

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560016

研究課題名(和文) 増強エバネッセント光共振器における光放射とその制御

研究課題名(英文) Emission based on enhanced evanescent waves in an optical microcavity and the control

研究代表者

若松 孝 (WAKAMATSU, Takashi)

茨城工業高等専門学校・電気電子システム工学科・准教授

研究者番号：80220838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：増強エバネッセント光の励起が可能である、プリズム/金属/色素分子/空気ギャップ($\sim \mu\text{m}$) /金属構造の微小光共振器を構成し、レーザ光干渉計測によって、金属間ギャップ距離の変調とその制御を確認した。色素分子を光励起した微小光共振器において、ギャップ距離にスペクトル変調した放射光は観測されなかったが、金属上の色素分子層構造において、スペクトルが放射角度に大きく依存する放射光を見出した。

研究成果の概要(英文)：We constructed a metallic air-gap planar microcavity of a prism/metal/dye layer/air gap/metal, which allowed excitations of enhanced evanescent waves. A small mechanical variation of the air-gap distance was sensitively detected with modulation of the interference of light through the air gap. The demonstration shows that the air-gap distance is controlled in submicron scale. Emission with spectra modulated by the air-gap distance could not be observed from the microcavity with dye molecules excited by light irradiation. On the other hand, we have found that photoluminescence spectra for organic thin films on metal depended remarkably on emission angles.

研究分野：応用物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：微小光学 微小光共振器 エバネッセント光 全反射減衰(ATR)法 有機薄膜 蛍光スペクトル フォトルミネッセンス 光干渉法

1. 研究開始当初の背景

有機固体レーザーは、低コスト実現と材料が豊富である上、広い波長域での発振に対応可能である次世代の発光デバイスとして期待されている。これまで検討されてきた有機固体レーザーの光増強発振は、ファブリーペロー型や周期的屈折率格子などによる分布帰還型など、伝播光としての性質を利用しているために、光閉じ込めや発振モードの制御に設計上の制限があって、レーザー素子の微小化が容易ではない。この課題を解決するには、伝播光モードに依らない、新たな光学モードの形成による光閉じ込め、およびその共振光学モードの制限が必要である。

そこで、非伝播光である増強エバネッセント光に着目した。すなわち、光波長程度のギャップ長をもった金属微小光共振器において、励起色素分子により光共振器内で増強エバネッセント光を発生させ、共振光学モードを形成させる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、光波長程度の空気ギャップ層を有する金属微小光共振器において、増強エバネッセント場の共振光学モードを発生させ、それによる光放射の特性を調べることにある。

2つの金属を微小距離で近接させ、その間に空気ギャップ層を設けた金属微小光共振器を構築して、空気ギャップ層($\sim \mu\text{m}$)を高精度に検出し制御する。空洞層内の色素分子を外部から光励起し、空洞内で発生する共振増強エバネッセント光学モードを、プリズム結合器等により外部へ放出させる。空気ギャップ長を変調させ、微小共振器からの放射光の特性を調査する。さらに、金属微小共振器中の色素分子励起による共振増強光学モードの発生と放射光の関係を明らかにし、放射光の特性制御について検討する。

3. 研究の方法

(1) 金属微小光共振器の構成薄膜の作製と評価

プリズム/金属/色素分子/空気ギャップ層($\sim \mu\text{m}$)/金属構造の微小光共振器を構成するために、構成部材となる薄膜試料の作製と光学的評価を行った。薄膜試料は、抵抗加熱式真空蒸着法によって作製した。金属薄膜材料には主に銀を、色素分子には、蛍光性材料であるルブレン(Rub)やアルミニウムキノリノール錯体(Alq_3)等を用いた。作製基板には、主にカバーガラス(BK-7, $t=0.15\text{ mm}$)を使用した。

薄膜の作製時における水晶振動子発振(QCM)法、作製後に全反射減衰(ATR)法により、作製薄膜の膜厚を評価した。作製したAg薄膜の膜厚は40~60 nm、色素分子層の厚さは10 nm~700 nmであった。Xeランプ(450 W)

の白色光を使用した透過分光測定から、色素薄膜の吸収スペクトル測定を行い、光励起による蛍光分光測定から、色素薄膜の蛍光スペクトル特性を評価した。

蛍光励起には、青色レーザー($\lambda=473\text{ nm}$, 25 mW)、又は緑色レーザー($\lambda=543\text{ nm}$, 50 mW)の半導体レーザーを使用した。ガラス基板側、又は色素薄膜側から励起レーザー光を薄膜試料に対して垂直に入射し、設定放射角で薄膜試料からのフォトルミネッセンス(PL)を光ファイバーで集光し分光器(iHR-320, $f=32\text{ cm}$, $F=4.1$)によりPLスペクトル測定を行った。なお、放射光スペクトルの偏光依存性を調べるために、偏光フィルターを用いた偏光PL測定も行った。

さらに、ATR法を用いて、金属/色素薄膜の試料における、金属増強エバネッセント光の励起条件(入射角度、励起光波長)を調べた。

また、強い励起光の照射は、色素分子膜の蛍光をクエンチング(蛍光消光)させるので、NDフィルターを使用して入射レーザー光の強度を調整した。特に、色素薄膜/金属試料のATR測定では、測定中に測定光による色素薄膜の性質変化を避けるために、入射レーザー光強度を弱めて用いた。

(2) 金属微小光共振器と放射光計測システムの構成

図1に示すように、金属増強エバネッセント光を励起できる微小光共振器を構成した。励起光には、緑色の半導体レーザー($\lambda=543\text{ nm}$, 50 mW)を使用し、スペシャルフィルターで入射光を平行光(ビーム径1 mm)にした。薄膜試料が付いた台形プリズムをプリズム結合器に用いた。Ag薄膜(約50 nm)やAg薄膜上色素分子層は、直接、台形プリズム上に真空蒸着法により形成した。金属微小共振器の対向金属には、ステンレス製ロッド(3 mm)の先端部分を鏡面研磨し、その平坦部分に真空蒸着法によりAg薄膜で被覆したもの($d\sim 1\mu\text{m}$)を使用した。また、微小半球プリズム(半径1.5 mm)上にAg薄膜で被覆し、それを金属ロッド先端部に取り付けたものも使用した。金属ロッドをピエゾ駆動の一軸ステージに取り付け、粗動用のマイクロステージと併せて、ロッド先端を試料薄膜に接近させた。

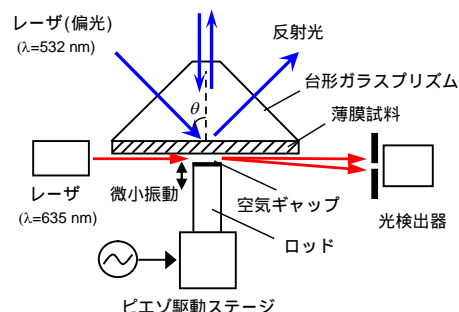


図1. 構成した金属微小光共振器

ピエゾドライバー(ゲイン×10)に直流電圧に交流電圧信号を重畳させ、ロッドを振動させることによって、空気ギャップ距離(薄膜試料と対向金属間)を変化させた。金属微小共振器の動作で最も重要である、空気ギャップ層距離の制御を確認するために、図1に示すように、レーザ光を側面方向から空気ギャップ層に入射させ、空気ギャップによって干渉した透過光をフォトダイオードで検出・計測した。入射光には、赤色の小型半導体レーザ($\lambda=635\text{ nm}$, 4.5 mW)を使用した。また、台形プリズムの上部平坦面からレーザ光($\lambda=543\text{ nm}$)を微小共振器へ入射し、金属で挟まれた空気ギャップ層によって干渉した反射光を検出した。この干渉反射光は、空気ギャップ層の距離、薄膜試料と対向金属の平行度など、より直接的にギャップ層の検出・計測を行えるが、金属薄膜や色素分子層による照射光の減衰により、光干渉効果のSN比が小さくなるのが問題であった。さらに、LCRメーターを使用して、Ag薄膜と対向金属間の静電容量を計測し、同時にその接触抵抗値も測定して、金属ロッドを試料に接近させる際にギャップ間距離をモニターした。

4. 研究成果

(1) エバネッセント光励起による増強蛍光特性

作製した金属/色素分子薄膜構造におけるエバネッセント光励起条件を調べた。図2は、その結果の一例である。ルブレ/Ag薄膜のs偏光ATRから、2つの鋭い反射率の減衰(ATRディップ)が見られる。この入射条件下で増強エバネッセント光が薄膜試料中に発生し、これにより光吸収が増大していることが分かる。p偏光入射でも同様なATRディップが見られたが、角度位置はs偏光入射とは異なっていた。このような増強エバネッセント光の励起は、比較的狭い励起条件下で生じ、色素薄膜の膜厚や励起波長に依存することが分かった。

図3は、増強エバネッセント光励起下、すなわち、ATRディップにおける蛍光スペクトルである。通常の蛍光測定に比べて、明らかに蛍光が増強している。この場合、ピーク強度で約41倍の増強蛍光が得られた。なお、この増強エバネッセント光励起条件から外れると、蛍光は弱くなった。このように、増強エバネッセント光の励起は、蛍光強度を増大させることができる。

(2) 金属上有機薄膜の異常な放射光特性

金属上のルブレ薄膜のフォトルミネッセンス(PL)特性を調べた。励起光には、波長473 nmまたは543 nmの半導体レーザを用い、薄膜試料に垂直に入射させ、様々な角度でPLスペクトルを室温で測定した。図4は、様々な放射角で測定したルブレ(500 nm)/Ag(50 nm)の非偏光PLスペクトルである。PLスペクトルが、放射角に強く依存しており、黄色か

ら赤色の蛍光を示した。さらに放射角 70° では、スペクトル幅の狭いPLが観測された。これに対して、下地のAg薄膜が無くほぼ同じ膜厚のルブレ薄膜では、PLスペクトルは放射角には依存しなかった。

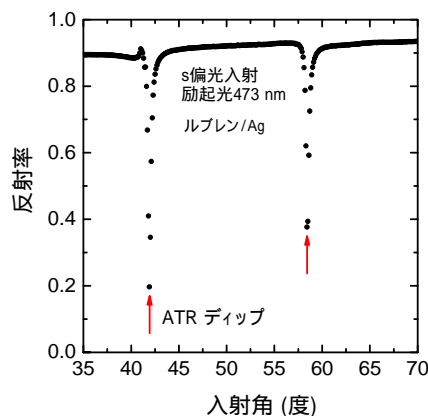


図2. 金属上有機薄膜の偏光ATR(s偏光入射)

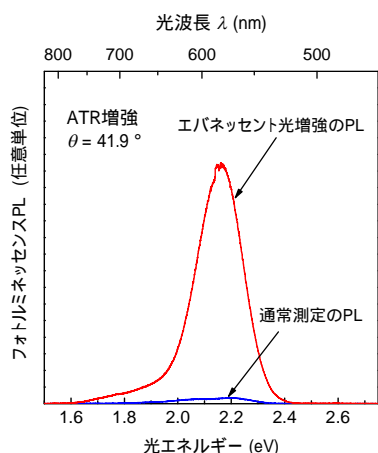


図3. エバネッセント光励起による増強蛍光

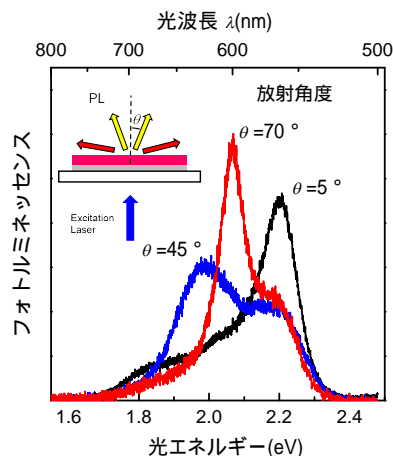


図4. 金属上有機薄膜のフォトルミネッセンス

ルブレ膜の吸収帯は、約 2.3~2.8eV 付近にあるため、この蛍光スペクトルの領域は、吸収帯とは異なる。従って、このような異常な PL 特性は、ルブレ膜自身の吸収からは説明できない。また、偏光 ATR(図 2)では、2つの鋭い ATR ディップが見られ、ルブレ膜における導波モードの励起が示唆される。さらに、偏光 PL 測定から、高角度側で見られる大きな鋭い放射光スペクトルは、 p 偏光(TM)ではなく、 s 偏光(TE)成分であることが分かった。このような異常な PL 特性の原因は、現段階では明らかではないが、導波モードの漏れ光放射、金属と空気に挟まれたルブレ膜構造における多重の光干渉の効果、及び金属上の層構造で新たに発生した光学モードによる放射光が考えられる。

(3) 微小共振器の空気ギャップ層微小距離の計測と制御

構築した金属微小光共振器(図 1)において、その動作に重要な空気ギャップ層の計測、及びその制御を行った。その結果の一例が図 5 である。図 5 の上図(a)は、対向金属の位置を制御する piezoelectric driver ($\times 10$ ゲイン)へ DC 電圧 5.0V に 2.0Vp-p の交流正弦波信号 ($f=70$ Hz) を重畳して、対向金属をもつ金属ロッドを振動させ、空気ギャップ間距離を変化させた。すなわち、入力信号により、70 Hz で $1.2\mu\text{m}$ の微小範囲で空気ギャップ長を変化させた。これにより、図 5(b)に示すような空気ギャップ層の光干渉信号(交流成分)が得られた。光干渉信号の周波数は、金属ロッドの振動周波数と同じである。また、piezoelectric driver へ印加する入力信号の振幅強度を変化させると、光干渉信号の強度もそれに依りて変化した。従って、側面から入射光を空気ギャップ層に通過させ、透過光の干渉光を計測することで、空気ギャップ層を高感度に測定できることが分かった。さらに、対向金属を薄膜試料に接近させると、ある程度以上では光干渉信号が正弦波からのひずみが生じた。これは、対向金属と薄膜試料が接触したことを示している。

また、2つの金属間の静電容量を測定したところ、対向金属の接近に伴って、その値が増加した。さらに対向金属を接近させると、ある程度以上で静電容量の値がスケールオーバーして、同時に接触抵抗が急激に低下した。これは、対向金属が薄膜試料に接触したことを示す。さらに、対向金属として、先端平坦面の他にも Ag 薄膜で被覆した微小半球レンズ(半径 1.5mm)の微小曲面部を用いた実験も行った。この場合でも、金属間に形成される空気ギャップ層がレーザ光干渉により検出・制御可能であることが判明した。微小半球レンズの微小曲面を用いることにより、ロッド先端の平坦面に比べて、金属間の平行度の調整を特に必要としないという、利点がある。

以上のことから、空気ギャップ層によるレ

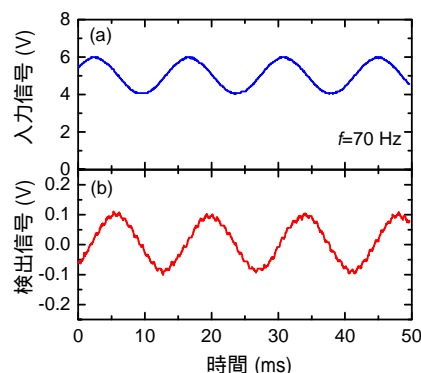


図 5. 空気ギャップ距離変調と検出信号

ーザ光干渉の検出から、そのギャップ層の計測・制御が可能であることが分かった。このように、作製した実験システムが金属微小光共振器として設計通りに動作できることを確認した。

(4) 金属微小光共振器における光励起と放射光

プリズム/金属薄膜/色素分子層/空気ギャップ/金属の微小光共振器構造において、外部光で色素分子を励起し、これにより発生する放射光を調べた。色素分子の励起条件は、垂直方向の入射、および増強エバネッセント光の発生条件(すなわち、ATR ディップの入射角度条件)で行った。プリズム側から、励起色素分子による放射光を観測したところ、スペクトルが角度に依存した放射光が見られた。しかしながら、この現象は対向金属を十分遠ざけた場合でも、観測されたことから、金属間に発生する増強エバネッセントに直接的に關係する現象ではないと考えられる。また、対向金属ロッドを微小振動させて、空気ギャップ層距離を変調させたが、放射光スペクトルには大きな変化は見られなかった。さらに、色素分子の種類や分子層の厚さを変化させた実験も行ったが、空気ギャップ距離にスペクトルが変調する放射光は、観測されなかった。

金属光共振器内における色素分子の光励起、および光共振器からの放射光の分光計測は、いずれも定常的な実験であった。微小光共振器における増強エバネッセント光の放射光が見られない原因としては、金属光共振器内の励起色素分子の寿命と増強エバネッセントの励起・放射条件が強く関係していると考えられる。従って、さらに金属光共振器の時間的応答、すなわち色素分子の短パルス光励起と放射光の時間応答を詳細に調査する必要がある。

(5) 成果のまとめと今後の展望

当初の目的であった微小光共振器からの増強エバネッセント光による放射光を確認し、それを制御するまでには至らなかったが、次のような新規の成果が得られた。

様々な有機分子薄膜に対して、金属薄膜のATR法によりエバネッセント光励起による増強蛍光特性が得られた。

微小光共振器において、レーザー光干渉法により、空気ギャップ層間の光波長スケールの微小距離の計測とその制御ができた。

金属薄膜上のルブレン薄膜構造で放射角度に大きくスペクトル依存する放射光を新たに見出した。

金属薄膜上のルブレン薄膜で新たに見出した異常な放射光に関して現段階ではその詳細な原因は不明であるが、この現象を活用することで、新しい機能を備えた有機発光素子や有機レーザー、および蛍光センサなどへの応用が期待できる。今後、この現象の原因究明と有機オプトエレクトロニクスへの応用へ向けた研究を継続して行う計画である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Takashi Wakamatsu, Emission-angle-dependent photoluminescence of rubrene thin films on silver, *Applied Optics*, 査読有, 印刷中

Takashi Wakamatsu, Construction of Metal Enhanced Evanescent-Wave Microcavity and Air-Gap Control, *Proceedings of the 18th Microoptics Conference 2013 (IEEE Xplore)*, 査読有, 18, 2013, 1-2.

<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/conferences.jsp>

[学会発表](計8件)

Takashi Wakamatsu, Emission-angle-dependent photoluminescence of rubrene thin films on metal, The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2014.5, Tokyo University of Agriculture and Technology.

Takashi Wakamatsu, Anomalous Photoluminescence Characteristics of Rubrene Thin Films on Silver, The 23rd Annual Meeting of MRS-Japan, 2013.12, Yokohama Media & Communications Center.

Takashi Wakamatsu, Construction of Metal Enhanced Evanescent-Wave Microcavity and Air-Gap Control, The 18th Microoptics Conference, 2013.10, Tokyo Institute of Technology.

Takashi Wakamatsu, Fluorescence Characteristics of Rubrene Thin Films on Metal, 2013 KJF International Conference of Organic Materials for Electronics and Photonics, 2013.8, Busan in Korea.

Moriyasu Kanari, Makoto Kunimoto, Ikuo Ihara, and Takashi Wakamatsu, Effect of annealing on mechanical properties of pentacene and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films, 2013 KJF International Conference of Organic Materials for Electronics and Photonics, 2013.8, Busan in Korea.

若松孝, 豊島晋, 金属/ルブレン薄膜の異常な蛍光特性, 電子情報通信学会信越支部大会, 2012.9, 新潟大学

北見忠昭, 豊島晋, 丸山智章, 若松孝, 有機薄膜のATR増強蛍光分光, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012.3, 早稲田大学

若松孝, 青木克仁, 豊島晋, 有機色素薄膜におけるATR光学モードの励起, 第21回電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011.11, 長岡技術科学大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若松 孝 (WAKAMATSU, Takashi)
茨城工業高等専門学校・電気電子システム工学科・准教授
研究者番号: 8 0 2 2 0 8 3 8

(2) 研究分担者

豊島 晋 (TOYOSHIMA, Susumu)
明石工業高等専門学校・電気情報工学科・助教 (H25.4 から)
福島工業高等専門学校・電気工学科・助教 (H25.3 まで)
研究者番号: 7 0 5 1 5 8 4 0