

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286015

研究課題名(和文)人工フレンケル励起子創成に向けた半導体量子ドットの1次元近距離配列構造の新開発

研究課題名(英文) Synthesis and Characterization of Closely-Spaced Ultrasmall Quantum Dot Chains Towards Artificial Frenkel-type Exciton Formation

研究代表者

小田 勝(Oda, Masaru)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30345334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：フレンケル励起子を形成できる半導体構造の開発を目指し、その候補として、極微小半導体量子ドットによる1次元近接配列構造を提案した。この新規ナノ構造は、フレンケル励起子を形成する有機會合体の分子配列構造を指針として、独自に設計したものである。本課題では、(1)極微小半導体量子ドットの化学合成法の改良、(2)その表面修飾法の改良、(3)DNAを利用した量子ドットの配列方法の開拓、を通じて、提案した1次元近接配列構造の作製法を開発した。また、時間分解スペクトル分光法と電子顕微鏡法により、その光学特性とナノ構造特性を評価を行い、これらの物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：To develop semiconductor materials for the formation of Frenkel-type excitons, we have proposed linear chains of closely spaced ultrasmall semiconductor quantum dots (QDs), as a promising material. This novel nanostructure was designed to simulate linear molecular aggregates in organic materials, in which excitons can form. The proposed synthesis method of QD chain production uses techniques that improve or enhance (1) the synthesis of ultrasmall quantum dots, (2) the ligand exchange method, (3) immobilization of single strand DNA on QDs, and (4) the synthesis of self-assemblies of DNA-functionalized QDs. The resulting QD chains produced were evaluated using time-resolved spectroscopy and transmission electron microscopy to characterize the electronic/optical and nanostructural properties, respectively.

研究分野：半導体光物性

キーワード：量子ドット フレンケル励起子 1次元配列構造 DNA 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機会合体は、有機色素分子が約 1 nm 間隔で配列した分子集合系である。この微細な配列構造では、照射により生じる分子内の電子励起が、隣接分子間に働く双極子相互作用により互いに共鳴して伝播できるようになり、非局在化し、複数の分子に亘るコヒーレントな電子状態であるフレンケル励起子を形成する。このフレンケル励起子の形成に由来する光学的、及び電子励起特性は、植物・細菌の光合成初期過程における高効率な光捕集と低損失のエネルギー伝播という重要な役割に貢献するとともに、古くは銀塩写真用増感色素、近年では有機太陽電池用増感色素の動作などに利用されている。その有用性から、有機会合体は、生物・化学・物理など広範な学術分野において研究が実施されている一方で、有機系材料に生じやすい光退色など耐久性に関わる問題を抱えている。

(2) 研究代表者は、有機色素分子が一次元状に配列した会合体である J 会合体の研究に長年取り組む中で、この問題の解決法について考察を続けていた。また一方で、J 会合体の研究と並行し、無機系のナノ材料であり、強い耐久性を持つコア・シェル型の半導体量子ドット (QD; Quantum Dot) の化学合成とその光物性研究を実施してきた。

2. 研究の目的

研究代表者は、J 会合体の 1 次元分子配列構造 (図 1 上) に着目し、有機色素分子と寸法及び性質の似た QD により、J 会合体に似た 1 次元配列構造 (図 1 下) を作製できれば、人工的にフレンケル励起子を形成できるとの仮説を立てた。これが実現できれば、フレンケル励起子の優れた光学的・電気的性質を持ち、且つ、強い耐久性を持つ革新的材料の誕生となる。この仮説の実証を最終目的とし、本課題では下記(1)と(2)を目指す。

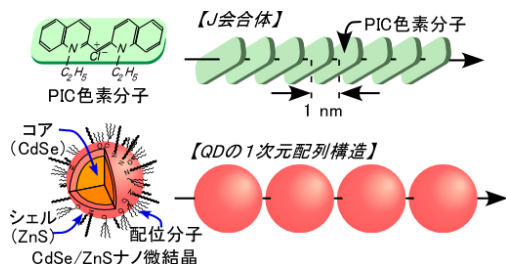


図 1 : J 会合体と QD の 1 次元配列構造の模式図

(1) QD の配列構造においてフレンケル励起子が形成されるには、各 QD 間に十分な双極子相互作用 $V \propto (1 - \cos^2 \beta) \mu^2 / R^3$, β は双極子モーメントと配列軸のなす角, μ は遷移双極子モーメントの大きさ, R は分子間隔) が働く必要がある。 β を 0 と仮定して計算した場合の数値計算結果より、有機色素分子並小さな直径 2 nm のコア・シェル型 QD を、1 nm (以下) の間隔で配列した構造では十分な相互作用が得られると予測した。そこで、この

ような極微小 QD による 1 次元配列構造の作製法を開発する。

(2) 上述の配列構造でフレンケル励起子が形成されると、J 会合体の光学特性からの類推により、吸収・発光バンドの赤シフトや先鋭化、発光寿命の高速化が見られると予測される。測定系を整備してこれらを観測する。

3. 研究の方法

本課題で作製を目指す極微小 QD による 1 次元配列構造は、既存の最も小さな 1 次元半導体配列構造より約 1 桁寸法が小さい。そのため、新しい配列法の開拓が必要である。

研究代表者は以前の研究を通じて、コア・シェル型半導体 CdSe/ZnS QD を化学合成する技術、及びその QD の表面に各種分子を修飾する技術を持つ。共同研究者は、金属ナノ粒子 (直径 20 nm) の環状配列構造の作製経験があり、粒子表面に修飾した DNA オリゴマー (以下、DNA と略す) を用いて配列化する技術を持つ。これらの技術を融合し発展させることにより、DNA を用いた、極微小 QD による 1 次元配列構造の作製法 (DNA 誘起作製法) の開発に取り組む。具体的には、(1) QD の合成法を改良し最適化することにより、配列に適した極微小 QD を合成する。並行して、(2) 合成した QD の表面に DNA を修飾し、それを利用して 1 nm 以下の間隔で 1 次元配列する手法を開発する。さらに、(3) 作製した配列構造の光学特性の計測を、研究代表者の研究室に既設の計測装置の高度化を行った上で実施する。

4. 研究成果

(1) 配列に適した極微小 QD の化学合成

①極微小 QD の合成法の改良

コア・シェル型半導体 CdSe/ZnS QD の化学合成には、研究代表者が長年手がけてきたホットソープ法を用いた。高温に溶解した有機配位溶媒中に、コアの原料である有機金属化合物を注入すると熱分解反応が生じる。この反応を利用して、結晶の析出と成長を行う方法である。通常の場合、原料注入直後に 2 nm 前後の結晶 (CdSe コア) が析出し、それと同時にさらなる結晶成長が始まるため 2 nm より大きな結晶となる。2 nm 以下の結晶を必要とするときには、専用の合成条件及び原料注入法を用いるが、再現性に乏しく、しばしば 2 nm より大きな結晶になるという問題があった。本課題では、特に原料注入前後の温度制御法の改良を、原料や配位溶媒の量・濃度の最適化と連動して行うことで、再現性良く 1.7 nm ~ 2 nm の範囲の寸法の結晶を合成する条件の特定に成功した。図 2 は、この新手法で合成した結晶の吸収・発光スペクトルの典型例である。物性に関する議論は省略するが、図中に見える吸収・発光バンドの先鋭さが、結晶性の良さ、寸法や表面状態の均一性が高さ、光学特性の良好さを示している。この手法で得た 1.7 nm 程度のコア

の表面に、ZnS シェルを形成するための条件（温度、結晶成長時間等）の最適化を行うことにより、直径 2nm 程度のコア・シェル型 QD を合成する条件を得た。

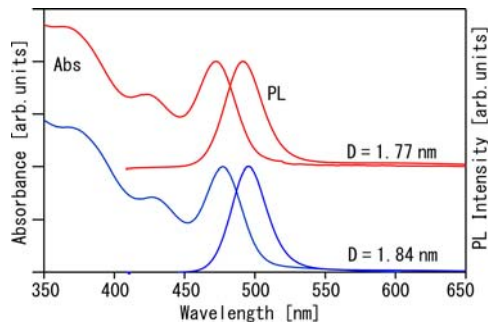


図 2：新方式で合成した CdSe QD の吸収スペクトルと発光スペクトルの典型例

②QD の水溶化法の改良

有機配位溶媒中で合成したコア・シェル型 QD は、有機配位子によりシェルの表面を覆われることで（図 3(a)）疎水性となるため、水系溶液（緩衝溶液等）には分散できない。一方、後述するように、QD の配列過程では DNA の結合特性を利用する。そのためには、DNA を分散することができ、かつ、正常な結合特性が得られる水系溶液に QD を分散する必要がある。そこで、Lee らの方法を参考に、配位子を親水性のメルカプトプロピオン酸等に交換することで、QD の水溶化を行った（図 3(b)）。このような配位子交換反応を行う際の、配位子や溶媒の量・濃度や反応時間・温度、及び、配位子交換後の精製法の最適化を行うことで、QD の水溶化法の改良に成功した。

