

平成21年 5月18日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19860017

研究課題名（和文） 金属・誘電体ナノ多層構造を用いた新奇光機能の発現

研究課題名（英文） The realization of new optical functions by metal and dielectric nano-multilayer

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：本研究では金属・誘電体の Coupled SPP と発光体が一体となった系における、新奇光機能性の発現を目的として研究を行った。その結果、発光体である多孔質シリコンと Coupled SPP とのカップリングのために重要な要素であると考えられる、エネルギー移動に関する知見を得ることができ、金属・誘電体多層構造と多孔質シリコンとの組み合わせにより、新奇光機能性の発現の可能性を示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：金属、発光

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、金属ナノ構造、とくに金属薄膜を用いた Si ナノ結晶と呼ばれる材料の発光機能の改善に関する研究を行ってきた。Si ナノ結晶は直径が数ナノメートル程度の Si の結晶であり、バルク結晶には見られないナノ材料特有の光学特性を示す。例えば、可視域での発光や他の発光材料に対する増感作用などが挙げられる。これらの特性のために、Si ナノ結晶は応用面において非常に重要であると考えられてきた。しかし、Si ナノ結晶は間接遷移型の半導体としての性質を残しているために、発光割合が低いなどの問題点もある。そこで、申請者はこれらの問

題点を解決する手段として金属ナノ構造に注目した。金属ナノ構造は、表面（界面）形状の特異性によって発光体に電磁気的な作用を及ぼすことが知られている。また、金属ナノ構造は表面プラズモンと呼ばれる光学効果を示し、この表面プラズモンは金属表面近傍に電場増強をもたらす。申請者は金属ナノ構造のもつこれらの効果を利用して、Si ナノ結晶の発光機能の改善を行った。

申請者がこれまで得た具体的な研究成果としてはまず、金属薄膜を発光層の近傍に配置することで Si ナノ結晶の希土類イオンに対する光増感作用を増強させることに成功した。また、金属とナノ結晶との距離を制御

することで増感作用増強のメカニズムを解明した。さらに、金属薄膜の表面プラズモンを励起し、その電場増強効果を利用することで、Si ナノ結晶の発光効率の改善やナノ結晶からの指向性の強い発光を観測することができた。その他、金属ナノ構造とナノ結晶以外の発光材料（色素分子・希土類イオン）との相互作用に関する研究も行い、金属ナノ構造が様々な種類の発光材料の特性改善に有効であることを実証してきた。

以上のように申請者は主に Si ナノ結晶に対する金属ナノ構造の効果に焦点をあて研究を行い、金属ナノ構造と発光体との相互作用に関する知見を多く得てきた。しかしながら、これまで研究対象としてきた金属ナノ構造は単一の金属薄膜などの比較的単純な系であり、Si ナノ結晶を発光デバイスに応用する上で必要とされるほどの増強効果は得られなかった。そこで、申請者はこれまで得た金属ナノ構造と発光体との相互作用に関する知見を生かして、さらなる増強効果が期待できる系を見いだし、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

半導体ナノ微粒子や希土類イオンなどの発光体と金属ナノ構造との距離が小さくなると（100 ナノメートル以下）、発光体が形成する電磁場によって金属界面に表面プラズモンが励起される。表面プラズモンには、ナノメートルオーダーの局所領域に局在した増強電場が付随し、様々な光学過程に増強効果を及ぼすことが知られている。また、金属と誘電体層が交互に存在する多層膜系では、それぞれの界面での表面プラズモンが結合し、一体となったモード（Coupled SPP）が存在する。Coupled SPP は、単一界面に生じる表面プラズモンよりも優れた電場増強効果をもたらすことが期待される。本研究では、金属・誘電体の多層膜系の Coupled SPP に付随する増強電場とその局在性を利用することで、金属ナノ構造と発光体が一体となった系における、これまでにない新奇光機能性の発現を目的とする。具体的には以下の2テーマの達成を目標とする。

(1) 金属ナノ構造によるナノイメージング
半導体ナノ微粒子や色素分子などの発光体と、金属と誘電体の多層構造の Coupled SPP が強くカップリングした系を構築する。そのために、発光体と金属多層膜との距離や膜厚をパラメータとしてカップリングの最適化を行う。そして、ナノ微粒子の励起エネルギーを Coupled SPP により増幅、局在化させることで金属表面にナノメートルオーダーの近接電磁場を形成させる。この近接電磁場を直接利用することで、光の回折限界を超えたナノイメージング機能を実現する。

(2) 金属ナノ構造による発光パターン制御

と増強

発光体によって金属と誘電体の多層膜の Coupled SPP を励起する。この表面プラズモンに付随する近接電場を多層金属膜の形状を制御することで、特定の放射パターンを持つ増強された発光として取り出す。そして、発光の取り出し効率の最適化を図ることで金属発光層のみでは得られないような優れた発光特性をもった材料の開発を目指す。

