

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6月7日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540330

研究課題名（和文） 発光とラマン散乱による半導体ナノ粒子-金属局在型表面プラズモン間相互作用の解明

研究課題名（英文） Studies of the interaction between semiconductor nanocrystals and metal localized surface plasmons by photoluminescence and Raman scattering measurements

研究代表者

山本 愛士（YAMAMOTO AISHI）

広島工業大学・工学部・教授

研究者番号：10261546

研究成果の概要（和文）：半導体ナノ粒子の発光強度が金属を近づけることによって受ける影響について研究した。金属と半導体ナノ粒子の距離を近づけていくと、発光強度は増大した後、激減した。これは、金属中の自由電子には光の強度を増大させる効果と半導体からの発光エネルギーを取り込んでしまう効果の両方があり、その競合が起きているためであることが分かった。本研究により、発光を最も効率よく取り出せる最適な距離があることを示した。

研究成果の概要（英文）：We studied photoluminescence intensity of semiconductor nanocrystals in the vicinity of metals. With a decrease in metal-semiconductor distance, the PL intensity was enhanced, and then it decreased dramatically. These results can be explained by considering both the light enhancement effect and the energy transfer effect from the semiconductors induced by the free electrons in the metals. The metal-semiconductor distance for the highest photoluminescence efficiency was found.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性1

キーワード：半導体ナノ粒子，金属ナノ薄膜，局在型表面プラズモン，発光，ラマン散乱

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造物質中で励起される局在型表面プラズモン（LSP）は、局所的に大きな電磁場を誘起し、近接する物質の発光やラマン散乱などの光学応答を劇的に変化させる。この性質を利用したプラズモニクス研究は、現在広範な分野へと展開されつつある。近年、試料作製技術の飛躍的な進歩により、よくサイズ制御された良質の半導体ナノ粒子を得ることができるようになり、波長チューナブ

ルな発光材料として注目されている。最近になって、この半導体ナノ粒子と金属ナノ構造物質との相互作用による発光特性について数多く報告されるようになった。しかし、発光の増大ばかりでなく消光効果もあり、その特性の全容を理解することが求められている。

LSPによる光学応答の研究は、金属ナノ構造物質と色素分子との相互作用について、1980年代に精力的に研究された。発光強度は、

入射場および放射場の増大効果のほかに発光物質から金属ナノ構造へのエネルギー移動効果による消光効果があるとされている。

最近、金属薄膜上に半導体ナノ粒子を近接させた試料において、ナノ粒子の発光強度について増大と消光の全く反対の報告がなされた。これらは、LSPによるエネルギー移動効果と電場増大効果の影響の大小関係の違いにより、部分的な観測が報告されたと予想される。また、発光増大効果は、入射場または放射場がLSPとエネルギー共鳴する2種の場合において起きると予想されるが、やはり部分的な報告しかなくされていない。以上のように、半導体ナノ粒子と金属ナノ構造物質との相互作用は、全容を把握できるような系統的な研究が少ない。また、ラマン散乱の強度変化についての研究も系統的な実験は皆無である。

2. 研究の目的

金属ナノ構造物質に近接させた物質は、LSPとの相互作用により、その発光やラマン散乱などの光学特性が劇的に変化する。近年、サイズ制御された良質の半導体ナノ粒子を得ることができるようになり、半導体ナノ粒子と金属のLSPとの相互作用による発光強度増大などの報告がなされている。しかし、発光の消光効果も非常に大きく、この相互作用の系統的な研究と理解が必要不可欠になってきた。本申請研究では、金属ナノ薄膜/スペーサー/半導体ナノ粒子単層膜の3層構造試料を作製し、発光とラマン散乱の系統的な実験を行うことでこの相互作用を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料作製および評価

図1に示すような金属ナノ薄膜/スペーサー/半導体ナノ粒子単層膜試料を作製した。金属として金を、半導体ナノ粒子として市販のCdSe/ZnSコアシェル型ナノ粒子を用いた。金ナノ薄膜は、スパッター装置により作製した。その上にスペーサーとしてスピコート法により有機ポリマー膜をのせた。スペーサー層厚は、有機ポリマーの粘性やスピコー

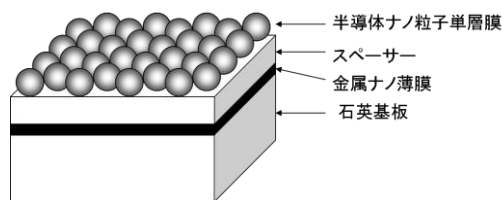


図1 作製した金属ナノ薄膜/スペーサー/半導体ナノ粒子単層膜試料構造。

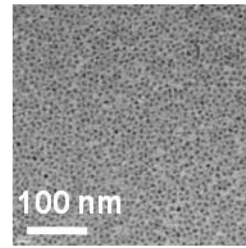


図2 作製した半導体ナノ粒子単層膜のTEM像。

トの回転数により制御できる。さらに、その上にラングミュアプロジェクト(LB)法により半導体ナノ粒子の高充填単層膜をつけた。

作製した試料は、以下のような試料評価を行った。金属ナノ薄膜の凹凸度を原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。スペーサー層厚は、分光エリプソメーターにより求めた。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により、半導体ナノ粒子が最密充填単層膜であることを確認した(図2)。また、吸収スペクトル測定により、半導体ナノ粒子およびLSPの吸収エネルギー位置を求めた。

(2) 測定および解析

作製された試料の発光とラマン散乱の同時測定を行い、それらの強度のスペーサー層厚依存性を調べた。図3は、その時の測定配置図である。次に、励起エネルギーを変化させて同様の実験を行った。また、発光に関しては、励起スペクトルも測定し、より詳細な励起エネルギー依存性を調べた。さらに、時間分解発光測定により、エネルギー移動過程のダイナミクスを調べた。半導体ナノ粒子の発光寿命は、本来10 ns以上あるので、高繰り返しパルスレーザーをそのまま使用すると、十分に発光し終わる前に次のレーザーパルスが来てしまい、実験することができない。そこで、キャビティーダンパーにより繰り返

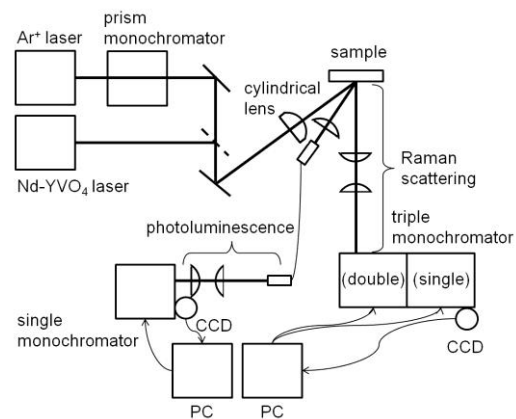


図3 発光とラマン散乱の同時測定を行ったときの光学配置図。

し周期を遅くして、発光寿命の測定を行った。なお、発光強度やラマン散乱強度を比較する際には、試料の反射や吸収効果を考慮する必要がある。試料を多層膜試料として取り扱い、それらの効果を考慮して補正を行った。以上の実験結果を解析し、発光強度およびラマン散乱強度の変化に、入射場および放射場の電場増大効果とエネルギー移動効果が、どのように関与しているのか議論した。

4. 研究成果

(1) 発光強度のスペーサー層厚依存性

発光強度は、スペーサー層厚が薄くなるに従い、金属ナノ薄膜のない試料と比較して一旦増大したが、さらに薄くすると劇的に減少した。この結果は、LSPによる電磁場増大効果と半導体ナノ粒子から金属ナノ薄膜へのエネルギー移動効果の2種の競合効果であることを示している。

(2) ラマン散乱強度のスペーサー層厚依存性

ラマン散乱強度は、スペーサー層厚が薄くなるに従い増大した後、若干減少した。どの層厚においてもラマン散乱増強度は1以上であり、この結果からも電磁場増大効果があることが示された。ラマン散乱強度が減少したのは、LSPの遅延効果や光励起が電子の実励起を伴っていることが原因ではないかと考えている。

(3) 発光寿命

時間分解発光測定により、発光寿命のスペーサー層厚依存性を調べた。その結果、スペーサー層厚が薄くなるに従い、発光寿命は単調に減少した。発光強度のスペーサー層厚依存性の結果を考慮すると、エネルギー移動効果だけでなく電磁場増大効果も発光寿命を短くすることを明瞭に示すことができた。

(4) 発光強度の励起エネルギー依存性

発光強度は、励起エネルギーがLSPのエネルギーに共鳴すると増大度が大きくなった。このことから、電磁場増大効果には、入射場増大効果と放射場増大効果の2種類があることを明らかにした。

(5) モデル計算結果

電磁場増大効果（入射場および放射場増大効果）とエネルギー移動効果の両者を考慮したモデル計算を行い、観測された発光強度および発光寿命のスペーサー層厚依存性をほぼ説明することに成功した。しかし、発光強度が最大となるスペーサー層厚は、従来の双極子による発光のモデルと比較して、大きくなることが判明した。これは、半導体ナノ粒子を空間的な広がりがない双極子として近

似することが破たんしたためであると考察した。

(6) ラマン散乱ピークの解析

半導体ナノ粒子としてCdSe/ZnS コアシェル型ナノ粒子を用いたが、CdSeのLOフォノンに起因するラマン散乱ピーク以外にもう一本ピークが現れ、両者ともに増強効果が観測された。CdSe コアのみナノ粒子のラマン散乱スペクトルも測定し、比較した。その結果、このピークがコアシェル界面に存在するCd-S ボンドに由来する振動モードであると結論づけた。

(7) 本研究の位置づけ

本研究は、これまで系統的な実験のなかった半導体ナノ粒子の光学特性のLSPによる影響について、金属ナノ薄膜/スペーサー/半導体ナノ粒子単層膜を作製し、発光とラマン散乱強度のスペーサー層厚依存性の系統的な実験により初めて明らかにした。本研究により統一的な理解が得られ、半導体ナノ粒子の発光の高効率利用などに有用な知見を与えることができた。

(8) 今後の課題

半導体ナノ粒子のサイズや金属の種類による違いなど、より詳細な研究を進めることで、更なる理解が深まると期待される。また、本研究で用いたモデル計算では、実験結果を定性的にしか説明できていない部分が課題として挙げられる。本研究で指摘したように、双極子の空間的な広がりを考慮したモデル計算が今後求められる。さらに、本研究では金属ナノ薄膜を用いることで基本的な理解はできたと考えるが、薄膜を用いたために完全な局在型の表面プラズモンを生成できていないことが問題である。より厳密かつシンプルな理解を得るためには、金属ナノ粒子を単層化した試料を作製し、実験を行うことが今後の課題である。

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2件)

- ① M. Kawai and A. Yamamoto, "Spacer Thickness Dependence of Photoluminescence and Raman Scattering Spectra in Au/spacer/CdSe-Nanoparticle Multilayers," Phys. Proc. **29** 25-29 (2012), 査読有
DOI: 10.1016/j.phpro.2012.03.686
- ② M. Kawai, A. Yamamoto, and H. Yanagi, "Electromagnetic-Field Enhancement and Energy Transfer Effects on Photoluminescence in

Au/PMMA/CdSe-Nanoparticle Multilayers,”
J. Phys. Soc. Jpn. **80** (1) 014704/1-4 (2011) ,
査読有
DOI: 10.1143/JPSJ.80.014704

〔学会発表〕 (計 3 件)

- ① M. Kawai, A. Yamamoto, and H. Yanagi,
“Spacer Thickness Dependence of
Photoluminescence and Raman Scattering
Spectra in Au/spacer/CdSe-Nanoparticle
Multilayers,” 16th International Conference
on Luminescence (ICL'11), Ann Arbor,
Michigan (USA) , (June 28, 2011).
- ② 川合正記, 山本愛士, 柳久雄, 野々口斐
之, 中嶋琢也, 河合壯, “Au/CdS コアシ
ェル型ナノ粒子のラマン散乱”日本物理学
会 2011 年年次大会、新潟大学、(2011 年 3
月 25 日) .
- ③ 川合正記, 山本愛士, 柳久雄, “Au/ス
ペーサー/CdSe ナノ粒子多層膜における発
光のスペーサー厚依存性” 第 21 回光物性
研究会、大阪市立大学、(2010 年 12 月 11
日).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 愛士 (YAMAMOTO AISHI)
広島工業大学・工学部・教授
研究者番号：10261546

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

富田 知志 (TOMITA SATOSHI)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科
学研究科・助教
研究者番号：90360594