

# プラズモニクアレイによる発光制御 —固体照明への応用を目指して—

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

村井 俊介

## Tailoring Photoluminescence by use of Plasmonic Array —Toward the Application to Solid State Lighting—

Shunsuke Murai

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

### 1. はじめに

アンテナは、電磁波を送受信するための装置であり、アパートの屋上や携帯電話の内部など、私たちの日常生活の至る所に見つけることができる。アンテナのサイズは、送受信する電磁波の波長に依存し、例えばテレビ放送では、センチメートルオーダーの波長の電磁波を使用するので、テレビアンテナはその波長に対応するサイズを持つ。もし、テレビアンテナの大きさを1/1,000,000に縮小すれば、テレビ放送で使用する波長の1/1,000,000の波長を持つ電磁波、すなわち可視光の送受信ができるかもしれない。近年、金属ナノ粒子が、その表面の自由電子の集団振動である局在表面プラズモンにより、可視光に応答するアンテナとして働くことが示され、研究が進んでいる<sup>1)</sup>。本稿では、金属ナノ粒子を発光材料と組み合わせることで得られる、発光制御に関するこれまでの知見と問題点をまとめたあと、ナノ粒子を周期的に配列したアレイを用いた発光制御の実験結果を報告し、固体照明への応用可能性について考えたい。

### 2. 金属ナノ粒子による発光の制御

金属ナノ粒子の近傍に置かれると、発光中心の発光挙動は大きく変わる。その原因を、発光に伴う諸過程に沿って整理する(図1)。まず励起過程において、発光中心の励起波長が局在表面プラズモン共鳴と一致すると、局在表面プラズモンの電場増強効果により、発光中心をあたかも照射光より強い光で励起しているような状況となり、励起される発光中心の数が増加する。次に励起された発光中心は、内部過程を経て輻射あるいは無輻射緩和で基底状態へと戻る。この時、輻射波長が局在表面プラズモン共鳴と重なると、緩和過程に局在表面プラズモンへのエネルギー移動が新たに加わる。金属ナノ粒子に励起された局在表面プラズモンは、伝播光、あるいは熱に変換され基底状態へと戻る。このエネルギー移動過程の出現により、発光中心の見かけの量子収率が変わる。さらに、図1には陽に現れないが、ナノ粒子により発光の取り出し効率も影響を受ける。蛍光体の様な、屈折率の高い媒質を考えた場合、媒質内部で発光が閉じ込められて、外部に取り出せないことがある。金属ナノ粒子はその高い散乱効率により、中に閉じ込められている蛍光を外部に取り出す効果をもたらす。

〒615-8510 京都市西京区桂1丁目  
TEL 075-383-2422  
FAX 075-383-2420  
E-mail: murai@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

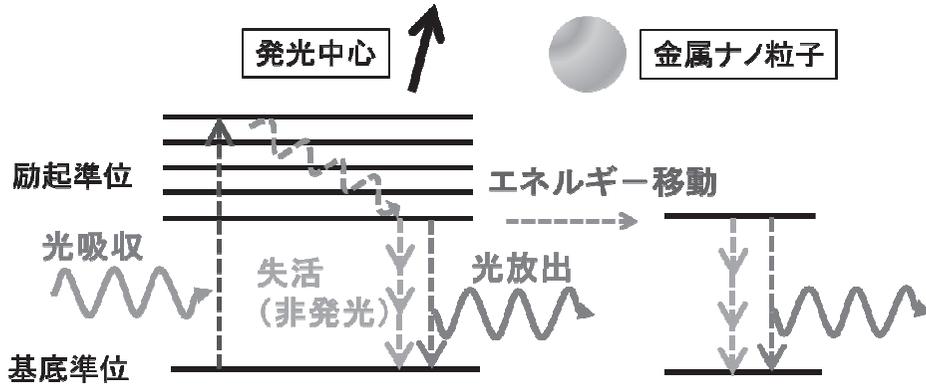


図1 金属ナノ粒子の近傍に置かれた発光中心の励起・発光過程。光吸収（光放出）の波長と局在表面プラズモン共鳴の波長が一致すると、光吸収（光放出）の過程が変調される。

金属ナノ粒子と発光中心の組み合わせによる発光制御は、これまでに数多くの報告があり、照明への応用には2つの大きな問題があることがわかっている。まず第1に、量子収率が1に近い発光中心では輻射過程における増強効果がほとんど得られない。これは、量子収率が1だと、励起された発光中心はすべて輻射遷移で基底状態に戻るが、ここに金属ナノ粒子へのエネルギー移動過程が加わることで、無輻射の緩和が導入されてしまうことによる。2点目は、効果が金属ナノ粒子のごく近傍に限定される点である。局在表面プラズモンが金属表面から数十ナノメートルの領域に局在する波であるため、発光中心がナノ粒子から離れすぎると何も効果がなく、近づきすぎると今度は金属の無輻射緩和が支配的になり、逆に発光強度が落ちる<sup>2)</sup>。この、効果に最適な「スイートスポット」の存在は、照明に必要な輝度を得るために要求される、大きな体積をもつ発光層に対して増強効果を得るためには、発光中心との距離が制御された大量のナノ粒子が必要であることを意味する。

### 3. プラズモニックアレイによる発光制御

#### 3-1 プラズモニック-フォトリックハイブリッド・モード

我々は、金属ナノ粒子を周期的に並べた構造

(=プラズモニックアレイ)を用いることで、上記の問題の解決を試みた。粒子の間隔を光の波長程度とすることで、可視領域で光回折が起きる。回折条件は粒子間隔に加え、入射角度と波長、周囲の屈折率に依存するが、条件を整えることによって、レイリーアノマリと呼ばれる、アレイ面内への光回折を実現できる[図2(a)]。面内へ回折された光が、個々のナノ粒子上に局在表面プラズモンを励起しながら伝播することで、アレイ面内に大きな電場増強が実現する。この複合表面波はSurface Lattice Resonance (SLR)と呼ばれる<sup>3)</sup>。また、蛍光体層の屈折率が周囲よりも高い場合、この層がスラブ型の導波路となり、導波光が個々のナノ粒子上に局在表面プラズモンを励起する、Quasi-guidedモードが実現する[図2(b)]<sup>4)</sup>。これらの「プラズモニック-フォトリックハイブリッド・モード」において、増強された電場は、個々のナノ粒子に局在するのではなく、粒子間に拡がって存在するため、上記のスイートスポットを拡大し、大体積の発光層に対する発光を増強できる可能性がある。

#### 3-2 試料作製

プラズモニックアレイの効果を実証するため、蛍光材料で作製した発光層の上にナノ粒子アレイを乗せた試料を作製した。図3(a)に作製した構造を示す。使用した蛍光体材料は商業

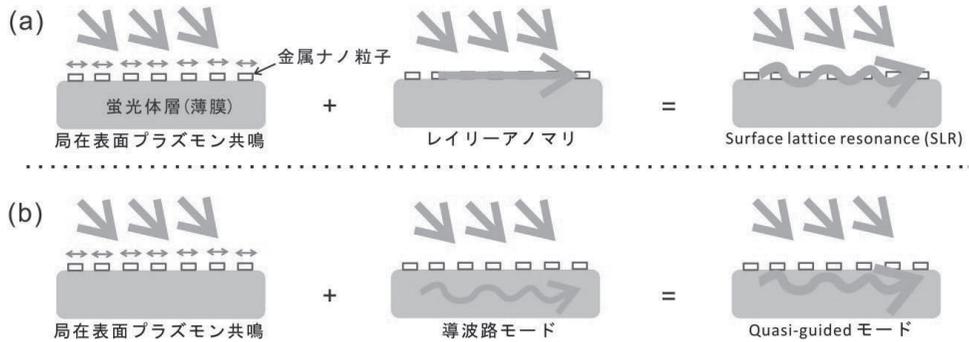


図2 プラズモニック・フォトニックハイブリッド・モードの例。(a)Surface Lattice Resonance (SLR) (b)Quasi-guided モード。局在表面プラズモン共鳴とレイリーアノマリ(a), あるいは導波路モード(b)が同時に励起されることでハイブリッド・モードとなる。

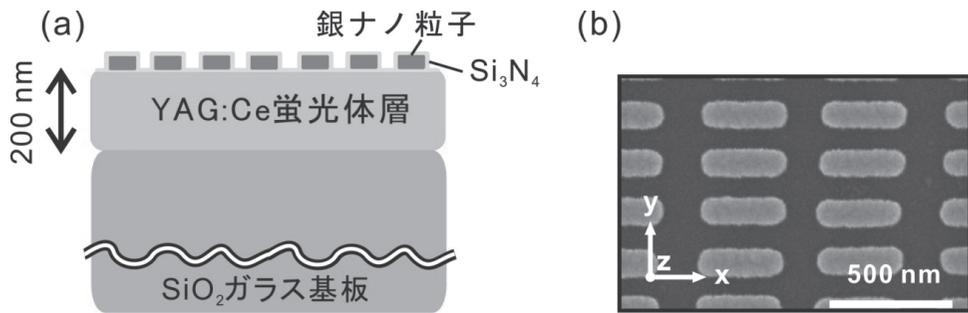


図3 (a)試料の断面模式図。(b)Ag ナノ粒子アレイのSEM 像。Ag ナノ粒子のサイズは300 nm(x 方向)×70 nm(y)×20 nm(z)であり、2次元アレイの周期は500 nm(x)×200 nm(y)である。アレイの大きさは6 mm(x)×6 mm(y)。ここでxyz座標は電子顕微鏡像の座標に対応している。

的に白色LED用蛍光体としてよく使われている、セリウムをドープしたイットリウム・アルミニウム・ガーネット (YAG:Ce) を厚さ200 nmの薄膜にしたもので、ゾルーゲル法を用いて作製した<sup>5)</sup>。この薄膜上に表面を平滑にするためにプラズマ支援化学気相堆積法(PECVD)で $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層(厚さ10 nm)を蒸着したあと、ナノインプリントリソグラフィ<sup>6)</sup>とリフトオフを組み合わせることで銀(Ag)ナノ粒子の2次元アレイを作製した(ナノ粒子のサイズ、アレイの周期は図3(b)のキャプションを参照)。Agナノ粒子アレイの酸化を防ぐために、再度PECVDで $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層(厚さ10 nm)を堆積し保護した。

### 3-3 発光スペクトルと発光方向の制御<sup>7)</sup>

消光スペクトルと発光スペクトル測定結果を

図4に示す。垂直入射光に対する消光スペクトル[図4(b)]において、波長550 nm付近に局在表面プラズモン共鳴の幅広いピークが見られ、740 nm付近に鋭いSLRが見える。SLRの短波長側に、明確ではないがQuasi-guidedモードも存在する。YAG:Ce層を青色レーザーで励起し、垂直方向へ放出された発光のスペクトルを図4(c)に示す。アレイのない参照試料に比べて発光強度が増加していることに加え、SLR波長において、参照試料では見られないピークが見られる。この発光ピークは、SLRによる蛍光の取り出し効率の上昇に起因する。発光強度を参照試料で規格化すると、SLRの波長での20倍の増強に加え、局在表面プラズモン共鳴、Quasi-guidedモードにおいても発光強度の上昇が見られ、消光のピークと発光の

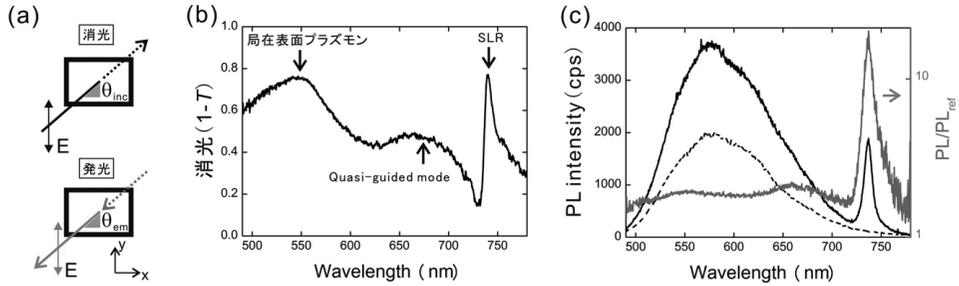


図4 (a)消光(上)と発光(下)測定配置の模式図。消光スペクトルは、ゼロ次透過光強度( $T$ )を測定したあと、 $1-T$ を消光 $E$ とした。入射光は $y$ 方向に電場が振動する直線偏光を用いた。発光スペクトルは青色ダイオードレーザー(波長 $\lambda=442$  nm)を励起光源として、検光子を通して発光の $y$ 方向に電場が振動する直線偏光成分を測定した。(b)消光スペクトル。入射角度 $\theta_{in}=0^\circ$ 。(c)発光スペクトル。検出角度 $\theta_{em}=0^\circ$ 。点線のスペクトルはナノ粒子アレイの無い参照試料の発光スペクトル( $\theta_{em}=0^\circ$ )。参照試料からの発光強度で規格化した発光スペクトルを灰色で右座標軸に示す。

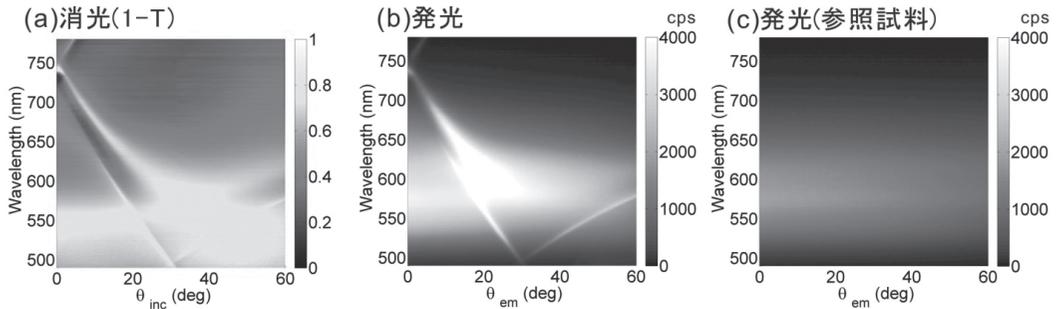


図5 (a)消光スペクトルの入射角度依存性。(b)発光スペクトルの発光角度依存性。(c)ナノ粒子アレイの無い参照試料の発光スペクトル。消光スペクトルは、試料を $x$ 方向へ傾けることで入射光の波数ベクトルを $z-x$ 平面上で変化させて、入射角 $\theta_{in}$ の関数としてプロットした。発光スペクトルは、検出器を $z-x$ 平面上でスキャンし、試料の鉛直方向からの角度 $\theta_{em}$ の関数としてプロットした。

増強波長が一致する。

光回折の条件が入射角度によって変わることを利用すれば、発光方向の制御が可能となる。図5(a)はカラープロットで示した消光スペクトルの入射角度依存性である。局在表面プラズモン共鳴の幅広いピークが、入射角度に依存せず波長550 nm付近に見られるのに対し、SLRおよびQuasi-guidedモードは入射角に応じて変化する。発光スペクトルの検出角度依存性を見ると、プラズモニックアレイを乗せることで、発光強度が全体に大きくなっていることに加え、発光スペクトルの形状そのものも大きく変わっていることがわかる。また、消光スペクトルと比較すると、図4で見られたとおり、両

者が類似しており、それぞれの角度において消光と発光増強の波長が一致していることがわかる。

詳しい解析の結果、発光の増強には、3-1節で挙げた3つの理由のうち、青色光の吸収のわずかな上昇と、光取り出し効率の大幅な増加が効いていることがわかった。また、シミュレーションの結果、ハイブリッド・モードに伴う電場増強はナノ粒子近傍にとどまらず、厚さ200 nmの蛍光体層に拡がっていることが確認された。これらの結果は、プラズモニックアレイを使うことで、量子収率が高い発光中心でも、大きな体積に渡って発光強度の増強が可能であることを示している。

#### 4. おわりに

金属ナノ粒子アレイを用いた蛍光材料の発光強度の増強と、指向性の付与について報告した。ハイブリッド・モードを利用することで発光増強のスイートスポットを拡大し、光吸収と光取り出し効率を高めることで、高い量子収率をもつ蛍光材料からの発光を増強した。プラズモンニックアレイの効果は特定のアレイや発光中心に限定されるものではなく、著者らはアルミナナノ粒子と蛍光色素の組み合わせでも、大幅な発光強度の増強と発光の狭角化を確認している<sup>8)</sup>。現状では蛍光体層の膜厚が薄く、照明に利用するには青色光強度に対する蛍光強度が不十分であるため、今後は蛍光体層の膜厚増加と粒子の形状制御を並行し、十分な蛍光強度と指向性の実現に取り組みたい。

本研究は、日本学術振興会「頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム」の助成を受けて、オランダ、AMOLF研究所とフィリップス研究所 (Jaime Gómez-Rivasグループ) にて行われた。また、本研究の一部は科学研究費 [基盤研究(c) #24560824] の支援ならびに総務省戦略的情報通信開発推進事業 (SCOPE, No. 132107004) の受託研究により得られた成果である。

#### 参考文献

1. P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, *Optical*

- Antennas*, *Advances in Optics and Photonics* 1 pp. 438–483, 2009. doi : 10.1364/AOP.1.000438
2. P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*, *Phys. Rev. Lett.* 96, pp. 113002, 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.96.113002
3. B. Auguié and W. L. Barnes, *Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays*, *Phys. Rev. Lett.* 101, pp. 143902, 2008. doi : 10.1103/PhysRevLett.101.143902
4. A. Christ, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl, and H. Giessen, *Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab*, *Phys. Rev. Lett.* 91, pp. 183901, 2003. doi : 10.1103/PhysRevLett.91.183901
5. S. Murai, M. A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, A. F. Koenderink, and J. G. Rivas, *Enhanced Absorption and Emission of  $Y_2Al_2O_7:Ce^{3+}$  Thin Layers Prepared by Epoxide-Catalyzed Sol-gel Method*, *Opt. Mater. Express*, 2 pp. 1111–1120, 2012. doi : 10.1364/OME.2.001111
6. M. A. Verschuuren, and H. van Sprang, *3D Photonic Structures by Sol-Gel Imprint Lithography*, *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* 1002, pp. N 03–N 05, 2007. doi : 10.1557/PROC-1002-N 03-05
7. S. Murai, M. A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, S. R. K. Rodriguez, and J. Gómez Rivas, *Hybrid Plasmonic-Photonic Modes in Diffractive Arrays of Nanoparticles Coupled to Light-Emitting Optical Waveguides*, *Opt. Express* 21(4) pp. 4250–4262, 2013. doi : 10.1364/OE.21.004250
8. G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodriguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas, *Plasmonics for Solid-State Lighting: Enhanced Excitation and Directional Emission of Highly Efficient Light Sources*, *Light: Science & Applications* 2 e 66–(1–7), 2013. doi : 10.1038/lsa.2013.22.