

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05234

研究課題名(和文) 金属マルチナノポア構造を用いた波長可変量子ドットレーザーの創生

研究課題名(英文) Metal multi-nanopore structures for quantum dot lasing

研究代表者

龍崎 奏 (Ryuzaki, Sou)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：60625333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、直径100 nm程度の金属マルチナノポア構造を量子ドットが分散している溶液で満たし、量子ドットからの発光をナノポア構造とプラズモン共鳴させることでレーシングさせる、新しい原理に基づく「波長可変レーザー」の技術開発と原理構築を行なった。最終的に本研究では、「1. 量子ドットの発光特性を合成後に制御する方法の開発」、「2. プラズモニックナノポアの構築」、「3. 金属-有機界面電子状態とプラズモン共鳴の相関性解明」、「4. プラズモニック金属マルチナノポア構造を用いることで量子ドットからの発光特性変化およびFabry-PerotライクなLasing」の成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可視域(波長：400～700 nm)における白色レーザーや波長可変レーザーはLEDに変わる高効率照明としてや高精度分光光源として期待されている。また、赤外領域(波長：1000～1675 nm)での白色レーザーは、そのブロードなスペクトル特性を活かし、各波長に情報を乗せることで、現在の約1000倍の情報量を通信することが出来るペタビット通信のコア技術として期待されている。本研究では、金属マルチナノポア構造と量子ドットを組み合わせることで、新しい原理に基づく白色レーザーおよび波長可変レーザーが原理的に可能であることが示唆され、最終的に上記の問題を解決できる新しいデバイス創生が期待された。

研究成果の概要(英文)：A novel laser has been developed by metal multi-nanopore structure with a diameter of ca.100 nm filled with a solution in which quantum dots (QDs) are dispersed. The Fabry-Perot type lasing is caused by plasmonic resonances between the emission from QDs and the metal multi-nanopore structure. In this study, the following results have been mainly achieved. (1) Development of a method to control the emission characteristics of quantum dots after synthesis, (2) Fabrication and characterization of plasmonic nanopores, (3) Revealing the correlation between electronic state at the metal-organic interface and plasmon resonance properties, (4) Fabry-Perot type lasing by the metal multi-nanopore structure.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：プラズモニクス 量子ドット

1. 研究開始当初の背景

可視域(波長:400~700 nm)における白色レーザーや波長可変レーザーはLEDに変わる高効率照明としてや高精度分光光源として期待されている。また、赤外領域(波長:1000~1675 nm)での白色レーザーは、そのブロードなスペクトル特性を活かし、各波長に情報を乗せることで、現在の約1000倍の情報量を通信することが出来るペタビット通信のコア技術として期待されている。白色レーザーは、非線形光学効果を用いたスーパーコンティニューム(SC)光が実用化されているが、非線形光学効果が故に生じる「スペクトル平坦性の欠如」「ノイズの増大」「コヒーレンス性の劣化」が問題となり、通信技術に応用されていない。一方、波長可変レーザーは、デバイス内の共振器構造を変えることで発振波長を変えるなど、既に実用化している技術は幾つかあるが、いずれも「波長選択性の狭さ」が問題であり、より任意性の高い波長選択性が求められている。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究では、金属マルチナノポア構造と量子ドットを組み合わせることで、新しい原理に基づく「白色レーザー」兼「波長可変レーザー」の技術開発と原理構築を目指す。具体的には、直径100 nm程度の金属マルチナノポア構造を量子ドットが分散している溶液で満たし、量子ドットからの発光をナノポア構造とプラズモン共鳴させることでレーズングさせる。三原色RGBに対応した3~7種類の発光特性を有する量子ドットを用い、さらにそれらの発光特性に対応したプラズモン共鳴波長を有する数種類のナノポア構造(共鳴波長は直径に依存)を同一基板上に作製する。そして、溶液中における各量子ドットの存在比率を調整することで「白色レーズング」または「単色レーズング」を選択することが可能となる。よって、本研究で開発するレーザーでは「白色光」または「波長可変の単色光」のどちらも選択的に発振できる単一デバイスであり、さらに「スペクトル平坦性」「コヒーレンス性」「波長の選択性」など、既存の技術が抱えている問題の解決を目指すものである。

3. 研究の方法

本研究では直径100 nm程度の金属マルチナノポア構造を量子ドットが分散している溶液で満たし、ナノポア内部および近傍に量子ドットを通過させ、量子ドットからの発光をナノポア構造とプラズモン共鳴させることでレーズングさせる(図1)。金や銀で作製したマルチナノポア構造は光とプラズモン共鳴するため、ナノポア構造近傍で発生した量子ドットからの光はポア構造によってプラズモン増強され、さらに異常透過光現象によってマルチナノポア構造を透過する。

金属マルチナノポア構造のプラズモン共鳴波長はポアの直径によって決まるため、ポア径を調整することで量子ドットの発光スペクトルとマッチングさせる。そのため、レーザーの発振波長は、様々なプラズモン共鳴波長を示す複数のナノポア構造を同一基板上に作製し、溶液中におけるRGBの発光特性を示す各量子ドットの存在比率を変えることで「白色レーズング」または「単色レーズング」を選択する。レーザーの波長を変える時は、各量子ドットの存在比率が異なる溶液に入れ替えること

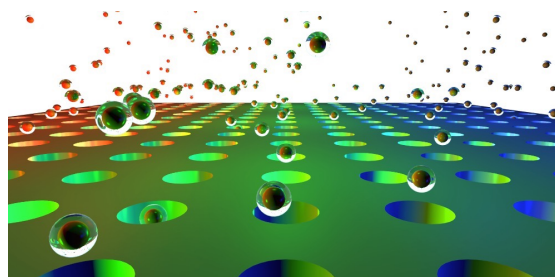


図1. 量子ドットの発光を金属マルチナノポア構造によってプラズモン増強させ、レーズング。

で行う。また、本デバイスでは、ナノポア内部の側壁は金属であるため、ミラー効果も期待できる。本デバイスを実現させるためには、「i. 金属マルチナノポア構造の作製・評価・最適化」と「ii. 量子ドットをナノポアに通過させる為の量子ドットダイナミクス制御」の2つの要素技術が必要である。金属マルチナノポア構造の作製については微細加工技術を用いる。また、プラズモニック特性については顕微反射吸収スペクトル測定装置を構築することで評価を行う。最終的にポアの直径を変えることでRGBに対応したプラズモン共鳴波長を有する構造へと最適化する。量子ドットのダイナミクス制御については、電気浸透流によって実現させる。一般的に量子ドットは表面電荷を持たないため、クーロン力(電気泳動)で動かすことは難しい。そのため、ナノポア内部に電気浸透流を発生させることで、量子ドットをナノポアに通過させる。最終的に、これらの要素技術を組み合わせることでデバイスを作製し、励起光強度などを最適化することで様々な波長のレーズング条件を明らかにしていく。

4. 研究成果

図2に本研究で作製したマルチナノポア構造とその光学特性を示す。電子線描画により窒化シリコン薄膜にマルチナノポア構造を作製し、その上から金属をコートすることで金属マルチナノポア構造の作製に成功した。さらに、顕微反射吸収スペクトル測定装置によってナノポア構造のところのみの光学特性（プラズモン吸収スペクトル）を評価した結果、金属に依存したスペクトルが得られ、これらの結果は理論計算とも概ね一致する結果であったことから正しく構造が作製できているが明らかとなった。そのため、例えば図2に示した構造を同一平面に作製することで、概ね可視光（400~700 nm）全体をプラズモン増強させることが可能となった。

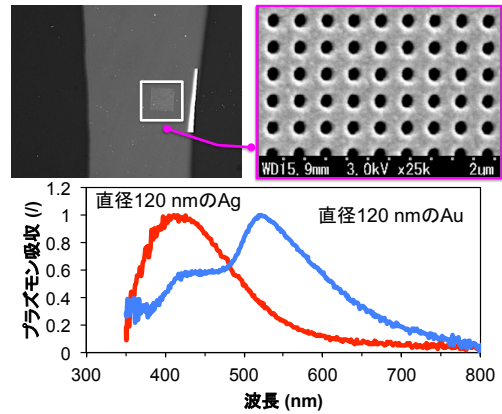


図2. マルチナノポア構造のSEM像と光学特性。

続いて、ナノポア構造のプラズモン特性にマッチした発光特性を有する水分散型の量子ドット（CdSe/ZnS など）をナノポア構造に流し量子ドットの発光をプラズモン共鳴させることで、レーザー特性の兆しが観測された（図3）。励起光強度が閾値を超えると発光強度が著しく増強され、半値幅も狭くなっていくことが明らかとなった。また、量子ドットの種類を変えることでFabry-Perot ライクな Lasing も観測された。これらの Lasing 特性の違いについては明らかになっていないが、今後、量子ドットの組成など、総合的に現象を明らかにしていく必要がある。

以上の研究成果に加え、「量子ドットの発光特性を合成後に制御する方法の開発」、「金属-有機界面電子状態とプラズモン共鳴の相関性解明」などにも成功した。後者に関しては長い間解明されてこなかった 金属-有機界面電子状態とプラズモン共鳴の相関性を解明したことで、Chemically Induced Permittivity Change Effect (CIP 効果) という新しい現象を発見した。この成果により、ナノポア構造のプラズモン特性を化学的に制御できることが明らかとなり、より柔軟にデバイス設計が可能となった（図4）。

本研究の成果により、金属マルチナノポア構造と量子ドットを組み合わせることで、新しい原理に基づく「白色レーザー」兼「波長可変レーザー」が原理的に可能であることが示唆された。

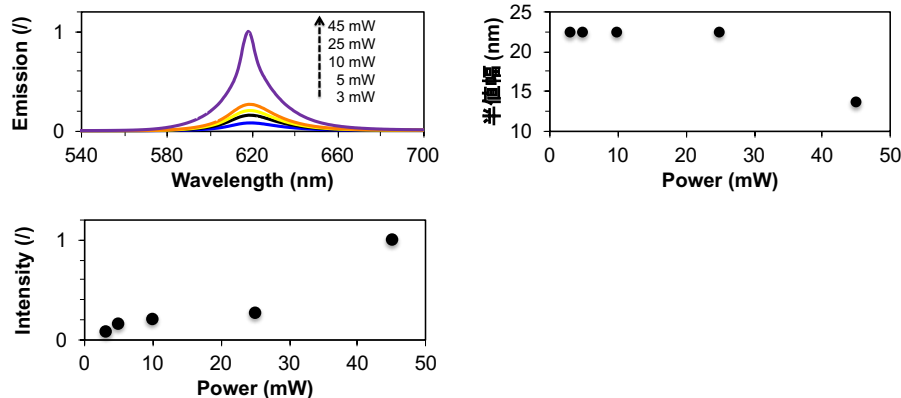


図3. 金属マルチナノポア構造近傍のQDの光学特性。

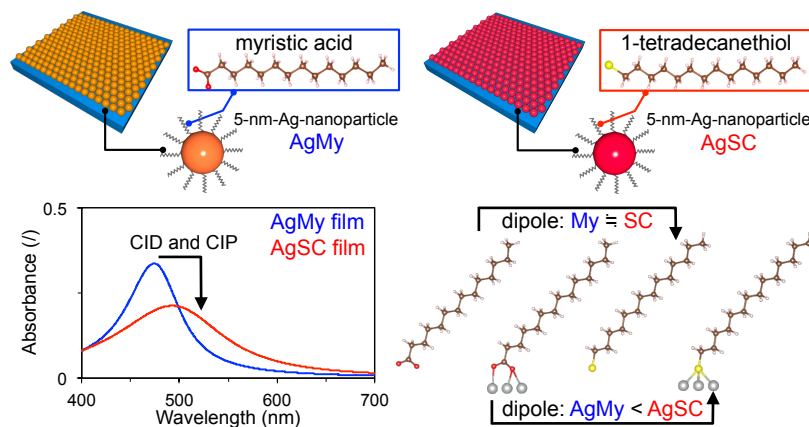


図4. CIP効果の概略図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Matsuda Rintaro, Ryuzaki Sou, Okamoto Koichi, Arima Yusuke, Tsutsui Makusu, Taniguchi Masateru, Tamada Kaoru	4. 巻 127
2. 論文標題 Finite-difference time-domain simulations of inverted cone-shaped plasmonic nanopore structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 243109 ~ 243109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takekuma Haruka, Leng Junfu, Tateishi Kazutaka, Xu Yang, Chan Yinthal, Ryuzaki Sou, Wang Pangpang, Okamoto Koichi, Tamada Kaoru	4. 巻 3
2. 論文標題 Layer Number-Dependent Enhanced Photoluminescence from a Quantum Dot Metamaterial Optical Resonator	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 468 ~ 475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaelm.0c01011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Leng Junfu, Xu Yang, Chan Yinthal, Wang Pangpang, Ryuzaki Sou, Okamoto Koichi, Tamada Kaoru	4. 巻 3
2. 論文標題 Tuning the Emission Colors of Self-Assembled Quantum Dot Monolayers via One-Step Heat Treatment for Display Applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3214 ~ 3222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.9b02358	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Saito Noboru, Ryuzaki Sou, Tsuji Yuta, Noguchi Yutaka, Matsuda Rintaro, Wang Pangpang, Tanaka Daisuke, Arima Yusuke, Okamoto Koichi, Yoshizawa Kazunari, Tamada Kaoru	4. 巻 2
2. 論文標題 Effect of chemically induced permittivity changes on the plasmonic properties of metal nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-021-00159-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsutsui Makusu, Ryuzaki Sou, Yokota Kazumichi, He Yuhui, Washio Takashi, Tamada Kaoru, Kawai Tomoji	4. 巻 2
2. 論文標題 Field effect control of translocation dynamics in surround-gate nanopores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-021-00132-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計3件(うち招待講演 2件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 龍崎奏, 阿部玲子, 筒井真楠, 玉田薫, 谷口正輝
2. 発表標題 ポアデバイスにおける粒子ダイナミクス
3. 学会等名 第19回ナノ学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 龍崎奏
2. 発表標題 Chemically Induced Permittivity-change 効果の発見
3. 学会等名 第33回DV-X 研究会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 龍崎奏
2. 発表標題 第81回秋季応用物理学会
3. 学会等名 プラズモニクナノポアデバイスの創生(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
シンガポール	National University of Singapore			