. CdTe ナノ結晶の励起状態からの電子移動

4. 研究成果

(1) CdTe ナノ結晶における量子サイズ効果の実験的評価

イオン液体を低温マトリクスとすることで CdTe ナノ結晶の発光効率が 100% まで向上することを見出し、その低温発光特性から CdTe ナノ結晶の励起状態における微細なエネルギー分裂 (ΔE) を明らかにした。すなわち、スピン交換相互作用により CdTe ナノ結晶の最低励起状態は bright exciton と dark exciton に分裂する。さらに、そのエネルギー分裂 (ΔE) はサイズに依存することが理論的に示されているが、我々は、実験的に初めて ΔE のサイズ依存性を実証した。

(2) CdTe ナノ結晶における電子移動機構

dark exciton と bright exciton を考慮した CdTe ナノ結晶の電子移動機構を考察するために、イオン液体を低温マトリクスに用いて CdTe ナノ結晶-アクセプターシステムの低温発光測定を行った。その結果、電子移動速度が温度減少とともに遅くなることが分かった。すなわち、bright exciton と dark exciton からの電子移動速度定数を k_{ET-B} ならびに k_{ET-D} とすると $k_{ET-B} \gg k_{ET-D}$ であり、 k_{ET-D} は放射速度 k_D と同程度である。従って、dark exciton が支配的になる低温状態においては、アクセプターの消光効果は弱まる。このように、イオン液体を低温マトリクスとした測定

から、励起子微細構造を考慮した CdTe ナノ結晶からの電子移動機構を世界で初めて提案することができた。

(3) CdTe ナノ結晶増感二光子重合と光加工

CdTe ナノ結晶と重合性のイオン液体、ならびに市販のアクリレート系フォトレジストが均一に混合でき、さらに、CdTe ナノ結晶の吸収領域である可視光照射により重合することを確認している。今後、この光重合システムを用いて、共同研究者により、二光子加工を実証する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① X. Liu, Y. Tomita, J. Oshima, K. Chikama, K. Matsubara, T. Nakashima, T. Kawai, "Holographic assembly of semiconductor CdSe quantum dots in polymer for volume Bragg grating structures with diffraction efficiency near 100%", *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 261109 (2009) (査読有)
- ② Y. Nonoguchi, T. Nakashima, T. Kawai, "Tuning Band Offsets of Core/shell CdS/CdTe Nanocrystals", *Small*, **5**, 2403-2406 (2009) (査読有)
- ③ T. Nakashima, Y. Kobayashi, T. Kawai, "Optical Activity and Chiral Memory of Thiol-capped CdTe Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10342-10343 (2009) (査読有)
- ④ Y. Nonoguchi, T. Nakashima, T. Kawai, "Low-temperature Observation of Photoinduced Electron Transfer from CdTe Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11464-11468 (2009) (査読有)
- ⑤ Y. Nonoguchi, T. Nakashima, T. Kawai, "Low-temperature Observation of Exciton Fine Structure of CdTe Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19263-19267 (2008) (査読有)
- ⑥ T. Nakashima, Y. Nonoguchi, T. Kawai, "Ionic Liquid-based Luminescent Composite Materials", *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1401-1405 (2008) (査読有)

[学会発表] (計6件)

- ① 中嶋琢也、小林由季、大田快、河合壯 “Chiral Transcription and Memory on the CdTe Nanocrystal Surface”, 第19回日本MRS学術シンポジウム, 2009年12月8日, 横浜
- ② 野々口斐之、中嶋琢也、河合壯 “擬CT 発光性を有するCdS-CdTe ヘテロ接合ナノ結晶の合成と形状制御”, 2009年光化学討論会, 2009年9月17日, 桐生
- ③ 小林由季、中嶋琢也、河合壯 “キラル表面を有するCdTeナノ結晶の光学特性とキラルメモリー特性”, 2008年光化学討論会, 2008年9月12日, 大阪
- ④ 野々口斐之、中嶋琢也、河合壯 “イオン液体中におけるCdTeナノ結晶の発光特性と光誘起電子移動特性”, 2008年光化学討論会, 2008年9月12日, 大阪
- ⑤ Y. Nonoguchi, T. Nakashima, T. Kawai, “Size- and Temperature-Dependent Photoluminescence Properties of CdTe Nanocrystals”, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008年9月, Jeju 韓国
- ⑥ 中嶋琢也、小林由季、河合壯 “キラルなチオールにより保護されたCdTeナノ結晶の合成と特性”, 第6回ナノ学会, 2008年5月, 福岡

[図書] (計1件)

- ① 中嶋琢也 “イオン液体におけるナノ～マイクロ界面の創成と利用”, イオン液体Ⅲ (大野弘幸監修), シーエムシー出版, pp. 94-108, 2010年1月

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: フォトクロミック化合物及び追記型光記録分子材料

発明者: 河合 壯、中嶋琢也、河合重一、中川久子

権利者: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特許出願2008-230738

出願年月日: 2008年9月9日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページアドレス

<http://mswebs.naist.jp/center/LABs/kawai/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA TAKUYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 70379543