

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560015

研究課題名(和文) 近接した半導体ナノ粒子間の相互作用メカニズムの解明と新規光機能性

研究課題名(英文) Experimental verification of interaction mechanism between adjacent semiconductor nanoparticles and their optical functions

研究代表者

金 大貴 (KIM, DAEGWI)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00295685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子間距離が異なる種々のナノ粒子層状構造試料の光物性を調べることにより、ナノ粒子間の共鳴相互作用メカニズムを明らかにすることを目的に研究を行った。交互吸着法による半導体ナノ粒子層状構造の作製と、ナノ粒子層間の電解質ポリマー層の厚さにより層間距離を1 nmの精度で制御することに成功した。吸収エネルギー及び発光寿命の測定から、ナノ粒子間の共鳴相互作用を明確に観測した。さらに、ナノ粒子のサイズ及びナノ粒子間距離が異なる種々の試料を作製し、共鳴相互作用のサイズ依存性、層間距離依存性を詳細に調べ、ナノ粒子のサイズと層間距離によって、共鳴相互作用の強さを制御できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor quantum dot (QD) superlattices, which are periodically ordered three dimensional (3D) array structures of QDs, are expected to exhibit novel photo-optical properties arising from the resonant interactions between adjacent QDs. Since the resonant interactions such as long-range dipole-dipole Coulomb coupling and short-range quantum resonance strongly depend on inter-QD nano-space, precise control of the nano-space is essential for physical understanding of the superlattice. Here, we have investigated the pure quantum resonance in the 3D QD superlattice deposited by a layer-by-layer assembly of positively charged polyelectrolytes and negatively charged QDs. The lowest excitation energy decreases exponentially with decreasing the nano-space between the QD layers and also with decreasing the QD size, which is apparently indicative of the quantum resonance between the QDs rather than a dipole-dipole Coulomb coupling.

研究分野：ナノマテリアル工学

キーワード：ナノ粒子 積層構造 共鳴相互作用

1. 研究開始当初の背景

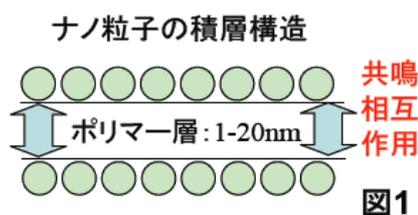
半導体ナノ粒子においては、量子効果に起因したナノ粒子特有の物性・機能の発現が期待されており、これまで盛んな研究が行われてきた。しかし、ナノ粒子における物性及びそのサイズ依存性に関する詳細な研究成果が報告されているものの、半導体ナノ粒子を用いた機能性材料の実現には到っていない。従来の半導体ナノ粒子に関する研究は、マトリックス中などに分散したナノ粒子、もしくは分子線技術を用いた基板上への成長などにより作製された試料を対象に行われてきた。そのようなナノ粒子がランダムに分散した状態に比べて、本研究で提案するナノ粒子の積層構造においては、ナノ粒子間相互作用に基づいた新たな物性、これまでにない光機能性が発現することが期待できる。

2. 研究の目的

ナノ粒子が規則的に配列した集積構造におけるナノ粒子間相互作用の本質は「共鳴相互作用」にある。そこで本研究課題では、近接したナノ粒子間の共鳴相互作用メカニズムを解明することを目的とする。ナノ粒子間の距離を1 nmの精度で制御した積層構造を作製し、ナノ粒子間の共鳴相互作用メカニズムの全容を解明する。

3. 研究の方法

本研究課題を遂行するためには、ナノ粒子間距離を高精度で制御する必要がある。そこで本研究課題では、図1に示す試料構造を作製した。図1の試料構造により、ナノ粒子間距離を1 nmの精度で制御することが可能である。ナノ粒子間距離が異なる種々の試料の光学特性を調べることにより、ナノ粒子間共



鳴相互作用メカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) Layer-by-layer 法によるナノ粒子層状構造の作製および共鳴相互作用の観測

