

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760277

研究課題名（和文）金属・半導体ヘテロ構造における光トラッピングとエネルギー伝達の解明

研究課題名（英文）Light trapping and energy transfer at metal-semiconductor heterostructures

研究代表者

松井 裕章 (HIROAKI MATSUI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：80397752

研究成果の概要（和文）：

本研究は、超短波パルス光を用いた時空間分光計測を用いて、ZnO系単一量子井戸内の励起子と、金属ナノ構造近傍に共鳴誘起される局在プラズモンとの動的共鳴現象を解明した。量子井戸内の励起子発光の時間分解分光から、量子井戸と金属間のエネルギー移動が観測された。この現象は、量子井戸内の電子・正孔対の再結合過程が、金属ナノ粒子の存在に強く影響されることを示唆する。半導体層（量子井戸）と金属層間のエネルギー共鳴に必要な時定数は、 1.2 ns^{-1} である。半導体（励起子）と金属（プラズモン）の光相互作用が可能な空間距離は、40nm程度である。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we investigated dynamic resonance between excitons in ZnO quantum wells and localized plasmons in metal nanostructures using time-resolved photoluminescent spectroscopy (TRPL). This work cleared optical interactions between localized plasmons and excitons in quantum wells. The TRPL experiments demonstrated that energy transfer between quantum wells and metals, which indicated that excitonic recombination processes were markedly affected by metal nanostructures formed on the quantum wells. A time constant and spatial correlation of energy transfer were 1.2 ns^{-1} and 40 nm, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・薄膜/量子構造

キーワード：量子井戸、局在プラズモン、ZnO

1. 研究開始当初の背景

太陽光から電気を生み出す光電変換の研究が世界的に注視され、光活性層の励起効率の増大に寄与する技術開発、及びその物理的背景の解明が重要な課題となっている。之までに、金属表面上に励起される局在プラズモンを活かした光学機能の向上が達成され、その技術を光電変換に応用する動きがある。半導体表面上に金属ナノ構造を形成し、その近傍に光エネルギーを強く局在させる。そして、

金属から半導体層へ効率よく光エネルギーを伝達させ、光活性層の励起効率の増大を目指す。この光エネルギーの伝達過程は、金属表面上に誘起される電子振動と、半導体内の電子・正孔対（励起子）の双極子振動の光相互作用が関与する。しかし、この光現象は、サブナノメートルの局所空間に制限された光学過程のため、詳細な物理的背景は理解されていない。故に、局所制限ナノ空間における金属と半導体層との光結合の解明は、上記

で記した光電変換の応用等へ貢献する。

2. 研究の目的

本研究は、金属・半導体（量子井戸）ヘテロ構造を用いて、金属から半導体層への光エネルギー伝達過程、及びその伝達効率を明らかにする。半導体層内に形成した単一量子井戸からの励起子発光を用い、高速時間分解分光と近接場分光を併用した動的顕微分光法により、金属からの光エネルギー伝達の光学過程を明らかにする。量子井戸表面上に形成させた金属ナノ構造上の強い光電場（局在プラズモン場）を、量子井戸からの励起子発光を通じて実観測することで、光エネルギー移動の実態を評価する。更に、金属と量子井戸から構成される1次元ナノ構造体を用いて、金属と半導体間の光結合の過程を、高速時間分解分光を用いて観測する。故に、本研究は、プラズモニック太陽電池の光電変換の高効率化に寄与することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、超短波パルス光及び時間分解計測により局在プラズモンと量子井戸内の励起子間の共鳴現象を解明する。 $\text{Cd}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}/\text{ZnO}$ 量子井戸は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて作製した (図 1)。Cd 元素の再蒸発を抑制するために、基板温度 260°C の低温非平衡成長を用いた (図 1(b))。図 1(a)-1(c) から、金属ナノ粒子と量子井戸ヘテロ構造を形成させた。図 1(d) の Ag ナノ粒子の減光度スペクトルから、局在プラズモン共鳴が、量子井戸の励起子光エネルギーと一致することを確認した。同様に、Ag ナノ構造 (粒子状) も PLD 法による形成した。

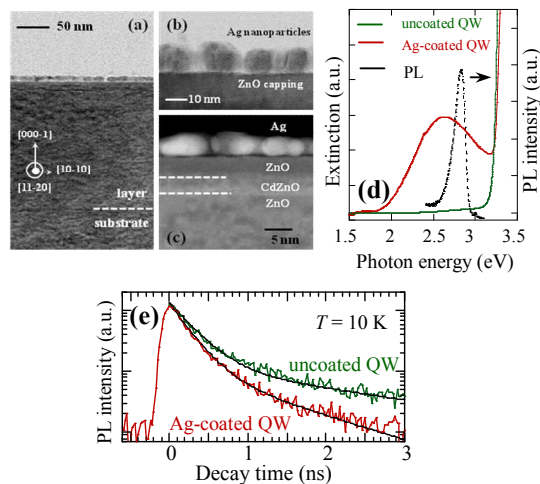


図 1 (a) Ag/CdZnO QW ヘテロ構造の断面 TEM 像。(b) Ag ナノ粒子と量子井戸表面間のヘテロ界面の断面 TEM 像。(c) Ag/CdZnO QW の走査型 TEM (STEM) 像。(d) Ag ナノ粒子に起因する減光度の大きさ (赤線) と、量子井戸からの発光スペクトル (黒線)。(e) uncoated と Ag-coated QW 試料における発光強度の時間依存性 (発光寿命)。

