

無機・有機励起子ハイブリッド効果による新規光物性の研究

Optical properties of inorganic/organic hybrid excitons

代表研究者 日本女子大学 島田 良子 Japan Women's University Ryoko Shimada

協同研究者

ヴァージニアコモンウェルス大学 ハディス モルコッチ Virginia Commonwealth University Hadis Morkoç

テキサス大学 ウラディミール アグラノヴィッチ University of Texas at Dallas Vladimir M. Agranovich

The integration of inorganic and organic semiconductors has a large potential for the development of new photonic systems in interdisciplinary fields. In an inorganic/organic heterostructure, the Förster-type resonant energy transfer (FRET), being mediated by dipole-dipole interactions, occurs from inorganic to organic semiconductors, and the new type of luminescence from inefficient organic components is expected to be observed. The efficiency of FRET depends on the overlapping of absorption and emission spectra of inorganic and organic components. This spectral overlapping is crucial for the hybridization effect. In this study, heterostructures consisting of ZnO and Anthracene were focused on as a model system: ZnO has exciton energy, ~3.3 eV and Anthracene has absorption energy, ~3.3 eV at room temperature, meaning that this system can be transferred all ZnO exciton energy to Anthracene absorption energy and leads to high efficiency of FRET. ZnO films are deposited on *c*-sapphire by radio frequency magnetron sputtering method, and Anthracene doped polyphenylsiloxane glass films are spin-coated onto the ZnO films to allow Anthracene to molecularly interact with ZnO at the inorganic/organic interface. The time-scale of FRET was elaborated by the time-resolved PL measurements at room temperature. It turned out that the lifetime of PL became shorter in the inorganic/organic hetero structure due to FRET.

【研究目的】

“ハイブリッド効果”とは、一般に、異なる要素を複合的に混成させて新規な機能を発現させることをいう。異なる要素の組み合わせ、つまり、異なる機能の組み合わせは、新たな機能の発現へとつながる。現在、このハイブリッド効果が、大はハイブリッド車から小は原子・分子レベルの微小な物質系までの幅広い領域で大いに注目を集めている。その理由は、エネルギー

一の効果的な利用に関係した新規機能を発現する可能性があるからであろう。つまり、2種の構成要素 A と B を混成することにより、両者の機能の単純加算(A+B)ではなく、新規な相乗効果を示す系(A × B)が実現する可能性があるからなのである。本研究の発想もそのひとつである。

本研究では、無機半導体のバンド電子と正孔の対であるワニエ励起子と、有機分子の π 電子に起因するフレンケル励起子とのハイブリッド効果に焦点を絞り、ハイブリッド（ヘテロ）構造の実現と、そこに生じる光物性について、検証・解明することを目指した。これまでに、ワニエ励起子に関しては、基礎・応用の両面において詳細な研究がなされているが、フレンケル励起子の理解はなお不足している。しかしながら、近年、有機発光ダイオード(OLED)の開発、光合成、生物発光などの光生物学的研究により、その機能にフレンケル励起子や配位金属イオンとのハイブリッド的機能が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた。本研究では、無機半導体から有機分子への Förster 共鳴エネルギー移動(FRET)に伴い生じるハイブリッド励起子の特性を研究するため、まずは FRET の生じるモデル構造の構築を行った。FRET とは、双極子-双極子相互作用によってエネルギーがある物質(本研究では無機半導体)からある物質(有機分子材料)へと伝達される現象であり、その実現には、それぞれの材料の発光エネルギーと吸収エネルギーのオーバーラップと、それぞれの双極子の位置する距離が重要な条件となる。本研究で対象とするのは、無機半導体に酸化亜鉛(ZnO)、有機分子結晶にアントラセンである。どちらの系についても、光物性物理と光化学の分野で詳細な研究がなされてきているが、ハイブリッドという観点からの研究はデバイス先行の研究がほとんどであり、その微視的なメカニズムの基本的理解は未開拓のままである。ZnO の励起子発光エネルギーとアントラセンの吸収エネルギーがほぼ一致するという理想的な FRET 実現の条件を満たす材料である(Fig 1)。この系では、その機能を支配しているのは励起子と呼ばれる電子励起状態で、電気的には中性であるため、効果的なエネルギー移動に寄与を果たしていると考えられる。ZnO では、光励起した電子と正孔の対であるワニエ励起子が、アントラセン分子では、 π 共役軌道の電子が π - π^* 遷移によって励起されたフレンケル励起子が主役となる。この2種の励起子が空間的に接近したとき、どのようなハイブリッド効果が生じるのか実験的・理論的に解明することを本研究の課題とした。

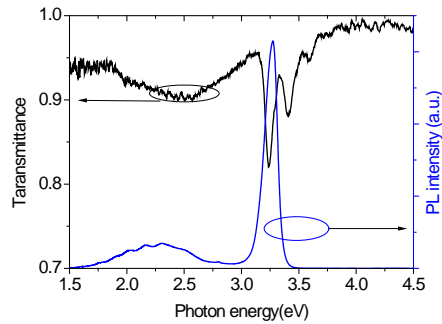


Fig 1 Photoluminescence spectrum in ZnO thin film and transmission spectrum in Anthracene film

【研究経過】

1. はじめに

3年間の米国 Virginia Commonwealth University での研究生活に終止符をうち、2009年4月に帰国し、現職に着任した。4年生2名との3人の研究室、研究環境はゼロ状態であった。本財団の援助により、研究に必要な光源 (He-Cd レーザー) と光学部品等の購入をして、研究はスタートした。初年度である2009年度に2名の学部卒業生(1名は他大学院進学)、2010年度は6名の学部卒業生(全員就職)を送り出すことができた。協同研究者である Prof. Morkoç (Virginia Commonwealth University) とは、日本で実施している試料作製におけるアドバイスなど適宜議論を重ねている。また、日本での製膜装置の準備が間に合わないことから、本財団からの援助による2度にわたる渡米 (VCU、Richmond、VA) では、研究に必要な試料の作製を行った。本年3月には、アメリカ物理学会 (Dallas、TX) に参加予定であり、その際には、もう一人の協同研究者である Prof. Agranovich (University of Texas at Dallas) と最近の実験データとともに議論する予定になっている。また、この研究を進める段階で、新たに、Prof. Neogi (University of North Texas) と本研究に関連した協同研究体制が立ち上がりつつあり、今後は学生の交流を交えた国際協同研究として進展させていきたいと考えている。

2. 実験結果と考察

酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の作製： ZnO薄膜は、高周波 (Radio frequency: RF) マグネトロンスパッタリング法により作製した。基板には、c面サファイアを用いて、アルゴン(Ar)、酸素(O₂)の混合プラズマを用いてスパッタリングを行った。製膜手順は、c面サファイア基板に約 200nmのZnOを積層→熱処理(750°C)→本スパッタリング熱処理→(750°C)となっている。基板温度は 600°C、スパッタリング圧力は 1Paとして、Ar/O₂ガス比を 5:5、7:3 と 8:2、RF出力は、100Wと 120 Wと変化させた。作製した薄膜の結晶性はX線回折(XRD)で、光学特性はフォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定によって評価した。これまでの報告により、スパッタリング時の基板温度を高温にすると良質のZnO薄膜の製膜が可能であるとされているが、本学所有装置のスペック上の限界から、基板温度 600°C付近が最高到達温度となる。したがって、スパッタリング後の熱処理によって、不十分な基板温度を補い、膜の品質向上を狙った。Fig 2 は、RF出力を 100Wのときの、種々のガス比に対するXRDスペクトルとPLスペクトルの半値幅の変化を示したものである。この結果から現時点でのスパッタリングの最適条件は、Ar/O₂比が 8:2 のときであることがわかった。しかしながら、ZnO薄膜表面状態は、その後の有機薄膜を作製する際に影響を及ぼすため、原子間力顕微鏡などによって観察・検討が必要である。

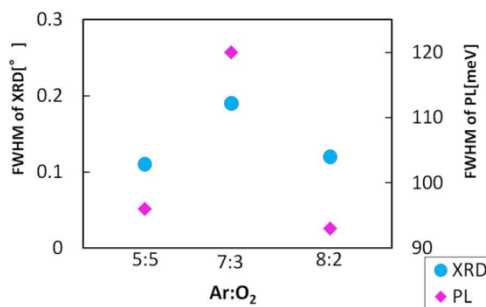


Fig 2 FWHM variation of the XRD and PL spectra in ZnO films.
Substrate temperature = 600 °C , sputtering pressure = 1Pa, and RF power = 100W.

アントラセン含有ポリフェニルシロキサンガラス薄膜の作製： アントラセンのような低分子材料は、通常、真空蒸着法によって薄膜化される。しかしながら、できるだけ簡便な方法によって薄膜化したいと考え、本研究では、ポリフェニルシロキサンガラス中にアントラセン分子を分散させ、スピんキャスト法によってZnO薄膜上に製膜した。Fig 3 に、アントラセン/ポリフェニルシロキサンガラス薄膜の透過、発光スペクトルを示す。ポリフェニルシロキサンガラス

中に均一にアントラセンが分散することができ、この混合系において、アントラセンの持つ基本的な光学特性に影響がないということが確認された。

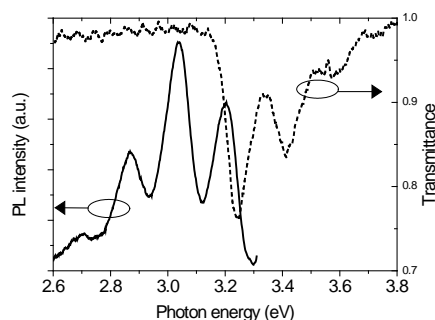


Fig 3 PL and transmission spectra in Anthracene-doped Polyphenylsiloxane glass thin film

無機・有機ハイブリッド（ヘテロ）構造の作製と評価： それぞれの最適化された製膜条件を用いて、ZnO/アントラセンハイブリッド構造を作製し、室温で発光スペクトルの測定を行った。Fig 4 に、ZnO薄膜、アントラセン/ポリフェニルシロキサンガラス薄膜とそれらをハイブリッドさせたヘテロ構造の発光スペクトルを示す。このPL測定では、ハイブリッド励起子の詳細を知ることはできない。そこで、ワニエ励起子とフレンケル励起子とのハイブリッド効果を調べるため、時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) の測定によって、室温における特定の発光ピークの発光寿命を観測することにした。このTRPLの測定は、Prof. Neogi (University of North Texas) の協力による。予備的なTRPLの測定結果にFig 5 示す。まだ予備的な結果ではあるが、ヘテロ構造の寿命が短くなっていることがわかった。これは、ZnOからアントラセンへの共鳴伝達効果が生じているからと考えられる。現在、これらの結果の詳細な解析を進めるとともに、次の実験への準備を行っている。

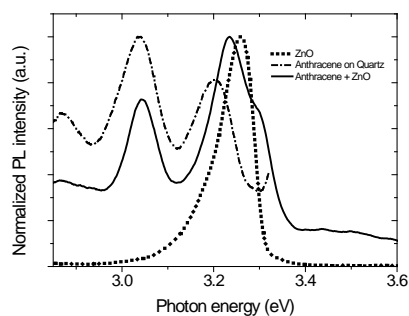


Fig 4 PL spectra in hetero structure

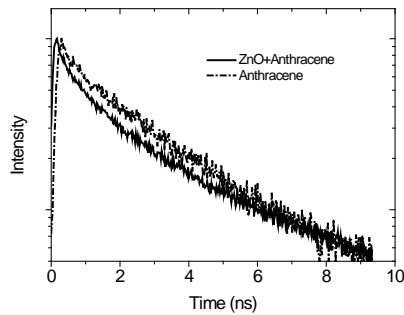


Fig 5 Time-resolved spectroscopy measurements at Anthracene emission wavelength (405nm)

【まとめ、今後の方針】

本研究を遂行するにあたり、良質な試料を得ることは一番の近道である。そこで、ハイブリッド構造の作製方法の確立とその作製条件の最適化を第一の目標にした。結果として、スパッタリング法による ZnO 薄膜の作製と、アントラセン含有ポリフェニルシロキサンガラス薄膜の作製の確立、そしてハイブリッド構造の作製方法の確立という第一段階の目標は達成することができた。さまざまな制御パラメータは、まだ十分に最適化されていないが、今後の実験の方針と結果によって、さらなる条件の最適化を目指したい。実際に、ようやく実験に耐えうるハイブリッド構造が作製できるようになり、本格的な実験はこれからであるが、これまでの種々の予備的実験結果によって、今後の展開に期待が持てるようになってきた。今後は、低温での各種光学スペクトル測定とともに、理論 (Prof. Agranovich) と実験結果との解析を進め、その基本的メカニズムを明らかにしたい。また、応用展開として、金属薄膜、金属微粒子によるプラズモン効果を取り入れた系による研究、またそれらを応用したバイオセンシングなども検討したいと考える。本研究は、国際協同研究として、今後もひきつづき連携し、発展させていきたいと思っている。

【研究発表】

口頭発表

R. Shimada, S. Davuluri, A. Neogi, H. Morkoç, “Temperature dependence of polaritons in ZnO-based hybrid microcavity”, American Physical society March meeting, (March, 2011)