

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05054

研究課題名(和文) 粒子間相互作用の制御による不純物や欠陥の無い高品質コロイド結晶の創製

研究課題名(英文) Fabrication of high quality colloidal crystals by tuning interparticle interaction

研究代表者

野澤 純 (Nozawa, Jun)

東北大学・金属材料研究所・学術研究員

研究者番号：60569317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)： フォトニック結晶などの革新的光デバイスへの応用が期待されるコロイド結晶の、高品質結晶育成に必須となる核形成、結晶成長の詳細なメカニズムをその場観察によって明らかにした。カバーガラス上、および、結晶表面上での2次元核形成、ステップ前進速度とキンク形成メカニズムとった結晶成長の基礎となる現象の理解を得る事に成功した。さらに、粒径の異なる2つの粒子からなる2元系コロイド結晶において、構造や晶出相制御に利用できる重要な成長様式を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド粒子の自己組織化(コロイド結晶化)を利用したナノスケールの構造体創製は、安価で簡便であり精度も高いため、ナノ構造体の大量生産には必須となる技術である。従って、基礎的なコロイド結晶化のメカニズムの理解は、ナノ構造体創製における品質の向上や構造制御に必須となる。本研究成果は、微粒子を利用したナノテクノロジーの発展に重要な貢献を果たしている。また、コロイド系はモデルとしても優れているため、本研究で明らかとなった核形成や成長の詳細なメカニズムは、実際の結晶成長における理論と実験の乖離を埋めるための重要な知見となる。

研究成果の概要(英文)： Colloidal crystals are expected to be used for innovative optical devices such as photonic crystals. The detailed mechanisms of nucleation and crystal growth of colloidal crystals have been clarified by in-situ observation, which is critical for growing high-quality crystals. We have succeeded in understanding the fundamental phenomena of crystal growth, such as two-dimensional nucleation on the cover glass and on the crystal surface, relation between step velocity and kink formation mechanism. In addition, we found an important growth mode in binary colloidal crystals consisting of two particles with different sizes, which can be used to control the structure and crystallization phase.

研究分野：結晶成長

キーワード：コロイド結晶 核形成 結晶成長 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

粒子間の相互作用はコロイド結晶の成長様式を決定する支配的な因子である。粒子間に斥力が働く斥力系、引力が働く引力系、相互作用の無い剛体球の3つに大別される。従来、コロイド結晶育成には凝集を防ぐために斥力系が多く用いられてきたが、近年、凝集しない適度な引力によって斥力のみでは得る事の出来ない新しい構造を持つ結晶育成がコロイド結晶の新規機能性の発現を目的として盛んに研究されている。剛体球系や結晶化挙動が剛体球系に近似される斥力系においては、これまで結晶化プロセスが詳細に研究されてきた。引力系については多様な構造のコロイド結晶の合成例がある一方で、核形成や成長メカニズムに焦点があてられた研究は多くない。

これまで、我々のグループでは斥力系におけるコロイド結晶の不純物分配メカニズムの解明に取り組んできた。引力系において結晶成長中の不純物挙動を調べたところ、斥力系とは大きく異なる結果が得られた。この結果に基づき、引力系のコロイド結晶成長メカニズムを明らかにし、不純物添加した(2元系)際の成長様式との比較で、引力系における不純物分配の全体像を明らかにしようと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、引力系コロイド結晶成長において核形成や成長プロセスといったこれまで未知であった基礎的な結晶成長メカニズムを明らかにする事を第一の目的とする。単一粒子径における成長メカニズムを明らかにした後に、粒径の異なる粒子を加えた2元系コロイド結晶の成長メカニズムの解明に取り組む。

3. 研究の方法

本研究では、ポリアクリル酸ナトリウム(重合度 30000-40000)の添加で発生する枯渇引力によりコロイド結晶化を引き起こしている。0.15, 0.125, 0.10 g/lの3つの高分子濃度(Cp)で結晶育成を行い核形成挙動や成長を比較した。緑色または赤色蛍光粒子のポリスチレン(粒径 400-2000 nm)をコロイド粒子として用いた。カバーガラスを底面とするセルに高分子溶液とコロイド分散液を混合した溶液を封入し、倒立の蛍光顕微鏡で下方から観察を行っている。油浸100倍(N.A.=1.3)の対物レンズを用いる事で1粒子の分解能を達成している。

4. 研究成果

はじめに核形成挙動について述べる。引力系コロイド結晶の結晶化プロセスをその場観察したところ、結晶表面での2次元核形成が主要な成長メカニズムである事が明らかとなった。結晶成長中の結晶表面を図1(A)に示す。2次元島と表面吸着した粒子が観察できる。テラス上でランダムに拡散する粒子は一定の確率で会合しクラスターを形成する。クラスターは時間経過と共に消失するものがあるが、ある臨界のサイズを越えたものはその後も成長

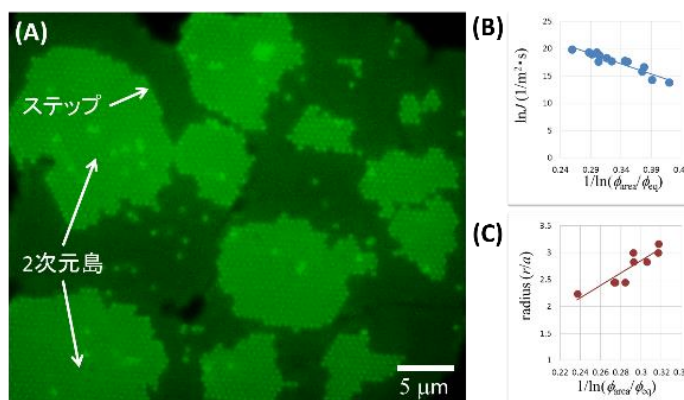


図1. (A)コロイド結晶表面の2次元島, ステップ (B) 粒子濃度に対する核形成頻度 (C) 粒子濃度に対する臨界核半径

していく。すなわち、古典的核形成理論で記述される臨界核の存在が認められた。核形成頻度(単位時間, 単位面積当たりの核発生数) (図1(B))と臨界核のサイズ(図1(C))を様々な粒子濃度において測定したところ、古典的核形成理論から導かれる濃度と核形成、濃度と臨界核

の関係が成立している事が明らかになった (Nozawa et al., *Langmuir*, 2017).

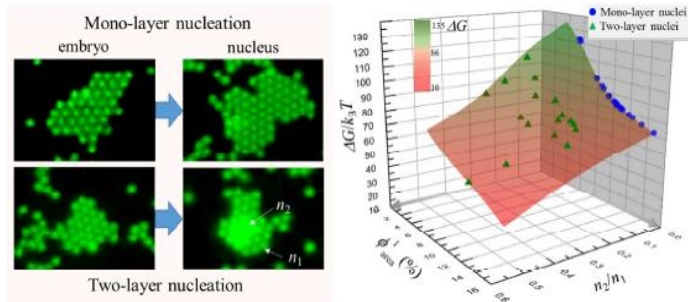


図 2. カバーガラス上での 2 種類の核形成挙動と、核形成に必要なエネルギー

成 (Guo et al., *Cryst. Growth Des.* 2019) について研究を行った. コロイド粒子と基板間の表面間力測定を行い、各基板に対する核形成頻度の違いを相互作用に基づいた定量的な解析によって示すことに成功した. 特に、通常の 2 次元核形成では考慮されない複数層での核形成挙動の発見は、原子系の核形成頻度の解析において理論と実験の乖離を説明する重要な知見となった.

