

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 5 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21340084

研究課題名（和文） ナノ粒子ヘテロ構造におけるエネルギー移動の解明と光機能の探索

研究課題名（英文） Energy transfer and optical functionalities in nanoparticle heterostructures

研究代表者

金光 義彦 (KANEMITSU YOSHIHIKO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30185954

研究成果の概要（和文）： 特色あるナノ粒子試料の作製と精密レーザー分光を一貫して行うことにより、ナノ粒子をベースとしたヘテロナノ構造の基礎光物性を研究した。特に、遷移金属イオンをドーブした希薄磁性半導体ナノ粒子の磁気光学特性の解明、配列したナノ粒子および異なる環境・材料中のナノ粒子における発光特性の理解、内部にヘテロ界面を有するナノ粒子のキャリアダイナミクス解明などを行った。ナノ粒子の界面におけるエネルギー移動の理解を進め光機能の探索を行った。

研究成果の概要（英文）： We studied the fundamental optical properties of semiconductor nanoparticles with heterointerfaces and nanoparticle-based heterostructures using advanced laser spectroscopy. We clarified the magneto-optical properties of diluted magnetic semiconductor nanoparticles doped with transition-metal ions, photoluminescence properties of aligned nanoparticles and nanoparticles on different surrounding environments, and carrier recombination dynamics in nanoparticles with heterointerfaces. Novel optical functionalities were explored based on the understanding of the energy transfer mechanism at the nanoparticle interfaces.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2010 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011 年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：ナノ材料、光物性、半導体材料、ナノ粒子ヘテロ構造、エネルギー移動、ヘテロ界面、光機能

1. 研究開始当初の背景

(1) 光科学の基礎研究および応用研究は、ナノテクノロジーや物質科学と融合することにより急速に進展し、国内外で非常に活性化している。光科学に関連した材料開発は非常に重要性を増している。エレクトロニクス

におけるシリコンとは異なり、光科学・技術がカバーすべき範囲は広く、様々な材料が研究の対象となり実用化されてきた。現在、光の発生に必要な発光材料の開発においても、高効率活用による使用量の低減や、安価で安全な元素からなる機能性材料の探索は緊急

性の高い課題となっている。そのような課題を解決するためには、物質のもつ潜在能力を引き出す新しい技術を追求する必要がある。

(2) ナノ粒子やカーボンナノチューブに代表される新しいナノ構造物質は、それらの光学的・電気的特性などがサイズや形によって著しく変化し、小さな分子や大きなバルク結晶にはない新奇な特性を示すため、革新的な機能を生み出す新しい材料として様々な分野で期待されている。物質の構成元素の種類を変えることなくサイズや形を変化させることにより、様々な新しい機能を手に入れることができる。これにより、物質の種類に捕らわれない独自の新しい機能性材料を設計することが可能となるが、そのためには界面でのエネルギー移動や電荷移動の理解が不可欠である。

(3) ナノ構造物質の特性や機能を理解しその潜在能力を引き出すには、ナノ構造固有の表面・界面の役割を理解することが本質的に重要である。ナノ粒子などのナノ物質は、表面・界面の占める割合が大きいという特徴をもち、それらを固定する基板を含め異なる物質と接することによりヘテロ界面を形成する。このヘテロ界面でのエネルギー・電子移動がナノ物質の光学・電気特性を決める場合がある。ナノ粒子界面の積極的な利用により単一で孤立したナノ粒子にはない、新しい光学現象の発見や新しい光機能を得ることが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、半導体ナノ粒子をベースとしたヘテロナノ構造を作製し、ナノ界面を介した高効率のエネルギー移動を解明し、単一のナノ粒子にはない新しい光学過程・現象の発見と新しい光機能の開拓を目指す。時空間分解分光により光とナノ粒子ヘテロ構造の相互作用の基礎理解を含め、ナノ粒子のヘテロ構造を利用した光機能・光技術の開拓を目指す。これにより、ナノ粒子複合体・ヘテロ構造における界面での高速エネルギー移動、電子的相互作用の本質を解明する。新しい機能創成の手段としての界面という観点から材料開拓を行い、ナノ物質科学・光科学技術の新領域を開拓する。

3. 研究の方法

特色あるナノ粒子試料の作製と精密レーザー分光を一貫して行うことにより、ナノ粒子ヘテロ構造の光学特性の理解とエネルギー移動の解明を行った。

(1) 機能性元素ドーピングしたワイドギャップ半導体ナノ粒子の作製を行った。コア/

シェル型構造の界面を利用したドーピングイオンの活性化と空間分布の制御を行った。これらのドーピング型ナノ粒子の磁気および光学特性を研究した。フェムト秒ポンププローブ分光を用いて、光励起キャリアの減衰ダイナミクスから不純物イオンへのエネルギー移動速度を評価した。

(2) ラングミュア-プロジェクト法により金属/半導体ナノ粒子ハイブリッド薄膜と配列ナノ粒子薄膜を作製し、周辺環境の変化による半導体ナノ粒子の光学特性の変化を測定した。時間分解分光により、エネルギー移動速度の評価を行った。

(3) Si/Ge ヘテロ界面をもつ量子ドットなどを試料として用い、時間分解発光など基礎光学特性について計測した。異なる温度条件で熱アニール処理を行い、Si/Ge 界面での原子拡散を用いてヘテロ界面の形状制御をおこなった。ヘテロ界面におけるキャリア閉じ込めポテンシャルと発光特性・キャリアダイナミクスの関係について調べた。

(4) ウルツ鉱型 CdS と閃亜鉛鉱型 CdTe のヘテロ構造を持つナノ粒子ダイマーの光学特性および界面でのエネルギー移動速度を過渡吸収分光を中心に用いて計測した。

(5) 金属基板上のナノ粒子やカーボンナノチューブの発光特性を評価した。金属ナノ構造のプラズモンによる発光増強効果を定量的に評価するために有限要素法を用いた電磁波解析を行った。

(6) 低温での発光測定を可能にするための装置を整備し、作製した試料に対して、空間分解レーザー分光および時間分解レーザー分光を行った。

4. 研究成果

(1) 機能性元素ドーピングした半導体ナノ粒子の作製を行い、それらのナノ構造物質における励起子からドーピングしたイオンへのエネルギー移動過程を解明した。特に、Mn や Co などの遷移金属イオンをドーピングした希薄磁性半導体ナノ粒子の作製を行い、その光学特性と磁気特性を測定した。これら遷移金属元素が光学および磁気活性になるには孤立したイオン化状態でのドーピングが必要である。コア/シェル型構造を用いることによって、ドーピングイオンを活性化することに成功した。また、母体のナノ粒子から光活性イオンへの高速なエネルギー移動過程を利用することによって、ナノ粒子固有の発光の明滅現象を制御できる可能性を示すことが

できた。

(2) ナノ粒子内にヘテロ界面を有するコア/シェル型構造を用いることによって、ドナー・アクセプター対がナノ粒子内にドープされることがわかった。Mn イオンなどの局在発光中心とは異なり、CdS/ZnS ナノ粒子のドナー・アクセプター対の発光スペクトルはナノ粒子のサイズに依存することを見出した。シャープなスペクトルを示すバンド端の励起子発光に比べ、ドナー・アクセプター対はブルーシフトした発光スペクトルを示した。励起子発光とドナー・アクセプター対発光のピークエネルギーは、同じようなサイズ依存性を示した。浅いドナーのエネルギー準位はナノ粒子のサイズに敏感であるが、アクセプター準位はナノ粒子のサイズに依存しないことを明らかにした。

(3) Mn をドープしたコア/シェル型 CdS/ZnS ナノ粒子において、フェムト秒ポンププローブ分光を用いて、光励起キャリアの減衰ダイナミクスについて研究を行った。低密度光励起条件においては、光励起キャリアの減衰は、CdS ナノ粒子における電子・正孔対から Mn イオンへのエネルギー移動によって決まることがわかった。一方で、高密度光励起条件においては、Mn をドープした CdS ナノ粒子の光励起キャリアの減衰ダイナミクスは、ドープしていない CdS ナノ粒子と非常によく似た振る舞いを示した。このようなキャリア減衰ダイナミクスは、光励起キャリアの速いオーグジュ再結合によって決まることがわかった。また、Mn イオンの発光強度の励起光強度依存性もナノ粒子内のオーグジュ再結合とナノ粒子から Mn イオンへのエネルギー移動を考慮することによって定量的に説明できることがわかった。低い光励起強度条件では、ナノ粒子内のキャリア数の減少は Mn イオンへのエネルギー移動によって決まるが、強い光励起強度条件ではナノ粒子内のオーグジュ再結合によって決まる。オーグジュ再結合速度を決定することにより、Mn イオンへのエネルギー移動速度を決定することができる。オーグジュ再結合速度を利用したこの方法は、エネルギー移動速度を評価する新しい方法の一つとなることを示した。

(4) 金属薄膜上にナノ粒子を置くことにより発光強度が大きく変化する。金属薄膜はナノメートルの凹凸があり、ポリマーを挿入することによりナノ粒子と金属薄膜間の距離を変えることができる。ナノスケールでの金属と半導体の接合では、プラズモンによる発光増強と高速エネルギー移動による発光消失との競合によって発光特性が決まる。単一ナノ粒子分光によって、発光強度が環境に敏

感であることを明らかにした。金属ナノ構造のプラズモンによる発光増強効果を定量的に評価するために有限要素法を用いた電磁波解析を行った。金属表面を直径の異なる半球の金属と近似し、ナノ粒子が表面にどのくらい近づくことにより表面プラズモン効果が顕著になるかを明らかにした。計算結果は、実験結果を上手く説明することができた。また、半導体ナノ粒子の吸収スペクトルとナノ金属の電場増強スペクトルとオーバーラップさせることにより、入射光の電場増強による強い発光を得ることができた。

(5) 粗い金属表面に置かれたナノ粒子の発光増強は、ガラス基板や平坦な金属基板に比べてナノ粒子ごとに大きくばらついていることがわかった。これは構造の不均一性によるプラズモン電場増強効果とエネルギー損失効果の競合による。構造の均一性を高めるため、半導体ナノ粒子と金ナノ粒子や半導体ナノ粒子と磁性ナノ粒子の複合構造作製を行い、光学特性変化や磁気光学効果発現の探索を行った。大きな変化を引き起こすには、ナノ粒子の表面構造を変化させ粒子間の相互作用を大きくする必要があることがわかった。

(6) ウルツ鉱型 CdS と閃亜鉛鉱型 CdTe のヘテロ構造を持つナノ粒子ダイマーの光学特性および界面でのエネルギー移動について過渡吸収分光を中心に用いて研究した。光励起された励起子がヘテロ界面を通して効率良く電荷分離することを見出した。CdTe をフェムト秒レーザーで光励起した場合、CdTe と CdS の励起子吸収に対応するブリーチングが観測された。CdTe のブリーチングは励起直後に素早く立ち上がりその後非常に速い減衰を示したが、CdS のブリーチングは比較的遅い立ち上がりを示した。CdTe のみを励起したにも関わらず CdS のブリーチングが観測されることは、CdTe において生成された電子が CdS へと移動することを示している。タイプ II 型バンド構造を持つヘテロ構造ナノ粒子は、高速な電荷生成に有利であることを実験的に示した。

(7) Si 基板上に成長させた Ge 量子ドット (Ge/Si 量子ドット) においては、生成されたキャリアは Ge/Si 界面に局在する。そのため、高強度発光の実現には、界面に局在した高密度キャリア状態を理解することが重要となる。異なる温度条件で熱アニール処理を行い、Si/Ge 界面での原子拡散による混晶化を用いてヘテロ界面におけるキャリア閉じ込めポテンシャルの形状制御をおこなった。これによって、キャリア閉じ込めポテンシャル形状と発光特性の変化について明らかに

した。高温で熱アニール処理を行った試料では、混晶化による閉じ込めポテンシャル形状の変化を反映して発光エネルギーが高エネルギー側に大きくシフトすることがわかった。また、発光強度の励起光強度依存性について詳細に調べ、低温では試料によらず発光強度がべき乗で増えるが、低温と室温で発光強度のべき乗則の振る舞いが大きく異なることがわかった。この発光強度のべき乗則の温度変化は、高温で熱アニール処理を行った量子ドットにおいてより顕著に現れることがわかった。このような知見から、界面ポテンシャル形状の制御によって、量子ドットにおけるキャリアダイナミクスが大きく変化することを明らかにした。

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 8 件)

- ① K. Ueda, T. Tayagaki, S. Fukatsu and Y. Kanemitsu, High-Density Carrier Dynamics in Ge/Si Quantum Dots Studied by Time-resolved Photoluminescence Spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, (2012), 査読有, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.020
- ② M. Saruyama, Y. G. So, K. Kimoto, S. Taguchi, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, Spontaneous Formation of Wurtzite-CdS/Zinc Blende-CdTe Heterodimers through a Partial Anion Exchange Reaction, Journal of the American Chemical Society 133, 17598-17061 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/ja2078224
- ③ A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, Photoluminescence Spectra and Dynamics of Al³⁺- and Ag⁺-Doped CdS Nanocrystals, Journal of the Physical Society of Japan 79, 093706/1-093706/4 (2010), 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.093706
- ④ S. Taguchi, A. Ishizumi, and Y. Kanemitsu, Multicarrier Recombination and Energy Transfer in Mn-Doped CdS Nanocrystals Studied by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy, Journal of the Physical Society of Japan 79, 063710/1-063710/4 (2010), 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.063710
- ⑤ Y. Kanemitsu and K. Matsuda, Energy Transfer between Excitons and Plasmons in Semiconductor-Metal Hybrid Nanostructures, Journal of Luminescence 131, 510-514 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.09.012
- ⑥ A. Ishizumi and Y. Kanemitsu, Blinking Behavior of Surface-Defect and Impurity

Luminescence in Nondoped and Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals, Journal of the Physical Society of Japan 78, 083705/1-083705/4 (2009). 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.083705

[学会発表] (計 18 件)

- ① T. Tayagaki, K. Ueda, S. Fukatsu, Y. Kanemitsu, High-Density Carrier Dynamics in Ge/Si Quantum Dots Studied by Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy, 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 24), 2011年8月22日, 奈良県新公会堂
- ② S. Taguchi, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Photocarrier Dynamics in Mn-Doped CdS Nanocrystal Quantum Dots: Energy Transfer versus Auger Recombination, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2010), 2010年7月29日, Seoul, Korea
- ③ Y. Kanemitsu and K. Matsuda, Energy Transfer between Excitons and Plasmons in Semiconductor-Metal Hybrid-Nanostructures, 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'10), 2010年6月21日, Argonne, USA
- ④ S. Taguchi, A. Ishizumi, and Y. Kanemitsu, Energy Transfer Dynamics in Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals, 17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'10), 2010年6月21日, Argonne, USA
- ⑤ S. Taguchi, A. Ishizumi, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, Study of Magneto-Optical Properties and Carrier Dynamics in Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals, Materials Research Society Fall Meeting, 2009年12月2日, Boston, USA

[図書] (計 1 件)

- ① Y. Kanemitsu, CRC Press, Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics, 2010, 22/1-22/9

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~opt-nano/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金光 義彦 (KANEMITSU YOSHIHIKO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号: 30185954

(2)研究分担者

太野垣 健 (TAYAGAKI TAKESHI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：80422327