図 3(c)は、配位子交換直後の溶液の写真である。下図の中央の橙色の液滴は、配位子交換前に QD を分散していたクロロホルム溶液から、反応の進行に従って徐々に分離し浮遊した水滴である。この水滴のみが QD により着色されていることから、QD が親水化することで、水相に移動したことが分かる。

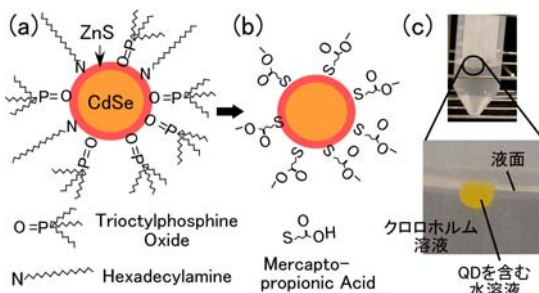


図 3：(a)は合成直後の QD、(b)は配位子交換後の QD の模式図（メルカプトプロピオン酸に交換した場合の図）。それぞれ疎水性、親水性を示す。(c)は配位子交換によって、水溶化前に QD が分散していたクロロホルム溶液から、分離・浮遊した QD を含む水滴の画像。

(2) DNA を利用した QD による 1 次元近接配列構造の作製法の開発

極微小 QD を 1nm 以下の間隔で 1 次元状に配列するための、DNA を利用した配列法の開発に取り組んだ。ここで、QD を 1 次元的に配列する手法の概要を述べる。

この手法では、第一に、(1)で述べた方法により QD を化学合成し、さらにその QD を水溶化した上で、緩衝溶液に分散する。次に、その QD に対して、QD 1 つあたり、DNA オリゴマーを 2 つずつ修飾する（図 4(a)）。このとき硫黄末端等を持つ DNA を用いることで、QD の半導体表面（ZnS）に対する修飾を実現する。また、2 つの DNA は、同じ塩基配列を持つものを用いる。並行して、この試料とは別に、緩衝溶液中に分散した QD を用意し、先ほどの DNA オリゴマーと相補的な塩基配列を持つものを、QD 1 つあたり、2 つずつ修飾する（図 4(b)）。その後、両者を混合することにより、自己組織的に QD を結合させて 1 次元状に配列する（図 4(c)）。

上記のように、配列の原理は単純なものであるが、実際の反応には多くの要素が関わり、やや複雑な反応となる。研究の初期には、原因不明の凝集化が生じるなどの問題がしばしば発生した。また、QD 同士が結合できても、その間隔が広く、2nm 以上になるとの課題があった。そこで本研究では、①配列に適した DNA の探索、②図 4(a)~(c)の各過程における試料作製条件の最適化（試料の量・濃度、反応温度・時間・pH、手順や方法の改良）、③図 4(a)~(c)の各過程の前後における、精製・分離法の利用（各種カラムの有効性の検証と実証、電気泳動法による分離・精製法の利用）を、先に(1)で述べた QD の化学合成法と水溶化法の見直しと連動して行うことで、問題・課題の克服に取り組んだ。

その結果、配列間隔の制御に成功し、1nm 以下の間隔で配列できる条件（DNA の種類、反応条件、精製条件）を得た。図 4(d)は、QD による 1 次元配列構造の電子顕微鏡写真の例であり、3 つの QD が、1nm 弱の間隔で配列している様子である。

配列数が小さなもの（3 or 4）では、1 次元配列構造が作製できることを実証した。項目 2 の「研究の目的」で述べたように、この 1 次元配列構造は、J 会合体の構造を模倣したものである。J 会合体の場合の、励起状態

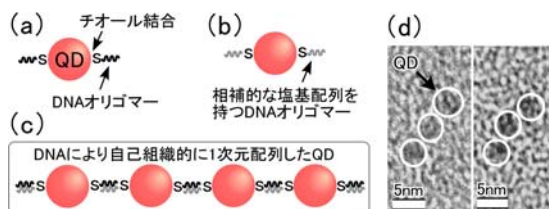


図 4：(a)~(c)は、DNA を利用した QD による 1 次元配列構造作製法の概要図。これらの図中では省略したが、実際の QD 表面には、図 3(b)のような親水性の配位子も結合している。(d)は実際に作製した QD による配列構造の電子顕微鏡像の例。QD の輪郭が分かるように、輪郭に沿って白線を入れた。

のコヒーレンス長が、室温では分子数個分と言われている、我々の実測値では3.4個であった[Int. J. Mol. Sci. (2012)]。したがって、フレンケル励起子を形成できる最低配位数は確保できた。

また、配列数が5以上になると、枝分かれ構造の出現確率が高まり、配列数の分散も増えるという課題は残るが、5~15個程度までの配位数に関して、配列構造を作製する条件を得ることに成功した。

(3) 作製した配列構造の光学特性の計測

①光学測定用装置の整備

QDの1次元配列構造においてフレンケル励起子の形成が実現すれば、J会合体の光学特性に似た、スペクトルの赤シフトと先鋭化、発光寿命の高速化等が発現すると考えられる。そこで、研究代表者がこれまでの研究を通じて整備してきた光学測定システムを利用し、これらの光学特性の計測が可能であるように整備した。また、顕微測定に関わる装置を一部改造し、単一の配列構造を対象とした計測もできるように高度化した。この高度化を実施した理由は、本研究が、前例の無い極微小な配列構造の作製を目指す挑戦的研究であるため、配列間隔や配列数について完全に均質な配列構造のみを量産することが難しいと予測され、個々の配列構造が持つ光学特性を抽出し検証する必要が生じる可能性があると考えたからである。

図5は、この高度化後の光学測定システムの全体図であり、(a)が励起光生成のための光学系、(b)が励起光照射、及び、発光集光のための光学系、(c)がスペクトルと寿命を測定する装置系を示す。(b)の部分には、一般的な光学計測が簡便にできるアンサンブル計測系、並びに、単一の配列構造の光学特性を計測できる顕微計測系の2つを併設した。

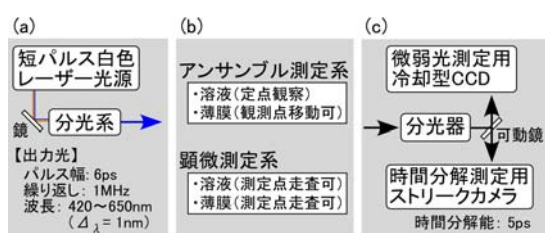


図5：光学計測用システムの全体図。(a)は励起光生成用光学系、(b)は励起光照射用、及び、発光集光用光学系、(c)は測定装置系を示す。

②光学特性の計測

【アンサンブル測定】

はじめにアンサンブル測定により得られた結果・成果を述べる。測定用の試料として、QDの1次元配列構造をホウ酸緩衝液に分散し、石英セル(光路長:1mm)に入れたものを用いた。この測定では、測定対象となる領域内に、多数の構造が存在する状況となるため、それらの平均的特性が観測される。試料作製と光学測定を繰り返した結果から、配列化に伴う光学特性の変化をまとめると、(i)吸

収・発光スペクトルのピークが数nm赤シフトする。(ii)吸収・発光スペクトルの線幅はほぼ変化しないか僅かな減少である。(iii)短波長側の発光で短寿命化が生じるが、長波長側の発光の寿命はほぼ変わらないか若干長寿命化する、となる。

これらの変化を解析した結果、隣接したQD間で、双極子相互作用が働き、エネルギー移動が生じる構造ができていないもの、現時点で作製できる配列構造の多くでは、その双極子相互作用がフレンケル励起子形成に至るほど大きくはないと考えられる。電子顕微鏡による構造解析の結果を踏まえてその原因を考察すると、隣接するQDの結晶方位にずれが生じがちであり、このずれが、双極子作用を弱めているためと思われる。したがって、今後、より大きな双極子相互作用を得るためには、結晶方位を揃えて配列する技術の開発が必要と思われる。

