

【助成 40-33】

伝搬型表面プラズモンを励起子と結合して発光として系外に取り出す技術の開発

研究者 兵庫県立大学大学院理学研究科 准教授 小鬟 剛

〔研究の概要〕

表面プラズモンは、発光の増強もしくは消光という両極端の効果を与える。増強は、主に金属ナノ粒子の局在型プラズモンと励起子の共鳴効果によって起こる。他方、消光は、薄膜などのバルクの金属の伝搬型プラズモンに励起子のエネルギーが移動することによって起こる。発光デバイスにおいて、後者の効果は悪玉となる。そこで、励起子を消光する悪玉である伝搬型プラズモンを、発光の増強を生む善玉に変えることに挑戦した。

〔研究経過および成果〕

伝搬型プラズモンによる励起子の消光は、プラズモンが励起子のエネルギーを吸収しつつ励起子のサイトから離れ去ることに起因する。そこで、図 1 に示すマイクロ共振器を用いて伝搬型プラズモンを励起子の近傍に閉じ込める工夫を講じた。マイクロ共振器は、直径 20  $\mu\text{m}$  のシリカマイクロ球をガラス基板上に分散させ、その上から金属薄膜と発光材料である terfluorene およびスペーサー材料である CBP の薄膜を積層させることで作製した。

発光スペクトルを図 2 に示す。金属薄膜のない参照試料において、励起光強度の増大に伴って発光スペクトルが楕型に先鋭化した (図 2a)。アルミニウム、銀、金の薄膜を共振器に用いた場合においても同様に、発光スペクトルの先鋭化を観測した (図 2b-2d)。各スペクトルにおけるピーク間隔はウィスパリングギャラリーモード (WGM) を仮定した場合のピーク間隔にほぼ等しい。このことは、各スペクトルの先鋭化が WGM の共鳴波長における自然放射増幅光に起因することを示唆する。

先鋭化の起こりやすさを表す励起光強度の閾値 ( $I_{th}$ ) は、参照試料で  $4.85 \pm 0.73 \mu\text{J}/\text{mm}^2$  であり、アルミニウム、銀、金の薄膜を用いた場合におい

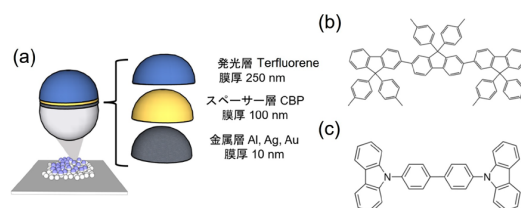


図 1 (a) デバイス構造と (b) terfluorene および (c) CBP の分子構造.

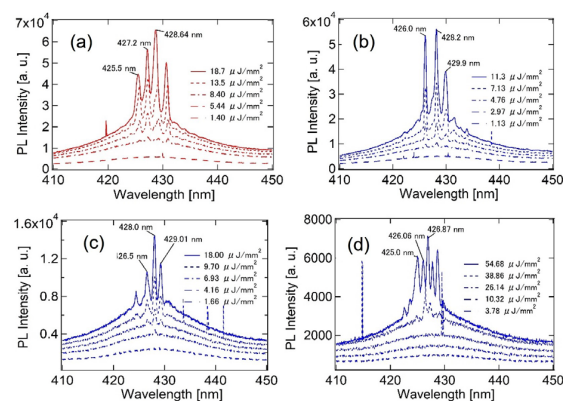


図 2 (a) 金属薄膜のない参照試料と (b) アルミニウム薄膜、(c) 銀薄膜、(d) 金薄膜を用いた共振器において得られた発光スペクトル.各図には、励起光強度の異なるいくつかのスペクトルを重ねて示した。

て、それぞれ  $5.10 \pm 1.14$ ,  $5.43 \pm 1.10$ ,  $32.5 \pm 1.05$   $\mu\text{J}/\text{mm}^2$  であった。 $I_{\text{th}}$  は金薄膜を用いた場合において著しく高く、アルミニウム薄膜および銀薄膜を用いた場合では、参照試料と同程度と言える。金薄膜において  $I_{\text{th}}$  が高くなった原因のひとつとして、バンド間遷移による光吸収が挙げられる。また、重要なことには、金ではプラズモンによる発光増強効果が得られないことも一因として挙げられる。伝搬型プラズモンのプラズマ周波数を真空中における光の波長に変換した値を  $\lambda_p$  とすると、金における  $\lambda_p$  は、それぞれ約 530 nm であり、terfluorene の発光波長領域 (430 nm 付近) においてプラズモンは誘起されない。これに対して、アルミニウムおよび銀では、 $\lambda_p$  がそれぞれ 300 nm 以下、約 430 nm であるため、共振器中で励起子および発光が伝搬型プラズモンと結合し得る。アルミニウム薄膜および銀薄膜を用いた共振器における  $I_{\text{th}}$  が参照試料の  $I_{\text{th}}$  と同程度であったことから、当初のねらい通り、伝搬型プラズモンを共振器内に閉じ込めることで、消光効果を抑制することができたと言える。他の解釈として、共振器内で光とプラズモンが結合しなかった可能性も考えられるが、別途行った光学シミュレーションの結果から、この可能性は排除できている。

上述の通り、アルミニウムおよび銀の薄膜を用いた共振器において、 $I_{\text{th}}$  は同程度であった。一般に、発光の増強効果は  $\lambda_p$  付近で最大となるため、銀薄膜を用いた共振器の方がアルミニウム薄膜を用いた共振器よりも  $I_{\text{th}}$  が低くなると予想していた。予想と異なる結果が得られたことについて、プラズモンの伝搬長 ( $L_{\text{spp}}$ ) が関係していると考えている。 $L_{\text{spp}}$  が長いほどプラズモンが共振器内

で減衰しにくく、発光の増強効果が増大する可能性がある。実際に、実験で用いた構造と同じ積層膜をシリカ板上に配置した構造について  $L_{\text{spp}}$  を計算したところ、アルミニウム薄膜の方が銀薄膜よりも  $L_{\text{spp}}$  が長くなることが分かった (Al: 2.77  $\mu\text{m}$ , Ag: 0.82  $\mu\text{m}$ )。 (平板構造は、モデル化を容易にするために用いた。) 現在、市販の光学シミュレーションソフトウェアを利用して、本研究に用いたものと同じお椀型の構造を対象に  $L_{\text{spp}}$  の解析を進めている。

本研究の結果から、表面プラズモンによる消光効果を抑制し、発光として系外に取り出す技術の開発に成功した。伝搬型プラズモンを善玉に変えるには至らなかったが、悪玉でなくすることに成功した。本研究では、発光に着目したが、デバイス構造如何では、他の物理現象や化学反応として余剰のエネルギーを系外に取り出すことも可能である。今後、我々は、このことに関する新技術を創出していく予定である。

[発表論文]

1. K. Togawa, T. Komino\*, T. Mikajiri, J.-I. Yamada, H. Tajima, Dependence of Amplified Spontaneous Emission Threshold on Atmosphere in Whispering Gallery Mode Resonators Including 1,3-Diphenylisobenzofuran as a Singlet Fission Material, *Chem. Lett.*, **52**, 280–283 (2023).
2. T. Mikajiri, T. Komino\*, J.-I. Yamada, H. Tajima, Device Parameter to Evaluate Exciton Energy Transfer in Organic Whispering-Gallery-Mode Microresonators and its Dependence on the Amplified Spontaneous Emission Threshold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press.