

1P082

TiO₂ 微粒子の作製とそれを用いた蛍光強度増強

(広島大・理¹, 広島大院・理², 広島大・自然セ³)

○吉原久未¹, 坂本全教², 齋藤健一^{1, 2, 3}

Synthesis of TiO₂ Microparticles and the Enhanced Fluorescence of Dye Molecules.

(Factory of science¹, Graduate School of Science², N-BARD³, Hiroshima Univ.³)

○Kumi Yoshihara¹, Masanori Sakamoto², Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

[序]

金属に光を照射すると入射光の電場により金属粒子内の自由電子が振動・共鳴し、局在表面プラズモンが生成する。局在表面プラズモンは金属粒子表面に増強電場を作り、増強電場領域の分子の蛍光強度は増強される。このような蛍光増強効果の研究は、主に Au, Ag などの貴金属において広く行われてきた。一方、非金属からなる蛍光増強の研究も、近年、盛んに行われ始め、GaP, Si, グラフェン, ZnO などでは蛍光増強効果が報告されている。特に、屈折率の高い物質の微小構造に光を照射すると微小構造内で光が全反射し、表面に電磁波が浸透する。浸透した電磁波は近接場を形成し、この電場領域で蛍光強度が増強される。我々の研究室では、Si の微粒子による蛍光増強効果^{[1], [2]}, Si マイクロアレー構造による蛍光強度増強効果^[3]を報告してきた。前者では、Si 微粒子で最大で増強度(EF)=180 が得られ、増強のサイズ効果も確認された。また、後者の Si マイクロアレー構造では、再現性が高い増強効果が観測され、EF=60 も得られた。本研究では、非金属材料として TiO₂ 微粒子を選択し、色素分子の蛍光増強効果を検証した。その結果、TiO₂ 微粒子による色素分子の蛍光強度増強を観測し、最大で EF=133 も得られた。また、増強度は表面が粗いほど大きくなることが明らかとなった。

[実験]

湿式ボールミリング法により TiO₂ 微粒子溶液を作製した。粉碎容器の中に粉碎ボール 40g, TiO₂1g, 溶媒 6g を入れ、遊星型ボールミルで TiO₂ 微粒子溶液を作製した。ミリングにより生成した TiO₂ 微粒子溶液を、メタノールと水で、それぞれで希釈した。希釈した溶液を超音波洗浄した ITO ガラスに滴下し乾燥させた。レーザー顕微鏡により、TiO₂ 基板上の微小構造、表面粗さの測定を行った。測定条件は、対物レンズ×100、評価領域は 129μm×129μm である。この基板を用い、顕微分光法で蛍光分子のスペクトルを測定した。蛍光色素分子はクリスタルバイオレット (CV) 溶液である (濃度 3.6×10^{-5} M)。この溶液を TiO₂ 基板とともに自作の薄層セルに入れカバーガラスで封入した。蛍光スペクトルの測定条件は、励起光は $\lambda=633$ nm, レンズは長作動対物レンズ(×100 N.A.0.6)である。

[結果と考察]

図 1 は、レーザー顕微鏡で測定した基板の表面の様子である。a は希釈溶媒がメタノールで、b は水である。表面構造を定量化するために、レーザー顕微鏡で平均高さ Sa を算出した。その結果、希釈溶媒がメタノールの時 Sa=0.297μm, 希釈溶媒が水の時 Sa=1.360μm と大きく異なった。

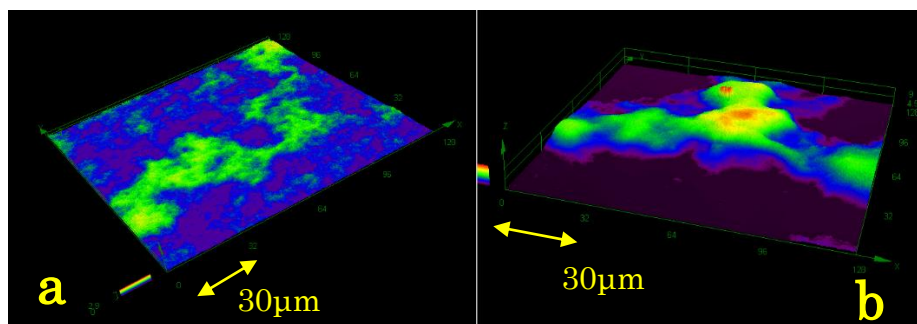


図1：溶媒をメタノール(a)，水(b)として乾燥させたTiO₂の増強基板

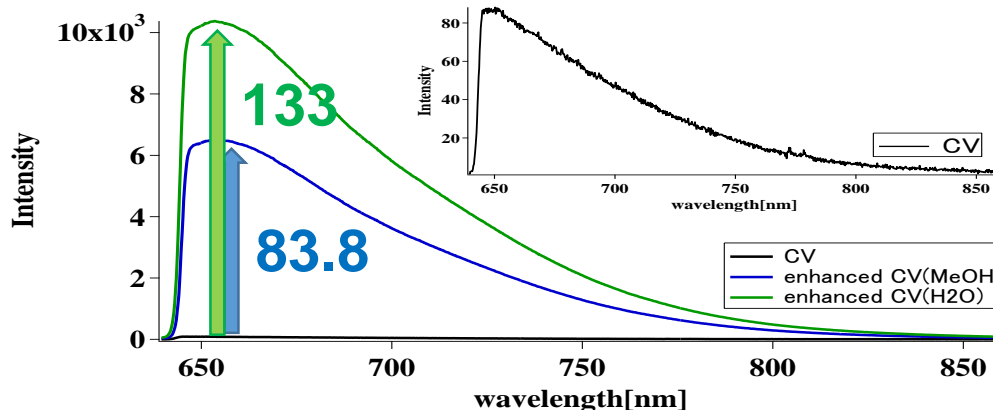


図2：CV(黒)，増強後のCV(メタノール：青，水：緑)の蛍光スペクトル

すなわち，希釈溶媒が水の時，表面粗さは4.6倍大きくなることが明らかとなった。

図2は，CVの蛍光スペクトルであり，それぞれ溶液（黒線），製作手順で希釈溶媒として水に分散させ，乾燥させた増強基板を用いたとき（緑線），希釈溶媒としてメタノールに分散させ，乾燥させた増強基板を用いたとき（青線）の結果である。右上はCVスペクトル（黒線）を拡大した図である。これらの結果から，TiO₂基板を用いるとCVの蛍光強度が著しく増加することがわかる。また，メタノールを用いて作製した増強基板と，水を用いて作製した増強基板では，後者の増強基板が1.6倍大きな増強度を与えた。すなわち，基板の表面が粗いとCVスペクトルはより強く増強されることを示している。この結果は，乱雑に堆積したTiO₂表面の近接場が重なり合い，大きな局所電場（ホットスポット）が形成されたことによると推測した。

以上，蛍光増強研究においてTiO₂の増強効果を確認することができた。TiO₂による蛍光強度増強の研究は，我々の知る限り初めての研究である。既報の非金属による蛍光の増強度（EF）と比較すると，EF(ZnO)=20，EF(Graphene Oxide)=80，EF(Si)=120，EF(GaP)=140であるため，TiO₂も同程度の値であることがわかる。

参考文献

- [1] K. Saitow, H. Suemori, and H. Tamamitsu, *Chem. Commun.* **50**, 1137 (2014).
- [2] H. Sun, S. Miyazaki, H. Tamamitsu, and K. Saitow, *Chem. Commun.* **49**, 10302 (2013).
- [3] 坂本，玉光，齋藤 第74回応用物理学会秋季学術講演会 17a-P9-3 (2013).