

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 2 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22681011

研究課題名（和文）金属表面ラフネス内の欠陥領域を利用したプラズモン制御技術の開発

研究課題名（英文） Plasmon resonance control using a defect region within a metal surface roughness

研究代表者

藤原 英樹 (FUJIWARA HIDEKI)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10374670

研究成果の概要（和文）：

ランダム構造中の局在モード制御方法を用いた、周波数・空間的に制御された新規なプラズモン共振器の創成を目指し、数値解析的な条件探索と本制御手法の実験的に検証を行った。2次元金円柱群の数値解析を行った結果、円柱サイズの最適化により、欠陥に束縛された高強度の磁場スポットを誘起する事に成功したが、電場強度に関しては円柱間のギャップモードの影響が強く、対象とした構造において本制御手法を適用する事は困難であるとの結論を得た。また、本課題の基となった局在モード制御方法の実証実験を進めた結果、欠陥において従来のランダムレーザーとは全く異なる特性を確認し、本手法の有効性を示す重要な知見を得る事に成功した。

研究成果の概要（英文）：

By applying a modal control method to metal random structures, which I have numerically proposed, I attempted to realize spatially- and spectrally-controlled plasmon modes as a novel plasmonic cavity structures. From numerical approach where I analyzed 2D randomly-distributed gold cylinders, I found that an intense spot of magnetic field intensity at a defect was induced by optimizing the cylinder sizes. However, as an electric field intensity exhibited extremely intense spots at the gaps of adjacent gold cylinders, I concluded that our proposed method was inappropriate to the targeted modeled structure for expecting strong electric field enhancement at the defect. In addition, as the experimental verification of our proposed method, I performed random laser experiments using a homogenized ZnO nanoparticle film including polymer particles as defects. From the results, I found that the random lasing properties were markedly modified from conventional random lasers and succeeded in getting important knowledge indicating the effectiveness of this method.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 8,400,000 | 2,520,000 | 10,920,000 |
| 2011年度 | 6,300,000 | 1,890,000 | 8,190,000 |
| 2012年度 | 4,000,000 | 1,200,000 | 5,200,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 18,700,000 | 5,610,000 | 24,310,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：ナノ・マイクロ反応場

1. 研究開始当初の背景

表面プラズモン増強を用いた基礎・応用研究は、増強ラマン散乱や高調波発生、発光強度増強、光電変換等の効率を増大させる手法として注目を集めており、様々な形状の金属ナノ構造においてメカニズムや光反応の増強効果に関する研究が盛んに行われている。このような表面構造を作製する方法として、アニーリング処理や電気化学的なメッキ、金属ナノ粒子の吸着等のボトムアップ的な方法で金属表面ラフネスの作製が行われ、表面のランダムな凹凸により発生する局在プラズモンを用いた増強効果の観測や応用が進められている。この自然発生的なラフネスの作製方法では、簡便・低コストに大面積の比較的均一な試料を作製する事が可能となるが、表面のラフネスにより誘起された局在プラズモンはランダムに誘起される為、個々の局在の精密な周波数や局在位置、電場増強度を制御する事は困難である。一方、ナノ加工技術・装置を用いたトップダウン的な手法では、高精度に設計した金属ナノ構造を作製でき、精密な光入出力結合や周波数制御が可能となる。しかし、作製過程が複雑で大規模・高価な装置が必要となる欠点も有するため、大面積化や簡便さが必要とされるような用途への応用には不向きである。

一方、金属表面等の波長オーダーの不規則な屈折率分布を持つ本構造では、多重散乱光の干渉によって光局在が誘起されるので、散乱体を凝集するだけで簡単に作製できる光反応場（共振器構造）として近年注目を集め始めているが、構造のランダムさ故、周波数・空間的に局在モードを精密に制御することは困難である。この様な問題に対して、これまでの私の研究では、均一な散乱体で構成されたランダム構造中に散乱体を配置しない欠陥領域を設けるだけの簡単な局在モード制御方法を提案している。これまでに数値解析的に散乱体の共鳴波長帯域の光が、欠陥領域において局在する様子を確認し、無秩序なランダム構造中においても局在モードを制御できる可能性を初めて示唆した。

本研究では、金属表面ラフネス中のプラズモン場に対して、この数値解析的に提案して来たランダム構造内の局在モード制御手法を応用する事により、プラズモン共鳴とランダム構造の干渉効果の相乗効果により、金属ラフネス構造中の欠陥領域に局在した周波数・空間的に制御された高強度のプラズモンモード(プラズモン共振器)の実現について考え、本提案に至った。

2. 研究の目的

本研究提案では、これまでに私が数値解析的に提案・検証を行って来たランダム構造中の局在モード制御方法を、金属表面ラフネス

構造（金属ランダム構造）へと拡張し、金属表面ラフネス中に周波数・空間的に制御された局在プラズモンモードを実現する簡便かつ新規なプラズモン共振器の創成を目指した。このため当初の計画では、金属ランダム構造中に制御された局在モードを実現するため、FDTD 法等の数値解析的な条件探索を行い、実験的に検証する事によって、金属ランダム構造中の制御された局在プラズモンモードによるプラズモン導波路やプラズモン共振器としての光デバイス・プラズモン増強反応場等への応用展開への指針を得る事を目的とした。

3. 研究の方法

本研究提案遂行のため、当初の計画では、①金属ランダム構造中の局在モード制御手法の最適条件の探索・評価、②実現可能な簡便な構造作製方法の確立、および③本手法を用いた光増強反応場のデモンストレーションを行う事とした。上記の課題に対して、数値解析および実験的なアプローチの両面から研究を行い、得られた結果のフィードバックを互いに行う事により研究を進め、特に交付期間前半において、数値解析により構造条件と欠陥部に発生する局在モードの関係について検討を行った。また、この結果をもとに金属ランダム構造の試作を行う予定であった。その後、散乱型の走査型近接場顕微鏡を用いて試作構造の形状と局在場の強度分布や散乱スペクトルとの相関関係を明らかにする事により、数値解析結果と比較しながら本手法の実験的な検証を進める事とした。最終的には試作構造を用いて蛍光やラマン散乱等の増強効果の測定により本手法の有効性の実証を目指した。

4. 研究成果

(1) 金属ランダム構造内欠陥構造の局在モード特性のシミュレーション解析

自作の2次元 FDTD 解析用プログラムにドルーデ・ローレンツモデルを導入し、2次元金属ランダム構造内の欠陥領域における光局在現象の解析を行った(図1)。解析モデルとして、空気中にランダムに分散した金円柱群(充填率30-50%)の中心に欠陥領域として直径300nmのガラス円柱を配置した2次元

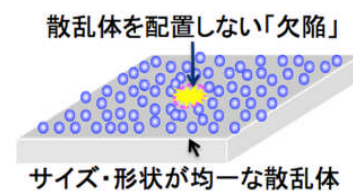


図1 欠陥領域を用いた光局在モード制御の概念図。周辺ランダム構造を構成する均一な散乱体の共鳴特性にマッチした周波数において欠陥領域に束縛される局在モードを誘起する。

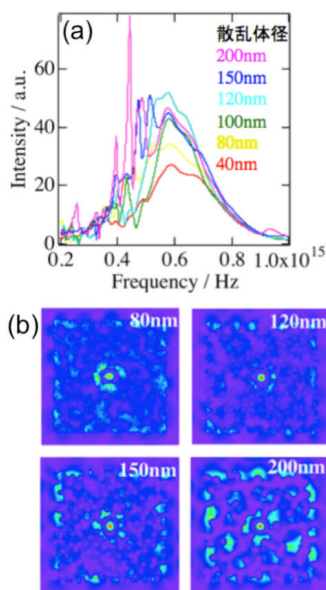


図2 中心に点欠陥を持つ金属ランダム構造の(a)欠陥におけるスペクトルと(b)570THzにおける強度分布の散乱体サイズ依存性。

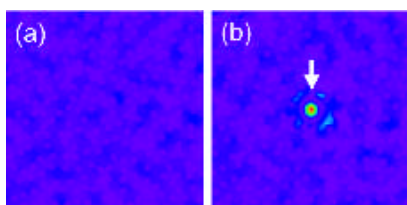


図3 (a)欠陥領域を持たない2次元ランダム構造と(b)欠陥領域を持つ2次元ランダム構造の周波数570THzにおける強度分布。

構造を作成した。その後、自作の FDTD プログラムを用いて、金円柱のサイズを直径 40nm から 300 nm まで変化させ、個々の散乱体の共鳴特性を変えながら、中心欠陥領域に誘起される局在場のスペクトルと局在モード分布の計算を行った。計算では、2次元金円柱のプラズモンを励振するために、面内に電場成分を持つ TE 励振により構造全体を励振した。

図2は、金円柱の直径を(a)80, 100, 120, 200nmと変化させた時の欠陥におけるスペクトルと(b)構造全体を600THz付近の周波数において励振した時の磁場強度分布を示している。その結果、スペクトル中にプラズモン共鳴によるブロードなピークが現れる様子を確認し、円柱サイズに依存して個々の散乱体共鳴に依存してブロードな共鳴ピーク強度が変化する様子を確認した。また、このプラズモンピーク周波数における磁場強度分布を見ると、欠陥領域においてスポットが現れており、周辺では欠陥に比べて十分に抑制され、かつ、この強度比が円柱サイズに応じて変化する様子を確認した。その結果、最適

な円柱サイズ(直径120nm)において励振源の振幅を1とし、その増強度を大まかに見積もった所、約100倍もの高い増強度をもつユニークな磁場の高強度スポットが得られている事が明らかとなった(図3)。この結果は、電場や磁場の強度分布から、欠陥周辺の金円柱によりいわゆるスプリットリング共振器が形成されており、この共鳴によりリング共振器中心に磁場の局在スポットが現れている事を示している。

一方、電場強度分布を計算すると、磁場強度の欠陥におけるスポットに対応したリング上の分布が欠陥周辺では確認できるものの、それ以外にも個々の散乱体間のナノギャップにおいて数桁強い電場増強が観測された。これは既に様々な文献において示唆されている局在型のギャッププラズモンモードが誘起されている事を示唆しており、本構造のままでは、円柱間のギャップモードのプラズモン場が強く現れるため、電場における散乱光の干渉効果とプラズモン場の相乗効果を期待する事は難しい事が明らかとなった。つまり、空气中に孤立した凝集型の金属粒子フィルムのようなギャッププラズモンモードが現れる系では、ユニークな磁場強度分布は期待できるものの、構造全体の多重散乱場の干渉効果の影響が小さく、本制御手法は適さない事が明らかとなった。このため現在は、金属表面の微小なラフネスによる伝搬型のプラズモン場への拡張を目指した3次元FDTD数値解析を目指した準備を行っており、金属表面における欠陥由来の局在スポットの形成を目指して今後も研究を継続していく予定である。

(2) 誘電体ランダム構造中欠陥領域におけるランダムレーザー発振の解析

本課題のアイデアの基となった誘電体ランダム構造中の欠陥領域による局在モード制御技術の数値解析的な提案に対して、その実験的な検証研究に著しい進捗があった。本課題の当初計画には無かったものの、本研究に密接に関連する重要な実験課題であり、尚かつ、予想外の結果がもたらされたため、本検証実験を本課題内において行う事とした。実験では、既にランダムレーザー発振の報告が多数ある酸化亜鉛(ZnO)ナノ粒子を利用して実験を行い、従来のランダムレーザー発振特性との違いを明らかにする事で本手法の有効性を示した。

本実験では、ZnOの発光波長に共鳴を持つナノ粒子(直径200nm程度の球状粒子)が必要となるが、市販のZnOナノ粒子(平均粒径100nm)は、図4(a)のSEM像に示すように不均一な形状・サイズをしており、このままでは本制御手法の検証には用いる事が出来ない。そこで産総研の越崎先生らのグループが

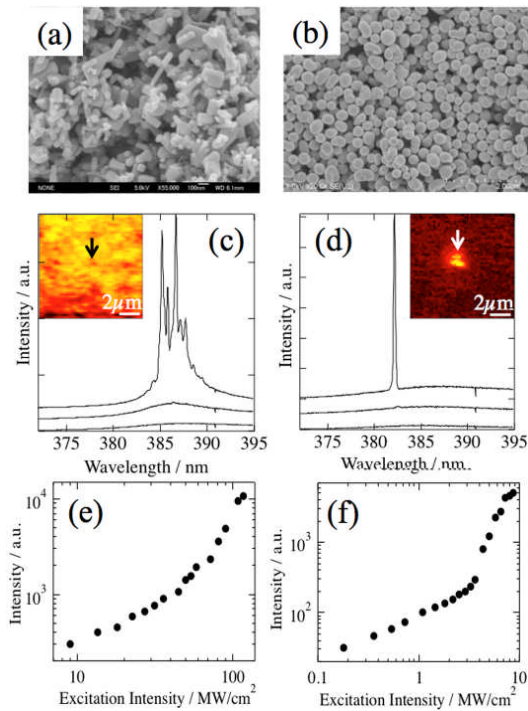


図4 (a,c,e) 均一化処理前、(b,d,f)処理後の ZnO ナノ粒子膜の SEM 像、欠陥におけるレーザー発振スペクトル、および、発光ピーク強度の励起光強度依存性. スペクトルの励起光強度は下から各しきい値の 0.5、1.0、2.0 倍. 図(c,d)の挿入図は、欠陥(矢印)周辺のレーザー発振強度分布を示す.

提案している液中レーザー溶融法を用いて、この市販粒子の均一化を試みた。その結果、市販 ZnO 粒子を水中に分散させ、高強度レーザーパルスで 90 分間照射すると、ナノ粒子が液中で溶融・冷却される事によって、均一なサイズを持った球状の粒子（平均粒径 212nm）を得る事が出来た（図 4 (b)）。

この試料に欠陥領域として蛍光性高分子微粒子を混入した薄膜を作製し、数値解析的に提案していたモデル構造の作製を行った。蛍光性高分子微粒子を使用する事によって、ランダム構造内における欠陥粒子位置を蛍光画像から確認している。この均一化処理前後の試料中の欠陥におけるランダムレーザー発振現象の観測を行い、提案手法の有効性の検証を行った（図 4 (c)-(f)）。図 4 (c)、(d)は、励起光強度を各しきい値の 0.5、1.0、2.0 倍とした時の欠陥における発光スペクトルを示しており、同図の挿入図は、励起光強度をしきい値の 2 倍に固定した時の発光強度分布を示している。結果から、市販粒子では欠陥（図挿入図の矢印）の有無に関わらずほぼ均一な発振強度分布が観測され、一般的なランダムレーザー発振の特徴（マルチモード発振、利得最大周波数でのナローイング）が確認できた。一方、均一化処理後の ZnO 粒子薄膜中では、欠陥部分において高強度のレーザー発振スポットが確認され（図 4 (d)挿

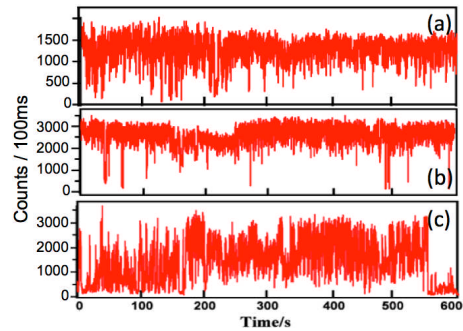


図5 ITO 基板における CdSe/ZnS 量子ドットの発光強度の時間変化の外部電場依存性. 外部電場：(a) 0, (b) -300, (c) +300 kV/cm.

入図)、発振スペクトルを比べると従来のランダムレーザーとは明らかに異なる挙動が確認された。さらに、発光ピーク強度の励起光強度依存性（図 4 (e), (f)）を比較すると、均一化処理後の ZnO ナノ粒子薄膜中では、従来のランダムレーザーよりも約 10 倍低いしきい値が確認できた事から、ランダム構造の最適化によって局在モードを制御した結果、これまでとは異なる特異なランダムレーザー発振が確認できたものと考えられる。またこれらの結果は、既に行っている 2 次元 FDTD 法を用いた数値解析の結果とも定性的に良く一致しており、本研究結果は、不規則な構造においても散乱体や欠陥サイズ等の構造パラメータの適度な最適化により、局在モード制御が可能である事を端的に示した画期的な成果であると言え、本制御手法の実験的な検証を現在も継続中である。

(3) 金属薄膜上の単一ナノ発光体の光子統計的な発光特性解析

本研究の最終的なゴールである制御された金属ナノ構造とナノ発光体の結合を目指し、まずは解析のし易い平坦な導体基板上での単一量子ドットの発光挙動の観測を行った。基板として、応用上重要と思われる金基板と ITO 透明電極を選択した。量子ドット (QDs) は、蛍光標識や単一光子源、太陽電池等の光・電子デバイスを構成する新規ナノ材料として広く注目されているが、単一量子系特有の発光明減現象による発光効率の減少が問題となっている。この発光明減は、光励起キャリアの基板表面等のトラップ準位への捕捉による QDs の帯電化によって起こると考えられており、QDs の置かれた基板表面状態に強く依存すると期待される。

図 5 は、ITO 電極上に CdSe/ZnS 量子ドットを分散し、厚さ約 100nm のポリマー絶縁層を塗布した対極の ITO 電極でサンドイッチした試料の測定結果である。それぞれ電極間に (a) 0V、(b) -3V、(c) +3V の電圧を印加しながら、共焦点顕微鏡を用いて個々の単一量子ドットからの発光カウントレートの時間変化

を観測した。尚、マイナス極を量子ドット分散ITOに接続した場合を-3Vとしている。

結果から、外部電場の振幅と極性に応じて、単一発光体に特有の発光明滅挙動が変化している様子が確認でき、-3V印加時には明滅現象の抑制、+3V印加時には明滅現象が促進される様子を確認した。また、得られたデータの光子統計解析を行い、発光ダイナミクスやトラップ状態について解析を行った結果から、-3(+3)Vの電圧印加を行った際にトラップ準位からの回復レートが増加(減少)する様子を確認できた事から、ITO電極基板上では、トラップ状態からの電子移動によるトラップ状態の短寿命化が発光明滅抑制の主な原因であると考えられ、印加電場によってITO表面の電子密度が変化させる事で単一量子ドットの発光特性が変化する事が明らかとなった。また、同様の測定を金基板上において行った。良く知られているように発光体から金基板へのエネルギー移動による消光効果の他にも、金基板の影響による量子ドットのトラップ状態の変化も発光特性に寄与している事を明らかにした。

(4) 散乱型近接場顕微鏡を用いたプラズモン場の直接観察

金属ナノ構造中のプラズモン場の直接観察を行うため、散乱型近接場顕微鏡を構築し、特性が既知の金ナノダイマー構造における局在場の観察を試みた。また、ブロードなプラズモンスペクトルの任意の波長における局在場を測定するため、近接場顕微鏡に白色光全反射照明系を導入し、CWレーザー光を用いた測定と比較検討を行った。

金ナノ構造として、本研究室既存の金ナノダイマー構造を利用した。電子線ビームリソグラフィ/リフトオフ法により、一辺100nm、厚さ30nmの四角形が2つ並んだ構造を作成し、その間のギャップサイズを15nmとした(図6(a))。この試料中に誘起される光局在場を観測するため、構築した散乱型近接場顕微鏡を用いて光局在場のマッピングを行っ

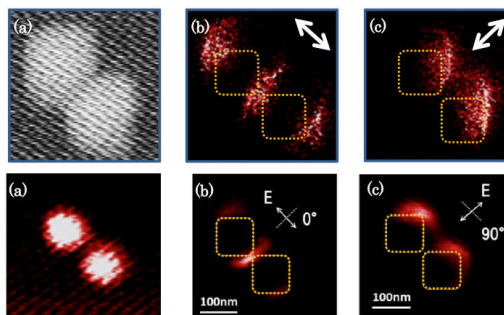


図6 金ナノダイマー構造の(a)形状像、(b,c)観測波長806nmにおける局在場像。図中の矢印は、入射光の偏光方向、黄色の枠線は金ナノダイマー構造の位置を示している。上段：白色光励起、下段：レーザー光励起。

た。図6(b,c)は、白色光(上段)およびレーザー光(下段)を用いた全反射照明によるギャップモードの局在場分布の測定結果である。観測波長は散乱スペクトルから確認したピーク波長(806nm)に設定し、図中の矢印の向きに入射光の偏光を設定した。結果を見ると、長軸偏光の場合(図6(b))、ナノダイマー構造の中心のナノギャップにおいて回折限界を越える微小な光局在スポットの観測に成功した。一方、偏光方向を90°変えると(図6(c))、ナノギャップからの散乱光強度が弱くなる事が確認され、数値解析的な予測とよく一致することから、本結果が局在プラズモンに基づくものであることが確認された。

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13件)

1. Hideki Fujiwara, Ryo Niyuki, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuji, Keiji Sasaki, Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 61110 (2013). DOI: 10.1063/1.4792349 査読有
2. Hideki Fujiwara, Ryo Niyuki, Yoshie Ishikawa, Naoto Koshizaki, Takeshi Tsuji, Keiji Sasaki, Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film, *Proc. SPIE* **8599**, 859912 (2013). DOI: 10.1117/12.2003372 査読有
3. Takashi Chiba, Jun Qi, Hideki Fujiwara, Keiji Sasaki, Analysis of Trap State Dynamics of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on an Indium Tin Oxide Thin Film with Applying External Electric Field, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2507-2510 (2013). DOI: 10.1021/jp306408s 査読有
4. Hideki Fujiwara, Hiroki Ohta, Takashi Chiba, Keiji Sasaki, Temporal Response Analysis of Trap States of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on a Thin Metal Substrate, *J. Photochem. Photobiol. A*, **221**, 160-163 (2011). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.02.016 査読有
5. Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Hideki Fujiwara, Yukie Yokota, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, Keiji Sasaki, Direct imaging of nanogap-mode plasmon-resonant fields, *Opt. Express* **19**, 7726-7733 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.007726 査読有

