

銀ナノキャップ構造による 希土類ドーブナノ粒子のアップコンバージョン発光増強

Rare-earth doped Nanoparticles with Metal Nano-Cap: Enhancement of Upconversion Luminescence

神戸大学院工 〇山本薫、曾和俊二、藤井稔

Kobe University, 〇K Yamamoto, S Sowa, M Fujii

E-mail:fujii@eedept.kobe-u.ac.jp

希土類ドーブナノ粒子のアップコンバージョン発光は、バイオイメージングの蛍光ラベルや太陽電池の波長変換層への応用が期待されている。アップコンバージョン発光の増強を目的に、最近、希土類ドーブナノ粒子と金属ナノ構造からなる様々な複合ナノ粒子、例えばナノロッド、ナノシェル構造等が検討されている [1,2]。本研究では、アップコンバージョン発光のさらなる増大を目的に、アップコンバージョンナノ粒子に金属ナノキャップを形成した新しいタイプのアップコンバージョン発光複合ナノ粒子を開発する。

金属ナノキャップ構造は、electric dipole mode と magnetic dipole mode の2つの共鳴モードを持つ [3]。いずれのモードも、ナノキャップの縁付近に強い局在電場を持つ。各モードの共鳴波長は、ナノ粒子コア径と金属ナノキャップ膜厚の比及びナノキャップの被覆率により非常に広範囲に制御できるため、共鳴波長を希土類イオンの吸収及び発光波長に制御することにより、希土類ドーブナノ粒子からの大きい発光増強が期待できる。

本研究では、希土類ドーブナノ粒子として表面に SiO_2 シェル (厚さ 8nm) を形成した Er, Yb ドープ Y_2O_3 ナノ粒子 ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er,Yb}@/\text{SiO}_2$ ナノ粒子) (直径 104nm) を用いた。金属ナノキャップは、合成石英基板上に配置した $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er,Yb}@/\text{SiO}_2$ ナノ粒子上に Ag を蒸着 (厚さ 30nm) することにより形成した。Ag 蒸着後、基板に Polydimethylsiloxane (PDMS) を押し当て剥離することにより、配向の揃った粒子を PDMS に移した。図 1 に、作製したナノ粒子の TEM 像を示す。ナノ粒子の上部に Ag ナノキャップが形成されている。図 2 に単一ナノ粒子の散乱スペクトルを示す。Ag ナノキャップを形成していない場合は、レイリー散乱によりスペクトルは短波長側に向かって単調に増加する。一方、Ag ナノキャップを形成した粒子では、2つのピーク構造が見られる。短波長側のピークは electric dipole mode、長波長側のピークは magnetic dipole mode に対応しており、Ag ナノキャップ構造が形成されていることがわかる。図 3 に、Ag ナノキャップが無い場合と有る場合のアップコンバージョンスペクトルとイメージを示す。いずれの場合も、Er イオンの $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷移に対応するピーク (573nm) と $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷移に対応するピーク (670nm) が観測されるが、強度が大きく異なっている。Ag ナノキャップの形成により、573nm 付近の発光で約 23 倍、670nm 付近の発光で約 48 倍強くなっている。実際、図 3 の発光イメージに示すように、Ag ナノキャップを形成した場合のみ、発光イメージがはっきりと観測される。講演では、金属ナノキャップ構造によるアップコンバージョン発光増強とその増強メカニズムについて議論する。

[1]M. Fujii et al., J. Phys. Chem, 117, 1113-1120 (2013). [2]T. Kodama et al., Opt. Mater. (Amst.) 35, 2394 (2013). [3]Y. Zhang et al., Nano Lett. 11, 1838 (2011).

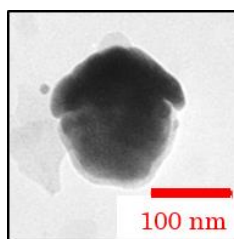


Figure1. TEM image of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er,Yb}@/\text{SiO}_2$ with Ag nanocap

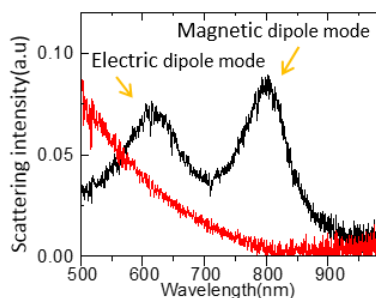


Figure2. Scattering spectra of nanoparticle: without Ag nanocap (red) and with Ag nanocap (black)

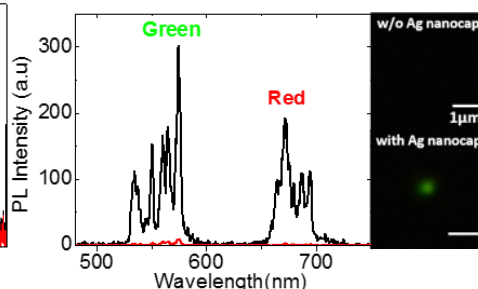


Figure3. Upconversion PL spectra and images of nanoparticle: without Ag nanocap (red) and with Ag nanocap (black)