

修士論文

ナノフォトリックデバイス開発のための
ZnO 量子ドットの合成および
量子ドット間エネルギー移動の観察

提出 : 2008 年 2 月 4 日

丁亨洙

指導教員 : 大津元一 教授

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	2
1.3	本論文の構成	2
第 2 章	原理	3
2.1	近接場光	3
2.2	ナノフォトニックデバイス	4
2.3	ZnO(酸化亜鉛)	7
2.4	量子サイズ効果	8
第 3 章	実験方法	10
3.1	量子ドットの合成	10
3.2	コロイド溶液の濃度特定	12
3.3	量子ドットの成長およびコアシェル構造へ	13
3.4	時間分解発光測定	14
3.6	LB 膜(Langmuir Blodgett 膜)による量子ドットの配列	16
第 4 章	量子ドットの合成	17
4.1	量子ドットの合成	17
4.2	濃度	19

4.3	量子ドットの成長	20
4.4	コア・シェル構造	21
第 5 章 量子ドット間におけるエネルギー移動の観察		23
5.1	隣接した量子ドット間	23
5.2	平均距離 3nm の量子ドット間	31
第 6 章 量子ドットの配列		38
6.1	EB リソグラフィーによるパターン	38
6.2	LB 膜によるパターン	40
第 7 章 まとめ		41
第 8 章 今後の課題		42
参考文献		43

第1章 序論

1.1 研究背景

社会の情報化が進むと共に情報の処理、転送、貯蔵の大容量化、高速化への要求が年々増えつつある。しかし、シリコンデバイスを基盤とする今の電子回路技術ではその速度や微細化、さらには消費電力の面から限界を向かえており、情報伝送の媒介として電荷によるものから、光によるものへの変化が求められている。光は、まず伝送速度が何よりも速く、周波数が高いため、帯域幅も非常に広いので、大容量でかつ高速に情報を伝えることを可能にする。

図 1.1 は MIT のマイクロフォトンクスセンターが出した情報伝送技術のロードマップである。最近すでに長距離情報通信には光による伝送が一般的になって来ている。

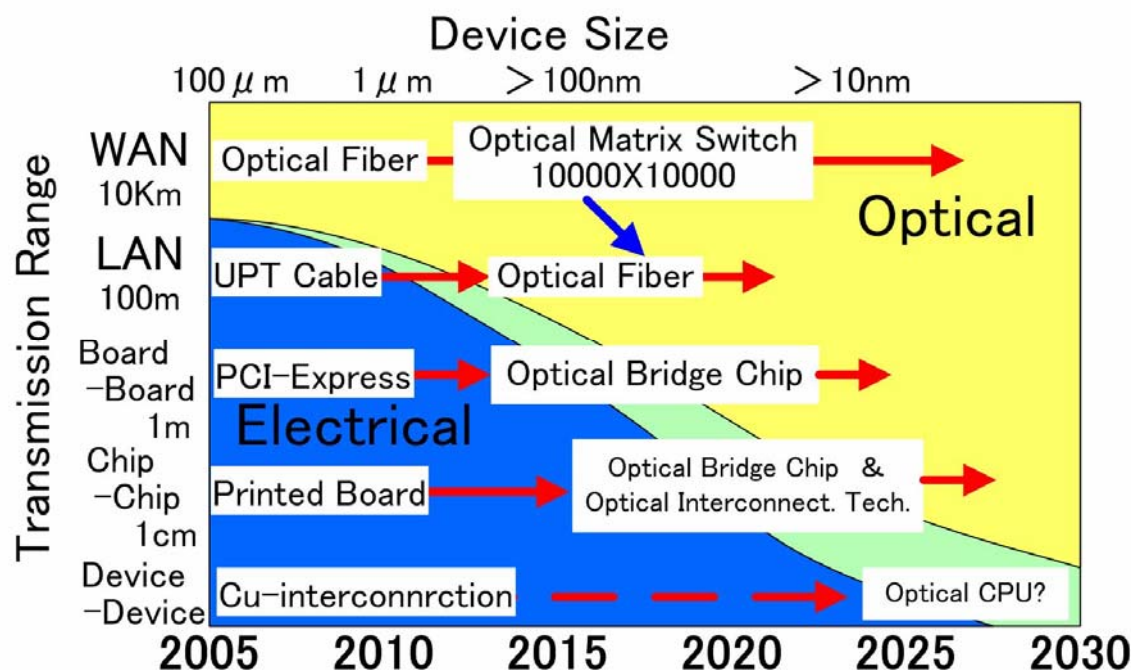


図 1.1 通信技術ロードマップ (MIT Microphotonics Center)

WAN(Wide Area Network)から LAN(Local Area Network)へ、さらに情報処理機器のボード間、チップ間、究極的にはデバイス間でも光による信号伝達が行われるようになるということがこのロードマップの主張である。デバイス間で光による情報伝達が行われるということは全光処理を意味し、情報の処理と伝達が今のように電子回路に頼ることなく全て光で行われる事を意味する。

しかし、光によって動作するデバイスを作成し、集積化するためにはデバイスの寸法を 100nm 以下まで微細化しないといけないが、今の光技術の延長ではデバイスの微細化に限界があることが知られている。要するに光はレンズを使えば、小さい空間に絞る

ことができるが、その反面広がろうとする回折という性質があつて、集光の限界が光の波長程度であるということである。これを回折限界という。この回折限界のため、光の波長以下の寸法を持つ光デバイスを作成・動作させることは実現不可能である。

しかし、近接場光を使うことはその解決策の一つとして最も有望であり、量子ドットの共鳴エネルギー準位間で起こる近接場光を介したエネルギー移動を用いればナノ寸法で動作するナノフォトニックデバイスを構成することができる。詳細は次章で述べる。

1.2 研究目的

研究背景で述べた通り回折限界を打破し、光の波長以下で動作するナノフォトニックデバイスを作成するためには量子ドットの共鳴エネルギー準位間で近接場光によるエネルギー移動を起こす必要がある。

そこで、必要なのはまず量子ドットを作成すること、そして量子ドット間でのエネルギー移動を確かめることである。本研究では Sol-Gel 法と呼ばれる化学的合成手法を用いて量子ドットを作成し、時間分解発光測定を行うことによって量子ドット間で起こるエネルギー移動を確かめることを目的にする。さらには、将来に向けて量子ドットの改良や、配列制御までを試みることを目的にしている。

1.3 本論文の構成

本論文は全部で 8 章によって構成されている。まず、第 1 章では本研究の背景や目的を述べた後、第 2 章では研究や実験の原理について述べる。また、第 3 章では具体的な実験方法を述べ、第 4 章から第 6 章まででその実験結果に関して述べることにする。そして第 7 章と第 8 章でまとめと今後の課題について述べる。

第2章 原理

2.1 近接場光

3次元空間を伝搬する光は回折という空間上で広がろうとする性質を持つ。そのためいくら収差のない高性能なレンズを使っても、光の集光には限界があり、円盤状に広がっていきまう。このことを回折限界といい、その円盤のことをエアリーディスクという。エアリーディスクのサイズはレンズの開口数NAと光の波長 λ によって $0.61\lambda/NA$ で決まる。開口数は一般的に1より小さいためエアリーディスクは光の波長程度の寸法を持つ。これが光デバイスが動作できる限界を決めるため、伝搬光を使った光技術では回折限界を超えた微細化、即ち波長より小さい光デバイスは不可能である。

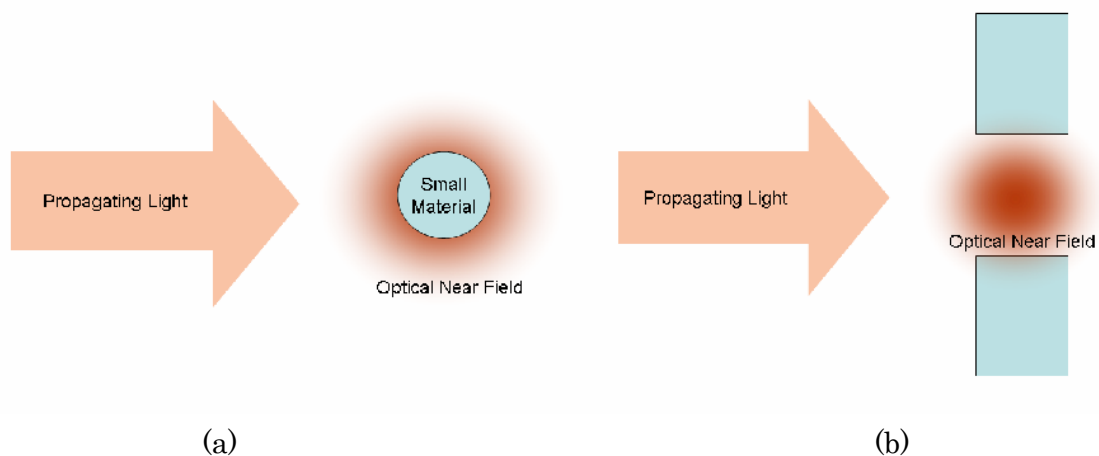


図 2.1 近接場光の概念図

近接場光とは図 2.1(a)で示すように光の波長より小さい寸法の物質に光をあてたときに物質中の分極振動が作り出す物質表面に局在した場のことである。近接場光は物質表面から離れるにつれ、指数関数的に減衰する急峻な強度勾配をもち、そのサイズは物質の半径程度である。即ち、近接場光の寸法は物質のサイズによって決まり、光の波長には依存しない。また、効率の差はあるものの微小球は金属でも半導体でも誘電体でもよく、小さい物質だけではなく図 2.1(b)に示すように小さい開口部にも近接場光を作ることができる。

近接場光は急峻な強度勾配をもつため、その特有の物理現象があり、それを用いてデバイスを作ったり、加工に利用したりすることができる。また、その寸法も光の波長によらず、回折限界を持たないため、近接場光を利用するとデバイスの寸法を光の波長より小さく微細化できるし、加工の寸法も回折限界を超えることが可能である。[1][2]

2.2 ナノフォトニックデバイス

ナノフォトニックデバイスは数個の量子ドットを配列することによって構成される。その概念図を図 2.2(a)、(b)に示す。伝搬光／近接場光変換素子(図 2.3)を通じて入ってきた光信号は量子ドットに近接場光を励起させる。そして、ナノフォトニックデバイスは量子ドットの共鳴エネルギー準位間における近接場光によるエネルギー移動を制御することによって動作する。

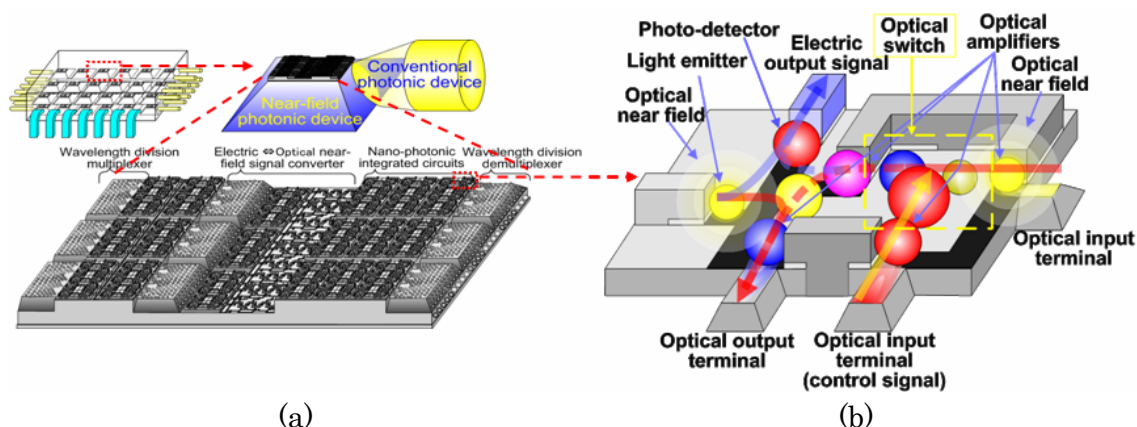


図 2.2 ナノフォトニックデバイスと集積回路の概念図

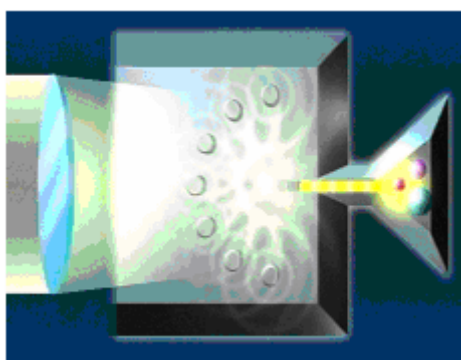


図 2.3 伝搬光／近接場光変換素子の概念図

量子ドットのエネルギー準位はサイズによって決まるため、ナノフォトニックデバイスを作製するためにはまず、量子ドットのサイズを制御する必要がある。また、近接場光は量子ドットの表面に局在しているので、量子ドットを近づけておく必要があるため、位置制御を必要とする。この量子ドットのサイズと位置を制御することでナノフォトニックスイッチ、AND、OR、NOT といった論理ゲート、近接場エネルギー導波路など様々なデバイスを構成することができる。

