

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360030

研究課題名(和文)半導体量子ドット-フォトポリマーコンポジットによる非線形フォトニック材料の創成

研究課題名(英文)Development of nonlinear photonic materials by using semiconductor quantum dot-photopolymer composites

研究代表者

富田 康生 (Tomita, Yasuo)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・教授

研究者番号：50242342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：光重合性半導体CdSe量子ドット-フォトポリマーコンポジット(QDPC)による3次および高次非線形光学効果の増大化の実現とホログラフィック光重合による非線形フォトニック格子構造形成とその非線形光学効果の実証を目的として、CdSe量子ドットを7vol.%まで高濃度分散したQDPCの実現に成功した。また、一様露光QDPCフィルムにおいて増強された3次と5次の非線形屈折と過飽和吸収特性を観測するとともに、縮退多光波混合による高次自己回折効果と形成されたBragg格子からの非線形Bragg回折も実現した。さらにホログラフィック光重合に伴うQDPC中の相転移ダイナミクスについての理論的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：We have investigated enhanced third- and high-order optical nonlinearities in photopolymerizable semiconductor CdSe quantum dot-photopolymer composites (QDPCs) as well as the nonlinear optical effects in QDPCs with the holographically formed photonic lattice structure. We have showed that CdSe quantum dots can be uniformly dispersed as high as 7 vol.% in photopolymer. We have measured the increase of third- and fifth-order nonlinear refraction and saturable absorption in uniformly cured QDPC films. We have also observed high-order self-diffraction phenomena in a degenerate multi-wave mixing configuration and achieved nonlinear Bragg diffraction from a holographically formed Bragg grating in a QDPC film. In addition, we have performed a theoretical analysis of the phase transition dynamics in QDPCs under holographic exposure, by which the dynamics of Bragg grating formation have been clarified quantitatively.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：量子ドット ナノ材料 フォトポリマー 非線形光学

1. 研究開始当初の背景

液晶や高分子さらには生体などのソフトマターと呼ばれる物質群が示す豊穡な物理現象は、70年代からde Gennesらにより研究が始められて以来、30年以上たった現在ではソフトマター物理学という統計力学、凝縮系物理学、物理化学に密接に関連した新しい学問分野として発展してきている。ソフトマターは、大きな内部自由度やサイズに起因するエントロピー効果と相互作用エネルギー効果の平衡によって時空間の多様なスケールで秩序構造を形成する。例えば、液晶と高分子の複合物(ナノコンポジット)からなるソフトマターでは、液晶に分散されたモノマー(フォトポリマー)の光重合とともに液晶が凝集した液滴が重合ポリマー中に分散された2相状態に相分離する。その秩序構造形成過程については統計力学における相転移ダイナミクスやパターン形成の観点から理論的・実験的な研究が多くなされており、高分子分散液晶(PDLC)としてディスプレイにも応用されている。一方、近年のナノテクノロジーの目覚ましい進展に伴い、ナノメートルサイズの微粒子(ナノ微粒子)が有する大きな面体積比や表面修飾分子による機能化を利用した応用が数多く提案されている。特に、半導体量子ドット(半導体ナノ結晶)は量子サイズ効果による特異なバンド構造に起因したバルク状態では得られない優れた電子・光学特性を有しており、量子ドットレーザー、太陽電池、生体蛍光マーカー、超高速光スイッチング素子などへの応用が報告されている。この半導体量子ドットの作成には電子ビームリソグラフィ、Stranski-Krastanow 遷移を利用した自己成長法、コロイド合成法などがある。通常、このように生成された半導体量子ドットは基板上の限られた領域に高々数10nmの厚みで積層あるいは100nm程度の厚みの母材中に低濃度で分散され用いられているに過ぎない。

もし、光の波長より十分厚い光硬化性ホスト高分子膜中に半導体量子ドットを高濃度に一様分散した半導体量子ドット-フォトポリマーナノコンポジット(QDPC)を用いて、ホログラフィック露光によるフォトポリマーの光重合でのソフトマター秩序構造形成過程を利用して多次元空間中で半導体量子ドット分布の一括アセンブルが可能になると、高屈折率性、量子サイズ効果により増強された光非線形性、波長可変な発光特性などの半導体量子ドットの特徴とそのホスト高分子中での多次元屈折率周期構造(フォトニック結晶構造)によるフォトニックバンド特性/光非線形性/発光特性を利用したこれまでにない新規光機能素子を提供する非線形フォトニックナノコンポジットの実現が期待される。

