ナノ構造制御ローダミン B LB 膜のホトルミネッセンスと クレッチマン配置での表面プラズモン放射光

学生員 和久井克明* 非会員 畠山 弘次*
 正 員 大平 泰生**,** 正 員 新保 一成**,**
 正 員 加藤 景三**,** 正 員 金子 双男**,**
 非会員 川上 貴浩** 正 員 若松 孝****

Photoluminescence and Surface Plasmon Emission Light in Kretschmann Configuration of Nanostructured Rhodamine B LB Films

Katsuaki Wakui*, Student Member, Hirotugu Hatakeyama*, Student Member, Yasuo Ohdaira**,**, Member, Kazunari Shinbo**,**, Member, Keizo Kato**,**, Member, Futao Kaneko**,**, Member, Takahiro Kawakami**, Non-member, Takashi Wakamatsu****, Member

Photoluminescence and surface plasmon emission light have been investigated in the attenuated total reflection (ATR) Kretschmann configuration. Surface plasmons (SPs), two-dimensional optical waves, were excited when rhodamine-B (RB) dye Langmuir-Blodgett (LB) films on metal thin film were directly irradiated by laser beams in the Kretschmann configuration. Emission light, that is, three-dimensional optical waves through the prism were observed corresponding to the resonant conditions of SP excitations in the configuration. The intensity of the SP emission light was small for the RB LB film with 4 layers, but the intensities increased in proportion to the thickness for the LB films having above 8 layers. Photoluminescence intensities also strongly depended upon the nanostructured separation between the RB LB films and metal thin films. It is thought that the phenomena are very useful for applications utilizing dye molecules on metal and conversion between three- and two-dimensional optical waves.

キーワード：表面プラズモン，表面プラズモン放射光，ホトルミネッセンス，ローダミン B 色素，ラングミュア-ブロッジェット膜

Keywords : surface plasmon, surface plasmon emission light, photoluminescence, rhodamine-B dye, Langmuir-Blodgett film

1. はじめに

光波長より小さいナノ粒子やナノ領域に拘束される光電磁波は光の新しい応用分野として注目されており，近接場

光学として盛んに研究されている⁽¹⁾。表面プラズモン (SP) は光と金属自由電子の結合モードでエバネッセント波を伴い金属表面を伝搬する 2 次元光波であり，全反射減衰 (ATR) 法による表面プラズモンの共鳴励起は金属表面の薄膜構造評価やセンシングに用いられている⁽²⁾。近接場光はナノ物質表面に束縛されており，そのままでは外部に伝搬せず遠隔場光 (3 次元光波) として観測されない⁽³⁾ので，金属表面を伝搬する SP は近接場光と遠隔場光を接続する手段として期待される⁽¹⁾⁽³⁾。

最近，ATR 法のクレッチマン (Kretschmann) 配置 (プリズム/金属薄膜/空気，あるいはプリズム/金属薄膜/有機分子薄膜/空気) において⁽²⁾，空気側から薄膜表面をレーザー光で照射 (逆入射) することで SP が励起され，プリズム側から SP 共鳴条件で光が放射される現象が報告されて

* 新潟大学大学院自然科学研究科
〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050
Graduate School of Science and Technology, Niigata University
Ikarashi 2-8050, Niigata 950-2181
 ** 新潟大学工学部電気電子工学科
〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050
Dept. of Electrical and Electronic Eng., Niigata University
Ikarashi 2-8050, Niigata 950-2181
 *** 新潟大学超域研究機構
〒950-2181 新潟市五十嵐 2 の町 8050
Center for Transdisciplinary Research, Niigata University
Ikarashi 2-8050, Niigata 950-2181
 **** 茨城工業高等専門学校
〒312-8508 ひたちなか市中根 866
Ibaraki National College of Technology
Nakane-866, Hitachinaka 312-8508

いる(4)~(6)。この表面プラズモンによる放射光は金属薄膜／有機分子薄膜の構造や有機分子の発光特性等に強く依存している(3)(7)~(9)。この現象は2次元光波と3次元光波の変換において重要と考えられる(3)(9)。

本研究では、クレッチマン配置によるATR法を用いて、Ag薄膜上の有機色素分子のローダミンB (RB) ラングミュア・ブロッジエット (Langmuir-Blodgett: LB) 薄膜を評価した。また、クレッチマン配置を利用して試料側からレーザー光を照射 (逆入射配置) し、プリズム側で観測される放射光について有機分子薄膜構造との関係を調べた。RBは強い発光を示すこと(10)(11)から用いられ、LB膜は1層当たりの膜厚が約2.8 nmであるので(6)、LB膜を用いナノメートルオーダーで層構造を制御した。さらに、Ag薄膜上のRBLB膜のホトルミネッセンス (PL) 特性も調べた。本研究は2次元・3次元光波の変換やその応用において役立つものと考ええる。

2. 試料及び測定方法

〈2・1〉 試料 有機分子薄膜にはRB色素分子を用い、LB法により作製した。RBの化学構造を図1(a)に示す。RBはキサンテン系色素の一種で、強い発光を示し、色素レーザーや蛍光測定用の光量子計等に利用され会合体などが詳しく研究されてきている(10)(11)、LB膜用として疎水基に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}$ 、親水基に $-\text{COOH}$ を持つ(NKX736, 林原生化学製)。また、アラキジン酸 (C20) の化学構造を図1(b)に示す。C20は可視領域において、透明で電気絶縁性を示す。RBLB膜の成膜性を高めるためにRB色素は、RB:C20=1:5 (モル比) で混合し、RBLB膜を作製した。また、C20LB膜は金属 (Ag 薄膜) とRBLB膜の間隔をナノメートルオーダーで変えるためにも用いられた。この複雑な層構造については、後述する実験結果で図に示した。SP活性物質SP活性媒質であるAg薄膜は、カバーガラス上に約40nmの厚さで蒸着し用いた。

(a) ローダミン B (RB) 色素

(b) アラキジン酸 (C20)

図1 RB色素とC20の化学構造

Fig. 1. Chemical structures of RB dye and C20.

図2 クレッチマン配置によるATR法

Fig. 2. ATR method in the Kretschmann configuration.

図3 クレッチマン配置の逆入射による放射光測定

Fig. 3. Emission light measurement using the reverse irradiation in the Kretschmann configuration.

〈2・2〉 測定方法 ナノメートルオーダーの層構造を制御して作製したRBLB膜の光吸収やPLなど、基礎的な光学特性を調べた。また、図2のようなクレッチマン配置による全反射減衰 (ATR) 法を用いて、LB膜の評価を行った。プリズムにはBK-7 ($n=1.522$) の半円柱プリズムを用い、入射光としてp偏光の Ar^+ レーザー ($\lambda=488.0\text{nm}$) を用いた。ATR測定では入射角度に対する反射率 (I_r/I_i) が測定された。

図3にクレッチマン配置の逆入射による放射光測定系を示す。クレッチマン配置においてAg薄膜上のRBLB膜に直接レーザー光 ($\lambda=488.0\text{nm}$) を照射し、半円柱プリズム側から放射光を観測した。放射光の520nm以下の波長はシャープカットフィルタで除去され、放射光強度の角度依存性が測定された。

3. 実験結果

〈3・1〉 光吸収スペクトルとPLスペクトル 図4にスライドガラス上にC20LB膜を1層堆積し、その上に累積されたRBLB膜の光吸収スペクトル (16層の最大値で規格化) とPLスペクトルの層数依存性を示す。

吸光度などは最大値で規格化した。図のようにRBLB膜の層数の増加で吸収スペクトルは単調に増加し、PL強度も同様に増加している。図4のRBLB膜の層数と吸収ピーク (約570 nm) の吸光度、および約600 nmのPLピーク強度の関係を図5に示す。図のように吸光度は層数に比例して増加しており、累積が良好であることが分かる。図のガ

図4 ガラス上 RBLB 膜の光吸収スペクトルと PL の層数依存性

Fig. 4. Thickness dependence of absorbance and PL of RBLB films on slide glass.

図5 吸光度と PL 強度のピーク値の関係

Fig. 5. Relationships between thickness of RBLB films on slide glass and absorbance and PL intensities.

ラス基板上 RBLB 膜の PL 強度も膜厚（層数）に比例して増加している。

〈3・2〉 ATR 特性と逆入射による放射光特性 図6にプリズム／Ag 薄膜（40 nm）／RBLB 膜の ATR 特性の層数依存性を示す。ここで、点線は実験値を示し、実線は理論フィッティングによる計算値である。計算では RBLB 膜単層の厚さを、C20LB 膜単層膜の厚さと同じ 2.8 nm とした⁶⁾。RBLB 膜の層数を増加することで、SP の共鳴励起に伴う ATR 特性のディップが高角度側にシフトしていくことがわかる。また、計算結果から RBLB 膜の複素誘電率は 4 層で $2.31+i0.04$ 、16 層で $2.45+i0.015$ であり、ほぼ良

図6 RBLB 膜の ATR 特性の層数依存性

Fig. 6. ATR properties for the prism/Ag/RBLB samples with various numbers of the RBLB layers.

好に累積されていると考えられる。

図6と同じ試料の RBLB 膜に対して、図3のようにレーザー光（ $\lambda=488.0\text{nm}$ ）を LB 薄膜側から逆入射し、表面プラズモンによる放射光を調べた。図7に放射光強度の角度分布特性を示す。放射光は ATR 特性の波長依存性と分散特性などから、色素分子の発光に起因した表面プラズモンの励起によることが明らかになっている^{3)(7)~(9)}。測定には 520 nm のシャープカットフィルターを用いており、この放射光には 520 nm 以下の波長は含んでおらず、RBLB 膜の発光ピークである 600nm を中心とした波長が主となっている。各ピークの放射角度は波長 600nm での ATR 特性の各膜厚（層数）の SP 共鳴角度に対応している。一方、フィルタを用いない場合では放射光にはレーザー光（ $\lambda=488.0\text{nm}$ ）成分がほとんどであるため、各層数における放射光ピークの角度は図6の SP の共鳴角度とほぼ同じ角度で観測される。図7において放射光は RBLB 膜の層数が増加するにつれてピーク値が高角度側にシフトし、放射光強度が増加している。しかし、図7の特性においては RBLB 膜の層数が4層の場合、放射光強度が極端に小さいことが分かる。

〈3・3〉 Ag 薄膜上の RBLB 膜の PL 特性 図7において Ag 薄膜上の RBLB 膜が4層のとき放射光強度は特に小さかった。そこで、Ag 薄膜（40nm）上の RBLB 膜の膜厚を8層に固定し、Ag 薄膜と RBLB 膜（8層）の間隔を C20LB 膜の層数で変化させて PL 特性を調べた。図8に PL 測定を試料配置を示す。図のように RBLB 膜に斜め方向から直接レーザー光（ $\lambda=488.0\text{nm}$ ）を照射し、照射と反対側で PL を測定した。図9に Ag 薄膜と RBLB 膜（8層）の間隔を C20LB 膜の層数で変化させてパラメータとした PL 特性を示す。図のように RBLB 膜の膜厚が一定にもかかわらず、Ag 薄膜と RBLB 膜の間隔が小さいとき PL 強度は小さく、Ag 薄膜上に直接 RBLB 膜を堆積した場合は最も小さくなった。一方、

図 7 逆入射(488.0nm)による放射光の放射角度特性 (520nm 以下の波長をシャープカットフィルターでカット)
Fig. 7. Emission light as a function of emission angle from prism/Ag/RB LB samples with various numbers of the RB LB layers in the reverse irradiation at 488.0nm.

図 8 ガラス基板/Ag/ C20 /RB LB 膜試料と P L 測定系
Fig. 8. Sample of the cover glass/Ag/ C20 (0-12 layers) /RB (8layers) LB films and a measuring system of PL.

間隔を増やすと PL 強度が急激に増加した。これは図 4 のガラス基板上 RBLB 膜の膜厚に対し線形性を示す PL 特性とは明らかに異なっている。このような金属からナノメートルオーダーで近接した色素からの PL の減少はすでに多くの報告があり、詳しく解析されており、色素と金属間の距離が 10nm 程度では、Förster 遷移によると考えられている^{(11)~(13)}。Ag 薄膜と RBLB 膜の距離が 4 層 (1 層 2.8 nm で約 11nm) 以下で小さい場合には、Förster 遷移により励起分子のエネルギーが Ag 薄膜に非放射で失活することに基づき PL が減少するものと考えられる^{(11)~(13)}。図 7 の逆入射において RBLB 膜を 4 層のみ堆積した場合において放射光が特に小さかったことは、同じ様に膜厚が薄いために励起分子のエネルギーの大部分が非放射で金属へ移動することによると考えられる^{(11)~(13)}。なお、図 8 のような PL 測定で、RBLB 膜側から測定した PL 強度も図 9 とほとんど同じ特性を示した。

〈3・4〉 2 次元・3 次元光波の変換 図 7 の逆入射による放射光は、図 10 に示すように次の 3 つの過程を含んでいる。(1) レーザ照射による色素分子の励起と励起分子の発

図 9 Ag 薄膜と RB LB 膜 (8 層) の間隔 (C20LB 膜の層数) による PL 特性

Fig. 9. PL for the cover glass/Ag/ C20 (0-12 layers) /RB (8 layers) LB films with various separations between the RB LB film and the Ag film, excited at 488.0 nm.

図 10 クレッチマン配置での逆入射による表面プラズモン放射光

Fig. 10. A schematic diagram of SP emission light by the reverse irradiation in the Kretschmann configuration.

光に起因する表面プラズモン励起、(2) 表面プラズモンの伝搬、(3) Kretschmann 配置における表面プラズモンから放射光への変換である。この現象は 3 次元光波 (遠隔場光) と 2 次元光波 (表面プラズモン) の変換に関係しており、センシングへの応用ばかりでなく、(1)~(3)の現象を制御することで信号処理にも応用できると考える。また、近接場光と 3 次元光波を結びつける点においても重要であると考えられる。(1) の過程に対応した表面に近接した電気双極子による表面電磁波の誘起については、Inoue と Hori の解析がある⁽¹⁴⁾。

4. まとめ

クレッチマン配置において RBLB 膜に起因する逆入射による放射光が観測された。放射光は RBLB 膜の励起・発光

による SP 励起に基づいていると考えられている。この SP 放射光は Ag 薄膜と RBLB 膜の距離に強く依存していた。また、Ag 薄膜上の PL 特性においても、同様の現象が観測された。これは、RBLB 膜から Ag 薄膜への非放射のエネルギー移動や電荷移動によると考えられた。この現象は、センシングや信号処理、有機分子による 2 次元・3 次元光波の変換に有効であると考えられる。

本研究の一部は平成 15 年度新潟大学プロジェクト推進経費の援助による。

(平成 15 年 6 月 30 日受付, 平成 15 年 9 月 29 日再受付)

文 献

- (1) S. Kawata, ed., : Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Springer, Berlin (2001)
- (2) W. Knoll : "Interfaces and Thin Films as Seen by Bound Electromagnetic Waves", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, Vol.49, pp.569-638 (1998)
- (3) F.Kaneko, T.Nakano, T.Sato, W.Saito, K.Shinbo, K.Kato, and T.Wakamatsu : "Conversion between Three and Two Dimensional Optical Waves utilizing Surface Plasmon Excitations in Attenuated Total Reflection Kretschmann Configuration", *Trans. MRSJ* (in press)
- (4) I. Pockrand, A. Brillante, and D. Möbius : "Nonradiative Decay of Excited Molecules Near a Metal Surface", *Chemical Phys. Lett.*, Vol.69, pp.499-504 (1980)
- (5) S. Hayashi, T. Kume, T.Amano, and K. Yamamoto : "A New Method of Surface Plasmon Excitation Mediated by Metallic Nanoparticles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35, pp.L331-334 (1996)
- (6) K. Kato, M. Terakado, K. Shinbo, F. Kaneko, and T. Wakamatsu : "Emission from Merocyanine Langmuir-Blodgett Films Utilizing Surface Plasmon Excitation", *Thin Solid Films*, Vol.393, pp.97-102 (2001)
- (7) T. Nakano, T. Wakamatsu, H. Kobayashi, F. Kaneko, K. Shinbo, K. Kato, and T. Kawakami : "Surface Plasmon Emission Spectra from Rhodamine-B LB Films on Silver Thin Film", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol.370, pp.265-268 (2001)
- (8) F. Kaneko, T. Nakano, M. Terakado, K. Shinbo, K. Kato, T. Kawakami, and T. Wakamatsu : "Emission Light from Prism/Silver/Rhodamine-B LB Film and Multiple Surface Plasmon Excitations in the ATR Kretschmann Configuration", *Materials Sci. & Enging*, Vol.C22, pp.409-412 (2002)
- (9) F.Kaneko, T.Sato, M.Terakado, T.Nakano, K.Shinbo, K.Kato, N.Tsui, T.Wakamatsu, and R.C.Advincula : "Emission Light and Multiple Surface Plasmon Excitations at Prism/Ag/Merocyanine Langmuir-Blodgett Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, No.4B, pp.2511-2515 (2003)
- (10) I.Lopez Arbeloa and P. Ruiz Ojeda : "Molecular Forms of Rhodamine B", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.79, pp.347-350 (1981)
- (11) B.Valeur : Molecular Fluorescence, WILEY-VCH, Weinheim (2002)
- (12) H.Kuhn, D.Möbius, and H.Bucher : Physical Methods in Chemistry, A.Weissberger and B.W.Rossier eds., Part III B, Chapter 7, Wiley Interscience, New York (1972)
- (13) T.Liebermann and W.Knoll : "Surface-plasmon field-enhanced fluorescence spectroscopy", *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical & Engineering Aspects*, Vol.171, pp.115-130 (2000)
- (14) T. Inoue and H. Hori : "Theoretical Treatment of Electric and magnetic Multipole Radiation Near a Planar Dielectric Surface Based on Angular Spectrum Representation of Vector Field", *Opt. Rev.*, Vol.5, No.5, pp.295-302 (1998)

和久井 克 明

(学生員) 1980 年 11 月 12 日生。2003 年 3 月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。現在、同大学大学院自然科学研究科博士前期課程在学中。有機薄膜・デバイスに関する研究に従事。

畠 山 弘 次

(非会員) 1979 年 8 月 31 日生。2002 年 3 月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。現在、同大学大学院自然科学研究科博士前期課程在学中。有機薄膜・デバイスに関する研究に従事。

大 平 泰 生

(正員) 1974 年 1 月 15 日生。1996 年 3 月山梨大学工学部電子情報工学科卒業。1998 年 3 月山梨大学修士号取得。同年 4 月オリンパス光学工業株式会社入社。2000 年 4 月山梨大学大学院工学研究科入学, 2003 年 3 月博士 (工学) 取得。2003 年 4 月新潟大学工学部電気電子工学科助手, 現在に至る。量子エレクトロニクスの研究に従事。2001 年近接場光学賞を受賞,

応用物理学会, 電気学会, 日本光学会会員。

新 保 一 成

(正員) 1967 年 6 月 17 日生。1995 年 3 月新潟大学大学院自然科学研究科博士課程修了。同年 4 月同大学大学院助手, 1997 年 4 月同大学工学部講師, 1998 年 2 月同大学工学部助教授, 現在に至る。工学博士。機能性有機薄膜の研究に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会会員。

加 藤 景 三

(正員) 1959 年 5 月 21 日生。82 年 3 月東京工業大学工学部電気電子工学科卒業。87 年 3 月同大学院博士課程修了。同年 4 月新潟大学工学部助手。同講師, 同助教授, 同大学院自然科学研究科助教授を経て, 02 年 4 月より同大学工学部教授。工学博士。電気電子材料, 機能性薄膜, 有機エレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会, レーザ

学会会員。

金 子 双 男

(正員) 1950 年 4 月 1 日生。1974 年 3 月新潟大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月東京工業大学工学部助手。1981 年 4 月新潟大学工学部助教授, 1992 年 4 月同教授, 現在に至る。この間, 1986 年 3 月~1989 年 1 月 MIT 客員研究員。工学博士。電気電子材料, 有機薄膜の研究に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会, 日本液晶学会会員。

川 上 貴 浩

(非会員) 1960年5月28日生。1979年3月新潟県巻工業高等学校卒業。同年新潟大学工学部技官，現在に至る。実験・研究用の計測機器製作や様々な電気電子材料，機能材料の計測，評価などの実験・研究に従事。

若 松 孝

(正員) 1963年5月30日生。1987年3月新潟大学理学部物理学科卒業。1989年3月東北大学大学院工学研究科博士前期課程電子工学専攻修了。同年4月茨城工業高等専門学校電子情報工学科助手，98年4月同電気工学科講師，2001年4月同助教授，現在に至る。博士（工学）。主として，機能性有機薄膜の研究に従事。電子情報通信学会，応用物理学会各会員。