

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510151

研究課題名(和文) コアシェルナノ粒子の結晶配向合体による量子ドット超格子構造体の作製

研究課題名(英文) Preparation of quantum dot superlattice via an oriented attachment of core/shell nanocrystals

研究代表者

上原 雅人 (UEHARA, Masato)

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・主任研究員

研究者番号：10304742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子による製膜技術の高度化(量子ドット超格子体作製)を目的に、結晶方位を一致させながら合体するナノ粒子特有の結晶配向合体機構(OA)を調査した。(1) ナノ粒子の表面構造評価において、高分解能電子顕微鏡法と電子線トモグラフィを組合せた方法の有効性を示すと共に、OAにおける構造変化を調査できた。(2) ナノ粒子の極性について、原子分解能走査透過電子顕微鏡観察で判定できることを実証し、粒子成長への極性の影響を知ることができた。(3) OAの制御因子を調査した結果、配位子の他に添加物によって促進された。

研究成果の概要(英文)：In a condition, nanocrystals coalesce with the concordance of crystal orientation. The clarification of this phenomenon which is called "Oriented attachment (OA)" would lead to the upgrading of thin film preparation using nanocrystals in wet process. We have investigated OA and obtained some results as follows. (1) As an evolution method for the surface structure of nanocrystals, we have applied a combination method with HR-TEM and electron tomography. We were able to obtain the structural change in a nanometer scale and demonstrate the effectiveness of this method. (2) Using an atomic resolution scanning transmission electron microscope, we were able to determine the nanocrystal polarity. The nanocrystal polarity has affected the growth. (3) As a result of investigating the control factor of OA, it was accelerated by additives besides the ligands.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ粒子 表面構造 極性 電子顕微鏡 電子線トモグラフィ

### 1. 研究開始当初の背景

近年の液相合成技術の進歩により、サイズや形状の揃った、高機能なナノ粒子材料が開発されてきた。最近では、ナノ粒子をインクとして薄膜製造に応用する例が幾つか報告されている。高品質なナノ粒子を用いることで、200℃以下の低温で製膜できること、超高真空機器が不要になることが利点である。しかし、これまでの報告例では、製造された薄膜は多結晶であり、今後、結晶粒界を排除した高品質薄膜を製造する技術への進歩が望まれる。これまでの多くの研究で、ナノ粒子は、構造制御によって大きな可能性を秘めていることは明白であり、それをデバイス等へ利用するためには、組織化技術の高度化が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

ナノ粒子特有の結晶配向合体 (Oriented Attachment(OA))機構を用いることで、結晶粒界を含まない薄膜構造体が作製できると考えた。OA 機構は、ナノ粒子の極性を駆動力として、互いの結晶方位が一致するように合体する凝集成長機構である。コアシェルナノ粒子で OA 機構による合体成長が制御可能になれば、結晶粒界を含まないマトリックスを持つ、量子ドット超格子構造体の作製が可能となる。本研究では、これまでに合成方法を研究してきた  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  コアシェルナノ粒子を基に、OA 機構の制御因子を探索し、現象解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

予めナノ粒子を合成した後に、様々な条件(配位子や溶媒、添加物の種類、温度や時間)で加熱処理することで、OA が生じる条件を探索した。生成物を電子顕微鏡等で解析することで、現象解明を試みた。合成や熱処理は全て窒素雰囲気中で行った。

#### (1) 硫化亜鉛(ZnS)の合成

コアシェルナノ粒子のシェル相である ZnS の挙動を調査するために、ZnS ナノ粒子の合成を行った。ヨウ化亜鉛をアミン系溶媒に、硫黄をオクタデセンにそれぞれ所望の濃度で溶解した。これらを混合した後、所望の昇温速度で加熱することで ZnS ナノ粒子を合成した。

#### (2) $\text{CuInS}_2$ ナノ粒子の合成

銅の原料としてヨウ化銅あるいは酢酸銅、インジウムの原料としてヨウ化インジウムあるいは酢酸インジウムを用いた。これらをドデカンチオールとオクタデセンの混合溶液に溶解し、原料溶液を調製した。これらを所望の温度と時間で加熱して  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子を合成した。

#### (3) $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ コアシェルナノ粒子の合成

(2)で得られたナノ粒子を洗浄処理後、様々な配位子を含む溶媒に再分散した。ZnS 原料として、(1)の原料溶液の他、ステアリン酸亜鉛と硫黄の溶液、ジエチルジチオカルバミン

酸亜鉛溶液を用いて、被覆条件を探索した。

#### (4) OA 条件の探索

(1)や(3)で合成したナノ粒子について、洗浄処理後、様々な配位子を含んだ溶媒に再分散させた後に、様々な条件(温度や時間、添加物等)で加熱した。

#### (5) ナノ粒子の評価

得られたナノ粒子は、光度計を用いて球種特性および蛍光特性を評価した。構造評価については、XRD や STEM 観察の他、高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)観察、電子線トモグラフィ、収差補正電頭による原子分解能 STEM 観察を行った。

### 4. 研究成果

(1) HR-TEM と電子線トモグラフィを組み合わせた構造評価法の提案と OA 機構による粒子成長

これまでの研究で確立した方法(~200℃)で合成した ZnS ナノロッドを、さらに 250℃まで加熱すると、図 1 に示すような特異な形状のナノ粒子が得られた。頭部は切り立った形状なので、多くの研究報告で見られるピラミッド構造が考えられた。しかし、粒子中央部は丸みを帯びていることが図 1 から推測されたので、詳細な形態解析が必要と考えた。特に、ナノ粒子の特性は表面形態と原子配列の影響が強いので、両者を詳細に知る必要がある。今回、同一粒子について、HR-TEM と電子線トモグラフィ観察を行い、詳細に解析を行った。(図 2)。

頭部や底部は閃亜鉛型、粒子の中央部はウルツ型結晶構造であることがわかった。原料に用いたナノロッドは、先端部が閃亜鉛型、中央部はウルツ型であり、この構造の関与が示唆された。電子線トモグラフィにより、粒子頭部は丸みを帯びた円錐状であることがわかった。多く報告されている、低指数面だけで構成されるピラミッド型ナノ粒子とは異なり、円錐状のため、高指数面やナノファセットをもつので高い触媒活性等が期待できる。この結果は、本手法で初めて明らかにできたもので、非平衡状態であるナノ粒子において、従来の晶癖理論と異なる形態を持つ可能性を示すことができた。

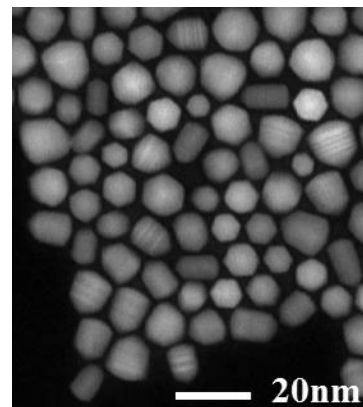


図 1 合成した特異形状ナノ粒子の STEM 像

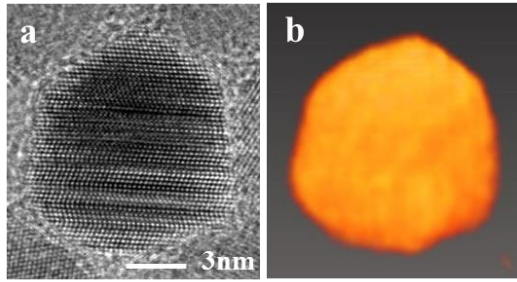


図2 特異形状ナノ粒子のHR-TEM像(a)と電子線トモグラフィ像

この粒子の成長機構を調査するために、加熱途中の 225°Cや 200°Cでサンプリングし、生成物を上記と同様な方法で観察した(図3)。225°Cのトモグラフィ像において、ナノロッドが側面同士で合体した形跡が観察された。同一視野で高分解能観察を行った結果、結晶粒界は存在せず、ナノロッドの構造(頭部や底部は閃亜鉛鉱型、粒子の中央部はウルツ鉱型)と同様な構造を持っていることが明らかになった。すなわち、このナノ粒子はOA機構によって形成されたと考えられる。

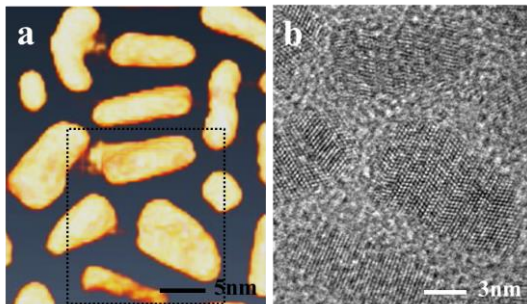


図3 225°Cで合成した粒子の電子線トモグラフィ像 (a)と破線部のHR-TEM像(b)

## (2)ナノ粒子の成長と極性の関係

アミン系配位子を含む溶媒中で、ナノロッドや(1)の特異形状ナノ粒子を長時間あるいは高温で加熱すると、長軸に対して片方が細く、他方は太くなる傾向にあった。この異方的な成長の原因を調査するために、極性に着目して構造評価を行った。収差補正器を搭載した透過電顕で原子分解能STEM観察を行ことで、Zコントラストで極性判定を行った(図4)。原子番号の大きい元素の方が強い散乱を示すので、STEM暗視野像では、Znの位置は相対的に明るく、Sの位置は暗く見える。これを利用して、ナノ粒子の極性を判定した。

いくつかの粒子について評価した結果、評価したすべての粒子において、径の細い方はZn極、太い方はS極であった。これは、最表面の原子配列で決定される表面極性以外に、粒子全体がもつ極性が、粒子成長に関与していることをしている。今後、配位子の吸着特性に着目しながら考察を進める。

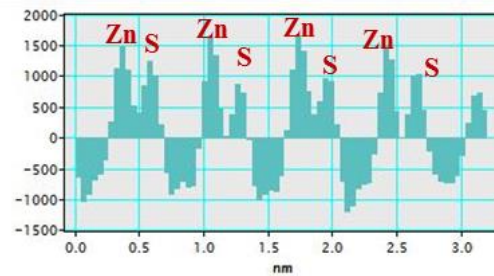
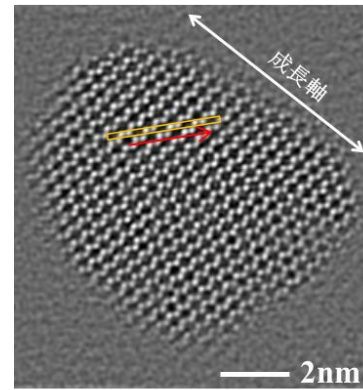


図4 ナノ粒子の原子分解能STEM像(暗視野)とラインプロファイル

## (3)コアシェルナノ粒子におけるOA条件の探索

直径 3~4 nm の等形状のナノ粒子を用いて、配位子や添加物、温度や時間など様々な条件で加熱処理を行い、OAが生じる条件を探索した。オレイルアミンを溶媒として、添加物を加えた場合、約 100°CでOA機構と考えられる粒子成長が観察された。図5に加熱処理後のSTEM像およびHR-TEM像を示す。直径 3~4 nm の等形状ナノ粒子が、幅 3~4 nm、長さ 7~8 nm のロッド状粒子に変化していた。HR-TEM像から、粒子の長軸方向は<111>方向であり、粒子中央部には積層欠陥があることが分った。今後、速度論的解析を行い、この粒子成長がOAによるものか詳細に検討する。

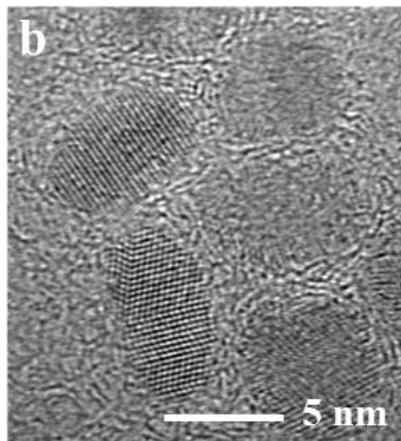
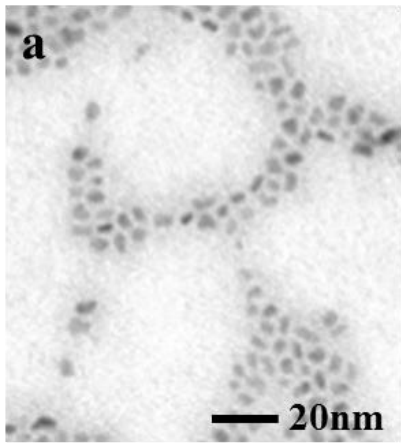


図5 加熱処理後の生成物の STEM 像 (a)と HR-TEM (b)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

①渡邊厚介、上原雅人、中村浩之、宮崎真佐也、前田英明、金属イオン添加による Cu-In-S 系ナノ粒子の光学特性、九州大学大学院総合理工学報告, 35-2, 2013、pp.1-6

②M. Uehara, Investigation of Growth Behavior of ZnS Nanocrystal by HR-TEM and STEM-Tomography, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2012, 1474-CCC05  
DOI: 10.1557/opl.2012.1351

③ M. Uehara, Y. Nakamura, S. Sasaki, H. Nakamura, H. Maeda, Structural Characterization of ZnS Nanocrystals with a Conic Head Using HR-TEM and HAADF Tomography, CrystEngComm, 13, 2011, 5998-6001  
DOI: 10.1039/C1CE05168G

〔学会発表〕 (計 7 件)

①上原雅人、佐藤庸平、寺内正巳、透過電顕による複合ナノ粒子の構造と光学特性評価の検討、第 55 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2013 年 12 月 14 日、福岡市

②佐藤庸平、上原雅人、寺内正巳、EM-EELS

による CdSe/CdS/ZnS ナノ微粒子の誘電応答の研究、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島市

③上原雅人、マイクロリアクタを用いるナノ粒子合成、2013 年マイクロ化学プロセス分科会討論会、2013 年 7 月 26 日、鳥栖市

④上原雅人、透過電顕を用いた特異形状ナノ粒子の立体構造評価、産総研計測計量標準分野セミナー(Nano tech 13、依頼講演)、2013年2月1日、東京都江東区

⑤上原雅人、電子線トモグラフィーと HR-TEMによる硫化亜鉛ナノ粒子の構造解析、平成24年度セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会、2012年12月7日、北九州市

⑥Masato Uehara, Investigation of Growth Behavior of ZnS Nanocrystal by HR-TEM and STEM-Tomography, 2012 MRS Spring Meeting, 2012年4月10日、San Francisco

支部秋季合同研究発表会、2013 年 7 月 26 日

⑦上原雅人、電顕による ZnS ナノ粒子の構造解析、第 53 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会、2011 年 12 月 3 日、熊本市

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

上原 雅人 (UEHARA Masato)

産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・主任研究員

研究者番号：1 0 3 0 4 7 4 2