

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 31日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22681013

 研究課題名（和文） 単一ナノサイズ発光体－金属ナノ構造系の光子アンチバンチング
挙動評価

 研究課題名（英文） Photon antibunching behavior of a single nano-sized emitter-metal
nanostructure systems

研究代表者

増尾 貞弘（MASUO SADAHIRO）

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：80379073

研究成果の概要（和文）：生成した励起子同士が相互作用することで励起子の数が減ってしまう現象は、高効率な発光体や太陽電池を開発するうえで問題となっている。本研究では、金や銀などの金属ナノ構造と相互作用させることにより、励起子の減少がどうなるかを詳細に調べた。その結果、金属ナノ構造との相互作用の強さに依存し、励起子の減少を防ぐことができることを世界にさきがけて初めて見出した。つまり、金属ナノ構造を用いることにより、発光体や太陽電池を高効率化できることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：For the development of emitting devices and solar cells, exciton-exciton annihilation process is serious problem. In this work, the effect of the localized surface plasmon of metal nanostructures on the annihilation process was investigated using photon antibunching measurement. As results, we revealed that the annihilation process can be suppressed by the interaction with the plasmon.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	14,900,000	4,470,000	19,370,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2012年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	19,700,000	5,910,000	25,610,000

研究分野：光物理化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料解析・評価、量子ドット、プラズモン、アンチバンチング、単一光子、単一分子、AFM

1. 研究開始当初の背景

通常、複数の発光体から構成される分子集合体などの「マルチクロモファ系」は光子アンチバンチングを示さない。しかしながら、研究代表者は、マルチクロモファ系であってもそのサイズをナノメートルサイズに制御し（これを「ナノサイズ発光体」と呼ぶ）、「励起子消滅過程」を巧みに利用することで、光子アンチバンチングが観測されることを世

界に先駆けて見出した。

光励起により生成した複数の励起子はナノサイズ発光体中で移動し、励起子同士が数 nm に近づくと、1つの励起子は失活し、1つの励起子のみが残る「励起子消滅過程」を起こす。励起子移動距離よりも十分に小さいナノサイズ発光体では、励起子消滅過程が高効率に起こるため、最後には1つの励起子のみが残る。この励起子が発光するため、光子

アンチバンチングが観測される。一方、励起子消滅過程は励起子を減少させる過程であるため、発光デバイスや太陽電池においては、性能低下を招く好まれざる過程である。そこで、金属ナノ構造のプラズモンと相互作用させる着想に至った。

金や銀などの金属ナノ構造近傍にある分子の発光やラマン散乱強度が増大される現象は、発光増強や表面増強ラマン散乱(SERS)としてよく知られている。ナノサイズ発光体とプラズモンが相互作用することにより、ナノサイズ発光体中において励起子消滅過程で励起子が消滅するよりも速く局在プラズモンを誘起し、光放射が起これば、複数の光子が局在プラズモンから放射され、光子アンチバンチング挙動が観測されないのではないかと。この結果は、金属ナノ構造により励起子消滅過程を抑制可能であることを意味する。またはアンチバンチング挙動が観測されるのか？これまで、国内外においてアンチバンチング挙動を測定した例は全くない。発光体として単一分子を用いても知見は得られない。本研究において、ナノサイズ発光体を用いることにより、初めて解明することが可能となると考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、「単一ナノサイズ発光体が金属ナノ構造と相互作用した系」の光子アンチバンチング挙動を世界に先駆けて解明することを目的とした。

アンチバンチング挙動が観測されれば、金属ナノ構造により発光体から単一光子を効率よく取り出せることを意味し、高輝度な単一光子発生源の創製につながる。逆に、アンチバンチング挙動が観測されなければ、金属ナノ構造により「励起子消滅過程」を抑制可能であることを意味し、有機ELなど発光デバイスの高輝度化や太陽電池の光電変換効率の向上につながる。アンチバンチング挙動を詳細に解明することにより、これらへの指針を得ることを本研究のねらいとした。

3. 研究の方法

本研究では、上記目的を達成するために、以下の(1)~(5)の実験項目を行った。すべての項目において、半導体材料から作製される量子ドット(QD)をナノサイズ発光体として用いた。QDもまた、励起光強度に依存して、複数の励起子を生成可能なナノサイズ発光体である。

- (1) 単一 QD-銀ナノ粒子系の光子アンチバンチング挙動評価
- (2) 単一 QD-銀ナノ構造系の光子アンチバンチング挙動評価
- (3) 単一 QD-シリカコート銀ナノ粒子系の

光子アンチバンチング挙動評価

(4) AFM を組み込んだ顕微分光システムの構築

(5) AFM マニピュレーションを駆使した金属ナノ粒子の操作、およびそれに伴う単一 QD の光子アンチバンチング挙動評価

(1), (2)では、銀ナノ構造を用い、単一 QD-銀ナノ構造間の相互作用に依存したアンチバンチング挙動を詳細に検討した。この相互作用は、QD-金属ナノ構造間の距離に強く依存するため、(3)では、明確な膜厚を有するシリカ膜で覆った銀ナノ粒子を駆使することにより距離の制御を図り、その距離とアンチバンチング挙動の相関を詳細に解明した。さらなる距離制御を目指し、(4), (5)では、原子間力顕微鏡(AFM)を組み込んだ顕微分光装置を構築し、AFM のカンチレバーにより金属ナノ粒子をナノメートルのレベルで単一 QD に近づけ、QD-金属ナノ粒子間距離を明確に制御することで、距離とアンチバンチング挙動の相関を詳細に解明することを目指した。

4. 研究成果

(1) 単一量子ドット-銀ナノ粒子系の光子アンチバンチング挙動評価

金属ナノ構造として、銀ナノ粒子(AgNP)を用い、図1に示すような測定用試料を作製することで、AgNP の局在表面プラズモンと相互作用した単一 QD の光子アンチバンチング挙動を評価した。

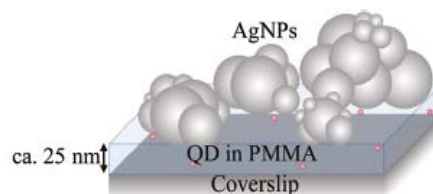


図1. 測定用試料の概念図

この試料において、QD は膜厚 25 nm の PMMA 薄膜中に孤立するように分散されており、QD-AgNP 間距離は 25 nm 以内となっている。

図2には、単一 QD より得られた蛍光強度の時間変化(a,b,c)、蛍光強度ヒストグラム(d,e,f)、アンチバンチング挙動を評価する光子相関ヒストグラム(g,h,i)、そして蛍光減衰曲線(j)を示す。赤で示した(a,d,g)は、リファレンスとして AgNP がいない場合の単一 QD の発光挙動であり、その他は上記の試料を用いて得られた単一 QD の結果である。AgNP がある場合、蛍光強度の時間変化において蛍光強度が高くなっており、蛍光が増強されていることがわかった。光子相関ヒストグラムにおいては、AgNP がある場合、時間 0 ns における

ピークが高くなっていることからアンチバンチングを示しにくくなっており、そのような単一 QD は、蛍光寿命が短いことがわかった。詳細な解析の結果、AgNP のプラズモンと相互作用し、蛍光寿命が短くなる単一 QD ほど、光子アンチバンチングを示しにくくなる傾向があることがわかった。この結果は、以下のように解釈することができる。

AgNP がいない場合、単一 QD 内に複数の励起子が生成してもオージェ再結合と呼ばれる励起子消滅により、励起子の数が1つにまで減少するため、光子アンチバンチングが観測される。しかしながら、AgNP がある場合、複数の励起子が生成した後、オージェ再結合過程と競争的な過程として、励起子によるプラズモン誘起→プラズモンの光放射過程(輻射速度の増強)が加わる。得られた結果において、蛍光寿命が短くなるほどアンチバンチング挙動を示しにくくなっていったことから、オージェ再結合が起こる前に、輻射速度の増強により発光したため、アンチバンチング挙動を示しにくくなっていると考えた。つまり、AgNP と相互作用することにより、励起子が消滅する前に発光させることで励起子の消滅を抑制することができることを見出した。

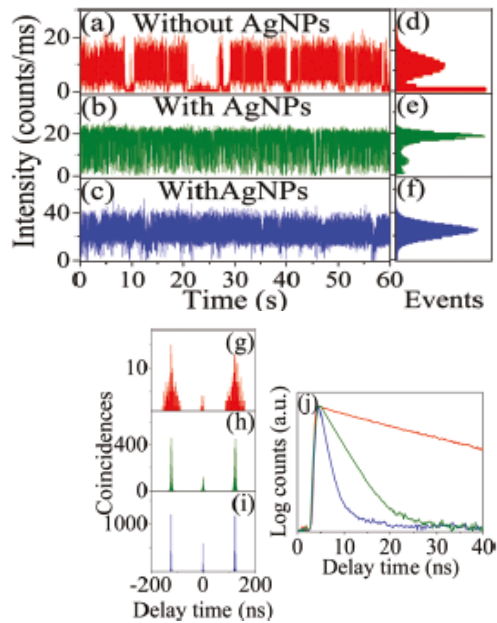


図2. 単一 QD から検出した蛍光強度の時間変化(a, b, c)、蛍光強度ヒストグラム(d, e, f)、光子相関ヒストグラム(g, h, i)、蛍光減衰曲線(j)。

(2) 単一量子ドット-銀ナノ構造系の光子アンチバンチング挙動評価

金属ナノ構造として、真空蒸着法によりガラス基板上に作製した銀ナノ構造を用いた。これの AFM 像を図 3(a)に示す。作製条件を種々検討し、数十 nm の凹凸構造を有する銀

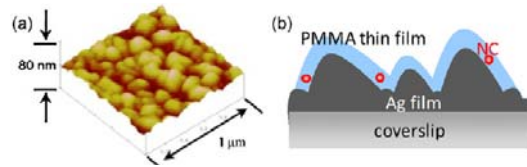


図3. 銀ナノ構造の AFM 像(a)と測定用試料の概念図(b)。

ナノ薄膜を作製した。この銀ナノ構造上に QD を分散させた PMMA 薄膜を作製し、測定用試料とした(図 3 b)。

図 4 には、単一 QD から得られた蛍光強度の時間変化(a, b)、蛍光減衰曲線(c, d)、光子相関ヒストグラム(e, f)を示す。(a, c, e)はリファレンスとして、銀ナノ構造がない場合の単一 QD の測定結果である。(1) の AgNP を用いた場合と同様に、銀ナノ構造がある場合、蛍光強度が高くなっており、蛍光増強が起こることがわかった。一方で、蛍光寿命はあまり短くなっておらず、光子相関ヒストグラムにおいては、時間 0 ns におけるピークが高くなっていないことから、光子アンチバンチングを示すことがわかった。AgNP を用いた場合、蛍光寿命の減少を伴い、アンチバンチングを示しにくくなった。この結果の違いは、QD と銀ナノ構造の相互作用の違いによるものだと考えられる。つまり、ここで用いた銀ナノ構造の場合、プラズモン共鳴波長と量子ドットの蛍光スペクトルの重なりが小さいため、AgNP の場合のような輻射速度の増強が起こらず、オージェ再結合が効率よく起こるため、励起子の消滅が起こり、アンチバンチング挙動が観測されたと考えられる。一方で、入射光により生成したプラズモンによる増強電場の影響は受けるため、吸収速度の増加が起こり蛍光強度はリファレンスと比べ高くなったと考えられる。

以上、(1), (2)の結果から、金属ナノ構造との相互作用に依存して、蛍光強度を増加しつつ、光子アンチバンチングを示す、示さないを制御可能であることがわかった。つまり、プラズモンとの相互作用を巧みに駆使することにより、単一光子発生を高効率化することも、励起子消滅を抑制することも可能であることが示唆された。

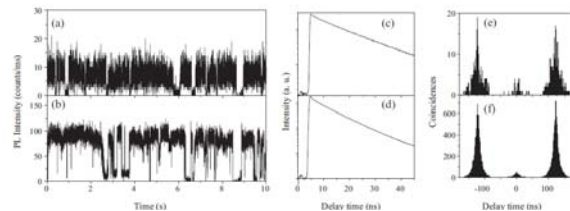


図4. 単一 QD から検出した蛍光強度の時間変化(a, b, c)、蛍光強度ヒストグラム(d, e, f)、光子相関ヒストグラム(g, h, i)、蛍光減衰曲線(j)。

(3) 単一 QD-シリカコート銀ナノ粒子系の光子アンチバンチング挙動評価

QD と金属ナノ構造間の相互作用の強さは、QD-金属ナノ構造間の距離に強く依存する。上記の(1), (2)においては、膜厚 25 nm の PMMA 薄膜中に QD を分散させたため、金属ナノ構造との距離は 25 nm 以内であることはわかっていたが、それ以上詳細な距離制御は行っていない。そのため、どのような距離にある QD がアンチバンチングを示すか、といった詳細な知見を得ることはできなかった。さらに詳細な距離制御を行うために、ここでは、明確な膜厚を有するシリカ膜で覆われた銀ナノ粒子を駆使することにより、詳細な距離制御を図り、相互作用の強さとアンチバンチング挙動の相関を検討した。

シリカコート銀ナノ粒子としては、図 5 の TEM 像に示されるシリカ膜厚 5, 7, 15, 24, 38 nm を有するものを用いた。測定用試料は、これらシリカコート銀ナノ粒子をガラス基板上にスピコートした後、QD 溶液をスピコートすることにより作製した。

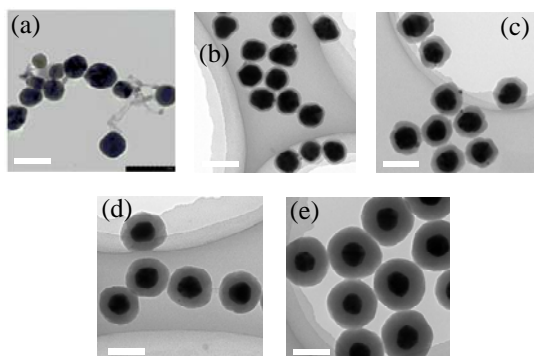


図 5. シリカコート銀ナノ粒子の TEM 像。シリカ膜厚 5 nm(a), 7 nm (b), 15 nm (c), 24 nm (d), 38 nm (e)。図中のスケールバーは 100 nm を示す。

図 6 には、上記試料を用いて測定した単一 QD の $g^{(2)}(0)$ に対する膜厚依存性を示している。 $g^{(2)}(0)$ は、光子アンチバンチング挙動を評価する光子相関ヒストグラムから得られる

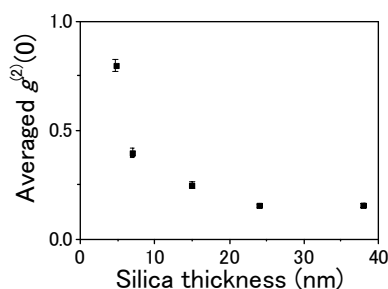


図 6. 単一 QD から検出した $g^{(2)}(0)$ とシリカ膜厚の相関。

値であり、この値が 0 に近づくほどアンチバンチングを示しやすいことを意味する。図から、 $g^{(2)}(0)$ の値は、シリカ膜厚が最小の 5 nm のときに最も大きく、アンチバンチングを示しにくくなることがわかった。この結果から、QD-銀ナノ粒子間距離が短く、相互作用が強くなるにつれ、アンチバンチングを示しにくくなることがわかった。つまり、距離が短く相互作用が強い場合は、輻射速度の増強が強く起こり励起子が消滅する前に発光するため、アンチバンチングを示しにくくなると思われることができる。一方、距離がある程度ある場合には、輻射速度の増強はあまり起こらず、吸収速度の増強が主に起こるため、アンチバンチングを示したまま、蛍光強度が高くなると考えられる。

(4) AFM を組み込んだ顕微分光システムの構築

(3)では、シリカコート銀ナノ粒子を駆使することにより、距離とアンチバンチングの相関について知見を得ることに成功した。ここでは、さらに詳細な、数 nm レベルでの距離制御を目指し、AFM のカンチレバーで金属ナノ粒子を動かし、距離制御を行うことを試みた。

そこでまず、本科研費で購入した AFM を共焦点顕微鏡システムに組み合わせた新たな測定システムを構築した。これにより、単一量子ドットや金属ナノ構造の形状(AFM 像)と分光測定を同時測定を可能とした。図 7 には、ガラス基板上に分散させた QD について、AFM 像(a)と蛍光像(b)の同時測定の結果を示す。○で示したものが単一 QD に対応している。用いた QD サイズは直径 5 nm 程度であるが、(a)の AFM 像において明確に観測されていることがわかる。さらに、AFM 像と蛍光像を比較すると、QD の位置が両者でよく一致しており、試料上の同じ位置において、AFM 像と蛍光像を同時に測定することに成功した。

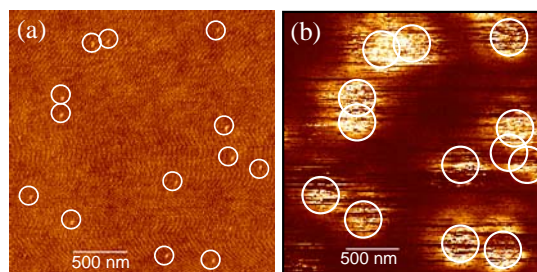


図 7. ガラス基板上に分散させた QD の AFM 像(a)と蛍光像(b)

(5) AFM マニピュレーションを駆使した金属ナノ粒子の操作、およびそれに伴う単一 QD の光子アンチバンチング挙動評価

AFM カンチレバーで1つの金ナノ粒子 (AuNP)を動かし、単一 QD に近づけることにより、QD-AuNP 間距離の制御を行い、それに伴うアンチバンチング挙動を評価した。

図8には、AFM マニピュレーション過程における AFM 像(a,b)と蛍光像(c,d)を示す。(a,c)がマニピュレーション前、(b,d)がマニピュレーション後である。AFM 像(a)において、□で示した AuNP をカンチレバーで押すことにより、174 nm 離れた○で示した QD に近づけた。(b)において、AuNP が動かされたことがわかり、マニピュレーション後の QD-AuNP 間距離は 19 nm と見積もられた。蛍光像において、AuNP を近づけることにより、蛍光強度が弱くなっていることがわかる。詳細な測定の結果、マニピュレーション後では、蛍光寿命が短くなり、アンチバンチング挙動も変化していることがわかった。このように、AFM マニピュレーションを駆使し、AuNP を動かして、単一 QD に近づけることで QD の発光特性を変化させることに成功した。しかしながら、マニピュレーションの精度を評価したところ、50 nm 動かす場合に±10 nm の誤差が生じることがわかった。この誤差では、数 nm レベルで詳細に距離制御をすることは困難であるため、現在この精度を改善する条件を検討中である。

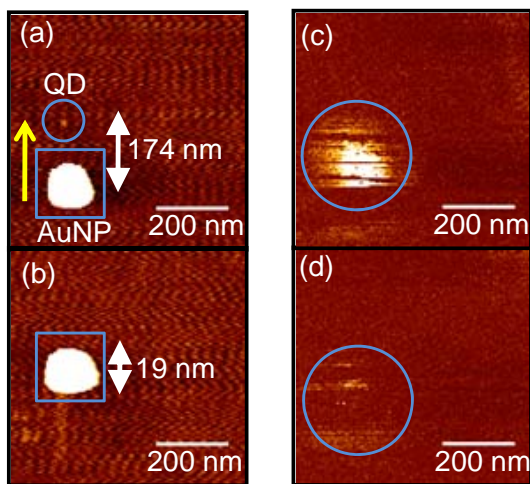


図8. AuNP のマニピュレーション過程における AFM 像(a, b)と蛍光像(c, d)。○、□はそれぞれ単一 QD、AuNP を示す。(a, c) マニピュレーション前、(c, d)マニピュレーション後。

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 9 件)

①S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, “Photon Antibunching in Enhanced Photoluminescence of a Single CdSe/ZnS Nanocrystal by Silver Nanostructures”, *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 237, pp.24-30 (2012), 査読有

②H. Naiki, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya, “Single-Photon Emission Behavior of Isolated CdSe/ZnS Quantum Dots Interacting with the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, vol.115, pp. 23299-23304 (2011), 査読有

[学会発表] (計 92 件)

①増尾 貞弘、内貴博之、田中照久、上田尾敏央、町田真二郎、板谷明、「単一量子ドット-金属ナノ構造系の光子アンチバンチング挙動Ⅱ」光化学討論会 2011 (2011年9月6日、宮崎市河畔コンベンションエリア)

②増尾 貞弘、内貴 博之、田中 照久、町田 真二郎、板谷 明、「単一量子ドット-金属ナノ構造系の光子アンチバンチング挙動」光化学討論会 2010 (2010年9月8日、千葉大学)

③S. Masuo, H. Naiki, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, “Photon Statistics in the Emission from a Single Quantum Dot-Metal Nanostructure System”, XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry (July 13, 2010, Ferrara, Italy)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kwansei.info/html/46082.html>

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~masuo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増尾 貞弘 (Masuo Sadahiro)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：80379073