

環境配慮型量子ドットデバイス開発に向けた 透過電子顕微鏡その場観察による液中リアルタイム解析

東京農工大学大学院工学研究院 先端物理工学部門

清水 俊樹

1. はじめに

量子ドット・ナノ結晶は、粒径、組成、表面状態、集合構造に応じて光学特性や電子物性を制御できるナノ材料であり、ディスプレイ、光検出器、太陽電池などの次世代光電子デバイスへの応用が期待されている^{1),2)}。一方で、これらのナノ材料を高性能デバイスへ展開するためには、個々の粒子を溶液中で安定に分散させるだけでなく、配位子や溶媒との相互作用を利用して規則的な集合構造へと制御する必要がある³⁾。しかし、従来の透過電子顕微鏡観察では、乾燥後の最終構造を観察する場合が多く、液中で量子ドット・ナノ結晶がどのように分散し、相互作用し、集合構造を形成するのかを直接理解することは困難であった⁴⁾。

本研究では、この課題に対し、非晶質炭素膜を用いた液体セルを作製し、液中環境に近い状態で量子ドット・ナノ結晶の挙動を透過電子顕微鏡によりその場観察することを目的とした。当初計画では、環境負荷の小さい Si 系量子ドットを主対象として、液中における分散状態や超格子形成過程の可視化を目指していた。Si は豊富に存在し、低毒性であることから、環境配慮型量子ドットデバイスの候補材料として位置づけられる。

一方で、研究の進展に伴い、同じく環境配慮型の光電変換材料として注目される AgBiS₂系ナノ結晶にも対象を発展的に拡張した。AgBiS₂は、Pb や Cd を含む従来型量子ドットと比較して環境負荷の低減が期待される一方、多元系材料であるため、組成、表面状態、配位子、集合構造の制御がより複雑である。そのため、液中での分散・集合挙動を直接観察し、構造形成過程を明らかにする意義が大きい。本研究では、PbS 系量子ドットで得られた液中 TEM 観察の知見も手がかりとして、AgBiS₂系ナノ結晶の液中構造解析へ展開した。

最終的には、トルエン中に分散した量子ドット・ナノ結晶を液体セル内で観察することに成功し、超格子構造形成の前段階に相当する前駆体構造を捉えることができた。一方で、規則的な超格子構造が形成される過程をリアルタイムに追跡し、そのダイナミクスをその場観察する段階には課題が残った。したがって、本報告では、液中 TEM 観察技術の構築とトルエン中における前駆的集合構造の観察を本研究の主な成果として述べるとともに、超格子形成過程の直接観察を今後の課題として整理する。

2. 液中 TEM 観察手法の開発

液中に分散した量子ドット・ナノ結晶の構造を直接観察するためには、TEM の高真空環境下において液体を保持する必要がある。通常の TEM 観察では、液体試料をそのまま導入すると溶媒が蒸発するため、乾燥後の粒子配置や集合構造を観察することになる。この場合、観察された構造が液中での状態をどの程度反映しているのかを判断することが難しい。そこで本研

究では、液体を薄膜で挟み込む液体セルを用いることで、溶媒中に存在する量子ドット・ナノ結晶を TEM 内で観察する手法の開発を進めた。

本研究の特徴は、液体セルの窓材として非晶質炭素膜を用いた点にある^{5),6)}。当初計画でも、非晶質炭素膜で試料溶液を挟むことにより、TEM 装置内に液中環境を形成し、電子線ダメージを抑えつつ液中その場観察を行う方針としていた。非晶質炭素膜は薄膜化が可能であり、電子線の透過性を確保しながら、ナノ粒子のコントラストを得やすい利点がある。また、一般的な液中 TEM で用いられる窒化ケイ素膜と比較して、軽元素や有機配位子を含む試料の観察に適した条件を探索できる可能性がある。

液体セルの作製では、当初、有機溶媒系に対する耐性を考慮し、図 1 に示したようにスペーサー膜として金属膜を用いることを主に想定していた。しかし、実際に検討を進めたところ、プラスチック膜を用いた場合でも、有機溶媒を含む試料溶液を保持する液体セルとして実用上問題なく機能することを見出した。プラスチック膜は取り扱いが容易であり、液体層の形成やセル作製条件の調整を比較的簡便に行える利点がある。そのため、本研究ではスペーサー膜としてプラスチック膜を採用し、非晶質炭素膜と組み合わせた液体セル作製条件を確立した。

具体的には、量子ドット・ナノ結晶を含む溶液を非晶質炭素膜上に配置し、もう一枚の膜で挟み込むことで、TEM 観察に耐えうる薄い液体層を形成した。観察にあたっては、液体層の厚み、試料濃度、溶媒の種類、電子線照射量、撮影時間などを調整し、粒子の分散状態を確認できる条件を検討した。特に、液中試料では電子線照射による溶媒の変化、気泡発生、粒子移動、膜の損傷などが観察結果に影響するため、観察可能な視野を安定に確保することが重要であった。

本手法により、液中に存在する量子ドット・ナノ結晶の分散状態を観察し、溶媒条件によって粒子の分布や集合傾向が異なる様子を比較できるようになった。これは、乾燥後の静的な構造観察だけでは得られない情報であり、液中での粒子間相互作用や集合過程を理解するための基盤となる。一方で、規則的な超格子構造が形成される過程を連続的に追跡するためには、液体層の厚み、粒子濃度、界面形成条件、電子線照射条件をさらに最適化する必要がある。したがって、本研究で構築した液中 TEM 観察手法は、溶媒依存的な分散状態の解析に有効であるとともに、今後、超格子形成ダイナミクスのその場観察へ発展させるための重要な技術基盤となる。

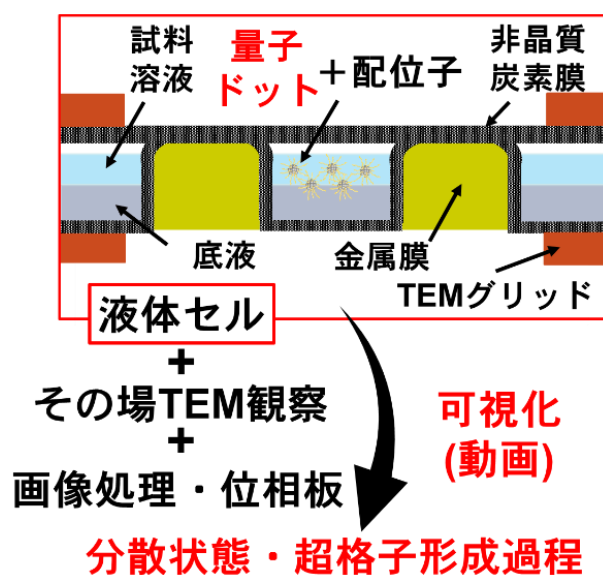


図 1. 本研究の概要図と非晶質炭素膜を用いた液体セルの模式図

3. 有機溶媒中における量子ドット・ナノ結晶の液中観察

構築した液中 TEM 観察手法を用いて、量子ドット・ナノ結晶を有機溶媒中に保持した状態での観察を試みた。量子ドット・ナノ結晶は、乾燥過程において粒子間距離や配列状態が変化しやすく、乾燥後の TEM 像のみから液中での分散状態や集合過程を推定することには限界がある。そのため、有機溶媒を保持した状態で粒子の配置を直接観察することは、超格子形成過程を理解するうえで重要である。

本研究では、当初計画で想定していた液中 TEM 観察手法を基盤として、非晶質炭素膜とスパーサー膜からなる液体セル内に量子ドット・ナノ結晶溶液を封入し、TEM 観察を行った。当初計画では、Si 系量子ドットを含む有機溶媒系を対象として、液中での分散状態や超格子形成過程の可視化を目指していた。研究の進展に伴い、対象を同じく環境配慮型材料である AgBiS₂系ナノ結晶にも発展的に拡張し、PbS 系量子ドットで得られた液中観察の知見も参照しながら、液中での集合挙動の解析を進めた。AgBiS₂系ナノ結晶は、環境配慮型の光電子材料として期待される一方、多元系材料であるため、表面状態や集合構造の制御が複雑であり、液中での構造観察が特に重要である。

