Au 粒子のプラズモン増強電場による ZnS-AgInS2 固溶体ナノ粒子の発光増強

(名大院工¹、阪大院工²)〇岩本侑大¹・髙橋拓也¹・亀山達矢¹・ 桑畑 進²・鳥本 司¹

【緒言】 金属ナノ粒子は、特定の波長の光照射を行うと、粒子表面に局在表面プラズモンが励起され、粒子近傍に入射光よりもはるかに強い電場を形成する。この増強電場内で半導体ナノ粒子の光励起確率が上昇し、その光化学特性が変化することが知られている。本研究では Au/SiO2 コア/シェル粒子と半導体粒子である(AgIn)_xZn_{2(1-x}S2 固溶体(ZAIS)ナノ粒子とを基板上に密に積層させた Au/SiO₂-ZAIS 複合膜を作製した。さらに、Au/SiO₂粒子の SiO₂ シェル厚を変化させることで Au-ZAIS 粒子間距離を制御し、ZAIS ナノ粒子の発光強度に及ぼす影響を評価した。

【実験】 前駆体である(AgIn)_xZn_{2(1-x})(S₂CNEt₂)錯体を、オレイルア ミン中、180℃で熱分解させることで ZAIS 粒子を作製し¹⁾、さらに 3-メルカプトエタンスルホン酸で化学修飾することで粒子を水に 溶解させた。一方、Au ナノ粒子はクエン酸還元法によって作製し、 その表面をゾル・ゲル法を用いて SiO₂ 薄膜で被覆することにより Au/SiO₂粒子を作製した。この時、SiO₂前駆体の添加量によって SiO₂ シェル厚を制御した。Fig.1 に用いた ZAIS ナノ粒子(組成 x=1.0、 0.9、0.4) と Au/SiO₂ 粒子の吸収スペクトルを示す。ZAIS 粒子と Au/SiO₂ 粒子は負に帯電しているため、バインダーとして正に帯電 したポリジアリルジメチルアンモニウム(PDDA)を用いて交互吸着 法によって石英基板上に積層して、Au/SiO₂-ZAIS 複合膜を作製した。

【結果・考察】 得られた Au/SiO₂ -ZAIS 膜は、励起光照射によっ て ZAIS ナノ粒子に由来する強い発光(PL ピーク波長:約 680 nm) を示したが、その強度は用いる Au/SiO₂粒子の SiO₂シェル膜厚によ って大きく変化した。ZAIS ナノ粒子(x=0.9)のみからなる薄膜の PL 発光強度に対する Au/SiO₂ -ZAIS 膜の発光強度の比を、増強率

($f_{enhance}$) として求めた。Fig.2 に示すように、SiO₂シェルが薄い場合には、光励起された ZAIS ナノ粒子から Au 粒子へエネルギー移動が効率よく起こり、ZAIS ナノ粒子の発光が消光される。一方、SiO₂ シェルが厚くなるとエネルギー移動による消光が抑制されて、Au 粒子の光電場増強場による ZAIS ナノ粒子の励起確率が顕著に







増大し、複合膜の発光が増強した。しかし、SiO₂シェル膜厚が18 nm 以上に増加すると、逆に発 光強度が小さくなっていった。これは、粒子間距離の増加に伴って、ZAIS ナノ粒子が感じること のできる光増強電場の強度が徐々に小さくなったためだと考えられる。固溶体組成の異なる ZAIS ナノ粒子を用いても同様な増減傾向が見られ、いずれも SiO₂シェル膜厚が約 20 nm 付近で最大の 発光増強を示した。また、固溶体組成が1に近づくほど発光増強率の最大値が大きくなった。こ のことは、効果的な発光増強のためには、Au のプラズモンピークと ZAIS ナノ粒子の吸収スペク トルの重なりが重要であることを示唆する。

【参考文献】[1] T. Torimoto, et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12388.

[2] T. Takahashi, et al. J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 2511-2520.

Plasmon-induced Photoluminescence Enhancement of Visible-Light-Responsive ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles

Y. IWAMOTO¹, T. TAKAHASHI¹, T. KAMEYAMA¹, S. KUWABATA², T. TORIMOTO¹

(¹Nagoya Univ.,²Osaka Univ.,torimoto@apchem.nagoya-u.ac.jp)

Semiconductor-metal nanocomposite films composed of ZnS-AgInS₂ solid solution (ZAIS) nanoparticles and SiO₂-coated Au particles were prepared, the particle distance between ZAIS and Au($d_{ZAIS-Au}$) being precisely adjusted in a nanometer scale by the control of the SiO₂ thickness on Au cores. The SiO₂ layer also acted as an insulator layer to prevent direct electron transfer from photoexcited ZAIS to Au particles. The photoluminescence (PL) of ZAIS particles were modulated by the locally intensified electric field produced by photoexcitation of LSPR peak of Au particles. The PL intensity was enhanced with an increase in the $d_{ZAIS-Au}$, up to about 18 nm, due to the enhancement of photoexcitation probability of ZAIS particles by the LSPR-induced electric field, but a further increase in $d_{ZAIS-Au}$ inversely decreased the PL intensity. More efficient plasmonic enhancement of the PL intensity was observed for larger overlapping between the absorption properties of ZAIS and the LSPR peak of Au.