アップコンバージョン増強に向けた
非対称性を有する金属ナノキャップの表面プラズモン共鳴特性

Surface Plasmon Resonance of Elongated Metal Nanocap for Upconversion Enhancement

神戸大院工　°東浦　智輝、雛本　樹生、藤井　稔

Kobe Univ. °Tomoki Higashiura, Tatsuki Hinamoto, Minoru Fujii

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

希土類ドープアップコンバージョン (UC) ナノ粒子は、比較的高効率に近赤外光を可視光に変換することから太陽電池の波長変換層や蛍光バイオイメージングへの応用が期待されている。我々は表面プラズモン共鳴 (SPR) による UC 効率の増大を目的に、UC ナノ粒子と金属ナノ構造の複合ナノ粒子を開発してきた。複合ナノ構造における UC 効率を最大化するためには、金属ナノ粒子の SPR を 400-500 nm の anti-Stokes シフトを示す UC の励起・発光波長に一致させる必要がある。また、励起波長においてナノ粒子内部で高い電場増強度を示すこと、更に発光波長において高いアンテナ効率を持つ、という条件を満たす金属ナノ構造が必要となる。我々は、このような条件を満たす金属ナノ構造としてナノキャップ構造に着目し、研究を行ってきた[1,2]。本研究では、金属ナノキャップ構造の SPR の更なる制御性向上を目的に、金属ナノキャップに構造の非対称性を導入する。具体的には、UC ナノロッドに金属ナノキャップを形成することで、ロッド状の非対称性を有するナノキャップを形成し、アスペクト比による共鳴波長の広範囲制御を試みる。

実際に非対称ナノキャップを形成する前に、シミュレーションによって共鳴波長の制御性について検証を行った。Fig.1 は、短軸径が 30 nm でアスペクト比を 1 から 4 まで変化させた SiO_2 コア上に Au のハーフキャップを形成した場合の消光断面積スペクトルの計算結果である。入射電場ベクトルが短軸方向の場合、共鳴波長はアスペクト比にほとんど依存しないが、長軸方向の場合は非常に強く依存する。アスペクト比 3 程度で、共鳴波長は UC の励起波長である 980 nm に到達するため、励起側と発光側の二重共鳴が期待できる。次に、優れた UC 特性を示すことが知られている Er, Yb ドープ β-$NaYF_4$ のロッドに Au を真空蒸着することにより、非対称ナノキャップを形成した。作製した複合ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真 (Fig.2 (a)) と、この粒子に対して散乱スペクトルを測定した結果(Fig.2 (b))を示す。破線で囲んだ部分が金ナノキャップである。ナノキャップの長軸と短軸に対応すると考えられる散乱ピークが観測されており、設計通りの構造が形成できていると考えられる。

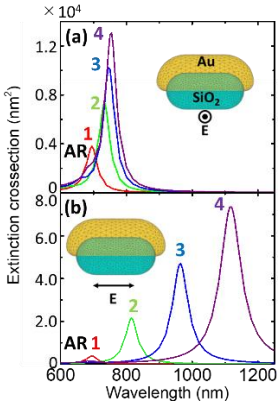

Figure 1. Calculated extinction spectra of a Au half-cap formed on a silica nanorod with different aspect ratios (1-4). The direction of the electric field is along the (a) short and (b) long axis of the nanorod.

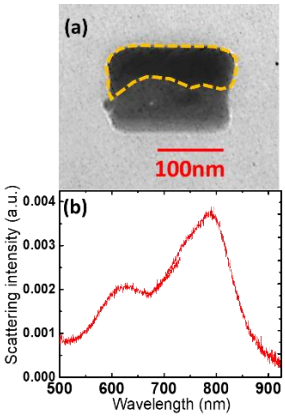

Figure 2. (a) TEM image of a $NaYF_4$: Er, Yb nanorod with a Au elongated nanocap.
(b) Scattering spectrum of the same composite nanoparticle.

[1] K. Yamamoto et al., *J. Phys. Chem. C*, 119 1175(2015)
[2] T. Hinamoto et al., *J. Phys. Chem. C*, 121 8077(2017)