

半導体・金属ナノ粒子層状構造の光学特性
に関する研究

2016年3月

大阪市立大学大学院
工学研究科

よこた ひろき
横田 裕樹

目次

第 1 章	序論	1
1-1	はじめに	1
1-2	励起子の概念.....	2
1-3	量子サイズ効果.....	3
1-4	半導体ナノ粒子の作製方法.....	4
1-5	局在表面プラズモン共鳴.....	5
1-6	これまでの研究の経緯.....	7
1-6-1	II-VI族化合物半導体ナノ粒子に関する研究.....	7
1-6-2	表面プラズモンに関する研究.....	8
1-7	本研究の目的と本論文の構成.....	9
第 2 章	自己組織化単分子膜を利用したナノ粒子層状構造の作製と表面改質効果	11
2-1	はじめに	11
2-2	試料作製と実験方法.....	11
2-3	CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光特性	14
2-4	表面改質した CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光特性	17
2-5	まとめ	22
第 3 章	CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性	23
3-1	はじめに	23
3-2	実験方法	24
3-3	CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性	24
3-3-1	吸収及び発光特性.....	24
3-3-2	発光ダイナミクス.....	26
3-3-3	発光ダイナミクスの定量解析.....	29

3-4	表面改質を施した CdSe ナノ粒子層状構造の光学特性の温度依存性	35
3-4-1	吸収及び発光特性.....	35
3-4-2	発光ダイナミクス.....	37
3-5	まとめ	42
第 4 章	CdSe/Au ナノ粒子層状構造の作製とその光学特性	43
4-1	はじめに	43
4-2	試料作製と実験方法.....	44
4-3	CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性のナノ粒子層間距離依存性	47
4-4	LBL 法による金属ナノ粒子の面内密度制御	56
4-5	CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性の Au ナノ粒子密度依存性.....	60
4-6	まとめ	64
第 5 章	総括	65
	謝辞	68
	参考文献	69

第1章 序論

1-1 はじめに

近年、ナノテクノロジーが科学技術の中核分野の1つとして大きな注目を浴びている。ナノテクノロジーとは物質をナノメートルオーダーすなわち原子や分子のスケールにおいて自在に制御する技術のことであり、ナノサイズ特有の量子効果が生じる。本研究で対象としている半導体ナノ粒子においても、量子効果によってバルク結晶にはない物性や機能が発現する。例えば、同一物質でも粒子サイズによって発光色が変わることや、バルク結晶と比較して発光効率が非常に高いことなどが挙げられる。このような特徴から、半導体ナノ粒子は新規な光機能性材料として大きく期待されている。そして近年、化学的製法によって高品位な半導体ナノ粒子の作製が可能となった。しかし化学的製法で作製した半導体ナノ粒子は溶液中に存在しているために、応用の観点から半導体ナノ粒子の基板固定化技術が必要不可欠である。基板固定化技術に求められる条件として、(1) ナノ粒子を基板上に均一に吸着させることができる、(2) ナノ粒子の吸着量を制御することができる、があり、この条件を満たす基板固定化技術として自己組織化単分子膜を利用した層状構造に着目した[1, 2]。自己形成膜を利用しているためナノ粒子を均一に吸着させることが可能で、ナノ粒子を層状に積層するため、層数を制御することでナノ粒子の吸着量を制御できるというメリットがある。その一方で、半導体ナノ粒子の基板固定の際に、半導体ナノ粒子に配位するチオール基が、半導体ナノ粒子の発光特性を低下させることが一般的に知られている[3, 4]。それにもかかわらず、これまで自己組織化単分子膜を用いた層状構造の光学特性を詳細に研究した例はない。

また、光機能性材料として重要な発光効率を上昇させる手段として、金属ナノ粒子に光を照射することにより励起される局在表面プラズモンを利用した蛍光体の発光増強効果があり、盛んに研究が行われている[5, 6]。しかしながら、発光増強が観測されたという報告と消光が観測されたという報告が混在しているのが現状である。蛍光体と金属ナノ粒子が近接した際に生じる蛍光体-金属ナノ粒子間相互作用によって、発光増強と発光消光が引き起こされる。発光増強は電場増強効果による入射光強度に対する増強及び輻射再結合レ-

トに対する増強の 2 つから成り、発光消光は蛍光体から金属ナノ粒子へのエネルギー移動による無輻射遷移に起因する。これらの発光増強及び消光は蛍光体－金属ナノ粒子間距離に強く依存し、蛍光体－金属ナノ粒子間距離が近い場合は発光増強効果よりも発光消光効果が大きく、発光消光する。蛍光体－金属ナノ粒子間距離を離していくのにしたが、発光消光効果よりも相対的に発光増強効果が大きくなり、発光増強する。さらに蛍光体－金属ナノ粒子間距離を離すと、発光増強効果と発光消光効果が共に減少するため、蛍光体－金属ナノ粒子間相互作用がない場合の発光強度に収束する。上記のような蛍光体－金属ナノ粒子間相互作用は距離依存性を持つと考えられており、発光増強及び消光メカニズムの解明には、蛍光体－金属ナノ粒子間距離の制御が非常に重要となる。

本研究では、自己組織化単分子膜を用いた層状構造の光学特性におけるチオール基の影響及び局在表面プラズモンを利用した蛍光体の発光増強及び消光に寄与する蛍光体－金属ナノ粒子間相互作用メカニズムを解明することを目的に研究を行った。半導体ナノ粒子及び蛍光体には半導体ナノ粒子のモデル物質である CdSe ナノ粒子を、金属ナノ粒子には Au ナノ粒子をそれぞれ使用した。

1-2 励起子の概念

光励起によって生成された電子と正孔は、クーロン相互作用を通して安定な励起子を形成する。励起子は、その波動関数の広がりに応じて 2 つに大別することができる。1 つは、電子と正孔が極めて強く結合して同一単位格子内に存在する励起子であり、フレンケル励起子と呼ばれる[7]。他方は、電子と正孔が弱く結合して波動関数が格子定数より大きく広がっている励起子であり、ワニエ励起子と呼ばれる[8]。本研究におけるすべての励起子は、ワニエ励起子として考えることができるので、本節ではワニエ励起子についてだけ述べる。ワニエ励起子は、自由な電子－正孔対で形成されており、水素原子に類似した複合粒子としてみなされる。その吸収帯はバンドギャップよりも励起子の結合エネルギー (E_b) だけ低エネルギー側に現れる。ワニエ励起子のエネルギー分散関係 $E_n(K)$ は、励起子の重心質量を M ($M=m_e+m_h$) とすると、次式で表される。

$$E_n(K) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_b}{n^2} \quad (n=1, 2, 3 \dots) \quad (1.1)$$

$$E_b = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} \quad (1.2)$$

ここで, n は主量子数, μ は励起子の換算質量 ($\mu=1/m_e+1/m_h$), ϵ_0 は真空の誘電率, ϵ は誘電率である. この様子を模式的に示したのが, 図 1-1 である. また, $n=1$ の状態における励起子の有効ボーア半径 a_B は, 次式で表される.

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{\mu e^2} \quad (1.3)$$

ワニエ励起子は, 重心運動により結晶中を自由に動きまわることができる.

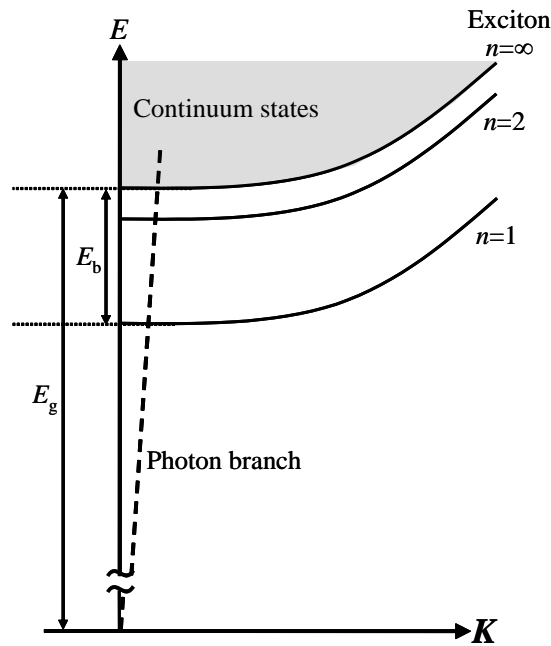


図 1-1 ワニエ励起子の分散関係. n は励起子の主量子数, E_b は励起子束縛エネルギーを示す.

1-3 量子サイズ効果

光励起により生成された電子-正孔対は, 半導体量子井戸では薄膜の積層方向に対して 1 次元的な閉じ込めを受けている. 本研究で対象としたナノ粒子において, ナノ粒子サイズの有限性のため, 光励起により生成された電子-正孔対は, 3 次元方向から閉じ込めを受けている. そのため, 電子と正孔はナノ粒子中に局在している. 閉じ込めポテンシャルが球形で, その大きさが無限であると仮定すると, 閉じ込め効果は励起子ボーア半径 a_B とナノ粒子の半径 R の大小関係から以下の 2 つの極限の場合に分けて考えることができる.

1. R が a_B に比べて大きい場合 ($R/a_B \gg 1$): 励起子の重心運動閉じ込め

この場合は、閉じ込めによる運動エネルギーの増大よりも、励起子の束縛エネルギーが十分に大きいので、励起子重心運動の閉じ込めが生じ、運動エネルギーの量子化が起こる。エネルギー固有値の R 依存性は以下のように与えられる[9].

$$E = E_g - R_y^* + \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (1.4)$$

ここで、 E_g はバンドギャップエネルギー、 R_y^* は励起子有効リュードベリ・エネルギー (3次元での励起子束縛エネルギー) を表している。Itoh らは、励起子の有効ボーア半径の小さい CuCl ($a_B=0.7$ nm) ナノ粒子の吸収エネルギーを、励起子の重心運動閉じ込めモデルに基づく(1.4)式でよく再現できることを実験的に見出している[10].

2. R が a_B に比べて小さい場合 ($R/a_B \ll 1$): 電子-正孔個別閉じ込め

励起子の束縛エネルギーに比べ、閉じ込めによる運動エネルギーの増大が大きくなり、電子と正孔はそれぞれ個別に閉じ込めを受ける。この場合のエネルギー固有値の R 依存性は以下のように与えられる[9, 11].

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2 - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 R_y^* \quad (1.5)$$

これまでに、有効ボーア半径の比較的大きい CdSe ナノ粒子では、電子-正孔個別閉じ込めモデルで吸収スペクトルの実験結果がよく再現されている[12]. 本研究においても、電子-正孔個別閉じ込めモデルに基づいて、CdSe ナノ粒子の遷移エネルギーを議論する。

1-4 半導体ナノ粒子の作製方法

半導体ナノ粒子の作製方法は、物理的製法と化学的製法の二つに分類できる。物理的製法の代表例は、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy : MBE) 法や有機金属化学気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) 法による半導体エピタキシャル成長において格子不整合歪みを利用する Stranski-Krastanov (SK) 成長モード量子ドットである[13, 14]. SK 成長モードとは、基板結晶とは異なる格子定数の結晶薄膜 (GaAs 基板上に

InAs 薄膜など) をエピタキシャル成長させた場合に、はじめは2次元成長するが、格子不整合による歪みエネルギーの増大により、3次元成長に移行する成長モードのことである。この3次元成長の際に、薄膜表面に直径数十 nm の島状の構造が形成され、SK 成長モード量子ドットと呼ばれる。SK 成長モード量子ドットは、不透明な基板上に成長させるため、光吸収特性の測定が非常に困難である。

本研究では、化学的製法により作製した半導体ナノ粒子を使用した。近年のナノ粒子合成技術の発展により、結晶性の良いナノ粒子の作製が可能となり、かつ溶液中に分散しているため光吸収特性の測定が容易である。また、半導体ナノ粒子は、構成原子に占める表面原子の割合が高いため、表面状態の影響を受けやすく、表面状態の制御が非常に重要である。化学的製法には、ナノ粒子表面をシェル層で覆うコア/シェル化や、本研究で取り組んだ表面改質などの表面状態の制御ができる点も、物理的製法にはない特徴である。しかしながら、化学的製法によって作製された半導体ナノ粒子の光学特性に関する研究は、溶液試料を用いた室温での測定がほとんどであり、温度依存性を調べた研究は非常に限られている。半導体ナノ粒子における真の発光メカニズムを解明するうえで、光学特性の温度依存性を系統的に調べることは極めて重要である。光学特性の温度依存性を調べるためには、ナノ粒子を均一に分散させたフィルム試料やナノ粒子の層状構造が必要となる。本研究では層状構造化により半導体ナノ粒子を基板に固定化することで、光学特性の温度依存性測定を可能とした。

1-5 局在表面プラズモン共鳴

プラズモンとは金属中での自由電子の集団振動であり、金属表面に沿って伝播するプラズモンは特に表面プラズモンと呼ばれる。表面プラズモンの特徴として、表面プラズモンの周波数に対応する光などの外部電場が金属に照射されると、共鳴し外部電場以上の電場を発生させる。この外部電場との結合は表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance : SPR) と呼ばれ、たんぱく質の分析などに応用されている[15]。しかし、光は横波であるのに対して、プラズモンは縦波であるため、光をそのまま照射しても SPR を励起することはできない。バルク結晶表面もしくは薄膜構造の場合、SPR の励起手法としては、プリズムを

用いて発生させたエバネッセント波によって SPR を励起するのが一般的である。光の波長よりも小さな金属ナノ粒子においては、位相整合が必要ないために、光で直接 SPR を励起することができることから、様々な応用へ期待されている。また、ナノ粒子内に SPR が局在していることから、局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR) と呼ばれる。以下で、LSPR の詳細について説明する[16, 17]。Drude モデルに基づく自由電子の運動方程式より金属の誘電関数 $\epsilon(\omega)$ は次式で与えられる[16]。

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.6)$$

ここで、 γ と ω_p はそれぞれ減衰パラメータとプラズマ周波数であり、プラズマ周波数 ω_p は次式で与えられる[16]。

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

ここで、 n , e , ϵ_0 , 及び m はそれぞれ電子密度、電子の有効質量、真空誘電率、及び電子の有効質量である。また、光の電場 \mathbf{E}_0 を加えたときに金属ナノ粒子に生じる分極 \mathbf{P} は次式で与えられる[17]。

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + N_i [\epsilon(\omega) - \epsilon_m]} \mathbf{E}_0 \quad (1.8)$$

ここで、 ϵ_m と N_i はそれぞれ粒子周囲の誘電率と反電場係数である。この(1.8)式の分母が0になる条件で、金属ナノ粒子から発生する分極が発散し、入射光の電場よりも大きな電場が発生する。この場合の周波数をプラズマ共鳴周波数といい、(1.6)式、(1.7)式、及び(1.8)式より次式で与えられる。

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{N_i} - 1 \right) \epsilon_m}} \quad (1.9)$$

ここで、反電場係数 N_i について説明する。反電場係数 N_i とは金属ナノ粒子内に生じた分極から発生する電場に対する係数であり、分極から発生する電場の向きが光の電場の向きと逆方向であることから反電場係数と呼ばれる。また、反電場係数 N_i は $N_x + N_y + N_z = 1$ の関係

式を持ち、金属ナノ粒子の形状に依存する。例えば、図 1-2 (a) のように金属ナノ粒子が完全球の場合、 $N_x=N_y=N_z=1/3$ となる。次に図 1-2 (b) のように金属ナノ粒子が光の電場方向 (z 方向) に長い楕円球の場合を考える。完全球と体積が等しい場合、電荷数は等しいが電荷の距離が離れるため分極が小さくなる。そのため図 1-2 (b) のような光の電場方向 (z 方向) に長い楕円球の場合は $N_z < 1/3$ となり、プラズマ共鳴周波数 ω_{SP} が低周波数側にシフトする。また、プラズマ周波数 ω_p は物質固有の値を持つ。そのため、金属の種類及び形状を制御することにより、プラズマ共鳴周波数 ω_{SP} を制御することが可能である。

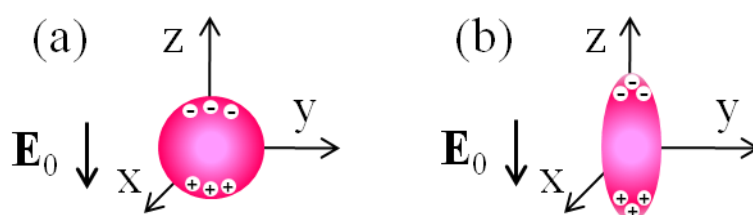


図 1-2 金属ナノ粒子の形状の模式図. (a) 完全球. (b) 楕円球.

1-6 これまでの研究の経緯

本節では、本研究において着目する II-VI 族化合物半導体ナノ粒子と表面プラズモンに関するこれまでの研究の経緯について述べる。

1-6-1 II-VI族化合物半導体ナノ粒子に関する研究

1980年代に Ekimov らによって大きさの異なる CdS ナノ粒子が作製され、吸収スペクトルの測定が行われた[18]。また、Brus らによって電子-正孔個別閉じ込めモデルにおける最低励起子遷移エネルギーとナノ粒子粒径の相関関係に関する理論計算が行われている。この結果は、現在においても電子-正孔個別閉じ込めモデルの代表的な式として挙げられている[19]。1990年代に入り、Bawendi らの研究グループの研究成果によって半導体ナノ粒子の品質が飛躍的に向上した。彼らは、有機金属合成法を用いて、5% という狭いサイズ分布幅を持つ CdS, CdSe, 及び CdTe ナノ粒子を作製することに成功している[20]。特に CdSe ナノ粒子に関しては、平均半径を 1.2 nm から 11.5 nm という広い範囲で制御し、かつ欠陥発光が微

弱でバンド端発光が主発光バンドとして観測されている。この作製技術を基に、彼らは1990年代中頃にCdSeナノ粒子における詳細な研究を進め、CdSeナノ粒子の基礎的な光物性を明らかにしている[21, 22]。また、現在ではII-VI族化合物半導体ナノ粒子では周知となった光学的に禁制なスピン三重項励起子であるDark励起子準位の存在を理論計算とともに提唱している[23]。この有機金属合成法により作製されたCdSeナノ粒子を使用することによって、現在も様々なグループが半導体ナノ粒子の研究に取り組んでいる。

有機金属合成法では均一サイズかつ高品位なCdSeナノ粒子を作製できるが、この作製法はカドミウム源にジメチルカドミウムを用いている。ジメチルカドミウムは室温で不安定、かつ爆発性をもち、試料作製において問題点を有する。この試料作製の安全性を解決するために、2002年Pengらによってカドミウム源にCdOを用いるホットソープ法が提案された[24]。この作製法で非常に粒径分布が狭く、かつ高品位なCdSナノ粒子、CdSeナノ粒子、及びCdTeナノ粒子を作製することができる。この作製方法は現在、世界で最も高品位なナノ粒子を作製する方法の1つである。

CdSeナノ粒子の発光特性に関しては、近年になり、Crookerらによってバンド端発光ダイナミクスの温度依存性が報告されている[25]。この報告により、極低温でマイクロ秒程度の非常に遅い減衰が観測され、Dark励起子準位の存在が実験的に示された。また測定技術の向上によって単一ナノ粒子からの発光が観測されるようになり、その発光ダイナミクスの観測も行われている[26]。いずれの研究も、媒質中に単純分散されたCdSeナノ粒子の光学特性に関する研究であり、これまで自己組織化単分子膜を用いた層状構造の光学特性を詳細に研究した例はない。

1-6-2 表面プラズモンに関する研究

ステンドグラスを赤く着色する着色料として、古くから金が用いられていたが、当時は金ナノ粒子の局在表面プラズモンに起因した色であることはわかっていなかった。1857年Faradayによって金ナノ粒子溶液が赤紫色を呈することが発見され[27]、1908年にMieが光の波長程度のサイズの金属ナノ粒子に光を照射した際の光の散乱を理論的に明らかにした[28]。SPRに関しては、1968年に、OttoとKretschmannがそれぞれ金属表面上でSPRの励起に

成功している[29, 30]. 1970年代以降, SPRの電場増強効果に関する研究が盛んに行われており, SPRの応用例として最も有名なのは表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering : SERS) である. SERSは1974年にFleischmannらによって発見され[31], 通常のラマン散乱分光法と比べ, $10^3 \sim 10^6$ 程度の感度があり, 現在では単一のたんぱく質の分析も可能となった[15].

近年では, 励起にプリズムを必要とせず, 構造設計に制約がないことから, LSPRの電場増強効果に関する研究が盛んに行われている. Auナノ粒子によってCdTeナノ粒子の発光が増強したという報告やInGaN/GaNのLEDにAgナノ粒子層を形成することで発光効率が30%向上したという報告などがある[5, 32]. その一方で, Auナノ粒子によってCdSeナノ粒子やSiナノ粒子の発光が消光するという報告などがある[6, 33]. この他にも数多くの蛍光体-金属ナノ粒子間相互作用に関する研究が報告されているが, 発光増強が観測されたという報告と消光が観測されたという報告が混在しているのが現状である.

1-7 本研究の目的と本論文の構成

本研究では, II-VI族化合物半導体ナノ粒子のモデル物質であるCdSeナノ粒子を用いた層状構造の作製とその光学特性及び半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間相互作用メカニズムを明らかにすることを目的としている. 対象とした半導体ナノ粒子の層状構造の光学特性は新規光機能性材料への応用の観点から非常に重要であり, 吸収, 発光, 及び発光ダイナミクスの温度依存性を系統的に調べた.

本論文は, 半導体・金属ナノ粒子層状構造の光学特性に関する研究成果をまとめたものであり, 5章により構成されている.

第2章では, CdSeナノ粒子層状構造の作製と層状構造の表面改質効果について述べる. 自己組織化単分子膜を利用してCdSeナノ粒子層状構造を作製し, 発光特性の温度依存性から, チオール基による発光特性の低下について述べる[34]. その後, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液を用いた層状構造の表面改質方法について議論する[34].

