

局在表面プラズモン共鳴効果を利用した 有機電界発光素子の高効率化



技術解説

桑 原 裕 司^{*}, 藤 喜 彩^{**}

Enhanced Fluorescence by surface plasmon coupling of metal nanoparticles
in an organic electroluminescence diode

Key Words : an organic electroluminescence diode, Enhanced Fluorescence,
coupling of metal nanoparticles

1. はじめに

近年、有機材料は、その軽量性、柔軟性、低コストの利点より、光・電子デバイスへの応用展開が活発に進められている。その中でも有機電界発光素子 (Organic light emitting diode: OLED) は実用化が先行している無機 LED にはない特長を有する発光素子である [1]。この背景には、有機半導体はシリコンなどの無機半導体と性能の面で競合するのではなく、有機材料の持つ柔軟性、耐衝撃性といった形状フレキシビリティや、ウェットプロセスによる作製コストの低減などの利点を活かすことで、デバイスの特徴・用途から、無機半導体と棲み分けた応用展開を模索しようという考えがなされてきたことにある。また、互いの特性を補強する形で、有機材料と無機材料を組み合わせた研究に関しても目覚ましい進歩を遂げている。その一例として、金属ナノ粒

子やナノ構造に局在する表面プラズモンとの共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR) による発光増強現象を用いた研究が注目されている。局在表面プラズモン (LSP) とは金属ナノ粒子表面に局在している自由電子の集団振動であり、近接する発光体と相互作用すると、その発光効率を増強する性質を持つ [2]。これは光励起による蛍光・燐光増強であり、発光分子の励起効率の増強や放射または非放射減衰速度を加速することにより達成される。この発光増強現象は、既にバイオセンサや表面ラマン散乱分光に利用されており、フォトルミネセンス (Photoluminescence : PL)、発光ダイオード (Light-Emitting Diodes : LED)、有機太陽電池に対する適用例も多数報告されている [3-9]。

現行の有機 LED の最も有用な実用化は白色照明である。しかしながら、有機 LED の抱えている発光効率、素子寿命、大面積化およびコスト等の様々な課題により、いまだ普及が進んでいないのが現状である。量子効率を考えると有機 LED は燐光を用いることで初めて高効率・高輝度発光を実現する。しかしながら、明るい白色発光の実現に不可欠な deep-blue 発光は、原理的に蛍光発光のみでしか得られないため、励起子生成効率 25% 以上の発光量子収率は望めない。deep-blue 領域での高効率 OLED 素子の開発は、日本が発祥である OLED の浮沈をかけた最重要課題とも言われている。今回我々は、前述した LSPR 効果による OLED の発光増強現象がそのブレイクスルーとなるのではないかと考えた。これまでの研究では、電界励起により発光体の発光強度の増強を実現した例がほとんどないという点、また今回用いた塗布プロセスは、真空システムを用いず、高精度にナノ粒子層を成膜可能であることから、コスト、寿命、大面積化、高輝度 deep-blue 蛍光発光の問題を解決するブレイクスルーに



^{*} Yuji KUWAHARA

1960年4月生
京都大学 大学院理学研究科 化学専攻
(1989年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 教授 理学博士 表面物理化学
TEL : 06-6879-7297
FAX : 06-6879-7298
E-mail : kuwahara@prec.eng.osaka-u.ac.jp



^{**} Aya FUJIKI

1985年12月生
大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 (2008年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 博士後期課程 (D2) 修士 (工学) 有機エレクトロニクス・フォトンクス
TEL : 06-6879-7299
FAX : 06-6879-7298
E-mail : fujiki@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