基板温度は室温を維持した。高速時間分解分光法は、Ti: Sapphire レーザーの 2 倍波 (400 nm)、フォトカウンティング計測、及び 80MHz のチョッパー同期を用いて実施した。

4. 研究成果

図 1(e) は、量子井戸内の励起子発光の 10K における発光寿命を示す。金属ナノ粒子の存在に伴い発光寿命に相違が観測された。これは、量子井戸内の励起子エネルギーが金属ナノ粒子に伝達されたことを示唆する。量子井戸内の電子・正孔対の再結合過程が、金属ナノ粒子の存在に強く影響された。図 1(e) から、2 種類の指数関数 (発光寿命: τ_1 及び τ_2) を用いて表記される。Ag ナノ粒子が無い領域の発光寿命は、 $\tau_1 = 0.27 \text{ ns}$ 及び $\tau_2 = 2.1 \text{ ns}$ である。10K における ZnO 単結晶の励起子再結合寿命は、約 100 ps 程度され、数ナノ秒の長寿命成分は励起子の局在性の関与が示唆される。一方、Ag ナノ粒子の存在する領域の発光寿命は、 $\tau_1 = 0.24 \text{ ns}$ 及び $\tau_2 = 1.7 \text{ ns}$ を示し、長寿命成分において Ag ナノ粒子の影響が顕著である。図 2 に、有効発光寿命 (τ_{eff}) の温度依存性を示す。測定温度の上昇に伴い、発光寿命の差異は縮小し、75K 以上で消失した。75K 近傍では、励起子が局在性から非局在性に転移する温度領域に相当する。故に、量子井戸内の励起子と局在プラズモン間のエネルギー共鳴は、局在励起子が再結合に重要な役割

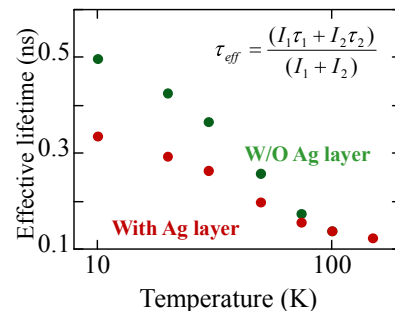


図 2. CdZnO 量子井戸における有効発光寿命 (τ_{eff}) の温度依存性とプラズモン共鳴の影響。

を果たすことを見出した。

図 3(a) は、有効発光寿命より見積もった減衰レートを示す。更に、図 3 に、エネルギー移動レート (k_{ET})、輻射 (k_{R}) 及び無輻射の減衰レート (k_{NR}) を示す。量子井戸から局在プラズモンへの k_{ET} は、 $k_{\text{ET}} = k_{\text{PLmetal}} - k_{\text{PL}}$ から見積もった。図 3 より、 k_{ET} の温度依存性は、 k_{R} の温度依存性と類似する結果は、量子井戸から局在プラズモンへのエネルギー移動が、励起子の輻射再結合過程の温度域において可能となる。つまり、低温域で観測された強い励起子発光抑制は、励起子の輻射再結合が支配する温度域にて発現した結果を支持する。量子井戸から金属ナノ粒子へのエネルギー伝達に必要な時定数は、約 1.2 ns^{-1} である。

また、量子井戸と金属ナノ粒子の光相互作用が可能な空間距離は、約 40 nm であった。従って金属・半導体ヘテロ構造におけるプラズモン・励起子間の光結合（相互作用）の存在を明らかにした。

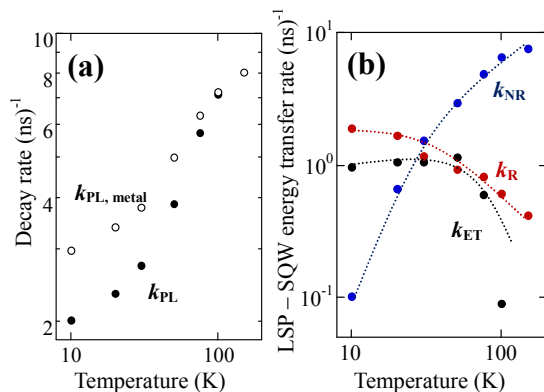


図 3. (a) 量子井戸内の励起子発光における減衰レートの温度依存性。(b) 金属ナノ粒子の局在表面プラズモンと量子井戸内の励起子間のエネルギー移動レートの温度依存性。

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 8 件)

(1) H. Matsui and H. Tabata, Lattice strains and polarized photoluminescence in homoepitaxial growth of *a*-plane ZnO”, Appl. Phys. Lett. 101, 2012, 231901(1)-231901(4), DOI:10.1063/1.4769036

(2) H. Matsui and H. Tabata, The contribution of quantum confinement to optical anisotropy of *a*-plane Cd_{0.06}Zn_{0.94}O/ZnO quantum wells, Appl. Phys. Lett. 100, 2012, 171910(1)-171910(4), DOI: 10.163/1.4767119

(3) T. Hasebe, S. Kawabe, H. Matsui and H. Tabata, Metallic-based THz biosensing of single- and double-stranded DNA, J. Appl. Phys. 112, 094702(1)-094702(6), DOI: 10.163/1.4761966

(4) Y. Ono, H. Matsui and H. Tabata, Heteroepitaxial growth and characterization of ZnO films on Gd₃Ga₅O₁₂ garnet substrates, J. Appl. Phys. 112, 103920(1)-103920(7), DOI: 10.1063/1.4767119

(5) H. Matsui, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu and H. Tabata, Optical dynamics and energy transfer in a hybrid structure of Cd_{0.08}Zn_{0.92}O quantum wells, Optics Letters, 36, 2011, 3537-3579,

DOI: ID148309

(6) W. Badalawa, H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, Surface plasmon modes guided by ZnO:Ga layers bounded by different dielectrics, Appl. Phys. Lett. 99, 2011, 011913(1)-011913(3), DOI: 10.1063/1.3608313

(7) H. Matsui and H. Tabata, In-plane polarized light emissions in non-polar *m*-plane Cd_xZn_{1-x}O/ZnO quantum wells, Appl. Phys. Lett. 99, 2011, 261902(1)-261902(3), DOI: 10.163/1.2603931

(8) W. Badalawa, H. Matsui, T. Osone, N. Hasuike, H. Harima and H. Tabata, Correlation between structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped ZnO epitaxial layers, J. Appl. Phys. 109, 2011, 052502(1)-052502(7), DOI: 10.1063/1.4707384

[学会発表] (計 9 件)

(1) 松井裕章, 酸化物材料のナノフォトニクスの可能性, ナノフォトニクスセミナー, 2012年10月18日, 東京大学本郷キャンパス (招待講演)

(2) 松井裕章, 田畑仁, Surface plasmons on oxide nanomaterials: control of plasmon resonance via electron doping, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012年9月13日, 愛媛大学

(3) H. Matui, Polarization and electronic structures controlled oxide quantum wells for optoelectronics, The 2nd Swedem-Japan Workshop on Nanophotonics and Related Technology, 19, June, 2012, Kista, Sweden

(4) 松井裕章, Wasanthamala Badalawa, 池羽田晶文, 田畑仁, 希薄電子系及び強相関電子系を有する金属伝導酸化物の表面プラズモン波: バイオセンシング応用への展開, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月30日, 早稲田大学

(5) H. Matsui and H. Tabata, Quantum size effects and light polarization from *m*-plane CdZnO/ZnO quantum wells, Material Research Society (MRS) Fall meeting, 27, November, 2011, Boston, USA

(6) H. Matsui, Surface plasmons on functional oxides and mechanoluminescence, International Forum on Mechanoluminescence and Novel Structural Health Diagnosis, 11, November, 2011, Fukuoka, Japan (Invited)

(7) H. Matsui, Surface plasmon technology based on oxides for new biosensing platform, The 2nd Nanomedicine-2011, 4, November, 2011, Shenzhen, China (Invited)

(8) H. Matsui, W. Badalawa, A. Ikehata, and H. Tabata, Exploitation of sensing applications at dielectric/metallic oxide interface based on transparent oxide plasmonics, The 18th International Workshop of Oxide Electronics, 23, September, 2011, Napa, USA

(9) 松井裕章, Wasanthamala Badalawa, 池羽田晶文、蓮池紀幸、播磨弘、田畑仁, 透明酸化物材料の近赤外プラズモニック機能：ヘテロ構造界面を活かした表面吸収振動分光への展開, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 神奈川工科大学

〔図書〕 (計 2 件)

(1) H. Matsui and H. Tabata, Growth and electro-magneto-optics of oxide quantum well structures based on ZnO, Springer Handbook of Nano-Optics (Springer NY, in press 2013)

(2) H. Matsui and H. Tabata, Highly polarized light emissions from oxide quantum nanostructures, New Development of Science and Material Research, (Nova Science Publisher, NY, in press 2013)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 裕章 (HIROAKI MATSUI)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：80397752