この開発に向けた糸口は、本研究で得た研究成果の中で得ている。その成果とは、配列構造を作製する際、作製効率は非常に低いものの、円環状の配列構造が形成されることがあり、その構造では、円環の配列軸に沿ってQDの配向方向が揃うという事実を見出したことである。この構造において、自己組織的に配列が揃う原因を追求し解明できれば、配向制御が可能となると期待している。

【顕微測定】

次に、顕微計測法により得られた結果を示す。測定用の試料として、ホウ酸緩衝液にQDの1次元配列構造を分散し、それを2枚の石英薄膜間に封入したものを用意した。希釈した溶液を用いることで、光学測定の対象領域内に、単一の配列構造のみが存在できるようにした。この測定の結果、フレンケル励起子が形成されることで出現が期待される、赤シフト、先鋭化、短寿命化を示す構造を、ごく少数の例であるが見出した。ただし、その変化量が期待より小さいことや、出現確率が低く、詳細な解析が難しい状況から、フレンケル励起子形成の実証までには至っていない状況である。

今後、配向を制御したより良質な試料を作製した上で、再度、顕微計測に取り組むことにより、最終目的として掲げる、半導体材料を用いた人工的なフレンケル励起子の形成の実証につなげる予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① Tong Bu, Tamotsu Zako, and Mizuo Maeda, Dark Filed Microscopic Sensitive Detection of Amyloid Fibrils Using Gold Nanoparticles Modified with Antibody, Analytical Sciences, Analytical Sciences, 査読有, 32, 307-311, 10.2116/analsci.32.307.

[学会発表] (計 8 件)

① 西輝, 赤木啓人, 早川賢治, 松尾公祐, 小田勝, 座古保, 前田瑞夫, 谷俊朗, DNA を用いた量子ドット1次元配列構造の作製とその分離・精製法の開発, ナノ学会第14回大会, 2016年06月15日, 北九州国際会議場(北九州)。

② 西行響, 赤木啓人, 西輝, 早川賢治, 小田勝, コロイド状半導体量子ドットにおける増幅キャリア抽出法の新開発, ナノ学会第14回大会, 2016年06月15日, 北九州国際会議場(北九州)。

③ 松尾公祐, 赤木啓人, 小田勝, 座古保, 前田瑞夫, 谷俊朗, DNA を利用した一次元量子ドット配列構造の作製とその光物性, 第121回日本物理学会九州支部例会, 2015年12月05日, 九州工業大学戸畑キャンパス(北九州)。

④ 赤木啓人, 松尾公祐, 小田勝, 座古保, 前田瑞夫, 谷俊朗, DNA を利用した一次元量子ドット配列構造の合成とその物性評価, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年08月24日, Tartu (Estonia)。

⑤ Masaru Oda, Hiroto Akagi, Kousuke Matsuo, Tamotsu Zako, Mizuo Maeda, Sachio Naemura, Takahiro Mukasa, Toshiro Tani, Self-Assembled Quantum-Dot Chains Linked by DNA: Synthesis, Characterization and Optical Properties, 12th International Conference on Hole Burning, Single Molecule and Related Spectroscopies: Science and Applications (HBSM12) 2015年09月13日, 名古屋国際会議場(名古屋)。

⑥ 小田勝, 苗村祥央, 武笠峻大, 座古保, 前田瑞夫, 谷俊朗, コロイド状半導体量子ドットによる一次元配列構造の作製とその光学評価, 応用物理学会九州支部学術講演会, 2014年12月06日, 大分大学旦野原キャンパス(大分)。

⑦ 小田勝, 苗村祥央, 武笠峻大, 座古保, 前田瑞夫, 谷俊朗, オリゴDNA を利用した一次元量子ドット近距離配列構造の作製とその光学特性, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年09月26日, 徳島大学(徳島)。

⑧ Masaru Oda, Sachio Naemura, Takahiro Mukasa, Tamotsu Zako, Mizuo Maeda, and Toshiro Tani, Synthesis and PL properties of one-dimensional chains composed of colloidal CdSe/ZnS QDs linked by DNA, 18th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids

(DPC13), 2013年08月04日, Fuzhou (China)。

[産業財産権]

○出願状況(計 1 件)

名称: 光電変換装置

発明者: 小田勝

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 2015-075932

出願年月日: 2015年04月02日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田 勝 (ODA MASARU)

九州工業大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 3 0 3 4 5 3 3 4

(2) 研究分担者

座古 保 (TAMOTSU ZAKO)

愛媛大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 5 0 3 9 9 4 4 0