

# 金属微粒子の局在表面プラズモンによる アップコンバージョン発光の増強

神戸大学大学院工学研究科電気電子工学専攻

今北 健二, 藤井 稔, 林 真至

## Enhancement of up-conversion photo-luminescence by localized surface plasmons in metal nano particles

Kenji Imakita, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi

Department of Electrical and Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University

金属微粒子は、可視域から近赤外域において鮮やかな色調を呈することから、ステンドグラスなどの着色材料として用いられている。金属微粒子のこの特異な光学特性に関しては1900年代初頭から盛んに研究が行われ、局在型の表面プラズモンがその起源であることは現在ではよく知られている。プラズモンとは、自由電子の集団振動が量子化されたものであり、局在型の表面プラズモンは、金属微粒子等の閉じた表面に特有の局在化したプラズモンである。金属微粒子の局在表面プラズモンは、ある特定の波長の光によって共鳴的に励起され、金属微粒子近傍に非常に大きな増強電場を形成する。また、その共鳴波長は、金属微粒子のサイズと形状に強く依存するため、構造設計により共鳴波長を可視領域の任意波長にチューニングすることができる。基礎物理学的にも、応用物理学的にも興味深いこれらの光学特性に関して、近年盛んに研究が行われている。

本講では、局在表面プラズモンによる電場増強を、アップコンバージョン発光材料へ応用した例について紹介する。アップコンバージョン

発光材料とは、中間準位を介した多光子過程により、入射光子エネルギーよりも大きいエネルギーを持つ光子を放出する発光材料である。例えば、本講で紹介する $\text{Er}^{3+}$ ドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、1.26 eV (980 nm) のエネルギーを持つ2つの光子を吸収し、1.84 eV (675 nm) あるいは2.25 eV (550 nm) のエネルギーを持つ1つの光子を放出する。このようなアップコンバージョン材料は、(i) 近赤外光を可視光に変換できる、(ii) 励起波長である980 nmにおける生体の透過率が非常に高い、ことからバイオイメージング等への応用が期待されている。多光子過程であるアップコンバージョン発光の場合、通常の1光子過程のダウンコンバージョン発光の場合と比較して、より大きな発光増強を局在表面プラズモンによって得ることを期待できる。例えば、2光子過程のアップコンバージョン発光では、その発光強度は励起光電場強度の2乗に比例する。従って、局在表面プラズモンにより励起光電場強度が10倍になれば、アップコンバージョン発光の強度は最大で100倍になることを期待できる。本講は表面プラズモンによる電場増強が、このような多光子過程に対して特に有用であることを紹介するものである。

図1は作製したサンプルの模式図である。シ

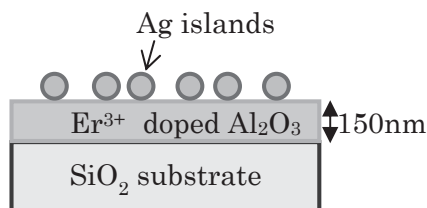


図1 サンプル模式図

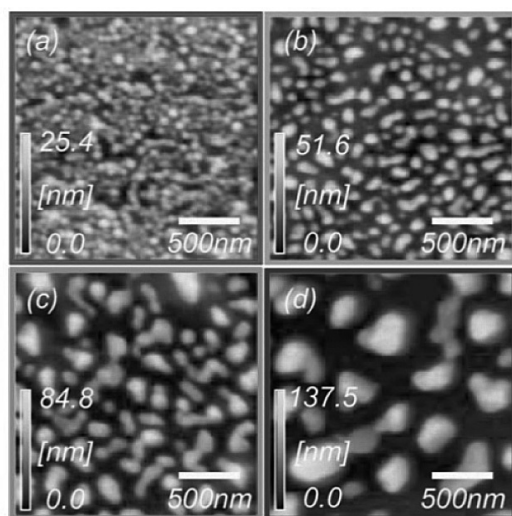


図2 銀のアイランド膜のAFM像。質量厚さは(a) 7, (b) 10, (c) 13, (d) 16 nmである。

リカ基板上にスパッタリングにより、 $\text{Er}^{3+}$ をドーパした $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜を堆積し、その後 $\text{Er}^{3+}$ の発光を活性化させるため900度で熱処理を行った。 $\text{Er}^{3+}$ の濃度は4.2原子%である。熱処理後、真空蒸着法により、厚さが7, 10, 13, 16 nmの銀薄膜を堆積し、さらに300℃で熱処理することによって銀のアイランド膜を形成した。図2は作製した銀のアイランド膜のAFM像である。銀アイランド膜の質量厚さ(=熱処理前の銀薄膜の厚さ)が(a)7, (b)10, (c)13, (d)16 nmと増加するに従って、銀アイランドの平均粒径は(a)104, (b)147, (c)219, (d)313 nmと増加した。また、銀アイランドの平均高さは(a)16, (b)28, (c)52, (d)91 nmと増加した。