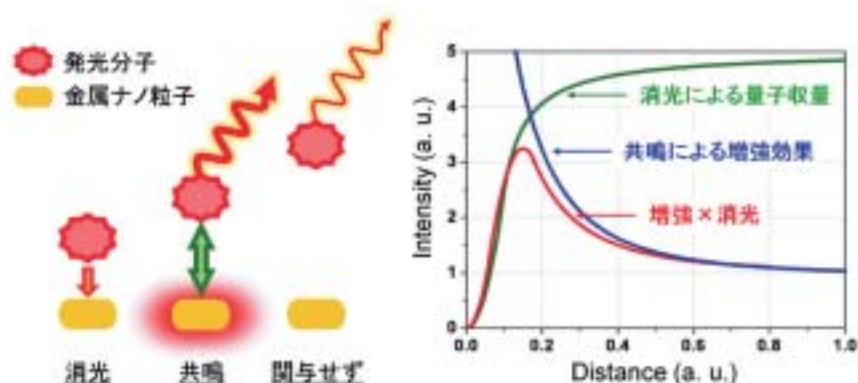


図1 金属ナノ粒子近傍に置かれた発光分子の蛍光強度の距離依存性

なるはずである。

実用上、LSPR 効果を OLED に取り入れるための 2 つの条件が存在する。1 つ目の条件は、LSPR を実現させるために、金属ナノ粒子の共鳴波長と分子の発光波長を整合することである [10]。金属ナノ粒子の共鳴波長は金属の種類、形状、大きさに依存するが、三原色 (Red-Green-Blue: RGB) の可視光領域に共鳴波長を持つ金属ナノ粒子は限られる。本研究では、その形状および大きさを制御することで緑から赤の波長領域に共鳴波長を調整可能な金ナノ粒子を選択し、分子の発光波長に一致した共鳴波長を持つ金ナノスフィア (球形の微粒子) および金ナノロッド (円柱形の微粒子) を作製した [11,12]。2 つ目の条件として、局在プラズモンと発光分子とを効率よく相互作用させるために、金属ナノ粒子と発光分子間の距離を適切に選ぶことにある (図 1)。表面プラズモンによる電場は金属表面近傍に局在しているため、発光体の表面プラズモンとの共鳴確率は両者の距離に対して指数関数的に減少する。一方、発光分子が金属と接する程度まで近接すると、励起エネルギーがすべてナノ粒子に移動し、消光してしまうことも知られている。すなわち、効率よく相互作用させるためには両者の適切な距離が存在する [13,14]。

本稿では、有機電界発光素子のプラズモン共鳴発光増強に焦点をあて、近年の著者らの研究成果について概説する。本研究で作製した緑色、赤色 OLED 素子では、陽極上に金属ナノ粒子層を成膜したのち、正孔輸送性有機超薄膜、蛍光発光性有機超薄膜を連続して積層することにより、正孔輸送性有機超薄膜の膜厚によってプラズモニック層 (金ナノ粒子層)

と発光体層間の距離を高精度に制御することができ、結果的に、緑および赤色の領域において最大で 20 倍の増強度を達成することに成功した [15,16]。

2. プラズモン増強 OLED 素子構造

本研究で試作した緑色 OLED 構造の模式図を図 2 に示す。陽極には透明電極である ITO を採用し、ガラス上に ITO を蒸着した基板 (表面粗さ < 0.01 μm 、蒸着面積 $10 \times 2 \text{ mm}^2$) を用いた。正孔輸送層には正孔注入効率が高い低分子の銅フタロシアニン (CuPc) を使用し、発光層には電子輸送層も兼ねた Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(III) (Alq3、発光波長 530 nm) を用いた。陰極には Al を、陰極側の電子注入層には Al との相性が良い LiF を使用した。上記で挙げた材料は全て真空蒸着により作製した。

赤色 OLED 素子は、下記 (図 2) の緑色発光素子を一部変更することにより作製した。赤色発光素子を用いた OLED 構造のエネルギーダイアグラムを

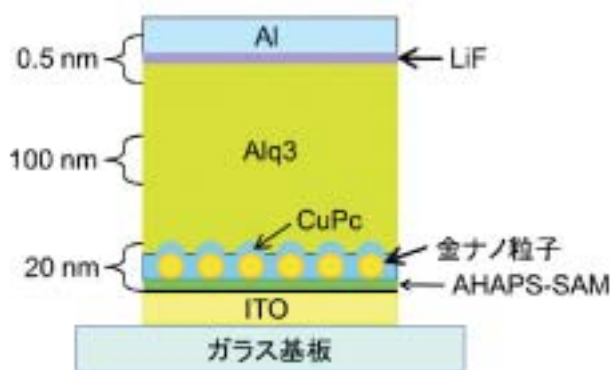


図2 金ナノ粒子を挿入した有機 EL 構造

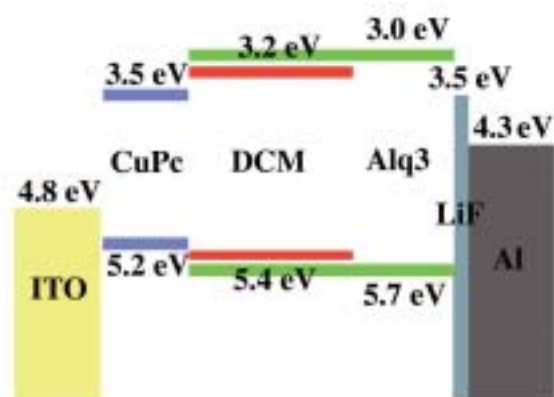


図3 OLEDのエネルギーダイアグラム

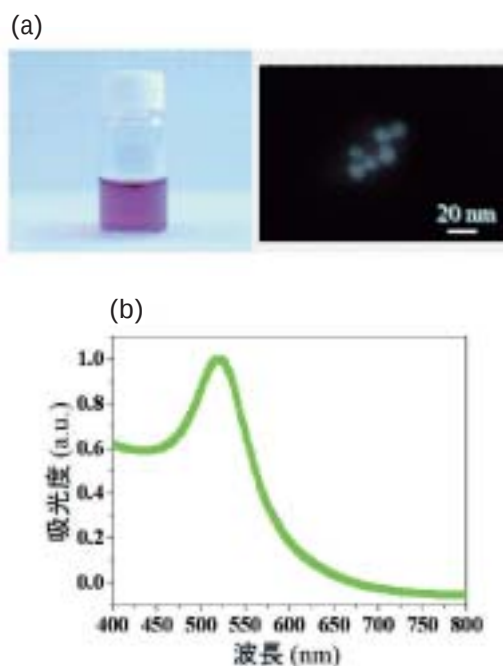
図3に示す。電子輸送層のAlq3にゲスト材料である4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)をCuPc側から約60 nmの厚みでドーピングを行った。この系ではホスト材料であるAlq3からゲスト材料であるDCMにエネルギー移動が起こり、結果的に赤色発光(発光波長650 nm)する。その他の材料、作製方法は緑色発光素子と同一である。金ナノ粒子は緑色発光と同様、陽極であるITO基板上に配置している。

次項以降では、LSPR効果を定量的に評価・考察するために、図2で示した素子構造を持つOLED (surface plasmon coupled emission device: SPCE-Dと呼ぶ) 作製時に、金微粒子を挿入しないOLED (Normal device: Normal-Dと呼ぶ)を全く同条件で同時に作製し、両者を比較することで考察を行っていく。

3. 金微ナノ粒子の作製とITO基板上への分散展開

3.1. 金ナノスフィア

球形の微粒子である金ナノスフィアの作製方法はよく知られており、作製方法の詳細は、他の文献に譲る[17]。作製した金ナノスフィア溶液の写真と二次電子顕微鏡(SEM)像、また、金ナノスフィア溶液の可視光吸収スペクトルを図4(a), (b)に示す。作製した溶液自体の色は赤色であるが、吸収ピークは約530 nm(緑)に存在する。この吸収は、金ナノスフィアに局在する表面プラズモンによる吸収であり、今回使用した緑色OLEDのAlq3の発光波長(530 nm)と一致する。作製した金ナノスフィアの

図4 (a) 金ナノスフィア溶液とSEM像、
(b) 金ナノスフィア溶液の吸収スペクトル

粒径は約12 nmであった。金ナノスフィアのITO基板への分散吸着には、アミノシランカップリング剤(n-(6-aminoethyl) aminopropyltrimethoxysilane: AHAPS)を用いた[18]。図5にAHAPSを介して金ナノ粒子を吸着させたITO基板のAFM像を示す。(a)が洗浄直後のITO基板であり、金ナノスフィア吸着後のAFM像(b)に観察される輝点が個々の金ナノスフィアに相当する。これらの像から、金ナノスフィアが凝集することなく基板上に吸着していることが確認され、また吸着密度は約 $10^{12}/\text{cm}^2$ と見積もられた。