次のページでナノフォトニックデバイスの例として、ナノフォトニックスイッチと近接場エネルギー導波路について、その具体的な動作原理を述べる。

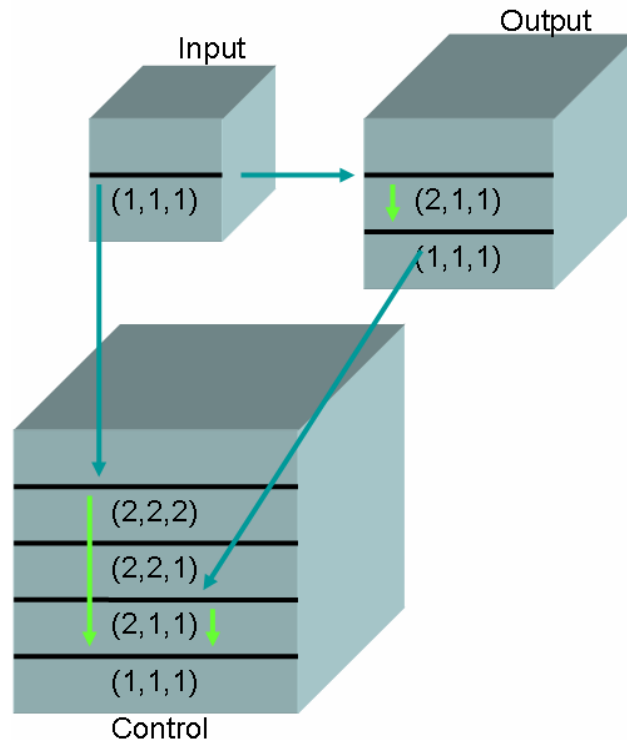


図 2.4 ナノフォトニックスイッチの概念図

ナノフォトニックスイッチは図 2.4 に示すように、例えばサイズ比 $1:\sqrt{2}:2$ の 3 種類の立方体の量子ドットによって構成される。このときサイズ 1 の量子ドットが入力ドット、サイズ $\sqrt{2}$ の量子ドットが出力ドット、サイズ 2 の量子ドットが制御ドットになる。このようにサイズを制御すると入力ドットの $(1, 1, 1)$ 準位と出力ドットの $(2, 1, 1)$ 準位、また制御ドットの $(2, 2, 2)$ 準位が共鳴準位となる。そして、出力ドットの $(1, 1, 1)$ 準位と制御ドットの $(2, 1, 1)$ 準位が共鳴関係になる。このとき $(2, 1, 1)$ 準位と $(2, 2, 2)$ 準位は一般的に光学禁制と呼ばれる準位であって、普通の伝搬光では励起させることが不可能である。しかし近接場光を使うと、近接場光が持つ急峻な強度勾配によって光学禁制であるこの準位も励起できる準位となる。

スイッチング動作のメカニズムは次のようになる。入力ドットに入って来た信号は入力ドットの基底準位を励起させる。そして、入力ドットの基底準位と出力ドットの $(2, 1, 1)$ 準位は共鳴関係にあるため、入力ドットの基底準位の励起子が出力ドットの $(2, 1, 1)$ 準位に移動し、エネルギーの散逸が起こって $(1, 1, 1)$ 準位に緩和する。そうするとまた出力ドットの $(1, 1, 1)$ 準位と制御ドットの $(2, 1, 1)$ 準位が共鳴関係にあるため、出力ドットの $(1, 1, 1)$ 準位にあった励起子が制御ドットの $(2, 1, 1)$ 準位に移動する。このとき制御ドットの $(1, 1, 1)$ 準位を事前に励起しておくで出力ドットから移動してきた励起子は下の準位に緩和することができず、出力ドットに戻ってきて出力信号として取り出せる。これがスイッチの ON 動作に対応する。しかし、制御ドットの基底準位

が励起されてないと、出力ドットから移動してきた励起子が制御ドットの基底準位に緩和してしまい、出力ドットには戻れなくなる。これがスイッチの **OFF** 動作に対応する。このように制御ドットを励起するかしないかによって信号を **ON**、**OFF** させることが可能になる。これがナノフォトニックスイッチである。

このナノフォトニックスイッチは数個の量子ドットによって構成されているため、**100nm** 以下の寸法でデバイスを作ることができる。そして、このスイッチを図 2.2(a) のように集積することによって全て光信号によって動作する全光回路を作ることが可能になる。

次に近接場光エネルギー導波路について述べる。ナノフォトニックデバイスで集積回路を作るとデバイス間で信号を伝達するための導波路が必要となる。ところで量子ドットの共鳴準位間エネルギー移動は可逆的なので、導波路においては信号の一方向性を保証することが重要である。

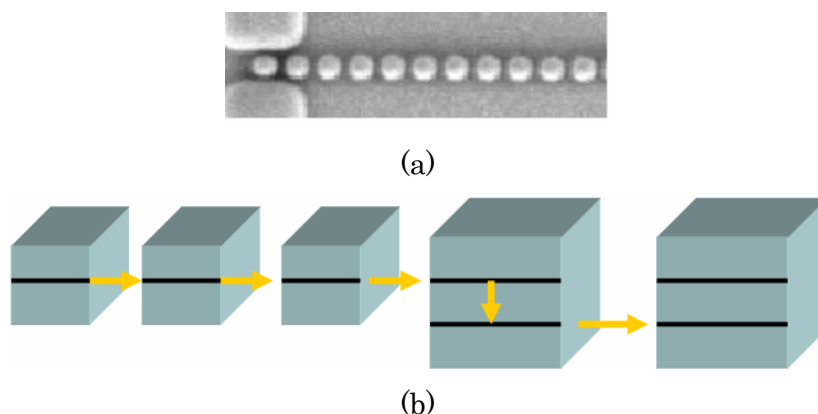


図 2.5 近接場光エネルギー導波路

図 2.5 に示すように量子ドットを配列すると信号の一方向性を保証する近接場光エネルギーの導波路を作ることができる。即ち、共鳴準位間で移動した信号はエネルギー散逸で下の準位に緩和することによって逆戻りしなくなり、信号の一方向性が保証できる。

以上で述べたように量子ドットのサイズと配列を制御し、共鳴準位間エネルギー移動を用いることによって、様々なデバイス動作を実現することができる。[3][4][5][6]

2.3 ZnO(酸化亜鉛)

本研究で量子ドットの材料として選んだのは ZnO(酸化亜鉛)である。ZnO はバンドギャップが 3.4eV で大きく、励起子結合エネルギーが 60meV で室温の熱エネルギーである 25meV より高いため、室温で安定した動作が得られると期待できる。また、マグネシウムをドーピングし、MgZnO にすることでバンドギャップを 3.4eV から 4.0eV にまで調整することができる。

しかし亜鉛と酸素の結合が弱く欠陥がしやすいという欠点であって、結晶が不安定である。この問題を解決するために、本研究では図 2.6 に示すように ZnO を安定な MgZnO でキャップすることでコア・シェル構造にすることを試みる。コア・シェル構造は CdSe/ZnS の量子ドット等でよく用いられている方法であって、コアの物質よりバンドギャップの大きい物質で表面を覆うことによって、受光・発光効率の向上も図ることができる。ZnO は格子定数が 0.3250nm、MgZnO は格子定数が 0.3267nm で格子ミスマッチが約 0.52%で小さく、MgZnO のバンドギャップが ZnO より大きいため、ZnO/MgZnO でコア・シェル構造にすることによって結晶の安定化と受光効率の向上を図ることができると思われる。またキャップ層の厚みを調整することで、量子ドット間の間隔も制御することができると期待される。

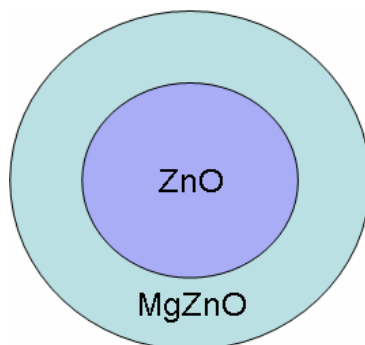


図 2.6 ZnO/MgZnO コア・シェル構造

2.4 量子サイズ効果

半導体のバンドギャップは物質固有の性質である。しかし、物質のサイズがナノメートルオーダーまで小さくなり、キャリアのフェルミ波長より小さくなるとキャリアが物質内に閉じ込められ、バンドギャップが広がる効果がある。これを量子サイズ効果という。具体的には次の式によって表される。

$$E'_g = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (1)$$

ここで E_g はバルク結晶のバンドギャップであり、 R は量子ドットの半径、 μ は次の式で決まる換算質量である。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{量子ドットがエキシトンボーア半径より大きい場合}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{量子ドットがエキシトンボーア半径より小さい場合}) \quad (3)$$

また、 m_e^* 、 m_h^* は各々電子、ホールの有効質量であり、エキシトンのボーア半径は次の式で決まる。

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (4)$$

実際、(1)式を使って ZnO に対して量子サイズ効果を計算してみると次のページに示す図 2.7 のようになる。ここで用いた電子の有効質量は $1.8m_0$ 、ホールの有効質量は $0.28m_0$ である。そして、エキシトンボーア半径は約 1.8nm である。

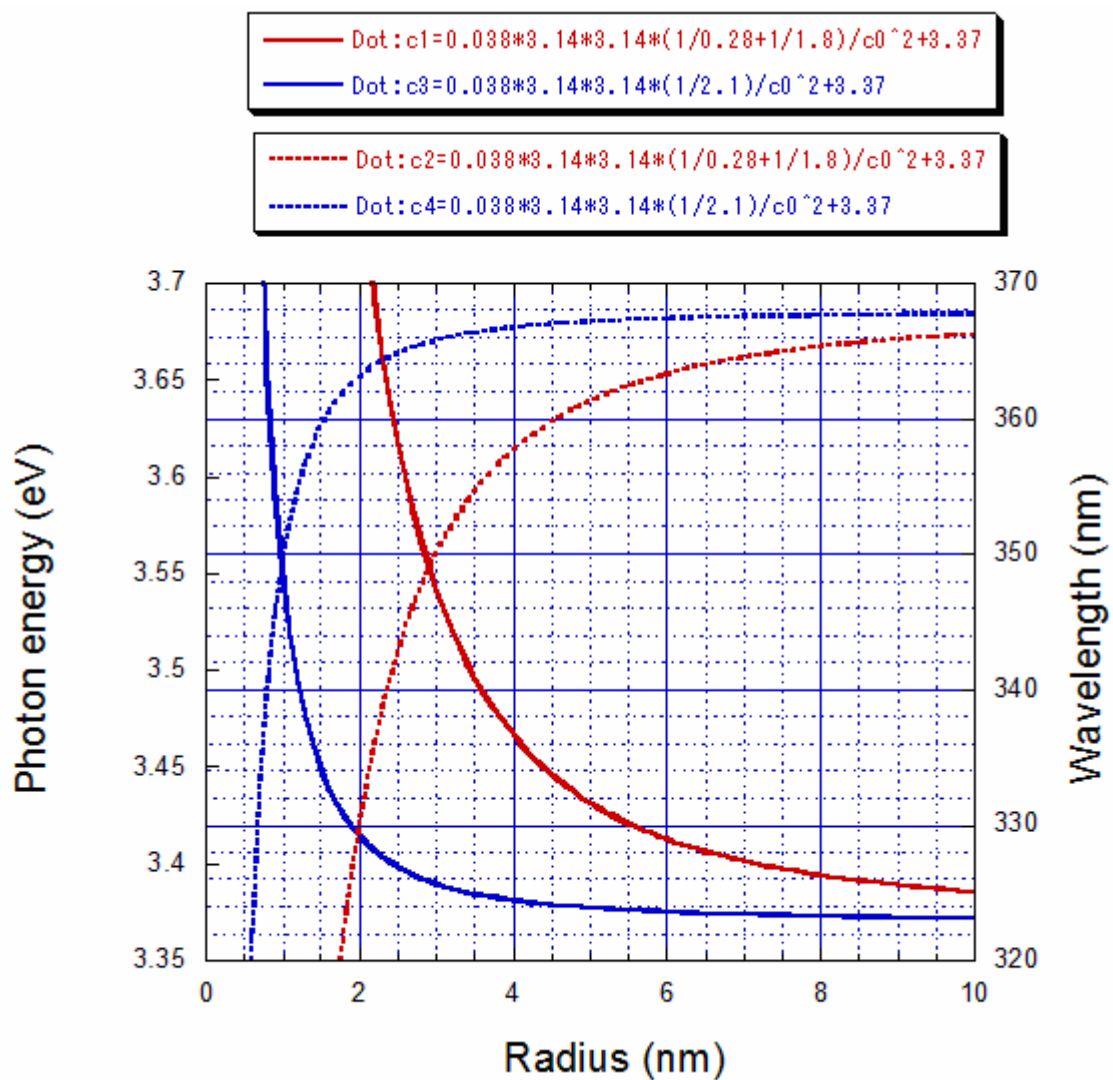


図 2.7 ZnO の量子サイズ効果

図 2.7 で青い線はエキシトンボーア半径より大きい場合、赤い線はエキシトンボーア半径より小さい場合を表している。また、実線は光子エネルギーに対してのプロットであり、点線はそれを波長に直したときのプロットである。

第3章 実験方法

3.1 量子ドットの合成

本論文で量子ドットを合成するために使った方法はゾルゲル法である。ゾルゲル法とは金属の有機化合物溶液を出発原料として、溶液中で加水分解・重合を行い、溶液を金属の酸化物あるいは水酸化物が溶解したゾルにする方法である。ここでは酢酸亜鉛のエタノール溶液を出発原にして、水酸化リチウムを加えて亜鉛の酸化物、即ち酸化亜鉛の微粒子が分散した溶液を作っている。その具体的な手順を下に示す。[7][8]

・ ZnO 量子ドットの合成

- i) $\text{ZnO}(\text{Acetate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.10g をエタノール 50ml に溶かす。
このとき酢酸亜鉛はエタノールに溶けにくいため、エタノールを沸点近くまで加熱し、スターラーで掻き混ぜる必要がある。
- ii) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.29g を 50ml のエタノールに溶かす。
このときも水酸化リチウムはエタノールに溶けにくいため、超音波をかけて溶解を助ける必要がある。
- iii) i)とii)で作った溶液を 0°C に冷やす。
- iv) 0°C を保ち、スターラーで掻き混ぜながら、i の溶液に ii の溶液を少しずつ加える。
- v) 出来た溶液は 0°C 以下で保存する。

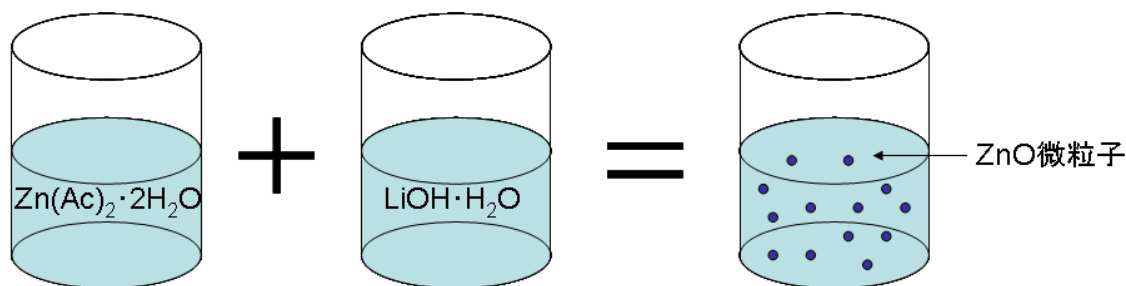


図 3.1 ゾルゲル法による ZnO 量子ドットの合成

ゾルゲル法を用いて ZnO 量子ドットを合成することが出来たが、結果として出来た溶液中にはリチウムと酢酸基の副産物がそのまま残っているため、それらの副産物を除去する必要がある。ここでは ZnO 量子ドットだけを沈殿させ、溶媒を捨てた後、再び綺麗なエタノールを加え再分散させることを繰り返し、溶液の洗浄を行う。量子ドットの沈殿はアルカン族の有機化合物を大量に加えることによって行われる。本研究ではヘキサンとヘプタンを使用している。ヘキサンは沈殿の効果が良いものの毒性があるため、ヘプタンと 3:2 の体積比で混合して使っている。その具代的な手順を下に示す。[4]

・ ZnO コロイド溶液の洗浄

- i) ヘキサンとヘプタンを体積比 3:2 で混合する。
- ii) ZnO が分散しているコロイド溶液に i) で混合した溶液を数倍程度加える。
- iii) コロイド溶液が白く濁るまで待つ。
- iv) iii) の溶液を安定な場所に置き、数十分程度沈殿を待つ。
- v) 沈殿した溶液の溶媒を取り除く。
- vi) v) にエタノール 100ml 程度を加え、ZnO 量子ドットを再分散させる。
- vii) i) ~ vi) を 2 回程繰り返す。

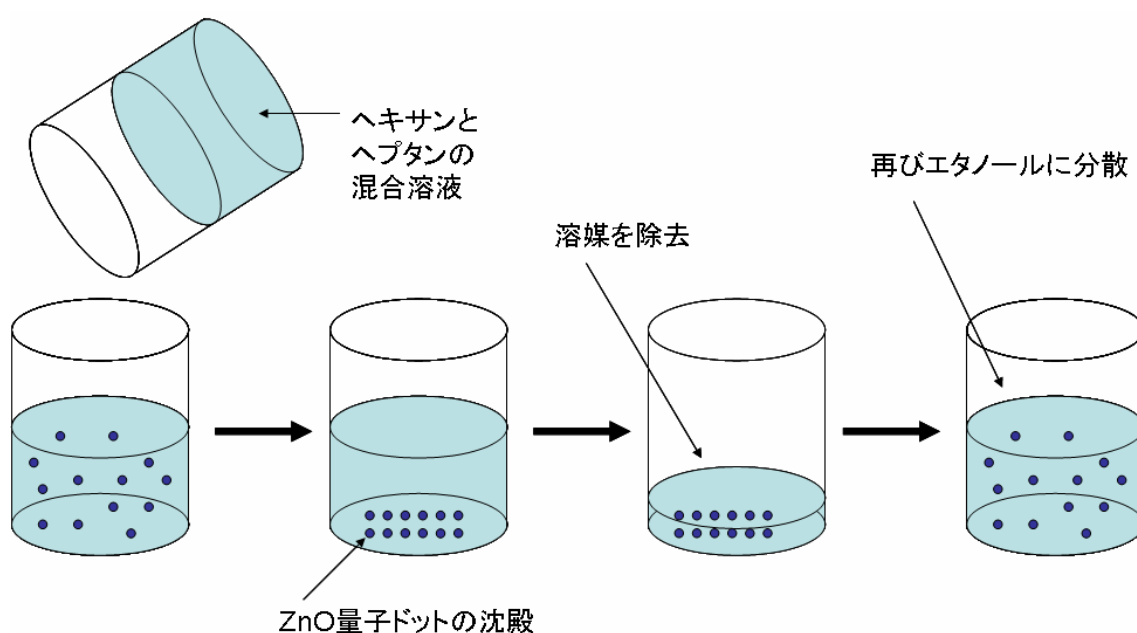


図 3.2 ZnO コロイド溶液の洗浄

3.2 コロイド溶液の濃度特定

ZnO量子ドットのコロイド溶液の合成および洗浄が終わったら、その濃度を特定する必要がある。濃度の特定には分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定し、ZnOバルクの文献値と比較することによって行われる。文献値としては参考文献[9]を参考にした。

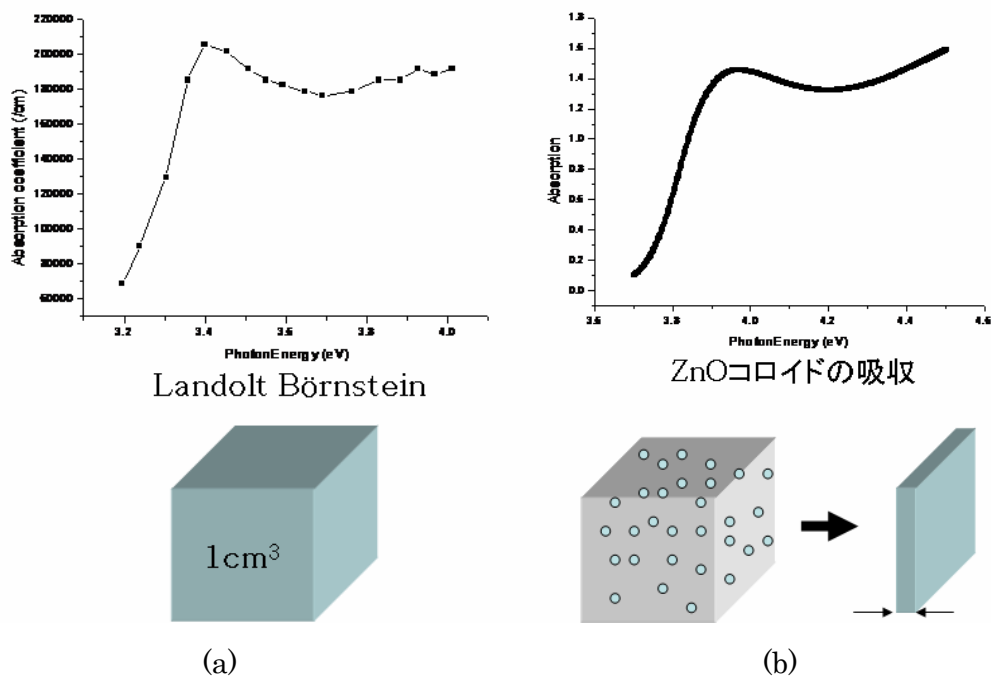


図 3.3 ZnO 吸収スペクトルの文献値と測定値

ZnO コロイドの 1cm 厚さに対して吸収スペクトルを測定し、その積分値を文献のスペクトルの積分値と比較することによって溶液中に含まれている ZnO の正味の厚さがわかる。そして、ピーク値と量子サイズ効果から一つの粒子の大きさを特定し、正味の体積を一つの粒子の体積で割ることによって 1ml に含まれている量子ドットの個数を特定することが出来る。

3.3 量子ドットの成長およびコア・シェル構造へ

ナノフォトニックデバイスの開発のためには、原理で述べたように量子ドットのサイズを制御する必要がある。また、結晶の改良のためには ZnO の上にキャップ層を成長させ、コア・シェル構造にする必要がある。結晶成長の方法は簡単で、合成した ZnO コロイド溶液を洗浄せず、室温においておくことによって行われる。そうすると溶液中に反応せずに残っていた原料によって自然に結晶成長が起こる。また、このとき酢酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{Acetate})_2$)のエタノール溶液と水酸化リチウム(LiOH)のエタノール溶液を加えてあげることによって、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ が成長することが期待できる。[10]

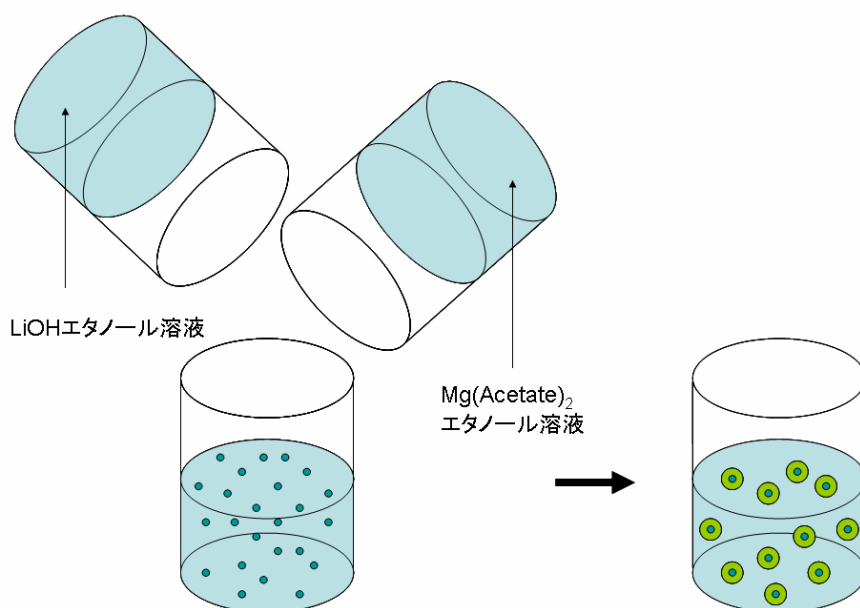


図 3.4 結晶成長の概念図

結晶成長の確認は PL(PhotoLuminescence)測定で量子サイズ効果による発光ピークのシフトを見ることで行った。また、コア・シェル構造の確認は PL 測定および TEM(透過型電子顕微鏡)による観察で確認を試みた。

3.4 時間分解発光測定

本研究では ZnO 量子ドット間における近接場光によるエネルギー移動を観察するために、時間分解発光測定を行った。用いた方法は時間相関単一光子計数法である。時間相関単一光子計数法とは下の図 3.5 に示す実験系によって構成される。

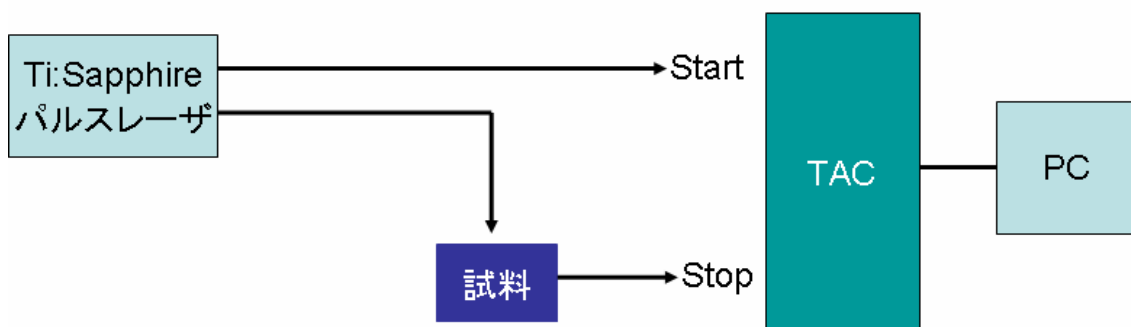


図 3.5 時間相関単一光子計測の実験系

まずは ZnO が励起できる波長である Ti:Sapphire パルスレーザの 3 倍高調波を出す。本論文で使ったパルスレーザは波長が 308nm で、パルスの繰り返し時間が 12.5ns であり、パルス幅は約 2ps である。このレーザを二つに分けて一つは試料にあてる。そして、試料からの発光ともう一つのレーザからの光を TAC(Time Amplifier Converter) に入力する。TAC は二つの信号の間の時間差を電圧の信号に変換する装置であって Start に光子が計測されてから Stop に光子が計測されるまでの時間差を計測する。TAC の出力信号は PC に送られ、時間差と計測された光子数との関係を表示する。そうすると時間差に対して幾つの光子が計測されたのかがわかる。これを時間相関単一光子計数法という。

これでわかることはパルスが入ってから励起された試料が緩和していく時間である。それが分かれば、格成分ごとに緩和時間や成分の比などを求め、緩和のメカニズムが推定できる。

試料は量子ドットが含まれているコロイド溶液をサファイア基板の上に滴下し、乾燥させることによって作製した。[11]

3.5 パターニング基板による量子ドットの配列

ナノフォトニックデバイスを開発するためには量子ドットの配列を制御する必要がある。ここでは将来に向けて、自己組織的手法を用いて量子ドットを配列させることを試みた。まずは、予めパターンを作っておいた基板に量子ドットを分散させ、特定のパターン上に量子ドットを配列させることを試した。実験手順は以下に示す。

・基板のパターニング

i) SiO_2 基板上にクロム(Cr)を蒸着し、その上に EB レジストを塗布する。

ii) 電子線描画装置を用いて Line&Space パターンを描画し、現像する。

iii) ICP でエッチングする。

このとき、現像で残った EB レジストがマスクとなって EB で描画したパターン状にクロムをエッチングすることになる。

iv) 残ったレジストを剥離する。

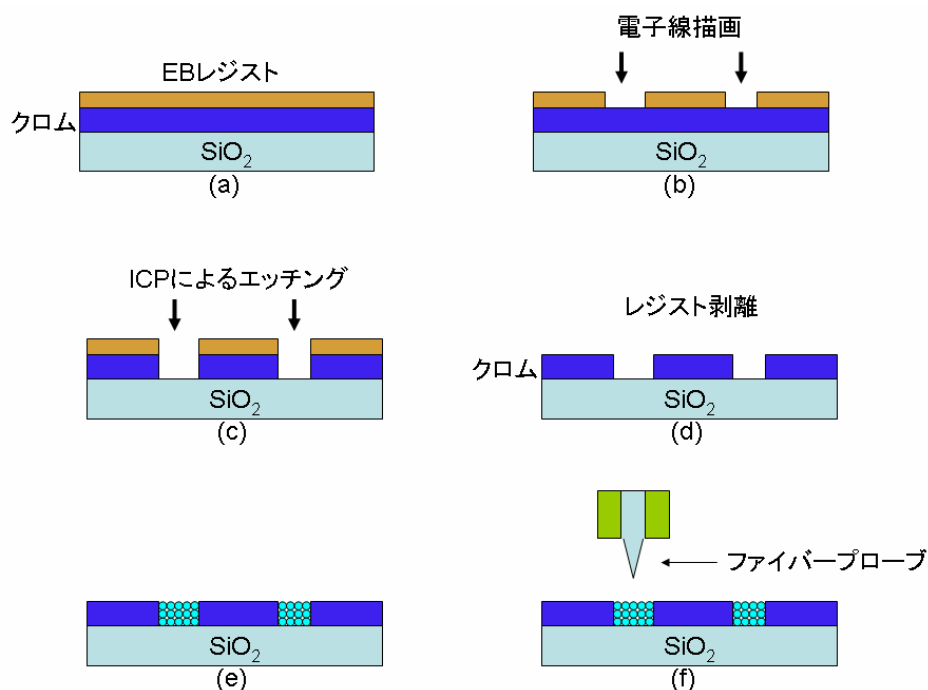


図 3.6 基板のパターニング

このようにして基板を作製し、コロイド状の量子ドットを基板の上に分散させる。すると SiO_2 基板とクロムの濡れ性の違いによって親水性の SiO_2 基板が露出したところに量子ドットが集まってくれることが期待できる。その確認は近接場光学顕微鏡を使って行った。

3.6 LB 膜(Langmuir Blodgett 膜)による量子ドットの配列

LB 膜とは両端に親水基と疎水基を同時にもつ長い分子を水面上に浮かせて表面圧を調整することで配向し、親水性の基板の上に単分子膜を形成する方法である。このとき表面圧によって出来た欠陥が Line&Space パターンを作る。

LB 膜は簡単で大面積にパターンを作ることが可能であるし、単分子膜であるため、パターンの高さが極端に低く、しかも分子が配向しているので濡れ性の違いがよく現れる。また、表面圧を調整することでパターンの間隔を狭くすることも出来る。

本論分で用いた親水性表面を持つ基盤はマイカであり、単分子膜を形成するために選んだ物質は DPPC である。DPPC は $C_{40}H_{80}NO_8P$ の分子式をもち、化学名は L- α -ホスファチジルコリン、ジバルミトイルである。

LB 膜の製膜手順を下に図 3.7 と共に示す。[12]

・ LB 膜の製膜

- i) 水の中に親水性表面をもつ基板を入れる。(a)
- ii) DPPC を溶解させたクロロホルム溶液を水面上に滴下し、溶媒を蒸発させる。(b)(c)
- iii) 水面のバリアを近づけ、DPPC 分子を配向させる。(d)
- iv) 表面圧を保ちながら、基板を引き上げる。(e)

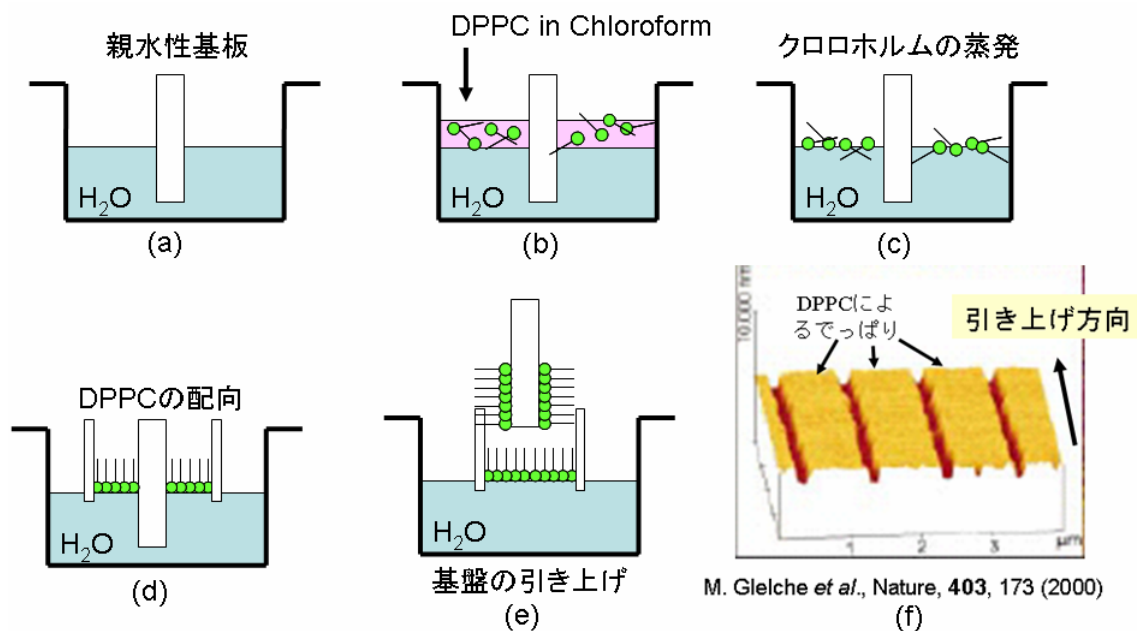


図 3.7 LB 膜の製膜過程

第4章 量子ドットの合成

4.1 量子ドットの合成

ゾルゲル法を用いて作成した量子ドットの PL 測定を行った。量子ドットが分散したコロイド溶液をサファイア基板の上に滴下し、乾燥させて後、波長 325nm の HeCd レーザを用いて励起し、CCD で発光を測定した。その結果を図 4.1 に示す。

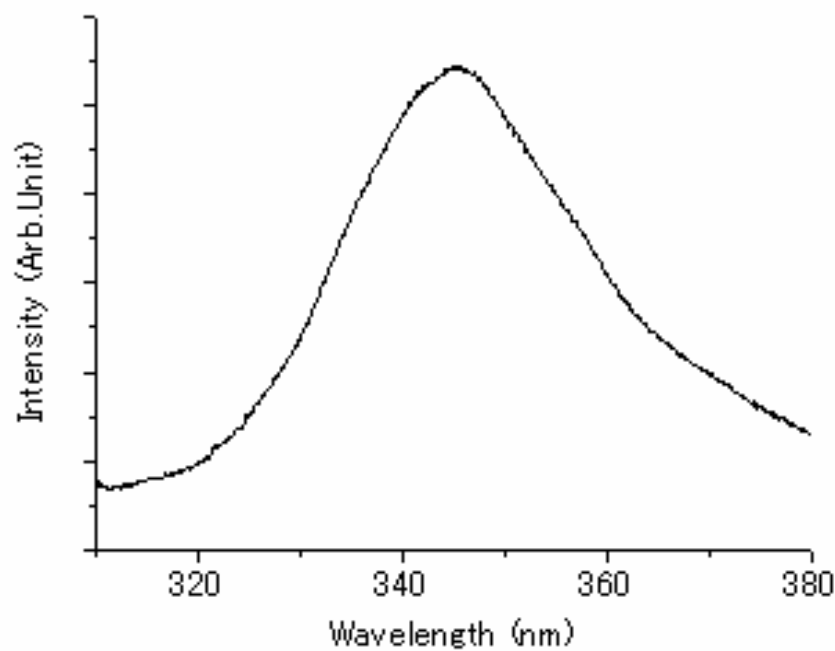


図 4.1 量子ドットの PL スペクトル

綺麗な単一ピークが現れていることがわかる。これはサイズが揃った量子ドットが作られていることを意味する。また、ZnO のバルク結晶の発光波長である約 370nm よりピーク波長が短く、量子サイズ効果が現れていることもわかる。そして、量子サイズ効果から量子ドットのサイズが約 3nm 程度であることもわかる。[13]

合成した量子ドットを TEM(Transmission Electron Microscopy)で観察した結果を下の図 4.2 に示す。

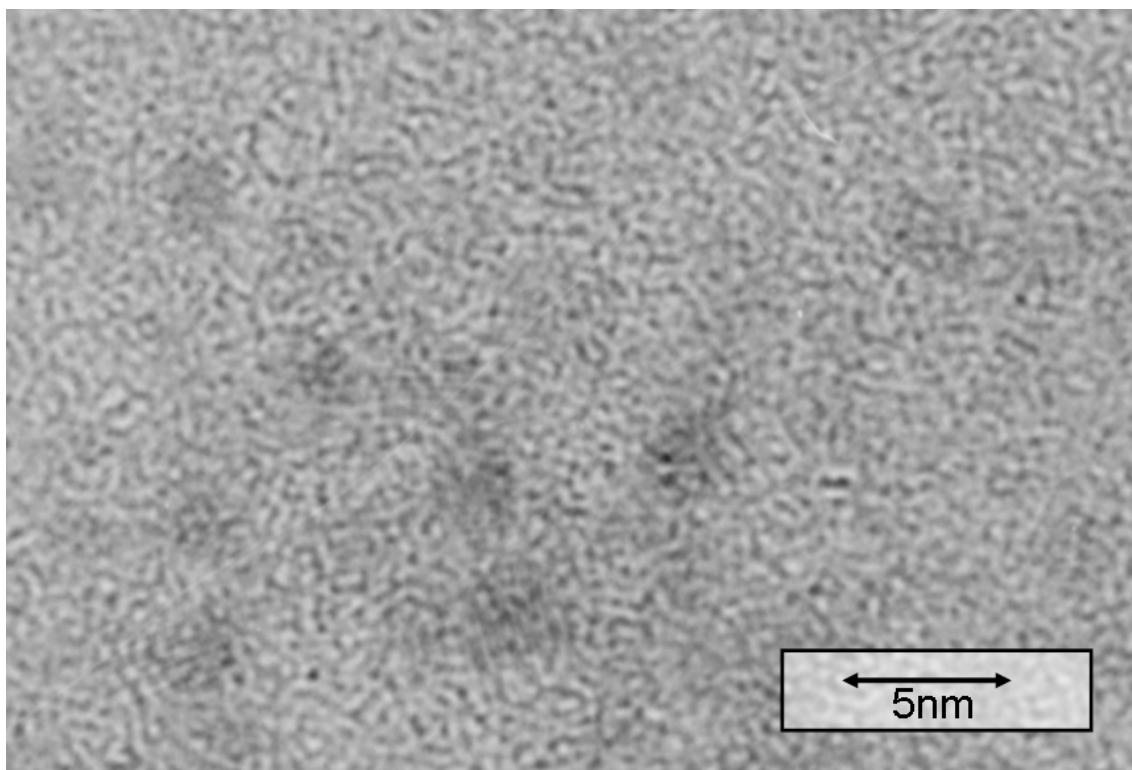


図 4.2 量子ドットの TEM 観察

回折パターンが観察できることから、良好な結晶性をもった量子ドットが合成されていることが分かる。

4.2 濃度

厚さ1cmのZnOバルク結晶の吸収スペクトルを図4.3(a)に示す。これは参考文献[9]の文献値をスキャナで取り込み、グラフソフトを用いて電子ファイル化したものである。そして、合成したZnOコロイド溶液の1cm厚さの吸収スペクトルを図4.3(b)に示す。ピーク的位置が異なるのは量子サイズ効果によって量子閉じ込め効果が現れたことによる。

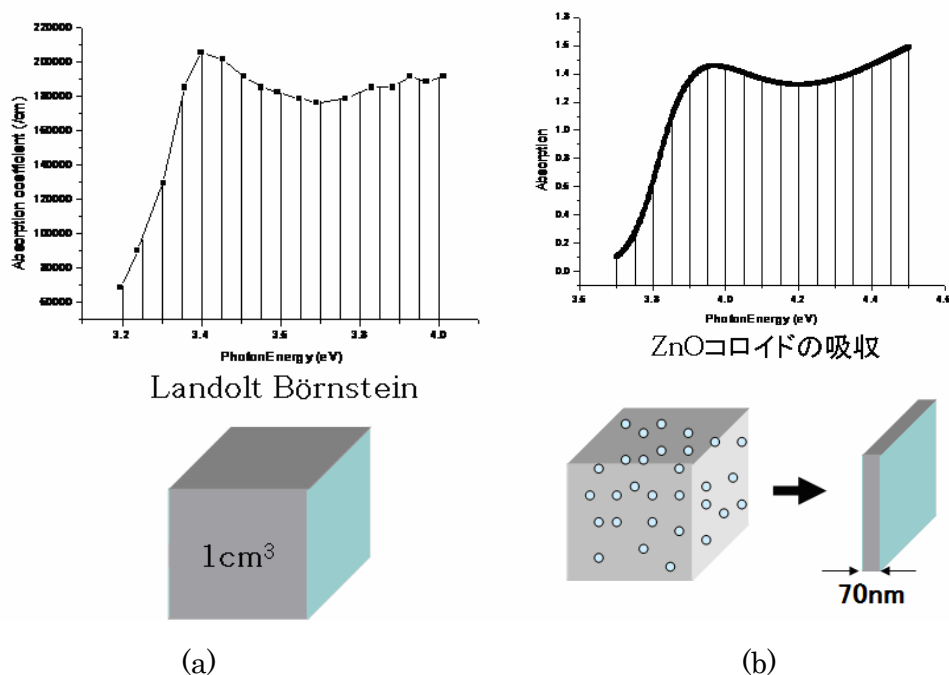


図 4.3 ZnO 吸収スペクトルの文献値と測定値

それぞれのピーク値から $-0.2\text{eV} \sim +0.6\text{eV}$ の間の積分値を求めると、参考文献[9]の場合141526.40712、ZnOコロイドの場合0.98084である。その比例からZnOコロイド1mlの中には図4.3(b)に示すように、約70nm厚さのZnO結晶が入っていることになる。これら量子ドットの大きさを半径2nmの球と考えて全体積を量子ドット一つの体積で割ると1mlの液体中に量子ドットが約 2×10^{14} 個入っていることが分かる。この結果からZnO量子ドットコロイドの濃度を次のように表すことが出来る。

$$2 \times 10^{14} \text{ 個} / \text{ml}$$

4.3 量子ドットの成長

量子ドットの成長は、合成後洗浄せずに室温におけるの時間経過で制御できる。次の図 4.4 にその結果を示す。

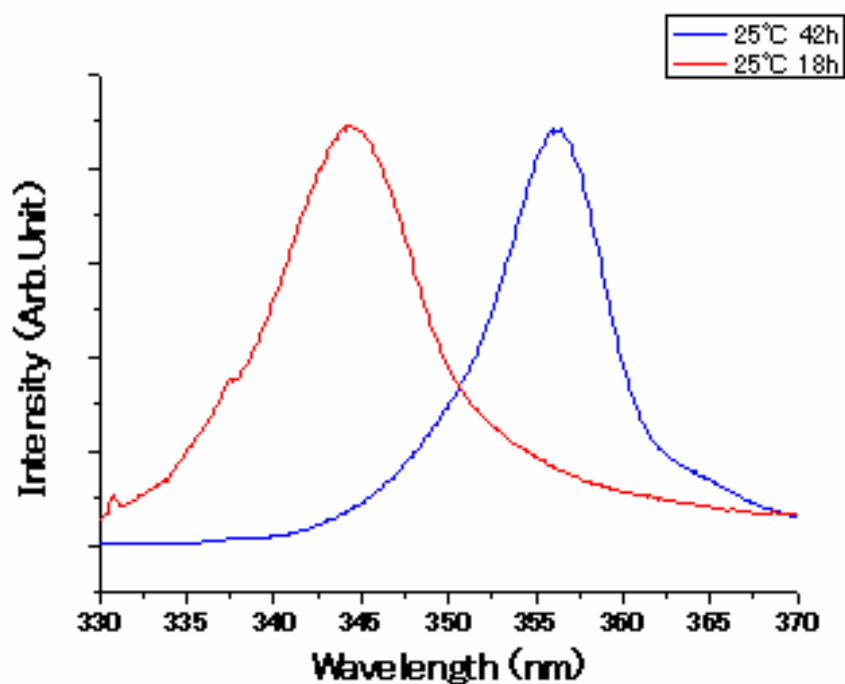


図 4.4 結晶成長後の発光スペクトル

赤い線は合成後 18 時間、青い線は合成後 42 時間経過した後の量子ドットからの発光スペクトルである。時間が経過すると共に発光スペクトルがレッドシフトすることが分かる。これは量子サイズ効果から、結晶が成長した結果であることを意味する。18 時間後約 3nm から 42 時間後約 5nm まで成長していることが分かる。

4.4 コア・シェル構造

量子ドット合成後、コア結晶の上に ZnMgO を成長させ、コア・シェル構造にするために Mg 供給源として $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を加えて結晶成長実験を行った。その結果を下の図 4.5 に示す。

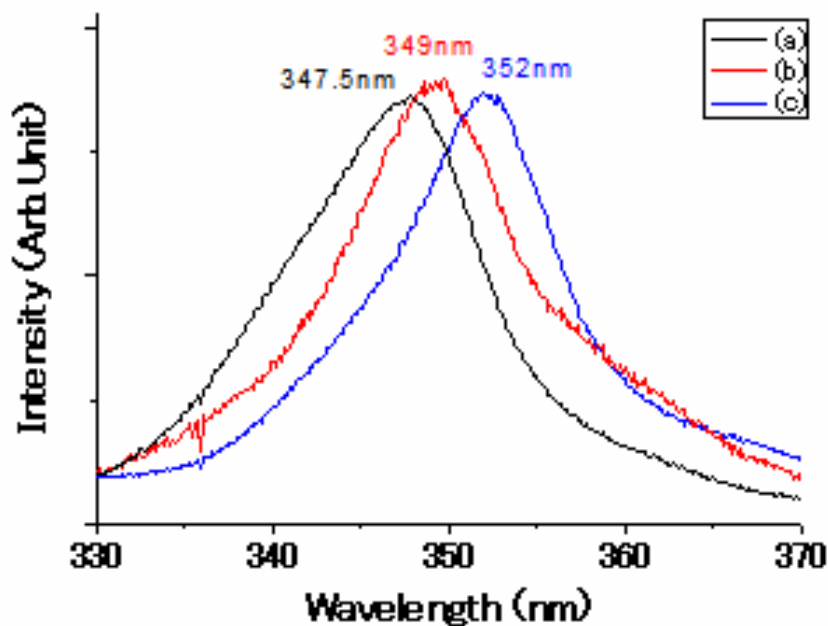


図 4.5 Mg を加えて成長させた後の PL スペクトル

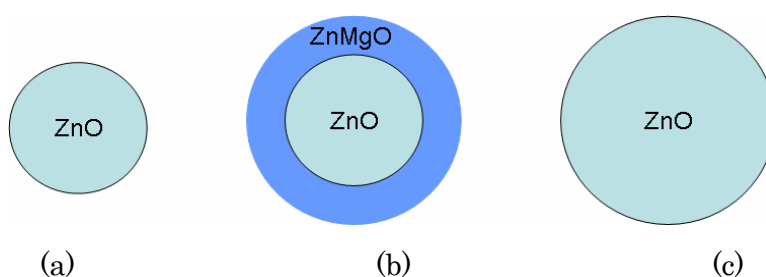


図 4.6 結晶成長の概念図

図 4.5 の黒い線は図 4.6(a)に示すように結晶成長前の量子ドットの発光であり、青い線は図 4.6(c)に示すように Mg を加えずに成長させた量子ドットのスペクトル、赤い線は図 4.6(b)に示すように Mg を加えて成長させた量子ドットからの発光スペクトルである。 Mg を加えなかった場合は ZnO がそのまま成長し、量子サイズ効果によって発光ピークが長波長側にシフトしていることが分かる。これに対し、 Mg を加えた場合はほ

とんどシフトせず、コアである **ZnO** はそのまま残っていることが分かる。少し長波長側にシフトしたことは励起子の波動関数がシェル側に染み出すことによって若干エネルギーが下がった分を反映している結果であると思われる。**Mg** を加えてシェル層を成長させた量子ドットの **TEM** 図を図 4.7 に示す。真ん中の黒いコアの周りに薄い層があることが分かる。

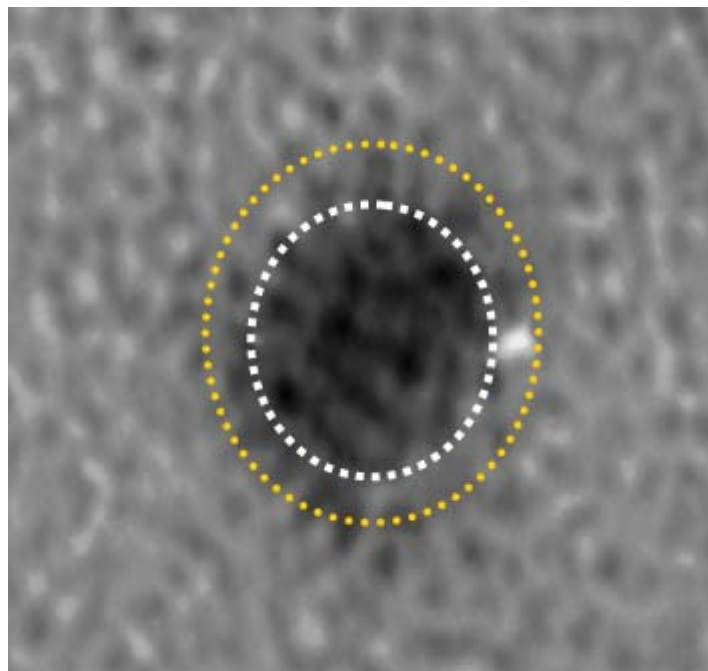


図 4.7 シェル層成長後の TEM 写真

第 5 章 量子ドット間におけるエネルギー移動の観察

5.1 隣接した量子ドット間

下の図 5.1 はサイズが異なる 2 種類の量子ドットを混合したときの発光スペクトルである。赤は小さい量子ドット、青は大きい量子ドットからの発光スペクトルであり、緑は二つを 1:1 に混ぜた場合、そして黒は小さい量子ドットを 8 倍にした場合の発光スペクトルである。1:1 に混合すると、小さい量子ドットからの発光が消えてしまい、大きい量子ドットからの発光のみが観察されていることが分かる。そして小さい量子ドットを 8 倍にしてからやっと小さい量子ドットからの発光も同じ程度で見えてくることが分かる。これは図 5.2 に示すように小さい量子ドットの励起子エネルギーが大きい量子ドットに移動することによって小さい量子ドットからの発光が消えて、大きい量子ドットからの発光のみが見えていると考えられる。

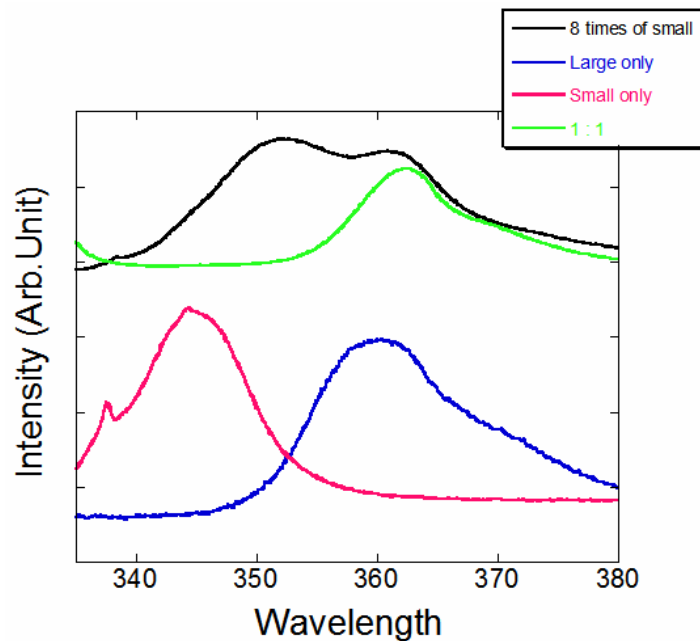


図 5.1 サイズが異なる量子ドットを混ぜた時の PL スペクトル

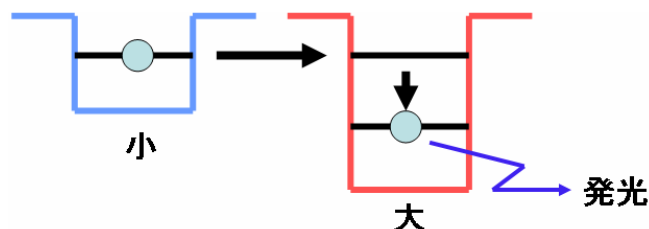


図 5.2 準位間エネルギー移動の概念図

ここで起きているエネルギー移動に関してもっと詳しく分析するために、時間相関単一光子計数法による時間分解発光測定を行った。原理で述べた通り、 $1:\sqrt{2}$ の寸法比を持つ量子ドットは図 5.2 に示すように共鳴する励起子準位を持つため、試料として半径約 3nm(発光波長 350nm)と約 4.5nm(発光波長 357nm)の 2 種類の量子ドットを用意した。以下その結果に関して述べる。ここで大きい量子ドットを QDL、小さい量子ドットを QDS で表すことにする。

i) 小さい量子ドットの時間分解 PL

半径約 3nm の小さい量子ドットのみの時間分解 PL を測定した。しかし、小さい量子ドットと言ってもコロイドの中にはある程度サイズ分布を持っているため、図 5.2 のようにわずかに大きい量子ドットも含まれている。

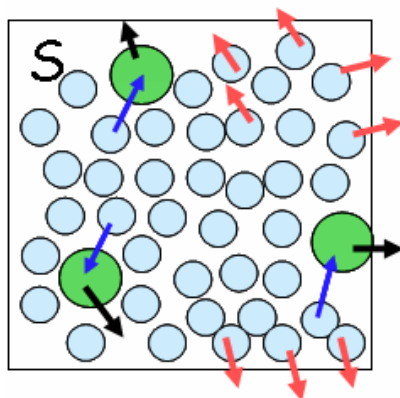


図 5.3 小さい量子ドットの模式図

この試料で、QDS からの発光である 350nm と QDL からの発光である 357nm に対して、時間分解 PL 測定を行った結果を図 5.4 に示す。

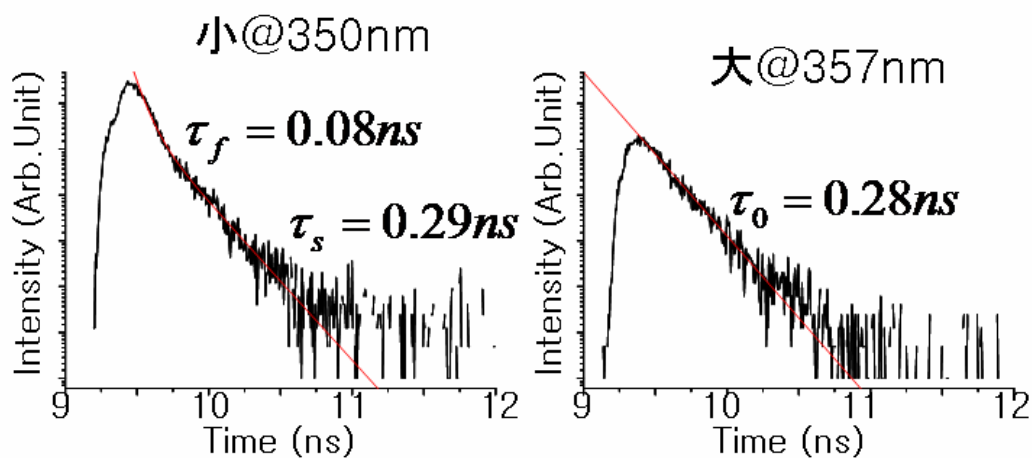


図 5.4 小さい量子ドットからの時間分解 PL

測定は絶対温度 5K で励起光は 3.4 節で述べた通り、308nm のパルスレーザを用いた。

この結果から緩和時定数を求めるために 350nm に対して下に示すような指数関数でグラフの上にフィッティングを行い、 τ_f 、 τ_s 、 A_f 、 A_s を求めた。図 5.4 で赤い線がフィッティング結果である。

$$A_f \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_f}\right) + A_s \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_s}\right)$$

その結果次のようになった。

$$1380 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.08}\right) + 370 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.29}\right)$$

これから分かることは 350nm の緩和には二つの成分があって時定数が 80ps である速い緩和成分と、時定数が 290ps である遅い緩和成分があるということである。このうち速い成分は図 5.3 で青の矢印で表した QDS から QDL へのエネルギー移動が起きるための緩和であって、遅い成分は赤い線で示す QDS 自身の発光であることが考えられる。また、速い成分と遅い成分の係数比が 3.73 であることが分かる。

同じように 357nm に対しても指数関数でフィッティングを行うと次のようになる。

$$190 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.28}\right)$$

QDL は緩和時定数が 280ps であることが分かる。QDS に比べて速い緩和時間が得られたのは QDL が振動子強度が強いため、発光しやすいことが反映された結果であると考えられる。

ii) 大きい量子ドットの時間分解 PL

同じような実験を大きい量子ドットに対しても行った。その模式図を図 5.5 に示す。

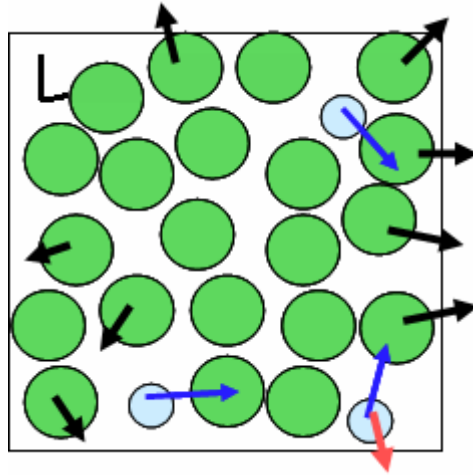


図 5.5 大きい量子ドットの模式図

大きい量子ドットの中にも小さい量子ドットがわずかに混ざっている。この試料に対して時間分解 PL 測定を行った。その結果を図 5.6 に示す。実験条件は同じで、絶対温度 5K で 308nm のパルスレーザーで励起した。

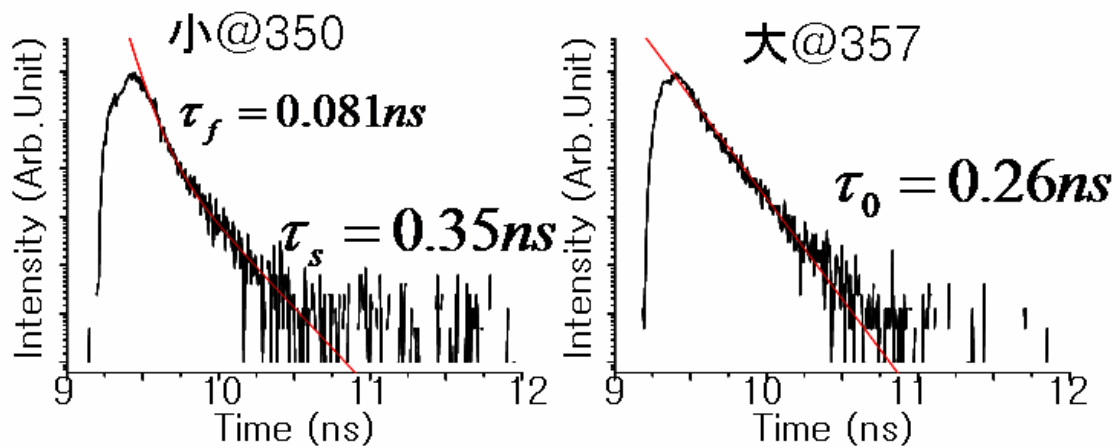


図 5.6 大きい量子ドットからの時間分解 PL

この場合にも同じく指数関数を用いてフィッティングを行った。図 5.6 の赤い線がフィッティングした結果である。式で表すと次のようになる。

まず、QDS からの発光である 350nm に対しては

$$A_f \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_f}\right) + A_s \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_s}\right) = 850 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.081}\right) + 130 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.35}\right)$$

のようになり、速い緩和の成分、即ち図 5.5 に青い矢印で示した QDS から QDL へのエネルギー移動による緩和時定数は約 81ps、遅い成分、即ち QDS 自身の発光による緩和時定数は 350ps であることが分かる。そして速い成分と遅い成分の係数の比は 6.54 である。i) の小さい量子ドットの方が多い場合に比べて、エネルギーの移動が起こる行き先、つまり QDL の比率が増えたため、エネルギー移動による緩和の割合が増えた結果であると言える。

そして、QDL からの発光である 357nm に対しては

$$A_0 \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_0}\right) = 190 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.26}\right)$$

となり、緩和の時定数は 260ps であることが分かる。この場合も同じく QDL の方が振動子強度が強いため、緩和の時定数が QDS の 350ps より速いことがわかる。

iii) QDS と QDL を 1:1 に混合した場合

今度は QDS と QDL を 1:1 に混ぜて両方の比率が同じになるように試料を作製した。その模式図は図 5.7 に示す。

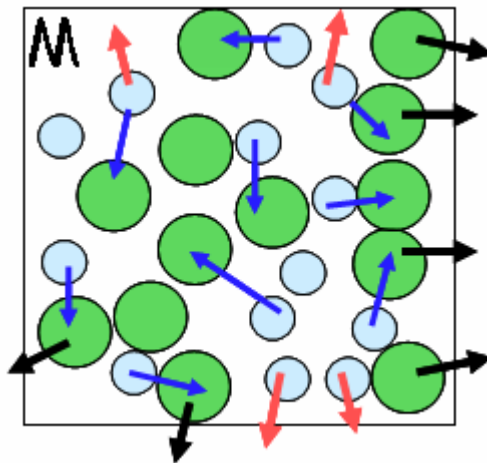


図 5.7 小と大を 1:1 に混ぜた試料の模式図

この試料も、QDS からの発光である 350nm と QDL からの発光である 357nm に対して時間分解 PL 測定を行った。その結果を図 5.8 に示す。絶対温度 5K で 308nm のパルスレーザで励起した。

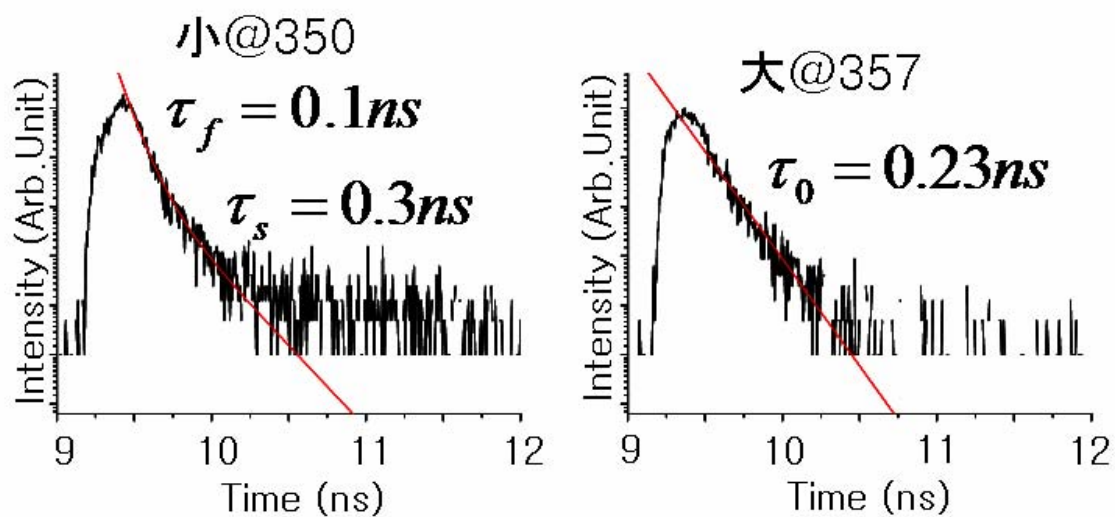


図 5.8 QDS と QDL の混合比 1:1 の場合の時間分解 PL

350nm に対して指数関数でフィッティングした結果、以下ようになった。

$$A_f \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_f}\right) + A_s \exp\left(-\frac{t-9.4}{\tau_s}\right) = 250 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.1}\right) + 47 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.3}\right)$$

速い成分つまりエネルギー移動による緩和の時定数は 100ps、遅い成分つまり QDS 自身の発光による緩和の時定数は 300ps である。そして速い成分と遅い成分の比は 5.32 である。

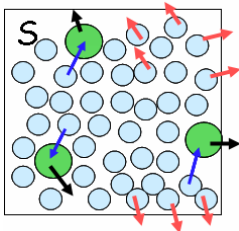
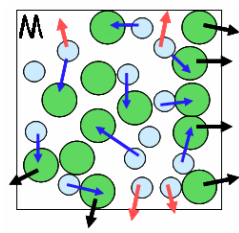
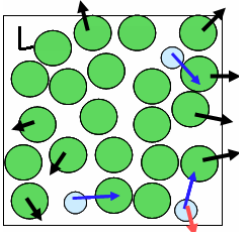
QDL からの発光である 357nm に対してフィッティングを行った結果は以下ようになった。

$$95 \exp\left(-\frac{t-9.4}{0.23}\right)$$

緩和の時定数は 230ps であり、やはり QDS の 300ps より速いことが分かる。

以上の三つの結果を表としてまとめると次のようになる。

表 5.1 時間分解 PL のまとめ

	エネルギー 移動の時定数	小さい量子ドット の発光字定数	エネルギー移動 が占める割合	大きいドットの 発光字定数
	80ps	290ps	3.73	280ps
	100ps	300ps	5.32	230ps
	81ps	350ps	6.54	260ps
平均	90ps	310ps		260ps

これを見て分かることはまず、QDL の発光の時定数が約 260ps であり、QDS の発光の時定数が約 310ps であること、そしてエネルギー移動にかかる時間が約 90ps であることである。また QDS に対して QDL の割合が増えれば増えるほど QDS の発光の緩和においてエネルギー移動が占める割合が増えていくことがわかる。これは QDL が増えると QDS の近傍にある QDL 個数が増えることにより、エネルギーの行き先が増えて、その分エネルギー移動が起こりやすくなることを反映している結果であると思われる。即ち、この結果でエネルギー移動が起こっていることがわかる。

5.2 平均距離 3nm の量子ドット間

上の 5.1 節で述べた実験結果は量子ドット間の平均距離を考慮せず、量子ドットが密に詰まっている状態であった。ここでは定量的評価を行うために、量子ドット間の平均距離を約 3nm になるようにコロイド溶液を薄めて実験を行った。また、大と小の量子ドットの比率が 1:2、1:1、2:1 の三つの場合に対して時間分解 PL 測定を行った。また大きな量子ドットからの発光である 357nm の発光に対しても緩和の成分を二つに分けて、分析を行った。以下その結果を示す。ここでも大きい量子ドットに対して QDL、小さい量子ドットに対して QDS という略を用いる。

i) QDL : QDS が 1:2 の場合

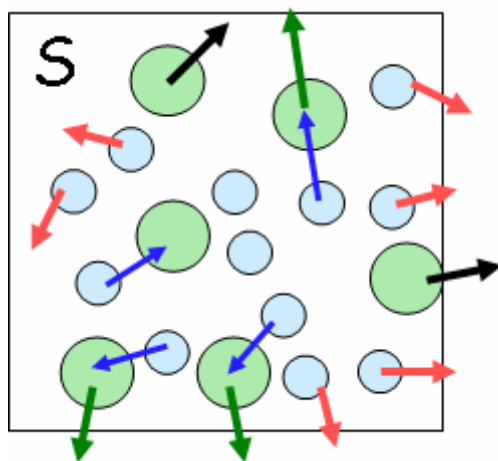


図 5.9 QDL : QDS が 1:2 である試料の模式図

図 5.9 に示す模式図のように QDL と QDS の比が 1:2、つまり小さい量子ドットが 2 倍多い場合に対して時間分解 PL を測定した。その結果を下の図 5.10 に示す。

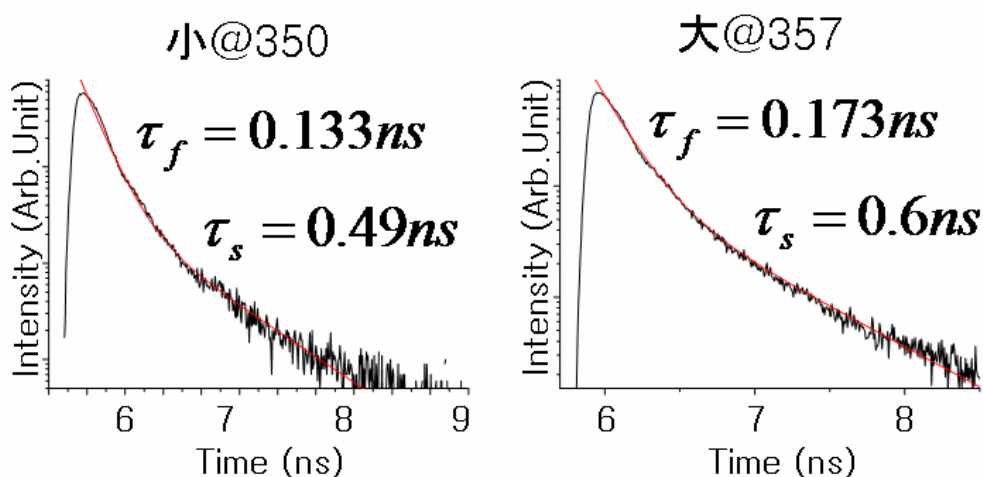


図 5.10 QDL と QDS の比率が 1:2 の場合時間分解 PL

まず、QDS からの発光である 350nm の波長に対して、指数関数でフィッティングを行った。図 5.10 に示す赤い線がフィッティングした結果である。式で表すと次のようになる。

$$5200\exp\left(-\frac{t-6}{0.133}\right)+420\exp\left(-\frac{t-6}{0.49}\right)$$

ここでは緩和時定数 133ps の速い成分と、緩和時定数 490ps の遅い成分の二つの成分があることが分かる。そして速い成分と遅い成分の係数比は 12.38 である。ここで速い成分は前のページの図 5.9 と下の図 5.11 に青い矢印で表したように QDS の励起子エネルギーが QDL に移動することによる緩和であり、遅い成分は QDS 自身の発光による緩和である。次に、QDL からの発光である 357nm の波長に対してフィッティングを行った。式で表すと次のようになる。

$$5500\exp\left(-\frac{t-6}{0.173}\right)+1000\exp\left(-\frac{t-6}{0.6}\right)$$

ここでも速い成分と遅い成分の二つの成分がある。しかし、ここでは速い成分が QDL 自身の発光であり、遅い成分は次の図 5.11 で緑矢印で示しているように QDS から QDL へ移動してきたエネルギーがサブレベルに緩和し、それから発光する成分である。

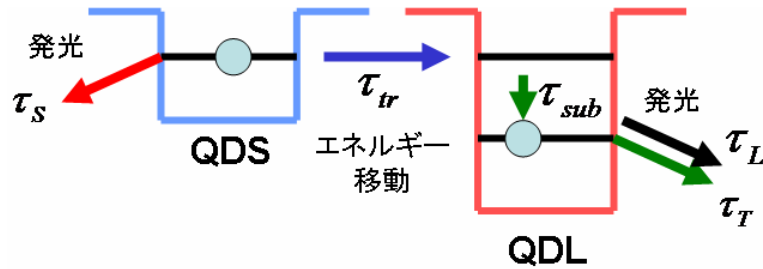


図 5.11 共鳴準位間エネルギー移動

ここでは速い成分の時定数は 173ps であり、遅い成分の時定数は 600ps であることが分かる。そして速い成分と遅い成分の比率は 5.5 倍である。

ii) QDL : QDS が 1:1 の場合

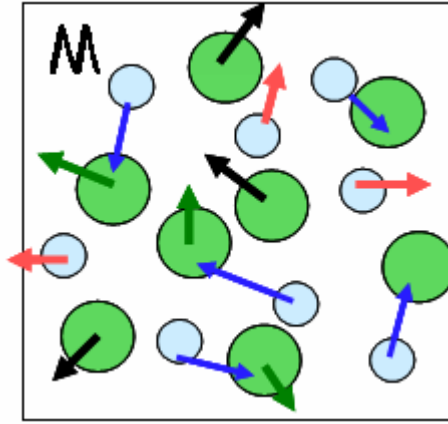


図 5.12 QDL : QDS が 1:1 である試料の模式図

上の図 5.12 に示すように QDL、QDS の二種類の量子ドットが 1:1、つまり同程度混合した場合に対して時間分解 PL 測定を行った。結果を図 5.13 に示す。

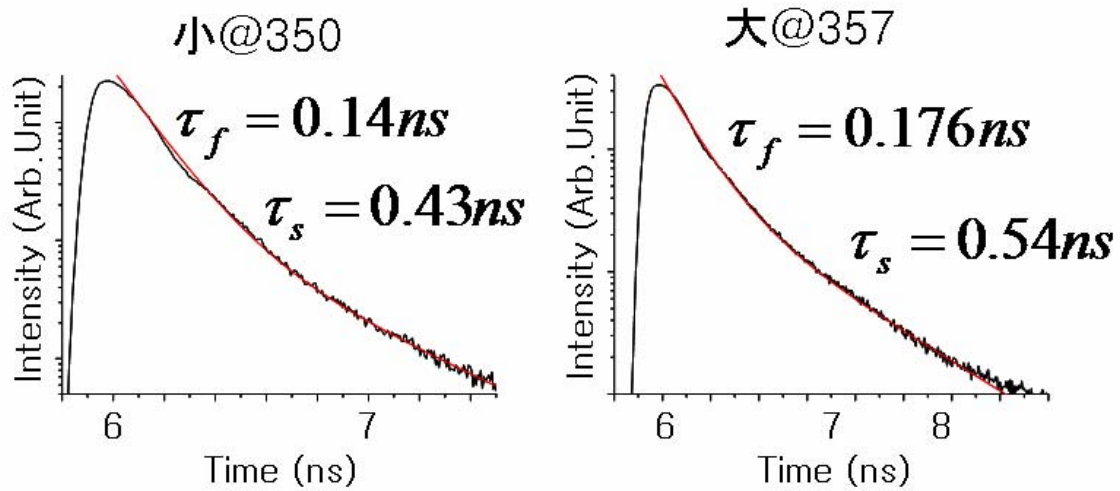


図 5.13 QDL と QDS の比率が 1:1 の場合時間分解 PL

まず、QDS からの発光である 350nm に対してのフィッティング結果を式で表すと次のようになる。

$$26000\exp\left(-\frac{t-6}{0.14}\right)+1900\exp\left(-\frac{t-6}{0.43}\right)$$

速い成分つまり、エネルギー移動による緩和の時定数は 140ps であり、遅い成分つまり QDS 自身の発光による緩和の時定数は 430ps であることが分かる。そして速い成分と遅い成分の比率は約 13.68 倍であることが分かる。これは前の結果と比べると QDL

の比率が相対的に増えたことによってエネルギー移動が起こりやすくなった結果、エネルギー移動による緩和の成分、即ち速い成分の比率が増えたと考えられる。次に、QDLからの発光である 357nm の発光に対してフィッティングを行った結果は次の式で表される。

$$33000\exp\left(-\frac{t-6}{0.176}\right)+5200\exp\left(-\frac{t-6}{0.54}\right)$$

ここでは速い成分である QDL 自身の発光による緩和時間は 176ps であり、QDS から移動してきたエネルギーによる発光の成分の緩和時定数は 540ps であることが分かる。そしてその比は約 6.35 倍になっていて、前の QDL と QDS の比率が 1:2 である場合の結果よりすこし増えていることがわかる。これは QDL から見て QDS の比率が減ったため、エネルギーの供給源が減ってしまい、エネルギー移動による成分つまり遅い成分が減った結果であると考えられる。

iii) QDL : QDS が 2:1 の場合

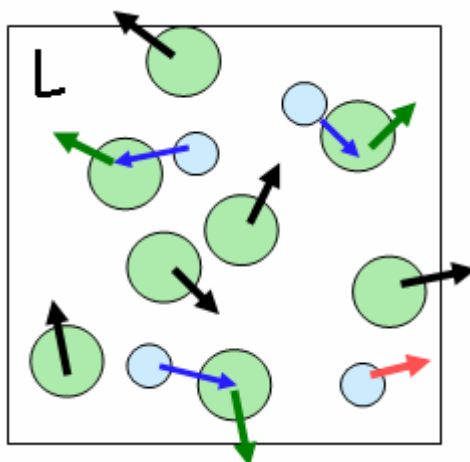


図 5.14 QDL : QDS が 2:1 である試料の模式図

図 5.14 に示すように今度は QDL が 2 倍であるとき、即ち大と小の比率が 2:1 である場合に対して時間分解 PL 測定を行った。その結果を図 5.15 に示す。

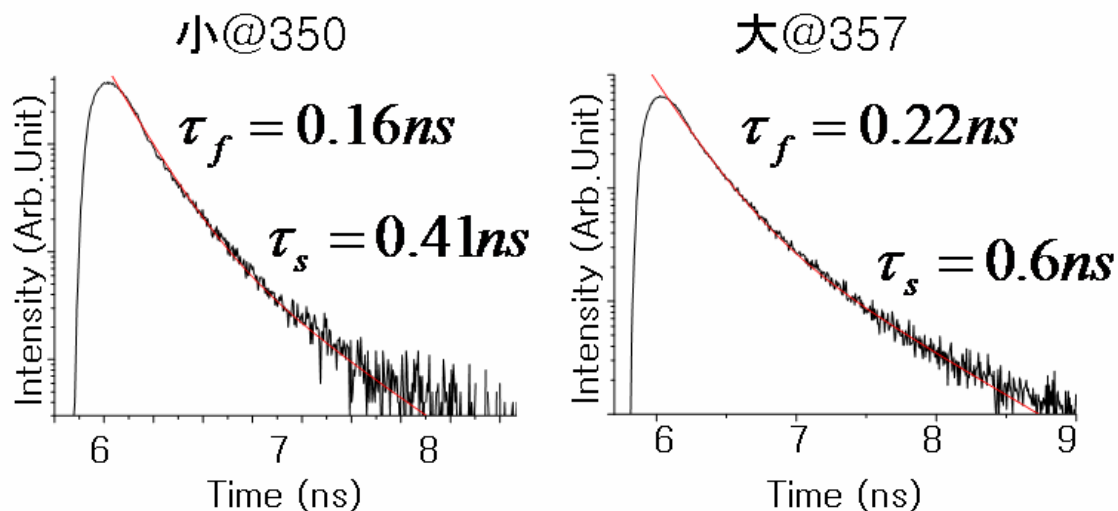


図 5.15 QDL と QDS の比率が 2:1 の場合時間分解 PL

まず、QDS からの発光である 350nm の波長に対してフィッティングすると図 5.15 の赤い線のようになる。それを式で表すと次のようになる。

$$5400\exp\left(-\frac{t-6}{0.16}\right)+350\exp\left(-\frac{t-6}{0.41}\right)$$

エネルギー移動による緩和である速い成分の緩和時間は 160ps であり、QDS 自身の発光である遅い緩和の成分は緩和時間が 410ps であることが分かる。二つの成分の比

率は 14.43 であり、前の二つの結果より増えていることが分かる。これは QDL の比率が増えてエネルギーの行き先が増えたことによってエネルギー移動による緩和の成分が増えたためである。次に 357nm の発光に対してフィッティングした結果である。

$$7850\exp\left(-\frac{t-6}{0.22}\right)+950\exp\left(-\frac{t-6}{0.6}\right)$$

これを見ると QDL 自身の発光である速い成分の緩和時間が 220ps、QDS から移動してきたエネルギーがサブレベル間緩和を経て発光する成分である遅い成分の緩和時間が 600ps であることが分かる。そして二つの成分の比を計算するとやはり 8.26 に増えていて、QDS が減ったことによるエネルギー移動による成分の減衰を表している。

以上三つの場合に対してその結果をまとめると次に示す表 5.2 のようになる。

表 5.2 時間分解 PL のまとめ

	小さい量子ドット			大きい量子ドット		
	自身の発光	エネルギー移動	成分比	自身の発光	貰ったエネルギー	成分比
	490ps	133 ps	12.38	173 ps	600 ps	5.5
	430 ps	140 ps	13.68	176 ps	540 ps	6.35
	410 ps	160 ps	14.43	220 ps	600 ps	8.26
平均	440	140		190	580	

この結果により QDS 自身の発光時定数は約 440ps であることが分かる。そして平均距離約 3nm の場合のエネルギー移動にかかる時間は約 140ps であり、密に詰まっている場合より遅くなっていることが分かる。また、QDL 自身の発光による緩和時定数は約 190ps であり、QDS の発光時定数より速く、これは大きい量子ドットの振動子強度が強いことを表している。そして、QDS から QDL へエネルギー移動後、サブレベル間緩和を経て発光するまでの緩和時定数は約 580ps であり、2.2 節で述べたナノフォトニックデバイスをここで述べた ZnO 量子ドットを用いて構成した場合 1ns 以下の動作速度、つまりサブナノ秒で動作が可能であることが見積もれる。

最後に二つの成分間の成分比を見ると、まず QDS の立場から見て QDL が増えれば増えるほどエネルギーの行き先が増えてエネルギー移動が増える、即ちエネルギー移動による緩和の成分が多くなっていく様子が分かる。そして QDL の立場から見ると、QDS の比率が増えれば増えるほどエネルギーの供給源が増えてエネルギー移動による成分が増える、即ち遅い成分が増える様子が表から分かる。これはエネルギー移動が起こっていることを裏付ける根拠になっている。

第6章 量子ドットの配列

数ナノの寸法を持った量子ドットを決まったパターンに正確に配列する位置制御は今の技術では非常に難しいことである。しかし、2.2 節で述べたナノフォトニックデバイスを構成するためには量子ドットを配列することは必要であって、ここでは今後の発展に向けて、EB リソグラフィーによってパターンを作った基板と、LB 膜で作ったパターンの上に ZnO 量子ドットを配列することを試みたのでその結果を紹介する。

6.1 EB リソグラフィーによるパターン

3.5 節で述べた方法に従って、 SiO_2 基板の上にクロムの Line&Space パターンを作った。その結果できた基板の SEM 写真を図 6.1 に示す。

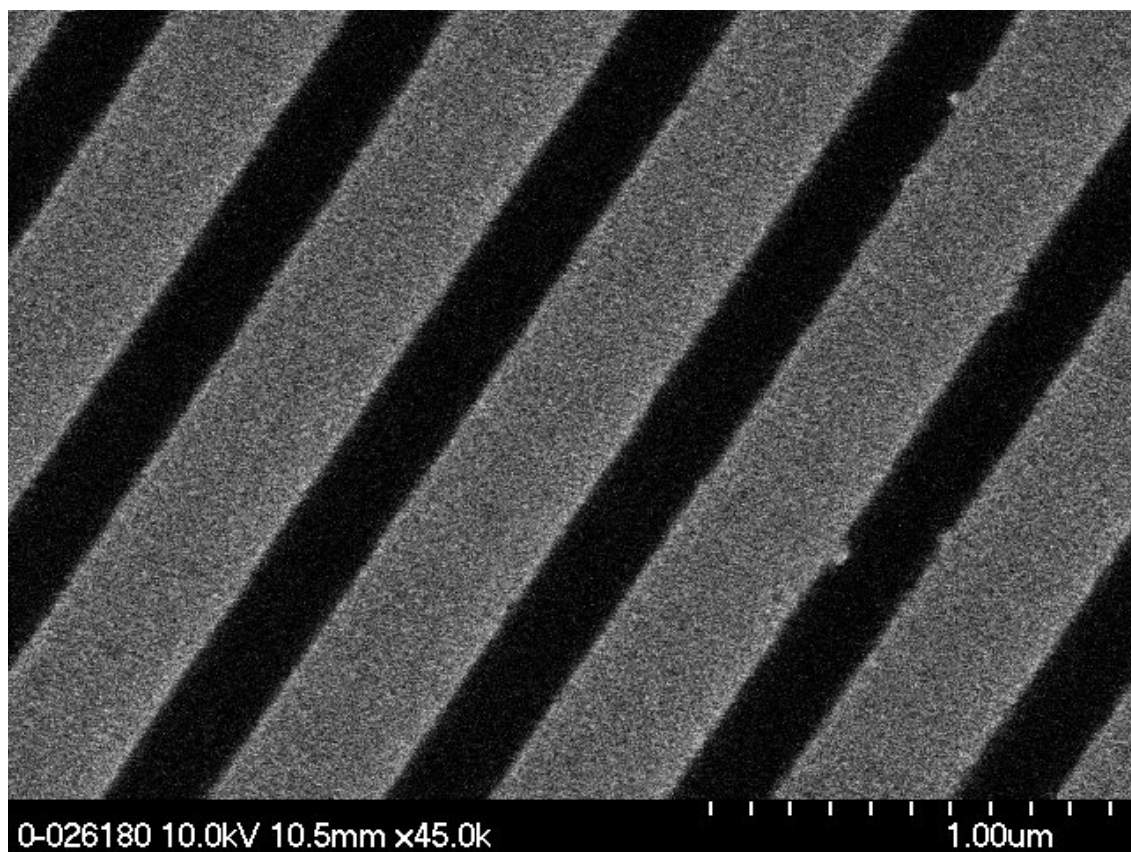


図 6.1 クロムの Line&Space パターンの SEM 写真

SiO_2 は親水性、クロムは疎水性であるため、この基板の表面は親水性と疎水性が交互に現れている。この上に ZnO 量子ドットが含まれたコロイド溶液を滴下し、乾燥させると図 3.6(e)に示すような形で量子ドットが一行に配列してくれることが期待できる。

結果の確認は近接場光学顕微鏡を用いて、アルミニウムコートされた先端化光ファイバで表面をスキャンしながら、光の強度分布と表面形状を測定することによって行った。以下、その結果を示す。

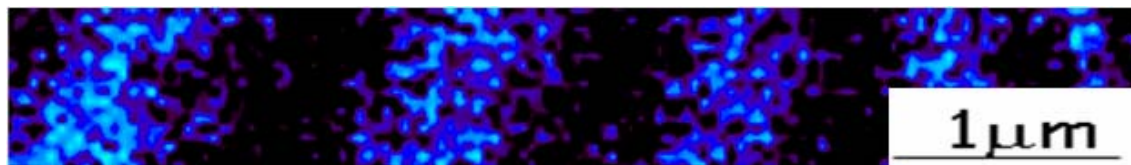


図 6.2 光の強度分布(336nm)



図 6.3 表面の高さを表す形状図

図 6.2 は下の図 6.4 に示すスペクトル分布から、量子ドットからの発光であると思われる 336nm の波長のみをとってその強度分布を描いたものである。そして、図 6.3 は表面の形状図である。これから、基板表面の凹部分に量子ドットが集中していることが分かる。

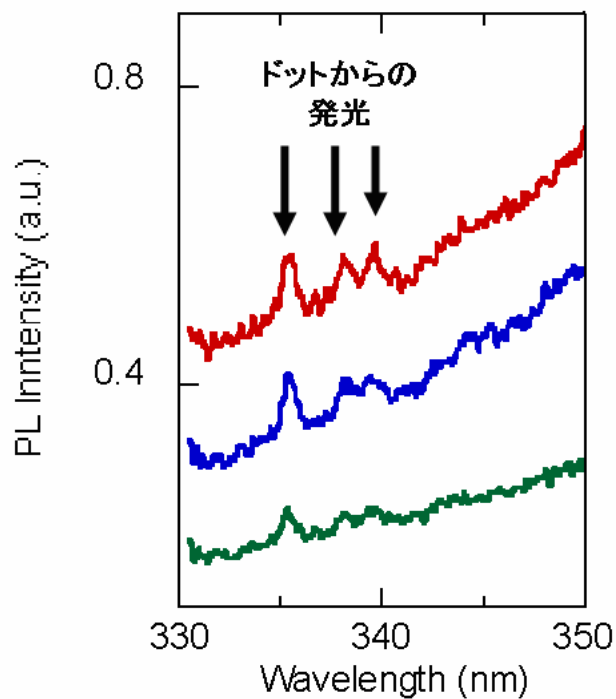


図 6.4 スペクトル分布

6.2 LB 膜によるパターン

LB 膜については 3.6 節で述べた通りである。ここではその結果を示す。マイカの基板に製膜後、その AFM 図を下の図 6.5 に示す。

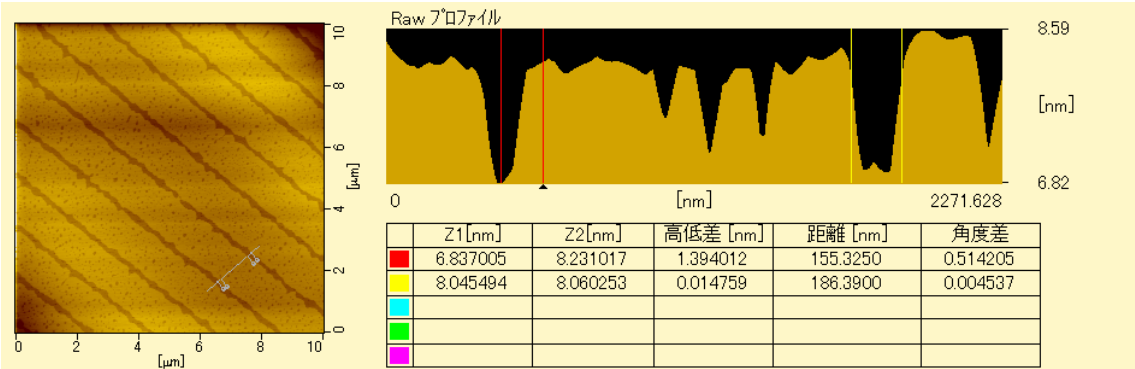


図 6.5 LB 膜の AFM 図

深さ約 1.4nm 程度、間隔約 200nm 程度の Line&Space パターンが書かれていることが分かる。この上に ZnO 量子ドットが含まれたコロイド溶液を滴下し、乾燥させた基板を再び、AFM で観察した。その結果を図 6.6 に示す。

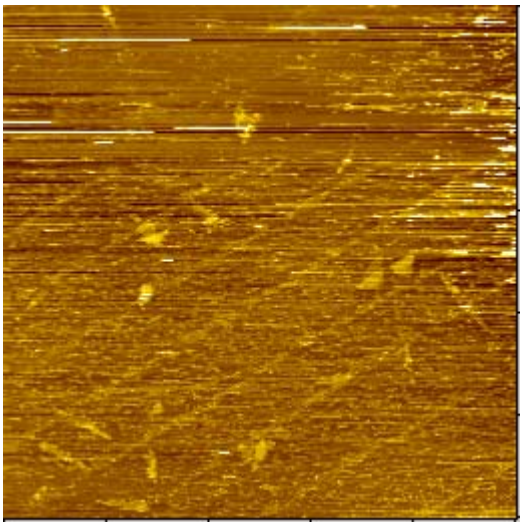


図 6.6 量子ドットを滴下した LB 膜

本来凹だった部分が逆に凸になっていることが分かる。これは ZnO 量子ドットが凹部分に入った結果であると思われる。しかし、再現性は得られなかった。その理由としては LB 膜に使っている分子は 3.6 節で述べた通り、DPPC であるが、DPPC はエタノールに対して溶解性があり、ZnO 量子ドットが分散しているコロイドの溶媒がエタノールであるため、量子ドットを滴下すると膜が剥がれてしまうためであると思われる。図 6.6 にも膜が受けているダメージは明らかに見えている。

第7章 まとめ

本研究ではナノフォトニックデバイスの開発のために、量子ドットの合成、成長、改良、および量子ドット間のエネルギー移動に関して実験的検証を行った。以下今までの内容を簡略にまとめる。

- ① ゴルゲル法という化学的合成手法を用いて **ZnO** 量子ドットを合成することが出来た。また、**TEM** や **PL** 測定などから良い結晶性を有する量子ドットが合成されたことを確認した。また、量子ドットを成長させることによってサイズを変えることが出来た。そして、**ZnO** の量子ドットの上に **ZnMgO** を成長させ、コア・シェル構造にすることが出来た。ただし、コア・シェル構造に関してはもっと詳しい分析を必要とすると思われる。
- ② 時間相関単一光子計数法を用いた時間分解発光測定を行い、**ZnO** 量子ドット間における近接場光によるエネルギー移動を観察することが出来た。寸法が異なる二種類の量子ドットを用いて、その構成比によって、エネルギー移動の成分比が変わる様子を観察することが出来た。そして、**ZnO** 量子ドットの発光寿命が数百ピコ秒であることが分かった。この結果より、ナノフォトニックデバイスの動作速度が数百ピコ秒であることを見積もることができた。
- ③ 合成石英の基板上にクロム膜をパターンニングし、そのパターン上に量子ドットを配列することが出来た。また、**LB** 膜を製膜し、**Line&Space** パターンを作ることが出来たし、そのパターンの上に量子ドットを配列することが出来た。これは濡れ性の違いによって親水性である基板が露出した凹部分にのみ量子ドットが配列した結果である。しかし、**LB** 膜上への量子ドット配列に関しては再現性が得られていない。

第 8 章 今後の課題

- ① コア・シェル構造について EDX などを用いたもっと詳しい分析が必要であると思われる。それは ZnMgO 膜の中に含まれている Mg の含有率を確認する必要があるからである。本論文で EDX 分析にまで至らなかった理由は合成したコア・シェル量子ドット溶液から、副産物を取り除く洗浄作業がうまく行かなかったためである。そして、今後のコア・シェル量子ドットの広い分野への応用のためにもコア・シェル量子ドットの表面の化学的性質を調べ、良好な洗浄方法を探る必要があると思われる。
- ② 量子ドットが分散しているコロイド溶液の溶媒をエタノールでないものに自由に変えられるようになる必要があると思われる。それは LB 膜上への配列が再現できなかったところを見てもわかるように今後、その他の広い分野への応用のためには必要であると思われる。本研究ではメルカプト酢酸で表面を修飾するなどいくつかの方法を試みたが良い結果は得られていない。[14]
- ③ 数ナノ程度の寸法をもつ量子ドットを特定なパターンに並べる技術の開発が必要である。ナノフォトニックデバイスを集積回路にするためには量子ドットの特定な配列を必要とするが、今の技術では DNA を用いた組み合わせなどのアイデアはいろいろと提案されているが、数ナノ寸法の量子ドットを特定なパターンに配列することは難しい。[15]

参考文献

- [1] 光の小さな粒 大津 元一 著 裳華房
- [2] ナノ・フォトニクス 大津 元一 著 米田出版
- [3] M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu, and T. Yatsui IEEE J. Select. Top. Quant. Electron. 8, 839-862 (2002) Nanophotonics: design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields
- [4] T. Kawazoe, K. Kobayashi, S. Sangu, and M. Ohtsu Appl. Phys. Lett. 82, 2957-2959 (2003) Demonstration of a nanophotonic switching operation by optical near-field energy transfer
- [5] T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe, M. Ohtsu, S. J. An, J. Yoo, and G.-C. Yi Appl. Phys. Lett. 90, 223110 1-3 (2007) Nanophotonic switch using ZnO nanorod double-quantum-well structures
- [6] T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe, M. Ohtsu, S. J. An, J. Yoo, and G.-C. Yi Appl. Phys. Lett. 90, 223110 1-3 (2007) Nanophotonic switch using ZnO nanorod double-quantum-well structures
- [7] L. Spanhel and M. A. Anderson J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2826-2833 Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process : Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids
- [8] E. A. Meulenkaamp J. Phys. Chem. B 1998, 102, 5566-5572 Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles
- [9] Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 41, Pt. B (Springer-Verlag, Berlin, 1982)
- [10] C. S. S. Sandeep and R. Philip Appl Phys Lett 89, 063102 (2006) Sol-Gel Synthesis and nonlinear optical transmission in $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x \leq 0.2$) thin films
- [11] S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheong, Gyu-Chul Yi, and Hyun M. Jang Appl. Phys. Lett. vol80 num11 (2002) Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ by metalorganic vapor phase epitaxy

- [12] M. Gleiche, L. F. Chi and H. Fuchs Nature vol 403 13 Jan 2000 172-175
Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting
- [13] T. Hirai, Y. Harada, S. Hashimoto, T. Itoh, and N. Ohno Journal of
Luminescence 112 196-199 (2005) Luminescence of excitons in mesoscopic ZnO
particles
- [14] Warren C. W. Chan and Shuming Nie Science vol281 2016-2018 Quantum
Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection
- [15] Chun-Yang Zhang, Hsin-Chih Yeh, Marco t. Kuroki and Tza-Huei Wang
Nature materials vol4 826-831 (2005) Singgle-quantum-dot based DNA
nanosensor

本論文に関する発表

[1] 丁亨洙、八井崇、大津元一 [異なるサイズを有する酸化亜鉛量子ドット間エネルギー移動の観察] 第 68 回応用物理学会学術講演会 2007 年 9 月

本論文に関する発表予定

[1] 丁亨洙、八井崇、大津元一 [ZnO 量子ドット間での近接場エネルギー移動の観察] 第 55 回応用物理学関係連合講演会 2008 年 3 月

[2] T. Yatsui, H. Jeong, T. Kawazoe and M. Ohtsu [Nanophotonic energy converter using ZnO quantum dots] 2008 Optical Society of America

謝辞

大学4年から修士卒業までの3年間、研究生生活を始めるに当たって、始めから最後まで研究のみならず日本での生活を送る上で、あらゆる面でのご指導、ご助言を下さりました指導教員の大津元一教授に心から感謝いたします。

実験や結果分析など実際に研究を進めるに当たってあらゆる面でのご指導、ご助言下さりました独立行政法人科学技術振興機構SORSTナノフォトニクスチームの八井崇博士に心から感謝いたします。

日頃勉強を進めるに当たって、そして今回時間分解PL測定において大いにご協力、ご指導、ご助言下さりました川添忠特任准教授に心から感謝いたします。

そして、先輩の野村航博士を初めとする研究員の皆様、いつも明るい環境、楽しい大学生活を送ることが出来るようにして下さいました山崎俊輔氏、北村心氏を初めとする大津研究室の先輩、同級生、後輩の皆様に心から感謝いたします。特に大学4年から一緒に大津研究室に入り、修士卒業まで一緒に3年間を仲良くやってくれた山本巧君に心から感謝すると共に博士課程進学後良い成果を挙げられることを祈ります。

そして、東京大学へ留学するきっかけを作って下さりました1998年10月韓日共同宣言の金大中大韓民国元大統領と小渕恵三日本国元総理、そして両国政府の関係者の皆様に感謝いたします。

大学院修士課程2年間奨学金を支援して頂き、経済的援助をして下さりました朝鮮奨学会と関係者の皆様に感謝いたします。

また、大学院修士課程の2年間社員寮を提供して頂き、経済的援助と共に快適な環境で生活できるように支援して下さいましたオリックス㈱と関係者の皆様、そして留学生支援企業協力推進協会と関係者の皆様に感謝いたします。

最後に今までの26年間いつも自分の中で一番大きな精神的柱として頑張って私を支えて下さっている両親に心から感謝いたします。

これだけ多くの方々のご支援があったからこそ6年半にわたる長い留學生活を無事に送ることが出来たことを忘れず、世の中に役立つ人間として成長するため頑張る努力をしていくことを誓いながらこの論文をまとめる。

2008年 2月 4日

東京大学大学院 工学系研究科 電子工学専攻 丁 亨洙