

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600029

研究課題名(和文) 室温合成量子ドットの異常な白色蛍光の基礎特性評価

研究課題名(英文) Evaluation of basic properties of unusual white-color fluorescence from room-temperature synthesized quantum dots

研究代表者

石川 満 (Ishikawa, Mitsuru)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：70356434

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の主題である白色蛍光量子ドットの合成では、合成直後の配位性溶媒中のCdSe量子ドットをクロロホルムに分散させることが常法としてよく知られている。このとき、スペクトル幅が著しく広い白色蛍光が観測される。ところが、合成直後の量子ドットを常法に反してジクロロメタンに分散させると、驚くべきことに極大波長が～400 nmの青色発光が得られた。このような蛍光スペクトルに及ぼす顕著な溶媒効果を、塩素を含む溶媒に着目して詳しく調べた。その結果、溶液中における量子ドット形成のメカニズムと量子ドット表面における配位性溶媒の役割を深く理解する手がかりが得られた。

研究成果の概要(英文)： The method of dispersing as-prepared CdSe quantum dots (QDs) covered with a coordinating solvent in chloroform is widely known as a common technique for preparing QD samples in solution. We have followed such procedure involving chloroform and reported unusual spectrally-broad fluorescence, or white-light fluorescence from CdSe QDs in chloroform in our published paper. In the present work we used dichloromethane instead of chloroform and found blue fluorescence at the maximum of 400 nm. Starting from this surprising observation we have critically examined solvent effects of the fluorescence spectra of CdSe QDs, especially focusing the use of solvents involving chlorine, and successfully obtained clue to clearly understand possible mechanism of formation of QDs in solution and the role of coordinating solvents on the surfaces of QDs.

研究分野：ナノ粒子に関する光物理化学

キーワード：量子ドット 蛍光 CdSe

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットはバイオイメージング用蛍光標識、省エネルギー素子、高効率太陽電池への応用などで注目されている材料である。報告者らが先鞭をつけた室温合成で調製した CdSe 量子ドットの白色蛍光 (引用文献) は、狭い蛍光を特長とする通常の量子ドットと比較して、図 1 に示すように、極めて幅の広い蛍光スペクトルを示す。

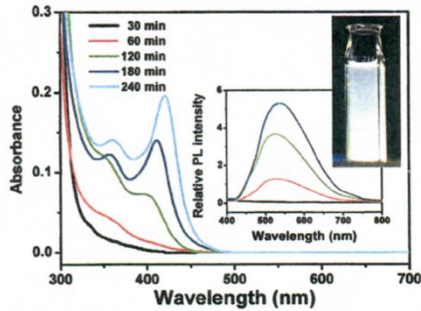


図 1. 室温合成 CdSe 量子ドットの吸収 (左)・蛍光 (挿入図) スペクトル; 溶媒はクロロホルム.

これは極めて特異的な性質であるが、事例が多くはなく、これまで十分な研究がなされていない。上記の注目されている応用を視野に入れつつ、2 年間で基礎的な蛍光特性を解析することを主目的として、白色蛍光量子ドットの有用性、特に蛍光の点滅抑制の可能性を探索することも課題に含めた。その背景は以下の通り。1 個の量子ドットは一定強度の光で励起しても、その蛍光強度が時間に依存してランダムに ON と OFF を繰り返すことが知られている。これが点滅現象である。状態 OFF では発光強度は完全にゼロとなる。しかもその時間が 1 画像を取得するための時間、通常 30 ms 程度よりも長く秒程度からさらに長い場合には 10 秒程度にもおよぶ。これが 1 個の量子ドットを蛍光標識、あるいは多数個の量子ドットであっても高効率発光素子および太陽電池へ応用するとき欠点となる。本研究で調製する CdSe 量子ドットでは、蛍光スペクトルの幅が異常に広いので複数の遷移がそれぞれ独立に蛍光過程に関与している可能性がある。その結果、常に蛍光が放出されて OFF 状態が無くなることが期待される。

2. 研究の目的

基礎的な蛍光特性を解析することを主目的とした。本研究の基盤となる成果 (引用文献) を得てから、研究環境が大きく変わったので、まず現在の研究環境下で CdSe の白色蛍光量子ドットを再現させることに取り組んだ。その過程で学生が使用する溶媒を間違えたことを契機として、溶媒の種類に依存して発光スペクトルが顕著に異なるという結果が得られた。このような発光スペクトルに対する溶媒効果は報告者の知る限り報告

