The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	界面活性剤により相および形状が制御されたコロイダル半導体量子ドットの合成法に関する研究
Author(s)	上杉, 秀雄
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52168
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

界面活性剤により相および形状が制御された
コロイダル半導体量子ドットの合成法に関する研究

上杉　秀雄

2015 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第 1 章　序論 1
1-1 量子サイズ効果とマルチエキシトン生成 1
1-2 ホットソープ法によるコロイダル量子ドットの合成 4
1-3 本研究の目的 7
1-4 本論文の構成 7
第 2 章 ZnSe 量子ドットの生成相に及ぼす界面活性剤の効果 11
2-1 緒言 11
2-2 実験 12
2-2-1 試薬 12
2-2-2 ZnSe 量子ドットの合成 12
2-2-3 量子ドットの洗浄と質量測定 13
2-2-4 生成した ZnSe 量子ドットの個数および結晶成長速度の算出 13
2-2-5 ZnSe 量子ドットの評価 14
2-3 結果と考察 15
2-3-1 界面活性剤による生成相の変化の現象的理解 15
2-3-2 結晶相の変化の熱力学的な考察 25
2-3-3 原料前駆錯体の配位子としての作用による過飽和度の変化 26
2-4 結言 27
第 3 章　トリフェニルアルシンを砒素原料とした InAs 量子ドットの合成 ; 界面活性剤の探索 31
3-1 緒言 31
3-2 実験 32
3-2-1 試薬 32
3-2-2 InAs 量子ドットが生成するインジウム原料前駆錯体の探索 32
3-2-3 InAs 量子ドットのコロイド分散化を目指した界面活性剤の探索 33
3-2-4 オレイルアミンの濃度が InAs 量子ドットに及ぼす効果 33
3-2-5 コロイダル InAs 量子ドットの反応溶液からの抽出と洗浄 33
3-2-6 コロイダル InAs 量子ドットの評価 34
3-3 結果と考察 35
3-3-1 InAs 量子ドットが生成するインジウム原料前駆錯体の探索 35
3-3-2 InAs 量子ドットのコロイド分散化を目指したキャッピング剤の添加 37
3-3-3 コロイダル InAs ナノ結晶の光学特性 42
3-3-4 オレイルアミンの濃度が InAs ナノ結晶に及ぼす効果 43
..... 45

3-4 結言 45
第 4 章 オレイルアミンおよびトリオクチルホスフィンオキシドを界面活性剤とした InAs 量子ドットの反応過程 47
4-1 緒言 47
4-2 実験 47
4-2-1 ^{1}H-NMR 用の試料の作製および測定 47
4-2-2 FT-IR 用の試料の作製および測定 47
4-3 結果と考察 48
4-3-1 InAs ナノ結晶の生成過程におけるオレイルアミンの作用 48
4-3-2 トリフェニルアルシンの構造変化 51
4-3-3 オレイルアミンおよびトリオクチルホスフィンオキシドによる錯形成 52
4-4 結言 57
第 5 章 トリオクチルホスフィンを界面活性剤とした高品質なコロイダル InAs 量子ドットの合成 58
5-1 緒言 58
5-2 実験 58
5-2-1 試薬 58
5-2-2 コロイダル InAs 量子ドットの合成 58
5-2-3 コロイダル InAs 量子ドットの反応溶液からの抽出と洗浄 59
5-2-4 コロイダル InAs 量子ドットの評価 59
5-3 結果と考察 60
5-3-1 トリオクチルホスフィンの濃度が生成する InAs 量子ドットに及ぼす効果 60
5-3-2 反応時間による InAs 量子ドットのサイズ制御 66
5-4 結言 74
第 6 章 総括 77
謝辞 79
投稿論文のリスト 80
研究発表のリスト 81

第１章　序論

大きさ数ナノメートルから十数ナノメートルの半導体単結晶は半導体量子ドットと呼ばれ、量子閉じ込め効果によりバルク半導体にはない種々の特異な性質が発現する。近年、それらの特異な性質を次世代光電子素子へと応用する研究が活発に行われている。量子ドットの作製法の中でも、ソルボサーマル法の一種であるホットソープ法は、高品質なコロイダル量子ドットを多量に合成できるという特徴を有し、液晶ディスプレイ用の波長変換材料として用いられる量子ドットの量産技術として用いられている。本章では、はじめに量子ドットの特徴的な性質である量子サイズ効果とマルチエキシトン生成について概説し、続いて述べるホットソープ法の特徴と課題を踏まえ、本研究の目的と本論文の構成を述べる。

1-1 量子サイズ効果とマルチエキシトン生成

半導体中の電子や正孔は、エネルギーバンドと呼ばれる連続的なエネルギーを有する状態を占有する。電子・正孔はその de Broglie 波長程度の狭い結晶内に閉じ込められると、定在波が生じ、電子や正孔は離散的なエネルギーを有する量子準位を占有する。このような電子の閉じ込めが三次元的に生じている微細な半導体粒子は量子ドットと呼ばれる。量子準位のエネルギーは電子・正孔が閉じ込められる空間の大きさに依存し、狭い空間に閉じ込められるほど量子準位のエネルギーは増大する。量子準位のサイズ依存性は、以下の有効質量近似により表されることが多い。電子と正孔の有効質量を m_e^*, m_h^*として、結晶のサイズ（半径）を d、量子数を n とすると、電子および正孔のエネルギーの増加量は、それぞれ式(1-1)および式(1-2)のように表記される。

$$\Delta E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d^2} \qquad (1\text{-}1)$$

$$\Delta E_h = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d^2} \qquad (1\text{-}2)$$

量子ドットの光学ギャップはバルクの半導体のエネルギーバンドギャップに前記の ΔE_e, ΔE_h および電子・正孔のクーロン相互作用エネルギーを加えた式(1-3)で表される[1]。

$$E_g(dot) = E_g(bulk) + \Delta E_e + \Delta E_h - \frac{1.8e^2}{\varepsilon d} \qquad (1\text{-}3)$$

ただし、ε は誘電率を、e は電子の電荷を表す。(1-3)式は結晶のサイズが小さくなるに従って、量子ドットの光学ギャップが増大することを示しており、このような現象を量子サイズ効果と呼ぶ。Fig.1-1 に結晶サイズに応じた量子ドットの光学ギャップの変化を模式的に示す。光あるいは電気的に励起された電子と正孔の再結合エネルギーを光として取り出せれば、発光のエネルギーは(1-3)式に示されるように量子ドットの大きさに依存し、より小さな

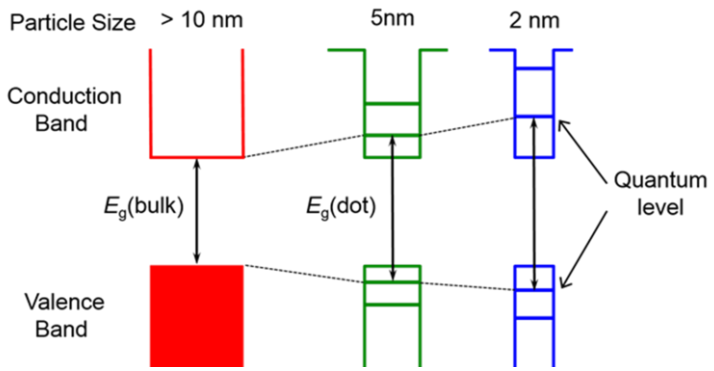

Fig.1-1 Schematic illustration of electronic structure of bulk semiconductor and quantumd dots.

量子ドットほど大きなエネルギー、すなわち短い波長の光を放出する。このような発光における量子サイズ効果を利用して、CdSe 量子ドットは LED の発する青色光を緑色、赤色へと変換する波長変換材料として既に実用化されている。

(1-3)式で表される量子サイズ効果は、電子・正孔の閉じ込められる空間の形状に依存((1-3)式は三次元の閉じ込めによる）するので、期待する物性を実現するには量子ドットのサイズと形状が揃っている必要がある。また、多くの化合物半導体には、閃亜鉛鉱型構造、ウルツ鉱型構造などの多形が存在し、電子・正孔の有効質量は物質固有の値であるので、量子サイズ効果の大きさは相にも依存する。すなわち、量子ドットの作製においては、形状とサイズおよび、狙う相を純度高く得る技術が必要とされる。

量子準位の形成は、高エネルギーの励起状態にある電子・正孔（ホットキャリア）の緩和過程において、次のようなバルク半導体とは異なる特徴的な過程をもたらす(Fig.1-2)。

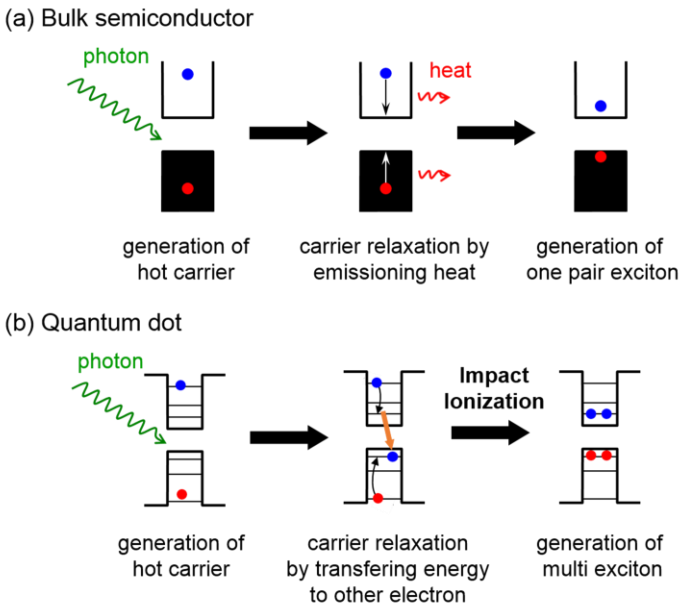

Fig.1-2 Schematic illustration of carrier relaxation of hot carrier in (a) bulk semiconductor and (b) quantumd dots.

バルク半導体では電子や正孔は連続的なエネルギーを有する状態を占有するため、ホットキャリアは過剰のエネルギーを熱（フォノン）放出して基底状態へと緩和し、1 対の電子・正孔対が生成する。一方、量子ドットでは量子準位間のエネルギーはフォノンのエネルギー（～30meV）の数倍であるためにフォノン放出による緩和が抑制される。さらに狭い領域内で電子や正孔が閉じ込められるので、強いクーロン相互作用がキャリア間には働く。これらの作用からホットエレクトロンは過剰のエネルギーを別の電子へとエネルギーへと輸送し、励起するため最終的には複数の電子・正孔対が生成する[2]。このように、量子ドットでは一つのフォトンから二つ以上の電子・正孔対（励起子；エキシトン）が生成するマルチエキシトン生成は、バルク半導体よりも高い効率で生じる。このマルチエキシトン生成を利用すればバルク半導体では熱放出によって失っていたエネルギーを量子ドットでは新たな電子・正孔対の生成に利用できる。従って、光励起によって量子ドット内に生成した電子・正孔対を電流として取り出すことができれば、電流の増大によってバルク半導体太陽電池のショックレーの理論限界効率を超える太陽電池を実現することができる[3]。2001 年に Nozik が量子ドットのマルチエキシトン生成による光電流の増大を応用した高効率太陽電池モデルを提唱して以来[4]、ナローバンドギャップ半導体を用いた量子ドット太陽電池の研究が盛んに行われている。マルチエキシトン生成が生じる励起光の閾値エネルギー$h\nu_{threshold}$は以下の式(1-4)によって表される[5]。

$$h\nu_{threshold} = E_{g(dot)}(2 + m_e^*/m_h^*) \qquad (1\text{-}4)$$

m_e^*, m_h^*は電子・正孔の有効質量である。Fig.1-3 に PbSe, CdSe, InAs 量子ドットのマルチエキシトン生成の量子効率の励起光のエネルギー依存性を、Table 1 に計算および実験から

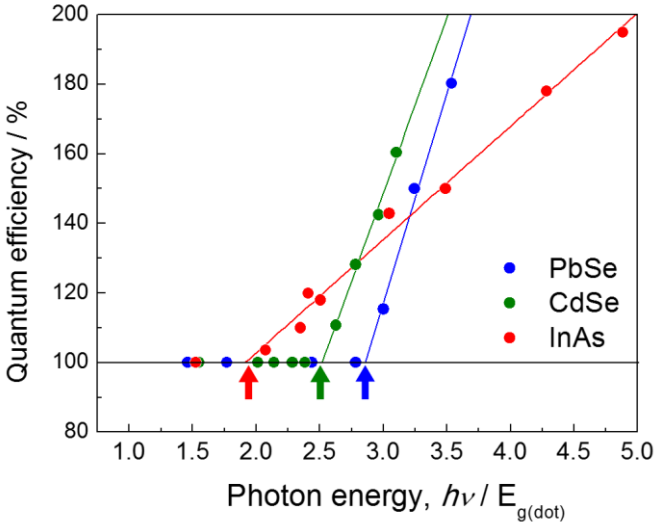

Fig.1-3 Quantum efficiency (number of excitons generated per absorbed photon) for PbSe in blue circle and line, for CdSe in green circle and line, for InAs in red circle and line.

Table 1 Effective masses ratio, calculated and experimentally observed photon energy thresholds for muliple exciton generation.

	m_e^*/m_h^*	$h\nu_{threthold}$	
		calculation	experiment
PbSe	0.87	2.87	2.9
CdSe	0.29	2.29	2.5
InAs	0.04	2.04	2.0

評価した閾値を示す[6,7]。計算と実験による閾値は良い一致をしており、InAs 量子ドットが最も低いエネルギーでマルチエキシトン生成が生じることがわかる。この結果はマルチエキシトン生成の閾値エネルギーの観点からは、InAs は PbSe など IV-VI 族半導体よりも優れており、太陽電池の光電変換材料に適した材料であることを示している。しかしながら、コロイダル量子ドットを用いた量子ドット太陽電池の研究では PbS あるいは PbSe 量子ドットを用いたものが主流であり、InAs 量子ドットを用いた研究は極めて少ない。このことは、後に詳述するようにコロイダル InAs 量子ドットを安全に合成できる、汎用性の高いプロセスが開発されていないことによる。

1-2 ホットソープ法によるコロイダル量子ドットの合成

量子ドットの作製方法には、数種類の半導体の薄膜で構成される量子井戸を電子線リソグラフィーで切り分けて作製するリソグラフ法[8]、分子線エピタキシー(MBE) [9]や有機金属気相成長法(MOCVD) [10]などの気相成長法による基板材料との格子不整合を利用した自己組織化法、界面活性剤を含む高温の有機溶媒中での化学反応を利用したソルボサーマル法の一種であるホットソープ法などがある。これらの中でもホットソープ法は、適切な原料を選択することであらゆる化合物半導体のコロイダル量子ドットが合成可能であり、1993 年に Murray ら[11]がこの方法により CdSe のコロイダル量子ドットを合成して以来、高品質量子ドットの合成方法として広く用いられている。

ホットソープ法に用いる原料溶液は、有機金属化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物などの金属元素成分原料、テルル、セレン、硫黄などの非金属元素成分原料、アミン、カルボン酸、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスホン酸などの界面活性剤が溶解したアルケン、アミン、エーテルなどの高沸点有機溶媒から成る。ホットソープ法における量子ドットの生成過程を、CdSe 量子ドットの合成反応[12]を例に Fig.1-4 に模式的に示す。トリオクチルホスフィン(TOP)にセレン(Se)を溶解し、酸化カドミウムをオレイン酸に溶解し、それぞれ室温で安定な原料前駆錯体を形成する。Se およびカドミウム(Cd)の原料溶液を混合後、300℃に保持したトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)に注入すると、Se および Cd の原料錯体間の反応が生じ(I：核の未発生期)、溶液中に溶解した CdSe 成分（CdSe モノマ

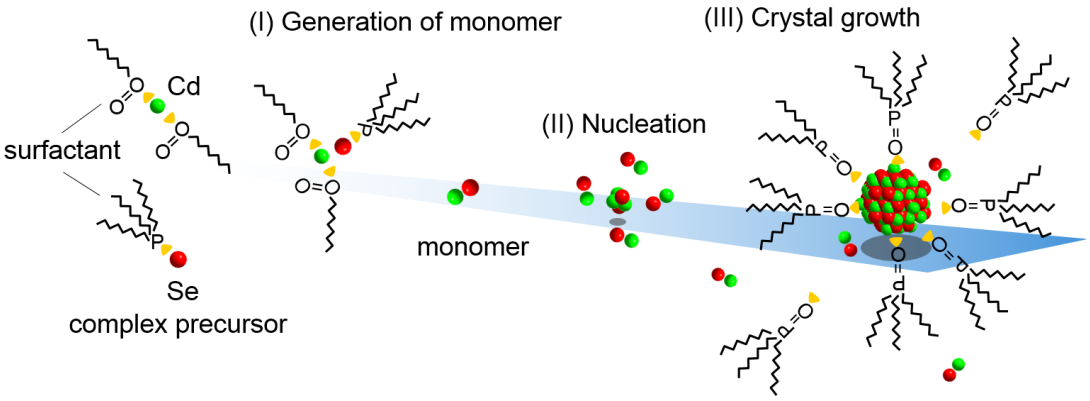

Fig.1-4 Schematic illustration of formation process of colloidal quantum dots by the hot-soap method.

ー）の濃度は急激に増大する。溶液中のモノマー濃度が臨界過飽和度を越えると CdSe の核が生じる(II：核生成期)。核生成後は反応溶液の過飽和度で決定される臨界核より大きな核のみ成長し、臨界核より小さい核は溶解するとともに、過飽和度に応じた速度で結晶が成長する(III：結晶成長期)。生成した結晶（量子ドット）の表面では、TOPO が化学吸着（キャッピング）し、量子ドットの凝集を抑制するとともに有機溶媒に対する高い親和性、すなわち高い分散性が達成される。量子ドットのキャッピングは、分散性の確保だけでなく、ナノ粒子であるがゆえに表面に多量に存在するダングリングボンドが作る準位（表面準位）の不活性化も担っている。表面準位は電子・正孔の非輻射再結合中心となるので、その存在は再結合発光効率の著しい低下や発光の消失の要因となる。キャッピングは、キャッピングする分子と量子ドット表面原子との間で電荷移動を伴う配位結合の生成であるため、この電荷移動により表面準位が不活性化され非輻射再結合中心としての作用が抑制される。Fig.1-4 では、TOP およびオレイン酸がそれぞれ Se および Cd の原料錯体の配位子として、TOPO が表面キャッピング剤として作用しているが、いずれも配位結合の生成がその作用であり、それら界面活性剤分子の作用は場合によっては競合や入れ替わる。すなわち、界面活性剤の金属および非金属成分の前駆錯体の配位子としての作用と、キャッピング剤としての作用の 2 つの作用は、特に複数種の界面活性剤を含む原料溶液を使用した合成において、必ずしも明確にされていない。

前節で、量子ドットの作製においては形状、サイズおよび生成相を制御できる技術が求められることを述べた。しかし、ホットソープ法による合成では、反応温度[13,14]、原料の種類[15]、界面活性剤の種類[16-30]やそれらの濃度[31-37]によって、生成する量子ドットの結晶相や形状がしばしば変化する。特に界面活性剤の種による量子ドットの結晶相や形状の変化は著しく、反応の供する溶液を設計する上で重要なファクターとなっている。さきに述べたように、界面活性剤には原料前駆錯体の配位子としての作用と量子ドット表面のキャッピング剤としての作用との 2 つがあり、量子ドットの結晶相や形状の変化の要因はそれぞれの

観点から以下のように考察されている。生成相の変化について、原料前駆錯体の配位子として作用する場合、結晶成長期の過飽和度は半導体原料成分と配位子との結合の強さや、前駆錯体間の反応性により決定される。従って、過飽和度すなわち結晶成長速度は配位子の種類に依存する。結晶成長速度の大小は、結晶成長が熱力学支配または動力学（速度論）支配のいずれで進行するかを決定するため、生成相は配位子の種に依存するという理解が主流となっている [16-21]。キャッピング剤としての作用においては、新たな原子の体積にはキャッピング剤の脱離が必要であるため、その化学吸着の強さに結晶成長速度が依存するという理解や[24,25]、化学吸着により結晶相に依存した表面エネルギーの安定化の程度が生成相を決定するという解釈[22,23]が主流である。一方、形状の変化については、従来の報告のほとんどが、特定の結晶面に対して強い化学吸着が生じ、その面の成長速度を極端に低下させることで、特定の結晶面が優先的に成長し形状が決定されるという機構で説明されている[29]。生成相の変化について、配位子の立体化学的な大きさ（嵩高さ）により、前駆錯体の結晶表面へ近づき方が変わり、それにより析出する結晶相が決定されるという提案もあるものの[21]、生成相や形状変化に関するこれまでの報告のほとんどが、結晶成長速度とそれが決定する熱力学支配または動力学（速度論）支配で進行する結晶成長による解釈を採用している。しかしながら、実際に結晶成長速度を観測したうえで議論を展開している研究は非常に少なく、全てのケースにおいてそのような解釈が正しいか否かについて疑問が残されている。

ホットソープ法によるコロイダル量子ドットの合成は、Murray らによりこの方法が開発された当初から、II-VI 族化合物半導体を中心に研究されてきた。その主な理由は硫黄、セレン、テルルなどの VI 族元素については、オクタデセンや各種のホスフィンやアミンなどの界面活性剤を配位子とした良好な原料前駆錯体が知られていることによる。一方で、燐、砒素、アンチモンなどの V 族元素の汎用的な原料前駆錯体は開発されていないため、III-V 族化合物半導体、特に砒素化合物の毒性が懸念される砒化物半導体のコロイダル量子ドットの合成や応用研究はあまり活発化してない。GaAs や InAs など砒化物の量子ドットは、1996 年に Alivisatos ら[38]により開発されたトリストリメチルシリルアルシン($As(Si(CH_3)_3)_3$; $As(TMS)_3$)を砒素原料とした合成プロセスが現在でも用いられている [39-42]。砒素原料の $As(TMS)_3$ は発火性があり、大気中の水分と反応すると強い毒性と爆発性のあるアルシン(AsH_3)を発生する[43]。前節で、InAs 量子ドットはショックレー限界を効率が期待される量子ドット太陽電池に適した材料であることを述べた。にもかかわらず、量子ドット太陽電池の研究が PbS や PbSe など VI 族元素の化合物を中心に展開されているのは、このように安全で汎用性の高い砒素原料とその前駆錯体が開発されていないことが主な原因となっている。取り扱いが容易な砒素原料と、コロイダル InAs 量子ドットの合成に適した原料前駆錯体を形成する界面活性剤の探索・開発が、InAs 量子ドット太陽電池の研究開発には必須となっている。

1-3 本研究の目的

コロイダル量子ドットが登場してから今日まで合成技術は向上し、実用化されるまで高品質なものが得られている。しかしながら、界面活性剤が生成する結晶に及ぼす作用に関しては配位子またはキャッピング剤としての結合の強さに依存した結晶成長速度によって定性的に理解されているが、それらの議論では結晶成長段階に限った話であり核生成段階における結晶相の決定機構に関する議論はほとんどなく未だ不明な部分が多い。また、界面活性剤の作用に関する研究の対象はほとんどⅡ-Ⅵ族化合物半導体の量子ドットである。Ⅴ族元素の原料の取扱いにくさから避けられてきたⅢ-Ⅴ族化合物半導体においても界面活性剤の作用に関して理解が深まれば、コロイダル量子ドットの応用範囲は著しく広くなる。

以上のことを背景として次のことを目的として研究を行った。

(1) ホットソープ法において化合物半導体の量子ドットを合成する上で重要となる界面活性剤が生成する量子ドットの結晶相に及ぼす効果について、閃亜鉛鉱相とウルツ鉱相を有する ZnSe 量子ドットを例に明らかにする。

(2) 取扱いが容易な砒素原料を用いて InAs 量子ドットが生成する界面活性剤およびコロイド分散する界面活性剤を探索する。

(3) 得られたコロイダル InAs 量子ドットにおいて、界面活性剤の種類や濃度によって形状を制御し高品質な InAs 量子ドットを合成する。

1-4 本論文の構成

本論文は第 1 章から第 6 章までで構成されている。

第 1 章では、量子ドットに特徴的な量子サイズ効果とマルチエキシトン生成、および高品質なコロイダル量子ドットの合成方法であるホットソープ法について概説するとともに、ホットソープ法における界面活性剤の作用に関する本研究以前における知見と課題を整理し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、閃亜鉛鉱型およびウルツ鉱型のコロイダル ZnSe 量子ドットを、界面活性剤にオレイルアミンおよびオレイン酸をそれぞれ用いることで合成し、得られた量子ドットの個数とサイズの変化を調べ、ZnSe 量子ドットの生成過程における核生成と結晶成長を定量的に研究した。いずれの相が生成する場合も結晶成長速度には有意な違いがないことを示し、この反応では結晶成長速度が相の決定に関わらないことを明らかにした。生成した各相の量子ドットの個数と生成開始直後の量子ドットのサイズから、核生成段階での過飽和度に違いがあることを見出し、核生成段階の過飽和度により生成相が決定されるという新しい相の決定機構を提案し、その合理性を熱力学的な考察から支持した。核生成段階の過飽和度の違いを原料前駆錯体の反応性の違いにより考察し、ホットソープ法における界面活性剤のもつ原料錯体の配位子としての作用の重要性を提唱した。

第 3 章では、大気中で取り扱え、毒性の比較的小さい砒素原料としてトリフェニルアルシンに注目し、コロイダル InAs 量子ドットを生成する、インジウムの原料前駆錯体の配位子、およびコロイド分散を達成できるキャッピング剤など界面活性剤を探索した。オクタデセンに溶解したトリフェニルアルシンを砒素原料錯体に、オレイルアミンの配位した臭化インジウムをインジウム原料前駆錯体に用い、トリオクチルホスフィンオキシドをキャッピング剤とする、コロイダル InAs ナノ結晶の新規合成法を見出した。この方法では球状、ロッド状、ピラミッド状など種々の形状の InAs ナノ結晶が生成し、そのサイズも 5～30nm と幅広い分布となったことを、原料前駆錯体の反応性が小さく核生成時の過飽和度が低いことにより説明した。

第 4 章では、第 3 章で見出したコロイダル InAs ナノ結晶の合成反応過程を、^{1}H-NMR スペクトルと FT-IR スペクトルから研究し、形が揃いサイズの分布が狭いコロイダル InAs 量子ドットの合成方法を検討した。InAs が生成開始するまでの期間に、インジウム原料にはオレイルアミンだけでなくトリオクチルホスフィンオキシドが配位した前駆錯体を形成していることを明らかにし、HSAB 則に基づきトリオクチルホスフィンを界面活性剤とすることで、形状が揃いサイズが均一なコロイダル InAs 量子ドットが得られることを提案した。

第 5 章では、第 4 章で提案した方法により、コロイダル InAs 量子ドットの合成を検討し、トリオクチルホスフィンの濃度の最適化により球状でサイズが均一なコロイダル InAs 量子ドットの合成方法を開発した。開発された方法では、球状の量子ドットが得られ反応時間により平均サイズを 3.3~5.5nm の間で制御でき、かつ、それらは欠陥準位を介した電子・正孔の再結合ではあるものの蛍光発光を呈し、光学的性質の見地からも高品質な量子ドットであることが示された。

第 6 章では、ホットソープ法によるコロイダル量子ドットの合成において、原料前駆錯体の配位子として、および量子ドットのキャッピング剤として働く界面活性剤の作用の積極的な活用により、形状や大きさの均一性が高く光学的性質の優れたコロイダル量子ドットの合成が可能であることを述べ、本研究を総括した。

参考文献

[1] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403–4409

[2] D. J. Binks, Phys. *Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12693–12704

[3] M. C. Beard and R. J. Ellingson, *Laser & Photon. Rev.*, 2008, **2**, 377–399

[4] A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2001, **52**, 193–231

[5] Y. Takeda and T. Motohiro, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 1399–1405

[6] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3469–3476

[7] R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 253102

[8] J. N. Randall1, M. A. Reed, T. M. Moore, R. J. Matyi, and J. W. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B,* 1988, **6**, 302–305

[9] T. Sugaya, S. Furue, H. Komaki, T. Amano, M. Mori, K. Komori, S. Niki, O. Numakami, and Y. Okano, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 183104

[10] K. Tanabe, D. Guimard, D. Bordel, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**, 193905

[11] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.,* 1993, **115**, 8706–8715

[12] H. Liu, J. S. Owen, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 305–312

[13] L. Liu, Z. Zhuang, T. Xie, Y. G. Wang, J. Li, Q. Peng, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16423–16429

[14] W. Lou, M. Chen, X. Wang, and W. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9658–9663

[15] D. Pan, L. An, Z. Sun, W. Hou, Y. Yang, Z. Yang, and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5620–5621

[16] W. W. Yu, Y. A. Wang, and X. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4300–4308

[17] Y. Li, X. Li, C. Yang, and Y. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16002–16011

[18] A. B. Panda, S. Acharya, S. Efrima, and Y. Golan, *Langmuir*, 2007, **23**, 765–770

[19] J. W. Cho, H. S. Kim, Y. J. Kim, S. Y. Jang, and J. Park, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5600–5609

[20] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, and S. O.-Y.-Matsuo, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2607–2613

[21] Y.-H. Kim, Y.-W. Jun, B.-H. Jun, S.-M. Lee, and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13656–13657

[22] J. Huang, M. V. Kovalenko, and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15866–15868

[23] A. Nag, A. Hazarika, K. V. Shanavas, S.M. Sharma, I. Dasgupta, and D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 706–712

[24] B. Mahler, N. Lequeux, and B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 953–959

[25] N. A.-Salim, A. G. Young, R. D. Tilley, A. J. McQuillan, and J. Xia, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5185–5193
[26] T. Morris and T. Zubkov, *Colloids Surf., A*, 2014, **443**, 439–449
[27] S. Asokan, K. M. Krueger, V. L. Colvin, and M. S. Wong, *Small,* 2007, **3**, 1164–1169
[28] L. Xi and Y. M. Lam, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3710–3718
[29] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Sche, and A. P.Alivisatos, *Nat. Mater.*, **2**, 382–385
[30] J. Park, B. Koo,K. Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8433–8440
[31] Y. Liu, Y. Tang, Y. Ning, M. Li, H. Zhang, and B. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4451–4458
[32] P. Christian and P. O-Brien, *Chem. Commun.*, 2005, 2817–2819
[33] M. Yarema, and M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1788−1792
[34] Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, and D. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9448–9451
[35] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6712–6715
[36] P. D. Cozzoli, L. Manna, M. L. Curri, S. Kudera, C. Giannini, M. Striccoli, and A. Agostiano, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1296–1306
[37] X. Peng, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 459–463
[38] A. A.Guzelian, U. Banin, A.V. Kadavanich, X.Peng, A.P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 1432–1434
[39] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5343–5344
[40] U. Banin, J. C. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Superlattices Microstruct.*, 1997, **22**, 559–568
[41] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1027–1030
[42] D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5782–5790
[43] H. Bürger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 451–457

