

異種結晶基板を利用したコロイド準結晶の創製

所属：東北大学金属材料研究所

助成対象者：野澤純

概要

従来のコロイド結晶育成法は粒子が規則正しく配列した結晶構造の作製に限られていた。本研究では、異種コロイド結晶基板を利用したヘテロエピタキシャル法でコロイド準結晶の育成に取り組み、準結晶に特徴的な5回対称や12回対称の2次元パターンを得る事に成功した。成長するコロイド結晶のその場観察から、エピタキシャル相の粒子間隔、基板結晶の粒子間隔、粒子間相互作用といったパラメータによって成長モードが変化し、さらに得られる結晶構造の制御が可能であることを明らかにした。今後、これらパラメータの精緻な制御によって大面積の2次元コロイド準結晶、さらには3次元の準結晶の創製が期待される。

abstract

Photonic crystals are promising optical devices that can manipulate the propagation of light and enhance the performance of optical circuits and photovoltaic power generation. To create a photonic bandgap necessary for photonic crystals, colloidal particles with quasicrystal periodicity are required. However, conventional colloidal crystal growth methods can only produce crystal structures, and colloidal quasicrystals have not been successfully grown. Recently, the applicant developed a heterogeneous crystal substrate that enabled the formation of clusters with 5 and 12-fold symmetry, characteristic of quasicrystals. This research aims to

achieve precise control of particle-particle interactions and substrate spacing to create colloidal quasicrystals.

研究内容

「背景」

コロイド粒子の配列が準結晶の周期性を持つとき，フォトリックバンドギャップの発現が予測されている[1]．この特性を利用すると，新しい原理による高出力レーザ，光回路，太陽光発電の各段の効率化といった大きな産業的革新をもたらすフォトリック結晶への応用が可能である．しかしながら，既存の粒子配列化技術では規則配列した結晶構造しか得られず，コロイド準結晶の合成にはこれまで成功していない．申請者は最近，異種結晶基板を用いた新しいコロイド結晶成長法を発見した [2]．従来の基板を利用したコロイド結晶では成長する結晶と同様の周期性を有する基板を用いた成長(ホモエピタキシャル成長)であるのに対し，本手法では成長させる結晶とは周期性の異なる基板を用いている(ヘテロエピタキシャル成長)．従って，基板上では本来の対称性(結晶)をもって成長することができず，それ以外の対称性である準結晶の創製が可能になると着想した．

「目的」

本研究は，単一成分コロイド結晶上にそれとは粒径の異なる単一成分コロイド結晶をヘテロエピタキシャル成長させ，得られる構造，成長プロセス，成長メカニズムを明らかにすることを目的とする．ここで，コロイド結晶化は添加高分子により粒子間に発生する枯渇引力によって達成される．結晶の育成条件として支配的な因子となるのは，枯渇引力の大きさと基板とエピタキシャル相の間の格子不整合比である．粒子サイズの組み合わせ(基板とエピタキシャル相)と枯渇引力の大きさを変える高分子濃度に対し，得られる構造，成長プロセスの関係を明らかにする．その際，成長プロセスとメカニズムを明らかにするためにその場観察を行う．

「結果」

本研究では蛍光ポリスチレン(PS)粒子を基板とエピタキシャル相の両方に用いた．ヘテロエピタキシャル成長は以下の手順で行った(図1)．PS粒子の単一成分コロイド懸濁液をカバーガラスに滴下し，移流集積によってコロイド結晶薄膜を形成する．この膜を基