図3は、作製したサンプルの消光スペクトルの銀アイランド膜厚依存性である。銀アイラン

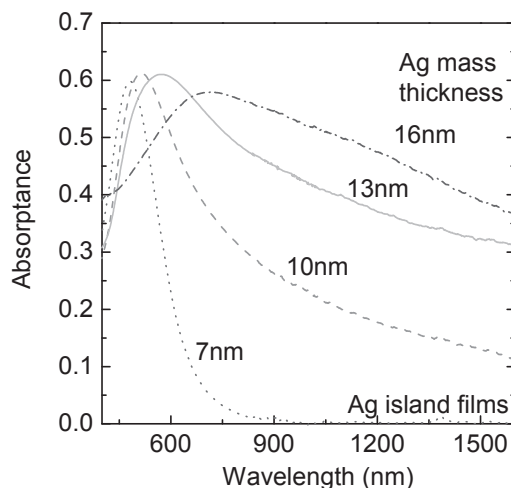
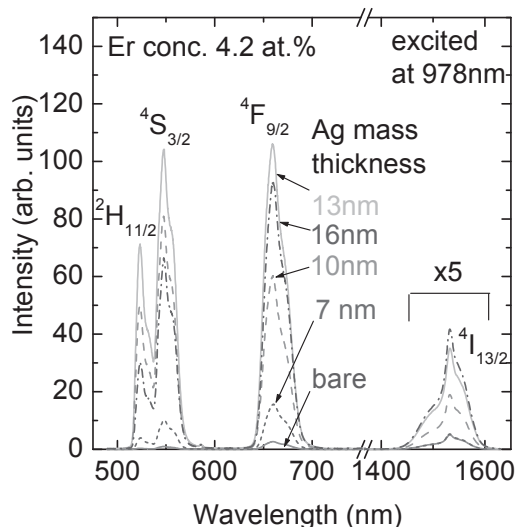


図3 銀のアイランド膜の消光スペクトルの銀アイランド膜厚依存性

図4 銀アイランド膜上の $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の発光スペクトルの銀アイランド膜厚依存性

ド膜の質量厚さが厚くなるとともに消光スペクトルはブロードになり、そのピークは単調に長波長側にシフトしていることがわかる。消光ピークが長波長側にシフトするのは、銀アイランドのサイズ増加に伴って、局在表面プラズモン共鳴波長が長波長側にシフトするためである。

図4は、励起波長980 nmにおける $\text{Er}^{3+}$ ドーパ $\text{Al}_2\text{O}_3$ の発光スペクトルである。波長520

nm, 550 nm, 660 nm, 1550 nm に発光ピークを確認できる。これらは、 $\text{Er}^{3+}$  の  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  の遷移に対応する発光ピークである。前者3つのピークは、2光子過程によるアップコンバージョン発光であり、後者の1550 nm の発光は1光子過程によるダウンコンバージョン発光である。すべての発光ピークにおいて銀アイランド膜の質量厚みの増加とともに発光強度が増強していることがわかる。銀アイランドによる発光増強度は、可視域のアップコンバージョン発光に対し、最大で213倍、近赤外域のダウンコンバージョン発光に対し、最大で8倍であった。近赤外域のダウンコンバージョン発光の増強度よりも可視域のアップコンバージョン発光の増強度のほうが1桁以上も大きい。これはダウンコンバージョン発光の強度が励起電場強度の1乗に比例するのに対し、アップコンバージョン発光の強度が、励起電場強度の2乗に比例するためである。

なお、一般的に、局在プラズモンによる発光増強は、励起電場の増強だけではなく、発光体の輻射電場の増強にも依存することが知られている。これらの要因を切り分けるために、励起波長を488 nm に変え、同様の実験を行ったと

ころ、輻射電場増強によるアップコンバージョン発光の増強度は、最大でも5倍程度であることが明らかになった [1]。この結果は、励起電場の増強効果のほうが、輻射電場の増強効果よりもアップコンバージョン発光の増強に対して支配的であることを示している。実際、図3の消光スペクトルと図4の発光スペクトルを比較すると、発光波長における消光係数は発光強度とあまり相関がないことがわかる。例えば、550 nm 付近に注目すると、銀の質量厚さが7から13 nm まで増加した場合、消光係数の変化は10%程度である。一方、発光スペクトルに注目すると、発光強度は銀の質量厚さの増加とともに1桁程度も増強していることがわかる。

以上、本研究では、(i) 銀微粒子の局在表面プラズモンによって  $\text{Er}^{3+}$  ドープ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の可視域アップコンバージョン発光の強度が2桁以上も増加すること、(ii) その発光増強は、主に励起電場の増強に起因すること、を明らかにした。これらの結果は、金属微粒子の局在表面プラズモンが、多光子過程からなる光学遷移の増強に対して特に有効であることを示唆している。

- [1] Takeho Aisaka, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, Appl. Phys. Lett. 92, 132105 (2008).