

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年4月16日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540329

研究課題名（和文）金属上に置かれた ZnO ナノ粒子の発光増強に関する研究

研究課題名（英文）Study on luminescence enhancement of ZnO nano particles on metal

研究代表者

原田 義之（HARADA YOSHIYUKI）

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：20288757

研究成果の概要（和文）：金属上に置かれた ZnO ナノ粒子の発光増強について研究を行った。励起子発光が石英と比べ Ag 基板のとき数十倍強く、金属の種類や表面状態に依存する。粒子サイズが表面粗さと同じとき著しく増加する。その増強の一部は無輻射再結合の抑制に起因する。逆ピラミッド構造をもつ Ag 上のナノ粒子からの発光は構造がない場合よりも強くなる。これらを応用して金属の粗い表面上に分散させた ZnO ナノ粒子からランダムレーザーを観測した。

研究成果の概要（英文）：Luminescence enhancement of ZnO nanoparticles on metal surfaces has been studied. Emission intensity of exciton transition is about tens of times for Ag than that for quartz surface, and strongly depends on the kind and surface roughness of metal. The intensity increases remarkably when the particle size is almost the same as the roughness. The enhancement is partially attributed to suppressing of the nonradiative recombination. Emission intensity in ZnO nanoparticles on the Ag surface with inverse-Pyramid structure increases as compared with no structure. In an application of these results, random laser was observed from ZnO nanoparticles dispersed on the rough surface of metal successfully.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化亜鉛(ZnO)はワイドバンドギャップ(室温で約 3.4eV)を有し、有望な青色-紫外発光素子の材料の一つとして大きな期待が寄せられている。特に ZnO ナノ粒子の顕著な励起子発光を利用したデバイス応用が模索されてきた。ナノ粒子ではバルク結晶と比べ相対的に大きな割合をもつ表面や粒子を取り囲む媒体との界面が発光過程に及ぼす影響に興味を持

たれる。現在、様々な製法により ZnO ナノ粒子が作製されているものの、サイズや形状の不均一性の他、欠陥による強い可視発光（Green band 等）が問題となっている。

(2) 金属上に置かれた半導体薄膜やナノ構造体からのバンド端発光が金属のない場合と比較して増強するという現象が数多く報告され、その解明が精力的に行われてきた。その機構には金属表面に励起される表面プラズモンが

重要な役割を果たすことが知られている。しかし、発光増強において表面プラズモン誘起の電場の増大による効果によるものか、表面プラズモンと励起子系の強いカップリングによるものかという点について十分に理解されているわけではなかった。

(3) そのような状況の下 本研究では明瞭な励起子発光を観測することが可能な ZnO ナノ粒子を用いることで大きな表面・界面効果の出現が期待された。特に、金属上に置かれたナノ粒子からの発光増強について多くの知見が得られるものと考えられた。その研究遂行のために、プラズマ中の高温下で作製された高品質の ZnO ナノ粒子をいくつか準備してきた。測定用試料の作製方法に工夫を凝らし、顕微分光測定法を利用することで発光増強機構の解明とそのデバイス応用が実現できるものという考えに至った。

2. 研究の目的

本研究は金属上に置かれた ZnO ナノ粒子の光学特性を明らかにするとともに、その励起子発光における増強機構の解明を目指すものである。研究で用いる ZnO ナノ粒子は 8 nm から 200 nm までの粒子サイズを有するいくつかの粒子である。それらナノ粒子をそれぞれ表面にナノオーダーの凹凸のある各種金属表面上にスピコート法等により塗布して測定用試料を作製する。金属上に置かれた ZnO ナノ粒子の試料については、低温下での ZnO の励起子発光に着目し、ナノ粒子のサイズ依存性や粒子を塗布する金属の種類、および、金属表面の構造・状態との関連性を調べる。また、金属表面にナノオーダーの微細加工を施して凹凸を制御した金属表面を用いて良質な試料作製を試みる。一方、測定手段として新たに構築した顕微分光測定装置を利用して試料微小部分からの発光・ラマン分光測定を実施してより定量的評価を行う。また高速の発光寿命測定も行う。このような一連のアプローチによって金属表面が深く関与した発光増強を様々な条件の下で観測してその増強機構を明らかにするとともに、金属表面とナノ粒子との相互作用を表面プラズモンという観点から考察を試みる。金属上の ZnO ナノ粒子において増強された励起子発光を利用して高効率・高輝度を有する新しい発光素子の開発やランダムレーザー発振への応用を目指すものである。

3. 研究の方法

(1) 本研究で用いる ZnO ナノ粒子はプラズマによる気相堆積法で作製された市販品（主として粉体および溶剤に分散させたスラリー状の製品）であり、各粒子はサイズが比較的均一で、多角形状を有する。実験では平均粒径が 8 nm から 200 nm の範囲にあるいくつかの粒子を選択し、各々について試料作製を行った。図 1 には粒子サイズが 40 nm である ZnO ナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。

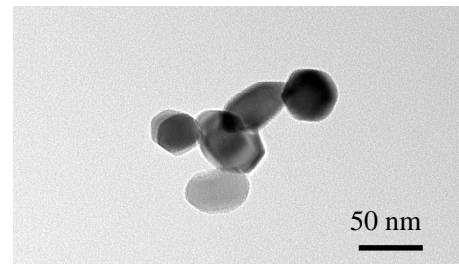


図 1 ZnO ナノ粒子(40 nm)の TEM 像

(2) 粒子を塗布する基板として高純度 Ag, Al, Au, Cu, 及び, Zn 等を用い、参照用として石英基板を用いた。物理的研磨により数十 nm から μm オーダーの範囲で表面に凹凸を付け、様々な粗さを有するいくつかの基板を作製した。Ag と Au についてスパッタ法を用いて石英基板上には数十 nm 以下の凹凸のある薄膜をいくつか準備した。表面観察にはレーザー顕微鏡を用い、その評価には Root Mean Square (RMS)を用いた。超純水中に ZnO ナノ粉末を質量比 0.1 %の割合で混ぜあわせた液をスピコーターに載せた金属板 (5 mm 角) 上に滴下し、ゆっくり回転・乾燥させ一様に塗布した。表面における粒子数、粒子どうしの重なりやむらについては SEM 観察によって評価し、均一で一様に分布するよう滴下量やスピコート条件の最適化を図った。なお、光学測定のために試料表面に石英板を被せた。

(3) フォトルミネッセンス (PL)スペクトル測定では弱励起光源として He-Cd レーザー (波長 325 nm)、強励起用にはパルス Nd:YAG レーザー (波長 355 nm)を用いた。検出は紫外高感度型 CCD カメラを用いた。すべての測定においてレンズ系、分光器のスリット幅を含むすべての光学系を固定させて、発光量の相対的な変化を捉えられるよう細心の注意を払った。試料表面における励起レーザービームの拡がりやパワー密度については顕微画像測定装置を用いて評価し、He-Cd レーザーの場合、ビーム径が約 200 μm であることを確認

した。その他、対物レンズによる顕微分光法を新たに構築してより定量的な測定に用いた。バンド端発光の寿命測定には Mode-locked Ti : sapphire laser の第二高調波(波長 350 nm)を用いて、時間分解 PL 測定システム(時間分解能が約 20 ps)を使用した。すべての測定において、He クローズ型冷凍機を用いて試料温度を約 9 K から室温までの範囲で制御した。

4. 研究成果

(1) 石英基板上に置かれた ZnO ナノ粒子(30nm)における弱励起下での PL スペクトルの温度依存性を図 2 に示す。

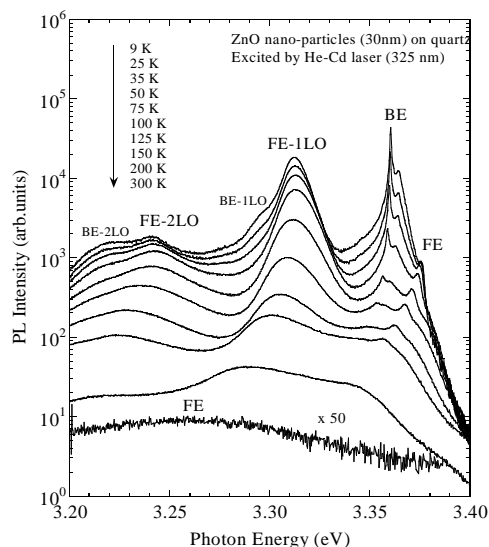


図 2 石英基板上 ZnO ナノ粒子(30 nm)の PL スペクトルの温度依存性。

3.376 eV のエネルギー位置には自由励起子 (FE)の遷移に伴う発光線がみられ、3.364 eV には束縛励起子 (BE) 発光線が明瞭に観測される。その低エネルギー側には FE と BE にそれぞれ付随する LO フォノンレプリカが見られる。BE 発光は温度の増加とともにすばやく減衰し、約 100K でほぼ消失する。一方、FE 発光とその LO フォノンレプリカは温度の増加に伴って、低エネルギー側にシフトし、その発光の強度は減少するものの、室温においても観測される。発光が室温で観測される理由は、FE の束縛エネルギー(60 meV)が室温の熱エネルギーと比べて十分に大きいことに起因すると考えられる。He-Cd レーザーによる光励起だけでなく、Nd:YAG レーザーを用いた高密度励起下での PL 測定もあわせて行った。励起光の強度をすだいに増していくと、BE 発光の低エネルギー側から新たな発光バンドが出現する。これは励起子分子(M)発光と

呼ばれる発光で、励起子分子が励起子を一つ残して消滅する際に生じる発光であると考えられる。さらに励起光強度を増加させ、約 $1\text{MW}/\text{cm}^2$ 程度の高密度光励起を行うと、M 発光の低エネルギー側から励起子-励起子散乱による(P)発光が出現し、この発光も励起光強度に対して非線形的な振舞いをする。これら一連の結果から、本研究で使用したプラズマによる気相堆積法で作製された ZnO ナノ粒子はかなり高品質の試料であると考えられる。(2) 次に、各種金属 (Ag, Al, 及び, Au) 基板上に置かれた ZnO ナノ粒子(30nm)における PL スペクトルを図 3 に示す。参考のため、図中には石英基板上に置かれた場合の PL スペクトルも合わせて示してある。

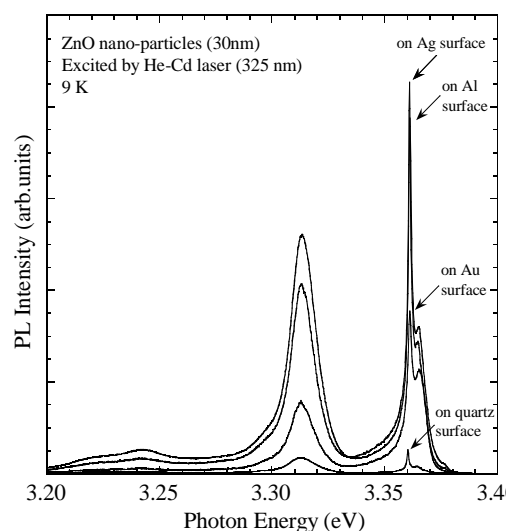


図 3 各種金属、及び、石英基板上に置かれた ZnO ナノ粒子(30 nm)の PL スペクトル。

ZnO ナノ粒子を石英上、すなわち金属上に置かない場合と比較して、Ag と Al 上に置かれた場合はバンド端発光の強度が大幅に増加していることがわかる。特に Ag の場合が顕著で、金属のない場合と比べて BE 発光の強度がおよそ 10 倍程度増強されている。この結果から ZnO ナノ粒子の励起子発光過程に金属が大きな影響を与えていることが示唆される。また、Au の場合での増強度は約 5 倍程度であり、金属の種類によって発光の増強度に違いが見られ、金属の性質の違いが発光過程に深く関与していると予想される。なおこれら試料では可視領域での欠陥に起因するとみられる緑色発光の強度は元々弱く、バンド端発光ほど大きな変化は見られなかった。

(3) 同じ種類の金属を用いた場合でも、金属表面の状態によって発光の振舞いが大きく異なる

るとい傾向がすでに実験的に得られていた。そこで金属表面の状態がバンド端発光にいか影響を及ぼすのかを明らかにするため、Ag の異なる表面粗さに対して発光スペクトルの変化の様子を調べた。本研究で用いた ZnO ナノ粒子のサイズが 30nm であることを加味して、金属表面の粗さの度合いを表す RMS の値が 10 nm から 150 nm の範囲にあるような表面を有するいくつかの Ag 基板を製作して使用した。ここでは粒子のサイズと金属表面の粗さとの相関を調べた。図 4 に様々な粗さをもつ Ag 基板の表面に置かれた ZnO ナノ粒子 (30 nm) の PL スペクトルを示す。

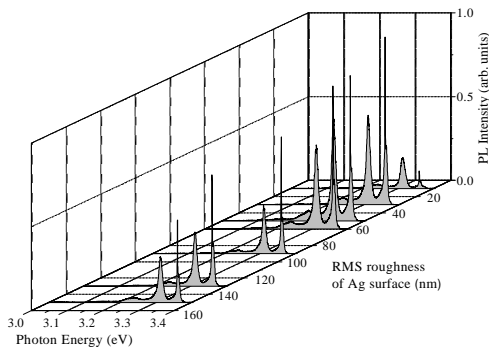


図 4 様々な粗さをもつ Ag 表面に置かれた ZnO ナノ粒子(30 nm)の PL スペクトル。

金属表面の粗さの変化に対して、バンド端発光、特に BE 発光スペクトルの形状はほとんど変化していないが、発光ピークの強度は大きく変わっている。発光強度は表面粗さの RMS の値が約 30 nm で最大となっている。RMS が 30 nm 以下では急激に発光強度が減少し、30 nm 以上では緩やかに強度が減少していく。このことを詳しく見るために BE 発光 (3.360 eV) のピーク強度を Ag 表面の RMS に対してプロットしたものを図 5 に示す。

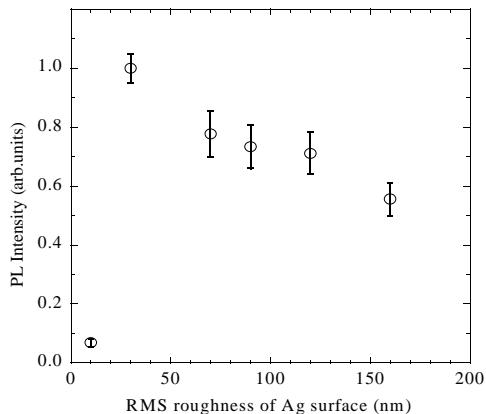


図 5 BE 発光の Ag 表面の RMS 依存性。

グラフ縦軸の発光強度は最大値で規格化してある。試料ごとのナノ粒子の数や分布の偏りなどを加味し、同じ試料であっても励起レーザーの照射する位置を変えるなどして繰り返し発光スペクトルを測定し、各データのばらつきをエラーバーとしてプロットしてある。明らかに BE 発光のピーク強度は表面粗さの RMS の値が 30 nm で最大となっていることがわかる。粒子の平均サイズが 30 nm であることを加味すると、この結果は金属表面の粗さが粒子のサイズとよく一致するとき発光が著しく増強されることを示唆している。金属の種類の違いにより発光の増強度が異なるということは、金属の表面に関連した性質と関連があると考えられる。この性質として、最近、金属表面に励起される表面プラズモンが発光増強効果に大きな寄与をなすという報告がされている[“光ナノテクノロジーの基礎”, 福井萬壽夫, 大津元一共著, オーム社 (2003)]. 金属基板が Au の場合と比較して Ag の場合の方が発光の増強度が大きい理由は, Ag の表面プラズモンの共鳴エネルギーが紫外域 (~3.8 eV) にあるのに対して, Au が可視領域に位置するということから定性的には説明できる。一方、増強効果の詳細なメカニズムについては金属への励起光の照射による表面プラズモンの励起に伴って、局所的な電場増強が引き起こされ、それによってナノ粒子の励起がより効果的に促進されて発光が増強することが考えられる[W. H. Ni *et al.*, J. Appl. Phys. **100** (2006) 026103.]. その他、表面プラズモンと励起子発光が強くカップリングすることで発光効率が增加するという説明もなされている[A. Neogi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, (2002) 153305.]. 今のところ、この発光増強現象に金属の表面プラズモンが深く関与しているということは確かであるが、詳細については未だ混沌としている。金属表面の粗さが粒子のサイズと一致するとき、発光の増強度が増すという実験事実は、粒子と金属との接触面が増え、相互作用が強くなると説明できる。

(4) 続いて金属の表面状態が励起子発光の緩和過程に及ぼす影響を調べる目的のために、BE 発光の寿命測定を行った。図 6 に Ag 基板上、及び、石英基板上に置かれた ZnO ナノ粒子 (30 nm) からの各 BE 発光 (3.360 eV) の時間減衰曲線を示す。発光強度は共に最大値で規格化してある。各減衰曲線はともに 2 つの指数関数でよくフィッティングできる。