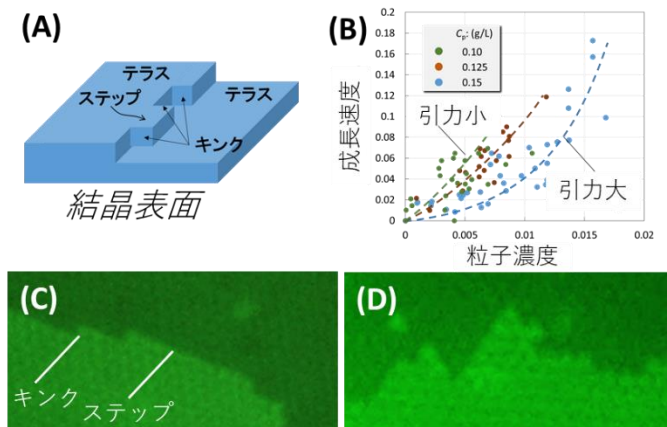


図 3. (A) 結晶表面模式図 (B) ステップの前進速度と粒子濃度 (C) 高分子濃度 (強い引力相互作用) におけるステップ形状 (D) 低高分子濃度 (弱い引力相互作用) におけるステップ形状.

く系の成長速度が速い、という事前の予想とは逆に、同じ過飽和の下では引力が弱い結晶程大きな成長速度が得られる結果となった. 図 3 (C) は大きな引力が働く系において成長するステップである. キンク密度の低い直線的なステップの成長が観察される. ステップ前面に付着した粒子の横に次々に粒子が付着していき、2 つのキンクが形成する. 図 3 (D) は引力が小さい系でのステップを示す. ステップ形状は曲線的でステップ前面に現れた粒子数個分の隆起からキンクが供給され至る所に存在している. キンクは最もエネルギーの高いサイトであるが、キンクサイトが唯一の取り込みサイトの場合、このようなステップの隆起は起きない. 引力が低下したことに伴いキンクサイトの取り込みの優位性が低下し、ステップ前面に粒子が取り込まれ隆起が

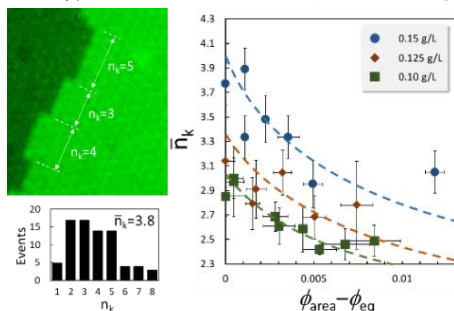


図 4. 粒子間相互作用に対するキンク間の距離の変化

上記の結果はコロイド結晶表面での 2 次元核形成について調べたものである. コロイド結晶は何らかの基板上へ作製するため、実際のコロイド結晶の応用に際しては基板上での不均質核形成の制御が重要となる. カバーガラス上への核形成挙動 (図 2) (Guo et al., *Langmuir*, 2017) や、Pt や Au などの金属基板上への不均質核形

成 (Guo et al., *Cryst. Growth Des.* 2019) について研究を行った. コロイド粒子と基板間の表面間力測定を行い、各基板に対する核形成頻度の違いを相互作用に基づいた定量的な解析によって示すことに成功した. 特に、通常の 2 次元核形成では考慮されない複数層での核形成挙動の発見は、原子系の核形成頻度の解析において理論と実験の乖離を説明する重要な知見となった.

2 次元核形成は引力系コロイド結晶の主要な成長メカニズムであるため、核形成した 2 次元島の成長カイネティクスが結晶全体の成長速度を決める因子となる. 2 次元島の成長カイネティクスをステップの折れ曲がりであるキンク (図 3A) の形成プロセスから明らかにした (Nozawa et al., *Cryst. Growth Des.* 2018). 粒子間に発生する引力の大きさを変化させ、ステップの成長速度を測定したところ (図 3B)、一番強い粒子間引力の働くものは粒子濃度に対して放物線的に増加するのに対し、引力の弱いものは直線的に増加することを明らかにした. また、粒子間に強い引力が働

形成したと考えられる. ステップ形状の成長速度への効果を定量的に示す成果となった. 粒子間相互作用によって粒子のキンク取り込みの優位性が変化し、それがキンク形成のメカニズム、さらに成長速度に結びついている事を明らかにした.

結晶成長の視点に立った観察は成長メカニズムだけでなく、成長制御に重要なパラメータを導く事にも有効である. 結晶成長の理論を観察されたステップに適用することでコロイド粒子間の結合エネルギーを求める事に成功した (図 4) (Nozawa et al., *Cryst. Growth*

Des. 2018). 結合エネルギーは結晶成長を特徴づける重要なパラメータであり、従来のコロイド科学には無い新しい方法で求められる事を示した。

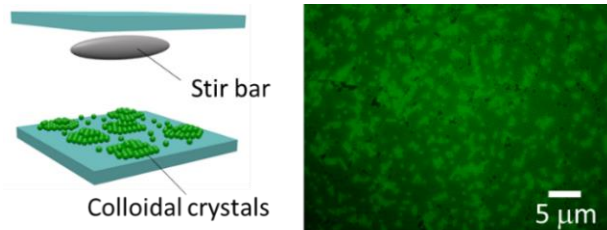


図 5. 溶液の流れによる 2 次元島の粗大化

結晶粒サイズや構造制御の手法についても研究を行っている。溶液の流れは印加が容易であると同時に粒子の挙動に大きな影響を与える。これまで、結晶化に利用された例はあったが成長制御には用いられてこなかった。引力系のコロイド結晶成長に適用したところ、成長した結晶粒の融解、再結晶によって結晶粒の粗

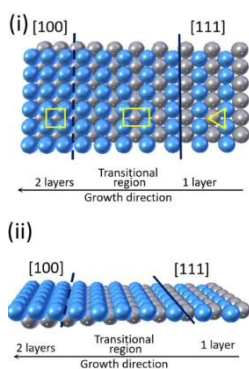


図 6. 楔型成長セルにおけるコロイド結晶構造の連続的变化

大化に有効である事が見出された (Nozawa et al., *Langmuir*, 2020).

また、セルの高さが徐々に変化する楔型セル中での構造変化について明らかにした。三角格子と四角格子が特定のセルの高さにおいて出現する事は以前から知られていた。本研究では、三角格子と四角格子の間に形成される連続的な構造変化を見出し、詳細な構造とそのメカニズムを明らかにした。(Hu et al., *J. Colloid Interf. Sci.* 2021). 新しいコロイド結晶の構造制御法へと繋がる成果を得た。

単一粒子系に比べ構造は複雑で結晶育成は困難であり、結晶成長メカニズムに関する研究はこれまで殆ど無かった。溶液に含まれる大粒径粒子と小粒径粒子の濃度比、粒子間に働く引力の大きさを様々に変化させ 2 元系コロイド結晶を育成し、その場観察から成長メカニズムを明らかにする研究を行った。

上述したコロイド結晶は全て単一粒子によるものであった。従って、得られる構造は全て最密充填構造の面心立方格子である。2 種類の粒径の粒子から構成される 2 元系コロイド結晶は多様な結晶構造を持ち得るため、単一粒子径に比較して得られる発現特性に大きな可変性を有している。フォトニックバンド構造の制御が可能である 2 元系コロイド結晶は、多様な光学デバイス応用に強く必要とされている。しかしながら、

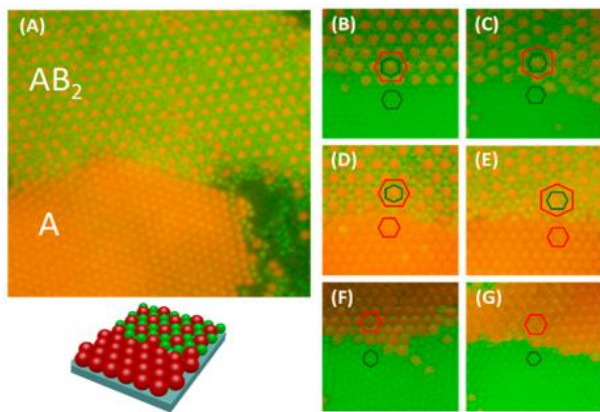


図 7. 初晶として晶出した相の端にエピタキシャル成長する 2 次相

A 粒子 (大粒径) と B 粒子 (小粒径) を含む 2 元系溶液からは、通常 A 粒子からのみからなる A 相と、B 粒子からなる B 相が晶出する。溶液条件を適切に設定する事で図 7A に示すように AB_2 構造 (A 粒子の周りに 6 つの B 粒子が配位) が出現する。 AB_2 構造の出現に重要となるパラメータは溶液組成 (A 粒子と B 粒子の比) と引力相互作用の大きさに相当する添加高分子の濃度である。それら 2 つの条件を変化させ初晶相を明らかにし、溶液組成に対する平衡相図を得た。高分子濃度に対する相図の変化を、各相の粒子間相互作用の自由エネルギーに対する寄与の違いから説明することに成功

した (Nozawa et al., *Cryst. Growth Des.* 2020).

さらに、成長プロセスのその場観察によって 2 元系コロイド結晶成長の重要な特徴を明らかにした。7(B)-(E)に示すように、先に晶出した異種コロイド結晶のエッジに、2 元系コロイド結晶が特定の方位関係で成長する 1 次元ヘテロエピタキシャル成長が観察された。この現象は単一粒子径の結晶同士でも認められた (7(F)-(G))。この結果に着想を得て、結晶端ではなく通常のエピタキシャル成長と同様に結晶表面を利用したヘテロエピタキシャル成長が適用できるのではないかと考え実験を行ったところ、数種類の 2 元系コロイド結晶の成長に成功した。今後さらなる研究を展開し、2 元系コロイド結晶の構造や成長制御の手法として確立させていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nozawa Jun, Uda Satoshi, Guo Suxia, Toyotama Akiko, Yamanaka Junpei, Niinomi Hiromasa, Okada Junpei	4. 巻 36
2. 論文標題 Effects of Solution Flow on the Growth of Colloidal Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 4324 ~ 4331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00335	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hu Sumeng, Nozawa Jun, Kang Kejia, Guo Suxia, Koizumi Haruhiko, Wei Zon-Han, Uda Satoshi	4. 巻 591
2. 論文標題 Structural transformations of growing thin colloidal crystals in confined space via convective assembly	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 300 ~ 306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2021.02.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun Nozawa, Satoshi Uda, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada	4. 巻 20(5)
2. 論文標題 Growth and One-Dimensional Heteroepitaxy of Binary Colloidal Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth and Design	6. 最初と最後の頁 3247 - 3256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00078	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Suxia Guo, Jun Nozawa, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada, Satoshi Uda	4. 巻 19(6)
2. 論文標題 Effect of Substrate on Nucleation Rate of Two-Dimensional Colloidal Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth and Design	6. 最初と最後の頁 3215-3221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b00069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Nozawa, Satoshi Uda, Suxia Guo, Akiko Toyotama, Junpei Yamanaka, Naoki Ihara, and Junpei Okada	4. 巻 18(10)
2. 論文標題 Kink Distance and Binding Energy of Colloidal Crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth and Design	6. 最初と最後の頁 6078-6083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b00942	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 野澤純, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 2元系コロイド結晶のヘテロエピタキシャル成長
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun Nozawa, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada, and Satoshi Uda
2. 発表標題 Heteroepitaxial growth of binary colloidal crystals
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野澤純, 郭素霞, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 2元系コロイド結晶の成長メカニズム
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Nozawa, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada, Satoshi Uda
2. 発表標題 Growth mechanism of binary colloidal crystals
3. 学会等名 The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤純, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 2元系コロイド結晶の成長メカニズム
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Nozawa, Suxia Guo, Naoki Ihara, Junpei Okada, Satoshi Uda,
2. 発表標題 Step Kinetics Dependent on the Kink Generation Mode in Colloidal Crystal Growth
3. 学会等名 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤純, 郭素霞, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 2元系コロイド結晶の成長メカニズム
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野澤純, 郭素霞, 庵原直樹, 小泉晴比古, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 流れによるコロイド結晶成長の制御
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野澤純, 郭素霞, 庵原直樹, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 ステップ形状とコロイド結晶成長メカニズム
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 野澤純	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 コロイド結晶の形成とその応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学金属材料研究所結晶材料化学研究部門 http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------