

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620192

研究課題名(和文)電界励起による高強度ナノ情報発生源の開発

研究課題名(英文)Development of electrically excited nanoscale light sources with high intensity

研究代表者

藤田 晃司 (FUJITA, Koji)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50314240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面プラズモンの誘導放出(スぺーザー)の実現を目指して、窒化チタン(TiN)のナノドットアレイと発光層からなる複合構造のプラズモン特性を調べた。ナノインプリントと反応性イオンエッチングを併用してTiNナノドットアレイ(ドット径250 nm, ドット高さ160 nm, ドット周期400 nm)をサファイア基板上に精度よく合成することに成功した。さらに、有機色素を含む発光層を組み合わせた複合構造では、表面プラズモンと光回折の協同現象による発光増強が観察された。このナノ構造形成技術を活用することにより、ナノ領域における光制御、ひいてはスぺーザーに基づくナノレーザーの実現が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, titanium nitride (TiN) thin films have been structured to the nanodot arrays for the purpose of achieving surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation (spaser). Periodic TiN nanodot arrays with a pitch of 400 nm are successfully fabricated on sapphire substrates by using the combination of nanoimprint lithography and reactive ion etching. Optical transmission on a nanodot array (dot diameter: 250 nm, dot height: 160 nm, dot period: 400 nm) shows the presence of the collective plasmonic modes, where the surface plasmon polaritons are radiatively coupled through diffraction. Enhanced photoluminescence has been also observed for a phosphor layer combined with the nanodot array, suggesting that the present approach has a high potential for nanoscale light manipulation including the achievement of spaser.

研究分野：工学

キーワード：表面プラズモン

1. 研究開始当初の背景

1960年に発明されたレーザーは、光通信や光記録用光源として現代社会の高度情報化の一翼を担うと同時に、精度の良い計測、金属やセラミックスの加工、レーザーメスなど、さまざまな分野で実用化されている。太陽光や電灯の光などの自然光とは異なり、レーザー光は指向性・単色性・干渉性に優れた高いエネルギー密度をもっている。レーザー光を作り出すためには、光を発生する利得媒質とそれを閉じ込める共振器を必要とし、共振器の大きさは数十から数百マイクロメートルのサイズになる。光共振器をさらに小型化することはできるが、光の回折限界により1マイクロメートルより小さくすることは困難であり、ナノメートルサイズに微細化された電子回路内では用いることができなかった。

一方で、近年、金属ナノ構造の近傍に量子ドットや色素分子などの利得媒質を配置した複合ナノ構造体において、ナノメートルサイズのレーザー（スペーザー）が報告され注目を集めている。このような複合構造体では、金属ナノ構造の表面プラズモン共鳴により光がナノ領域に閉じ込められ、利得媒質によりプラズモンのエネルギー損失が補填される。利得が損失を上回ると表面プラズモンの増幅、すなわち、スペーザー発振の状態が達成される（図1）。

2. 研究の目的

本研究では、スペーザーの実現を目指して利得媒質と金属の複合ナノ構造体を合成することを目的とする。具体的には、(1) 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン由来のスペーザーと(2) 金属ナノ周期構造の表面プラズモンポラリトン（伝搬型表面プラズモン）由来のスペーザーを観察するための複合ナノ構造を作製した。ここでは、(2) の成果を報告する。

3. 研究の方法

従来の表面プラズモンポラリトンの研究では主に金や銀などの貴金属が用いられているが、これらは高価であり、さらに、半導

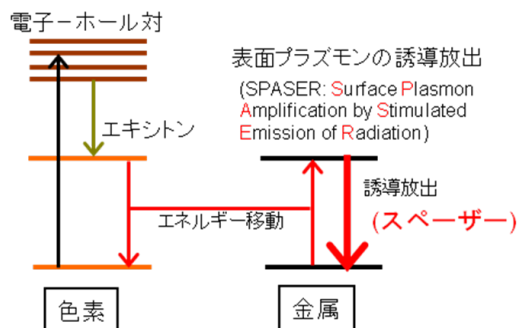


図1: ナノレーザーの模式図。利得媒質から金属ナノ構造へのエネルギー移動により、表面プラズモンの誘導放出(スペーザー)が誘起される。

体製造プロセスとの適合性が低いため、微細加工に基づく応用展開は困難である。このような理由から、最近では、半導体プロセスとの適合性が高い導電性酸化物や窒化物がプラズモン材料として注目されている。特に窒化チタン (TiN) は可視 - 近赤外域で表面プラズモンポラリトンの励起が可能であるため、本研究ではこの材料のナノ周期構造を作製した。

TiN ナノ構造作製の概略図を図2に示す。まず、スパッタ法を用いてサファイア単結晶基板の上に160 nm厚のTiN薄膜を作製した。次に、樹脂(レジスト)を塗布し、Siモールド(直径150 nmのピラーが周期間隔400 nmで正方格子状に配列)を用いてナノインプリントしてパターンを形成した。最後に、Cl₂/BCl₃/Arガスによる反応性イオンエッチングを施してTiNナノドットアレイを作製した。得られた試料に対してp偏光の透過率の入射角度依存性の測定を行い、有限要素法(COMSOLマルチフィジックスソフトウェア)を用いたシミュレーションの結果と比較した。加えて、作製したTiNナノドットアレイ上に発光色素分子(ローダミン6G)を含む発光層を作製し、励起光源として半導体レーザー(波長473 nm)を用いて発光スペクトルを測定した。



図2: TiN ナノ構造作製の概略図。

4. 研究成果

作製したTiNナノドットアレイの代表的な走査型電子顕微鏡(SEM)像を図3に示す。ナノドットの直径は250 nm(高さは160 nm)であり、ドットの周期は400 nmであることが確認された。この試料に対するp偏光の透過率の入射角度依存性を図4に示す。透過率の高低を色の違いで表している(赤から青になるにつれて透過率は減少)。図中の破線はアレイの周期性に起因する回折線を示して

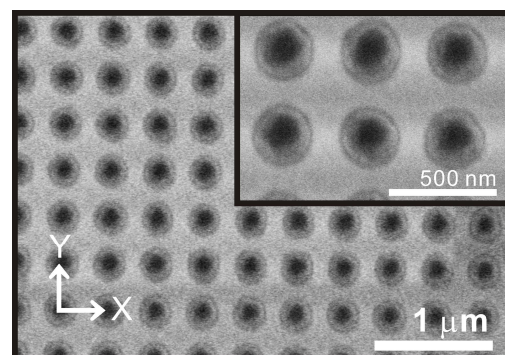


図3: TiN ナノドットアレイのSEM像。

おり、入射角 0° で波長 700 nm と 400 nm から分岐している回折線はそれぞれサファイア基板と空気における波の伝搬を反映している。透過率の減少（青色部分）は個々の TiN ナノドットの表面プラズモンポラリトンの励起に起因しており、回折線を境に変化していることから、TiN ナノドットの表面プラズモンポラリトンと光回折との協同モードの発生が示唆される。これらの挙動は有限要素法に基づくシミュレーションにより定性的に再現された（図 5）。

ローダミン 6G を含む発光層と TiN ナノドットアレイを組み合わせた試料の発光スペクトルを図 6 に示す。TiN ナノドットアレイがない場合に比べると、アレイをもつ試料では発光強度の増大が見られ、複数の発光ピークが観察された。これらの発光ピークはローダミン 6G を堆積させたナノドットアレイの透過率の波長依存性（図 6 の挿入図）で観察される光回折に由来するピーク的位置に対応しており、TiN ナノドットアレイの協同モードが発光増強をもたらすことがわかった。

現状ではプラズモンのエネルギー損失が補填されないため、スペーザーは確認されなかったが、本研究により金属と利得媒質の複合ナノ構造を作製する目的が立った。利得媒質から金属ナノ構造へのエネルギー移動効率を高めることができれば、プラズモン増幅に基づくスペーザー観測が十分期待される。

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 8 件)

藤田晃司, 「プラズモニック共振器によるナノレーザー：コア - シェルナノ粒子を使ったアプローチ」, *OPTRONICS* Vol. 34, No. 12 (2015) pp.91-96 [査読無].

S. Murai, K. Fujita, Y. Daido, R. Yasuhara, R. Kamakura, and K. Tanaka, “Plasmonic Arrays of Titanium Nitride Nanoparticles Fabricated from Epitaxial Thin Films”, *Opt. Express* **24** (2016) 1143-1153 [査読有].
DOI: 10.1364/OE.24.001143

S. Murai, T. Sato, S. Yao, R. Kamakura, K. Fujita, and K. Tanaka, “Fabrication of Cerium-Doped Yttrium Aluminum Garnet Thin Films by a Mist CVD Method”, *J. Lumin.* **170** (2016) 808-811 [査読有].
DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.10.048

S. Murai, S. Uno, R. Kamakura, K. Fujita, and K. Tanaka, “Plasmonic Mesoporous Structures Prepared by Oriented Mesoporous Materials as a Template”, *ECS Trans.* **69** (2015) 117-1121 [査読有].

DOI: 10.1149/06902.0117ecst

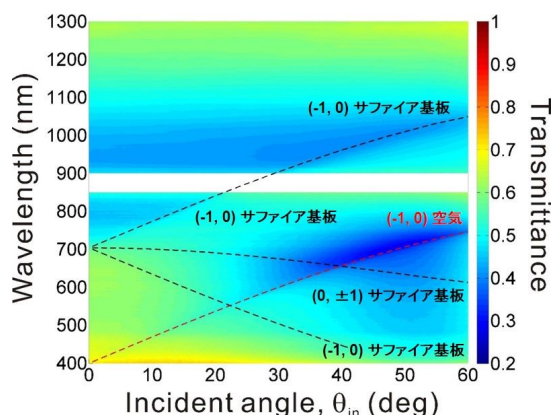


図 4: TiN ナノドットアレイの近赤外（上図）と可視域（下図）の透過スペクトル。

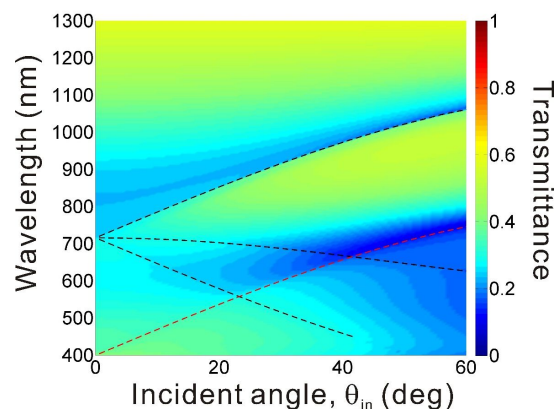


図 5: TiN ナノドットアレイの透過スペクトルのシミュレーション。

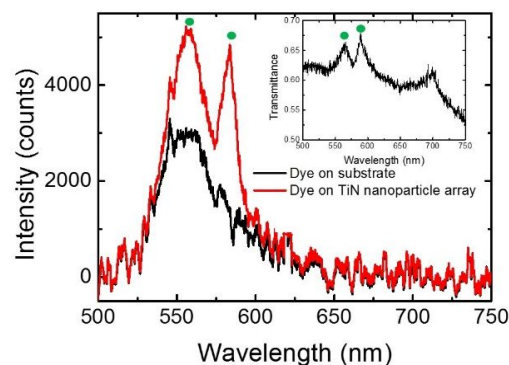


図 6: ローダミン 6G を含む発光層の存在下で TiN ナノドットアレイがある場合（赤）とない場合（黒）の発光スペクトル（励起波長 473 nm）。挿入図は入射角 0° における透過スペクトル。

S. Yao, T. Sato, K. Kaneko, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, "Faraday Effect of Bismuth Iron Garnet Thin Film Prepared by Mist CVD Method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 063001-(1-6) [査読有].
DOI: 10.7567/JJAP.54.063001

H. Nasu, M. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ishihara, K. Fujita, and K. Tanaka, "Preparation and Properties of Sol - Gel Derived CuFeO₂ Thin Films by Dip-Coating Technique", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **123** (2015) 448-451 [査読有].
DOI: 10.2109/jcersj2.123.448

A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, M. A. Malik, P. O'Brien, and Y. Hasegawa, "Terbium Oxide, Fluoride, and Oxyfluoride Nanoparticles with Magneto-Optical Properties", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88** (2015) 1453-1458 [査読有].
DOI: 10.1246/bcsj.20150198

田中勝久, Xiangeng Meng, 藤田晃司, 村井俊介, 「金属ナノ構造を利用した低閾値ランダムレーザー発振と超小型光共振器」, レーザー研究 44 巻 (2016) 印刷中 [査読有].

〔学会発表〕(計 6 件)

Koji Fujita, "Plasmonically Controlled Lasing in Metallic Dielectric Core Shell Nanoparticles", JSAP OSA Joint Symposia 2015 (invited) (2015/09/13-09/16, Nagoya Congress Center, Japan).

Ryosuke Kamakura, Shunsuke Murai, Yohei Daido, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka, "Fabrication and Optical Characterization of Plasmonic Array of Titanium Nitride Nanoparticles", PACIFICHEM 2015 (2015/12/15-12/20, Hawaii Convention Center, USA).

鎌倉涼介, 村井俊介, 大道陽平, 藤田晃司, 田中勝久, 「窒化チタンプラズモニクナノ粒子アレイの作製と光学特性の評価」, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム (2015/09/16-09/18, 富山大学五福キャンパス, 富山県).

藤田晃司, 「プラズモニクレーザー応用に向けた金属ナノ構造の設計と合成」 応用物理学会関西支部 ナノフォトニクス技術の新規応用セミナー (招待講演) (2015/11/13, 大阪大学吹田キャンパス, 大阪府)

鎌倉涼介, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, 「窒化チタン周期ナノ粒子アレイの光学応答と可視発光増強」, 第 13 回プラズモニクスシンポジウム (2016/01/22-01/23, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛県).

宇野翔馬, 村井俊介, 藤田晃司, 田中勝久, 「メソポーラスシリカ薄膜への斜め蒸着による異方性プラズモニクメソ構造の作製」, 日本セラミックス協会 2016 年年会 (2016/03/14-03/16, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都).

〔その他〕
ホームページ等
<http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田晃司 (FUJITA, Koji)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 50314240