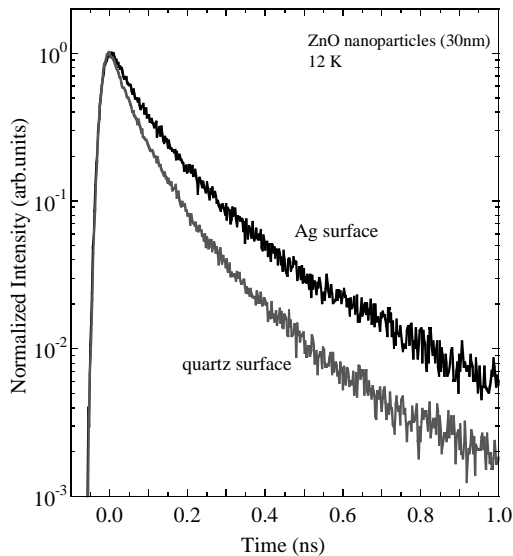


図6 BE 発光の時間減衰曲線の基板依存性

Ag 上の ZnO ナノ粒子での BE 発光の場合、速い寿命成分が 90 ps、遅い寿命成分が 270 ps と見積もられる。一方、石英上の場合では、速い寿命成分が 65 ps、遅い寿命成分が 260 ps である。ここで遅い寿命成分は、主に BE 本来の輻射寿命に由来するもので、両者で大きな違いは見られない。一方、速い寿命成分の方はナノ粒子表面において BE が無輻射再結合・消滅する緩和過程を大きく反映して、寿命が速くなっているものである。ここで実験結果の解析を行うと、遅い寿命成分に対する速い寿命成分の割合が、Ag 上の場合には石英上の場合と比較して減少していることがわかる。この結果は Ag 上に置かれた ZnO ナノ粒子においては励起子の無輻射再結合過程が抑制されたことを示唆するものである。つまり、金属表面の効果によって励起子の輻射再結合に対する無輻射再結合の割合が減少して発光増強につながったと判断される。しかし、この無輻射再結合の抑制効果だけでは粗い金属表面上で得られた BE 発光の約 10 倍もの増強現象を十分には説明できない。おそらく金属の表面プラズモンによる電場増強の寄与を加味すれば定量的に評価できるものと考えられる。

(5) 上記金属表面の凹凸は RMS 量で評価できるものの、微細構造を制御可能なわけではない。表面にナノ構造を設計、作製し、ナノ粒子を塗布・分散させることができれば、構造体の大きさや形状によって発光増強を制御できるものと考えられた。そこで石英上に電子ビーム蒸着した Ag 薄膜表面に縦横各 400 nm、

深さ 500 nm の逆ピラミッドが 500 nm 間隔で多数並ぶよう加工を施した基板をいくつか準備した。その表面に ZnO ナノ粒子をスピコート法で塗布した試料を作製した。測定は顕微 PL 測定装置を用いて行われた。5 倍の対物レンズで励起用レーザー光を数十 μm に集光し、その微小領域からの発光を観測した。この方法により、試料表面の定まった大きさをもつ微小領域からの発光検出が可能となり、強度の比較がより正確に行えるようになった。図 7 には逆ピラミッド加工を施した Ag 表面と加工を施していないフラットな Ag 表面上にそれぞれ塗布された ZnO ナノ粒子(90 nm)からの発光スペクトルを示す。

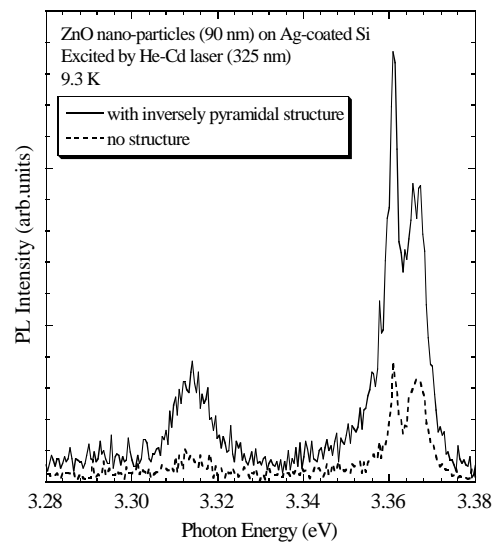


図7 逆ピラミッド加工した Ag 表面とフラットな Ag 表面上に塗布された ZnO ナノ粒子(90 nm)からの各発光スペクトル

加工を施した金属表面の場合、バンド端発光の強度が約 4 倍ほど増加していることがわかる。逆ピラミッド構造の内に埋め込まれた ZnO ナノ粒子のみが発光増強を示していると言える。金属表面を覆う粒子の内、構造内に埋め込まれる粒子数は数%と見積もれることから増強度は妥当と判断される。ただし、それに定量的な評価と制御には今後様々なサイズの逆ピラミッド構造の使用により発光増強を評価できるものと考えられる。

(6) 最後に、この現象を利用した新しい高効率の発光デバイスとしての可能性を示す試作例を示す。粒子サイズと同じ大きさの凹凸をつけた金属基板表面に ZnO ナノ粒子を一様に分散塗布し、強励起条件の下での発光スペクトルを図 8 に示す。測定は室温で行われた。

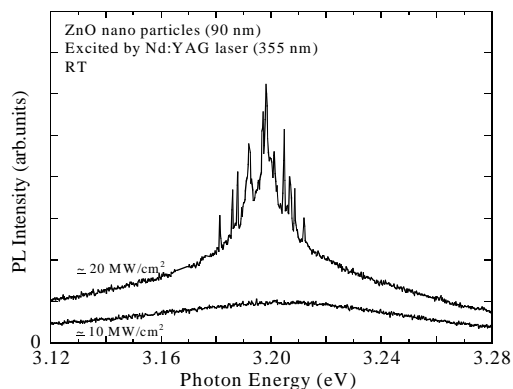


図8 ナノ粒子分散試料のランダムレーザー

励起子発光の低エネルギー側に閾値を有し、発光エネルギー位置に規則性がなく、かつ、時間的に発光強度が不規則に変動する発振線が見られる。これは最近よく知られているランダムレーザーと考えられる。このように金属表面に凹凸を付けて、うまくナノ粒子を分散させれば、これまでにない新しい発光材料を作製できることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

T. Hirai, S. Ikeda, M. Matsumura, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, Y. Harada, N. Ohno, K. Maeda, J. Kubota, and K. Domen, "Emission spectroscopy divalent-cation-doped GaN photocatalysts", J. Appl. Physics, 査読有, **110**, 2011年, p. 113526-1 - p. 113526-7. DOI: 10.1063/1.3665225.

A. Fujimoto, and Y. Harada, "Cl Doping Effect by Thermal Treatment with KCl for ZnO Single Crystals", MRS Proceedings, 査読有, vol. **1288**, 2011年, p. g06-20. DOIなし.

淀 徳男, 山田 勝, 原田 義之, 「ECR-MBE法により作製した Si(111)基板上 GaN ヘテロエピタキシャル成長」, 大阪工業大学紀要, 査読有, **55-1**, 2010年, p.29 - p. 41. DOIなし.

T. Yodo, T. Mizutani, A. Fujimoto, Y. Harada, "Influence of GaN intermediate layer on film characteristic and growth process of InN with N-polarity on Si(111) substrates by electron cyclotron resonance plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Extended Abs. of 28th Electronic Material Symposium, 査読無,

2009年, p.45 - p. 46. DOIなし.

Y. Harada, I. Tanahashi, and N. Ohno, "Luminescence enhancement of ZnO nanoparticles on metal surface", Journal of Luminescence, 査読有, **129**, 2009年, p.1759 - p. 1761. DOIなし.

[学会発表](計6件)

野村佑哉, 原田 義之, 棚橋 一郎, 「Ag/TiO₂ 薄膜によるローダミン6Gの表面増強ラマン散乱」, 第25回(2011)インキュベーションラボ研究発表会, 2011年12月6日, 大阪工業大学.

A. Fujimoto, and Y. Harada, "Cl Doping Effect by Thermal Treatment with KCl for ZnO Single Crystals", 2010 MRS Fall Meeting, November 30, 2010, Boston, USA.

淀 徳男, 原田 義之, 「ECRプラズマMBE法によるSi基板上Ga_Nの低温成長における結晶損傷とイオン低減による高品質化」, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎大学.

平井 豪, 原田 義之, 大野 宣人, 池田 茂, 松村 道雄, 吉田 真明, 前田 和彦, 久保田 純, 堂免 一成, 「窒化ガリウム系水分解光触媒の電子状態」日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月22日, 岡山大学.
檀原 有吾, 神村 共住, 原田 義之, 大野 宣人, 「アルカリハライドで表面コートしたZnO微粒子の励起子発光」, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月27日, 熊本大学.
原田 義之, 大野 宣人, 「ZnOナノ粒子の高密度励起子発光」日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月25日, 熊本大学.

[その他]

ホームページ等

<http://www.oit.ac.jp/japanese/nanotech/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 義之 (HARADA YOSHIYUKI)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 20288757