

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19031

研究課題名（和文）太陽光で駆動する革新的光増幅システムの創製

研究課題名（英文）Development of innovative solar-driven optical amplification systems

研究代表者

石井 あゆみ（Ishii, Ayumi）

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：70406833

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、光吸収能の非常に高いペロブスカイト系化合物や有機分子などの色素と複数の発光準位を持つ希土類イオンを融合し、それらの中で生じる励起エネルギー移動を利用することで、太陽光よりも微弱な光による希土類イオンの反転分布状態の形成と光増幅を実現する革新的な手法を提案したものである。特に、色素の一光子吸収により希土類イオンの二光子分の励起状態を形成するquantum-cutting機構や近赤外光を多段階エネルギー移動により可視光に変換するアップコンバージョン（UC）における高効率エネルギー移動を利用した希土類イオンの反転分布状態の形成と光増幅の実現に向け検討をおこなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoTやビッグデータ等によるポストコロナ時代に向けたデータ量の急速な拡大に伴い、光通信における大容量・高速化を低消費電力でサステナブルに実現するための技術開発が必要とされている。本研究は、エネルギー密度の低い太陽光を励起光源とし、極めて高いエネルギー密度の光として増幅する革新的な提案である。太陽光程度の微弱光源での光増幅が可能となれば、これまでの長距離光通信やレーザー開発において、革新的な技術となりうる。エネルギー問題が深刻化している日本のみならず、世界各国や航空宇宙開発への波及効果は大きく、将来の科学技術の体系を変革させるとともに、その発展に大きく貢献するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we proposed an innovative method for the formation of inverted distribution states and optical amplification in lanthanide ions by sunlight irradiation. The hybrid structure with dyes such as perovskite compounds and organic molecules with high optical absorption properties can enhance the formation of multiple excitation states in lanthanide ions through the excitation energy transfer from dyes to lanthanide ions. Here, we show highly efficient optical amplification in lanthanide ions by using the quantum-cutting energy transfer mechanism, which can convert one photon absorption of dyes to two photon emission of lanthanide ions, and the up-conversion process, which can convert near-infrared light to visible light energy.

研究分野：光機能材料・デバイス

キーワード：光増幅 希土類 ペロブスカイト 太陽光 レーザ発振

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光ファイバ通信は伝送距離が長くなると、ファイバ自体や分岐によりエネルギー損失が生じ光信号が弱くなるため、光の増幅が必要となる。一般に光増幅には、 Ln^{3+} を光ファイバのコアであるシリカ等に添加し増幅媒体とした光ファイバ増幅器が用いられている。光励起により Ln^{3+} の 4f 準位の励起状態密度が増大すると、エネルギー準位間に反転分布が形成され、誘導放出により光が増幅される。たとえば、エルビウムイオン (Er^{3+}) は、 $^4\text{I}_{13/2}$ 準位と $^4\text{I}_{15/2}$ 準位間の誘導放出により 1.55 μm の光を増幅する。1.55 μm は光ファイバの最低損失波長域と一致していることから、Er 添加光ファイバ増幅器 (EDFA) は現在の大容量光通信において非常に重要な役割を担っている。通常、 Er^{3+} の反転分布状態の形成には、0.98 μm あるいは 1.48 μm の波長の強い励起光源 (半導体レーザー、パワー密度: $10^7\sim 10^8\text{ mW/cm}^2$ 程度) が必要である。各種の光通信波長帯を増幅するため、プラセオジウム (Pr^{3+})、ネオジウム (Nd^{3+})、ツリウム (Tm^{3+})、イッテルビウム (Yb^{3+}) イオンなども利用されているが、これらも Er^{3+} と同様に、反転分布形成には半導体レーザーを用いた光励起が必要となる。反転分布形成に強い励起光源が必要とされる理由は、 Ln^{3+} の電子遷移の遷移確率が低く (ラポルテ禁制遷移) その光吸収強度が非常に弱いためである (一般的な色素の $1/10^5$ 以下)。 Ln^{3+} を用いたレーザー発振における光増幅も同様に、励起光源にはレーザーが必須である。

2. 研究の目的

本研究は、光ファイバ通信やレーザー発振時に不可欠な光増幅を、レーザーのようなハイパワー励起ではなく、太陽光励起により実現する革新的な光増幅システムの創出を目指したものである。具体的には、色素 (ドナー) からの高効率エネルギー移動を利用し、微弱な光で希土類イオンの反転分布形成を促す新しい光増幅手法の確立を目指し研究をおこなった。