図2は直径2.7nmのCdTeナノ粒子を1から8層積層させたナノ粒子層状構造の吸収スペクトルを示している。また、図3は吸収スペクトルの吸収ピークの吸収強度を積層数に対しプロットした結果である。積層数の増加に伴い吸収強度が線形的に増加していることがわかる。このことは、CdTeナノ粒子を1粒子層ずつ積層できていることを示している。この結果から、LBL法によるCdTeナノ粒子層状構造の作製に成功していることがわかる。

吸収スペクトルの吸収ピークのエネルギーに注目すると、積層数の増加に伴い、吸収エネルギーが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。図4は吸収ピークのエネルギーを積層数ごとにプロットした結果を示している。1層から6層まで積層数の増加に伴い、吸収ピークが低エネルギーシフトする様子が観測される。これは、積層方向に近接したナノ粒子間で共鳴相互作用が起きているためであると考えられる。共鳴相互作用は、隣接したナノ粒子間で波動関数の重なりが生じ、結合状態を形成する現象である。

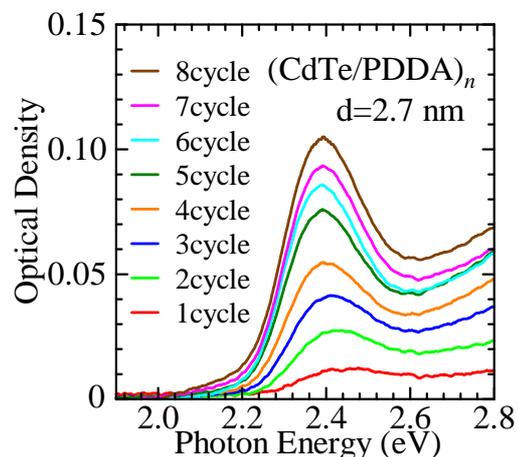


図2 直径2.7 nmのCdTeナノ粒子の層状構造の吸収スペクトル

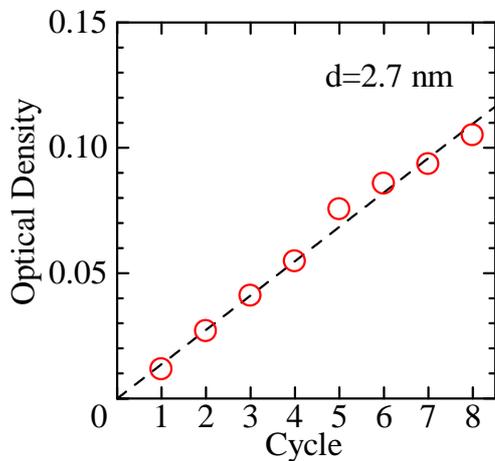


図3 吸収強度の積層数依存性

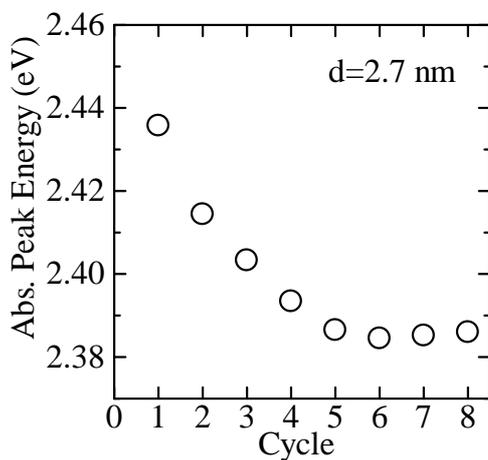


図4 吸収ピークエネルギーの積層数依存性

共鳴相互作用によりナノ粒子の固有エネルギーは結合エネルギー分だけ安定になるため、吸収ピークが低エネルギーシフトすると考えられる。このように、ナノ粒子積層構造において、はじめてナノ粒子間共鳴相互作用の観測に成功した。

(2) ナノ粒子層状構造における共鳴相互作用の粒径依存性

図5は吸収エネルギーのシフト量のナノ粒子サイズ依存性をまとめたものである。ナノ粒子の粒径が小さいほど吸収エネルギーシフト量が大きくなっている。ナノ粒子の粒径が小さいほど、波動関数のしみだしが大きく、隣接したナノ粒子と結合状態を形成しやすいため、結合エネルギーは大きくなると考えられる。そのため、ナノ粒子の粒径が小さい

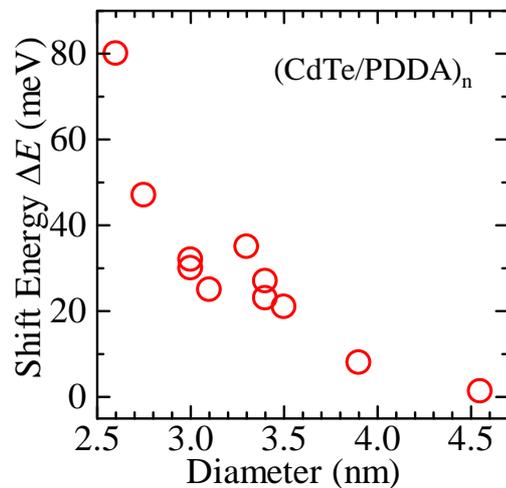


図5 吸収エネルギーシフト量のナノ粒子サイズ依存性

ほど、吸収ピークのエネルギーシフト量が大きくなると考えられる。このように、ナノ粒子のサイズによって共鳴相互作用の強さを制御できることを明らかにした。

(3) ナノ粒子層状構造における共鳴相互作用のナノ粒子間距離依存性

層状構造における共鳴相互作用をより直接的に制御する方法は、ナノ粒子間距離を変化させることである。そこで、ナノ粒子間距離を変えた試料を作製し、共鳴相互作用のナノ粒子間依存性を調べた。図6はナノ粒子層

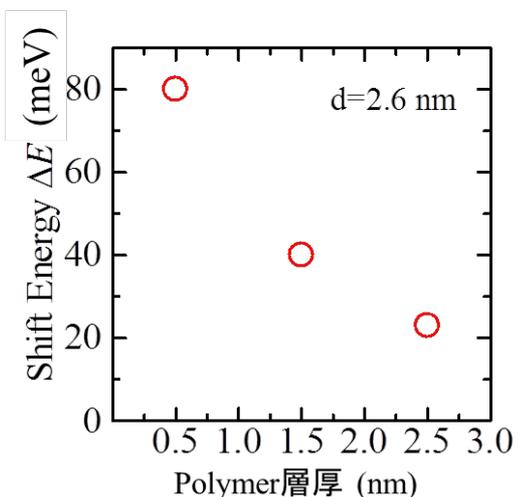


図6 吸収エネルギーシフト量のポリマー層厚依存性

状構造において、ポリマー層厚に対して吸収ピークのエネルギーシフト量をプロットした結果を表している。実験結果より、ポリマー層が厚くなると、エネルギーシフト量が小さくなるのがわかる。これは、ナノ粒子間距離が大きいほど隣接したナノ粒子との結合が小さくなるので、ナノ粒子間距離の増大に伴い、共鳴相互作用の効果が小さくなるためである。この結果は、ナノ粒子間距離を変えることによって、確かに共鳴相互作用の強さを制御できることを示している。

ナノ粒子層状構造におけるエネルギーシフトの物理的起源について議論する。共鳴相互作用の起源として、双極子-双極子相互作用と、隣接したナノ粒子間での波動関数の重なりに基づく量子共鳴の二つが考えられる。前者はナノ粒子間距離に対し6乗分の1に依存するのに対し、後者は指数関数的な依存性を示す。その起源を明らかにするために、ナノ粒子単層とナノ粒子 bilayer 試料を作製し、ナノ粒子単層とナノ粒子 bilayer 試料の吸収エネルギーの差をナノ粒子間距離に対して調べた結果を図7に示す。図より、結合エネルギーがナノ粒子間距離に対し指数関数的に減衰することから、共鳴相互作用の起源が量子共鳴であることを初めて明らかにした。

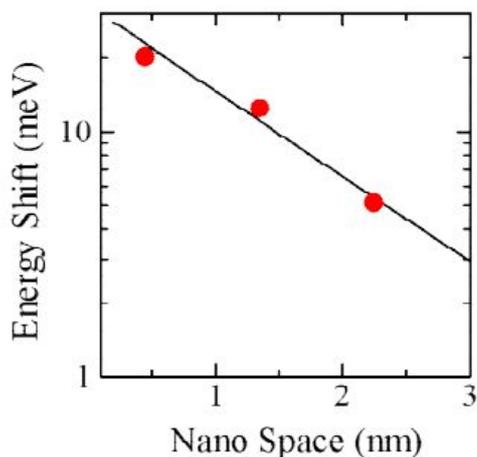


図7 吸収エネルギーシフト量のポリマー層厚依存性

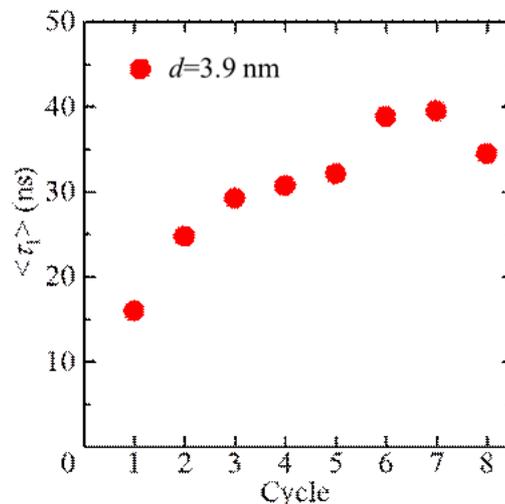


図8 ナノ粒子層状構造における発光寿命の積層数依存性

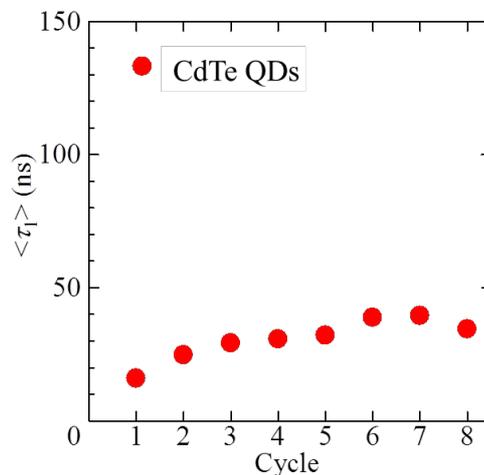


図9 CdTe/CdS ナノ粒子層状構造における発光寿命の積層数依存性

(4) ナノ粒子層状構造における共鳴相互作用の発光ダイナミクス

ナノ粒子間共鳴相互作用について発光ダイナミクスの観点から調べた。図8はナノ粒子層状構造における発光寿命の積層数依存性を示している。積層数の増加に伴い発光寿命が増大することがわかる。近接したナノ粒子間で共鳴相互作用が生じると、電子の波動関数が隣接したナノ粒子へと拡がり、一つのナノ粒子における電子の存在確率が減少する。そのため、電子と正孔の重なり積分が小さく

なり、発光寿命が長くなると結論付けられる。ナノ粒子サイズやナノ粒子間距離を変えるほかに、共鳴相互作用の効果をより強くするために、ポテンシャル構造の変化に着目した。CdTe/CdS core/shell ナノ粒子は type-II 型のポテンシャル構造を有しており、type-I 構造に比べて、ナノ粒子表面における電子の存在確率が大きく異なる。したがって、type-I 構造と比べて共鳴相互作用の効果が大きくなると考えられる。図9は CdTe/CdS core/shell ナノ粒子積層構造における発光寿命の積層数依存性を示している。図8と図9を比較すると、type-II 構造において発光寿命の伸びが顕著に観測される。すなわち、ポテンシャル構造によって、共鳴相互作用の強さを制御することに成功した。

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7件)

H. Yokota, K. Okazaki, K. Shimura, M. Nakayama, and D. Kim, "Photoluminescence properties of self-assembled monolayers of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol. **116**, 2012, pp. 5456-5459.

H. Yokota, K. Shimura, M. Nakayama, and D. Kim, "Optical properties of self-assembled monolayer of CdSe quantum dots", *Phys. Status Solidi C*, 査読有, Vol. **9**, 2012, pp. 2465-2468.

H. Bu, H. Kikunaga, K. Shimura, K. Takahashi, T. Taniguchi, and D. Kim, "Hydrothermal synthesis of thiol-capped CdTe nanoparticles and their optical properties", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. **15**, 2013, pp. 2903-2911.

D. Kim, H. Yokota, K. Shimura, and M. Nakayama, "Temperature dependence of

photoluminescence dynamics of self-assembled monolayers of CdSe quantum dots: the influence of the bound-exciton state", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, Vol. **15**, 2013, pp. 21051-21057.

D. Kim, H. Yokota, T. Taniguchi, and M. Nakayama, "Precise control of photoluminescence enhancement and quenching of semiconductor quantum dots using localized surface plasmons in metal nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. **114**, 2013, 154307 (5 pages).

H. Bu, H. Yokota, K. Shimura, K. Takahashi, T. Taniguchi, and D. Kim, "Hydrothermal Synthesis of N-Acetyl-L-cysteine-capped CuInS₂ Nanoparticles", *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. **44**, 2015, pp. 200-202.

H. Bu, T. Watanabe, M. Hizume, T. Takagi, S. Sobue, S. Kawai, E. Okuno, and D. Kim, "Preparation of highly luminescent hybrid gel incorporating NAC-capped CdTe quantum dots through sol-gel processing", *Mater. Res. Express*, 査読有, Vol. **2**, 2015, 036202 (9 pages).

[学会発表](計15件)

大城一馬、樋爪將之、横田裕樹、金大貴、「CdSe ナノ粒子積層構造の作製と光学特性」、日本物理学会第70回年次年会、2015年3月21日、早稲田大学(東京都新宿区)
渡辺太一、市田秀樹、高橋幸司、志村邦夫、中山正昭、金大貴、「コロイド法により作製したCdTe及びCdTe/CdSナノ粒子の光学特性の温度依存性」、日本物理学会第70回年次年会、2015年3月21日、早稲田大学(東京都新宿区)

渡辺太一、市田秀樹、高橋幸司、志村邦夫、中山正昭、金大貴、「コロイド法により作製したCdTeナノ粒子の光学特性の温度依存性」、日本物理学会2014年秋季大会、

2014年9月7日、中部大学(愛知県春日井市)

富田昇吾、渡辺太一、高橋幸司、中山正昭、金大貴、「Layer-by-layer 法により作製した CdTe ナノ粒子層状構造の光学特性 II」, 日本物理学会第 69 回年次年会、2014 年 3 月 27 日、東海大学(神奈川県平塚市)

富田昇吾、渡辺太一、高橋幸司、金大貴、中山正昭、「Layer-by-layer 法により作製した CdTe ナノ粒子層状構造の光学特性」, 日本物理学会 2013 年秋季年会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県徳島市)

渡辺太一、富田昇吾、高橋幸司、志村邦夫、金大貴、中山正昭、「水熱合成法による CdTe 及び CdTe/CdS ナノ粒子の作製と光学特性」, 日本物理学会 2013 年秋季年会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学(徳島県徳島市)

谷口太一、横田裕樹、金大貴、中山正昭、「半導体 金属ナノ粒子層状構造の作製とその光学特性 II」, 日本物理学会 2013 年第 68 回年次年会、2013 年 3 月 26 日、広島大学(広島県東広島市)

谷口太一、横田裕樹、金大貴、中山正昭、「Layer-by-layer 法により作製した半導体-金属ナノ粒子層構造の光学特性」, 第 23 回光物性研究会、2012 年 12 月 7 日、大阪市立大学(大阪府大阪市)

富田昇吾、高橋幸司、志村邦夫、金大貴、中山正昭、「コロイド法による CdTe ナノ粒子の作製とその光学特性」, 日本物理学会 2012 年秋季年会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金大貴 (KIM DAEGWI)
大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00295685

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし