

氏名(本籍)	濱田 守彦 (香川県)
専攻	材料創造工学専攻
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 111 号
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位授与の年月日	平成 27 年 3 月 24 日
学位論文題目	周辺環境制御による CdSe/ZnS 単一量子ドットの光学特性制御
論文審査委員	御 (主査) 中西 俊介 (副査) 小柴 俊 (副査) 舟橋 正浩 (副査) V. P. Biju

論文内容の要旨

コロイド状半導体量子ドット(Quantum Dots: QDs)は幅広い光吸収やシャープな発光特性等の優れた光学特性を示すため、生体組織の標識、単一光源等の発光デバイス、高効率太陽電池への応用に向けて精力的に研究が行われている。しかし、単一 QD には発光の明滅現象(Blinking)が存在するため、未だ単一光源のデバイス化には至っていない。Blinking は単一 QD の発光を観測する際に顕著にみられる現象であるため、Blinking の抑制メカニズムの解明は生体細胞内外における QD で標識された薬剤等の単一分子の正確な挙動の追尾や単一光子源開発のためには大変重要である。

Blinking の主な原因は Auger イオン化現象および表面欠陥準位であり、組成変調、配位子や周辺環境制御による改善策が考えられている。本研究では QD の周辺環境を制御することによって Blinking の抑制を試みた。具体的には、求電子性を示す TiO₂ ナノ粒子の付加による Auger イオン化現象の抑制、供電子性を示す 1,4-diaminobutane (DAB)および dithiothreitol (DTT)の付加による表面欠陥の修復による Blinking の抑制を試みた。先行研究では QD がスライドガラスに固定されていないため、ナノ粒子や有機分子付加前の単一 QDs と付加後の単一 QDs の Blinking 測定を行って比較している。しかし、本研究では単一 QDs をスライドガラスに固定して行ったため、同一の単一 QDs において付加前後をリアルタイムで Blinking 特性変化を観測出来るようにしている。

TiO₂ ナノ粒子付加の研究において、TiO₂ ナノ粒子を付加すると多くの単一 QD の発光は消光したが、いくつかの単一 QD において Blinking は抑制されていることを見出した。この結果は求電子試薬によって電子欠損の時間を短縮することが出来ることを示唆している。次に DAB を付加した結果、QD の発光強度は徐々に減少し、最終的に完全に消光した。この消光現象は光照射下において進行していくことも確認した。徐々に消光すると

この光化学反応は、単一 QDs に対し DAB 分子が徐々に結合していく様子を捉えたと考えている。一方、DTT を照射下において付加した結果、QD の発光強度は約 4 倍に増強し、Blinking は先行論文と同様に抑制を確認した。さらに DTT を付加した QD を用いた太陽電池を作製した結果、光電流値の 33% の増強を観測したことから、DTT が QD の表面欠陥を修復し非輻射遷移を抑制できたことを示している。

以上のように、本論文ではアンサンブルおよび単一分子レベルにおける TiO₂ ナノ粒子、DAB、DTT 付加による QD の光学特性変化に関する研究の詳細を述べている。また、DTT 付加による太陽電池を作製し、その評価について述べている。

審査結果の要旨

本学位論文は、ナノ材料として多くの関心を集めているコロイド状の半導体量子ドット CdSe/ZnS の光学的な性質を改善してより優れた光学デバイスや分子標識として応用することを目指して、半導体量子ドット CdSe/ZnS に TiO₂ やアミンなどの分子を付加した場合の量子ドットの光学特性変化を詳しく調べた結果をまとめものである。また、CdSe/ZnS 量子ドットの太陽電池、FRET システムへの応用研究も含んでいる。

本学位論文は以下のように構成されている。

第 1 章ではナノ材料の開発の歴史を振り返り、MBE や MOCVD などの物理的手法で作製される半導体ナノ材料の現状を概観するとともに、それに対して比較的最近に化学的手法で開発されてきた半導体量子ドットの現状を比較している。特に、コロイド状の半導体量子ドットの欠点である Blinking 現象がデバイスへの応用を妨げている現状を指摘し、その克服を目指して研究を行ったことを述べている。

第 2 章ではコロイド状半導体量子ドットの電子状態、吸収・発光スペクトルの基本的な特徴をまとめるとともに、本研究で対象とする量子ドットの Blinking 現象の特性を示し、その原因がオージェイオン化現象と欠陥準位へのトラップ過程であると考えている先行研究を紹介している。最後に、この Blinking 現象を抑制することを目指した本研究における試料の作製方法、測定装置を記述している。

第 3 章では申請者が半導体量子ドット CdSe/ZnS の Blinking 現象を抑制するために行った実験的研究で得た測定結果と、研究により見出した新たな知見をまとめている。

