

## 論文内容の要旨

博士論文題目：金属/半導体ナノ構造物質における発光とラマン散乱

氏名：川合 正記

金属のナノ構造物質は、局在型表面プラズモンにより誘起される局所的な電磁場増大により、近接した物質の発光やラマン散乱などの光学特性を大きく変化させる。また、半導体ナノ構造物質は、量子サイズ効果により、サイズを変えるだけで発光波長が変えられる材料として注目されている。これら金属と半導体のナノ構造物質を近接させることで、半導体ナノ構造の光学特性を大きく変化させ、高効率な発光材料や高感度なラマン散乱信号検出などの開発に寄与すると期待される。本論文では、金属/半導体ナノ構造物質における発光とラマン散乱の同時測定を行い、局在型表面プラズモンと半導体ナノ構造の相互作用について解明することを目的としている。試料として Au/CdSe 複合ナノ粒子単層膜、Au/Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/CdSe ナノ粒子多層膜及び Au/CdS コアシェル型ナノ粒子の 3 種について研究した。

Au/CdSe 複合ナノ粒子単層膜は、Langmuir-Blodgett (LB) 法により高密度充填膜を作製し、発光とラマン散乱の Au ナノ粒子と CdSe ナノ粒子の混合比依存性を調べた。その結果、Au ナノ粒子の増加とともに、CdSe ナノ粒子の発光強度は劇的に減少し、ラマン散乱強度は僅かに増強した。このことから、CdSe ナノ粒子から Au ナノ粒子へのエネルギー移動と Au ナノ粒子の電磁場増強の両方の効果があることがわかった。また、時間分解発光測定より、CdSe ナノ粒子から最近接及び第二近接に存在する Au ナノ粒子へのエネルギー移動があることが示された。試料を六方最密充填したナノ粒子膜と仮定し、最近接の Au ナノ粒子による電磁場増強と最近接及び第二近接の Au ナノ粒子へのエネルギー移動があるとしてモデル計算を行い、実験結果をほぼ再現することができた。

次に、Au/PMMA/CdSe ナノ粒子多層膜を用いて発光とラマン散乱の Au と CdSe ナノ粒子の距離 ( $L$ ) 依存性を調べた。発光強度は、 $L > 30$  nm で増大し、 $L < 30$  nm で減少したのに対し、ラマン散乱強度は増大のみが観測された。これらの結果からも、電磁場増強効果とエネルギー移動効果の両者があることが示された。また、発光寿命は、 $L$  が小さくなるに従い単調に短くなり、電磁場増強効果及びエネルギー移動効果の両者により発光寿命が短くなることがわかった。入射場増強及び放射場増強の 2 種の電磁場増強効果とエネルギー移動効果を考慮したモデルを立て、発光強度と発光寿命の  $L$  依存性を同時フィッティングし、実験結果をほぼ再現することができた。

さらに、コアに Au、シェルに CdS を配した Au/CdS コアシェル型ナノ粒子の光学特性について研究した。本試料では発光は観測されず、シェルの CdS からコアの Au へ高効率でエネルギー移動していると考えた。一方のラマン散乱は、CdS ナノ粒子のラマン散乱強度と比較し、増強している可能性が示された。

以上の成果から、半導体ナノ構造物質の発光特性には、局在型表面プラズモンに起因する電磁場増強効果とエネルギー移動効果の両者が競合していることを明らかにし、半導体ナノ粒子の高効率発光材料の設計や高感度ラマン散乱信号の検出に有益な知見を得た。

## (論文審査結果の要旨)

本論文は、金属/半導体ナノ構造物質における発光とラマン散乱を測定することにより、局在型表面プラズモンと半導体ナノ構造物質との相互作用について研究したものである。試料として Au/CdSe 複合ナノ粒子単層膜、Au/Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/CdSe ナノ粒子多層膜及び Au/CdS コアシェル型ナノ粒子の 3 種類を対象としている。金属ナノ構造物質に近接させた半導体ナノ構造物質の発光強度は、増大と減少の両方の報告があり、それぞれ局在型表面プラズモンによる電磁場増強とエネルギー移動による効果として議論されてきたが、系統的な実験による両方の効果を議論した例は非常に少ない。本研究は、上述の 3 種類の試料を用いて発光とラマン散乱の系統的な実験を行い、両者の効果の寄与について議論している。

## (1) Au/CdSe 複合ナノ粒子単層膜の発光とラマン散乱

Langmuir-Blodgett (LB) 法により作製した Au/CdSe 複合ナノ粒子単層膜を用いて、発光とラマン散乱の Au ナノ粒子と CdSe ナノ粒子の混合比依存性を調べた。Au ナノ粒子の増加とともに、CdSe ナノ粒子の発光強度は劇的に減少したのに対し、ラマン散乱強度は僅かに増強した。さらに、発光寿命には二成分あることが示された。試料を六方最密充填したナノ粒子膜と仮定し、最近接の Au ナノ粒子による電磁場増強と最近接及び第二近接の Au ナノ粒子へのエネルギー移動があるとしたモデル計算を行い、発光とラマン散乱強度のナノ粒子混合比依存性を説明した。

## (2) Au/PMMA/CdSe ナノ粒子多層膜の発光とラマン散乱

Au/PMMA/CdSe ナノ粒子多層膜を用いて、発光とラマン散乱の Au と CdSe ナノ粒子の距離 (L) 依存性を調べた。発光強度は、 $L > 30$  nm で増大し、 $L < 30$  nm で減少したのに対し、ラマン散乱強度は増大のみを観測した。これらの結果からも、電磁場増強とエネルギー移動の両方の効果があることが示された。また、発光寿命は、L の減少とともに単調に短くなり、電磁場増強及びエネルギー移動の両方の効果が共に発光寿命を短くすることを明らかにした。二次元の金属ナノ粒子膜による入射場増強及び放射場増強の 2 種の電磁場増強効果とエネルギー移動効果を考慮したモデル式により、発光強度と発光寿命の L 依存性を説明できることを示した。

## (3) Au/CdS コアシェル型ナノ粒子の発光とラマン散乱

コアに Au、シェルに CdS を配した Au/CdS コアシェル型ナノ粒子の発光とラマン散乱について調べた。本試料では発光は観測されず、シェルの CdS からコアの Au への高効率なエネルギー移動が示唆された。一方、ラマン散乱は、CdS ナノ粒子のラマン散乱強度との比較から、増強している可能性が示された。

以上のように本論文では、局在型表面プラズモンが半導体ナノ構造物質の光学特性におよぼす影響について系統的な研究を行い、電磁場増強効果とエネルギー移動の両方の効果を考慮することで実験結果を説明できることを示しており、学術的に意義がある。さらに、本研究は、半導体ナノ粒子を利用した高効率発光材料の開発や高感度ラマン散乱検出に有益な知見を得ている。よって、審査委員一同は、本論文は博士 (理学) 論文として価値あるものと認めた。