

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月7日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14321

研究課題名(和文) 光の強度相関測定を活用したナノ領域の光と物質の相互作用の研究

研究課題名(英文) Study on light-matter interactions on the nanometer scale by using intensity correlation method

研究代表者

秋葉 圭一郎 (Akiba, Keiichirou)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80712538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：実験室の整備・立ち上げというゼロから研究を開始し、測定装置となる「反射光および単一光子検出による発光を回折限界で観察するレーザー走査顕微システム」を実現した。また測定対象となる量子ドット-金属ナノ粒子のハイブリッド人工分子の作製制御を見出し、サンプル作製基盤を確立した。さらに量子ドットの測定を行うことで、実際上の問題点を洗い出し、構築したシステムで独自手法となる光の強度相関測定の活用が可能であることを示した。以上のようにして、ナノ領域において顕在化するこれまでにない新たな光と物質の相互作用を独自手法により抽出する実験的な研究基盤が完成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ領域の光と物質の相互作用は、未だ十分な観測がなされていない通常の光と物質の相互作用とは異なる特長のあるものであり、精密な光プローブや新たな光制御への利用だけでなく、新原理に基づく光デバイスや省エネルギーデバイスへと活用が期待できる。しかし、本研究で対象とする基本的な量子ドット-金属ナノ粒子結合系においても、理論的予測は多数あるものの実験的な検証は皆無である。したがって、明瞭な実験結果を与える本研究は基礎学術的意義が高く、また将来の社会へ資する意義がある。

研究成果の概要(英文)：The research was started from scratch. The laser scanning microscope, which enables the diffraction-limited observation of reflected light and photon-counted luminescence, was constructed as a measurement system. The measuring object was a quantum dot-metallic nanoparticle hybrid artificial molecule. The assembling method of it was established. Measuring the quantum dots using the constructed system clarified the practical problems and subsequently demonstrated the effective application of an intensity correlation method to the investigation of the light-matter interactions on the nanometer scale. Thus, the basis for the study of unprecedented light-matter interactions emerging in the nanometer region was established.

研究分野：半導体量子物性、量子光学、光物性

キーワード：量子ドット 金属ナノ粒子 強度相関測定 光子検出 レーザー顕微鏡 ナノ光学 量子光学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの浸透により、回折限界を超えたナノ領域の光が、近接場顕微鏡など一般にも使用されるようになって久しくあるが、このナノ領域の光源と物質の相互作用においては、新たな光と物質の相互作用が顕在化することが知られている。例えば、強く局在した電磁場のモード体積は、真空場の増強ともいえるパーセル効果(自然放出の増強)を引き起こす。また、光の波長よりも十分小さい物質の応答を扱うため、通常良い近似となっている長波長近似(準静電場近似)が破綻し、非局所応答や電気双極子遷移以外の新たな光学遷移が発現する。しかしながら、ナノ領域の光源と物質の相互作用に関する実験的検証は未だ十分とはいえない。実際、最も基本的な系である『半導体量子ドットと金属ナノ粒子のハイブリッド人工分子』に関して、吸収の増強、強結合、コヒーレント制御といった様々な観点から理論的に多くの研究が行われてはいるが、実験については、ごく最近になって金属ナノ粒子の連続準位と量子ドットの離散準位の結合によって生じる遷移確率の干渉効果(ファノ共鳴スペクトル)を不明瞭ながら観測した1報があるのみとなっている。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ領域の光と物質の相互作用を呈示する基本系『コロイダル量子ドットと金ナノ粒子のハイブリッド人工分子』に対して、光の量子性を明らかにしてきた量子光学手法の中から光子間の時間相関を測定する強度相関測定を活用することで、これまでになく精密な測定を行い、理論が先行する新たな相互作用の効果を明瞭に捉え、実験的に明らかとすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究課題は、実験室の整備・立ち上げというゼロから研究を開始し、以下の方法を用いて実施した。

(1)ハイブリッド人工分子の作製手法

ハイブリッド人工分子は数nmの量子ドットと数十nmの金属ナノ粒子が数十nm以内で近接したものである。測定対象は単一のハイブリッド人工分子であり、これに光でアクセスするためには、集光領域にただひとつの分子のみが存在するようにならなければならない。そのため、溶液に分散した量子ドットおよび金属ナノ粒子をガラス基板に塗布する際、集光領域よりも充分大きな間隔で疎らに配置するよう数密度を調整する。その上で各分散溶液を基板に塗布し、確率的ではあるが量子ドットと金属粒子が近接したものをハイブリッド人工分子とする。

(2)レーザー走査顕微システムの作製

ハイブリッド人工分子へ光でアクセスするために、レーザー走査顕微システムを作製する。集光領域ができるだけ小さくなるように高い開口数の対物レンズを用い、金属ナノ粒子の観察に反射光を、また量子ドットの観察に発光を測定できるシステムとする。集光されたレーザースポットは、ガルバノミラーにより対物レンズへの入射角を変えることで、2次元スキャンできるものとする。

(3)サンプル作製制御の確立

自作したレーザー顕微システムを用いて、量子ドット、金属ナノ粒子それぞれの分散溶液濃度に対する面数密度を測定し、分散溶液濃度の調整による面数密度制御を確立する。この面数密度制御により、量子ドット、金属ナノ粒子それぞれの2次元分布を調整することで、高い確率でハイブリッド人工分子を得る。

(4)単一量子ドットの測定

金属ナノ粒子と結合していない単一の量子ドットに対して強度相関測定を行うことで、結合前の特性を参照として捉えておく。これによって、ナノ領域の光と物質の相互作用の効果を明確に捉えることが可能となる。量子ドットが単一であるかは、単一分子からの発光の特徴となる明滅現象および単一光子の不可分性に起因する負の強度相関(アンチバンチング)によって確認する。

(5)ハイブリッド人工分子の測定

面数密度制御した量子ドットと金属ナノ粒子の分散溶液を塗布したガラス基板を測定し、発光による量子ドットの位置と反射光による金属ナノ粒子の位置が一致した部分に対して、強度相関測定を行う。それぞれの位置が一致した部分においてもレーザースポットは回折限界により直径 $\sim 1\mu\text{m}$ 程度となり、必ずしもハイブリッド人工分子が得られていない可能性があるため、参照とする単一量子ドットの特性と比較しながら、多数の測定することで、ナノ領域の光と物質の相互作用を捉える。

4. 研究成果

(1)レーザー走査顕微システムの完成

開口数0.95の対物レンズを使用し、反射光の検出および発光の分光と光子検出を可能とする

レーザー走査顕微鏡を自作した。図1に金を蒸着して作製した幅 $3\mu\text{m}$ の十字マークを波長 710nm のレーザー光反射像にて観察した結果を示す。十字の幅は約 $3\mu\text{m}$ であり、十字内部に約 $1\mu\text{m}$ の反射強度の低いスポットが観察された。開口数とレーザー波長から最小レーザー直径は 900nm となることから、このスポットはレーザー直径よりも充分小さなゴミによる反射の抑制と理解できる。よって、ほぼ回折限界となるレーザー走査顕微システムが実現できた。しかし、20分周期で左右に振幅 $1\mu\text{m}$ の振動があり、再現性の問題があることがわかった。これは空調によるごくわずかな温度変化で生じることを明らかにし、顕微鏡自体を断熱することで解消した。以上のように、実験システムの構築に成功し、回折限界の顕微鏡作製の知見とノウハウを体得した。実際、異なるレーザー光を用いても即座に回折限界程度のレーザー走査顕微鏡を構築できている。なお、本システムを用いた測定での共同研究を依頼されている。

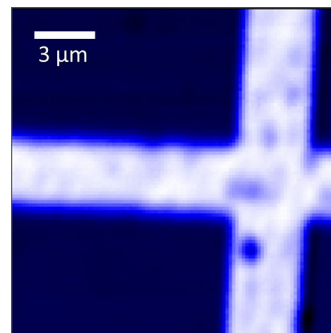


図1：レーザー光反射像

(2) サンプル作製基盤の確立

量子ドット、金属ナノ粒子を基板上へ分散させるにあたり、分散溶液を閉じ込めたプレパラートや単純な滴下と自然蒸発によるドロップキャストでは、同濃度の分散溶液を用いても凝集などにより面数密度 ($20\mu\text{m}$ 角中のドットや粒子の数) の再現性が低いことが、構築したレーザー走査顕微システムによる測定でわかった。そこで、スピンのコーターを自作し(図2)親水化基板へのスピンのコートを行い、再現度の良い面数密度を得た。次に分散溶液の濃度を調整し、面数密度を測定したところ、分散溶液の濃度に面数密度は概ね比例することがわかった。よって、面数密度の制御が可能となった。さらに、量子ドット、金属ナノ粒子それぞれに付着させている分子鎖を利用し、化学反応によって分子鎖を結合させることで、ナノ間隙で近接したハイブリッド人工分子を作製できることがわかったため、面数密度制御と合わせてより良くハイブリッド人工分子を得る方針が得られた。したがって、ハイブリッド人工分子作製の基盤が確立した。



図2：自作スピンのコーター

(3) 単一量子ドットの測定

面数密度を制御した量子ドットのみサンプルについて、レーザー励起発光の光子カウント数で観察した発光像を図3に示す。ここでは、レーザー光を左から右へとスキャンしているが、このスキャン方向で筋状に量子ドットが観察されているのがわかる。これは単一の量子ドットが発光状態と非発光状態を繰り返す明滅現象に起因していると考えられる。そこで、筋が観測された位置での定点観測を行った。結果を図4に示す。光子カウント数はほぼ2値化していることから、単一の量子ドットの発光状態と非発光状態が観測されたといえる。しかし、非発光状態においても、大きなカウント数が記録され、発光状態と非発光状態の差の10倍にもなっている。つまり、バックグラウンドノイズがシグナルの10倍も存在することを意味し、光子検出による強度相関測定で量子ドットの特性を捉えることを不可能にしてしまう。そもそもバックグラウンドノイズとしては迷光の混入以外には考えられず、遮光は充分にしていることから、極めて不可解な謎のノイズとなる。

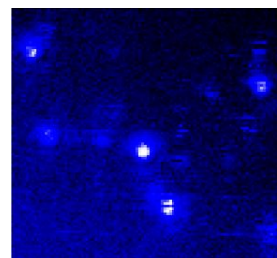


図3：量子ドットの光子検出発光像

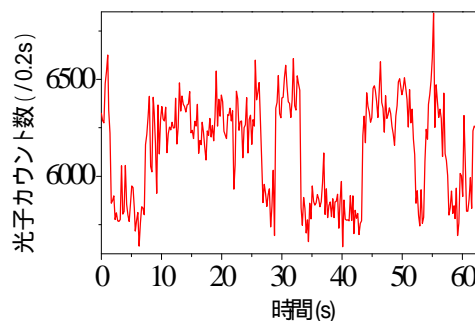


図4：単一量子ドットの明滅現象の観測

この謎のノイズについて、レーザー光の強度や波長を変えるなど様々な試行をして精査したところ、単一光子検出器へ光を導くマルチモードファイバーのビニル被覆を光が透過して混入してしまうこと、サンプルの基板、光学系を構築するレンズなどから光が発せられていることという全く想定できない要因によることを突き止めた。これを解決するため、マルチモードファイバーを完全に遮光し、さらに、レーザー光の照射エネルギー密度が最も高くなるサンプルの基板をガラスからマイカへと変更した。これによって、バックグラウンドノイズは10分の1まで低減できた。

このような条件下で光子検出による強度相関測定を行った結果を図5に示す。ここでは、バックグラウンドノイズに対するシグナルを大きくするために、図3のような光子検出発光像において筋が観測されているものの中から発光強度の強い部分を選び、またレーザー光の励起強度も大きく設定している。赤点が実験データであり、黒線が結果をシミュレートしたものである。負の相関が現れていることから、単一光子の不可分性に起因するアンチバンチング現象という量子性が観測できている。相関値は理論的にはゼロとなるが、0.8程度となっている。これは、バックグラウンドノイズの影響と数個の量子ドットへアクセスしていることが原因だと考えられる。また相関時間は約20nsである。これは励起強度が高いために多少短くなっている可能性があるが、量子ドットの発光寿命と同程度となっている。以上から、量子ドットの強度相関による観測が実現できたといえ、本研究で構築したシステムによって、独自のナノ領域の光と物質の相互作用の抽出が可能であることを示している。

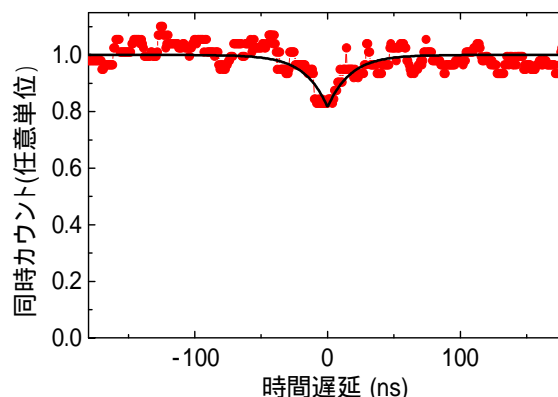


図5：量子ドットの強度相関

残ったバックグラウンドノイズの問題に対しては、バックグラウンドノイズの波長領域を調べることで、量子ドットの発光波長を選ぶことで大幅に低減できることがわかった。これは量子ドット、金属ナノ粒子の選定範囲に制限を加えるものとなるが、市販品にて、本研究を通して得られたハイブリッド人工分子の作製手法を適用できるものが、少ないながらもいるため、ノイズの問題を回避し、より良く実験することが可能になる。

以上、全く予期できなかった幾つかの実質上の問題のため、計画よりも遅れが生じてしまったものの、問題は解決され、研究上の困難は計画時から懸念される確率的なハイブリッド人工分子の作製が残るのみとなるが、これについては、本研究を通して新たな指針が既に得られている。したがって、光の強度相関測定を活用したナノ領域の光と物質の相互作用の抽出の実験的な研究基盤は完成したといえ、今後の進展が期待できる。

5．主な発表論文等

〔学会発表〕(計6件)

安中大樹、御代田宗佑、羽田野剛司、泉田渉、長瀬勝美、平山祥郎、秋葉圭一郎、カーボンナノチューブを用いたトランジスタの電気伝導特性の微分負性抵抗の解析、平成30年度日本表面真空学会東北・北海道支部講演会、2019年

安中大樹、大和田卓也、岸裕輔、御代田宗佑、秋葉圭一郎、長瀬勝美、平山祥郎、泉田渉、羽田野剛司、カーボンナノチューブを用いたトランジスタの電気伝導特性の微分負性抵抗の解析、第61回日本大学工学部学術研究報告会、2018年

松井香樹、秋葉圭一郎、箕田弘喜、The environmental dependence of the "electron-induced" conversion of eGFP、日本生物物理学会第56回年会、2018年

秋葉圭一郎、為廣克起、池上隼太、松井香樹、箕田弘喜、電子線照射によるGFPの蛍光およびカソードルミネッセンスの強度変化、日本物理学会第73回年次大会、2018年

秋葉圭一郎、為廣克起、箕田弘喜、GFPの電子線励起発光スペクトルと蛍光スペクトルの不一致について、日本物理学会2017年秋季大会、2017年

松井香樹、秋葉圭一郎、箕田弘喜、永山國昭、電子線照射によるGFPの蛍光増強、日本物理学会2017年秋季大会、2017年