

光アンテナ効果を用いた 高効率アップコンバージョン複合体の合成

[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。

平成 27 年度の成果で、希土類イオンを含む UC NPs 分散液に近赤外領域に吸収持つ硫化銅ナノディスク(CuS NDs)分散液を添加することで、UC 発光の増強を確認している。本年度は、分散液系ではなく、固定系での評価を進め、より効率の良い UC 発光を示す複合体の構築を試みた。また、実験を進めていく中で、UC 発光波長の強度が変化した UC NPs が合成できたためそちらも報告する。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

(1)CuS 存在下での NaYF₄:Er,Yb 合成

CuS 近傍に Er, Yb ドープ NaYF₄(NaYF₄:Er,Yb)が存在することでより効果的な UC 発光を引き起こすことが可能である。そこで、CuS をコアとした NaYF₄:Er,Yb シェルが構成できないか検討した。オレイルアミンに硝酸銅を添加し、青色溶液になった後、チオ尿素を加え加熱攪拌することで、CuS NDs を合成した。この CuS NDs をオレイルアミンに添加し、加熱後、NaYF₄:Er,Yb 前駆体溶液を加え、さらに攪拌し、CuS@NaYF₄:Er,Yb の合成を試みた。XRD パターンより、UC 粒子の合成は確認できるが、CuS ではなく、S が脱離した Cu_{1.95}S へと変性していることがわかる。

また、STEM-EDS 像より、コアシェル粒子の観察は得られなかったが、Cu と Y の分布が一致していることから、お互いの粒子は近接していることが確認できた。得られた複合体は、赤色 UC 発光を示

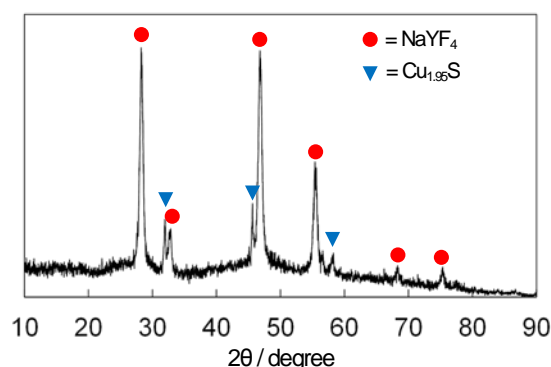


Fig 1. 得られた合成物の XRD パターン。

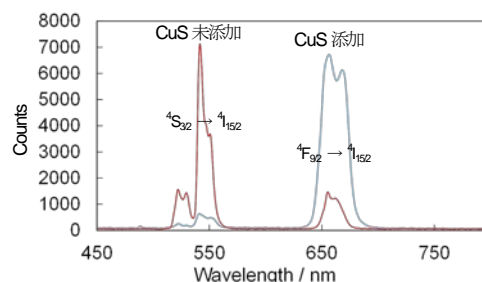


Fig 2. CuS 未添加、添加条件で合成した NaYF₄:Yb,Er の UC 発光スペクトル。

し、 $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ 本来の緑色発光とは異なる色を示した。UC 発光スペクトルより、もともと $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ の UC 発光が、CuS 添加条件では $4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ の UC 発光へと変化し、色の違いが表れていることがわかる。他の論文では Mn ドープによって $\text{Mn}^{2+}+4\text{T}_1 \rightarrow \text{Er}^{3+}+4\text{F}_{9/2}$ のエネルギー移動により、赤色発光は優勢になるとの記述がある。現在、 Cu^{2+} の準位または $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ の影響なのか検討を進めているところである。

550nm から 650nm 付近に UC 発光を変化できたことは、生体プローブとしては重要である。これは近赤外領域に近い方が生体による吸収が小さく、より深い情報を得ることができる。上記、UC 発光色の変化を利用したプローブの作製に期待ができる。

(2) 固体状態での $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ 発光の測定

昨年度、CuS と $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ 分散液の単純混合によって UC 発光の強度向上を示した。しかし、発光強度の増加量は少なく、さらなる発光強度増加を目指し、実験を進めた。初めに $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ および CuS 複合体のシリカシェル作製を試みたが、良好な材料が得られなかったため、自立膜を作製し、固体系での評価を進めることとした。溶液系での粒子の動的な変化をなくし、熱運動によるエネルギーロスを減らすことで、発光強度増加を目的とした。

$\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ および CuS の各分散液を任意の割合で混合し、シクロオレフィン系樹脂を混合し、ポリイミドフィルム状にバーコートにより製膜し、乾燥後、剥離し自立膜を得た。

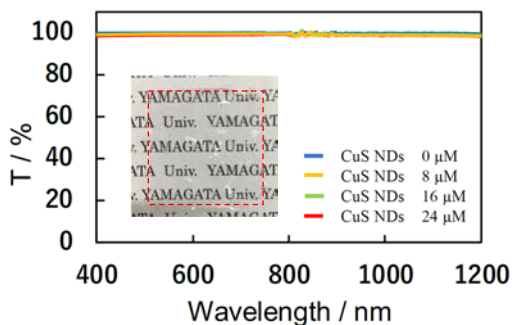


Fig 3. $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}-\text{CuS}$ 複合自立膜の透過スペクトルと $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 自立膜の写真。

透明性の高い自立膜が作製でき、透過スペクトルから可視-近赤外領域に吸収は示さなかった(Fig. 3)。CuS が近赤外域に吸収を示すが、量が少なかったため大きなシグナルとして得られなかったと考えられる。また、短波長側の透過率が下がっていないことから、大きな粒子による散乱は起こっていないことが示唆される。得られた薄膜の UC スペクトルを測定したこと、分散液と同様の UC 発光スペクトルを示し、自立膜であっても、分散液と同様の UC 発光メカニズムを持つことが確認できた。

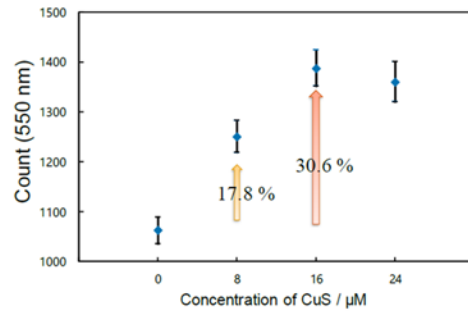


Fig 4. CuS 添加量による $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}-\text{CuS}$ 複合自立膜の UC 発光@550 nm の強度変化。

CuS 濃度の異なる各自立膜の UC 発光スペクトルから 550nm の発光シグナルの強度をプロットした(Fig. 4)。分散液系の評価同様、CuS 添加に伴い、UC 発光の増強が見られ、一定量を超えたところで発光強度の低下が見られた。これは、CuS の添加により励起光がトラップされ、近傍の $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 粒子がこの増強された光エネルギーによって UC 発光をするためと考えられる。しかし、CuS 濃度が高すぎると $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 粒子から遠く、UC の増強に寄与しない CuS 粒子が増えるため、UC の増強よりも単純な吸収が上回り発光強度は低下したと考えられる。単純な分散液混合では、最大で 3% 程度の増強であったが、本系では 30% 程度の増強を示した。これは、先に述べたように固定系の評価であるため熱運動によるエネルギーロスがなく、効率的に UC 発光を示したためと考えられる。

本研究では、生体プローブに適した UC 発光を示すナノ粒子の合成と、固定化、またプラズモン粒子による UC 発光の向上を示すことができた。本研究では、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}-\text{CuS}$ 間の相互作用がないため、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 粒子から遠く UC 増強に寄与しない CuS 粒子をなくすることが難しい。今後、自己組織化分子を用いたさらなる高効率 UC 発光システムの構築を目的とする。

(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によって、固体系であっても同様の UC 発光の強度増強を確認した。また、分散液系よりも高い増強率を示し、粒子を固定、または他物質に包埋することが発光増強に向けて重要であることを示した。シリカシェルの作製によって分散液系であっても高い UC 発光を示すことが期待できる。また、UC 発光を長波長側へ移すことに成功した。励起光の高透過性だけでなく、発光波長もより高透過性の長波長の可視光を用いることが、深部の観察用の生体プローブには求められ、それに適する粒子の合成ができた。

[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：2016年11月18日～2016年11月19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：2016年11月18日～2016年11月19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