

# 銀薄膜上のポリマー/量子ドット混合薄膜の発光増強特性

—距離依存性および時間分解特性—

田之上 達哉, 丹羽 智彦, 松山 哲也, 和田 健司, 岡本 晃一

## Emission enhancement properties of polymer/quantum dot mixed thin films on silver thin films

— Distance dependence and time-resolved characteristics —  
T. Tanoue, T. Niwa, T. Tetsuya, K. Wada and K. Okamoto

We investigated the photoluminescence (PL) enhancement effect of silver (Ag) thin films on a mixture of two polymers: polymethyl methacrylate (PMMA) and PMMA-co-methyl acrylate (MA), combined with CdSe/ZnS quantum dots (QDs). Our findings revealed a distinctive distance dependence of the PL intensity. Notably, the PL intensity exhibited a maximum not only at the surface plasmon (SP) resonance distance but also at a further position from the QDs and the Ag film. This observation cannot be solely attributed to SP resonance, suggesting the involvement of other enhancement mechanisms. We propose that this additional enhancement may be attributed to the Purcell effect, possibly arising from optical antenna effect.

Keywords: Quantum Dots, Surface Plasmon, Photoluminescence

### 1 はじめに

量子ドット (Quantum Dots : QDs) はその独自のサイズに依存した光学的・電子的特性を有し, レーザー, バイオイメージング, 太陽電池, ディスプレイなど多岐にわたる応用の可能性から, 高い注目を集めている. 孤立あるいは集合した QDs における多くのユニークな光学現象やエネルギー移動を説明する研究を中心に, 広く研究が行われている.

本研究グループでは表面プラズモン (Surface Plasmon : SP) を利用した半導体発光材料の発光効率の向上を目指しており, 2003年に SP を制御・利用するプラズモニクスを用いた高効率化に初めて成功した[1]. SP との相互作用を用いた QDs の発光増強に関しては, 2006年に我々の研究グループの K. Okamotoらが, Au 蒸着膜上の CdSe QDs について 23 倍

の発光増強を示した[2]ほか, 数々の報告がある[3-11]. それらの中には QDs のフォトルミネッセンス (Photoluminescence : PL) の増強と消光の両方の結果が含まれており, その増強特性および原理について議論され続け, 次第に厳密に制御された膜構造を用いた研究によって明らかにされつつある. [3, 6-11]

QDs のデバイス利用に向けては, QDs とポリマーを混合して作る薄膜が広く利用されている. 特に, アクリル板の原料となる, ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は, その高い透明度と安定性から, QDs の研究に対しても広く用いられている. しかし, QDs として CdSe/ZnS を用いた QDs/PMMA 混合薄膜において, QDs が凝集し, 光学特性が変化することが報告されている. 2011年に N. Reitingger らは, 小さな QDs から大きな QDs への非輻射のエネルギー移動を明らかにし, それらが QDs の凝集に依

---

著者連絡先 sb22070n@st.omu.ac.jp

大阪公立大学工学研究科 (〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)

Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University (1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

存することを報告した[12]. また同時に, PMMA の代わりに methyl methacrylate-co-acrylic acid (PMMA-co-AA) を用いた共重合体試料において, QDs の凝集を防ぎ, 発光特性の変化を抑制できることを示している. この QDs の凝集および QDs 間のエネルギー移動は, SP を利用した QDs の発光増強においても影響する可能性が考えられるが, これまでの研究の多くは QDs の凝集に言及していない.

我々は近年, QDs の空間的な分布が異なる 2 種類の QDs/ポリマー混合薄膜を用いて SP を利用した QDs の発光増強特性について調べ, 増強の違いが見られることを報告した[13]. 本論文では時間分解 PL 測定を用いて, 更に詳細にその機構を解明することを試みた.

## 2 実験方法

量子ドットは中心波長 600 nm の CdSe/ZnS コアシェル型量子ドット (Sigma-Aldrich 社, リガンドはオレイルアミン) を使用した. CdSe/ZnS/ポリマー混合薄膜においては, methyl methacrylate-co-acrylic acid (PMMA-co-MA) もしくは methyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate (PMMA-co-DMAEMA) を用いることでも, PMMA-co-AA と同様に QDs の凝集が解消できることが報告されていたため[14], 今回の実験では PMMA-co-MA と従来の PMMA の 2 種類のポリマーを用いた.

まず, 酢酸ブチルを溶媒として, PMMA もしくは PMMA-co-MA が 0.5 wt%, QDs が 0.01 wt% となるように混合溶液を調製した. 基板は, 1 cm×1 cm のガラス基板をアセトンで超音波洗浄したのち, 真空抵抗加熱蒸着により銀薄膜を約 100 nm 成膜した. その上に原子層堆積装置 (ALD) を用いて, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の誘電体スペーサー層を形成した. 厚みが 0 nm, 5 nm, 10 nm, …, 45 nm となるように試料をそれぞれ作製した. さらにその上にスピコートによって QDs/polymer 混合溶液を堆積させ, 乾燥させて混合薄膜とした. 発光強度の比較には, ガラス基板の上に QDs/polymer 混合溶液を堆積させたものを用いた.

PL 強度の測定は, Fig. 1 に示した落射蛍光顕微鏡を用いて行った. 光源に水銀ランプ (390 nm~400 nm), 対物レンズは 20 倍のものを使用した. 電動ステージを用いて, 100 μm×100 μm の範囲を 10 μm 刻みで計 121 か所スキャン

し, 各点においてマルチチャンネル分光器を用いて発光スペクトルを検出した. 得られた発光スペクトルのスペクトル積分の平均値を各試料の発光強度とした.

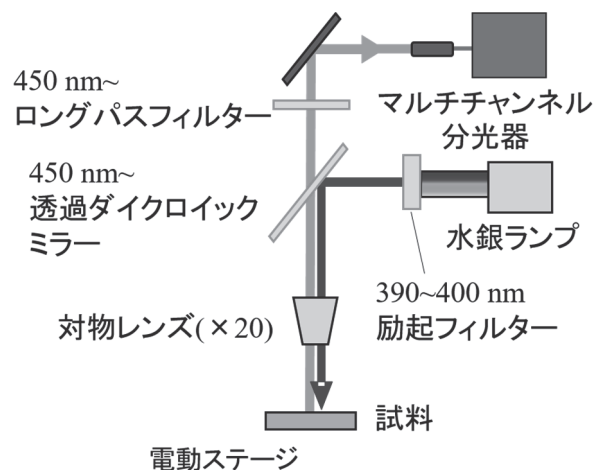


Fig. 1 PL 強度の測定系

時間分解 PL 測定は, Fig. 2 に示した実験系を用いて行った. 励起波長 409 nm の InGaN レーザーによる 80 ps のパルス光を用いて励起し, その発光を光電子増倍管, 時間相関シングルフォトンカウンタで検出した.

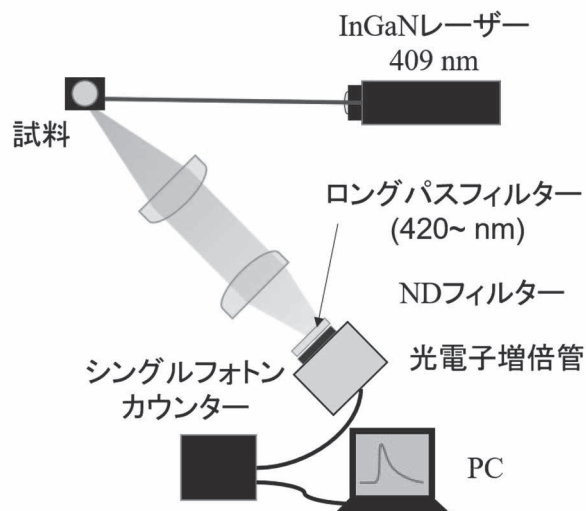


Fig. 2 時間分解 PL の測定系

## 3 結果と考察

Fig. 3 は, Ag 薄膜と QDs の間のスペーサーの厚みを変化させたときの発光増強比をプロットしたものである. PMMA, PMMA-co-MA いずれの試料においても, スペーサーの厚みが 0 nm の試料を除いて増強し, 最大で約 14 倍の増強が得られた. また予想に反して, いずれの試料でも極大値が 2 つ観察された. 0 nm の試

料での消光について、これは QDs から Ag 薄膜へエネルギー移動によるものだと考えられる。非輻射性のエネルギー移動が支配的に働くことで、消光をもたらす。QDs と Ag 薄膜の距離が増加すると、このエネルギー移動による消光が減少し、SP 共鳴による発光増強度が大きくなる。QDs と Ag 薄膜の距離がさらに大きくなると、SP の局在電場が弱まり SP 共鳴による増強度が減少に転じるために極大値をもつと考えられる。金属が薄膜の場合でも粒子状の場合でも、同様の結果が報告されている[8-11]。今回の実験では Fig. 3 に示すように、PMMA で厚み 10 nm、PMMA-co-MA では 15 nm の位置に極大値が確認された。2つのポリマーで異なる厚みの位置で極大値をとったのは、QDs の集合状態の違いによるためだと考えられる[13]。一方、QDs と Ag 薄膜がより離れた側でも極大値が得られたが、これは SP 共鳴とは異なる増強機構の存在が示唆される。2021 年に H.Takekuma らは金薄膜上に Langmuir-Schaefer 法を用いて製膜した多層 CdSe/ZnS 構造において得られた PL 強度の層数依存性を、SP 共鳴およびミラー効果に加えて、高屈折率の QD 膜による光閉じ込め効果を考慮することにより説明している[11]。我々が用いる試料では構造が異なり、当然増大する位置も異なるが、それと類似した現象によるものではないかと考えられる。増強機構をより詳しく調べるため、各試料について、時間分解 PL 測定を行った。

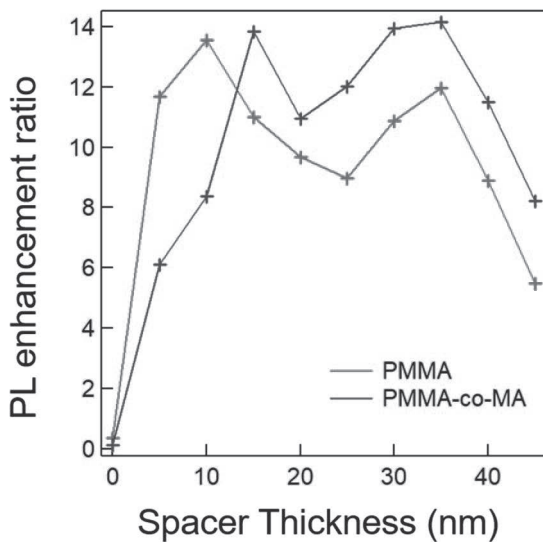


Fig. 3 PL 増強度のスペーサー依存性

Fig. 4 は、時間分解発光の測定結果である。いずれの試料においても、ガラス基板上的のもの

と比べて Ag 薄膜によって発光速度が早くなることがわかった。これは SP 共鳴によって輻射結合速度が促進されたためだと考えられる。また予想に反して、SP の効果が弱くなると思われる Ag 薄膜との距離が大きい試料ほど、より発光速度が早くなる傾向があることがわかった。得られた PL 時間分解のデータは 2 成分の指数減衰の式

$$I = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{late}}}\right) \quad (1)$$

でフィッティングされた。ここで、 $1/\tau_{\text{fast}}=k_{\text{fast}}$ 、 $1/\tau_{\text{late}}=k_{\text{late}}$  は発光速度  $k_{\text{PL}}=k_{\text{rad}}+k_{\text{non}}$  と関連し、 $k_{\text{fast}}$  は Fig. 5 に、 $k_{\text{late}}$  は Fig. 6 にそれぞれプロットした。なお輻射結合速度  $k_{\text{rad}}$  および  $k_{\text{non}}$  は発光効率 (内部量子効率)  $\eta_{\text{int}}$  と以下の関係がある。

$$\eta_{\text{int}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{non}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{PL}}} \quad (2)$$

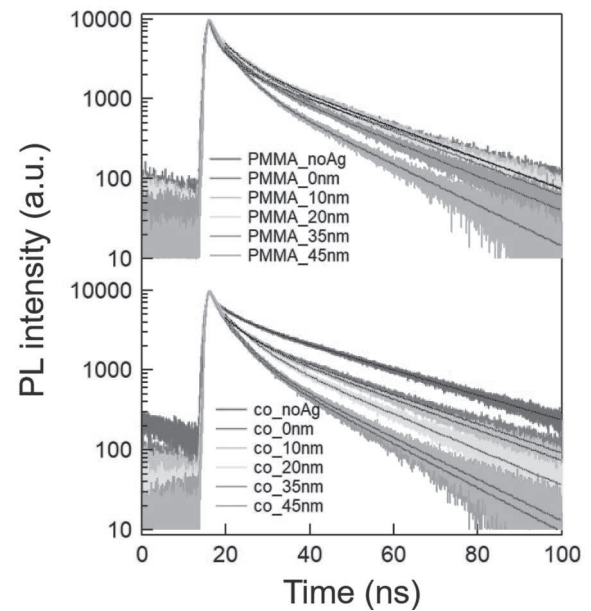


Fig. 4 PL 時間分解 (上 PMMA, 下 PMMA-co-MA)

Fig. 5 および Fig. 6 より、10 nm に比べて 5 nm のほうが  $k_{\text{fast}}$ 、 $k_{\text{late}}$  ともに大きくなっているが、これは QDs から Ag 薄膜へのエネルギー移動によるものだと考えられる。5 nm から 10 nm にかけて、この非輻射性のエネルギー移動の減少 ( $k_{\text{non}}$  の減少) に伴い、発光強度が増大すると考えられる。また 10 nm 以上では QDs と Ag 薄膜間の距離の増大に伴い、 $k_{\text{fast}}$ 、 $k_{\text{late}}$  ともに増加傾向にあることがわかった。PL 時間分解の距離依存性については、A.Ueda ら[7]や M.Kawai などの[10]CdSe/PMMA/金薄膜の構

造において報告されているが、いずれの場合も距離の増大に伴い、発光速度が小さくなっている。今回の試料構造で得られた結果は、それらとは逆の傾向を示しており、SP 共鳴の距離依存性のみでは説明できない。また、Fig. 4 と Fig. 5 および Fig. 6 との比較によって、厚みが大きい側の極大値がおおよそ対応していることに注意すると、この領域での PL 増大は発光速度の向上に伴うものがある。以上のことを踏まえると、35 nm 付近での PL 増強は、試料の薄膜構造に起因した光アンテナ効果としてのパーセル効果に基づくものではないかと考えられる。

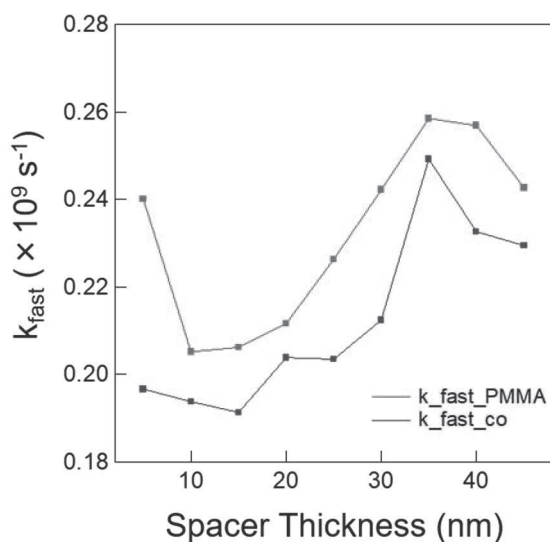


Fig. 5 発光速度  $k_{fast}$  のスペーサー依存性

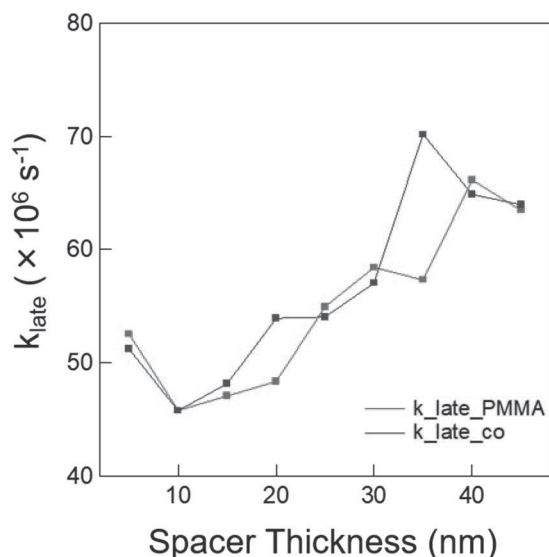


Fig. 6 発光速度  $k_{late}$  のスペーサー依存性

まとめると、PMMA と PMMA-co-MA の 2 種類のポリマーと CdSe/ZnS QDs の混合薄膜に対して、Ag 薄膜による PL 増強特性を調べた。

PL 強度の距離依存性において、極大となる距離特性が異なることがわかった。またその距離依存性に関して SP 共鳴による極大値の他に、さらに QDs と Ag 薄膜が遠い位置でも極大値をもつことがわかった。これについては、SP 共鳴のみでは説明がつかず、他の増強機構の存在を示唆し、我々は光アンテナ効果によるパーセル効果によるものではないかと考えている。

#### 4 謝辞

本研究の一部は日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別推進研究 (20H05622) および基盤研究 S (19H05627) の援助によって遂行されました。

#### 参考文献

- [1] K. Okamoto, N. Isamu, A. Shvartser, N. Yukio, M. Takashi, and S. Axel, *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 9 (2004), 601–605.
- [2] K. Okamoto, S. Vyawahare, and A. Scherer, *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, vol. 23, no. 8, pp. 1674–1678, 2006.
- [3] O. Kulakovich et al., *Nano Lett.*, vol. 2, no. 12, pp. 1449–1452, 2002.
- [4] Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1–4, 2007.
- [5] Y. Kanemitsu and K. Matsuda, *J. Lumin.*, vol. 131, no. 3, pp. 510–514, 2011.
- [6] T. Shin et al., *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, pp. 1–11, 2016.
- [7] A. Ueda et al., *Appl. Phys. Lett.* 92, 133118 (2008)
- [8] S.Jin et al., *Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 3527-3533
- [9] D.Kim et al., *J. Appl. Phys.* 114, 154307 (2013)
- [10] M.Kawai et al., *Journal of the Physical Society of Japan.* 80 (2011) 014704
- [11] H.Takekuma et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021, 3, 468-475
- [12] N.Reitinger et al., *Physica status solidi (a)*, 3, 710-714 (2010)
- [13] 田之上達哉, 吉岡尚悟, 松山哲也, 和田健司, 岡本晃一, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P01-14(2022)
- [14] M. Tamborra et al., *Small*, 3(2007), 822-828.