例がない極めて重要な結果である。このため、基礎的な蛍光特性として当初想定していた単一量子ドットのイメージング実験で重要な蛍光収率の向上や 1 個の量子ドットの蛍光点滅現象の抑制の可能性を探索することから、この溶媒効果の解明に研究目的の軸足を移した。結果的に、このような課題も基礎的な蛍光特性を解析するという当初の目的の範囲内に含まれる。ただし、単一量子ドットのイメージング実験に必要な試料調製の結果とイメージングの予備的な結果についても述べる。

3. 研究の方法

白色発光 CdSe 量子ドットの調製は (引用文献) に従った。まず CdSe 合成の前駆体を以下の手順で調製した。Se ショット (散弾状の小球) を粉砕した粉末を Tri-n-octylphosphine (TOP) と混合して脱気 - アルゴン置換して 150 °C で約 2 時間加熱し Se を溶解したのち室温にもどした (TOP-Se)。次に酢酸カドミウム $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ を TOP と混合して脱気 - アルゴン置換して、室温 (23 °C) で約 2 時間攪拌して Cd を溶解した。次に、これら二つの前駆体 TOP-Se と TOP-Cd を混合して、室温アルゴン雰囲気下で攪拌 (~4 時間) した。その後、クロロホルム ($CHCl_3$) を始めとする塩素を含む溶媒に分散させて吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定した。クロロホルムに分散させた CdSe 量子ドットは疎水性なので、水溶性のリガンドを用いて親水性に転換した。このとき、メルカプトコハク酸をリガンドとして用いた。吸収スペクトルは Hitachi U-4100 分光光度計、発光スペクトルは Hamamatsu PMA-11、蛍光量子収率の測定は Hamamatsu C9920-02 絶対蛍光量子収率測定装置を用いた。量子ドットの沈殿生成・上澄み分離では日立卓上微量高速遠心機 CT15RE を 5000 rpm で使用した。

4. 研究成果

(1) CdSe 量子ドット調製と可水溶化

引用文献 と同様にクロロホルム溶媒として用いて蛍光量子収率を評価した。その結果、以前の研究で得られた ~0.4 には及ばないものの、コア型の量子ドットの量子収率としては高水準の 0.2 以上が得られた。これは単一量子ドットイメージングが可能な水準である。この量子ドット表面は疎水性の配位子 (TOP) で覆われている。このため、単一量子ドットの蛍光イメージング用の試料作成に必要な、清浄な表面が親水性であるガラス基板表面に個々の量子ドットを一様に分散させることは困難である。そこで、クロロホルム中の量子ドットの表面をメルカプトコハク酸と置換して量子ドットを水溶性に

変換した。可水溶性化したとき、蛍光量子収率は ~ 0.3 となった。ところが、単一量子ドットイメージング用の試料を調製するために、試料溶液を6~9桁希釈したところ、量子収率が大幅に低下することが判明した。これは表面を保護しているリガンドが解離することが原因と推定される。溶液を希釈したときの蛍光量子収率の低下は、水溶性のCdTe量子ドットの場合にも確認した。

(2)CdSe 量子ドット蛍光に対する溶媒効果

本研究では通常使用される配位性溶媒 tri-n-octylphosphine oxide (TOPO); mp 50-52 を使用してない。TOPO は室温では白色のワックス状の固体である。TOP よりも配位性の強い TOPO を使用していないことが生成した量子ドットの蛍光特性に特異性を与えていると推定される。

図2にTOPおよびクロロホルム中の室温調製したCdSe量子ドットが入ったガラス容器にブラックライトを照射した画像を示す。鮮やかな青色から黄色がかった白色に変化している。

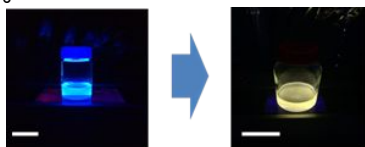


図2. 室温合成 CdSe 量子ドットの TOP 溶液 (左); クロロホルム溶液; 365 nm 照射, スケールバー=2 cm.

図3にクロロホルムに分散させた室温合成 CdSe 量子ドットの吸収スペクトル(左のトレース)と蛍光スペクトル(右のトレース)を示す。引用文献と同様に $\sim 400\text{nm}$ 付近に励起子特有の吸収極大が観測された。

この極大波長は量子ドットのサイズ $\sim 2\text{nm}$ に相当する。蛍光スペクトルは極めて広く青色領域の発光強度が小さいので黄色を帯びた発光色と対応している。このとき蛍光量子収率は $0.19 - 0.23$ であった(引用文献では 0.4)。これらの結果は引用文献の結果と

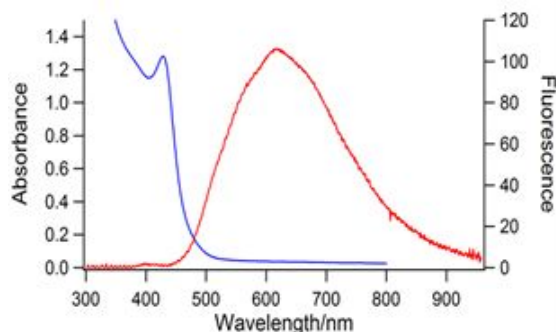


図3. 室温合成 CdSe 量子ドットの吸収(左)・蛍光スペクトル. 溶媒はクロロホルム

定性的に一致した。一方、溶媒がTOPのままのとき図4に示すように $\sim 400\text{nm}$ に極大をもつ幅の狭い蛍光スペクトルが観測された。この結果は文献1には示されていない新しい結果と考えられる。この蛍光極大波長はサイズ $\sim 2\text{nm}$ の量子ドットが示す蛍光極大波長として妥当な値である(引用文献)。しかし、このときの吸収スペクトルには図3のような長波長端の吸収極大は現れてはいない。

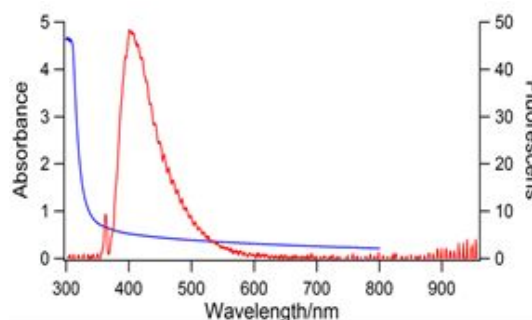


図4. 室温合成 CdSe 量子ドットの吸収(左)・蛍光(挿入図)スペクトル. 溶媒はジクロロメタン

(3)溶媒効果のメカニズムの提案と検証

図3と図4の比較から以下に蛍光スペクトル変化を説明する6つのステップを考案した。

- () TOP-Se と TOP-Cd を混合するとサイズが $\sim 2\text{nm}$ の量子ドットが生成して時間の経過とともに生成量が増加する。このとき量子ドットの表面はTOPで覆われている。
 - () このときTOPのP(電気陰性度2.1)が主としてCd(電気陰性度1.7)に配位する。
 - () この量子ドットをクロロホルムに分散させると表面のTOPがクロロホルムに置換される。
 - () このときTOPのPに代わりCl(電気陰性度3.0)がCdに配位する。
 - () Pよりも電気陰性度の大きなClがCdに配位することにより $\text{Cl}^- \text{Cl}^-$ 。
 - () $\text{Cd}^+ \text{Cd}^+ \text{Cd}^{2+}$ となって表面から遊離表面欠陥が生成しトラップ準位からの発光の寄与増大 蛍光スペクトルが広がる。
- これらの6つのステップのうち、()は実験事実であり、()はすでに報告されている(引用文献)、()を()を実証するために、クロロホルムに調製直後のCdSe量子ドットを分散させた溶液には Cd^{2+} が含まれていることを示すことが必要である。 Cd^{2+} の検出には硫化水素 H_2S を溶液に加え、生成したCdSを検出する方法を用いた。CdSは特有の黄色を呈することがよく知られている。

CdSeのクロロホルム溶液からCdSeを遠心分離した上澄み溶液に H_2S 気体を飽和させたアセトン溶液を添加した。クロロホルムに加え、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジメチルスルホキシド(DMSO)にCdSe量子ドットを分散させて、それぞれの結果を比較した。

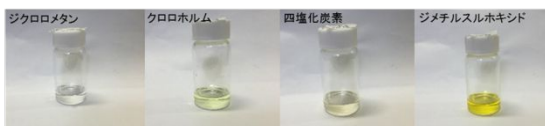


図5 室温合成 CdSe 量子ドット溶液から CdSe を遠心分離した後、上澄みに H₂S を添加したときの溶液の色；溶媒は左からジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルスルホキシド。

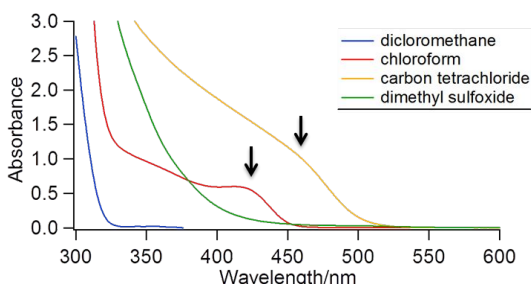


図6 室温合成 CdSe 量子ドット溶液から CdSe を遠心分離した後、上澄みに H₂S を添加した試料の吸収スペクトル；溶媒は左からジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルスルホキシド。クロロホルムと四塩化炭素では CdS ナノ結晶特有の励起子吸収帯が確認できる（矢印）。

ステップ()から予想されるように、Cd²⁺が遊離していることの証拠として、図5に示すようにクロロホルム、四塩化炭素、DMSOではCdS特有の黄色が確認された。それに対してジクロロメタンではCdSが確認されなかった。この結果は図4の結果と一致している。すなわち、ジクロロメタンの場合、ステップ()が起こっていないので、蛍光スペクトルの拡大がみられない。この特異性を説明することが次の課題となる。

図6に図5で示した各溶液の吸収スペクトルを示す。ジクロロメタンではそれ自身の吸収以外に可視域に吸収は表れていない。一方、クロロホルムと四塩化炭素の場合はCdSのナノ結晶が生成していることを表す、長波長に励起子特有のピークを含むスペクトルが得られた。それに対して、DMSOの場合には励起子特有のピークが観測されなかった。その理由は不明ではあるが、CdSは生成しているものの、何らかの理由で結晶性が乏しくなっていることを示唆している。

(4)未解決の課題

ジクロロメタン中の結果は不明な点が多い。以下に現状での事実と疑問点を要約する。
(a)吸収スペクトルが見えないのに、青色蛍光が観測される(図4)。
(b)この青色蛍光は何らかの不純物による蛍光の可能性はある。
(c)TOP およびジクロロメタン中で量子ドットが本当に形成されているのか。何らかの前駆体が形成され、その後クロロホルム中で量子ドットが形成されるのか。現在、これらの疑問点を解決するための研究を実施中である。

引用文献

Jose, R. Zhelev, Z. Bakalova, R. Baba, Y. Ishikawa, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 013115.

Yu. W. W. *et al. Chem. Matter.* **2003**, *15*, 2854.

A. P. Alivisatos. *et al. J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4109-4117.

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)

〔学会発表〕(計3件)

Unconventional white-light emission of CdSe core quantum dots synthesized at room temperature

Fuminori Nagashima, Kazuki Kondoh, Takayuki Uwada, Mitsuru Ishikawa

2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), MTL1684, Honolulu (2015/12/15-20)

室温合成 CdSe コア量子ドットの発光に及ぼす溶媒効果

長島史典, 宇和田貴之, 石川満

2015年光化学討論会, 2P033, 大阪市立大学杉本キャンパス, 2015年9月

室温合成 CdSe 量子ドットの異常な白色蛍光特性の評価

石川満, 松崎慧, 鈴木宏明, 宇和田貴之

2014年光化学討論会, 3P058, 北海道大学札幌キャンパス, 2014年10月

〔図書〕(計1件)

石川 満

光化学の事典、光化学協会 光化学の事典編集委員会(編)“単一分子蛍光測定・単一分子蛍光分光”、朝倉書店 pp388 - 389.

〔その他〕(計1件)

石川満、コロイド量子ドットの調製と蛍光特性評価

技術情報協会セミナー「コロイド量子ドットの調製・特性と応用技術」、新技術協会, 2014年12月

6. 研究組織

(1)研究代表者

石川 満 (ISHIKAWA, Mitsuru)
城西大学・理学部・化学科・教授
研究者番号：70356434

(2)研究分担者

宇和田 貴之 (UWADA, Takayuki)
城西大学・理学部・化学科・助教
研究者番号：3045544