第 2 章 ZnSe 量子ドットの生成相に及ぼす界面活性剤の効果

2-1 緒言

化合物半導体のほとんどは閃亜鉛鉱型およびウルツ鉱型、3 元系化合物半導体まで含めるとカルコパイライト型の結晶構造を有する多形である。ホットソープ法によって生成するコロイダル量子ドットの結晶相は反応温度[1,2]、半導体原料成分の種類や濃度[3-5]、界面活性剤の種類や濃度に依存することがしばしば報告されている[6-18]。特に界面活性剤による結晶相の変化は数多く報告されている。量子サイズ効果やマルチエキシトン生成は相固有の有効質量や誘電率に依存するので[17,19-20]、所望の特性を発現する量子ドットを得るためには界面活性剤の作用を理解し狙いの相を純度高く得ることが重要である。界面活性剤には原料前駆錯体の配位子としての作用と量子ドット表面のキャッピング剤としての作用との 2 つある。一般的には結晶相の変化はこれら 2 つの作用に依存する結晶成長速度の大小によって、結晶成長が熱力学支配または動力学（速度論）支配のいずれかで進行するかで決定すると理解されている。原料前駆錯体の配位子としての作用においては結晶成長速度は結晶成長期の過飽和度に依存するので半導体原料成分との結合の強さが起因とされる[2,7-9]。キャッピング剤としての作用においては新たな原子の堆積にはキャッピング剤の脱離が必要であるため量子ドットの表面原子との結合の強さが起因とされる[13,14]。結晶相の変化の解釈は他にもいくつか提案されている。Kim らは配位子として作用するアミンの立体化学的な嵩高さによりモノマーの結晶表面への近づき方が変わり、それにより析出する結晶相が決定されると提案した[11]。しかしながら Kim らは 1 級または 3 級のアミンと立体化学効果に大きな違いがある配位子を用いているが、1 級のカルボン酸を用いても炭素鎖長によって結晶相が変化することが報告されており立体化学効果では結晶祖の変化を説明することができない[21]。キャッピング剤の結合力が結晶相に依存するため表面エネルギーの安定化の度合いが生成相を決定するという解釈もあるが[15-18]、あるキャッピング剤を用いれば生成する結晶相は決定されるというわけではなく実際には反応溶液の組成や反応条件によって異なる。以上から結晶相の変化に関する議論はほとんどが結晶成長速度に決定される熱力学支配または動力学支配で結晶成長が進行するかという機構によって説明されている。実際に結晶の核生成後に原料前駆錯体を追加して添加することで結晶成長期の過飽和度が高い条件下では準安定相が生成することが報告されている[5]。しかしながら、結晶成長速度を定量的に評価した上で議論している研究は非常に少なく、界面活性剤による結晶相の変化において結晶成長速度が要因であるかは疑問である。

本章では ZnSe 量子ドットの生成過程における界面活性剤が結晶相に及ぼす効果を研究した。ZnSe は 1411℃を相転移温度として低温域で閃亜鉛鉱相を、高温域でウルツ鉱を有するが[22]、220℃以下でも界面活性剤の種類によってはウルツ鉱相が生成することが報告されている[8]。亜鉛の原料前駆錯体を形成する界面活性剤としてオレイルアミンおよびオレイン酸を用いてそれぞれ閃亜鉛鉱相およびウルツ鉱相の ZnSe 量子ドットを合成した。それぞれの結晶相が生成する ZnSe 量子ドットの生成過程において結晶の個数、生成開始直後のサイ

ズや結晶成長速度を定量的に評価した。これらの結果から現象的に結晶相の決定機構を理解し、その合理性を熱力学的な観点から考察した。

2-2 実験

2-2-1 試薬

本実験で使用した試薬を以下に示す。

無水酢酸亜鉛(99.99%, Aldrich)、セレン粉末(99.99%, Aldrich)、1-オクタデセン(ODE, >90%, 東京化成)、オレイルアミン(OLA, 70%, Aldrich)、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP, ≥90.0%, 東京化成)、オレイン酸(OAc, >90%, Aldrich)、n-ヘキサン(≥99%、Aldrich)、エタノール（≥99.5%、Sigma Aldrich Japan）、メタノール(≥99.8%、Sigma Aldrich Japan)、トリオクチルアミン(98%, Aldrich)を使用した。OLA は減圧蒸留により精製して使用した。試薬の秤量と混合はすべて窒素ガスを満たしたグローブボックス内で行った。

2-2-2 ZnSe 量子ドットの合成

Zn 原料前駆錯体の配位子としてオレイルアミンまたはオレイン酸を用いる場合は ZnSe 原料溶液は以下のように作製した。

無水酢酸亜鉛(18.3mg, 0.1mmol) をねじ口バイアルに秤量し、オレイルアミン(330μl, 1.0mmol)またはオレイン酸(320μl, 1.0mmol)と ODE (3.5ml) を加えた。オレイルアミンを用いた場合はシェーカーによって 60℃で 30 分振とうし無水酢酸亜鉛を溶解し、オレイン酸を用いた場合は 180℃に加熱したオイルバスにアルゴンガスをバブリングしながらねじ口バイアルを 30 分間浸漬して溶解し、Zn 原料溶液とした。Se 原料溶液はセレン粉末(63.2mg, 0.8mmol) をねじ口バイアルに秤量し、トリオクチルホスフィン(2.0ml, 4.48mmol)を加え、チューブミキサーによってセレン粉末が溶解するまで室温で約 5 分撹拌し調整した。Zn 原料溶液が入ったねじ口バイアルに Se 原料溶液(1.5ml)を加えて、チューブミキサーによって撹拌し ZnSe 原料溶液とした。

Zn 原料前駆錯体の配位子としてオレイン酸を用いて、オレイルアミンを添加する場合は ZnSe 原料溶液は以下のように作製した。

無水酢酸亜鉛(18.3mg, 0.1mmol) をねじ口バイアルに秤量し、オレイン酸(320μL, 1.0mmol)、ODE (2.85ml) を加えた。Se 原料溶液はセレン粉末(63.2mg, 0.8mmol) をねじ口バイアルに秤量し、トリオクチルホスフィン(2.0ml, 4.48mmol)を加え、チューブミキサーによってセレン粉末が溶解するまで室温で約 5 分撹拌し調整した。Zn 原料溶液が入ったねじ口バイアルに Se 原料溶液(1.5ml)とオレイルアミン(330μL, 1.0mmol)を加えて、チューブミキサーによって撹拌し ZnSe 原料溶液とした。

ZnSe 量子ドットの合成は以下のように行った。ZnSe 原料溶液が入ったねじ口バイアル内をアルゴンガスでバブリングしながら 280℃に加熱保持したオイルバスに 1～15 分間浸漬して反応した。オレイルアミンを添加する場合は添加後 10 分以内に合成を開始した。

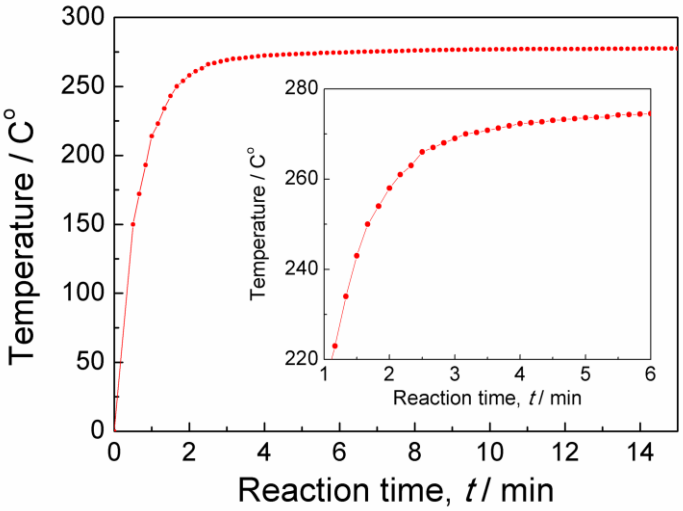

Fig.2-1 Time evolution of reaction solution temperature. The inset is a magnified plot in the time range from 1 to 6 min. The time zero is the time when glass vial was placed in the oil-bath maintained at 280 °C.

Fig.2-1 にバイアルをオイルバスに浸漬後の反応溶液の温度変化を示す。所定の時間反応後にオイルバスから素早く取り出し空冷し、反応を終了した。

2-2-3 量子ドットの洗浄と質量測定

反応溶液をヘキサン 1.5mL で希釈した。エタノールを反応溶液が濁るまで添加し ZnSe 量子ドットを凝集させ、遠心分離によって沈殿物として量子ドットを回収した。量子ドットをトリオクチルアミン 1mL に再分散した。エタノールを分散液が濁るまで添加して量子ドットを凝集させ、遠心分離によって量子ドットを回収して残った溶媒を除去した。ヘキサン 1mL に量子ドットを再分散し、メタノールを 3mL 添加して量子ドットを凝集させ遠心分離によって量子ドットを回収した。この作業を量子ドットがヘキサンに再分散しなくなるまで繰り返し、量子ドット表面に吸着した界面活性剤を除去した。真空デシケーター内で室温で真空引きを行い残ったヘキサンやメタノールを除去した。

質量測定は量子ドットの洗浄に使用する試験管の重量を予め測定しておき、量子ドットを洗浄・乾燥後の試験管との重量の差を量子ドットの重量とした。

2-2-4 生成した ZnSe 量子ドットの個数および結晶成長速度の算出

生成した量子ドットの個数と結晶成長速度は以下のように算出した。

量子ドットを球状と仮定し、1 粒子の体積($V_{particle}$ / cm^3)を量子ドットの直径(d / nm)から次の(1)式により算出する。

$$V_{particle}(cm^3) = \frac{4}{3}\pi[d(t)/2\times10^{-7}]^3 \qquad (1)$$

量子ドット 1 粒子の体積と ZnSe の密度(D; 5.27g cm^{-3})から次の(2)式により 1 粒子の質量(m / g)を算出した。

$$m\ (g) = V_{particle} \times D \qquad (2)$$

全体の量子ドットの質量(M / g)と 1 粒子の質量(m / g)から、次の(3)式により量子ドットの個数を算出した。

$$N = \frac{M}{m} \qquad (3)$$

反応時間(t / min)と量子ドットの半径(r / nm)のプロットを $y=y_0+A_1\exp(-x/t_1)+A_2\exp(-x/t_2)$ $A_3\exp(-x/t_3)$の指数関数でフィッティングしその時間微分(dr/dt)を成長速度とした。

2-2-5 ZnSe 量子ドットの評価

XRD 測定用の試料は 2-2-3 節で記述した方法によって用意した。XRD 測定には回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを付属した X 線回折装置(RINT2500, リガク)を使用した。X 線は加速電圧 40kV、電流 375mA（15kW）で発生した Cu-K_α 線を使用した。試料は無反射石英板にのせて測定を行った。

得られた量子ドットの平均サイズは回折ピークの半値幅から式(1)に示す Scherrer の式を用いて評価した[23]。λ は Cu-K_α 線の波長 1.5418Å で、B は回折ピークのラジアンで表した半値幅、θ は回折角、シェラー定数には球状粒子に適用される 1.2 を使用した。

$$d = \frac{1.2\lambda}{B\cos\theta} \qquad (1)$$

透過電子顕微鏡測定用の試料は以下のように作製した。反応溶液をヘキサンで希釈後にエタノールを反応溶液が濁るまで添加し量子ドットを凝集させた。遠心分離によって沈殿物として量子ドットを回収し、トルエンを添加し再分散した。トルエンに分散したコロイド溶液を高分解能観察用のカーボン支持膜付 Cu グリッド(EM Japan, 200mesh)に滴下した。室温で一晩真空乾燥を行って透過電子顕微鏡(TEM)測定用の試料とした。TEM(JEM-2000, 日本電子)を加速電圧 200kV で使用し 10～20 万倍の倍率で量子ドットを観察した。

光吸収スペクトル測定用の試料は反応溶液をクロロホルムで希釈して調整した。光学測定には光路長 10mm の無蛍光の角型石英セルを用いた。紫外・可視光吸収スペクトルは積分球を有するダブルビーム光方式の分光光度計（U4000, 日立製作所）により測定した。

2-3 結果と考察

2-3-1 界面活性剤による生成相の変化の現象的理解

界面活性剤にオレイルアミンを用いると加熱開始から約 1 分 50 秒後（反応溶液の温度は 255℃）に透明なまま黄蛍光色に着色を開始し、オレイン酸を用いると約 5 分 20 秒後（反応溶液の温度は 275℃）に着色開始した。後述の XRD と光吸収スペクトルの結果から明らかとなったように黄蛍光色への着色開始は ZnSe 量子ドットの生成開始に対応する。界面活性剤にオレイルアミンまたはオレイン酸を用いて合成した ZnSe 量子ドットの XRD パターンをそれぞれ Fig.2-2(a)と(b)に示す。界面活性剤にオレイルアミンを用いるといずれの反応時間においても ZnSe の ZB 型の回折パターンと一致し、ZB 相の ZnSe が得られた。界面活性剤にオレイン酸を用いるといずれの反応時間においても 2θ が約 26°, 29°に WZ 型の(100)面と(101)面の回折ピークに相当する肩が観察された。また、2θ が約 49°に WZ 型の(103)面の回折ピークに相当する明瞭なピークが観察され、WZ 相の ZnSe が得られた。(100), (101), (103)面の回折ピークの強度が他の回折ピークよりも弱く、(102)面の回折ピークは現

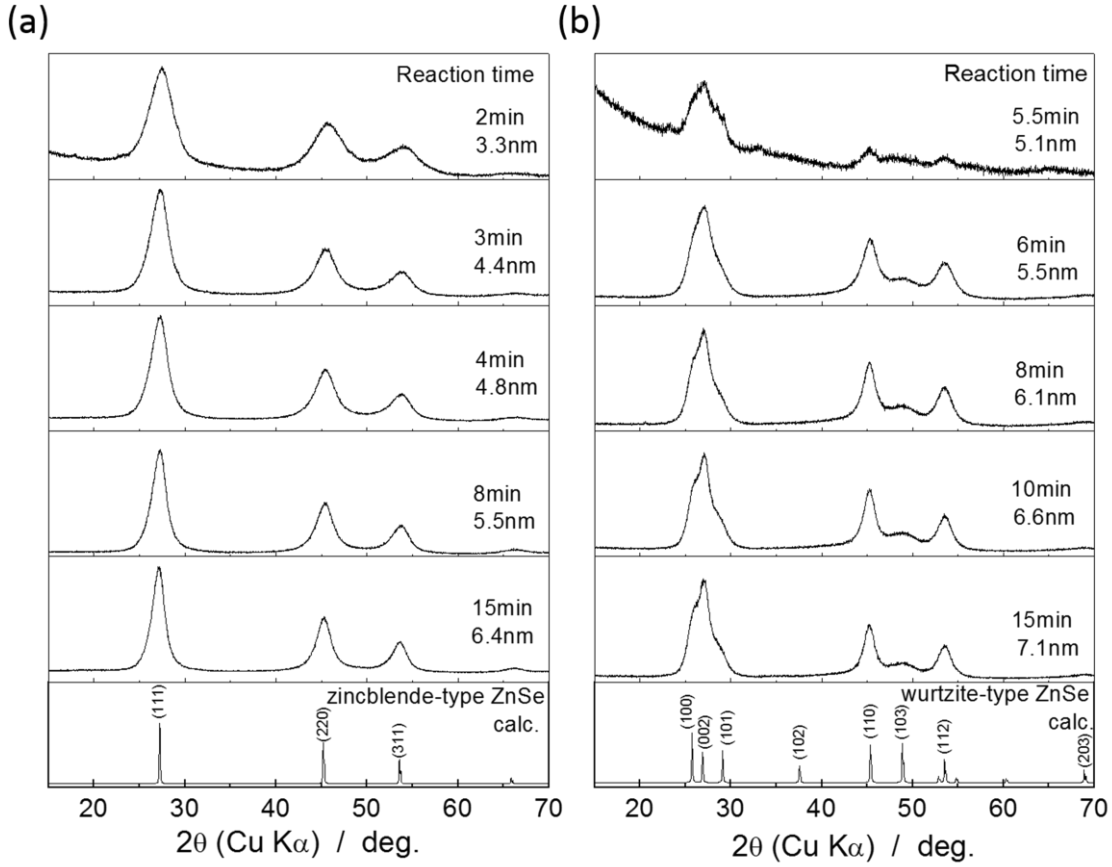

Fig.2-2 Powder XRD patterns of ZnSe quantum dots obtained from reaction solutions with (a) oleylamine and (b) oleic acid as the ligand of the zinc complex precursor.

れなかった。このような回折パターンは ZB 型構造と WZ 型構造の多形を有するⅡ-Ⅵ族化合物半導体の量子ドットで数多く報告され[17,24-27]、一般的には Fig.2-3 に示すように WZ 型の<001>軸方向の・・ABABA・・という積層に・・・ABABABCBABA・・のように一部 ZB 型の積層が含まれる積層欠陥により説明されている。このような<001>軸方向の積層欠陥の存在は後述の TEM 像においても観察されている。生成した ZB 相と WZ 相の ZnSe の回折ピークはいずれも結晶がナノサイズであることにより、回折ピークがブロードであった。回折ピークの半値幅からシェラーの式を用いて評価した ZnSe 量子ドットの平均サイズの時間変化を Fig.2-4(a)に示す。ZB 相と WZ 相の量子ドットのサイズは反応時間とともに増大した。Fig.2-4(b)に生成した量子ドットの質量の時間変化を示す。生成した量子ドットの質量は反応時間とともに増大し、Fig.2-4(a)で示された結晶サイズの増大は反応溶液中からモノマーが結晶へ析出・堆積することによって進行したもので融合によるものではないことを示している。Fig.2-5 および Fig.2-6 にそれぞれ ZB 相、WZ 相の ZnSe 量子ドットの TEM 像およびサイズ分布を示す。量子ドットはわずかに球が伸びた形状であり、いずれの反応時間でもアスペクト比はほぼ一定で ZB 相では 1.15、WZ 相では 1.22 であった（Table

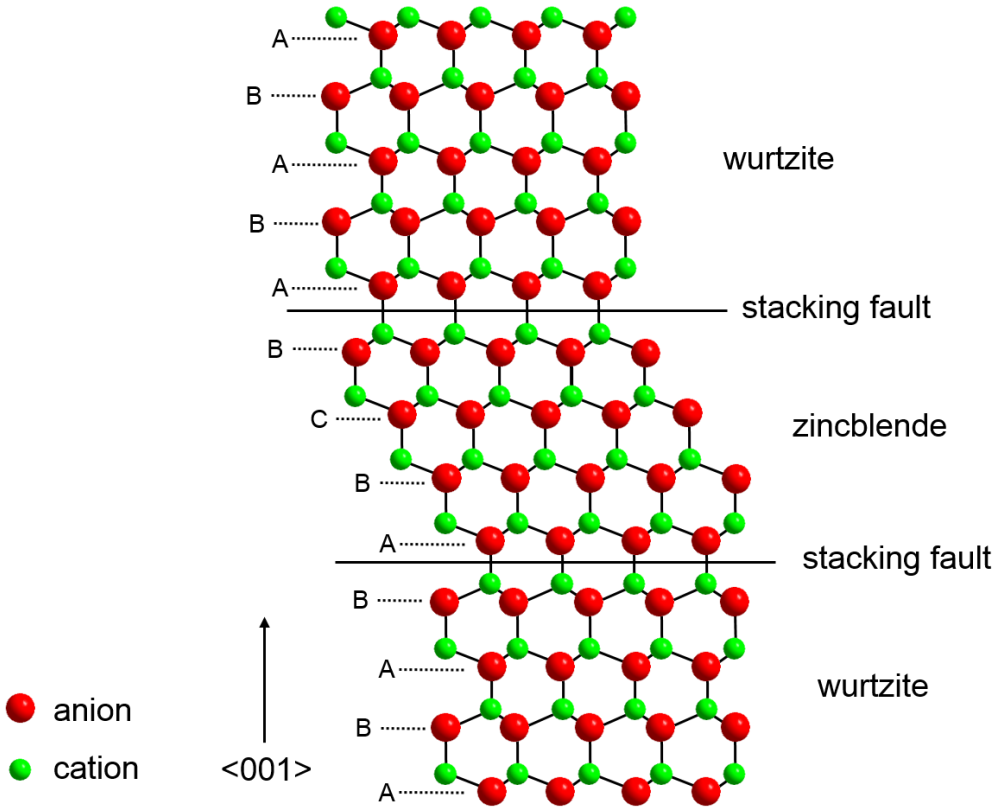

Fig.2-3 Schematic illustration of the wurtzite and zincblende structures. Wurtzite has ABAB stacking, while zincblende has ABCABC stacking. The two structures are related by a stacking fault.

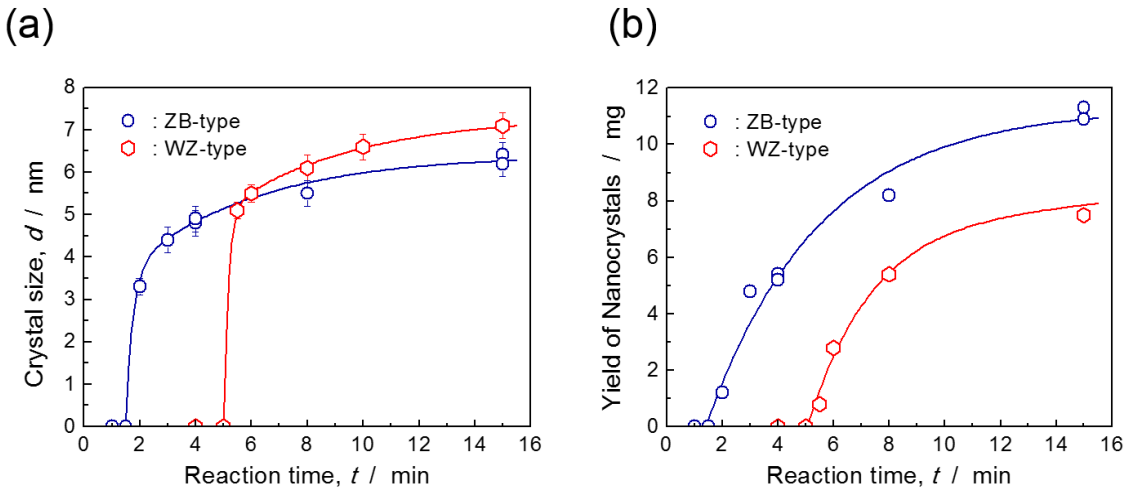

Fig.2-4 Time evolution of (a) crystal size evaluated from XRD broadening and (b) yield of quantumd dots of ZB-type and WZ-type. The time zero is the time when the glass vial was placed in the oil-bath maintained at 280 °C.

1)。アスペクト比は反応時間によってほとんど変化はなかったので、量子ドットの成長は異方的ではなく、等方的であるといえる。ZB 相の量子ドットでは ZB 型 ZnSe の(111)面に相当する格子縞が観察され、TEM 像においても ZB 相の結晶であることが確認された (Fig.2-5(a(inset))。WZ 相の量子ドットでは WZ 型 ZnSe の(002)面(d=3.25 Å)に相当する格子縞が観察された Fig.2-6(a(inset))。また、(002)面の格子縞と交差した格子縞の方向が異なる領域が観察され、XRD パターンから推察したように<001>軸方向の積層欠陥の存在を支持している。TEM 像から見積もった長軸と短軸から結晶を回転楕円体として計算した 1 粒子の体積と、長軸と短軸の平均を直径とした球の体積は 10%ほどしか違いはなかった(Table 1)。また、XRD および TEM から求めた直径を用いて結晶を球として算出した 1 粒子の体積の差は差が最大でも 20%ほどであった(Table 2)。これらの結果から結晶の個数や成長速度の算出には結晶を球と仮定して XRD から求めた直径を用いた。Fig.2-7 に ZB 相および WZ 相のそれぞれの反応系の各反応時間における ZnSe 量子ドットの個数を示す。生成した量子ドットの個数は ZB 相では 1.7×10^{16} 個, WZ 相では 7.4×10^{15} 個であり、生成した量子ドットの個数は WZ 相よりも ZB 相が生成する場合の方が多く、いずれも反応時間に依らず一定であった。この結果から ZB 相および WZ 相のいずれの量子ドットの生成過程においても結晶の個数は核生成段階で決定し、結晶成長段階では既存の核が溶液からのモノマーの析出・堆積によって成長し新たな核生成や結晶の溶解、融合が生じてないことが明らかとなった[3,28]。

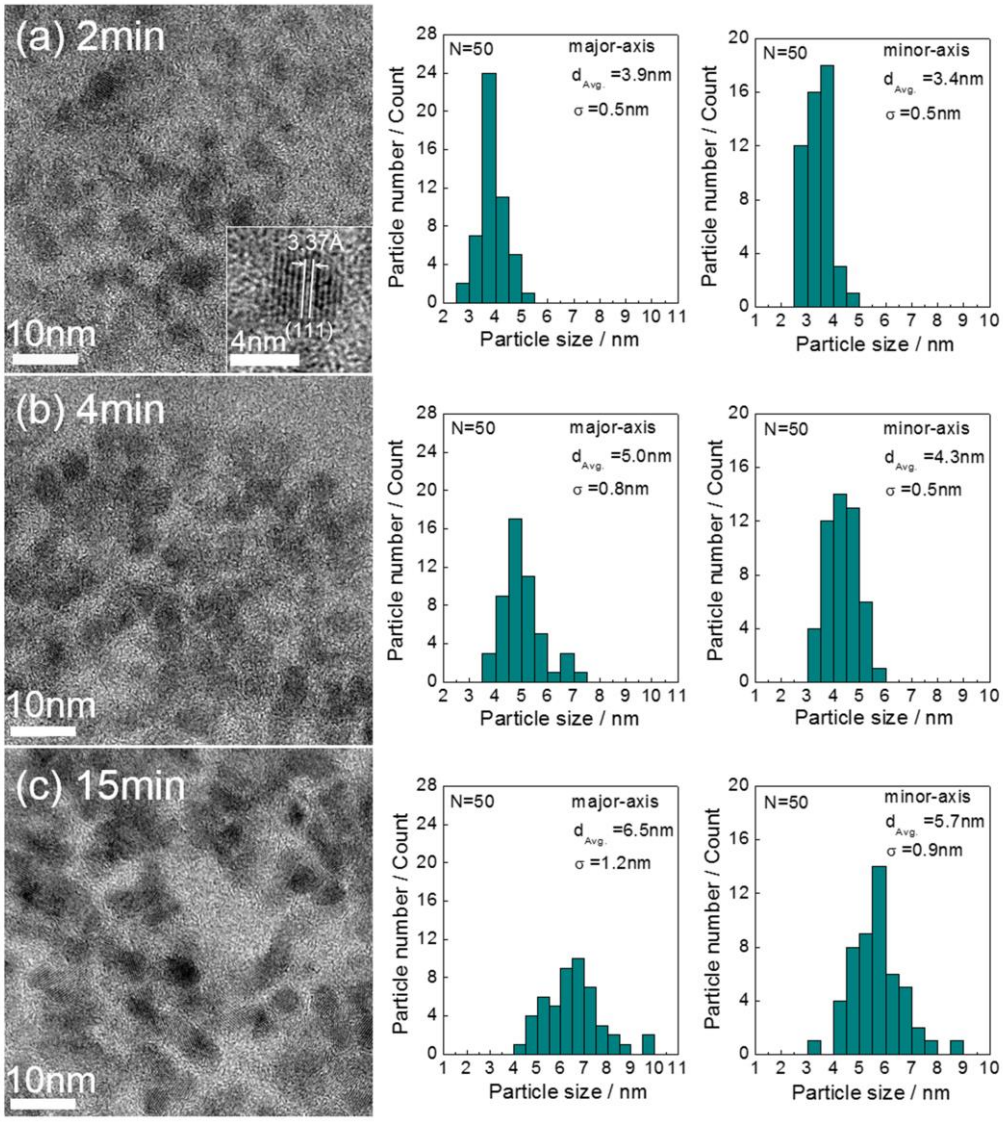

Fig.2-5 The HRTEM images and the size distribution of the ZB-type ZnSe quantum dots. The reaction times of the quantum dots are (a) 2 min., (b) 4 min. and (c) 15 min.

Table1 The aspect ratio of ellipsoid and the volume ratio of ellipsoid to sphere using major axis and minor axis or diameter.

Phase	Reaction time / min	Ellipsoid			Sphere	Volume ratio
		Major axis / nm	Minor axis / nm	Aspect ratio	Diameter / nm	$V_{ellipsoid}$ / V_{sphere}
zincblende	2	3.9	3.4	1.15	3.6	0.93
	4	5.0	4.3	1.16	4.6	0.92
	15	6.5	5.7	1.15	6.1	0.93
wurtzite	5.5	5.2	4.3	1.21	4.8	0.90
	8	6.4	5.2	1.24	5.8	0.88
	15	7.6	6.2	1.22	6.9	0.89

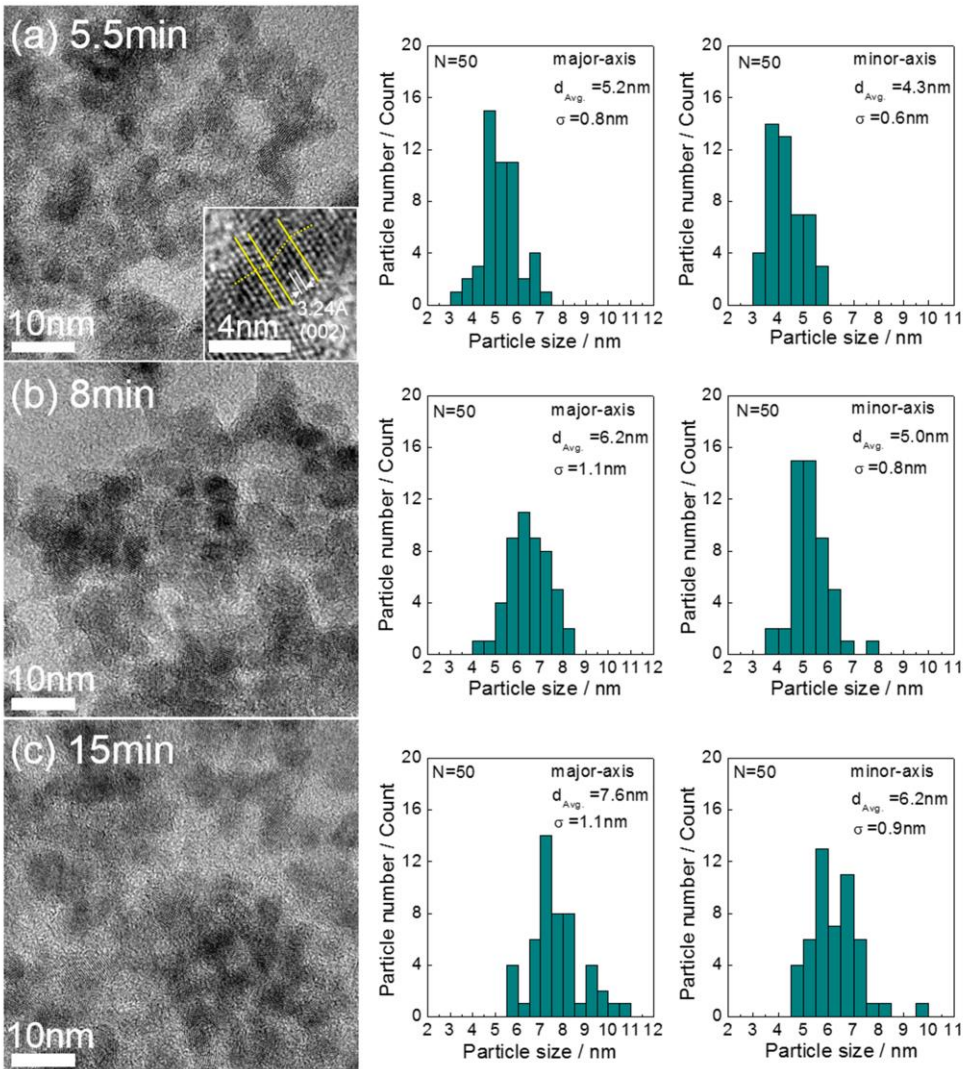

Fig.2-6 The HRTEM images and the size distribution of the WZ-type ZnSe quantum dots. The reaction times of the quantum dots are (a) 5.5 min., (b) 8 min. and (c) 15 min.

Table 2 The volume ratio of sphere using diameter evalueated from XRD and TEM.

Phase	Reaction time / min	XRD Diameter / nm	TEM Diameter / nm	Volume ratio V_{XRD} / V_{TEM}
zincblende	2	3.3	3.6	0.75
	4	4.8	4.6	1.11
	15	6.4	6.1	1.16
wurtzite	5.5	5.1	4.8	1.23
	8	6.1	5.8	1.17
	15	7.1	6.9	1.08

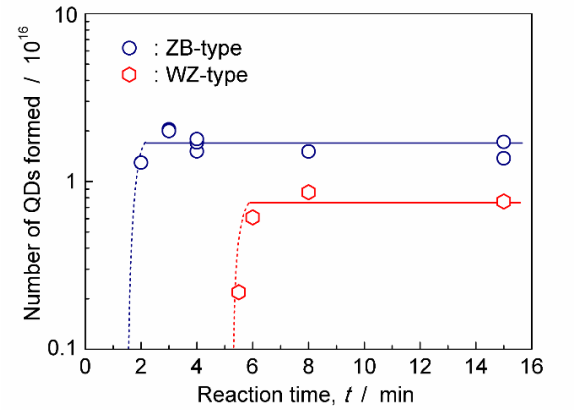

Fig.2-7 The time evolution of number of formed quantum dots. The time zero is the time when the glass vial was placed in the oil-bath maintained at 280 °C.

Fig.2-8 に反応時間(t / min)に依存した結晶の半径(r / nm)の時間微分(*dr/dt*)によって算出した結晶成長速度の時間変化を示す。成長段階の初期では成長速度は WZ 相の方が ZB 相よりもわずかに大きかったが、有意な差は見られなかった。これまで報告された研究では結晶相は結晶成長速度に依存すると説明されていたが[2,7-9,13,14]、このわずかな成長速度の差が結

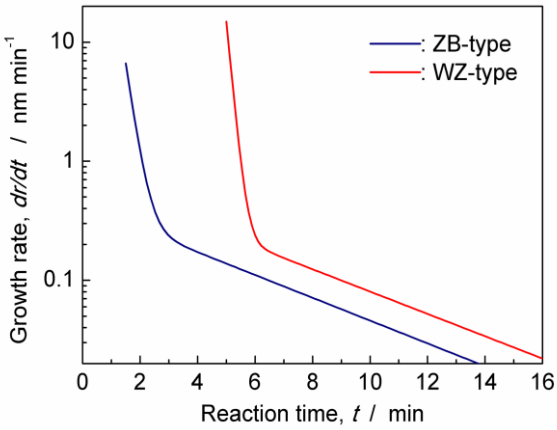

Fig.2-8 Time evolution of crystal growth rate, dr/dt, based on the variation in the crystal size.

晶相の変化の要因であるとは考えにくい。結晶成長段階では結晶相に変化はないことを考慮すると核生成もしくはそれに続く初期の成長段階で結晶相が決定されていると推察される。核生成および成長初期では量子ドットの生成量は極めて少なく XRD で結晶相やサイズを調べることができない。核生成およびそれに続く成長過程を光吸収スペクトルによって調べた。Fig.2-9 に ZB 相の反応溶液の光吸収スペクトルの時間変化を示す。ZB 相の場合では反応開始から 1 分 50 秒後に波長 380nm の位置に吸収の肩が現れ、反応時間が長くなるとともに長波長側へとシフトした。一方、WZ 相の場合では反応開始から 5 分 20 秒後に波長 410nm の位置に吸収の肩が現れ、反応時間が長くなるとともに長波長側へとシフトした。

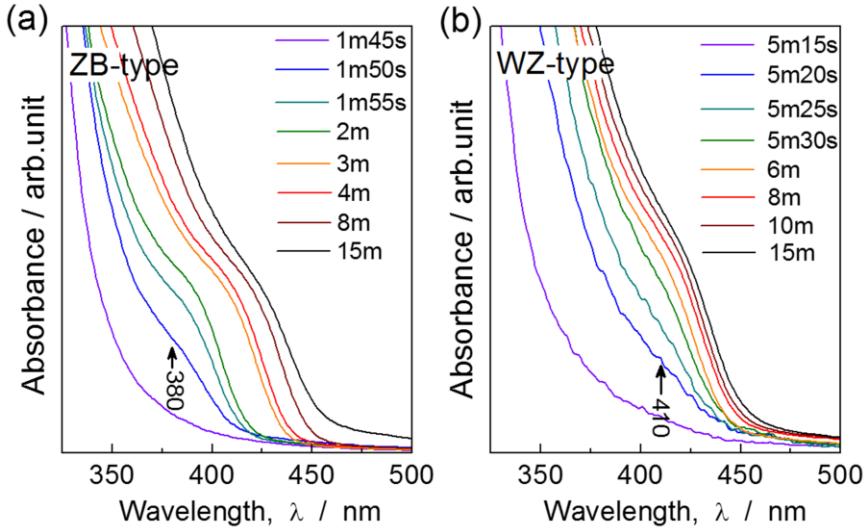

Fig.2-9 UV-vis absorption spectra of colloidal solution of ZnSe quantum dots obtained at various reaction times for (a) ZB- and (b) WZ-type.

最初に観察された吸収の肩の波長は WZ 相の方が ZB 相よりも明らかに長波長であった。Fig.2-10 にこれまでに報告されている ZB 相[3,29-33]と WZ 相[27,34]の ZnSe 量子ドットの光学ギャップのサイズ依存性を示す。図には本研究の Fig.2-9 で観察された吸収の肩のエネルギーの XRD から求めたサイズに対するプロットも併せて示した。これまで報告された ZB 相と WZ 相の光学ギャップのサイズ依存性にはほとんど違いはなく、本研究で得られた ZB 相と WZ 相の吸収の肩のエネルギーのサイズ依存性はそれらとよく一致したので、観察され

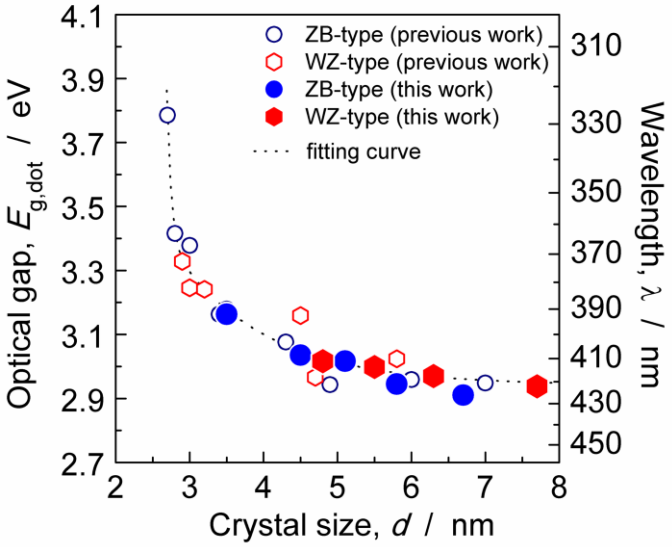

Fig.2-10 Size dependent optical gap of ZnSe quantum dots for ZB-type and WZ-type, which are respectively cited from reference [3,29-33] and [27,34]. The experimental data, open circles for the ZB phase and open hexagonal symbols for the WZ phase,

た吸収の肩は ZnSe 量子ドットの光学ギャップに帰属できる。Fig.2-9 で最初に現れた吸収の肩の波長と Fig.2-10 のサイズ依存性から量子ドットの生成開始を観察できたときのサイズを評価することができる。量子ドットが生成開始直後のサイズは ZB 相で 3.2nm、WZ 相で 4.7nm であった。生成直後の核は反応溶液中のモノマーの過飽和度で決定する臨界核のサイズ以上に達しないと溶解するので、生成開始直後のサイズは臨界核の大きさを反映しているといえる。生成開始直後のサイズの大小関係から WZ 相の結晶が生成するときの臨界核のサイズは ZB 相よりも大きいということになる。また、Fig.2-7 で示されるように核生成段階に決定した核の個数は WZ 相は ZB 祖よりも少なかった。これらの結果から結晶相は核生成段階の過飽和度が高いと ZB 相が、低いと WZ 相が生成すると理解できる。

核生成段階の過飽和度が高いと ZB 相が生成するという理解を支持するために原料前駆錯体の濃度によって過飽和度を調整しうる溶液から生成相に及ぼす効果を検討した。Fig.2-11 に界面活性剤にオレイン酸を用い、2 種類の亜鉛およびセレンの原料前駆錯体の濃度で合成した ZnSe 量子ドットの XRD パターンを示す。原料前駆錯体の濃度が高い場合も低い場合も WZ 相が生成した。しかしながら、結晶サイズがほとんど同じであるにもかかわらず、高濃度の原料溶液から合成した量子ドットでは(100)、(101)、(103)面の回折強度は低濃度の原料溶液から合成した試料と比べて小さかった。これは原料前駆錯体の高濃度の原料

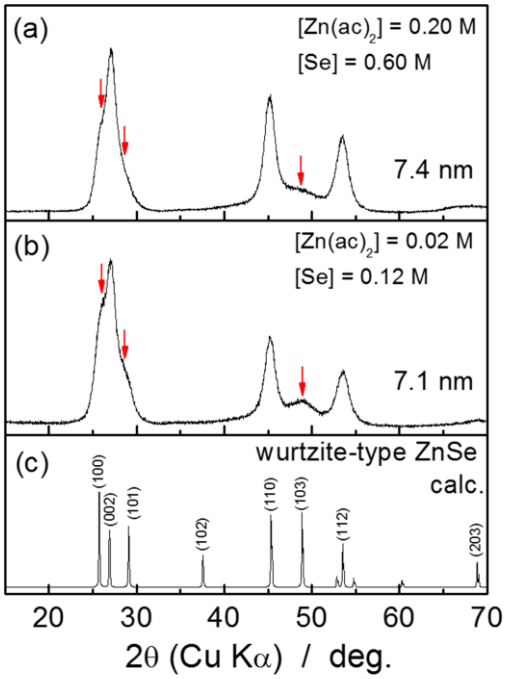

Fig.2-11 Powder XRD patterns of ZnSe quantum dots obtained from the reaction solution using the oleic acid as the ligand of the zinc precursor complex. The concentrations of the Zinc and Se precursor complex in the starting solution are (a) 0.2 and 0.6 M and (b) 0.02 and 0.12 M, respectively.

溶液から生成した量子ドットでは濃度が低い場合よりも積層欠陥の密度が高いこと、すなわち ZB 型の積層が高密度に含まれ、ZB 型に近い結晶構造であることを示している。この結果から結晶相は核生成段階の過飽和度が高いと ZB 相が生成するという理解が支持された。

結晶相が決定された結晶成長段階では界面活性剤の種が生成相を決めるか否かを検討した。Fig.2-12(a)および(b)に ZB 相と WZ 相の種結晶を界面活性剤にオレイン酸を用いて 240℃で 8 時間反応した ZnSe 量子ドットの XRD パターンを示す。種結晶に WZ 相を用いると WZ 相のまま結晶成長が進行した。オレイルアミンを用いて作製した ZB 相の種結晶の場合は界面活性剤は原料前駆錯体を形成する配位子としてだけでなくキャッピング剤としてもオレイルアミンからオレイン酸へと交換しているといえるが、ZB 相のまま結晶成長が進行した。従ってこの反応系においては新たに核生成が起こらない条件下では生成相は界面活性剤の種類に依らず、既存の結晶相を保持したまま結晶成長することが明らかとなった。

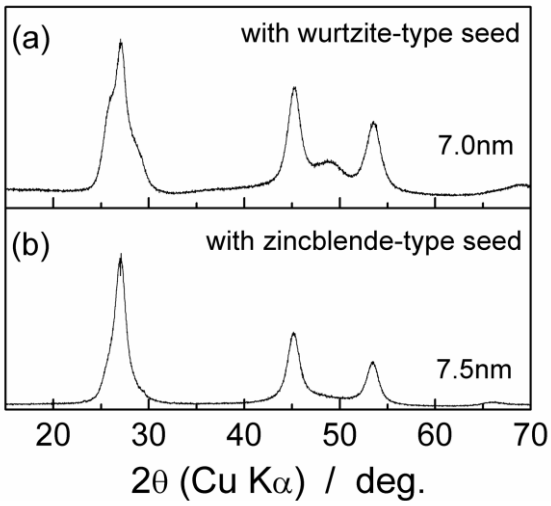

Fig.2-12 Powder XRD pattern of ZnSe quantum dots obtained from the reaction solution containing (a) WZ-type ZnSe with a 5.6 nm diameter and (b) ZB-type ZnSe with a 4.3 nm diameter as seed crystals. The ligand for the zinc precursor complex was oleic acid for both cases.

界面活性剤に炭素鎖長の短いカルボン酸であるノナン酸を用いてもオレイルアミンやオレイン酸の場合と同様に過飽和度に依存して結晶相が生成するのか検討した。Fig.2-13 に界面活性剤にノナン酸またはオレイン酸を用いて合成した ZnSe 量子ドットの XRD パターンを示す。ノナン酸を用いても WZ 相の量子ドットが生成したが、(103)面による回折ピークの強度がオレイン酸を用いた場合よりも減少した。この結果は原料前駆錯体の濃度が高い溶液から得られた量子ドットと同様に ZB 型の積層が多く含まれ ZB 型の結晶構造に近いことを示している。Fig.2-14 にノナン酸またはオレイン酸を用いて合成した ZnSe 量子ドッ

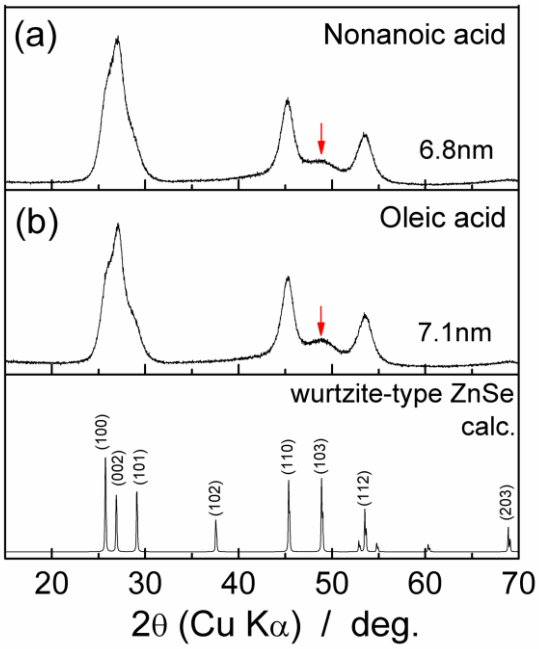

Fig.2-13 Powder XRD pattern of ZnSe quantum dots obtained from the reaction solution using (a) nonanoic acid (b) oleic acid as the ligand of zinc precursor complex.

トの個数の時間変化を示す。生成した量子ドットの個数はノナン酸、オレイン酸を用いるとそれぞれ、9.2×10^{15} 個、6.1×10^{15} 個であった。生成した量子ドットの個数がオレイン酸よりもノナン酸を用いると多かったことから、ノナン酸を用いた方が核生成時の過飽和度が高いことを示している。従って、ノナン酸を用いた場合でも核生成時の過飽和度に依存した結晶相の決定機構が支持された。以上の検討から ZnSe 量子ドットの生成過程においては結晶相は界面活性剤に依存した核生成段階の過飽和度で決定され、その後は界面活性剤の種

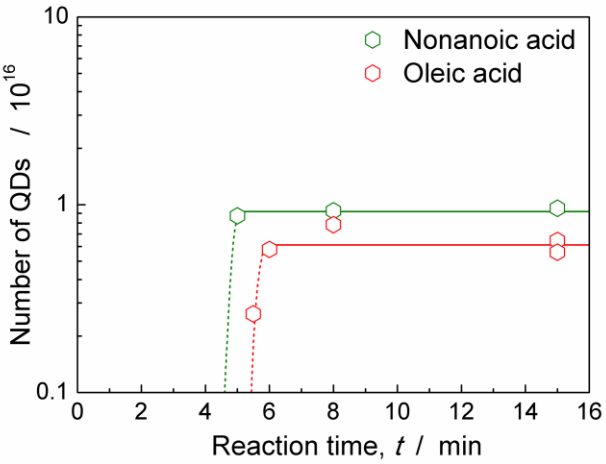

Fig.2-14 The time evolution of number of formed quantum dots. The time zero is the time when the glass vial was placed in the oil-bath maintained at 280 °C.

類に依らず結晶相を保持したまま結晶成長が進行することが明らかになった。

2-3-2 結晶相の変化の熱力学的な考察

核生成段階の過飽和度に依存して結晶相が決定される要因を核生成時の臨界核の大きさから以下のように考察した。核生成時の自由エネルギーの変化 ΔG は以下の式で表される[35]。

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{V_m} + 4\pi r^2 \sigma \qquad (1)$$

r は結晶サイズ(半径)、σ は表面エネルギー、V_m はモル体積である。$\Delta\mu$は液相の化学ポテンシャル$\mu_{solution}$と固相の化学ポテンシャルμ_{solid}の差である。

$$\Delta\mu = \mu_{solid} - \mu_{solution} \qquad (2)$$

第一原理計算では WZ 型と ZB 型の ZnSe のエネルギーの差は 5.3meVatom^{-1} と小さいことが報告されている[36]。$\mu_{solid(ZB)}$と$\mu_{solid(WZ)}$ はほぼ同じであるといえ、$\mu_{solution}$ と比べると著しく小さいので、WZ 相および ZB 相の結晶が生成するときの固相と液相の化学ポテンシャルの差である $\Delta\mu_{WZ}$ と $\Delta\mu_{ZB}$ は等しいと近似することができる。ここで固相と液相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$は過飽和度 S を用いて次式で表される[37]。

$$\Delta\mu = \mathrm{RT}\ln S \qquad (3)$$

臨界核の大きさ r^*は ΔG が最大となるとき、つまり $d\Delta G/dr=0$ とのとき次式で表される[37,53]。

$$r^* = \frac{2\sigma V_m}{\mathrm{RT}\ln S} \qquad (4)$$

ここで、ZB 型と WZ 型の ZnSe のモル体積 V_m はそれぞれ 13.7cm^{3}mol^{-1}, 13.6cm^{3}mol^{-1} でありほぼ等しい[38]。また、ZB 型と WZ 型の ZnSe の表面エネルギーはそれぞれ 0.55Jm^{-2}, 0.45Jm^{-2} であり、0.8 $\sigma_{ZB} \approx \sigma_{WZ}$ とする。過飽和度に依存した結晶相の決定機構は次のように過飽和度の大小によって臨界核の大きさ r^*に表面エネルギー σ が寄与するか否かで結晶相が決定すると考察した。過飽和度 S が小さいときは臨界核のサイズは大きくなるので生成核は溶解しやすくなる。 $\sigma_{ZB} > \sigma_{WZ}$ であるので $r_{ZB}^* > r_{WZ}^*$となり ZB 相の生成核は WZ 相よりも溶解しやすく、WZ 相の生成核が安定相として残る。一方、過飽和度 S が大きいときは臨界核の大きさは小さくなり熱力学的安定相の ZB 相が優先的に生成する。

2-3-3 原料前駆錯体の配位子としての作用による過飽和度の変化

界面活性剤の種類がどのように過飽和度に影響を及ぼすのか以下に考察した。オクタデセンは二重結合によって原料前駆錯体の配位子として働くということはありうるが[39]、本研究ではオレイルアミンまたはオレイン酸のいずれを用いた場合もオクタデセンが反応溶液に同じ濃度で含まれているので、オレイルアミンとオレイン酸が相の決定に関わるといえる。Alivisatos らは、本研究と同様なオクタデセンを溶媒としたオレイン酸亜鉛と TOP-Se 錯体の反応によって生成する ZnSe 量子ドットの反応過程を、以下のように考察している[40,41]。彼らによれば ZnSe 量子ドットの生成反応は以下のように示される。

$$(C_8H_{17})_3P{=}Se + Zn\text{-}L_n \Leftrightarrow (C_8H_{17})_3P{=}Se\text{-}\overset{\delta^+\curvearrowright\delta^-}{Zn}\text{-}L_n \qquad (L\text{: ligand}) \qquad (1)$$

$$(C_8H_{17})_3P{=}Se\text{-}\overset{\delta^+\curvearrowright\delta^-}{Zn}\text{-}L_n \Leftrightarrow (ZnSe)_i \qquad (2)$$

$$(ZnSe)_i \rightarrow (ZnSe)_n^* \qquad (3)$$

$$(ZnSe)_n^* \rightarrow (ZnSe)_n \qquad (4)$$

$$(ZnSe)_i + (ZnSe)_n \Leftrightarrow (ZnSe)_m \qquad (5)$$

$(ZnSe)_i$, $(ZnSe)_n^*$, $(ZnSe)_m$ はそれぞれ ZnSe モノマー、ZnSe の生成核、ZnSe 量子ドットをそれぞれ示し、L は亜鉛の配位子を示す。反応(1)および(2)では TOP=Se が Zn の原料前駆錯体に求核攻撃することで P=Se の結合が開裂することを示している。反応(3)-(5)によれば核生成段階の過飽和度は $(ZnSe)_i$ の濃度で説明されるので、$(ZnSe)_n^*$の生成反応は P=Se 結合が開裂する反応(2)に律速される。Alivisatos らは Cd または Zn のカルコゲナイドの量子ドットの生成過程における P=Ch (Ch: S, Se, Te)結合の切れやすさを ^{31}P-NMR によって研究している[40,41]。彼らの報告によれば P=Ch 結合の開裂しやすさは金属元素の原料前駆錯体の配位子の種に強く依存する。本研究では、オレイルアミンを用いた方がオレイン酸よりも核生成時の過飽和度が高いことから、Zn の原料前駆錯体の配位子としてオレイルアミンを用いるとオレイン酸を用いる場合に比べ P=Se の結合の開裂しやすいということになる。このことは ZnSe 量子ドットの生成が開始する温度がオレイルアミン(255℃)の方がオレイン酸(275℃)よりも低いという結果と一致する。

アミンの配位子としての作用は CdSe 量子ドットの合成においてよく議論されており、原料前駆錯体の反応性を促進する配位子としての作用するという理解が多い[20,41-50]。Foos ら[42]や Jose ら[43]は界面活性剤および溶媒として TOPO のみ用いるよりも TOPO にアミンを添加した方が CdSe 量子ドットの生成に長時間を要することを報告している。一方、Li ら

[44]や Wang ら[45]はアミンの添加により量子ドットが短時間で生成し、生成する量子ドットのサイズが小さくなると報告している。また、Sun ら[46]は反応溶液中の TOP-Se の濃度の変化を調べており、アミンの濃度が高いほど TOP-Se の消費が多くなると報告している。これらの現象はアミンが原料前駆錯体の反応性を上げ核生成時の過飽和度が高くなっていることを示している。アミンによる前駆錯体の反応の促進はアミンが金属カルボン酸塩に求核攻撃し、カルボニル酸素と金属の結合を開裂し金属を活性化する”activating reagents”として説明されている[44,47,56,57]。

同様な研究はカルボン酸についてもされており、反応溶液中のカルボン酸の濃度が高いほど生成開始に長い時間を要し、生成する量子ドットのサイズは大きく、生成する結晶の個数は少ないと報告されている[51-55]。この現象はオレイン酸が原料前駆錯体の反応性を低下する配位子としての作用と生成核を溶解してしまう作用の 2 つの作用によって核生成を抑制する”ripening reagent”として説明されている[53,56]。

これらのオレイルアミンやオレイン酸の作用から本研究で原料前駆錯体の配位子としてオレイン酸よりもオレイルアミンを用いた方が生成する結晶の個数が多く、生成直後の量子ドットが小さいという現象から説明することができる。オレイルアミンのカルボン酸塩の反応性を促進する作用を調べるために Zn 原料の前駆錯体の配位子としてオレイン酸を用いた反応溶液にオレイルアミンを添加して ZnSe 量子ドットの合成を行った。得られた量子ドットは ZB 相であり、本研究の反応系においてもオレイルアミンもオレイン酸亜鉛の反応を促進する”activating reagent”として作用しているといえる。

原料前駆錯体の配位子としてノナン酸を用いるとオレイン酸よりも核生成時の過飽和度が増大した要因を次のように考察した。界面活性剤の配位子として作用において炭素鎖の長さが長いほど原料前駆錯体の反応性は低下することが報告されている[2,12,55,57,58]。一般的には炭素鎖長が長いほど原料前駆錯体の反応性が低下する要因は嵩高さにより強い立体化学効果、または半導体構成元素の成分との強い結合力によって原料前駆錯体の反応性が低下すると理解されている。しかし、量子ドットの生成反応は式(1), (2)で表されるように原料前駆錯体間の反応によってモノマーの生成から開始する。従って、前駆錯体の反応性の低下は嵩高さではなく、電子供与性のあるアルキル基が多いほどカルボニル酸素の電子密度が高くなり半導体構成元素の成分との結合力が強くなるためだと考察した。

2-4 結言

本研究の ZnSe 量子ドットの生成反応で観察される界面活性剤に依存した結晶相の変化は以下の因子により生じると結論した。界面活性剤の種類により溶液中の原料前駆錯体の反応性が異なる。これにより、核生成段階の過飽和度は界面活性剤の種類に依存する。過飽和度が小さい場合には表面エネルギーの大小が析出相の臨界核の大きさを決定するため、熱力学的に安定な相が必ずしも生成しない。一方、過飽和度が大きい場合は析出相の臨界核の大きさへの表面エネルギーの効果は小さいので、熱力学的安定相が優先的に生成する。ま

た、界面活性剤の配位子としての作用にはオレイルアミンのように原料前駆錯体の反応性を促進する作用もあれば、オレイン酸のように抑制する作用があることも示唆され、このような作用を積極的に用いれば核生成段階の過飽和度を調整することができ、生成する量子ドットの結晶相だけではなく形状やサイズも制御できる。

参考文献

[1] L. Wang, X. Sun, W. Liu, and B. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**, 54–60

[2] W. W. Yu, Y. A. Wang, and X. Peng, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4300–4308

[3] Y. Liu, Y. Tang, Y. Ning, M. Li, H. Zhang, and B. Yang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 4451–4458

[4] P. Christian and P. O-Brien, *Chem. Commun.*, 2005, 2817–2819

[5] P. D. Cozzoli, L. Manna, M. L. Curri, S. Kudera, C. Giannini, M. Striccoli, and A. Agostiano, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1296–1306

[6] M. Yarema, and M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1788–1792

[7] Y. Li, X. Li, C. Yang, and Y. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16002–16011

[8] A. B. Panda, S. Acharya, S. Efrima, and Y. Golan, *Langmuir*, 2007, **23**, 765–770

[9] K. Nose, Y. Soma, T. Omata, and S. O.-Y.-Matsuo, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2607–2613

[10] D. Pan, L. An, Z. Sun, W. Hou, Y. Yang, Z. Yang, and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5620–5621

[11] Y.-H. Kim, Y.-W. Jun, B.-H. Jun, S.-M. Lee, and J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13656–13657

[12] J. W. Cho, H. S. Kim, Y. J. Kim, S. Y. Jang, and J. Park, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5600–5609

[13] M. B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine, and M. Chergui, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10533–10537

[14] N. A.-Salim, A. G. Young, R. D. Tilley, A. J. McQuillan, and J. Xia, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5185–5193

[15] J. Huang, M. V. Kovalenko, and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15866–15868

[16] A. Nag, A. Hazarika, K. V. Shanavas, S.M. Sharma, I. Dasgupta, and D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 706–712

[17] B. Mahler, N. Lequeux, and B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 953–959

[18] Y. Gao and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6724–6732

[19] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**,

6712–6715
[20] J. Jasieniak and P. Mulvaney, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2841–2848
[21] 前田泰明, 大阪大学工学部マテリアル科学コース, 2008 年度卒業論文
[22] H. Okada, T. Kawanaka, S. Ohmoto, *J. Cryst. Growth*, 1996, **165**. 31–36
[23] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J.Appl.Crystallogr.*, 1978, **11**, 102–113
[24] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.,* 1993, **115**, 8706–8715
[25] L. Manna, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12700–12706
[26] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. C.-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovic´, and M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2154–2158
[27] P. Reiss, G. Quemarda, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, A. Pron, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **84**, 10–13
[28] M. A. Franzman, V. Pe´rez, and R. L. Brutchey, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 630–636
[29] W. C. H. Choy, S. Xiong, T. Sun, *J. Phys. D*, 2009, **42**, 125410–125415
[30] Y. W. Jun, J. E. Koo, J. Cheon, *Chem. Commun.*, 2000, 1243–1244
[31] S. L. Cumberland, K. M. Hanif, A. Javier, G. A. Khitrov, G. F. Strouse, S. M. Woessner, C. S. Yun, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1576–1584
[32] F. T. Quinlan, J. Kuther, W. Tremel, W. Knoll, S. Risbud, P. Stroeve, *Langmuir*, 2000, **16**, 4049–4051
[33] M. A. Hines, P. Guyot-Sionest, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3655–3657
[34] H. -S. Chen, B. Lo, S. -Y. Hwang, G. -Y. Chang, C. -M. Chen, S. -J. Tasi, S. -J. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 17119–17123
[35] I. V. Markov, Crystal Growth for Beginners, World Scientific, Singapore, 1995
[36] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger, *Phys. Rev. B,* 1992, **46**, 10086–10097
[37] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 12278–12285
[38] S. Li and G. W. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 15054–15060
[39] Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile, V. Grillo, S. D' Agostino, F. D. Sala, C. Giannini, D. Altamura, C. Oelsner, C. Kryschi, P. D. Cozzoli, *ACS Nano*, 2013, **7**, 7352–7369
[40] H. Liu, J. S. Owen, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 305–312
[41] J. S. Owen, E. M. Chan, H. Liu, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18206–18213
[42] E. E. Foos, J. Wilkinson, A. J. Ma¨kinen, N. J. Watkins, Z. H. Kafafi, and J. P. Long, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2886–2894

[43] R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, and M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 629–636
[44] L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, and X. Peng, *Nano Lett*, 2004, **4**, 2261–2264
[45] L. Wang, X. Suna, W. Liuc, B. Liud, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**, 54–60
[46] Z. H. Sun, H. Oyanagi, H. Nakamura, Y. Jiang, L. Zhang, M. Uehara, K. Yamashita, A. Fukano, and H. Maeda, J. Phys. Chem. C, 2010, **114**, 10126–10131
[47] N. Pradhan, D. Reifsnyder, R. Xie, J. Aldana, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9500–9509
[48] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, *Nano Lett.*, 2001, **1**, 207–211
[49] D. V Talapin, A. L Rogacha, I. Mekisa, S. Haubolda, A. Kornowskia, M. Haasea, H. Weller, *Colloids Surf. A*, 2002, **202**, 145–154
[50] C. I. Ratcliffe, K. Yu, J. A. Ripmeester, M. B. Zaman, C. Badarau, and S. Singh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3510–3519
[51] C. R. Bullen and P. Mulvaney, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2303–2307
[52] J. V. Embden, J. E. Sader, M. Davidson, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 16342–16355
[53] J. V. Embden and P. Mulvaney, *Langmuir*, 2005, **21**, 10226–10233
[54] W. W. Yu and X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 2368–2371
[55] D. Battaglia and X. Peng, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 1027–1030
[56] M. Sun, and X. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 8701–8709
[57] N. R. Jana, Y. Chen, and X. Peng, *Chem. Mater.* 2004, **16**, 3931–3935
[58] W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald, and I. P. Herman, *Chem. Mater.* 2007, **19**, 2573–2580

第 3 章　トリフェニルアルシンを砒素原料とした InAs 量子ドットの合成；界面活性剤の探索

3-1 緒言

第 3 章では大気中で取り扱え、なおかつ毒性の低い砒素原料としてトリフェニルアルシン($AsPh_3$)を用いて、InAs 量子ドットが生成するインジウム原料およびそれと錯体を形成する界面活性剤と量子ドットがコロイド分散する界面活性剤を探索した。

1996 年に Alivisatos ら[1]によって開発された InAs 量子ドットの合成法に用いられた砒素原料トリストリメチルシリルアルシン($As(TMS)_3$)は水蒸気との反応によって AsH_3 が生成する[2]という高い危険性があるにもかかわらず、高品質な量子ドットが合成できるという理由から現在でも用いられている。一方で $As(TMS)_3$ に代わる大気中で安定で毒性の低い砒素原料を用いた InAs 量子ドットの合成方法の開発が行われている[3-6]。Zhang らは Zn_3As_2 と HCl の反応で生成した AsH_3 を砒素源として励起子の再結合によって発光する高品質な InAs 量子ドットを合成している[3]。Zn_3As_2 は大気中で安定ではあるものの、量子ドットの生成反応に AsH_3 を利用しているため量子ドットの合成には危険性が伴う。Weller らは Mg_3As_2 を砒素源とし InAs 量子ドットを合成したが[4]、量子ドットのサイズは 7～20nm と幅広い分布であり発光は観測されておらず、量子ドットの質という点では改善が望まれている。以上のように取扱いが容易な砒素原料とし量子ドットの生成過程において AsH_3 が生成しない条件下において、形状が揃いサイズ分布の狭い InAs 量子ドットが得られる合成プロセスは未だ報告されていない。最近、Wang らは溶媒をベンゼンとし $AsPh_3$ と金属インジウムとの反応でソルボサーマル法によってサイズが 150nm 程の InAs ナノ結晶の合成を報告した[7,8]。$AsPh_3$ は大気中で安定であり、融点は 60℃であるため室温で蒸気を吸入することもない[9]。毒性の指標値となる半数致死量 LD_{50}（投与した動物の半数が死亡する動物 1kg あたりの用量 mg^{-1})は、$AsPh_3$（LD_{50} in rats >3200mg kg^{-1}; 783mg As kg^{-1}）は As_2O_3（LD_{50} in rats =20mg kg^{-1}; 15mg As kg^{-1}）や AsH_3（4h LC_{50} in rats =42.6ppm)といった砒素化合物よりもずっと低い[10-13]。室温で固体であること毒性の低さに加えて有機溶媒に容易に溶解するため、有機溶媒中で量子ドットを合成するホットソープ法において取扱いが容易な砒素原料といえる。Wang らは原料前駆錯体の形成およびキャッピング剤として作用する界面活性剤を添加していないため、得られた InAs ナノ結晶がサブミクロンサイズまで粗大化し凝集したといえる。界面活性剤の添加によってインジウム原料前駆錯体および砒素原料前駆錯体が溶解した均一な溶液中で反応すればコロイド分散した量子ドットが得られると期待できる。

本章では InAs 量子ドットが生成するインジウムの原料前駆錯体を形成する界面活性剤として以下のものを用いた。ホットソープ法において典型的なインジウム原料である臭化インジウムまたはオレイン酸インジウムと原料前駆錯体を形成する界面活性剤としてトリオクチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィン、オレイルアミン、オレイン酸を用いた。InAs 量子ドットが生成する原料前駆錯体を用いてトリオクチルホスフィンオキシド

またはオレイン酸を添加しコロイド分散化を検討した。

3-2 実験

3-2-1 試薬

使用した試薬を以下に示す。

臭化インジウム(99.999%-In、Strem Chemicals Inc)、塩化インジウム(無水、99%、キシダ化学)、オレイン酸ナトリウム(>97.0%, 東京化成)、オレイン酸(>90%、Aldrich)、トリフェニルアルシン($AsPh_3$、≥95.0%、和光純薬工業)、1-オクタデセン(ODE、>90%、東京化成)、オレイルアミン(OLA、70%、Aldrich)、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP、≥96.0%、和光純薬工業)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO, 99%, Aldrich)、n-ヘキサン(≥99%、Aldrich)、テトラクロロエチレン(TCE、≥97.0%、和光純薬工業)、1-ヘキサノール(≥99.0%、和光純薬工業)、トルエン(≥99.5%、和光純薬工業)、エタノール（96%、今津薬品工業）、メタノール(>99.8%、和光純薬工業)、モレキュラーシーブ（～0.4nm pore、～2mm / ～10mesh beads、Merck）。OLA は市販品を蒸留により精製して使用した。ODE、OLA、TOP、TCE はモレキュラーシーブを漬けて脱水して使用した。試薬の秤量と混合はすべて窒素ガスを満たしたグローブボックス内で行った。

3-2-2 InAs 量子ドットが生成するインジウム原料前駆錯体の探索

インジウム原料に臭化インジウムを用いた InAs 原料溶液の調整方法を以下に示す。

$InBr_3$(88.6mg, 0.25mmol)を TOPO(3544.4mg, 9.1mmol)と ODE(1.5mL)に、または TOP(4.1mL, 9.1mmol)と ODE(0.9mL)に、または OLA(3.0mL, 9.1mmol,)と ODE(2.0mL)にそれぞれ 60℃で加熱しながら 1h 振とうして溶解した。溶解後のインジウム原料溶液と $AsPh_3$(382.8mg, 1.25mmol)と混ぜて、InAs 原料溶液とした。

オレイン酸インジウムはこれまでに報告された方法を参考にして以下のように作製した[13,14]。オレイン酸ナトリウム(1.83g, 6mmol)を超純水(16mL)とエタノール(2mL)の混合溶液に 80℃で加熱しながら約 10 分撹拌して溶解した。$InCl_3$(442.4mg, 2.0mmol)を超純水(2.0mL)とエタノール(0.8mL)の混合溶液に室温で約 5 分撹拌して溶解した。$InCl_3$ を溶解後すぐに室温のオレイン酸ナトリウムが溶解した水溶液に撹拌しながら添加した。添加によって析出した $In(OAC)_3$ を超純水とアセトンで洗浄し、真空乾燥を行った。

インジウム原料にオレイン酸インジウムを用いた InAs 原料溶液の調整方法を以下に示す。$In(OAC)_3$(390mg, 0.33mmol)を OAC(400μL, 1.25mmol)と ODE(2.6mL)に 140℃で約 5m 加熱して溶解した。溶解後のインジウム原料溶液と $AsPh_3$(382.8mg, 1.25mmol)が溶解した ODE(2.0mL)と混合し、InAs 原料溶液とした。

各々の InAs 原料溶液を Ar ガスを 10mL/min でバブリングしながらオイルバスで 320℃に加熱し反応を開始した。所定の時間反応後フラスコをオイルバスから素早く引き上げて、空冷によって反応を停止した。

3-2-3 InAs 量子ドットのコロイド分散化を目指した界面活性剤の探索

キャッピング剤として TOPO またはオレイン酸を添加する実験では $InBr_3$ の配位子として OLA または TOP を用いた。配位子に OLA または TOP のいずれを用いる場合も 3-2-2 節と同様にインジウム原料溶液および砒素原料溶液を作製した。

インジウム原料溶液と砒素原料溶液を混合後に TOPO(485.8mg, 1.25mmol)またはオレイン酸(400μL, 1.25mmol)を添加して TOPO を用いる場合は 60℃に加熱しながら、オレイン酸を用いる場合は室温でチューブミキサーによって撹拌・混合し InAs 原料溶液とした。

InAs 原料溶液を Ar ガスを 10mL/min でバブリングしながらオイルバスで 320℃に加熱し反応を開始した。所定の時間反応後フラスコをオイルバスから素早く引き上げて、空冷によって反応を停止した。

3-2-4 オレイルアミンの濃度が InAs 量子ドットに及ぼす効果

InAs 原料溶液中の OLA の量が 9.1mmol である 3-2-3 節の条件に加えて 15.2mmol, 5.0mmol の条件で合成した。OLA の量が 15.2mmol, 5.0mmol の場合はバイアルに $InBr_3$(97.5mg, 0.275mmol) を秤量し、それぞれ OLA(5.5mL, 16.72mmol) または OLA(1.81mL, 5.50mmol)と ODE(1.5mL, 4.69mmol)を加えた。60℃で加熱しながら 1h 振とうして $InBr_3$ を溶解しインジウム原料溶液とした。OLA の量を 15.2mmol にする場合はインジウム原料溶液 5.0mL を 10mL フラスコに秤量した $AsPh_3$(382.8mg, 1.25mmol)と TOPO(485.8mg, 1.25mmol)に、OLA の量を 5.0mmol にする場合はインジウム原料溶液 3.0mL をフラスコに秤量した $AsPh_3$(382.8mg, 1.25mmol)、ODE(2.0mL, 6.26mmol)と TOPO(485.8mg, 1.25mmol)に加えた。インジウム原料溶液を添加後に室温で 5 分間撹拌を行い、$AsPh_3$ と TOPO を溶解しながら混合し InAs 原料溶液とした。InAs 原料溶液を Ar ガスを 10mL/min でバブリングしながらオイルバスで 320℃に加熱し反応を開始した。InAs 原料溶液が着色を開始してから 10 分後にフラスコをオイルバスから素早く引き上げて、空冷によって反応を停止した。

3-2-5 コロイダル InAs 量子ドットの反応溶液からの抽出と洗浄

反応溶液をヘキサンを 3mL で希釈した。遠心分離によって凝集物を沈降し、その上澄みとして褐色透明な InAs 量子ドットのコロイド溶液を得た。量子ドットのコロイド溶液にエタノールを 6mL 添加して量子ドットを凝集した。遠心分離によって量子ドットを沈降し、その上澄み液を除去した。沈殿物として回収した量子ドットにヘキサノール 3mL を添加して撹拌した。遠心分離によって量子ドットを沈降し、残留した溶媒や原料を含む上澄み液を除去することで量子ドットを洗浄した。室温で真空デシケーター内で真空乾燥を行い、残ったヘキサノールを除去した。

3-2-6 コロイダル InAs 量子ドットの評価

光学測定は以下のように試料を準備し測定を行った。

コロイド溶液から抽出・洗浄後の InAs 量子ドットを TCE 1.5mL に再分散し、一部の凝集物を遠心分離によって除去し光学測定用の試料とした。光学測定には光路長 10mm の近赤外蛍光測定用の角型石英セル（Infrasil®, スターナ社製)を用いた。近赤外光吸収スペクトルはダブルビーム光方式の分光光度計（U4100, 日立製作所）により測定した。蛍光スペクトルは近赤外分光器（Z-300, ルシール）、励起光源に 13Hz でチョッピングした波長 808nm 出力 200mW のダイオードレーザー(LD8080-P200, ソーラボ)、PbS 光電導検出器(P2682-01, 浜松ホトニクス)、ロックインアンプ(SR830, スタンフォードリサーチ)を使用して測定した。

XRD 測定は以下のように試料を準備し測定を行った。

光学測定に使用後の量子ドットが分散した TCE のコロイド溶液にメタノール 3mL を添加して量子ドットを凝集し、遠心分離によって沈殿物として量子ドットを回収した。量子ドットをヘキサン 1mL に再分散した。メタノール 3mL を添加して量子ドットを凝集し、遠心分離によって量子ドットを回収することで洗浄した。洗浄後に室温で真空乾燥を行い、残ったヘキサンおよびメタノールを除去して粉末 X 線回折(XRD)測定用の試料とした。XRD 測定には回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを付属した X 線回折装置(RINT2500, リガク)を使用した。X 線は加速電圧 40kV、電流 375mA（15kW）で発生した Cu-K_α 線を使用した。試料は無反射石英板にのせて測定を行った。

得られた量子ドットの平均サイズは回折ピークの半値幅から式(1) に示す球状粒子に対する Scherrer の式を用いて評価した[19]。ここで λ は Cu-K_α 線の波長で 1.5418 Å で、B は回折ピークのラジアンで表した半値幅、θ は回折角、シェラー定数には球状粒子に適用される 1.2 を使用した。

$$d = \frac{1.2\lambda}{B\cos\theta} \qquad (1)$$

高分解能透過電子顕微鏡(TEM)による観察は以下のように試料を準備し観察を行った。

TCE に量子ドットが分散したコロイド溶液を室温で真空乾燥によって TCE の除去を行い、トルエンを添加し再分散した。トルエンに分散したコロイド溶液を高分解能観察用のカーボン支持膜付 Cu グリッド(EM Japan, 200mesh)に滴下した。室温で一晩真空乾燥を行って透過電子顕微鏡(TEM)測定用の試料とした。TEM(JEM-2000, 日本電子)を加速電圧 200kV で 10～20 万倍の倍率で量子ドットを観察した。

3-3 結果と考察

3-3-1 InAs 量子ドットが生成するインジウム原料前駆錯体の探索

Fig.3-1 に $InBr_3$-TOPO 錯体、$InBr_3$-TOP 錯体、$InBr_3$-OLA 錯体、$In(OAC)_3$ 錯体を用いた加熱後の反応溶液の写真を示す。$InBr_3$-TOPO 錯体を用いた場合は 320℃で 30 分加熱し、続けて 350℃のオイルバスで 30 分加熱後も加熱前と同じ無色透明のままであり、エタノールの添加による反応溶液からの析出物はなかった。TOPO を用いた場合はインジウムの化合物も砒素の化合物もいずれも生成せず、TOPO が $InBr_3$ と非常に安定な前駆錯体を形成し前駆錯体間の反応に寄与しなかったためだと推察した。$InBr_3$-TOP 錯体を用いた場合は加熱開始から 15 分後に褐色に着色開始し、徐々に黒く濁りはじめた。着色開始から 10 分後に加熱を停止すると反応溶液が灰色に濁り、冷却すると褐色に変化した。$InBr_3$-OLA 錯体を用いた場合は加熱開始から 10 分後に褐色に着色開始し徐々に濃くなった。着色開始から 5 分後に加熱を停止すると全体が褐色に濁った溶液が得られた。$In(OAC)_3$ 錯体を用いた場合は加熱開始から 12 分で溶液が薄く黄色に変化しており、32 分に加熱を停止すると褐色の析出物が観察された。それぞれの反応溶液を遠心分離によって析出物を沈降して褐色の沈殿物が得られ、無色または薄黄色の上澄み液が得られた。

Fig.3-2 に遠心分離によって沈降して回収した褐色の生成物の XRD パターンを示す。$InBr_3$-TOP 錯体を用いた場合の生成物は閃亜鉛鉱型 InAs と As_2O_3 の回折パターンと一致し、それらの混合物であることが示された。InAs の回折ピークはブロードであり、シェラーの式を用いて求めた InAs の平均サイズは 7.0nm であった。$InBr_3$-OLA 錯体を用いた場合は InAs と In_2O_3 の回折線に加え、未同定の回折線が観測されそれらの混合物であることが示された。InAs の回折線はブロードであり、他の生成物による回折ピークが重なっているがシェラーの式を用いて求めた InAs の平均サイズは 7.0nm であった。$In(OAC)_3$ 錯体を用いた場合は InAs の回折パターンと一致したシャープな回折線であり、InAs は生成したもののナノサイズの InAs は得られなかった。$InBr_3$ と TOP または OLA を用いるとナノサイズの結晶が生成し、オレイン酸インジウムとオレイン酸を用いるとバルクサイズとなった要因を以下のように推察した。$InBr_3$ と配位子の配位結合によって形成される原料前駆錯体では可逆的な反応によって緩やかに錯体からインジウムのモノマーが供給されて結晶の

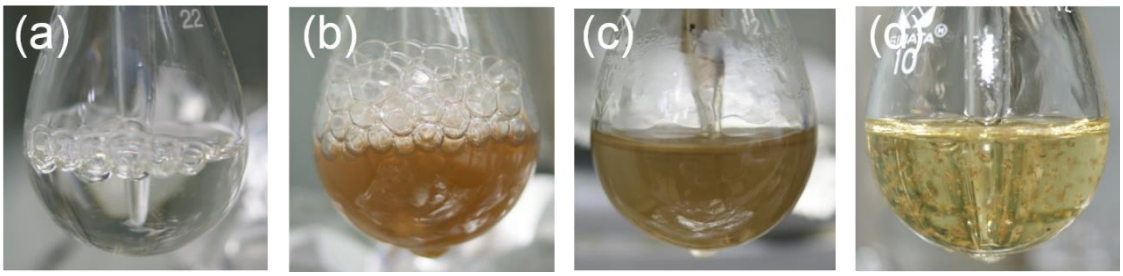

Fig.3-1 Photographs of the reaction solutions, using strarting indium precursor complex (a) $InBr_3$-TOPO, (b) $InBr_3$-TOP, (c) $InBr_3$-OLA (d) $In(OAC)_3$.

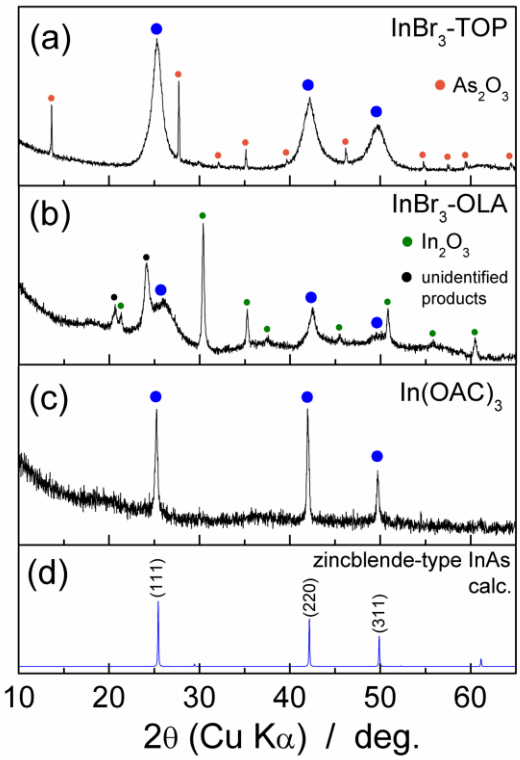

Fig.3-2. XRD profiles of the products from reaction solutions with indium precursor compkex, (a) $InBr_3$-TOP, (c) $InBr_3$-OLA (d) $In(OAc)_3$ (d) Calculated profile. Each circle indicates As_2O_3 for orange, In_2O_3 for green, InAs for blue, black for unidentified products.

サイズはナノサイズになる。

一方、オレイン酸インジウムは In-O 間の結合はイオン結合性が強いので、In-O 結合の開裂という不可逆的な反応によってモノマーが急激に反応溶液中に供給されたことによって InAs が核生成後に急激に結晶成長したためバルクサイズまで粗大化したと推察した。

以上のように砒素原料に $AsPh_3$ を用いて、$InBr_3$-TOP 錯体または $InBr_3$-OLA 錯体との反応で InAs 量子ドットを合成することができた。しかしながら、副生成物として TOP を用いた場合は As_2O_3 が、OLA を用いた場合は In_2O_3 が生成した。この結果は一見、As_2O_3 の生成は TOP が安定な錯体を形成してインジウムの供給が抑制されたため、In_2O_3 の生成は OLA が安定性の低い錯体を形成してインジウムが過剰に供給されたことを示している。しかしながら、金属イオンと配位子の分極の程度によって議論される HSAB 則（Hard and Soft acids and Bases）[20,21]に基づいてインジウム原料錯体の安定性を考察すると硬い酸である In^{3+}は柔らかい塩基である TOP とは安定性の低い錯体を形成し、硬い塩基である OLA とは安定な錯体を形成するということになり、HSAB 則だけでは説明できない。従って、TOP や OLA が原料前駆錯体からインジウムだけでなく砒素が供給される何らかの反応に

関わっていると推察されるが詳細は明らかではない。得られた量子ドットはコロイド分散していなかったので、本合成方法では TOP や OLA はキャッピング剤として作用してないといえる。次節ではキャッピング剤としてよく用いられる TOPO またはオレイン酸を反応溶液中に添加して量子ドットのコロイド分散化を試みた。

3-3-2 InAs 量子ドットのコロイド分散化を目指したキャッピング剤の添加

Fig.3-3 に $InBr_3$-OLA 前駆錯体とキャッピング剤として TOPO を用いた合成後の反応溶液の写真を示し、反応溶液の反応中の様子を述べる。加熱開始からおよそ 80 分までは無色透明であったが、透明なまま褐色に着色開始した。この着色は後述の XRD の結果から 80 分以降では InAs 以外に固相の生成物は得られなかったことが明らかとなっており、InAs の生成を示している。一般的なコロイダル量子ドットは原料前駆錯体が反応できる温度に達すると即座に量子ドットが生成する。しかしながら、本方法では InAs 量子ドットが生成するのに加熱開始からおよそ 80 分という非常に長い時間を要した。この現象から反応溶液中で $InBr_3$ または $AsPh_3$ が原料前駆錯体または中間生成物を経た後にインジウムおよび砒素が供給されて量子ドットが生成すると推察した。以後は InAs の生成が開始してからの時間を”反応時間”とする。InAs の生成から 10～20 分以後に反応溶液は濁りはじめ、時間の経過につれて色とともに濃くなっていった。反応溶液が濁った場合は遠心分離によって析出物を除去し、褐色透明なコロイド溶液を得た(Fig.3-3 (inset))。Fig.3-4 にコロイド溶液から回収した量子ドットの XRD パターンを示す。着色開始から 10 分、16 分、22 分反応したいずれの試料も閃亜鉛鉱型 InAs の回折パターンと一致し、回折ピークはブロードであった。この結果は有機溶媒中に分散したコロイダル InAs 量子ドットの単相が得られたことを示している。回折ピークは反応時間とともにシャープになった。回折線の半値幅からシェラーの式を用いて求めた量子ドットの平均サイズは反応時間が 10 分、16 分、22 分でそれぞれ 11.8nm、13.5nm、17.3nm であり反応時間とともに増大した。

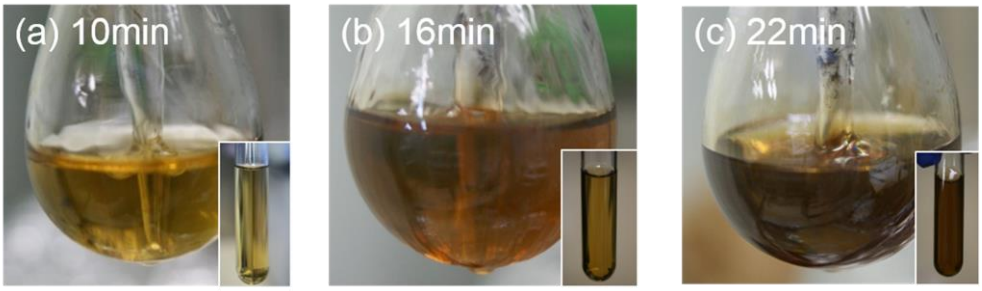

Fig.3-3 Photographs of the reaction solutions with reaction time (a) 10min (b) 16min (c) 22min after InAs formed,using strarting indium complex $InBr_3$-OLA and TOPO as capping agent.

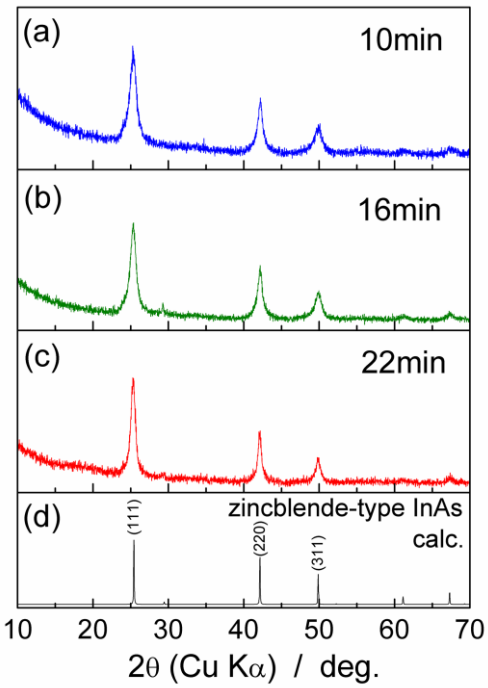

Fig.3-4 XRD profiles of InAs quantum dots isolated from reaction solutions after reaction time, using indium precursor complex $InBr_3$-OLA and TOPO as capping agent, for (a) 10min, (b) 16min, (c) 22min, (d) Calculated profile of bulk InAs.

Fig.3-5(a)に $InBr_3$-OLA 前駆錯体とキャッピング剤としてオレイン酸を用いた 320℃で 15 分間加熱した反応溶液の写真を示す。無色透明な原料溶液は加熱開始から 10 分後では褐色に変化しており濁っていた。TOPO を添加した場合とは異なり、褐色に着色を開始する時間はオレイン酸を添加しないときとほとんど同じであった。Fig.3-5(b)に反応溶液の遠心分離によって沈降して回収した生成物の XRD パターンを示す。生成物の回折パターンは InAs, 金属インジウム、酸化インジウムの計算値と一致した。また、未同定物による回折ピークがあり、生成物はそれらの混合物であることが分かった。反応溶液の遠心分離後の上澄み液からは生成物はなく、$InBr_3$-OLA 前駆錯体を用いてオレイン酸を添加してもコロイド分散した量子ドットは得られなかった。

Fig.3-6 (a)に $InBr_3$-TOP 錯体を用いてキャッピング剤として TOPO を添加した場合の 320℃で 90 分加熱後の反応溶液の写真を示す。無色透明な原料溶液は加熱開始からおよそ 35 分後に褐色に濁りはじめ、徐々に濁りは濃くなった。反応溶液を遠心分離によって回収した凝集物の XRD パターンを Fig.3-6 (b)に示す。析出物の回折パターンは閃亜鉛鉱型 InAs の回折パターンと一致した。回折ピークはブロードであり、シェラーの式を用いて求めた InAs の平均サイズは 8.0nm であった。$InBr_3$-TOP 錯体を用いて TOPO を添加しても InAs 量子ドットの単相は得られたが、コロイド分散しなかった。

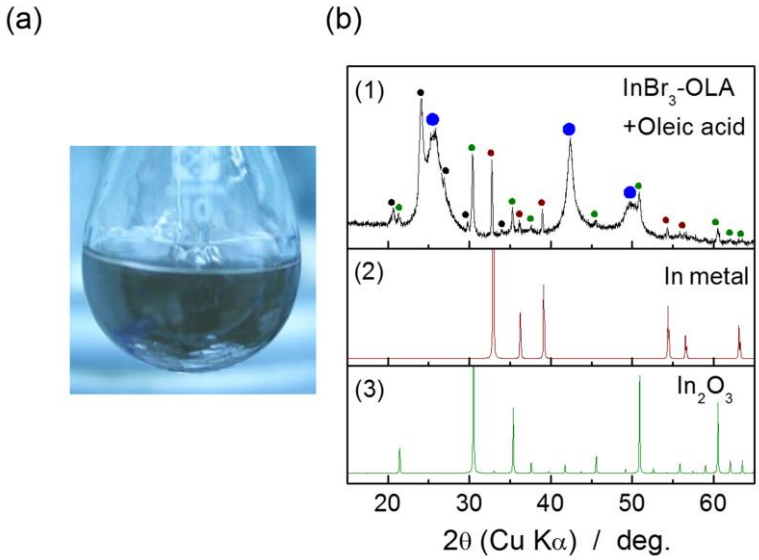

Fig.3-5 (a) Photographs of the reaction solution using indium precursor complex $InBr_3$-OLA and oleic acid as capping agent. (b) XRD profiles of the products aggregated from reaction solutions with $InBr_3$-OLA and Oleic acid. Each circle indicates In metal for brown, In_2O_3 for green, InAs for blue, black for unidentified product.

Fig.3-7 (a)に $InBr_3$-TOP 錯体を用いてキャッピング剤としてオレイン酸を添加した場合の 320℃で 1 時間の加熱に加えて 350℃で 30 分加熱後の反応溶液の写真を示す。320℃で 1 時間加熱しても薄い黄色透明のままであった。350℃で加熱開始から 25 分後には濁っていた。反応溶液を遠心分離によって回収した凝集物の XRD パターンを Fig.3-7 (b)に示す。析出物の回折パターンは鋭い As_2O_3 の回折線に加えて、ブロードな InAs と As のピークが観察された。生成物は As_2O_3 と InAs ナノ結晶に加えて As のナノ結晶であった。$InBr_3$-TOP 錯体を用いてオレイン酸を添加しても量子ドットは分散しなかった。

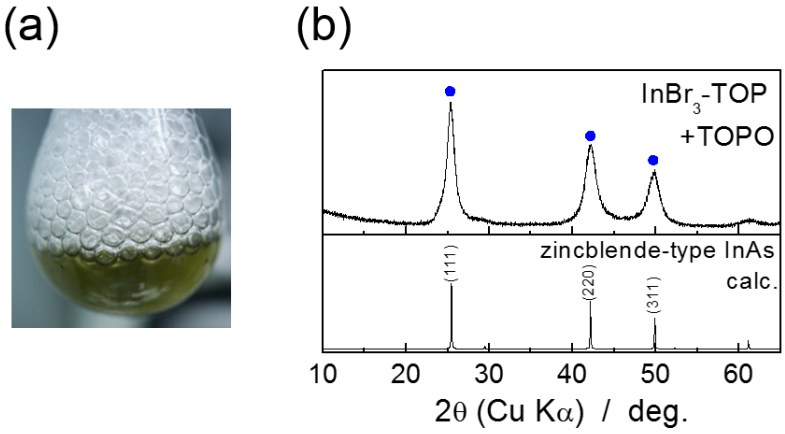

Fig.3-6 (a) Photographs and (b) XRD pattern of the product aggregated from the reaction solutions using $InBr_3$-TOP complex and TOPO as capping agent.

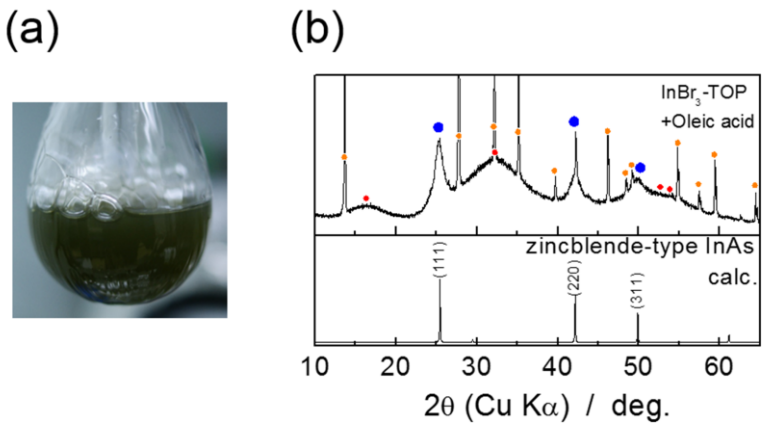

Fig.3-7 (a) Photographs and (b) XRD pattern of the product aggregated from the reaction solutions using $InBr_3$-TOP precursor complex and oleic acid as capping agent. Each circle indicates As_2O_3 for orange, As for red, InAs for blue.

以上の結果からコロイド分散したナノ結晶が得られたのは $InBr_3$-OLA 錯体と TOPO を用いるとコロイダル InAs ナノ結晶が得られることが明らかになった。一方、$InBr_3$-TOP 錯体を用いて TOPO を添加した条件ではナノ結晶はコロイド分散しなかった。これはナノ結晶がコロイド分散化するには前駆錯体の配位子として OLA が、キャッピング剤として TOPO の両方が必要であることを示している。$InBr_3$-OLA 錯体と TOPO の組み合わせによって生成した析出物は Fig.3-8 に示すように InAs ナノ結晶と未同定物のみであり、TOPO の添加によって In_2O_3 の生成は抑制されていた。TOPO を用いると InAs 生成までの誘導期間が長くなったことと合わせて考えると、TOPO がキャッピング剤としてだけでなく安定なインジウムの原料前駆錯体を形成する配位子としても作用していると推察される。HSAB 則に基づくと硬い酸である In3+は硬い塩基である TOPO と安定な錯体を形成するので、この推察は支持される。

Fig.3-9 に $InBr_3$-OLA 錯体と TOPO を用いて合成した反応時間が 10 分と 22 分のコロイダルナノ結晶の TEM 像と粒子の長軸と短軸の平均から求めた粒度分布を示す。観察された結晶は球状、回転楕円状、ロッド状、ファセットが現れた四面体状の様々な形状のものが混在していた。ナノ結晶が密集している領域における結晶同士の間隔は 3～4nm であり、添加した TOPO がナノ結晶表面に吸着することで凝集が抑制されていることを示している。ナノ結晶の平均サイズは反応時間が 10 分、22 分でそれぞれ 12.9nm、20.0nm であり、XRD から求めた結晶サイズとおおよそ一致した。形状が不揃いであるだけでなくサイズの標準偏差は 4～5nm であり、サイズの分布は幅広かった。このように結晶の形状やサイズが不均一なのは核生成段階の過飽和度が低いために核生成開始後に速やかに結晶成長段階へと移行していないことが考えられる。前述したように TOPO がインジウムと安定な前駆錯体を形成しているとすれば、核生成段階の過飽和度が低いことも合理的である。

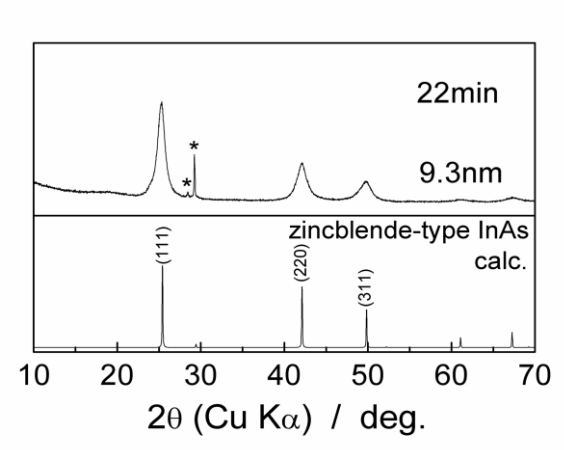

Fig.3-8　XRD pattern of the product aggregated from the reaction solutions using $InBr_3$-OLA complex and TOPO, with reaction time 20min after InAs formed. Asterisk shows unidentified product.

