

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400316

研究課題名(和文)半導体ナノ粒子への高密度キャリアドーピングによる局在プラズモン 励起子協奏現象の研究

研究課題名(英文) Study of concerted phenomena between localized plasmon resonance and exciton in heavily-doped semiconductor nanoparticles

研究代表者

濱中 泰 (Hamanaka, Yasushi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20280703

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルサイズの金属微粒子に可視光を照射すると自由電子の集団振動が励起され、これに伴って微粒子近傍に巨大な光電場が発生する。この現象は局在プラズモン共鳴と呼ばれ、光が関係する様々な技術の効率を向上させるのに役立つと考えられている。本研究では、金属とは異なり局在プラズモンの周波数を赤外光領域でチューニングできるとされている半導体ナノ粒子に着目した。硫化銅ナノ粒子の基礎光学特性を詳細に調べ、局在プラズモン共鳴の特徴を明らかにした。また、その共鳴周波数の制御法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Localized surface plasmon resonance (LSPR) is a collective oscillation of conduction electrons that have been directly excited by light, and it is a characteristic optical response of metal nanoparticles. LSPRs provide an electric field enhancement nearby the nanoparticle's surface. Such a strong near-field can dramatically improve the efficiency of light-matter interaction and enables various photonic applications. In this project, frequency-tunable LSPRs of doped semiconductor nanoparticles were studied. Fundamental optical properties of copper sulfide nanoparticles were investigated and characteristics of their LSPRs were elucidated. Furthermore, fabrication methods of frequency-tunable plasmonic copper sulfide nanoparticles were developed.

研究分野：光物性物理学

キーワード：局在プラズモン共鳴 ナノ粒子 半導体 増強近接場 キャリア密度制御

## 1. 研究開始当初の背景

金などの金属ナノ構造体の局在プラズモン共鳴が、微細計測やフォトニクス材料への応用の観点から注目を集めている。その理由は局在プラズモンの励起にともない金属ナノ構造近傍に巨大な局所光電場が発生することにある。これを利用した単一分子の蛍光検出、単一ナノ粒子のマニピュレーション、発光素子、太陽電池、非線形光学デバイス等の高効率化が期待されている。このような技術はプラズモニクスと呼称され活発に研究がおこなわれている。

一方、金属ではなく半導体においてもドーピングにより伝導キャリア密度を  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  台の縮退領域にまで高めることができる。縮退半導体のナノ粒子では局在プラズモン共鳴が近赤外領域 (波長  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ) に現れることが実際に確認されている。金属と異なり半導体の伝導キャリア密度はドーピングにより増減させられるので、局在プラズモンの共鳴周波数を選択的に変化させることができる。

半導体ナノ粒子の光学応答は一般に励起子によって特徴づけられるが、高キャリア密度の半導体ナノ粒子の光学応答には未知な点が多く興味深い。また、励起子と局在プラズモンがクロスオーバーする領域では、一つのナノ構造体中に励起子と局在プラズモンが同時に励起される可能性が考えられる。これは、これまで盛んに研究されてきた個別の金属ナノ粒子と半導体ナノ粒子を合体させたハイブリッド構造では実現できない本質的に異なる状態である。高キャリア密度半導体ナノ粒子においては、単一のナノ空間に閉じ込められた励起子と局在プラズモンの間に強い結合・共鳴・エネルギー交換が生じ、光と物質の相互作用が飛躍的に向上すると考えられる。

代表者は1990年台から貴金属ナノ粒子の非線形光学特性に関する研究に取り組んできた。その結果、局在プラズモン共鳴とそれに付随する局所電場増強効果に関して多くの知見を得た。一方、連携研究者とともに、約10年前から半導体ナノ粒子 ( $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  など銅硫化物系) の光物性の研究を開始した。その過程で  $\text{Cu}_2\text{S}$  ナノ粒子が近赤外領域にブロードな吸収帯を示すことを見出した。その後、この吸収帯の起源として局在プラズモン共鳴が提唱されるようになった。上述のように、半導体ナノ粒子ではキャリア密度を制御して局在プラズモン共鳴の共鳴周波数を変化させることができるので、それによって励起子と局在プラズモンの相互作用を制御できる可能性があるなど、これまでに研究してきた金属ナノ粒子の局在プラズモンよりもはるかに多様な現象が発現し得ることに着目し、本研究を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

半導体ナノ粒子の光学応答の主体が低キャリア密度での励起子からキャリア密度が増加して局在プラズモンへ変化するクロスオーバー領域での両者の相関現象を解明することが本研究の最終的な目的である。具体的には、半導体ナノ粒子のキャリア密度を系統的に制御して光学応答の変化を調べ、励起子と局在プラズモンのクロスオーバー過程に関する知見を得る。特にその境界領域において両者の相互作用によって発現する現象とそのメカニズムを明らかにする。そのために、以下の四項目の研究を実施する。

- (1) 高キャリア密度半導体ナノ粒子の局在プラズモン共鳴の特徴を明らかにする。
- (2) 半導体ナノ粒子の光学応答を励起子から局在プラズモン共鳴へと精密に変化させる技術を構築する。
- (3) 励起子と局在プラズモン共鳴のクロスオーバーする領域において、両者の相互作用のメカニズムを明らかにする。
- (4) 従来の金属ナノ材料ベースのプラズモニクスでは実現できない高キャリア密度半導体ナノ粒子の特性を生かした応用への展望を示す。

## 3. 研究の方法

(1) 正孔密度を制御した硫化銅ナノ粒子の作製と構造およびキャリア密度の評価

半導体において一般的な不純物ドーピングによるキャリアの導入ではなく、空孔などの格子欠陥の形成によりキャリアを生成する手法をとった。このような格子欠陥制御により高密度にキャリアを導入した。硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) の場合には、銅欠損を導入すると価電子帯に高密度に正孔が生成するので、銅欠損 (銅空孔) を導入した硫化銅ナノ粒子 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ナノ粒子) を湿式法により合成した。銅空孔の量とナノ粒子のサイズを精密に制御した  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ナノ粒子を作製した。

具体的には、酢酸銅と硫黄をドデカンチオールと各種アルキルアミン中で加熱還元し、出発原料中の銅と硫黄の比を変化させた硫化銅ナノ粒子を合成した。ナノ粒子のサイズと形状は透過電子顕微鏡 (TEM) で評価した。元素組成比はエネルギー分散型 X 線分光と X 線光電子分光 (XPS) で評価した。キャリア密度は吸収スペクトルを解析して見積もった。

(2) 硫化銅ナノ粒子の近赤外吸収帯の起

## 源の同定

近赤外吸収帯が局在プラズモン共鳴に由来することを確認するため、誘電率の異なる溶媒に硫化銅ナノ粒子を分散させて吸収スペクトルを観測した。局在共鳴プラズモンに特有のピーク周波数の誘電率依存性を示すことを確かめた。依存性の程度が局在プラズモン共鳴として妥当であることを、ナノ粒子の構造モデルに基づいて解析して示した。

### (3) 硫化銅ナノ粒子への電子注入による正孔密度制御

硫化銅ナノ粒子の自由キャリアである価電子帯の正孔密度を、価電子帯への電子注入により精密制御することを目指した。電荷移動錯体を形成することで有名な有機硫黄化合物であるテトラチアフルバレン (TTF) を硫化銅ナノ粒子に吸着させて正孔密度制御を試みた。

### (3) 硫化銅ナノ粒子における局在プラズモン-励起子協奏現象の研究

キャリア密度を制御した硫化銅ナノ粒子の吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命測定をおこない、励起子と局在プラズモンの相関により発現する光学現象を調査した。

### (4) 半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子の複合化による励起子-局在プラズモン協奏現象の調査

単体ナノ粒子ではなく、半導体-金属複合ナノ粒子を対象として、半導体ナノ粒子の励起子と金属ナノ粒子の局在プラズモンの協奏現象を調べた。銀ナノ粒子を半導体層でキャップしたコアシェルナノ粒子の合成法を開発して試料とした。吸収スペクトル測定と、FDTD法(時間領域差分法)による電磁場解析をおこなった。

