

平成 29 年 6 月 5 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

“自己集積”で量子ドットの発光を自在に制御
～太陽電池と LED の効率向上と高輝度化に期待～

【発表のポイント】

- 蛍光特性を示す CdS 量子ドット^{*1} と液晶性を示すデンドロン^{*2} とから “有機無機ハイブリッドデンドリマー” を開発した。
- “有機無機ハイブリッド化”により量子ドットが液晶となり自己集積的長周期構造を形成することを見出した。
- CdS 量子ドットが示す長周期構造はこれまでになく非対称性の高いものであった。
- 自己集積した CdS 量子ドットのナノ組織構造制御により蛍光発光強度を自在かつ可逆的に制御できることをはじめて見出した。
- 観察された光エネルギー移動を活用することで、太陽電池の効率アップや LED の高輝度化につながる事が期待される。

【概要】

東北大学 多元物質科学研究所 蟹江澄志 准教授, 松原正樹 博士 (現 仙台高等専門学校 助教), 村松淳司 教授 (同研究所所長), シェフィールド大学 Goran Ungar 教授らの研究グループは, 東北大学 多元物質科学研究所 秩父重英 教授グループおよび九州大学 先導物質化学研究所 玉田 薫 教授グループと連携して, 硫化カドミウム(CdS)量子ドット表面に液晶性を示すデンドロンを密に修飾することで, CdS 量子ドットにデンドロン由来の液晶性を付与しました。得られたデンドロン修飾量子ドットはこれまでで最も非対称性の高い液晶性立方晶構造を形成し, 長周期的に規則配列することを見出しました。さらに, CdS 量子ドットが自己集積すると, 外部の光エネルギーにより CdS 量子ドット内部に生じた励起エネルギーが周囲のデンドロンにほぼ全てエネルギー遷移することで量子ドットの発光強度を自在に制御できることを明らかにし, その機構を解明しました。このような量子ドットの発光を制御するエネルギー遷移機構は光のエネルギーを直接電気エネルギーに変換できる可能性があり, 高効率太陽電池や高輝度発光ダイオード(LED)の開発につながる事が期待できます。さらに外部の温度変化により発光強度が変化することから生鮮食品の熱履歴センサーなどの開発にもつながると期待できます。

本研究成果は、「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」および「物質・デバイス領域共同研究拠点」事業により得られました。6月8日(木)付で、Cell Press 社から2016年あらたに刊行されたアメリカの国際化学誌「Chem」に掲載される予定です (DOI: 10.1016/j.chempr.2017.05.001)。

【詳細な説明】

ナノサイズの微粒子(ナノ粒子)からの三次元的な規則配列の形成は、個々のナノ粒子の特性だけでなく、ナノ粒子間の相互作用によって規則配列構造に由来した全く新しい機能が発現する可能性があることから、活発な研究開発が行われています。蛍光性半導体ナノ粒子は、電子を微小な空間に閉じ込めることから、量子ドットとも呼ばれます。量子ドットは、外部からの紫外線照射により、量子ドット内部の電子が光エネルギーを受け取り、エネルギー準位の高い状態に励起され、励起した電子が元の状態に戻る際に発光(フォトルミネッセンス)します。そのようなフォトルミネッセンスする量子ドットを三次元規則配列させることができれば、その発光強度を強めたり、発光エネルギーを他のエネルギーに変換したりすることが可能であると考えられています。

東北大学 多元物質科学研究所 蟹江澄志准教授らのグループは、硫化カドミウム(CdS)量子ドット表面に、温度変化により液晶状態となるデンドロンを密に修飾することで、CdS量子ドットにデンドロン由来の液晶性を付与し、CdS量子ドットを自己集積的に三次元規則配列させることに成功しました(図1)。

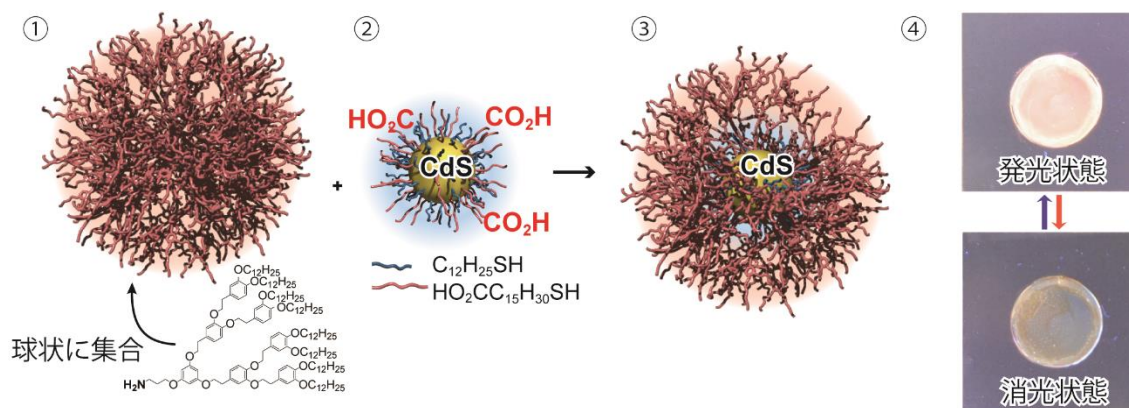


図 1. 球状に自己集合する液晶性デンドロンを CdS 量子ドット表面に密に修飾することで得られる“有機無機ハイブリッドデンドリマー”概略図

①: 複数の分子が自発的に球状に集合した液晶性デンドロン, ②: 表面にカルボキシル基(CO_2H)を有する CdS 量子ドット, ③: CdS 量子ドットをコアとする“有機無機ハイブリッドデンドリマー”, ④: 自己集積による CdS 量子ドットの発光・消光制御

イギリス Sheffield 大学 Goran Ungar 教授らのグループとの連携により、小角 X 線散乱測定^{※3} と呼ばれる手法により詳細に微細構造を解析したところ、デンドロン

修飾 CdS 量子ドットは、液晶性 $P2_13$ 構造と呼ばれる非対称性の高い特殊な自己組織性立方体型構造を形成していることを明らかにしました(図2)。 $P2_13$ 構造は、中心対称のない特殊な構造で、その構造に由来したさまざまな機能発現が期待されています。

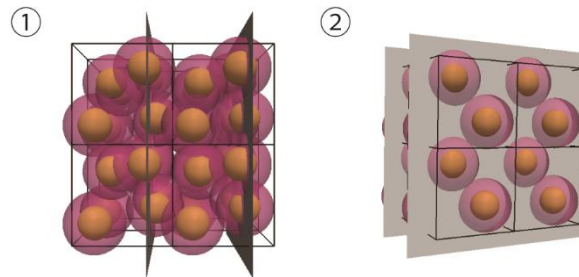


図 2. デンドロン修飾 CdS 量子ドットが形成する $P2_13$ 構造のイメージ図

①:側面図, ②:正面図

さらに、CdS 量子ドットがこの $P2_13$ 構造を形成すると、外部からの紫外光照射により CdS 量子ドットの内部に生じた光励起エネルギーがほぼ全て CdS 量子ドットの外側に存在するデンドリマーにエネルギー遷移することで、CdS 量子ドットのフォトルミネッセンスの発光強度を自在に制御できることを見出しました。

このような外部の光エネルギーを電子のエネルギーとして変換することは、光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池や、電気エネルギーを直接光に変換する発光ダイオード(LED)の高性能化を可能にする技術であると考えられます。また、外部の温度変化により発光強度が変化することから熱履歴センサーなどの開発につながると期待されます。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

准教授 蟹江 澄志(かにえ きよし)

電話:022-217-5165

E-mail: kanie@tagen.tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話:022-217-5866

E-mail: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

【論文情報】

タイトル : A Low-Symmetry Cubic Mesophase of Dendronized CdS Nanoparticles and Their Structure-Dependent Photoluminescence

著者 : Masaki Matsubara, Warren Stevenson, Jun Yabuki, Xiangbing Zeng, Haoliang Dong, Kazunobu Kojima, Shigefusa F. Chichibu, Kaoru Tamada, Atsushi Muramatsu, Goran Ungar, and Kiyoshi Kanie

掲載誌 : Chem

DOI: 10.1016/j.chempr.2017.05.001

【用語説明】

※1. 硫化カドミウム(CdS)量子ドット:

硫黄とカドミウムからなる半導体無機材料で、ナノサイズの半導体ナノ粒子は特に量子ドットと呼ばれます。化学的に安定であり、外部からの紫外光照射により発光する(フォトルミネッセンス)特性を有します。量子サイズ効果と呼ばれる、量子ドットのサイズに応じて発光波長が異なる性質を示すことが特徴です。

※2. デンドロン:

中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子はデンドリマーと呼ばれます。デンドロンとは、デンドリマーの側鎖部分の構成要素を指します。デンドリマーは、コアと呼ばれる中心部分とその周りにデンドロンが修飾された構造を有します。デンドロンは、枝分かれ構造を有し、複数の分子が球状に自己集合することで、カラムナー相やキュービック相などの複数の液晶相を形成するものがあります。また、温度変化によりカラムナー相からキュービック相に相転移するなど、熱的にダイナミックな性質を示します。本研究では、通常のデンドリマーが有機分子をコアとするのに対し、無機ナノ粒子をコアとすることから“有機無機ハイブリッドデンドリマー”と呼んでいます。

※3. 小角 X 線散乱測定:

物質に X 線を照射して散乱する X 線のうち、散乱角が小さいもの(小角領域)を測定する手法。液晶構造やタンパク質の構造解析、ナノ粒子のサイズあるいはナノ粒子の三次元規則配列などの数ナノメートルから数十ナノメートルの範囲の様々なナノ構造に関する情報が得られます。