

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686052

研究課題名(和文)機能創発型光プロセスを用いた革新的エネルギー下方変換デバイスの開発

研究課題名(英文)Development of energy down-conversion device using photo-assisted self assembly

研究代表者

八井 崇 (Yatsui, Takashi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80505248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,500,000円、(間接経費) 6,450,000円

研究成果の概要(和文)：高効率エネルギー下方変換デバイスを実現するために、熱揺らぎによる粒径ばらつきを抑えることを目的として(1)光アシスト寸法制御技術を開発するとともに、共鳴する寸法比を持ったナノ粒子のみが選択的に結合しエネルギー変換素子として動作するナノ粒子ペアを形成する(2)機能創発型光プロセスの開発を行った。

(1)では、QDに発生する近接場光を利用したQDの粒径制御技術の開発を行った。その結果、粒径のばらつきを大幅に改善(28%から21%)することに成功した。  
(2)では、ナノ粒子ペアを自己組織的に作成する手法を開発し、紫外光-可視光変換効率の大幅な上昇を確認することに成功した。

研究成果の概要(英文)：To realize high efficient energy down conversion device, first, I developed new size controlling method using dressed photon assisted process. And drastic decrease in the size distribution of ZnO quantum dot (QD) was realized. Second, I developed self assembly of nano particles pair formation (droplet) using dressed photon assisted process. By using ZnO QD and dye nanoparticles and selecting incident light wavelength, I realized to synthesize the droplet of ZnO and dye nanoparticles pair, and confirmed high efficient energy down conversion from ultra violet light to visible light.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：光アシスト自己組織化 エネルギー変換 ドレスト光子

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの下方変換方法として、ある発光体の発光スペクトルと別の発光体の吸収スペクトルが重なる関係を持つ物質間でのエネルギー変換に関する研究は広く行われている。しかし、発光および吸収に伴うエネルギー損失が大きいことに加えて、発光を別の物質で吸収後、再発光する過程において、キャリアと格子振動との結合による損失が大きいために、エネルギー変換効率は小さくなる。一方、近年 QD を用いたキャリア増幅の研究が世界的に盛んである。これは、特定の QD に、バンドギャップの 2 倍以上のエネルギーを持つ光子を一つ吸収させた後、バンドギャップに相当する複数の光子を生成する現象のことである。しかし、バンドギャップの 2 倍以下のエネルギーについては、利用不可能となっているのが現状である。

上記問題を解決するために、提案者は寸法の異なる QD の共鳴励起準位間での近接場光エネルギー移動を利用したエネルギー下方変換デバイスを提案している。しかしながら、QD の粒径制御については、熱揺らぎによって制限される寸法ばらつきがあるため、エネルギー移動効率の低減が問題となっている。

2. 研究の目的

熱揺らぎによる粒径ばらつきを抑えることを目的として (1) 光アシスト寸法制御技術を開発するとともに、共鳴する寸法比を持ったナノ粒子のみが選択的に結合しエネルギー変換素子として動作するナノ粒子ペアを形成する (2) 機能創発型光プロセスの開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 光アシスト寸法制御技術

ナノ粒子の成長中に光を照射すると、粒子が特定の寸法となった時に共鳴的に光を強く吸収する。この強い光吸収によって、堆積される原子が脱離されるため粒径の成長が止まる。また照射する光子エネルギーに依存して共鳴寸法が異なるため、照射する光子エネルギーによって粒径制御が可能となる。加えて、ナノ微粒粒子に発生するドレスト光子フォノン (DPP) を利用した粒径ばらつき制御を行う。これは、ナノ微粒粒子に選択的に発生する DPP を利用すると、成長速度の促進が期待されるため (図 1 (e))、全体として粒径のばらつきを低減することが可能となる。

(2) 機能創発型光プロセス

ナノ寸法微粒粒子に光が照射されると、表面に物質励起の衣をまとったドレスト光子 (DP) が発生する。この DP は入射された光子エネルギーに加えて物質励起のエネルギーを合わせ持つため、入射される光子エネルギーよりも高いエネルギーを持つことがわかっている。この性質を利用し、ナノ微粒粒子が近接した場合にのみ、効果する光効果性樹脂、及び照射光エネルギーを選択することで、

