

P-25

金属ナノ粒子プラズモン共鳴を用いたアップコンバージョン 高効率発光システム構築

[1] 組織

代表者：石崎 学

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

小南裕子 (静岡大学)

栗原正人 (山形大学理学部)

小野健太 (山形大学理工学研究科)

田中貴大 (山形大学理工学研究科)

[2] 研究経過

アップコンバージョン(UC)は、長波長光を短波長光に変換する現象である。光源として不可視光である近赤外光を用いることで、蛍光イメージング同様、高い感度でイメージングが可能である。また、長波長光(低エネルギー光)を生かした低光毒性イメージングや、高透過性を生かした深部の観察が可能である。機能・デバイス応用として非常に重要な反応であるUCであるが、デバイス化の大きな問題点として、変換効率の低さがあげられる。

そこで、申請者はプラズモン共鳴に注目した。プラズモン共鳴とは、特定波長の光が金属ナノ粒子表面に補足され、高密度な光の場を形成する現象(光アンテナ効果)である。つまり、弱い励起光が金属ナノ粒子のプラズモン共鳴によって捕捉され、強い光の場を形成し、その光をUC粒子に受け渡すことで、効率的なUC発光を起こすことが期待できる。

申請者は、これまで配位高分子や金属ナノ粒子の合成及びその表面改質による機能制御を行っており、さらに平成26年度より原和彦教授とともに、希土類イオンを含むUCナノ粒子(NP)の合成及び特性評価、さらにその基板への固定化について共同研究を進めている。平成27年度は、(1)金属ナノ粒子およびUC NPsの最適合成条件の検討、(2)その表面改質による複合化、および(3)そのUC発光評価を目的し、デバイス応用への提案をより具体的なものとする。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

(1)金属ナノ粒子およびUCナノ粒子の最適合成条件の検討

【銀三角形ナノプレートの合成および評価】近赤外領域にプラズモン共鳴を示すナノ粒子として、銀三角形ナノプレート(Ag TNPs)の合成を目指した。硝酸銀を原料として種々の保護分子を用いて合成を行ったところ、ポリビニルピロリドン(PVP)を用いて近赤外領域に広い吸収帯を示す青色のAg TNPs水分散液の合成に成功した(Fig. 1)。しかし、Ag TNPsは非常に不安定であり、また、有機溶媒中で合成したUC NPsとは、溶媒のミスマッチがあり混合が不可能である。シリカコートによるAg TNPsの安定化向上を目指したが、良い結果が得られずUC NPsとの複合化は困難であった。

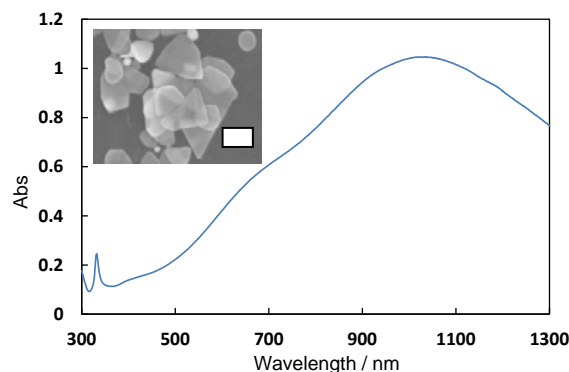


Fig 1. 銀三角形ナノプレートのUV-Vis-NIR吸収スペクトルと走査型電子顕微鏡像。スケールバーは100 nm。

【硫化銅ナノ粒子の合成および評価】硫化銅ナノ粒子(CuS NPs)も近赤外領域に吸収を持つことが知られている。一般的にCuS NPsの合成には硫黄が用いられるが、今回はハンドリングの良いチオ尿素を用いた。硝酸銅をオレイルアミン・1-オクタデセン中で攪拌し、チオ尿素を添加後、加熱すると反応液は深緑色へと変化した。UV-Vis-NIR吸収スペクトルより近赤外領域に吸収があり、SEM像より20 nm程度のCuSナノディスク(ND)が観察できた(Fig. 2)。TG測定など各種分析の結果、150度程度で保護分子が脱離し、200度程度までCuSは安定で

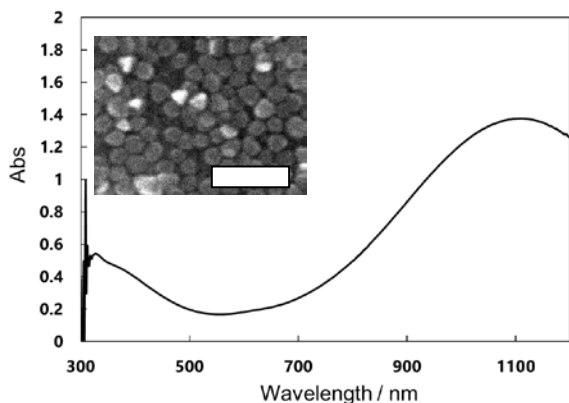


Fig 2. 硫化銅ナノディスクのUV-Vis-NIR吸収スペクトルと走査型電子顕微鏡像。スケールバーは100 nm。

あった。また、有機溶媒に分散するため、UC NPs 分散液とも容易に混和した。

二種の官能基を持つリンカー分子で UC NP と CuS NDs を連結する予備実験として、CuS NDs 表面のオレイルアミンを種々の保護分子で置換を行った。カルボン酸を有する保護分子を用いた場合に、CuS NDs のパッキングが変化し、配位子置換が起こっていることが示唆された。

【アップコンバージョンナノ粒子の合成および評価】
 硫化銅ナノ粒子の合成および評価】UC NPsとして、Yb, Er ドープ NaYF₄ (NaYF₄:Yb,Er) を用いた。Hot-injection法を用いて、オレイルアミン中で合成したNaYF₄:Yb,Er NPsは10 nm程度のサイズであり、クロロホルム中に分散した。この溶液に980 nmレーザーを照射するとFig 3のようなUC発光スペクトルを示した。また、レーザー出力の変化により、UC発光強度も変化し、 $I \propto P^n$ (I: 発光強度, P: 励起光源出力, n: 励起光子数の関係より、本UC過程は2光子が関与した反応と言える。

得られたUC NPsの表面改質のために、シリカコート被覆を行った。UC NPsは凝集しやすく、個々の粒子を均一にコートすることは困難であった。しかし、条件を変えることにより、100nm以下のシリカコートUC NPsの合成にした。

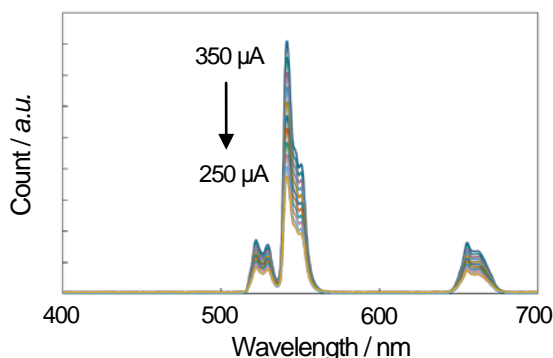


Fig 3. 励起光出力変化によるUC発光スペクトル変化。

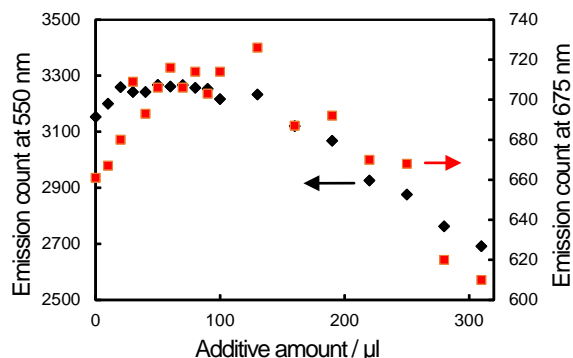


Fig 4. CuS NPs 溶液添加による発光強度変化。

【複合化による発光特性評価】UC NPs 発光特性に及ぼすCuS NDsの影響を調べるために、二種のナノ粒子溶液を混合し、UC 発光特性を調べた(Fig. 4)。CuS NDsの添加量が少量の場合には、UC 発光の強度上昇が見られた。上昇量がわずかであった理由として、CuS NDsのプラズモン領域は半径(10 nm)程度であることから、分散液中でCuS NDsとUC NPsが近接する確率が低いと考えられる。その後、添加量を増やすにつれて、UC 発光強度は低下した。これは、CuS NDsが励起光を吸収し、UC 発光が低下したと考えられる。

本研究では、プラズモンによるUC 発光の強度上昇が確認できた。今後、UC NPsとCuS NDsの混合溶液に二種の粒子を結合可能な、連結分子を用いて高効率UC 発光システムの構築を目指す。

(3-2) 波及効果と発展性など

本研究を通して、UC 発光粒子とプラズモン粒子の組合せ、条件検討を進めることができた。複合化のためには安定な粒子を用いることが好ましく、銀ナノプレートは、安定性が低いために表面改質が困難であった。本研究の中でより安定な近赤外領域にプラズモンを示すCuSの合成とその評価を進め、複合化に不可欠な安定性の高い粒子であることを示した。粒子は弱い光でUC 発光を起こすことが可能になれば、既存の蛍光顕微鏡等の光源を変えることで光毒性が低く、また深部まで観察可能な安価なイメージングデバイスの構築が可能である。今後、バイオ関係の研究者とも打ち合わせし、研究を進めていく予定である。

また、近赤外の有効利用はイメージング技術だけでなく、太陽光の電気エネルギーへの高効率変換にも応用が可能であり、プラズモン共鳴とアップコンバージョンを組み合わせることで種々の分野への技術応用が期待できる。

【4】成果資料
なし

出張報告

氏名：石崎 学

所属：山形大学 理学部

期間：2015年12月8日～2015年12月9日

用務先：静岡大学 電子工学研究所

用務内容：プラズモン共鳴ナノ粒子とアップコンバージョンナノ粒子の複合化に関する打ち合わせ

主たる対応者：原 和彦 教授

氏名：小野健太

所属：山形大学 理工学研究科 地球共生圏科学専攻

期間：2015年12月8日～2015年12月9日

用務先：静岡大学 電子工学研究所

用務内容：プラズモン共鳴ナノ粒子とアップコンバージョンナノ粒子の複合化に関する打ち合わせ

主たる対応者：原 和彦 教授

氏名：田中貴大

所属：山形大学 理工学研究科 物質生命化学専攻

期間：2015年12月8日～2015年12月9日

用務先：静岡大学 電子工学研究所

用務内容：プラズモン共鳴ナノ粒子とアップコンバージョンナノ粒子の複合化に関する打ち合わせ

主たる対応者：原 和彦 教授