

マイクロ流体リアクターで合成した
コア/シェル型蛍光ナノクリスタルの構造解析
**Structure Analysis of Core/Shell-type Fluorescence Nanocrystals
Synthesized in a Microfluidic Reactor**

上原 雅人^a、加藤 航^b、福田 尚樹^b、中村 浩之^a、佐々木 園^c
Masato Uehara^a, Wataru Kato^b, Naoki Fukuda^b, Hiroyuki Nakamura^a and Sono Sasaki

^a 産業技術総合研究所マイクロ空間化学研究ラボ, ^b 九州大学大学院,
^c 高輝度光科学研究センター

^a Micro-space Chemistry Lab, AIST, ^b Kyushu University, ^c JASRI

半導体ナノ粒子は、その蛍光特性から LED やバイオ蛍光タグとして期待されている。我々は、マイクロ流体システムを用いて、CdSe/ZnS(コア/シェル)あるいは ZnS/CdSe/ZnS(コア/シェル/シェル)被覆型蛍光ナノクリスタルを合成した。しかし、その粒子径は小さく、そこで、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 の粉末回折装置により構造解析を行った。すべての複合体において、ZnS と CdSe の回折が確認でき、少なくとも ZnS と CdSe は固溶化していないことがわかった。さらに、界面付近での格子緩和に起因すると思われる、回折ピークのシフトも確認された。

The optical properties of the isolated semiconductor nanocrystals (NCs) are attractive for light emitting diode and fluorescence bio-molecules tag. We prepared some NCs which have multilayer structure, like as CdSe/ZnS and ZnS/CdSe/ZnS, by using a micro-fluidic system. However, the particle size was too small (below 6nm) to clarify the detail multilayer structure. In this research, the powder diffraction analysis was performed in BL02B2 for clarify of the multilayer structure.. In all composite samples, the phases of ZnS and CdSe were confirmed, and it became clear that they were not in “solid solution” at least. Moreover, the lattice expansion and shrinkage of each layer were estimated from diffraction peak shifts. The lattice deformations would be occurred on each interface.

はじめに

ナノ粒子の需要は蛍光材料や磁性材料等への利用をはじめとして急速に拡大している。ナノ粒子は通常バルクとは異なる構造を持ち、それによりナノ粒子の独特な特性が発現

する。最近では、直径 10nm 以下の粒子径の揃ったナノ粒子に関する研究が多く行われ、コア・シェル型などの複合化によるナノ粒子の高機能化についても報告されている。我々は、CdSe ナノ粒子についてマイクロリアク

ター法を用いた精密な粒子径制御を行い、量子サイズ効果を利用した種々の蛍光波長を有するナノ粒子の連続合成に成功している^{1,3)}。本研究では、マイクロリアクターを用いて CdSe/ZnS(コア/シェル)あるいは ZnS/CdSe/ZnS(コア/シェル/シェル)被覆型ナノ粒子の合成を試みた。しかし、その粒子径は小さく、そこで、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 の粉末回折装置により構造解析を行った。

被覆ナノ粒子の合成

1. CdSe/ZnS(コア/シェル)ナノ粒子

CdSe のような半導体蛍光ナノ粒子の蛍光強度は、粒子表面欠陥などに影響を受けるが、エネルギーギャップの更に大きい異種物質で被覆すると蛍光強度は増加する。我々は、マイクロリアクター法による、CdSe ナノ粒子の ZnS 被覆を試みた。まず、マイクロリアクター法で CdSe ナノ粒子を合成し、その後、ZnS 被覆処理を施した。オクタデセン(ODE)に酢酸カドミウムとオレイン酸を溶かした溶液と、トリオクチルフォスフィン(TOP)にセレンを溶かした溶液、オクチルアミンを混合した。この混合溶液をあらかじめ設定温度まで加マイクロリアクターに送り込み、一定時間加熱した。この合成した CdSe ナノ粒子とジエチルジチオカルバミン酸亜鉛の TOP 溶液を混合し、再度、マイクロリアクターに送り込み、一定時間加熱することで、CdSe/ZnS(コア/シェル)ナノ粒子を合成した。TEM および SEM による形態観察を行った結果、被覆前の CdSe 粒子は約 3nm で、被覆後は 4nm 程度であった。

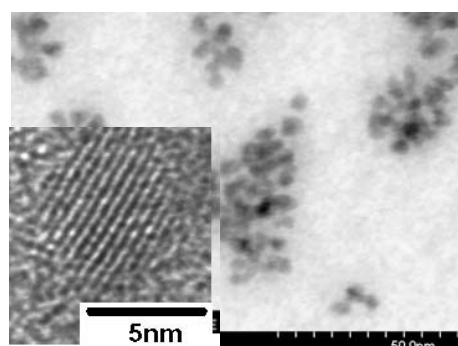
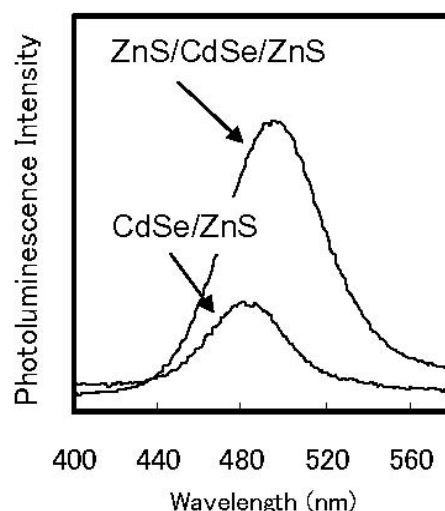


Figure.1 Photoluminescence spectra and STEM and High-resolution TEM image of Blue-light emitting ZnS/CdSe/ZnS nanoparticle.

