

研究成果報告書

奈良先端科学技術大学院大学 山内 光陽

研究題目：分子集合を鍵としたペロブスカイト量子ドットの1次元配列制御

研究題目（英）：One-Dimensional Control of Perovskite Quantum Dot Arrangements Based on Molecular Assembly

研究実施機関：(2021年4月～2022年3月)

研究場所：関西学院大学

<本研究の概要>

半導体ナノ結晶である量子ドットは、単独で優れた発光特性を示すが、秩序立って配列することで、“新たなエネルギー準位”や“高強度の発光”が発現するなど配列構造由来のユニークな光物性・機能の発現が期待される。しかしながら、集合を好まない量子ドットを配列させることは難しく、その合理的な手法は確立されていないため、配列構造に由来した光物性は未だ不明な点が多い。

そこで本研究では、量子ドットを最も単純な配列である1次元に精密制御し、配列構造由来の光物性を解明することを目的とする。研究戦略としては、申請者らが最近見出した“有機分子の自己集合を利用した量子ドットの集合”手法を基盤としており、本研究では特に1次元に焦点を当てる。本研究により、1次元配列制御に関する新技術を提示でき、「分子構造—1次元配列構造—光物性」の一連の相関が詳細に明らかになる。

本研究が成功すれば、量子ドット配列構造の光物性に関する基礎的な理解のみならず、従来の発光・光電子デバイスの性能を凌駕した材料開発に貢献できる。さらに本研究で確立した制御手法は、金属ナノ粒子などの他の粒子の緻密な配列制御の指針にもなり、当該量子ドット材料科学のみならず広範な機能性材料科学の更なる発展に貢献できる。

<研究の背景>

3–7 nm の粒径をもつ半導体ナノ結晶 (CsPbBr_3 や CdSe) は“量子ドット”と呼ばれ、単独で卓越した発光特性を有し、かつ優れた光耐久性を示すなど、機能

性ナノ材料として魅力的である。さらに、複数の量子ドットが集まることで量子ドット間相互作用が働くようになり、“新たなエネルギー準位 (中間バンド)” や“高強度の蛍光 (超蛍光)” など、単独量子ドットでは示さない新奇光物性が発現しうる。^[1-2] この優れた特性により、既存のデバイス性能を超えた発光ダイオードや太陽電池等の発光・光電子デバイスの創出が期待されている。このような量子ドット間相互作用に由来する物性は、量子ドット溶液を基板上で自然乾燥させて得られた最密充填構造 (超格子) においてのみ観測されている。^[2] そのため、超格子のような特異な構造でのみ物性評価が行われているため、“量子ドット配列構造” と“新奇光物性” の相関関係は明らかになっていない。ゆえに、「量子ドットはどのような配列構造をとると、量子ドット間相互作用が起こり、新奇光物性が発現するのか？」という問いは未だ解決されていない。

量子ドット配列構造由来の光物性を明らかにするためには、配列を構築・制御する必要がある。しかしながら、量子ドットは、溶液中で高い分散性を示すため、量子ドット間の相互作用のみでは配列構造は形成し難い (図 1)。これを克服するために、申請者らは最近、有機分子の自発的に集まる性質 (自己集合) を量子ドットに組み込むことで、溶液中で量子ドットを意図的に集合させることに成功してきた。^[3-6] このアプローチを基盤にすることで、配列構造として最も単純な 1 次元配列構造を構築することができれば、配列構造由来の新奇光物性の解明に繋がることが期待される。

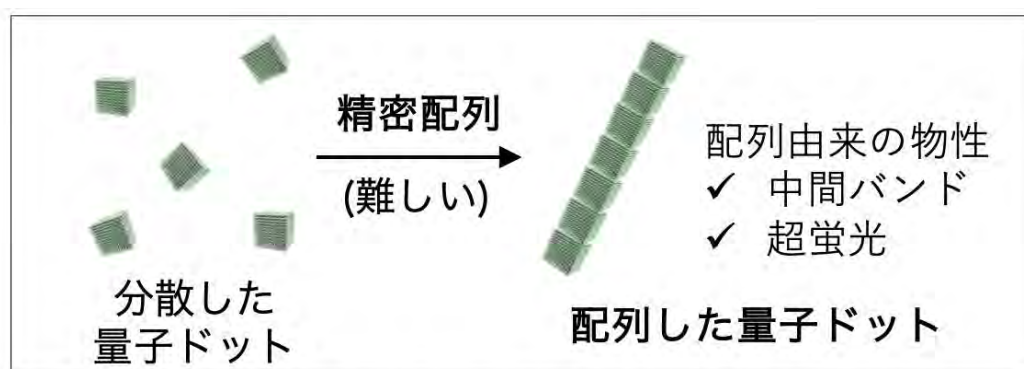


図1. 量子ドットの配列と光物性

<研究の目的>

以上の研究背景に基づき、本研究では、水素結合部位をもつ新規有機分子の自己集合を駆使することで、量子ドットの 1 次元配列を制御し、その光物性を解明

することを目的とする。なお、研究当初では、キューブ型ペロブスカイト CsPbBr₃ 量子ドットの一次元配列を試みる予定であったが、球型 CdSe 量子ドットの一次元配列が良好な結果を示したのでその成果について詳細に報告する。

<研究成果：CdSe 量子ドットの一次元配列制御と物性評価>

CdSe 量子ドットの合成：

ホットインジェクション法により、270 °C溶液中で CdSe 量子ドットを合成した。クロロホルム中に分散させた量子ドット溶液の吸収・発光スペクトル測定により、第一吸収波長 521 nm、発光波長 535 nm、発光量子収率 15%を示すことが分かった。透過型電子顕微鏡（TEM）により粒径およそ 3 nm の球状量子ドットが合成されていることが明らかになった（図 2）。

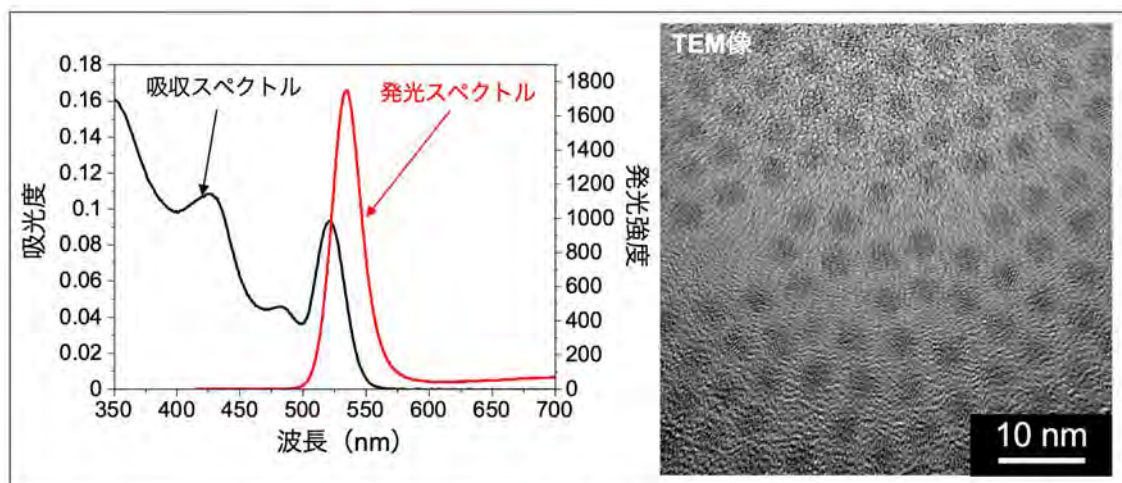


図2. 量子ドットの吸収・発光スペクトル、TEM画像

有機分子 1 の合成と自己集合挙動：

図 3 に示す有機分子 **1** を市販の試薬を用いて 4 ステップで合成し、¹H NMR、¹³C NMR、HRMS、IR 測定により同定された。この分子は、コレステロール骨格に、水素結合を示す 2 つのアミド基、量子ドット表面への吸着部位（カルボキシ基）が連結されている。次に、**1** の集合体溶液（濃度：0.15 mM）を作成するために、**1** の固体を良溶媒であるトルエンに溶解させ、そこに貧溶媒であるシクロヘキサンを加えた。吸収スペクトル測定を用いて、この溶液を作成してからの時間変化を追跡したところ、作成直後（0 min）では散乱が見られなかったのに対して、時間経過に伴い散乱に由来するスペクトルの増加が観測された（図 3）。

また、作成から1時間後の溶液に赤色レーザー光を照射すると、光の散乱（チンダル現象）が観測された。以上より、溶液中において集合体が形成されていることが示唆された。透過型電子顕微鏡（TEM）により、形成された集合体のナノ構造を解析したところ、ファイバー状のナノ構造体（ナノファイバー）の形成が明らかになり、量子ドットへの吸着可能な1次元集合体の構築に成功した（図3）。

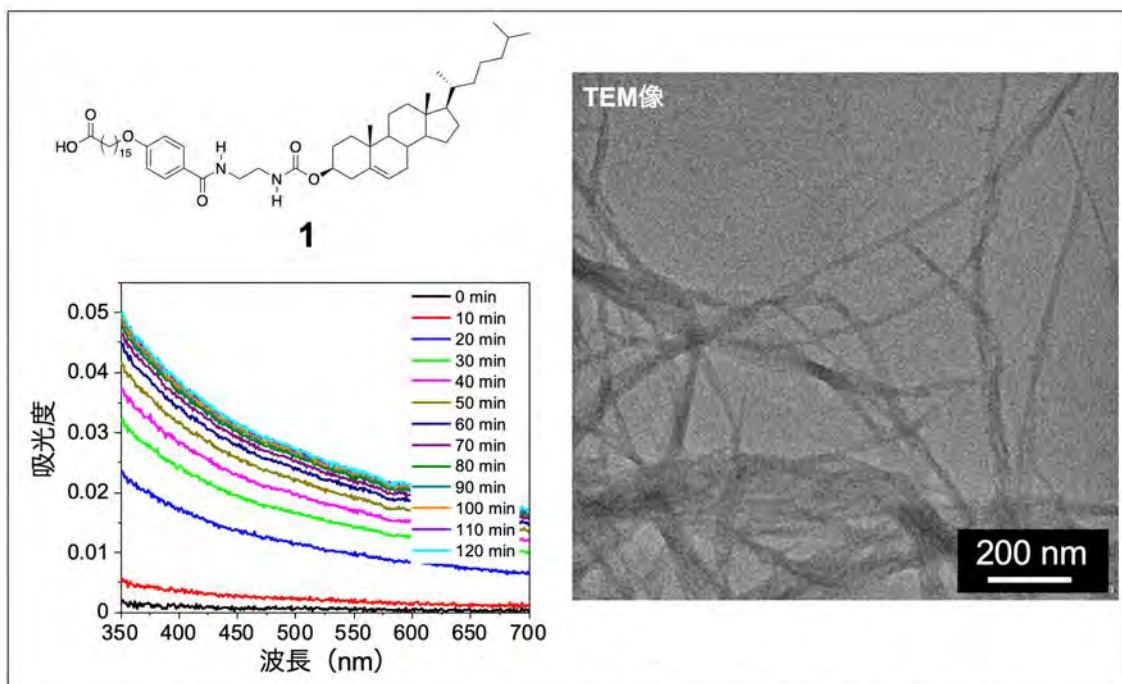


図3. 有機分子1の分子構造、吸収スペクトル、TEM画像

有機分子1の集合体を用いたCdSe量子ドットの1次元配列と光物性：

上述したナノファイバー溶液に量子ドット分散溶液を加えることで、共集合体溶液を作製した。TEMにより、共集合体のナノ構造解析を行うと、ナノファイバー状に沿って量子ドットが吸着し、1次元に配列していることが明らかになった（図4）。配列している量子ドット中心間の距離はおよそ4.8 nmであると見積もられた。さらに、発光スペクトル測定および発光減衰曲線の解析により、発光波長の長波長シフト、および発光寿命の短寿命化が起こっていることが分かった（図4）。この変化は、1次元に配列した量子ドット間でエネルギー移動が生じていることを意味しており、量子ドット分散溶液では確認されない現象である。

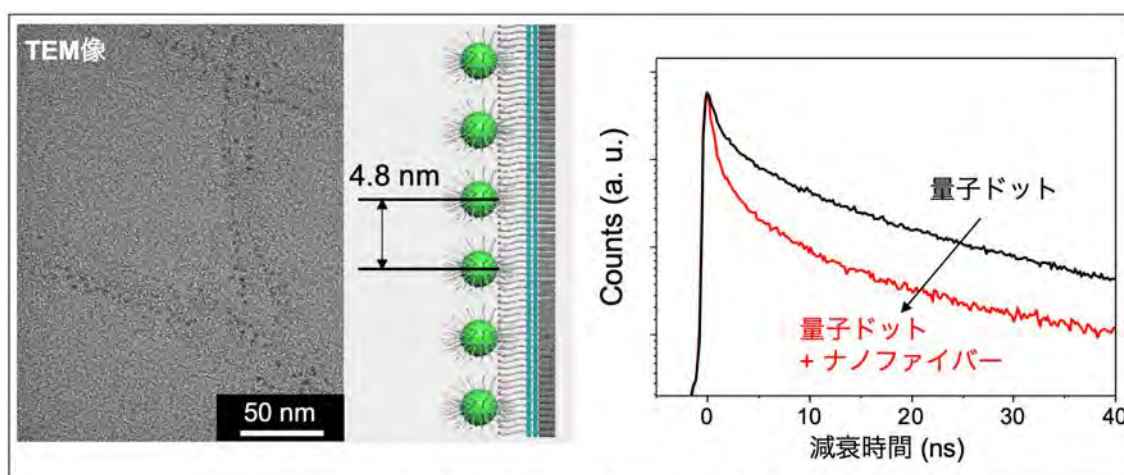


図4. TEM画像、発光減衰曲線の変化

<まとめ>

本研究では、有機分子の1次元集合体を用いて、これまで配列が困難であった量子ドットの1次元配列に成功し、配列構造における量子ドット間のエネルギー移動を観測した。本研究で構築された手法は、他のナノ粒子の1次元配列への足がかりとなり、1次元材料のさらなる発展に貢献できると考える。

<謝辞>

本研究を遂行するにあたりご支援をいただきました、公益財団法人 川西記念新明和教育財団および関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Tong, E. P. Yao, A. Manzi, E. Bladt, K. Wang, M. Doblinger, S. Bals, P. Muller-Buschbaum, A. S. Urban, L. Polavarapu, J. Feldmann, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801117.
- [2] G. Raino, M. A. Becker, M. I. Bodnarchuk, R. F. Mahrt, M. V. Kovalenko, T. Stoferle, *Nature* **2018**, *563*, 671-675.
- [3] M. Yamauchi, S. Masuo, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 167-172.
- [4] M. Yamauchi, S. Yamamoto, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6473-6479.
- [5] N. Kubo, M. Yamauchi, S. Yamamoto, S. Masuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 1799-1803.