

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740261

研究課題名(和文)多色光パルス励起時間分解蛍光顕微鏡の開発と量子ドット系への応用

研究課題名(英文)Time-resolved multicolor microscopy and its application to the study of quantum dots

研究代表者

宮崎 淳(Miyazaki, Jun)

電気通信大学・先端超高速レーザー研究センター・特任助教

研究者番号：50467502

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：空間的に不規則な系の拡散・輸送現象を非平衡物理学の立場から統一的に理解することを目的に、凝集した量子ドット系の励起子移動ダイナミクスを対象として分光測定を行った。時間分解蛍光スペクトル測定から温度や初期エネルギーに依存した励起子移動の振舞いを明らかにすることができた。また数理解析を行い平均移動距離等の統計量を実験データから定量的に評価した。さらに顕微分光測定に向けて半導体レーザーを光源に用いた超解像の時間分解顕微鏡を作成した。

研究成果の概要(英文)：We have studied the dynamics of exciton hopping in an array of quantum dots to provide general insights on the transport and diffusion phenomena in a disordered and nonequilibrium system. Temperature dependent exciton hopping has been clarified by means of time-resolved and site-selective fluorescent measurements. We have provided analytical methods to extract several statistical quantities that characterize the dynamics of exciton hopping from the experimental data. Furthermore, for the microspectroscopic measurements, we implemented laser-diode based pump-probe microscopy and achieved sub-diffraction spatial resolution with picosecond time resolution.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、数理物理・物性基礎

キーワード：非平衡・非線形物理 不規則系 輸送・拡散現象 レーザー顕微鏡 時間分解分光測定

## 1. 研究開始当初の背景

直径数 nm 程の半導体ナノ粒子である量子ドットは、粒子サイズにより吸収・発光波長が制御でき化学的にも安定性が高いことから、近年、高効率な太陽電池や発光素子、光センサーの実現に向けて活発に研究開発がおこなわれている。通常このような素子では量子ドットを高密度に集積させることで電力変換効率や消費電力などの性能を向上させるが、近接した粒子間に働く電気的な相互作用により、その光学特性は大きく影響を受ける。特に粒子間距離が数 nm 程度の場合、室温ではインコヒーレントなエネルギー移動がおこる。2つのサイズの異なる量子ドット間では Forster 機構によりエネルギー状態の高い小さいサイズの粒子から大きいサイズの粒子へとエネルギー移動が起こることが時間分解蛍光測定から知られている。しかし、多数の粒子が集積した素子において光励起された励起子の振舞いについては明らかでない。このような系の励起子移動を明らかにするには、サイズ分布に起因するエネルギー準位不均一性、さらに欠陥がある粒子の影響を考慮することが特に重要である。

エネルギー的に不均一・不規則な媒質中での励起子の輸送・拡散的現象は有機半導体ではホッピング伝導として知られ、従来、多くの理論・実験的な研究が行われてきた。例えば有機薄膜太陽電池では、光励起された励起子は電子供与帯・受容体界面に移動し電荷分離され電流を生成する。このような系は不規則な媒質中をエネルギー緩和を伴いながら移動を繰り返す非平衡系であり、熱平衡の条件下で定義される単純な拡散方程式では記述できない。また拡散定数と伝導度との関係を記述する Einstein の関係 (揺動散逸定理) は成り立たない。この困難さから、実験結果を正確に評価するための確立された手法が未だ存在しない。非平衡・不規則系の移動拡散現象は数理物理学観点からも興味深い課題であり、Y. Sinai や P. L. Doussal らによりスケールリング則に基づいた理論的解析が行われてきた。しかし実験結果を非平衡統計力学的な立場から定量的に評価する解析手法が提案されていないため、学術・工業的な重要性にも関わらず、その進展は十分ではない。

## 2. 研究の目的

本研究は多数の量子ドット構造を対象として不規則系の励起子移動ダイナミクスを明らかにする。さらに実験結果を定量的に説明するためのモデル構築と理論解析を行う。また量子ドット系のみならず、他の有機高分子材料への応用が可能な一般的な理論を

指す。一方、多数の量子ドットは乾燥時には数 100nm サイズのドメイン構造を形成するため、顕微鏡下での分光測定が必要である。そのために多色光を使った高解像度の時間分解顕微鏡を作成し、顕微鏡条件下で分光測定を行う。

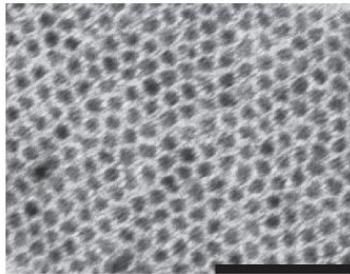
## 3. 研究の方法

最初にバルクの量子ドット構造体を対象にストリークカメラを用いた時間分解蛍光測定を行う。試料を液体窒素クライオスタットの中に入れて測定を行い、励起子移動の温度変化を明らかにする。また励起子ダイナミクスの不均一の影響を評価するために吸収端領域で励起波長を変化させながら測定を行う。この実験結果を受けて数理モデルの構築を行い、数値シミュレーションを実施する。さらに平均移動距離等の確率量を非平衡統計力学的な立ち合から評価するため、有機高分子材料などの他の系にも適用可能な、より統一的な立場から理論解析を進める。

顕微鏡条件下での時間分解測定を行うために非線形光学過程により生成されるフェムト秒多色パルス光を用いた時間分解顕微鏡を作成する。ビーム形状の最適化、およびポンプ-プローブ信号をロックイン検出することで高空間分解かつ時間分解能は励起子移動の時間スケールである数 100ps 以下で分光測定が可能な顕微鏡を作成する。

## 4. 研究成果

以上に述べた目的のために、量子ドット構造体の分光測定、および不規則系の励起子移動に関する理論解析を行った。実験結果から、温度、励起子生成初期のエネルギー状態に依存した励起子ダイナミクスの詳細が明らかになった。また数理モデルを構築し、レート方程式を使った数値シミュレーションは実験結果を再現することが分かった。さらに非平衡統計力学の立場から平均移動距離、励起子の生存確率、平均ホッピング数等の統計量を定量的に評価する解析手法を構築し、実験結果を定量的に解析することに成功した。分光観察用の顕微鏡は当初は多色パルス光を光源に用いることを計画していたが、パルスの繰り返し速度が 1kHz でイメージングには十分でないこと、さらに安定性が十分でない等の問題に直面した。そこで光源を変調半導体光源へ変更した。その結果、回折限界値以下の 140nm の超解像、時間分解能は 100ps を達成することができ、量子ドット系を対象とした時間分解顕微鏡イメージングを行うことができた。以下に詳しく紹介する。



50 nm

図1 量子ドット構造体のTEM画像。平均粒子径 5.2nm、粒子中心間距離 7.9nm

量子ドット構造体の励起子ダイナミクスを明らかにするために時間分解蛍光スペクトル測定を行った。試料はガラス基板上に量子ドットの溶液を滴下して乾燥させた。TEM観察から、粒子サイズは 5.2nm、粒子中心間隔は 7.9nm で 2次元上に細密充填構造を形成していることを確認した(図 1)。分光測定から量子ドット構造体は溶液中に分散した状態に比べて、(1)蛍光スペクトル中心は励起直後に長波長側へシフト(ダイナミックストークスシフト)すること、(2)蛍光寿命短くなるのが分かった。(1)はサイズの小さい高エネルギー側の粒子からサイズの大きい低エネルギー側の粒子へとエネルギー移動が起きていることを示す。また(2)は表面などに欠陥がある励起子寿命の早い粒子が存在し、その粒子へエネルギー移動が起きていることを示す。またサイト選択分光法からサイズ分布に起因した不均一広がりは 33 meV、室温での単一粒子のスペクトル幅は 36 meV と見積もった。

次に励起子ダイナミクスの温度依存性を調べた。試料を液体窒素クライオスタットに入れ分光測定を行ったところ、温度低下とともに(1)ダイナミックストークスシフト量が大きくなること、(2)蛍光スペクトルの低エネルギー側に立ち上がりが見れること(3)蛍

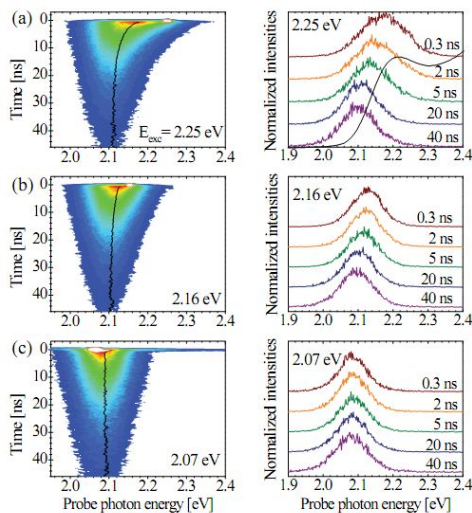


図2 量子ドット構造体の時間分解蛍光スペクトルの励起波長依存性

光寿命が長くなり、分散状態の値に近づくことが分かった。これらの実験結果は 個々の粒子のスペクトル幅が不均一広がりより小さくなる低温では、光励起された励起子は局所的に存在する低エネルギー側の粒子にトラップされやすくなることを示している。一方、粒子のスペクトル幅と不均一幅が同程度の室温では、励起子はより拡散的な振舞いを示し、粒子間でホッピングを繰り返し、欠陥等のある寿命の早い粒子へ辿りつきやすくなることを示している。これらの実験結果は、励起子の粒子間遷移確率をフェルスター過程と仮定してモデル化した数値シミュレーションにより再現することができた。

不均一系での励起子移動は光励起された励起子の初期エネルギーに依存すると予想し、そのために励起波長を変化させてサイト選択分光測定を行った。その結果、高エネルギー側の粒子を選択的に励起した場合に、蛍光スペクトルのダイナミックストークスシフトのシフト量が大きく、一方で低エネルギー側励起時にはシフト量が小さくなることが分かった(図 2)。また蛍光寿命は高エネルギー側を選択励起したときに寿命は短い、低エネルギー側選択時には寿命は長くなり、分散状態の値に近づくことがわかった。また、低温で高エネルギー側粒子を選択励起したとき、蛍光スペクトルの低エネルギー側で特徴的な立ち上がりを確認できた。これらの結果から、低温、高エネルギー側励起の場合、近接したエネルギーの小さい粒子へと励起子エネルギー移動がおり、その粒子にトラップされること、一方で低エネルギー側選択励起の場合には、エネルギー移動は起こらずに、光励起された初期の粒子にとどまった状態であることが明らかになった(図 3)。一方で室温では低エネルギー側選択励起の場合でも、熱的エネルギーにより近接した高エネルギー粒子へとエネルギー移動が起こることが分かった。これらの結果は上述のモデルに基づくレート方程式による数値シミュレーションにより再現できることが分かった。

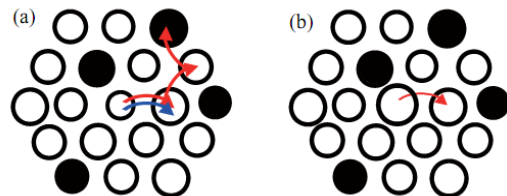


図3 量子ドット構造体中の励起子移動の模式図。(a)高エネルギー側粒子を選択励起した場合(b)低エネルギー側粒子を選択励起した場合。

さらに時間分解蛍光測定の実験結果から励起子の平均移動距離等の統計量を定量に決めるため、非平衡統計力学的な立場から数理解析を行った。具体的には量子ドット構造体の励起子移動を、不規則系のランダムウォー

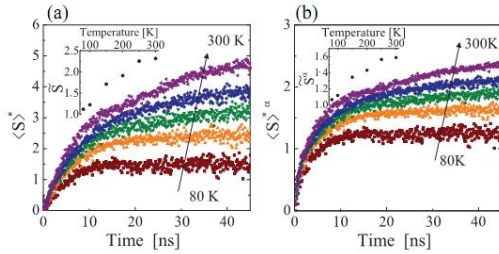


図4 実験結果から計算した励起子ダイナミクスに関する統計量。(a)訪れた平均粒子数の時間変化。(b)平均移動距離。

クとしてモデル化し、欠陥等に起因したダークサイトがランダムに配置しているとした。最初にランダムウォーカーの生存確率の時間変化  $\langle S(t) \rangle$  と訪れたサイトの平均数  $S(t)$  の関係を求め、その後、初期位置からの平均移動距離  $L(t)$  を  $S(t)$  との関係から近似的に求めた。このとき  $L(t)$  と  $S(t)$  は系の次元に依存し、1次元系は厳密解をもとめることができた。2,3次元の場合は  $L(t)$   $S(t)$  の関係にあり、指数関数を数値計算から求めた。また、ランダムウォーカーの移動が高エネルギーから低エネルギー側へのみ起きる場合(温度ゼロ)の  $\langle S(t) \rangle$  の長時間経過後の漸近値を初期粒子のエネルギーの関数として、1次元系は厳密解、2,3次元系の場合は数値計算から求めた。この関係から欠陥等のある粒子の割合を低温での時間分解蛍光測定から見積もることができる。以上の理論を用いて実験データの解析を行った。その結果、欠陥粒子の割合は14-18%と見積もった。さらに室温、及び液体窒素温度での平均移動距離を定量的に見積もることができた(図4)。例えば超短パルスによる光励起から40ns後に訪れたサイトの平均数は室温(液体窒素温度)では4.5(1.5)、平均移動距離は2.3(1.2)と見積もった。さらに表面酸化等の影響による欠陥粒子の割合が大きい(約80%)試料の測定を行い、この時、室温では生存確率は時間経過とともに素早くゼロへ減少すること、ほぼ一回のホッピングで欠陥粒子に到達することから平均移動距離は粒子間距離で決まることが明らかになった。

顕微分光測定のための光源には当初は非線形光学過程により生成する多色超短パルスを予定していた。しかしパルスの繰り返し周波数が1kHzで、ポンプ-プローブ法によるプローブの微弱な変化(相対強度比  $10^{-5}$ )を検出するにはロックイン増幅器の増幅率を数秒に設定する必要があり、イメージ測定に長時間を要する。より実用的な顕微イメージを行うには1ピクセル辺りミリ秒以下でなくてはならない。そこで光源を変調半導体レーザーに替え、周波数領域のポンプ-プローブ顕微鏡を作成した。具体的には信号発生器からの信号を増幅器とバイアス・テーパーを經由して光強度を数百kHzから1GHzまで直接変

調できる488nmと660nmの2色の光源を作成した。それぞれをポンプ光とプローブ光としてことなる振動数( $\omega_1, \omega_2$ )で変調して試料に入射する。ポンプ-プローブ信号は二つの光強度の積で与えられるため、試料透過後のプローブ光強度は差周波  $|\omega_1 - \omega_2|$  でされる。この変調成分をロックイン増幅器を使って検出する。プローブ光の光源の強度雑音を取り除くためにオートバランス検出法を採用し、ショット雑音限界感度での測定ができるようになった。この顕微鏡を使って実際に顕微分光測定を行い、環状照明法の採用により空間分解能は回折限界値の2倍(140nm NA0.95)、時間分解能は約100psであることを確かめた。今後、製作した顕微鏡を用いてドメイン構造とその光物性の関係を明らかにするため、より系統的な計測を行う予定である。

#### 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5件)すべて査読有

J. Miyazaki, K. Kawasumi, and T. Kobayashi "Resolution improvement in laser diode-based pump-probe microscopy with an annular pupil filter" *Optics Letters*, in press

J. Miyazaki, H. Tsurui, A. Hayashi-Takagi, H. Kasai, and T. Kobayashi "Sub-diffraction resolution pump-probe microscopy with shot-noise limited sensitivity using laser diodes" *Optics Express* 22, 9024-9032 (2014). DOI:10.1364/OE.22.009024

J. Miyazaki "Quantifying exciton hopping in disordered media with quenching sites: Application to arrays of quantum dots" *Phys. Rev. B* **88**, 155302 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.155302

J. Miyazaki and S. Kinoshita "Site-selective spectroscopic study on the dynamics of exciton hopping in an array of inhomogeneously broadened quantum dots" *Phys. Rev. B* **86**, 035303 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.035303

J. Miyazaki and S. Kinoshita "Temperature-Dependent Exciton Hopping in an Array of Inhomogeneously Broadened Quantum Dots" *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 07470 (2012). DOI: 10.1143/JPSJ.81.074708

[学会発表](計3件)

宮崎淳, 鶴井博理, 林(高木)朗子, 河西春朗, 小林孝嘉, 「半導体レーザーを用いた超解像誘導放出顕微鏡の開発と生体イメージングへの応用」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014 年 3 月 17 日 ~ 20 日, 青山学院大学, 相模原市

#### 宮崎淳

「非線形非平衡系に関する実験および理論的研究」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 26 日 ~ 29 日, 広島大学, 東広島市

#### 宮崎淳

「サイト選択蛍光分光法による量子ドット格子中の励起子拡散ダイナミクス測定」, 日本物理学会 2012 年秋季大会 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学, 横浜市

#### 〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 光学測定装置、光学測定法、及び顕微イメージングシステム

発明者: 宮崎淳、小林孝嘉

権利者: 国立大学法人電気通信大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-178953

出願年月日: 2013 年 8 月 30 日

国内外の別: 国内

#### 〔その他〕

報道発表

日刊工業新聞 「電通大、コスト 50 分の 1 でポンプ・プローブ分光顕微鏡を製作 - 半導体レーザー使用」 2014/05/19

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

宮崎 淳 (MIYAZAKI JUN)

電気通信大学・先端超高速レーザー研究センター・特任助教

研究者番号: 50467502