(a) 求電子性の高い TiO₂ ナノ粒子を量子ドット CdSe/ZnS に付加した実験では、溶液状態の量子ドットの蛍光強度は減少するのみであった。しかし、単一量子ドットを対象に測定した Blinking 測定では、TiO₂ ナノ粒子の付加で Blinking 現象が悪化するものが多いが、一部に改善される場合があることを見出している。この観測を基に、量子ドット CdSe/ZnS から TiO₂ ナノ粒子への電子移動には静的、動的移動の 2 種があり、後者が改善に寄与していることを推論している。

(b) 電子供与性分子であるアミンの一つである DAB を量子ドット CdSe/ZnS に付加した実

験では、溶液状態の量子ドットの蛍光強度の急激な減少を観測した。この減少を単一量子ドットで観測すると、励起光強度に依存する減少速度の変化が見出されている。これは、オージェイオン化過程を介した DAB と量子ドット CdSe/ZnS の結合が原因であると結論している。

- (c) 電子供与性分子であるチオール系有機分子の DTT を量子ドット CdSe/ZnS に付加した実験では、溶液状態の量子ドットの蛍光強度の大幅な増加を観測した。この蛍光増加を単一量子ドットで観測すると、励起光照射時間に依存する **Blinking** 現象の改善が見出されている。これは、オージェイオン化過程を介して DTT と量子ドット CdSe/ZnS が結合し、**Blinking** 現象を引き起こす欠陥準位が改質されていると結論づけている。

第 4 章では、上記の量子ドット CdSe/ZnS の電子移動制御の結果を基に、TiO₂-CdSe/ZnS 系の太陽電池を作製し、DTT 付加による太陽電池特性の変化を測定した結果をまとめている。太陽電池特性の大幅な改善は達成できなかったが、安定性では優れていることを示した。

第 5 章では量子ドット CdSe/ZnS の FRET を用いたバイオイメーキングへの応用として色素-CdSe/ZnS システムを作製し、その光学特性を明らかにするとともに、実用的な応用可能性を示している。

第 6 章では論文全体を総括し、量子ドットの周辺環境を制御することによりその電子移動過程を制御することができ、結果的に光学特性の改善が可能であり、量子ドットの光デバイスやバイオイメーキングへの応用が可能になることを述べている。

申請者は、量子ドット CdSe/ZnS に TiO₂ や有機分子を付加することによる光学特性変化を検出することにより、量子ドットの **Blinking** 現象の原因であるオージェイオン化過程や欠陥準位へのトラップ過程を制御できることを初めて観測した。また、量子ドットのより広範な応用可能性を明らかにした。これらの研究結果は極めてオリジナリティが高く、大きな注目を浴びるなど、高く評価できる結果となっている。研究全般を通して非常に詳細な実験を行い、その解析も非常に緻密に行われていると判断できる。そのため、申請者は優れた研究能力を有するものと認められる。

本学位論文を構成する主論文は 3 編で、いずれも申請者が筆頭著者である。これらの論文が掲載された学術雑誌は、ACS Nano, NANO Reviews, J. Phys. Chem. C であり、それぞれが国際的に著名な雑誌であり、**Impact Factor** も非常に高い。従って、本学位論文は十分なオリジナリティと国際性を有すると評価できるため、合格と判断する。

最終試験結果の要旨

本学位論文の公聴会を平成 27 年 2 月 6 日 15:00 より開催し、その後に最終試験を実施した。まず、公聴会では申請者は約 1 時間にわたって論文内容を説明し、その後に審査委員及び公聴会参加者からの質問が尽きるまで約 1 時間にわたる質疑応答を行った。この公聴会で

は、「DAB 分子と DTT 分子を付加した場合の蛍光強度の変化を決める因子は何か」、「バイオイメージングでは **Blinking** がある方が観測しやすいのではないか」、「量子ドットの表面欠陥とはどのようなものか」、「TiO₂ 付加で光る量子ドットと光らない量子ドットがあるのはなぜか」、「lifetime 測定での速い緩和がなぜ **Auger** 過程に対応するのか」、「量子ドットの表面欠陥が補修されていることや、添加分子が量子ドットに結合している証拠はあるのか」、「**FRET** における **donor**、**acceptor** の意味」、ナノ材料の今後の展望、研究目的への動機、など多岐にわたる質問が参加者から出され、申請者はそれらに的確に回答を行った。

公聴会終了後に審査委員による口頭試問として最終試験を実施した。申請者は審査委員からの質問に適切に回答を行った。

以上、学位論文、公聴会での研究内容の説明と質疑応答及び審査委員による最終試験での口頭試問での回答から判断して、申請者が提出した博士学位論文は博士（工学）の学位に値するものであり、また申請者は幅広い学識と十分な研究能力を有するものと本学位審査委員会は認め、本最終試験の評価を合格とする。