これまでに研究代表者は無機酸化物ナノ微粒子(TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2)をフォトポリマー中に分散したナノ微粒子-フォトポリマーナノコンポジット(NPC)を提案し、ナノ微粒子の空間的分布をホログラフィック露光で一括アセンブルする手法(ホログラフィックナノ微粒子アセンブリング)により記録された体積ホログラムが従来の有機フォトポリマーでは得られない高い屈折率変調・高記録感度・低重合収縮の諸特性が同時に得られ、ホログラフィック光メモリー用の記録メディアとして大変優れていることを実証している。

本研究は以上述べた研究代表者の実績に基づく斬新な着想に基づき、光重合性半導体QDPCの実現を実現するとともに、それを用いた非線形フォトニック材料の創成を目指すものである。

2. 研究の目的

(1) イオン液体モノマーへの半導体CdSe量子ドットの高濃度分散の実現

水中コロイド合成法により緑波長から近赤外波長域で透明で非線形電気感受率も大きい粒径数nmの半導体CdSe量子ドット(CdSe QD)を作成するとともに、モノマーへの分散で従来用いられているトリオクチルホスフィン酸化物(TOPO)の高濃度添加による光重合阻害を克服するために、光重合性イオン液体モノマーを共重合用多官能モノマーと共にフォトポリマーホストとして用いて半導体CdSe QDの高濃度(> 1vol.%)分散を実現する。

(2) 非線形光学効果の精密測定と光非線形性機構の解明

半導体CdSe QDを高濃度分散したQDPCの非線形光学効果(3次と高次光非線形性)について、Zスキャン法と縮退多光波混合法により測定して、半導体CdSe QDの量子サイズ効果とナノコンポジット構造による局所電場効果の2つの相乗効果による光非線形性増強および縦続光非線形性の発現について究明する。

(3) 非線形フォトニック格子構造の形成とその非線形光学効果の解明

ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングによる光重合性QDPC中の半導体CdSe QDの一括アセンブルを実現し、形成された非線形フォトニック格子構造の非線形光学効果を明らかにする。

(4) ナノ微粒子-高分子ソフトマター系の相転移ダイナミクスと秩序形成過程の理論解析

時間依存Ginzburg-Landau方程式とFlory-Huggins理論を用いて、光重合性QDPC中における光重合に伴う相転移ダイナミクスと秩序形成過程について理論解析を行う。特に、ホログラフィックナノ微粒子アセンブリングにより形成されるナノ微粒子と重合ポリマーの光重合秩序形成過程について究明して、光重合

性QDPC中におけるフォトニック格子構造形成の機構を解明する。

3. 研究の方法

(1) 水中コロイド合成法によりチオール表面処理を施した半導体CdSe QDコロイド水溶液を図1に示すスキームにより合成し、半導体CdSe QDの平均粒径を光吸収スペクトルでの第一エキシトン共鳴波長により評価する。

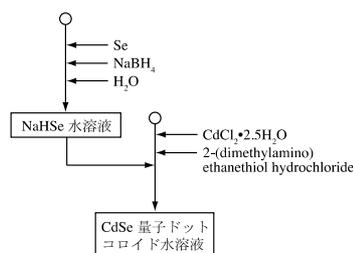


図1 合成スキーム。

さらに、合成した半導体CdSe QDコロイド水溶液の蛍光スペクトルにより発光中心波長と蛍光スペクトル幅を測定して、表面処理状態について評価する。(研究代表者と大学院生が担当)

(2) 合成した半導体CdSe QDコロイド水溶液をイオン液体モノマーへ高濃度で一様分散する。そのための方法として、イオン液体モノマーと半導体CdSe QDコロイド水溶液が相分離して混入された状態で攪拌して静電力により半導体CdSe QDを高濃度一様分散する方法(静電法)と半導体CdSe QDコロイド水溶液から半導体CdSe QDを粉末化した後にイオン液体モノマーへ高濃度一様分散する方法(粉末法)の二種類の分散方法について検討する。(研究代表者と大学院生が担当)

