

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04810

研究課題名(和文)半導体単一ナノ粒子の光励起過程の研究

研究課題名(英文)Photo-excitation process of single semiconductor nano-particle

研究代表者

齊藤 結花(Saito, Yuika)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90373307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが開発した紫外フォトルミネッセンス(PL)顕微鏡を用いて、個々のワイドギャップ半導体ナノ粒子を評価した。3.4 eVの紫外域にバンドギャップエネルギーを持つZnOナノ粒子を化学合成し評価した。反応の初期段階、中間状態、完全成長それぞれの段階について、粒子の特徴が得られた。個々の粒子測定の結果の統計は、紫外可視吸収分光法やXRDで得られたアンサンブルデータと矛盾しなかった。PL特性は欠陥の種類と欠陥修復プロセスで説明できた。個々のナノ粒子の評価より、溶液中の局所環境の多様性が示された。この成果は、将来の半導体技術に向けた同一ナノ材料の作製に役立つと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体ナノ材料は、電子-光子エネルギー変換システムの媒体として注目されている。特に酸化亜鉛ZnOは、光触媒や太陽電池の構成要素、さらには紫外から可視域の発光素子として広く用いられている。電子、光学材料としてのZnOの特性を調整するためには、形状、結晶化度、欠陥濃度が完全に同一のナノ粒子を作製することで、そのためナノサイエンスの分野では同一のナノ粒子を大量に作製することが急務となっている。単一ナノ粒子測定は、この目標を達成するために不可欠な手段である。本研究では自作の紫外顕微分光システムを用いて、化学反応中の単一ナノ粒子の性質を評価することで、均一ナノ粒子作製の知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：This work assessed individual widegap semiconductor nanoparticles using our ultraviolet photoluminescence (UV-PL) microscopy. ZnO nanoparticles having a bandgap energy of 3.4 eV were first synthesized and evaluated, employing a unique spectroscopic system. The characteristics of nanoparticles formed in the early stage, fully grown and the central reaction stage were revealed. The exciton PL peaks obtained from individual nanoparticles exhibited a narrow distribution of energy levels around the average, in agreement with ensemble data acquired using UV absorption spectroscopy and XRD. PL characteristics were explained based on types of defects and the defect repair process. This work suggested variations in the local environment during the formation process. Detailed examinations are expected to assist in fabricating identical nanomaterials for future semiconductor technologies.

研究分野：顕微分光

キーワード：紫外顕微分光 酸化亜鉛 ワイドギャップ半導体 単一粒子計測 励起子 フォトルミネッセンス

## 1. 研究開始当初の背景

半導体は光電子エネルギー変換の中核を担う物質で、変換効率の向上を目指して分光学の分野でも広く研究されている。ナノ粒子化することで、量子サイズ効果、表面効果をはじめとするナノ粒子に特徴的な性質が発現する。量子ドットのように化学合成によって作成されるナノ粒子については、サイズ分布の小さい試料を複数に用意して、UV-VIS 分光から構造と電子状態を関係づけることができる。しかしレーザーアブレーションで作製したナノ材料、化学合成したメゾスコピック領域の粒子、ナノハイブリッドにおいて、サイズや組成分布を制御した試料のセットを用意することは困難である。このような材料の電子状態については UV-VIS 吸収分光、EDX、XPS などで研究がなされているが、単一粒子について測定するだけの空間分解能および分光感度を同時に達成することはできていない。また量子井戸構造（薄膜）については、エリプソメトリーによる誘電関数測定が行われているが、膜厚が薄くなるほど均一性が損なわれ、結局ナノ構造に帰着されるケースが見られる。PL の励起スペクトルの測定も有用な成果をあげているが、単一ナノ粒子について広い波長範囲で詳細な励起スペクトルを測定することは困難であり、未だ報告例はない。したがって、サンプル調整の困難を回避することのできる紫外フォトルミネッセンス顕微分光は、従来法がアプローチできなかった領域の分光情報を補完することができる。

## 2. 研究の目的

ナノメートルサイズの粒子には個体差があるため、試料の集団平均を測定するかわりに『単一ナノ粒子』を計測することで、よりシャープで的確な物性測定ができる。可視光域の単一粒子測定はこれまでに行われてきたが、本研究ではワイドギャップ半導体を視野に入れ、紫外域での単一ナノ粒子のフォトルミネッセンス (PL)・スペクトル測定を実現する装置を開発し、ナノ粒子の評価を行った。半導体ナノ粒子として、広く研究されている酸化亜鉛 (ZnO) を用いた。

