

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310064

研究課題名(和文)クエンチングを生じないナノ構造による著しい発光増強機能の創出

研究課題名(英文)Extremely high fluorescence enhancement in quenching-free nanostructures

研究代表者

林 真至(Hayashi, Shinji)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：50107348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ではなく誘電体微粒子を用いることで、クエンチング無しの発光増強を実現した。Mie散乱の理論からは、高い屈折率を持つGaPやSiの微粒子が電場増強効果を示すことが予想された。実際にGaP微粒子を作製し、色素分子からの発光スペクトルを観測したところ、最大で140倍に上る発光増強が達成された。微粒子表面から10 nm以下の距離で、増強度が最大となることが観測され、クエンチングが生じていないことも証明された。また、誘電体多層膜系による電場増強効果も理論的に検討したところ、クエンチング無しでの発光増強に非常に有望であることが結論された。

研究成果の概要(英文)：We could achieve the quenching-free fluorescence based on nonmetallic particles. Calculations based on the Mie theory suggested high enhancement factors for GaP and Si particles. Experiments performed with GaP particles and dye molecules indeed demonstrated the fluorescence enhancement with an enhancement factor as high as 140. A high enhancement was observed even when the molecules are located within 10 nm away from the particle surfaces, demonstrating that the fluorescence is quenching free. We also theoretically examined the high electric field enhancement in planar dielectric multilayer systems. The dielectric waveguide is expected to be very much suited to the quenching free fluorescence enhancement.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造 微粒子 発光増強 有機分子 近接場 光散乱

1. 研究開始当初の背景

一般に金属-誘電体界面を伝搬する表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton, SPP) や金属微粒子に局在する局在型表面プラズモン (Localized Surface Plasmon, LSP) を光で励起すると金属表面近傍に強い電場が生成され、金属表面近傍に存在する分子からの Raman 散乱や蛍光が増強されることが知られている。ところが、分子が金属表面から約 20 nm 以下の距離に位置すると、励起エネルギーが金属に移動し、むしろ蛍光強度は下がり (クエンチング)、プラズモンによる増強は打ち消されてしまう。従って、バイオセンサーをはじめとする種々の応用を可能とするためには、クエンチング無しで著しく増強された発光を可能とする系の探索し実現することが強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は、上述のような要求に答えるために、クエンチングが無い、あるいはクエンチングが大幅に抑えられた状況下で発光増強をもたらすナノ構造を創製し、増強メカニズムの解明を通じて、著しく高い発光増強度を達成し、センシングや発光デバイス応用への基礎を作ることを目的とした。

3. 研究の方法

従来の発光増強には金属の SPP や LSP が用いられてきた。しかし、金属には必ず損失があり、その結果発光のクエンチンが生じる。クエンチング無しで発光増強を得るためには、損失の無い物質系、つまり誘電体で電場増強を達成することが、問題解決の糸口となる。また、たとえ金属を用いたとしても、金属から遠い位置に増強電場を発生させることができれば、クエンチング無しでの発光増強が期待できる。本研究では、このような 2 つの方法でクエンチング無しの発光増強を試みた。

4. 研究成果

(1) 誘電体微粒子を用いた発光増強

①Mie 理論による電場増強の予想

Mie 散乱の理論は、任意の半径を持つ球形の粒子に電磁波 (光) が入射したときの、電磁波 (光) の散乱、吸収、減衰効率を与え、微粒子の光学的性質の議論にしばしば用いられる。Mie 理論の定式化を少し変更すると、微粒子の表面での電場増強の度合いを与える近接場効率  $Q_{NF}$  の表式を得ることができる。この  $Q_{NF}$  は微粒子表面での電場強度を表面全体に渡って積分したものに相当し、増強効果を議論するのに非常に都合が良い。

図 1 に、種々の半径を持つ Ag 及び GaP 微粒子について計算した  $Q_{NF}$  の波長依存性を示す。粒子半径が小さい時には、Ag 微粒子は LSP 励起による電場増強の鋭いピークを示すが、半径が 100 nm になると、Ag よりも GaP

微粒子のほうが高い電場増強のピークを示すことが分かる。このことから、GaP 微粒子は電場増強に有効であると結論できる。

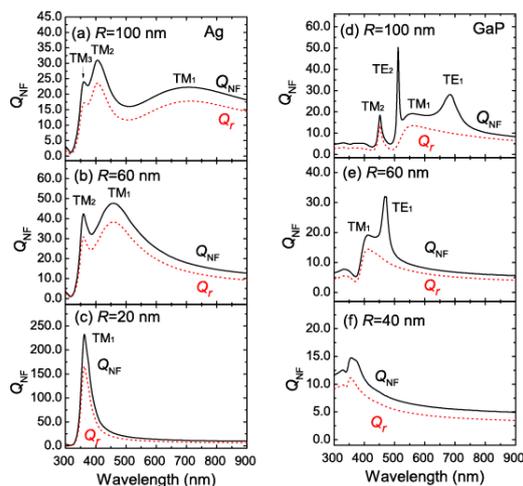


図 1 Ag、GaP 微粒子の  $Q_{NF}$  のスペクトル

図 1 に見られる GaP 微粒子での電場増強効果は、もともと GaP の持つ高い屈折率に由来しており、高い屈折率を持つ Si 微粒子でも同じような電場増強が生じることが予想される。

②GaP 微粒子を用いた実験的検証

上述のように、GaP や Si 微粒子を用いると金属微粒子と同程度の電場増強が予想される。しかも、複素屈折率の虚数部 (損失) がほとんどゼロであることから、クエンチング無しの発光増強が達成できると考えられる。以下は、ガス中蒸発法で作成した GaP 微粒子を用いた蛍光スペクトル測定の結果で、確かにクエンチング無しで発光増強が生じることを示している。

図 2 は、作製した試料の模式図である。まずガラス基板等のうえにガス中蒸発法で GaP 微粒子の層を堆積し、その上に有機色素の薄膜を真空蒸着法で堆積させた。蛍光測定には、Ar<sup>+</sup>イオンレーザーのグリーン線の発振線を用い、CCD 検出器付きの分光器を用いた。

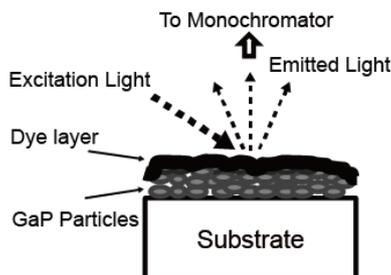


図 2 作製した試料の模式図

図 3 は、GaP 微粒子無しで色素を直接基板に堆積した参照試料と、GaP 微粒子層 (平均粒径 126 nm) の上に DCM 色素層を堆積した場合の蛍光スペクトルを示している。参照試料の蛍光強度は 10 倍して示されており、GaP 微粒子層の上に色素層を堆積すると、蛍光強度が大きく増強されることが分かる。

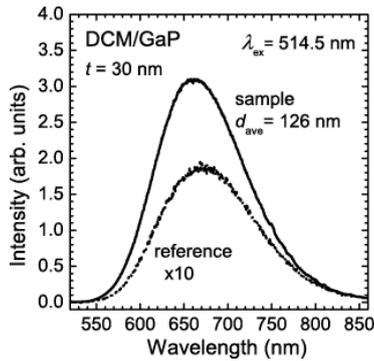


図3 DCM色素層からの蛍光スペクトル

図4は、蛍光増強度（試料と参照試料の蛍光強度の比）を色素膜厚を変化させて測定した結果を示している。図からわかるように、色素膜厚が10 nm以下でも高い増強度が得られ、増強度は色素膜厚の減少とともに単調に増加している。このことは、GaP微粒子上では蛍光のクエンチングが生じないことを物語っている。種々の有機色素を用いて実験した結果、現在までに得られた蛍光増強度の最高値は140倍にも達している。

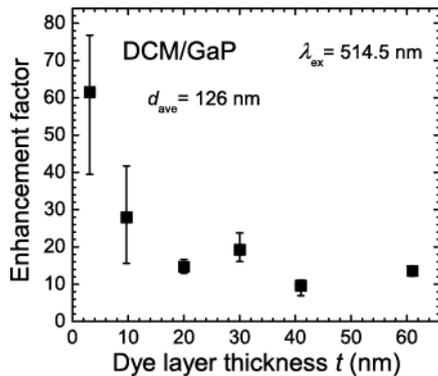


図4 蛍光強度増強度の色素膜厚依存性

③その他の微粒子を用いた実験結果

本研究では、GaP微粒子以外にもSi微粒子及びBaSO<sub>4</sub>微粒子を用いた色素分子の蛍光増強の実験を行った。Si微粒子は、Siウェーファのレーザーアブレーション法により作成した。また、BaSO<sub>4</sub>微粒子は市販の物を用いた。

Si微粒子を用いた場合、GaP微粒子を用いた場合と同様の蛍光増強の振る舞いが見られた。しかし、得られた最大の蛍光増強度は10倍程度で、GaP微粒子程は大きくなかった。この原因としては、レーザーアブレーションで作製したSi微粒子のサイズが10 nm程度と小さいことがあげられる。理論計算から予測されるように、さらに大きい増強度を得るためには100 nm程度の粒子を作製する必要がある。

BaSO<sub>4</sub>微粒子を用いた実験では、20倍程度の蛍光増強が得られた。用いた試料は、色素分子を分散したBaSO<sub>4</sub>微粒子のペレット状試料である。蛍光励起スペクトルの測定から、蛍光増強度は可視域の全波長にわたってほ

とんど一定であることも判明した。実用上、BaSO<sub>4</sub>微粒子を用いる方法は、簡便に高い蛍光増強を得る方法であると言える。理論的な解析の結果は、BaSO<sub>4</sub>微粒子ペレット試料では、近接場増強の効果以外にも試料内での光の拡散伝搬の効果があることを示唆している。

(2) 金属-誘電体多層膜系での電場増強

本研究では、微粒子を用いた系以外にも誘電体多層膜構造による電場増強の検討も行った。具体的には、図5に示す多層膜構造を仮定し、種々の数値計算を行った。本構造は、従来のSPP励起に加えて、誘電体層で形成される平面導波路の導波モードの励起をも可能にする構造である。図5の構造に632.8 nm

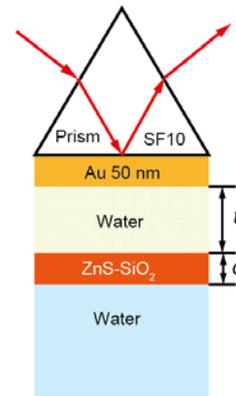


図5 計算に用いた誘電体多層膜系

の光を入射角56.785度及び58.764度で入射した場合の電場強度分布を図6に示す。図6(b)では、誘電体層の表面に増強度1600倍にも上る強い電場が誘起されている。この電場増強は、導波路の導波モードの励起によるもので、導波路表面近傍に蛍光分子を配置すると、クエンチング無しで著しく高い蛍光増強度が実現されることが予想される。

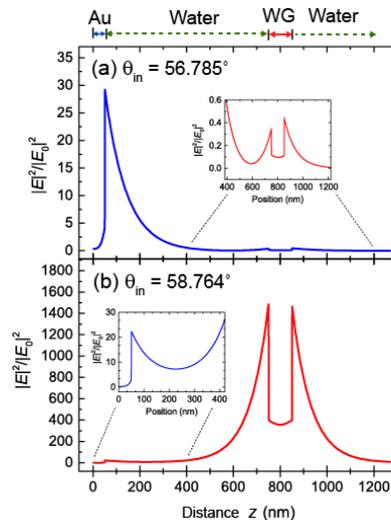


図6 構造内での電場分布

## 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 13 件)

- ①Minoru Fujii, Taishi Nakano, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, Upconversion Luminescence of Er and Yb Co-Doped NaF<sub>4</sub> Nanoparticles with Metal Shells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 1113 (2013).  
Doi:10.1021/jp309510s
- ②Shinji Hayashi, Plasmonics: visit the past to know the future (Topical Review), *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 433001 (2012).  
Doi:10.1088/0022-3727/45/43/433001
- ③Shinji Hayashi, Plasmonic effects on strong exciton-photon coupling in metal-insulator-metal microcavities, *Physical Review B*, 86, 045408 (2012).  
Doi:10.1103/PhysRevB.86.045408
- ④Koji Matsuhisa, Minoru Fujii, Kenji Imakita, and Shinji Hayashi, Photoluminescence from single silicon quantum dots excited via surface plasmon polaritons, *Journal of Luminescence*, 132, 1157 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.12.006>
- ⑤Yohei Takeichi, Yasuo Kimoto, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, Anisotropic propagation of surface plasmon polaritons induced by para-sexiphenyl nanowire films, *Physical Review B*, 84, 085417 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085417>
- ⑥Shu Okada, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, Immobilization of polyynes adsorbed on Ag nanoparticle aggregates into poly(vinyl alcohol) films, *Carbon*, 49, 4704 (2011).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.074>

[学会発表] (計 15 件)

- ①Shinji Hayashi, Enhanced spectroscopy based on Nonmetallic Nanostructures, ICNP/AOM 2013, May 9, 2013, Hong Kong, China.
- ②Shinji Hayashi, Enhanced spectroscopy based on near-field enhancement in nonmetallic nanostructures, 1st Int. Conf. Enhanced Spectroscopy, Oct. 3, 2012, Porquerolles, France.
- ③Shinji Hayashi, Fluorescence enhancement caused by GaP particles: excitation spectra, ISSPIC XVI, July 7, 2012, Leuven, Belgium.

- ④Takayuki Yamada, Minoru Fujii and Shinji Hayashi, Fluorescence enhancement of dye molecules by using barium sulfate particles, ISSPIC XVI, July 8, 2012, Leuven, Belgium.
- ⑤Shinji Hayashi, Plasmonic Effects on the Optical Properties of Metal-Insulator-Metal Structures (Invited), 2012 Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, Jan. 11, 2012, Taipei, Taiwan.
- ⑥Shu Okada, Dai Nozaki, Minoru Fujii and Shinji Hayashi, Excitation of Antisymmetric SPP Modes in MIM Structures by Dye Fluorescence, 2012 Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, Jan. 11, 2012, Taipei, Taiwan.
- ⑦Shinji Hayashi, Near-Field Enhancement Caused by Nonmetallic Nanostructures (Invited), Nanophotonics in Asia 2011, Sept. 20, 2011, Kashikojima, Japan.
- ⑧Yuki Doi, Chiaki Yoshikawa, Minoru Fujii and Shinji Hayashi, Fluorescence Enhancement Caused by Si and GaP Particles, The 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Surface Plasmon Photonics, May 16, 2011, Busan, Korea.

[図書] (計 2 件)

- ①Shinji Hayashi, *Handbook of Enhanced Spectroscopies*, Enhanced Spectroscopies based on Nonmetallic Particles, 2014, Pan Stanford Publishing (In press).
- ②林 真至、シーエムシー出版、プラズモンナノ材料開発の最前線と応用、I 編、1 章、5 節、GaP 微粒子の近接場増強機能、2013、全9ページ。

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 真至 (HAYASHI, Shinji)  
神戸大学・大学院工学研究科・名誉教授  
研究者番号：50107348