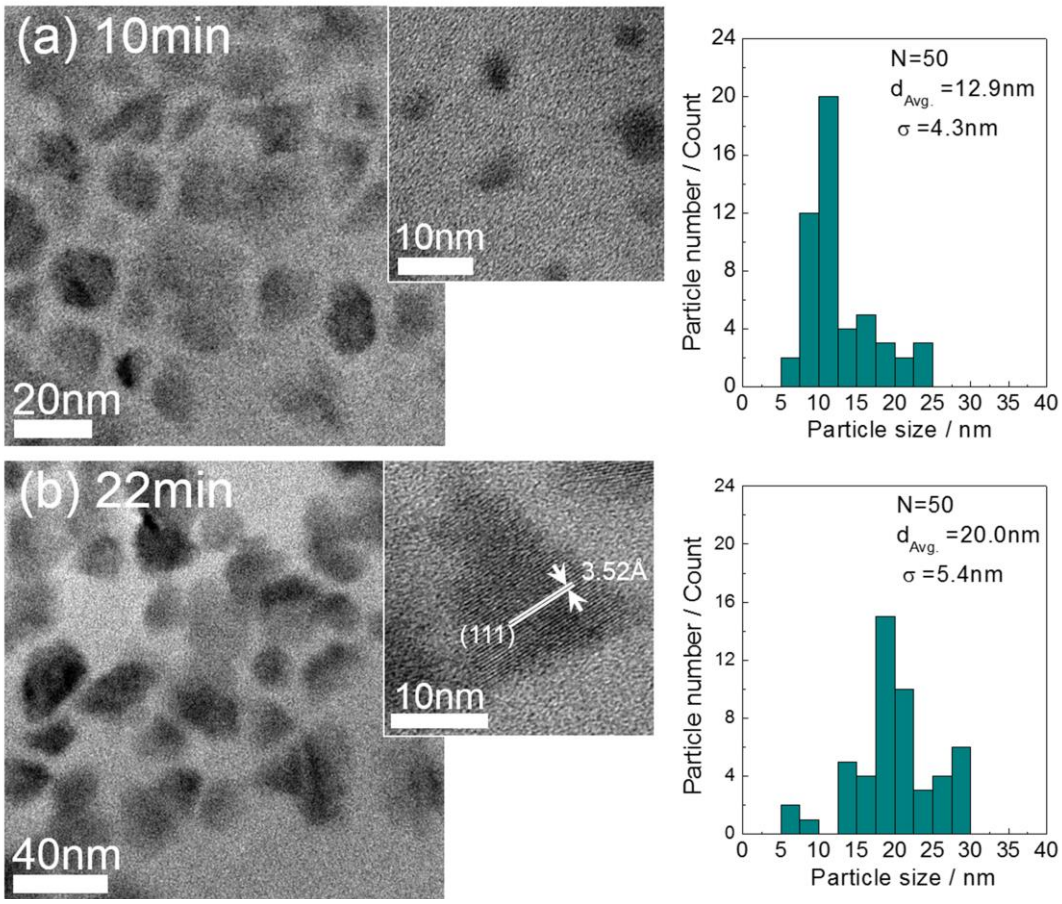

Fig.3-9 TEM images and size histgram of colloidal InAs nanocrystals with reaction time (a) 10min (b) 22min after InAs formed.

3-3-3 コロイダル InAs ナノ結晶の光学特性

Fig.3-10 に TCE に分散した InAs 量子ドットの光吸収スペクトルおよび Tauc プロットを挿入図に示す。光吸収スペクトルは反応時間の増大とともに長波長側（低エネルギー側）へとシフトしたが、いずれの反応時間においても量子ドットの光学ギャップに相当する吸収の肩は現れなかった。これは TEM によるナノ結晶の観察から明らかとなったように結晶の形状やサイズが不均一であることに起因する。明瞭な吸収の肩が現れなかったので、ナノ結晶の光学ギャップを Tauc プロット(α は吸収係数）により評価した(Table 1)。いずれの反応時間においても光学ギャップはバルクの InAs のバンドギャップ(0.36eV)よりも大きく、ナノ結晶のサイズの増大とともに光学ギャップは減少した。この結果は得られたナノ結晶において量子サイズ効果が発現していることを示している。本方法で得られた結晶は $As(TMS)_3$ を用いて合成される InAs 量子ドットのサイズ(3～6nm)と比べると著しく大きい

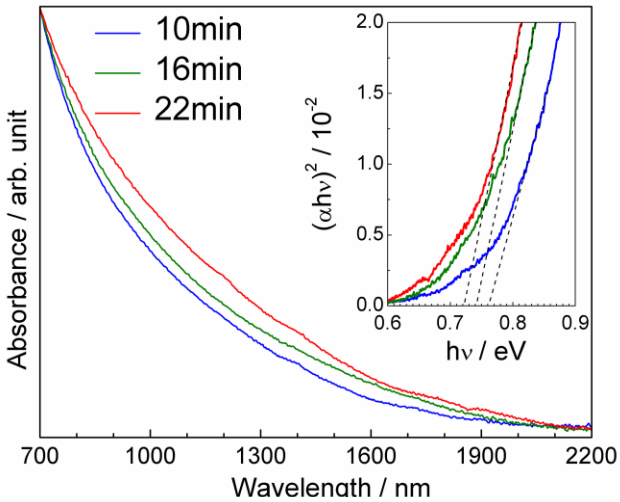

Fig.3-10 Optical absorption spectra of InAs nanocrystals, colloidally dispersed in TCE. The inset shows $(\alpha h\nu)_2$ as a function of the photon energy, hν. The absorption coefficient, α, was determined from the absorption spectra.

Table 1 Average size $d_{Avg.}$ of the InAs nanocrystals, evaluated from the XRD measurements by using the Debye–Scherrer formula, and their respective optical gaps (Eg).

Reaction time after InAs formed / min	$d_{Avg.}$ / nm	Optical gap / eV
10	11.8	0.76
16	13.5	0.74
22	17.3	0.72

サイズであったが、InAs の励起子のボーア半径の 37nm[22]よりも小さいことを考えると、量子サイズ効果の発現は妥当である。ナノ結晶の蛍光スペクトルを測定したが、発光は全く観測されなかった。これはナノ結晶の内部に多数の欠陥もしくは表面で光励起されたエキシトンが無輻射で再結合している、またはナノ結晶の形状やサイズが不均一であるために蛍光のエネルギーあたりの発光強度が微弱となり観測できなかったと推察した。

3-3-4 オレイルアミンの濃度が InAs ナノ結晶に及ぼす効果

反応溶液中の OLA の量が 15.2mmol の場合は反応溶液は加熱開始から約 35 分後に InAs ナノ結晶が生成し、反応溶液中の OLA の量を増やすと誘導期間が短くなった。OLA の量が 15.2mmol, 9.1mmol ではコロイド分散したナノ結晶が得られた。一方、OLA の量が 5.0mmol では反応溶液を遠心分離すると析出物は全て沈殿し、上澄み液からはエタノール

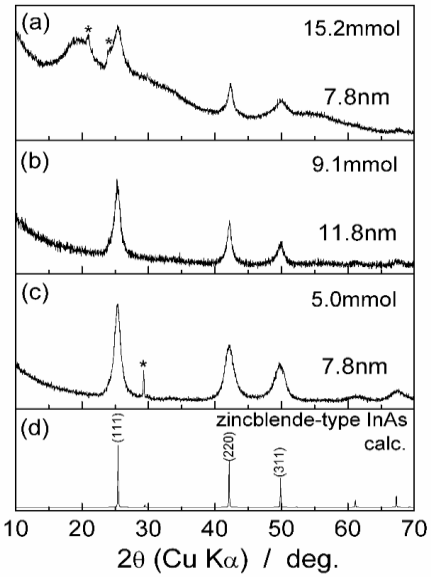

Fig.3-11 XRD profiles of (a) and (b) InAs nanocrystals isolated from colloidal reaction solutions and (c) precipitation for 10 min reaction time after InAs formed with OLA content in the reaction solution (a) 15.2mmol, (b) 9.1mmol and (c) 5.0mmol. (d) calculated profile of bulk InAs for comparison.

を添加しても生成物は析出しなかった。Fig.3-11 に反応溶液中の OLA の量が 15.2mmol, 9.1mmol, 5.0mmol の条件における生成物の XRD パターンを示す。いずれの条件においても InAs の計算パターンと一致した。Fig.3-11(a)と(b)では(*)で示した回折線が観察されたが、生成物を同定することはできなかった。Fig.3-11(a)の 20°付近のブロードなピークは有機物のハローによるものであり、InAs ナノ結晶の洗浄が不十分であったために残留してしまったと考えられる。XRD から求めたサイズの平均はコロイド分散した量子ドットでは OLA の量が 15.2mmol では 7.8nm, 9.1mmol では 11.8nm であり、OLA の量が増加するとサイズは小さくなった。Fig.3-12 に OLA の量が 15.2mmol の条件で作製したコロイダルナ

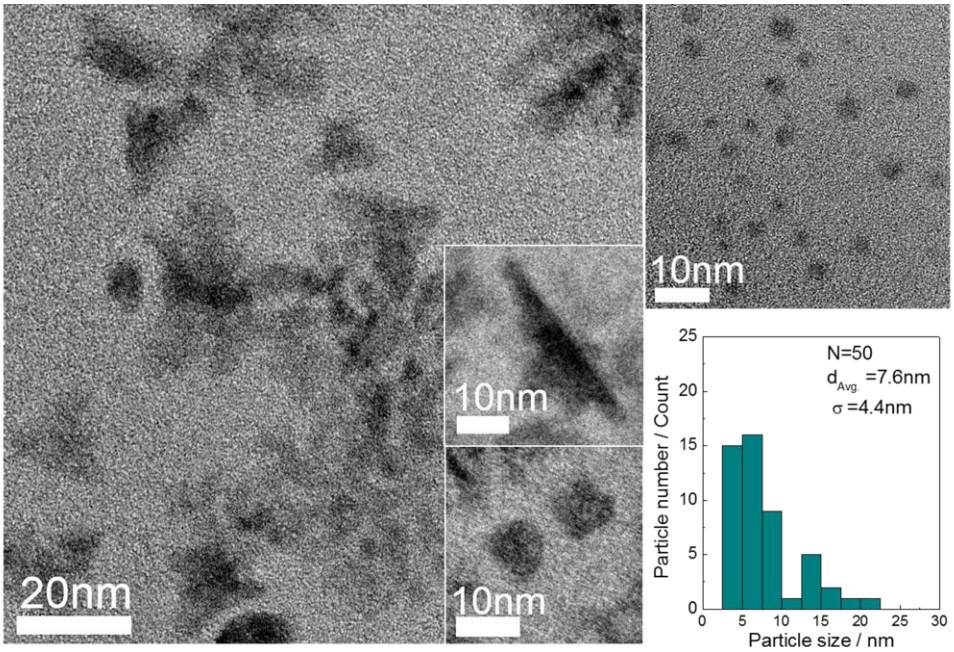

Fig.3-12 TEM images and size histgram of colloidal InAs nanocrystals with reaction time 10min after InAs formed for OLA content 15.2mmol in the reaction soltions.

ノ結晶の TEM 像とサイズ分布を示す。観察されたナノ結晶の多くはサイズが 10nm 以下の球状の結晶であり、その他に四面体状やロッド状の結晶が観察された。OLA の量が 9.1mmol のナノ結晶と同様に四面体状やロッド状の結晶は生成していたが、明らかに球状の結晶の個数が増大していた。サイズ分布から求めたナノ結晶の平均サイズは 7.6nm であり、XRD から求めたサイズとほぼ一致した。OLA の量が 9.1mmol の量子ドットと比べると標準偏差に関してはほとんど変化はなかったが、平均サイズは減少した。反応溶液中の OLA の量を増やすと球状の量子ドットの数が増大し、そのサイズが小さくなったことは核生成段階の過飽和度が高くなったことを示している。本論文の 2 章で亜鉛の前駆錯体の配位子に OLA を用いた反応系で核生成段階の過飽和度が向上した要因を前駆錯体への求核攻撃によって反応性を高める”activating agents”としての作用であると考察した。本方法においても OLA はそのような作用が働いており、濃度が高い場合では前駆錯体の反応が促進されて、核生成段階の過飽和度が高くなったと考察した。Fig.3-13 に OLA の量が 5.0mmol で作製した凝集したナノ結晶の TEM 像を示す。数 10nm の 1 次粒子が凝集して形成された約 100nm の 2 次粒子が観察された。XRD から求めたサイズの粒子は 2 次粒子を形成する 1 次粒子であると推察した。ナノ結晶がコロイド分散しなかったのは 1 次粒子の生成直後の急激な成長によって結晶同士が凝集してしまったためだと推察した。

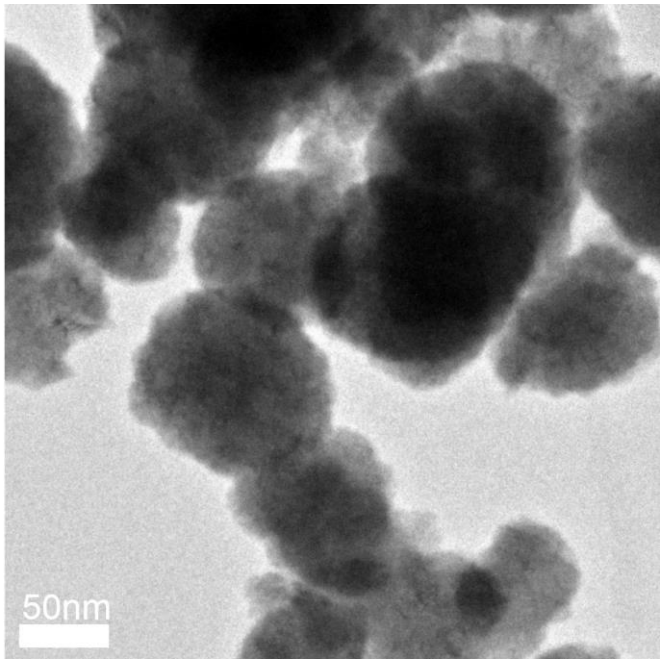

Fig.3-13 TEM images of aggreated InAs nanocrystals with reaction time 10min after InAs formed for OLA content 5.0mmol in the reaction soltions.

3-4 結言

本章では大気中で取り扱え、毒性の比較的小さい砒素原料としてトリフェニルアルシンを用いて、InAs ナノ結晶が生成するインジウムの原料と前駆錯体を形成する配位子の組み合わせおよび、ナノ結晶がコロイド分散化するキャッピング剤として働く界面活性剤を探索した。インジウムの原料前駆錯体に $InBr_3$-OLA 錯体とキャッピング剤として TOPO を用いればコロイダル InAs ナノ結晶が得られることを見出した。生成したコロイダルナノ結晶のサイズ分布は 5～30nm と幅広く、球状、ロッド状、四面体状など種々の形状の結晶が生成した要因を原料前駆錯体の反応性が小さく核生成段階の過飽和度が低いために核生成段階と結晶成長段階が重なる時間が長くなったことにより考察した。$InBr_3$-OLA 錯体を用いて InAs ナノ結晶を合成すると副生成物として生成する In_2O_3 が TOPO の添加によって生成が抑制されたことから、TOPO はナノ結晶の表面に吸着するキャッピング剤としてだけではなく、インジウムの原料前駆錯体を安定化する配位子としても作用したため前駆錯体の反応性が小さくなったと考察した。OLA の濃度を高くすると形状やサイズの均一性を改善することはできたが、ロッド状や四面体状の結晶は生成しており、さらなる結晶の形状とサイズの均一化が求められる。

参考文献

[1] A. A.Guzelian, U. Banin, A.V. Kadavanich, X.Peng, A.P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 1432–1434

[2] H. Bürger, U. Goetze, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 451–457

[3] J. Zhang and D. Zhang, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1579–1584

[4] J. Lauth, T. Strupeit, A. Kornowski, and H. Weller, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1377–1383

[5] M. Green, S. Norager, P. Moriarty, M. Motevallic, and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1939–1943

[6] Z. Liu and J. Fang, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2008, **1056**

[7] J. Wang, Q. Yang, *Dalton Trans.*, 2008, 6060–6066

[8] J. Wang, Q. Yang, *Chem.Lett.*, 2008, **37**, 306–307

[9] M. V. Forward, S. T. Bowden, W. J. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, S121–S126

[10] National Technical Information Service, ⟨http://www.ntis.gov/search/product.aspx?ABBR=OTS0538009⟩. AccessionNo.OTS0538009(accessedMarch1992)

[11] J. Harrison, E. Packman, D. Abbott, *AMA Arch. Ind. Health*, 1958, **17**, 118

[12] National Technical Information Service, ⟨http://www.ntis.gov/search/product.aspx?ABBR=OTS0537093⟩. AccessionNo.OTS0537093(accessed February, 1992)

[13] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7212–7219

[14] S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller, and T. Möller, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 084706

[15] K.-T. Kuo, S.-Y. Chen, B.-M. Cheng, C.-C. Lin, *Thin Solid Films*, 2008, **517**, 1257–1261

[16] H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, M. Miyazaki, and H. Maeda, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 3330–3335

[17] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 891–895

[18] C. Chen, D. Chen, X. Jiao, and S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18039–18043

[19] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J.Appl.Crystallogr.*, 1978, **11**, 102–113

[20] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539

[21] S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1958, **12**, 265–276

[22] M. Green, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 355–363

第 4 章 オレイルアミンおよびトリオクチルホスフィンオキシドを界面活性剤とした InAs 量子ドットの反応過程

4-1 緒言

第 3 章では大気中で取り扱え、毒性の比較的小さい砒素原料としてトリフェニルアルシンを用いて、コロイダル InAs 量子ドットを生成するインジウムの原料前駆錯体および量子ドットをコロイド分散化する界面活性剤を探索した。インジウムの原料前駆錯体としてオレイルアミン(OLA)の配位した臭化インジウム($InBr_3$)と、界面活性剤にトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)を用いることで、コロイダル InAs ナノ結晶が合成できることを見出した。しかしながら、生成したナノ結晶は形状が不揃いであり、そのサイズ分布は 5～30nm と幅広いものであった。形状やサイズが揃ったナノ結晶を得るためには原料前駆錯体の反応性を高くすることで核生成段階の過飽和度を必要があることが示された。

本章では 3 章で見出したコロイダル InAs ナノ結晶の合成反応過程において ^{1}H-NMR と FT-IR による解析から OLA や TOPO がどのように作用しているのか研究し、原料前駆錯体の反応性が高くなる界面活性剤を HSAB 則から提案した。

4-2 実験

4-2-1 ^{1}H-NMR 用の試料の作製および測定

InAs ナノ結晶の生成前後の反応溶液を以下のように作製した。

$InBr_3$(280.6mg, 0.791mmol)に OLA(9.5mL, 28.87mmol,)を添加し 60℃で加熱しながら 1h 振とうして溶解した。溶解後のインジウム原料溶液 6.0mL を $AsPh_3$(765.6mg, 2.50mmol)が溶解した ODE(4.0mL)を含む 50mL のフラスコに添加し、続けて TOPO(971.6mg, 2.50mmol)を添加し InAs 原料溶液とした。InAs 原料溶液を Ar ガスを 10mL/min でバブリングしながらマントルヒーターで 320℃に加熱し反応を開始した。各所定の反応時間毎に反応溶液をシリンジによって採取した。反応溶液の約 10μL を重水素化クロロホルム 500μL で希釈して ^{1}H-NMR 測定用の試料とした。

^{1}H-NMR の測定には Bruker 製 AV-600 を用いた。測定条件は周波数 600.19 MHz、基準物質にテトラメチルシランを用いた。

4-2-2 FT-IR 用の試料の作製および測定

InAs ナノ結晶の生成前後の反応溶液は NMR 測定用と同様に作製した。

FT-IR の測定にはセラミックス光源を有するフーリエ変換赤外分光光度計、JASCO 製 FT-IR6100 を用いた。KBr 窓に測定試料を滴下し 25μm のテフロンスペーサーを入れて KBr の窓で挟み込んで測定した。

4-3 結果と考察

4-3-1 InAs ナノ結晶の生成過程におけるオレイルアミンの作用

4-3-1-1 アミノ基の脱離

Fig.4-1 および Fig.4-2 にそれぞれアミノ基(NH_2 基)に対して α 位、β 位の水素核のシグナルが観察される領域における ^{1}H-NMR スペクトルを示す。Fig.4-1(a)の OLA では NH_2 基に対して α 位の ^{1}H に帰属される 3 つにスプリットしたシグナルが 2.68ppm に観察された。Fig.4-1(b)に示す 320℃で 90 分間加熱した OLA-ODE-TOPO 混合溶液においても OLA と同じシフト値にシグナルが観察された。これらのシグナルは OLA-ODE-TOPO 混合溶液では OLA が ODE と TOPO によっておおよそ 2 倍に希釈されていることを考慮すると強度はほとんど変わらなかった。Fig.4-1(c)に示す 320℃で 30 分間加熱後の反応溶液ではシグナルが約 0.02ppm 低磁場側に観察された。InAs が生成して 20 分後の反応溶液(Fig.4-1(d))では 30 分加熱後の反応溶液と同じシフト値にシグナルが観察されたが、シグナルの強度が著

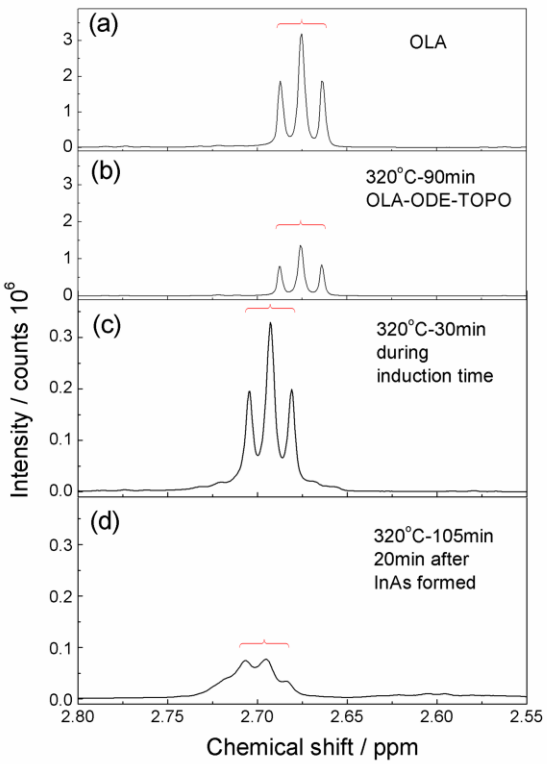

Fig.4-1 ^{1}H-NMR spectra of (a) OLA, (b) OLA-ODE-TOPO mixed solution heated of 320°C-90min, (c) reaction solution heated for 320°C-30min, (d) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In this area the signal of α-^{1}H for amino group is observed.

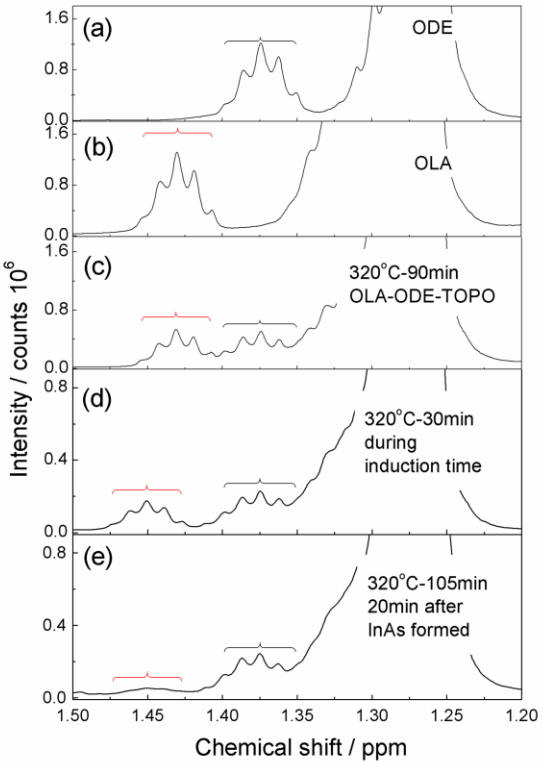

Fig.4-2 ^{1}H-NMR spectra of (a) ODE (b) OLA, (c) OLA-ODE-TOPO mixed solution heated for 320°C-90min, (d) reaction solution heated for 320°C-30min, (e) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In this area the signal of β-^{1}H for amino group is observed.

しく低下した。Fig.4-2(b)の OLA では NH_2 基に対して β 位の ^1H に帰属される 5 つにスプリットしたシグナルが 1.43ppm に観察された。Fig.4-2(c)に示す 320℃で 90 分間加熱した OLA-ODE-TOPO の混合溶液においても OLA と同じシフト値にシグナルが観察され、OLA の希釈率を考慮するとほとんど強度に変化はなかった。Fig.4-2(d)に示す 320℃で 30 分間加熱後の反応溶液ではシグナルが OLA よりも約 0.02ppm 低磁場側の 1.45ppm に観察された。InAs が生成して 20 分後の反応溶液(Fig.4-2(e))では 30 分加熱後の反応溶液と同じシフト値にシグナルが観察されたが、シグナルの強度が著しく低下していた。

InAs 生成前後のいずれの反応溶液においてもシグナルが OLA で観察されたものよりも低磁場側にシフトした要因を以下のように考察した。シグナルの低磁場へのシフトは CH_2 基の水素核の電子密度が減少したことによって、電子による遮蔽効果が低くなったことを示している。このような NH_2 基に近い水素核のシグナルの低磁場側へのシフトはアミンが配位結合によってナノ結晶の表面に化学吸着すると生じることが報告されている[1]。後述する FT-IR の結果では出発原料溶液中および InAs が生成前後の反応溶液中では OLA が $InBr_3$ に配位していることが明らかとなっている。観察されたシグナルの低磁場へのシフトは NH_2 基の窒素の非共有電子対がインジウムに配位することで、α 位と β 位の水素核の電子密度の減少したためであると考察した。

InAs 生成後におけるシグナルの強度の減少は以下のように考察した。シグナルの強度の減少は OLA が別の化合物へと変化し OLA の量が減少していることを示している。NH_2 基に対して α 位、β 位の水素核のシグナルのケミカルシフトの値はアミンの炭素鎖の長さや飽和か不飽和であるかに依存しないので、オレイルアミンの炭素鎖を構成する CH_2 基の C-C 結合が切れて低級のアミンが生成したとしてもシグナル強度は減少しないということになる。従って、シグナルの強度の減少は NH_2 が脱離してアルケンが生成したと考察した。加熱後の OLA-ODE-TOPO 混合溶液は OLA と比べてシグナル強度に変化はなかったので、この NH_2 の脱離は InAs の生成反応に関与しているといえる。反応時間が長くなるにつれて、NH_2 基が減少することは後述の FT-IR の結果からも支持される。Nam らはオレイルアミンを還元剤として酸化コバルトのナノ結晶からコバルトのナノ結晶の合成を報告している[2]。彼らによれば Co ナノ結晶の反応後に NH_3 ガスとアルケンが副生成物として生成していることをガスクロマトグラフィーとマススペクトルから明らかとしている。本研究の InAs の生成反応の過程でオレイルアミンから NH_2 基が NH_3 として脱離しているという可能性はある。

4-3-1-2 オレイルアミンの異性化

Fig.4-3 および Fig.4-4 にそれぞれ OLA の２重結合の炭素に結合した水素核、２重結合の炭素の最近接の炭素の水素核のシグナルが観察される領域の ^1H-NMR スペクトルを示す。Fig.4-3(a)の OLA ではシス構造およびトランス構造の２重結合の炭素に結合した水素核のシグナルがそれぞれ、5.35ppm と 5.38ppm に観察された。OLA はシス構造の化合物なの

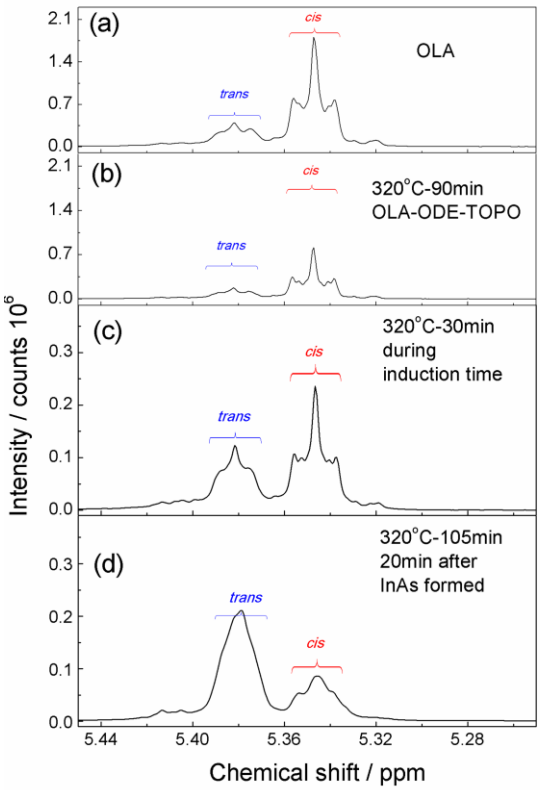

Fig.4-3 ^{1}H-NMR spectra of (a) OLA, (b) OLA-ODE-TOPO mixed solution heated for 320°C-90min, (c) reaction solution heated for 320°C-30min, (d) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In this area the signal of α-^{1}H for carbon with double bond is observed.

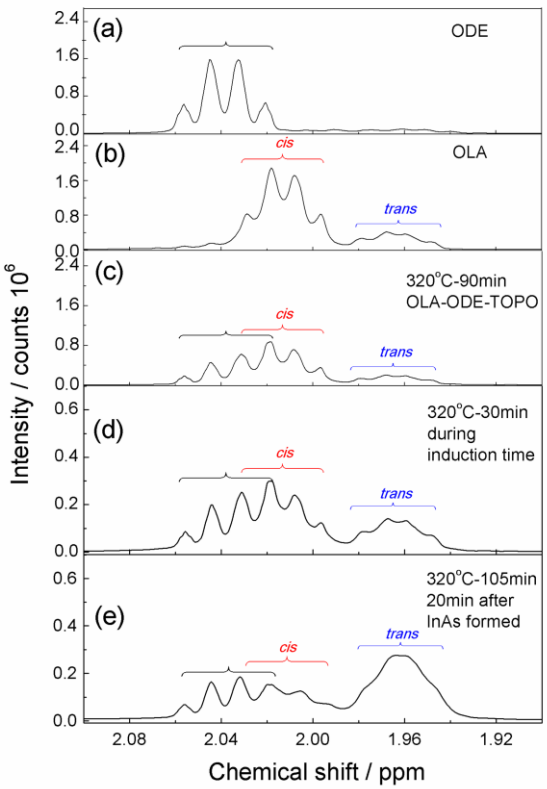

Fig.4-4 ^{1}H-NMR spectra of (a) ODE (b) OLA, (c) OLA-ODE-TOPO mixed solution heated for 320°C-90min, (d) reaction solution heated for 320°C-30min, (e) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In this area the signal of β-^{1}H for carbon with double bond is observed.

