

平成23年5月31日現在

機関番号： 82401

研究種目： 基盤研究(B)

研究期間： 2008～2010

課題番号： 20360037

研究課題名(和文)

プラズモニック増強場によるラマン増幅

研究課題名(英文) Raman amplification enhanced by surface plasmon resonances

研究代表者

岡本 隆之 (OKAMOTO TAKAYUKI)

独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニクス研究室・先任研究員

研究者番号： 40185476

研究成果の概要(和文)：周期的凹凸構造を持つ金属表面(プラズモニック結晶)における表面プラズモンの吸収損失を低減するために、非対称な系での長距離伝搬型表面プラズモンの利用を提案し、実験で確認した。厳密結合波解析法を用いて、プラズモニック結晶の分散関係と放射損失を理論的に解析した。さらに、同法を用いてプラズモニック結晶近傍の蛍光分子のエネルギー散逸を解析した。また、これらの結果を有機EL素子の発光効率の向上に応用した。

研究成果の概要(英文)：We proposed the use of long-range surface plasmon modes to reduce the absorption loss in the propagation of surface plasmons in plasmonic crystals, which is periodically corrugated metal surfaces, with an asymmetric layer structure. We confirmed this effect experimentally. We theoretically analyzed the dispersion relations and the radiation properties of plasmonic crystals using the rigorous coupled wave analysis technique and adopted the results to the enhancement of emission efficiency of organic light-emitting diodes. We also analyzed energy dissipation of fluorescent molecules in the proximity of the surface of plasmonic crystals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：表面プラズモン、プラズモニック結晶、分散関係、厳密結合波解析、輻射制御、蛍光エネルギー移動、プラズモニック・レーザー、誘導ラマン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、表面プラズモンに関する研究は既に著しく進み、この分野はエレクトロニクスに対して、プラズモニクスという名で

呼ばれるまでになっていた。これは表面プラズモンがその局在性と電磁場の増強効果により、ナノフォトニクスとの親和性が非常に高いためである。それまでの研究によって、パッシブな系での研究

は完成領域に近づいた。これはパッシブな系では古典的な Maxwell の方程式を解くことに帰結し、それが有限差分時間領域(FDTD)法の普及によって、比較的容易に解けるようになってきたことも一因である。これに対して、アクティブな物質が含まれる場合の研究はまだ緒に就いたばかりであった。

研究代表者は約 20 年間表面プラズモン共鳴の応用に関する研究を行ってきた。そして、表面プラズモンを増幅し、レーザー発振させるという大きな目標を立て、研究を行っていた。その過程において、レーザー発振させるためには、利得材料である蛍光色素から表面プラズモンへ効率良くエネルギー結合させることが重要であることが分かった。そして、金属表面に周期的な凹凸構造を設けることで、このエネルギー結合効率を格段に向上させる可能性を見いだした。

一方、Bergman らはレーザーの局在表面プラズモン版である SPASER を提案しているが、理論のみで実験は行っていなかった。また、申請者らもプラズモニック結晶を用いたレーザー発振の提案を行っていたが、蛍光の増強だけで、レーザー発振は観測していなかった。さらに、Seidel らは利得媒質として色素溶液を用いることで、表面プラズモンの損失を補償していた。しかしながら、その補償量は極めて小さいものであり、カー効果による誘電率実部の変化によるものと見分けはつかなかった。

## 2. 研究の目的

本研究においては、表面プラズモンを増幅し、レーザー発振させるため以下に述べるアイデアを具体化し、検証することである。本研究で考えている微細金属構造は金属表面に 2 次元周期的な凹凸を設けたもの (2 次元プラズモニック結晶) である。

(1) 表面プラズモンの伝搬損失の徹底的な低減を行う。表面プラズモンはその伝搬に伴い 2 種類の損失が生じる。1 つは吸収損失で、もう 1 つは放射損失である。吸収損失は長距離伝搬型の表面プラズモンを用いることで低減できると期待される。また、放射損失は表面プラズモンモードの電場の対称性と自由空間中の伝搬光のその対称性を考慮することで両者の間の結合をなくすることができると考えられる。

(2) 表面プラズモンのモード密度の最大化を行う。利得媒質から、効率良く希望する表面プラズモンモードにエネルギー移動させる。想定する利得媒質は蛍光色素である。金属表面上の色素分子の蛍光はある条件では増強する。しかしながら、金属表面近傍に配置された蛍光分子は消光することもよく知られている事実である。両者の違いは金属表面から分子までの距離による。分子から金属界面までの距離が数ナノメートル程度より短く

