

# 量子ドット結晶成長初期過程の解析

## 核形成と結晶成長過程を区別して観測することに成功

従来、量子ドットのサイズおよび構造と光吸収スペクトルとの関係は不明であった。この研究では、反応の途中経過を光吸収スペクトルで追跡することによって、結晶核が形成される核生成過程と、結晶核が成長する結晶成長過程を区別して観測することに成功した。さらに、計算化学により結晶核の形成と成長の過程における結晶構造を推定した。

We have experimentally analyzed a crystal nucleation process and a subsequent crystal growth process in the colloidal synthesis of CdSe quantum dots. Furthermore, theoretical analysis clarifies relationships among crystal size, crystal structure, and optical absorption spectra in the primary process of the crystal growth. The techniques will contribute to the design and creation of nano-scale electronic materials such as quantum dots.

### 研究の背景

健康工学研究センターでは、疾患に関係する生体分子を検知して診断に役立てるため、生体分子を1分子レベルでリアルタイムにイメージングする技術を開発している。生体分子を可視化する方法である「蛍光標識技術」の一環として、蛍光プローブとして優れた特性をもつ量子ドット技術を開発している。

コロイド法で調製した半導体量子ドットのサイズと光吸収スペクトルの長波長側で観測されるHOMO-LUMO遷移と呼ばれる特徴的な極大波長の間には、相関があることが経験的に知られている。その結果は、結晶サイズ-吸収極大波長の検量線としてまとめられている。しかし、構造に関する情報が欠落していたために、量子ドットのサイズおよび構造と機能の関係が不明なままであった。例えば、直径が約

2nmのセレン化カドミウム (CdSe) 量子ドットは約75個のCdSe単位で構成されているという報告、あるいは37-125個の範囲のCdSe単位が含まれているという報告がある。これらの結果は、サイズを特定しただけではCdSe単位の個数がはっきり定まらないことを示している。また、球形を仮定して見積もられる結晶の体積すなわち結晶を構成する原子の数は、サイズの3乗に比例するので、実験で得られるサイズのバラツキが、より大きな体積のバラツキに反映される。

### 従来研究の問題点を解決

コロイド法を用いたCdSeの量子ドットの合成において、結晶核の生成とそれに続く結晶成長過程を実験と理論の両面から系統的に解析した。その結果、結晶成長の初期過程における結晶のサイズおよび構造との関係を解明

石川 満 いしかわ みつる  
ishikawa-mitsuru@aist.go.jp  
健康工学研究センター 生体ナノ計測  
チーム長 (四国センター)

2002年5月に、企業から産総研に転職し、同年10月からは四国センターで「単一分子生体ナノ計測研究ラボ」の立ち上げに参画しました。2005年4月からは、ラボにおける研究・開発を進展させて、引き続き「健康工学研究センター」で光計測を主体とした生体ナノ計測の研究を指揮しています。ここで紹介した研究は、単一細胞の研究への展開を目指した一連の研究の中から生まれたものです。今年度、量子ドット蛍光標識をドラッグデリバリシステムへ応用する提案が、JSTのプロジェクトで採択されました。共同研究も含め、今後の展開が楽しみです。

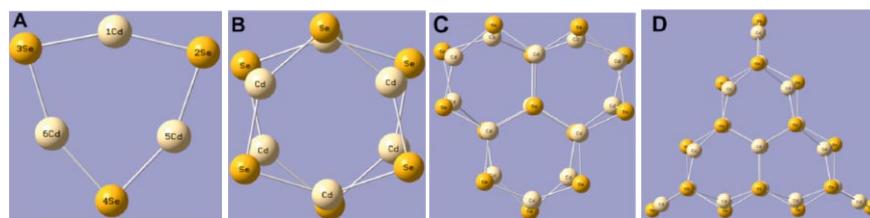


図1 計算によって推定し、物理的に妥当であることが確認されたCdSeの結晶構造 (A)  $(\text{CdSe})_3$ 、(B)  $(\text{CdSe})_6$ 、(C)  $(\text{CdSe})_{13}$ 、(D)  $(\text{CdSe})_{16}$

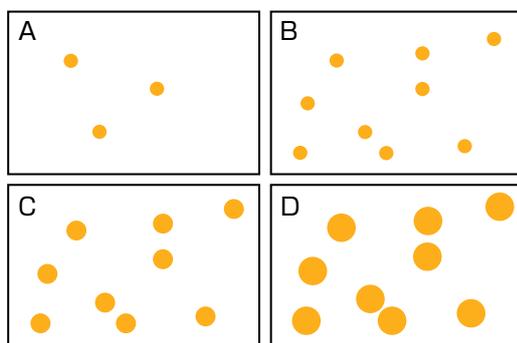


図2 結晶核の形成と増加、結晶核の成長過程の模式図。AからBで結晶核の数が増加しているが、そのサイズは一定である。BからC、Dではサイズは拡大しているが、結晶核の数は一定である。

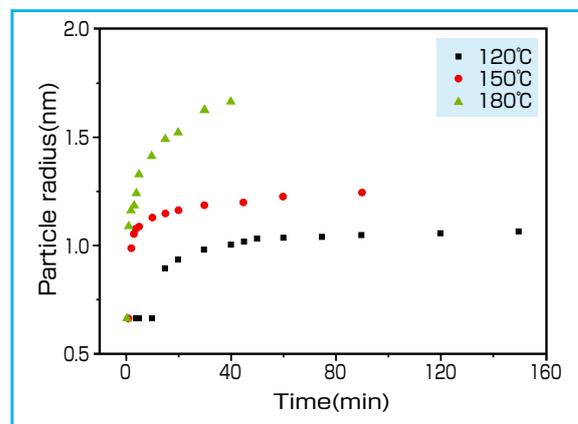


図3 CdSe量子ドットの結晶核形成と結晶成長過程の温度依存性 (120、150、180℃)

することができた。量子ドットに代表されるナノスケールの電子材料を設計・創製するためには、ナノ構造とその機能との関係を適切に把握することがきわめて重要である。この研究によって、量子ドットのサイズと光吸収極大波長の関係のみならず、その構造との関係も明らかになった。光吸収極大波長は量子ドットの光機能と関連しているため、この成果は、ドットの構造と機能の関係の評価法の確立につながると思われる。

図1に計算化学の手法を用いて推定した結晶構造を示す。核形成と結晶成長の模式図を図2に、結晶核の形成とそれに続く結晶成長過程 (120、150、180℃) の解析結果を図3に示す。120℃の場合、初めの3分以内では結晶のサイズは一定であった。この間、吸収スペクトルの極大波長は一定で、吸光度が増大した。この時間帯が図2のAとBに相当する。すなわち、結晶核のサイズは一定であるが、その数が増加しているのである。

この研究では、量子ドットの結晶構造を計算化学の手法を用いて推定した。さらに、この結晶構造が非現実的なものではなく、物理的に妥当な構造であることを、(i)推定された構造が示すHOMO-LUMO遷移波長と実験で

得られたHOMO-LUMO遷移波長がよく一致すること、(ii)HOMO-LUMO遷移波長に対応する結晶のサイズと計算した結晶構造のサイズがよく一致することによって示した。例えば、直径約2nmのCdSe量子ドットに16個のCdSe単位が含まれていることが示された。

#### 今後の展望

合成に使用する混合溶媒の組成に依存して、結晶成長過程が異なるという結果も得られている。しかし、その理由は現在のところ不明である。この問題を解決することが次の課題のひとつである。結晶成長過程には、配位性溶媒 (酸素、窒素、リン等を含んだ液体分子) によって結晶核の周囲に形成される溶媒のケージ構造の違いが影響していると考えられている。この研究では、比較的球に近い量子ドットについて考察した。一方、この研究では扱わなかった棒状の量子ドットの合成にお

いても、反応前駆体としてのカドミウム化合物の違い、配位性溶媒の組み合わせ、反応温度に依存してアスペクト比 (棒状量子ドットの縦横比) が制御できることが知られている。反応条件の違い、特に、溶媒に依存する結晶の形状、サイズ、そして構造を計算化学の手法で解明することはきわめて重要であるとともに、チャレンジングな課題である。より身近な問題として、通常使用する配位性溶媒が比較的高価なことが、量子ドット製造のコストを高くしているという指摘がある。結晶のサイズと構造に及ぼす溶媒効果についての理解が深まると、より安価な溶媒を用いて量子ドットを製造することが可能になることが期待される。

#### 関連情報：

● 参考文献：J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 629-636.

● 関連特許：特願 2004-129843

● 共同研究先：ラジャン ジョセ博士、元 産総研特別研究員、現在、豊田工業大学 物質工学分野 博士研究員；東北大学大学院理学研究科化学専攻 福村 裕史 教授、ノルボン ザンペイソフ 助手