次に、作製した金ナノスフィア吸着基板の可視光吸収スペクトルを図6に示す。青線、赤線はそれぞれ、洗浄直後のITO基板と金ナノスフィア吸着基

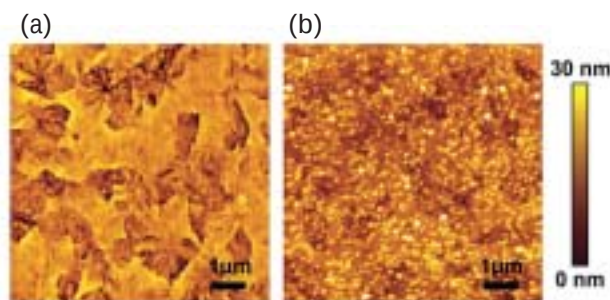


図5 (a) 洗浄直後のITO基板と、(b) 金ナノスフィアを吸着したITO基板のAFM像

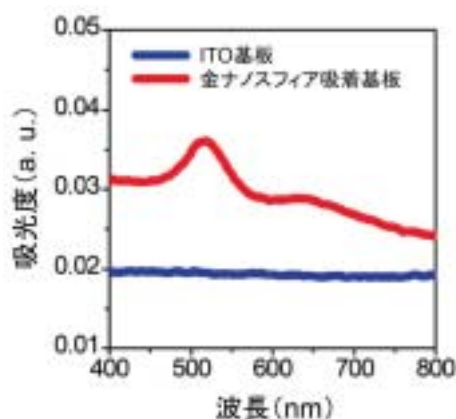


図6 清浄ITO基板（青線）と金ナノスフィア吸着基板（赤線）の可視光吸収スペクトル

板の吸収スペクトルである。ITO 清浄基板では見られなかったピークが金ナノ粒子吸着基板では観察され、金ナノ粒子水溶液の吸収スペクトル（図4(b)）で観察されたピークとほぼ同波長であることから、金ナノスフィアは適度にITO表面上に分散し、個々のナノスフィアに局在する表面プラズモンの共鳴波長を維持しているものと判断した。金ナノスフィア吸着面の透過率は、清浄なITO基板の90パーセント以上を保持していることもわかる。

3.2. 金ナノロッド

微粒子の中でも円柱形をした金ナノロッドは、その短軸・長軸の長さおよびアスペクト比により吸収波長（短軸近傍、長軸近傍に局在する表面プラズモンは区別される）が変化する。今回、金ナノロッド作製の原材料として、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）、塩化金(III)酸（ HAuCl_4 ）、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）、硝酸銀（ AgNO_3 ）、アスコルビン酸（AA）を用いた。作製は、金の種結晶を生成する溶液（Seed Solution）の作製とその種結晶を成長させる溶液（Stock Solution）の作製を順次行った。作製した金ナノロッド溶液の写真とSEM像、また、金ナノロッド溶液の吸収スペクトルを図7(a), (b)に示す。金ナノロッドには短軸と長軸による2つの吸収ピークが存在し、スペクトルから、前者は520 nm、後者は650 nmにあることがわかる。吸収強度の大きい650 nmのピークは、DCMの発光波長（650 nm）と一致する。溶液の色は青色であり、金ナノロッドのサイズは、短軸が15 ~ 20 nm、長軸が50 ~ 60 nmであり、アスペク

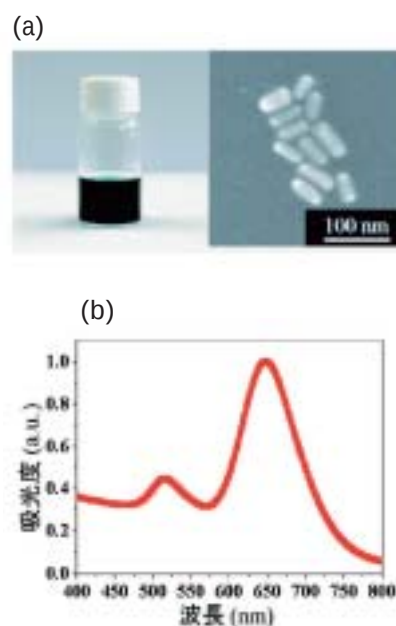


図7 (a) 金ナノロッド溶液とSEM像、
(b) 金ナノロッド溶液の吸収スペクトル

ト比は2.5 ~ 3であった。金ナノロッドの分散吸着には、メルカプトシランカップリング剤（((3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane) : MPS）を成膜し、その上に金ナノロッド溶液を散布することで、金ナノロッドを凝集することなく分散させた。金ナノロッドの吸着密度はAFM像から見積もると約 $10^7/\text{cm}^2$ 程度である。吸着密度が金ナノスフィアに対して小さい理由は、金ナノロッドが金ナノスフィアに対して4倍程度大きいという点と金ナノスフィアに比べて凝集しやすい傾向があることから、本濃度を採用している。また、AFM測定から、金ナノロッドの長軸がITO基板に対して平行に吸着することが確認できた。作製した金ナノロッド基板の可視光吸収スペクトルでは、溶液の時に観測されたような金ナノロッドの吸収が全く検出されなかった。これは、金ナノロッドの表面吸着濃度から見ても明らかであり、一方で、ITO側から発光検出時に透過率に全く影響がないことを意味している。

