

K20

Dendrimer を用いた半導体ナノ粒子合成

(京大工)○(学)越山 知央・(学)山本 大吾・(正)渡邊 哲・(正)宮原 稔*

1. 緒言

半導体ナノ粒子は量子サイズ効果によって、バルクとは異なった光学的特性を持つため、新規発光材料として様々な分野への応用が期待されている。

本研究室ではこれまでに、Dendrimerをテンプレートとした金属ナノ粒子の生成について研究を行ってきた¹⁾。金属ナノ粒子を内包する過程は大きく分けて二つの工程からなる。まず金属イオンをDendrimer内の第三級アミンの非共有電子対に配位させることによりDendrimer内に取り込む。次に、配位した金属イオンを還元し、Dendrimer内に粒子を生成させる。また、同様の手法を用いて半導体ナノ粒子を合成できることが報告されているが²⁾、金属イオンの配位特性及び生成した半導体粒子の保護形態などその詳細については不明なところが多い。

そこで本研究ではDendrimerをテンプレートとしてCdS半導体ナノ粒子を合成し、その合成過程における(1)Dendrimerに対する Cd^{2+} の比 x 、(2)温度、(3)Generation (Dendrimerの枝分かれ数)が与える影響について検討・考察を行った。

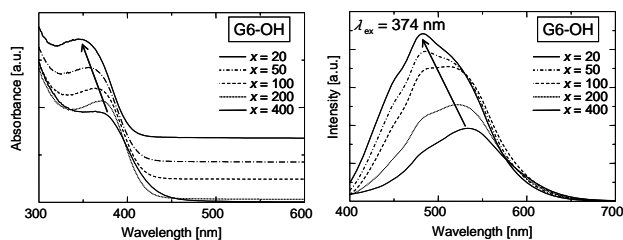
2. 実験

Dendrimerとして表面官能基にヒドロキシル基をもつ様々なGenerationのPoly(amidoamine) [PAMAM] Dendrimer (以下Gn-OHとする)を用いた。溶媒としてメタノールを用いて、10 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液にGn-OH ($n = 4, 6, 7$) Dendrimer溶液を加えた。ここではDendrimerに対する Cd^{2+} の比 x を変化させた。その後、 $[\text{Dendrimer} + x\text{Cd}^{2+}]$ 溶液に10 mM Na_2S 溶液を加え1時間攪拌した後、メタノールで希釈してCdSナノ粒子を生成した。最終的な Cd^{2+} 、 S^{2-} の濃度を0.5 mMとした。生成したCdSナノ粒子は紫外可視分光光度計、及び蛍光分光光度計を用いて粒子の特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 x の影響

様々な x で合成したCdSナノ粒子の吸収スペクトルをFig. 1に示す。図より、 x が小さいほどピークが低波長領域にシフトしており、平均粒径が小さくなっていることが分かる。また、これらの発光スペクトルを測定したところ(Fig. 2)、 x が小さくなるにつれ、ピークは低波長領域にシフトしていた。実際、それぞれの溶液に紫外光を照射するとその発光スペクトルに応じて、橙から青色を呈した。このように、 x を変えることで発光色を自由に制御できることが分かった。しかしながら、 $x = 200, 400$ ではしばらくすると凝集体が見られた。これは、Dendrimerに対して Cd^{2+} が過剰であったため、完全には配位できずDendrimerの外においてもCdSが生成したからだと考えられる。

Fig. 1 様々な x での吸収スペクトルFig. 2 様々な x での発光スペクトル

3.2 温度の影響

温度を制御することで配位を優位に進行させることができるのではないかと考え、温度の粒子生成に与える影響を調べた。 -78°C 、 -18°C 、 24°C で合成した時のCdSナノ粒子($x = 20$)の発光スペクトルをFig. 3に示す。低温で合成した方が、525 nm付近のショルダーピークが小さくなっており、スペクトルの形状がシャープになっている。これは、低温にすることで Cd^{2+} の配位量が上昇し、その結果、Dendrimerの外で生成するCdSが減少したためと考えられる。

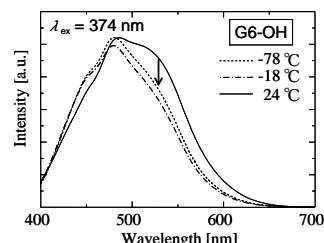


Fig. 3 様々な温度での発光スペクトル

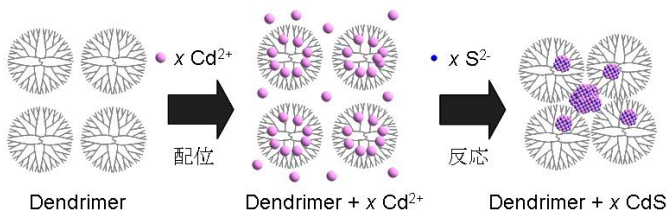
3.3 Generation の影響

G4-OH, G6-OH, G7-OHを用いて合成したCdSナノ粒子($x = 20$)の発光スペクトルを測定したところGenerationが大きいほどピークが低波長領域に認められたことから、より小さいサイズの粒子を生成できることがわかった。これは、Generationが大きいDendrimerほど表面が密であり、粒子を安定に内包できるためであると考えられる。

3.4 半導体ナノ粒子の合成過程

以上の結果から、半導体ナノ粒子の合成過程及び生成粒子の保護形態はScheme 1のように推測される。まず、Dendrimerに Cd^{2+} を加えると配位平衡に達する。これに、 S^{2-} を加えると配位した Cd^{2+} はDendrimerの中でCdSナノ粒子を形成するが、未配位の Cd^{2+} はDendrimerの外で核生成を起こす。その粒子は複数のDendrimerに覆われることで一時的に分散するが、しばらくすると凝集すると考えられる。

Scheme 1 半導体ナノ粒子の合成過程



4. 結言

本研究ではDendrimerを用いたCdSナノ粒子の合成過程について詳細に検討・考察を行った。その結果、以下の知見を得た。

- x を変えることで粒径を制御し、粒径に応じた発光色を呈する半導体ナノ粒子が作製できる。
- 低温条件下では配位が促進され、Dendrimerの外で生成する粒子が減少する。
- Generationが大きいDendrimerほど表面が密であり、テンプレートとして優れている。

【謝辞】 発光スペクトル測定にご協力いただいた同志社大学移動現象研究室の森教授、廣田氏はじめ各位に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) D. Yamamoto, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, *Langmuir*, ASAP.
- 2) B. I. Lemon and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12886-12887 (2000)

*Fax:075-383-2652, E-mail:miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp