

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 4日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560036

研究課題名（和文） 電子ビームと表面プラズモンとの相互作用を利用した電磁波光源の開発

研究課題名（英文） Development of electromagnetic radiation source using interaction of electron beam and surface plasmon

研究代表者

桑村 有司（KUWAMURA YUJI）

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：10195612

研究成果の概要（和文）：電子ビームを金属回折格子表面に沿って走行させて、表面プラズモンを発生して上側へ光として取り出す光源の開発を目指した。スミス・パーセル放射より長波長側の1.8-2.1 μm 帯で表面プラズモン発生が関与した発光が観測された。一方、有機EL素子では金属電極／有機界面での表面プラズモンによる光吸収の問題がある。金属界面に凹凸構造を形成すると表面プラズモンを光として散乱させることができる。この表面ラフネス効果を利用して色素添加有機層から空気側への発光が増大することを実験的に観測した。

研究成果の概要（英文）：We tried the development of electromagnetic radiation source using the method taken out as light by generating surface plasmons when the electron beam runs along the surface of metallic diffraction gratings. The optical radiations caused by the generation of surface plasmons were observed in wavelengths that were longer than the Smith-Purcell radiation. Moreover, in the organic EL devices, there is a problem of the optical absorption by surface plasmons in the interface of a metal electrode and an organic film. Surface roughness formed on the metal interface scatters the surface plasmons as light. We experimentally observed that the emission of light to air side from dye doped organic film can be enhanced with this surface roughness effect.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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，電子ビーム，電磁波光源，発光素子，有機EL膜，フォトルミネッセンス

1. 研究開始当初の背景

負の誘電体/真空界面に沿って伝搬する表面プラズモン（SPP と略す）は、界面近傍でその電界強度が増強する利点やプリズム結

合法による SPP 共鳴吸収信号が界面の性質に敏感に変化する等の特徴を有している。このため、誘電率・膜厚・界面での凹凸計測をはじめとしてバイオ・化学センサ、各種光デバ

イス、非線形光学効果増大、最近ではスーパーレンズ、光領域でのメタマテリアル実現等広範な分野で利用されている。SPP の代表的な励起法には、プリズムや回折格子にレーザ光を入射して、両者の周波数と伝搬方向の波数を合わせて、光から SPP を励起する方法が一般的である。本研究では、真空中を進行する電子から直接、SPP を発生させる新しい方法を提案して開発することを目指した。真空中の電子を波動として取り扱おうと、一定速度で進行している電子波とそれより低エネルギー側の電子波動との間で、電荷密度の濃薄を有する縦波のうなり波が生じる。この電子を金属回折格子表面に沿って平行に走行させた時、電子の群速度と SPP の位相速度が一致する条件では、このうなり波が SPP の伝搬方向の電界成分と相互作用して、SPP を発生することができるであろうという着想に至った。

一方、LED や有機 EL などの発光素子は、低消費電力・小型軽量・長寿命といった点から次世代の光源として注目されている。特に有機 EL 素子では、屈折率が高い有機発光層の近傍に金属電極層が隣接した膜構造となっており、発光源となる有機層内の双極子エネルギーの多くが、SPP モードや有機層をコアとする光導波モードなどへ結合してしまう。このため、空気側へ光として取り出せる効率が極めて低いのが現状である。光の取り出し効率の改善が大きな課題となっている。

2. 研究の目的

本研究の一つ目の目的は、電子ビームから SPP を発生させる新しい手法を開発することである。光を用いた SPP 励起法では面内波数の大きな SPP を発生することが難しく、電子ビームを利用する本研究での手法が波数の大きな SPP を発生可能な一手法と成り得る。さらに、この手法を利用して光放射光源の開発を目指した。電子の加速電圧を変えるだけで連続的に波長を可変できる特徴を有し、数十 kV 程度の電圧で動作する小型電子ビーム光源になる。金属回折格子の周期や深さを設計することで原理的には紫外～マイクロ波帯の電磁波放射が実現できると予測した。本研究と類似した原理に基づく THz 帯での電磁波放射が 2009 年に Vanderbilt 大学の Andrews らにより報告されていることがわかったため、熱放射源以外に効率の良い光源が開発されていない波長 2.0 μm 近傍での波長可変光源の開発を目指した。

次に LED や EL などの発光素子の発光効率を向上する目的で、有機 EL 膜構造における金属電極/有機発光層界面に適度なサイズの荒れた凹凸構造を形成してフォトルミネッセンス強度（以下 PL と略す）の増強を試みた。平坦な金属電極/発光層界面の有機 EL 素

子においては、外部に出力可能な光のエネルギー比率は約 20% 程度と低く、そのエネルギーの多くは、SPP モードや光導波モードなどに結合して、発熱などへの損失となっている。界面を伝搬する SPP が熱として損失する前に凹凸により SPP を散乱させて光放射モードに変換できれば、光として外部に取り出せる効率が向上できる。フォトニック結晶等の周期構造を利用して高効率化が実現できることは多くの研究で実証されているが、製造コストの観点から現実的ではない。そこで、本研究では簡単でかつ安価な手法で金属界面に荒れた凹凸構造を作製する方法を提案した。そして、光の取り出し効率の向上を確かめるため PL 法により出力光強度の増強を実験的に観測することにした。

3. 研究の方法

(1) 光放射器の開発

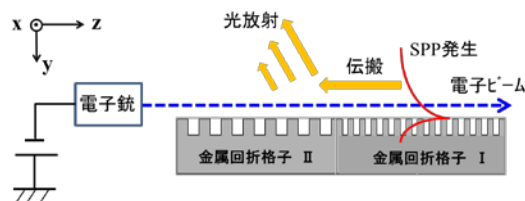


図1 光放射器の構造

開発を行った光放射器の構造を図1に示す。光放射器は真空中において電子銃と周期の異なる2つの金属回折格子I（周期 Λ_I ）とII（周期 Λ_{II} ）で構成される。回折格子表面に沿って電子ビームを進行させると回折格子IIの上側方向へ光が出力される光発生器である。回折格子IはSPP発生用、回折格子IIは発生したSPPを上方向へ回折させ光として取り出すために利用している。金属回折格子I/真空界面では電界が真空側にエバネッセント波として染み出し、表面に沿って位相速度成分 v_{sp} を有するSPPモードが伝搬できる。その表面に沿って群速度 v_e の電子ビームを進行させると、 $v_e=v_{sp} \cdot (1)$ の条件でSPPを発生できる。その原理を下記に示す。回折格子上の真空領域でのSPPのz方向電界成分 $E_z(y,z)$ は、フロッケの定理により、
$$E_z(y,z) = \sum_{n=-\infty, -1, 0, +1, \infty} E_n(y) e^{j(\omega t \pm (k_0 z + n(2\pi/\Lambda))z)}$$
の合成波として記述できる。ここで、 k_{0z} は平坦な金属/真空界面でのSPPの波数である。一方、電子を点電荷とみなし、 $z=v_e t$ で $x=y=0$ を進行すると電流密度 J_z が生じる。フーリエ変換を行うと次式となる。
$$J_z = -ev_e \delta(x) \delta(y) \delta(z - v_e t) = -(e/2\pi) \delta(x) \delta(y) \int e^{j(\omega t - (\omega/v_e)z)} d\omega$$
 J_z のフーリエ成分の波 $e^{j(\omega t - (\omega/v_e)z)}$ とSPP電界のz成分の波 $e^{j(\omega t \pm (k_0 z + n(2\pi/\Lambda))z)}$ の間に一致する波成分があると両者の波を通じてエネルギーのやり取りが可能となる。SPPの位相速度 v_{sp}

は平面波の角周波数/伝搬定数で求まるため、2つの波が一致する条件は式(1)である。図1の光放射器では、 J_z の波が電流源となりSPPへエネルギーを与え、SPPを発生させることができる。しかしながら発生したSPPは表面に沿って伝搬して光として取り出すことができない。そこで、発生したSPPを上方向へ回折させ、光として取り出すために回折格子IIを利用している。回折格子Iで発生できるSPPは $-z$ 方向に進む後退波であるため、図1に示すような回折格子配置とした。また、発生したSPPを数十 μm 程度伝搬させた後、格子IIで光に回折させるため、SPPの伝搬距離を長くする必要がある。そこで、金属材料としては光損失の少ないAg、発生させる光の波長帯は $2\mu\text{m}$ 程度に設定した。Ag/真空界面を伝搬するSPPは、可視領域は数十 μm しか伝搬できないが、 $2\mu\text{m}$ 帯では数百 μm 程度伝搬することができる。

光放射器の実証実験を行うに先立ちFDTD法や境界面を含むグリーンの定理とグリーン関数を利用した理論解析法を用いて回折格子上SPPの分散曲線を計算した。数値計算結果の一例を図2中に黒色実線で示す。金属としてはAg、回折格子の形状はsin関数、周期 500nm を仮定し、格子の深さ h をパラメータとした。図中の赤色は各電子加速電圧における電子波 $e^{i(\omega t - (\omega/v_e)z)}$ の分散であり、両者の交点の条件でSPPが発生する。図3には光放射器の電子加速電圧と発生可能な光波長の関係を見積った計算結果である。周期 Λ をパラメータとした。

金属回折格子は、Si基板上に周期 $\Lambda_I=0.5\mu\text{m}$ (長さ $40\mu\text{m}$)と周期 $\Lambda_{II}=1.8\mu\text{m}$ (長さ $60\mu\text{m}$)の回折格子I、II対を10組連続して並べた格子構造をEB露光装置及びドライエッチング装置で形成した後、Agの真空蒸着を行って作製した。 $\Lambda_I=0.5\mu\text{m}$ はSPP発生用、 $\Lambda_{II}=1.8\mu\text{m}$ は光取出し用の回折格子であり、光出力角は90度程度になるように設計した。

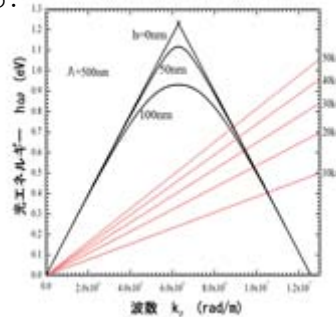


図2 回折格子上のSPP

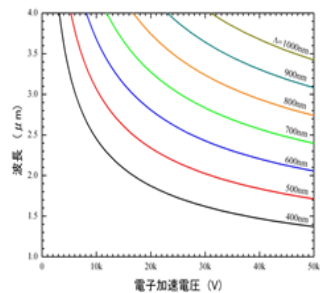


図3 加速電圧と発光波長

(2) 有機色素添加膜からのPL強度増強

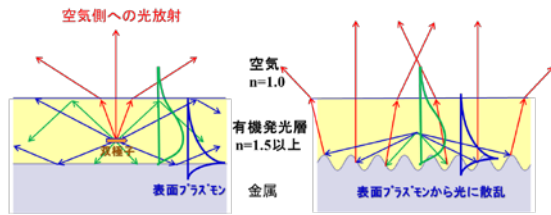


図4(a)OEL膜構造 (b)PL増強用の構造

蛍光色素を添加した有機発光層からのPLを増強する目的で、ランダムな凹凸構造を形成した金属基板上にスピンコート法により製膜した有機発光層を用いてPL増強を目指した。図4(a)(b)にPL増強の原理を示す。金属基板上有機発光層に空気側からレーザー光を入射すると色素分子は光吸収して、双極子振動を形成する。その双極子のエネルギーは、空気側へ光として取り出される発光の他、その大部分のエネルギーは光導波路モード、SPPモード、損失表面波へと散逸して損失している。そこで、図4(b)のように適度なサイズの荒れた凹凸構造を金属基板上に形成すると、金属界面に沿って伝搬するSPPモードや導波モードが凹凸により散乱して光放射モードに変換され、光として空気側に取り出すことができる。結果として発光効率を増強することができる。

4. 研究成果

(1) 光放射器の開発

作製した金属回折格子を真空装置内に設置して、図1のように金属回折格子表面に沿って電子ビームを進行させた。そして、上方向に出力された光の発光を観測した。その発光スペクトルの一例を図5に示した。まず、観測された光には偏光特性があり、光電界が回折格子の溝に対して平行な偏光は無く、垂直偏光の発光だけであった。このため、基板材料からの発光ではないと判断した。発光波長帯は大きく分けて、 $1.2\sim 1.8\mu\text{m}$ の波長帯Iと $1.8\sim 2.2\mu\text{m}$ での波長帯IIが観測された。 $1.2\sim 1.8\mu\text{m}$ の波長帯は、従来からよく知られているスミス・パーセル放射に起因した発光であった。この波長帯でのピーク波長は、回折格子Iの1次のスミス・パーセル放射光の計算式による予測波長と一致した。計算式予測によると、回折格子IIからのスミス・パーセル放射の3次と4次発光も $1.2\sim 1.8\mu\text{m}$ の波長帯に含まれており、格子IIの1次と2次の発光波長は $2.4\mu\text{m}$ より長波長側に存在すると予測された。

図5の発光スペクトルは、電子加速電圧を 30kV 、 35kV 及び 40kV と可変し、かつ光放射の出力角 θ をそれぞれ 100° 、 95° 及び 90° と変えて測定した結果である。図6には電子

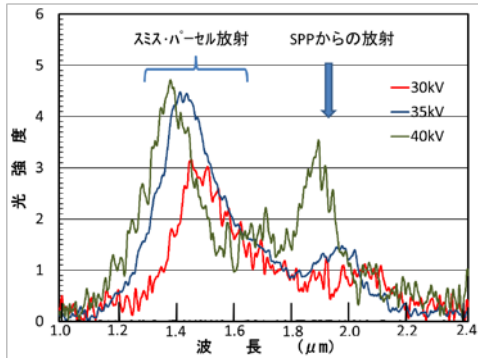


図5 金属回折格子からの発光スペクトル

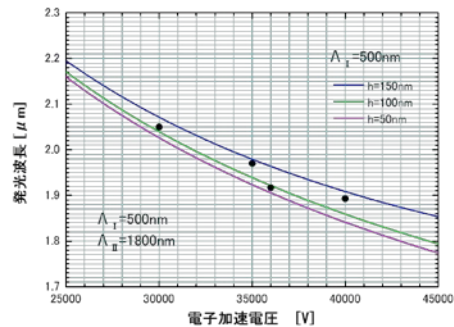


図6 電子加速電圧と発光波長の関係

加速電圧と発光波長の関係を実験と理論で比較した結果を示した。理論計算では $\Lambda_1 = 500\text{nm}$ の回折格子の深さ h をパラメータとした。実験値と理論予測とはほぼ一致した。したがって、 $1.8 \sim 2.2 \mu\text{m}$ 帯での発光は、Ag回折格子の表面プラズモン発生が関与した発光であると判断した。上記のように電子ビームの加速電圧を変えるだけで、発光波長を可変できることは確認できた。しかしながら、上記の発光が電子ビームの進行方向に対して逆方向に進むSPPが関与しているかどうかについては現時点では不明である。また、発光強度についてはスミス・パーセル放射光強度とほぼ同程度か、実験条件によっては幾分強くなる程度であった。上記実験では、電流値 $6 \mu\text{A}$ 、ビーム直径 $200 \mu\text{m}$ 程度の電子ビームを使用したが、より電流密度の高い電子ビームを利用する必要があると思われる。回折格子の深さや形状と光出力強度の相関なども含め、高出力化への課題が残った。

(2) 有機色素添加膜からのPL強度増強

本研究では、金属表面に荒れた凹凸構造を形成するために下記の2つの方法を試みた。一つ目は、①AL基板表面をArガスで逆スパッタによりエッチングして荒れた凹凸構造を形成した。その後、真空蒸着法によりAg、AlまたはAu膜を成長した。2つ目は②ガラス基板の上にAg膜を蒸着する際、ガラス基板温度を 180°C まで上げて蒸着する方法によりAg膜表面に荒れた凹凸構造が形成された。①ま

たは②の方法で作製した荒れた金属表面上にスピンコート法により厚さ 200nm の有機発光層を製膜してPL増強用試料とした。有機発光層にはクマリン6またはクマリン1(蛍光色素)を $1\text{wt}\%$ 添加したPMMA有機層を利用した。波長 405nm (または 377nm)の半導体レーザー光を試料の斜め上から入射し、上側に出力されたPL光のスペクトルを測定した。手順①と②で作製した試料ともPL強度の増強が観測された。図7には手順①で作製した基板からのクマリン6色素添加PMMA膜からのPLスペクトルを示した。ガラス基板からのクマリン6色素添加PMMA膜(厚さ 200nm)からのPLスペクトルを標準試料とし、そのピーク強度を1で規格化した。金属表面の凹凸形状やサイズが均一でないため、試料面からのPL強度にばらつきがあったものの、Ag膜やAl膜上の有機発光層からのピーク強度は標準試料の約20~30倍に増強した。Au膜上の試料では約5倍であった。

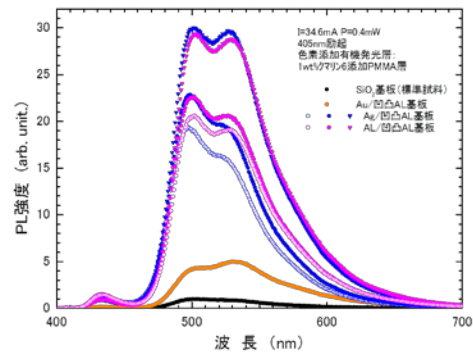


図7 有機発光層からのPLスペクトル

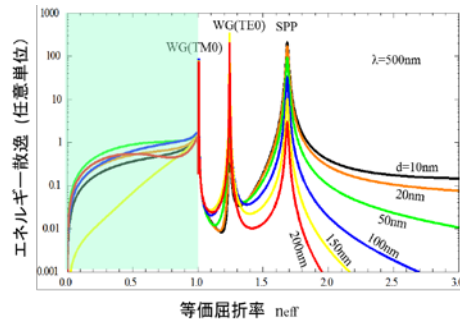


図8 双極子からのエネルギー散逸

図8には平坦な界面の空気/有機発光層(PMMA層 200nm)/Ag構造において発光層内の双極子からのエネルギー散逸を面内方向の等価屈折率に対して計算した結果である。図中のパラメータ d は発光層内のAg界面から双極子までの距離である。波長は 500nm 、PMMAの屈折率は 1.5 を仮定した。 $n_{\text{eff}} > 1.5$ 側に現れているピークが表面プラズモンへのエネルギー移動、 $1.0 < n_{\text{eff}} < 1.5$ 間に現れている2つピークがTE0とTM0の光導波路モードへのエネルギー移動、 $n_{\text{eff}} < 1.0$ が空気側への光放射の

割合である。この図から発光層内の双極子エネルギーの大部分が表面プラズモン及び導波モードの励起に費やされていることがわかる。図7の実験結果は、界面に沿って伝搬するこれらのモードが Ag 界面の凹凸により上側方向に散乱されることで、光の取出し効率が向上して PL 強度が増強したのではないかと解釈できた。

凹凸構造の面内均一性や電流注入型 EL 素子への適用等の課題は残ったが、本研究での凹凸構造作製手法は、電子ビーム露光等による高価な微細加工技術と比べ、試料作製の簡略化の観点から有利であると思われる。

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 14 件)

- ① Yamada, M. (他 3 名, 4 番目), Variation of Relative Intensity Noise With Optical Power in InGaAsP Semiconductor Optical Amplifier, IEEE Phot. Tech. Lett. 査読有, Vol. 24, No. 22, 2012, 2049-2051
DOI: 10.1109/LPT.2012.2219302
- ② Fares, H., Yamada, M. and Kuwamura, Y., Current excitation model for Cerenkov lasers with a planar waveguide, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 49, 2010, 096402-1-8
DOI: 10.1143/JJAP.49.096402
- ③ Fares, H., Yamada, M., Kuwamura, Y. (他 2 名), Characterization of Optical Emission Mechanism Utilizing Traveling Electron Beam on a Waveguide, IEEE J. Quantum Electron., Vol. 46, No. 6, 2010, 981-990
DOI: 10.1109/JQE.2010.2042032

[学会発表] (計 12 件)

- ① Uchiyama, S., Kuwamura, Y. (他 2 名), Photo-luminescence enhancement from dye doped organic layer with surface roughness effect on metal interface, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Material and Related Nanotechnologies, 2013, 6, 18, Ishikawa Ongakudo (Ishikawa)
- ② 稲川尚斗 (他 3 名, 3 番目), 電子ビームを用いた高屈折率導波路からの光放射 II, 平成 23 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2011 年 11 月 19 日, 金沢歌劇座 (石川県)
- ③ 桑村有司 (他 3 名), 電子ビームを利用した回折格子上の表面プラズモンの発生,

第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学 (神奈川県)

- ④ 板倉圭佑, 桑村有司 (他 2 名), 電子ビームを利用した表面プラズモン発生条件のシミュレーション, 平成 22 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2010 年 11 月 20 日, 金沢大学 (石川県)
- ⑤ 森貴弥 (他 3 名, 3 番目), 電子ビームを用いた高屈折率導波路からの光放射, 平成 22 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会, 2010 年 11 月 20 日, 金沢大学 (石川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑村 有司 (KUWAMURA YUJI)
金沢大学・電子情報学系・准教授
研究者番号: 10195612

(2) 研究分担者

山田 実 (YAMADA MINORU)
金沢大学・電子情報学系・教授
研究者番号: 80110609