(3) イオン液体モノマーへ半導体CdSe QDを高濃度一様分散した混合溶液に共重合により架橋化を行うための多官能アクリルモノマーを分散する。さらに、緑色光(532 nm)で光感度を得るための光重合開始剤をさらに添加した混合溶液により光重合性QDPCフィルム試料を作成する。さらに、緑色LEDで一様露光したQDPCフィルム試料の蛍光スペクトル測定から試料中の半導体CdSe QDの表面状態を評価する。(研究代表者と大学院生が担当)

(4) 緑色波長(532 nm)のピコ秒パルスレーザーを用いたZスキャン法と縮退多光波混合法(図2参照)により一様露光したQDPCフィ

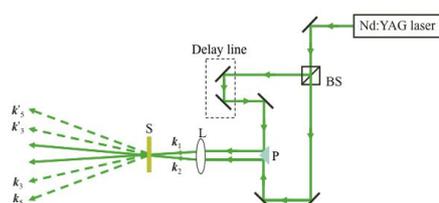


図2 縮退多光波混合。Sは一様露光QDPCフィルム試料。

ルム試料の非線形光学効果(特に、3次および高次光非線形性)について精密測定を行う。

(研究代表者と大学院生が担当)

(5) 緑色波長(532 nm)の連続光発振レーザー光を用いた二光束干渉露光により光重合性QDPCフィルム試料中に透過型平面波体積フォトニック格子を記録して、そのホログラフィック記録特性と非線形Bragg回折特性について詳細に評価する。(研究代表者と大学院生が担当)

(6) 時間依存 Ginzburg-Landau 方程式とFlory-Huggins 理論に基づく多成分ナノコンポジットフォトポリマー系の光重合に伴う相転移ダイナミクスと秩序形成過程について、各成分濃度に対する時空間偏微分連立方程式を導出するとともに、マルチコアワークステーションを用いた数値シミュレーションを実施する。(研究代表者と大学院生が担当)

4. 研究成果

(1) 図3に種々の半導体CdSe QD分散濃度の半導体CdSe QDコロイド水溶液についての光吸収スペクトルを示す。量子閉じ込め効果に

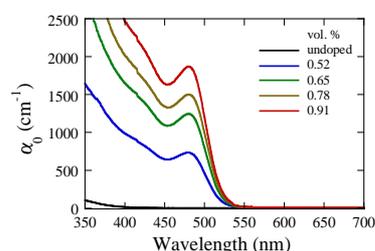


図3 光吸収スペクトル。

よる第一エキシトン共鳴遷移が波長480nmで観測され、これから半導体CdSe QDの平均粒径が2nmであることがわかった。図4に静電法により作成した一様露光QDPCフィルム試料(0.91 vol.%)の外観、図5にその光吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ示す。第一エ



図4 一様露光QDPCフィルム試料の外観。

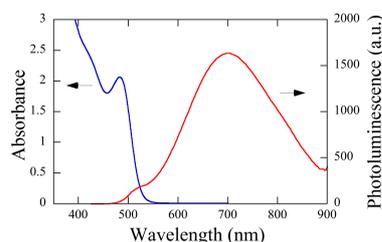


図5 一様露光したQDPCフィルム試料の光吸収スペクトルと蛍光スペクトル。

キシトン共鳴遷移波長は図3の結果と同様であり、蛍光スペクトルピークは510nm付近と700 nm付近に2つ観測された。510 nm付近の蛍光ピークは半導体CdSe QDの最低準位間の遷移からの発光、700 nm付近の蛍光ピークは表面欠陥準位から生じた広い発光と考えられる。表面欠陥準位からの発光ピークが強いことから、チオール表面処理では表面欠陥準位の存在が無視出来ないことがわかった。今後は表面処理状態の改善が必要であることが課題として残された。また、静電法および粉末法により最大7vol.% (23wt.%)の良好な光重合性QDPCフィルム試料の作成が可能であることがわかった。

(2) 図6にZスキュン法の測定から得られた一様露光QDPCフィルム試料(CdSe QD 0.91 vol.%)の3次と5次の非線形屈折数 n_2 と n_4 の入射光強度 I_0 依存性をそれぞれ示す。この結果から、 n_2 と n_4 は I_0 にほぼ依存せず平均値はそれぞれ $n_2 = -4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{GW}$, $n_4 = +1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^4/\text{GW}^2$ であり、過去に報告されているバルクCdSeにおける波長1064nmでの n_2 の値($-1.45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$)よりも1桁以上大きいことがわかった。また、半導体CdSe QDを0.91 vol.%分散した一様露光QDPCフィルム試料では5次の非線形光学効果も観測されることもわかった。また、Zスキュン法の測定から一様露光QDPCフィルム試料は過飽和吸収特性を持つこともわかった。

