

令和6年4月3日

兵庫県立大学

## 悪玉を善玉に：金属薄膜による消光を抑制し発光増幅を誘起

### 【概要】

兵庫県立大学大学院理学研究科の小簗剛准教授、高石みなみ大学院生らの研究グループは同大学大学院工学研究科の前中一介教授らと共同で、発光性有機薄膜と金属薄膜のハイブリッド構造から成る光共振器<sup>[1]</sup>において、発光の増幅の起こりやすさが金属薄膜を用いる場合と用いない場合とで同程度であることを発見しました。この発見から、金属薄膜による消光<sup>[2]</sup>に起因する発光増幅の阻害効果を完全に抑制することに成功しました。

一般に、金属薄膜はその近傍にある分子の発光を消光する悪玉として振舞います。一方で、ナノスケールの金属では、消光どころか発光の増強を生む善玉であることが知られています。本研究成果は、金属薄膜においても、光共振器に組み込むことで善玉の作用である発光の増強効果が発現し、悪玉の作用である消光効果と拮抗し得ることを示したものです。

本研究成果を応用することで、消光の影響を排除しつつ光共振器内に金属電極を組み込むことが可能となります。金属電極を利用すれば光共振器を外部回路と電氣的に接続することができるため、光共振器内に閉じ込めた光のエネルギーを電氣的に制御したり、そのエネルギーを電子として系外に取り出したりする技術の開発が期待されます。

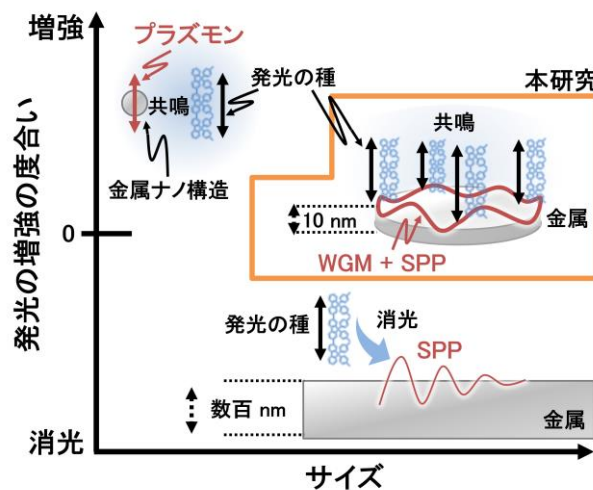


図1 発光増強の度合いと材料のサイズの関係。

### 【研究の背景】

軽量性・柔軟性・低製造コストの利点から有機半導体デバイスが近年注目を集めています。特に有機薄膜は、均質かつ大面積で高い表面平滑性を有し、さらに、容易な光学設計が可能であることから、光・電子デバイス材料<sup>[3]</sup>として国内外で盛んに研究が行われています。多くの有機光・電子デバイスでは、分子の励起状態<sup>[4]</sup>である「励起子」のエネルギーを発光や電荷生成などに応用しています。これらのデバイスでは、有機薄膜の他に、デバイスを外部回路と電氣的に接続するための金属薄膜が必要となりますが、金属薄膜近傍にある励起子のエネルギーは容易に失活し、熱となって励起子から逃げ去ってしまいます。この現象は、金属薄膜のように光の波長よりも大きなサイズの金属を伝搬する表面プラズモン (SPP)<sup>[5]</sup>によって引き起こされます (図 1)。SPPによって失われるエネルギーの大きさは、典型的な有機薄膜/金属薄膜の積層構造の場合、構造内で生成されるエネルギーのうち約 10~70%を占めると言われています。このようなエネルギー失活を完全に抑制することは困難であるため、既往の研究では、デバイス構造や作製プロセスの最適化などにより、できるだけ失活を抑制するための工夫が講じられてきました。

### 【研究の成果】

金属材料をナノスケールにまで小さくすると、表面プラズモンがナノ構造に閉じ込められ、近傍にある励起子と共鳴して発光の増強が起こるようになります (図 1)。これまで小笹准教授らのグループはこの現象に着目し、光共振器を利用することで励起子の近傍に SPP を閉じ込め、金属薄膜を用いた場合においても発光増強を発現させる方法を探索してきました。

本研究に用いた光共振器は、回転対称性を有する構造体の周囲を光が周回するウィスパリングギャラリーモード (WGM)<sup>[6]</sup>を利用したものです。WGM を利用することで、共振器内の励起子の近傍に光だけでなく SPP も閉じ込めることができます。共振器は、20  $\mu\text{m}$  の直径を有するシリカマイクロビーズの上に、10 nm の金属薄膜層、100 nm の CBP 薄膜から成るスペーサー層、250 nm の terfluorene 薄膜から成る発光層を蒸着成膜<sup>[7]</sup>することにより作製しました (図 2)。

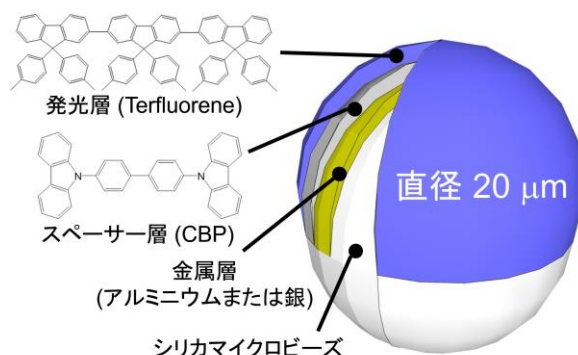


図 2 光共振器の構造。スペーサー層は発光層と金属層の接触による消光を防ぐために用いる。球の赤道付近に WGM が発現する。

この共振器に紫外域のパルス励起光を照射すると、発光層で生成した青色発光と金属層で生成した SPP が結合し、ビーズの赤道付近を周回します。励起光強度を徐々に強めながら発光スペクトルを取得すると、ある励起光強度からスペクトルの先鋭化<sup>[8]</sup>が起こり始めます。このときの励起光強度の低さが発光増幅の起こりやすさの指標となります。

す。この指標を、金属層を含まない共振器と、10 nm の厚さで成膜したアルミニウムまたは銀の薄膜を金属層に用いた共振器について調べたところ、発光増幅の起こりやすさがすべて同等となることを見出しました (図 3)。光学シミュレーションによる解析の結果、この失活抑制効果は、WGM により SPP が共振器に閉じ込められることに加え、10 nm もの薄い金属薄膜を用いたことで SPP が有機薄膜中に染み出し、金属薄膜中で起こるエネルギー吸収を低減できたことに起因することを突き止めました。

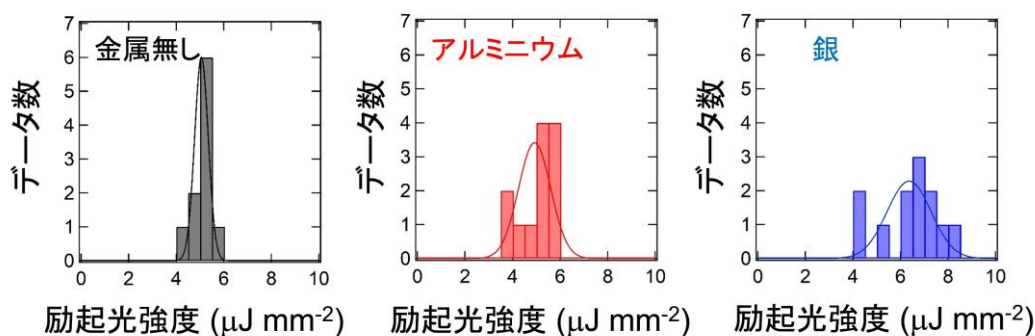


図 3 発光スペクトルの先鋭化が起こる励起光強度のヒストグラム。発光増幅の起こりやすさがすべての共振器で同等になることを発見した。曲線は正規分布による回帰曲線。

#### 【今後の展開】

今後、発光増強効果が消光効果を上回る共振器の開発が期待されます。また、WGM 共振器を軸方向から眺めると、ひものような 1 次元のかたちではなく、面を成す 2 次元のかたちをしています。この構造的な特徴から、プラズモンの WGM 共振器自体を光・電子デバイスの電極として利用できる可能性があります。同グループでは、外部回路を通して、共振器内で生成した励起子の電子やエネルギーに外部から電気的にアクセスする技術の開発を進めています。この技術に立脚して、将来的にはナノスケール光源やエネルギー変換を志向したデバイス等、光通信技術からエネルギー・環境エレクトロニクスまで幅広い分野への応用が期待されます。

#### 【論文情報】

論文名 : Suppression of plasmon-quenching effect on light amplification in 20- $\mu$ m-diameter plasmonic whispering gallery mode resonators fabricated from bowl-shaped organic/metal thin films

掲載紙 : Physical Chemistry Chemical Physics

著者 : Minami Takaishi,<sup>1</sup> Takeshi Komino,<sup>\*1</sup> Akihiro Kameda,<sup>1</sup> Kyosuke Togawa,<sup>1</sup> Tokuji Yokomatsu,<sup>2</sup> Kazusuke Maenaka,<sup>2</sup> Hiroyuki Tajima<sup>1</sup>

1. 兵庫県立大学大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学大学院工学研究科

\*責任著者 : 兵庫県立大学大学院理学研究科 小蓑剛

DOI : 10.1039/D4CP00389F

※ 出版に先立ち、2024 年 3 月 22 日にオンライン掲載されました。

【補足説明】

[1] 光共振器

光を閉じ込めるための構造体。構造体の内部において光は全反射を繰り返し、構造体中にとどまる。

[2] 消光

原子や分子が発光をとまわずに励起状態<sup>[4]</sup>のエネルギーを失うこと。

[3] 光・電子デバイス材料

装置や機械の部品に含まれ、光や電子に関する基本的な機能を担う要素（デバイス）を構成する材料。有機薄膜を用いた光・電子デバイスに有機ELや有機薄膜太陽電池などがある。

[4] 励起状態

原子や分子に含まれる電子が通常よりも高いエネルギーを蓄えている状態。

[5] SPP

金属表面に局在する電磁波である表面プラズモン的一种であり、金属表面を伝搬する。

[6] WGM

光の進み方の一種。球のように回転対称性を有する光共振器において、光が共振器の縁の内側を周回する。

[7] 蒸着成膜

材料を蒸発または昇華させることで気体に変化させ、対象物の表面に付着して膜を析出させること。

[8] スペクトルの先鋭化

スペクトルが先細り尖っていくこと。発光の増幅が起こる場合、発光スペクトルには特定の波長にピークが現れ、励起光強度を大きくすることでその鋭さが増す。

【共同研究グループ】

兵庫県立大学

大学院理学研究科

大学院生	高石みなみ (タカイシ・ミナミ)
准教授	小簗 剛 (コミノ・タケシ)
大学院生 (研究当時)	亀田章弘 (カメダ・アキヒロ)
大学院生	戸川恭輔 (トガワ・キョウスケ)
教授	田島裕之 (タジマ・ヒロユキ)

大学院工学研究科

非常勤研究員	横松得滋 (ヨコマツ・トクジ)
教授	前中一介 (マエナカ・カズスケ)

【研究支援】

本研究は、以下の助成を受けて実施されたものです。

公益財団法人 木下記念事業団 学術研究活動助成

研究課題 表面プラズモンと WGM を用いた新規な量子状態制御法の開発

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2019.4－2020.3

公益財団法人 ひょうご科学技術協会 学術研究助成

研究課題 単色面発光光源の開発を指向した励起子密度増幅メカニズムの開発

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2019.4－2020.3

日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究(C) (23K04881)

研究課題 長距離伝搬表面プラズモンの WGM 共振器を利用した有機薄膜の発光増強とその波長制御

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2023.4－2026.3

公益財団法人 カシオ科学振興財団 研究助成 (助 40-33)

研究課題 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

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2022.11－2023.10

公益財団法人 コニカミノルタ科学技術振興財団 コニカミノルタ画像科学奨励賞

研究課題 励起子と長距離伝搬表面プラズモンを結合するバルクスケールのマイクロ共振器の開発

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2023.4－2024.3

公益財団法人 池谷科学技術振興財団 単年度研究助成 (0351173-A)

研究課題 長距離伝搬表面プラズモンを用いた新規な光物性制御：金属薄膜における電子密度が誘電関数に与える影響の顕在化

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2023.4－2024.3

公益財団法人 双葉電子記念財団 自然科学研究助成 (233042)

研究課題 金属薄膜の電子密度変化による誘電関数の変調を利用した光物性制御

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2023.4－2024.3

公益財団法人 加藤科学振興会 研究助成 (KJ-3202)

研究課題 一重項分裂効率の向上を指向した非晶質/結晶ヘテロ界面の局所構造制御

研究代表者 小簀 剛

研究期間 2023.4－2024.3

【問い合わせ先・機関窓口】

<問い合わせ先>

兵庫県立大学 大学院理学研究科  
准教授 小簀 剛 (コミノ・タケシ)

Tel: 0791-58-0160

Email: komino@sci.u-hyogo.ac.jp

<機関窓口>

兵庫県立大学 播磨理学キャンパス経営部総務課

Tel : 0791-58-0101 (内線 212)

Fax : 0791-58-0131

Email: soumu\_harima@ofc.u-hyogo.ac.jp