第3章では, CdSeナノ粒子層状構造の表面改質前及び表面改質後における光学特性の温度依存性について述べる. 発光ダイナミクスの温度依存性において, II-VI族化合物半導体

ナノ粒子で用いられる 3 準位モデルでは説明することのできない温度依存性を観測した。発光ダイナミクスの特異な温度依存性について、束縛励起子準位を考慮した解析モデルを用いて考察する[35,36]。さらに、表面改質を施した CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性から、表面改質メカニズムについて考察する[37]。

第 4 章では、CdSe/Au ナノ粒子層状構造の作製とその光学特性について述べる。最初に、CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性の CdSe ナノ粒子-Au ナノ粒子層間距離依存性について定量的に議論する。その後、CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性の Au ナノ粒子面内密度依存性について定量的に議論し、CdSe/Au ナノ粒子層状構造における Au ナノ粒子面内密度の重要性について述べる[38,39]。

第 5 章では、本論文の内容を総括する。

第2章 自己組織化単分子膜を利用したナノ粒子層状構造の作製と表面改質効果

2-1 はじめに

半導体ナノ粒子は太陽電池や発光素子などの新規光機能性材料への応用の期待から盛んに研究されている[40-43]. その中でも粒径制御が可能で、かつ結晶性の高いナノ粒子の合成法が確立されていることから、CdSe ナノ粒子は半導体ナノ粒子のモデル物質として盛んに研究されている[20, 24, 44, 45]. Yu らは有機溶媒中での CdSe ナノ粒子の合成法を報告しているが、応用の観点からナノ粒子を基板に固定することが重要である[24]. 有機溶媒中に分散しているナノ粒子を基板に固定する方法として自己組織化単分子膜を利用した層状構造が提案されている[1, 2]. この層状構造は、自己組織化単分子膜の表層にあるチオール基とナノ粒子が結合することにより構成される. しかしながら、CdSe ナノ粒子表面にチオール基を配位させると、CdSe ナノ粒子の発光特性が低下することが知られている[3, 4]. それにもかかわらず、これまで自己組織化単分子膜を用いた層状構造の光学特性を詳細に研究した例はない.

本章では、自己組織化単分子膜を利用した CdSe ナノ粒子層状構造の作製とその光学特性について議論する. 特に極低温における発光特性から、層状構造の発光特性に及ぼすチオール基の影響を明らかにする[34]. さらに、層状構造におけるナノ粒子の表面改質により発光特性が向上することを示す[34].

2-2 試料作製と実験方法

本節では、試料の作製方法と実験方法について述べる. 半導体ナノ粒子として、ホットソープ法により作製された平均直径が 2.2, 2.5, 3.3, 4.2, 5.0, 及び 6.9 nm の CdSe ナノ粒子 (Aldrich 社製) を使用した. CdSe ナノ粒子層状構造の作製工程及び各工程における試験片状態の模式図をそれぞれ図 2-1 (a), (b) に示す. 基板には石英基板を用いた. 石英基板を 120 °C に加熱したピラニア溶液 (濃硫酸 (キシダ化学社製, 純度 97% 以上) : 30% 過酸化水素水 (キ

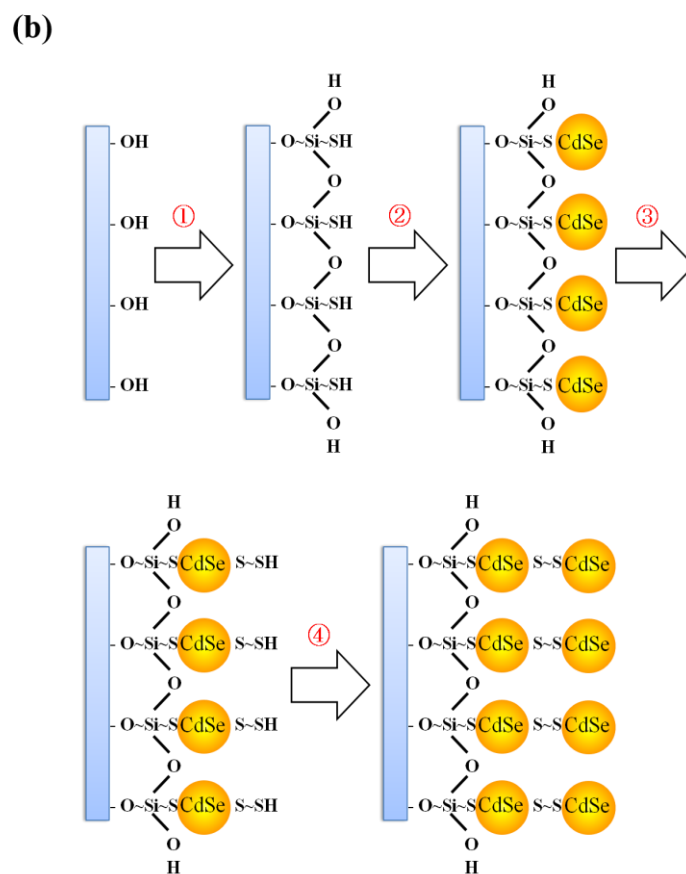
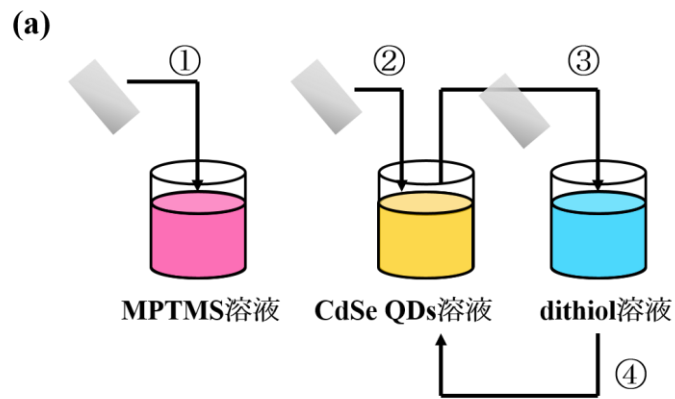


図 2-1 (a) CdSe ナノ粒子層状構造の作製工程.

(b) 各工程における試験片状態の模式図.

シダ化学社製) を 3:1 で混合した溶液) 中に浸漬させ、表面をエッチング処理する。その後、メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS, 東京化成工業社製, 純度 96 % 以上) を濃度 1 % で溶かしたトルエン溶液に、エッチング処理を行った石英基板を浸漬させる。これにより、MPTMS の末端基であるトリメトキシシリル ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 基とガラス最表面のヒ

ドロキシル (-OH) 基間の反応により, MPTMS の自己組織化単分子膜 (Self-Assembled-Monolayer : SAM) が形成される[46]. そして, CdSe ナノ粒子を分散させたトルエン溶液に SAM 基板を浸漬させることにより, CdSe ナノ粒子表面に配位しているヘキサデシルアミン (HDA) の一部が石英基板に配列した MPTMS のチオール基と置換することにより, 石英基板上に CdSe ナノ粒子を固定できる. これを CdSe ナノ粒子単層構造とする. さらにジチオール分子を分散させたトルエン溶液 (濃度 3 %), CdSe ナノ粒子を分散させたトルエン溶液の順に基板を浸漬させることにより, CdSe ナノ粒子が 2 層積層した CdSe ナノ粒子層状構造が得られる. 図 2-1 (a) の③, ④工程を繰り返すことにより石英基板上に CdSe ナノ粒子が積層した層状構造を作製することができる. 本研究ではジチオール分子に炭素数が 6 の 1,6-ヘキサンジチオール (東京化成工業社製, 純度 95 %以上) を使用した.

詳細は後述するが, 作製した CdSe ナノ粒子層状構造試料の極低温での発光スペクトルにおいて, 欠陥発光が主発光バンドとして観測された. コロイド法により作製された CdS ナノ粒子において, 表面に Cd(OH)₂ 層を被覆することにより発光特性が向上することが報告されており[47], 本研究でも以下の方法により層状構造における CdSe ナノ粒子の表面改質を行った. 回転子を入れたビーカーに超純水を 50 ml, 0.1 mol/l の過塩素酸カドミウム (Cd(ClO₄)₂, キシダ化学社製, 純度 99 %) 水溶液を 0.3 ml, 0.1 mol/l のヘキサメタリン酸ナトリウム (キシダ化学社製) 水溶液 0.1 ml の順に入れ, 最後に 0.1mol/l の水酸化ナトリウム (Aldrich 社製, 純度 97 %以上) 水溶液を加えて pH を 10.3 に調整する. この水溶液に CdSe ナノ粒子層状構造を 24 時間浸漬させ, Cd(OH)₂ 層による表面改質を行った.

光学測定として, 吸収スペクトル及び発光スペクトル測定を行った. 吸収スペクトル測定には, ダブルビーム分光光度計 (日本分光製, V-550 型) を用いた. 吸収スペクトルにおけるスペクトル分解能は 0.2 nm である. 発光スペクトル測定には, 励起光源として He-Cd レーザー (ウシオ電機社製, 発振波長 325.0 nm, 最大出力 10 mW) を用いた. 試料からの発光を色消しレンズによって集光し, シングル分光器 (Jobin-Yvon 製, HR-320) に入射して分光した後, 光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製, R955) を用いて検出した. 発光スペクトルにおけるスペクトル分解能は 0.5 nm である. CdSe ナノ粒子層状構造試料を温度可変の熱接触型クライオスタットに取り付けることにより, 10 K ~ 300 K の間で光学特性の温度依存性を測定した.

2-3 CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光特性

図 2-2 (a) と (b) はそれぞれ平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子溶液試料の吸収及び発光スペクトルとこのナノ粒子を用いた単層構造試料の吸収及び発光スペクトルである。単層構造試料の吸収及び発光スペクトルが溶液試料の吸収及び発光スペクトルとほぼ一致しており、これは石英基板上に CdSe ナノ粒子が吸着していることを示唆する。図 2-3 (a) は平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を 1~5 層積層させた層状構造試料の吸収スペクトルであり、図 2-3 (b) は吸収ピークエネルギーである 2.3 eV における光学密度の積層数依存性である。光学密度は積層数に対して線形に増加しており、各層で均一に CdSe ナノ粒子が吸着していることを意味する。

2-1 節で述べたように、CdSe ナノ粒子表面にチオール基を配位させると、半導体ナノ粒子の発光特性が低下することが知られている。欠陥準位や局在準位の影響は極低温での発光特性に顕著に表れるため、極低温での発光特性及び温度依存性を調べるのが非常に重要である。図 2-4 に平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料の発光スペクト

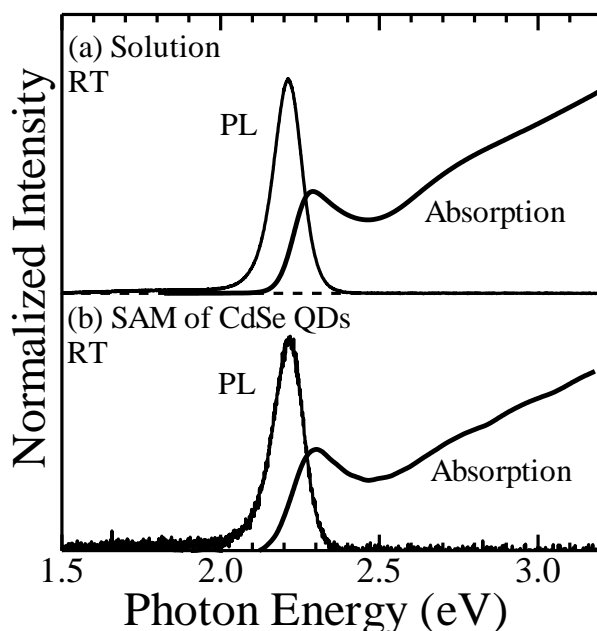


図 2-2 (a) 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子溶液試料の室温における吸収及び発光スペクトル. (b) 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いて作製した単層構造試料の室温における吸収及び発光スペクトル.

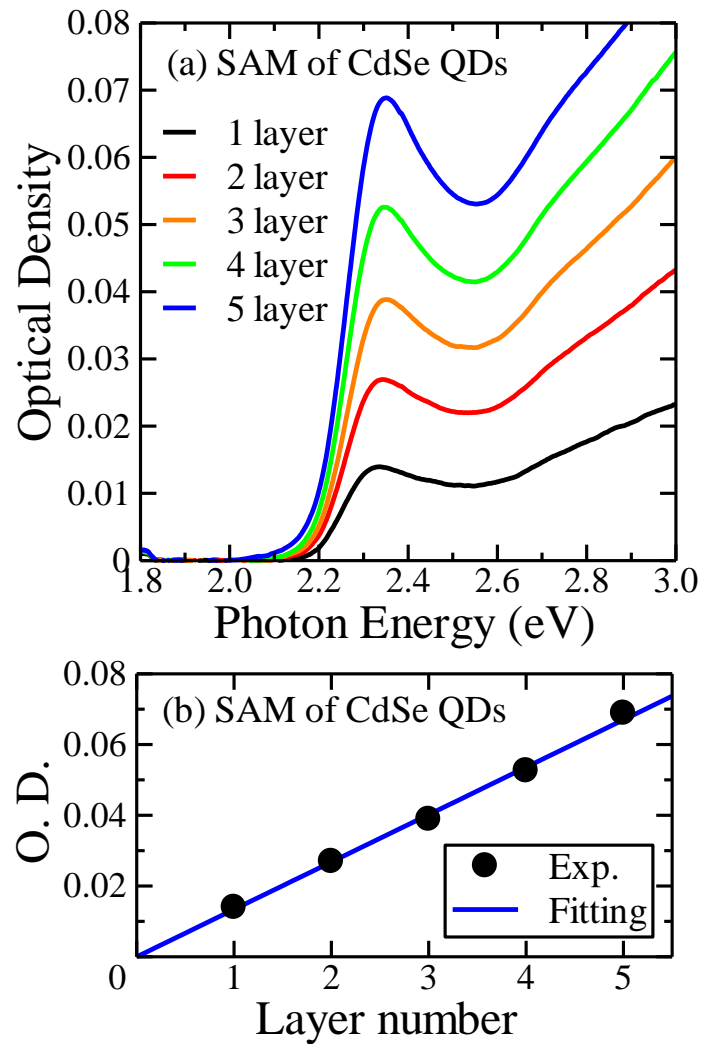


図 2-3 (a) 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた層状構造試料の室温における吸収スペクトルの積層数依存性. (b) 吸収ピークエネルギーにおける光学密度の積層数依存性. 図中の青実線は比例直線.

ルの温度依存性を示す. 室温ではバンド端発光のみが観測されるが, 極低温では低エネルギー側の欠陥発光が主発光バンドとなっている. この欠陥発光の要因として, チオール基による表面欠陥が考えられる [3, 4]. このことを確かめるために, CdSe ナノ粒子を高分子フィルムに分散させたフィルム試料を作製し, 発光スペクトルの温度依存性を測定した. 高分子フィルムにはシクロオレフィンポリマー (日本ゼオン株式会社製) を使用した. このフィルム試料にはチオール基が含まれないため, 欠陥発光を抑制できると考えた. 図 2-5 は平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を分散させたフィルム試料の発光スペクトルの温度依存性である. 単層構造試料とは異なり, フィルム試料では極低温においてもバンド端発光が主

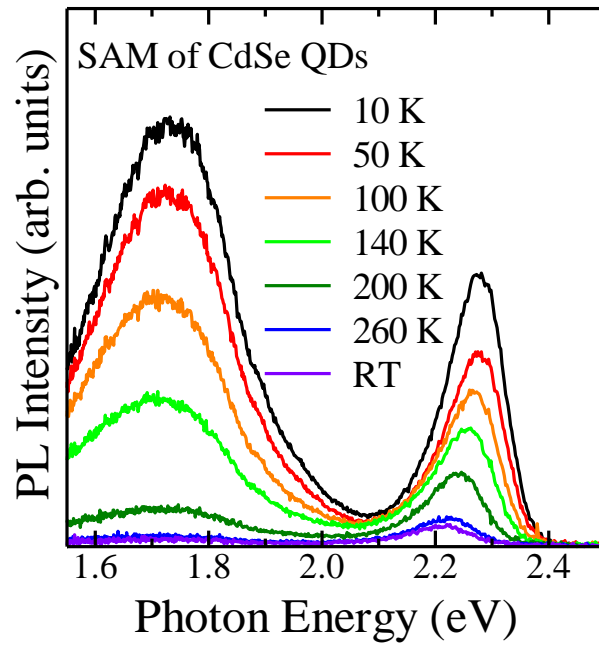


図 2-4 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料における発光スペクトルの温度依存性.

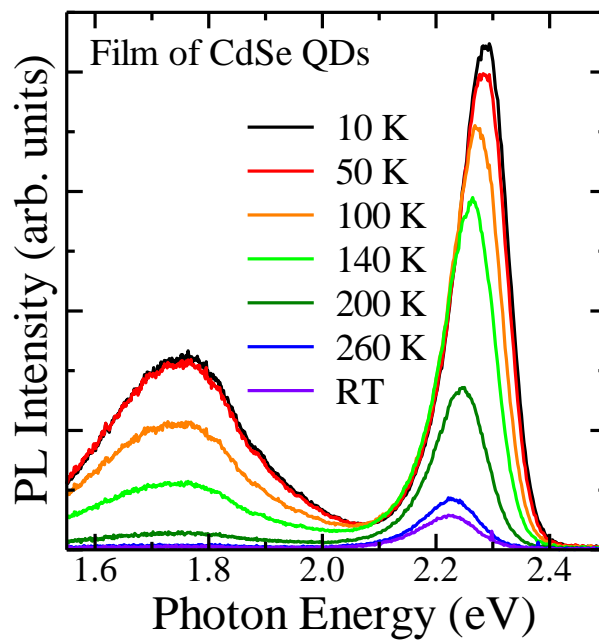


図 2-5 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を分散させたフィルム試料における発光スペクトルの温度依存性.

発光になっている。このことから、単層構造試料において、低温で主発光バンドとして観測された欠陥発光は層状構造形成の際に、チオール基によって欠陥準位が形成したことに起因していると考えられる。

2-4 表面改質した CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光特性

図2-6 (a) と (b) にそれぞれ表面改質前及び改質後の単層構造試料における吸収と発光スペクトルを示す。表面改質を施すことにより、吸収及び発光ピークエネルギーが約 10 meV 低エネルギーシフトしている。吸収及び発光ピークエネルギーの低エネルギーシフトは表面改質により $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 層が形成され、ナノ粒子の有効粒径が増大し、その結果閉じ込め効果が減少したことを示唆している。また、発光強度に着目すると、表面改質を施すことにより、発光強度が約 5 倍に増大している。このことは、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 層が擬似的なシェルとして表面での無輻射欠陥再結合過程を抑制する役割を担ったことによるものと考えられる。

図2-7 は平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料における表面改質後の発光スペクトルの温度依存性である。極低温でもバンド端発光が主発光バンドとして観測され、表面改質を施すことにより欠陥発光が抑制されている。この現象について考察する。

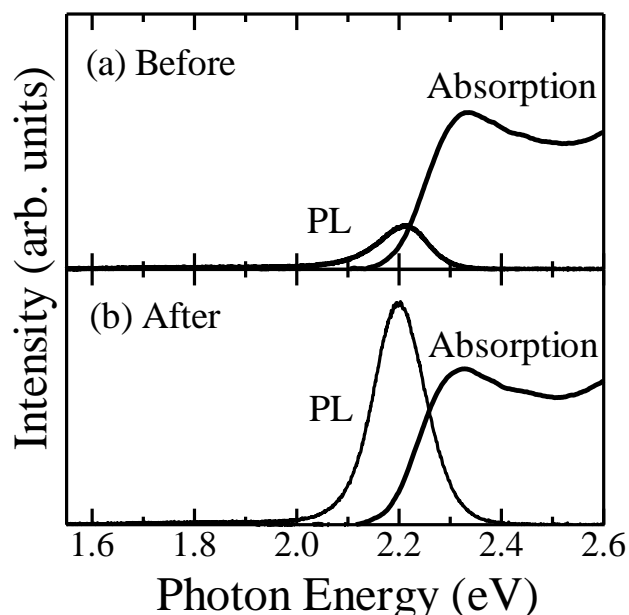


図2-6 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料の表面改質前 (a) と表面改質後 (b) の室温における吸収スペクトルと発光スペクトル。

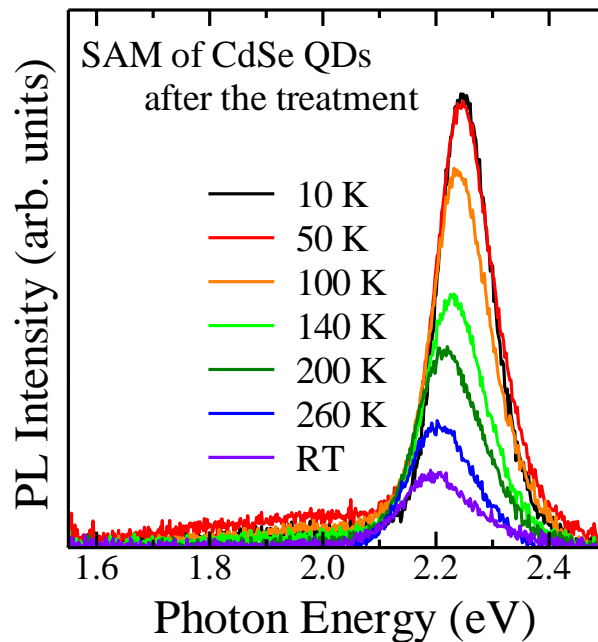


図 2-7 平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた層状構造試料の表面改質後における発光スペクトルの温度依存性.

Cd(OH)₂シェル層シェルによる表面改質後においても、CdSe ナノ粒子が基板に吸着していることから、CdSe ナノ粒子にはチオール基が配位したままだと考えられる。それにもかかわらず、極低温においてバンド端発光が主発光バンドとして観測されていることから、自由励起子準位の低エネルギー側に Cd(OH)₂ シェル層起因の束縛励起子準位が形成されたと推測できる[48]。言い換えれば、Cd(OH)₂ シェル層起因の束縛励起子準位が極低温での欠陥準位への局在を抑制した結果、極低温においてもバンド端発光が主発光バンドとして観測されたと考えられる。Cd(OH)₂ シェル層に起因した束縛励起子準位の定量的な考察については、第 3 章で発光ダイナミクスの温度依存性の観点から議論する。

次に、表面改質効果のサイズ依存性について議論する。図 2-8 (a) ~ (f) はそれぞれ平均直径が 2.2, 2.5, 3.3, 4.2, 5.0, 及び 6.9 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料における表面改質前後での発光スペクトルを示している。表面改質を施すことで、すべての試料で発光強度が増大している。図 2-9 は表面改質前の単層構造試料の発光強度で規格化した表面改質後の単層構造試料の発光強度を CdSe ナノ粒子サイズに対してプロットした図である。図 2-9 は表面改質による発光強度の増大率を表しており、平均直径が 4.2 nm の CdSe ナノ粒子単層構造試料が最も発光強度が増大している。粒子サイズが小さい単層構造試料では、ナ

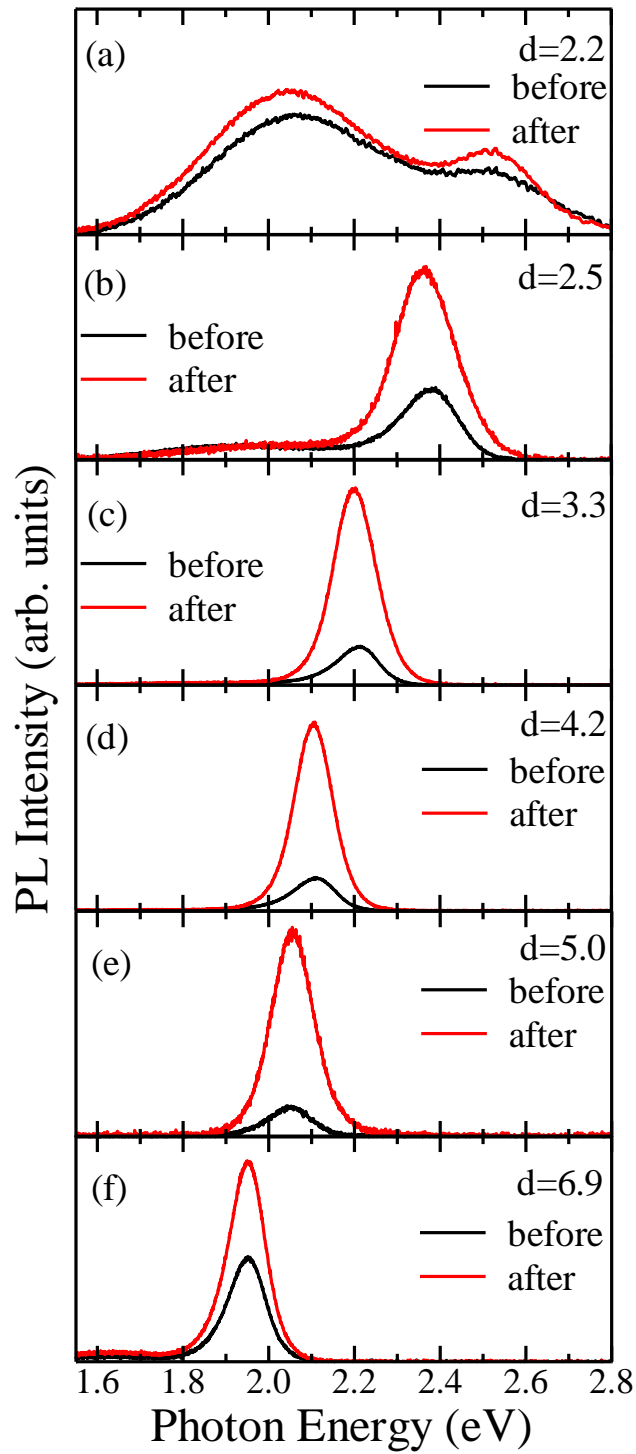


図 2-8 平均直径が (a) 2.2 nm, (b) 2.5 nm, (c) 3.3 nm, (d) 4.2 nm, (e) 5.0 nm, (f) 6.9nm の CdSe ナノ粒子を用いて作製した単層構造試料の表面改質前後の室温における発光スペクトル。

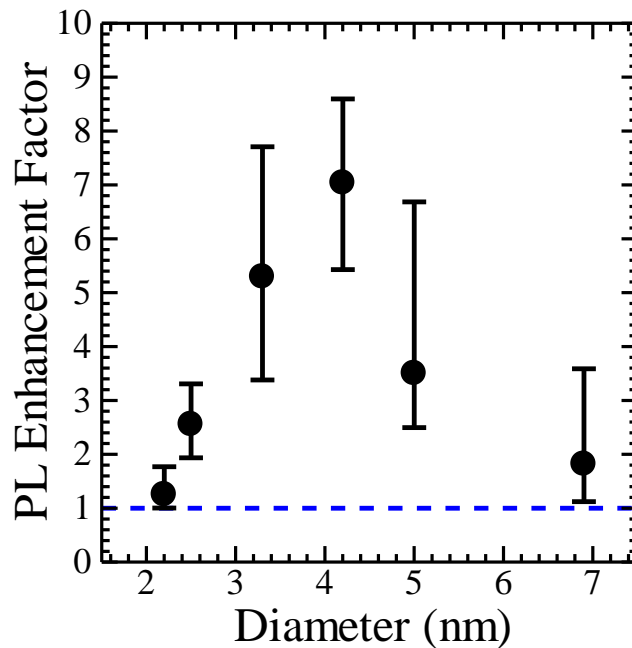


図 2-9 表面改質による発光増大率の CdSe ナノ粒子サイズ依存性.

ノ粒子表面に対してチオール基が結合している表面積の割合が高く、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層が被覆できる面積割合が少ない。そのため、表面改質効果が十分に現れず、図 2-8 (a) のように発光増強効果も弱く、欠陥発光の抑制に至らない。粒子サイズが大きくなるのにしたがって、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層が被覆できる面積割合が増え、発光増強効果が増大する。しかし、粒子サイズが大きくなるのにしたがって、ナノ粒子の体積に占める表面積の割合が減少し、CdSe ナノ粒子の光学特性に及ぼす表面の影響が小さくなる。そのため、粒子サイズの大きな単層構造試料 (例えば 5.0, 6.9 nm) では、チオール基による光学特性の低下及び $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層による表面改質効果の影響が小さい。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層が被覆できる面積割合と光学特性に及ぼす表面の影響の兼ね合いから、平均直径が 4.2 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料で最も発光強度が増大したものと考えられる。

本章では、CdSe ナノ粒子層状構造の光学特性に及ぼすチオール基の影響と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層による表面改質効果について議論した。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層による表面改質によって発光特性の劇的な向上を確認したが、CdSe ナノ粒子にチオール基が配位した後での表面改質であるため、CdSe ナノ粒子を完全に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層で被覆できていない。そこで、チオール基との配位前に CdSe ナノ粒子表面を被覆するという観点から、コア/シェル型 CdSe/ZnS ナノ粒子の層状構造に着目した。図 2-10 (a) に CdSe/ZnS ナノ粒子を用いた単層構造試料にお

ける発光スペクトルの温度依存性を、図 2-10 (b) に同試料における積分発光強度の温度依存性を示す。図2-10 (a) と (b) より、CdSe/ZnS ナノ粒子単層構造において極低温でもバンド端発光のみを観測し、かつ室温での発光強度が 10 K での発光強度の約 60 % と温度消光が非常に小さい。以上の結果より、ZnS シェル層の存在により、CdSe/ZnS ナノ粒子単層構造の光学特性にはチオール基の影響はほとんどないことがわかる。すなわち、コア/シェル型ナノ粒子を用いることでチオール基による発光特性の低下を伴わない層状構造の作製が可能であることが明らかとなった。

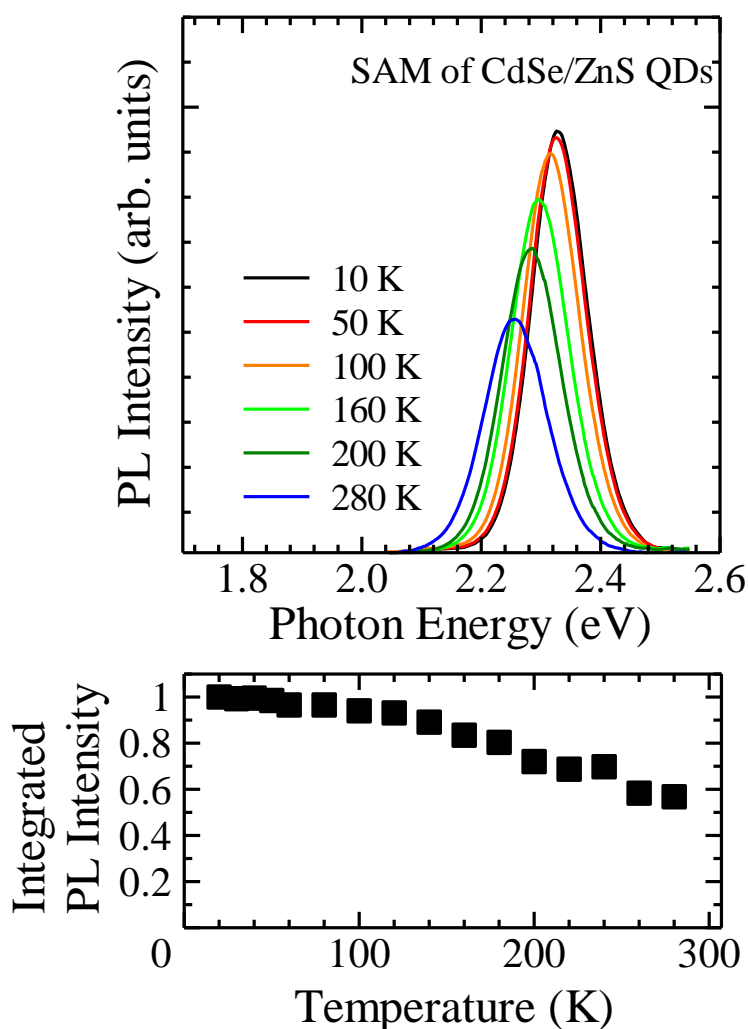


図 2-10 (a) CdSe/ZnS ナノ粒子を用いた単層構造試料における発光スペクトルの温度依存性.
(b) 同試料における積分発光強度の温度依存性.

2-5 まとめ

自己組織化単分子膜を利用した CdSe ナノ粒子層状構造を作製し、光学特性による評価を行った。CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光スペクトルが溶液試料の吸収及び発光スペクトルとほぼ一致していることから、CdSe ナノ粒子層状構造の形成を確認した。さらに CdSe ナノ粒子の積層数に対して層状構造の光学密度が線形に増加していることから、各層で均一に CdSe ナノ粒子が吸着できる利点があることを見出した。また、極低温での発光スペクトルを測定し、室温の光学特性では観測できなかった層状構造化による欠陥発光の増大を観測した。この欠陥発光は CdSe ナノ粒子にチオール基が配位したことによる欠陥準位形成が原因であると結論付けた。

発光特性を向上させる方法として、作製した CdSe ナノ粒子層状構造試料を $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液に浸漬することにより、CdSe ナノ粒子表面を $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層で被覆した。この $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層の形成により、極低温だけでなく室温までのすべての温度において、バンド端発光が主発光バンドとして観測された。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層による発光特性の向上は、束縛励起子準位の形成による欠陥発光準位への局在過程の抑制が示唆されるが、その詳細については第 3 章で議論する。シェル層形成の効果を確かめるために、コア/シェル型 CdSe/ZnS ナノ粒子の単層構造を作製し、発光特性の温度依存性を調べた。ZnS シェル層の存在により、層状構造形成過程でのチオール基による発光特性低下を抑制できることを明らかにした。この場合、10 K に対する室温での発光強度は 60 % であり、温度消光が非常に小さいことを確認した。

第3章 CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性

3-1 はじめに

本研究で対象とした CdSe ナノ粒子を含めた II-VI 族化合物半導体ナノ粒子の発光特性の大きな特徴は、低温において光学的に禁制な Dark 励起子準位が発光過程に大きく関与し、マイクロ秒程度の長い発光寿命を有することである[49]. CdSe ナノ粒子において、Dark 励起子準位の起源はスピン三重項励起子準位であることが理論及び実験の両面から検証されている[21, 25]. バルク結晶では、スピン一重項励起子準位とスピン三重項励起子準位の分裂エネルギーは 1 meV 以下と非常に小さい値を持つため、スピン三重項励起子準位が通常観測されない. 電子-正孔個別閉じ込めモデルが適用される半導体ナノ粒子では、電子-正孔交換相互作用が非常に大きくなる. そのためにスピン一重項励起子準位 (Bright 励起子準位) とスピン三重項励起子準位 (Dark 励起子準位) の分裂エネルギーは数 meV 以上となり、低温領域で Dark 励起子準位を反映したマイクロ秒程度の長い発光寿命が観測される.

第 2 章にて、CdSe ナノ粒子層状構造の発光特性がチオール基によって低下していること及び Cd(OH)₂ シェル層による表面改質を施すことにより発光特性が向上することを明らかにした. 試料作製の観点から、室温での発光特性に着目して議論を行ったが、チオール基及び Cd(OH)₂ シェル層の影響によって、一般的な CdSe ナノ粒子とは異なる光学特性を有すると推測される. そこで本章では、CdSe ナノ粒子層状構造の光学特性の温度依存性に関する詳細な実験結果を示し、その実験結果に基づいて、CdSe ナノ粒子層状構造におけるチオール基の影響について考察する[35, 36]. さらに、第 2 章で述べた CdSe ナノ粒子層状構造における Cd(OH)₂ シェル層による表面改質メカニズムについても考察する[37].

3-2 実験方法

光学測定として、吸収スペクトル、発光スペクトル、及び発光減衰プロファイルの温度依存性を測定した。吸収スペクトル測定及び発光スペクトル測定は2-2節で述べた通りの方法で行い、発光減衰プロファイル測定は Time to Amplitude Converter (TAC) を用いた時間相関単一光子計数法を用いて行った。なお、TAC ボードには Reverse mode の PicoQuant 製 Time Harp 200 を、励起光減には THG:LD-YAG レーザー (Laser Compact 社製、発振波長 355.0 nm, パルス幅 5 ns ~ 20 ns, 繰り返し周波数 200 Hz ~ 10 kHz) を用いた。

また、本研究では、平均直径が 3.3 nm の CdSe ナノ粒子を用いた単層構造試料及びこの単層構造試料に Cd(OH)₂ シェル層による表面改質を施した試料を用いた。

3-3 CdSe ナノ粒子層状構造における光学特性の温度依存性

3-3-1 吸収及び発光特性

図 3-1 に CdSe ナノ粒子単層構造試料の吸収及び発光スペクトルの温度依存性を示す。吸収及び発光ピークエネルギーは温度上昇に伴い、低エネルギー側にシフトする。図 3-2 に吸収及びバンド端発光のピークエネルギーの温度依存性を示す。図中の青実線は Varshni 則 ((3.1)式) を用いた計算結果を示している[50]。

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.1)$$

ここで α と β は各半導体固有のパラメータであり、 β はほぼデバイ温度に対応する。本研究では、 α と β に CdSe バルク結晶における値である $\alpha = 3.7 \times 10^{-4}$ eV/K 及び $\beta = 150$ K を用いた[51]。また、 E_0 は極低温におけるバンドギャップエネルギーであり、10 K の吸収と発光ピークエネルギーを用いた。Varshni 則と吸収及び発光ピークエネルギーの温度依存性が良い一致を示している。このことから、CdSe ナノ粒子固有の吸収及び発光特性を観測できていると言える。

図 3-1 の発光スペクトルに着目すると、極低温域では 0.65 eV の大きさのストークスシフトを示す欠陥発光が支配的であるが、温度上昇に伴いバンド端発光が支配的になる。これは欠陥準位にトラップされていたキャリアの熱活性化によるものであると考えられる。図

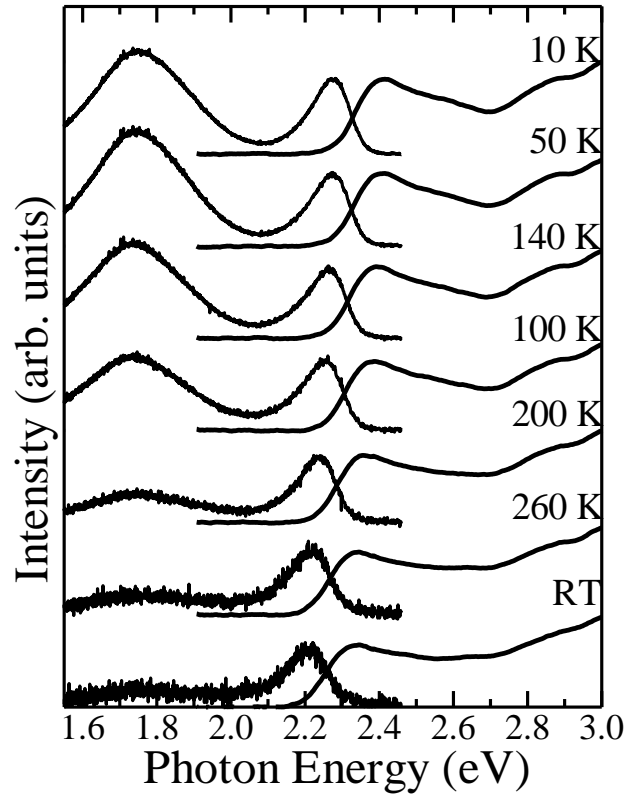


図 3-1 CdSe ナノ粒子単層構造試料の吸収及び発光スペクトルの温度依存性.

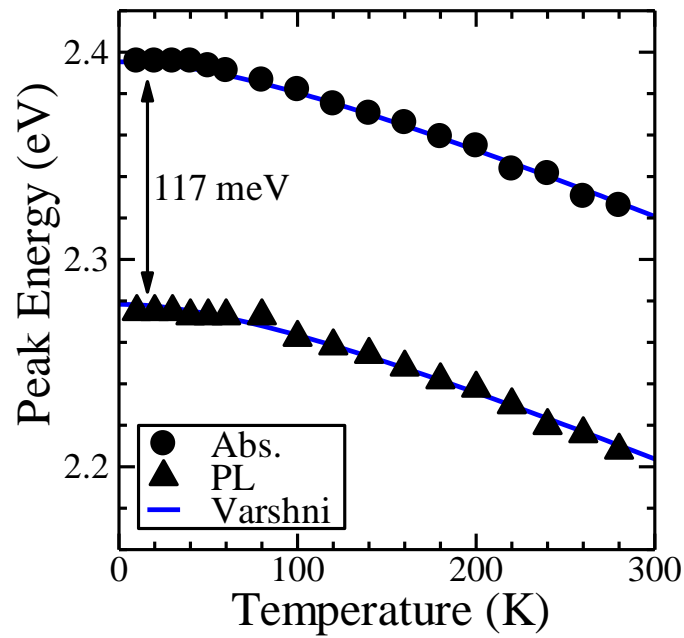


図 3-2 CdSe ナノ粒子単層構造試料の吸収(●), 発光(▲)ピークエネルギーの温度依存性. 青実線は Varshni 則を表す.

3-3 に CdSe ナノ粒子単層構造試料のバンド端発光における積分発光強度の温度依存性を示す。室温でのバンド端発光強度は、10 K での発光強度の約 10 % である。

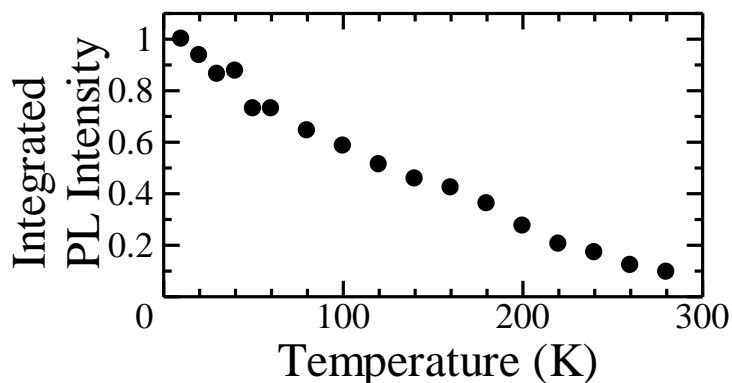


図 3-3 CdSe ナノ粒子単層構造試料のバンド端発光における積分発光強度の温度依存性。

3-3-2 発光ダイナミクス

図 3-4 (a) は, CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光スペクトルであり, 図 3-4 (b) は図 3-4 (a) の矢印のエネルギー位置で検出した発光減衰プロファイルを示している。なお, 測定は室温で行った。発光減衰プロファイルにはエネルギーが低くなるにしたがって長くなるという受光エネルギー依存性があり, サイズの小さなナノ粒子からサイズの大きなナノ粒子へのエネルギー移動が起こっているためと考えられる[48]。図 3-5 は CdSe ナノ粒子溶液試料とこのナノ粒子を用いて作製した単層構造試料の発光減衰プロファイルである。なお, 単層構造試料に対しては, 図 3-4 (a) 中の赤矢印で示すバンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置 (2.15 eV) で受光している。単層構造試料の発光減衰プロファイルは, 溶液試料のそれと一致している。このことは, バンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光した単層構造試料の発光減衰プロファイルを観測することで, エネルギー移動の影響を無視でき, CdSe ナノ粒子本来の発光減衰プロファイルを観測できることを意味する。よって以後の単層構造試料の発光減衰プロファイルは, バンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光した発光減衰プロファイルを用いて議論を行う。

図 3-6 は, CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光減衰プロファイルの温度依存性である。発光減衰プロファイルは, 温度上昇とともに長くなる傾向を示す。一般的には温度が高くなる

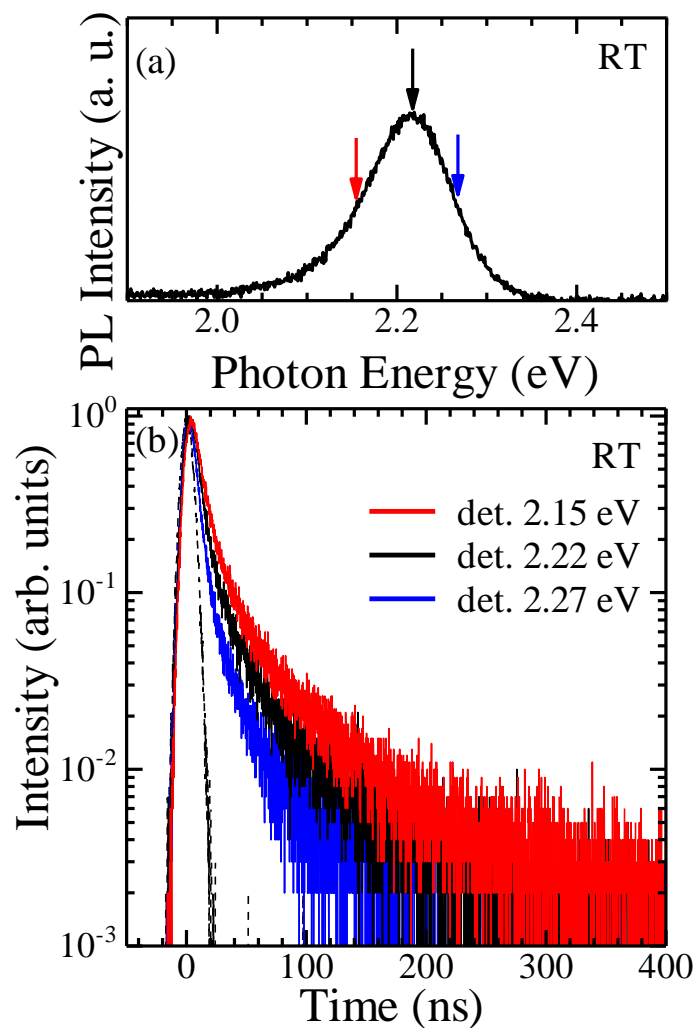


図 3-4 (a) CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光スペクトル. (b) 図 3-4 (a) 中の矢印で示したエネルギー位置で検出した発光減衰プロファイル. (a), (b) 共に測定温度は室温.

