

# プラズモン効果による量子ドット発光・吸収効率向上 の基礎検討

## [1] 組織

代表者：勝山 俊夫

(福井大学大学院工学研究科)

対応者：小野 篤史

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

杉本 喜正 (物質・材料研究機構)

池田 直樹 (物質・材料研究機構)

田中 一郎 (和歌山大学システム工学部)

尾崎 信彦 (和歌山大学システム工学部)

北村 繁宏 (福井大学大学院工学研究科)

## [2] 研究経過

近年、金属との界面に置かれた量子ドットについて、フォトルミネッセンス (PL) の増強や自然放出レートの増大 (PL 寿命の減少) といった現象が報告され、高輝度 LED デバイス、あるいは高速光スイッチへ応用可能であることが指摘されている。これは励起光や量子ドットからの自然放出光が、金属表面の自由電子の集団振動と結合した、表面プラズモンポラリトン (SPP) 共鳴に起因する。一方で、金属界面と接した量子ドットの発光は、このような SPP 共鳴に由来する PL 増強効果の他、金属との間で発生する双極子間相互作用によって、クエンチング (消光) することが知られている。

本研究では、Au 二次元ナノ周期構造 (ナノアレイ) の上に塗布された CdSe/ZnS コア・シェル型コロイダル量子ドット薄膜からのフォトルミネッセンス (PL) の時間分解測定をおこない、金属ナノ構造と量子ドット間の相互作用を明らかにすることを目的とした。

本研究は、静岡大学電子工学研究所での Au ナノ構造のシミュレーションによる特性解析、物質・材料研究機構での Au ナノ構造試料作製、和歌山大学でのコロイダル量子ドットの塗布プロセス実施、および福井大学での光学測定の共同研究によって実施した。また、主に静岡大学電子工学研究所にて打合せを行い、得られた実験結果に基づく特性の解釈等の議論を行った。

## [3] 成果

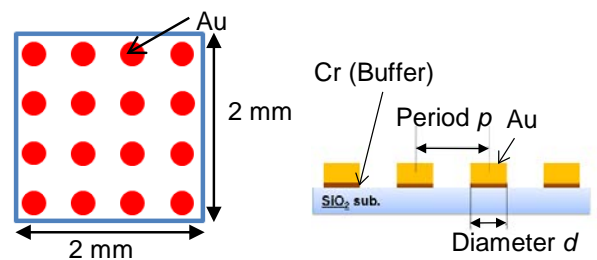
(3-1) 研究成果

① Au 二次元ナノアレイの最適化とアレイ上の量子ドットからなる試料の作製

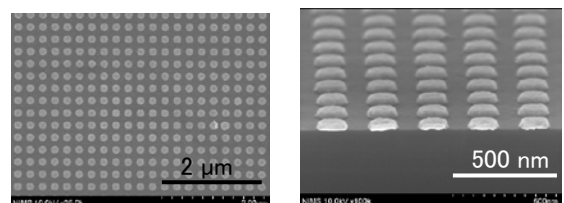
実験に用いた Au ナノアレイは、Fig. 1 に示すような金の円柱を正方格子状に配列した構造とした。3次元 FDTD (Finite-difference time-domain) 法によるシミュレーションにより、量子ドットの発光波長 (655 nm) 付近に共鳴ピークをもつ構造として、円柱の直径 ( $d$ ) が 100 nm、周期 ( $p$ ) が 120 nm の構造を予測し、この構造を中心に、 $d$  と  $p$  の比率を固定した4種類のナノアレイを用意することにした。

このAuナノアレイは、SiO<sub>2</sub>基板上にUVナノインプリントプロセスを用いて作製した。このプロセスを用いることにより、サイズが2 mm<sup>2</sup>と大面積のパターンが、Fig. 2 に示すように非常に高い精度で形成されていることが分かる。

一方、CdSe/ZnS コア・シェル型コロイダル量子ドット (平均粒径：約 7.8 nm) は、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 等に混合させることで濃度を調整し、Au ナノアレイ構造上にスピンコートして、測定用試料とした。



(a) 平面図 (b) 断面図  
Fig. 1. Auナノアレイ構造



(a) 俯瞰像 (b) 直上からの観察像  
Fig. 2. AuナノアレイのSEM像

## ② 光学測定結果と考察

光学測定は、波長 532 nm で、パルス幅 6.3 ps、平均パワー密度 17 W/cm<sup>2</sup> のモードロックレーザを光源に用い、室温での発光の時間依存性をストリークカメラで測定した。

Fig. 3 は、4 種類の Au ナノアレイ上のドット試料と、比較用の Au 平坦膜上のドット試料からの PL スペクトルを示す。Au 平坦膜上のドットからの PL 強度は非常に小さいのに対し、ナノアレイサンプルの PL 強度は、周期に対してほとんど依存しないことが分かる。また、Au の無い SiO<sub>2</sub> 基板上サンプルの PL と比較すると、その強度が約 1/3 と小さくなっている。

