

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：82636

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17483

研究課題名(和文) 単一ナノ発光材料のモルフォロジー分析技術の開発と量子物性の解明

研究課題名(英文) Investigations on morphology effect and quantum properties of single luminescent nanomaterial

研究代表者

井原 章之 (Ihara, Toshiyuki)

国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所フロンティア創造総合研究室・研究員

研究者番号：10619860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、半導体ナノ粒子などのナノ発光材料を対象として、その材料のサイズ・形状・材質などが発光特性に与える影響を研究した。顕微分光法と時間相関単一光子計数法を組み合わせ、空間的に孤立した単一のナノ物質の発光の特徴を分析できる新たな計測技術を開発した。開発した技術を用いて、単一のナノ物質から2つの光子が連続的に放出されるカスケード発光過程の特徴を調べた。カスケード発光を分析することにより、単一ナノ物質の光吸収断面積や、2光子放出プロセスの輻射再結合レートの比を決定できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the effect of size, shape, and composition, to the properties of luminescent nanomaterial such as semiconductor nanocrystals. We developed new techniques for revealing optical properties of single nano objects by combining microscopy and time-correlated single photon counting methods. Using the developed techniques, we studied the cascade emission process, where two photons are sequentially emitted from a single nano object. We elucidated that, by analysing the cascade emission process, one can determine the optical properties of single nano objects, such as absorption cross section and the ratio of radiative recombination rate of the two-photon emission process.

研究分野：量子光物性, 顕微分光

キーワード：ナノ発光材料 半導体ナノ粒子 コロイド量子ドット 強度相関 発光寿命 カスケード発光 光吸収断面積 スペクトル拡散

### 1. 研究開始当初の背景

大きさが数 nm のナノ発光材料は、発光の輝度・寿命・波長・効率、そしてこれらの特徴量の時間的な揺らぎなどの特性が、材料のサイズ・形状・組成・周辺環境に強く影響される。空間的に孤立したたったひとつの単一ナノ物質の発光を調べることにより、材料のモルフォロジー（材料のサイズ・異方的な形状）が光学特性に与える影響を明らかにすることができる。ナノ発光材料は、様々な光源・光デバイスに利用できるため、材料に応じた光学特性を明らかにすることは重要な課題である。

ナノ材料のもつ光学的性質を理解するためには、その物質の発光だけでなく、光吸収量を計測することが効果的である。単一ナノ物質を対象として、光吸収量の絶対値や吸収スペクトルを計測することにより、その物質のモルフォロジーを直接決定することも可能になると期待できる。しかし、一般的に使われてきた従来の顕微分光法を用いた場合、単一ナノ物質の発光特性を分析することは簡単である一方で、光吸収に関する情報を得ることは容易ではなかった。特に、ナノ物質と光の相互作用の大きさを反映する「光吸収断面積」の値を、ひとつひとつの単一ナノ物質で絶対計測することは、従来の発光計測法では困難であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、半導体ナノ粒子（コロイド量子ドット）などのナノ発光材料を対象として、単一ナノ物質の発光特性の分析と同時に、光吸収断面積の値を決定できる新たな計測手法を開発する。開発した手法を活用し、様々なナノ発光材料の性質を調べ、サイズ・形状・組成・周辺環境が発光特性・光吸収特性に与える影響を解明する。単一ナノ物質から2つの光子が連続的に放出される2光子カスケード発光過程や、発光波長が時間的に変動する現象など、ナノ発光材料に特有の量子物性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では、単一ナノ物質からの発光を効率よく分析するために、独自の顕微発光分光システムを構築した。独自のリモート制御技術を駆使して、多数の単一ナノ物質を対象とした計測を容易に実施できるようにした。分光分析には、発光の減衰曲線・強度相関・スペクトルの時間変化を計測する技術を用いた。強度相関は、2つの単一光子検出器と時間相関単一光子計数ボードを組み合わせた Hanbury Brown-Twiss 干渉計で計測した。検出された全ての光子の検出時刻を記録するタイムタグ計測法を用い、記録されたデータを独自に開発したプログラムで解析した。時間変化する発光の信号から、共通の発光強度や寿命をもつ特定の状態の信号だけを抽出する手法を活用した。従来の強度相関法を改