と無輻射再結合レートが大きくなるため、発光効率が低下するとともに観測される発光寿命は短くなる. すなわち、温度消光機構が作用する. 図 3-3 に示したように温度上昇に伴い発光強度は減少していることから発光減衰プロファイルは短くなると予想されるが、観測された単層構造試料の発光減衰プロファイルの温度依存性は逆に温度上昇に伴い長くなる. II-VI 族化合物半導体ナノ粒子の光学特性を説明するのに良く用いられる Bright 励起子準位, Dark 励起子準位, 及び基底準位の 3 準位のみを考慮した 3 準位モデルでは、温度上昇に伴う発光減衰プロファイルが長くなる振舞いは説明できない[49]. しかし、温度上昇に伴い発光減衰プロファイルが長くなる振舞いは、コロイド法により作製した CdS ナノ粒子でも観測されており、CdS ナノ粒子においては Dark 励起子準位の低エネルギー側に位置する束

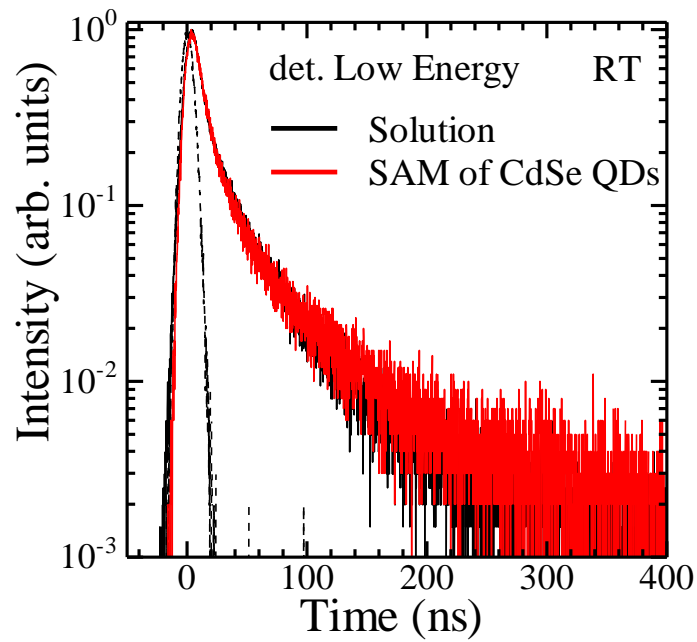


図 3-5 CdSe ナノ粒子溶液試料 (黒) とこのナノ粒子を用いて作製した単層構造試料 (赤) の発光減衰プロファイル. なお測定温度は室温で, バンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光している.

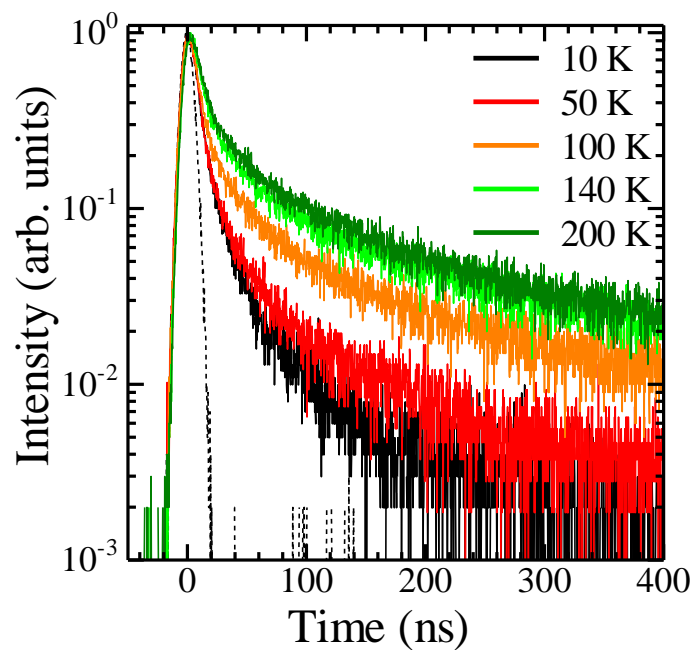


図 3-6 CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光減衰プロファイルの温度依存性. なおバンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光している.

縛励起子準位を仮定することで、実験結果を定量的に説明できている[48]. 本研究で対象としている CdSe ナノ粒子単層構造試料においては、CdSe ナノ粒子表面にチオール基が結合しており、チオール基起因の束縛励起子準位が形成されていると考えられる. そこで、束縛励起子準位を考慮することにより、図 3-6 の結果を考察する.

3-3-3 発光ダイナミクスの定量解析

CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光ダイナミクスを定量的に解析するために、Bright 励起子準位、Dark 励起子準位、及び基底準位の 3 準位に Dark 励起子準位の低エネルギー側に位置する束縛励起子準位を仮定した 4 準位モデルを提案する. 図 3-7 に 4 準位モデルのエネルギーダイアグラムを示す. ここで、 $|Brx\rangle$ は光学的に許容な Bright 励起子準位を、 $|Dx\rangle$ は光学的に禁制な Dark 励起子準位を、 $|Bx\rangle$ は束縛励起子準位を、 $|g\rangle$ は基底準位を示している. 図 3-7 の 4 準位モデルにおけるレート方程式は、Bright 励起子準位、Dark 励起子準位、及び束縛励起子準位の励起子分布数をそれぞれ n_{Brx} , n_{Dx} , n_{Bx} とすると次式のように与えられる.

$$\frac{dn_{Brx}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{Brx}} n_{Brx} - \frac{1}{\tau_{tr1}} n_{Brx} - \frac{1}{\tau_{tr3}} n_{Brx} + \frac{1}{\tau_{detr1}} n_{Dx} + \frac{1}{\tau_{detr3}} n_{Bx} \quad (3.2)$$

$$\frac{dn_{Dx}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{Dx}} n_{Dx} + \frac{1}{\tau_{tr1}} n_{Brx} - \frac{1}{\tau_{tr2}} n_{Dx} - \frac{1}{\tau_{detr1}} n_{Dx} + \frac{1}{\tau_{detr2}} n_{Bx} \quad (3.3)$$

$$\frac{dn_{Bx}}{dt} = -\frac{1}{\tau_{Bx}} n_{Bx} + \frac{1}{\tau_{tr2}} n_{Dx} + \frac{1}{\tau_{tr3}} n_{Brx} - \frac{1}{\tau_{detr2}} n_{Bx} - \frac{1}{\tau_{detr3}} n_{Bx} \quad (3.4)$$

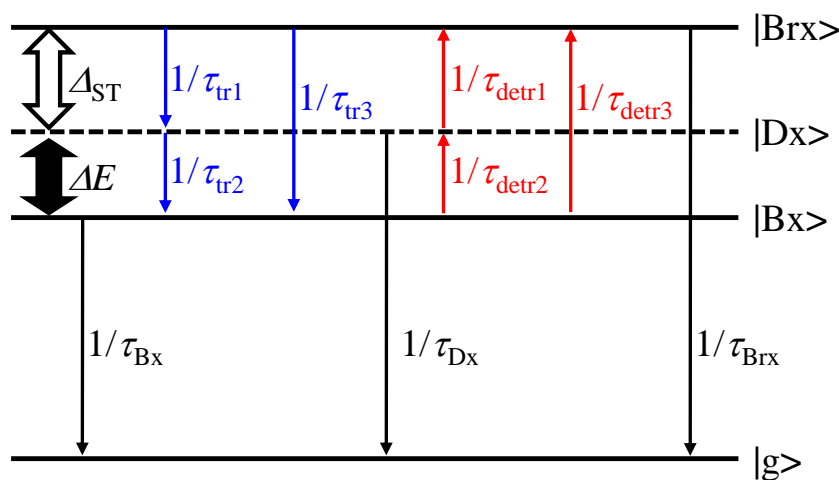


図 3-7 CdSe ナノ粒子におけるバンド端励起子準位の模式図 (4 準位モデル).

ここで、 $1/\tau_{\text{Brx}}$, $1/\tau_{\text{Dx}}$, 及び $1/\tau_{\text{Bx}}$ はそれぞれ Bright 励起子準位, Dark 励起子準位, 及び束縛励起子準位の輻射再結合レートを表す. また, $1/\tau_{\text{r1}}$, $1/\tau_{\text{r2}}$, 及び $1/\tau_{\text{r3}}$ はそれぞれ Bright 励起準位から Dark 励起子準位, Dark 励起子準位から束縛励起子準位, 及び Bright 励起子準位から束縛励起子準位への捕獲レートを, $1/\tau_{\text{detr1}}$, $1/\tau_{\text{detr2}}$, 及び $1/\tau_{\text{detr3}}$ はそれぞれ Dark 励起子準位から Bright 励起子準位, 束縛励起子準位から Dark 励起子準位, 及び束縛励起子準位から Bright 励起子準位への脱捕獲レートを表している. Bright 励起子準位, Dark 励起子準位, 束縛励起子準位が熱平衡状態にあると考える. ボルツマン統計に基づくと, 束縛励起子準位, Dark 励起子準位, 及び Bright 励起子準位の励起子分布数の割合は次式のように与えられる.

$$n_{\text{Bx}} : n_{\text{Dx}} : n_{\text{Brx}} = g_{\text{Bx}} : g_{\text{Dx}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right) : g_{\text{Brx}} \exp\left(-\frac{\Delta E + \Delta_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.5)$$

ここで, g_{Bx} , g_{Dx} , 及び g_{Brx} はそれぞれ束縛励起子準位, Dark 励起子準位, 及び Bright 励起子準位の状態数を表す. また, ΔE , Δ_{ST} はそれぞれ Dark 励起子準位と束縛励起子準位間のエネルギー差 (以後, 活性化エネルギーと呼ぶ), Bright 励起子準位と Dark 励起子準位間のエネルギー差 (以後, ST 分裂エネルギーと呼ぶ) を表す. Bright 励起子準位と Dark 励起子準位はそれぞれスピン一重項, スピン三重項励起子に起因した準位であることから, 次式が成り立つ.

$$g_{\text{Brx}} : g_{\text{Dx}} = 1 : 3 \quad (3.6)$$

(3.2) ~ (3.6)式より, 輻射再結合寿命は次式で与えられる.

$$\tau_{\text{r}}(T) = \frac{1 + 3d \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right) + d \exp\left(-\frac{\Delta E + \Delta_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right)}{\frac{1}{\tau_{\text{Bx}}} + 3d \frac{1}{\tau_{\text{Dx}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right) + d \frac{1}{\tau_{\text{Brx}}} \exp\left(-\frac{\Delta E + \Delta_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (3.7)$$

ここで, $d = g_{\text{Brx}}/g_{\text{Bx}}$ は, 束縛励起子準位と Bright 励起子準位の状態数の割合を示している. 図 3-8 は, (3.7)式に $\Delta_{\text{ST}} = 14 \text{ meV}$, $\Delta E = 17 \text{ meV}$, $d = 38$, $\tau_{\text{Brx}} = 42 \text{ ns}$, $\tau_{\text{Dx}} = 1000 \text{ ns}$, $\tau_{\text{Bx}} = 12 \text{ ns}$ を代入した計算結果である. 温度上昇に伴い輻射再結合寿命が長くなっており, 図 3-6 に示す単層構造試料における発光減衰プロファイルの実験結果を定性的に説明することが可能である.

次に, 発光減衰プロファイルの定量的解析について述べる. 図 3-6 に示すように単層構造試料における発光減衰プロファイルは非指数関数的な減衰を示しており, これは観測して

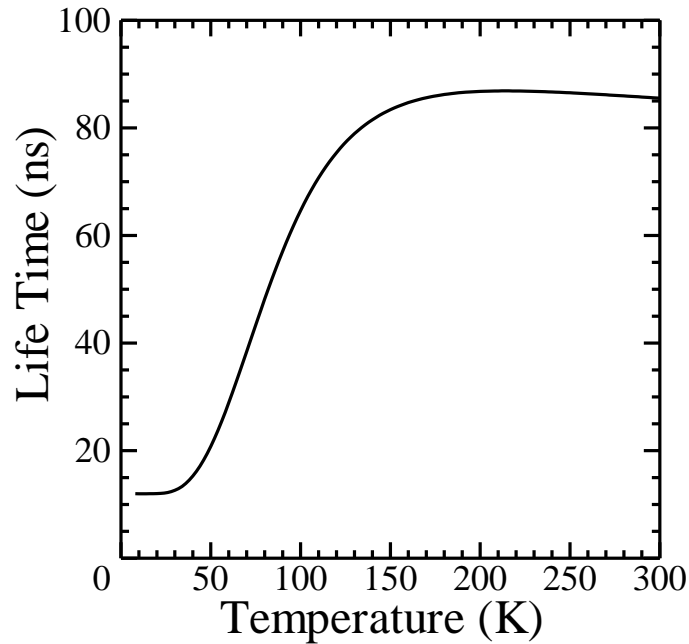


図 3-8 4 準位モデルにおける輻射再結合寿命の温度依存性の計算結果. ($\Delta E_T=14$ meV, $\Delta E=17$ meV, $d=38$, $\tau_{Brx}=42$ ns, $\tau_{Dx}=1000$ ns, $\tau_{Bx}=12$ ns における(3.7)式の計算結果)

いる発光成分が複数の発光寿命成分の重ね合わせで構成されていることを意味する. このような非指数関数的な発光減衰プロファイルは, ポーラスシリコンやアモルファス物質など, 発光状態がランダムに分散した系において観測されている[52]. 本研究で対象とした単層構造試料においては, CdSe ナノ粒子に結合するチオール基の数の違いなどから表面状態の違いが生じ, 発光状態にランダムな分布が生じていると考えられる. このような発光状態がランダムに分布するために生じる非指数関数的な発光減衰プロファイルは, Kohlrausch らによって提案された拡張型指数関数モデルに従う[53]. 本研究では実験結果を最もよく再現できた指数関数と拡張型指数関数の和である次式の経験的フィッティング関数を用いて単層構造試料の発光減衰プロファイルの解析を行った.

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right] \quad (3.8)$$

ここで, I_1 と I_0 はそれぞれ指数関数と拡張型指数関数成分の割合を, τ_1 は指数関数成分の発光寿命を, β は発光寿命の分布を示すパラメータを表す. 拡張型指数関数の発光寿命の期待値は次式で表すことができる[25].

$$\langle \tau_0 \rangle = \frac{\tau_0}{\beta} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (3.9)$$

フィッティングから得られた τ_0 と β の値を (3.9) 式に代入することで、拡張型指数関数の平均発光寿命を得ることができる。また、初期時間領域の非常に速い減衰成分を、システム時間分解能まで考慮することで正確に解析するために、ガウス関数で近似したレーザーのパルスプロファイルと (3.8) 式との畳み込み積分により得られた計算曲線 (3.10) 式を用いて解析を行う。

$$I(t) = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t'^2}{\sigma^2}\right) \left[I_1 \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_1}\right) + I_0 \exp\left[-\left(\frac{t-t'}{\tau_0}\right)^\beta\right] \right] dt' \quad (3.10)$$

ここで、 σ はレーザーのパルスプロファイルの半値幅を表している。(3.9)、(3.10) 式で得られたパラメータを用いて、層状構造試料のバンド端発光における発光寿命の温度依存性の解析を行う。

図 3-9 は、CdSe ナノ粒子単層構造試料の 10 K (○), 100 K (●), 及び 200 K (○) における発光減衰プロファイルと (3.10) 式を用いてフィッティングした解析結果を示している。実験結果とフィッティング結果は良い一致を示している。したがって、発光成分が 2 つ存在しており、1 つは発光状態がランダムに分布した系であることが分かる。4 準位モデルから得られる (3.7) 式の ΔE は CdSe ナノ粒子の表面状態に大きく影響し、個々の CdSe ナノ粒子で ΔE の大きさが異なると考えられる。その結果 ΔE に分布が生じ、 ΔE の分布によって発光減衰プロファイルが非指数関数的減衰を示すと考えられる。また、発光寿命の分布を与える ΔE の分布は個々のナノ粒子の表面状態の違いに起因するため、 ΔE の分布は温度によらず一定である。そのため、発光寿命の分布の度合いを表すパラメータである β の値は各温度で一定とした。

各温度において (3.10) 式を用いたフィッティング及び (3.9) 式から得られた発光寿命の期待値 $\langle \tau_0 \rangle$ (●) 及び τ_1 (●) の温度依存性と (3.7) 式を用いたフィッティング結果 (破線) を図 3-10 に示す。なお、 τ_1 は 6 ~ 11 ns の非常に短い発光寿命を有し、光励起により生成された励起子やキャリアの緩和などの情報を含む可能性がある。そのため遅い成分である $\langle \tau_0 \rangle$ に着目してフィッティングを行った。10 K ~ 200 K までは実験結果とフィッティング結果は良い一致を示している。一方、200 K 以上での計算結果はほぼ一定であるのに対して、実験結果

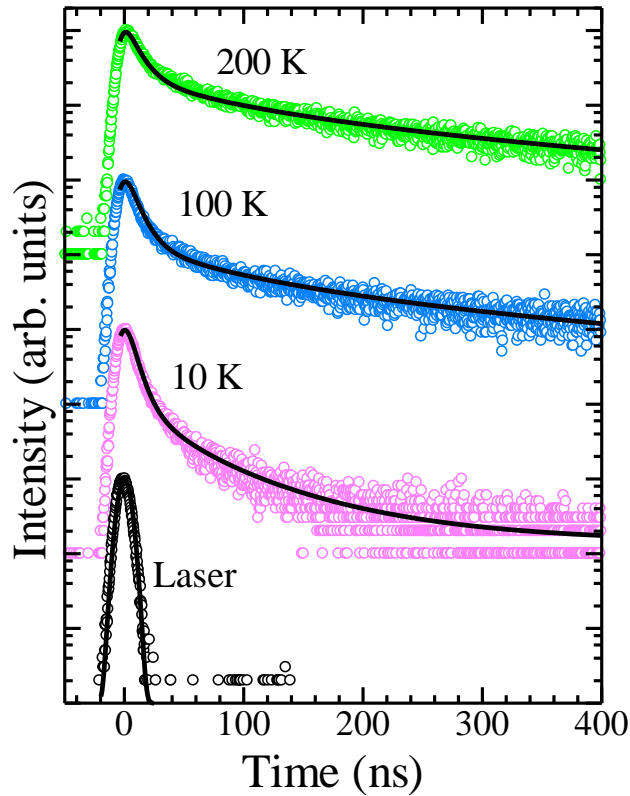


図 3-9 CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光減衰プロファイルと、(3.10)式を用いたフィッティング結果。
 ○, ●, ●はそれぞれ 10 K, 100 K, 200 K の発光減衰プロファイルを、実線はフィッティング結果を示す。
 ○はレーザーのパルスプロファイルを示し、ガウス関数で近似 (実線) した。なお、バンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光している。

は温度上昇に伴い発光寿命は短くなる。これは、高温領域で無輻射再結合過程の影響が大きくなり、観測される発光寿命が短くなったためと考えられる。実際、図 3-3 に示すように温度上昇に伴う温度消光は 90 % と大きい。そのため、無輻射再結合寿命を考慮した解析を行う。無輻射再結合寿命 τ_{nr} として次式で記述される熱活性化型を仮定する。

$$\frac{1}{\tau_{nr}(T)} = \frac{1}{\tau_{nr}(0)} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

ここで、 E_a は無輻射再結合過程に対する活性化エネルギーを示している。無輻射再結合寿命を考慮した場合の発光寿命 τ_{obs} は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{obs}(T)} = \frac{1}{\tau_r(T)} + \frac{1}{\tau_{nr}(T)} \quad (3.12)$$

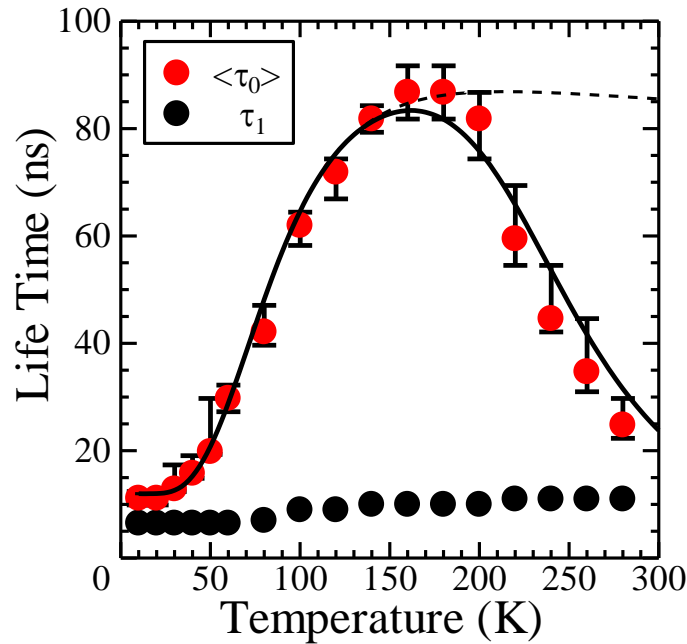


図3-10 CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光減衰プロファイルの解析から求めた発光寿命の期待値 $\langle \tau_0 \rangle$ 及び τ_1 の温度依存性. ●は発光寿命の期待値 $\langle \tau_0 \rangle$, ●は τ_1 を示している. 図中の破線は4準位モデルから得られた発光寿命(3.7)式に, $\Delta_{ST}=14$ meV, $\Delta E=17$ meV, $d=38$, $\tau_{Brx}=42$ ns, $\tau_{Dx}=1000$ ns, $\tau_{Bx}=12$ ns を代入した場合の計算曲線. 図中の実線は無輻射再結合寿命を考慮した4準位モデルから得られた発光寿命(3.12)式に, $\Delta_{ST}=14$ meV, $\Delta E=17$ meV, $d=38$, $\tau_{Brx}=42$ ns, $\tau_{Dx}=1000$ ns, $\tau_{Bx}=12$ ns, $\tau_{nr}(0)=0.1$ ns, $E_a=150$ meV を代入した場合の計算曲線.

ここで τ_r , τ_{nr} にはそれぞれ(3.7), (3.11)式を代入し, 単層構造試料における発光寿命の温度依存性のフィッティングを行った. (3.12)式を用いたフィッティング結果を図3-10の実線で示す. すべての温度領域において, 実験結果とフィッティング結果は良い一致を示している. 以上のことから, CdSe ナノ粒子単層構造試料の発光ダイナミクスの温度依存性は, 束縛励起子準位を用いた4準位モデルによって説明できる. なお, フィッティングに用いたパラメータを表3-1に示す. Bright 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Brx} , Dark 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Dx} , 及びST分裂エネルギー Δ_{ST} の値は, これまでに報告されている値と比較してほぼ同様である[49, 54]. CdSe ナノ粒子における束縛励起子準位の存在を本研究において初めて提案しており, 束縛励起子準位とBright 励起子準位の状態数の割合 d 及び束縛励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Brx} の値は, 先行研究との比較は困難である.

表 3-1 CdSe ナノ粒子層状構造における発光寿命解析に用いたフィッティングパラメータ.

ST 分裂エネルギー Δ_{ST}	14 meV
活性化エネルギー ΔE	17 meV
束縛励起子準位と Bright 励起子準位の状態数の割合 d	38
Bright 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Brx}	42 ns
Dark 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Dx}	1000 ns
束縛励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Bx}	12 ns
0 K における無輻射再結合寿命 $\tau_{nr}(0)$	0.1 ns
無輻射再結合過程に対する活性化エネルギー E_a	150 meV

3-4 表面改質を施した CdSe ナノ粒子層状構造の光学特性の温度依存性

3-4-1 吸収及び発光特性

本節では, Cd(OH)₂ シェル層による表面改質効果を光学特性の温度依存性の観点から明らかにする. 図 3-11 は CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の吸収及び発光スペクトルの温度依存性である. まず, 発光スペクトルの形状に注目する. 表面改質前の発光スペクトル (図 3-1) と比較すると, 極低温でも欠陥発光が抑制されている. つまり表面状態が大きく改善していることを意味する. 次に積分発光強度に注目する. 図 3-12 は表面改質後の単層構造試料のバンド端発光における積分発光強度の温度依存性である. 室温でのバンド端発光強度は 10 K でのバンド端発光強度の約 23 % である. 表面改質前は先に述べたように約 10 % であることから, 表面改質によってバンド端発光の温度消光が抑制されていると言える.

図 3-13 は, 表面改質後の単層構造試料における吸収及び発光ピークエネルギーの温度依存性である. 図中の青実線は Varshni 則 ((3.1)式) を用いた計算結果を示している. フィッティングパラメータ α と β は表面改質前と同様に CdSe バルク結晶における値 ($\alpha=3.7 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta=150$ K [51]) を用いた. また, E_0 は極低温におけるバンドギャップエネルギーであり, 10 K の吸収ピークエネルギー及び 10 K の吸収ピークエネルギーから 117 meV 引いた値をそれぞ

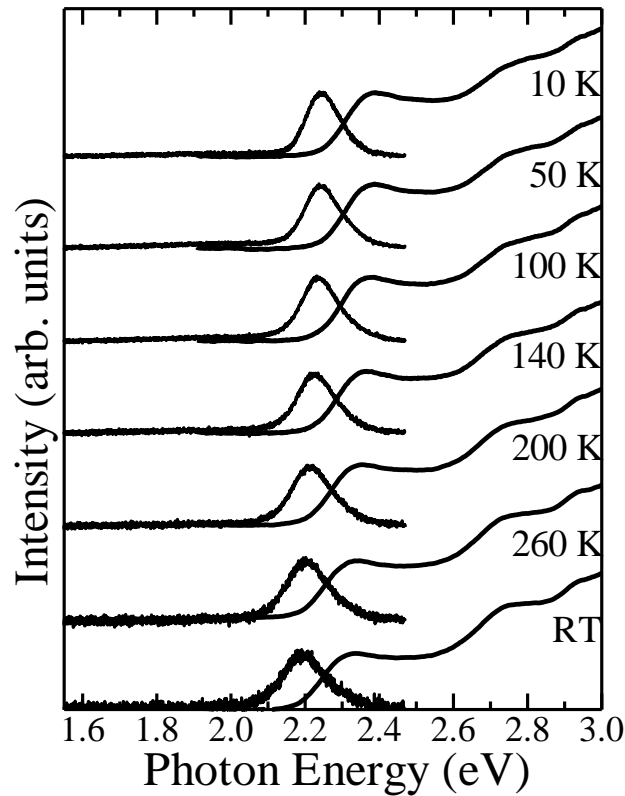


図 3-11 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の吸収及び発光スペクトルの温度依存性.

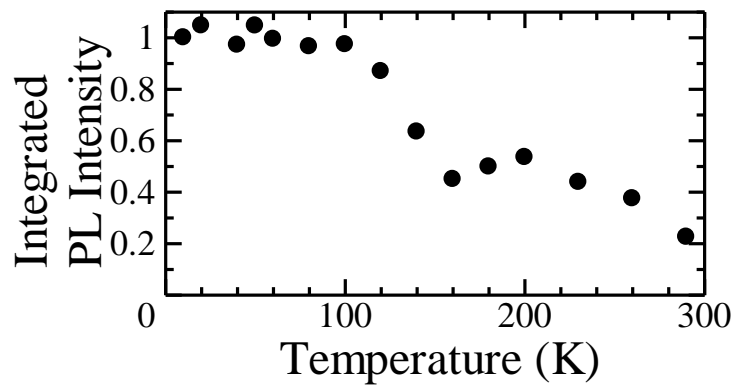


図 3-12 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後のバンド端発光における積分発光強度の温度依存性.

れ代入した. なお, 117 meV の値は表面改質前の単層構造試料におけるストークスシフト量に対応する. 吸収ピークエネルギーの温度依存性は表面改質前と同様に Varshni 則と良い一致を示しているが, 発光ピークエネルギーの温度依存性が極低温領域で Varshni 則から低エネルギー側に約 13 meV ずれている. この結果は, 表面改質後においては, 極低温領域でより大きい局在エネルギーを有する $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層起因の束縛励起子準位に局在すること

を示唆している。次に、表面改質前後での束縛励起子準位の局在エネルギーの違いについて、発光ダイナミクスの観点から議論する。

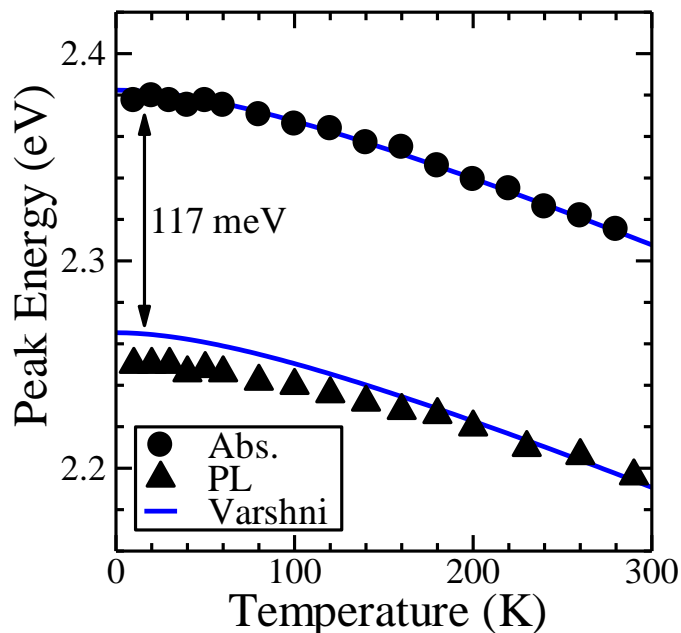


図 3-13 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の吸収(●)、発光(▲)ピークエネルギーの温度依存性。青実線は Varshni 則を表す。

3-4-2 発光ダイナミクス

図 3-14 は、CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後における発光減衰プロファイルの温度依存性である。観測したプロファイルは、温度上昇とともに長くなる傾向を示すが、図 3-6 に示す表面改質前の発光減衰プロファイルと比較すると温度依存性が小さいことが明らかである。発光ピークエネルギーの温度依存性が極低温領域で低エネルギー側にシフトしており (図 3-13)、温度上昇に伴う発光減衰プロファイルの長くなる振舞いが表面改質を行うことで抑制されている (図 3-6, 図 3-14)。この結果について次のように考察する。表面改質前においては、Dark 励起子準位の 17 meV 低エネルギー側に、チオール基起因の束縛励起子準位が形成されることを考慮することにより、発光寿命の温度依存性を定量的に説明した。前小節で述べたように、表面改質後においては、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層の形成により、新たな束縛励起子準位が形成され、その束縛エネルギーは表面改質前のチオール基起因の束縛励

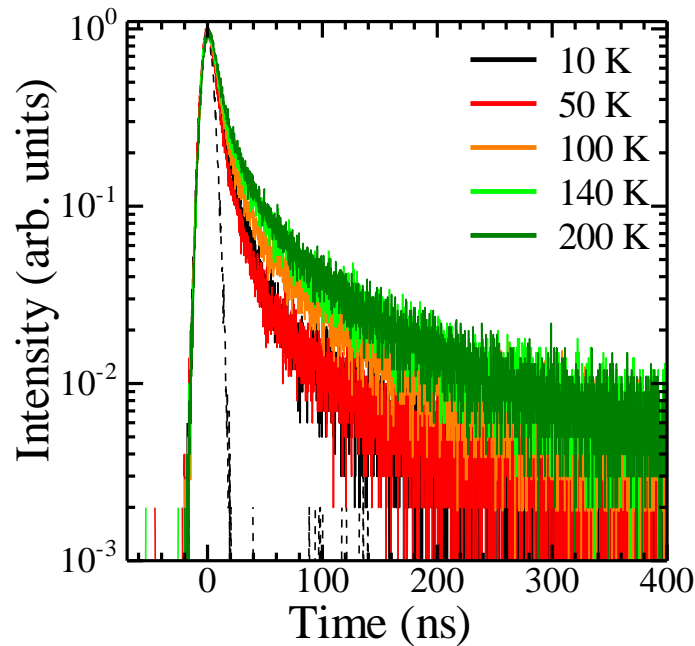


図 3-14 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後における発光減衰プロファイルの温度依存性. なおバンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光している.

起子準位より 13 meV 程度 (Varshni 則からのずれのエネルギーに相当) 大きいと考えられる. より大きい局在エネルギーを有する束縛励起子準位の形成により欠陥準位への捕獲過程が抑制され, 極低温域においてもバンド端発光が主発光バンドとして観測されていると考えられる. さらには, 発光減衰プロファイルの温度依存性が小さくなったのも, 局在エネルギーの増大を反映していると考えられる. 次に, 発光寿命の温度依存性を定量的に議論する.

図 3-15 は, CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の 10 K (○), 100 K (○), 及び 200 K (○) における発光減衰プロファイルと(3.10)式を用いてフィッティングした解析結果を示している. 図 3-16 は, 各温度において上記のフィッティング及び(3.9)式から得られた発光寿命の期待値 $\langle\tau_0\rangle$ (●) 及び τ_1 (●) の温度依存性と(3.12)式を用いたフィッティング結果(実線)である. なお, 表面状態の影響を受けない Δ_{ST} , τ_{BX} , τ_{DX} は表面改質前の単層構造試料の発光ダイナミクスから求めた値を使用してフィッティングを行った. 全温度領域において実験結果とフィッティング結果は良い一致を示している. フィッティングに用いたパラメータを表 3-2 に示す.

表面改質を施すと, ΔE の大きさが 17 meV から 28 meV に大きくなっており, 束縛励起子準位の

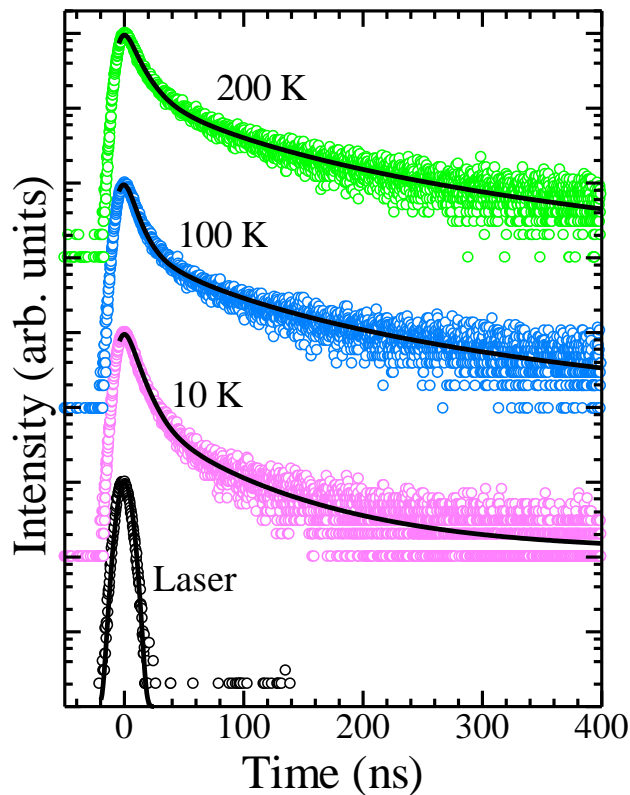


図 3-15 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の発光減衰プロファイルと、(3.10)式を用いたフィッティング結果. \circ , \circ , \circ はそれぞれ 10 K, 100 K, 200 K の発光減衰プロファイルを, 実線はフィッティング結果を示す. \circ はレーザープロファイルを示し, ガウス関数で近似 (実線)した. なお, バンド端発光の低エネルギー側の半値幅位置で受光している.

局在エネルギーが 11 meV 大きくなったことを反映している. この 11 meV という値は表面改質後の単層構造試料の発光ピークエネルギーが極低温領域で Varshni 則から 13 meV 低エネルギー側にずれていたこととほぼ対応する.

層状構造試料の表面改質メカニズムについてまとめる. 表面改質前の層状構造試料は基板固定の際に結合したチオール基によって欠陥準位及び束縛励起子準位が形成され, 極低温領域では欠陥発光が主発光バンドとして観測される. 表面改質を施すと, CdSe ナノ粒子表面に Cd(OH)₂ シェル層が形成され, より大きな局在エネルギーを有する新たな束縛励起子準位が形成される. この Cd(OH)₂ シェル層起因の束縛励起子準位の形成により, 欠陥準位への捕獲過程が抑制された結果, 極低温においてもバンド端発光が主発光バンドとして観測されていると考えられる.

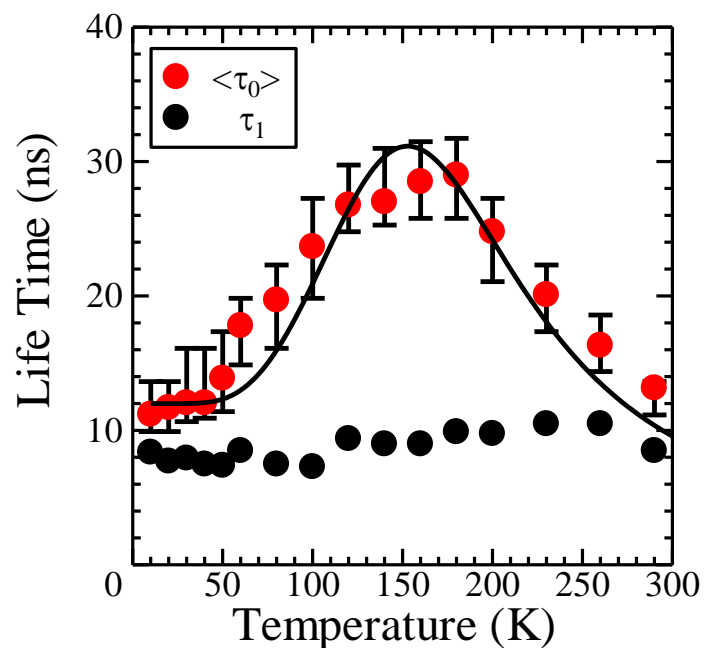


図 3-16 CdSe ナノ粒子単層構造試料の表面改質後の発光減衰プロファイルの(3.10)式を用いたフィッティング解析から求めた発光寿命の期待値 $\langle \tau_0 \rangle$ 及び τ_1 の温度依存性. ●は発光寿命の期待値 $\langle \tau_0 \rangle$, ●は τ_1 を示している. 図中の実線は無輻射再結合寿命を考慮した 4 準位モデルから得られた発光寿命(3.12)式に, $\Delta_{ST}=14$ meV, $\Delta E=28$ meV, $d=18$, $\tau_{Brx}=42$ ns, $\tau_{Dx}=1000$ ns, $\tau_{Bx}=12$ ns, $\tau_{nr}(0)=0.65$ ns, $E_a=74$ meV を代入したときの計算曲線.

表 3-2 表面改質後の CdSe ナノ粒子層状構造における発光寿命解析に用いたフィッティングパラメータ.

ST 分裂エネルギー Δ_{ST}	14 meV
活性化エネルギー ΔE	28 meV
束縛励起子準位と Bright 励起子準位の状態数の割合 d	18
Bright 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Brx}	42 ns
Dark 励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Dx}	1000 ns
束縛励起子準位の輻射再結合寿命 τ_{Bx}	12 ns
0 K における無輻射再結合寿命 $\tau_{nr}(0)$	0.65 ns
無輻射再結合過程に対する活性化エネルギー E_a	74 meV

最後に、発光寿命の温度依存性に及ぼす束縛励起子準位の影響について議論する。束縛励起子準位を考慮しない3準位モデル及び束縛励起子準位を考慮した4準位モデルにおける発光寿命の温度依存性を図3-17に示す。ここでは、無輻射再結合寿命の影響は無視し、4準位モデルにおける発光寿命は(3.7)式を、3準位モデルにおける発光寿命 τ_{TSM} は(3.13)式を用いた[25, 48, 49].

$$\tau_{\text{TSM}}(T) = \frac{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right)}{\frac{1}{\tau_{\text{Dx}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Brx}}}\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (3.13)$$

束縛励起子準位を考慮しない3準位モデルにおいて、極低温領域ではDark励起子準位の寿命を反映して長い発光寿命を有する。温度上昇に伴い、Dark励起子準位からBright励起子準位へのキャリアの熱分布が生じ、Bright励起子準位の寿命を反映して発光寿命が短くなる。一方、束縛励起子準位を考慮した4準位モデルにおける極低温領域では、束縛励起子準位の寿命を反映した短い寿命を有する。温度上昇に伴い、束縛励起子準位からDark励起子準位へのキャリアの熱分布が生じ、発光寿命が長くなる。高温領域において、3準位及び4準位モデルにおける発光寿命はお互いに近づく。この結果は、束縛励起子準位の有無によって半

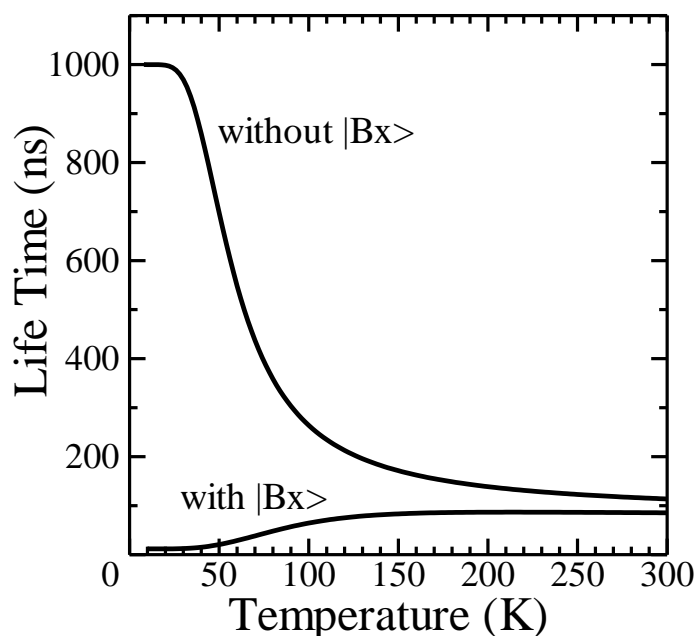


図3-17 束縛励起子準位を考慮しない3準位モデル及び束縛励起子準位を考慮した4準位モデルにおける発光寿命の温度依存性.

導体ナノ粒子の輻射再結合寿命の制御が可能であることを示唆している。本研究で対象としている CdSe ナノ粒子層状構造では、ナノ粒子表面へのチオール基の吸着による束縛励起子準位形成がその有効な手法であると考えられる。

3-5 まとめ

CdSe ナノ粒子単層構造試料の光学特性を温度依存性の観点から詳細に調べた。特に、温度上昇に伴い、発光強度が低下するにもかかわらず発光減衰プロファイルが長くなるという特異的な振る舞いを観測した。この振る舞いは II-VI 族化合物半導体ナノ粒子によく用いられる 3 準位モデルでは説明できない。この特異的な振る舞いを説明するために、Dark 励起子準位の低エネルギー側に、チオール基に起因した束縛励起子準位が形成されることを仮定し、束縛励起子準位を考慮した 4 準位モデルによって発光寿命の温度依存性を定量的に説明した。さらに Cd(OH)₂ シェル層による表面改質によって、局在エネルギーがより大きい新たな束縛励起子準位が形成されることにより、欠陥準位への捕獲過程が抑制されることで極低温においてもバンド端発光が主発光バンドとして観測された。さらには束縛励起子準位の形成を制御することにより、半導体ナノ粒子の輻射再結合寿命を制御できることを明らかにした。

第4章 CdSe/Au ナノ粒子層状構造の作製とその光学特性

4-1 はじめに

近年、バイオセンシング技術への応用の観点から、蛍光体と金属ナノ粒子間の相互作用に関する研究が注目されている[15, 31]. また、本研究の主対象である半導体ナノ粒子に関しても、金属ナノ粒子に光を照射することにより誘起される局在表面プラズモンを利用した半導体ナノ粒子の発光増強に関する研究が盛んに行われてきた[5, 6, 32, 33]. しかしながら、発光増強が確認されたという報告と消光が観測されたという報告が混在しているのが現状であり、半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子間の相互作用メカニズムの解明が望まれている[5, 6, 32, 33].

半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子が近接した場合、電場増強効果による入射光に対する増強と輻射再結合レートに対する増強の 2 つの発光増強効果と、半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動による発光消光効果を受ける[55, 56]. 半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間相互作用には上記の複数の効果が存在し、またこれらは半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間距離に強く依存する. 粒子間距離が近い場合、発光増強よりも発光消光が大きくなり、粒子間距離を離していくと発光消光が先に小さくなるため、発光増強が大きくなる. さらに距離を離すと発光増強、消光共に減少すると考えられている[57]. したがって、発光増強及び消光メカニズムの解明には、粒子間距離を 1 nm の精度で制御することが重要であり、かつ 10 nm 程度の長距離の制御が必要となる[5]. 第 2 章及び第 3 章で対象とした自己組織化単分子膜を利用した層状構造は、ナノ粒子層間距離をジチオール分子の長さである 0.6-1.5 nm 程度しか変化させることができず、半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間相互作用における粒子間距離の制御として不十分である[54]. 本研究では、ナノ粒子間距離を 1 nm の精度で制御する方法として、Layer-by-layer (LBL) 法に着目した. この LBL 法を用いて、Okahara らは、CdS ナノ粒子間距離を 0.9 nm の精度で系統的に制御し、CdS ナノ粒子間のエネルギー移動を距離依存性の観点から調べることに成功している[58]. そこで本章では、LBL

法により粒子間距離を制御した半導体/金属ナノ粒子層状構造試料を作製し、半導体ナノ粒子と金属ナノ粒子間の相互作用メカニズムを明らかにすることを旨とした[38,39].