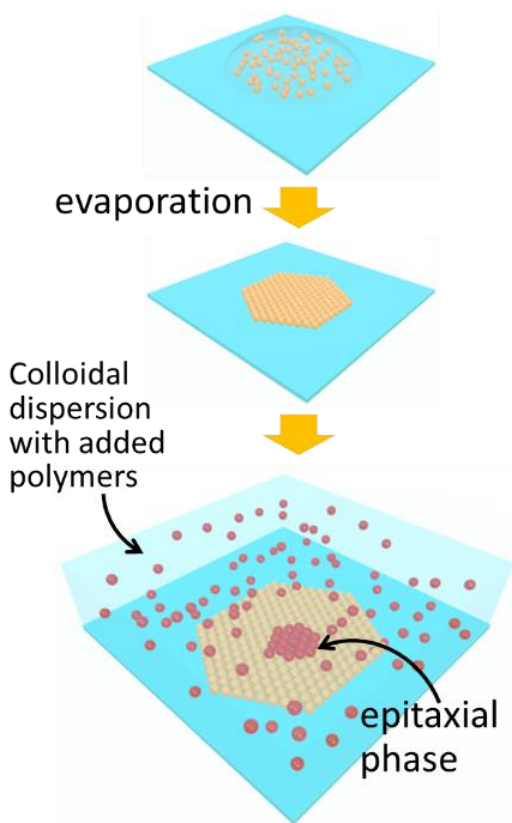


図 1. コロイド結晶のヘテロエピタキシャル成長の模式図．単一成分懸濁液をカバーガラス上に滴下，乾燥させて異種基板とし，高分子を含むコロイド懸濁液中で基板表面上に結晶を育成する．

図 1. コロイド結晶のヘテロエピタキシャル成長の模式図．単一成分懸濁液をカバーガラス上に滴下，乾燥させて異種基板とし，高分子を含むコロイド懸濁液中で基板表面上に結晶を育成する．

図 2a に示す．図中の画像では基板の粒子サイズを右上の「S」で示し，基板とエピタキシャル層間の相対的な粒子配置の模式図を各画像の下に示した．これらの観察の結果，原子系のヘテロエピタキシャル成長と同様の 3 つの成長モードが，コロイド系においても認められることが明らかとなった．層成長による成長である Frank-van der Merwe (FM) モード，層成長と島状構造による成長である Stranski-Krastanov (SK) モード，島状構造による成長である Volmer-Weber (VW) モードが，基板の粒径の変化とともに現れる．また，SK モードから途中で VW モードへ変化する成長も確認された．図 2b に各成長モードの時間発展と模式図を示した．各成長モードと粒子間相互作用や格子不整合との関係を調べると，粒子間相互作用が大きく格子不整合が大きい条件では VW モードで成長し，それらが小さい条件では FM モードで成長する．これらはエピタキシャル相と基板との間に生じる界面自由エネルギーに大きく寄与するパラメータであり，原子系のエピタキシャル成長と同様のメカニズムでコロイド結晶のエピタキシャル成長の成長モードが決定されていることが明らかとなった．図に示した 700 nm 以外の 500 と 600 nm におけるエピタキシャル相の成長においても同様の特徴が確認されている．

SK モードで成長する 3 種類の基板（粒径が 700, 1000, および 1100 nm）上のエピタキシャル相の構造を図 3 に示した．第 1 層の各画像には拡大画像と高速フーリエ変換 (FFT)

板として用いる．粒子サイズは 380 から 1300 nm の範囲を用いた．枯渴引力を発生させる高分子であるポリアクリル酸ナトリウムを含むコロイド懸濁液を，底が基板で覆われたセルに供給することでヘテロエピタキシャル成長させた．

エピタキシャル相として 3 つの粒子サイズ (500, 600, および 700 nm) を基板上に成長させた．粒径 700 nm の粒子を高分子濃度 (C_p) 0.075 g/L のもとで成長させたエピタキシャル相を図 2a に示す．図中の画像では基板の粒子サイズを右上の「S」で示し，基板とエピタキシャル層間の相対的な粒子配置の模式図を各画像の下に示した．これらの観察の結果，原子系のヘテロエピタキシャル成長と同様の 3 つの成長モードが，コロイド系においても認められることが明らかとなった．層成長による成長である Frank-van der Merwe (FM) モード，層成長と島状構造による成長である Stranski-Krastanov (SK) モード，島状構造による成長である Volmer-Weber (VW) モード

画像を示した。準結晶に特徴的な 5 角形や 12 角形モチーフがそれぞれ 700 nm と 1100 nm の基板の上に形成された。1000 nm 基板では結晶構造は得られずアモルファス構造が生成した。ヘテロエピタキシャル成長を利用する事で、結晶以外のモチーフを有する構造が得られることを発見した。

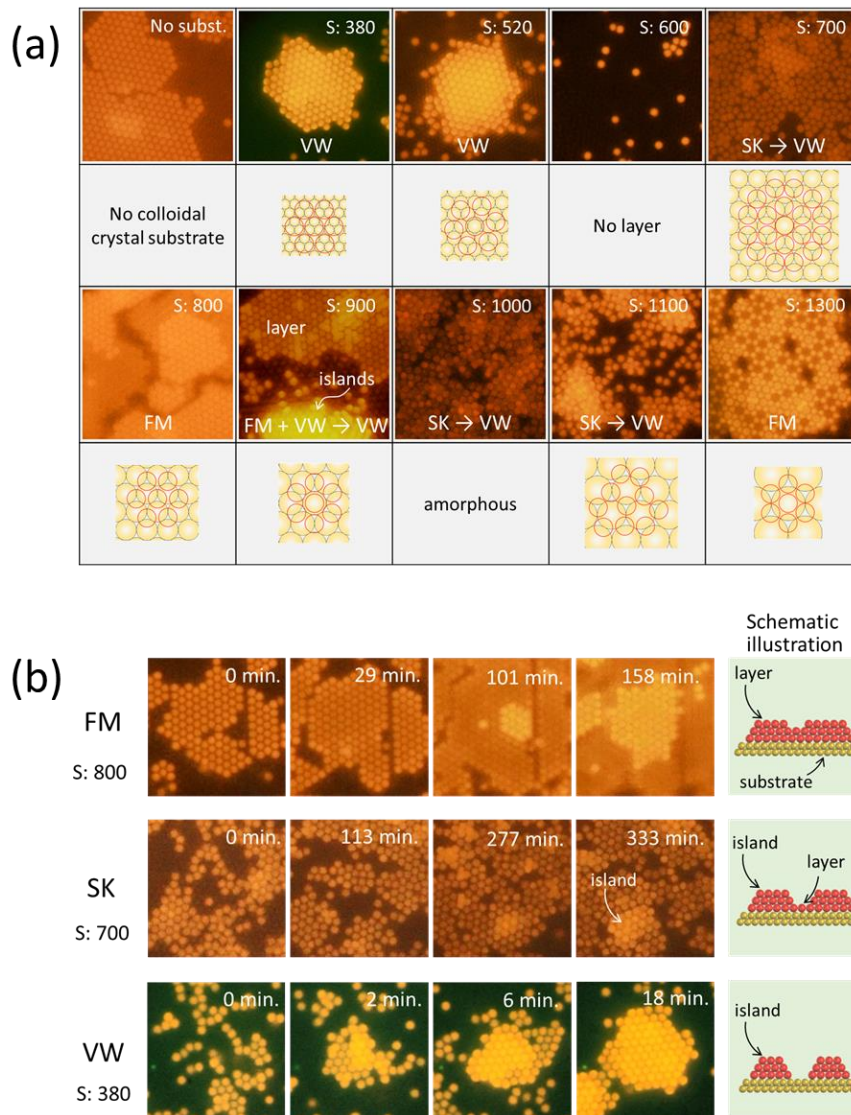


図 2. (a) 基板結晶上に成長するエピタキシャル相（粒径 700 nm）の成長モード（FM, SK, および VW）。基板の粒子サイズは各画像の右上に「S」で示され、成長モードを下部に示す。成長モードの矢印は成長モードの遷移を表す。基板（黄色の粒子）とエピタキシャル層（赤い円）の相対的な粒子位置は各画像の下に模式的に図示。(b) 3 つの成長モードの時間発展と模式図。

図 2 においては 1 層目の構造を示したが、成長とともに 2 層目が積層していく。2 層目の構造を図 3 中段に示した。700 nm 基板では、1 層目の 12 角形モチーフは 2 層目の 6 回対称のモチーフが形成されると 1 層目の 12 面体モチーフから 6 回対称に変化する。2 層目の粒子との相互作用により、1 層目の構造がより安定な構造に変化したことが考えられる。

1000 nm および 1100 nm 基板については，第 2 層の形成後も第 1 層および第 2 層に構造変化は起きなかった．数層の積層の範囲において，アモルファスと 5 角形のモチーフの成長が認められた．

