

整理番号	2019-J-142	報告者氏名	近藤 崇博
------	------------	-------	-------

研究課題名

高効率な光触媒材料開発を目的とした単一半導體ナノ粒子分光

<代表研究者> 機関名：学習院大学 職名：助教 氏名：近藤 崇博

<共同研究者> 機関名：学習院大学 職名：教授 氏名：齊藤 結花

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、水分解による水素製造やセルフクリーニングへの応用を念頭に水分子および有機分子を半導體ナノ粒子に吸着し、その時の半導體ナノ粒子のバンド構造や光学特性を散乱分光およびフォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)分光により分析する。これらの分析を通し、半導體ナノ粒子と各種分子との相互作用を明らかにすることで、触媒能の高い半導體のバンド構造や光学特性を明らかにすることを目的として研究に取り組んだ。

研究期間中はPL分光に主に取り組み、単一の半導體ナノ粒子の評価を行ったが、半導體に吸着した各種分子との相互作用を研究するまでには至ることができなかった。しかし、研究期間中に下記のような成果を得ることができた。

対象とした半導體材料は酸化亜鉛(ZnO)とした。ZnOのような紫外光領域に応答を持つ半導體ナノ粒子について、そのPLスペクトルを単一のナノ粒子レベルで評価した例は、報告者の知る限り世界初となる成果である。これは紫外光領域に対応する光学素子が少ないこと、半導體ナノ粒子はPL発生効率が比較的低いこと、不純物から発生する蛍光が邪魔することなどが挙げられる。これらの問題を抑え、単一のナノ粒子のPL分光装置を構築し、単一のZnOナノ粒子のPLスペクトルの取得を達成した。

その結果、水中レーザーアブレーション法で作製したZnOナノ粒子は多結晶体であり、その結晶子のサイズが各粒子により異なると予想された。また、各粒子の欠陥状態の粒子サイズとの相関はあまりない結果となった。本研究を通して得られた上記のような情報は凝集した粒子群の平均的な特性評価では得られず、個々の粒子の評価をすることの重要性を示すものである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- Takahiro KONDO, Kenta HIROSE, Mahiro HANAZAWA, Takeru YUMOTO, Ryosuke KOJIMA, Yuika SAITO, “Spectroscopy of Single Semiconductor Nanoparticle”, The 6th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology (JKMST2019), Hokkaido, Japan, Aug. 2019. (招待講演)
- 武笠江里, 花澤真優, 笠川甲樹, 近藤崇博, 齊藤結花, 「単一酸化亜鉛ナノ粒子のフォトルミネッセンス測定」, 日本材料科学会第26回若手研究者討論会, 神奈川, 2019年12月.

ポスター発表

- Takahiro KONDO, Kenta HIROSE, Mahiro HANAZAWA, Takeru YUMOTO, Ryosuke KOJIMA, Yuika SAITO, “Rayleigh scattering spectroscopy of individual WO₃ nanoparticles”, Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference 2019, Germany, Sep. 2019.
- 近藤 崇博, 広瀬 健太, 花澤 真優, 湯本 健, 小嶋 涼輔, 齊藤 結花, 「単一半導体ナノ粒子の散乱分光」, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2019年9月.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

(1) 研究の目的

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、光触媒などの環境材料をはじめ、様々な分野で応用が進んでいる。光触媒の応用例としては、水分解による水素製造、セルフクリーニング、人工光合成などが挙げられる。光触媒としての機能は、ナノ粒子のバンド構造や光学特性と密接にかかわるため、これらの分析が進められている。しかし、現状の基本的な分析装置は、ナノ粒子の集合体に対して平均的な特性を分析するものがほとんどである。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、その平均的な特性評価だけでは、触媒能の高いものと低いものが混在していても各々を見分けることができない。そこで、高い触媒能を有する半導体ナノ粒子の設計・開発のためには、個々のナノ粒子の特性を明らかにすることが必要不可欠となる。

本研究では、水分解による水素製造やセルフクリーニングへの応用を念頭に水分子および有機分子を半導体ナノ粒子に吸着し、その時の半導体ナノ粒子のバンド構造や光学特性を散乱分光およびフォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)分光により分析する。これらの分析を通し、半導体ナノ粒子と各種分子との相互作用を明らかにすることで、触媒能の高い半導体のバンド構造や光学特性を明らかにする。

(2) 経過

(2)-1 計画とその評価

①散乱分光およびPL分光を利用し半導体ナノ粒子の特性を明らかにする。

研究の計画段階では、単一の半導体ナノ粒子の散乱分光も行う予定であったが、今回はPL分光に絞って取り組んだ。対象とした半導体は酸化亜鉛(ZnO)とした。

ZnOのような紫外光領域に応答を持つ半導体ナノ粒子について、そのPLスペクトルを単一のナノ粒子レベルで評価した。単一ナノ粒子について、紫外領域までを含んだPLスペクトルを得るのは、報告者の知る限り世界初となる成果である。これは紫外領域に対応する光学素子が少ないこと、半導体ナノ粒子はPL発生効率が比較的低いこと、不純物から発生する蛍光が邪魔することなどが挙げられる。これらの問題を抑え、単一のナノ粒子のPL分光装置を構築し、単一のZnOナノ粒子のPLスペクトルの取得を達成した。これにより、後述するような、多数のナノ粒子の平均的な特性評価ではなく、粒子個々の情報が得られ、半導体ナノ粒子に関するより詳細な知見を得られた。

以上の成果は、現在、論文としてまとめる作業をしている。

②水分子や有機分子を半導体ナノ粒子に吸着させそのスペクトルから光触媒能に関する考察を行う。

当初の計画では、水分子や有機分子と半導体ナノ粒子との相互作用について、単一粒子の分光により光触媒としての機能の評価する予定であったが、そこまでを行うには至らなかった。また、光触媒能を詳細に評価するためには、光により半導体中に励起されるキャリアのダイナミクスの評価も重要になると考えるに至り、現在、PLの時間分解計測を行うべく、研究を進めている。今後、PLの時間分解計測が可能となった段階で、有機分子等と半導体ナノ粒子との相互作用について研究を進める予定である。

(2)-2 予算執行について

当初の計画では、主な用途としてガス分子を導入するための密閉光学セル、マスフローコントローラー等の購入を希望していた。しかしながら、そこまで進捗することができなかったため、半導体ナノ粒子を作製するための、プラズマ発生装置(2インチカソード、真空チャンバー)およびPLの高速時間分解測定のためのフォトン検出器(SPD-020-CTE型可視域SPAD検出器)を購入させていただいた。

(3) 結果と考察

(3)-1 半導体ナノ粒子の作製

本研究では半導体材料として、光触媒や発光デバイスへの応用が期待されている酸化亜鉛(ZnO)を対象とした。ZnO ナノ粒子は水中レーザーアブレーション法により作製した。作製したナノ粒子をX線回折(XRD)により結晶構造を調べたところ、ZnO の最も一般的な構造であるウルツ鉱型の結晶であった。また、作製した ZnO ナノ粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像を図 1 に示す。粒子は直径が 100 nm 程度以下のものが多数観察された。また、形状は球状のものや角張ったものが観察された。作製したナノ粒子は石英基板上にスピンコーターで分散させた。その後、不純物をできる限り除去するために 400°C で 1 時間、空气中で加熱を行った。

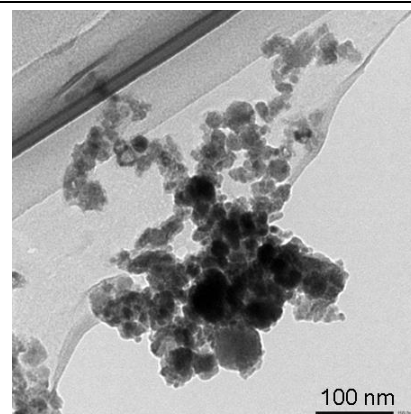


図 1, 作製した酸化亜鉛ナノ粒子の TEM 像。

(3)-2 実験装置について

単一ナノ粒子の PL 分光装置の概略を図 2 に示す。まず、白色光源 (Laser-Driven Light Source) より波長 220-1690 nm の光をサンプルに照射し、ナノ粒子からの散乱光を分光器内に導入し暗視野像を得る。分光器は暗視野像を得るためにミラーを介して CCD カメラに行く経路①と、PL スペクトルを得るために回折格子を介しカメラに行く経路②がある。粒子の位置を暗視野像で確認した後、紫外レーザー(波長 320 nm)をナノ粒子に照射する。ステージ、スリットの調整により、単一ナノ粒子の PL 光のみを分光器内に入れ、回折格子で分光することにより PL スペクトルを得る。

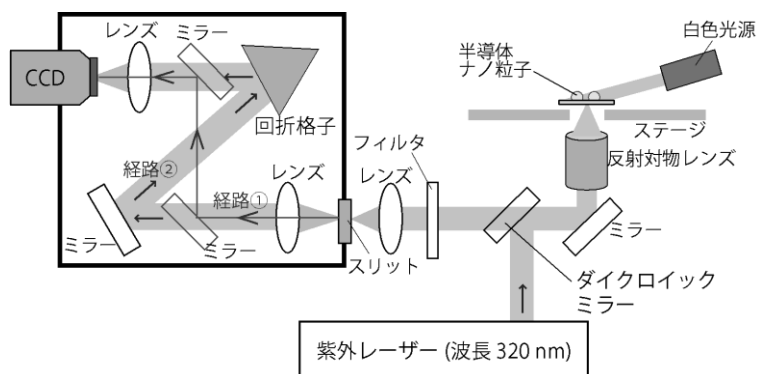


図 2, 単一ナノ粒子の PL 分光装置。

以上の装置構成は、すべての光学素子が紫外領域の光にも対応している。また、スペクトルを得るときには、不純物から発生する蛍光はバックグラウンドとし、注意深くそれを除去した。その結果、単一ナノ粒子からの PL スペクトルの取得に成功した。

(3)-3 得られた PL スペクトル

図 3 に個々の単一酸化亜鉛ナノ粒子の PL スペクトルを示す。波長 380 nm 付近に励起子に由来する比較的鋭いピークと、500 nm 付近に格子欠陥に由来する幅広いピークがみられる。欠陥に由来するピークは幅が広く、酸素原子及び亜鉛原子の空孔や挿入により形成される、種々の欠陥準位によるものである。

図 3 のスペクトルでは励起子に由来するピークが他のピークに比較して、紫外領域にシフトしているのがみられる。励起子由来のピーク的位置は主にバンドギャップの大きさに依存し、粒子径が小さいと量子閉じ込め効果によって短波長側へシフトする。また、欠陥に由来するピークについても粒子ごとに形状が異なり、欠陥状態が異なることがわかる。

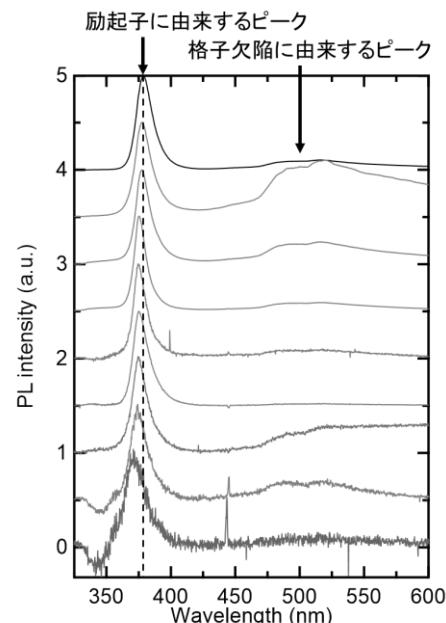


図 3, 個々の酸化亜鉛ナノ粒子の PL スペクトル。

(3)-4 粒子サイズと PL スペクトルとの比較

PL スペクトルを得た個々の粒子のサイズは暗視野像からはわからない。そのため、基板上にマーキングをし、その近傍の粒子について暗視野像を得て、それに対応する粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)像および原子間力顕微鏡(AFM)像を取得した。図 4(a)にマーキングした近傍の暗視野像と、図 4(b)に同じ場所の SEM 像を示す。暗視野像において確認されたナノ粒子に No. 1~4 までナンバリングをした。SEM 像で確認すると同じ場所にナノ粒子が観察された。これら 4 つの粒子について PL スペクトルの計測を行ったものを図 5 に示す。また、粒子のナンバーの横に SEM 像および AFM 像から計測した粒子のおよそのサイズを記載している。

図 5 の PL スペクトルを見ると、No.2 と No.4 の粒子については、励起子ピークが他のものに比べて短波長側に移動している。これらの粒子のサイズはそれぞれ~97 nm と~36 nm で他の二つの粒子よりも小さい。しかしながら、ZnO 粒子で量子サイズ効果が現れるのはおよそ 10 nm 未満のサイズである。これに比べると No. 2 と No. 4 の粒子のサイズは大きく、量子閉じ込め効果は起こらない。即ち、水中レーザーアブレーション法で作製したナノ粒子は多結晶体であり、その結晶子のサイズが各粒子により異なると予想される。No. 2 と 4 の粒子では結晶子のサイズが量子サイズ効果を発現する程度のサイズであるが、他の粒子はそれよりも大きなもので構成されていると予想される。

また、欠陥準位に関するピークに注目してみると、No.3 と No. 4 の粒子は欠陥準位に由来するピークはほぼ見られず、粒子サイズとの相関はあまりないように思われる。このような傾向は粒子の生成過程と関連するものと予想される。より詳細な考察により、粒子の特性だけでなく、合成過程についての知見も与えられるものと期待している。

本研究を通して得られた上記のような情報は凝集した粒子群の平均的な特性評価では得られず、個々の粒子の評価をすることの重要性を示すものである。

(4) 今後の展開

今回の研究期間の中で、多数のナノ粒子の平均的な特性評価ではなく、粒子個々の情報が得られ、半導体ナノ粒子に関するより詳細な知見を得られた。今後は、半導体ナノ粒子を用いた光触媒反応の評価を行う上で、PL の時間分解計測が必要になると考える。今後の展開としては、本研究助成によるものと、科学研究費補助金(課題番号 20K15130, 令和 2-3 年度)により PL の高速時間分解測定装置を構築し、光励起キャリアのダイナミクスを解明していくことで、個々のナノ粒子の光触媒能を評価していく。

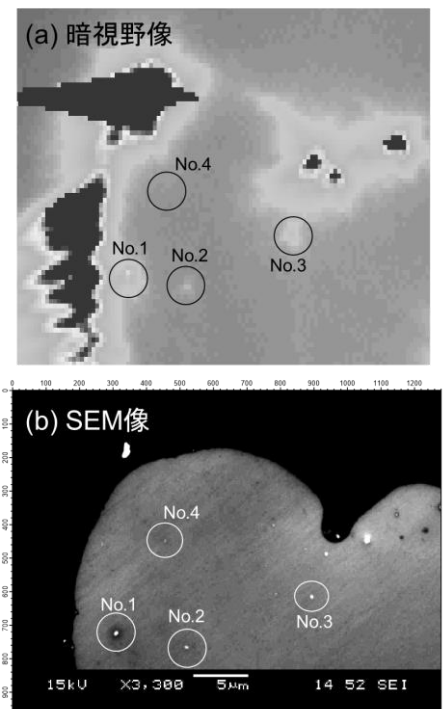


図 4, 基板上に分散させた酸化亜鉛ナノ粒子の(a)暗視野像と(b)SEM像。

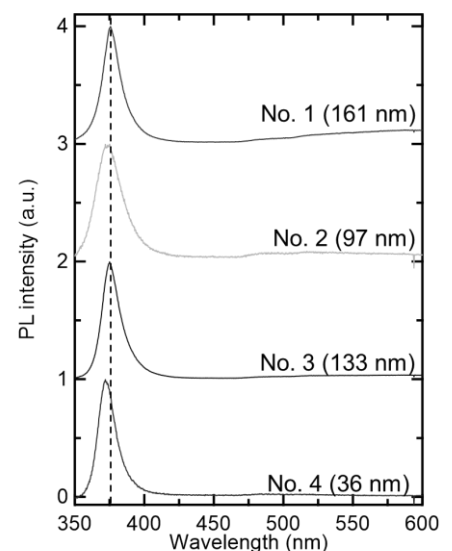


図 5, 個々の酸化亜鉛ナノ粒子の PL スペクトル。各粒子のおよそのサイズも示した。