金属薄膜の表面プラズモンを用いて化合物半導体ナノ構造の発光機能を改善する試みが近年多く報告されている。例えば、Okamoto らは、InGaN の量子井戸構造上に銀薄膜を堆積すると、量子井戸構造内の励起子と銀薄膜の表面プラズモンがカップリングすることで発光強度が一桁程度増強することを報告した。一方、Barnes らのグループは表面プラズモンによる有機 LED 素子の発光効率の改善に関する研究を報告している。彼らは金属電極のついた LED 素子に波形のグレーディング構造を作製し、励起される表面プラズモンを光に変換することで発光効率を増大させた。しかしながら、これらの研究報告では、単一の金属界面に存在する表面プラズモンを利用して、発光効率の改善を行うことを目的としている。

本研究では、金属と誘電体の多層膜のそれぞれの界面に存在する表面プラズモンがカップリングしたモードである Coupled SPP を発光材料の機能改善に利用する点が最大の特徴である。Coupled SPP は単一界面の表面プラズモンにはない様々な利点（伝搬長が長い、光の放射角度のブロード化など）をもっている。Coupled SPP と発光体を相互作用させようという試みは学術的に重要であるばかりでなく、新たな光機能性の発現に寄与する、他の研究に先んじた全く独創的な研究である。

3. 研究の方法

本研究の最初の段階として、まず金属・誘電体の多層構造の作製を行い、その光学特性の評価を行う。作製方法は、真空蒸着法を用いて、AuまたはAgの金属層と、MgF₂やテフロンなどの透明誘電体層を交互に堆積する。堆積した試料に対して、分光エリプソメトリーを用いて多層膜の誘電関数を求め、系全体としての光学応答を調べる。また、有効媒質理論に基づいた誘電関数の理論計算を行い実験で測定したものと比較し、測定結果の妥当性を調べる。それぞれの層の膜厚や層数をパラメータとして誘電関数を網羅的に調べることで、発光体とのカップリングに最適な条件を見いだす。

発光層としては、スパッタリング法で作製したガラス薄膜中に埋め込まれた Si ナノ結晶だけでなく、コロイド法で作製した化合物

半導体ナノ結晶や有機色素分子薄膜を用いる。これらの材料を用いる利点は、Au や Ag で構成される金属ナノ構造の表面プラズモンの共鳴波長（およそ 450~600 ナノメートル）と発光波長がよく一致しているため、両者の効率的なカップリングが期待できるからである。

また、より効率的なカップリングを目指すために、多孔質シリコン粉末の作製も試みる。スパッタ法で作製した石英ガラス中のシリコンナノ結晶は、赤色領域で発光し、金や銀などの金属とのカップリングにおいて重要である緑色から青色にかけて発光するナノ結晶の作製は困難であった。しかしながら、化学エッチングにより作製できるナノ結晶である多孔質シリコンは、エッチング時間制御や表面処理を行うことにより青色まで発光するものが作製可能である。また、ポーラスシリコンの持つ大きな表面積も、金属とのカップリングに有利に働く可能性がある。

多孔質シリコン粉末の具体的な作製方法は、ステインエッチング法を用いる。ポーラスシリコンを作る一般的な方法は陽極化成法であるが、この方法では試料に電極を取り付け、直流電源を用意する必要がある。一方、ステインエッチング法はエッチングを行う対象を液中に浸漬させ、化学反応によりエッチング行っただけの簡便な方法であり、粉末試料には最適な方法といえる。ポーラスシリコン粉末作製の具体的な方法としては、アルコール、フッ酸の水溶液中に硝酸などの酸化剤を混合した溶液に、シリコン粉末を浸す。溶液中では、酸化剤から正孔が供給されシリコンが酸化する。この酸化層がフッ酸によりエッチングされることで、粉末表面及び内部に多孔質層を形成する。安定してポーラスシリコン粉末を作製するためには、エッチング時間、酸化剤の濃度・種類が重要なパラメータとなるので、これらのパラメータの最適化を行う。エッチング時間が長すぎると粉末が完全に溶解してしまうため、効率よく発光する試料を作製するためには、最適なエッチング時間を見いだす必要がある。また、エッチング時間によって孔のサイズを制御し、必要とする発光ピークエネルギーを持った試料作製法を確立する。

さらに、ポーラスシリコン微粒子に対して発光測定及び発光時間応答の測定を行う。作製した試料は、粉末状で存在するので微粒子を溶液中に分散させて測定を行う。試料に対して発光強度や発光寿命のエッチング時間依存性を測定することで、発光強度の変化が量子サイズ効果に依存した発光遷移割合の増加に起因しているのか、表面欠陥などの非発光センターの減少に起因しているのかについて調べる。この結果を、作製条件に対してフィードバックさせ、高効率発光ポーラス