2. ZnS/CdSe/ZnS(コア/シェル/シェル)ナノ粒子

蛍光波長の更なる多様化を目的とし、ZnS(コア)/CdSe(シェル)/ZnS(シェル)といった 3 層構造(量子井戸)をなすようにナノ粒子の合成を試みた。各層の原料および合成方法は、前述と同様に行った。まず、マイクロリアクター法により、直径約 2nm の ZnS コア粒子の合成を行った後、CdSe 原料と混合、加熱して被覆処理を施した。さらに、ZnS 原料と混合して同様な方法で ZnS 被覆を行った。各被覆過程後に、TEM および SEM による EDX 分析を行い、被覆元素を確認した。

490nm 程度の蛍光を発する ZnS/CdSe/ZnS 三層構造ナノ粒子のスペクトルと電顕像を Fig.1 に示す。電顕観察により、直径は約 6nm であった。また、被覆界面は明瞭に確認でき

なったが、各被覆過程における粒子径の比較により、CdSe 層、ZnS 層が共に 1nm であることが分かった。また、CdSe 単相および、ZnS 被覆 CdSe ナノ粒子(図中の CdSe/ZnS)で 490nm 程度の青色蛍光を得るには、直径 2nm 以下にしなければならず、結晶性が低下してしまい、量子収率が低くなるという問題があった。しかし、ZnS/CdSe/ZnS の三層構造ナノ粒子では量子収率が 50%以上となった。これは、ZnS コア粒子の表面に CdSe を成長させたことで結晶性が向上したためと考えられる。

粉末回折による構造解析

大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 の粉末回折装置(大型デバイシェラ-カメラ)により構造解析を行った。使用した波長は約 0.047nm であった。

Fig.2 に CdSe/ZnS 系の結果を示す。CdSe や ZnS 単相について、半値幅から求めたそれぞれの粒子径は CdSe:2.5nm and ZnS:2nm であり、TEM 観察の結果とほぼ一致した。被覆処理したサンプルについて、CdSe と ZnS からの回折以外は観察されなかった。また、複合体の各ピークの角度は単相の値に対してシフトしていた。

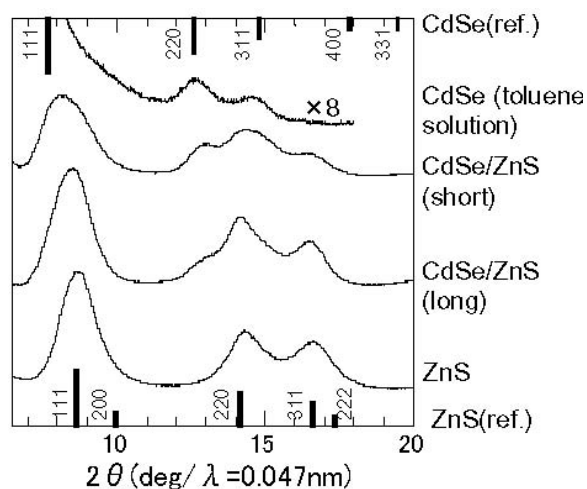


Figure.2 Powder diffraction patterns of CdSe/ZnS (core/shell)nanocrystlas.

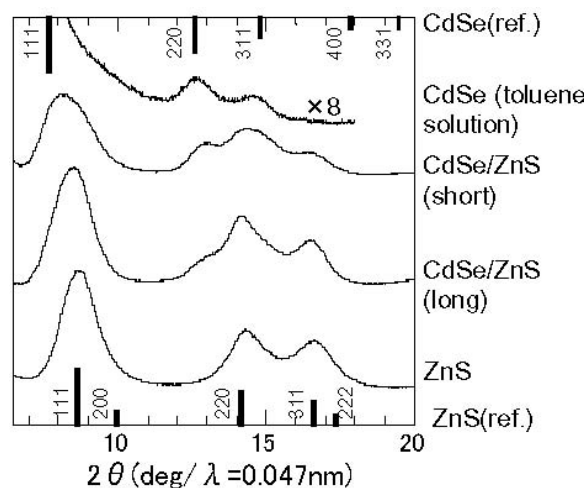


Figure.2 Powder diffraction patterns of CdSe/ZnS (core/shell)nanocrystlas.

ていた。被覆処理の時間が長くなると、ZnS からの回折が強くなっていた。Fig.3 は nS/CdSe/ZnS 系の結果である。Fig.2 の CdSe/ZnS(コア/シェル)系に比べて、CdSe の回折が明瞭でないものの、CdSe と ZnS からの回折が確認され、それ以外は観察されなかった。また、Fig.2 と同様に、複合体の各ピークの角度は単相の値に対してシフトしていた。これらは、各界面における格子緩和のためと考えられる。

参考文献

- 1)H.Nakamura et al., Chem. Lett. 2002, 1072-1073(2002).
- 2)H.Nakamura et al., Chem. Commun., 2844-2845(2002).
- 3) H.Wang et al., Chem. Commun., 48-49 (2004).