

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651124

研究課題名(和文)量子ドットによるナノスプリットリングの共鳴励起

研究課題名(英文)Resonance excitation of split ring resonator by semiconductor quantum dot

研究代表者

原口 雅宣 (HARAGUCHI, Masanobu)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：20198906

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：近赤外領域で発光する半導体量子ドット(以下SQD)の発光波長に合わせた共鳴波長を有する金属スプリットリング(以下SRR)をガラス基板またはシリコン基板上に作製する技術を確立した。AFMチップによる陽極酸化や電子ビーム描画による微細パターニングを用いて、市販のSQDをSRR近辺へ誘導する技術を確立し、SQD集団からの発光強度がSRRの存在により増強される結果を得た。SQDとSRRの相互作用を電気磁気学的に取り扱う数値シミュレーションを開発し、実験結果をよく説明することができた。

研究成果の概要(英文)：We have established a fabrication technique of a split ring resonator (SRR) tuned at the same resonance wavelength to that of a semiconductor quantum dot in the near infrared wavelength region. By using the nano-scale patterning with the anodic oxidation of substrate with an AFM probe tip or with the electron beam lithography methods, we can successfully control the position of the quantum-dots cluster with a ten-nanometer scale near a SRR on the substrate. The significant enhancement of luminescence intensity was observed for the quantum dots near SRR structures compared with the luminescent intensity of the quantum dots without structures. We have also developed a numerical simulation program to analyze the electromagnetic interaction between the quantum dots and SRR and obtained useful information to understand experimental results.

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：スプリットリング共振器 半導体量子ドット 共鳴 発光スペクトル 相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

半導体量子ドットや蛍光分子を共振器と結合させ、輻射再結合確率の制御や、光放射方向の制御に関する研究が行われている。例えば局在プラズモンの共鳴現象と結合させると、選択則を超えた光励起や発光等の光学遷移の制御が可能となる、スプリットリング共振器(以下 SRR)の基本共振モードは、磁気双極子の性質を持つため、光とは直接結合しないが放射損失が少なく、リング空隙部と中央部にそれぞれ強い電界と磁界が現れる。近年、微細加工法の発達により、光領域に基本モード共鳴周波数を持つナノ SRR の作製が我々を含め複数のグループにより報告されるようになったが、通常光を入射しても、その電磁界の配置から、基本共振モードを効率よく励起することができず、強い磁界の直接観測に成功している例がなかった。

一方、効率的な光放射制御の観点から量子ドットや蛍光分子と金属ナノアンテナに関する研究は行われていたが、光を取り出すことが元々困難な SRR と結合した系に関する研究は未開拓であった。そのような系は、これまでに存在しなかった光領域での強い磁気双極子を発生させるデバイスともなりうる。従って、この系の研究の推進は、ナノスケール領域での光と磁気の相互作用に関する応用研究を推進するきっかけになると考えた。

### 2. 研究の目的

基板上にて近赤外領域で共鳴を起こす直径 100 nm ~ 200 nm 程度の SRR のナノギャップ付近に半導体量子ドットを配置し、両者による結合系を作製し、光や電子線励起による発光スペクトル観測や蛍光寿命観測、共焦点光学系による光散乱計測、シミュレーションによるナノ領域の電磁界解析を行う。これを通し、(1)そのような結合系における SRR の磁気双極子共鳴と半導体量子ドットの電気双極子共鳴の相互作用や発光現象の物理を明らかにするとともに、(2)この系を光領域にて磁気双極子発生器として応用する可能性を検討することを目的とする。また、この研究を円滑に実施するため、(3)半導体量子ドットを金属ナノスプリットリング共振器のナノギャップ付近に配置する技術の確立も目的とした。

### 3. 研究の方法

半導体量子ドットは、実験に用いる SRR の共鳴波長を考慮し、発光波長が 800 ~ 1000nm 程度の市販品を利用した。図 1 に示す形状の SRR の作製は、本学に設置されている FIB 装置や EB 露光装置を用いた微細加工法や微小球リソグラフィー法により行った。外径やナノギャップの大きさを制御することで所望の共鳴波長となる。SRR の材料は、化学的に安定でかつ光損失が比較的小さい金または銀を採用した、作製時の比較試料として、棒

状またはリング状の金属微細構造を用いた。(岡本担当)

研究開始当初は、量子ドットを含む希積分散液を SRR が作製された基板上に滴下し、乾燥させ量子ドットが図 1 のナノギャップの部分に偶然配置される方法を利用した。その後、AFM のプローブにて特定部分を局所的に陽極酸化し表面改質する方法やレジストを塗布し電子線で描画してマスクをする手法を用いて、量子ドットを所望の位置へ誘導することを試みた。(原口担当)。

光学的な評価は、SRR 1 個ずつに対して、数ミクロン程度の空間分解能を有する共焦点光学系により、白色光照射時の吸光度、散乱光スペクトル、励起レーザー入射時の発光スペクトルを計測した。(岡本担当)。

発光スペクトル観測にあたっては、学内設置の装置を利用し蛍光寿命計測の試行も行った。(岡本担当) 光学測定後は電子顕微鏡像観測や AFM による表面形状計測を行い、量子ドットと SRR の位置関係を確認した。(岡本担当) 散乱特性、蛍光特性等の光学計測結果について数値計算シミュレーションを行い、実験的に得られたデータの裏付けを行うとともに、SRR と量子ドットの相互作用の解明を試みた。(原口担当)

原口は、研究総括を行う他、円滑な研究実施のため大学院生を研究補助者として 3 名採用(試料作製補助 1 名、計算補助 1 名、光学測定補助 1 名)した。

### 4. 研究成果

適切な直径のポリスチレン球や電子ビーム露光により硬化したレジスト柱をテンプレートとして利用して、発光波長が 800 ~ 1000nm の半導体量子ドットにその共鳴波長が一致する

図 2 SRR 電子顕微鏡像 金属 SRR 構造を得るための作製技術を確立した。図 2 は、ポリスチレン球をテンプレートとしガラス基板上に作製した銀による SRR 共振器構造(外径 137nm)の電子顕微鏡像の一例である。球の直径を変えることで共鳴波長を制御する。金属材料として Ag または Au を、基板としてはガラスまたはシリコンウエハを選択できる。外径のばらつきはプラスマイナス 10% であった。

図 3 に本研究で構築した顕微光学系を用いて測定した SRR 1 個の散乱スペクトル例を示す。(a)は外径 137 nm、(b)は外径 97 nm

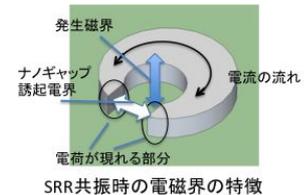
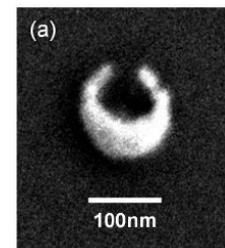


図 1 SRR 模式図



に対するものである．計算機シミュレーションと比較したところ，図中矢印で  $LC_1$  と示された 950nm および 760nm のピークは，SRR 特有の LC 共鳴に由来することが確認できている．図中の  $Ex$  (赤)， $Ey$  (青) は，入射光の偏光方向を表している．入射光偏光により誘起される電荷分布が変わるため，偏光に依存性した散乱特性を持つ．散乱ピークである半導体量子ドット (QD) との共鳴的相互作用を観測するために，所望の共鳴波長を持つ SRR を作製する技術ができたことは非常に重要なステップである．

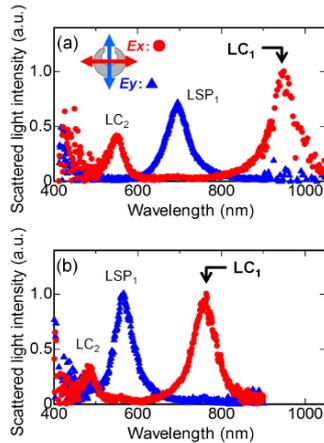


図3 代表的 SRR 散乱スペクトル

球をテンプレートとして用いた場合は，そのままでは SRR 作製位置の制御ができない．そこで，電子ビーム露光によりレジストパターンに四角い穴を開けそこへ球を配置し，それをテンプレートとする手法で SRR の位置を制御することに成功した．加えて穴の大きさを適切にすることで同時にギャップ数を 2 ~ 4 へ増やすことにも成功した．図4は，2つのギャップを有する外径 220nm の SRR の AFM 像である．本手法により密度制御して作製することが出来るため，SRR の基板上密度の制御範囲を大幅に拡大することが可能となった．

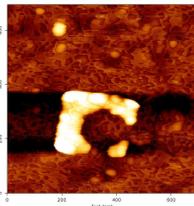


図4  
2つのギャップがある金による SRR : 外径 220nm ギャップ幅 65nm

次に，量子ドットを覆っている保護分子のオレイン酸の化学的性質を用いて，基板表面の所望の場所に疎水的・親水的性質を持たせることで，量子ドット分散液を滴下し，量子ドットを SRR 付近に付着させることに成功した．これは，ITO 膜を有するガラス基板やシリコン基板表面を AFM プロブによりナノスケールで局所的な陽極酸化をさせる技術やレジストを電子ビーム露光によりパターンングすることで実現した．これらの状況は

SEM ならびに AFM による測定で確認ができた．ただし，量子ドットが SRR 付近に数個しかないと推定される場合については，量子ドットのサイズが 2-3nm と小さい上に保護分子が柔らかく AFM チップでの確認が難しい等の問題によりその位置関係の確認は困難であった．

基板上に分散された量子ドットの発光スペクトル確認および蛍光寿命計測も行った．図5は，量子ドットを基板に分散させた試料と，基板にギャップのない銀リング構造を作製しその上に同濃度に量子ドットを分散させた試料における発光スペクトルを比較した図である．このとき測定部位の銀リング構造の密度は  $10^3$  個/mm<sup>2</sup> (銀リング直径は 150nm)，量子ドットの密度は  $10^5$  個/mm<sup>2</sup> 程度であった．量子ドットのみ分散させた時に比べ，スペクトルの形状変化は観測されなかったが，強度が 2 桁以上増強されている．SRR を用いた場合も同様の結果となった．その一方で，蛍光寿命変化は観測されていない．数値シミュレーション計算結果によると，この蛍光増強は，量子ドットに吸収されなかった励起光が銀リング構造に散乱され再度量子ドットに吸収される機会を生じ実質的に励起強度が増大したこと，SRR のモード励起により観測側へ散乱される量子ドット蛍光が増強した効果に由来することが分かった．

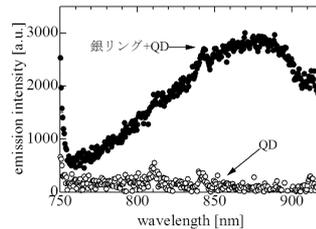


図5 銀リング構造の有無による蛍光スペクトルの違い

次に，少数の量子ドットと SRR の相互作用に由来する蛍光の観測については，蛍光増強を除けばスペクトルや蛍光寿命の明確な変化は観測できなかった．これには 2つの要因がある．一つは，基板上のどの SRR に少数の量子ドットがどの位置に付着しているのかの判別が困難であったため，多数の実験を行っても統計的に意味のある測定結果が得られなかったことによる．もう一つは，少数の量子ドットによる蛍光観測にあたって，光学系視野内に推定で数十個程度以上の量子ドットが存在しなければ蛍光スペクトルやその時間応答特性を観測できず，個々の量子ドットと SRR の相互作用の確認が困難であったことによる．今後は低温下でのフォトンカウンティングレベルの顕微観察が可能な測定系を持つ学外の研究機関と協力し，蛍光計測を実施する予定である．

量子ドットと SRR の相互作用の見積もりに関しては，電気磁気学的相互作用を取り入れることができる有限差分時間領域 (FDTD) 法

により数値シミュレーションを行った。適切な波長分散特性を有する微小誘電体をSRR近傍に配置するモデルにて光散乱特性を、ダイポール型波源をSRR近傍に配置するモデルにて蛍光特性の結果を解釈する為の計算機プログラムを作成し、蛍光増強や散乱特性に関して実験結果と矛盾のない結果が得られ、実験的な結果の解釈をするのに有効な手法であることが確認された。図6(a)はSRRギャップ中央部分に配置した量子ドットにおいてギャップ方向に垂直に電気双極子が発生した場合のギャップでの電界強度(赤枠白丸)と中央での磁界強度(赤丸)スペクトルである。(b)と(c)は共鳴時の電界強度分布および断面の磁界強度分布である。LC共鳴モードと呼ばれる電流がリングを集回するタイプのモードが効率よく生ずることが確認できている。

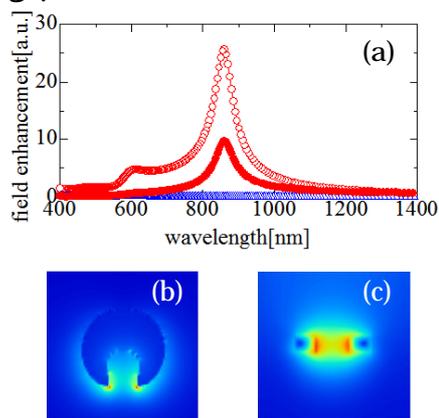


図6 ギャップにおいた量子ドット励起によるSRR共鳴モードスペクトルと電界強度分布

#### 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 2件)

S. Tanabe, Y. Nakagawa, T. Okamoto, M. Haraguchi, T. Isu and G. Shinomiya, Fabrication and evaluation of photonic metamaterial crystal, Applied Physics A, Materials Science & Processing, vol.112, 2013 (613-619) 査読有

DOI: 10.1007/s00339-013-7774-4

T. Okamoto, T. Otsuka, S. Sato, T. Fukuta and M. Haraguchi, Dependence of LC resonance wavelength on size of silver split-ring resonator fabricated by nanosphere lithography, Optics Express, Vol.20, No.21, pp.24059-24067, 2012. 査読有

DOI: 10.1364/OE.20.024059

[学会発表](計 8件)

M. Haraguchi and T. Okamoto, Photonic Metamaterial Crystal, 2014. 1. 16, International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014

(invited), Jade Place Hotel (China)  
S. Uenoyama, T. Okamoto and M. Haraguchi, SRR Fabrication by Using Nano Poles Structure, 2014. 1. 16, International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014, Jade Place Hotel (China)

長沢 明子, 岡本 敏弘, 原口 雅宣, スプリットリング共振器における磁界で励起したLC共振特性のシミュレーション, 2013, 7, 27, 2013年度 応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 香川大学工学部(香川県)

S. Uenoyama, Y. Kagoshima, T. Okamoto and M. Haraguchi, Split ring resonator fabrication and evaluation by using nano poles structure, 2013. 7, 25, Asia Student Photonics Conference 2013 (ASPC2013), Univ. of Osaka (大阪府)

T. Okamoto, Y. Kurata, Y. Imada and M. Haraguchi, Magnetic excitation of LC resonance in single split-ring resonator, 2013. 5. 28, The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP6), Delta Ottawa City Centre (Canada)

岡本 敏弘, 倉田 陽平, 原口 雅宣, 単一の金属分割リング共振器におけるLC共振の磁界励起の検証, 2013.3.29, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学(神奈川県)

S. Tanabe, Y. Nakagawa, T. Okamoto, M. Haraguchi, T. Isu and G. Shinomiya, Fabrication and optical evaluation of 1D and 2D photonic metamaterial crystal, 2012. 12. 16 Photonics Global Conference 2012, Resorts World Convention Center (Singapore)

T. Okamoto, Y. Kurata, T. Ootsuka, S. Sato, T. Fukuta and M. Haraguchi, Size dependence of LC resonance of individual silver SRR, 2012. 9. 05, The 12th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and related techniques (NF012), Kursaal Conference Center (Spain)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

原口 雅宣 (HARAGUCHI, Masanobu)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授  
研究者番号: 20198906

##### (2) 研究分担者

岡本 敏弘 (OKAMOTO, Toshihiro)  
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教  
研究者番号: 60274263