

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 5月 20日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760050

研究課題名（和文） 半導体微粒子と金属ナノ構造が一体となった系からの表面プラズモン誘導放射と応用

研究課題名（英文） Surface plasmon coupled stimulated emission from semiconductor/metal-nanostructure composites

研究代表者

中村 俊博（NAKAMURA TOSHIHIRO）

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90451715

研究成果の概要（和文）：本研究では、半導体微粒子で構成されるランダム媒質を光利得材料とした表面プラズモンの誘導放射と、これを応用した微小レーザー発振の実現を目指し、研究を行った。その結果、（1）GaAs 及び、ZnSe 微粒子からの近赤外及び青色ランダムレーザー発振の観測（2）GaN/Au 複合微粒子からの表面プラズモンアシスト型ランダムレーザー発振の観測（3）Ag ナノ粒子の表面プラズモン効果による ZnO のランダムレーザー発振特性の制御、の研究成果を挙げることが出来た。

研究成果の概要（英文）：In this work, we investigate the surface plasmon enhanced stimulated emission and lasing from the semiconductor/metal-nanostructure composites. We demonstrated that the near-infrared and blue random lasing emissions from the GaAs and ZnSe particles. Furthermore, it is found that the GaN/Au nanocomposite powders shows the surface plasmon assisted random lasing. We also showed the control of random lasing properties of ZnO by surface plasmons in Ag nanoparticles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：表面プラズモン、ランダムレーザー、半導体

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの金属構造（金属ナノ構造）には表面プラズモン（Surface plasmon polariton: SPP）とよばれる、金属内の自由電子の集団振動とそれに伴う電磁場が結合

し、金属表面の境界条件を満たすように伝搬するものが存在する。SPP には金属表面付近に局在、増強された電磁場が付随する。SPP は金属ナノ構造の表面形状やサイズの違いにより、局在型、伝搬型に分けられる。近年、

金属薄膜（伝搬型 SPP）、微粒子・細線（局在型 SPP）などの金属ナノ構造に励起される SPP の光の回折限界を超えるような局所電場を光学センサー、ナノ光導波路などの光デバイスへと応用する研究が盛んに行われている。しかし、これらの応用研究において、金属内の伝搬損失（SPP が金属内を伝搬する過程で電子散乱を受け、熱エネルギーへと散逸することによる損失）が問題となっている。金属内の損失を減らすことが SPP の光デバイスへの応用上、非常に重要となっている。

申請者はこれまで、金属ナノ構造の SPP に付随する局所増強電場を用いた、半導体（Si）ナノ微粒子の発光効率改善に関する研究を行ってきた。Si ナノ微粒子は室温で赤色発光を示すが、間接遷移型の半導体であるため発光遷移割合が低い。申請者はナノ微粒子の励起エネルギーが非輻射的に緩和する前に金属ナノ構造内の SPP を励起（相互作用）し、光として放射させることで系全体の発光効率の改善に成功した。以上の研究を行う中で申請者は半導体の微粒子と金属ナノ構造との距離を制御し、かつ微粒子の発光エネルギーを SPP の共鳴帯に調節することで両者を強く相互作用させることが可能であることを見出し、半導体微粒子が SPP の金属内の伝搬損失を補償できる、さらには SPP の局所電場を増幅するような光利得材料になり得るのではないかという着想を得た。

2. 研究の目的

SPP に対する光利得材料として半導体を用いる場合、微粒子形状が最適であると考えられる。通常、半導体バルク材料では DFB 型などの精密な外部キャビティを用い、半導体が放射する光をフィードバックさせ光利得、増幅作用を得る。しかし、SPP が励起される金属ナノ構造の近傍に外部キャビティ含む半導体材料を配置することは難しい。近年、ZnO、GaN の数百～数十ナノメートルの微粒子において、外部キャビティを用いない誘導放射、レーザー発振現象が観測された[H. Ca0 et al. Phys. Rev. Lett. 82, 2278 (1999)]。これは微粒子の不均一（ランダム）な形状のために、発光が多重散乱され、多数の閉ループを構成することで光利得を得て、誘導放射が生じると考えられている。この系はランダムレーザーと呼ばれ、新奇なレーザー源として注目されている。

申請者は半導体微粒子で構成されるランダムレーザー層（ランダム媒質）と、金属ナノ構造に励起される局在型及び、伝搬型 SPP をカップリングさせ、これまでの研究で得た半導体微粒子-SPP 相互作用に関する知見を生かし、両者が一体となった系からの SPP 誘導放射の実現と、SPP 誘導放射のナノメートルスケールの新奇レーザー光源（ナノレーザ

ー）への応用を目標とする。達成すべき主な研究課題としては、（1）半導体微粒子で構成されるランダム媒質の光増幅作用の最適化、（2）半導体微粒子ランダム媒質と金属ナノ構造の SPP とのカップリング最適化、（3）半導体微粒子ランダム媒質と金属ナノ構造が一体となった系からの SPP 誘導放射及び、放射特性の制御、（4）SPP 誘導放射のナノレーザーへの応用、（5）これら（2）～（4）を達成するために最適な金属ナノ構造の探索、である。

3. 研究の方法

平成 22 年度は以降の研究の準備段階として、半導体微粒子の粒径や膜厚に対する、発光スペクトルの半値幅などの励起光強度依存性について調べ、ランダム媒質特性を明らかにする。続いて、半導体微粒子の発光寿命の金属ナノ構造との距離や発光波長に対する依存性や、スペクトル形状変化を調べ、半導体微粒子と SPP との最適なカップリングを目指す。平成 23 年度は（ランダム媒質）/（金属薄膜）/（プリズム又はグレーティング）構造を作製し、プリズムの屈折率やグレーティングの周期に対する発光スペクトル形状、放射パターンの励起強度依存性を調べ、SPP 誘導放射特性を明らかにする。平成 24 年度はランダム媒質・金属薄膜における伝搬型 SPP 誘導放射を様々なサイズの金属ナノ粒子の局在型 SPP に結合し、光の波長よりも十分小さい局在ナノ領域からレーザー光を取り出す。さらに、系に電極を配置し電界励起型のナノレーザーの駆動を目指す。

4. 研究成果

平成 22 年度は以降の研究の準備段階として、種々の金属ナノ構造の表面プラズモンと共鳴させるために、様々な波長域でランダムレーザー発振が生じる半導体材料の検討を行った。以下に主な具体的な成果を述べる。
1. ZnSe 微粒子の青色ランダムレーザー発振現象の観測

これまで報告されているランダムレーザーに関する研究では、ZnO 粉末を用いた紫外域でのレーザー発振の観測がほとんどであった。そこで、本研究では実用上、重要である可視域でのランダムレーザー発振を観測するために、利得材料として 2.7 eV のバンドギャップエネルギーを持つ ZnSe に注目した。多結晶 ZnSe を機械的に粉碎して、粒径が約数百 nm の程度の微粒子を作製した。励起強度がある閾値より小さい場合は波長 475nm 付近にブロードな自然放射光しか観測されないが、閾値を超えると非常にシャープなレーザー発振線が観測することができた。本研究により半導体材料では初めての可視光（青色）でのランダムレーザー発振の観測に成功

した。

2. GaAs 微粒子における近赤外ランダムレーザー発振現象の観測

ランダムレーザー発振は、精密な共振器構造を必要としないため簡易なレーザー発振源として注目されているが、この現象は実用的なデバイスにするために解決すべき問題点として、共鳴型の共振器構造を持たないため発振特性の制御が困難であることが挙げられる。本研究では、以上の問題点を踏まえて、GaAs 粉末を用いた温度依存性を持ったランダムレーザー発振の観測を試み、発振メカニズムの解明を行った。その結果、GaAs 粉末を用いたランダムレーザーでは、GaAs 本来が持つ利得係数の温度依存性に従って、発振波長および、発振閾値が決定されることを見出した。

平成23年度は、本研究課題の第一目標である、半導体微粒子ランダム媒質・金属ナノ構造からのSPP誘導放射の検討を行った。その結果、金ナノ粒子の表面プラズモンによりアシストされた窒化ガリウムランダムレーザー発振現象の観測に成功した。詳細は次の通りである。直径約数ナノメートル程度の金ナノ粒子を、真空蒸着法により、窒化ガリウム粉末（直径約200ナノメートル）の表面に堆積させた試料を作製した。この試料に、あるしきい値を超えた励起励起光を入射すると、窒化ガリウムのバンド端エネルギーに対応する紫外領域（波長約375ナノメートル付近）に、半値幅約0.5ナノメートルに非常に先鋭化した、レーザー発振光が観測された。これは、金ナノ粒子が存在しない試料では観測できなかった。この堆積した金ナノ粒子は、赤色領域（波長約600ナノメートル）で、金粒子内の局在型表面プラズモン励起に起因する特異な吸収が見られる。この紫外域でのランダムレーザー発振を観測した。これは、窒化ガリウムの欠陥準位のエネルギーに対応していることから、金粒子の表面プラズモンと窒化ガリウムの欠陥準位発光がカップリングし、励起された表面プラズモンから窒化ガリウムにエネルギー移動することで、窒化ガリウムの自然放出割合が著しく増強し、さらに、窒化ガリウム粉末表面での強い散乱過程を経て、レーザー発振が生じていることがわかった。この金ナノ粒子にアシストされたランダムレーザー発振特性を、詳細に調べた結果、しきい値は、他で報告されているZnOランダムレーザーのしきい値と同程度であった。また、スペクトル形状のフーリエ変換から求めた、レーザー発振のために形成されるランダムキャビティのサイズは、5マイクロメートルで、粉末のサイズに比べて十分大きいことがわかった。また、金ナノ粒子・窒化ガリウムランダムレーザー発振の空間分布を詳細に解析し、レーザー発振が特

定の粉末の凝集体の内部で生じており、凝集体のサイズに依存して、レーザーの発振モードや強度が変化することを明らかにした。

平成24年度は、本研究課題の目標である、半導体微粒子ランダム媒質・金属ナノ構造からの局所領域からのレーザー発振現象の検討を行った。半導体ランダム媒質である、酸化亜鉛（ZnO）微粒子（粒径200nm）内に、金属ナノ構造として、直径10nmの銀微粒子を混合させ、実験を行った。ここで、ZnOのバンド端発光のエネルギー（3.17eV）と、銀ナノ粒子の局在型表面プラズモンの共鳴帯（3.10eV）はほぼ一致しており、両者の強い結合が期待できている。この系において、銀ナノ粒子の混合割合が比較的、低濃度の場合においてZnOからのランダムレーザー発振のしきい値の減少が確認できた。さらに、銀ナノ粒子の混合割合を増加させると、発振エネルギーが高エネルギー側にシフトする現象が確認できた。発振しきい値の減少は、プラズモンとZnOの励起子とのカップリングにより、ランダムレーザー内に構成されるランダム共振器の特性が改善（散乱効率の向上）したためと考えられる。また、発振エネルギーのシフトは、プラズモン共鳴吸収により、ZnOの利得関数が増加し、高エネルギーシフトしたためと考えられる。以上のように、本研究で作製した実験系において、ZnOの励起子と銀ナノ内の表面プラズモンとの強いカップリング状態からのレーザー発振の実現に成功した。本研究の成果から、表面プラズモン効果により、ランダムレーザー発振の特性を制御が可能であることを示唆している。また、現状では、実験装置の分解能等の影響により詳細な空間イメージングを行うことはできなかったが、本研究の半導体微粒子・金属ナノ構造系において、レーザー発振時の局所領域、特にナノ構造周辺域からの発振を確認することで、表面プラズモン効果によるナノレーザーの実証が期待できる。

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15件）

1. T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi
“Strongly modified spontaneous emission decay rate of silicon nanocrystals near semicontinuous gold films”
Optics Express (査読有) 20, 26548 (2012).
2. T. Nakamura, K. Firdaus, and S. Adachi
“Electron-hole plasma lasing in ZnO random laser”
Physical Review B (査読有) 86, 205103

- (2012).
3. T. Nakamura and S. Adachi
“ Properties of magnetic nickel/porous-silicon composite powders”
AIP Advances (査読有) 2, 032167 (2012).
 4. T. Nakamura and S. Adachi
“ Photoluminescence decay dynamics of silver/porous-silicon nanocomposites formed by metal-assisted etching”
Journal of Luminescence (査読有) 132, 3019 (2012).
 5. K. Firdaus, T. Nakamura, and S. Adachi
“ Improved lasing characteristics of ZnO/organic-dye random laser”
Applied Physics Letters (査読有) 100, 171101 (2012).
 6. T. Nakamura, S. Adachi, M. Fujii, K. Miura, and S. Yamamoto
“Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties”
Physical Review B (査読有) 85, 045441 (2012).
 7. T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi
“Control of random lasing in ZnO/Al₂O₃ nanopowders”
Applied Physics Letters (査読有) 99, 231105 (2011).
 8. T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi
“Direct synthesis and enhanced catalytic activities of platinum and porous-silicon composites by metal-assisted chemical etching”
Japanese Journal of Applied Physics (査読有) 081301-1-4 (2011).
 9. T. Nakamura, T. Hosaka, and S. Adachi
“ Surface-plasmon-enhanced band-edge emission from Au/GaN powders”
Applied Physics Letters (査読有) 98, 161906 (2011).
 10. T. Nakamura, T. Hosaka, and S. Adachi
“ Gold-nanoparticle-assisted random lasing from powdered GaN”
Optics Express (査読有) 19, 467-475 (2011).
 11. T. Nakamura, N. Hosoya, B. P. Tiwari, and S. Adachi
“ Properties of silver/porous-silicon nanocomposite powders prepared by metal assisted electroless chemical etching”
Journal of Applied Physics (査読有) 108, 104315-1-6 (2010).
 12. T. Nakamura, T. Takahashi, and S. Adachi
“Temperature dependence of GaAs random laser characteristics”
Physical Review B (査読有) 81, 125324-1-6 (2010).
 13. T. Nakamura, T. Ogawa, N. Hosoya, and S. Adachi
“Effects of thermal oxidation on the photoluminescence properties of porous silicon”
Journal of Luminescence (査読有) 130, 682-687 (2010).
 14. T. Nakamura, T. Takahashi, and S. Adachi
“ Temperature-dependent random lasing from GaAs powder”
Proceedings of SPIE (査読有) 7579, 75791J1-9 (2010).
 15. T. Takahashi, T. Nakamura, and S. Adachi
“Blue-emitting ZnSe random laser”
Proceedings of SPIE (査読有) 7597, 75971T1-8 (2010).
- [学会発表] (計10件)
1. 中村 俊博、古田 和也、安達 定雄
“半連続金属薄膜によるSiナノ結晶の発光遷移割合のゆらぎ”
第73回応用物理学関係連合講演会予稿集 (2012. 9.11~14) 松山
 2. 中村 俊博、フィルダウス クルニアワン、安達 定雄
“ZnO ランダムレーザー発振特性の温度依存性”
第73回応用物理学関係連合講演会予稿集 (2012. 9.11~14)
 3. T. Nakamura, K. Furuta, and S. Adachi
“Spontaneous emission rate of Si nanocrystals modified by thin semicontinuous gold films”
The 12th International conference on Near field optics, nanophotonics and related Techniques, Donostia-San Sebastian, Basque country, Spain (3 September - 7 September, 2012)

4. 古田 和也、中村 俊博、安達 定雄
"半連続金属膜近傍における半導体ナノ結晶
の発光遷移特性"
第8回偏光計測研究会(2012. 6. 29) 東京

5. 古田 和也、中村 俊博、安達 定雄
"金属表面近傍における多孔質シリコン発光
遷移特性"
第59回応用物理学関係連合講演会予稿集
(2012. 3)

6. 古田 和也、中村 俊博、安達 定雄
"金属表面近傍における多孔質シリコン発光
遷移特性"
第59回応用物理学関係連合講演会予稿集
(2012. 3. 15~18) 東京

7. フィルダウス クルニアワン、中村 俊博、
安達 定雄
"酸化亜鉛/有機色素分子の複合系における
ランダムレーザ発振特性"
第59回応用物理学関係連合講演会予稿集
(2012. 3. 15~18) 東京

8. T. Nakamura, B. P. Tiwari, and S. Adachi
"Strong modification of photoluminescence
decay characteristics in
metal/porous-silicon system"
2011 Materials Research Society Fall
Meeting, Boston, MA (28 November - 1
December, 2011)

9. T. Nakamura, T. Hosaka, and S. Adachi
"Au Nanoparticle-Assisted Random Lasing
from GaN Powder"
Frontiers in Optics 2010, Rochester, New
York (24-28 October, 2010)

10. 中村 俊博, ビシユヌ ティワリ, 安達 定
雄
"無電解エッチングによる金属と多孔質シリ
コンの複合体粉末の作製"
第71回応用物理学学会学術講演会予稿集(2010.
9. 14) 長崎

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等
特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 俊博 (NAKAMURA TOSHIHIRO)
群馬大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90451715

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

研究者番号：