その結果、トルエン中に分散した量子ドット・ナノ結晶を液体セル内で観察することに成功した。図 2 に、トルエン中で観察された量子ドット・ナノ結晶の TEM 像を示す。図 2 では、粒子が完全にランダムに孤立して存在するだけでなく、局所的に近接し、一定のまとまりをもつ領域が観察された。このような局所的集合体は、規則的な超格子構造そのものではないものの、粒子間相互作用により形成された前駆的な集合状態、すなわち超格子構造形成に至る前段階の前駆体構造である可能性がある。

特に、トルエン中で粒子が液中に保持された状態のまま観察できたことは、本研究で開発した液中 TEM 観察手法の有効性を示している。乾燥後の観察では、溶媒除去に伴う毛管力や濃縮によって粒子配列が変化する可能性があるが、液中観察では、より溶液中に近い環境で粒子の分散・集合状態を評価できる。図 2 に示す前駆的な構造は、超格子形成の初期過程を理解するうえで重要な観察結果であり、今後、粒子濃度、液体層の厚み、界面形成条件、電子線照射条件を制御することで、種構造から規則的な超格子構造へ発展する過程を追跡できる可能性がある。

一方で、本研究では、超格子構造が形成される過程を連続的にリアルタイム観察し、そのダイナミクスを直接解析する段階には至らなかった。特に、液体セル内における粒子濃度の局所変化、溶媒の保持状態、液体-気体界面の形成、電子線照射による粒子移動や溶媒変化の影響をさらに制御する必要がある。したがって、本研究の到達点は、トルエン中における

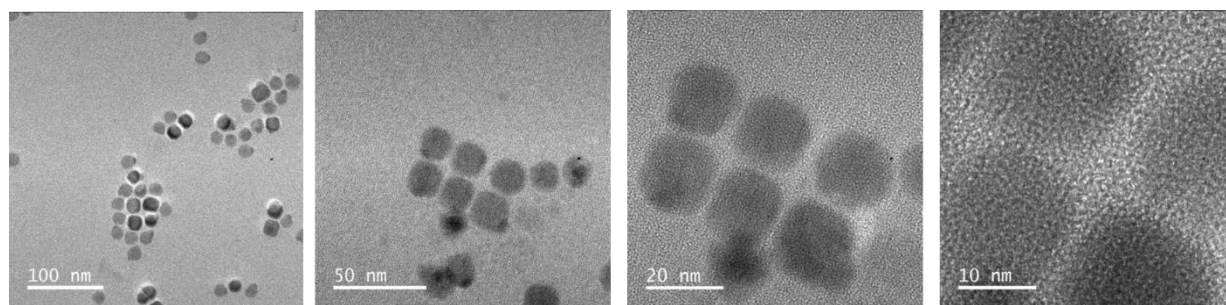


図 2. トルエン中における AgBiS₂系ナノ結晶の液中 TEM 観察像

量子
ドッ

ト・ナノ結晶の液中 TEM 観察を実現し、超格子構造形成の前段階と考えられる前駆体構造を観察した点にある。今後は、この種構造が時間発展に伴ってどのように規則的な超格子構造へ移行するのかを、その場観察により明らかにすることが課題である。

4. 量子ドット近傍における tail-like structure の観察

本研究では、液中 TEM 観察により量子ドット・ナノ結晶の分散・集合状態を観察するだけでなく、粒子近傍に存在する微細な構造の可視化も試みた。量子ドット・ナノ結晶の集合挙動は、粒子本体だけでなく、その表面に存在するリガンドによって大きく左右される。リガンドは粒子の分散安定性を担う一方で、粒子間距離、配列方向、集合構造の形成にも関与するため、液中でリガンドがどのように存在しているのかを直接観察することは、超格子構造形成を理解するうえで重要である。

