

単一微粒子半導体の光誘起反応を目指して

野坂 芳雄

長岡技術科学大学 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

For the Photoinduced Reactions at a Single Semiconductor Particle

Yoshio NOSAKA

Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka, Nagaoka Niigata 940-2188

(Received August 11, 1997)

Laser spectroscopy has been applied to investigating photoinduced or photocatalytic reactions on semiconductor particles. Furthermore, the laser photophysics of semiconductor nanoparticles is most important in the field of new materials. Recent investigations of single particles appear that a slight size-distribution prevents accurate analysis in the photophysics. Since the photoinduced reactions have been studied so far on an ensemble of particles, the reaction on a single particle may provide a new insight into the heterogeneous reactions. Based on this aspect, in the present review, we comment on the photoinduced processes at the semiconductor, the recent development in the field of semiconductor nanoparticles, and the specific points of the photoinduced dynamics in the reaction system of nanoparticles. We referred recent reports on the photophysics and electronic properties of a single semiconductor nanoparticle, and suggest the possibility of developing new research field of single particle photochemistry.

Key Words: Semiconductor, Photocatalysis, Photoinduced reaction, Single particle, Nanoparticle

1. はじめに

酸化チタン(TiO_2)などの半導体微粒子の光誘起反応は光触媒と呼ばれ、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する目的で盛んに研究されていた。最近では環境汚染物質の太陽光による除去や室内光による殺菌などの効果により再び注目されて、本誌でも6月号において「光触媒小特集」が組まれている。そこではあまり例が示されなかったが、レーザー分光は光触媒反応のダイナミックスを解明するために古くから用いられてきている。一方、CdSやCdSeなどの半導体超微粒子の光物理過程は、光触媒としてではなく、未来の光エレクトロニクスへの応用の可能性から注目されてきており、最新のレーザーを用いて光誘起特性が非常に多く調べられている。しかし、ほんの僅かなサイズの分布が光学的性質に大きく影響することが実験的に示されている。そこで、正確な電子状態を分光学的に調べるためには単一の超微粒子を扱う必要があることから、最近、単一粒子に注目した報告がいくつか出てきている。そこで、本稿では半導体微粒子の光誘起反応について簡単に説明するとともに、半導体粒子を単一に孤立させた場合に期待される光誘起過程の特異な点について、最近の文献をもとに解説したい。

2. 半導体粒子の光誘起反応

2.1 半導体の光励起過程

半導体を用いる光誘起反応である光触媒反応は、光照射した半導体を電気化学反応の電極として用いるという研究¹⁾から始まった。光による励起の後、半導体およびその近傍ではFig.1に示すような過程を生じると一般的にいわれている。まず、①一つの光子が吸収されることにより、電子の満ちている価電子帯の電子が一つ、電子のほとんど無い伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が生じる。②その励起状態からほとんどエネルギー緩和を受けずに電子・正孔対の再結合により発光する場合と、③電子や正孔が表面などにあるより低いエネルギー状態に緩和し、捕捉電子や捕捉正孔となった後、④励起波長より長波長で発光する場合と、⑤表面の吸着分子と電子移動反応をする場合が考えられる。ここで、③の捕捉の過程において、捕捉のエネルギー準位には浅いものから深いものまで分布があると考えられ、時間的にもフェムト秒で生じる浅い捕捉から、ナノ秒以上でゆっくり起こる深い捕捉まで広く分布している。従って、より深い捕捉部位へのエネルギー移動と④の捕捉部位からの再結合発光が競争して起こる場合が多い。

半導体の中を電子や正孔が拡散して表面にたどり着くのに、 μm サイズの粒子ではナノ秒の時間が必要であるが、

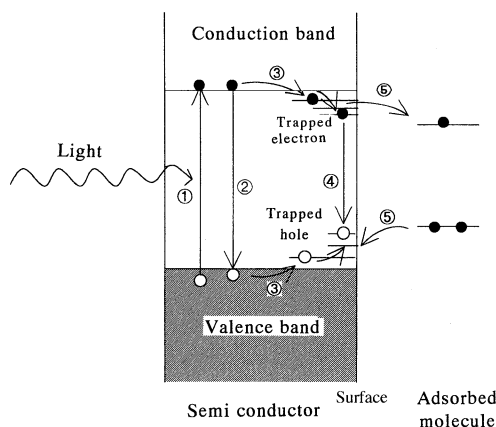


Fig.1 Schematic energy diagram representing photoinduced processes at semiconductor and its vicinity.

粒径が小さい超微粒子では、光吸収した瞬間に表面に有限の確率で励起電子が存在するため、表面への移動は非常に速い。粒径が2.1nmのTiO₂超微粒子の場合、光で生じた電子・正孔対は、50fsで表面に達する²⁾。したがって、③の捕捉の過程は粒径が小さいほど速く、アセトニトリル溶液中でTiO₂超微粒子の光誘起電子は180fsで表面で捕捉される。捕捉電子の過渡吸収測定から、電子正孔対の寿命は23psとされる³⁾。CdSについて、②のバンド間発光の測定から、励起子の寿命は50fs程度であり⁴⁾、また、過渡吸収の測定から、溶液界面に電子は90fsで捕捉されることがわかっている³⁾。

捕捉電子・正孔の構造については、電子スピン共鳴(ESR)により研究されている。TiO₂の場合、最も安定な捕捉正孔は酸素ラジカルであり、そのラジカルの生成する部位は表面の化学構造で変化することがわかった⁵⁾。また、CdSの捕捉正孔は硫黄ラジカルであり、その化学構造は結晶系の違いにより異なることが見出されている⁶⁾。

光エレクトロニクス材料にとっては②の過程と競争する③の過程、すなわち光誘起電子・正孔が表面などで捕捉される過程は発熱を伴うためあまり起こらないことが望まれる。そこで、表面での捕捉をなくすため表面の被覆(不活性化処理)などが行われる。光触媒としては、逆に、発光による再結合過程をできるだけ起こさなくするために、表面における光誘起電子・正孔の捕捉や反応が速いことが望まれる。半導体の種類によっては結晶の内部に欠陥が発生し、その欠陥の電子準位が再結合の一つの原因である。しかし、そのような再結合は粒子径を小さくすることにより無くなることが、捕捉部位の多いZnS粒子において示されている⁷⁾。

2.2 半導体超微粒子研究の最近の動向

半導体粒子に関する最近の興味ある報告からいくつか紹介する。電子移動の反応速度とエネルギー差について、有名なMarcusの関係式があるが、MoS₂粒子について、種々の消光剤と蛍光寿命の粒径依存性から粒子系でもその関係が成り立つことが報告されている⁸⁾。種々の半導体粒子でサイズのそろった試料を作製する試みは多くなされてきている。サイズの分布が光吸収のエネルギーに大きく

影響することから、波長幅の狭いレーザー光で選択的に光溶解することで粒径のそろったCdS粒子を作製するという報告もある⁹⁾。しかし、現在のところ、サイズ分布が5%程度のものが作製の限界である。

単一化合物でないCdS/HgS/CdSの三層構造の超微粒子も作製されている。その光物性は半導体境界面の研究さらには、光誘起電子・正孔の分離や局在化についての研究に役立つと考えられている。過渡光褪色(transient photo bleaching)の測定から電子正孔対は中間のHgS層に安定化することが示されている¹⁰⁾。

超微粒子間の励起移動や電子移動も既に報告がある。2種の粒径のCdS超微粒子を混合した系で、エネルギー移動は励起子エネルギーの高い、小さい粒子から、エネルギーの低い、大きい粒子の方向に起こることが示された¹¹⁾。CdSとTiO₂を種々の長さの誘起分子で結合させた系について、粒子間距離が近いと電子移動が速いことが議論されている¹²⁾。このように、最近では微粒子が普通の大きさの分子と同様にレーザーを用いた光物性研究の対象とされている。実際、多核金属錯体の電子状態は粒径を小さくした粒子の電子状態に対応することがCdSについて示されている¹³⁾。また、溶液から作製したInAs微粒子はマイクロエレクトロニクスの方法で基板上に作製したInAs微結晶とそのphotoluminescenceのエネルギーが同じであることが示されている¹⁴⁾。

