

# 近接場蛍光寿命を用いたナノスケール温度測定システムの研究 — 高感度化のための融着型近接場ファイバの開発および蛍光量子ドットの熱的特性評価 —

## Experimental Study on Nano-scale Temperature Measurement System using Near-field Fluorescence Lifetime - Development of Fusion-bonded Near-field Optical Fiber for High Sensitive Measurement and Evaluation of Thermal Characteristic of Fluorescence Quantum Dots -

80815481 岡巧 (Takumi Oka) Supervisor: 長坂雄次 (Yuji Nagasaka)

### 1. 背景および目的

ナノテクノロジーは多岐の分野で急速に発展している。それに伴い、極微細領域での温度計測技術が必要となる。例えばカーボンナノチューブのようなナノ材料は、パリスティックな熱伝導や電気伝導が可能であるとされる。このような性質を有するナノ材料を用いた新しいデバイスの開発には、極微細領域での温度分布の解明が必要である。

そこで本研究では、ナノメートルオーダーの空間分解能で局所的な温度計測が可能な近接場蛍光を用いた温度測定法 (Fluorescence Near-field Optics Thermal Nanoscopy: Fluor-NOTN) の開発を目的とする。

### 2. 測定原理

Figure 1 に測定原理の概念図を示す。測定試料表面に修飾した蛍光試料を近接場光によって励起し、近接場蛍光を検知する。近接場蛍光寿命は温度に対して感度を持つため、温度測定が可能である。近接場光は先端に微小開口(開口径:ナノメートルオーダー)を有する近接場ファイバプローブに、励起光を入射させることで、開口近傍に励起される光の非伝播光成分である。近接場光の大きさは開口径と同程度であり、ナノメートルオーダーの空間分解能での測定が可能である。

蛍光寿命は、位相分解蛍光寿命測定法によって測定される。位相分解蛍光寿命測定法は励起光を周期変調し、励起光に対する蛍光の位相差から逆問題解析により蛍光寿命を算出する。蛍光寿命は(1)式より算出される<sup>[1]</sup>。φは位相差、fは変調周波数、τは蛍光寿命である。

$$\tau = \frac{\tan \phi}{2\pi f} \quad (1)$$

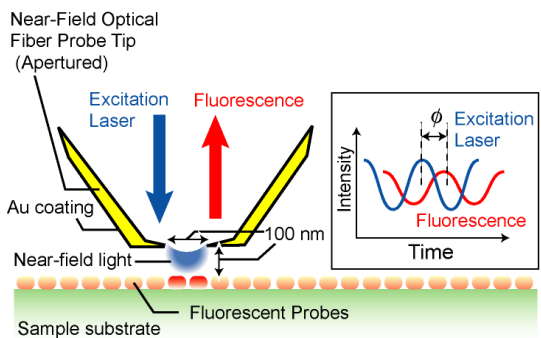


Figure 1 Schematic Principle of Fluor-NOTN.

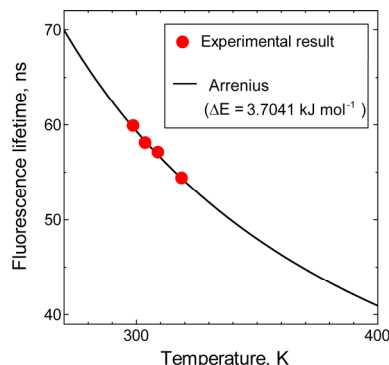


Figure 2 Temperature Dependence of Qdot705 Fluorescence Lifetime.

### 3. 蛍光量子ドットの蛍光発光特性-温度依存性評価

本測定法では、試料に修飾する蛍光試料に蛍光量子ドットを使用する。予備的測定として、対物レンズを用いた分光システムでマイクロスケール領域における蛍光量子ドットの蛍光発光特性を評価した。Qdot705(発光中心波長 705 nm)は、他の蛍光量子ドット(Qdot655, Qdot800)と比較して、最も蛍光寿命が長く、温度依存性が大きいことが明らかになったため、Qdot705 を蛍光試薬として用いることを決定した。さらに蛍光寿命の温度依存性の測定結果より、アレニウスプロットを用いて広い温度領域における蛍光寿命変化を算出した。Qdot705 蛍光寿命の測定結果と算出した蛍光寿命変化を Figure 2 に示す。

### 4. 近接場蛍光測定における自家蛍光の影響

これまでの蛍光測定で使用してきた近接場ファイバプローブ (GeO<sub>2</sub> ドープ)を用いて、Qdot705 の近接場蛍光寿命温度依存性を測定した。周波数-位相差の測定結果を Figure 3 に示す。Qdot705 近接場蛍光の周波数-位相差は温度変化により特性が大きく変化することが明らかになった。しかし 10 MHz 以上の変調周波数において、(1)式の理論では存在しない位相差の減少が測定された。位相差の減少は、近接場ファイバプローブにドープされている GeO<sub>2</sub> での自家蛍光が原因だと考えられる。対物レンズを用いた分光システムにより、GeO<sub>2</sub> ドープファイバの蛍光寿命は、2.13 ns であることがわかった。Qdot705 の近接場蛍光と GeO<sub>2</sub> ドープファイバの自家蛍光の寿命ならびに強度比を考慮すると、両者を分離して解析することは困難だった。そこで以下の条件を兼ね備え、自家蛍光の影響を抑えられるファイバプローブを考案した。

- ① 自家蛍光の低減
- ② 自家蛍光の短寿命化による Qdot705 の周波数-位相差に対する影響の低減
- ③ カップリング効率の向上による励起光強度増大

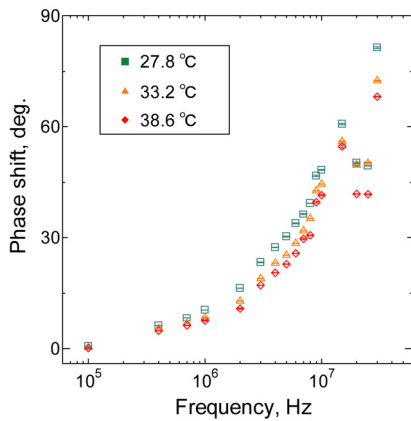


Figure 3 Temperature Dependence of Qdot705 Fluorescence(Near-field).

### 5. 融着型近接場ファイバの開発

4章で示した3つの条件を満たした近接場ファイバプローブとして、融着型近接場ファイバを考案した。自家蛍光特性が3つの条件を満たすファイバの先端に、微小開口形成に必要なGeO<sub>2</sub> ドープファイバを短く融着接続した構造になっている。Figure 4に概念図を示す。まず3つの条件を満たす光ファイバを自家蛍光のスペクトルと蛍光寿命測定により選定した。その結果、数種類のファイバからピュアシリカコアファイバS460-HP (Nufem社)を選定した。測定した蛍光スペクトルをFigure 5、蛍光寿命の比較をTable 1に示す。S460-HPはこれまで使用してきた近接場ファイバプローブと比べ、カップリング効率が約2.5倍であり、Qdot705の蛍光波長において蛍光強度が約1/3であった。さらに自家蛍光の寿命は0.867 nsであり、Qdot705近接場蛍光寿命との差を大きくできることが明らかになった。

次に先端開口の形成に必要なGeO<sub>2</sub> ドープファイバを、S460-HPに融着接続し、HFエッチングにより先端部を先鋭化した。さらにイオンスパッタリングにより金コーティングを施した後、押し付け法により先端部に微小開口を形成し、近接場ファイバプローブを作成した。

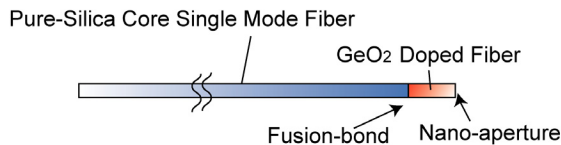


Figure 4 Fusion-bonded Near-field Optical Fiber.

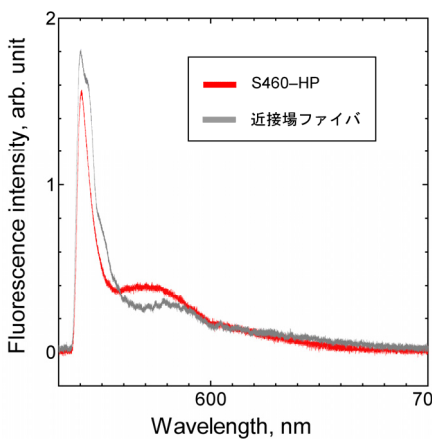


Figure 5 Spectrum of Self-Fluorescence.

Table 1 Comparison of Fluorescence Lifetime.

Near-field Fiber (GeO <sub>2</sub> dope)	F-SA (Newport)	S460-HP (Nufem)	Qdot655	Qdot705
2.12 ns	2.77 ns	0.867 ns	20.3 ns (25 °C)	59.3 ns (25 °C)

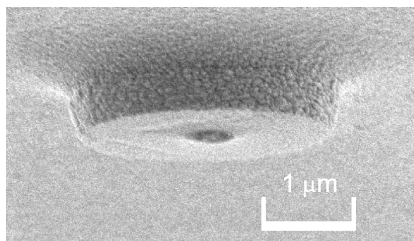


Figure 6 Tip of Fusion-bonded Near-field Optical Fiber.

### 6. 融着型近接場ファイバの評価と改善

作成した融着型近接場ファイバは、これまで使用していた近接場ファイバプローブと比較して約3倍の励起光強度を達成することに成功した。しかし融着面での損失が大きく、近接場蛍光を検知できなかった。蛍光を模擬したHe-Neレーザー(波長632.8 nm)を用いて伝送損失を測定した結果、融着面での損失は約84%であった。

融着面での損失は、2つのファイバのモードフィールド径のミスマッチに起因する。そこでファイバの融着接続時における放電時間、放電位置などの条件を変更した。さらにGeO<sub>2</sub>ファイバの融着長さを2 mmから200 μmまで減らすことで、融着面での損失を約44%まで減少させることに成功した。改善した融着方法を用いて同条件で近接場ファイバプローブを作成した。先端部のSEM画像をFigure 6に示す。接続時の融着面の溶融により、ファイバ内の物質が拡散し、HFエッチングでの溶解速度が変化することで先端は短くなったが、開口径300 nmの微小開口の形成に成功した。

開発した融着型近接場ファイバを用いた蛍光寿命測定での周波数-位相差曲線について、理論曲線による解析結果をFigure 7に示す。理論上ではS/Nが約2倍に改善され、自家蛍光の蛍光寿命特性も改善される。さらに理論曲線では、Qdot705近接場蛍光寿命の測定感度が約3倍に改善されることがわかる。理論解析より、融着型近接場ファイバを用いることで、より高感度でナノスケール温度測定ができることが明らかになった。

### 7. 結論

- 蛍光量子ドットの蛍光発光特性-温度依存性を評価し、Qdot705 蛍光寿命の温度依存性を算出した。
- Fluor-NOTINにより、Qdot705近接場蛍光寿命の温度依存性を測定した。
- 融着型近接場ファイバ開発のために光ファイバの自家蛍光のスペクトルと寿命を測定した。
- 融着型近接場ファイバプローブを作成し、評価を行った。さらに融着面の改善により、損失を減らした。
- 理論曲線の解析により近接場蛍光の測定感度が約3倍に改善できることを明らかにした。

### 参考文献

[1] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

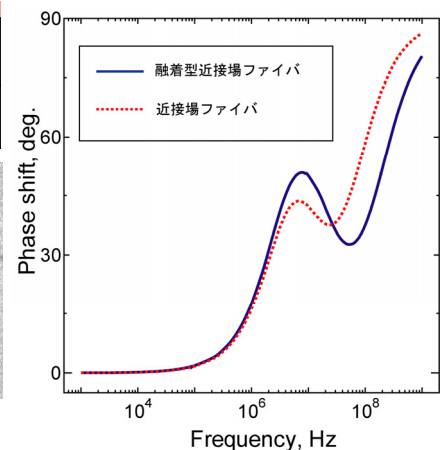


Figure 7 Analysis by Theoretical Curve.