当初計画でも、量子ドット本体に加えて、表面に修飾された配位子の可視化に挑戦することを目的の一つとしていた。特に、有機分子である配位子は軽元素から構成されるため電子線に対するコントラストが低く、さらに電子線損傷を受けやすいことから、通常の TEM 観察では直接観察が難しい対象である。そこで本研究では、非晶質炭素膜を用いた液体セルにより電子線散乱を抑えつつ、液中環境に近い状態で粒子周辺構造を観察する条件を探索した。

その結果、量子ドット・ナノ結晶近傍において、粒子本体から尾のように伸びる **tail-like structure** を観察することに成功した。図 3 に、その代表的な TEM 像を示す。この構造は、粒子本体とは異なるこぶのような形状として観察され、量子ドット表面に存在するリガンド、又はリガンドを含む有機成分に由来する構造である可能性がある。特に、粒子近傍に局在して観察されることから、単なる背景ノイズではなく、粒子表面状態や周囲の有機分子環境を反映した構造であると考えられる。

一方で、本観察結果のみから、この **tail-like structure** をリガンドそのものと断定することはできない。液中 TEM では、電子線照射による溶媒や有機分子の変化、液体層の厚み、非晶質炭素膜由来の背景コントラストなどが像に影響する可能性がある。そのため、今後は、電子線量依存性、リガンドの有無による比較、溶媒条件の変更、乾燥状態との比較などを行い、この構造の起源を検証する必要がある。それでも、量子ドット・ナノ結晶近傍においてリガンド由来と考えられる **tail-like structure** を捉えたことは、本研究の重要な成果である。従来、量子ドットの TEM 観察では、主に粒子本体や乾燥後の集合構造が議論されることが多かった。これに対し、本研究では、液中に近い環境で粒子周辺の有機成分に由来する可能性のある構造を観

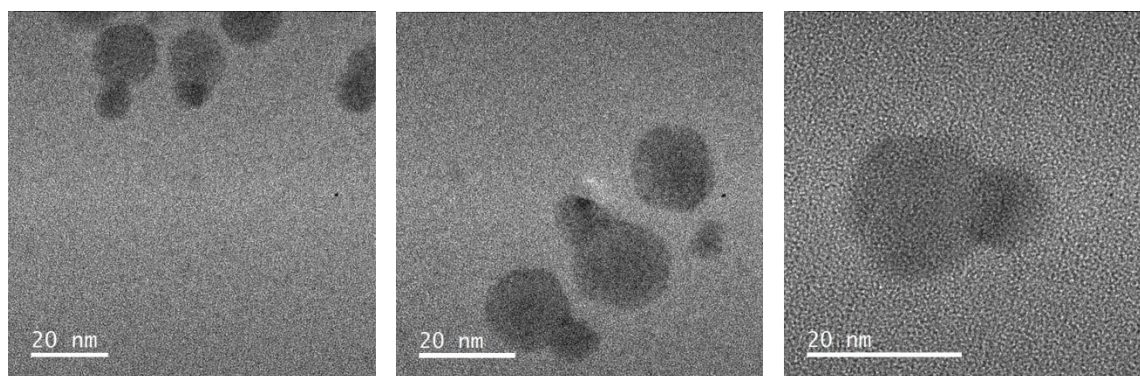


図 3. 量子ドット・ナノ結晶近傍に観察された **tail-like structure**

察できた。これは、リガンドが粒子間相互作用や超格子形成に果たす役割を直接理解するための手がかりとなる。

今後、この tail-like structure の由来を明確化し、粒子の接近、配列、集合構造形成との関係を解析することで、量子ドット・ナノ結晶の超格子形成機構の理解がさらに進むと期待される。特に、リガンドの分布や変形、脱離、再配列を液中で可視化できれば、環境配慮型量子ドットデバイスにおける構造制御指針の確立につながる。