4. CuPc膜厚制御による発光増強効果の最適化

プラズモン増強効果を有効に利用するためには、発光体と金属ナノ粒子との距離の制御が大切であることはすでに述べた。この項では、実際に金属ナノ粒子を挿入したOLEDを作製して、正孔輸送層で

ある CuPc の膜厚を 10 ~ 40 nm まで変化させたときの発光強度を評価することにより、本素子での正孔輸送層の適切な厚み、すなわち発光体と金属ナノ粒子との最適距離を決定した結果について示す。エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) 測定では、大気解放による OLED 素子劣化を防ぐため、試料をアクリル製真空容器内に設置し、容器の壁を通して光ファイバーから集光を行い検出器に導いた。図 8 には、金スフィアを挿入した緑色 OLED 素子に関して、CuPc 膜厚が 10、20、30、40 nm の Normal-D と SPCE-D を作製しその発光強度をプロットした。縦軸は、Normal-D (a)、SPCE-D (b) 共、 4×10^{-3} W 時の発光強度をプロットした結果を任意単位で示している。Normal-D では、CuPc の膜厚が増加するにつれて発光強度も一様に増加する傾向が見られた。これは、正孔輸送層である CuPc 膜厚の増加に伴い、OLED 素子内の正孔と電子の注入バランスが向上しているためと考えられる。一方、SPCE-D の発光強度の CuPc 膜厚依存性では、多少のばらつきはあるものの、膜厚約 20 nm で最大になる傾向が見られた。この実験結果はこれまでに理論計算で予測された結果ともよく一致しており、局在表面プラズモンによる発光増強効果およびその最適距離が存在することを強く示唆している。一方、

金ナノロッドを挿入した赤色 OLED についても全く同様な実験を行った結果、やはり CuPc 膜厚が約 20 nm で最大になる結果を得た [16]。次項からは、正孔輸送層である CuPc 膜厚を 20 nm に固定してプラズモン増強発光効果を評価していく。

5. 局在表面プラズモンによる発光増強効果とそのメカニズムの考察

5.1. 緑色 OLED

最初に、金ナノスフィアを用いた緑色 OLED の発光増強に関する結果について考察する。図 9(a) には、電圧 - 電流密度特性を示す。赤、青の点はそれぞれ Normal-D と SPCE-D の結果である。0 ~ 4 V の低電圧領域では電流密度が電圧にほぼ比例しており、電気伝導が有機薄膜の内部キャリアに支配されたオーミック領域が現れている。ところが、5 ~ 15 V の高電圧領域では、電流密度が電圧の約 4.5 乗に比例しており、トラップ準位存在下における空間電荷制限電流であると判断できる。これらは、有機 EL 素子で通常の観察される特性 [7] であり、今回 Normal-D と SPCE-D の間で大きな差は見られなかった。有機薄膜中の不純物等によるトラップ準位は、もともと素子内に存在する酸素などの不純物が原因

