

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5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 (Kasuya Atsuo)

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

研究成果の概要（和文）：

本研究では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、粒径が1nm台で完全に単一の(CdSe)₁₃、(CdSe)₃₃、(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た。この試料につき、末端原子を含めた1nm粒子の構造と発光効率との関係を微視的に解析することによって励起された電子が精密な原子配列の中で損失が少ない緩和過程を経て最大高率で電子的機能を果たす条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This project was aimed at producing 1nm size of atomically perfectly mono-sized nanoparticles such as (CdSe)₁₃, (CdSe)₃₃, (CdSe)₃₄ of II-VI semiconducting CdSe having excellent optical properties. These extremely small samples are analyzed to find conditions to achieve maximum efficiency of photo luminescence realized by loss less excitation relaxation process in precise and uniquely defined atomic arrangements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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. 研究開始当初の背景

物質が、差し渡しナノメートル、nm、尺度の微小な形状となった際にどのように特異な物理、化学的性質を示すかの研究は1960年頃から始まった。まず固体を小さくした微

粒子について実験が行なわれた。その結果、数nmまではさほどの変化は見られないものの、それ以下で大きく変わり始めることがわかり注目された。しかしここまで小さくすると試料を同じ大きさや形に揃えることが次

第に難しくなり、詳しい測定や解析が行われぬままになっている現状がある。差し渡しが1nm とすると原子の並びはせいぜい十列となり、試料作製には原子レベルでの精密さが要求されるからである。本研究にはこの難問が背景にあり、解決策の一つを示すことが出来た。

解決への糸口は1980年代に始まった、原子1個から出発して百個程度までを結合させた極微小なマイクロクラスターの研究結果に見出した。この研究では粒子のサイズは1nm に漸く達する程度だが原子数が僅かなために、質量分析器を通して原子1個の精度で大きさの異なる粒子を選別して物性を調べる実験が行われた。原子数が僅かなので原子の種類と個数が決まれば、この少数原子集団の安定な構造も自ずと定まる。したがって同じ大きさと形の単一粒子を作って測定することが出来た。

このマイクロクラスターを使って原子数によって性質がどう変化するかを詳しく調べたところ、僅か原子1個の増減で著しく変貌する様子が捉えられた。この結果は粒径が1nm 程度の粒子では、原子数を変えることによって物性を変化させ得ることを意味する。またこの微小物質の物性変化を正しく捉えるためには原子レベルの精密さが要求されることも同時に示している。

マイクロクラスターは材料として見れば機能が見え始める大きさであり、機能材料としての応用が期待される場所である。しかしこれまでの作製法の殆どは、原料を真空中に気化した後に凝結させ、ビーム状に質量分析器に導くやり方であった。これでは凝結する試料の収量が極めて僅かであり、しかも空気中に取り出すと不安定で分解或いは酸化してしまう恐れがある。従って材料としては不向きである。

この問題を解決するために本研究の予備実験では、大量合成に向いている溶液法を用いて原子レベルで揃った試料を作製することを試みた。真空中で凝結するマイクロクラスターの収量から、安定な原子数の粒子ほど不安定な粒子に比較して効率よく生成されていることが認められていた。この安定性の違いは溶液法で作られる試料についても言えることであり、条件を整えれば特定の原子数を持つ安定な粒子が選択的に合成可能であることを示している。また溶液法では真空中の凝結に比べて大きな粒子も容易に成長可能である。

この粒径が1nm 台の粒子は、原子/分子とも固体とも異なる新しい物質相として物質科学としても材料工学としても極めて貴重である。この材料の最小単位とも見做せる物質群の物性は原子の種類によって変わることは勿論であるが寧ろ、原子数の増減に強

く依存して変化することを特徴とする。大きさと形状が単一に揃った粒子が大量合成できれば、停滞傾向にある1960年代から行われてきた微粒子の研究を大きく進展させることが出来る。すなわち粒径が数nm 以下で見られた物性の変化は、原子数まで整えた試料によって初めて露になると期待される。従来からの実験では原子レベルの精密さで試料作製が行えなかったために見逃され或いは見出すことの出来なかった1nm 台の微小物質について未開な物質科学の領域を開拓することが本研究の狙いにある。

2. 研究の目的

そこで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 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に貢献する。原子数が決まれば原子配列は一意的に定まり、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、粒径が1nm 台で完全に単一な(CdSe)₁₃、(CdSe)₃₃、(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た。この試料につき、終端原子を含めた1nm 粒子の構造と発光効率との関係を微視的に解析することによって励起された電子が精密な原子配列の中で単一な緩和過程を経て最大高率で電子的機能を果たす条件を以下の実験を通して考察した。

3. 研究の方法

(1) 逆ミセル法によるCdSe 1nm 粒子の作製

極微小な1nm 試料を作成するため、逆ミセル法を採用した。即ち界面活性剤を有機溶媒中に導入して凝集させ、中心にナノメートルの反応空間を作る。このナノ空間においてCdSe 微粒子を成長させた。まず、Cd₂SO₄ と Na₂SeSO₃ の水溶液に界面活性剤 CH₂(CH₃)₉NH₂ を入れる。この溶液にトルエンを注ぐと、界面活性剤がトルエン中に集まって逆ミセルを形成する。その中心に約1.5nm の直径の空間が出来ることが、トルエンは油性であるために界面活性剤は親水基を中心に向けて凝集している。この中に水溶性のCd と Se のイオンがとけ込んで直径1.5nm のCdSe の微粒子が出来ることがわかった。このように原子数まで揃った微粒子は化合物では初めてであり、元素としては

C₆₀に続いて2例目である。

(2) CdSe 微粒子の具体的作製条件

0.30 ml、0.15 Mの CdSO₄ に5.62 mlの H₂O と 0.15 ml 2.0wt.% のNa-Citrateを加え、0.185 ml、0.2Mの Na₂SeSO₃ を反応させて CdSe ナノ粒子を作製した。Na₂SeSO₃ (pH 8.03 →7.85) は室温で5日間、窒素でバブリングして合成した。0.2 Mの Na₂SeSO₃ は 0.79gの Se と 3.15 gの Na₂SO₃ を 50mlの H₂Oに入れて作った。得られた溶液を 450 rpmの遠心分離で処理して、黄色の CdSe ナノ粒子を合成した。

4. 研究成果

(1) 試料の調製

① 表面修飾

得られた1nm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昇が知られている。そこで上記1nm粒子を Trioctylphosphine (TOP) などで修飾させた試料も作製した。

②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した。

ま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(CdSe)₃₃、(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(CdSe)₁₃が、60°Cに上げると1.7nmの(CdSe)_x(x[~]60)が成長することもわかった。

③ 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、(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粒子を作製することが出来た。

④ 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、チオグリセロールで安定な(CdSe)₁₃、システインで安定な(CdSe)₃₃、(CdSe)₃₄の得られることが図1に示す如くそれぞれ光吸収波長のピークが、350nmおよび420nmに観測されることからわかった。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、通常の標識試薬としてのみならずバイオ領域での活用が期待できる。システインにはアミン基に加えてカルボキシル基が備わっていることが、試料の水溶液中での安定度に役立っていると推測される。

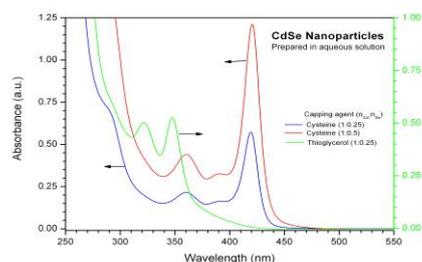


図1. 水溶液中で作製した CdSe 1nm 粒子

(2) 物性測定

① 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た。

②発光効率

効率は(CdSe)₃₄で約0.03%で最も低く、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、図2に示すごとく約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。

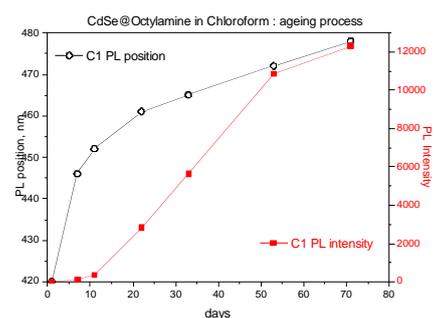


図2. クロロフォルム中で成長させた CdSe1nm 粒子における発光効率の増加

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上がり、10%を超えることが見出された。

③ 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ので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、 $(\text{CdSe})_{13}$ 、 $(\text{CdSe})_{33}$ 、 $(\text{CdSe})_{34}$ 、 $(\text{CdSe})_x$ の直径を精密に測定することが出来た。

④ 核磁気共鳴(NMR)

NMR測定では $(\text{CdSe})_{13}$ について、図3に示す如くスペクトルに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 $(\text{CdSe})_{13}$ 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。

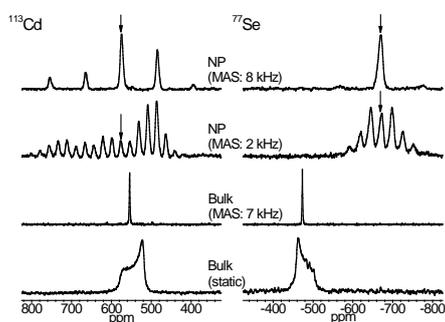


図3. $(\text{CdSe})_{13}$ のNMR

図3ではバルクのCdSe結晶の結果も示しているが、マジック角での回転をかけないStatic測定ではCd、Seサイトそれぞれの化学シフト異方性のために線幅は大きく広がっている。しかし7kHzで回転させると異方性が打ち消し合って鋭い1本になっている。結晶には並進対称性がありサイトの種類はCd、Se共に6面体配位の1種類だからである。一方 $(\text{CdSe})_{13}$ 粒子では2kHzの回転ではSide Bandのために幾つにも分裂しているが全体としての線幅はバルク結晶よりずっと大きい。このことは $(\text{CdSe})_{13}$ 内のCd、Se共に結晶の6面体配位から大きくずれていることを示している。しかし回転数を上げるとSide Bandの数は減少し、鋭い主ピークのみが残って行く様子が明瞭に示されている。即ち1nm粒子に並進対称性はないが、点対称があればやはり、Cd、Se共にサイトが一つであることが許される。理論計算では4員環6個、6員環8個の14面体でTd対称性をもつ多面体の可能性が示された。CdとSeはこの多面体の24個の頂点を交互に占める。

以上NMR測定により、化合物の微粒子において構成原子が化学的に同じサイトを占める多面体である初めての例を示すことが出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者及び研究分担者には下線)
[雑誌論文] (計 23 件)

1. Electrodeposition of uniformly distributed Ru and Ru-Pt nanoparticles onto n-type Si Electrodes, *Electrochimica Acta* 95, 288-294 (2013), M. Maccherzynski and A. Kasuya, 査読あり。
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.043
2. Synthesis of Au-Silica core-shell particles by sol-gel process, *Surface Engineering* 28, 129-133 (2012), Y. Kobayashi, A. Kasuya 他5名、査読あり。
DOI: 10.1179/1743294411Y.0000000069
3. 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。
DOI: 10.1140/epjd/e2009-00321-4.
4. 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。
DOI: 10.1021/nn901570m.
5. Aqueous Phase Synthesized CdSe Nanoparticles with Well-Defined Numbers of Constituent Atoms, *J. Phys. Chem. C*, 114, 18834-18840 (2010), Y.-S. Park, A. Kasuya 以下7名、査読あり。
DOI: 10.1021/jp107608b.
6. Ultra-Stable Nanoparticles in $A_{II}B_{VI}$ ($A_{II} = \text{Cd, Zn}$; $B_{VI} = \text{S, Se, Te}$) Compounds, *J. Nanoscience and Nanotechnology* 9, 2111-2118 (2009) V. R. Romanyuk, A. Kasuya 以下5名、査読あり。
DOI: 10.1166/jnn.2009.433.
7. 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。
DOI: 10.1016/j.mejo.2008.07.010.
8. 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。
DOI: 10.1088/0957-4484/19/20/205706.

他

〔学会発表〕（計 12 件）

1. 粕谷厚生、固体NMRによるMagis-sized CdSeナノ粒子の表面状態解析、ナノ学会、平成24年6月14日、大阪。
 2. 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。
 3. 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。
 4. 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。
- 他

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粕谷 厚生 (Kasuya Atsuo)
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

(2) 研究分担者

須藤 彰三 (Suto Shozo)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40171277
前川 英己 (Maekawa Hideki)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60238847