なると消光の効果が増強の効果に比べて大きくなり、分子は光らなくなる。このときの分子の蛍光エネルギーは金属に移動し、最終的に熱となる。しかし、その過程においては金属において 2 つの励起状態を経由する。1 つは金属中における電子-正孔対であり、もう 1 つは表面プラズモンである。表面プラズモンの増幅を行うためには励起された利得分子から表面プラズモンに高効率でエネルギーの移動が行われなければならない。このことはパーセル因子およびプラズモンモードに対するベータ因子を大きくするということと等価である。さらに、上記の結果を有機 EL 素子の光取り出しに応用し、その発光効率の向上を目指す。

(3) 誘導ラマン散乱 (ラマン増幅) を増強するプラズモニック構造を設計する。誘導ラマン散乱は 4 次の非線形仮定なのでその効率は電場増強度の 8 乗に比例する。そのため、巨大なラマン増幅率が期待できる。さらに、本プラズモニック構造を用いたラマンレーザーの可能性について検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 吸収損失の低減のために長距離伝搬型表面プラズモン (LRSP) モードを利用した。通常、LRSP は金属薄膜に関して対称な層構造において担持される。しかし、実際に想定しているプラズモニック・レーザーでは金属薄膜は基板上に堆積され、さらにその上に利得媒質である色素薄膜が堆積される。この構造は金属薄膜に関して対称な構造ではないため、一般には LRSP を担持出来ない。本研究では LRSP のための色素薄膜の層の厚さの最適化を行った。最適化および評価はまず数値計算により行った。さらに、シリカ基板上にホログラフィック・リソグラフィ法と反応性イオンエッチングにより 2 次元周期凹凸構造を作製し、その上に銀薄膜と色素薄膜を真空蒸着により堆積し素子を作製した。本素子からの蛍光スペクトルを測定しその評価を行った。

(2) 蛍光分子からの表面プラズモンへのエネルギー移動の最適化に関しては、厳密結合波解析 (RCWA) 法を用いて種々の 1 次元プラズモニック結晶上の蛍光分子からの全エネルギー散逸に対する LRSP モードへのエネルギー移動の割合を計算した。また、本プラズモニック結晶の分散関係を計算した。

(3) 上記において用いた RCWA は 1 次元周期構造に対するものである。実際の素子は 2 次元周期構造を持つため、それに対応できる 2 次元 RCWA を新たに開発した。本計算法は多量のコンピュータ資源を要するため、本コードをスーパーコンピュータ (Riken Integrated Cluster of Cluster) で動作するようにした。2 次元 RCWA を用いて、2 次元プラズモニック結晶の分散関係と放射特性の解析を行った。さらに、有機 EL 素子において発光層からエネルギー移動によって励起される表面プラズモンの再放射を解析した。

(4) ラマン増幅のためのプラズモニック構造に対しては、有限差分時間領域法 (FDTD) を用いて分散関係および電場増強度を解析した。

#### 4. 研究成果

(1) まず、転送行列法および RCWA を用いた計算でシリカ基板/銀薄膜 (厚さ 40nm) /DCM 色素をドープした  $\text{Alq}_3$  色素薄膜/空気の系において、色素薄膜の厚さを 100nm 程度にしたときに LRSP が担持され、損失が最小となることを見いだした。この結果を確認するために、同じ構造の素子を作製した。作製に際しては、基板表面には 2次元凹凸格子を刻んでプラズモニック結晶構造を入れ込んだ。種々の色素膜厚を持つ素子に対して蛍光スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。この図から分かるように色素の膜厚が 103nm のときに最も蛍光強度が大きくなっていることが分かった。このことは上記の計算結果と一致する。

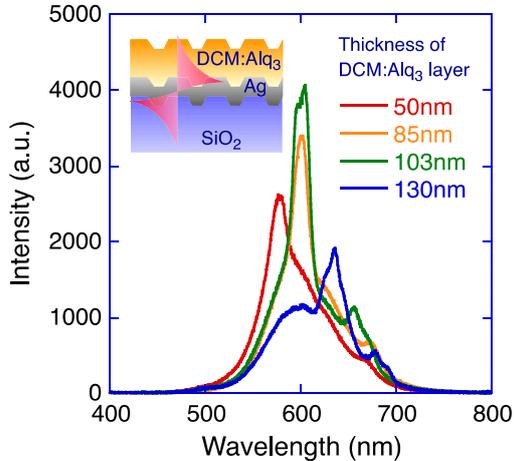


図 1、シリカ基板/プラズモニック結晶銀薄膜 (厚さ 40nm) /DCM: $\text{Alq}_3$  色素薄膜/空気からなる素子の蛍光スペクトル。

(2) 図 2 (a) に示すプラズモニック結晶銀薄膜 ( $y$  方向は一様) 近傍に双極子 (蛍光分子) をおいたときの蛍光分子から全エネルギー散逸に対するの LRSP へのエネルギー移動の割合を RCWA を用いて計算した結果を図 2 (b) に示す。銀薄膜に格子がない場合 ( $d_2=40\text{nm}$ )、双極子から LRSP へのエネルギー移動の割合は高々 20%程度であるが、振幅がわずか 2.5nm の格子が刻まれただけでも、その割合は 40%程度にまで高まることが分かった。さらに、格子の溝を深くし、完全に貫通させた場合 (金属スリット列に相当)、その割合は 55%程度にまで高まることが分かった。またこのとき、損失の原因となる短距離伝搬型表面プラズモン (SRSP) モードは完全に消滅することが分かった。

(3) 図 3 (a) に示すポジ型の 2次元プラズモニック結晶および、その凹凸を反転させたネガ型の 2次元プラズモニック結晶の分散関係と放射特性を RCWA を用いて計算した。計算は格子ピッチ  $\Lambda$  に対して円筒の半径  $r$  をいくつか変えて行った。計算結果の一例を図 3

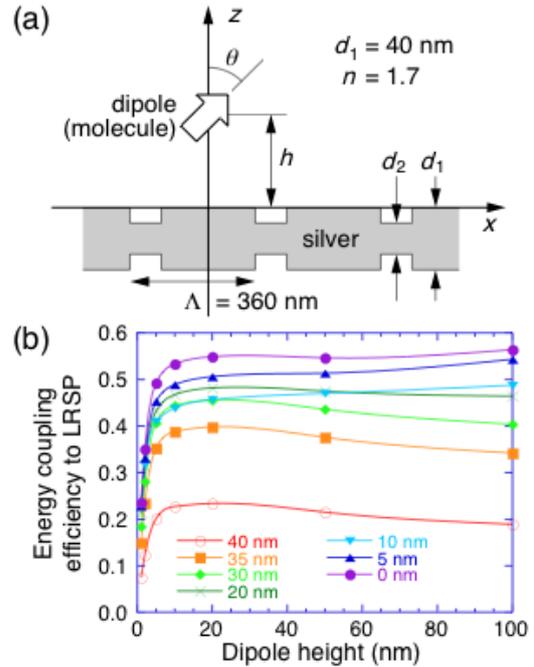


図 2、(a) 計算に用いたモデル。1次元プラズモニック結晶銀薄膜とその近傍に置かれた双極子からなる。(b) 双極子の全エネルギー散逸に占める LRSP へのエネルギー移動の割合。パラメーターは  $d_2$  の値。

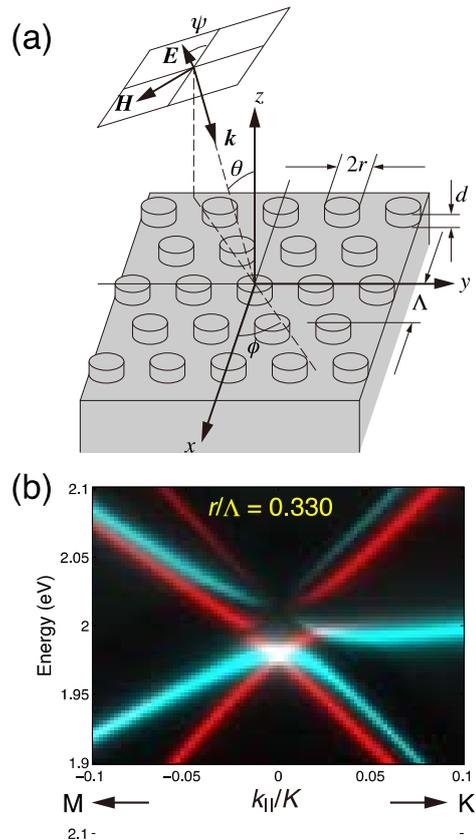


図 3、(a) ポジ型 2次元プラズモニック結晶。(b) 平面波に対する吸収率の入射波エネルギーと面内波数ベクトル依存性。赤色が  $p$  偏光入射に青色が  $s$  偏光入射に対応する。

(b)に示す。この図は平面波をポジ型のプラズモニック結晶に入射したときの吸収率を入射波のエネルギーと面内波数ベクトルで張られる平面にマッピングしたものである。赤色がp偏光入射に青色がs偏光入射に対応する。明るいところほど吸収率が高い。吸収率の極大値の軌跡がプラズモニック結晶の分散関係に等しい。また、吸収率が低くなっているところでは表面プラズモンは伝搬光と結合の割合が小さい。これは、ここでは表面プラズモンの放射損失が小さいことを意味する。面内波数が0の近傍ではこれらの振る舞いはプラズモニック結晶を構成する円筒の半径に大きく依存することが分かった。これらの知見はプラズモニック・レーザの発振のための構造設計に有用である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Fekhra H' Dhili, Takayuki Okamoto, Janne Simonen, and Satoshi Kawata, "Improving the emission efficiency of periodic plasmonic structures for lasing applications," *Opt. Commun.* 284, 561-566 (2011) [査読有].
- ② 岡本隆之, "プラズモニック構造による高効率有機EL発光素子," *光学* 40, 77-82 (2011) [査読無].
- ③ 岡本隆之, "プラズモニック構造を用いた有機EL素子," *光アライアンス* 21, 10-13 (2010) [査読無].
- ④ Takayuki Okamoto, Janne Simonen, and Satoshi Kawata, "Plasmonic crystal for efficient energy transfer from fluorescent molecules to long-range surface plasmons," *Opt. Express* 17, 8294-8301 (2009) [査読有].
- ⑤ Y. Zhang, X. Tao, H. Y. Gao, Z. C. Dong, J. G. Hou, and T. Okamoto, "Modulation of local plasmon mediated emission through molecular manipulation," *Phys. Rev. B* 79, 075406 (2009) [査読有].
- ⑥ 岡本隆之, "プラズモニック構造を用いた有機ELからの光取り出し," *月刊ディスプレイ* 15, 27-31 (2009).
- ⑦ 岡本隆之, "可視領域メタマテリアルの実現に向けて -金属による損失の補償をどうするのか-, " *光アライアンス* 20, 17-20 (2009) [査読無].
- ⑧ Jing Feng, Takayuki Okamoto, Ryo Naraoka, and Satoshi Kawata, "Enhancement of surface plasmon-mediated radiative energy transfer through a corrugated metal cathode in organic

light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 93, 051106 (2008) [査読有].

[学会発表] (計20件)

- ① T. Okamoto and S. Kawata, "Dispersion relations and radiation properties of 2-D plasmonic crystals," The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Busan, Korea, May 15-20 (2011).
- ② T. Okamoto, "Plasmonic light-emitting devices," Third International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, November 24-26 (2010).
- ③ T. Okamoto, "Plasmon density of state in plasmonic crystals," 18th International Vacuum Congress (IVC-18), Beijing, China, August 23-27 (2010).
- ④ T. Okamoto, J. Simonen, and S. Kawata, "Energy transfer from fluorescent molecules to surface plasmons in plasmonic crystals," Fourth International Conference on Surface Plasmon Photonics, Amsterdam, Netherlands, June 21-26 (2009).
- ⑤ 岡本隆之, "プラズモニック結晶による高効率有機EL素子," 春季第56回応用物理学関係連合講演会, つくば, 3月31日 (2009).

[図書] (計4件)

- ① 岡本隆之, 「プラズモン基礎理解の徹底と応用展開～実用化への要求仕様と課題/解決策検討～」, 情報機構 (2011) pp. 143-154 および pp. 173-185.
- ② 岡本隆之, 梶川浩太郎, 「プラズモニクスー基礎と応用」, 講談社サイエンティフィク (2010).
- ③ 岡本隆之, 「プラズモンナノ材料の最新技術」, シーエムシー出版 (2009) pp.263-270.
- ④ 岡本隆之, 「有機EL技術開発の最前線-高輝度・高精細・長寿命化・ノウハウ集-」, 技術情報協会 (2008) pp.224-231.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称:有機発光ダイオードおよびその製造方法、画像表示装置及び照明装置  
発明者:篠塚啓、岡本隆之  
権利者:王子製紙、理化学研究所  
種類:特許  
番号:特願2010-246653  
出願年月日:2010年11月2日  
国内外の別:国内

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 隆之 (OKAMOTO TAKAYUKI)

独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォトニク

ス研究室・前任研究員  
40185476

(2)研究分担者  
加藤 純一 (KATO JUN-ICHI)  
独立行政法人理化学研究所・河田ナノフォト  
ニクス研究室・前任研究員  
70177450

(3)連携研究者  
奈良岡 亮 (NARAOKA RYO)  
独立行政法人情報通信研究機構・第1研究部  
門未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・  
専攻研究員  
90415258