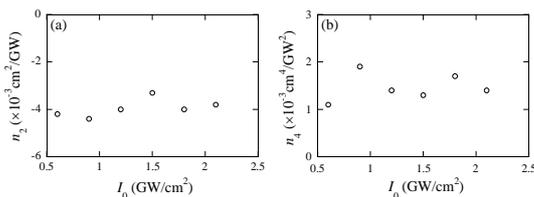


図6 n_2 と n_4 の入射光強度 I_0 依存性。

(3) 観測された3次と5次の光非線形性の成因を明らかにするために、それらのCdSe QD分散濃度依存性を測定した。その結果を図7に示す。CdSe QD分散濃度の増加とともに、 n_2 と n_4 の絶対値は増加することがわかった。図中の実線は、Maxwell-Garnett型のナノコンポジットにおける n_2 と n_4 のCdSe QD分散濃度依存性に対する計算値であり、CdSe QDの体積分率 f に対して $n_2 = Af$ および $n_4 = Bf + Cf^2$ で与えられる(C は3次の光非線形性により生じる微視的/巨視的縦続5次光非線形性の効果)。実

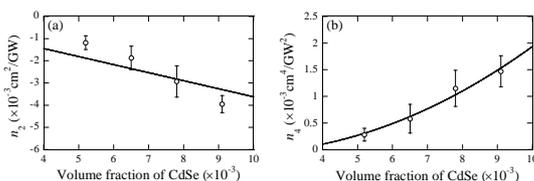


図7 n_2 と n_4 のCdSe QD分散濃度依存性。

験値とのフィッティングから、(a) n_2 の大きさは概ねCdSe QD分散濃度に比例している、(b) n_4 は $C/B=0.3$ であることからintrinsicな5次光非線形性の寄与が微視的/巨視的縦続光非線形性の寄与よりは支配的であるが後者は無視出来ない、ことがわかった。今後はより高いCdSe QD分散濃度における微視的/巨視的縦続光非線形性の寄与について究明する必要がある。

(4) 図8に縮退多光波混合により50 μm 厚の一様露光QDPCフィルム試料(CdSe QD 0.91 vol.%)からの透過光ビームで観測された3次と5次の自己回折パターンを示す。ここで、実験に用いた入射する二光束(図2参照)により生成される過渡的非線形格子の格子間隔はRaman-Nath回折領域条件を満足するために40 μm に設定している。格子間隔1 μm 厚の場合にはBragg回折領域になるため、中央2つの透過ビームのみが現れることも確認された。



図8 縮退多光波混合による自己回折ビームパターン。

(5) 透過型平面波体積フォトニック格子を記録したQDPCフィルム試料(CdSe QD濃度1.37vol.%)の外観を図9に示す。均一なBragg格子が形成されていることがわかる。図10に光重合性QDPCフィルム試料中に形成される屈折率変調の立ち上がり記録動特性と記録後の回折効率のBragg角離調依存性(挿入図)を示す。得られた Δn の飽和値は0.012で無機ナノ微粒子分散NPCと同様である。CdSe QD分散

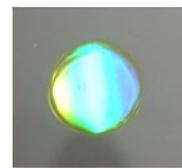


図9 体積フォトニック格子を記録したQDPCフィルム試料の外観。

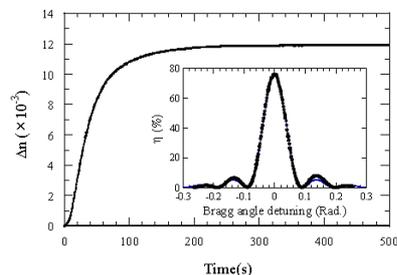


図10 屈折率変調 Δn の立ち上がり動特性。記録光強度100mW/cm²、格子間隔1 μm 、有効膜厚15 μm 。挿入図は回折効率 η のBragg角離調依存性(実線はKogelnik理論式による最小自乗フィッティング曲線)。

濃度(1.37vol.%)が無機ナノ微粒子の分散濃度(~30vol.%)よりも1桁低いことを考慮するとQDPCフィルム試料中に非常に高い Δn が形成出来ることがわかった。この理由は半導体CdSe QDの屈折率(=2.32)がポリマーの屈折率(=1.51)よりも十分高いことによるものと考えられる。また、Bragg角離調依存性がKogelnik理論式で良くフィッティング出来ていることから、フィルム膜厚方向に均一なBragg格子が記録されていることも確認出来た。

この透過型平面波体積フォトニックBragg格子を用いて非線形Bragg回折測定を行った結果を図11に示す。横軸は入射光パルス強度 I_{in} 、縦軸は回折効率 η である。 η は I_{in} の増加とともに減少することがわかる。この理由は、図7に示したようにQDPCフィルム試料の非線形屈折で支配的となる3次の非線形屈折定数 n_2 が負であるために、 I_{in} の増加とともに Δn が減少するためである。

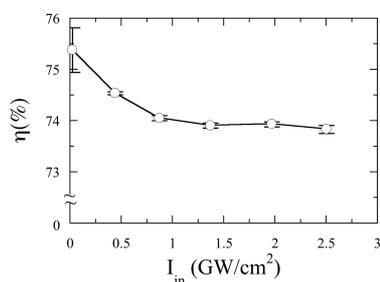


図11 回折効率 η の入射光強度 I_{in} 依存性。

(6) 図12に時間依存Ginzburg-Landau方程式とFlory-Huggins理論に基づく多成分ナノコンポジットフォトポリマー系の光重合秩序形成過程についての数値計算結果の一例(定常状態での微粒子濃度分布)を示す。微粒子濃度は光干渉縞強度の低い場所で高くなるとともに、液滴状態で分布することがわかった。ただし、この計算において微粒子のサイズエントロピー効果は考慮していないため、それを考慮した定式化については今後の課題となった。

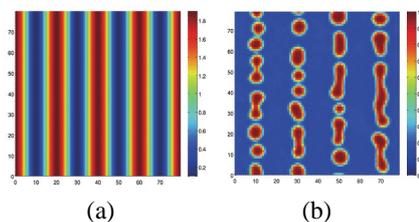


図12 (a)光干渉縞強度分布(格子間隔 $1\mu\text{m}$)、(b)微粒子濃度分布。計算では微粒子濃度30vol.%とした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

(1) Xiangming Liu and Yasuo Tomita, "Closed-aperture Z-scan analysis for nonlinear media with saturable absorption and simultaneous

third- and fifth-order nonlinear refraction," Physics Research International **2012**, 1-9 (2012), Article ID 161572.

査読有

DOI: 10.1155/2012/161572

(2) Yasuo Tomita, Xiangming Liu, and Yusuke Adachi, "Gaussian beam Z-scan analysis for nonlinear optical materials possessing simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction with saturable absorption: an application to semiconductor CdSe quantum dot-polymer nanocomposites," Proc. SPIE **8550**, 85503G-1-11, (2012).

査読有

DOI: 10.1117/12.979824

(3) Xiangming Liu, Yusuke Adachi, Yasuo Tomita, Juro Oshima, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai, "High-order nonlinear optical response of a polymer nanocomposite film incorporating semiconductor CdSe quantum dots," Optics Express **20**, 13457-13469 (2012). 査読有

DOI: 10.1364/OE.20.013457

(4) Yoshiaki Fukuda and Yasuo Tomita, "Computer simulation of Bragg grating formation in holographic polymer-dispersed liquid crystals based on the density functional theory," Proc. SPIE **8429**, 842919-1-15 (2012).

査読有

DOI: 10.1117/12.922309

〔学会発表〕(計15件)

(1) Yasuo Tomita, "Photopolymerizable nanocomposite materials and their applications," **invited talk**, The 11th International Conference "Correlation Optics," September 19 (September 18 - 21), 2013, Chernivtsi, Ukraine, Session3, 3-32 (2013).

(2) Yasuo Tomita, "Photopolymerizable nanocomposite materials for photonic applications," **invited talk**, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2013, June 26 (June 24 - 28), 2013, Jeju, South Korea, 448-4449 (2013).

(3) Y. Adachi, R. Yamagami, Y. Tomita, T. Nakashima, and T. Kawai, "Effects of surface/deep traps on third- and high-order optical nonlinearities in photopolymerizable semiconductor CdSe quantum dot-polymer nanocomposites," Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and International Quantum Electronics Conference 2013

(CLEO/Europe-IQEC 2013), May 13 (May 12-16), 2013, Munich, Germany, CE2.5 (2012).

(4) 富田康生, 「光重合性ナノ微粒子 ポリマーコンポジット」、招待講演、日本光学会平成25年 第1回ホログラフィック・ディスプレイ研究会、2013年03月08日、東京工業大学大岡山キャンパス、東京。

(5) Y. Tomita, X. Liu, and Y. Adachi, "Gaussian beam Z-scan analysis for nonlinear optical materials possessing simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction with saturable absorption: an application to semiconductor CdSe

quantum dot-polymer nanocomposites,” SPIE Optical Systems Design, November 28 (November 26-29), 2012, Barcelona, Spain, 8550-140 (2012).

(6) Y. Tomita, Y. Adachi, X. Liu, J. Oshima, T. Nakashima, and T. Kawai, “Nonlinear optical responses of photopolymerizable nanocomposites capable of holographically patterning photonic lattice structures,” IEEE Photonics Conference 2012, September 27 (September 23-27), 2012, San Francisco, USA, Technical Digest ThL4, 790-791 (2012).

(7) Yoshiaki Fukuda and Yasuo Tomita, “Computer simulation of Bragg grating formation in holographic polymer-dispersed liquid crystals based on the density functional theory,” SPIE Photonics Europe, April 19 (April 16-19), 2012, Brussels, Belgium, 8429-45 (2012).

(8) 安達佑亮、Xiangming Liu、富田康生、大島寿朗、中嶋琢也、河合壯、「光重合性半導体 CdSe量子ドット-ポリマーコンポジット中の縮退多光波混合」, 第73回応用物理学学会学術講演会、2012年9月14日(9月11-14日)、愛媛大学、愛媛、予稿集03-022 (2011).

(9) 富田康生、「ナノコンポジットマテリアルの光学と応用」、招待講演、日本光学会 第37回光学シンポジウム、2012年06月27日(27日-28日)、東京大学生産技術研究所、東京、講演予稿集63-66 (2012).

(10) 富田康生、「光重合性ナノコンポジットポリマーを用いた非線形光学と中性子光学」、招待講演、レーザー学会第32回年次大会、2012年1月30日(1月30日~2月01日)、TKP仙台カンファレンスセンター、仙台。

(11) Xiangming Liu, Yasuo Tomita, Yusuke Adachi, Juro Oshima, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai, “Observation of higher-order optical nonlinearities in a photopolymerizable nanocomposite film dispersed with semiconductor CdSe quantum dots,” 日本光学会年次学術講演会、Optics & Photonics Japan 2011、2011年11月29日(11月28-30日)、大阪大学、大阪、講演予稿集29aG4 (2011).

(12) 安達佑亮、Xiangming Liu、富田康生、大島寿朗、中嶋琢也、河合壯、「光重合性半導体 CdSe量子ドット-ポリマーコンポジット中の非線形光波混合」, 第72回応用物理学学会学術講演会、2011年9月30日(8月29-9月2日)、山形大学、山形、予稿集12-124 (2011).

(13) Xiangming Liu, Yasuo Tomita, Yusuke Adachi, Juro Oshima, Takuya Nakashima, and Tsuyoshi Kawai, “Z-scan study of optical nonlinearities in a photopolymerizable nanocomposite incorporating semiconductor CdSe quantum dots,” 第72回応用物理学学会学術講演会、2011年9月30日(8月29-9月2日)、山形大学、山形、予稿集12-123 (2011).

(14) 富田康生、「光重合性ナノコンポジットポリマー - その特性とホログラフィー、非線

形光学、中性子光学への応用 - 」、招待講演、第72回応用物理学学会学術講演会、2011年8月30日(8月29日~9月02日)、山形大学、山形、予稿集03-008 (2011).

(15) Y. Tomita, X. Liu, Y. Adachi, and J. Oshima, “Observation of higher-order optical nonlinearities in photopolymerizable semiconductor CdSe quantum dot-polymer nanocomposites,” 2011 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO/Europe) and 12th European Quantum Electronics Conference, May 25 (May 22-26), 2011, Munich, Germany, CE2.5 (2011).

【その他】
ホームページ等
<http://talbot.es.uec.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
富田 康生 (TOMITA YASUO)
電気通信大学・大学院情報理工学科・教授
研究者番号：50242342

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし