

研究種目：若手研究（A）	
研究期間：2006～2008	
課題番号：18685023	
研究課題名（和文）	金属ナノ粒子-光励起色素複合体の量子光学特性
研究課題名（英文）	Quantum Optical Properties of Metal Nanoparticle-Photoexciting Dye Composites
研究代表者	秋山 毅 (AKIYAMA TSUYOSHI) 九州大学・大学院工学研究院・助教 研究者番号：20304751

研究成果の概要： 種々の粒径を備えた金や銀のナノ粒子の合成に成功した。液/液界面で金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜を作製し、ガラス基板や電極表面に転写して二次元の金属ナノ構造を得ることに成功した。また、金属ナノ粒子やその単粒子薄膜を表面ゾル-ゲル法や、交互積層法を用いて安定に基板や電極表面に担持できる事および、金属ナノ構造の三次元積層構造を容易に構築可能である事を見出した。

一連の分光測定・光電変換測定により、このような二次元～三次元の金属ナノ構造で発生する局在増強電場に由来すると考えられる色素の発光効率や光電変換効率の向上を確認する事が出来た。

さらにゾル-ゲル法で作製した酸化チタン超薄膜や、交互積層法による高分子電解質層によって、金属ナノ構造と色素（または分子）間の距離を制御することに成功し、体系的に金属ナノ構造で発生する増強電場と色素励起効率の相関についての知見を得る事ができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2007年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	19,400,000	5,820,000	25,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：光物性、複合材料・物性、表面・界面物性、応用光学・量子光工学、先端機能デバイス、金属ナノ粒子、プラズモン、局在電場

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの金属が示す量子サイズ効果に起因する特異な量子光学効果は科学・工学の両面から極めて魅力的な効果である。古くはステンドグラスや薩摩切り子等の色ガラス材としての利用、最近では、ナノサイズ金属に光照射することで発生する表面プラズモンを利用した高感度分析への応用など、展開できる範囲は極めて広い。特に、金属のナノ形状と光照射時の表面プラズモンの発生特性、局在電場・ホットスポットの発現等の相関について活発な研究が進められてきた。

しかしながら、望む局在増強電場の特性を得ようとするには、その知見は充分とは言えず、さらなる展開が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、将来の光工学、特に表面プラズモンに由来する局在増強電場の発生制御を行うための基礎的知見を得る事を目的として、金属ナノ粒子一二次元や三次元の金属ナノ構造を作製してその増強電場の評価を行う事とした。

特に、増強電場のプローブとして光励起色素を用い、その蛍光発光効率や特性と金属ナノ構造との相関を明らかにすることとした。

3. 研究の方法

研究計画立案時の研究方法で研究を開始したが、実験上の制限や限界を回避しつつ体系的に研究を進めるため、以下の研究方法によって遂行した。

(1) 種々の粒径・形状の金属ナノ粒子の作製条件を確立した。

(2) 金属ナノ粒子集積膜の構築および基板への転写方法について、特に液/液界面を用いる手法による検討を進めた。

(3) ガラスや電極などの基板表面に、表面ゾル-ゲル法によって作製したチタン酸化物超薄膜を介して、金属ナノ粒子を修飾した。

(4) ガラスや電極などの基板表面に液/液界面で作製した金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜を転写し、二次元金属ナノ構造を作製した。基板と金属ナノ粒子単粒子膜との間に、チタン酸化物超薄膜やポリオンを介在させ、系を安定化させた。さらに、これらのナノ構造表面に、光励起色素を修飾し、蛍光発光特性・表面増強ラマン散乱特性・光電変換特性などの評価を行い、金属ナノ構造で生じる局在増強電場の見積と評価を行った。

(5) ガラスや電極などの基板表面に作製した金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜表面に、ポリオンを積層し、その表面に光励起色素を担持した。色素の蛍光発光特性や光吸収特性・表面増強ラマン特性などの評価を行い、金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜で生じる局在増強電場の見積と評価を行った。

(6) ガラスや電極などの基板表面にポリオンを介して、金属ナノ粒子の修飾を行った。さらにその表面に光励起色素を修飾し、蛍光発光特性・表面増強ラマン散乱特性・光電変換特性などの評価を行い、金属ナノ構造で生じる局在増強電場の見積と評価を行った。また、金属ナノ粒子とポリオンとの交互積層膜を作製し、金属ナノ粒子の積層膜を作製した。このナノ粒子積層体修飾電極の光電変換特性の評価を行った。

(7) 金属ナノ構造として、電解還元法を用いた金ナノ構造を電極表面に構築した。その表面に光励起色素を修飾し、蛍光発光特性・表面増強ラマン散乱特性・光電変換特性などの評価を行い、金ナノ構造で生じる局在増強電場の見積と評価を行った。

以上の方法に従って研究を行った。光励起色素としては、ポルフィリン類、フタロシアニン類、ローダミン類を主に用いた。また、球状ナノ粒子としては、クエン酸保護された金ナノ粒子や銀ナノ粒子のコロイド水溶液や金ナノロッド等を用いた。

4. 研究成果

(1) 表面ゾル-ゲル法を用いたチタン酸化物超薄膜による金属ナノ粒子および単粒子膜・超薄膜の基板表面への担持と光化学特性

クエン酸保護された金属ナノ粒子のコロイド水溶液と有機溶媒の界面で形成される、金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜を親水的な表面を持つ基板に担持する際に、基板と単粒子膜・超薄膜との間の相互作用を強くすれば、より安定な金ナノ構造修飾基板が得られると考えられる。系統的な局在増強電場評価のためには、このアプローチが重要であると考え、表面ゾル-ゲル法によるチタン酸化物超薄膜を基板表面に作製し、その表面に金ナノ粒子や金ナノ粒子単粒子膜・超薄膜を担持し、その構造を吸収スペクトルや微量重量測定法、電子顕微鏡・原子間力顕微鏡などで確認した(図1、2)。この手法を適用する事で、安定性の高い金ナノ構造修飾基板を得る事に成功し、さらに光電変換能を示す事を見出した。

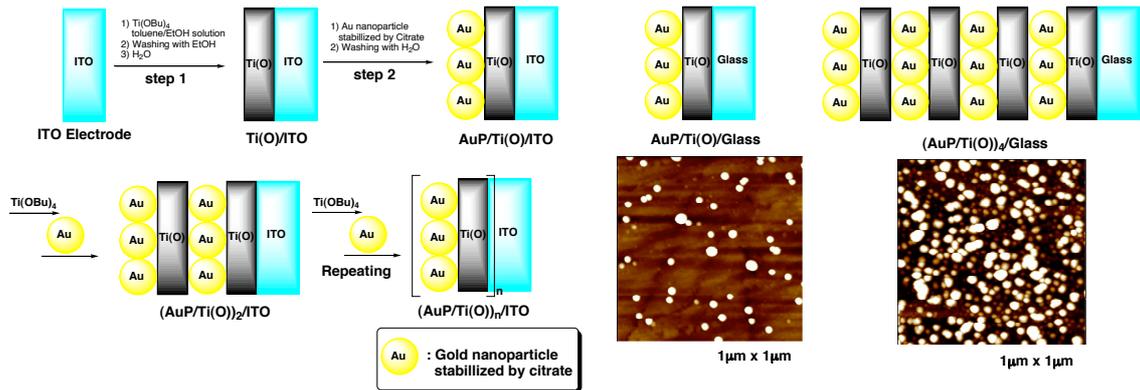


図1 チタン酸化物超薄膜を用いた金ナノ粒子担持膜の作製経路(左)および、ナノ粒子担持膜の原子間力顕微鏡像(右)

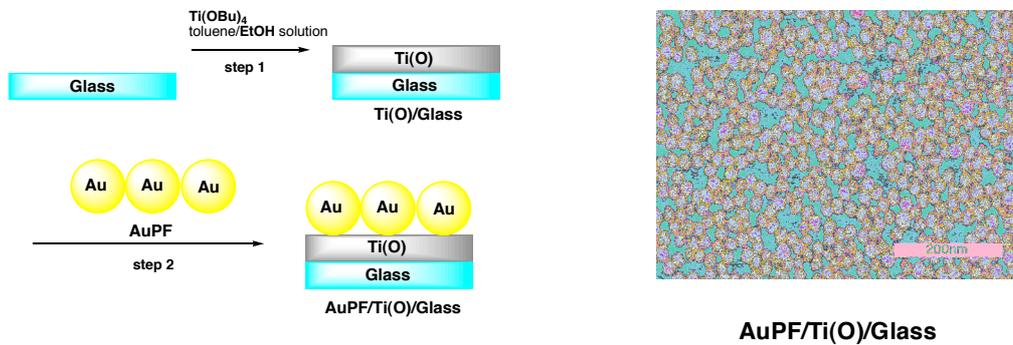


図2 チタン酸化物超薄膜を用いた金ナノ粒子単粒子膜の担持(左)と走査型電子顕微鏡像(右)

(2) ポリオンを用いた金属ナノ粒子の積層および光電流特性

クエン酸保護された金ナノ粒子コロイド水溶液と有機溶媒界面で形成される金属ナノ粒子単粒子膜・超薄膜の表面にはクエン酸による負電荷が存在すると考えられる。従って、適当な正電荷を持つ物質に対して静電相互作用によって吸着する事と予想される。そこで、ガラスやインジウム-スズ酸化物(ITO)透明電極のような弱い負電荷を持つ基板表面にポリカチオンであるポリエチレンジアミンを吸着させ、さらにその表面にクエン酸によって保護された金・銀ナノ粒子やナノ粒子単粒子膜を修飾した。その構造は、吸収スペクトルや微量重量測定法、電子顕微鏡などで確認した(図3)。

これらのナノ粒子担持電極は塩を溶かした水溶液中でも安定であり、電解質水溶液中で光電変換特性を評価する事ができた。光電流密度はナノ粒子の積層数の増加に伴って向上し、系によっては次第に飽和する傾向も見られた(図4)。

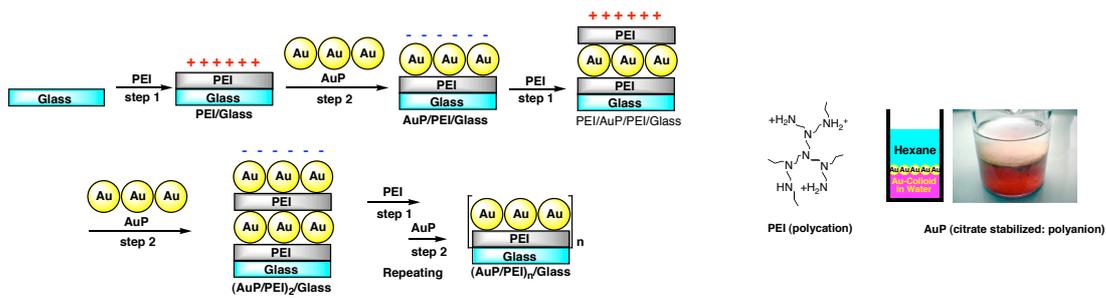


図3 ポリイオンを用いた金ナノ粒子単粒子膜の積層

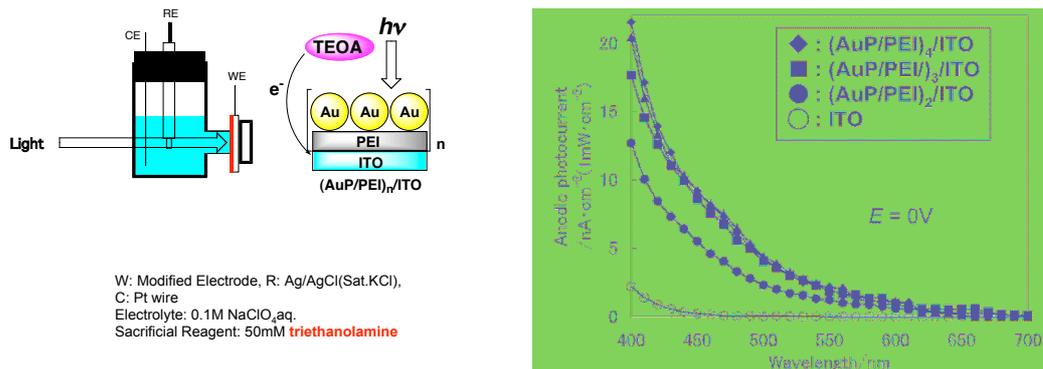


図4 ポリイオンを用いた金ナノ粒子単粒子膜の光電変換特性

(3) 光励起色素を修飾した金ナノ粒子単粒子膜電極の光電変換特性

クエン酸保護された金ナノ粒子コロイド水溶液と有機溶媒界面で形成される金ナノ粒子単粒子膜をポリイオンを介してガラスやITO透明電極表面に転写修飾した。その表面に光励起色素を担持し、色素からの蛍光発光特性や光電変換特性の評価を行った。これらの評価に際しては、全反射光学系を用い、光入射角と発光特性・光電変換特性との相関について詳細に検討した。

その結果、反射光強度の増大に伴って光電流の増大が観測された。さらに、全反射が生じる入射角を越えてもなお光電流は増大する傾向を示した。このことは、金ナノ粒子単粒子膜電極のエバネッセント場のみならず、局在増強プラズモンによって色素が励起され、光電流が発生したと理解する事ができる。

(4) 金ナノ粒子、銀ナノ粒子担持電極による色素の励起効率向上および光電変換特性向上

金および銀ナノ粒子をポリイオンを介してITO透明電極上に修飾した。さらにその表面に光励起色素を担持し、色素からの蛍光発光特性や光電変換特性の評価を行った。

その結果、同程度の粒系であれば、銀ナノ粒子は、金ナノ粒子よりも顕著に高い励起効率や光電変換効率の増強効果がある事が明らかとなった。また、ナノ粒子の担持量の増加に伴い、励起効率や光電変換効率が向上する事が明らかとなった。

(5) 金ナノ粒子単粒子膜と色素間の距離制御による励起効率増強効果の実験的評価

ガラス基板表面にポリイオンを介して金ナノ粒子単粒子膜を担持、さらにポリイオンの交互積層膜を介して光励起色素を修飾した。金ナノ粒子単粒子膜と色素間の距離は交互積層膜の膜厚で制御した。色素の励起効率は金ナノ粒子単粒子膜に近づくほど向上し、吸収増強現象が生じている事も実験的に明らかとなった。また、ナノ粒子の粒径の効果についても興味深い知見を見出した。

(6) 電解還元法による金ナノ構造電極の作製と光化学的応用

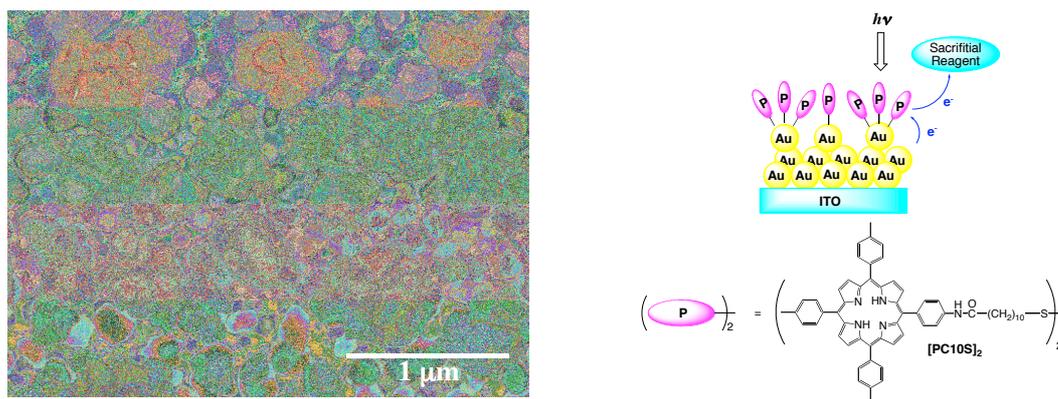


図5 電界還元法による金ナノ構造の一例（左）と、金ナノ構造への色素修飾の例（右）

より高速かつ効率的に金属ナノ構造を得るため、電解還元法を用いて金イオンをITO電極表面に析出させた。適切な電解条件を設定すると、数十nm程度の曲率の高い表面を持つナノ粒子構造が集積された金ナノ構造を得る事ができた。このナノ構造電極表面に光励起色素を修飾し、素の蛍光発光特性や光電変換特性の評価を行った。その結果、対応する球状ナノ粒子単粒子膜修飾電極を用いた場合（上記（3）に相当）と比較して、さらに一桁高い光電変換特性の増強を確認する事が出来た。

以上の成果から、より効率的な局在増強電場利用に関する基礎的な知見を得る事ができた。特に、ナノ構造の設計・作製とその体系的な評価に関する知見は、今後より定量的に局在増強電場に関する実験的研究を進める上で極めて貢献度の高い成果といえる。今後、これらの知見を基に、さらなる発展を目指したい。

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6件)

- 1) K. Sugawa, T. Kawahara, T. Akiyama, and S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 04C132 (2009)
- 2) K. Sugawa, T. Kawahara, T. Akiyama, M. Kobayashi, A. Takahara, and S. Yamada, *Chem. Lett.* **38**, 326 (2009)
- 3) K. Sugawa, T. Akiyama, H. Kawazumi, and S. Yamada, *Langmuir* **25**, 3887 (2009)
- 4) T. Arakawa, T. Akiyama, and S. Yamada, *Transaction of the Material Research Society of Japan* **33**, 185 (2008)
- 5) T. Akiyama, T. Kawahara, T. Arakawa, and S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3063 (2008)
- 6) T. Arakawa, T. Kawahara, T. Akiyama, and S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2490 (2007)

[学会発表] (計14件)

- 1) 秋山 毅、金ナノ構造電極を用いた有機光電変換素子の高効率化(特別企画講演)、日本化学会第89春季年会、2009年3月27日、千葉県(日本大学理工学部 船橋キャンパス)
- 2) Tsuyoshi Akiyama*, Tomoaki Kawahara, Kosuke Sugawa, and Sunao Yamada, Fabrication and Photochemical Properties of Gold Nanoparticle Film by Layer-by-Layer Method, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008.9.27, 韓国済州(Ramada Plaza Hotel)
- 3) Meng Wang*, Kenta Aiba, Kazuko Hoashi, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada, Photochemical Properties of Electrodeposited Gold Nanostructures, 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2008.9.27, 韓国済州(Ramada Plaza Hotel)
- 4) Kosuke Sugawa*, Tomoaki Kawahara, Tsuyoshi Akiyama, Sunao Yamada, Facile Fabrication of Densely Packed Multistructure Assemblies of Gold Nanoparticles using Layer-by-layer Method, 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2008.9.24, 茨城県つくば市(つくば国

際会議場)

- 5) 川原 智章、須川 晃資、秋山 毅、山田 淳、交互積層法を用いた金ナノ粒子積層体の作製と局在電場増強、2008年光化学討論会、2008.9.13、大阪府堺市(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)
- 6) 川原 智章、秋山 毅、山田 淳、液/液界面を用いる金微粒子薄膜の作製と表面ゾル-ゲル法による構造安定化、日本ゾル-ゲル学会第6回討論会、2008.7.31、名古屋市(名古屋市中小企業振興会館)
- 7) 須川 晃資、本尋 加奈子、河津 博文、秋山 毅、山田 淳、金ナノ粒子膜の SPR スペクトルと蛍光増強特性の相関、日本化学会第88春季年会、2008.3.28、豊島区(立教大学池袋キャンパス)
- 8) 荒川 太地、秋山 毅、山田 淳、銀ナノ粒子積層膜の構造及び光電気化学特性の評価、日本化学会第88春季年会、2008.3.28、豊島区(立教大学池袋キャンパス)
- 9) Tsuyoshi Akiyama and Sunao Yamada, Photocurrent enhancement in dye-gold nanostructure electrodes, The 1st Kyushu University Global COE/ POSTECH Joint Symposium on Nanomaterials, 2008.1.22, 福岡市(九州大学伊都キャンパス)
- 10) Tomoaki Kawahara, Taichi Arakawa, Tsuyoshi Akiyama, and Sunao Yamada, Facile Fabrication of Gold Nanoparticle-Titanium Oxide Multilayer Assemblies by Surface Sol-Gel Processes, 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2007.9.20, 茨城県つくば市(つくば国際会議場)
- 11) 川原 智章、荒川 太地、秋山 毅、山田 淳、表面ゾル-ゲル法を用いた金微粒子薄膜の作製と積層化の検討、日本ゾル-ゲル学会第5回討論会、2007.7.24、京都市(ばるるプラザ京都)
- 12) 荒川 太地、川原 智章、秋山 毅、山田 淳、表面ゾル-ゲル法を用いた金ナノ粒子交互積層膜の作製、日本化学会第87春季年会、2007.3.26、吹田市(関西大学)
- 13) T. Arakawa, T. Kawahara, T. Akiyama and S. Yamada, Facile Fabrication of Gold Nanoparticle-Titanium Oxide Alternate Assemblies by Surface Sol-Gel Process and Their Photoresponsive Properties, , 2006 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2006.10.13, 横浜市(パシフィコ横浜)
- 14) 荒川 太地、川原 智章、秋山 毅、山田 淳、表面ゾル-ゲル法を用いた金ナノ粒子積層膜の作製、日本ゾル-ゲル学会第4回討論会、2006.7.27、岡山市(ピュアリティまきび)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

秋山 毅 (AKIYAMA TSUYOSHI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：20304751

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし