

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：14603

研究種目：研究基盤（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350062

研究課題名（和文） 半導体ナノ結晶の自己会合体における秩序の構造構築と光磁性材料への展開

研究課題名（英文） Self-Organized Structures of Semiconductor Nanocrystals and Their Photomagnetic Properties

研究代表者

河合 壯（KAWAI TSUYOSHI）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

研究成果の概要（和文）：

半導体ナノ結晶の自己組織化による高機能化を目指して Pb(II), Eu(III), Cd(II) のカルコゲナイド半導体のナノ結晶の精密合成とその複合材料化による自己組織構造形成に取り組んだ。EuS ナノ結晶については、PbS ナノ結晶との複合化に成功し、コアシェル構造を創出することに成功した。さらにこれにより光磁気特性の高感度化に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Self-Assembling organization of semiconductor nanocrystals based on Pb(II), Eu(III) and Cd(II) chalcogenides were studied and their fine tunings was investigated. EuS-PbS hybrid semiconductors were prepared for the first time and their enhanced opto-magnetic properties were demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2011 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

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：半導体ナノ結晶・光磁気光学効果・秩序構造形成・金属カルコゲナイド・自己会合体

### 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ結晶は量子閉じ込め効果や量子サイズ効果に基づく強発光特性、共鳴波長のチューニング性、大きな非線形光学特性や界面に基づく強磁性の発現など特徴的な現象や物性を示すことから注目を集めている。これらの半導体ナノ結晶の物性は、個々のナノ

結晶の性質に依存するとともに、その大きな比表面積に基づく界面を有した電子、磁気、化学的な相互作用のためにナノ結晶周囲の環境やナノ結晶間の相互作用に強く影響を受ける。最近、多数のナノ結晶が秩序構造をもって会合したナノ結晶超格子の形成が報告されている。ナノ結晶の自己会合による秩

序構造形成には主にナノ結晶間のファンデルワールス力が寄与するとされる一方で、表面をコートしている分子の寄与やナノ結晶の分極（永久双極子）などの寄与も考えられるが十分な解析が行われていない。一方で、たとえば磁気特性の増強などが期待されることからその超格子構造に特有の機能物性に興味を持たれている。

## 2. 研究の目的

半導体ナノ結晶の自己会合体は立方晶超格子構造などの特徴的な秩序構造を自己組織的に形成することが見出されている。このような秩序構造を持つナノ結晶の自己会合体においては、ナノ結晶間の電氣的、磁氣的相互作用を増強されると期待される。本研究では磁気光学効果の増強を有する半導体ナノ結晶について、秩序構造を有するナノ結晶を調整し、光磁気光学効果の増強を図ると共に、ナノ結晶会合体における秩序構造形成の支配因子を解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では比較的大きな光磁気光学効果が報告されている Eu(II)–カルコゲナイド系ナノ結晶とや Cd(II) や Pb(II) など6族元素と、カルコゲナイドからなる II–VI 族ナノ結晶を取り上げ、素構造となるナノ結晶の構造制御と高次会合構造制御およびその光磁気光学効果を検討した。ナノ結晶の精密合成、ナノ結晶の秩序構造形成、分極構造によるナノ結晶会合構造の制御、1次元超格子構造制御、ナノ結晶超格子構造の光磁気特性評価などに取り組んだ。

## 4. 研究成果

直径が数 nm に制御された半導体ナノ結晶(量子ドット)は、分子とバルク材料の中間的な

性質を示すことが知られている。半導体ナノ結晶は粒子サイズが励起子ボーア半径よりも小さくなると、電子および正孔の波動関数が3次的に閉じ込められ、離散化した電子準位を形成する(量子閉じ込め効果)。さらに、その離散化した電子準位は粒子サイズに影響を受け、サイズの減少と共にバンドギャップエネルギーは増大し、その発光はブルーシフトする(量子サイズ効果)。このような特徴的な電子的・光学的特徴を有していることから、半導体ナノ結晶は近年大変な注目を集めている。

はじめにイオン液体中における CdTe ナノ結晶の精密合成法を検討した。マイクロ波照射とイオノサーマル合成法を組み合わせることで、強発光性のナノ粒子–イオン液体複合体を作製することができた。具体的には塩化カドミウム・2.5水和物(CdCl<sub>2</sub>・2.5H<sub>2</sub>O : 70 mg, 0.30 mmol)とN,N-ジメチルアミノエタンチオール塩酸塩(DMAET : 104 mg, 0.73 mmol)をイオン交換水(24 mL)に加えた。1 Nの水酸化ナトリウム水溶液(NaOH)によりpHを5.5にし、イオン交換水と同量の1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド(MOMPyrTFSI : 24 mL)とともに2時間攪拌した。水相を取り除き、5時間減圧乾燥した。得られた溶液を二口フラスコに移し、窒素バブリングを1時間行った。三口フラスコ内でテルル化アルミニウム(Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> : 30 mg, 0.069 mmol)と窒素バブリングした0.5 Mの硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 2 mL)を混合し、H<sub>2</sub>Teガスを発生させ、窒素とともに溶液へ吹き込んだ。CdTeナノ結晶の前駆体が生成し、透明な溶液は褐色の懸濁液へと変化した。別の二口フラスコに溶液を半量(12 mL)移し、マントルヒーターおよびマイクロ波加熱装置によっ

て、それぞれを開放系、大気圧下において 150°C で所定の時間加熱した。マイクロ波で加熱した懸濁液は 2 分以内に黄色がかった透明な溶液へと変化した。得られた溶液は UV 光 (365 nm) 照射下で発光を示した。マイクロ波照射法によって水熱合成法よりも高い発光量子収率を有する CdTe ナノ結晶が合成できる。イオン液体中でマイクロ波照射によって合成した CdTe の結晶の発光量子収率は 61% (発光ピーク波長は 640 nm) まで上昇した。

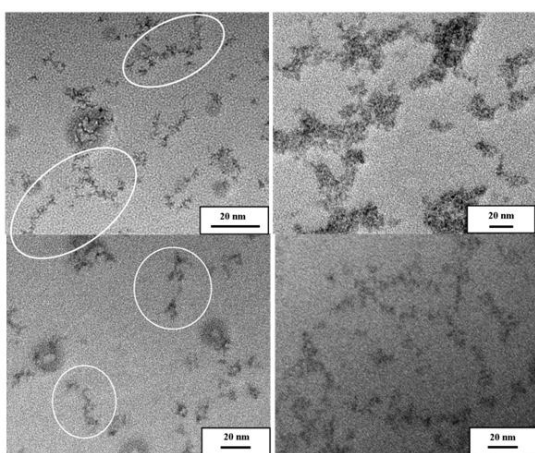


図 1 CdTe-Cyt-C 複合体の自己組織構造

次に自己組織構造形成に関連して、キラル化合物として葉酸、L-アスコルビン酸、D-アラボアスコルビン酸をターゲット分子として用い、その相互作用を検討した。さらにヘムタンパク質の一つであるシトクロム C と CdTe ナノ結晶との相互作用におけるナノ結晶表面配位子のキラリティーの影響について評価した。シトクロム C においては CdTe ナノ結晶の自己組織化過程におけるシトクロム C の影響についても検討を行った。キラル認識に用いたシステイン保護 CdTe ナノ結晶はすでに報告された方法で合成した。手順を以下に示す。葉酸を添加することによって CdTe ナノ結晶は消光された。この消光は CdTe ナノ結晶から葉酸への光誘起電子移動が考えられる。この現象はナノ結晶表面への葉酸

の定常的な吸着ではなく、拡散に伴う衝突および短時間的な相互作用によって電子移動が引き起こされた可能性が高いと考えられる。さらに CdTe ナノ結晶-シトクロム C 複合体の形成による自己組織構造形成に期待し、

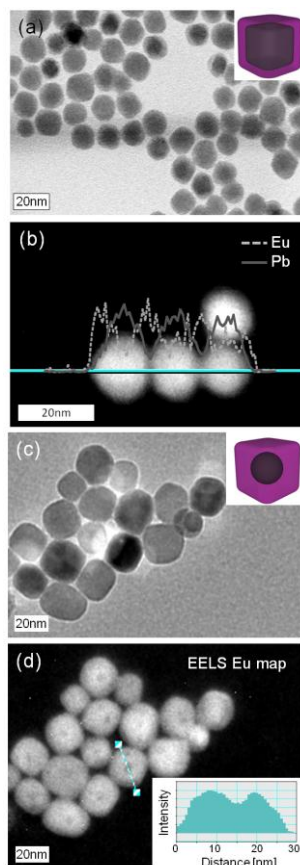


図 2 EuS-PbS 複合ナノ結晶の TEM 像  
 検討を行ったところ、図 1 に示すような TEM 像から自己組織構造形成が見出された。次に強磁性を示す半導体として知られる硫化ユーロピウム (EuS) について検討した。EuS の f - d 遷移に基づく光学遷移は磁気光学特性を示すことが報告されている。このような半導体材料においてはドーピングや異種半導体とのヘテロ接合により、その特性が大きく向上、変化することが期待される。そこで磁気光学特性増強を目的として EuS と PbS を組み合わせたヘテロ構造ナノ結晶についての検討を行った。EuS と同じ NaCl 型結晶、近似した格子定数ならびに type-II 型バンド

オフセットを有する PbS を用いた PbS/EuS コアシェルナノ結晶の合成を行った。この複合ナノ粒子においてスピン配列が増大し磁気光学特性の増強が見出された。TEM の観測結果を図 2 に示す。エネルギー分散型 X 線分散 (EDS) による線分析では結晶の外側に Eu、内側に Pb リッチな組成分布が確認され、コアシェル構造が形成されていることが明らかとなった (図 2(b))。一方、サンプル B の TEM 測定では、平均粒径 20nm のナノ結晶であることがわかった (図 2(c))。電子線エネルギー損失 (EELS) による元素マッピングから、Eu、S の存在分布を確認した。さらに Eu のマッピングにおいてほぼ空白の領域が見られた (図 2(d))。すなわち、PbS コアは空白領域に存在していると考えられ、コアシェル構造の形成が示唆された。また、XPS 測定からは、両サンプルにて  $\text{Eu}^{2+}$  由来のピークを確認した。本研究では、EuS と近似した電子構造を有する PbS を用いることで PbS/EuS コアシェルナノ結晶の合成に成功した。さらに PbS/EuS コアシェルナノ結晶 (粒径 20nm / 6.1nm PbS コア) を含む PMMA 薄膜においてフアラデー効果を示すことを確認し、特性向上を見出した。

## 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 15 件)

(1) T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota, T. Kawai  
Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of Photochromic Dithiazolylthiazole  
*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19877-19883  
査読有・DOI: 10.1021/ja309275q

(2) X. Liu, Y. Adachi, Y. Tomita, J. Oshima, T. Nakashima, and T. Kawai  
High-order nonlinear optical response of a polymer nanocomposite film incorporating semiconductor CdSe quantum dots  
*Optics Express*, **20**, 12, 13457-13469 (2012)  
査読有

(3) Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, L. Wang, T. Kawai, N. Tamai  
Dual Transient Bleaching of Au/PbS Hybrid Core/Shell Nanoparticles  
*J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1111-1116 (2012)  
査読有・DOI: 10.1021/jz300248p

(4) T. Nakashima, H. Nakao, A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai  
Synthesis of PbS/EuS Core/shell Nanocrystals  
*Chem. Lett.*, **41**, 412-414 (2012)  
査読有・DOI: 10.1246/cl.2012.412

(5) Y. Nonoguchi, T. Nakashima, A. Tanaka, K. Miyabayashi, M. Miyake, T. Kawai  
Oligomerization of Cadmium Chalcogenide Nanocrystals into CdTe-Containing Superlattice Chains  
*Chem. Commun.*, **47**, 11270-11272 (2011)  
査読有・DOI: 10.1039/c1cc14103a

(6) Y. Hasegawa, R. Hieda, K. Miyata, T. Nakagawa, T. Kawai  
Brilliant Triboluminescence of Lanthanide Coordination Polymer with Low-vibrational Frequency and Non-centrosymmetric Structural Networks  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011** (32), 4978-4984 (2011)  
査読有・DOI: 10.1002/ejic.201100688

(7) M. Saitoh, A. Balch, J. Yuasa, K. Tada, M. Onoda, T. Nakashima, T. Kawai  
Highly Photoluminescent Nanocrystals based on a Gold(I) Complex and their Electrophoretic Patterning

*Langmuir*, **27**, 10947–10952 (2011)  
査読有・DOI: 10.1021/la200963g

(8) Y. Hayakawa, Y. Nonoguchi, H. P. Wu, E. W. -G. Diau, T. Nakashima, T. Kawai  
Rapid Preparation of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals in an Ionic Liquid via a Microwave-assisted Process  
*J. Mater. Chem.*, **21**(24), 8849–8853, (2011)  
査読有・DOI: 10.1039/c1jm11059d

(9) M. Saito, J. Yuasa, K. Tada, M. Onoda, T. Nakashima, T. Kawai  
Fabrication of Highly Photoluminescent Gold(I) Nanorods and their Electrophoretic Patterning  
*Physics Procedia*, **14**, 52–57 (2011)  
査読有・DOI: 10.1016/j.phpro.2011.05.012

(10) H. Tsumatori, T. Harada, J. Yuasa, Y. Hasegawa, T. Kawai  
Circularly Polarized Light from Chiral Lanthanide(III) Complexes in Single Crystals  
*Appl. Phys. Express*, **4**, 011601 (2011)  
査読有・DOI: 10.1143/APEX.4.011601

(11) S. Fukumoto, T. Nakashima and T. Kawai  
Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution (*Hot Paper*)  
*Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 1565–1568 (2011)  
査読有・DOI: 10.1002/anie.201006844

(12) A. Tanaka, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa, T. Kawai  
Size-controlled Aggregation of Cube-shaped EuS Nanocrystals with Magneto-optic Properties in Solution Phase  
*Langmuir*, **27**, 104–108 (2011)  
査読有・DOI: 10.1021/la103899a

(13) K. Miyata, T. Nakagawa, R. Kawakami, Y. Kita  
K. Sugimoto, T. Nakashima, T. Harada, T. Kawai, Y. Hasegawa  
Remarkable Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with Asymmetric Dodecahedron Structures  
*Chem. Eur. J.*, **17**, 521–528 (2011)  
査読有・DOI: 10.1002/chem.201001993

(14) M. Saitoh, A. L. Balch, J. Yuasa, T. Kawai  
Effects of Counter Anions on Intense Photoluminescence of 1-D Chain Gold(I) Complexes  
*Inorg. Chem.*, **49**, 7129–7134 (2010)  
査読有・DOI: 10.1021/ic100948m

(15) A. Tanaka, H. Kamikubo, Y. Doi, Y. Hinatsu, M. Kataoka, T. Kawai, Y. Hasegawa  
Self-Assembly and Enhanced Magnetic Properties of Three-Dimensional Superlattice Structures Composed of Cube-Shaped EuS Nanocrystals  
*Chem. Mater.*, **22**, 1776–1781 (2010)  
査読有・DOI: 10.1021/cm9032513

[学会発表] (計 19 件)

(1) 足羽剛児, “熱電材料を志向した折り曲げ可能な  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  不織布の創成” 日本化学会第 93 春季年会(2013), 2013 年 3 月 22 日, 滋賀

(2) 足羽剛児, “Fully Bendable Semiconductor/SWNT Fabrics for Thermoelectric Power Generation” International Symposium on Green Photonics for Photon-Harvesting Materials and Reactions, 2012 年 11 月 16 日, 奈良

(3) 奥畑智貴, “Synthesis and Carrier Dynamics of CdTe/Au Hybrid Nanostructures” Yamada Conference LXVI, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 2012 年 6 月 4 日, 東京

(4) 早川雄, “金ナノ粒子-イオン液体コンポジットの作製と評価” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 28 日, 神奈川

(5) 辻知希, “表面にセレノシステインを有する半導体ナノ結晶の合成と特性” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 神奈川

(6) 足羽剛児, “コアシェル PbSe/PbS ナノ結晶の合成と形状制御” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 神奈川

(7) 野々口斐之, “半導体ナノ結晶材料の開発～バンドギャップチューニングとイオン液体コンボジット～” 関学科学フォーラム, 2011 年 11 月 26 日, 兵庫

(8) 野々口斐之, “Tuning Band Offsets in Heterostructured Semiconductor Nanocrystals” Renewable Energy and Materials Tailoring (REMT2011), 2011 年 9 月 19 日, 京都

(9) 河合壯, “強発光性ナノ結晶材料の開発” 第 58 回マテリアルズ・テーラリング研究会プログラム, 2011 年 4 月 16 日, 京都

(10) 中嶋琢也, “SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH CHIRAL SURFACE” The 14th Asian Chemical Congress, 2011 年 9 月 7 日, タイ

(11) 早川雄, “Synthesis of CdTe Nanocrystals in Ionic Liquid by Microwave Irradiation” The 14th Asian Chemical Congress, 2011 年 9 月 7 日, タイ

(12) 野々口斐之, “Tuning Band Offsets in Heterostructured Semiconductor Nanocrystals” XXV International Conference on Photochemistry, 2011 年 8 月 6 日, 北京・中国

(13) 中尾博樹, “PbS/EuS コアシェル型ナノ結晶の合成” 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川

(14) 竝木和彦, “Eu(III)錯体ナノ結晶の作製とその発光特性” 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川

(15) 早川雄, “イオン液体中における CdTe ナノ結晶の短時間合成” 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川

(16) 齊藤大志, “強発光性を有する金(I)錯体のナノ結晶化と電界析出法による発光パターンニング” 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 神奈川

(17) 早川雄, “イオン液体中における CdTe ナノ結晶の合成” 第 1 回イオン液体討論会, 2011 年 1 月 16 日, 鳥取

(18) 齊藤大志, “Syntheses of Cationic Au(I) Complexes and Systematic Control of Photoluminescence in Crystalline State” ICNME 2010, 2010 年 12 月 14 日, 兵庫

(19) 齊藤大志, “Syntheses of Cationic Au(I) Complexes and Systematic Control of Photoluminescence in Crystalline State” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), 2010 年 7 月 4 日, 京都

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://mswebs.naist.jp/courses/guidance/pms\\_tk.html](http://mswebs.naist.jp/courses/guidance/pms_tk.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 壯 (KAWAI TSUYOSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号: 40221197

### (2) 研究分担者

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・准教授

研究者番号: 70379543

湯浅 順平 (YUASA JUNPEI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助授

研究者番号: 00508054

### (3) 連携研究者

長谷川 靖哉 (HASEGAWA YASUCHIKA)

北海道大学大学院・工学研究院・物質科学専門・教授

研究者番号: 80324797