

令和 5 年 5 月 19 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15130

研究課題名(和文)単一半導体ナノ粒子と吸着分子間の光励起キャリア移動現象の研究

研究課題名(英文)Study of photoexcited carrier transfer between single semiconductor nanoparticle and adsorbed molecules

研究代表者

近藤 崇博(Kondo, Takahiro)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：30760277

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)：単一半導体ナノ粒子のフォトルミネッセンス(PL)分光に取り組んだ。水中レーザーアブレーション法により合成した酸化亜鉛ナノ粒子では、励起子ピーク位置、幅が粒子により異なった。角張った粒子は球状のものに比べ欠陥発光が強く励起子ピークはブロードであった。また、低温PL分光計測による単一酸化亜鉛ナノ粒子のスペクトルの取得に取り組んだ。その結果、未知の発光を検出する成果を得た。発光寿命の計測では、酸化亜鉛半導体ナノ粒子では発光強度が弱く検出が不可能であったが、アントラセンの蛍光寿命の計測に成功した。今後はアントラセンとナノ粒子を組み合わせ有機無機複合材料の光励起キャリア移動の評価に研究を展開していく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

個々のナノ粒子の特性評価は、より高度なナノテクノロジーの発展に重要である。本研究では酸化亜鉛ナノ粒子個々のフォトルミネッセンス分光に取り組み、ナノ粒子合成過程に関する知見の取得、未知の発光を観測するなどの成果を得た。これは凝集状態のナノ粒子の評価では観測できないものであり、学術的にも興味深いものである。また、このようなナノ粒子個々の性質を利用すれば新たな原理に基づくデバイスの開発などにつながる可能性があり、社会的意義をもつ成果である。

研究成果の概要(英文)：We have performed photoluminescence (PL) spectroscopy of single semiconductor nanoparticle. Zinc oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid (LAL) showed differences in exciton emission peak position and width by each particle. Angular particles showed stronger defect emission and broader exciton peaks than spherical ones. In addition, we tried to acquire the spectra of single zinc oxide nanoparticle by low-temperature PL spectroscopy. As a result, we detected unknown PL emissions. In the measurements of the PL emission lifetime, the emission intensity of the zinc oxide semiconductor nanoparticles was weak and could not be detected. Instead of that, the PL emission lifetime of anthracene was successfully measured. In the future, we will expand our research into the evaluation of photoexcited carrier transfer in organic-inorganic composite materials such as anthracene adsorbed on nanoparticles.

研究分野：顕微分光

キーワード：単一ナノ粒子分光 フォトルミネッセンス分光 顕微分光 酸化亜鉛 ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果等によりバルク材料とは異なる特性を有し、光触媒などをはじめ、様々な分野で応用が進んでいる。一般にナノ粒子はサイズや形状などを完全に制御して作製することは困難であり、個々の特性が異なるため、ナノ粒子の集合体に対する特性評価ではなく、個々の粒子の特性を評価することが重要になってくる。

また、光により電荷分離し生成した半導体中の電子、正孔キャリアは、粒子へ吸着した分子へ移動し、酸化還元反応を起こす。そのため、ナノ粒子中で発生した光励起キャリアの吸着分子への移動現象は光触媒反応の理解のために重要である。

本研究は、紫外領域までカバーする単一ナノ粒子顕微フォトルミネッセンス (Photoluminescence, PL) 分光装置を構築し、酸化亜鉛などワイドバンドギャップ半導体の評価に取り組んだ。紫外にまで対応した単一ナノ粒子 PL 測定の場合は他にはなく、このような実験は我々の研究グループが世界に先駆けて行った。

### 2. 研究の目的

紫外にまで対応した単一ナノ粒子 PL 測定により半導体ナノ粒子の個々の特性(バンド構造, サイズ, 結晶性など)を明らかにする。また、粒子と吸着分子との間の光励起キャリア移動に及ぼす影響を、単一のナノ粒子レベルで明らかにする。

### 3. 研究の方法

対象とする半導体は量子サイズ効果が現れる程度(直径, 数 nm ~ 数十 nm)のサイズで, 材質は酸化亜鉛(ZnO)とした。半導体ナノ粒子は水中レーザーアブレーション法(Laser Ablation in Liquids, LAL)や化学還元法で作製した。作製したナノ粒子は石英基板上に分散させ分析した。

単一ナノ粒子 PL 分光装置を図 1 に示す。分光器は粒子の PL 発光像を得るための経路と, スペクトルを得るための経路があり, 適宜, 切り替えられる。励起レーザー(波長 320 nm)をサンプル粒子に照射し, PL 光を紫外対物レンズなどにより分光器内に導入する。粒子発光像の位置を確認しながら, ステージおよび分光器のスリットを調整し, 単一ナノ粒子から発生した PL 光のみを分光器内に入れ, PL スペクトルを得る。

時間分解分析には励起光源にピコ秒発振 LED(波長 320 nm, パルス幅 500 ps, 繰り返し 10 MHz)を使用した。PL 寿命の計測には時間相関単一光子計測法を利用した。

### 4. 研究成果

#### (1) 水中レーザーアブレーション法(LAL)により合成した酸化亜鉛ナノ粒子の PL 分光

本実験の結果を図 2 に示す。各スペクトルは単一のナノ構造体から得られたもので, その構造体の原子間力顕微鏡(AFM 像)を同時に示している。また, 比較としてバルク酸化亜鉛のスペクトルを示している。PL 発光像ではほぼ単一の点として検出された物質は AFM 像で確認すると比較的少数の酸化亜鉛ナノ粒子が集まったクラスターであった。また, 粒子の形状は透過型電子顕微鏡(TEM)および AFM によって, 球状のものと角張ったものが主なものであることがわかった。なお, この実験で構築した紫外顕微 PL 分光装置の空間分解能は 0.395  $\mu\text{m}$  であった。

図 2 のスペクトルは酸化亜鉛の励起子発光に由来するものである。各粒子によってピーク位置, 幅が異なることがわかる。このピークは自由励起子(FX), および FX フォノンレプリカに分離

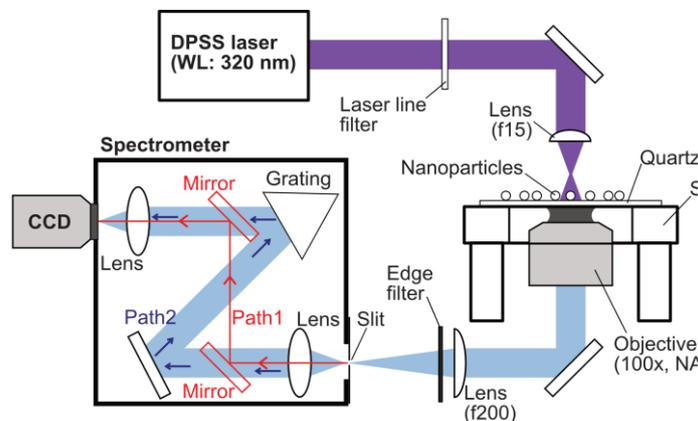


図 1, 単一ナノ粒子 PL 分光装置。

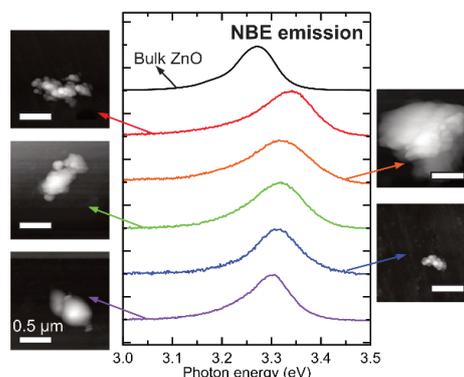


図 2, LAL により作製した ZnO ナノ粒子の励起子発光スペクトル。

することができる。

FX ピーク位置とピーク幅の依存性を図 3 に示す。図 3 中の丸および四角はナノ粒子の形状を表す。また、ピーク位置から予想した結晶子サイズを上軸に示した。FX ピークの位置は 3.30 ~ 3.36 eV の範囲で粒子によって異なる。また、FX ピークが高エネルギーになるほど、ピーク幅は広がる傾向が得られた。これはナノクラスターを構成する微結晶の量子サイズ効果により発光エネルギーの分散が大きくなることによるものと考えられる。その他、角張った粒子は球状の粒子に比べて、欠陥発光が弱く、同時に FX フォノンレプリカ発光も弱くなる傾向があった。

これらの実験結果に基づいて、LAL によるナノ粒子合成メカニズムの考察を行った(図 4)。図 3 に示すように FX ピークは粒子形状に対して明確な依存性を示さなかった。そのため、我々はこれらの粒子は似た環境で同時に形成するのではないかと予想した。LAL によるナノ粒子の合成は主にキャビテーションバブル内で起こると言われている[1]。角張った粒子は欠陥が少ないことから核生成、各成長を経て合成され[2]、キャビテーションバブル内にほぼ均一に存在し[3]、球状粒子はこれらを取り込みながら形成するのではないかと予想した(図 4)。本成果は、現在、国際誌に投稿し査読中である。

### (2) 単一酸化亜鉛ナノ粒子の低温 PL 測定

90 K において単一酸化亜鉛ナノ粒子の PL 測定を行った結果を図 5 に示す。低温では 3.3 eV 付近の励起子由来ピークは束縛励起子(BX), 自由励起子(FX)などに起因するピークに分離し観測される。興味深いことに粒子によって 2.8-3.0 eV の強い青色発光を示すもの(青線)や、3.0-3.2 eV 付近に励起子ピークに似た形状の発光を示すもの(紫線、ピンク線)が観察された。黒線で示した凝集体の PL スペクトルからはこのような発光を検出することは困難である。これらは、電子・正孔プラズマに由来する誘導放出や酸化亜鉛の格子欠陥によるものと予想しているが、明確にはわからず、さらなる実験に取り組んでいる。

### (3) アントラセン蛍光寿命の計測

研究方法に示した構成で、紫外領域に対応した PL 発光寿命測定が可能な顕微分光装置を構築した。しかし、酸化亜鉛半導体ナノ粒子は発光強度が弱く、本装置ではその発光寿命は検出が不可能であった。そこで、有機 EL 材料としても利用されるアントラセンの発光寿命の計測に取り組み、これに成功した。アントラセンは基板の上に分散し顕微鏡上で観察ができる。今後、アントラセンをナノ粒子に吸着させたような有機無機複合材料の光励起キャリア移動の評価に研究を展開していく予定である。

### <引用文献>

[1] Zhang, D.; Gökce, B.; Barcikowski, S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications. Chem. Rev. 2017, 117, 3990–4103.  
 [2] Nichols, W. T.; Sasaki, T.; Koshizaki, N. Laser Ablation of a Platinum Target in Water. II. Ablation Rate and Nanoparticle Size Distributions. J. Appl. Phys. 2006, 100, 114912. Granqvist, C. G.; Buhrman, R. A. Ultrafine Metal Particles. J. Appl. Phys. 1976, 47, 2200–2219.  
 [3] Ibrahimkuty, S.; Wagener, P.; Menzel, A.; Plech, A.; Barcikowski, S. Nanoparticle Formation in a Cavitation Bubble after Pulsed Laser Ablation in Liquid Studied with High Time Resolution Small Angle X-Ray Scattering. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 103104.

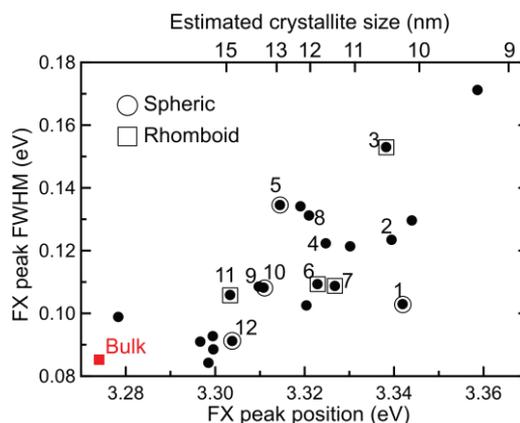


図 3, FX ピーク位置とピーク幅の依存性。

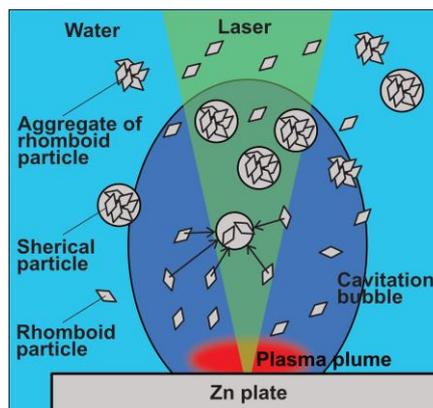


図 4, 予想されるナノ粒子合成メカニズム。

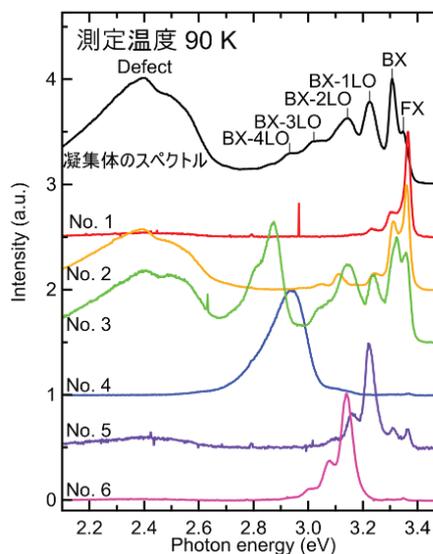


図 2, 90 K における単一 ZnO ナノ粒子の PL スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤 崇博, 鈴木 幸太郎, 外谷 駿介, 齊藤 結花
2. 発表標題 ナノスケールフォトルミネッセンス分光による酸化亜鉛ナノ粒子凝集体の評価
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 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 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 大学連携化学シンポジウム~学習院大・立教大シンポジウム~
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
研究協力者	齊藤 結花  (Saito Yuika)	学習院大学・理学部化学科・教授  (32606)	

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
---------	---------