## アルミニウムナノシリンダーアレイにおける紫外協同プラズモニック モードの励起と Eu 錯体層の発光増強効果

Collective plasmonic modes excited on Al nanocylinder array in the UV spectral region

## and enhancement of photoluminescence from Eu-complex thin film

京都大学<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup> O(M1)河内谷 佑季<sup>1</sup>, 村井 俊介<sup>1,2</sup>, 斎藤 元晴<sup>1</sup>, 阪本 浩之<sup>1</sup>, 藤田

## 晃司<sup>1</sup>, 田中 勝久<sup>1</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, JST-PRESTO<sup>2</sup>, <sup>o</sup>Yuki Kawachiya<sup>1</sup>, Shunsuke Murai<sup>1,2</sup>, Motoharu Saito<sup>1</sup>, Hiroyuki

## Sakamoto<sup>1</sup>, Koji Fujita<sup>1</sup>, Katsuhisa Tanaka<sup>1</sup>

E-mail: murai@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

【緒言】金属ナノ粒子表面での自由電子のプラズ マ振動と光が共鳴することで表面プラズモンポ ラリトン(SPP)が生じる。特に、回折格子のよ うな周期構造を有するプラズモニック周期アレ イでは光回折と SPP が同時に励起される。この 時、光回折を介して SPP がアレイ平面上に広が ることにより、光に対する強い応答が得られるよ うになる。このような現象は協同プラズモニック モードと呼ばれる。近年、紫外領域や赤外領域で のプラズモニクスの研究が進められている。特に 紫外領域は多くの有機および無機物質の内部電 子遷移を誘起するエネルギーに相当するため、紫 外表面増強 Raman 散乱や光起電力の高効率化な どの応用につながる。

本研究では、地球上に豊富に存在し、低コスト かつ深紫外域で SPP を励起できるアルミニウム (Al)を用い、紫外領域の波長に対応する周期を持 つナノシリンダー周期アレイを作製した。透過率 測定により紫外領域において協同プラズモニッ クモードを観察した。また紫外光の増強効果を実 証するために、発光量子収率が高く、大きなスト ークスシフトを持ち、蛍光寿命の長い希土類錯体 (Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>)を発光層として選び、これをナ ノシリンダーアレイ上に堆積させ、発光増強を試 みた。

【実験】ナノインプリントおよび反応性イオンエ ッチングによって周期(p)=150-330 nmのAlナノ シリンダーアレイを SiO<sub>2</sub> ガラス基板上に作製し た。Fig. 1 にAlナノシリンダーアレイの走査型電 子顕微鏡写真を示す。作製したアレイ上に Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>発光層を真空蒸着した。発光層蒸 着前後の試料に対して透過率の波長・入射角依存 性を測定し、蒸着後の試料に対して He-Cd レー ザー(波長 325 nm)励起による発光スペクトルの 放出角依存性を測定した。

【結果と考察】Fig. 2 は入射角度( $\theta_n$ )= 0°におけるAlナノシリンダーアレイの周期とSPPの励起波長との関係を表している。周期が増加するにつれて、図中の直線で示した面内へ回折される波長

は長波長シフトし、それに伴い、SPPの励起波長 も長波長シフトしている。この時、回折光と SPP が相互作用し、協同プラズモニックモードが励起 されており、周期の制御により励起波長の制御が 可能であることが示唆される。蒸着後の試料に対 する発光の測定において、アレイによる励起光の 吸収の増加を反映した発光強度の増加が見られた。 すなわち、アレイの存在に基づく紫外光の面内で の閉じ込めと、発光層における光吸収の増加を実 現した。



**Fig.1** Scanning electron microscopic (SEM) images of the Al nanocylinder arrays with pitch p = (a) 150, (b) 180, (c) 220, (d) 255, (e) 300, and (f) 330 nm. Scale bars = 500 nm.



**Fig.2** Experimental and simulated dip positions in zeroth-order transmittance of the Al nanocylinder arrays (symbol) and the in-plane diffraction wavelength (solid line) at the incident angle of  $0^{\circ}$  as a function of the pitch. The lines were calculated using the refractive indices of 1.00 (air) and 1.46 (silica glass substrate)

【謝辞】実験で使用した希土類錯体は北海道大学の長谷川靖 哉教授、中西貴之助教に提供を受けました。本研究の一部は 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(京都大 学および NIMS 微細加工プラットフォーム)およびナノテク キャリアアップアライアンスの支援を受けて実施されました。