で、不純物として含まれるトランス構造のアミンに由来するものである。Fig.4-3(b)の加熱後の OLA-ODE-TOPO 混合溶液においてもシス構造およびトランス構造のシグナルが OLA と同じシフト値に観察された。シス構造とトランス構造のシグナル強度の比は OLA と変わらなかった。Fig.4-3(c)の InAs 生成前の反応溶液では OLA と比べるとシス構造のシグナルに対して、トランス構造のシグナルの強度が増大した。Fig.4-3(d)の InAs 生成後の反応溶液ではシス構造よりもトランス構造のシグナル強度が強くなった。

Fig.4-4(b)のオレイルアミンではシス構造の 2 重結合の炭素に結合した水素核の 4 つにスプリットしたシグナルが観察された。また、トランス構造の 2 重結合の炭素に結合した水素核の 4 つにスプリットしたシグナルが 1.98-1.95ppm に観察された。Fig.4-3(b)の結果と同様に加熱後の OLA-ODE-TOPO 混合溶液に変化はなかった。Fig.4-4(d)の InAs 生成前の反応溶液では OLA のスペクトルと比べてトランス構造のシグナル強度がシス構造に対して増

加し、InAs 生成後ではトランス構造のシグナルの方が強くなった。(Fig.4-4(e)) Fig.4-3 と Fig.4-4 の結果から OLA のシス構造からトランス構造への異性化反応が InAs 生成前の誘導期間中から起こっていることが明らかとなった。OLA のスペクトルと比べて加熱後の OLA-ODE-TOPO 混合溶液に変化はなく、$InBr_3$ や $AsPh_3$ を含まない溶液の加熱では異性化は生じなかった。シスからトランスへの異性化は光照射による光化学反応や加熱による熱反応によって生じることが報告されており、一般的には二重結合の回転は熱反応による異性化では起こらないといわれている。本研究においては $InBr_3$ から脱離した Br が一度二重結合に付加してアルカンとなり、結合が回転した後に Br が脱離した結果として異性化が生じ、InAs の生成には直接関係のない副次的な反応であると推察した。

4-3-2 トリフェニルアルシンの構造変化

Fig.4-5(a)にトリフェニルアルシンの ^{1}H-NMR を示す。トリフェニルアルシンで観察された 7.33ppm のシグナルはベンゼン環に結合した水素核に由来するシグナルでる[3]。Fig.4-5(b)の InAs 生成前の反応溶液ではトリフェニルアルシンと比べて高磁場側へとシフトしたが、0.003ppm というわずかな値であった。InAs の反応溶液が約 5mL であるので、溶媒による希釈率がおよそ 5 倍であることを考慮するとシグナル強度はほとんど変化はなかった。Fig.4-5(c)の InAs が生成して 20 分後の反応溶液では、InAs ナノ結晶が生成しているにもかかわらず、生成前のシグナルと比べてケミカルシフト値および強度はほとんど変化なかった。生成した InAs の量は 10%以下であること考えると、反応溶液中にトリフェニルアルシンはインジウム原料である $InBr_3$ に対して 5 倍量添加しているので、添加したトリフェニルアルシンのうち InAs 生成に消費された量はわずか 2%ということになる。トリフェニルアルシンの ^{1}H に由来したシグナル強度がほとんど変化しなかったのは InAs の生成量が低くトリフェニルアルシンがほとんど消費されたなかっためだと推察した。

Fig.4-6 にトリフェニルアルシン(a)、InAs 生成前の加熱 30 分の反応溶液(b)、ナノ結晶が生成 10 分後の反応溶液(c)の ^{1}H-NMR を示す。Fig.4-6(b)の InAs 生成前の加熱 30 分の反応溶液ではトリフェニルアルシンのスペクトルからは観察されなかったシグナルが、約 7.61ppm に強いシグナル、約 7.53ppm、約 7.72ppm に弱いシグナルが観察された。Fig.4-6(c)の InAs 生成 20 分後の反応溶液で生成前に観察されたシグナル強度が増大し、新たに 7.58ppm にシグナルが観察された。7～8ppm のケミカルシフト値ではベンゼン環に由来したシグナルが観察されるので、InAs が生成前から新たな芳香族化合物が生成していることになる。金属インジウムとトリフェニルアルシンを用いてサブミクロンサイズの InAs の合成を報告した Yang らは [4,5]、トリフェニルホスフィンを燐原料として同様の方法でサブミクロンサイズの InP や GaP を合成しており、^{1}H-NMR で副生成物としてビフェニルが生成することを明らかにしている[6]。しかしながら、本研究で観察された新たなシグナルはビフェニルに由来するシグナルではなかった。InAs 生成開始以前の誘導期間から現れたことから、加熱によって In 原料前駆錯体または OLA や TOPO とトリフェニルアルシンが反応

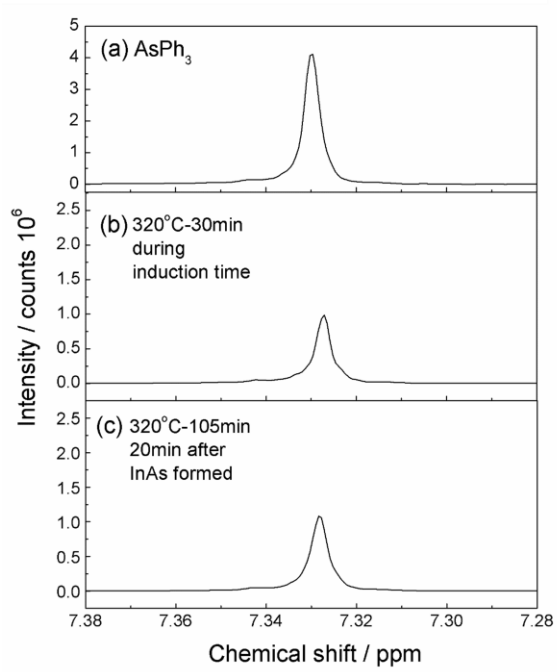

Fig.4-5 ^{1}H-NMR spectra of (a) $AsPh_3$, (b) reaction solution heated for 320°C-30min, (c) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In the area the signal of ^{1}H in phenyl group is observed.

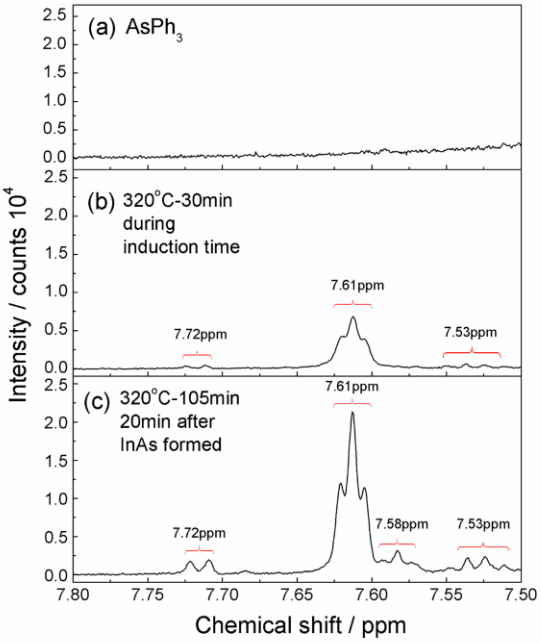

Fig.4-6 ^{1}H-NMR spectra of (a) $AsPh_3$, (b) reaction solution heated for 320°C-30min, (c) reaction solution heated for 320°C-105min, 20min after InAs formed. In the area the signal of ^{1}H in phenyl group is observed.

し、中間生成物または副生成物を形成していると推察した。また、観察された新しいシグナルの強度はトリフェニルアルシンのベンゼン環に結合した水素核のシグナルと比べると 1/50 であり、ほとんどトリフェニルアルシンは反応に寄与していないことになる。おおよその InAs ナノ結晶の生成量から考えても添加したトリフェニルアルシンのうち、2%ほどしか InAs 生成に消費されていないというのも説明ができる。

4-3-3 オレイルアミンおよびトリオクチルホスフィンオキシドによる錯形成

Fig.4-7 に TOPO を添加した出発原料溶液および各種の溶媒の混合溶液の 3600～3100cm^{-1} の N-H の伸縮振動($\nu_{N\text{-}H}$)の吸収が観察される領域の FT-IR スペクトルを示す。(d)の OLA では$\nu_{N\text{-}H}$ に起因した吸収が 3375 cm^{-1}, 3296 cm^{-1} に観察され、その他に 3187cm^{-1} に吸収が観察された。(b)の $InBr_3$ が溶解した OLA-TOPO-ODE 混合溶液では$\nu_{N\text{-}H}$ に起因した吸収が 3364 cm^{-1} と 3289 cm^{-1} に観察され、OLA-TOPO-ODE の混合溶液で観察された 3372cm^{-1}、3297cm^{-1} の吸収よりも約 10cm^{-1} 低波数にシフトした。このシフトはアミノ基の $InBr_3$ へ配位したことを示している[7,8]。(a)の出発原料溶液で観察された 3364cm^{-1}, 3321cm^{-1}, 3289cm^{-1} の吸収は(b)とほぼ一致したので、出発原料溶液中では OLA は $InBr_3$ と錯体を

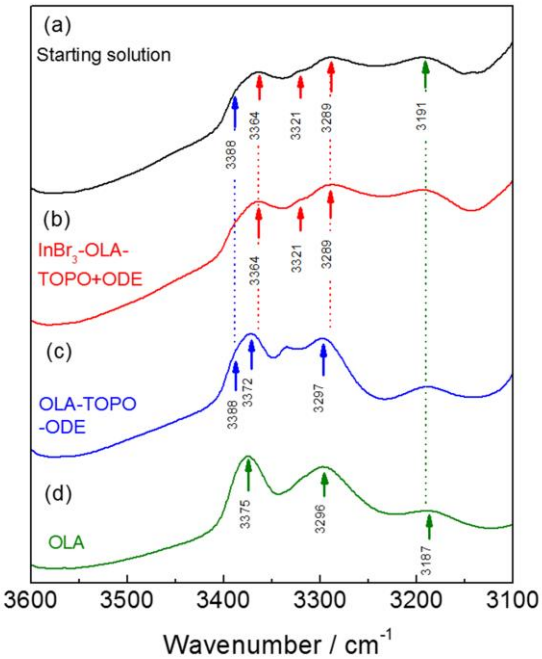

Fig.4-7 FT-IR spectra of (a) starting solution, (b) $InBr_3$-OLA-TOPO-ODE mixed solution, (c) OLA-TOPO-ODE mixed solution, (d) OLA in $\nu_{N\text{-}H}$ resion.

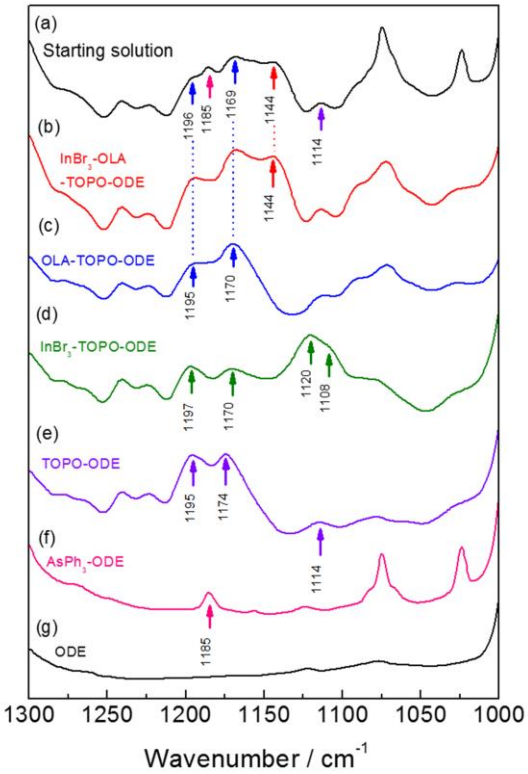

Fig.4-8 FT-IR spectra of (a) starting solution, (b) $InBr_3$-OLA-TOPO-ODE mixed soution, (c) OLA-TOPO-ODE mixed solution, (d) $InBr_3$-TOPO-ODE mixed solution, (e) TOPO-ODE mixed solution, (f) $AsPh_3$+ODE (g) ODE in $\nu_{P=O}$ resion.

形成していることが示され、Fig.4-1 と Fig.4-2 の ^{1}H-NMR のシグナルシフトの結果が支持された。その他の 3388cm^{-1}, 3191cm^{-1} の吸収はそれぞれ(c)の OLA、TOPO、ODE の混合溶液と(d)の OLA の吸収と一致した。Fig.4-8 に TOPO を添加した出発原料溶液および各種の溶媒の混合溶液の 1300～1000cm^{-1} の P=O の伸縮振動($\nu_{P=O}$)領域の FT-IR スペクトルを示す。(e)の TOPO を ODE に溶解したスペクトルでは$\nu_{P=O}$ に起因した吸収が 1195cm^{-1}, 1174cm^{-1} に観察された。(d)の $InBr_3$ が溶解した TOPO と ODE の混合溶液のスペクトルでは(e)では先ほどの$\nu_{P=O}$ に起因した吸収から約 60cm^{-1} 低波数側の 1120cm^{-1} と 1108cm^{-1} に吸収が観察された。これは TOPO の末端の酸素が $InBr_3$ に配位したことを示している[9,10]。(b)の $InBr_3$ が溶解した OLA と TOPO と ODE の混合溶液では 1120cm^{-1} と 1108cm^{-1} に吸収は観察されず、高波数側に 1144cm^{-1} に吸収が観察された。これは Fig.4-7 の結果から明らかとなったように $InBr_3$ に TOPO だけでなく、OLA が配位することで TOPO の酸素の $InBr_3$ への結合が弱まったために$\nu_{P=O}$ が高波数側へとシフトしたと推察した。(a)の出発原料溶液では(b)のスペクトルに加えて、1185cm^{-1} に $AsPh_3$ の$\nu_{C\text{-}H}$ に起因した吸収[11]が観察された。従って、出発原料溶液中では $InBr_3$

には OLA と TOPO の両方が配位していることが示された。

Fig.4-9 に TOPO を添加した出発原料溶液および各種の溶媒の混合溶液の 1700～1500cm^{-1} の NH_2 の変角振動(δ_{NH2})の吸収が観察される領域の FT-IR スペクトルを示す。$\delta_{N\text{-}H}$ に起因した吸収が 1619cm^{-1} に、$\nu_{C=C}$ に起因した吸収が 1651cm^{-1} に観察された。(b)の $InBr_3$ が溶解した OLA-TOPO-ODE 混合溶液では 1641cm^{-1} の ODE の$\nu_{C=C}$ に起因した吸収に加えて 1544cm^{-1}, 1520cm^{-1} に吸収が観察された。これらの吸収は(c)の $InBr_3$ が溶解した OLA と ODE の混合溶液や(d)の OLA と TOPO と ODE の混合溶液では観察されなかった。従って、Fig.4-8 で示されたように $InBr_3$ に OLA だけでなく TOPO が配位することによって$\delta_{N\text{-}H}$ の吸収が低波数側にシフトしたと推察した。(a)の出発原料溶液では(b)のスペクトルに加えて 1581cm^{-1} の $AsPh_3$ の $\nu_{C=C}$ に起因した吸収[11]が観察された。従って、Fig.4-9 においても Fig.4-8 と同様に出発原料溶液のスペクトルは $InBr_3$ が溶解した OLA と TOPO と ODE の混合溶液のものと同じ傾向が観察され、$InBr_3$ への OLA と TOPO の配位が示された。

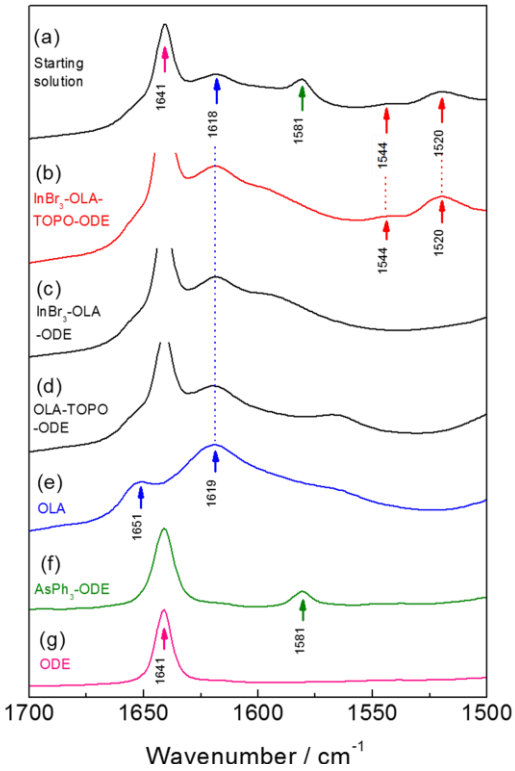

Fig.4-9 FT-IR spectra of (a) starting solution, (b) $InBr_3$-OLA-TOPO-ODE mixed solution, (c) $InBr_3$-OLA-ODE, (d) OLA-TOPO-ODE (e) OLA (f) $AsPh_3$-ODE (g) ODE in δ_{NH2} resion.

Fig.4-10 に出発原料溶液と反応溶液の$\nu_{P=O}$ 領域におけるスペクトルの時間変化を示す。Fig.4-10(a)の出発原料溶液で観察された 1144cm^{-1} のピークは(b)の 30 分加熱後の反応溶液ではわずかにブロードになったが、(c)の 60 分ではわずかではあるが低波数側の 1141cm^{-1}

に観察されシャープとなり、その後は吸収の位置にはほとんど変化はなかったが、青線で示した$\nu_{P=O}$の伸縮振動に由来する吸収よりも強くなった。このわずかな低波数側へのシフトは TOPO-ODE に観察される 1114cm^{-1} の吸収の高波数側の肩が反応時間とともに上がっていることからも支持される。このシフトは $InBr_3$-OLA-TOPO 錯体の OLA の結合が弱まっていると推察した。シフトの変化がほとんどなかったのは NMR の結果から示唆されたように InAs の生成・成長にはわずかしか原料前駆錯体が消費されていなかったためであると推察した。

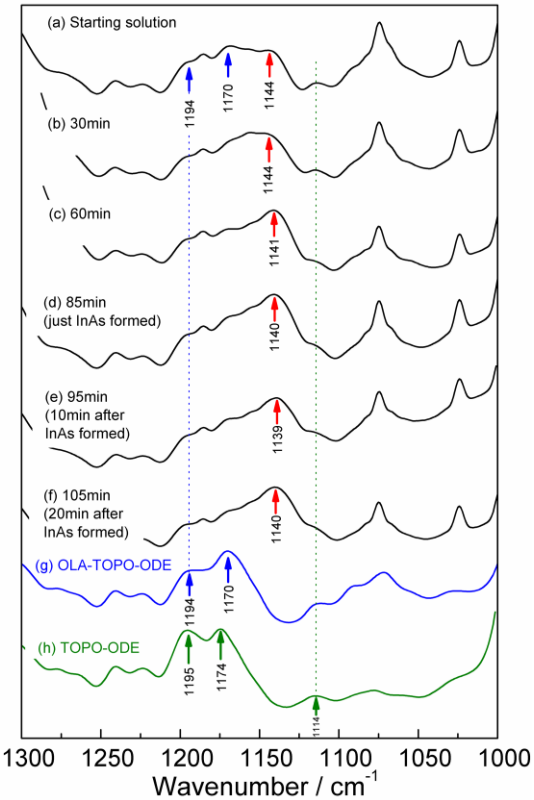

Fig.4-10 FT-IR spectra of (a) starting solution, reaction solutin heated for (b) 30min, (c) 60min, (d) 85min just InAs formed, (e) 95min (10min after InAs formed), (f) 105min (20min after InAs formed), (g) OLA-TOPO-ODE mixed solution, (h) TOPO-ODE mixed solution in $\nu_{P=O}$ resion.

Fig.4-11(a)に出発原料溶液と反応溶液のν_{N-H} 領域におけるスペクトルの時間変化を示す。(a-1)の出発原料溶液ではν_{N-H} に起因した吸収が 3364cm^{-1} と 3289cm^{-1} に観察されていたが、(a-2)の 30 分加熱後の反応溶液では 3342cm^{-1} と 3232cm^{-1} の低波数側に観察され、吸光度は減少した。InAs が生成以前の(a-3)の 60 分加熱後の反応溶液では増大したが、(a-4)の InAs 生成直後では急激に減少し、(e)の InAs 生成 10 分後と(f)の 20 分後の反応溶液では吸収はほとんど観察されなかった。このようにν_{N-H} による吸収は加熱すると急激に減少し、InAs が生成するまでは微増するが、InAs 生成後では減少・消滅していった。 Fig.4-11(b)に出発原料

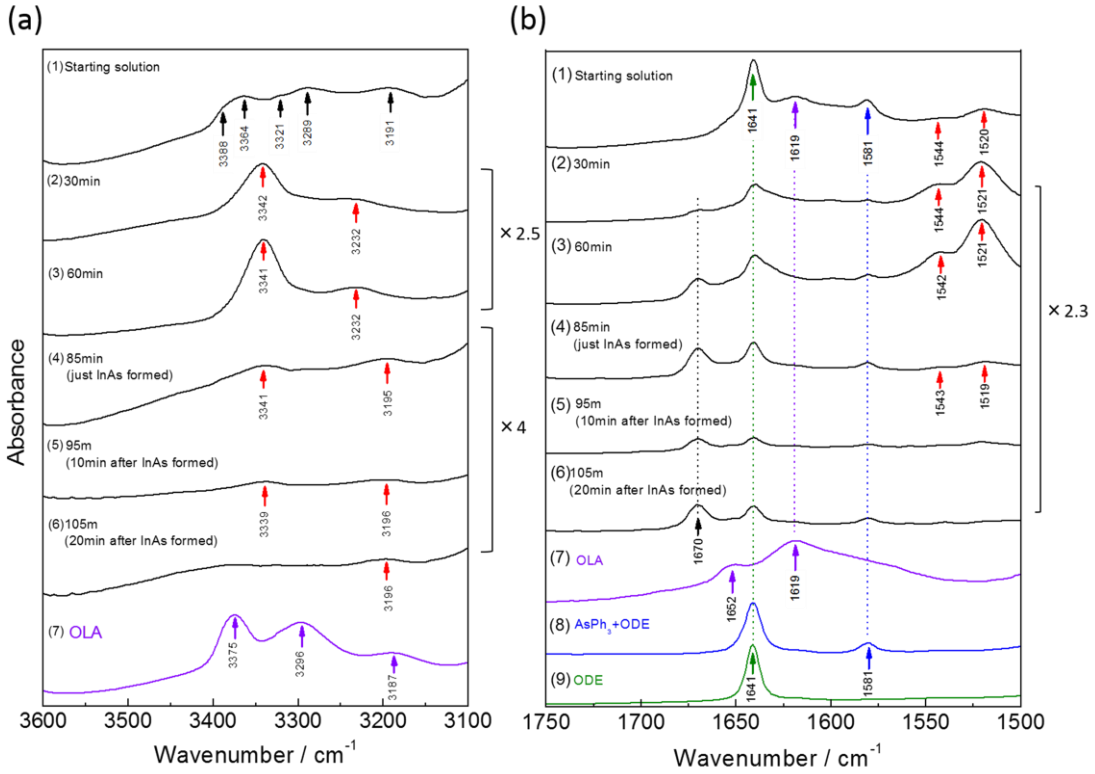

Fig.4-11 FT-IR spectra of (1) starting solution, reaction solutin heated for (2) 30min, (3) 60min, (4) 85min just InAs formed, (5) 95min (10min after InAs formed), (6) 105min (20min after InAs formed) (7) OLA, (8) $AsPh_3$-ODE mixed solution, (9) ODE in (a) $\nu_{N\text{-}H}$ resion (b) δ_{NH2} resion.

溶液と反応溶液の$\delta_{N\text{-}H}$ 領域におけるスペクトルの時間変化を示す。(b-1)の出発原料溶液で観察された 1544cm^{-1} と 1520cm^{-1} の吸収は、 (b-3)の加熱時間が 60 分までは時間の経過につれて増加したが、(b-4)の InAs 生成直後の反応溶液では急激に減少し、(b-5)の InAs 生成 10 分後と(f)の InAs 生成 20 分後の反応溶液では吸収は観察されなかった。

Fig.4-11 の結果から$\nu_{N\text{-}H}$ 領域およびδ_{NH2} 領域で観察されたいずれの吸収も InAs が生成するまでの誘導期間中は強度はわずかに増大したが、InAs が生成後は減少・消滅した。前述の NMR の結果からアミノ基の脱離が示唆されており、$\nu_{N\text{-}H}$ やδ_{NH2} による吸収がなくなったのはアミノ基の脱離によるものであると推察した。また、(b-2)の加熱 30 分後の反応溶液では出発原料溶液で観察されなかった吸収が 1670cm^{-1} に観察され、加熱とともに吸収の強度は増大した。通常トランス 2 置換アルケンの C=C 伸縮振動($\nu_{C=C}$)は約 1670cm^{-1} に観察される。Fig.4-3 と Fig.4-4 の ^{1}H-NMR の結果からも示されたように加熱とともにオレイルアミンはシスからトランスへの異性化が起こっており、1670cm^{-1} に観察された吸収はトランス構造のオレイルアミンの$\nu_{C=C}$ に起因した吸収であるといえる。

4-4 結言

本章では InAs ナノ結晶の反応過程を ^{1}H-NMR スペクトルと FT-IR から研究し、以下のことを明らかにした。^{1}H-NMR の結果から InAs の生成反応過程においてオレイルアミンからアミノ基の脱離および新たな芳香族化合物の生成が示唆され、オレイルアミンがトリフェニルアルシンと反応して As モノマーを供給していると推察した。FT-IR では InAs が生成するまでにインジウム原料にはオレルアミンだけでなく、トリオクチルホスフィンオキシドが配位した前駆錯体を形成していることが明らかになった。HSAB 則(Hard and Soft acids and Bases に基づけば硬い酸である In^{3+}は硬い塩基のトリオクチルホスフィンオキシドと安定な錯体を形成するので、核生成段階の過飽和度が低くなり生成した InAs ナノ結晶の形状やサイズが不均一になったと説明できる。原料前駆錯体の反応性を高くするためには柔らかい塩基の界面活性剤のひとつであるトリオクチルホスフィン(TOP)をインジウムの原料前駆錯体の配位子およびキャッピング剤として用いれば、核生成段階の過飽和度は高まり、形状やサイズが均一なコロイダル InAs 量子ドットが得られると期待できる。

参考文献

[1] L. Cademartiri, J. Bertolotti, R. Sapienza, D. S. Wiersma, G. V. Freymann, and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 671–673

[2] K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S.-I. Choi, G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M.-H. Jung, H. Song, and J. T. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 9504–9508

[3] D. K. Srivastava, L. K. Krannich, and C. L. Watkins, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 3502–3506

[4] J. Wang, Q. Yang, *Dalton Trans.*, 2008, 6060–6066

[5] J. Wang, Q. Yang, *Chem.Lett.*, 2008, **37**, 306–307

[6] Q. Yang, K. Tang, Q. Li, H. Yin, C. Wang, and Y. Qian, *Nanotech.*, 2004, **15**, 918–922

[7] J. Yang, C. Xue, S.- H. Yu, J. H. Zeng, and Y. T. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 4697–4700

[8] M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie, *Spectrochimica Acta*, 1965, **21**, 105–117

[9] F. A. Cotton, R. D. Barnes, and E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2199–2203

[10] A. G. Young, N. A.- Salim, D. P. Green, and A. J. McQuillan, *Langmuir*, 2008, **24**, 3841–3849

[11] A.H. Norbury, *Spectrochimica Acta Part A*, 1970, **26**, 1635–1637

第 5 章　トリオクチルホスフィンを界面活性剤とした高品質なコロイダル InAs 量子ドットの合成

5-1 緒言

4 章では InAs ナノ結晶のコロイド分散化を目的としキャッピング剤として添加した TOPO が InAs の生成過程においてインジウムの原料前駆錯体の配位子として作用していることが明らかとなった。また、OLA がインジウムまたは砒素と中間生成物を経てから InAs が生成していることが示唆された。硬い塩基である TOPO に代えて柔らかい塩基である TOP を界面活性剤として用いれば安定性の低い原料前駆錯体を形成し、核生成段階の過飽和度は高くなり生成する量子ドットの形状やサイズは均一化すると期待できる。本章では反応溶液中の TOP の濃度が生成する量子ドットに及ぼす効果を調べ、最適な TOP の濃度を探索した。最適な TOP の濃度において反応時間により量子ドットのサイズの制御を行い、得られた量子ドットのサイズや形状、光学的性質の評価を行った。

5-2 実験

5-2-1 試薬

使用した試薬を以下に示す。

臭化インジウム(99.999%-In、Strem Chemicals Inc)、トリフェニルアルシン(≥95.0%、和光純薬工業)、1-オクタデセン(ODE、>90%、東京化成)、オレイルアミン(OLA、70%、Aldrich)、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP、≥96.0%、和光純薬工業)、n-ヘキサン(≥96.0%、和光純薬工業)、テトラクロロエチレン(TCE、≥97.0%、和光純薬工業)、1-ヘキサノール(≥99.0%、和光純薬工業)、トルエン(≥99.5%、和光純薬工業)、エタノール（96%、今津薬品工業）、メタノール(>99.8%、和光純薬工業)、モレキュラーシーブ（～0.4nm pore、～2mm / ～10mesh beads、Merck）。OLA は市販品を蒸留により精製して使用した。ODE、OLA、TOP、TCE はモレキュラーシーブを漬けて脱水して使用した。試薬の秤量と混合はすべて窒素ガスを満たしたグローブボックス内で行った。

5-2-2 コロイダル InAs 量子ドットの合成

5-2-2.1 TOP の濃度が InAs 量子ドットに及ぼす効果

InAs 原料溶液 5.4mL に含まれる TOP の物質量が 1.25, 1.53, 1.81mmol になるように ODE の量を調整した。インジウム原料溶液は臭化インジウム(106.4mg, 0.30mmol)を OLA (3.6mL, 10.94mmol)と、InAs 原料溶液中の TOP の物質量が 1.25, 1.53, 1.81mmol になるように TOP (1.50mmol, 670μL; 1.84mmol, 820μL; 2.17mmol, 970μL)との混合溶液に 60℃で加熱しながら 1 時間振とうすることで溶解し調整した。砒素原料溶液はトリフェニルアルシン(382.8mg, 1.25mmol)と ODE (1.84mL, 1.72mL, 1.59mL)を 10mL の反応用のフラスコに秤量し、60℃で加熱しながらチューブミキサーによって 5 分撹拌し溶解し調整した。TOP を 1.50mmol, 1.84mmol, 2.17mmol 含むインジウム原料溶液をそれぞれ、ODE

を 1.84mL, 1.72mL, 1.59mL 含む砒素原料溶液に加えてチューブミキサーで室温で 5 分撹拌して混合し InAs 原料溶液とした。InAs 原料溶液を調整後すぐにフラスコをアルゴンガスラインおよびリービッヒ冷却器に結合し反応溶液にアルゴンガスを 50mL/min の流量で 5 分間バブリングした。反応溶液にアルゴンガスを 10mL/min の流量でバブリングしながらオイルバスに浸漬して 320℃に加熱し反応を開始した。TOP の量がいずれの条件においても無色透明の反応溶液が着色を開始してから 5 分後にフラスコをオイルバスから素早く引き上げて、空冷によって反応を停止した。

5-2-2.2 反応時間による InAs 量子ドットのサイズ制御

反応時間による量子ドットのサイズの制御は TOP の物質量が 1.25mmol の条件で行った。反応溶液にアルゴンガスを 10mL/min の流量でバブリングしながらオイルバスに浸漬して 320℃に加熱し反応を開始した。反応時間は反応溶液の着色開始から 1, 3, 5, 7, 15, 20, 30 分で反応し、フラスコをオイルバスから素早く引き上げて、空冷によって反応を停止した。

5-2-3 コロイダル InAs 量子ドットの反応溶液からの抽出と洗浄

反応溶液をヘキサンを 3mL で希釈した。遠心分離によって凝集物を沈降し、その上澄みとして褐色透明な InAs 量子ドットのコロイド溶液を得た。量子ドットのコロイド溶液にエタノールを 6mL 添加して量子ドットを凝集した。遠心分離によって量子ドットを沈降し、その上澄み液を除去した。沈殿物として回収した量子ドットにヘキサノール 3mL を添加して撹拌した。遠心分離によって量子ドットを沈降し、残留した溶媒や原料を含む上澄み液を除去することで量子ドットを洗浄した。室温で真空デシケーター内で真空乾燥を行い、残ったヘキサノールを除去した。

5-2-4 コロイダル InAs 量子ドットの評価

光学測定は以下のように試料を準備し、測定を行った。

コロイド溶液から抽出・洗浄後の量子ドットを TCE 1.5mL に再分散し、一部の凝集物を遠心分離によって除去し光学測定用の試料とした。光学測定には光路長 10mm の近赤外蛍光測定用の角型石英セル（Infrasil®, スターナ社製)を用いた。近赤外光吸収スペクトルはダブルビーム光方式の分光光度計（U4100, 日立製作所）により測定した。蛍光スペクトルは近赤外分光器（Z-300, ルシール)、励起光源に 13Hz でチョッピングした波長 808nm 出力 200mW のダイオードレーザー(LD8080-P200, ソーラボ)、PbS 光電導検出器(P2682-01, 浜松ホトニクス)、ロックインアンプ(SR830, スタンフォードリサーチ)を使用して測定した。蛍光寿命スペクトルは YAG レーザーの 2 倍波である 532nm をレーザー励起光源として時間分解能が約 200ps の近赤外蛍光寿命装置(浜松ホトニクス)により測定した。全ての光学測定は室温で行った。

XRD 測定は以下のように試料を準備し、測定を行った。

光学測定に使用後の量子ドットが分散した TCE のコロイド溶液にメタノール 3mL を添加して量子ドットを凝集させ、遠心分離によって沈殿物として量子ドットを回収した。量子ドットをヘキサン 1mL に再分散した。メタノール 3mL を添加して量子ドットを凝集させ、遠心分離によって量子ドットを回収することで洗浄した。洗浄後に室温で真空乾燥を行い、残ったヘキサンおよびメタノールを除去して粉末 X 線回折(XRD)測定用の試料とした。XRD 測定には回転型陰極 X 線発生源と湾曲モノクロメーターを付属した X 線回折装置(RINT2500, リガク)を使用した。X 線は加速電圧 40kV、電流 375mA（15kW）で発生した Cu-K_α線を使用した。試料は無反射石英板にのせて測定を行った。

得られた量子ドットの平均サイズは回折ピークの半値幅から式(1)に示す球状粒子に対する Scherrer の式を用いて評価した[1]。ここでλは Cu-K_α線の波長で 1.5418Å で、B は回折ピークのラジアンで表した半値幅、θ は回折角、K はシェラー定数である。シェラー定数には球状粒子に適用される 1.2 を使用した。

$$d = \frac{1.2\lambda}{B\cos\theta} \qquad (1)$$

TEM による量子ドットの観察は以下のように試料を準備し、測定を行った。

光学測定に使用後の量子ドットが分散した TCE のコロイド溶液を室温での真空乾燥によって TCE を除去し、トルエンに量子ドットを再分散させた。トルエンに分散したコロイド溶液を高分解能観察用のカーボン支持膜付 Cu グリッド(EM Japan, 200mesh)に滴下した。室温で一晩真空乾燥を行って透過電子顕微鏡(TEM)測定用の試料とした。TEM(JEM-2000, 日本電子)を加速電圧 200kV で 10～20 万倍の倍率で量子ドットを観察した。

5-3 結果と考察

5-3-1 トリオクチルホスフィンの濃度が生成する InAs 量子ドットに及ぼす効果

TOP の量が 1.25mmol の条件では無色透明な反応溶液は加熱開始から約 30 分後に透明なまま着色を開始し、着色を開始してからおよそ 3 分後に濁り始めた。後述の XRD の結果から透明なコロイド溶液からは InAs 量子ドット以外の生成物は得られなかったので、反応溶液の着色開始は量子ドットの生成を示している。これ以降は反応溶液が着色開始してから、つまり量子ドットが生成後の時間を”反応時間”とする。反応溶液中の TOP の量が 1.53mmol, 1,81mmol では誘導期間はそれぞれ 41 分、55 分であり、TOP の濃度が高くなるほど長くなった。

Fig.5-1 に TOP の濃度を変えて合成した反応時間が 5 分の反応溶液の写真を示す。TOP の濃度が高くなるにつれて反応溶液の色と濁りは薄くなり、TOP の量が 1.81mmol では反応溶液は透明であった。従来のハロゲン化インジウムと $As(TMS)_3$ の反応による合成方法で

Fig.5-1 Photographs of the reaction solutions after a reaction time of 5 min with a TOP content in reaction solution of (a) 1.25, (b) 1.53 and (c) 1.81 mmol. The insets display the photographs of the reacted solution after centrifuging.

