

大面積プラズモニクナノギャップアレイによる固体系 TTA-UC の増幅

(九大院工¹・九大 CMS²・九大 WPI-I2CNER³・九大 K-NETs⁴) ○段吉宇大¹・近藤純平¹・原田直幸¹・中野健央^{3,4}・楊井伸浩^{1,2,4}・藤川茂紀^{1,2,3,4}・君塚信夫^{1,2,4}

Enhancement of solid-state TTA-UC by large-area plasmonic nanogap arrays (¹*Grad. Sch. of Eng., Kyushu Univ.*, ²*CMS, Kyushu Univ.*, ³*WPI-I2CNER, Kyushu Univ.*, ⁴*K-NETs, Kyushu Univ.*)
○Udai danyoshi,¹ Junpei Kondo,¹ Naoyuki Harada,¹ Takeo Nakano,^{3,4} Nobuhiro Yanai,^{1,2,4} Shigenori Fujikawa,^{1,3,4} Nobuo Kimizuka^{1,2,4}

Noble metal nanoparticles adjacent to each other through a nanometer gap exert a significantly enhanced electromagnetic field based on the localized surface plasmon effect. These hotspots are expected to amplify the absorption and emission of dye molecules greatly. In this study, we fabricated large-area plasmonic gold nanogap arrays (AuNA) with highly integrated hotspots by utilizing the spontaneous nanophase-separated structure of block copolymers (**Fig. 1**). We employed the AuNA to amplify photon upconversion based on solid-state triplet-triplet annihilation (TTA-UC): A nanolayer of a donor molecule (meso-tetraphenyl-tetrabenzoporphine palladium complex: **Fig.2a**) and an acceptor molecule (9,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]anthracene: **Fig.2b**) was spin coated on AuNA, and its TTA-UC performance was evaluated. As a result, the TTA-UC film on AuNA showed the enhancement of UC emission intensity with a lower threshold excitation intensity compared to the TTA-UC film on a glass substrate.

Keywords : TTA-UC, Localized surface plasmon resonance, gold nanoparticles, Nanogap, Block copolymer

金属ナノ粒子がナノギャップを保って近接した箇所は“ホットスポット”と呼ばれ、局在型表面プラズモン共鳴効果によって粒子近傍の電磁場が著しく増強されることが知られている。ホットスポットにおいては色素分子の吸収や発光の大幅な増幅効果が期待される。そこで本研究では、ブロックコポリマーの自発的ナノ相分離構造を鋳型として、高密度なホットスポットを有する大面積プラズモニク金ナノギャップアレイ(AuNA, **Fig.1**)を作製し、この AuNA を光増強界面とする励起三重項消滅に基づく固体系フォトンアップコンバージョン(TTA-UC)の増幅を試みた。ドナー分子 (meso-Tetraphenyl-tetrabenzoporphine palladium complex : **Fig.2a**)ならびにアクセプター分子 (9,10-Bis[(triisopropylsilyl)ethynyl]anthracene : **Fig.2b**) からなる色素膜をスピコートにより AuNA のナノギャップに導入し、その TTA-UC 挙動を評価した。その結果、AuNA 上の色素膜ではガラス基板上の色素膜に比べて UC 発光強度の増幅としきい励起光強度 I_{th} の低下が確認された。

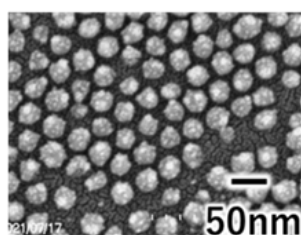


Fig.1. SEM image of AuNA

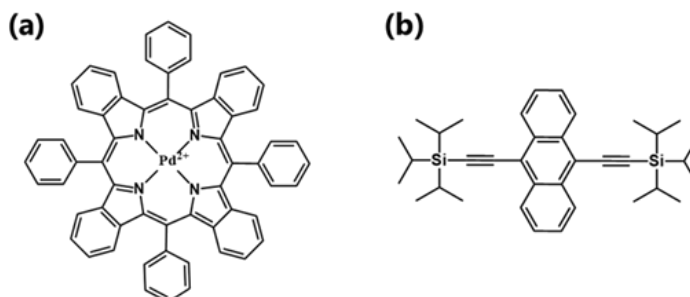


Fig.2. Structure of (a) Donor & (b) Acceptor molecules