

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760673

研究課題名（和文） 金属ナノ粒子の光誘起増強電場を利用したナノ発光材料の高機能化

研究課題名（英文） Fluorescence enhancement of semiconductor nanocrystals by light-induced enhanced electric field of metal nanoparticles

研究代表者

鶴岡 孝章（TSURUOKA TAKAAKI）

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・講師

研究者番号：20550239

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属ナノ結晶の電場増強効果による半導体ナノ結晶の発光増強を目的とし、研究を行った。金および銀ナノ粒子固定化基板の上にアルキル鎖長の異なるジチオール分子を介してテルル化カドミウムナノ結晶を固定化することにより、金属/半導体ナノ結晶複合材料を作製した。得られた基板の発光特性を評価したところ、金ナノ粒子を用いた場合には蛍光消光が生じ、銀ナノ粒子を用いた場合においては蛍光増強が生じることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We investigated the fluorescence enhancement of semiconductor nanocrystals by enhanced electric field of metal nanoparticles. Metal/semiconductor nanocrystals hybrids were prepared by immobilization of semiconductor nanocrystals onto gold or silver nanoparticles-immobilized substrate through dithiol molecules with different length of alkyl chain. By characterization of optical properties of the resulting hybrids, fluorescence intensity enhanced by using silver nanoparticles, while fluorescence quench was observed at gold/semiconductor hybrids.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料、ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来する増強電場を利用した表面増強ラマン散乱、表面増強蛍光効果は、一分子検出などが可能となるため学術界、産業界を問わず様々な分野において盛んに研究が行われている。最近では、基板上に金属ナノ粒子を配置し、その表面近傍あるいは粒子間のギャップにおける電場増強効果についての検討が行われており、ラマン分光法による一分子検出が可能になりつつある。

プラズモン材料の物性を左右するパラメ

ータとしては、粒子サイズ、形状、粒子間距離が主として挙げられるが、電場増強効果を利用したシステムを構築するにあたり、粒子間距離を厳密に制御することが重要である。最近では、プラズモン材料間に数ナノメートルのギャップを構築し、そのギャップにおいては電場増強効果が飛躍的に向上することが明らかとなっており、粒子間距離の厳密な制御を可能とするプロセスの開発が待望されている。このように、電場増強効果に関する研究の世界的動向は、粒子間距離および表面状態の制御が容易な二次元表面における

現象を追求した研究が大多数を占めており、三次元状態を視野に入れた総合的研究は少ない。

## 2. 研究の目的

本提案にて目指すものは電場増強効果の表面から溶液中への次元拡張である。プラズモン材料表面に半導体ナノ結晶を配置させたサテライト構造体を構築することにより、溶液内にて増強電場による発光効率向上が可能となり、さらにナノ結晶とプラズモン材料間を刺激応答性ポリマーにて繋げることにより、センシングシステムの構築が可能であるとの着想に至った。

本研究では、コアとなるプラズモン材料に有機分子を介して半導体ナノ結晶を配位させたサテライト構造ナノ結晶を対象とし、発光性材料の近傍に増強電場を創り出すことを目的とする。さらに、コア・シェル材料間の距離およびシェル材料の配位数を制御可能な高効率製造手法を確立するとともに、それら構造パラメータと発光特性との相関をデータベース化することを目指す。これにより、次世代発光デバイスの構築および新規センシングシステムの開発における重要な設計指針が得られると考えている。微細構造を厳密に制御して調製したサテライト型コアシェルナノ構造体の光学特性を系統的に評価することで、各パラメータの効果を独立して抽出することができ、構造最適化を行うことで、従来基板表面（二次元空間）に限定されている表面電場増強効果を液相（三次元空間）へと拡張することが可能になると考えられる。

## 3. 研究の方法

### (1) ミセル法による金属ナノ粒子・半導体ナノ結晶複合体の作製

用いるプラズモン材料として、金ナノ粒子、半導体ナノ結晶としてテルル化カドミウムナノ結晶を選択した。金ナノ粒子はブラスト法により合成し、加熱することによりサイズ成長を行った。テルル化カドミウムナノ結晶はホットインジェクション法により合成した。

ドデカンチオール被覆金ナノ粒子およびテルル化カドミウムナノ結晶を所定比にて混合したクロロホルム分散溶液をドデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液に加えることにより、ナノ材料をミセル内に内包した。この際、テルル化カドミウムナノ結晶濃度は一定とし、金ナノ粒子濃度を変化させることにより、mol比の制御を行い、金ナノ粒子を1とした場合、テルル化カドミウムナノ結晶が1から16となるようにクロロホルム溶液の調製を行った。これにより得られ

た試料の光学特性を評価した。

### (2) 二次元平面上での金属ナノ粒子・半導体ナノ結晶複合体の作製および液中への展開

用いるプラズモン材料として、金ナノ粒子および銀ナノ粒子、半導体ナノ結晶としてテルル化カドミウムナノ結晶を選択した。金ナノ粒子はクエン酸還元法、銀ナノ粒子はジメチルホルムアミド還元法、そしてテルル化カドミウムナノ結晶はホットインジェクション法により合成した。

洗浄した石英基板にシランカップリング処理を施し、アミノ基あるいはメルカプト基を表面に導入した。この基板を金ナノ粒子もしくは銀ナノ粒子分散溶液に浸漬させることにより、プラズモン材料固定化基板を作製した。これらの基板をベースとし、アルキル鎖長の異なるジチオール分子（C3～C10）エタノール溶液にて処理を行うことにより、プラズモン材料表面を修飾した。その後、テルル化カドミウムナノ結晶分散溶液に浸漬させることにより半導体ナノ結晶を固定化し、ナノ材料間の距離が異なる複合体を作製した。本手法により得られたテルル化カドミウムナノ結晶はホスフィン分子にて修飾されているが、チオール分子にて配位子交換を行うことで劇的に量子収率の向上が図れる。そのため、得られた基板をチオール分子にて修飾した後に吸収スペクトル測定、蛍光測定、そして蛍光寿命測定を行った。また、これにより得られた基板に超音波を照射することにより、基板から複合体を剥離し、溶液中に分散した金属ナノ粒子・半導体ナノ結晶サテライト構造体を得た。

## 4. 研究成果

### (1) ミセル法による金属ナノ粒子・半導体ナノ結晶複合体の作製

合成した金ナノ粒子は、波長520nm付近に表面プラズモン共鳴に由来する吸収を示し、テルル化カドミウムナノ結晶は波長610nmに発光ピークを示した。

透過型電子顕微鏡にて集合体サイズを確認したところ、いずれのサンプルにおいても直径30-50nm程度の集合体が形成していることがわかった。

これにより得られた試料の光学特性を、紫外可視分光および蛍光分光測定により評価した。紫外可視分光スペクトルより、いずれの試料も前駆体混合比通りの集合体が形成していることが明らかとなった。蛍光スペクトル測定においては、テルル化カドミウムナノ結晶のみでミセル形成を行った場合、蛍光が消光しており、ミセルの微小空間内に内包

したことでテルル化カドミウムナノ結晶同士が近接したことにより濃度消光が生じたと考えられる。一方、金ナノ粒子と混合した試料においては、非常に興味深いことにテルル化カドミウム/金が 8 の場合のみ発光することが分かった。この試料の蛍光寿命測定を行ったところ、テルル化カドミウムナノ結晶分散クロロホルム溶液の蛍光寿命が 24ns であるのに対し、得られた試料においては 16ns と減衰していることが確認された。この結果より、テルル化カドミウムナノ結晶内にて生じたエキシトンが金ナノ結晶へと発光性の有機双極子として移動したことにより発光増強が生じたと考えられる。

(2) 二次元平面上での金属ナノ粒子・半導体ナノ結晶複合体の作製および液中への展開

合成した金ナノ粒子および銀ナノ粒子は、それぞれ波長 520nm および 420nm 付近に表面プラズモン共鳴に由来する吸収を示し、テルル化カドミウムナノ結晶は波長 600nm に発光ピークを示した。

まず、金属ナノ粒子固定化基板について評価を行った。ナノ粒子固定化基板は、それぞれのナノ粒子の表面プラズモン共鳴と比較してブロードな吸収を示すことが明らかとなった。これはナノ粒子が基板上に密に固定化され、表面プラズモン共鳴がカップリングを起こしていることに起因していると考えられる。これらの試料の表面状態を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、粒子が密にパッキングされていることが明らかとなった。そこで吸光度より固定化密度を算出したところ、一平方センチメートル当たり金属ナノ粒子が 1.1 pmol 固定化されており、この値はナノ粒子が二次元的に六方最密充填した際の理論値とほぼ同程度の値であった。

このプラズモン材料固定化基板にジチオール修飾を施し、テルル化カドミウムナノ結晶を固定化したところ、ジチオールのアルキル鎖長に関係なく吸収スペクトルにてテルル化カドミウムナノ結晶由来の吸収が新たに観られたことから、基板上に固定化されていることが分かった。また、この試料においても同様に吸光度より固定化密度を算出したところ一平方センチメートル当たりナノ結晶が 19 pmol 固定化されていることが明らかとなった。この算出結果から、金属ナノ粒子 1 個に対して約 17 個のテルル化カドミウムナノ結晶が固定化されていることとなり、X 線光電子分光測定においても同程度の比率となった。

次に得られた試料の発光特性評価を行った。金ナノ粒子・テルル化カドミウムナノ結晶複合体においては、材料間の距離に関係な

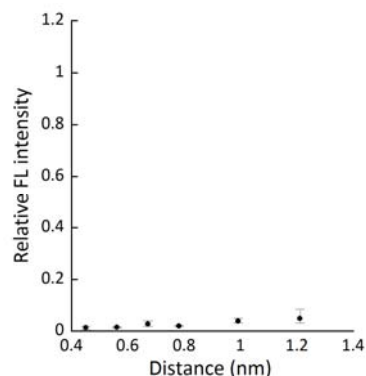


図1 金ナノ粒子・テルル化カドミウムナノ結晶複合体の材料間距離を変化させた際の相対蛍光強度(テルル化カドミウムナノ結晶固定化基板を1とする)

く全てのケースにおいて 90%以上の蛍光消光が確認された(図1)。これは、材料が非常に近接していることに加えて、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収とテルル化カドミウムナノ結晶の発光スペクトルが重なっていることに起因している。つまり、テルル化カドミウムナノ結晶の発光を金ナノ粒子が吸収することにより蛍光消光が生じると考えられる。

一方、銀ナノ粒子・テルル化カドミウムナノ結晶複合体においては非常に興味深い結果が得られた(図2)。まず、ナノ材料間の距離が最も近接している 0.45 nm の場合、テルル化カドミウムナノ結晶固定化基板と比較して蛍光強度の減少、つまり蛍光消光が確認された。これは金ナノ粒子のケースと同様に発光再吸収によるエネルギー移動が原因と考えられる。そこからさらに 0.1 nm 離すと、テルル化カドミウムナノ結晶固定化基板と同程度の発光強度を示し、さらに離れた 0.67 nm において約 3 倍の蛍光強度を示すことが明らかとなった。その後、約 0.1 nm ず

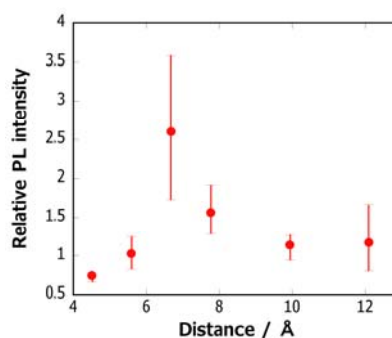


図2 銀ナノ粒子・テルル化カドミウムナノ結晶複合体の材料間距離を変化させた際の相対蛍光強度(テルル化カドミウムナノ結晶固定化基板を1とする)

つ距離を離して行くと、約 0.8 nm にて 1.5 倍の強度となり、その後はテルル化カドミウ

ムナノ結晶固定化基板と同程度の強度となった。これは距離が離れたことによりナノ結晶間の光学カップリングが消失したためと考えられる。

蛍光増強メカニズムを明らかにするため、蛍光強度が非常に増大した試料において蛍光寿命測定を行ったところ、テルル化カドミウムナノ結晶固定化基板の蛍光寿命 ( $\tau_1 = 2.9$  ns,  $\tau_2 = 22.2$  ns) と比較して短くなっていた ( $\tau_1 = 1.3$  ns,  $\tau_2 = 8.5$  ns)。一般的な蛍光寿命は以下の式で表される。

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$$

$\tau$  は蛍光寿命、 $\tau_r$  は輻射過程の寿命、そして  $\tau_{nr}$  は無輻射過程の寿命である。プラズモン材料が発光材料に近接したケースにおける蛍光増強は二つの状況が考えられる。一つは励起光がプラズモン材料によって増強され、通常よりエキシトンが多く生じる場合である。この場合、輻射、無輻射の各過程の寿命は変化しないため、蛍光寿命も変化しない。もう一つは、励起による蛍光体内にて生じたエキシトンが発光性の誘起双極子としてプラズモン材料へエネルギー移動する場合であり、このケースにおいて蛍光寿命は、

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr} + 1/\tau_{pr}$$

となり、プラズモン共鳴によるエネルギー移動過程の寿命  $\tau_{pr}$  が追加される。この場合は、新たな過程が生じるため、蛍光減衰が早くなる。したがって、本研究にて観測された蛍光増強はテルル化カドミウムナノ結晶内にて発生したエキシトンが発光性の誘起双極子として銀ナノ結晶へとエネルギー移動したことに起因していると考えられる。一般的に、電場増強効果による発光増強においては、蛍光寿命が変化することなく蛍光測定時に照射する励起光が電場増強効果により増強されるケースがほとんどであり、今回得られた結果は非常に珍しい。今後さらに詳細な検討を行い、メカニズムを解析することにより学術的に新たな知見を得ることが可能になると考えられる。

さらにこの基板に超音波を照射し、複合体の基板からの剥離を試みた。その結果、超音波照射 1 時間にて、ほぼ全ての複合体が基板から剥離し、エタノール溶液中に分散した状態を構築する事に成功した。本研究では、ナノ材料間をジチオール分子にて連結しているが、これを刺激応答性分子に変えることにより、新たなセンシングシステムの構築が可能になると考えられる。

## 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)

[学会発表] (計 4 件)

(1) 熊野未里、山下美帆、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐「半導体ナノ結晶・金属ナノ結晶複合体の作製および発光特性制御」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学

(2) 山下美帆、熊野未里、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐「電場増強効果による半導体ナノ結晶の発光増強」日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学

(3) Takaaki Tsuruoka "Controlled Self-Assembly of Metal-Organic Frameworks on Metal Nanoparticles for Efficient Synthesis of Hybrid Nanostructures" 2012 EMN Fall Meeting, 30<sup>th</sup> November 2012, Las Vegas, USA

(4) 山下美帆、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐「プラズモン誘起増強電場効果による半導体ナノ結晶の発光増強」第 14 回関西表面技術フォーラム、2012 年 11 月 29 日、京都大学

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴岡 孝章 (TSURUOKA TAKAAKI)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・講師

研究者番号：20550239