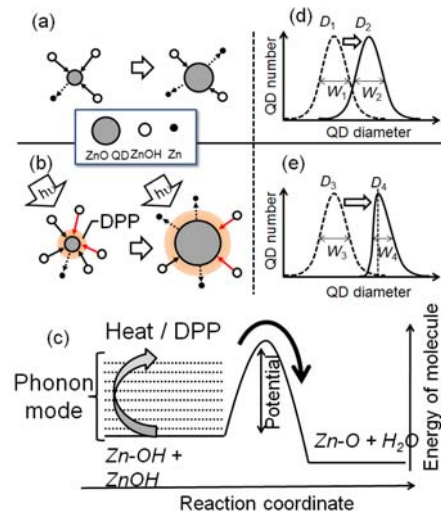


図 1 (a) 通常のゾル・ゲル法における ZnO QD 成長の模式図。(b) DPP 援用ゾル・ゲル法における ZnO QD 成長の模式図。(c) ゾル・ゲル法における脱水反応のポテンシャルエネルギー曲線。(d) 通常のゾル・ゲル法で作成した ZnO QD の粒径分布の推移。点線：成長過程初期の ZnO QD の粒径分布であり、半値幅は  $W_1$ 。実線：成長が飽和した後の ZnO QD の粒径分布であり、半値幅は  $W_2$ 。(e) DPP 援用ゾル・ゲル法で作成した ZnO QD の粒径分布の推移。点線：成長過程初期の ZnO QD の粒径分布であり、半値幅は  $W_3$ 。実線：成長が飽和した後の ZnO QD の粒径分布であり、半値幅は  $W_4$ 。

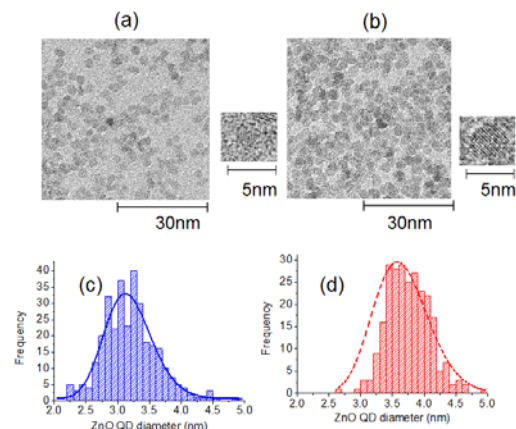


図 2 (a) 援用光照射なしで堆積された ZnO QD の TEM 写真。(b) 援用光照射ありで堆積された ZnO QD の TEM 写真。(a) および (b) の拡大像からそれぞれの格子間隔は 0.252nm、0.250nm と見積もられ、c 軸方向の ZnO QD の格子間隔とほぼ一致することから、作製された ZnO QD は結晶性の良い単結晶であることがわかる。(c) 援用光照射なしで作成された ZnO QD の粒径分布。(d) 援用光照射ありで作成された ZnO QD の粒径分布。

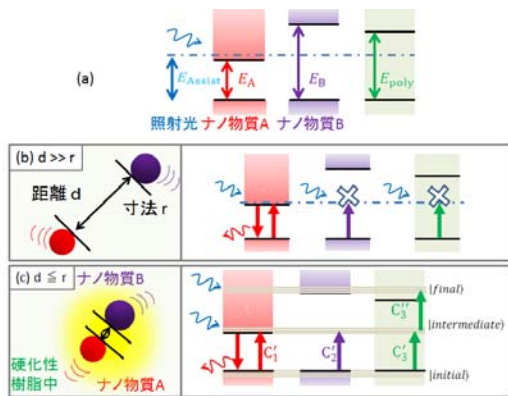


図 3 ナノ粒子ペアの機能創発型光プロセスの原理図。(a) ナノ寸法の材料を硬化性の樹脂と混合 ( $E_B > E_{poly} > E_{assist} > E_A$ ) し、光を与えると近接構造体が自己組織的に形成する。(b) ナノ微粒子ペアの間隔が広い場合には樹脂に変化ない。(c) ナノ微粒子ペアの間隔が狭くなると、DPの生じている領域の樹脂が硬化される。

エネルギー変換が高効率に発生するナノ微粒子のペアが生成される (図 3)。

具体的には十分退色した DCM 微結晶と ZnO-QD の混合液 (シリコン樹脂 A のみ + DCM 微結晶 + ZnO-QD に 2.71 eV (100mW) レーザー光を 60 分照射後、シリコン樹脂 B を追加) に対し、試料 1 光照射せず、加熱硬化、試料 2 30 分照射後、加熱硬化、試料 3 120 分照射後、加熱硬化した比較実験を行った。

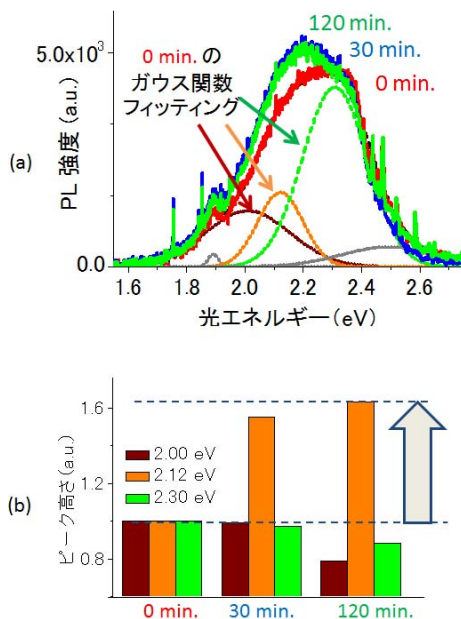


図 3 (a) 3.81 eV レーザー光励起 PL 測定結果。(b) 3つのピーク高さの比較。

#### 4. 研究成果

##### (1) 光アシスト寸法制御技術

ZnO QD の合成法として、ゾル・ゲル法が利用されているが、この時、得られる QD の粒径は、温度ゆらぎによって決まる粒径のばらつきが発生する。そこで、(1) では、QD に発生する近接場光を利用した QD の粒径制御技術の開発を行った。その結果、粒径のばらつきを大幅に改善 (28%から 21%) することに成功した (図 2)。このことは、従来の熱揺らぎによって決まる粒径ばらつきの理論限界を超えた制御法を確立した画期的成果である。

##### (2) 機能創発型光プロセス

それぞれの試料について 3.81 eV レーザー光励起 PL 測定結果を図 3(a) に示す。この結果から、近接構造体形成によって禁制遷移からの発光 (2.12eV のピークに相当) が増加することを確認した。さらには、光照射による紫外光-可視光変換効率の上昇、さらに禁制準位からの発光増加を実証し、提案手法の有用性を示した (図 3(b))。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

1. T. Yatsui, T. Imoto, T. Mochizuki, K. Kitamura, and T. Kawazoe, "Dressed-photon-phonon (DPP)-assisted visible- and infrared-light water splitting," *Scientific Reports*, Vol. 4, 2014, Article number: 4561 (5 pages)、査読有
2. T. Yatsui, W. Nomura, T. Mano, H. T. Miyazaki, K. Sakoda, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "Emission from a dipole-forbidden energy state in a GaAs quantum-ring induced by dressed photon," *Appl. Phys. A*, Volume 115, 2014, pp. 1-4 [invited paper]、査読有
3. T. Yatsui, W. Nomura, F. Stehlin, O. Soppera, M. Naruse, and M. Ohtsu, "Challenge in realizing ultraflat material surfaces," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2013, Volume 4, pp.875-885、査読有
4. N. Tanjeem, T. Kawazoe, and T. Yatsui, "CO<sub>2</sub> phonon mode renormalization using phonon-assisted energy up-conversion," *Scientific Reports*, Vol. 3, Article number: 3341, 2013 (8 pages)、査読有
5. N. Tate, M. Naruse, Y. Liu, T. Kawazoe, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Experimental demonstration and stochastic modeling of autonomous formation of nanophotonic droplets," *Appl. Phys. B*, September 2013, Volume 112, pp 587-592、査読有
6. T. Yatsui, K. Iijima, T. Imoto, K. Kitamura, and T. Kawazoe, "Phonon-assisted

- near-field activation of electron transfer," Journal of Nanophotonics, Vol. 7, Iss. 1, September 2013, 073796 (7 pages)、査読有
7. N. Tate, Y. Liu, T. Kawazoe, M. Naruse, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Nanophotonic droplet: a nanometric optical device consisting of size- and number-selective coupled quantum dots," Appl. Phys. B, Vol. 110, 2013, pp.293-297、査読有
  8. N. Tate, Y. Liu, T. Kawazoe, M. Naruse, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Fixed-distance coupling and encapsulation of heterogeneous quantum dots using phonon-assisted photo-curing," Appl. Phys. B, Volume 110, 2013, pp 39-45、査読有
  9. Y. Liu, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Controlling the sizes of ZnO quantum dots by using dressed photon-phonon assisted sol-gel method," Appl. Phys. B, Volume 108, 2012, pp. 707-711、査読有
  10. T. Yatsui, A. Ishikawa, K. Kobayashi, A. Shojiguchi, S. Sangu, T. Kawazoe, M. Ohtsu, J. Yoo, G.-C. Yi, "Superradiance from one-dimensionally aligned ZnO Nanorod Multiple-quantum-well Structures," Appl. Phys. Lett., Vol. 100, 2012, 233118 (4 pages)、査読有
  11. T. Yatsui, M. Tsuji, Y. Liu, T. Kawazoe, and M. Ohtsu, "Emission from a dipole-forbidden energy state in a ZnO quantum dot induced by a near-field interaction with a fiber probe," Appl. Phys. Lett., Vol. 100, 2012, 223110 (4 pages)、査読有
  12. W. Nomura, T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Naruse, E. Runge, C. Lienau, and M. Ohtsu, "Direct observation of optical excitation transfer based on resonant optical near-field interaction," Appl. Phys. B, Vol. 107, 2012, pp.257-262、査読有
  13. M. Mascheck, S. Schmidt, M. Silies, T. Yatsui, K. Kitamura, M. Ohtsu, D. Leipold, E. Runge, and C. Lienau, "Observing the localization of light in space and time by ultrafast second-harmonic microscopy," Nature Photonics, Vol. 6, 2012, pp.283-292、査読有
  14. T. H. H. Le , K. Mawatari , Y. Pihosh , T. Kawazoe , T. Yatsui, M. Ohtsu , M. Tosa, and T. Kitamori, "Optical near-field induced visible response photoelectrochemical water splitting on nanorod TiO<sub>2</sub>," Appl. Phys. Lett., Vol. 99, 2011, 213105 (3 pages)、査読有
  15. N. Tate, M. Naruse, W. Nomura, T. Kawazoe, T. Yatsui, M. Hoga, Y. Ohyagi, Y. Sekine, H. Fujita, and M. Ohtsu, "Demonstration of modulatable optical near-field interactions between dispersed resonant quantum dots," Optics Express Vol. 19, 2011, pp.18260-18271、査読有
  16. K. Akahane, N. Yamamoto, M. Naruse, T.

Kawazoe, T. Yatsui, and M. Ohtsu, "Energy Transfer in Multi-Stacked InAs Quantum Dots," Jap. J. Appl. Phys., Vol.50, 2011, 04DH05 (4 pages)、査読有

〔学会発表〕(計 102 件)

基調講演

1. T. Yatsui and M. Ohtsu, "Dressed Photon-phonon Technology for Ultra Flat Surface," International Conference Nanomaterials: Application & Properties '2013, September 16-21, 2013, Crimea, Ukraine, Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Application & Properties '2013, Vol.2, No.2, 01PCSI09 (3 pages)
2. T. Yatsui, "Development of angstrom-scale ultra-flat substrate using a near-field etching proces," 7th International Conference on Photonic Technologies (LANE 2012), 13 November, 2012, Fuerth Germany

〔図書〕(計 7 件)

1. Takashi Yatsui, *Nanophotonic Fabrication: Self-Assembly and Deposition Techniques* (Nano-Optics and Nanophotonics), Springer, Berlin, April, 2012, 124 pages.

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八井 崇 (YATSUI Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：80505248

(2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：