新規表面保護剤として金属有機構造体を利用した半導体量子ドット蛍光体

Metal–organic frameworks as novel stabilizers for semiconductor quantum dots

阪大院工 [1]　○(D) 熊谷 康平 [1]，上松 太郎 [1]，桑畑 進

Osaka Univ. [1], °Kohei Kumagai[1], Taro Uematsu[1], Susumu Kuwabata[1]

E-mail: k_kumagai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

量子ドットは、長時間にわたって高強度の発光を得るため、コアである半導体粒子がバンドギャップの大きい異種半導体で表面修飾された、いわゆるコア／シェル構造を形成することで、発光に必要な励起子をコア内部に閉じ込めている。理論上シェルが相当に厚ければ、量子ドットの蛍光は外部環境に影響されないが、ヘテロ接合界面の上に厚い無機結晶を成長させるのは困難である。実際にはシェル表面に結合する有機配位子が励起子を閉じ込める機能の一部を担っており、特性変化の最大の原因となっている。この問題を解決する手段として、金属イオンと有機リンカーの組み合わせにより多様な構造設計が可能な金属有機構造体（MOFs）に注目した。ほとんどの MOFs は紫外光領域に相当するエネルギー幅のバンドギャップを有し、量子ドットよりも大きいため [1)]、発光に有利な電子構造は問題なく形成できる。そして、量子ドットの蛍光特性を損なうことなく MOFs 修飾するためには、量子ドット／MOFs 界面の構造制御が必要となる。

本研究は、量子ドットと MOFs の相乗効果を最大限に活用することを目的として、両材料間にポリマー等の緩衝層を設けることなく [2)]、直接的な結合を形成することを試みた（Fig. 1a）。界面状態を表すプローブとして量子ドットから発せられる蛍光を利用しながら、量子ドット表面に MOFs を形成するための最適な反応条件を探索した。数多く存在する MOFs の中で、CdSe の禁制帯を完全にカバーする電子構造をとることができ、室温で合成可能な Zeolitic Imidazolate Framework-8（ZIF-8）に注目した。両材料の直接接触を狙うには、ZIF-8 の有機リンカーが量子ドット表面に電子供与の形で配位結合する必要がある。我々は、出発原料に使用する量子ドットに対して前処理を行うことで、粒子表面を起点として結晶性の高い ZIF-8 が成長することを見いだした（Fig. 1b）。また、表面に強固に結合した ZIF-8 によって厚い絶縁層が形成されることで、励起電子が外部へ移動しにくくなり、蛍光消光が抑制されることが明らかになった。

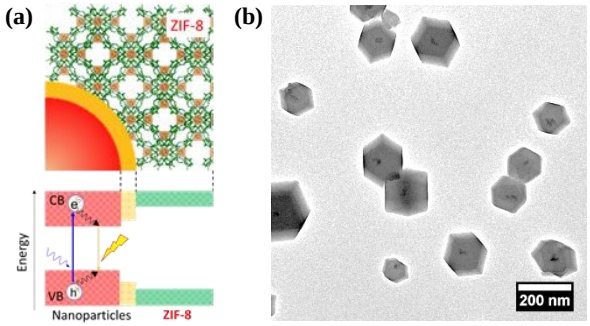

Figure 1. Schematic illustration of energy band structure (a) and TEM image (b) of ZIF-8 modified CdSe/CdS core/shell NPs.

References and Footnotes

1) Aron Walsh et al. *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22044−22050.

2) Fengwei Huo *et al.*, *Nature chemistry* **2012**, *4*, 310-316.