4-2 試料作製と実験方法

LBL 法は静電相互作用を用いるため、帯電性を有する水溶性のナノ粒子が必要である。本研究では蛍光体として、水熱合成法により作製した CdSe ナノ粒子を用いた。水熱合成法とは、高圧条件下にある熱水中での化学合成法であり、水の沸点である 100 °C 以上で試料作製することが可能である。結晶性の高い半導体ナノ粒子を作製するためには、高温条件下での作製が必須であり、水熱合成法は半導体ナノ粒子の作製方法として適している。

CdSe ナノ粒子の作製手順を述べる。まず、セレンイオン源を作製する。セレン粉末 (Aldrich 社製, 純度 99.99 %) 94.8 mg (1.2 mmol) と水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄, 関東化学社製, 純度 92 %) 250 mg をバイアル瓶に入れ、超純水を加えて密閉する。反応中に水素ガスが発生するため、バイアル瓶の蓋にガス抜きのための注射針を刺す。そしてバイアル瓶を氷の中に入れて冷却し、5 時間程度反応させる。溶液中では以下の化学反応によりセレンイオン源となる NaHSe と沈殿物である Na₂B₄O₇ が生成する。



反応中の溶液は紫色であるが、反応が終わると透明になる。この透明な上澄みがセレンイオン源である NaHSe を含んでいる。次に、窒素ガスで 30 分間バブリングした超純水 100 ml 中にカドミウムイオン源として過塩素酸カドミウム (Cd(ClO₄)₂, キンダ化学社製, 純度 99 %) 847.2 mg (2 mmol) と、ナノ粒子の凝集を防ぐ配位子として N-アセチル-L(+)-システイン (N-Acetyl-L(+)-cysteine : NAC, HSCH₂CHNHCOCH₃, 関東化学社製, 純度 98 % 以上) 1998 mg (12 mmol) を添加し攪拌する。1.0 mol/l の水酸化ナトリウムを添加して溶液の pH を 8.5 に調整する。最後に、先に作製したセレンイオン源をバイアル瓶から注射器で吸い出し、Cd イオン限を含む溶液中にすばやく注入することで CdSe ナノ粒子の前駆体が形成される。その後 1.0 mol/l に希釈した塩酸 (キンダ化学社製, 純度 35 %) を少しずつ添加しながら pH を 5.0 に調整する。この前駆体溶液をオートクレーブに入れ、加熱することで CdSe ナノ粒子が形成される。CdSe ナノ粒子のサイズは加熱時間によって制御することができ、加熱時間を

長くする程サイズは大きくなる。本研究では、200°Cに加熱したオイルバスを用いて40分間加熱して作製したCdSeナノ粒子を用いた。図4-1に作製したCdSeナノ粒子の室温における吸収スペクトルを示す。作製した試料における吸収ピークエネルギーはバルク結晶におけるバンドギャップエネルギー (~ 1.74 eV) よりも高エネルギー側に観測されている。これはCdSeナノ粒子の作製に成功していること示している。また、吸収ピークが明確に観測されており、これは作製したCdSeナノ粒子のサイズが非常に均一であることを反映している。作製したCdSeナノ粒子のサイズは(1.5)式より4.1 nmと見積もった。

次に、LBL法を用いたCdSe/Auナノ粒子層状構造試料の作製方法について述べる。LBL法とは、静電相互作用を利用して正、負それぞれに帯電した物質を交互に吸着させて多層膜を作製する手法である[59]。正に帯電した物質としてカチオン性ポリマー、負に帯電した物質としてアニオン性ポリマーを用いるとポリマーの交互積層膜が作製できる。また、ナノ粒子の表面が負に帯電していることを利用すれば、カチオン性ポリマー/ナノ粒子の層状構造を作製することができる。カチオン性ポリマー層およびアニオン性ポリマー層の厚さは溶液のpHに非常に敏感なため、交互積層膜の膜厚はポリマー水溶液のpHに大きく依存する[59]。ポリマー水溶液のpHが酸性、または、アルカリ性領域では、カチオン性ポリマー

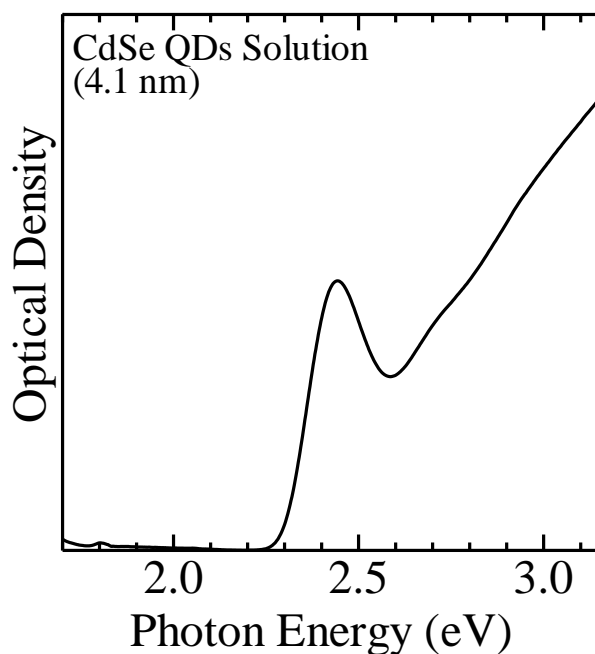


図4-1 水熱合成法により作製したCdSeナノ粒子の吸収スペクトル。平均粒径は(1.5)式より求めた。

/アニオン性ポリマー1 bilayer の厚さは十数 nm 程度となり、また pH の僅かな変化に対してポリマー層厚が大きく変化する。一方で、ポリマー水溶液の pH が中性付近の領域では、1 bilayer の厚さは 0.9 nm 程度となり、pH に対する変化量も比較的小さい[59]。そこで、LBL 法によりナノ粒子の積層構造を作製する際、ポリマー水溶液の pH を 7.0 にすれば、カチオン性ポリマー/アニオン性ポリマーで構成されるポリマー層を 1 bilayer として、これを n bilayer 積層すると、 n の値によってナノ粒子層間の距離をおよそ 0.9 nm の精度で制御できる可能性がある。実際 Okahara らは、カチオン性ポリマーとしてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PDDA : アルドリッチ社製, $M_w=100000-200000$) を、アニオン性ポリマーとしてポリアクリル酸 (PAA : 和光純薬工業社製, $M_w=8000-12000$) を用い、サイズの小さなエネルギー”ドナー”CdS ナノ粒子層と、サイズの大きなエネルギー”アクセプタ”CdS ナノ粒子層間の距離を、PDDA/PAA の組み合わせを 1 bilayer として、0.9 nm の精度で系統的に制御することで、CdS ナノ粒子層間のエネルギー移動を系統的に制御することに成功した[58]。

LBL 法を用いた CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の作製手順模式図を図 4-2 に示す。初めに、石英基板を 120°C に加熱したピラニア溶液に 1 時間浸漬させ、基板表面のエッチング処理を

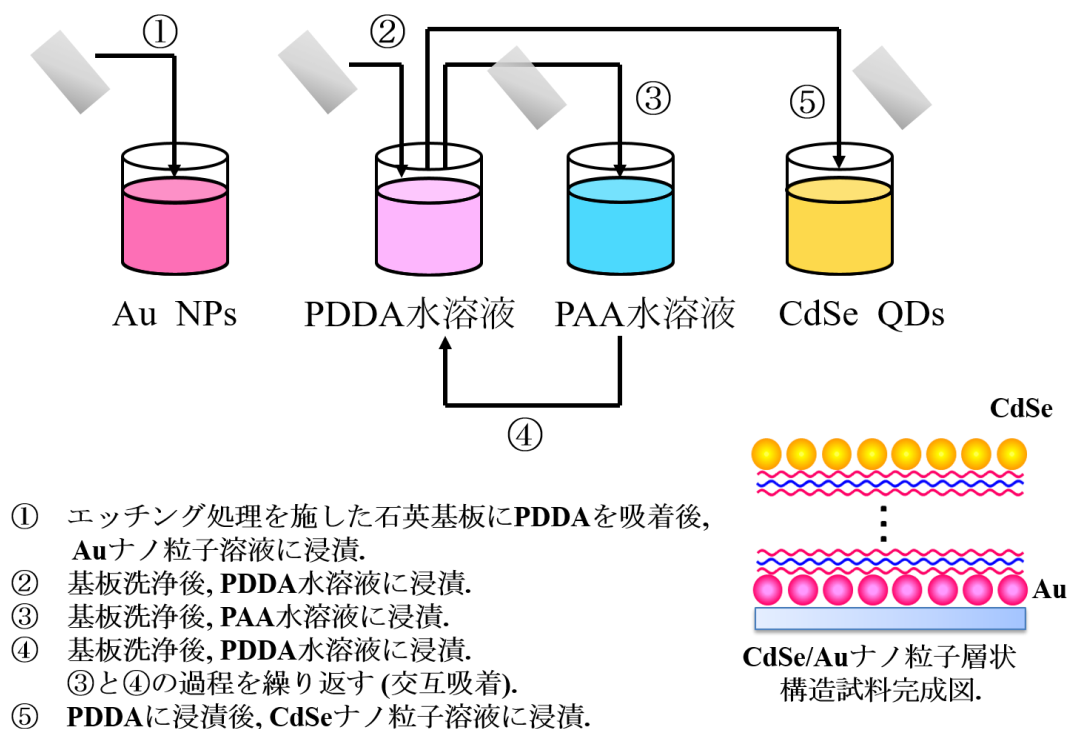


図 4-2 CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の作製手順。

行う。このエッチング処理過程で、石英基板表面は負に帯電する。次に、下地となるポリマー層を形成する。エッチング処理後に、石英基板を超純水で十分に洗浄した後、 pH を 7 に調整した PDDA 水溶液 (1 wt%) に浸漬させることにより、基板表面に PDDA を吸着させる。次に、石英基板を PDDA 水溶液から取り出し、余分な PDDA を除去するために超純水で十分に洗浄し、 pH を 7 に調整した PAA (1 wt%) 水溶液に浸漬させることにより、PDDA 上に PAA を吸着させる。この過程を繰り返すことで PDDA/PAA/PDDA/PAA/PDDA が石英基板上に吸着した試料構造を作製する。なお、PDDA および PAA 水溶液への浸漬時間は 5 分とした。次に Au ナノ粒子が分散する溶液に基板を浸漬することにより、Au ナノ粒子が吸着し、Au ナノ粒子層の形成が可能となる。なお、Au ナノ粒子溶液 (徳力化学社製、平均粒径 23 nm, 0.5 wt%) は 5.0×10^{-2} wt%, 1.0×10^{-2} wt%, 及び 1.3×10^{-3} wt% に調整したものを使用し、20 分間浸漬させた。その後、超純水で十分に基板の洗浄を行い、PDDA 水溶液への浸漬、超純水での洗浄、PAA 水溶液への浸漬、超純水で洗浄を行う。この過程により、Au ナノ粒子上に PDDA/PAA が 1 bilayer 成長する。上記の過程を n 回繰り返せば、 n -bilayer の PDDA/PAA 膜が成長する。最後に、PDDA を吸着させた後、洗浄を行い、CdSe ナノ粒子溶液に 20 分間浸漬することにより、CdSe ナノ粒子が吸着する。この作製方法を用いることにより、下地の Au ナノ粒子と最後に吸着させた CdSe ナノ粒子の間の距離を PDDA/PAA n -bilayer 層で制御できる。

光学測定としては吸収スペクトル、発光スペクトル、及び発光減衰プロファイル測定を行った。光学測定は 2-2 節及び 3-2 節で述べた通りの方法で行った。

4-3 CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性のナノ粒子層間距離依存性

本節では、Au ナノ粒子層形成のために 1.0×10^{-2} wt% に調整した Au ナノ粒子溶液を使用し、作製した CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料を対象として、発光特性のナノ粒子層間距離依存性について述べる。

図 4-3 にスペーサー層として、 $n=0, 1, 4$, 及び 8 のポリマー層を吸着させた試料の室温における発光スペクトルを示す。なお、参照試料として CdSe ナノ粒子のみを吸着させた試料の

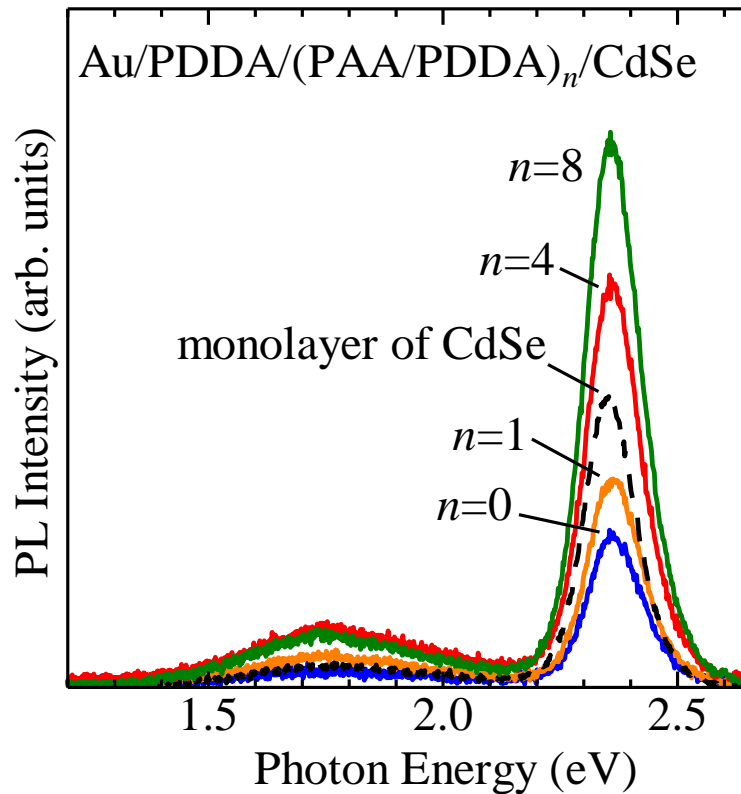


図 4-3 $n=0, 1, 4,$ 及び 8 のポリマー層を吸着させた CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料及び参照試料の室温における発光スペクトル.

発光スペクトルも示す. ポリマー層厚が薄い ($n=0$ 及び 1) 場合, 参照試料と比べ, 発光強度の減少が観測されることから, 発光消光効果が支配的であることを示唆している. ポリマー層厚が厚い ($n=4$ 及び 8) 場合, 参照試料と比べ, 発光強度の増大を観測されることから, 発光増強効果が支配的になっていることを示唆している. 図 4-4 の黒丸は, 参照試料に対する CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の発光強度比のポリマー層厚依存性を示している. ポリマー層厚 1.4 nm までは発光強度比が 1 より小さくなっており, 発光消光効果が支配的になっている. $1.4 \sim 11.3 \text{ nm}$ の間ではポリマー層厚が厚くなるにしたがって, 発光強度比が増加する振る舞いを観測した. このことから, 粒子層間距離を離すことで発光増強効果が支配的になっている. 11.3 nm よりもさらにポリマー層厚を厚くするにしたがって, 発光強度比は 1 に近づく振る舞いが観測されており, ナノ粒子層間距離が充分離れているため発光増強及び消光効果の両方が減少し, 参照試料の発光強度に近づいていることを示している. したがって, ナノ粒子層間距離を制御することで発光消光から増強までの系統的な変化の観測

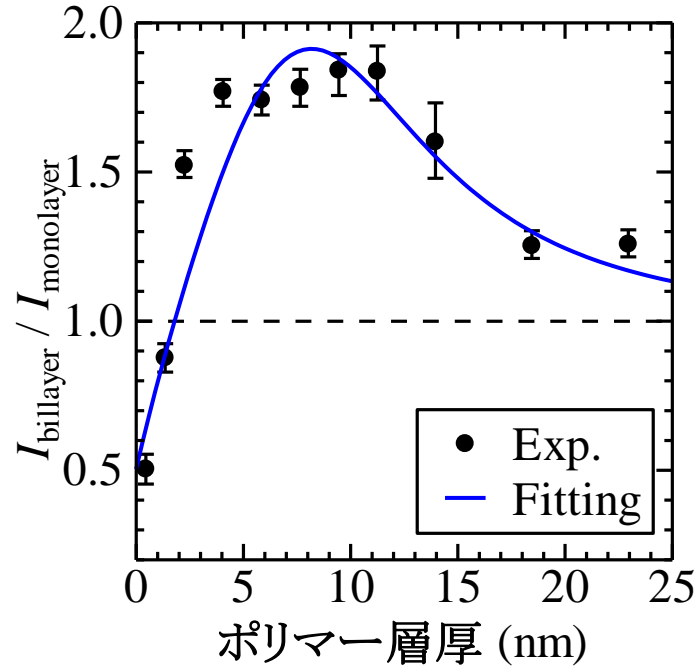


図 4-4 参照試料に対する CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の発光強度比のポリマー層厚依存性. 図中の実線は(4.9)式を用いたフィッティング結果.

に成功した. この結果に対して定量的な解析を試みた.

まず, 参照試料の発光強度 $I_{\text{monolayer}}$ 及び半導体ナノ粒子/金属ナノ粒子層状構造試料の発光強度 I_{bilayer} について議論する. 一般的に, 金属ナノ粒子との相互作用のない参照試料の発光強度 $I_{\text{monolayer}}$ 及び発光寿命 $\tau_{\text{monolayer}}$ は次式で表される[56].

$$I_{\text{monolayer}} = \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} I_{\text{abs}} \quad (4.2)$$

$$\tau_{\text{monolayer}} = \frac{1}{k_r + k_{\text{nr}}} \quad (4.3)$$

ここで, k_r 及び k_{nr} はそれぞれ輻射再結合レート及び無輻射再結合レートを, I_{abs} は吸収強度を示している. また, 半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間で相互作用がある場合, 一般的に, 発光増強因子として入射光に対する増強 P_E と輻射再結合レートに対する増強 P_{KE} が, 発光消光因子として半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動レート k_{ET} が存在していると言われており, 半導体ナノ粒子/金属ナノ粒子層状構造試料の発光強度 I_{bilayer} は次

式で表される[56].

$$I_{\text{bilayer}} = \frac{P_{\text{kE}}k_{\text{r}}}{P_{\text{kE}}k_{\text{r}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ET}}} P_{\text{E}}I_{\text{abs}} \quad (4.4)$$

$$\tau_{\text{bilayer}} = \frac{1}{P_{\text{kE}}k_{\text{r}} + k_{\text{nr}} + k_{\text{ET}}} \quad (4.5)$$

(4.3)式及び(4.5)式から輻射再結合レートに対する増強 P_{kE} が生じた場合, 観測される発光寿命は参照試料と比べ短くなると考えられる. また, 金属ナノ粒子へのエネルギー移動レート k_{ET} も P_{kE} 同様, 発光寿命を短くすると考えられる.

図 4-5 はポリマー層厚の異なる CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料及び参照試料の室温における発光減衰プロファイルを示している. 発光消光を観測した $n=0$ のポリマー層を吸着させた試料の発光減衰プロファイルは, 参照試料の発光減衰プロファイルと比べて短くなっている. これは発光消光因子として仮定した, 半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へエネルギー移動によって発光寿命が短くなったためと考えられる. 発光増強を観測した $n=8$ 及び

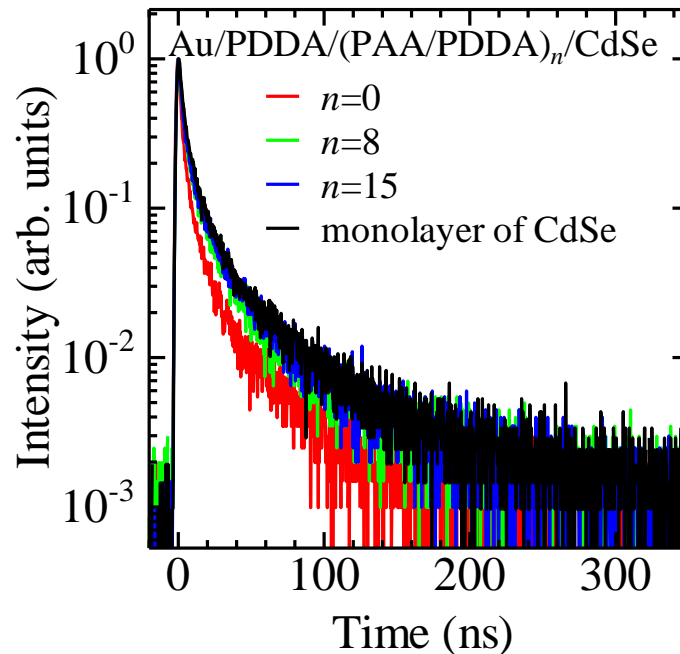


図 4-5 ポリマー層厚の異なる CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料及び参照試料の室温における発光減衰プロファイル.

15 のポリマー層を吸着させた試料の発光減衰プロファイルは、参照試料の発光減衰プロファイルと一致している。この結果はナノ粒子層間距離が充分離れていることから、エネルギー移動の効果が抑制されているためと考えられる。さらに発光増強が観測されているにもかかわらず参照試料の発光寿命と変わらないことから、輻射再結合レートに対する増強因子 P_{KE} は発光増強の主要因ではないと考えられる。そこで、今後、 $P_{KE}=1$ として解析を行う。したがって、参照試料との発光強度比 $I_{\text{bilayer}}/I_{\text{monolayer}}$ は(4.2)式及び(4.4)式より次式で与えられる。

$$\frac{I_{\text{bilayer}}}{I_{\text{monolayer}}} = P_E \frac{k_r + k_{nr}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} = P_E \cdot P_Q \quad (4.6)$$

ここで、 P_Q は半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動に起因した発光消光因子である。発光増強因子 P_E 及び発光消光因子 P_Q は、それぞれ金属ナノ粒子表面から半導体ナノ粒子の中心までのナノ粒子層間距離 d の n_1 乗及び n_2 乗に依存すると仮定すると、次式で表される。

$$P_E = 1 + a \times \frac{1}{d^{n_1}} \quad (4.7)$$

$$P_Q = \frac{1}{1 + b \times \frac{1}{d^{n_2}}} \quad (4.8)$$

ここで、 a と b はそれぞれ発光増強の係数と発光消光の係数を示している。したがって、発光強度比 $I_{\text{bilayer}}/I_{\text{monolayer}}$ は(4.6)式、(4.7)式、及び(4.8)式より次式で与えられる。

$$\frac{I_{\text{bilayer}}}{I_{\text{monolayer}}} = \left(1 + a \times \frac{1}{d^{n_1}}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 + b \times \frac{1}{d^{n_2}}}\right) \quad (4.9)$$

(4.9)式を用いたフィッティング結果が図 4-4 の実線である、フィッティング結果は実験結果と良い一致を示している。フィッティングから、発光増強因子に関しては $n_1=3.3$, $a=7050$, 発光消光因子に関しては $n_2=4.0$, $b=15980$ と求めた。この発光増強効果と発光消光効果のナノ粒子層間距離依存性を考察する。

まず、発光消光効果について議論する。発光消光は半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動に起因しており、双極子-双極子相互作用に基づく Förster 型エネルギー

移動によるものであると一般的に考えられている[33]. この Förster 型エネルギー移動レートは, 相互作用項を J とすると次式のように表わすことができる[60].

$$\gamma_{\text{ET}}^{3\text{D}} = \frac{2\pi}{\hbar} \times J^2 \int dE L(E) \cdot A(E) \quad (4.10)$$

ここで, 積分項は, エネルギー移動過程におけるエネルギー保存則を満たすための重なり積分の項であり, $L(E)$ はドナーの発光スペクトル, $A(E)$ はアクセプタの吸収スペクトルである. また, 双極子-双極子相互作用に基づく相互作用項 J は次式で与えられる[60].

$$J = \frac{\mu_{\text{D}}\mu_{\text{A}}\kappa}{L^3 n^2} \quad (4.11)$$

ここで, μ_{D} (μ_{A}) はドナー分子 (アクセプタ分子) の遷移双極子モーメントの大きさ, κ は双極子モーメントの配向因子であり, n は媒質の屈折率, L はドナー分子とアクセプタ分子間の距離を示している. したがって, 双極子-双極子相互作用に基づくエネルギー移動レートは, (4.10)式及び(4.11)式より, 次式のようにドナー-アクセプタ間距離 L の 6 乗に反比例する[60].

$$\gamma_{\text{ET}}^{3\text{D}} = \frac{2\pi}{\hbar} \times \frac{\mu_{\text{D}}^2 \mu_{\text{A}}^2 \kappa^2}{L^6 n^4} \int dE L(E) \cdot A(E) \quad (4.12)$$

本研究で作製した層状構造試料は, 図 4-6 (a) に示すように, ドナーとなる CdSe ナノ粒子とアクセプタとなる Au ナノ粒子が層状構造をとっている. ここで, ドナー層の 1 つのドナーナノ粒子に着目し, アクセプタ層のすべての Au ナノ粒子へのエネルギー移動を考慮する. ドナーとアクセプタ間の双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動を考慮すると, 観測されるエネルギー移動レートは次式のような面積分で与えられる[61].

$$\gamma_{\text{ET}}^{2\text{D}} = \sigma \int \gamma_{\text{ET}}^{3\text{D}} dS \quad (4.13)$$

ここで, σ はアクセプタ層のアクセプタナノ粒子の面内密度を表しており, dS は図 4-6 (b) に示すアクセプタ層の微小面積を示している. さらに, 図 4-6 (c) に示すように, アクセプタ層の微小面積 dS 及び定義したナノ粒子間距離 d は個々のナノ粒子間の距離 L を用いて次式のように変換することができる.

$$dS = \pi(\rho + d\rho)^2 - \pi\rho^2 \quad (4.14)$$

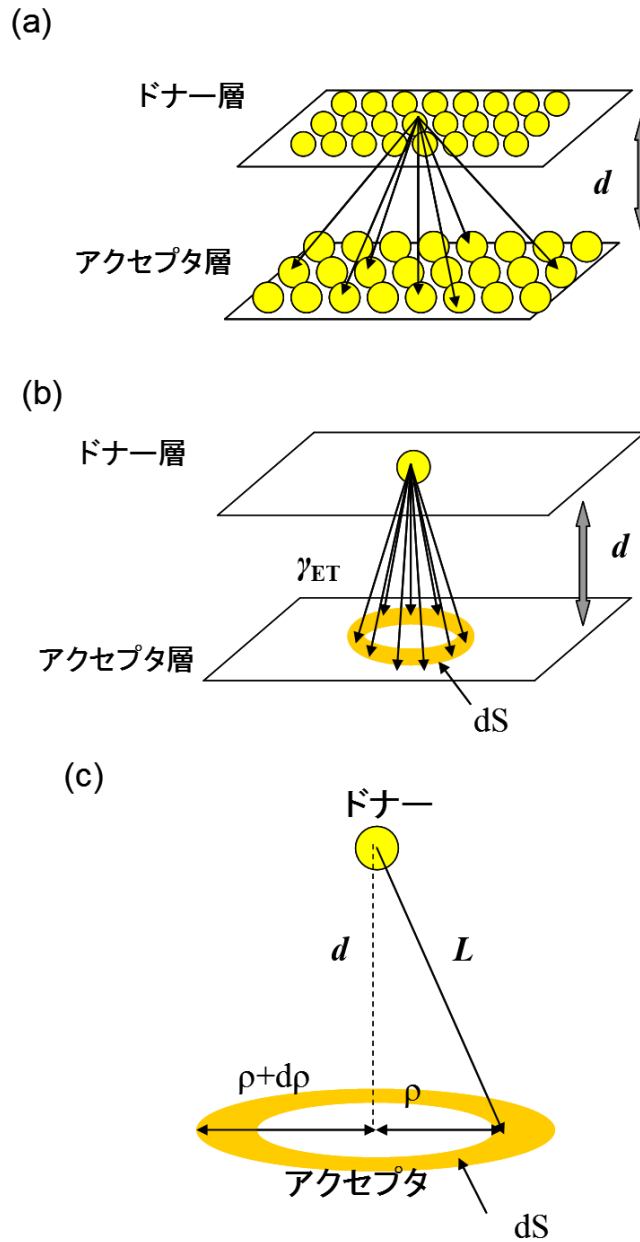


図 4-6 (a) 層状構造の概略図. 図中の矢印で示すように, ドナー層のドナーナノ粒子一つから, アクセプタ層のすべてのナノ粒子へのエネルギー移動を考慮する. (b) ドナーとなる CdSe ナノ粒子がアクセプタ層の微小面積 dS 中のアクセプタナノ粒子へのエネルギー移動を考慮. (c) 図中の L はドナーナノ粒子と dS 中のアクセプタナノ粒子間の距離, d は金属ナノ粒子表面から半導体ナノ粒子の中心までのナノ粒子層間距離. L , d , ρ を用いて(4.14)式及び(4.15)式のように表すことができる.

$$L^2 = d^2 + \rho^2 \quad (4.15)$$

したがって、(4.13)式で示された面積分は次のように変形できる。

$$\gamma_{\text{ET}}^{2\text{D}} \propto \sigma \int_0^\infty \frac{\rho}{(d^2 + \rho^2)^3} d\rho \quad (4.16)$$

最終的に(4.13)式に示す面積積分を実行すると、層構造の試料におけるエネルギー移動レートは次式で与えられる。

$$\gamma_{\text{ET}}^{2\text{D}} \propto \frac{\sigma}{d^4} \quad (4.17)$$

つまり層構造試料におけるエネルギー移動レートはナノ粒子層間距離の 4 乗に反比例する。したがって、半導体/金属ナノ粒子層構造試料における発光消光効果の距離依存性は半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動によって説明が可能である。

次に発光増強効果について考察する。発光増強効果はナノ粒子層間距離の 3.3 乗に依存しているが、現時点ではその起源については明らかでない。そこで、Bharadwaj らの単一の金属ナノ粒子による蛍光体の発光増強効果の解析を基に考察を行う[62]。単一金属ナノ粒子に発生した局在プラズモンによる発光増強因子 P_E は次式で与えられる。

$$P_E = \left[1 + a \left(\frac{R}{R+L} \right)^3 \right]^2 \quad (4.18)$$

ここで、 a は発光増強の係数を、 R は金属ナノ粒子の半径を表している。また、 L は金属ナノ粒子表面から蛍光体までの距離をあり、本研究では Au ナノ粒子から CdSe ナノ粒子までの距離に対応している。本研究で作製した層状構造では、半導体ナノ粒子 1 つに対して、複数の金属ナノ粒子から増強効果を受けるため、発光増強因子 P_E は個々の金属ナノ粒子からの増強効果の積で表すことが可能である。ここで発光増強因子に関して、図 4-7 に示すように、1 つの CdSe ナノ粒子に対して第 1 近接から第 4 近接までの Au ナノ粒子による発光増強を考慮すると、それぞれのナノ粒子間距離は、 d 、 $\sqrt{d^2 + (2R+c)^2}$ 、 $\sqrt{d^2 + 12(R+c/2)^2}$ 、 $\sqrt{d^2 + (4R+2c)^2}$ と表される。 c は Au ナノ粒子層における Au ナノ粒子表面間距離に対応する。また、第 1 近接の Au ナノ粒子の個数は 1 個、第 2 近接から第 4 近接はそれぞれ 6 個ずつ存在する。したがって、最終的な発光増強因子は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
P_E = & \left[1 + a \left(\frac{R}{R+L} \right)^3 \right]^2 \times \left[1 + a \left(\frac{R}{R + \sqrt{d^2 + (2R+c)^2}} \right)^3 \right]^{12} \\
& \times \left[1 + a \left(\frac{R}{R + \sqrt{d^2 + 12(R+c/2)^2}} \right)^3 \right]^{12} \times \left[1 + a \left(\frac{R}{R + \sqrt{d^2 + (4R+2c)^2}} \right)^3 \right]^{12} \quad (4.19)
\end{aligned}$$

図4-8の実線は(4.19)式で与えられる発光増強効果と、(4.8)式で与えられる半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動による発光消光効果の積を用いてフィッティングした結果である。このフィッティング結果と実験結果は良い一致を示し、本研究で観測した実験結果を定量的に説明できる。以上より、局在表面プラズモンによる発光増強と、CdSe ナノ粒子からAu ナノ粒子へのエネルギー移動による発光消光効果それぞれのナノ粒子層間距離依存性を明らかにした。

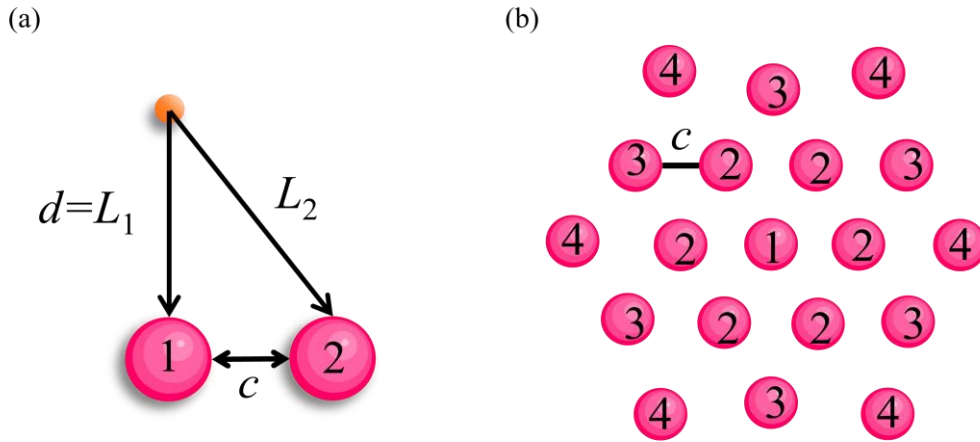


図4-7 (a) 図中の L_1 及び L_2 は半導体ナノ粒子と第1近接及び第2近接における金属ナノ粒子間距離を、 c は金属ナノ粒子層内における金属ナノ粒子間距離を示している。(b) 面内方向における金属ナノ粒子の配置図。

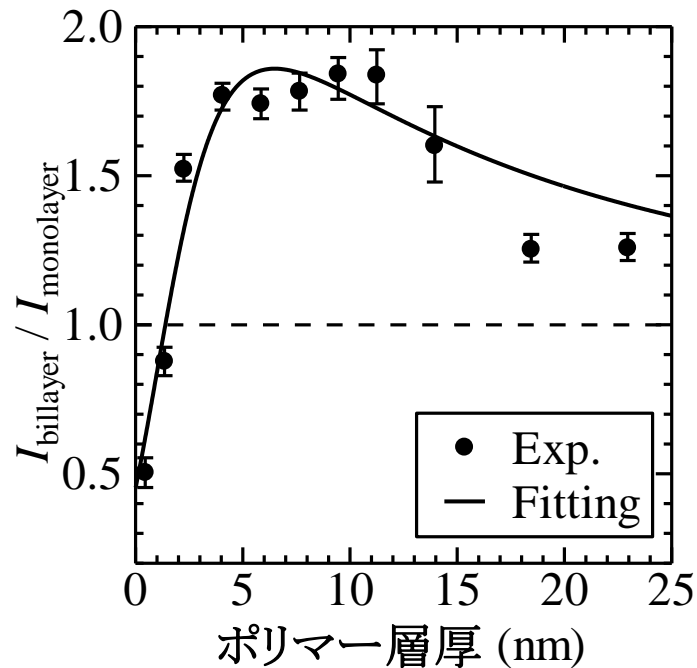


図 4-8 参照試料に対する CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の発光強度比のポリマー層厚依存性. 図中の実線は(4.8)式と(4.19)式の積を用いたフィッティング結果.

4-4 LBL 法による金属ナノ粒子の面内密度制御

前節においてナノ粒子層間距離を制御することによって、発光増強効果と発光消光効果それぞれが局在表面プラズモンによる電場増強効果と半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動に起因すること、及びそれぞれのナノ粒子層間距離依存性を定量的に明らかにした. しかし先行研究 [5] や [6] においても距離の制御は行われているが、発光増強や、発光消光を観測したという報告が混在している原因は明らかにはなっていない. そこでエネルギー移動において重要なパラメータとなる、金属ナノ粒子の面内密度に着目した.(4.17)式において示したように層状構造の場合、エネルギー移動は1つの半導体ナノ粒子からすべての金属ナノ粒子へと生じるため、エネルギー移動レートは金属ナノ粒子の面内密度 σ に比例する[61]. したがって、金属ナノ粒子の面内密度を制御することで、発光消光効果の制御が出来るのではないかと考えた. 本節では石英基板上の Au ナノ粒子の面内密度制御について述べ、時間領域差分 (Finite-difference-time-domain : FDTD) 法を用いて Au ナノ

粒子層内の面内密度の理論的推定を行った。

図4-9は層状構造試料作製に用いるAuナノ粒子溶液の濃度を 5.0×10^{-2} wt%, 1.0×10^{-2} wt%, 及び 1.3×10^{-3} wt%に調整した場合のAuナノ粒子単層構造試料の室温における吸収スペクトルを示している。Auナノ粒子溶液の濃度を濃くするのに伴い、光学密度が増大し、吸収ピークエネルギーが低エネルギーシフトする振舞いを観測した。金属ナノ粒子同士がnmオーダーで近接すると、プラズモンカップリングにより吸収ピークエネルギーが低エネルギーシフトすることが知られており[63-65], Auナノ粒子の面内密度が上昇したことによる光学密度の増大及び吸収ピークエネルギーの低エネルギーシフトを観測したと考えられる。また, 図4-10(a)~(d)に, Auナノ粒子吸着前の石英基板及び図4-9におけるAuナノ粒子単層構造試料のAFM像を示す。Auナノ粒子溶液の濃度を濃くするのに伴い, Auナノ粒子が吸着している様子がはっきりと確認された。Auナノ粒子単層構造試料の吸収スペクトル及びAFM像より, Auナノ粒子の面内密度の制御に成功したと結論付けた。

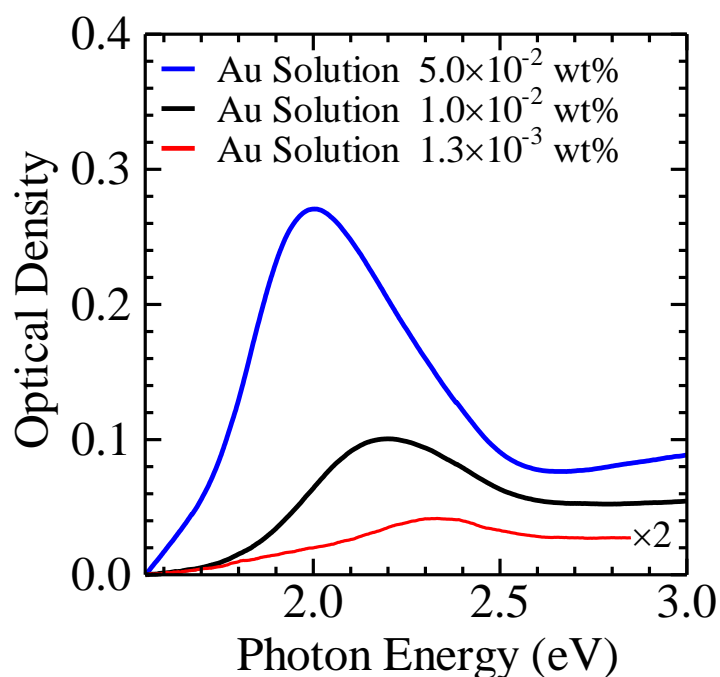


図4-9 Auナノ粒子溶液の濃度を 5.0×10^{-2} wt%, 1.0×10^{-2} wt%, 及び 1.3×10^{-3} wt%に調整した場合のAuナノ粒子単層構造試料の吸収スペクトル。

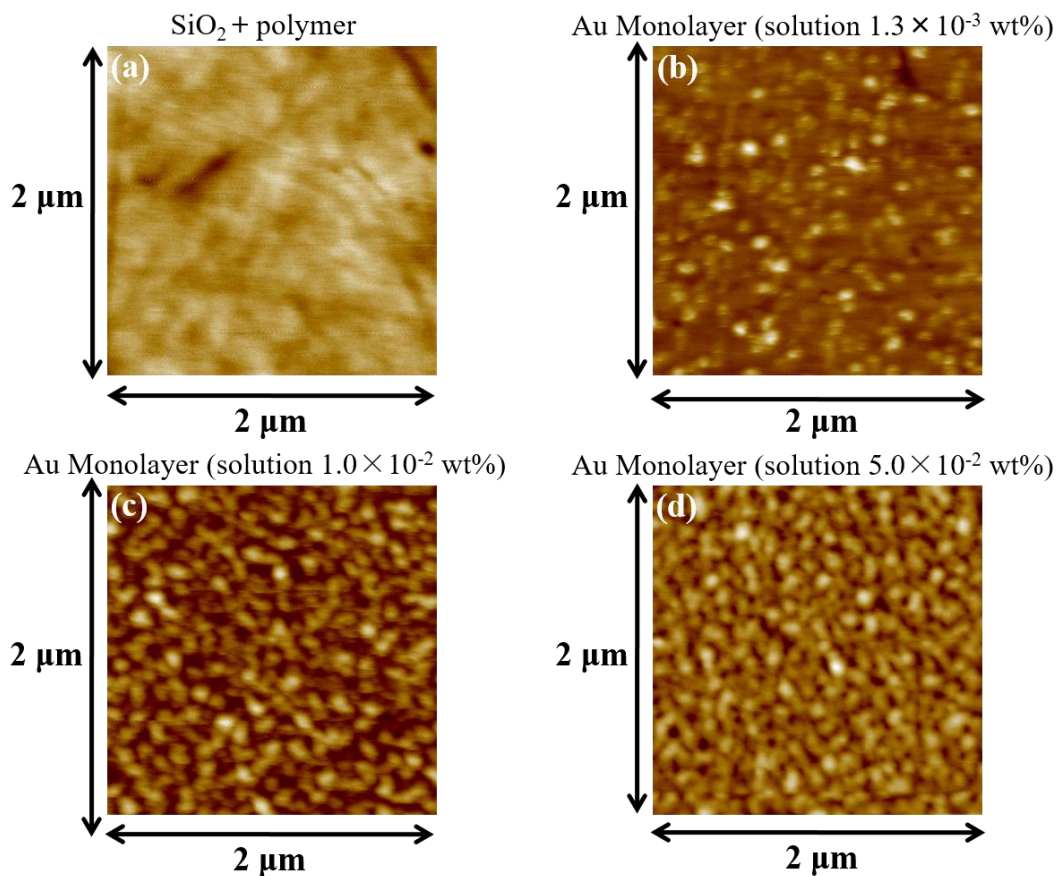


図 4-10 Au ナノ粒子吸着前の石英基板 ((a)) 及び Au ナノ粒子溶液の濃度を 5.0×10^{-2} wt% ((b)) , 1.0×10^{-2} wt% ((c)) , 及び 1.3×10^{-3} wt% ((d)) に調整した場合の Au ナノ粒子単層構造試料の AFM 像。

金属ナノ粒子の面内密度を同定するために、FDTD 法によるシミュレーションを行った。FDTD 法とは、電磁場解析の一手法でありマクスウェル方程式を差分化し、時間に対する電場強度を求める手法である。具体的なシミュレーション方法は、金属ナノ粒子層状構造試料を想定とした二次元系において金属ナノ粒子間距離が一定になるように配置し、電場強度の変化を計算した。

図 4-11 は、FDTD 法により計算した Au ナノ粒子の吸収ピークエネルギーの粒子間距離依存性である。Au ナノ粒子間距離が小さくなるにしたがい、低エネルギー側にシフトしており、前述のプラズモンカップリングによる効果をよく再現できている。この FDTD 法による計算結果を用いて Au ナノ粒子単層構造試料の吸収スペクトルのフィッティングを行った。フィッティングに際して、実際の Au ナノ粒子単層構造試料には Au ナノ粒子間距離に分布

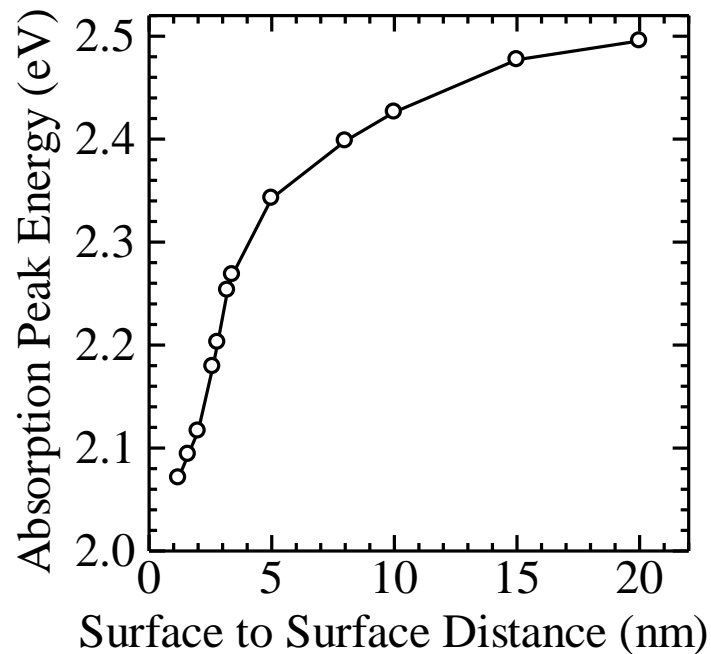


図 4-11 FDTD 法により計算した Au ナノ粒子の吸収ピークエネルギーの粒子間距離依存性.

があることが予想される. そのため, Au ナノ粒子間距離の分布を考慮してフィッティングを行った. なお, Au ナノ粒子間距離の分布は対数正規分布と仮定した. 図 4-12 は, 濃度 1.0×10^{-2} wt% の Au ナノ粒子溶液を用いて作製した Au ナノ粒子単層構造試料の吸収スペクトルと FDTD 法を用いたフィッティング結果である. フィッティング結果は実験結果を良く再現しており, フィッティングより平均粒子間距離が 3.3 nm, 標準偏差が 1.8 nm であることが判明した. したがって, Au ナノ粒子単層構造において, ナノ粒子間距離の分布を考慮した FDTD 法を用いることにより, 吸収スペクトルから Au ナノ粒子間距離を見積もる手法を確立した.

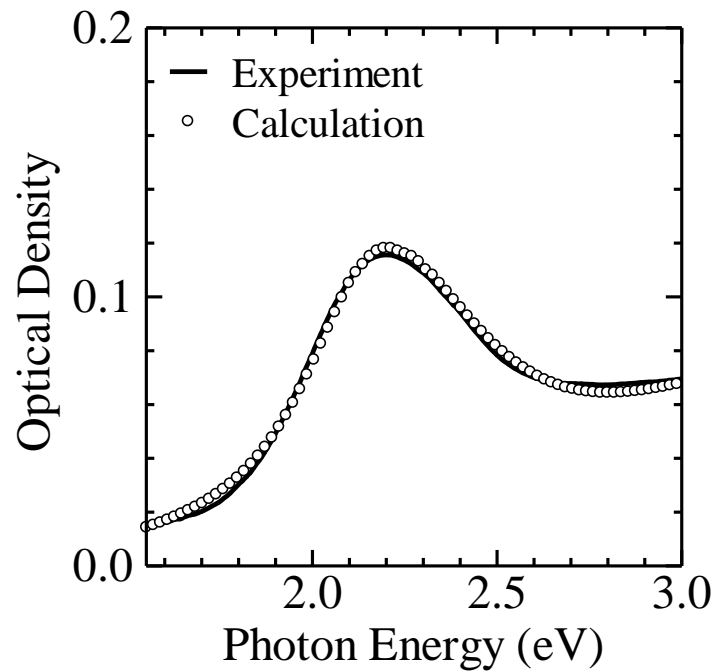


図 4-12 Au ナノ粒子溶液の濃度を 1.0×10^{-2} wt% に調整した場合の Au ナノ粒子単層構造試料の吸収スペクトルと FDTD 法を用いたフィッティング結果. フィッティングより平均粒子間距離が 3.3 nm, 標準偏差が 1.8 nm と求まった.

4-5 CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性の Au ナノ粒子密度依存性

濃度 5.0×10^{-2} wt%, 1.0×10^{-2} wt%, 及び 1.3×10^{-3} wt% の Au ナノ粒子溶液を用いて, ポリマー層厚を系統的に変化させた CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料を作製した. Au ナノ粒子面内密度の異なる 3 種類の CdSe/Au ナノ粒子層状構造における発光特性のナノ粒子層間距離依存性から, Au ナノ粒子面内密度の発光増強及び消光効果への寄与を調べた. 表 4-1 に FDTD 法より求めた Au ナノ粒子層における表面間距離 c 及び面内密度 σ を示す.

図 4-13 は, Au ナノ粒子層の面内密度の異なる CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料における, 参照試料との発光強度比をポリマー層厚に対してプロットした図である. 青丸で示した Au ナノ粒子層の面内密度 σ が 1.8×10^{11} cm^{-2} の試料では, すべてのポリマー層厚で発光強度比は

表 4-1 Au ナノ粒子積層構造試料の面内密度.

Au ナノ粒子溶液濃度 (wt%)	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.3×10^{-3}
Au ナノ粒子層内距離 c (nm)	1.0	3.3	5.0
面内密度 σ (10^{11} cm^{-2})	1.8	1.5	1.3

1 よりも小さくなり、発光消光のみを観測した。これは、CdSe ナノ粒子から Au ナノ粒子へのエネルギー移動によるものである。一方、赤丸で示した Au ナノ粒子の面内密度 σ が $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の試料では、ポリマー層厚が薄い場合でも発光強度比が 1 よりも大きくなり、すべてのポリマー層厚に対して発光増強を観測した。さらにポリマー層厚が増大すると、発光増強がより強くなっている。これはポリマー層厚が増大すると、エネルギー移動がより抑制されるためであると考えられる。これらの結果は、Au ナノ粒子の面内密度の違いによって、発光増強及び消光効果の大きさが変化していることを示している。これまでの半導体ナノ粒

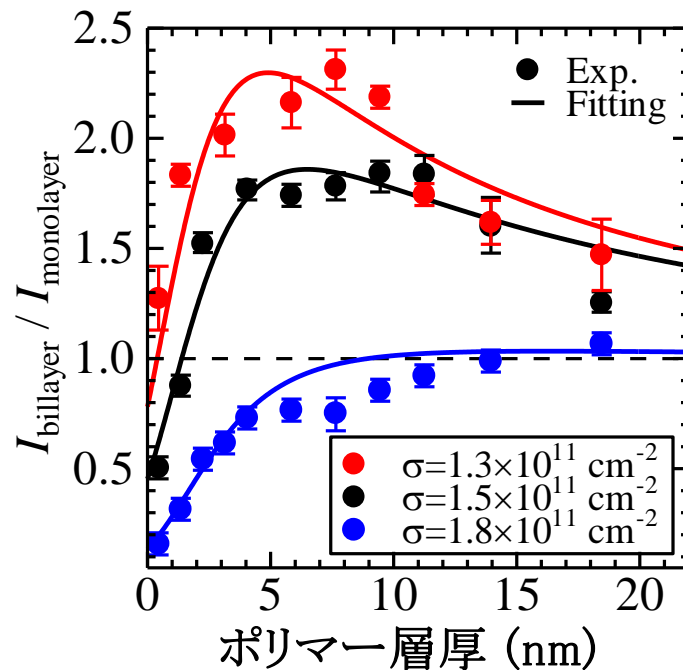


図 4-13 Au ナノ粒子層の面内密度の異なる CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料における、参照試料に対する CdSe/Au ナノ粒子層状構造試料の発光強度比のポリマー層厚依存性。図中の実線は(4.8)式と(4.19)式の積を用いたフィッティング結果。

子-金属ナノ粒子間相互作用に関する研究では、金属ナノ粒子のサイズや面内密度は固定して行われていた。しかし本研究において、Au ナノ粒子の面内密度を変化させることで、発光増強及び消光効果の大きさの違いを観測しており、この結果は半導体ナノ粒子-金属ナノ粒子間相互作用において金属ナノ粒子の面内密度制御が重要であることを示している。

次に定量的な解析を行う。図 4-13 の実線は(4.19)式で与えられる発光増強効果と、(4.8)式で与えられる半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動による発光消光効果の積を用いてフィッティングした結果であり、すべての条件で実験結果と良い一致を示している。このフィッティング結果から得られた各条件での発光増強の係数 a 及び発光消光の係数 b を表 4-2 に示す。ここで、発光消光の係数 b に着目すると面内密度 σ の減少に伴い減少する振る舞いを示している。図 4-14 は発光消光の係数 b の Au ナノ粒子面内密度 σ 依存性であり、発光消光の係数 b は面内密度 σ に比例する。これは(4.8)式において b/d^4 はエネルギー移動レートを示しており、(4.17)式より層状構造の場合、エネルギー移動レートはアクセプタナノ粒子である金属ナノ粒子の面内密度 σ に比例する。以上より発光消光効果の Au ナノ粒子の面内密度依存性は、CdSe ナノ粒子から Au ナノ粒子へのエネルギー移動によって説明が可能であり、発光増強を観測するためには、半導体ナノ粒子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動を抑制することが非常に重要であることを示唆している。また発光増強の係数 a は面内密度の低下に伴い増加する振る舞いを示しており、発光増強効果においても面内密度に依存している。この原因について考察する。局在表面プラズモンによって金属ナノ粒子内に生じる分極 P は(1.6)式及び(1.8)式より周波数によって大きさが変化し、プラズマ共鳴

表 4-2 Au ナノ粒子層の面内密度の異なる CdSe/Au ナノ粒子積層構造試料における発光増強及び消光の係数の値。

面内密度 $\sigma(10^{11} \text{ cm}^{-2})$	a	b
1.8	0.12	1100
1.5	1.0	960
1.3	1.7	800

周波数 ω_{sp} のとき発散する. したがって発光増強の係数 a は, 共鳴効果によって値が増大すると考えられる. ここで, 図 4-9 において, Au ナノ粒子の面内密度が低下するのに伴い, Au ナノ粒子層状構造の吸収ピークが CdSe ナノ粒子の吸収ピークである 2.45 eV に近づく振る舞いを観測している. これは面内密度の低下に伴い, 共鳴条件に近づいていることを意味しており, これにより発光増強の係数 a は増加したと考えられる.

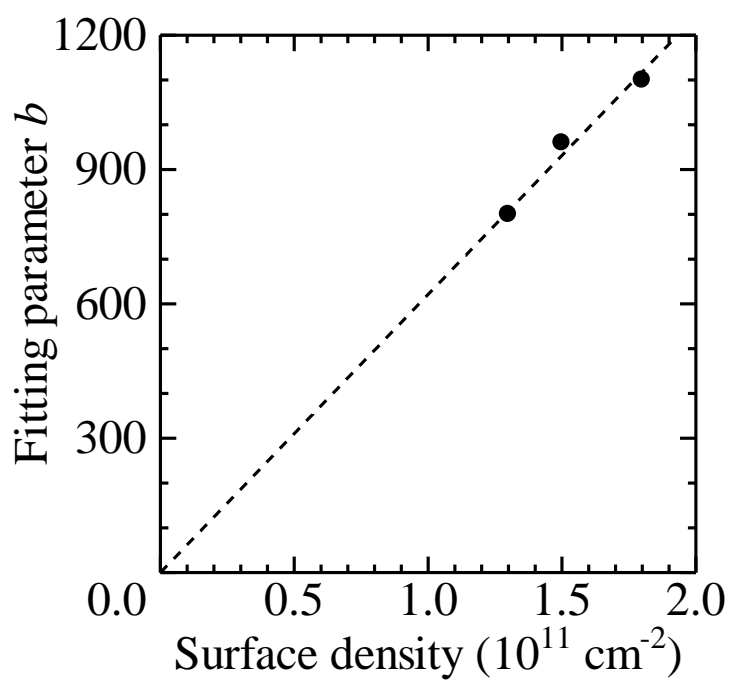


図 4-14 発光消光の係数 b の Au ナノ粒子面内密度 σ 依存性. 図中の波線は比例直線.

4-6 まとめ

LBL法により CdSe/Au ナノ粒子層状構造を作製し, CdSe ナノ粒子—Au ナノ粒子層間距離を 0.9 nm の精度で系統的に制御することにより, 発光消光から発光増強に至る系統的な変化を初めて観測した. さらに実験結果の定量的な解析により, 局在表面プラズモンによる発光増強と Au ナノ粒子へのエネルギー移動による発光消光のナノ粒子層間距離依存性を明らかにした.

また, CdSe/Au ナノ粒子層状構造における Au ナノ粒子密度を系統的に制御することにより, Au ナノ粒子の面内密度が大きい試料構造では発光消光のみを観測し, Au ナノ粒子の面内密度が小さい試料構造では発光増強のみを観測した. この結果から, CdSe ナノ粒子—Au ナノ粒子間相互作用において, 今まで注目されていなかった Au ナノ粒子の面内密度が重要なパラメータであることを明らかにした.

第5章 総括

本論文は、II-VI 族化合物半導体ナノ粒子のモデル物質である CdSe ナノ粒子を用いた層状構造の光学特性に関する一連の研究成果をまとめたものである。本研究で得られた研究成果を以下に総括する。

1. 自己組織化単分子膜を利用した CdSe ナノ粒子層状構造を作製し、室温での光学特性及び発光特性の温度依存性から層状構造におけるチオール基の影響について考察した。さらに、層状構造におけるナノ粒子の表面改質に取り組んだ。以下に、その成果を示す。
 - (1) CdSe ナノ粒子層状構造の吸収及び発光スペクトルが溶液試料の吸収及び発光スペクトルとほぼ一致していることから、CdSe ナノ粒子層状構造の形成を確認した。さらに CdSe ナノ粒子の積層数に対して層状構造の光学密度が線形に増加していることから、各層で均一に CdSe ナノ粒子が吸着できる利点があることを見出した。また、極低温での発光スペクトルを測定し、室温の光学特性では観測できなかった層状構造化による欠陥発光の増大を観測した。チオール基を含まないフィルム試料では極低温においてもバンド端発光が主発光バンドとして観測されていることから、この欠陥発光は CdSe ナノ粒子にチオール基が配位したことによる欠陥準位形成が原因であると結論付けた。
 - (2) 作製した CdSe ナノ粒子層状構造試料を $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液に浸漬することにより、発光特性が向上することを見出した。CdSe ナノ粒子表面が $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層により被覆され、この $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層の形成により、極低温だけでなく室温までのすべての温度において、バンド端発光が主発光バンドとして観測された。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ シェル層による発光特性の向上は、局在エネルギーの大きい束縛励起子準位の形成による欠陥準位への捕獲過程の抑制によるものである。さらに、シェル層形成の効果を確かめるために、コア/シェル型 CdSe/ZnS ナノ粒子の単層構造を作製し、発光特性の温度依存性を調べた。ZnS シェル層の存在により、積層構造形成過程でのチオール基による発光特性低下を

抑制できることを明らかにした。

2. CdSe ナノ粒子単層構造の表面改質前及び表面改質後の光学特性の温度依存性から層状構造の発光メカニズム及び表面改質メカニズムについて考察した。以下に、その成果を示す。

(1) CdSe ナノ粒子単層構造における発光ダイナミクスの温度依存性において温度上昇に伴い発光寿命が長くなる振る舞いを観測した。この振る舞いは、II-VI 族化合物半導体ナノ粒子に良く用いられる 3 準位モデルでは説明できない。この特異な振る舞いについて、光学的に許容な Bright 励起子準位、光学的に禁制な Dark 励起子準位、Dark 励起子準位の低エネルギー側に位置する束縛励起子準位、及び基底準位から構成される 4 準位モデルを用いて定量的に解析し、束縛励起子準位は CdSe ナノ粒子表面に結合したチオール基起因であると結論付けた。

(2) 表面改質後の CdSe ナノ粒子単層構造における発光ダイナミクスの温度依存性においても温度上昇に伴う発光寿命が長くなる振る舞いを観測したが、表面改質前と比較して発光寿命が長くなる振る舞いは抑制傾向であった。定量解析により、表面改質を施すことによりチオール基起因の束縛励起子準位よりも局在エネルギーを有する Cd(OH)₂ シェル層起因の束縛励起子準位が形成されていると結論付けた。

3. CdSe/Au ナノ粒子層状構造を作製し、発光特性の CdSe ナノ粒子-Au ナノ粒子層間距離依存性及び Au ナノ粒子面内密度依存性について考察した。以下に、その成果を示す。

(1) CdSe ナノ粒子-Au ナノ粒子層間距離を制御することで、発光の消光から増強に至る過程を系統的に観測した。さらに実験結果を定量的に解析することで局在表面プラズモンによる発光増強と、Au ナノ粒子へのエネルギー移動に起因した発光消光のナノ粒子層間距離依存性を明らかにした。

(2) 層状構造試料作製に用いる Au ナノ粒子溶液の濃度を変化させることで、石英基板上の Au ナノ粒子の面内密度の制御に成功した。さらに FDTD 法によるシミュレーション結果から、石英基板上の金属ナノ粒子の面内密度の定量化に成功した。次に、Au ナノ粒子の面内密度が異なる CdSe/Au ナノ粒子層状構造を用いて CdSe ナノ粒子-Au

ナノ粒子層間距離を系統的に変化させた場合の発光特性の金属ナノ粒子の面内密度依存性を調べた結果, Au ナノ粒子の面内密度が大きい試料構造では発光消光のみを観測し, Au ナノ粒子の面内密度が小さい試料構造では発光増強のみを観測した. この結果から, CdSe ナノ粒子-Au ナノ粒子間相互作用において, 今まで注目されていなかった Au ナノ粒子の面内密度が重要なパラメータであることを明らかにした. さらに, 実験結果に対して定量的な解析を行うことで, 発光増強及び発光消光効果それぞれの面内密度依存性を明らかにした.

以上, 本論文で得られた研究成果は, 半導体・金属ナノ粒子層状構造の光学特性を理解するうえで重要な知見を与えると同時に, 半導体ナノ粒子を用いた光機能性材料の研究及び開発に対して指針を与えるものであると考えられる.

謝辞

本研究の遂行に際し、日頃から熱心にご指導頂いた金大貴教授、中山正昭教授に深く感謝いたします。

また、本論文をまとめる上で有益なご助言を頂いた、重川直輝教授、白藤立教授に対し、感謝の意を表します。

貴重な助言や実験において多大なるご協力を頂いた、岡崎加奈子先輩 (現 住友ゴム株式会社)、川瀬稔貴先輩 (現 トヨタ自動車株式会社)、志村邦夫先輩 (現 関西ペイント株式会社)、高橋幸司君 (現 凸版印刷株式会社)、谷口太一君 (現 株式会社昌栄)、並びに同じ学窓にあった皆様に厚く御礼申し上げます。

特に、共に学び切磋琢磨した同期の亀田正信君 (現 コニカミノルタ株式会社)、高山博之君 (現 三菱電機株式会社)、鶴田修一君 (現 経済産業省) に、心より感謝いたします。

最後に、研究生生活を温かく支援し続けてくれた家族に心から感謝いたします。

参考文献

- [1] E. P. A. M. Bakkers , A. L. Roest , A. W. Marsman , L. W. Jenneskens , L. I. de Jong-van Steen-sel, J. J. Kelly, and D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7266 (2000).
- [2] E. Marx, D. S. Ginger, K. Walzer, K. Stokbro, and N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2**, 911 (2002).
- [3] N. Pradhan, D. M. Battaglia, Y. Liu, and X. Peng, *Nano Lett.* **7**, 312 (2007).
- [4] J. Aldana, Y. A. Wang, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8844 (2001).
- [5] V. K. Komarala, Y. P. Rakovich, A. L. Bradley, S. J. Byrne, Y. K. Gun'ko, N. Gaponik, and A. Eychmüller, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 253118 (2006).
- [6] G. Schneider and G. Decher, *Nano Lett.* **6**, 530 (2006).
- [7] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 1276 (1931).
- [8] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [9] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- [10] T. Itoh, Y. Iwabuchi, and T. Kiri-hara, *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, 531 (1988).
- [11] Y. Kayanuma and H. Momiji, *Phys. Rev. B* **41**, 10261 (1990).
- [12] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [13] G. S. Solomon, J. A. Trezza, A. F. Marshall, and J. S. Harris, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 952 (1996).
- [14] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. L. Rouvière, *Phys. Rev. B* **56**, R7069 (1997).

- [15] C. Wang, W. Ruan, N. Ji, W. Ji, S. Lv, C. Zhao, and B. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2886 (2010).
- [16] 大津 元一, 河田 聡, 堀 裕和 編: 『ナノ光工学ハンドブック』 (朝倉書店, 東京, 2002).
- [17] 大津 元一 編: 『光物性入門 –物質の性質を知ろう- 』 (朝倉書店, 東京, 2009).
- [18] A. I. Ekimov and A. A. Onushenko, *JETP Lett.* **40**, 1137 (1984).
- [19] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79**, 5566 (1983).
- [20] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [21] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16347 (1996).
- [22] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994).
- [23] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728 (1995).
- [24] W. Yu and X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2368 (2002).
- [25] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2793 (2003).
- [26] B. R. Fisher, H. J. Eisler, N. E. Scott, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 143 (2004).
- [27] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1858).
- [28] G. Mie, *Ann. der Physik* **25**, 377 (1908).
- [29] A. Otto, *Z. Phys.* **216**, 398 (1968).
- [30] E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturforsch.* **23a**, 2135 (1968).
- [31] M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).

- [32] M. K. Kwon, J. Y. Kim, B. H. Kim, I. K. Park, C. Y. Cho, C. C. Byeon, and S. J. Park, *Adv. Mater.* **20**, 1253 (2008).
- [33] A. Ueda, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133118 (2008).
- [34] H. Yokota, K. Okazaki, K. Shimura, M. Nakayama, and D. Kim, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5456 (2012).
- [35] H. Yokota, K. Shimura, M. Nakayama, and D. Kim, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2465 (2012).
- [36] D. Kim, H. Yokota, K. Shimura, and M. Nakayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 21051 (2013).
- [37] T. Watanabe, H. Yokota, M. Nakayama, and D. Kim, *J. Phys.: Conference Series* **619**, 012024 (2015).
- [38] D. Kim, H. Yokota, T. Taniguchi, and M. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **114**, 154307 (2013).
- [39] H. Yokota, T. Taniguchi, T. Watanabe, and D. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27077 (2015).
- [40] V. I. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties* (Marcel. Dekker, Inc., New York, 2004).
- [41] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- [42] A. J. Nozik, *Physica E* **14**, 115 (2002).
- [43] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, and A. P. Alivisatos, *Science* **310**, 462 (2005).
- [44] X. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanish, and A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000).
- [45] J. J. Li, A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12567 (2003).

- [46] J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. **102**, 92 (1980).
- [47] L. Spanhel, M. Hasse, H. Weller, and A. Henglein, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5649 (1987).
- [48] D. Kim, T. Mishima, K. Tomihira, and M. Nakayama, J. Phys. Chem. C **112**, 10668 (2008).
- [49] C. de Mello Donega, M. Bode, and A. Meijerink, Phys. Rev. B **74**, 085320 (2006).
- [50] Y. P. Varshni, Physica **34**, 149 (1967).
- [51] W. Gebhardt, G. Schötz, R. Bhargava, *Properties of Wide Bandgap II-VI Semiconductors (EMIS Datareviews Series No. 17)*, (INSPEC, London, 1997).
- [52] L. Pavesi and M. Ceschini, Phys. Rev. B **48**, 17625 (1993).
- [53] F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys. **119**, 352 (1863).
- [54] D. Kim, K. Okazaki, and M. Nakayama, Phys. Rev. B **80**, 045322 (2009).
- [55] J. R. Lakowicz, Anal. Biochem. **298**, 1 (2001).
- [56] A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik, and R. R. Naik, Nano Lett. **6**, 984 (2006).
- [57] C. W. Chen, C. H. Wang, C. W. Wei, and Y. F. Chan, Appl. Phys. Lett. **94**, 071906 (2009).
- [58] D. Kim, S. Okahara, and M. Nakayama, Phys. Rev. B **78**, 153301 (2008).
- [59] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, Macromolecules. **33**, 4213 (2000).
- [60] S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. **89**, 186802 (2002).
- [61] H. Kuhn, D. Möbius, H. Bücher, Physical Methods of Chemistry, A. Weissberger, B. W. Rossiter Eds., Vol. 1, Part 3 B, p. 577, (Wiley-Interscience, New York, 1972).
- [62] P. Bharadwaj and L. Novotny, Optics Express **15**, 21 (2007).

[63] C. Lu, H. Mohwald, and A. Fery, *J. Phys. Chem. C* **111**, 10082 (2007).

[64] M. K. Kinnan and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. C* **114**, 7496 (2010).

[65] M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1471 (2001).