シリコン微粒子の作製を実現する。

多孔質シリコンなどの発光体と SPP とのカップリングは、多孔質シリコン粉末から SPP へのエネルギー移動により生じることが期待される。そこで、多孔質シリコンから他の材料へのエネルギー移動に関する知見を集めるために、ヨウ素分子に対する系でのエネルギー移動のメカニズムの解明も試みる。

エネルギー移動のメカニズムについては、電子交換相互作用によるエネルギー移動や、電気双極子相互作用に起因したエネルギー移動（フェルスター型エネルギー移動）が考えられる。特に後者は、電子交換相互作用に較べて、遠方の距離であっても起きうるエネルギー移動であり、非常に重要なものである。

多孔質シリコン粉末では、粉末状であるために、有機分子や金属との複合が容易であり、表面積も大きく、強い相互作用が期待できる。具体的な計画としては、ポーラスシリコン微粒子とヨウ素分子を、溶液又は、ポリマー中に分散させ、ポーラスシリコンの発光強度、発光寿命を観測する。非輻射的なエネルギー移動が生じると、発光寿命の減少を伴う発光強度の減少が観測される。分子の濃度（両者の距離に対応）をパラメータとして、最適なエネルギー移動が生じる条件について調べる。また、エッチング時間によって多孔質シリコンのバンドギャップエネルギーを制御し、種々の有機分子の吸収エネルギーに対してチューニングを行い、高効率のエネルギー移動の実現を目指し、金属へのエネルギー移動につなげる。

4. 研究成果

初年度の研究成果としては、まず金属・誘電体の多層構造の作製及び、作製条件の最適化を行った。作製方法は、真空蒸着法を用い Au または Ag の金属層と誘電体層を交互に堆積した。堆積した試料の膜厚は数ナノから数十ナノメートルの膜厚である。堆積させる膜厚によって膜質が変わるため、蒸着速度などの条件を最適化し、一定の膜質が得られる条件を見いだした。また、有機色素の発光層を多層膜上に蒸着により作製し、安定した発光スペクトルが得られる膜厚条件を見いだした。

続いて、堆積した試料に対して、分光エリプソメトリーを用いて多層膜の誘電関数を求め、系全体としての光学応答を調べた。そして、それぞれの層の膜厚や層数をパラメータとして誘電関数を測定した。有効媒質理論に基づいた理論計算と比較を行い、実験で得られた誘電関数の妥当性を確かめることができた。

次の年度には、新たな発光体として、シリコンナノ構造である多孔質シリコン粉末の作製を行った。多孔質シリコンは、その孔の

サイズにより発光ピークエネルギーの制御が可能であることが特徴であり、本研究の目的である Coupled SPP とのカップリングを行う上で、非常に有利である。本研究では、多結晶シリコン粉末を化学的にエッチングすることで、高効率に発光する多孔質シリコン微粉末の作製に成功した。

作製した多孔質シリコンと SPP とのカップリングは、多孔質シリコン粉末から SPP へのエネルギー移動により生じることが期待される。そこで、多孔質シリコンから他の材料へのエネルギー移動に関する知見を集めるために、ヨウ素分子に対する系でのエネルギー移動のメカニズムの解明を行った。その結果、多孔質シリコンからヨウ素分子へのエネルギー移動は双極子相互作用を介したものであることがわかった。

本年度で得られた研究成果から、発光体である多孔質シリコンと Coupled SPP とのカップリングのために重要な要素であると考えられる、エネルギー移動に関する知見を得ることができた。本研究から、金属・誘電体多層構造と多孔質シリコンとの組み合わせにより、発光パターンの制御や、ナノイメージングなどの金属による新奇光機能性の発現の可能性を示すことができた。

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3件)

① 中村俊博 (他3名)、Resonant energy transfer from silicon nanocrystals to iodine molecules、Physical Review B誌、79巻、075309-1-6、2009、査読有

② 中村俊博 (他4名)、Resonant Energy Transfer from Porous Silicon to Iodine Molecules、ECS Transactions誌、16巻、267-276、2008、査読有

③ 中村俊博 (他4名)、Spontaneous emission rate of Si nanocrystals on thin Au film、Japanese Journal of Applied Physics誌、46巻、6498-6502、2007、査読有

[学会発表] (計1件)

① 中村俊博 (他4名)、Resonant Energy Transfer from Porous Silicon to Iodine Molecules、Electrochemical Society-214th Meeting、October 12-17, 2008、Honolulu, Hawaii

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 俊博 (NAKAMURA TOSHIHIRO)