希土類イオンの反転分布形成を太陽光のような微弱な励起光源 (100 mW/cm^2 以下、レーザーパワーの $1/10^5$) で促すことが可能となれば、簡便かつ環境負荷の少ない光増幅での長距離光通信やレーザー発振が実現できる。本研究では、光吸収能の非常に高いペロブスカイト系化合物や有機分子などの色素 (エネルギードナー) と Ln^{3+} (エネルギーアクセプター) を融合し、それらで生じる励起エネルギー移動を利用することで、太陽光よりも微弱な光による Ln^{3+} の反転分布状態の形成と光増幅を実現する革新的な手法の確立を目指し研究をおこなった。これらの色素は、 Ln^{3+} と比較すると、光吸収率が 10^5 倍程度大きい。すなわち、色素 - Ln^{3+} 間のエネルギー移動効率が 100% であれば、レーザーの $1/10^5$ 程度の光強度の太陽光でも Ln^{3+} が反転分布状態を形成することが可能となる。さらに本研究では、一光子を吸収した色素のエネルギーで二光子分の励起状態を形成する quantum-cutting 機構 (QC、励起状態形成の理論限界効率 200%) や近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョン (UC) を適用し、さらなる光増幅の実現に向け検討をおこなった。

3. 研究の方法

1) ペロブスカイト結晶をエネルギードナーとした quantum-cutting による光増幅

Ln^{3+} のエネルギードナーとして、高い光吸収能を持つハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物 (以下、PB) を用いる。PB は、太陽電池の光受光層として近年高い注目を集めており、大気下・塗布プロセスで高い質の結晶や薄膜を容易に得ることができる。石井らは、PB 結晶薄膜の一部を希土類イオンに置換する手法を見出し、特異的な光電変換挙動や

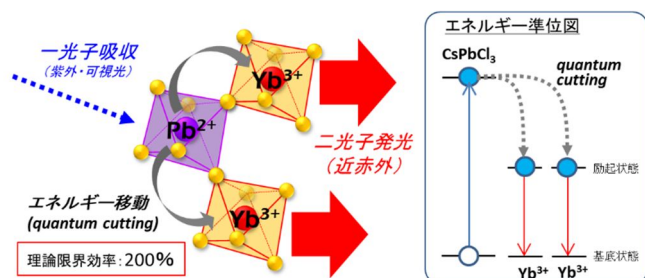


図 1 Yb^{3+} を置換したペロブスカイト結晶の一光子吸収二光子発光過程

発光特性について報告している。例えば、 CsPbCl_3 (PB) と Yb^{3+} を用いた系では、quantum-cutting により 100% 以上の効率 (理論限界 200%) で Yb^{3+} の励起状態が形成されることを明らかにした (*Adv. Sci.* 2020, 図 1)。350~450 nm での微弱な光励起 (10 mW/cm^2 以下) により 1000 nm 付近に高輝度な近赤外光が観測され、その発光量子収率は 60% を超える。さらに、層状結晶の層間に Yb^{3+} や Er^{3+} を配列させることで、100% を超える内部量子収率も得られている。 Ln^{3+} 間のエネルギー移動により、発光波長の制御も可能であることから (*J. Chem. Phys.* 2020) 各種の光通信波長帯を増幅することができる。本研究では、PB の強い光吸収と PB- Ln^{3+} 間で生じる quantum-cutting 機構を融合することで、太陽光下で希土類イオンの励起状態および反転分布状態の超高効率形成を可能とする薄膜および結晶材料の構築を行った。PB の基本構造は、熱安定性の高い ABX_3 ($\text{A} = \text{Cs}^+$; $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$; $\text{X} = \text{Cl}^-$ or Br^-) とし、その格子内あるいは層間に Ln^{3+} (Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) を配列させ、quantum-cutting による所望の波長での光増幅を試みた。

2) 希土類 UC による光増幅

UC による光増幅を実現するため、希土類系ナノ粒子の光吸収と発光効率の向上を目指し検討を行った。ナノ粒子の光吸収係数を増大させるため、励起レーザー光 (940 nm) を効率よく吸収する色素や金属イオン (Yb^{3+}) を界面に高密度に固定化したシェル構造を作製した。940 nm に高い吸収を示す色素として、インドシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ジチオレン錯体などを用いた。界面を化学的に制御したコアシェル構造を構築することで、色素-希土類イオン、希土類-希土類イオン間のエネルギー移動効率の飛躍的な向上が見込まれ、吸収した近赤外光を効率よく可視光に変換することが可能となる。また、UC 発光効率向上を促すもう一つの手法として、発光種 (Er^{3+} , Tm^{3+} , など) の高濃度化および媒体の低振動化をおこなった。

3) 構造解析と太陽光励起による光増幅効率の評価

1) および 2) で作製した結晶薄膜や粉体についての構造は、電子顕微鏡観察 (SEM, TEM), XRD, AFM, XPS, ラマン・赤外分光などにより決定した。QC 薄膜および UC ナノ材料を分散した散乱の少ない薄膜を作製し、半導体レーザー (数 100mW) による励起で自然放射増幅光 (ASE) の評価をおこなった。また、共振器と組み合わせることでレーザー発振の可能性を検証した。

4. 研究成果

1) Ln^{3+} をドープしたペロブスカイト結晶の作製と評価

薄膜やナノ粒子内で生じる PB - Ln^{3+} 間でのエネルギー移動 (quantum-cutting) は、欠陥構造や置換位置が不明瞭であることから、そのメカニズムについては未解明な点が多い。本研究では、量子切断型エネルギー移動を構造的視点から明らかにするとともに、光増幅の可能性を検証するべく、単結晶化による精密な構造決定を試みた。

Yb^{3+} を含む PB (CsPbCl_3) 単結晶は溶媒蒸発法により作製した ($\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$)。蛍光 X 線分析の結果から、結晶内に Yb^{3+} が導入されたことが確認された。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶の XRD 測定の結果を図 2 に示す。 CsPbCl_3 の単結晶と同様に、立方晶のペロブスカイト構造に由来する回折ピークが確認された。各結晶面に帰属される回折強度は、110 および 200 面において 110 面よりも強く観測されたことから、 Yb^{3+} は Cl^- を介し Pb^{2+} と隣り合う位置に置換されたと考えられる。

$\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶は、 CsPbCl_3 のバンド間遷移に対応する 400 nm での光励起により、 Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 遷移に帰属される近赤外発光を 984 nm に示す。984 nm でモニターした励起スペクトルは CsPbCl_3 の吸収スペクトルと一致したことから、 Yb^{3+} の近赤外発光は、結晶格子内において形成した CsPbCl_3 の励起準位から Pb^{2+} 位置に存在する Yb^{3+} へのエネルギー移動により生じたものと考えられる。一方、その近赤外発光強度は $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 薄膜よりも著しく弱い。 Yb^{3+} 導入による構造変化は、単結晶形成時において薄膜形成時よりも大きいことから、エネルギードナーである CsPbCl_3 の励起子形成が阻害されたものと考えられる。一方、薄膜においては、紫外光励起により近赤外領域に Yb^{3+} 由来の強い発光が観測された。その発光量子効率率は 130% を超える。量子効率の励起光強度依存性も観測されたことから、光増幅の可能性が示唆された。

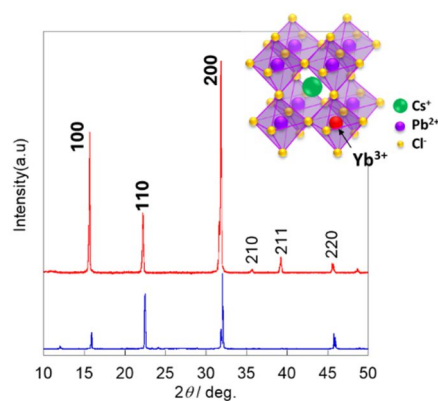


図 2 CsPbCl_3 (青) および $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ (赤) 単結晶の XRD パターン

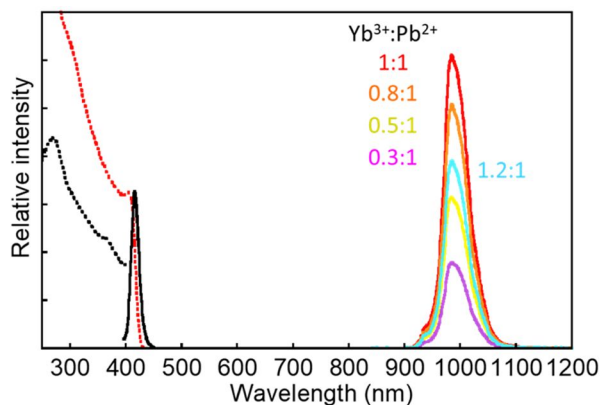


図 3 CsPbCl_3 (黒) および $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ (カラー) 薄膜の発光スペクトル (300 nm 励起)

2) 高光吸収・高効率 UC ナノ粒子の開発と薄膜化

UC によるレーザー発振を実現するため、希土類系ナノ粒子の光吸収と発光効率の向上を目指し、結晶構造や粒子径、組成の最適化をおこなった。 NaYF_4 をホストとした Yb^{3+} および Er^{3+} を含むナノ粒子について、添加する Na 塩の濃度や反応時間、真空度を調整し、結晶構造やサイズを制御した結果、立方晶系の α 相よりも六方晶系の β 相において、金属周辺の対称性の低下により発光効率が 100 倍以上向上することが明らかとなった。さらに、 β 相 (六方晶系) をナノからサブミクロンサイズまでサイズ選択的に合成する手法を確立し、超高輝度な緑色 UC 発光を促すことに成功した (発光量子収率: $> 2\%$ (100nm 粒子), $> 5\%$ (800nm 粒子))。サブミクロン化により、

光吸収率は従来比で 10 倍以上に向上した。また、緑色 UC 発光の粒子に Mn^{2+} あるいは Tm^{3+} 加えることで、エネルギー緩和経路を制御し、高輝度な赤色発光を促すことに成功した。合成した UC ナノ粒子を樹脂へ均一に分散させるため、溶媒や分散方法の検討を行った。アニオン置換(オレイン酸、 BF_4^-)により粒子表面の極性を調整することで、アクリルポリマーを含む有機溶媒への分散性が飛躍的に向上し、高濃度分散(~ 1 wt%)にも成功した。高分散溶液を用いることで、高輝度な UC 発光を示す均一かつ透明な薄膜(可視光透過率 90% 以上、低光散乱) が得られた。

3) 薄膜化の検討と ASE 特性の評価

1) および 2) で得られた $CsPbCl_3:Yb^{3+}$ 薄膜および UC 樹脂分散膜に対して、ASE 特性の評価を行った。UC 樹脂分散膜に対し 980 nm のレーザーで励起を行ったところ、照射パワー増大に伴い 556.5 nm の発光が相対的に増大した。共振器を作製した基板上では更に顕著となっていることから、ASE の発現が示唆される結果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Ishii, T. Miyasaka	4. 巻 4
2. 論文標題 Up-converting near-infrared light detection in lead halide perovskite with core/shell lanthanide nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Adv. Photon. Res.	6. 最初と最後の頁 2200222
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adpr.202200222	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 7件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Ishii
2. 発表標題 Lanthanide-Sensitized Optoelectronic Functions of Lead Halide Perovskites
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 有機-無機ハイブリッド材料が生み出す新奇光機能
3. 学会等名 セラミックス協会第35回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 希土類-ペロブスカイトハイブリッド薄膜の量子切断型近赤外発光
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 曽根 涼平、石井 あゆみ
2. 発表標題 キラル分子を導入したハイブリッド型ペロブスカイト単結晶の光および電気化学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 深澤 敦、石井あゆみ
2. 発表標題 有機キラル分子によるペロブスカイト結晶薄膜のらせん配列制御と光物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 溝口 隆介、太田 充紀、石井 あゆみ
2. 発表標題 アップコンバージョン発光の高効率化に向けたハイブリッド型希土類ナノ粒子の結晶構造制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 見えない光を見える光に：有機-無機ハイブリッド材料によるアプローチ
3. 学会等名 第43回光化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 溝口隆介, 小松崎涼太, 木下雄介, 石井あゆみ
2. 発表標題 Er 系ハイブリッド型アップコンバージョンナノ粒子の発光色制御
3. 学会等名 第34回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ayumi ISHII
2. 発表標題 Light- and Spin-induced Photofunctional Hybrid Materials
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンナノ粒子の開発
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第13回 CSJ化学フェスタ2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 太陽光広帯域利用に向けたアプローチ: 近赤外光を可視光に変換するアップコンバージョンナノ粒子の開発
3. 学会等名 応用電子物性分科会 研究例会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石井あゆみ
2. 発表標題 高効率・広帯域な光エネルギー変換を可能とする有機無機ハイブリッド材料の創製
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会 (2024)アジア国際シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織			
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)		備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関