

メデューサ型金属ナノ構造体による Si 量子ドットの発光強度増強

(広島大院・理¹, 広島大・理², 広島大・N-BARD³) ○玉光弘典¹, 西尾一志¹,
北迫拓史², 齋藤健一^{1,2,3}

【序】我々は超臨界流体や溶液中でパルスレーザーアブレーション(PLA)を行い、光機能性ナノ構造体を創製している [1-4]. これまでの研究より、光の三原色で発光する Si 量子ドットや、メデューサタイプ金属ナノ構造体 (図 1) の生成が報告されている[3].

本研究では、巨大な増強効果を有するメデューサ型の貴金属ナノ構造体を用い、Si 量子ドットの発光強度増強を検証した. すなわち、SERS 増強度 10^9 を得た金ナノ構造体[5]と、新たに短波長で局在表面プラズモン共鳴が期待されるメデューサ型銀ナノ構造

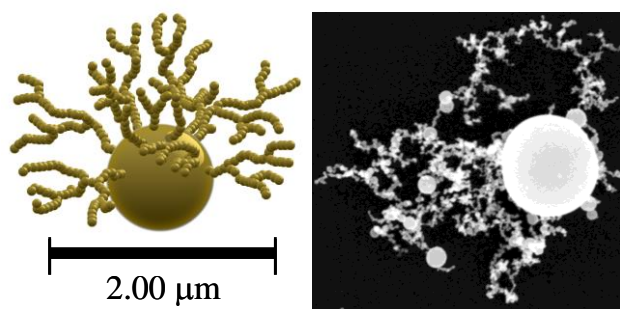


図 1 メデューサ型金ナノ構造体

体による Si 量子ドットの PL 増強測定

を行った. また、単一の金と銀のメデューサ型ナノ粒子の散乱スペクトル測定も測定し、増強度のメカニズムを考察した. その結果、Si 量子ドットの PL 強度が可視領域全体で $10^3 - 10^5$ 倍増強し、その増強効果は、貴金属ナノ構造体上の局在電場強度によると帰属された. この成果は、レアアースフリーの照明・ディスプレイの実用化にもつながる. すなわち、安価で入手容易な Si は、レアアースの代替材料として期待され、その実現には、Si 量子ドットの発光強度の増加が重要である.

【実験】増強基板は、超臨界 CO_2 中での PLA 法で作製した. すなわち、当研究室で開発した超臨界用セルに純金、または、純銀のプレートと基板を静置し、Nd:YAG レーザーの二倍波を照射して PLA を行った. その後生成物を基板の上に沈降させ、増強基板とした. Si ナノ粒子は有機溶媒中での PLA により生成した. これらを自作の薄層溶液セルに入れフォトルミネッセンス(PL)の測定を行った.

スペクトル測定は、共焦点顕微分光法を用い、単一金属ナノ構造体による Si 量子ドットの PL 増強効果を検証した. また、励起波長を 400–650 nm の範囲で変え、増強

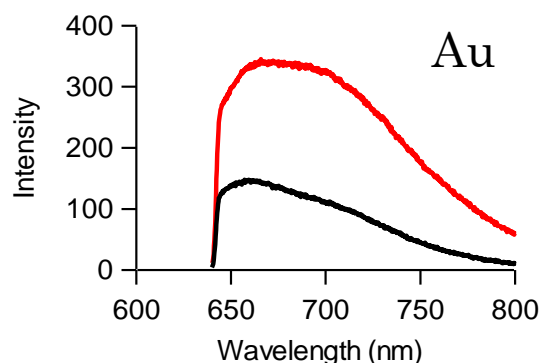


図 2 金がある場合(—)とない場合(—)の Si の PL スペクトル

効果の波長依存性を研究した。その他、暗視野顕微分光法により、単一金属ナノ構造体散乱スペクトル測定を行い、粒子上に生成する増強電場を検証した。

【結果・考察】図2に633 nm 励起での Si ナノ粒子溶液の PL スペクトルを示す。赤の実線は、金がある場合の Si ナノ粒子溶液のスペクトル、黒の実線は、金がない場合の Si ナノ粒子溶液のスペクトルである。また、図3に銀を用いた時の同様のスペクトルである。図2, 3より、Si ナノ粒子の PL 強度は、貴金属ナノ構造体により著しく増加することがわかる。それぞれの結果を、表面増強効果の及ぶ増強空間で補正し、増強度を算出した。図4 (a), (b)は、

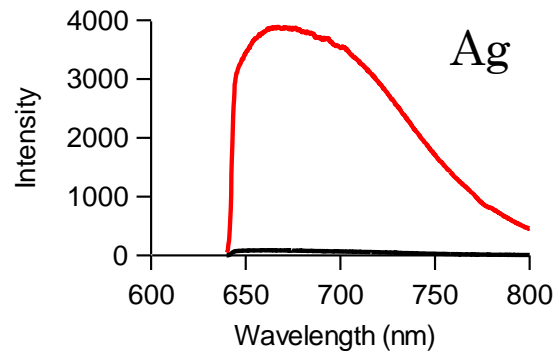


図3 銀がある場合(—)とない場合(—)の Si の PL スペクトル

それぞれ金と銀の増強度 (■のマーカで示す) スペクトルである。従って、Si 量子ドットの PL 強度は金では最大 10^3 倍、銀では最大 10^5 倍増強されることが明らかとなった。また、図4は、増強度が励起波長で大きく変化することも示している。この結果を、別途測定したメデューサタイプの金属ナノ構造体の散乱スペクトルから検証した(図4点線、右軸)。散乱強度は電場強度の二乗に比例するため、図4の点線は金属ナノ粒子上に局在する電場強度を示している。増強度と電場強度のそれぞれの形状が、よく対応している。従って、Si 量子ドットの発光強度は、メデューサ型貴金属ナノ構造体の局所電場で増強されていることがわかる。当日は FDTD (Finite-difference time-domain)法による、局所増強電場のシミュレーションを用いた、増強の定量化も紹介する。

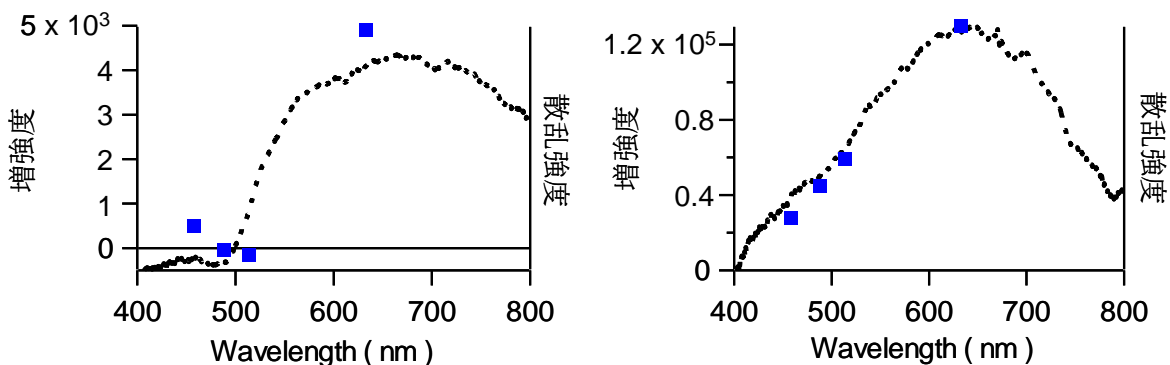


図4 (a)金と(b)銀の増強度の励起波長依存性(■マーカ)と局在電場強度(点線)

【参考文献】

- 1) K. Saitow, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3731 (2005).
- 2) K. Saitow, T. Yamamura, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8465 (2009).
- 3) K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18340 (2008).
- 4) K. Saitow, Chap 12, in *Laser ablation in liquid: principles, methods, and applications in nanomaterials preparation and nanostructures fabrication*, ed. G.W. Yang, (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2010).
- 5) ナノ粒子体, その製造方法, およびナノ粒子体を用いた分析装置
齋藤健一, 玉光弘典, 荒川美紀 PCT/JP2011/057979 (特願) (2011年)