

■受領No.1314

半導体ナノ粒子の赤外表面プラズモン誘起近接場の評価と発生機構の解明



代表研究者

濱中 泰

名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授

1. 研究目的

金属ナノ構造中の伝導電子の集団振動と光の共鳴現象である表面プラズモン共鳴が、光と物質の相互作用を増強・制御する技術として期待され、盛んに研究がおこなわれている。特に注目されるのは、表面プラズモンの励起によって発生する強い近接場光である。これによって、近傍に存在する分子など他の物質の光励起確率や輻射遷移確率を増強することができる。すでに貴金属ナノ構造を利用した、光化学反応や光触媒の効率向上、太陽電池の変換効率の向上、蛍光体やLEDの輝度向上、単一分子の検出などが示されている。表面プラズモンの共鳴周波数は主として媒質の伝導電子密度に依存する。そのため、金属の表面プラズモンは可視光領域に存在し、金属を用いる限りこれらの応用技術も可視光に限られたものになる。一方、半導体ナノ粒子に高密度にキャリアをドーピングした場合にも表面プラズモンが現れることが近年明らかにされた。この場合には、キャリア密度に応じて共鳴周波数を中赤外から近赤外に渡って広く変化させることができる。しかし、半導体ナノ粒子の表面プラズモンの研究は始まって数年に過ぎず、未解明な点が多く残されている。本研究では、特性の鍵となる表面プラズモン誘起近接場光の強度に注目し、以下の3項を研究目的とした。

1. 表面プラズモン誘起近接場光強度の実験評価法を提案する。
2. 半導体ナノ粒子のプラズモン誘起近接場光

強度を評価する。

3. 半導体ナノ粒子の表面プラズモン誘起近接場光強度を決定する要素を明らかにする。

2. 研究概要

2.1 実験方法

表面プラズモンを示す半導体ナノ粒子として知られている硫化銅 (Cu_{2-x}S) ナノ粒子を液相法により合成した。酢酸銅に硫黄を添加して還元し粒径4~5nmの球形 Cu_{2-x}S ナノ粒子を得た。このとき添加するドデカンチオール、アルキルアミンの種類を変換させ、キャリア密度の異なるナノ粒子を合成した。ナノ粒子のサイズと形状を透過電子顕微鏡 (TEM) により決定した。ナノ粒子の結晶構造と組成はX線回折とエネルギー分散型X線分光 (EDX) で確認した。可視~近赤外域の光吸収スペクトルを測定して表面プラズモン共鳴バンドのピークエネルギーとスペクトル幅の値を求め、そこからキャリア密度を見積もった。

プラズモン誘起近接場光の強度の実験的評価には非線形分光法を採用した。ナノ粒子分散系の三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は、ナノ粒子の充填率 p とナノ粒子自身の三次非線形感受率 $\chi_m^{(3)}$ を使って次のように表される。

$$\chi^{(3)} = p|f_l|^2 f_l^2 \chi_m^{(3)} \quad (1)$$

ここで f_l は以下の式で与えられる局所電場因子で、照射光電場 E_0 に対するナノ粒子近傍に発生する局

所光電場 E_l の増強率を表す。

$$E_l = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega)+2\varepsilon_m} E_0 = f_l E_0 \quad (2)$$

式(1)のように $\chi^{(3)}$ は局所電場因子の4乗に比例し近接場光強度を強く反映するので、 $\chi^{(3)}$ の値を解析して近接場光強度を見積もることができる。

さらに、電磁場シミュレーションにより光照射下のナノ粒子の周囲に発生する近接場光の強度と空間分布パターンを計算した。計算にはFinite-Difference Time-Domain (FDTD)法を採用し、市販のソフトウェア (Lumerical FDTD Solutions) のライセンスを購入して使用した。Cu_{2-x}Sナノ粒子の計算には、ドルーデの誘電関数を使用した。比較試料とした金ナノ粒子の計算にはバルク金の誘電関数の文献値を使用した。

2.2 実験結果

図1に合成条件の異なる4種類のCu_{2-x}Sナノ粒子と、比較のために用いた粒径5nmの金ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。Cu_{2-x}Sナノ粒子には0.8~1 eV付近に、金ナノ粒子には2.4 eVに表面プラズモンの吸収バンドが観測された。ピークエネルギーとバンド幅より、Cu_{2-x}Sナノ粒子のキャリア密度は5.6~7.6×10²¹ cm⁻³と見積もられた。Cu_{2-x}Sナノ粒子のキャリアはホールと考えられているので、この値はホール密度である。一方、金ナノ粒子の自由電子密度は5.9×10²² cm⁻³であり一桁高い。

ホール密度が7.6×10²¹ cm⁻³と最も高いCu_{2-x}Sナノ粒子 (試料D, 粒径4.5nm) と金ナノ粒子の $\chi^{(3)}$ を測定した。パルス幅2ps、繰り返し1kHzのチタンサファイアレーザーで励起した光パラメトリッ

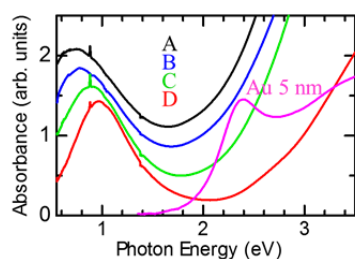


図1 Cu_{2-x}Sナノ粒子と金ナノ粒子の吸収スペクトル

ク増幅器を光源に使用して、表面プラズモンピーク付近の非線形吸収係数 β を求めた。図2にそれぞれの試料の β 値を吸収スペクトルとともに示す。 β は表面プラズモンピークで最大値をとり、Cu_{2-x}Sナノ粒子が-0.197 cm/GW、金ナノ粒子が-0.031 cm/GWであった。この値を $\chi^{(3)}$ 値に変換し、ナノ粒子濃度の差を線形吸収係数を使って補正した。

(1)式を適用して比較すると、Cu_{2-x}Sナノ粒子の局所電場因子は金ナノ粒子のその約1/2であることが明らかになった。

Cu_{2-x}Sナノ粒子と金ナノ粒子に直線偏光の入射光を照射した場合の電場分布と吸収スペクトルをFDTD法で計算した。ナノ粒子の誘電関数には、金ナノ粒子については実測された文献値を用い、Cu_{2-x}Sナノ粒子については見積もったホール密度を用いてドルーデモデルを採用した。図3(a)にそれぞれの吸収スペクトルを示す。実測に近いエネルギーに表面プラズモンバンドが存在することがよく再現されている。それぞれの表面プラズモンピークに対応する波長の入射光について求めたナノ粒子の周囲の光電場分布を図3(b)と(c)に示す。ナノ粒子の両側に強い光電場が発生することが分かる。入射光電場に対して増強電場の大きさは、Cu_{2-x}Sナノ粒子で最大4倍、金ナノ粒子では最大5.3倍である。この値は、非線形分光法により見積もった局所電場因子の差と同程度である。

Cu_{2-x}Sナノ粒子と金ナノ粒子は粒径がほぼ同じでどちらも球形なので、サイズ・形状ではなくキャリア密度の差が近接場光強度の差の原因であると推定した。そこでこの点を確かめるために、粒径4.5nmの球形Cu_{2-x}Sナノ粒子について、キャリア

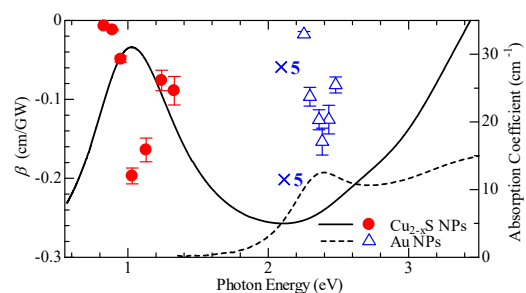


図2 非線形吸収係数と吸収スペクトル

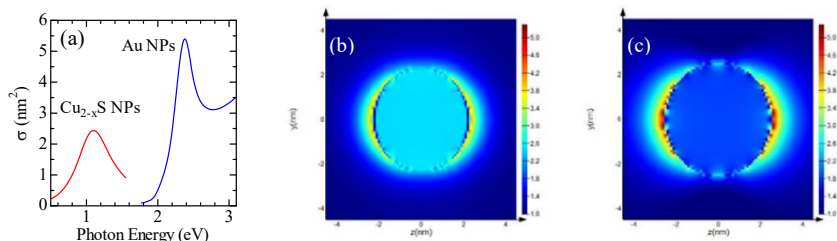


図3 シミュレーションの結果。(a)吸収スペクトル、(b) Cu_{2-x}S ナノ粒子と(c)金ナノ粒子の光電場分布

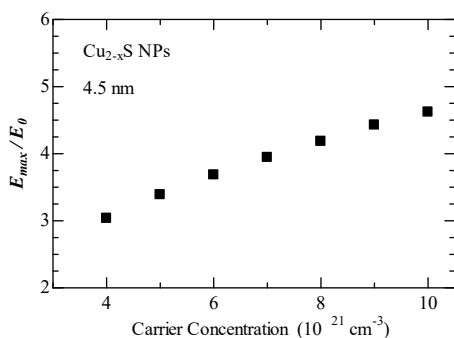


図4 シミュレーションにより求めたキャリア密度と電場増強率の関係

密度を変化させてFDTD法によりプラズモン増強光電場の大きさを求めた。その結果、図4に示すようにキャリア密度の増加とともに電場増強率が向上することがわかった。したがって、半導体ナノ粒子の表面プラズモン誘起近接場光強度を決定する主要な要素はキャリア密度であると結論される。

2.3 まとめ

液相法で合成したCu_{2-x}Sナノ粒子のプラズモン誘起近接場光強度を非線形分光法とシミュレーションにより見積もった。直径4.5nm、ホール密度 $7.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のCu_{2-x}Sナノ粒子について、実験とシミュレーションで見積もった近接場光強度は、それぞれ同じサイズの球形金ナノ粒子の0.5倍と0.75倍であった。この結果から、半導体ナノ粒子の表面プラズモン誘起近接場光強度を決定する主要な要素はキャリア密度であると考えた。このことは、キャリア密度を変化させたCu_{2-x}Sナノ粒子に対するシミュレーションによって確認することができた。

3. 発表

3.1 査読付きジャーナル論文

- (1) Y. Hamanaka, T. Hirose, K. Yamada, K. Miyagawa, and T. Kuzuya, “Plasmonic Optical Nonlinearities of Copper Sulfide Nanoparticles”, MRS Advances 3, pp.741-746 (2018).
- (2) Y. Hamanaka, K. Yamada, T. Hirose, and T. Kuzuya, “Anisotropic Localized Surface Plasmon Resonances in CuS Nanoplates Prepared by Size-selective Precipitation”, Jpn. J. Appl. Phys. 57, pp.055201-1— 055201-5 (2018).

3.2 学会発表

- (1)宮川和樹、廣瀬達徳、山田 薫、濱中 泰、葛谷俊博、“硫化銅ナノ粒子のプラズモン増強光電場と非線形光学特性”、第78回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際会議場、2017年)。
- (2)上田和生、葛谷俊博、濱中 泰、関根ちひろ、“高温高压合成法を用いたCu_{2-x}Sナノ粒子の合成”、第58回高压討論会 (名古屋大学、2017年)。
- (3) Y. Hamanaka, T. Hirose, K. Yamada, K. Miyagawa, and T. Kuzuya, “Plasmonic optical nonlinearities of copper sulfide nanoparticles”, 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit (Boston, 2017).