半導体超微粒子を用いた光触媒反応の最近の報告については既にまとめたので、それらを参考にされたい¹⁵⁾。

2.3 微粒子系における光励起反応のダイナミクス

ところで、反応のダイナミクスにおいて粒子系として、どのように特別な点が見出せるかについては興味があるところである。光生成した電子・正孔対の粒子中における再結合反応は二次反応であるので、1つの粒子が光を多く吸収すると速くなる。このことは、すでに10年以上前に知られており、ナノ秒及びピコ秒パルスレーザーによる筆者らの報告もある¹⁶⁾が、最近のフェムト秒レーザーを用いた過渡吸収の研究³⁾や時間分解拡散反射の研究^{17,18)}でも、粒子系として新しい反応のコンセプトが出たわけではない。反応のダイナミクスとしては、普通の反応のように濃度で速度式を記述することが普通に行われている¹⁷⁾。しかし、再結合反応は同じ粒子内で起こり、反応は表面で生じるので、ダイナミクスを表現する新しい方法があっても良いと思われる。粒子が小さくなると、1つの粒子により1個の光子が吸収されるか否かという状況になるにもかかわらず、濃度(密度)のような連続的な数量を用いることの是非が議論されても良いように思われる。我々は、光照射した微粒子の反応を解析するために、より実態に合った二次元梯子段モデルを提案し、速度式を数値的に解いた¹⁹⁾。しかし、モデルと比較する実験の方は溶液試料の吸光度変化を測定しているため、常にマクロな量の平均を観測していることになる。したがって、粒子系としての反応の特異性は現われ難く、単一微粒子系の測定が待たれる。我々の反応モデルは、ミセル中での蛍光消光など、微視的分散系における反応のダイナミクスと類似して一般に

stochastic(確率的)モデルとされているとの指摘を受けた。立矢らは詳しい理論的解釈を総説に取りまとめている²⁰⁾。

3. 単一微粒子半導体の光物性と電気物性

3.1 単一微粒子半導体の蛍光スペクトルと励起子寿命

先に述べたように、光を吸収した半導体粒子の光物性としては励起子発光に興味を持たれ、多くの研究がなされている。文献を見た所、ドイツのHengleinの流れをくむWellerと、米国のBrusの流れをくむBawendiおよびAlivisatos²¹⁾の3者のグループが最も注目される報告をしている。

Alivisatosのグループにより、3パルスのphoton echo法を用いて、CdSeの微結晶の電子状態が調べられた²²⁾。この方法によれば、粒子サイズの分布により、スペクトルに不均一線幅(inhomogeneous width)が存在する試料でも、励起子の位相緩和の測定により、単一粒子に対応する均一線幅(homogeneous width)の因子を調べることができる。彼らは種々の粒径のCdSe超微結晶について温度を変えて測定することにより、3つの因子が均一広がりへ寄与していることを示した。Figure 2にその結果を示す。第1の因子(Δ)は、結晶の低振動モードとの結合で生じるもので、温度に大きく依存する。室温ではこの因子が均一広がりへのすべてであり、不均一広がりとは比べられるほどになる。そのことは半導体超微粒子を室温ではspectral hole burningに使用できないことを示している。第2の因子($\times$)は、寿命による広がりであり、電子・正孔が表面に捕捉されることに対応する。その寿命は、400fsから8psにわたるが、粒子表面の被覆や粒子媒体の種類によって異なると考えられる。また、これは過渡光褪色復元の速い時間成分に対応する。第3の因子($+$)は、温度に依存しない位相緩和で、寿命にも寄与しないものである。これは、結晶の欠陥や不純物による弾性散乱による位相緩和であり、表面積と体積の比に比例すると考えられるので、粒子半径に逆比例する。第2の因子も粒径に逆比例して増加するが、第1の音響振動因子は粒径の5乗に逆比例する。この粒径依存性は、Fig.2の中に曲線で表わしてある。以前の予想に反して、3つの因子はどれも励起子の