Fig. 4 は、(a) SiO<sub>2</sub> 基板上のドットと (b) Au ナノアレイ上のドットからの PL 強度 ( $I$ ) の時間 ( $t$ ) 依存性の測定結果である。図中、赤色の線は単一指数関数減衰曲線モデル ( $I \propto \exp(-t/\tau)$ ) を用いてフィッティングした結果である。SiO<sub>2</sub> 基板サンプルの測定結果から、ドット自体の PL 寿命の時定数 ( $\tau$ ) は 20 ns 程度であるのに対し、ナノアレイサンプルでの測定結果は、非常に速い緩和が見られ、時定数は 1 ns 未満となった。このように、ナノアレイの場合、PL 強度および PL 寿命が、SiO<sub>2</sub> 基板上試料に比べて小さくなったのは、量子ドットと Au が接することによるクエンチング効果であると考えられる。

Fig. 5 は、励起直後の発光初期の PL ピークの強度と Au ナノアレイ周期との関係を示したものである。PL ピークの強度は、Au ナノアレイ周期依存性を示し、周期が 200 および 320 nm のとき、SiO<sub>2</sub> 基板サンプルのピークよりも大きくなっていることが分かる。これは、アレイ周期が 200 nm の場合、励起レーザ光が SPP を励起すること、またアレイ周期が 320 nm の場合は、ドットからの発光が SPP を励起することにより、PL ピークが増大していると考えられ、SPP による PL 増強が部分的ではあるが実際に生じていることを明らかにした。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本研究では、新しい光デバイスの創生に向け、Au ナノアレイと量子ドットの間で発生する相互作用に注目し、PL 測定によりそのメカニズムを解明することを試みた。その結果、SPP 共鳴効果が双極子間相互作用と競合し、発光直後には PL 強度が増強されることを明らかにした。今後は、ナノ周期構造の最適化と、量子ドットと金属との距離の最適化により、定常状態での PL 増強効果を最大限引き出すステージに進みたい。このためには、各分野の研究者が連携した本プロジェクトを、更に大きなプロジェクトに発展させ、研究開発の加速を図りたい。

## [4] 成果資料

本プロジェクトは、本年度が初年度であり、まだ公表された論文は無い。

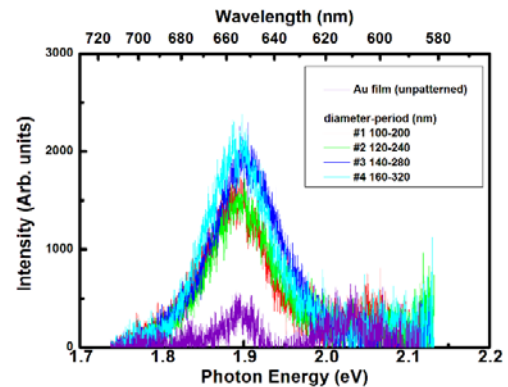
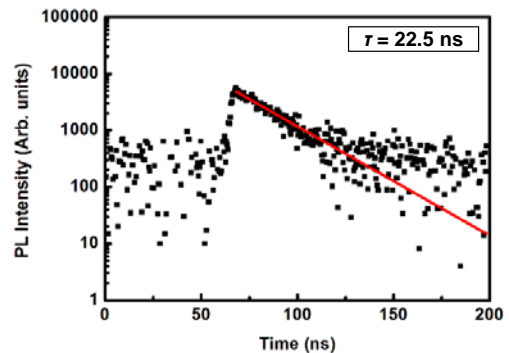
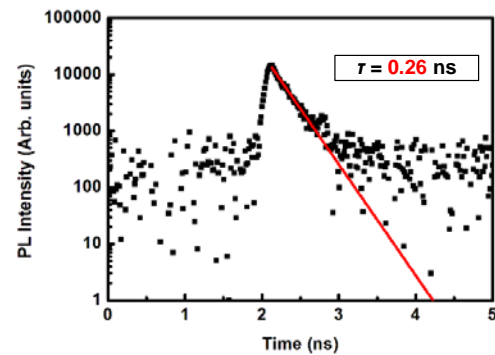


Fig. 3. Au ナノアレイ上の CdSe/ZnS ドットからの PL



(a) SiO<sub>2</sub> 基板上の CdSe/ZnS ドット



(b) Au ナノアレイ上の CdSe/ZnS ドット

Fig. 4. CdSe/ZnS ドットからの PL の時間依存性

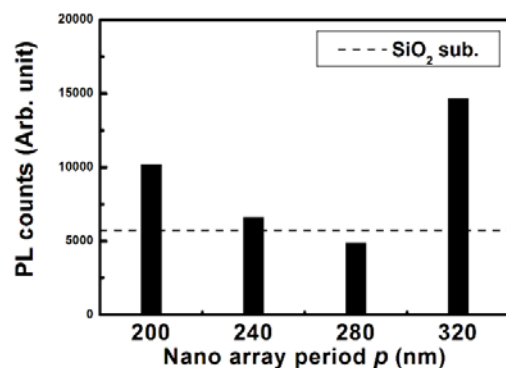


Fig. 5. 発光減衰初期の PL ピーク強度の比較

出張報告（特別教育研究経費を使用した場合について、全員分記載して下さい。）

氏 名：勝山俊夫

所 属：福井大学大学院工学研究科

期 間：2015年3月2日

用務先：静岡大学電子工学研究所

用務内容：本プロジェクトの研究結果についての討論とまとめ、および今後の方針についての議論を行った。

主たる対応者：小野篤史准教授