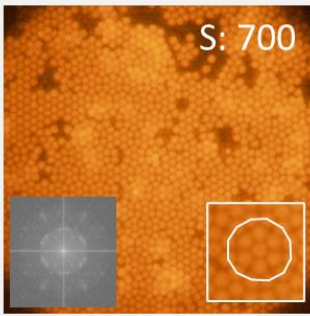
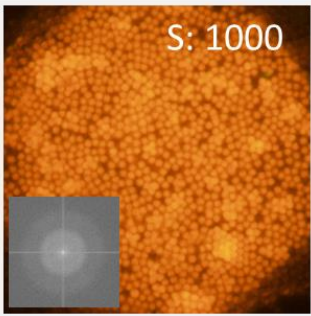
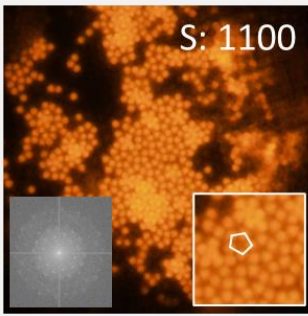
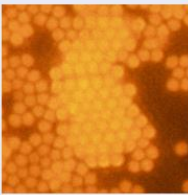
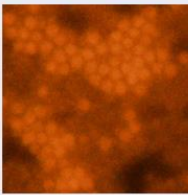
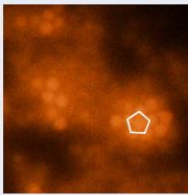

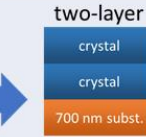




Images of the 1st layer	 S: 700	 S: 1000	 S: 1100
Structure of the 1st layer	dodecahedron	amorphous	pentagon
Images of the 2nd layer			
Structure of the 2nd layer	hexagonal	amorphous	pentagon
Structural changes associating with 2 nd layer formation	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>one-layer</p>  </div> <div style="margin: 0 10px;">→</div> <div style="text-align: center;"> <p>two-layer</p>  </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>one-layer</p>  </div> <div style="margin: 0 10px;">→</div> <div style="text-align: center;"> <p>two-layer</p>  </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>one-layer</p>  </div> <div style="margin: 0 10px;">→</div> <div style="text-align: center;"> <p>two-layer</p>  </div> </div>

図 3. 基板粒径 700 nm ,1000 nm および 1100 nm の基板上に SK モードで成長したエピタキシャル相の第 1 層と第 2 層の構造．

「今後」

本研究では，ヘテロエピタキシャル成長法を用いることによりコロイド結晶の結晶以外の構造の制御に成功したが，完全な準結晶を得るには至らなかった．本研究ではコロイド結晶を基板に用いたために基板の対称性は 3 角格子に限られていた．フォトリソグラフィなどを利用した 3 角格子以外の対称性を有するパターン基板を利用することや，これまでに発見されている準結晶の多くが 2 元系以上の合金であることを鑑みると，多粒子系での探索が必要であると考えている．コロイド結晶の構造の多様性を拡大していくと共に，コロイド準結晶の生成手法を探索していく．

引用文献

[1] Chan, et al., Phys. Rev. Lett. (1998) 80, 956.

[2] J. Nozawa, et al., J. Colloid Interf. Sci., (2022) 608, 873.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. Nozawa, J.; Uda, S.; Niinomi, H.; Okada, J.; Fujiwara, K. Heteroepitaxial Growth of Colloidal Crystals: Dependence of the Growth Mode on the Interparticle Interactions and Lattice Spacing. Journal of Physical Chemistry Letters (2022) 6995-7000. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.2c01707.

[口頭発表]

1. 野澤純, 宇田聡, 藤原航三, コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形形成と多形転移, 第51回結晶成長国内会議, 2022年10月31日-11月2日, 広島

2. Jun Nozawa, Heteroepitaxial growth of binary colloidal crystals, 5th International Workshop on Advanced Functional Nanomaterials, 2023年3月3日-4日, India

3. Jun Nozawa, Polymorph transition-mediated non-classical nucleation and growth in the colloidal heteroepitaxial growth, 3rd International Symposium on "Modeling of Crystal Growth Processes and Devices, 2023年3月7日-9日, India

[ポスター発表]

1. 野澤純, 新家寛正, 岡田純平, 宇田聡, 藤原航三 (2022) コロイド結晶のヘテロエピタキシャル成長メカニズム, 2022年日本地球惑星連合大会, オンライン開催, 2022年5月22日-27日

[その他]

なし