## 3. 研究の方法

### (1) 単一ナノ粒子 PL スペクトル測定

使用した紫外顕微鏡の装置構成は以下の通りである。各測定において、ZnO ナノ粒子をスピコーティングによって石英基板上に散布し顕微鏡ステージ上に設置した。波長 320 nm、出力 1 mW のダイオード励起固体連続波レーザーを使用した。ビームはレーザーラインフィルターを通過し f15 レンズで緩やかに試料に集光した。レーザーのパワー密度はシングルナノ粒子分光の典型的な値である  $82\text{W}/\text{cm}^2$  とし測定中、サンプルの蛍光の劣化は観察されなかった。PL 発光は油浸 UV 対物レンズ (100×、開口数 1.3) でコリメートされ、分光器に導入した。分光器内部に 2 個、分光器の前に 1 個用いているレンズは、紫外および可視の波長範囲にわたって収差がない特殊なものを使用した。PL 発光は長波長パスのエッジフィルターを通過し CCD カメラで記録した。分光器には 2 つの経路があり、第一の光路はスリット画像を得るために使われ、第二の光路は回折格子を介してスペクトルを得るために使われた。一對のミラーを信号経路の内外 (上下方向) に移動させることで、光の経路を切り替えた。この機構により、標的とするナノ粒子を高感度で測定することができる。粒子の平均サイズは原子間力顕微鏡で測定した。

### (2) 試料のアンサンプル測定

紫外可視吸光光度計を用いてバンドギャップを、XRD 測定により結晶性を評価した。

### (3) ZnO 試料作製

酸化亜鉛ナノ粒子は、酢酸亜鉛をメタノールと水酸化カリウムの溶液中で攪拌しながら、還流加熱攪拌し作製した。反応時間 45 分、120 分、300 分経過したところでそれぞれの溶液の反応を停止し液体窒素で急冷した。凝集をふせぐためキャッピング剤として 3 ブチルホスホン酸を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 個々のナノ粒子の PL 測定

光-電子変換を効率的に制御するには、理想的な性質をもつ同一のナノ材料を大量に合成することが必要となる。このような理由から本研究は、各反応過程における粒子の不均一性の評価を行った。自作の紫外顕微分光システムを用いて、個々の ZnO ナノ粒子から PL スペクトルを取得した。試料は反応時間 45 分、120 分、300 分経過したものをを用いた。これらの試料について AFM で見積もった平均粒子高さは、それぞれ 5.3、7.7、8.5nm であった。粒子からの PL は、図 1 に示すように 3.3eV 付近の励起子由来の発光と 2eV 付近の 3 種類の欠陥由来の発光に分類した。個々のナノ粒子の PL 発光成分を図 2 に示す。

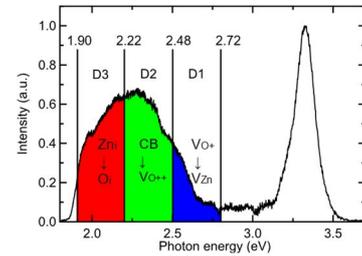


図 1 ZnO の PL スペクトルと帰属。3.3eV 付近はエキシトン発光、3eV より低エネルギーは欠陥由来の発光。

反応時間が長くなるにつれて励起子 PL 発光の強度は増加し、欠陥関連発光の強度は減少

した。これは粒子が成長するにつれて結晶性が上がることに起因すると考えられる。これは、アンサンブル測定である XRD の結果とも矛盾しなかった。D2 ピーク強度と D3 ピーク強度の比は、粒子径が大きくなるにつれて逆転しており、これは 前者の欠陥が表面にあり選択的に修復されていることを示している。同様に、D1 欠陥は、D2 発光にも同様の傾向が観察されたことから、同様に表面にあることがわかった。これ

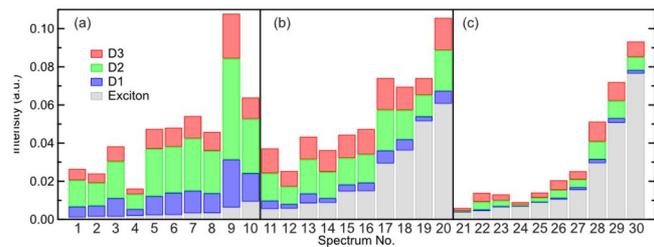


図 2 PL スペクトルの成分比(a)反応時間 45 分 (b)反応時間 120 分 (c)反応時間 300 分、反応時間が長くなるにつれてエキシトン発光の割合(グレー)が増え欠陥発光(カラー)が減少する。

らの結果は、D2 欠陥と D1 欠陥の両方が酸素欠陥と関連していることも一致している。反応時間が長くなるにつれてナノ粒子の品質が向上し、励起子 PL 発光の割合が増加し、欠陥に関連する発光が減少した。しかし反応時間が最も長い 300 分の場合でも、エキシトン PL 発光はサイズや結晶性の違いに関連すると思われるばらつきを示した。PL 発光成分のばらつきから、反応が進むにつれて反応環境が変化したと考えられる。

### (2) アンサンブル測定との比較

図 3 に示すように、上記の 3 つの試料とも励起子 PL ピークの位置にばらつきが見られた。平均ピーク位置は反応が進むにつれて低エネルギー側にシフトしたが、個々のピークは平均値から大きくずれることはなかった。このことは、反応時間を調整することにより発光波長を概ね制御することができることを示している。さらに個々のナノ粒子の測定平均は、アンサンブル測定である紫外可視吸収スペクトルから見積もったバンドギャップ位置の関係と矛盾しなかった。

### (3) ZnO ナノ粒子 PL と発光色

ZnO ナノ粒子の欠陥由来の PL は一般的に 500-600 nm に強い発光を示し、肉眼では緑色を呈している。一方で 400 nm 付近に強い青色発光を示す粒子も存在している。青色発光は、亜鉛原子に関連する欠陥であることが知られている。我々は個々のナノ粒子を観察することで、青色発光と緑色発光が同一の粒子で観測されないことを見出した。青色発光を呈するナノ粒子は、500 nm 以上の発光をほとんどもたず、逆に緑色発光を呈するナノ粒子は 400 nm 付近に発光を持たない。このことは、粒子形成の溶液中において特定の欠陥が入りやすいという環境の不均一性が存在することを示唆している。

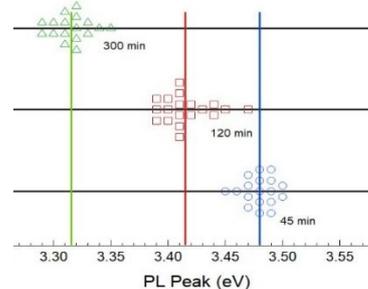


図 3 エキシトン PL のピーク位置 青：反応時間 45 分 赤：反応時間 120 分 緑：反応時間 300 分。ばらつきはあるものの、オーバーラップはほぼない。

以上 PL 研究からアンサンブル測定では得られなかった様々な情報を得ることができた。個々の粒子分析によって、反応溶液中の局所的な環境の影響を含む、材料の重要な特性が明らかになった。これらの情報は、将来の半導体デバイス作製に貢献すると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kondo T, Saito Y	4. 巻 126
2. 論文標題 Single-pulsed SERS with Density-Based Clustering Analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 1755-1760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c09873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kondo Takahiro, Suzuki Kotaro, Toya Shunsuke, Higashi Hayato, Furusawa Kentaro, Saito Yuika	4. 巻 127
2. 論文標題 UV Photoluminescence Microscopy of Individual ZnO Nanostructured Clusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12367 ~ 12374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Yuika, Kondo Takahiro, Harada Sora, Kitaura Ryo, Balois-Oguchi Maria Vanessa, Hayazawa Norihiko	4. 巻 127
2. 論文標題 Intermolecular Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Encapsulated Molecules Studied by Polarization Resonance Raman Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6726 ~ 6733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 外谷駿介, 近藤崇博, 齊藤結花
2. 発表標題 単一ZnOナノ粒子のフォトルミネッセンス測定
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内山 高汰, 近藤 崇博, 齊藤 結花
2. 発表標題 3D-DBSCANによるクリスタルバイオレット水溶液のSERSスペクトルのゆらぎ解析
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 崇博, 内山 高汰, 齊藤 結花
2. 発表標題 密度ベースクラスタリングによる表面増強ラマン分光のスペクトル処理
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齊藤結花
2. 発表標題 シングルパルスSERS分光分析
3. 学会等名 日本分光学会関西支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Saito, T. Kondo, K. Hirose, M. Hanazawa
2. 発表標題 Spectroscopic Characterization of Individual Wide-gap Semiconductor Nanoparticles
3. 学会等名 Pacifichem (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1 . 発表者名 Y. Saito, T. Kondo
2 . 発表標題 Application of z-polarization microscopy
3 . 学会等名 Pacifichem (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 T. Kondo, K. Suzuki, S. Toya, Y. Saito
2 . 発表標題 Evaluation of Zinc Oxide Nanoparticle Aggregates by Nanoscale Photoluminescence Spectroscopy
3 . 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 T. Kawasaki, K. Komine, M. Mori, T. Kondo, Y. Saito
2 . 発表標題 Nanoscale Evaluation of Bulk Heterojunction Mixed Organic Thin Films by Tip-enhanced Raman Scattering
3 . 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Kota Uchiyama, Takahiro Kondo, Yuika Saito
2 . 発表標題 Fluctuation of SERS spectra evaluated by density-based spatial clustering analysis
3 . 学会等名 SPIE Optics + Photonics, SanDiego (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1. 発表者名 Shunsuke Toya, Takahiro Kondo, Yuika Saito
2. 発表標題 Evaluations of single ZnO nano particle by photoluminescence spectroscopy
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics, SanDiego (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関