5. 局所的な濃縮領域と量子ドット集積の観察

本研究では、トルエン中での液中 TEM 観察において、量子ドット・ナノ結晶が一様に分散しているだけでなく、局所的に特徴的な集合状態を示す様子も観察された。特に、観察視野内には周囲よりもコントラストが高い領域が存在し、その周辺に量子ドット・ナノ結晶が集まっている様子が確認された。図 4 に、その代表的な TEM 像を示す。図 4 では、局所的に暗く観察される高コントラスト領域(赤枠)が存在し、その近傍に複数の量子ドット・ナノ結晶が分布している。TEM 像におけるコントラストの増大は、局所的に試料成分の濃度が高くなっていること、あるいは液体層の厚みや有機成分の分布が周囲と異なることを反映している可能性がある。特に、この高コントラスト領域の周囲に量子ドット・ナノ結晶が集まっていることから、液中における局所的な濃縮場が、粒子の移動や集合を促す場として働いている可能性が示唆された。

量子ドット・ナノ結晶の超格子形成では、粒子が完全に孤立した状態から、局所的な濃縮、粒子同士の接近、配列、さらに規則構造の形成へと進むと考えられる。本観察で見られた高コントラスト領域とその周囲への粒子集積は、その初期段階に相当する現象である可能性がある。すなわち、溶液中で局所的に粒子又は有機成分が濃縮することで、粒子間距離が短くなり、超格子構造形成の前駆的な集合状態が生じていると考えられる。

一方で、現段階では、この高コントラスト領域の起源を断定することはできない。量子ドット・ナノ結晶の局所的な濃縮、有機リガンド又は溶媒成分の偏在、液体セル内の厚みの不均一性、電子線照射による溶媒や有機成分の変化など、複数の要因が関与している可能性がある。そのため、今後は、同一視野の時間変化観察、電子線量依存性の確認、粒子濃度を変えた比較、リガンド条件の違いによる比較を行い、高コントラスト領域の形成機構と量子ドット集積との関係を明らかにする必要がある。それでも、局所的に濃縮したと考えられる領域の周囲に量子ドット・ナノ結晶が集まる様子を液中で観察できたことは、超格子構造形成の初期過程を理解

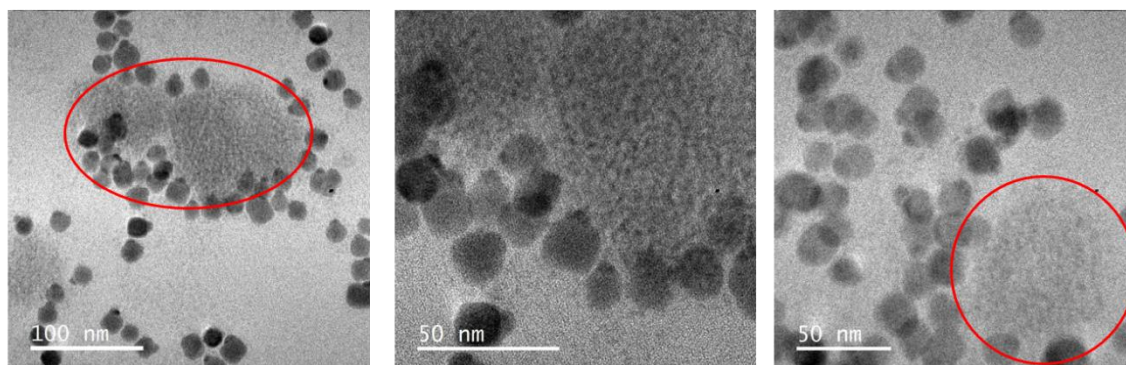


図 4. 局所的な高コントラスト領域とその周囲に集積した量子ドット・ナノ結晶の液中 TEM 像

するうえで重要な結果である。これは、単に粒子の分散状態を観察しただけでなく、液中における局所環境の不均一性が粒子集合に影響する可能性を示すものである。今後、このような局所濃縮領域を起点として、粒子がどのように配列し、規則的な超格子構造へ発展するのかをその場観察できれば、量子ドット・ナノ結晶の集合制御に向けた重要な知見が得られると期待される。

6. 超格子構造形成過程のその場観察に向けた課題と展望

本研究では、非晶質炭素膜を用いた液体セルを作製し、トルエン中に分散した環境配慮型の量子ドット・ナノ結晶の液中 TEM 観察を行うことに成功した。さらに、超格子構造形成の前段階に相当すると考えられる前駆体構造、リガンド由来の可能性のある **tail-like structure**、局所的な高コントラスト領域とその周囲への量子ドット・ナノ結晶の集積を観察した。これらの結果は、液中環境下において粒子本体だけでなく、粒子近傍の有機成分や局所的な濃縮場が集合挙動に関与している可能性を示している。

一方で、当初目標の一つであった超格子構造形成過程のリアルタイム観察については、規則構造が形成される一連のダイナミクスを連続的に追跡する段階には至らなかった。当初計画では、液中 TEM により量子ドットの分散状態や超格子形成過程を可視化することを目指していたが、実際には、超格子形成前の局所的な集合状態や濃縮状態を捉えることが主な到達点となった。これは、液中 TEM 観察において、液体層の厚み、粒子濃度、溶媒保持状態、界面形成条件、電子線照射条件などが複雑に影響するためである。

今後、超格子形成過程のその場観察を実現するためには、まず液体セル内で粒子が適度に移動し、かつ観察可能なコントラストを維持できる条件を確立する必要がある。液体層が厚い場合には電子線散乱により像のコントラストが低下し、薄すぎる場合には粒子の移動や集合が制限される可能性がある。そのため、スペーサー膜の厚み、試料溶液量、封入条件を調整し、液中環境の保持と高分解能観察を両立させることが重要である。

また、粒子濃度と界面形成条件の制御も重要な課題である。超格子構造の形成には、粒子が単に近接するだけでなく、一定の粒子間距離と配列方向を保ちながら成長する必要がある。本研究で観察された種構造や局所的な高コントラスト領域は、そのような規則構造形成の起点となる可能性がある。今後は、粒子濃度、溶媒の蒸発・濃縮条件、液体-気体界面の形成条件を系統的に変化させ、種構造がどのような条件で安定化し、どのように規則的な超格子構造へ発展するのかを明らかにする必要がある。さらに、電子線照射による影響を慎重に評価する必要がある。液中 TEM では、電子線照射によって溶媒やリガンドが変化し、粒子の移動、凝集、濃縮領域の形成を誘起する可能性がある。そのため、観察された構造が本来の液中状態を反映したものか、電子線照射により誘起されたものかを切り分けることが不可欠である。今後は、電子線量を変えた比較観察、同一視野での時間分解観察、リガンド条件や溶媒条件を変えた対照実験を行うことで、観察像の起源を検証していく。

以上の課題を解決することで、量子ドット・ナノ結晶が液中で分散状態から局所濃縮状態、種構造、さらに規則的な超格子構造へと発展する過程を直接可視化できると期待される。本研究で得られた観察結果は、超格子形成ダイナミクスの完全な解明には至らないものの、その初期過程を捉えるための重要な手がかりである。今後、液中 TEM 観察条件をさらに最適化する

ことで、環境配慮型量子ドットデバイスの構造制御に資するナノスケールの知見が得られると考えられる。

本研究で得られた成果は、現在、論文として取りまとめを進めている。論文では、非晶質炭素膜を用いた液体セルによる有機溶媒中での量子ドット・ナノ結晶観察、トルエン中における前駆的集合構造の観察、量子ドット近傍に見られたリガンド由来と考えられる **tail-like structure**、ならびに局所的な高コントラスト領域とその周囲への量子ドット集積を中心に整理している。これらの結果は、乾燥後の最終構造だけでは把握しにくい液中での粒子配置や周辺環境を直接観察するものであり、超格子構造形成の初期過程を理解するための基礎的知見となる。また、本研究の成果の一部は、国際学会 **Pacificchem 2025** において発表した。さらに、日本顕微鏡学会第 82 回学術講演会では、「透過型電子顕微鏡を用いた有機溶媒中における量子ドットの観察」と題して発表し、有機溶媒中での量子ドット観察手法と、液中における粒子集合状態の解析結果について報告した。これらの発表を通じて、液中 TEM を用いた量子ドット観察の有効性を示すとともに、超格子形成過程をその場観察するために必要な技術的課題を整理することができた。

今後は、現在執筆中の論文において、本研究で観察された前駆的集合構造、**tail-like structure**、局所濃縮領域の起源と意義をより詳細に検討する。特に、粒子本体、リガンド、有機溶媒、局所的な濃縮場がどのように相互作用し、量子ドット・ナノ結晶の集合挙動に影響するのかを明確にすることで、液中 TEM 観察を用いた超格子形成機構解析の基盤を確立することを目指す。

7. まとめ

本研究では、環境配慮型量子ドットデバイス開発に向けて、有機溶媒中における量子ドット・ナノ結晶の液中 TEM 観察手法の開発を行った。当初計画では Si 系量子ドットを主対象としていたが、研究の進展に伴い、同じく環境配慮型材料である **AgBiS₂**系ナノ結晶にも対象を発展的に拡張した。これにより、環境負荷の低い量子ドット・ナノ結晶材料を対象とした液中構造解析へと研究を展開した。

本研究では、非晶質炭素膜とスペーサー膜を組み合わせた液体セルを作製し、トルエン中に分散した量子ドット・ナノ結晶を TEM 内で観察することに成功した。さらに、図 2 に示したように、超格子構造形成の前段階に相当すると考えられる種構造を観察した。また、図 3 に示した量子ドット近傍の **tail-like structure** は、リガンド又はリガンドを含む有機成分に由来する可能性があり、粒子表面状態や周辺の有機分子環境を反映した構造であると考えられる。加えて、図 4 に示したように、局所的にコントラストが高く濃度が高くなっていると考えられる領域の周囲に、量子ドット・ナノ結晶が集まる様子も観察された。

以上の結果は、液中環境下において、量子ドット・ナノ結晶の集合挙動が、粒子本体だけでなく、リガンド、有機溶媒、局所的な濃縮場の影響を受けている可能性を示している。一方で、規則的な超格子構造が形成される過程をリアルタイムに追跡し、そのダイナミクスを直接その場観察するには至らなかった。今後は、液体セルの厚み、粒子濃度、界面形成条件、電子線照射条件をさらに最適化し、種構造から規則的な超格子構造へ発展する過程を直接可視化することを目指す。本研究で得られた成果は、環境配慮型量子ドット・ナノ結晶を用いた次世代光電子デバイスの構造制御に資する基盤的知見になると期待される。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Ricky Dwi Septianto, Retno Miranti, Tomoka Kikitsu, Takaaki Hikima, Daisuke Hashizume, Nobuhiro Matsushita, Yoshihiro Iwasa, and Satria Zulkarnaen Bisri, “Enabling metallic behaviour in two-dimensional superlattice of semiconductor colloidal quantum dots,” *Nature Communications*, vol. 14, article no. 2670, 2023.
- 2) Fidya Azahro Nur Mawaddah, Dadan Suhendar, Yudai Tanaka, Keishi Kitada, Toshiki Shimizu, Hiroki Minoda, and Satria Zulkarnaen Bisri, “Evolution of the formation of AgBiS₂ colloidal nanocrystals for optoelectronic devices,” *Nanoscale*, vol. 17, pp. 19231–19242, 2025.
- 3) Liming Liu, Satria Zulkarnaen Bisri, Yasuhiro Ishida, Takuzo Aida, and Yoshihiro Iwasa, “Tunable electronic properties by ligand coverage control in PbS nanocrystal assemblies,” *Nanoscale*, vol. 11, pp. 20467–20474, 2019.
- 4) Niels de Jonge, Lothar Houben, Rafal E. Dunin-Borkowski, and Frances M. Ross, “Resolution and aberration correction in liquid cell transmission electron microscopy,” *Nature Reviews Materials*, vol. 4, pp. 61–78, 2019.
- 5) Yuhri Inayoshi and Hiroki Minoda, “A carbon sandwich environmental cell for wet specimens,” *Microscopy*, vol. 62, no. 6, pp. 623–628, 2013.
- 6) Xiaoguang Li, Kazutaka Mitsuishi, and Masaki Takeguchi, “Effect of amorphous carbon coating on the performance of liquid phase transmission electron microscopy (LP-TEM) and the dynamics of enclosed Pt nano-colloids,” *Microscopy*, vol. 71, no. 3, pp. 181–186, 2022.