

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656002

研究課題名(和文)光機能性ハイブリッド量子ドットダイマー

研究課題名(英文)Optically functional hybrid quantum dots

研究代表者

村山 明宏 (Murayama, Akihiro)

北海道大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：00333906

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：半導体量子ドット中のキャリアと光の効率的な結合を目指して、Auナノ粒子のプラズモン効果を研究した。数nmオーダーで距離を制御したAuナノ粒子を配置するため、量子ドットとAuナノ粒子を生体タンパク質による分子架橋あるいは超微細加工により結合させた各種の光機能性ハイブリッド量子ドットを作製した。その結果、Si量子ドットにおける界面準位発光に局在型Auプラズモンによる強度増幅効果を見出した。一方、内部発光量子効率が高い直接遷移型のII-VI族やIII-V族量子ドットの場合、プラズモン効果による発光増幅は限られ、むしろAuナノ粒子へのエネルギー移動により発光強度が顕著に減少することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Plasmonic effects induced by Au nano-particles in semiconductor quantum dots (QDs) were studied, aiming at efficient coupling between carriers in the QDs and lights. Various optically functional hybrid QDs with Au nano-particles were artificially fabricated, where the distance between the QD and the Au nano-particle was intentionally controlled by using modified molecular chains or nano-lithography techniques based on the protein engineering. In Si QDs, enhancements of the photoluminescence (PL) intensity originating from the localized plasmonic effect were observed. However, in II-VI or III-V QDs with high internal quantum efficiencies, PL intensities significantly decrease because of the energy transfer from the excited states in the QDs into the Au nano-particles, rather than the plasmonic enhancement effect.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：半導体 量子ドット 表面プラズモン

1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットの持つ強い量子閉じ込め効果により電子・正孔などキャリアのエネルギー準位は離散化されるため、量子ドットを活性層に用いることにより各種の光デバイスの高性能化が期待されている。すなわち、高効率発光と低閾電流レーザー発振、超高速光吸収飽和特性などの実現、さらに、それら諸特性の温度依存性の解消によるデバイス使用時の省エネルギー化も大いに期待されている。また、量子ドットを用いた単一光子光源の開発も進められている。

しかしながら、このような量子ドットを用いた光デバイスの実用化においては、量子ドット中のキャリアに対する巨視的な光の結合強度が大きな課題である。この対策としては光共振器の利用が一般的であるが、量子ドットの電子準位エネルギーに正確に同調する共振器の作製は極めて困難であり、広い波長範囲にわたる量子ドット中のキャリアと光の結合には本質的な限界がある。

そこで本研究においては、半導体量子ドットの光応答における電子・光結合の問題を解決するため、プラズモン効果の援用を考える。ここで、極めて小さなサイズの量子ドットに対して有効と考えられる局在型プラズモンの光電場増幅効果は、量子ドットと金属ナノ粒子間の距離に非常に敏感であると考えられている。すなわち、本研究のポイントは、量子ドットに対して、極めて正確に間隔を制御した金属ナノ粒子を配置することである。そこで、量子ドットに対して正確な長さを持つ分子鎖を利用して金属ナノ粒子を結合させることにより、両者の間隔を正確に制御する研究を提案した。

また、半導体に対するプラズモン効果は盛んに研究されているが、実際にプラズモン効果を有効に利用するためには、プラズモン効果と競合する近接型のエネルギー移動(光励起された半導体中の電子の励起エネルギーが金属側に移動し失活してしまう現象)についても、その量子ドットと金属ナノ粒子間の距離依存性を定量的に理解する必要がある。

2. 研究の目的

優れた光機能性を持つ半導体量子ドットと数 nm の大きさの金属ナノ粒子を分子架橋した新しい光機能性ハイブリッド量子ドットダイマーを作製する。この、ハイブリッド量子ドットダイマーにおいては、架橋に用いる分子鎖や分子量の選別により、半導体量子ドットと金属ナノ粒子の間隔を原子オーダーで正確に制御することが可能になる。その結果、半導体量子ドットの光応答において、励起光電場と発光電場に対する局在型表面プラズモン効果と、半導体量子ドットから金属ナノ粒子へのエネルギー移動効果の両者を分離することが可能になると期待される。

すなわち、半導体量子ドットに原子オーダーで長さを制御した分子鎖を結合させ、その

反対側に金属ナノ粒子を結合させたハイブリッド量子ドットダイマーなどの金属と量子ドットの複合ナノ構造を作製する。そして、このハイブリッド量子ドットにおいて、金属ナノ粒子の局在型表面プラズモン電場により増幅された量子ドットの光応答特性を明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

7 nm と一定の大きさを持つ内部空洞構造を持つ生体タンパク質の内部空洞に CdS や ZnS などの高い発光効率を持つ II-VI 族化合物半導体量子ドットを溶液法より成長させる。さらにこの半導体量子ドット内包タンパク質と直径 15 nm ほどの金のナノ粒子を分子鎖により結合させたハイブリッド量子ドットダイマー試料の作製を行う。ここで、半導体量子ドットと金ナノ粒子の間隔は分子鎖構造により正確に 3 nm に固定される。

さらに、この内部空洞を持つ生体タンパク質に鉄イオンを内包させたバイオテンプレート構造を作製し、この Fe テンプレートをエッチングマスクに用いた Si 薄膜の超微細加工により、直径 10 nm、厚さ 8 nm の円盤状 Si 量子ドットの配列構造を作製する。この Si 量子ドット表面に厚さ 3 nm の SiO₂ スペーサ膜を挟んで Au 薄膜を形成する。そして、電子線描画により Au 薄膜を 50 ~ 200 nm のサイズの矩形形状に加工する。すなわち、Si 量子ドットに対して 3 nm の距離に Au ナノ構造を積層した Au ハイブリッド Si 量子ドットを作製する。また、比較のために、InGaAs や InAlAs などの III-V 族化合物半導体量子ドットを自己組織化法により成長させ 7 nm の GaAs スペーサ膜を成長させた後、同様の方法で Au ナノ構造を複合させた Au ハイブリッド量子 III-V 族量子ドットも作製する。

これら各種の Au ハイブリッド半導体量子ドットに対して顕微発光分光やピコ秒時間分解発光分光を行い、金属ナノ粒子と結合した半導体量子ドットの光応答特性を明らかにする。顕微発光分光の励起波長は 400 nm、対物レンズの倍率は 50 倍、空間分解能は 2 μm である。ピコ秒発光分光の励起波長は 400 nm、時間分解能は 10 ps である。

4. 研究成果

まず、直径 7 nm の CdS 量子ドットを内包した生体高分子タンパク質を溶液法より成長させた。この CdS 量子ドットは Au ナノ粒子の吸収帯と一致する可視領域に強い発光スペクトルを示し、良好な光学特性が確認できた。しかしながら、この CdS 量子ドットと Au ナノ粒子を結合させたハイブリッド量子ドットダイマーの発光を測定したところ、著しい消光現象が生じていることがわかった。

そこで次に、上記研究方法で述べたように、鉄イオンを内包させた生体タンパク質バイオテンプレートを用いて作製した Si 量子ドット配列に対して、厚さ 3 nm の SiO₂ 中間膜

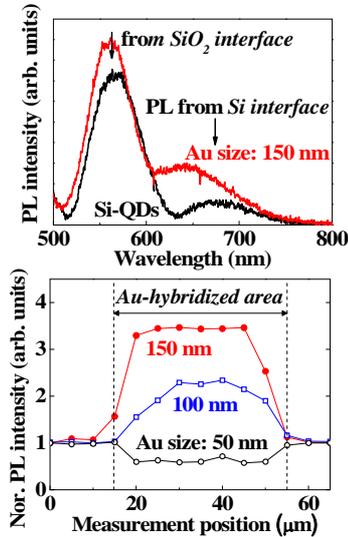


図1 Au ハイブリッド Si 量子ドットの顕微発光スペクトル(上図:黒線は Au のない Si 量子ドット、赤線は 150 nm の Au ナノ構造を結合した場合)と様々な Au サイズを持つ試料の発光強度の顕微測定位置依存性(下図:発光波長 625-675 nm における発光強度を、Au ナノ構造が存在しない領域の強度に対して規格化してプロットした)。

を挟んで、様々なサイズを持つ Au ナノ構造を配置した新規な Au ハイブリッド Si 量子ドットを作製した。そして、この Au ハイブリッド Si 量子ドットにおいて、量子効果により形成される Si 界面に由来する可視領域の発光に対して、2~3 倍の明瞭な強度増幅現象を確認した。この Au ハイブリッド Si 量子ドットにおける発光スペクトルおよび強度変化の顕微分光測定結果を図1に示す。100 および 150 nm の Au ナノ構造が結合した場合、明瞭な発光強度の増幅が観測されている。

さらに、この Au ハイブリッド Si 量子ドットにおける発光強度の増幅効果に関して、Au サイズや形状に関する詳細な研究を行った。その結果、Au ナノ構造の形状については、図2に示すように、矩形形状の場合に可視領域に強い吸収ピークが生じるが、熱処理により球状に変形した場合にはこの吸収ピークがほぼ消失することがわかった。この吸収ピークは Au ナノ構造の局在型プラズモン励起に起因している。すなわち、数 nm オーダーの微細な Au ナノ形状が重要であると言える。

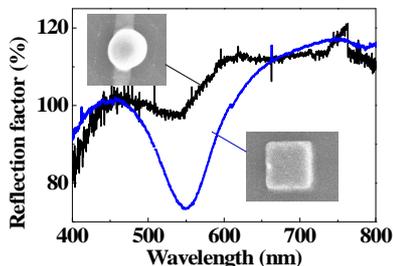


図2 Si 基板上に作製した 50 nm の Au ナノ構造の形状による反射スペクトルの変化(青線:矩形形状、黒線:熱処理により球状に変化した場合の測定結果、各々の SEM 写真を挿入図で示す。)

一方、このバイオテンプレートを用いて作製した Si 量子ドットの替わりに、InGaAs や InAlAs などの III-V 族化合物半導体量子ドットを自己組織化法により成長し、同様の様々なサイズを持つ Au 構造を積層させたハイブリッド III-V 族量子ドットを作製した。しかしながら、これらの Au ハイブリッド量子ドットの場合は、Si 量子ドットは反対に、Au ナノ構造との結合により発光の強度が顕著に減少する消光現象を示した。すなわち、前述の CdS 量子ドットを内包した生体高分子タンパク質を用いた Au ハイブリッド量子ドットダイマーの場合と全く同じ現象が生じていることがわかった。図3に InAlAs 量子ドットの場合の測定結果を示す。

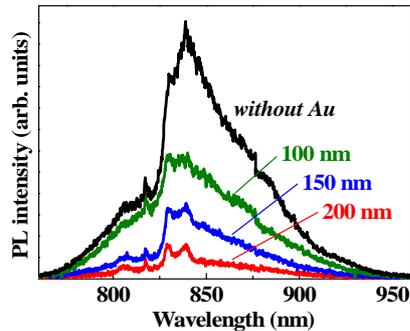


図3 様々なサイズの Au ナノ構造を持つ Au ハイブリッド InAlAs 量子ドットの発光スペクトル

先ほどの、Si 量子ドットの場合と対照的に、Si 発光の強度増幅効果が強い 150 nm や 200 nm の Au サイズで顕著な消光が見られている。

以上のような様々な実験結果を元に、光電場のシミュレーション計算を含めた詳細な検討を行った。その結果、以下のような系統的な知見を得ることができた。

ナノ界面準位による可視域の発光を示す Si 量子ドットの場合、その発光の量子効率も界面準位の電子状態を反映して比較的低く、Au ナノ構造の局在型表面プラズモン効果により強度増幅現象が生じることがわかった。

一方、発光量子効率が高い直接遷移型の II-VI 族(CdS)や III-V 族(InGaAs や InAlAs)の場合には、元々の発光効率が高いため Au プラズモン効果による発光増幅効果が限られる上に、Au ナノ粒子へのエネルギー移動が有効的に生じるため、結果的に発光強度が顕著に減少することがわかった。

以上をまとめると、半導体量子ドットの材料を変えることで、量子ドット発光過程に与えるプラズモン効果が大きく異なることを見出した。この現象は、量子ドット本来の持つ発光量子効率の違いに依存した、プラズモンの電場増幅効果と金属へのエネルギー移動の競合により半定量的に説明できる。したがって、これらの知見は、今後の金属ナノ粒子ハイブリッド量子ドットダイマーの研究において重要な設計指針を与えている。現状では、生体タンパク質に内包できる量子ドット

ト材料は、本研究で行った II-VI 族化合物半導体に限られている。したがって、今後は、本研究で明らかになった発光増幅効果を示す Si 量子ドットを内包する Au ハイブリッド量子ドットダイマーの作製が課題である。

また、将来の実用的な観点からは、太陽電池や集積回路光インターコネクションなどへの応用が期待される Si 量子ドットに対して、本研究において Au ナノ構造によるプラズモン発光増幅効果が確認できたため、Au ナノ構造の精密な制御によるプラズモン電場の分布や強度の研究により、より効率の良い光応答特性が得られる可能性が示された。

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1件)

K. Nakaji, H. Li, T. Kiba, M. Igarashi, S. Samukawa, and A. Murayama, Plasmonic enhancements of photoluminescence in hybrid Si nanostructures with Au fabricated by fully top-down lithography, Nanoscale Research Letters, 査読有, vol. 7, 2012, 629:1-5, doi:10.1186/1556-276X-7-629

[学会発表](計4件)

中治光童、木場隆之、村山明宏、佐久間実緒、横田幸恵、上野貢生、三澤弘明、InGaN 薄膜表面における Au ナノ構造の作製と光学特性, 2011 年 3 月 24 日, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学

中治光童、木場隆之、村山明宏、佐久間実緒、横田幸恵、上野貢生、三澤弘明、表面に金属ナノ構造を持つ InGaN 薄膜の光学特性, 2011 年秋季第 72 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 8 月 31 日, 山形大学

K. Nakaji, H. Li, T. Kiba, M. Igarashi, S. Samukawa and A. Murayama, Plasmonic enhancement of photoluminescence in hybrid Si nanostructures with Au fabricated by fully top-down lithography, International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, 2012 年 7 月 24 日, Dresden, Germany

李 昊, 中治光童, 木場隆之, 五十嵐誠, 寒川誠二, 佐久間実緒, 上野貢生, 三澤弘明, 村山明宏, Au 微細構造を複合させた高密度 Si ナノディスクにおける発光特性, 第 73 回秋季応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://processing.ist.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 明宏 (Akihiro Murayama)

北海道大学 大学院情報科学研究科・教授

研究者番号: 00333906