6. 藤原英樹、高島秀聡、竹内繁樹、笹木敬司、超高 Q 値微小光共振器の高周波数分解分光測定、分光研究 **60**, 236-237 (2011). 査読無
7. 田中嘉人、藤原英樹、笹木敬司、ナノギャップ局在プラズモンの直接観察、化学工業 **62**, 33-38 (2011). 査読無
8. Hideki Fujiwara, Takumi Ikeda, Keiji Sasaki, Numerical analysis of random lasing properties in a waveguide defect within a random structure, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 112002 (2010). DOI: 10.1143/JJAP.49.112002 査読有
9. 藤原英樹、池田匠、笹木敬司、欠陥領域を用いたランダム構造内の局在モード特性制御、光学 **39**, 431-436 (2010). 査読無

〔学会発表〕(計 49 件)

1. H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki, "Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film", SPIE Photonics West, Moscone center, San Francisco, USA (2013/2/4).
2. 藤原英樹, "ランダムな構造で光を操る～ランダムレーザー発振の制御", 第 2 回光科学異分野横断萌芽研究会, 岡崎コンファレンスセンター、岡崎市 (2012/8/7). (招待講演)
3. H. Fujiwara, K. Sei, H. Ohta, T. Chiba, and K. Sasaki, "Trap state lifetime analysis of single CdSe/ZnS quantum dots on a thin conductive film", SPIE Photonics West, Moscone center, San Francisco, USA (2012/1/24).
4. Y. Tanaka, H. Ishiguro, H. Fujiwara, Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa, and K. Sasaki, "Direct Observation of Nanogap-Mode Plasmon-Resonant Fields", Nanoplasmonic sensors and spectroscopy 2011, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden (2011/9/20).
5. 藤原英樹, "マイクロ・ナノ構造を用いた光捕集・局在制御", 産総研四国センター講演会、産総研四国センター、高松市、徳島 (2011/6/22). (招待講演)
6. H. Fujiwara, T. Ikeda, and K. Sasaki, "Experimental demonstration of light transmission property through a tapered fiber embedded in scattering nanoparticles", SPIE Photonics West, Moscone center, San Francisco, USA (2011/1/24).
7. H. Fujiwara, T. Ikeda, and K. Sasaki, "Light transmission characteristics of a waveguide surrounded by scattering nanoparticles", Pacificchem 2010, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA (2010/12/16).
8. H. Fujiwara, T. Ikeda, and K. Sasaki, "Photon

manipulation using randomly distributed metal scatterers", The 16th Micro-optics Conference (MOC), The Ambassador Hotel, Taiwan (2010/11/2).

9. 藤原英樹, "微小共振器構造を用いた光増強反応場の構築", 分子科学研究所研究会、分子研、岡崎市 (2010/6/19). (招待講演)
10. 藤原英樹, "ランダム構造利用した光増強反応場の構築", 第 2 回環境・生体に関する物理・化学の研究会、琉球大学、沖縄 (2010/6/6). (招待講演)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: ランダムレーザー素子とその作製方法
 発明者: 藤原英樹、笹木敬司、辻剛志、越崎直人、石川善恵
 権利者: 同上
 種類: 特許
 番号: 特願 2012-183134
 出願年月日: 平成 24 年 8 月 22 日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

【ホームページ】

1. 研究室ホームページ:
<http://optsys2.es.hokudai.ac.jp/>

【新聞記事等】

1. 2013 年 2 月 14 日「発振特性優れるランダムレーザー素子開発、ZnO 粒子利用」化学工業日報
2. 2013 年 2 月 13 日「酸化亜鉛のサブマイクロ粒子、ランダムレーザー素子に」日刊工業新聞
3. 2013 年 2 月 12 日「酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発」産総研プレスリリース http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130212/pr20130212.html
4. 2013 年 2 月 12 日「酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発」日経電子板プレスリリース

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 英樹 (FUJIWARA HIDEKI)
 北海道大学・電子科学研究所・准教授
 研究者番号: 10374670

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし