

Newsletter

プラズモニク化学研究会

2016 年度 No.5

CONTENTS

【研究紹介】

銀コート原子間力顕微鏡探針を駆使した単一半導体量子ドットの
発光光子統計制御

増尾 貞弘（関西学院大学理工学部）

【開催報告】

第 11 回プラズモニク化学シンポジウム
瀬川 浩代（物質・材料研究機構）

銀コート原子間力顕微鏡探針を駆使した単一半導体量子ドットの 発光光子統計制御

増尾 貞弘（関西学院大学理工学部）

半導体量子ドット(QD)は、光励起により1つの QD 内に多励起子を生成できるため、多光子発光を示す。一方で、多励起子が生成した後、オーグジュ再結合過程が起こり、励起子が1つになると単一光子発光を示すことが知られている。多光子発光や単一光子発光といった発光光子統計を自在に制御することができれば、QD を高輝度な発光材料だけでなく、量子光源へも応用可能である。しかしながら、発光光子統計は QD の構成元素や結晶のサイズ、形状に依存するため、オンデマンドな制御は非常に困難だった。

私たちは金属ナノ構造を相互作用させることにより、QD の発光光子統計の制御を検討してきた[1-5]。その結果、金属ナノ構造と相互作用した単一 QD は効率的な多光子発光を示し、多光子発光の確率は金属ナノ構造との距離や局在表面プラズモン共鳴(LSPR)バンドと QD の吸収・発光スペクトルの重なりに依存することを提案してきた。

本研究では、金属ナノ構造による単一 QD の発光光子統計制御のメカニズムを詳細に解明するために、金属ナノ構造として銀コート原子間力顕微鏡探針(AgTip)を用いた(図 1)。AgTip は明確な LSPR バンドを有するため、QD とのスペクトルの重なりを制御できる。AgTip を駆使し、ナノメートルスケールで QD との距離(z-distance)を制御し、その距離に依存した発光挙動を測定することで光子統計制御のメカニズムを解明したので紹介する [6]。

測定装置として、405 および 465 nm ピコ秒パルスレーザーと AFM を組み合わせた共焦点顕微鏡を用いた。スパッタ法により作製した AgTip を単一 CdSe/ZnS QD へ近接させ、z-distance を 2~50 nm の間で制御し、発光挙動を測定した。

図 2 に、465 nm 励起で測定した単一 QD の発光挙動を示す。z-distance が短くなるにつれて、発光強度は増加した後低下し(a-c)、発光寿命は短くなった(i-k)。光子統計を判断する光子相関ヒストグラムでは、z-distance が短くなるにつれて中央のピークが高くなっていることから、単一光子発光から多光子発光へ変化することがわかった(e-g)。その後、AgTip を遠ざけると元の発光挙動に戻った(d,h,l)。一方、405 nm 励起の場合は同様の光子統計と寿命の変化が観測されたが、発光強度は z-distance が短くなるにつれ低下した。

AgTip の LSPR バンドはピーク波長が 460 nm にあり、405 nm では LSP を励起できないため、AgTip を近づけるとエネルギー移動により QD の消光が起こったと考えられる。つまり、単一光子発光から多光子発光への変化は、QD の励起子が消光されることに起因している

- LSPR バンドが明確な AgTip
→ スペクトルの重なりを制御



図 1 AgTip を駆使した単一 QD の発光光子統計制御の模式図

と考えられる。一方、465 nm 励起の場合、この消光に加え、励起された LSP の増強電場に

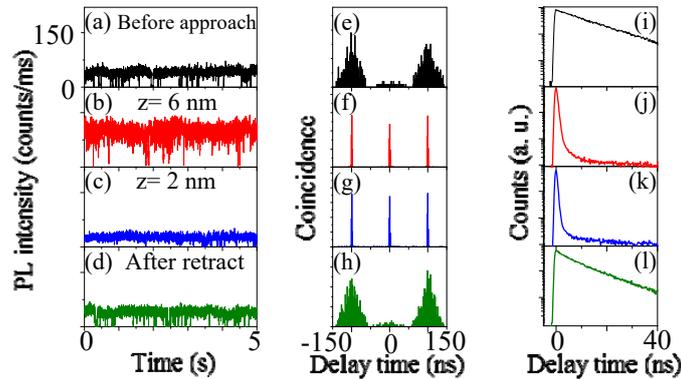


図2 465 nm 励起における z-distance に依存した単一 QD の発光挙動(a-d: 発光強度の経時変化,e-h: 光子相関ヒストグラム,i-l: 発光減衰曲線; AgTip 近接前: a,e,i; z = 6 nm: b,f,j; z = 2 nm: c,g,k; AgTip を離れた後: d,h,l)

よる励起の増強により、発光強度が増加したと考えられる。

このメカニズムの正当性を検証するため、465 nm 励起で観測された発光強度の増強率と z-distance の相関を理論曲線と比較した(図 3)。この理論曲線は、距離に依存した励起の増強と消光を考慮したものであり、AgTip の曲率半径と QD の量子収率をフィッティングパラメータとして用いた。図 3 より、この理論曲線は実験結果と非常によい一致を示した。つまり、観測された発光挙動の変化は、増強電場による励起の増強とエネルギー移動による消光によって起こったことが確認された。

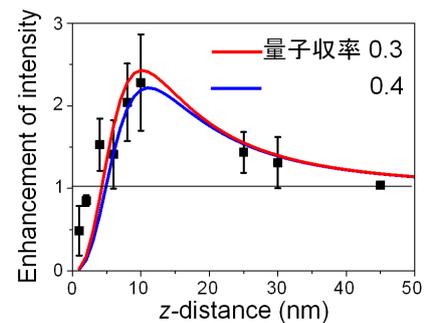


図3 465 nm 励起における発光強度の増強率と z-distance の相関図

本研究では、AFM システムの空間分解能で AgTip を単一 QD へ近接させ、z-distance に依存した発光挙動を観測することで、発光光子統計制御のメカニズムを解明した。励起の増強と消光の組み合わせ、さらには z-distance の制御により、発光強度と発光光子統計を自在に制御可能であることを明らかにした。

参考文献

[1] H. Naiki, H. Oikawa, S. Masuo, Photochem. Photobio. Sci., 2016, Just Accepted.
 [2] S. Masuo, K. Kanetaka, R. Sato, T. Teranishi, ACS Photonics, 2016, 3, 109.
 [3] S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya, J. Photochem. Photobio. A, 2012, 237, 24.
 [4] H. Naiki, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 23299.
 [5] S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, Appl. Phys. Lett., 2009, 95, 193106.
 [6] H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai, S. Masuo, Nano Lett., 2016, 16 (9), 5770-5778.

第11回プラズモニック化学シンポジウム

瀬川 浩代（物質・材料研究機構）

毎年2回開催されるプラズモニック化学シンポジウムの2016年度の2回目は11月11日首都大学東京秋葉原サテライトキャンパスにて「プラズモンを利用した機能材料開発」というテーマで開催された。今回はチュートリアルを設けず、バイオ以外のプラズモン応用を中心として材料応用を進めている若手の研究者4名を講師としてお迎えした。27名と少し少なめであったが、産官学から幅広く参加者は集まった。

トップバッターの豊橋科学技術大学の河村剛先生からは、「貴金属ナノ粒子含有有機無機ナノ構造体の液相合成と応用」というタイトルで講演をしていただいた。貴金属ナノ粒子の液相合成とそれをゾル-ゲル法を用いて作製したチタニアやシリカのナノ構造体中へ複合化させることで発現される機能についてのお話しであった。様々な機能性へと展開を進められており、色素増感太陽電池用の電極や光触媒などに利用することで、無機材料単体で利用するよりもプラズモンの効果を利用することで高い効率を目指すことが可能であることを示された。二番目の首都大学東京の近藤敏彰先生からは、「ナノホールアレイにもとづいた金属ナノ構造配列の形成とプラズモン応用」というタイトルで講演をしていただいた。陽極酸化を用いて作製した非常に規則性の高いナノホールアレイをテンプレートとすることで金属のナノ構造体を作製し、プラズモンを利用した機能性材料を作製出来ることについてのお話しをされた。特に、機械的に金属を押し込んでナノワイヤアレイを形成するプロセスは簡便なプロセスでナノアレイを作製する非常に興味深い手法であった。三番目は物質・材料研究機構の石井智先生のご講演で「太陽光エネルギーの有効利用を目指した窒化チタンのホットキャリアエンジニアリング」というタイトルであった。プラズモンと聞くと金や銀を思い浮かべるが、窒化チタンがプラズモン共鳴を示すという話しであった。特に、窒化チタンのナノ粒子を用いることで太陽熱を効率よく吸収し、水の加熱が出来ることを示された。安価な窒化チタンのプラズモン共鳴を利用することで太陽光エネルギーの有効利用が可能であることが示唆された興味深い講演であった。最後は、京都大学の村井俊介先生による「プラズモニックアレイによる方向制御された蛍光の取り出し～指向性光源を目指して～」というタイトルのご講演であった。プラズモニックアレイを蛍光体層表面に作製することによって発光の強度増強と放射方向の制御が可能であることをご説明された。蛍光体の発光波長にあったプラズモン共鳴を有する金属のアレイを表面に作製することで、アレイなしに比べて直進性の成分の発光が増加し、元の光の5倍程度にまで増強されており、照明などの光源を指向性の高いものへ発展できる可能性が示された。最後に名古屋大学の鳥本先生が司会をされて、4名の講師の先生に対する質問を中心に総合討論が行われた（写真）。

それほど参加人数が多くなかったのは少し残念だったが、これからのプラズモンの発展には欠かせない材料への応用に関する話しは非常に興味深い内容でした。いろいろな分野へプラズモンの応用範囲が少しずつ広がってきているように感じた。



総合討論の様子