

令和元年6月5日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14118

研究課題名(和文) オンチップ型ピコ秒応答量子ドットLEDを可能とするプラズモン共振器の創製

研究課題名(英文) Plasmonic resonator for quantum dot LEDs responding on a picosecond time scale in the on-chip devices

研究代表者

斉藤 光 (Saito, Hikaru)

九州大学・総合理工学研究院・助教

研究者番号：50735587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：蛍光物質とプラズモン共振器の複合系における発光緩和速度の向上メカニズムを解明するために、蛍光物質の励起状態からプラズモン共振器へのエネルギー移動を微視的に評価するための電子線顕微分光法の開発を行い、発光角度分布の変化からエネルギー移動が実際観測された。また、上記エネルギー移動をオンチップデバイスにおいて制御・微視的に評価することを目指し、蛍光膜を内包することが可能なプラズモニック結晶のモード分析を行い、その特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでプラズモン共振器による物質発光緩和の高速化は無数に配列された共振器群の平均的な特性として評価されてきたが、本研究では単一の共振器においてエネルギー移動を観測することに成功した。この新たな測定技術を基盤として、光-物質相互作用と発光緩和高速化の定式化を目指した研究へと発展することが今後期待され、光デバイスの高速化と小型化へ向けた開発の加速へ貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new electron microspectroscopy has been developed to evaluate microscopic energy transfer from the excited states of fluorescent materials to plasmonic resonators in the expectation that mechanism of life time reduction in such a combined system can be elucidated. Indeed, the energy transfer was detected as a change in angular distribution of the luminescent intensity. In order to apply the above experiment for more practical on-chip devices, modal characterization was performed on plasmonic crystals in which fluorescent thin film can be imbedded.

研究分野：電子顕微鏡

キーワード：プラズモニクス 電子顕微鏡 カソードルミネセンス 電子エネルギー損失分光 プラズモニック結晶 Purcell効果

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

LEDの技術革新は目覚しく、照明やディスプレイ技術の省エネルギー化・低コスト化が進行している。生活環境を取り巻く様々な電子機器が電気/光変換素子を搭載するようになると、電子機器同士の「可視光無線通信」の普及も期待される。生体への害が最も少ない可視光は電子機器同士の近距離通信に適した電磁波である。可視光通信光源にはナノ秒スケールで応答可能な量子ドットLED(QLED)が適していると考えられる[W. K. Bae et al. MRS Bulletin 38, 721 (2013)]。発光層に量子ドットが組み込まれたQLEDの高効率化は近年急速に進展しており、発光効率において先行していた類似の有機ELにも迫る勢いである[G. J. Supran et al. MRS Bulletin 38, 703 (2013)]。本研究ではQLEDの高速応答性という潜在的な長所に着目し、将来的な通信光源としての応用を見据えたさらなる高速化のための基礎開発として、QLEDにプラズモン共振器を組み込む基礎技術を開発する。

光源の自然緩和時間は光源位置の局所状態密度を高めることにより短縮される。例えば、光源物質の励起エネルギーを近傍に配置された共振器に移しながら緩和することで緩和時間が短縮される。このPurcell増強として知られる緩和促進は共振器モードの電磁氣的局所状態密度(EMLDOS: electromagnetic local density of states)に比例する。EMLDOSは共振器モードの Q/V に比例するので(Q は共振器の Q 値で、 V は共鳴モードの体積)、モード体積 V を小さくすることができるという点で金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴の利用は有効であると考えられている。実際にこれを活用することにより約20ピコ秒まで有機蛍光材料の緩和時間が短縮された例もある[W. Zhou et al. Nat. Nanotech. 8, 506 (2013)]。しかしながら、Purcell効果による蛍光緩和と高速化とEMLDOSとの微視的な関係を実験的に明らかにした例はなく、本研究ではそれを明らかにする電子線顕微分光法の確立を目指す。

2. 研究の目的

蛍光物質からプラズモン微小共振器へのエネルギー移動を介した発光をカソードルミネセンスにより測定することで物質の発光性緩和がプラズモン微小共振器によってどのように高速化されるか明らかにする。

3. 研究の方法

研究目的を実現するにあたって以下の3つの小課題を設定し、実施した。

- ① 三角格子プラズモニック結晶のフルバンドギャップの研究
- ② 蛍光物質とプラズモン微小共振器とを組み合わせた系におけるカソードルミネセンスを用いたエネルギー移動の検出
- ③ ①と②の組み合わせを想定した構造のプラズモンモード分析

プラズモニック結晶のバンドギャップを利用した微小共振器については申請者らもこれまでに作製及びカソードルミネセンスによる顕微分光評価を行ってきた[H. Saito and N. Yamamoto, Nano Lett. 15, 5764 (2015).]. しかしながら、これまでに研究してきたものは、ある特定の方向に伝播する表面プラズモンポラリトン(SPP)に対しては絶縁体として機能するものの、別の方向については光学的絶縁性が不完全な構造であった。全ての方向についてSPP状態が存在しないバンドギャップ、すなわちフルバンドギャップを実現する構造を利用することで金属基板上でのSPP伝播・閉じ込めの制御はより確かなものとなる。このような背景から、過去にフルバンドギャップが実現された三角格子プラズモニック結晶についてより詳細な知見を得るために、小課題①では三角格子プラズモニック結晶のバンド構造の分析を行った。フルバンドギャップは第一バンドギャップで形成され、 K 点の低エネルギー側のバンド端から M 点の高エネルギー側のバンド端に挟まれたエネルギー域が対応する。この M 点と K 点におけるバンド端が波数空間におけるライトラインの外側に位置することから、バンド端における定在波モードは非発光性であり、光検出を必要とするカソードルミネセンスでの定在波モードの直接可視化は原理的にできない。そこで光検出を必要としない電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて M 点と K 点の第一バンドギャップに面するバンド端付近のSPPモードを分析した。

プラズモン微小共振器による蛍光材料の緩和促進をカソードルミネセンスで微視的に分析する上で必要となるのが、均一な厚さの電子線に強い蛍光膜であり、その作製を小課題②とした。そのような膜として先行研究で提案されているものが Zn_2SiO_4 膜であり、市販の Si_3N_4 膜上に ZnO 薄膜を成膜し、熱処理を加えることで生成されることが報告されている[T. Furukawa et al., Opt. Express 23, 18630 (2015).]. 本研究でも先行研究と類似の方法を検討し、 Zn_2SiO_4 蛍光膜を生成するとともに、金属ナノギャップを利用したプラズモン微小共振器に組み込み、プラズモン微小共振器による蛍光の角度分布の変化からエネルギー移動の検出を試みた。

小課題②で研究される蛍光物質からプラズモン微小共振器へのエネルギー移動検出をプラズモニック結晶を利用した微小共振器において実践するために、蛍光薄膜をプラズモニック結晶に組み込むことのできる新たな構造が必要となる。そこで、金属基板上に誘電体薄膜を成膜し、その上に金属ナノディスク配列を置いた構造を利用することを検討した。誘電体薄膜が小課題②の蛍光膜となることを想定している。同構造の基本的な光学特性を理解するためにカソードルミネセンスによるプラズモニックバンドの解析を行うことを小課題③とした。

4. 研究成果

① 三角格子プラズモニック結晶のフルバンドギャップの研究

プラズモニックフルバンドギャップが初めて発見されたのは三角格子状に配列された金属ナノドットの配列においてであった[S. C. Kitson et al., Phys. Rev. Lett. 77, 2670 (1996).]. フルバンドギャップに面するバンド端における定在波モードは非発光性であり、カソードルミネセンスにより実験的に直接検出することは難しい。そこで、本研究では三角格子プラズモニック結晶の薄膜を作製し(Fig. 1a)、光励起・検出を必要としない電子エネルギー損失分光(EELS)によるバンド構造分析を行った。三角格子のM点およびK点(Fig. 1b)においてバンドギャップが十分大きく開くとき、第一バンドギャップにフルバンドギャップとなるエネルギー領域が形成される。周期600 nmの三角格子プラズモニック結晶のバンド構造は空格子近似においてFig. 1cのようになり、アルミニウム表面においてM点とK点のエネルギーはそれぞれ1.19 eV及び1.36 eVである。

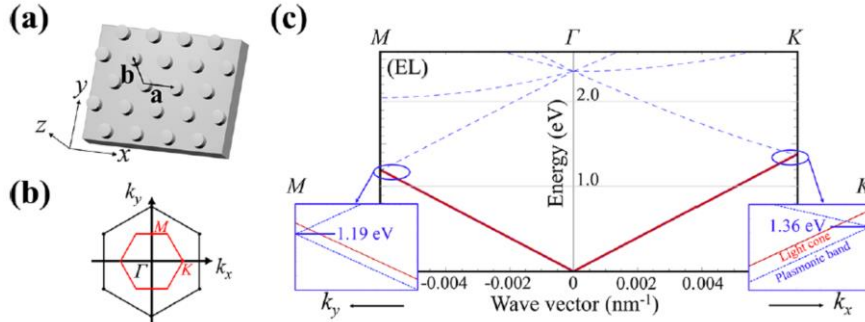


Fig. 1 (a)三角格子プラズモニック結晶の模式図。(b)三角格子の逆格子の模式図。(c)周期600 nm、アルミニウム表面を条件とした三角格子プラズモニック結晶の空格子近似下のバンド分散。赤い実線は光の分散線。