良し、単一のナノ物質から2つの光子が連続的に放出される2光子カスケード発光過程を精密に分析できる手法を開発した。

試料には、市販されている半導体ナノ粒子を用いた。発光波長の異なる複数種類の試料を対象として計測を行うことにより、ナノ粒子のサイズが発光特性に与える影響を調べた。

得られた実験データに隠れている特徴量を抽出できるようにするために、理論モデルを構築した。モデルには、ポアソン分布を考慮した多光子吸収プロセスや、2光子・1光子放出過程における非輻射再結合プロセスの影響を考慮した。また、ナノ粒子内外に存在するキャリアの間に働くクーロン相互作用や、ナノ粒子内部の電荷が量子閉じ込めシタルク効果によってエネルギーシフトすることにも考慮し、測定結果への影響を調べた。

### 4. 研究成果

CdSe/ZnS ナノ粒子を代表として、サイズや形状の異なるナノ発光材料を対象とした実験を行い、下記3つを代表とする研究成果を得ることができた。

#### (1) 2光子カスケード発光と光吸収の関係。

光励起された半導体ナノ粒子において、2つのフォトンが連続して放出される過程はカスケード発光と呼ばれる。カスケード発光は、単一のナノ粒子に2つの電子正孔対（励起子分子状態）が光励起された場合に生じる、特徴的な現象である。励起子分子の生成プロセスは、単一のナノ粒子の光吸収と密接に関係している。本研究では、単一ナノ粒子の光吸収量と励起子分子カスケード発光の間に成立する普遍的な関係式を導出し、その関係式を使って光吸収断面積を決定できることを実証した。

導出した関係式は、ナノ粒子の発光量子効率を含まない、普遍的なものになった。この関係式を用いて、発光の強度相関と減衰曲線のデータの両方を解析することにより、 $10^{-14}\text{cm}^2$  程度の単一ナノ粒子の光吸収断面積を決定することができた。励起密度を変えた場合でも、求まる吸収断面積の値が変化しないことを確認できた。発光波長の異なるナノ粒子に対して計測を行い、サイズに応じて吸収断面積の値が変化することを確認できた。開発した手法を用いて、ナノ粒子がイオン化した場合や、サイズの小さいナノ粒子の場合において、光吸収断面積を決定できることを実証した。サイズの異なるナノ材料に対して、光吸収断面積の絶対値を決定できることを明らかにした。

#### (2) カスケード発光の輻射レートの研究。

ナノ発光材料の性能は、その材料の発光寿命や量子効率で評価される。一般的には、1つの電子正孔対からなる励起子状態が評価

の対象となるが、励起子分子状態や、3つの電荷からなる荷電励起子状態も評価することで、より多くの情報が得られる。従来、2光子カスケード発光を構成する励起子分子と励起子の発光量子効率の比は、単一ドット発光の強度相関を低密度励起条件で計測することで決定されてきた。本研究では、発光の強度相関に加えて発光の減衰曲線を同時に計測し解析することによって、2光子カスケード発光の量子効率を高密度励起条件でも決定できることを解明した。また、この解析法を活用することにより、カスケード発光の輻射再結合レートの比を決定できることを明らかにした。

開発した解析法を用いて、高密度励起条件で生じるナノ粒子のイオン化が、2光子カスケード発光に与える影響を調べた。解析によって決定した2光子カスケード発光の量子効率の値と発光寿命を比較した。2光子カスケード発光の輻射再結合レートの比が、電子と正孔の数にほぼ比例することを明らかにした。

### (3) 単一ナノ粒子発光のスペクトル拡散。

単一の半導体ナノ粒子の発光は、時間的に変動する性質をもつ。発光強度が時間的に変化する現象は発光明滅と呼ばれ、発光の波長（あるいは寿命）が変動する現象はスペクトル拡散と呼ばれる。発光明滅やスペクトル拡散の特徴は、ナノ粒子内外に存在する電荷の動きに強く影響される。本研究では、高密度励起条件においてイオン化が生じる半導体ナノ粒子を対象として、スペクトル拡散の特徴を調べ、ナノ粒子内外の電荷の動きを研究した。

ナノ粒子内部の電界の揺らぎをガウス関数で近似したモデルを用いて実験結果を解析し、励起子と荷電励起子の分極率を調べた。励起子よりも低エネルギーに現れる荷電励起子の束縛エネルギーを定量的に決定できた。励起子の分極率よりも荷電励起子の分極率が小さくなることを示唆する結果を得た。また、サイズの異なるナノ粒子のスペクトル拡散の特徴を調べ、分極率の違いを反映した特徴が現れていることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① T. Ihara, Y. Takahashi, S. Noda, and Y. Kanemitsu, Enhanced radiative recombination rate for electron-hole droplets in a silicon photonic crystal nanocavity, *Phys. Rev. B* 96, 035303 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.035303
- ② H.-C. Wang, W. Wang, A.-C. Tang, H.-Y. Tsai, Z. Bao, T. Ihara, N. Yarita, H. Tahara, Y. Kanemitsu, S. Chen, and R.-S. Liu, High-Performance CsPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Br<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dots for Light-Emitting Diodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 13650-13654 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1002/anie.201706860
- ③ D. M. Tex, T. Ihara, T. Nakamura, M. Imaizumi, T. Ohshima, and Y. Kanemitsu, Evaluation of subcell power conversion efficiencies of radiation-damaged triple-junction solar cells using photoluminescence decays, *Prog Photovolt: Res Appl.* 25, 1005-1014 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1002/pip.2912
- ④ N. Hiroshige, T. Ihara, and Y. Kanemitsu, Simultaneously measured photoluminescence lifetime and quantum yield of two-photon cascade emission on single CdSe/ZnS nanocrystals, *Phys. Rev. B* 95, 245307 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.245307
- ⑤ N. Yarita, H. Tahara, T. Ihara, T. Kawawaki, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Dynamics of Charged Excitons and Biexcitons in CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals Revealed by Femtosecond Transient-Absorption and Single-Dot Luminescence Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1413-1418 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00326
- ⑥ N. Hiroshige, T. Ihara, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Coulomb-Enhanced Radiative Recombination of Biexcitons in Single Giant-Shell CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals, *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1961-1966 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.7b00547
- ⑦ T. Futagoishi, T. Aharen, T. Kato, A. Kato, T. Ihara, T. Tada, M. Murata, A. Wakamiya, H. Kageyama, Y. Kanemitsu, Y. Murata, A Stable, Soluble, and Crystalline Supramolecular System with a Triplet Ground State, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 4261-4265 (2017), 査読有.  
DOI: 10.1002/anie.201701212
- ⑧ D. Yamashita, T. Handa, T. Ihara, H. Tahara, A. Shimazaki, A. Wakamiya, and Y. Kanemitsu, Charge Injection at the Heterointerface in Perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Solar Cells Studied by Simultaneous Microscopic Photoluminescence and Photocurrent Imaging Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 3186-3191 (2016), 査読有.  
DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b01231

- ⑨ H. Ibuki, T. Ihara, and Y. Kanemitsu, Spectral Diffusion of Emissions of Excitons and Trions in Single CdSe/ZnS Nanocrystals: Charge Fluctuations in and around Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 120, 23772-23779 (2016), 査読有.  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06220
- ⑩ T. Ihara, Biexciton cascade emission reveals absolute absorption cross section of single semiconductor nanocrystals, *Phys. Rev. B* 93, 235442 (2016), 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235442

[学会発表] (計 20 件)

- ① 井原章之, 梶貴博, 山田俊樹, 大友明, 単一ドット発光の強度相関に対する 2 パルス励起子分子生成過程の影響, 日本物理学会, 東京理科大学, 2018. 3. 22.
- ② T. Ihara, T. Kaji, T. Yamada, and A. Otomo, Advanced time-resolving analysis of room-temperature cascade emission from single quantum dots, SPIE photonics west, The Moscone Center, San Francisco, California, 2018. 1. 31.
- ③ N. Yarita, H. Tahara, T. Ihara, T. Kawawaki, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Dynamics of Charged Excitons in Perovskite CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystals Revealed by Femtosecond Transient Absorption and Single Dot Spectroscopies, MRS Fall meeting, Boston, USA, 2017. 11. 31.
- ④ 鎗田直樹, 田原弘量, 井原章之, 川脇徳久, 佐藤良太, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦, ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子の荷電励起子・励起子分子ダイナミクス, 日本物理学会, 岩手大学, 2017. 9. 23.
- ⑤ 井原章之, 梶貴博, 山田俊樹, 大友明, タイムゲートを活用した単一ドット発光の強度相関解析, 応用物理学会, 福岡国際会議場, 2017. 9. 6.
- ⑥ N. Yarita, H. Tahara, T. Ihara, T. Kawawaki, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Multiexciton Recombination Dynamics in CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals Revealed by Femtosecond Transient Absorption and Single Dot Spectroscopies, CLEO/Europe-EQEC 2017, Munich, Germany, 2017. 6. 27.
- ⑦ 井原章之, 励起分光法を活用した単一低次元系の量子光物性の研究, 領域 5 若手奨励賞受賞講演, 物理学会, 大阪大学, 2017. 3. 18.
- ⑧ 井原章之, 広重直, タイムタグ計測を活用した単一ナノ粒子の 2 光子カスケード発光の研究, 応用物理学会, パシフィコ横浜, 2017. 3. 15.
- ⑨ 広重直, 井原章之, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦, 単一 CdSe/CdS ナノ粒子の励起子分子発光: クーロン相互作用による増強, 応用物理学会, パシフィコ横浜, 2017. 3. 15.
- ⑩ 鎗田直樹, 田原弘量, 井原章之, 川脇徳久, 佐藤良太, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦, CsPbBr<sub>3</sub> ペロブスカイトナノ粒子の高速光学応答: バイエキシトンとトリオン, 応用物理学会, パシフィコ横浜, 2017. 3. 14.
- ⑪ T. Ihara, Quantitative study on photoluminescence properties of single nanocrystals using advanced time-resolved measurement techniques, Workshop on solid-state chemistry for oxide and mixed-anion systems, Kyoto, Japan, 2016. 12. 6.
- ⑫ N. Yarita, H. Tahara, T. Ihara, T. Kawawaki, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Experimental Determination of Absorption Cross-Sections for Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals, MRS Fall meeting, Boston, USA, 2016. 11. 29.
- ⑬ N. Hiroshige, T. Ihara, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Enhancement of Biexciton Emission in Giant CdSe/CdS Nanocrystals Revealed by Single Dot Spectroscopy - Implications for Light-Emitting Device Efficiencies, MRS Fall meeting, Boston, USA, 2016. 11. 29.
- ⑭ T. Handa, D. Yamashita, T. Ihara, H. Tahara, A. Shimazaki, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, Carrier Injection at Interfaces and Recombination in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells Studied by Microscopic Photoluminescence and Photocurrent Imaging, PSCO-2016, Genova, Italy, 2016. 9. 26.
- ⑮ 井原章之, 広重直, 単一 CdSe/ZnS ナノ粒子の励起子分子カスケード発光分光: 寿命と量子効率の関係, 日本物理学会, 金沢大学, 2016. 9. 16.
- ⑯ 井原章之, 分光実験自動化ソフトウェアの開発と顕微発光計測への活用, 日本物理学会, 金沢大学, 2016. 9. 15.
- ⑰ 広重直, 井原章之, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦, 単一 CdSe/CdS ナノ粒子におけるカスケード発光分光: クーロン相互作用による励起子分子発光増大, 日本物理学会, 金沢大学, 2016. 9. 15.
- ⑱ 鎗田直樹, 田原弘量, 井原章之, 川脇徳久, 佐藤良太, 猿山雅亮, 寺西利治, 金光義彦, CsPbBr<sub>3</sub> ペロブスカイトナノ粒子の作製と光学特性, 応用物理学会, 朱

- 鷺メッセ, 2016. 9. 15.
- ⑱ 井原章之, 佐藤良太, 寺西利治, 金光義彦, 発光励起分光法による単一CdSe/CdS dot-in-rodの光吸収の研究, 日本物理学会, 金沢大学, 2016. 9. 14.
- ⑳ T. Ihara and Y. Kanemitsu, Quantitative Determination of Absorption Cross Section of Single Colloidal Quantum Dots Using a Hanbury-Brown Twiss Interferometer, The 9th International Conference on Quantum Dots (QD2016), Jeju, Korea, 2016. 5. 24.

[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]

ホームページ等

<http://www.physics.sakura.ne.jp/ihara/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井原 章之 (IHARA, Toshiyuki)

国立研究開発法人 情報通信研究機構・未来ICT研究所フロンティア創造総合研究室・研究員

研究者番号：10619860

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

### (4) 研究協力者