量子閉じ込めにより新しく生じるような特別なものではなかったとしている²²⁾。この実験結果に対して、理論的解析から、極端に粒径が小さくなると第3の因子にはほかの因子が加わるとの指摘もある²³⁾。

近視野光学顕微鏡(SNOM)などを用いて分子1個の蛍光スペクトルが最近報告されているが、粒子1個の発光スペクトルも報告されている。初めに報告されたのは、2光子励起蛍光顕微鏡を用いて55ÅのCdS粒子について粒子1個の発光スペクトルを測定したものである²⁴⁾。温度が10Kでスペクトルの線幅が3nmであり、エネルギーで表わせば15meV、または120cm⁻¹に相当する。単一粒子でなければ、発光スペクトルに30nm程度の線幅があり、それは粒径の分布に基づく不均一幅と考えられた。その後、Wellerら²⁵⁾は低温共焦点走査型顕微鏡を用い7nmの閃電鉛鉍型CdS単一結晶粒子の蛍光スペクトルを20Kで測定して5meVの線幅を得ている。不均一広がり43meVのものが、均一広がりみのみのスペクトルになったため、長波長側に2つのLO-phonon sidebandと短波長側にbiexcitonのピークが見られたとしている。線幅は励起光強度が増えると15meVに広がることから、先の2光子励起蛍光顕微鏡の実験では真の均一広がりを見ていたことにならない。また、線幅から励起子の寿命は130fsと予想され、電子・正孔のどちらかが速い時間に浅いエネルギー準位に捕捉されることが確かめられた。このように、発光スペクトルの線幅が非常に狭いことが示されたが、吸収スペクトルに対応する励起スペクトルがどのような線幅になるか、今後の研究に興味を持たれる。

3.2 微粒子による断続的な蛍光

Bawendiら²⁶⁾は、遠視野(far-field)顕微鏡を用い、ZnSで被覆したウルツ鉍型CdSe超微結晶の単一微粒子でphotoluminescenceを観測している。線幅は励起光強度に大きく依存し、弱い励起の場合は、線幅が0.12meV以下になる。Figure 3の中で示されるように、個々の粒子の形状と環境の違いにより種々の位置に発光が見られる。500個あまりの粒子のスペクトルを重ねると、図のように、ガウス型の広がりを持ったスペクトルを再現することができる。このように、非常にシャープなスペクトル線が見られたことから、理論的に予想されていた、単一原子の電子励起状態と単一超微

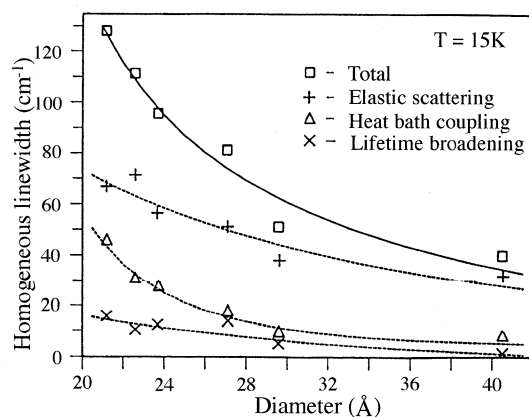


Fig.2 Three contributions to the total width of CdSe nanocrystals as determined in the three-pulse photon echo experiments.²²⁾

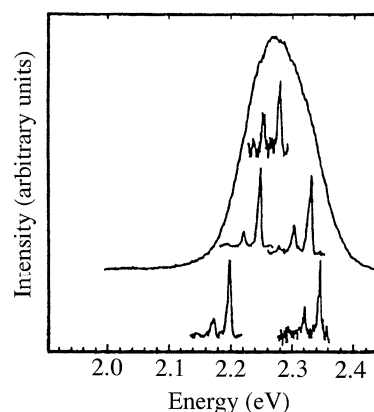


Fig.3 Ensemble spectra from 39Å CdSe particles with a representative set of spectra of each single nanoparticle.²⁶⁾

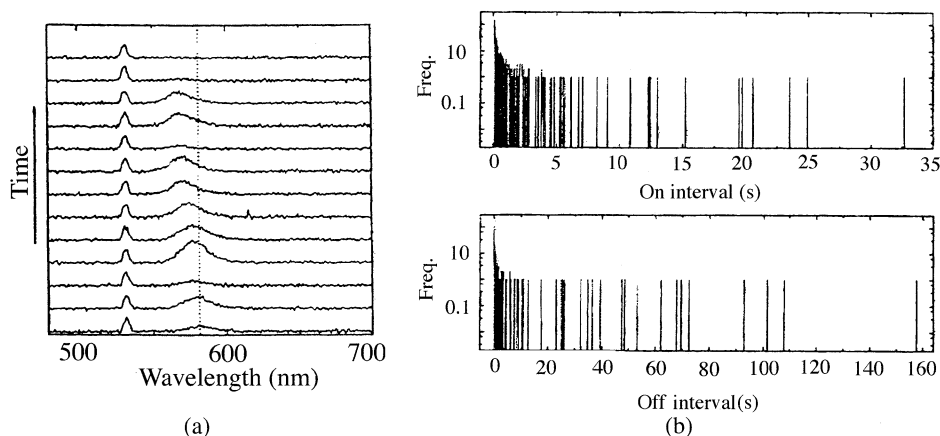


Fig.4 (a) Fluorescence spectra of a single nanoparticle as a function of time. (b) Histogram of on/off times for a single nanoparticles probed for 39min with a sampling interval of 40ms.²⁷⁾

粒子半導体の電子状態に類似性があることが実験的に確かめられた。さらに興味深いことに、彼らは、同一の粒子においても光によりスペクトル線の移動が起こり、それが、励起光の強い場合の線幅広がりをもたらししていることを見出した²⁷⁾。Figure 4 (a)には同じ1つの粒子の蛍光スペクトルを1分ごとに測定したものが示されている。532nmのピークは参考のためのレーザー光で、感度、波長とも一定の観測であることを示している。580nm付近にみられるのが、粒子からの蛍光であるが、発光位置のシフトと強度にばらつきがある。発光位置は約50meV短波長シフトして、その後は発光しなくなる。このシフトは、粒径にして、1.75Å(2/3分子層)の減少を意味し、表面の酸化によると思われる。一方、測定の際に発光強度が変化するのは、発光している時としていない時の間隔が不規則に現われるためである。Figure 4 (b)には蛍光を発している(ON)時間と発していない(OFF)時間の分布を示してある。この場合、粒子が励起される時間間隔は平均約1μsなので、定常光照射で1光子の吸収(Fig.1の①)に対応して吸収直後に発光(②)が対応しておこる。しかし、10⁶回に一回ぐらいの割合で粒子のイオン化(⑤)が起こり、ON時間のあいだ発光が続いていた粒子が突然発光しなくなる。平均0.5sほどのOFF時間後に、イオン化した粒子は元に戻り、再び発光する。蛍光の量子収率は、ON時間の割合と解釈できる²⁷⁾。

3.3 単一微粒子半導体の電気的測定

半導体単一微粒子の電気特性がFig.5 (a)のように、金製のリード線で挟んだ約4nmのCdSe微粒子で測定されている²⁸⁾。リード線は電子線リトグラフィーで作製し、その上にジチオール(dithiol)を化学吸着させ、溶液法で作製したCdSe粒子を結合させる。dithiolの厚さは1.2nmある。粒子の両端に架ける電圧を変化させて、流れる電流をプロットすると、粒子に1個電子が注入されるたびにその傾きが変わり、Coulomb stairが出来ている。その間隔は条件で異なるが110から200mVである。この素子の電気容量は1.8aFと計算されるので、 e/C が約90mVとなり、実測値とよく一致する。半導体のCdSe微粒子は金属のAu微粒子と異なり、副次的な構造が見られており、LO-phonon相互作用の影響とも見られているが、原因は明らかになっていない。光を照射

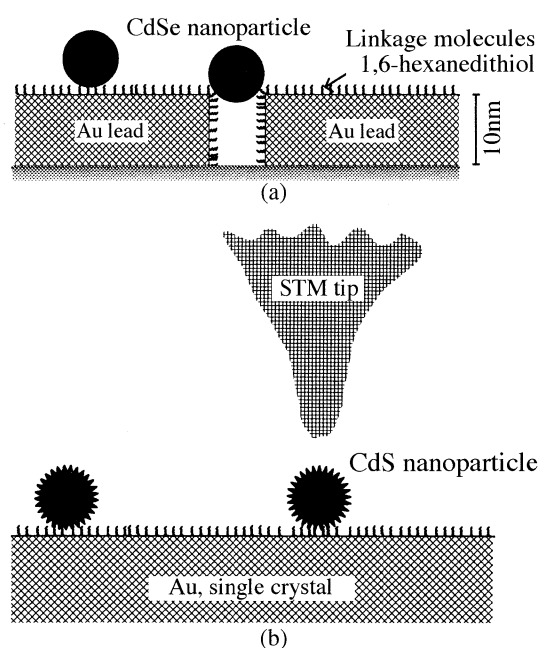


Fig.5 (a) Schematic cross section of CdSe nanoparticles bound via dithiol to the Au leads for the measurement of electric properties, after ref. 28. (b) Schematic illustration of CdS nanoparticles bound to Au substrate for the measurement of tunneling spectroscopy with a tip of STM probe.

した実験については、筆者はまだ報告を見ていない。

米山ら²⁹⁾は、Fig.5 (b)に示すように、金の単結晶基板にCdS超微粒子をアミド結合で接合させ、走査トンネル顕微鏡(STM)の探針に電圧を加えることによる電流を観測した。以前に報告のあった同様の試みでは、微粒子が探針との接触で動いたが、米山らの方法では基板との接合が強く再現が良いと報告されている。また、STMで観測した粒径は透過型電子顕微鏡(TEM)で測定したものと一致することが示されている。そして、粒子1個の電気的測定から、個々の単一微粒子の価電子帯と伝導帯とのbandgapの測定に成功している。

4. おわりに

最近の微弱光の測定技術の進歩もあり, 単一分子や単一粒子のスペクトルが測定できるようになった。また, 今まで球として扱ってきた微粒子も原子レベルでその構造が調べる事が出来るようになってくると思われる。Figure 6は, 報告されている電子顕微鏡写真²¹⁾を参考に書いた, CdSe超微粒子の化学構造の一部である。粒子は普通c軸, つまり(001)面の方向に1~2割長いことがわかっている。そのため, photoluminescenceに偏光特性があることが知られている³⁰⁾。また, このような化合物半導体粒子の結晶には方向性がある。単結晶では, 裏面と表面の性質が大きく異なることが知られているので, 微結晶の表面も当然均一ではないと考えられる。実際, 最近CdSe微結晶に存在する自発分極の効果が観測され, 多くの理論的解析で仮定されている微粒子の反転対称が, 詳細な検討では用いられなくなるとの報告がある³¹⁾。単一微粒子のレベルで半導体の光励起反応を観測することが出来れば, Fig.6のどの場所で実際に反応が起こり易いのが解析できる。Figure 1で示したように, 光照射した半導体の上での反応は, 酸化反応と還元

反応が同じ場所で起こると予想されている。したがって, 実際の光触媒粒子で結晶表面のどの点でどの反応が生じ易いかを知ることは, 高効率の触媒を設計する上で重要な点である。このような観点からも, 単一微粒子を用いた光誘起反応の解析に向けた研究が進められることを期待する。

参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: *Nature* **238** (1972) 37.
- 2) N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, and E. Pelizzetti: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16655.
- 3) D. E. Skinner, D. P. Colombo, Jr., J. J. Cavaleri, and R. M. Bowman: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 7853.
- 4) A. Haesselbarth, A. Eychmueller, and H. Weller: *Chem. Phys. Lett.*, **203** (1993) 271.
- 5) Y. Nakaoka and Y. Nosaka: *J. Photochem. Photobiol., A, Chem.*, in press.
- 6) Y. Nakaoka and Y. Nosaka: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 9893.
- 7) Y. Nakaoka and Y. Nosaka: *Langmuir* **13** (1997) 708.
- 8) F. Parsapour, D. F. Kelley, S. Craft, and J. P. Wilcoxon: *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 4978.
- 9) H. Matsumoto, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13781.
- 10) V. F. Kamalov, R. Little, S. L. Logunov, and M. Q. A. ElSayed: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 6381.
- 11) S. T. Martin, H. Herrmann, and M. R. Hoffmann: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 3323.
- 12) D. Lawless, S. Kapoor, and D. Meisel: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10329.
- 13) Y. Nosaka, H. Shigeno, and T. Ikeuchi: *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8317.
- 14) A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, and A. P. Alivisatos: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1432.
- 15) 野坂 芳雄: 触媒 **36** (1994) 507, 表面科学 **16** (1995) 166, 光化学エネルギー変換 (アイビーシー, 1997) p.93.
- 16) Y. Nosaka and M. A. Fox: *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 6521, and **92** (1988) 1890.
- 17) D. P. Colombo, Jr. and R. M. Bowman: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18445.
- 18) A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, and M. Anpo: *Chem. Lett.* (1997) 735.
- 19) Y. Nosaka, N. Ohta, and H. Miyama: *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3752.
- 20) A. V. Barzykin and M. Tachiya: *Heterog. Chem. Rev.* **3** (1996) 105.
- 21) A. P. Alivisatos: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13226, およびその引用文献.
- 22) D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank: *Phys. Rev. B.* **49** (1994) 14435.
- 23) T. Takagawara: *J. Lumin.* **70** (1996) 129.
- 24) S. A. Blanton, A. Dehestani, P. C. Lin, and P. Guyot-Sionnest: *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 317.
- 25) J. Tittel, W. Goehde, F. Koberling, Th. Basche, A. Kornowski, H. Weller, and A. Eychmueller: *J. Phys. Chem. B.* **101** (1996) 3013.
- 26) S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3873.
- 27) M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus: *Nature* **383** (1996) 802.
- 28) D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. Bowen Katari, R. Roth, and A. P. Alivisatos: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2574.
- 29) M. Miyake, H. Matsumoto, M. Nishizawa, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, and H. Yoneyama: *Langmuir* **13** (1997) 742.
- 30) M. Chamarro, C. Gourdon, and P. Lavallard: *J. Lumin.* **70** (1996) 222.
- 31) M. E. Schmidt, S. A. Blanton, M. A. Hines, and P. Guyot-Sionnest: *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 5254.

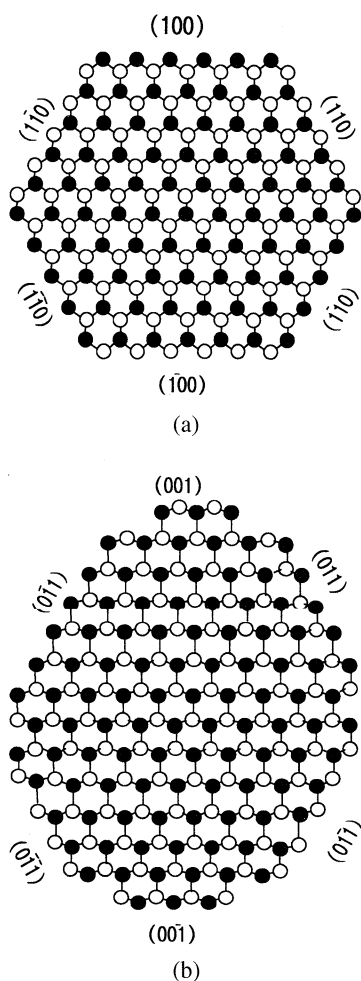


Fig.6 Representative chemical structure of nanocrystalline metal chalcogenide modeled from the TEM observations.²¹⁾ (a) Equatorial cross section, and (b) meridian cross section with Miller indexes of each crystalline plane.