Fig. 2a に作製したプラズモニック結晶薄膜の走査透過電子顕微鏡(STEM)像を示す。プラズモニック結晶薄膜の表面はアルミニウムであり、SPPは概ね平らな真空/アルミニウム界面の分散関係に従う。Fig. 2bに様々な周期(P)・ディスク直径(D)の試料から取得したEELSスペクトルを示す。Fig. 2bに示すスペクトルは2ユニットセル分にはわたって平均化されたスペクトルである。矢印で示されたピークは状態密度が高くなるエネルギー値を意味し、それがディスク直径ではなく周期Pに依存していることから、観測されたピークはプラズモニックバンド構造の形成を意味している。分析の結果を示す。

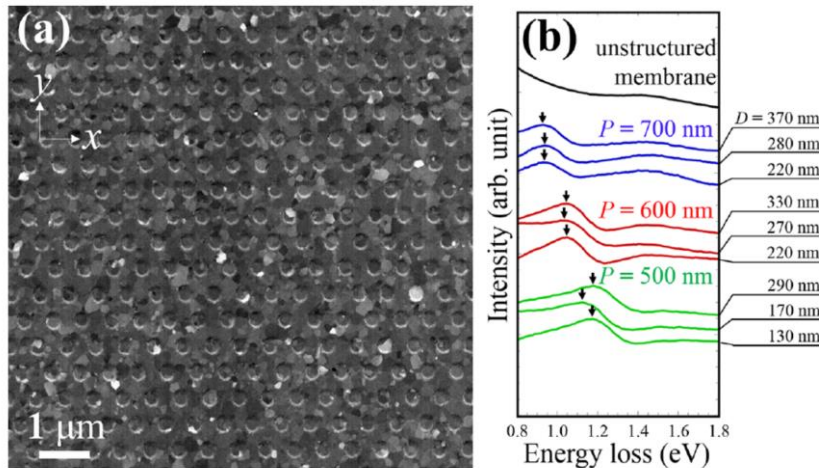


Fig. 2 (a)作製した三角格子プラズモニック結晶のSTEM像。(b)様々な周期(P)・ディスク直径(D)の試料から取得したEELSスペクトル。

Fig. 3aは周期600 nm、ディスク直径が330 nmの試料における格子点位置と格子間位置から取得されたEELSスペクトルを示している。空格子近似におけるM点のエネルギー1.19 eVより低エネルギー側では格子点においてSPPの励起確率が高くなるが、高エネルギー側ではむしろ格子間において励起確率が高くなっている。マップとして表示すると、Fig. 3b-3cのようになり、やはり低エネルギー側では格子点に、高エネルギー側では格子間に励起確率が分布していることがわかった。以上の実験結果は第一バンドギャップを挟むM点及びK点のバンド端定在波モードの表面垂直電場成分の面内分布に関する情報を示しており、低エネルギー側では垂直電場が格子点に、高エネルギー側では格子間に分布することを示している。

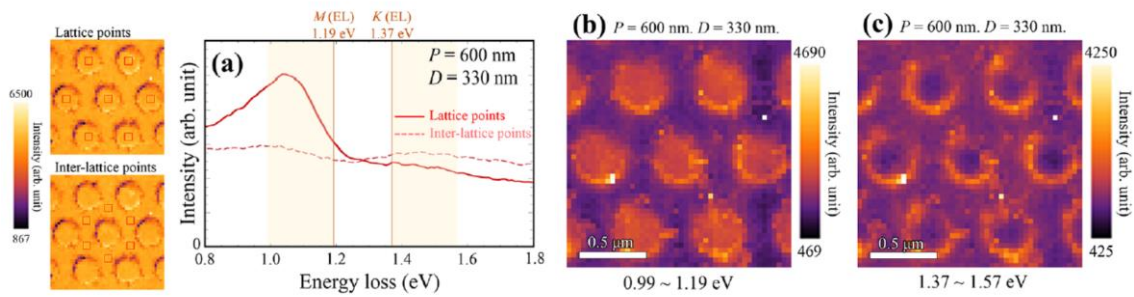


Fig. 3 (a, b) 格子点(実線)と格子間(破線)位置から取得された EELS スペクトル。(b) 0.99 eV-1.19 eV エネルギー領域における EELS マップ。(c) 1.37 eV-1.57 eV エネルギー領域における EELS マップ。

② 蛍光物質とプラズモン微小共振器とを組み合わせた系におけるカソードルミネセンスを用いたエネルギー移動の検出

Si₃N₄ 基板上に ZnO を成膜し、アニーリング処理により得た Zn₂SiO₄ 膜は平坦性が優れた蛍光膜となることが報告されており [T. Furukawa et al., Opt. Express 23, 18630 (2015).]、プラズモニック結晶と組み合わせるとい本研究の目的に適う蛍光膜になることが期待された。しかし Zn₂SiO₄ は相によって発光波長が異なることもこれまでに報告されている [Y. Jiang et al., Mat. Chem. Phys. 120, 313 (2010).]。そこで本研究では Zn₂SiO₄ 膜の発光特性を制御することを目的とし、形成される膜の相および組織の熱処理条件依存性を調査したところ、SiO₂/ZnO/Si₃N₄ 多層薄膜を 900°C 以上で熱処理することにより、α 相が主成分の単色発光薄膜が容易に得られることを見出した。

次に上記蛍光膜をプラズモン共振器と組み合わせた構造を作製した。最も容易に作製できる構造は Fig. 4a に示す金属ナノギャップ構造である。同構造は蛍光膜の表に液中還元合成した銀ナノ粒子を滴下し、背面からはアルミニウム薄膜を蒸着することで容易に作製可能である。同構造はナノギャップ部に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の電界が著しく集中することが知られている [H. Sugimoto et al., ACS Photon. 5, 3421 (2018).]。Fig. 4b に示すように同複合系から角度分解カソードルミネセンス [N. Yamamoto, Microscopy 65, 282 (2016).] を取得したところ、銀ナノ粒子がない場合 (黒) に比べて発光強度の角度分布が低角度側へ偏っていることがわかった。これは蛍光膜の励起状態のエネルギーの一部が低角度側へ発光する LSPR (青) を経由して発光にいたったことを示唆している。すなわちプラズモン微小共振器による発光緩和高速化は上記のような複合系を用いて角度分解カソードルミネセンスにより微視的に探索することが可能であることが示された。

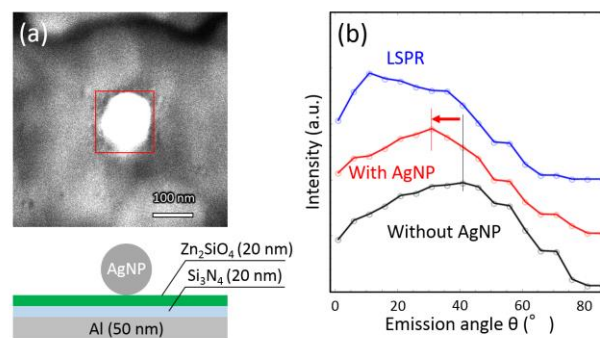


Fig. 4 (a) Zn₂SiO₄ 蛍光膜と金属ナノギャップ構造を組み合わせた試料の STEM 像と断面の模式図。(b) 銀ナノ粒子がない試料における Zn₂SiO₄ 蛍光強度の放射角分布 (黒)。Fig. 4(a) の赤枠内に電子線を照射して取得された LSPR 発光の放射角分布 (青) と Zn₂SiO₄ 蛍光強度の放射角分布 (赤)。0° は薄膜表面に垂直方向を意味する。

③ ①と②の組み合わせを想定した構造のプラズモンモード分析

小課題①で解析された三角格子プラズモニック結晶と小課題②で得られた Zn₂SiO₄ 膜とを組み合わせるために、Fig. 5a のような金属ナノディスク配列/誘電体薄膜/金属基板から成る多層構造の利用を検討した。実際に組み合わせる前に、モデル構造として Fig. 5a に示すアルミニウムディスク配列/SiO₂ 薄膜/Ag 基板から成る試料を作製し、表面垂直方向への発光へ変換される Γ 点のバンド端定在波 SPP モードの分析をカソードルミネセンスを用いて行った。実際に Zn₂SiO₄ 膜と組み合わせる際には SiO₂ 薄膜と置き換わる。これまでに申請者は間に誘電体層のない小課題①の構造については Γ 点のバンド端モードをカソードルミネセンスで分析しており [H. Saito and N. Yamamoto, Opt. Express 23, 2524 (2015).]、三角格子構造の場合には C_{6v} の点群に属する 4 つのモードに分類できることが明らかとなっている。4 つのモードの表面電荷分

布はそれぞれディスクに対して単極子(A1)、双極子(E1)、四極子(E2)、六極子(B1)モーメントを持っている。誘電体層を間に挟んでも Γ 点の定在波モードは C_{6v} の点群対称性を持つことは変わらず、実際に Fig. 5b および 5c のように4つのバンド端モードがフォトンマップによって観察された。

間に誘電体層を挟む新たな構造では金属ナノディスク単体に励起される LSPR に由来した光学応答も顕在化する。金属ナノディスク単体の LSPR にも双極子モーメントや四極子モーメントをもつ複数のモードがあり、極が多い高次のモードほど共鳴エネルギーが高くなる。ナノディスクの LSPR と金属基板の SPP との結合が Γ 点で生じるのは、LSPR と SPP 定在波モードとの互いのモーメントが一致するときであり、LSPR 双極子モードは E1 と、四極子モードは E2 と、六極子モードは B1 との結合が起こり得る。それぞれの LSPR の共鳴エネルギーと Γ 点波数における SPP の空格子近似エネルギー値(2.03 eV)との高低関係によって、結合モードと反結合モードの性質が LSPR 的となるか SPP 定在波的模式となるかが決まることが明らかとなった。

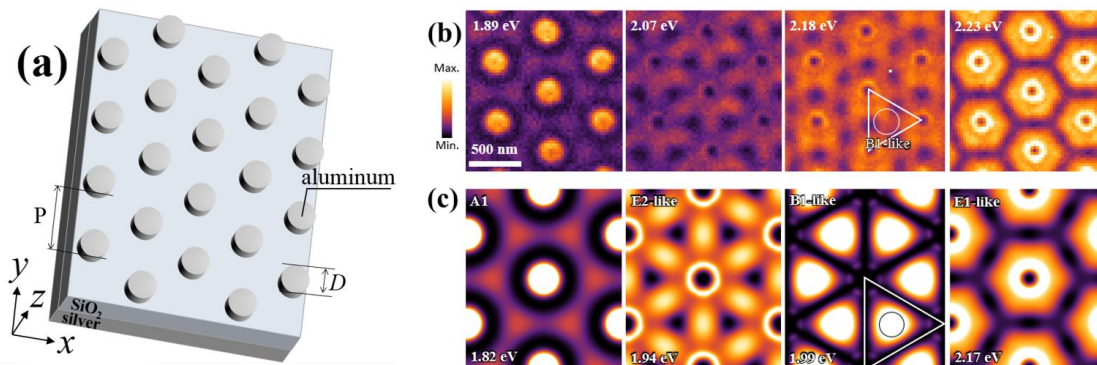


Fig. 5 (a)蛍光膜と組み合わせるための新たなプラズモニック結晶構造の模式図。(b)カソードルミネッセンスによって可視化された Γ 点のバンド端モードと(c)有限差分時間領域法により計算された対応する垂直電場強度分布。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- [1] Characterization of Nonradiative Bloch Modes in a Plasmonic Triangular Lattice by Electron Energy-Loss Spectroscopy
Daichi Yoshimoto, Hikaru Saito, Satoshi Hata, Yoshifumi Fujiyoshi, Hiroki Kurata
ACS Photonics 5, 4476-4483 (2018).

[学会発表] (計 4 件)

- [1] Characterization of non-radiative Bloch modes in a plasmonic triangular lattice by electron energy-loss spectroscopy
Daichi Yoshimoto, Hikaru Saito, Satoshi Hata
19th International Microscopy Congress (2018)
- [2] Observation of non-radiative band-edge modes in plasmonic triangular lattices by electron energy-loss spectroscopy
Daichi Yoshimoto, Hikaru Saito, Satoshi Hata
IRCCS-JST CREST Joint Symposium "Chemical sciences facing difficult challenges" (2018)
- [3] Microspectroscopy of plasmonic crystal cavity by cathodoluminescence STEM
H. Saito, N. Yamamoto
Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference 2017 (2017)
- [4] Angle-resolved cathodoluminescence spectroscopy for bandgap-based plasmonic structures
H. Saito, T. Sannomiya, N. Yamamoto
EDGE 2017: Enhanced Data Generated by Electrons, 8th International Workshop on Electron Energy Loss Spectroscopy and Related Techniques (2017)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：
ローマ字氏名：
所属研究機関名：
部局名：
職名：
研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：
ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。