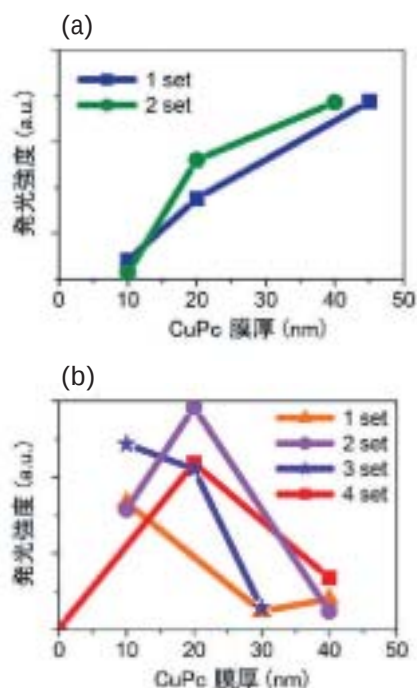


図 8 緑色 OLED の発光強度の CuPc 薄膜膜厚依存性。
(a) Normal-D、(b) SPCE-D。

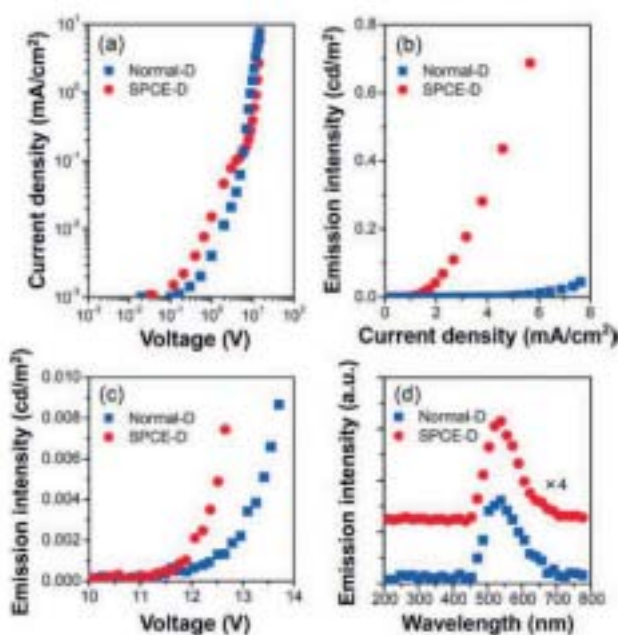


図 9 緑色 OLED における Normal-D (青点) と SPCE-D (赤点) の (a) 電圧・電流密度特性、(b) 電流密度・発光強度特性、(c) 電圧・発光強度特性、および (d) 発光スペクトル

であり、空間電荷制限電流は金ナノスフィアにより全く影響を受けていない。次に、電流密度 - 発光強度特性を図9(b)に示した。このグラフでは、電圧 - 電流密度特性 (図9(a)) と比較して、Normal-D と SPCE-D で大きな差異が見られた。すなわち SPCE-D において、電流密度が $2\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えたあたりから急激に発光強度が増加している。Normal-D および SPCE-D において、印可電圧 15 V 時の内部量子収率 (放出された光子数 / 注入した電子数) を算出したところ、それぞれ 8.7×10^{-8} 、 1.7×10^{-6} という値が得られたことから、発光素子性能として約 20 倍の増強効果が得られた。この増強効果が目的とするプラズモン共鳴によるものであるかを検証するために、Normal-D、SPCE-D それぞれにおいて、発光駆動電圧の閾値 (図9(c)) と、印可電圧 15 V 時の発光スペクトル (図9(d)) を比較した。電圧 - 発光強度特性では、発光駆動電圧が、Normal-D と SPCE-D において、ほぼ同じであることから、ITO 電極上に金ナノ粒子を吸着させたことによる電極面積の拡大や有機薄膜との間のエネルギー障壁の緩和が素子の特性にほとんど影響を与えておらず、電荷注入効率の変化がないことがわかる。両素子の発光スペクトルにおいても、強度の差はあるが、スペクトルの形状、ピーク位置は変化がない (Alq3 の蛍光発光、 $\sim 530\text{nm}$)。発光駆動電圧の閾値が変化しないこと、および発光スペクトルの同一性から、観測された発光増強現象は、プラズモン増強によるものが支配的である。以上の結果をまとめると、金ナノスフィアを挿入した緑色 OLED において、素子の電気伝導特性、発光駆動電圧、スペクトルなどの特性を変えずに、内部量子効率を約 20 倍増加させることに成功した。

5.2 . 赤色 OLED

次に、金ナノロッドを組み込んだ赤色 OLED の発光特性を議論する。電圧 - 電流密度特性については、緑色 OLED と同様、Normal-D と SPCE-D の差は観測されなかった。輝度 - 電流密度特性および印可電圧 10 V 時の発光スペクトルを図10(a)に示す。輝度 - 電流密度特性 (右上挿入図) では、両素子とも電流密度が $2\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えたあたりから発光が開始し、またナノロッドを挿入した OLED 素子では、Normal 素子に比べ急激に増加している。10 V 時の量子収率を算出したところ、Normal 素子が 2.4×10^{-4} 、Au rod 素子が 6.8×10^{-4} であり、発光増強は約 2.8 倍である。発光スペクトルは、緑色 OLED と同様、赤色 OLED においては発光層である DCM からの赤色蛍光発光のみが増強されていることを示している。

赤色 OLED では、共鳴波長を制御した金ナノロッドを組み込むことによって約 3 倍の高効率化に成功したが、前述の緑色 OLED に比べて増強効果が大きくない。赤色 OLED で得られた増強効果が主に LSPR によるものであるかをより確かに検証する必要がある。そこで、赤色 OLED 素子に金ナノロッドとは共鳴波長の異なる金ナノスフィアを挿入した素子を作製して、増強効果の検証実験を行った。数倍程度の増強は、ITO 電極上に金ナノロッドを吸着させたことによる電極面積の拡大、素子の正孔注入効率の変化、あるいは粒子散乱による外部取り出し効率の変調などの影響 [19-23] であることも考えられるが、これらの原因は、分子の発光波長と金属ナノ粒子の共鳴波長を合わせることなく現れるため、上記の理由であれば金ナノロッドと同様、金ナノスフィアを用いた赤色 OLED においても発光効率は

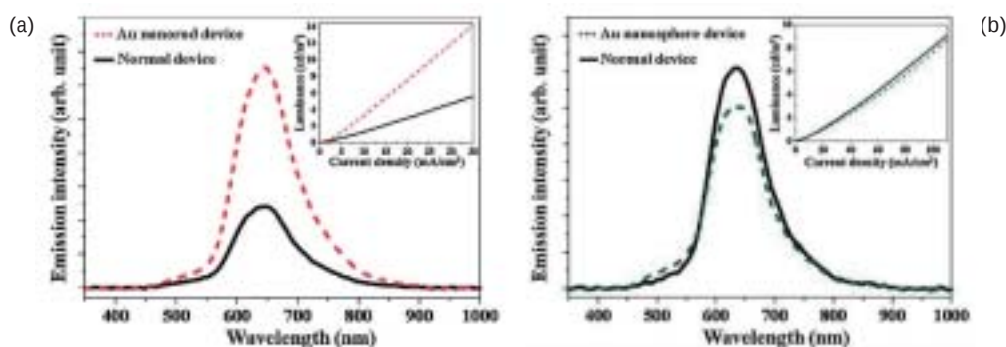


図10 赤色 OLED における Normal-D と SPCE-D の電流密度—発光強度特性 (右上挿入図) と、発光スペクトル

上昇するはずである。

金ナノロッド素子と同様、赤色 OLED に金ナノスフィアを組み込んだ素子 (Au sphere 素子) と組み込んでいない素子 (Normal 素子) の特性評価を行った。図 10(b) に Normal 素子と Au sphere 素子の輝度-電圧特性および発光スペクトルを示す。輝度-電流密度特性の結果から、Au sphere 素子と Normal 素子の発光効率ほとんど変化しないことが確認できる。12 V 時の量子収率の算出を行なった結果、Normal 素子が 1.4×10^{-4} 、Au sphere 素子が 1.3×10^{-4} であり、発光増強率は約 0.91 倍であった。両素子の 12 V 時の発光スペクトルでは両素子ともその形状は一致しており、DCM からの蛍光発光が保存されている。以上の結果から、赤色 OLED を用いた赤色増強においても発光波長とプラズモン共鳴波長の一致が必要であり、今回の 3 倍程度の増強はともに LSPR による効果であることが実証された。

5.3. 発光増強機構の考察

最後に、Normal-D の量子収率とその時の SPCE-D の発光増強度を評価した。まず、同時に作製し測定した Normal-D の量子収率を基準にして SPCE-D の量子収率の増強度を考察すると、Normal-D の量子収率が増加するに従って、SPCE-D の発光増強度が減少する傾向が見られた。最近の研究では、プラズモン増強の効果は、有機分子特有の蛍光発光失活の励起寿命に対して、プラズモン発光の寿命が著しく小さい ($\sim 10^{-3}$) ことに起因していることが知られている。本稿で計測した LSPR の発光増強効果による内部量子効率の増加は、エキシトンの失活経路において、輻射失活の速度が著しく増加することにより、発光に寄与しないはずであったエネルギーの一部が輻射失活に転じることで生じると考えなければならない [24]。ただし、この議論は、内部量子効率がすでに 1 に近い場合、プラズモン増強効果は内部量子効率を直接増加するものではないことに注意していただきたい。見かけ上の発光増強は、印可電圧による電流量の増加、すなわち電力消費量の増加を伴って初めて実現する。以上の議論に基づくと、量子収率の低い素子ほど SP によって輻射失活のパスが増加すると推測されるため、量子収率が低い素子ほど増強度が増加するという今回の結果をよく説明できる。また、我々の赤色 OLED の発光増強度

が緑色 OLED に比べて小さい事実は、赤色 OLED の量子収率が 3 ケタ程度大きいことに起因する。

6. 終わりに

本稿では、薄膜 OLED に、サイズおよび形状を制御した金ナノ粒子を組み込むことにより、局在表面プラズモン共鳴を利用した著しい発光増強効果を実証した結果を示した。LSPR による発光増強を具現化するために、発光と金微粒子の表面プラズモンの波長整合を行い、さらに発光分子と局在プラズモン電場との距離を最適化するために、金ナノ粒子を陽極と正孔輸送層の間に挿入する構造を新たに提案した。本素子構造では、金ナノ粒子を陽極上に挿入・散布することで、発光界面と粒子間の距離の最適化が正孔輸送層の膜厚制御のみで可能になる。発光特性評価から、緑色 OLED、赤色 OLED とも顕著な発光増強が確認でき、また発光メカニズムとして内部量子効率の増加によるものであることを実験的に実証した。一方で、もともとの OLED 素子の量子収率が低いものほど、LSPR 効果による増強度が大きくなる傾向が見られており、ある程度の欠陥や不均一性を有する大面積の有機 EL 素子に対して特に有効であることが示された。本研究は、局在表面プラズモンによる発光増強現象を OLED に応用した世界初の例であり、化学的に安定な金ナノ粒子を用いることで塗布プロセスにより作製可能であることから、現行の OLED が抱える発光効率や素子寿命問題の解決に貢献できるものと期待される。今後の発展として RGB の制御のために、青色 OLED の増強効果が望まれる。青色発光の増強のためには、局在表面プラズモンの励起波長を青色に適応しなければならないが、残念ながら、金ナノ粒子はプラズモンの波長領域から青色には適していない。もちろん、他の金属ナノ粒子たとえば銀ナノ粒子を用いるなどして青色発光増強に対応することが可能であろう。いずれにしても、本研究の成果が、今後の OLED のさらなる実用化を加速する要因になることを期待したい。

References

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett. **51** 913 (1987).

- [2] 例えば、山田 淳, プラズモンナノ材料の最新技術. (CMC 出版, 2009).
- [3] N. Felidj, J. Aubard, and G. Levi: Phys. Rev. B **65** 075419 (2002).
- [4] C. Wang, W. Ruan, N. Ji, W. Ji, S. Lv, C. Zhao, and B. Zhao: J. Phys. Chem. C **114** 2886 (2010).
- [5] K.-Y. Yang, K.-C. Choi, and C.-W. Ahn: Appl. Phys. Lett. **94** 173301 (2009).
- [6] P. P. Pompa, L. Martiradonna, A. D. Torre, F. D. Sala, L. Manna, M. D. Vittorio, F. Chalab, R. Cingolani, and R. Rinaldi: Nat. Nanotechnol. **1** 126 (2006).
- [7] M.-K. Kwon, J.-Y. Kim, B.-H. Kim, I.-K. Park, C.-Y. Cho, C. C. Byeon, and S.-J. Park: Adv. Mater. **20** 1253 (2008).
- [8] C. C. Kao, Y. K. Su, C. L. Lin, and J. J. Chen: IEEE Photonics Technol. Lett. **22** 13 (2010).
- [9] L. Qiao, D. Wang, L. Zuo, Y. Ye, J. Qian, H. Chen, and S. He: Appl. Energy **88** 848 (2011).
- [10] A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. V. Duyne, and S. Zou: MRS Bull. **30** 368 (2005).
- [11] F. Kim, J. H. Song, and P. Yang: J. Am. Chem. Soc. **124** 14316 (2002).
- [12] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed: Chem. Mater. **15** 1957 (2003).
- [13] G. W. Ford and W. H. Weber: Phys. Rep. **113** 195 (1984).
- [14] C. D. Geddes and J. R. Lakowicz: J. Fluoresc. **12** 121 (2002).
- [15] A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara: Appl. Phys. Lett. **96** 043307 (2010).
- [16] T. Tanaka, Y. Totoki, A. Fujiki, N. Zettsu, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, T. Ogawa, Y. Kuwahara: Appl. Phys. Exp. **4**, 032105-032108 (2011).
- [17] G. Tsutsui, S. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **40**, 346 (2001).
- [18] N. Shirahata, S. Furumi, Y. Masuda, A. Hozumi, and Y. Sakka: Thin Solid Films **516** 2541 (2008).
- [19] J.-W. Park, M. H. Ullah, S. S. Park, and C.-S. Ha: J. Mater. Sci. **18** 393 (2007).
- [20] K. Saxena, V. K. Jain, and D. S. Mehta: Opt. Mater. **32** 221 (2009).
- [21] W. H. Koo, S. M. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka, and H. Takezoe: Nat. Photonics **4** 222 (2010).
- [22] B. Riedel, J. Hauss, U. Geyer, J. Guetlein, U. Lemmer, and M. Gerken: Appl. Phys. Lett. **96** 243302 (2010).
- [23] J. Feng, T. Okamoto, and S. Kawata: Appl. Phys. Lett. **87** 241109 (2005).
- [24] J. R. Lakowicz, Anal. Biochem. **337** (2), 171-194 (2005).