### (5) 硫化銅ナノ粒子における局在プラズモン誘起増強光電場の評価

プラズモニクスの中核となる現象である局在プラズモン共鳴励起に伴って発生する近接増強電場の評価を、非線形分光法によりおこなった。

## 4. 研究成果

### (1) 硫化銅ナノ粒子の近赤外吸収帯

本研究では、平均粒径 5 nm の球形硫化銅ナノ粒子と、直径 17 nm 厚さ 4 nm のコイン型硫化銅ナノ粒子を得ることに成功した。すなわち、形状制御が可能となった。

球形ナノ粒子の吸収スペクトルの一例を図 1 に示す。1.0 eV 付近にピークを持つブロードな吸収バンドが観測された。このバンドの起源が局在プラズモン共鳴であることは、ナノ粒子を分散させる溶媒の

誘電率へのピークエネルギー依存性により確認された。図 2 に各溶媒の誘電率とピークエネルギーの関係を示す。溶媒の誘電率が増加するとともにピークエネルギーはわずかに低エネルギーシフトを示した。このようなシフトは局在プラズモンバンドの特徴と定性的に一致する。

図 2 の点線はミー理論により予測される局在プラズモンバンドの誘電率依存性である。観測された依存性はこれよりもはるかに小さい。同様の結果は多数の研究グループが報告しており、局在プラズモンバンドとしては小さい依存性の原因がわかっていなかった。

実線は、ナノ粒子の表面配位子を構造モデルに取り入れて計算される依存性を示している。実験結果とよく一致する依存性が得られた。このデータは、近赤外吸収バンドの起源が局在プラズモン共鳴であることを示しており、従来の解釈が間違っていないことを示す初めての結果である。表面配位子の存在が溶媒の誘電率への依存性を低下させていることが明らかになった。

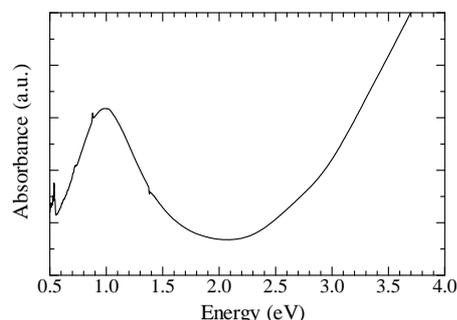


図 1 硫化銅ナノ粒子の吸収スペクトル

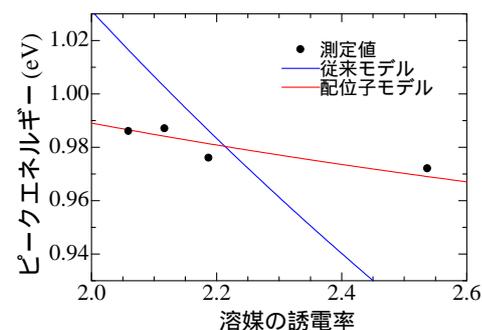


図 2 ピークエネルギーと誘電率の関係

### (2) 銅欠損の調整による硫化銅ナノ粒子の正孔密度制御

種々のアミン種の使用と銅:硫黄比で合成した平均粒径 5 nm の球形硫化銅ナノ粒子の吸収スペクトルを図 3 に示す。局在プラズモンバンドのピークエネルギーが異なることがわかる。粒径には差がほぼないので、ピークエネルギーが異なるのは自由キャリアである正孔の密度が異なるためと考えられる。正孔密度の違いは銅欠損の

量に差があることを示唆している。しかし、EDXとXPSにより測定したこれらのナノ粒子の銅：硫黄比はCu<sub>2</sub>Sの構成比に対して銅が20～40%少なかったが、局在プラズモンのピークエネルギーとの間に系統性はみられなかった。これはナノ粒子の凝集を防ぐために使用した表面配位子であるドデカンチオールが持つ硫黄とナノ粒子を構成する硫黄が区別できないためと考えられる。したがって本研究ではナノ粒子自身の銅：硫黄比を評価することができなかった。

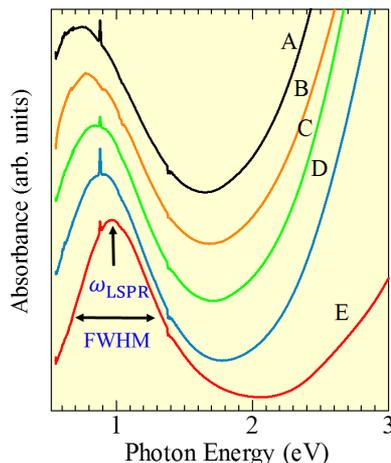


図3 各試料の局在プラズモンバンド

ナノ粒子サイズに差がないならば、キャリア密度が高い方が高エネルギーに局在プラズモンの共鳴ピークを示す。一方、約2 eVより立ち上がるバンド間吸収にも試料により立ち上がりのエネルギーに差がみられる。局在プラズモンバンドのピークが高エネルギーにあるナノ粒子ほどバンド間吸収が開始するエネルギーが高エネルギーにある。これは縮退半導体に特有のバースタイン・モスシフトと考えられ、バンド間吸収が高エネルギーにあるナノ粒子のキャリア密度が高いことを示唆している。この結果からも、正孔密度の異なる硫化銅ナノ粒子の合成ができたことが明らかである。

局在プラズモンバンドのピークエネルギーをバンド幅の値からミー理論によりキャリア密度を見積った。その結果、ここに示したナノ粒子のキャリア密度は  $0.95 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \sim 1.23 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の範囲にあることがわかった。

### (3) TTFからの電荷移動による硫化銅ナノ粒子の正孔密度制御

コイン型硫化銅ナノ粒子をトルエンに分散させ、これにTTFを加えて価電子帯への電子注入による正孔密度の低下を試みた。TTFを添加して1時間後に吸収スペクトルを測定すると、添加前と比較して約0.1 eVだけ高エネルギー側に局在プラズモンバンドがシフトしていた。その後、局

在プラズモンバンドは徐々に低エネルギーへシフトした。この様子を図4に示す。一方、TTFの添加量を1/10に減らして同じ実験をおこなったところ、いったん高エネルギーにシフトした局在プラズモンバンドは10日経過しても位置が変わらなかった。この結果は、硫化銅ナノ粒子のキャリア密度が徐々に減少したこと、TTF濃度が低いとこのような現象は生じないことを示唆している。

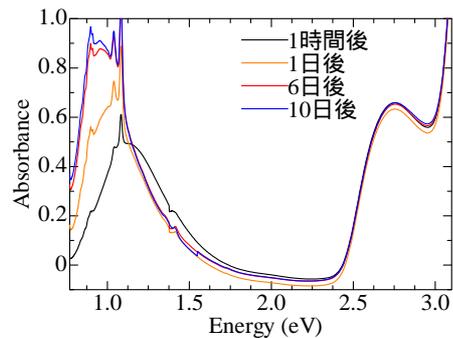


図4 TTF添加に伴う吸収スペクトルの変化

局在プラズモンバンドを解析して求めたキャリア密度は、 $2.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  から10日間で  $2.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  まで減少したと見積もられた。この原因は、TTFから硫化銅ナノ粒子へ電子移動であり、電子が価電子帯トップの正孔を埋めて正孔密度を低下させたためであると考えられる。正孔の減少はナノ粒子一個当たり400個と見積もられた。添加したTTFは、ナノ粒子1個あたり  $10^5$  分子で、TTFは最大1900分子がナノ粒子の表面に吸着できると予想される。したがってTTF分子を最大限に吸着させることができれば、硫化銅ナノ粒子の正孔密度を大幅に減少させられると期待でき、局在プラズモン共鳴の新しい制御法として注目される。

### (4) 硫化銅ナノ粒子の局在プラズモン-励起子相互作用

本研究で得られた正孔密度を制御した硫化銅ナノ粒子は、最も正孔密度が高いナノ粒子についてもバンド間遷移と局在プラズモンバンドがエネルギー的に離れている。局在プラズモンと励起子の相互作用は両者が同じエネルギーを持たないと働かないと考えられる。これを実現するには、さらに高い正孔密度が必要であり、それには銅欠損の数を増加させる必要がある。しかし、本研究のナノ粒子合成法では、研究期間内にこれを実現することはできなかった。格子欠陥の導入とは異なるアプローチが必要と考えられる。

### (6) 半導体-金属複合ナノ粒子の局在プラズモン-励起子相互作用

直径5 nmの銀ナノ粒子を厚さ2 nm

の半導体  $\text{CuInS}_2$  層でキャップしたコアシェルナノ粒子の合成に成功した。図5に複合ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。図には銀ナノ粒子単体と  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子単体の吸収スペクトルも示した。銀ナノ粒子には局在プラズモンバンドが観測されたが、複合ナノ粒子にはこれとは異なるエネルギーにブロードな吸収バンドが観測された。図6には FDTD 法により計算した複合ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルは定性的に実験結果を再現している。

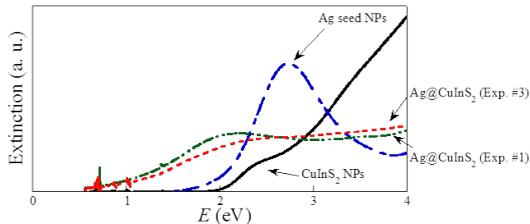


図5 複合ナノ粒子の吸収スペクトルと銀ナノ粒子、 $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の吸収スペクトル

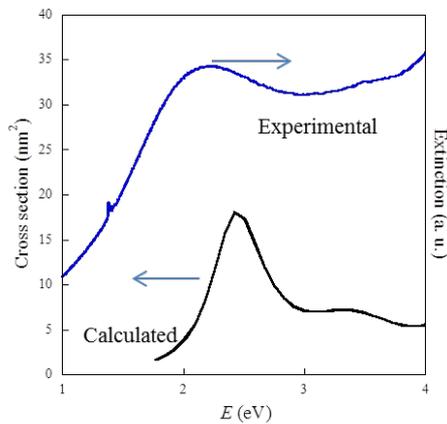


図6 複合ナノ粒子の吸収スペクトル (実験と FDTD 計算)

計算により得られた吸収ピークエネルギーにおける光電場分布を FDTD 法により求めたところ、半導体と金属の界面に強く電場が局在することがわかった。これは銀の局在プラズモンと  $\text{CuInS}_2$  の励起子の間に何らかのカップリングが生じることを示唆している。すなわち本研究で念頭にあった励起子光学応答と局在プラズモン共鳴の協奏が、少なくともそれぞれ別のナノ構造体に存在する場合には、観測されることがわかった。

#### (7) 局在プラズモン誘起増強光電場

平均粒径 4.5 nm の球形硫化銅ナノ粒子の三次非線形感受率 ( $\chi^{(3)}$ ) を測定した。 $\chi^{(3)}$  は局在プラズモンピーク付近で共鳴増大することが知られている。これは局在プ

ラズモン励起に伴いナノ粒子に巨大な分極が生成するためである。この分極によってナノ粒子近傍には強い近接場が発生する。したがって  $\chi^{(3)}$  の値は近接場の指標になり得る。図7に局在プラズモン共鳴近傍で測定した  $\chi^{(3)}$  を示す。同時に同じサイズの金ナノ粒子の  $\chi^{(3)}$  も示してある。 $\chi^{(3)}$  はナノ粒子濃度の補正をおこなった値である。この結果、硫化銅ナノ粒子の  $\chi^{(3)}$  は金ナノ粒子と同程度であることが明らかになった。共鳴周波数と溶媒の屈折率の違いを含めて解析した結果、硫化銅ナノ粒子の近接場は金ナノ粒子の半分程度と見積もられた。この結果は半導体ナノ粒子の局在プラズモンにおける  $\chi^{(3)}$  の報告としては初めてのものであり、新たな近接場の評価法として注目された。

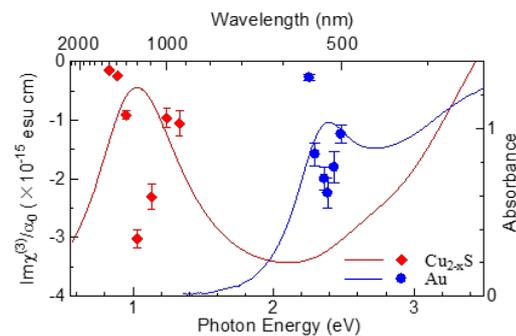


図7 硫化銅ナノ粒子と金ナノ粒子の三次非線形感受率

#### 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)

“Synthesis of highly non-stoichiometric  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles with tunable bandgaps”, Y. Hamanaka, W. Oyaizu, M. Kawase, and T. Kuzuya, Journal of Nanoparticle Research 19, 9 (2017). 査読有  
DOI:10.1007/s1105-016-3704-7

“Synthesis of Ag/ $\text{CuInS}_2$  core-shell nanoparticles”, T. Kuzuya, T. Kuwada, Y. Hamanaka, and S. Hirai, Materials Transactions 58, pp.65-70 (2017). 査読有  
DOI:10.2320/matertrans.M2016026

“Plasmonic enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities in self-doped  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  nanoparticles”, Y. Hamanaka, T. Hirose, K. Yamada, and T. Kuzuya, Optical Materials Express 6, pp.3838-3848 (2016). 査読有  
DOI: 10.1364/OME.6.003838

「硫化銅ナノ粒子の近赤外局在表面プラズモンの三次光学非線形性」、濱中 泰、分子科学研究所機器センターたより、No.8、pp.87-90、(2016)。査読無

「カルコゲナイド系材料を用いた環境調和型半導体ナノ粒子の創製と光機能性の研究」、濱中 泰、新東技報、第34号、新東工業株式会社、pp.87-88、(2016)。査読無

“Structural transformation and photoluminescence modification of AgInS<sub>2</sub> nanoparticles induced by ZnS shell formation”, Y. Hamanaka, D. Yukitoki, and T. Kuzuya, Applied Physics Express 8, pp.095001-1 - 095001-4 (2015)。査読有  
DOI:10.7567/APEX.8.095001

“Enhancement of donor-acceptor pair emissions in colloidal AgInS<sub>2</sub> quantum dots with high concentrations of defects”, Y. Hamanaka, K. Ozawa, and T. Kuzuya, Journal of Physical Chemistry C 118, pp.14562-14568 (2014)。査読有  
DOI:10.1021/jp501429f

〔学会発表〕(計9件)

桑田貴彦、濱中 泰、葛谷俊博、「カチオン交換法による Ag/CuInS<sub>2</sub> 複合ナノ粒子の合成」、第77回応用物理学会秋季学術講演会、平成28年9月15日、朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

山田 薫、廣瀬達徳、濱中 泰、葛谷俊博、「Cu<sub>2-x</sub>S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性 V」、日本物理学会2016年秋季大会、平成28年9月15日、金沢大学(石川県・金沢市)

廣瀬達徳、山田 薫、濱中 泰、葛谷俊博、「硫化銅ナノ粒子の近赤外局在表面プラズモン特性」、ナノ学会第14回大会、平成28年6月14日、北九州国際会議場(福岡県・北九州市)

山田 薫、廣瀬達徳、濱中 泰、葛谷俊博、「Cu<sub>2-x</sub>S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性 IV」、日本物理学会第71回年次大会、平成28年3月21日、東北学院大学泉キャンパス(宮城県・仙台市)

桑田貴彦、濱中 泰、葛谷俊博、「プラズモン特性を示す Ag-CuInS<sub>2</sub> 複合ナノ粒子の合成」、第76回応用物理学会秋季学術講演会、平成27年9月15日、名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

山田 薫、廣瀬達徳、濱中 泰、葛谷俊博、「Cu<sub>2-x</sub>S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性 III」、日本物理学会2015年秋季大会、平成27年9月18日、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

桑田貴彦、濱中 泰、葛谷俊博、「液相法による Ag-CuInS<sub>2</sub> 複合ナノ粒子の合成」、ナノ学会第13回大会、平成27年5月13日、東北大学片平さくらホール(宮城県・仙台市)

廣瀬達徳、山田 薫、濱中 泰、葛谷俊博、「Cu<sub>x</sub>S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性 II」、日本物理学会第70回年次大会、平成27年3月23日、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都)

廣瀬達徳、山田 薫、濱中 泰、葛谷俊博、「Cu<sub>x</sub>S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性」、日本物理学会2014年秋季大会、平成26年9月10日、中部大学春日井キャンパス(愛知県・春日井市)

〔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〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱中 泰 (HAMANAKA, Yasushi)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：20280703

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

葛谷 俊博 (KUZUYA, Toshihiro)  
室蘭工業大学・工学部・助教  
研究者番号：00424945

(4) 研究協力者

なし