はTOPはハロゲン化インジウムの配位子および溶媒としてだけでなくキャッピング剤として働いている[2-4]。界面活性剤に TOP を用いずに OLA のみで合成するとコロイド分散した量子ドットが得られず生成した量子ドットは全て凝集したので、本合成方法においても TOP はキャッピング剤として働いているといえる。反応溶液からの析出は量子ドットの凝集によるものであったので、TOP の濃度が高くなるにつれて反応溶液の濁りが薄くなったのは凝集した量子ドットの濃度が薄くなったことを示している。後述の光吸収スペクトルの結果から TOP の量を 1.25mmol から 1.53mmol に増加するとコロイド溶液中の量子ドットの濃度が増加したことが明らかとなっている(Fig.5-5)。従って、凝集した量子ドットの量が少なくなったのは量子ドットの生成量が減少したからではなく、量子ドットの表面に吸着する TOP の密度の増加により凝集が抑制されたためだと推察した。

Fig.5-2 に褐色透明なコロイド溶液から抽出した量子ドットの XRD パターンを示す。TOP

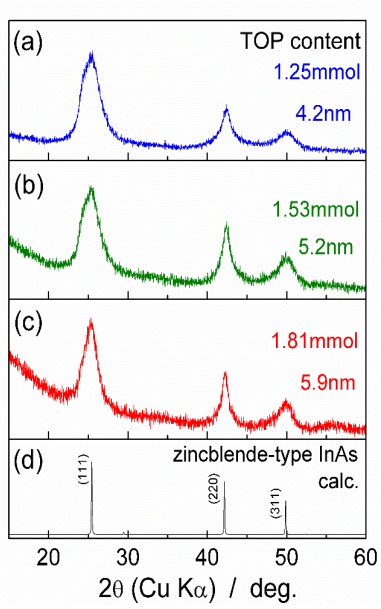

Fig.5-2 XRD profiles of InAs QDs isolated from reaction solutions after the reaction time of 5 min with a TOP concentration of (a) 1.25, (b) 1.53 and (c) 1.81 mmol. (d) calculated profile of bulk InAs.

の量がいずれの条件においても結晶のサイズがナノサイズであるため回折ピークがブロードであり、バルクの閃亜鉛鉱型 InAs の回折パターンと一致した [5]。従って、界面活性剤に TOP を用いても有機溶媒中にコロイド分散した InAs 量子ドットの単相を得ることができた。TOP の量が多いほど回折ピークはシャープになった。シェラーの式を用いて回折ピークの半値幅から見積もった結晶の平均サイズは TOP の量が 1.25mmol, 1.53mmol, 1.81mmol でそれぞれ、4.2nm, 5.2nm, 5.9nm であった。TOP の量を変えることで InAs 量子ドットのサイズを 4～6nm の範囲で変えることができた。

Fig.5-3 に InAs 量子ドットの TEM 像とサイズ分布を示す。TOP の量が 1.25mmol では量子ドットはほぼ球状であり、平均サイズは 4.4nm、標準偏差は 0.8nm であった。界面活性剤に TOPO を用いて得られたナノ結晶は球状、回転楕円状、ロッド状、四面体状と様々であり、平均サイズは 12～20nm と大きく標準偏差は 4～6nm と広い分布であった。しかし、TOP を用いると形状やサイズの均一性は著しく改善された。この結果は明らかに界面活性剤に TOPO を用いた場合よりも TOP を用いた方が核生成段階の過飽和度が高いことを示している。

形状やサイズの均一性が改善された要因を以下のように原料前駆錯体の安定性に起因したモノマーの供給速度から考察した。Fig.5-4 に反応溶液中のモノマーの過飽和度の時間変化を模式的に示す。結晶の生成過程は 3 つの段階に分けられる(LaMer 機構[6])。(I) 原料前駆錯体が反応できるようになるとモノマーが供給され反応溶液中のモノマー濃度が増加する。(II) モノマー濃度が臨界過飽和度($S_{cri.}$)を越えて核生成が起こるとそれと同時に核の成長が開始されモノマーの消費が始まる。やがて、モノマーの供給と消費が均衡して過飽和度はピークとなる。その後既存の核の成長と新たな核の生成によるモノマーの消費がその供給を上回り、過飽和度は減少する。(III) 臨界過飽和度以下になると核生成は停止し、結晶の個数は一定のまま結晶成長段階が進行する。形状やサイズが均一な結晶を得るためには既存の核の成長と新たな核の生成が同時に起こる(II)の核生成段階を短くすることが重要となる。TOPO を用いた場合では Fig.5-4(b)に示すようにモノマーの供給速度が緩やかであるために (II) の核生成段階における過飽和度が低く、臨界核のサイズは大きくなる。臨界核のサイズが大きいために生成したほとんどの核はそのサイズに達する前に溶解してしまうので、大きいサイズの核のみが安定核として結晶成長を続け、最終的にサイズの大きい結晶が生成する。また、臨界核のサイズが大きいと安定核として成長することができる核の個数は少なく、核生成に消費されるモノマーは少ない。モノマーが消費されないと過飽和度が臨界過飽和度を下回らないために核生成段階は長くなる。核生成段階が長くなると核によって成長時の過飽和度や成長する時間が異なるので、生成する結晶の形状やサイズの分布は広くなってしまう。一方、TOP を用いた場合は Fig.5-4(a)に示すようにモノマーの供給速度が速いために (II) の核生成段階における過飽和度が高く臨界核のサイズは小さくなり、最終的にサイズの小さい結晶が生成する。核生成段階に多量の核が安定核として生成し、モノマーが多量に消費されるので、速やかに (III) の結晶成長段階へと移行し、結晶のサイズ

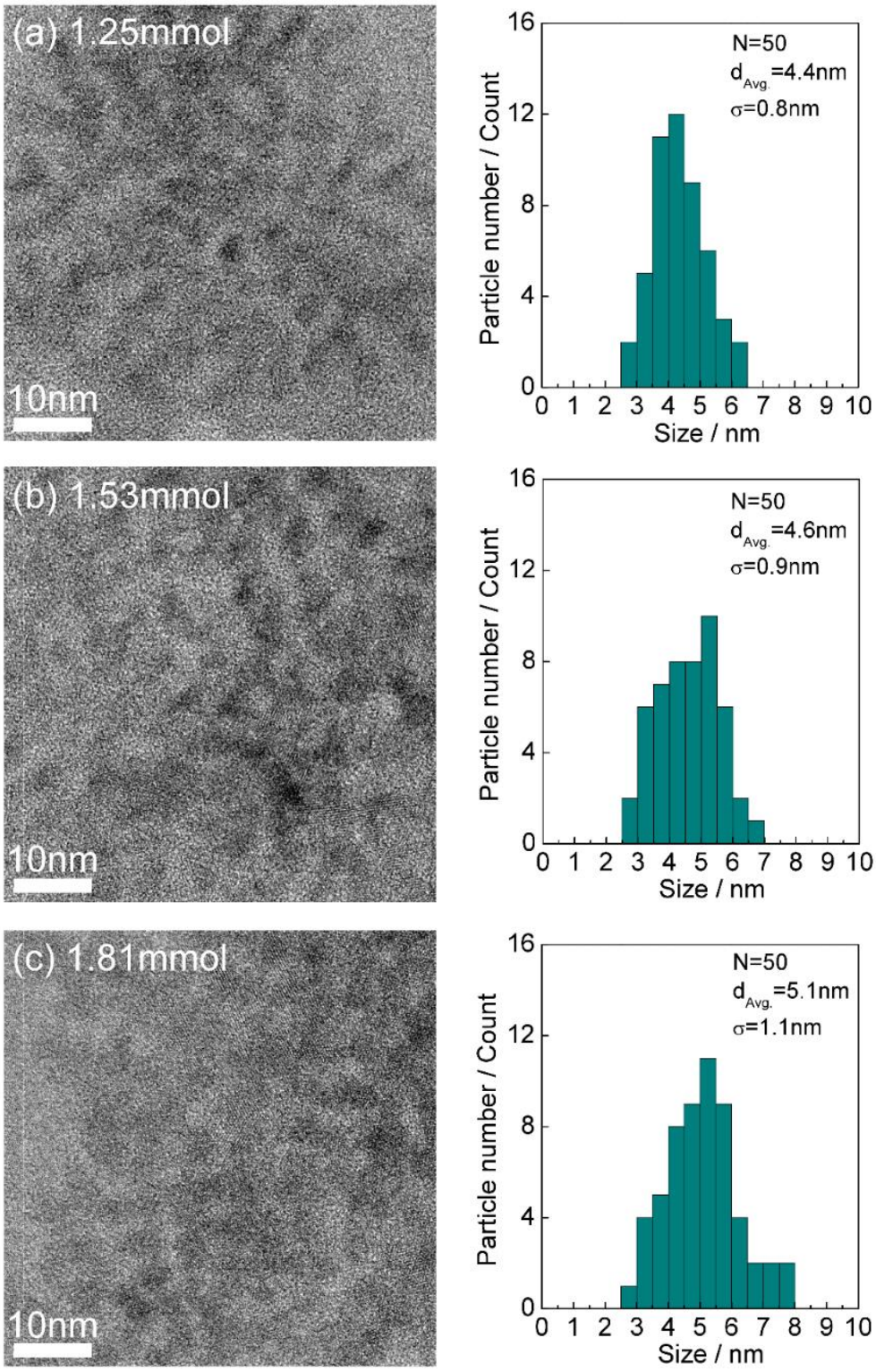

Fig.5-3 TEM images and particle size distributions of the InAs QDs isolated from reaction solutions after a reaction time of 5 min with a TOP content in reaction solution for (a) 1.25 mmol, (b) 1.53 mmol and (c) 1.81 mmol. $d_{Avg.}$ and σ in the right panels indicate average diameter and standard deviation, respectively.

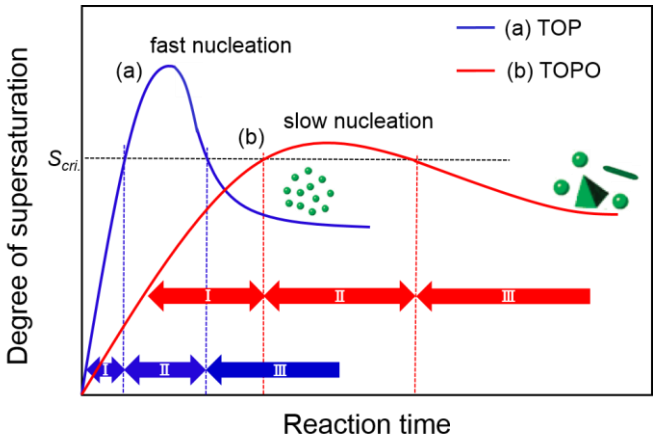

Fig.5-4 Schematic illustration of the mechanism that the degree of supersaturation affects the uniformity of shape and size, depending on precursor complex ligand TOP or TOPO.

や分布は均一となる。界面活性剤に TOP を用いると TOPO よりもモノマーの供給速度が速いという考察は InAs が生成するまでの誘導期間が、TOPO の 80 分から TOP の 30 分へと短くなったことからも支持される。モノマーの供給速度が速くなったのは HSAB 則に基づいた期待通りに硬い酸である In^{3+}に柔らかい塩基である TOP が配位することで、インジウムの原料前駆錯体の安定性が低くなったためだと推察した。

TOP の量が 1.53mmol, 1.81mmol の条件においても、量子ドットの形状はほぼ球状であった。量子ドットの平均サイズはそれぞれ 4.6nm, 5.1nm で XRD の結果と同様に TOP の量が多くなるほど結晶サイズは増大した。標準偏差は 0.9nm, 1.1nm と増大した。TOP の量が多いほど生成した量子ドットのサイズは大きくなり、サイズ分布が広くなったことは現象的には TOP の量が多いほど核生成段階の過飽和度が低くなったことを示している。この結果は CdSe 量子ドットにおいて報告されているように原料前駆錯体の配位子であるオレイン酸の濃度を高いほど核生成頻度が減少した結果と同じ現象であり[8,9,10]、原料前駆錯体の安定性が TOP の濃度に依存しているといえる。

Fig.5-5 に TCE に分散した InAs 量子ドットの光吸収スペクトルを示す。TOP の量が 1.25mmol の条件では 1.10eV に明瞭な吸収の肩が見られた。TOPO を用いた場合はナノ結晶の形状のばらつきや広いサイズ分布のために光吸収スペクトルにおいて吸収の肩は現れなかったが、TOP を用いることで量子ドットの形状やサイズの分布に対応して光吸収特性においても量子ドットの質が改善された。TOP の量の増大にともなって吸収の肩は低エネルギーへとシフトして不明瞭になり、TEM 像の観察から TOP の量の増大すると量子ドットのサイズが増大しサイズ分布が広くなった結果と一致した。Fig.5-6 に Peng らが報告した InAs 量子ドットの光学ギャップのサイズ依存性を示す[3]。図には吸収の肩のエネルギーの量子ドットの平均サイズに対するプロットを併せて示した。本研究で得られた吸収の肩のエネルギーのサイズ依存性は Peng らのそれとよく一致したので、観察された吸収の肩は

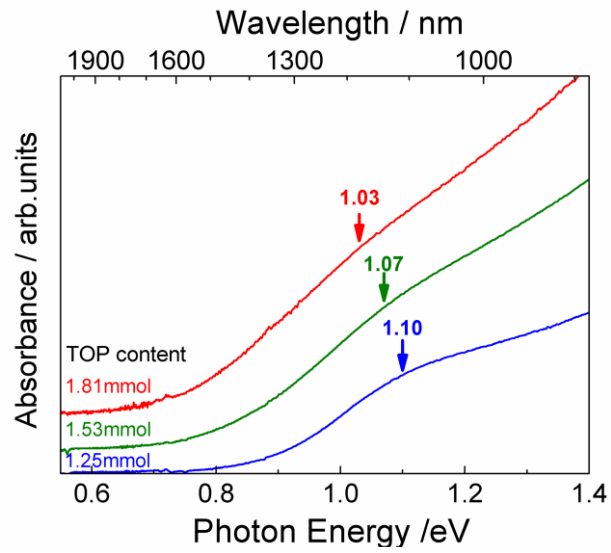

Fig.5-5 Optical absorption spectra of InAs quantum dots, colloidally dispersed in TCE. The InAs quantum dots isolated from reaction solutions after a reaction time of 5 min with TOP content in reaction solution for 1.25, 1.53, and 1.81 mmol are indicated by blue, green and red lines, respectively.

InAs 量子ドットの光学ギャップに帰属できる。以上から界面活性剤に TOP を用いることで As(TMS)3 を用いて得られた InAs 量子ドットと同じように光学ギャップのサイズ依存性を示す良質な量子ドットを得ることができた。次節では生成した量子ドットのサイズ分布が最も狭くなった TOP の量が 1.25mmol の条件において反応時間により量子ドットのサイズ制御を行った。

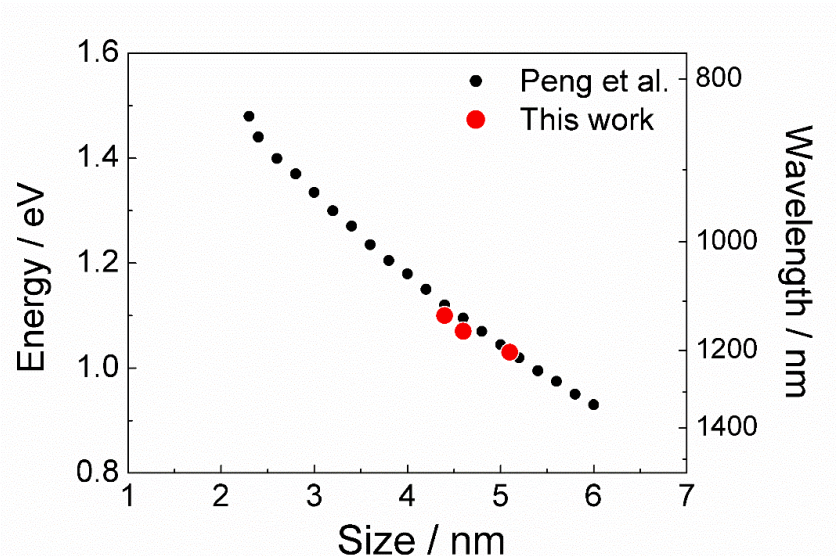

Fig.5-6 Size dependence of the optical gap (red circles) of the InAs quantum dots obtained in this work, together with the previously reported optical gap (black circles)

5-3-2 反応時間による InAs 量子ドットのサイズ制御

5-3-2.1 InAs 量子ドットのサイズおよび形状の評価

5-3-1 節では反応溶液中の TOP の量が 1.25mmol の条件において量子ドットのサイズ分布が最も狭く光吸収特性において良質なものが得られたので、反応時間によるサイズの制御はこの条件で行った。Fig.5-7 に反応時間が 1～30 分の反応溶液の写真を示す。量子ドットが生成するまでの誘導期間はおよそ 30 分であった。量子ドットが生成してから 3 分では薄く濁っており反応時間とともに濁りは褐色とともに濃くなっていった。これは反応時間とともに InAs の生成量が増加するとともに、量子ドットの凝集によって反応溶液から析出した量子ドットの量が増加していることを示している。

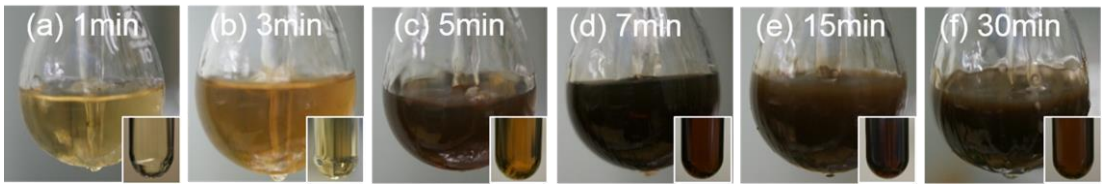

Fig.5-7 Photographs of the reaction solutions after a reaction time (a) 1min, (b) 3min, (c) 5min, (d) 7min, (e) 15min, (f) 30min with 1.25mmol TOP content.

Fig.5-8 にコロイド溶液から抽出した量子ドットの XRD パターンを示す。いずれの反応時間においてもブロードな回折ピークが観察され、バルクの閃亜鉛鉱型 InAs の回折パター

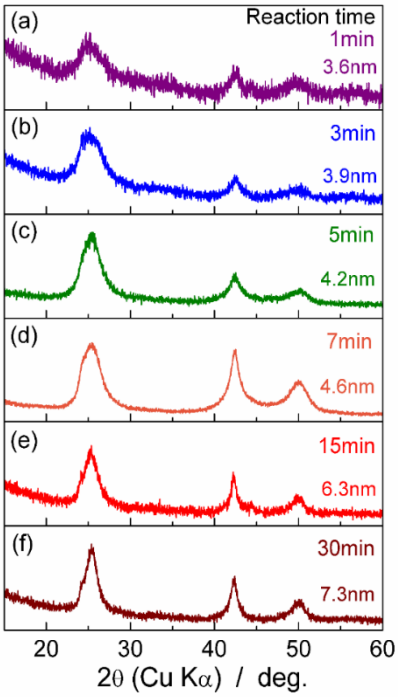

Fig. 5-8 XRD profiles of InAs quantum dots isolated from reaction solutions after reaction times of (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 15 and (f) 30 min, together with average crystal size determined from XRD broadening.

ンと一致した[5]。InAs 量子ドットの単相が得られた。回折ピークは反応時間が長くなるにつれて、シャープになった。シェラーの式を用いて回折ピークの半値幅から見積もった平均サイズは 3.6～7.3nm に増大した。

Fig.5-9 に InAs 量子ドットの TEM 像とサイズ分布を示す。量子ドットは反応時間が 15 分までは球状のままであり、反応時間が 1 分から 15 分に増加すると XRD による結果と同様に平均サイズは 3.5～5.5nm へと増大した。反応時間が 20 分では球状の量子ドットに加

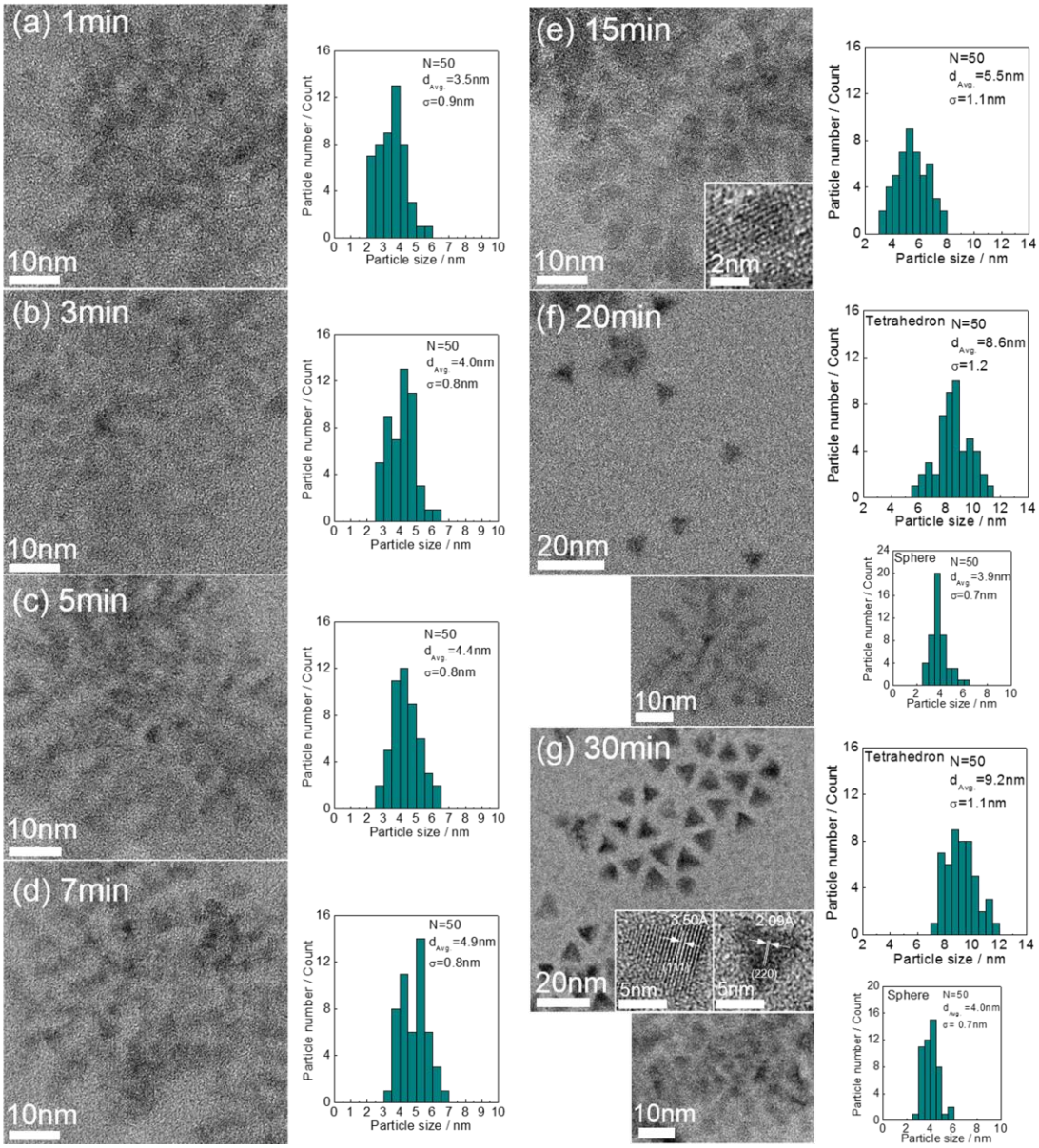

Fig. 5-9 TEM images and particle size distributions of the quantum dots isolated from reaction solutions after reaction times of (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 15 and (f) 30 min. $d_{Avg.}$ and σ in the right panels indicate average diameter and standard deviation,

えてファセットが現れた四面体状の量子ドットが観察され、反応時間が 30 分では観察された量子ドットのうちほとんどは四面体状であり、球状のものはわずかであった。反応時間が 15 分から 20 分の間で量子ドットが球状から四面体状へと変化が始まり、反応時間が長くなるにつれて球状の量子ドットが減少していた。四面体状の量子ドットの平均サイズは反応時間が 20 分、30 分でそれぞれ 8.6nm、9.2nm であり、反応時間が長くなると平均サイズが増大した XRD の結果と一致した。一方、球状の量子ドットは反応時間が 20 分、30 分でそれぞれ 3.9nm、4.0nm であり反応時間が 15 分の場合よりもサイズが減少した。このようにサイズが小さな結晶は小さくなり、大きな結晶は大きくなる現象はオストワルド成長と呼ばれる。オストワルド成長は核生成・結晶成長により原料前駆錯体が十分に消費されて反応溶液中のモノマーの濃度が減少すると、表面エネルギーが大きく不安定な小さな結晶が溶解し、サイズの大きな結晶へと析出・堆積する現象である[11]。反応時間が 15 分では溶液からのモノマーの析出による量子ドットの成長はほぼ終了していると推察した。

四面体状の量子ドットにおいて観察された格子縞の間隔のほとんどは閃亜鉛鉱型 InAs の(111)面の面間隔（3.50 Å）と一致し、少数は(110)面の面間隔（2.14 Å）と一致した。これは Fig.5-10 に示すように四面体状の量子ドットのうちほとんどは 4 つの{111}面で囲まれた四面体であり、少数の量子ドットは $CuInS_2$ 量子ドットや $CuInSe_2$ 量子ドットで報告されているのと同様に 1 つの{111}面と 3 つの{112}面で囲まれた四面体であることを示している[12,13]。

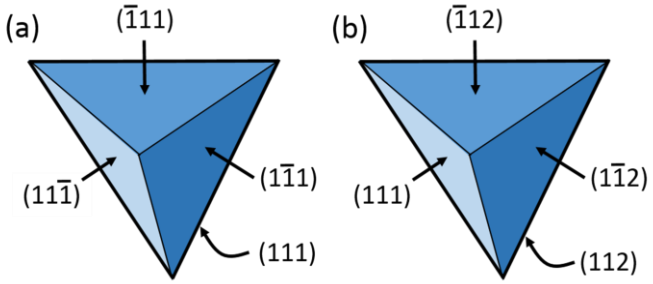

Fig. 5-10 Schematic illustration of tetrahydron crysals enclosed by (a) four {111} faces and (b) one (111) faces and three {112} faces.

5-3-2.2 結晶成長段階における InAs 量子ドットの形状の変化

コロイダル量子ドットの形状の変化に関する研究は数多く報告されており、一般的には反応温度[14,15]、キャッピング剤の種類[16-20]やそれらの濃度[21-24]といった反応条件によって結晶成長が熱力学支配下または動力学支配下のどちらで進行するかで量子ドットの形状が決定されると理解されている[24-26]。熱力学的に支配された結晶成長下では量子ドットは通常、その表面積の最少さゆえに表面エネルギーが最少である球状となる[14]。結晶のサイズ

が大きくなり、全体の自由エネルギーに対して表面エネルギーの寄与が小さくなると、表面エネルギーが高い高指数面で囲まれた球状から表面エネルギーが低い低指数面で囲まれた形状へと変化する[14]。

本研究では球状の量子ドットが生成した反応時間が 15 分までは熱力学的支配下で成長が進行しているといえる。しかしながら、観察された四面体状の量子ドットを囲っている{111}面は閃亜鉛鉱型構造において最密充填面であることに加えてダングリングボンドが多いため、表面エネルギーは{100}面や{110}面よりも高い[14,27]。これは形状の変化は熱力学支配下における表面エネルギーだけが要因ではないことを示している。

閃亜鉛鉱型やその派生構造であるカルコパイライト型の量子ドットにおいて観察される四面体状の結晶は 4 つの{111}面[14,28-30]、もしくは 3 つの{112}面と 1 つの{111}面[12,13]で囲まれている。これまでの報告では四面体状の結晶が生成した要因は 2 つ考察されている。1 つは表面エネルギーの高さに起因した高指数面の選択的な成長である[12,13]。一方、Li らは[14]キャッピング剤の高指数面への選択的な吸着によってその面の成長が抑制されたことが要因であると考察している。彼らは閃亜鉛鉱型 CdSe の表面エネルギーが{100}面よりも高い{111}面ではキャッピング剤の結合エネルギーが{100}面よりも高いという計算結果から、キャッピング剤が選択的に{111}面に吸着したと考察した。

本研究で観察された InAs 量子ドットの分散性は Fig.5-9 の TEM 像で示すように四面体状の量子ドットは非常に良い分散性を示しているが、球状の量子ドットは凝集しており分散性は悪い。四面体状の量子ドットの分散性が高いことは量子ドットの表面に吸着したキャッピング剤が球状の量子ドットよりもより強く結合していることを示している。従って、量子ドットの球状から四面体状への変化は{111}面や{112}面への TOP の強い吸着によって成長が抑制されたためであると推察した。

5-3-2.3 InAs 量子ドットの光学特性と発光起源

Fig.5-11 (a)と(b)に TCE に分散したコロイダル InAs 量子ドットの光吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。光吸収スペクトルにおいて、全てのサイズの量子ドットで明瞭な吸収の肩が観察され、それらのエネルギーは量子ドットのサイズの減少とともに高エネルギー側へとシフトした。Fig.5-12 に Peng らによって報告された InAs 量子ドットおよび本研究で得られた InAs 量子ドットの光学ギャップと蛍光のエネルギーのサイズ依存性を示す[3]。TOP の濃度によってサイズ制御した量子ドットと同様に光学ギャップのサイズ依存性は Peng らのそれとよく一致し、吸収の肩は光学ギャップに相当することが示された。蛍光スペクトルでは全てのサイズの量子ドットでブロードなピークが観測された。3 章で界面活性剤に TOPO を用いて得られた InAs 量子ドットでは発光は観測されなかったが、TOP を用いることで発光が観測されるほどの結晶性およびサイズ分布の狭い量子ドットを得ることができた。蛍光スペクトルは光吸収スペクトルと同様に量子ドットのサイズの減少とともに高エネルギー側へとシフトした。

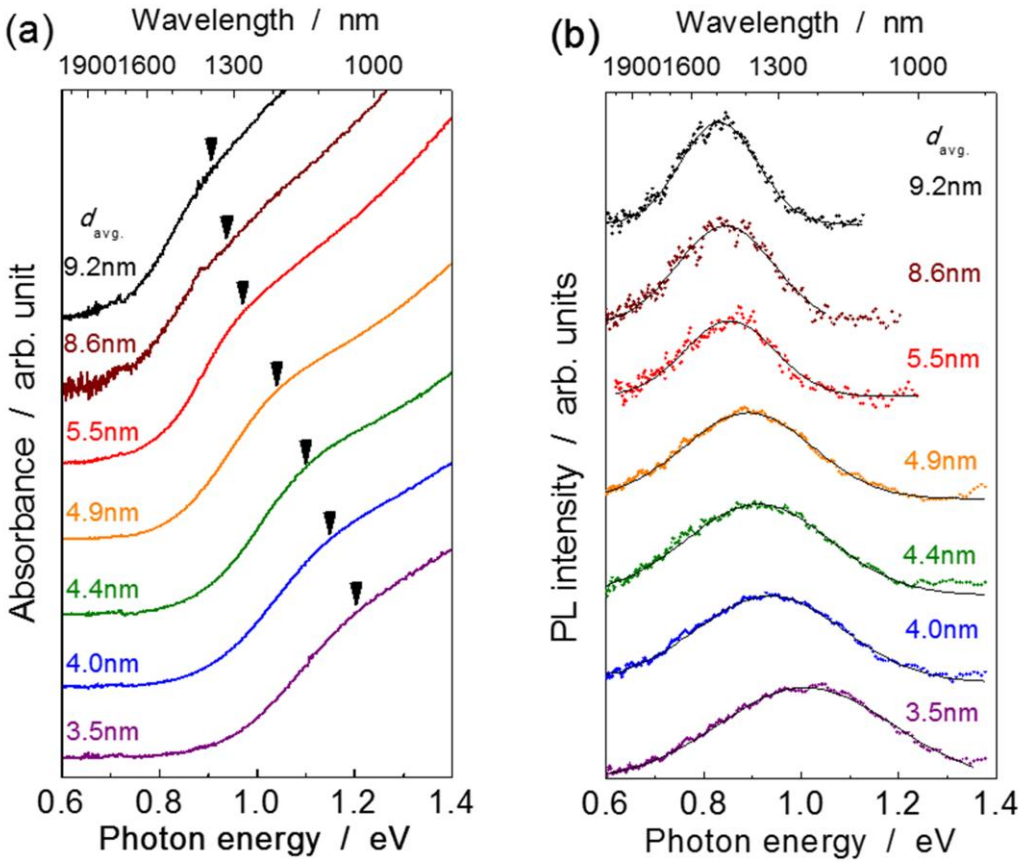

Fig.5-11 (a) Optical absorption spectra and (b) PL spectra of colloidal InAs quantum dots dispersed in TCE, together with average crystal size evaluated from TEM observation.

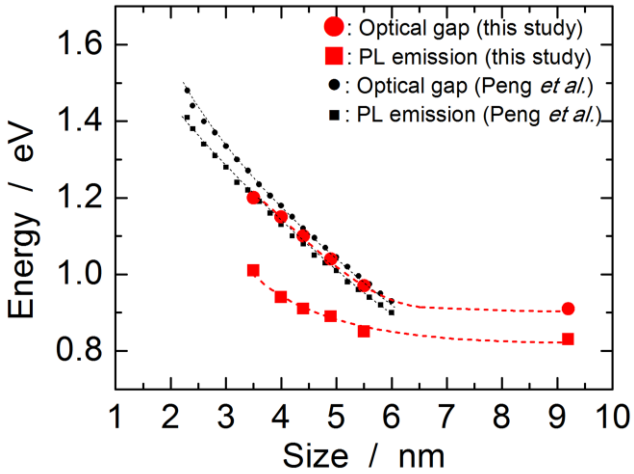

Fig.5-12 Size dependence of the optical gap (red circles) and PL emission energy (red squares) of the InAs quantum dots in this work, together with the previously reported optical gap (black circles) and PL emission energy (black squares). The dashed line is a visual aid.

Table 1 Dependence of average diameters ($d_{Avg.}$) determined from XRD and TEM measurements, and optical gap and PL emission energies of InAs QDs on reaction time.

Reaction time / min	$d_{Avg.}$ / nm		Optical gap / eV	PL peak energy / eV
	from XRD	from TEM		
1	3.6	3.5	1.202	1.010
3	3.9	4.0	1.150	0.940
5	4.2	4.4	1.100	0.910
7	4.6	4.9	1.040	0.890
15	6.3	5.5	0.970	0.850
30	7.3	9.2	0.910	0.830

Table 1 に各反応時間における量子ドットの平均サイズと光学ギャップと蛍光のエネルギーをしめす。量子ドットのサイズの変化に対応した蛍光のエネルギーの変化は励起された電子または正孔が量子準位から再結合していることを示している。発光によるストークスシフトは 3.5nm の量子ドットで 190meV、5.5nm のもので 120meV であり、Peng らが報告した値(サイズが 2.3～6nm で 70～30meV)と比べると大きい値であった。また、発光のピークの半値幅は 190～420meV と幅広く、励起された電子が緩和する際にフォノンと強い相互作用をしていることを示唆している。これらのことから明らかに発光は量子準位間による励起子の直接再結合ではなく、量子準位と欠陥準位間の再結合によるものであるといえる。

発光の起源に価電子帯側または伝導体側のどちらの量子準位が関係しているのか以下のように考察した。Fig.5-13 に光学ギャップに対する蛍光のエネルギーのプロットを示す。光

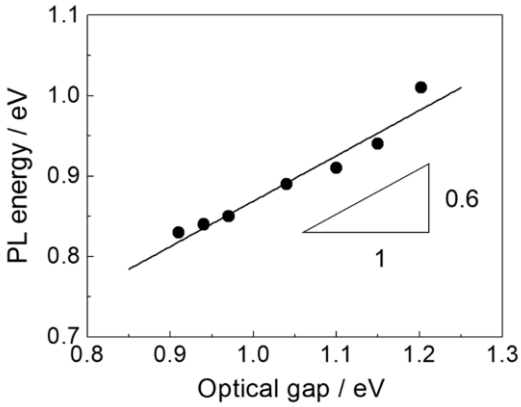

Fig.5-13 Relationship between the PL energy and optical gap. The triangle is visual guide to indicate the slope of 0.6

学ギャップの増大に対する蛍光のエネルギーの増大の傾きは 0.6 であった。InAs のようなナローバンドギャップの半導体においても有効質量近似が適用できるとすれば[31,32]、InAs の電子の有効質量は 0.028 であり、正孔の有効質量 0.33 に比べるとずっと軽いので[33]、InAs 量子ドットの光学ギャップのサイズ依存性には正孔の量子準位 $1S_h$ ではなく、電子の量子準位 $1S_e$ のエネルギーのサイズ依存性の影響が強く反映される。従って、光学ギャップの増大に対する電子の量子準位 $1S_e$ のエネルギーの増大の傾きは 0.5 以上になるはずである。本研究の量子ドットの光学ギャップの増大に対する蛍光のエネルギーの増大の傾きは 0.6 であり 0.5 よりも大きいので、発光は量子準位 $1S_e$ の電子と欠陥により形成された深いアクセプター準位にトラップされた正孔の再結合によるものであると推察できる。

欠陥準位を介して発光するコロイダル InAs 量子ドットはこれまで報告されていないが、発光が量子ドットの内部に存在する欠陥か表面に起因するものなのか以下のように考察した。最近、MBE や MOCVD で作製された InAs ナノワイヤー (NWs)において表面準位を介した発光の観測が報告された[34,35]。InAs NCs や NWs は酸化されやすいため[36-38]、それらの報告では観測された欠陥発光は表面酸化に起因するものと考察している。Fig.5-14 に TCE に量子ドットが分散したコロイド溶液に連続して Ar ガスおよび O_2 ガスをバブリング後の蛍光スペクトルと光吸収スペクトルを示す。蛍光スペクトルは Ar または O_2 でバブリ

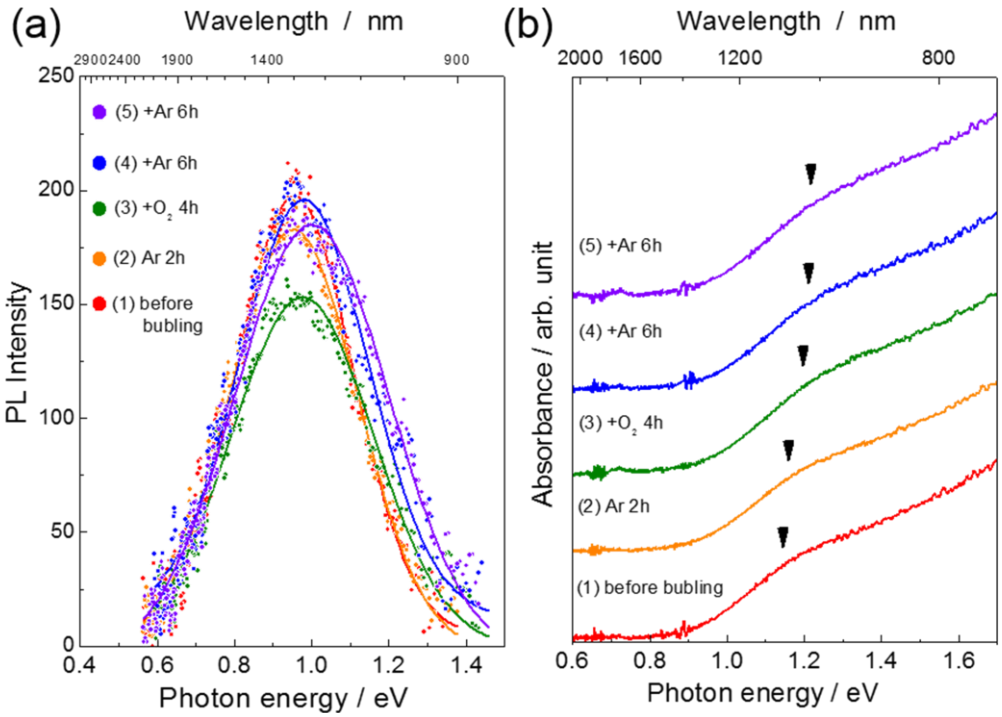

Fig.5-14 (1) PL spectra and (2) Optical absorption spectra of colloidal InAs quantum dots dispersed in TCE with a reaction time of 1m30s (a) before bubling, (b) after Ar bubling 2h, (c) after O_2 bubling 4h following (b), (d) after Ar bubling 6h following (c), (e) after Ar bubling 6h following (d).

ングするかで蛍光強度に有意な差は見られなかった。バブリングするガス種によらず、蛍光のピークはバブリングする時間の経過とともに高エネルギーへとわずかにシフトし、バブリング前後で 0.956eV から 1.000eV へと増大した。光吸収スペクトルも同様にバブリングするガス種によらず、バブリングする時間の経過とともに吸収の肩は高エネルギーへとわずかにシフトし、光学ギャップはバブリング前後で 1.182eV から 1.258eV へと増大した。Peng らが報告した光学ギャップのサイズ依存性から求めた量子ドットの平均サイズは 4.0nm から 3.4nm へとわずかに減少した。このサイズの減少は量子ドットの TCE への溶解、もしくは量子ドット内部への表面酸化の進行によるものであるといえる。表面の溶解[39,40]や表面酸化[36-38]によって量子ドットの蛍光強度が大きく左右されることを考慮すると、本研究の InAs 量子ドットの蛍光は InAs NWs の例とは違って結晶の表面ではなく、内部に存在する欠陥に起因していると考察した。この考察は Fig.5-9 ((e)inset)で示すように比較的に格子縞が明瞭に見える結晶であっても結晶内部に格子縞が不連続な部分が観察されることからも支持される。

Fig.5-15 にサイズが 3.9nm の InAs 量子ドットの蛍光寿命スペクトルを示す。緩和のほとんど(99%)は 0.6ns の減衰と 4.6ns の減衰の 2 つの成分で構成された。Klimov らは $As(TMS)_3$ を用いて合成したサイズが 4.3nm の InAs 量子ドットにおける励起子の直接再結合により発光を伴う緩和の大部分が(75%)サブナノ秒（～0.6ns)の減衰と 10.8ns の減衰の 2 つの成分で緩和することを報告している[41]。 サブナノ秒の緩和は自己組織化量子ドットにおいて報告されており、輻射緩和というよりもむしろキャリアのトラップによるものであると考察されている[42,43]。InAs 量子ドットの励起子の輻射再結合による緩和時間は量子ド

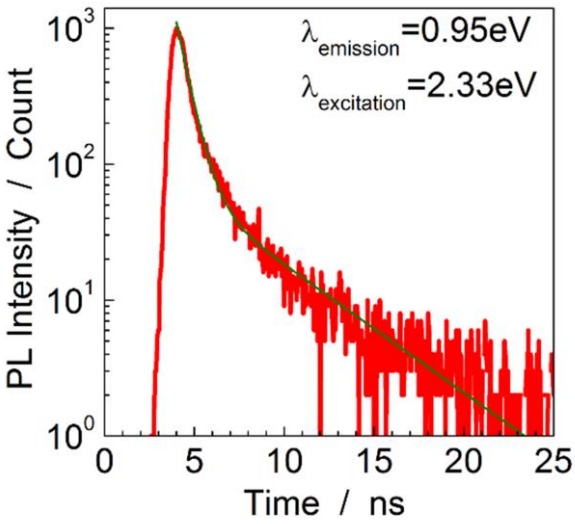

Fig.5-15 Time-resolved PL emission for the 3.9 nm-sized QDs synthesized with a reaction time of 3 min. The PL emission of 0.95 eV is approximately the peak energy of emission. The solid line indicates the biexponential relaxation curve with time constants of 0.6 and 4.6 ns.

ットのサイズが 3～7nm で 4～14ns であることが計算によって示されており[44]、Klimov らの値とおおよそ一致する。前述したように本研究の量子ドットの発光は電子の量子準位 $1S_e$ から深いアクセプター準位への遷移によるものであるとすれば、量子準位の電子の寿命が短いことを考慮すると、欠陥を介した発光が励起子の直接再結合によるものと同程度であっても不自然ではない。

5-4 結言

本章では界面活性剤に TOP を用いて形状およびサイズが揃った InAs 量子ドットを合成した。得られた量子ドットは球状であり、反応時間によって 3～6nm の範囲でサイズを制御することができた。界面活性剤に TOPO を用いた量子ドットと比べてサイズの減少や形状およびサイズが均一化された要因は、TOP がインジウムの原料前駆錯体の配位子として作用した結果としてモノマーの供給速度が速くなったためである考察した。結晶成長段階における量子ドットの球状から四面体状への変化をサイズに依存した表面エネルギーと TOP の(111)面および(112)面への強い吸着が要因であると考察した。このように界面活性剤の原料前駆錯体の配位子としての作用とキャッピング剤としての作用を用いることで量子ドットのサイズや形状を制御できることが明らかになった。得られた量子ドットは発光が観測され、発光は結晶内部の欠陥が形成するアクセプター準位を介したものであることが示唆された。以上から界面活性剤の作用を理解し、種類や濃度を適切に決定することで形状やサイズが揃った高品質な量子ドットを合成できることが明らかになった。

参考文献

[1] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, **11**, 102–113

[2] A. A.Guzelian, U. Banin, A.V. Kadavanich, X.Peng, A.P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 1432–1434

[3] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5343–5344

[4] U. Banin, J. C. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Superlattices Microstruct.*, 1997, **22**, 559–568

[5] V. G. Giesecke and H. Pfister, *Acta Cryst.*, 1958, **11**, 369–371

[6] V. K. LaMer, and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847–4854

[7] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533–3539

[8] C. R. Bullen and P. Mulvaney, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2303–2307

[9] J. V. Embden, J. E. Sader, M. Davidson, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 16342–16355

[10] J. V. Embden and P. Mulvaney, *Langmuir*, 2005, **21**, 10226–10233

[11] M. A. Franzman, V. Pe´rez, and R. L. Brutchey, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 630–636

[12] H. Zhong, S. S. Lo, T. Mirkovic, Y. Li, Y. Ding, Y. Li, and G. D. Scholes, *ACS Nano*, 2010, **4**, 5253–5262

[13] B. Koo, R. N. Patel, and B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3134–3135

[14] L. Liu, Z. Zhuang, T. Xie, Y. G. Wang, J. Li, Q. Peng, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16423–16429

[15] W. Lou, M. Chen, X. Wang, and W. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 9658–9663

[16] T. Morris and T. Zubkov, *Colloids Surf., A*, 2014, **443**, 439–449

[17] S. Asokan, K. M. Krueger, V. L. Colvin, and M. S. Wong, *Small,* 2007, **3**, 1164–1169

[18] L. Xi and Y. M. Lam, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3710–3718

[19] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Sche, and A. P.Alivisatos, *Nat. Mater.*, **2**, 382–385

[20] J. Park, B. Koo,K. Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8433–8440

[21] Y. Cheng, Y. Wang, F. Bao, and D. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9448–9451

[22] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6712–6715

[23] P. D. Cozzoli, L. Manna, M. L. Curri, S. Kudera, C. Giannini, M. Striccoli, and A. Agostiano, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1296–1306

[24] X. Peng, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 459–463

[25] Y. Xiong and Y. Xia, *Adv. Mater.* 2007, **19**, 3385–3391

[26] A. R. Tao, S. Habas, and P. Yang, *Small*, 2008, **4**, 310–325

[27] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 8844–8855

[28] J. Zhang, K. Sun, A. Kumbhar, and J. Fang, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 5454–5458

[29] E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom, *Small*, 2006, **2**, 368–371

[30] F. Gong, S. Tian, B. Liu, D. Xiong, and X. Zhao, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 36875–36881

[31] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 4403–4409

[32] G. Pellegrini, G. Mattei, and P. Mazzoldi, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 073706

[33] J. I. Pankove, Optical Process in Semiconductors, Dover Publications, New York, 1975

[34] M. H. Sun, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, and C. Z. Ning, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 3378–3384

[35] M. H. Sun, E. S. P. Leong, A. H. Chin, C. Z. Ning, G. E. Cirlin, Y. B. Samsonenko, V. G. Dubrovskii, L. Chuang, and C. C.-Hasnain, *Nanotechnol.*, 2010, **21**, 335705

[36] Y.-W. Cao and U. Banin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 3692–3694

[37] J. Zhang and D. Zhang, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 1579–1584

[38] J. Zhang, R. Li, W. Sun, Q. Wang, X. Miaoab, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 4442–4448

[39] S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A. R. B. de Castro, M. Haase, H. Weller, and T. Möller, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 084706

[40] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12659–12663

[41] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3469–3476

[42] L. Ya. Karachinsky, S. Pellegrini, G. S. Buller, A. S. Shkolnik, N. Yu. Gordeev, V. P. Evtikhiev, and V. B. Novikov, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 7–9

[43] G. Chen, R. Rapaport, D. T. Fuchs, L. Lucas, A. J. Lovinger, S. Vilan, A. Aharoni, and U. Banin, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 251108

[44] P. Yu, M. C. Beard, R. J. Ellingson, S. Ferrere, C. Curtis, J. Drexler, F. Luiszer, and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B, 2005*, **109**, 7084–7087

第 6 章　総括

本研究ではホットソープ法において化合物半導体の量子ドットを合成する上で重要となる界面活性剤が生成する量子ドットの結晶相や形状に及ぼす効果を研究した。界面活性剤に関する得られた知見を生かして大気中で取り扱え、毒性の比較的小さい砒素原料を用いて形状やサイズが均一なコロイダル InAs 量子ドットの形状やサイズの制御を行った。本章では本研究から得られた知見を総括する。

第 1 章では本研究の背景であり、量子ドットの性質に影響を及ぼす結晶相、形状、サイズを制御するにはホットソープ法における界面活性剤に依存した結晶相や形状の変化について詳細に界面活性剤の作用を理解すること、Ⅱ-Ⅵ族だけでなくⅢ-Ⅴ族化合物半導体においても量子ドットの合成に適した原料前駆錯体を形成する界面活性剤の探索の必要性と本研究の目的を述べた。

第 2 章ではⅡ-Ⅵ族である ZnSe 量子ドットを例に、界面活性剤にオレイルアミンおよびオレイン酸を用いて作製した閃亜鉛鉱相相およびウルツ鉱相の量子ドットの成長速度や個数を調べることで、定量的な視点から核生成や結晶成長を研究した。いずれの相が生成する場合も成長速度に有意な違いがないことを示し、本研究の反応系では結晶成長速度が結晶相を決定しないことを明らかにした。生成した量子ドットの個数と生成が確認できたときのサイズから結晶相は核生成段階の過飽和度で決定し、成長段階では結晶相を保持したまま成長が進行するという決定機構を仮説した。溶液中の原料前駆錯体の濃度が高い溶液中からは閃亜鉛鉱型に近い結晶が生成すること、閃亜鉛鉱相とウルツ鉱相の種結晶は界面活性剤によらず結晶相を保持したまま成長が進行したことから結晶相の決定機構が妥当であることが示された。界面活性剤に依存した過飽和度は原料前駆錯体の反応性の違いにより考察した。過飽和度に依存した結晶相の違いは、過飽和度の大小によって生成相の表面エネルギーが臨界核の大きさに影響するかどうかで決定されると考察した。以上から、原料前駆錯体の配位子として作用する界面活性剤の反応性によって核生成段階の過飽和度を調整し、量子ドットの結晶相を制御できるという知見が得られた。

第 3 章では大気中で取り扱え、毒性の比較的小さい砒素原料としてトリフェニルアルシンを用いて、コロイダル InAs ナノ結晶が生成するインジウムの原料前駆錯体やキャッピング剤を探索した。オクタデセンに溶解したトリフェニルアルシンを砒素原料錯体に、オレイルアミンが配位した臭化インジウムをインジウム原料前駆錯体に、トリオクチルホスフィンオキシドをキャッピング剤とすることでコロイダル InAs ナノ結晶を合成できることを明らかにした。得られた InAs ナノ結晶は球状、四面体状、ロッド状などの形状は不均一であり、サイズは 5～30nm とサイズ分布は非常に広いものであった。トリオクチルホスフィンオキシドを用いると、用いない場合で生成していた酸化インジウムの生成が抑制された。この現象からトリオクチルホスフィンオキシドはキャッピング剤としてだけでなく、臭化インジウムと反応性が低い安定な錯体を形成する配位子としても作用しており、核生成段階の過飽和度が低くなった結果として形状やサイズが不均一になったと説明した。

第 4 章では、第 3 章で見出したコロイダル InAs ナノ結晶の生成反応過程を ^{1}H-NMR スペクトルと FT-IR スペクトルから研究した。^{1}H-NMR スペクトルから InAs ナノ結晶の生成前後において、オレイルアミンのアミノ基が脱離していることが示唆された。第 3 章の原料溶液中のオレイルアミンの濃度が高い場合は低い場合と比べて InAs 生成までの誘導期間は短くなり、形状やサイズの分布が改善されたことも併せて考慮すると、オレイルアミンが InAs の生成反応を促進する作用があると考察した。FT-IR スペクトルの結果から InAs が生成開始するまでにインジウム原料前駆錯体にはオレイルアミンだけでなく、トリオクチルホスフィンオキシドが配位していることが明らかになった。InAs ナノ結晶のサイズや形状が不均一になった要因をトリオクチルホスフィンオキシドの配位によるインジウム原料前駆錯体の反応性の低下によるものとし、HSAB 則によってその合理性を支持した。さらに界面活性剤にトリオクチルホスフィンオキシドに代えてトリオクチルホスフィンを用いればインジウム原料前駆錯体の反応性を高めることができ、量子ドットの形状やサイズが均一な量子ドットが得られることを提案した。

第 5 章では、第 4 章により提案された界面活性剤にオレイルアミンおよびトリオクチルホスフィンを用いて、形状やサイズが均一なコロイダル InAs 量子ドットの合成方法を開発した。トリオクチルホスフィンの濃度が生成する量子ドットに及ぼす効果を調べ、キャッピング剤としてだけでなく配位子としても作用することを明らかにし、最適な濃度を見出した。開発された合成方法では、球状でサイズの標準偏差は 1nm 程度の形状やサイズの均一性という点で良質な量子ドットが得られ、反応時間により平均サイズを 3.5～5.5nm の間で制御することができた。さらに量子ドットでは欠陥準位を介した電子・正孔の再結合ではあるが、蛍光発光が観測され、光学的な性質においても高品質な量子ドットであることが示された。

以上から界面活性剤の種類や濃度で結晶相や形状、サイズを制御できるという知見が得られた。さらに現在までⅤ族原料の取扱いにくさから研究が活発にされてこなかったⅢ-Ⅴ族化合物半導体の量子ドットにおいてもトリフェニルアルシンのような原料を用いて、最適な界面活性剤を選択することで高品質な量子ドットが得られることが示された。

本研究での成果により、Ⅱ-Ⅵ族やⅣ-Ⅵ族だけでなくⅢ-Ⅴ族のコロイダル量子ドットの応用研究が活発に行われ、太陽電池や量子ドットレーザー、センサーなどへの実用化が進むことを期待する。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、学部４年から長年にわたって日々の手厚いご指導と貴重なご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科小俣孝久准教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行に当たり量子ドットの TEM 観察を日常的に快く引き受けて下さいました富山高等専門学校 喜多正雄准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、およそ 10 年間大学の授業料と生活費を支出してくれた私の両親には厚く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、研究の補助だけでなく研究生活において親身に精神の気遣いをしてくれた大阪大学工学研究科の鈴木一誓氏、長谷拓氏には心から感謝の意を表します。

本研究の遂行に当たり NMR 測定に御快諾し協力して下さいました、京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・生体分子工学部門 金折賢二准教授に心からお礼を申し上げます。

本研究の遂行にあたり NMR 測定および FT-IR 測定してくれた、大阪大学工学部 柿沼綾子さんには心からお礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり蛍光寿命測定にご協力して下さいました、日東電工株式会社・安井智史様に心からお礼を申し上げます。

最後に研究の遂行に対し、ご協力くださいましたパナソニック株式会社・浅野洋様ならびに、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻材料精製工学領域の研究室の皆様に心から感謝いたします。

投稿論文のリスト
(本研究に関する投稿論文)

[1] “Synthesis of size-controlled colloidal InAs quantum dotsusing triphenylarsine as a stable arsenic source” Hideo Uesugi, Masao Kita, Takahisa Omata, *J. Crystal Growth*, in press [DOI：10.1016/j.jcrysgro.2015.01.031]

[2] “Facile Synthesis of colloidal InAs nanocrystals using triphenylarsine as an arsenic source” Hideo Uesugi, Masao Kita, Takahisa Omata, *J. Crystal Growth*, 2014, **405**, 39–43 [DOI：10.1016/j.jcrysgro.2014.07.037]

[3] "Phase determination of zinc selenide nanocrystals depending on the ligand species of precursor complexes” Takahisa Omata, Hideo Uesugi, Masao Kita, *J. Crystal Growth*, 2014, **394**, 81–88 [DOI：10.1016/j.jcrysgro.2014.02.019]

研究発表のリスト

（本研究に関する国際会議での発表）

[1] “Facile Synthesis Route to Colloidal InAs Quantum Dots”, Takahisa Omata, Hideo Uesugi, Masao Kita, Material Reserch Society, Fall meeting, December, 4, 2014, Boston, USA, (Poster presentation, # 2037154)

[2] “Novel synthesis route to colloidal InAs quantum dots”, H. Uesugi, M. Kita, T. Omata, 8th International Conference on Quantum Dots, May, 11-16, 2014, Pisa, Italy, (Poster presentation, W168)

[3] “Phase Determination of Zinc Selenide Nanocrystals Depending on the Ligand Species of Precursor Complexes”, Takahisa Omata, Hideo Uesugi and Shinya Otsuka-Yao-Matsuo, International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, ECO-MATES 2011, November, 28-30, 2011, Osaka, Japan, (Poster presentation, PT2-1)

[4] “Effect of complex ligand species on crystal structure and size in hot soap synthesis of ZnSe nanocrystals”, Hideo Uesugi, Yasuhiro Maeda, Takahisa Omata and Shinya Otsuka-Yao-Matsuo, The 7th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, December, 16-17, 2009, Kyoto, Japan, (Poster presentation)

（本研究に関する国内での発表）

[1] “コロイダル InAs 量子ドットの新規合成法”、上杉秀雄、喜多正雄、小俣孝久、2013 年日本セラミックス協会秋季シンポジウム、講演予稿集 1R19、信州大学長野キャンパス、2013 年 9 月 4 日（口頭発表）

[2] “コロイダル InAs 量子ドットの新規液相合成法”、上杉秀雄、小俣孝久、喜多正雄、2013 年資源素材学会春季大会、講演予稿集 2107、千葉工業大学津田沼キャンパス、2013 年 3 月 29 日（口頭発表）

[3] “New synthesis route to colloidal InAs quantum dots”, Hideo Uesugi, Takahisa Omataa, Masao Kita, Osaka University - MANA/NIMS Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design 2013, International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba,

Japan, 17-18 March 2013 (Poster presentation, O6)

[4] “ホットソープ法により生成する ZnSe ナノ結晶の結晶相の決定機構”、上杉秀雄、小俣孝久、松尾伸也、固体イオニクス学会第 7 回・固体イオニクスセミナー、氷見、富山、2011 年 9 月 4 日～6 日（ポスター発表、P-26）

[5] “ホットソープ法により生成する ZnSe ナノ結晶の生成相を決定する因子”、上杉秀雄、小俣孝久、松尾伸也、資源素材学会関西支部第 7 回・若手研究者・学生のための研究発表会、講演予稿集 41、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス、2009 年 11 月 29 日 （口頭発表、21）

[6] “ホットソープ法により生成する ZnSe ナノ結晶の相決定に及ぼす過飽和度の効果”、上杉秀雄、小俣孝久、松尾伸也、固体イオニクス学会第 6 回・固体イオニクスセミナー、八王子、東京、2010 年 9 月 20 日～22 日（ポスター発表、P-3）

[7] “ホットソープ法により生成する ZnSe ナノ結晶相に及ぼす配位子の影響”、上杉秀雄、小俣孝久、松尾伸也、固体イオニクス学会第 5 回・固体イオニクスセミナー、岩沼、宮城、2010 年 3 月 5 日～7 日（ポスター発表、P-25）