

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560824

研究課題名(和文) 損失に負けないハイブリッド・プラズモニック材料の開発

研究課題名(英文) Development of hybrid plasmonic materials to beat optical losses

研究代表者

村井 俊介 (Murai, Shunsuke)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20378805

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：光通信をはじめとして照明・ディスプレイ・光センサー、さらには太陽電池まで、私たちの身の回りには多くの光を用いた技術が使われている。これらの光技術を担う材料の主役は石英ガラスに代表される透明な誘電体材料であるが、近年、プラズモニクスと呼ばれる金や銀などの金属材料をつかう新たな光技術が研究されている。この技術は光の強い変調により従来の光デバイスを極端に小型化するポテンシャルを持っている反面、金属が光に対して不透明で光損失が大きい欠点がある。本研究は金属と誘電体材料を組み合わせ、光を強く変調する一方で損失の少ない光機能性高次複合材料の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In this research project, I have developed composite materials consisting of metals and dielectrics, to achieve strong light manipulation and low optical losses at the same time. We are using many light-based technologies, ranging from lighting, display, light sensor, optical communication, to solar cell. Main material responsible for these optical techniques is a transparent dielectric material typified by silica glass. In recent years, new optical technologies that use a metallic material such as gold or silver called "plasmonics" has been studied. On one hand, this technology have the potential to extremely miniaturize conventional optical device by a strong modulation of the light. On the other hand, optical loss is large for metallic materials. This project combines the metal and the dielectric material to develop hybrid optical materials that strongly modulate light while low optical loss.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：プラズモニクス フォトニクス 蛍光材料 磁気光学

1. 研究開始当初の背景

金属表面の自由電子の協同的振動（表面プラズモン）を利用したフォトニクスの一分野として始まったプラズモニクスは、現在ではフォトニクスの弱点を補い限界を超える技術として注目を集めている。応用分野は通信、情報処理、医療、デバイスとしてはセンサー、ナノ光源から太陽電池など、光と関わる多くの分野に影響を及ぼす技術として成長しつつある。

光機能の観点で見ると、金属材料と従来のフォトニクスで使用される誘電体材料にはそれぞれ以下の長所・短所がある。

金属：表面プラズモン励起に伴い光を大きく変調（集中・局在化）させることが可能である一方で、損失（光吸収）が大きい。
 誘電体：損失が少なく、導波路など多くの光閉じ込め構造が開発されている一方で、光との相互作用の大きさは金属材料に劣る。
 これらの異なる特徴を有する材料を巧みに組み合わせることで、単独の材料では得られない優れた光機能複合材料を得られるとの着想を得、本プロジェクトを開始した。

2. 研究の目的

本研究は金属と誘電体材料を組み合わせ、光と強く相互作用する一方で損失の少ない光機能性複合材料の開発を狙って研究を行った。具体的には、以下の項目について研究した。

- 導波路と局在表面プラズモンの同時励起による発光増強
- 表面プラズモンによる磁気光学ファラデー効果の増強

3. 研究の方法

に関して、液相法とスピコートを用いてシリカガラス基板上に導波路かつ発光層となる蛍光体酸化物（YAG:Ce）薄膜を作製し、その上に銀ナノ粒子を堆積させることでハイブリッド・プラズモニック材料を作製した。反射率測定によりハイブリッド・モードの分散関係を調べるとともに、YAG:Ceの発光をハイブリッド・モードと結合させることで発光方向の空間的制御と特定の方向・波長における発光増強を試みた。

に関して、エポキシドをプロトン捕捉剤とするゾル-ゲル法を利用した酸化鉄（マグヘマイト）薄膜の作製技術を開発するとともに、銀ナノ粒子を薄膜上に堆積し、局在表面プラズモンによる磁気光学ファラデー効果の変調を試みた。

4. 研究成果

に関して、ゾル-ゲル法で作製した YAG:Ce 薄膜の上にナノインプリントリソグラフィにより金属ナノ粒子の周期構造を作製した(Figs. 1, 2)。ナノ粒子の無い薄膜と比較して、大幅な（最大 2.0 倍程度）の発光強度の増強に成功した。

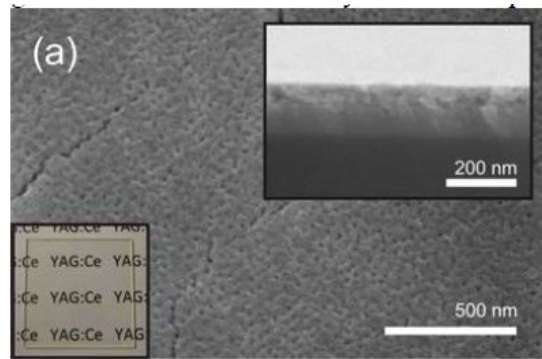


図 1：液相法で作製した YAG:Ce 薄膜の SEM 像。

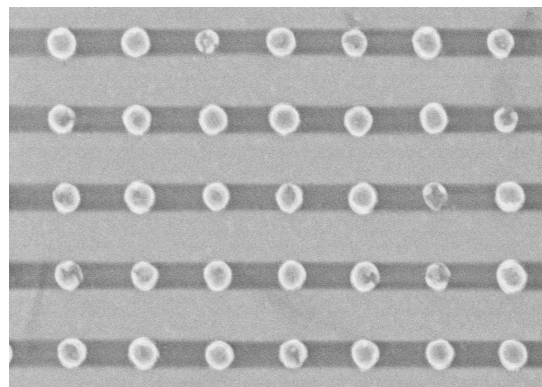


図 2：ナノインプリントリソグラフィで作製した金属ナノ粒子周期構造

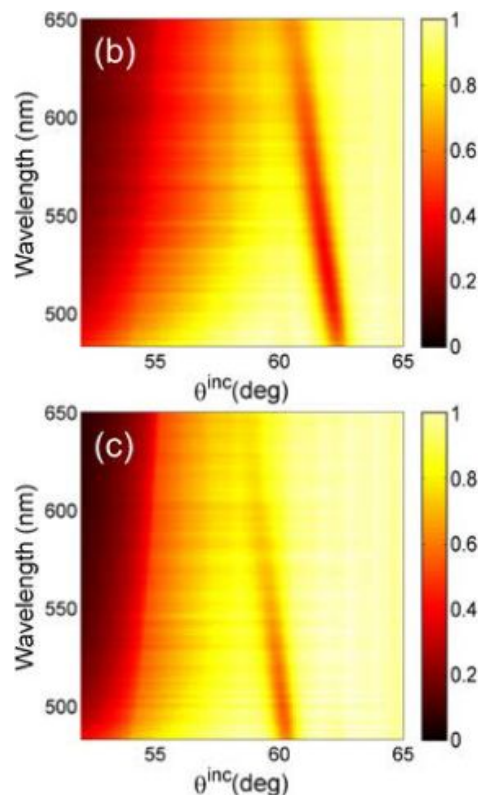


図 3：プリズムカップリングによる YAG:Ce 薄膜中のスラブ型導波路の励起。
 (上) s 偏光 (下) p 偏光

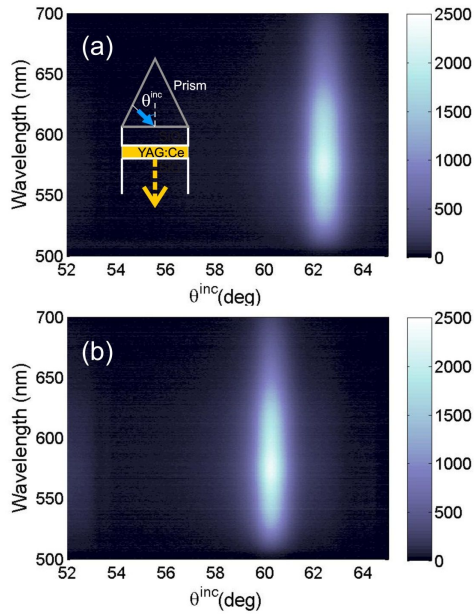


図 4：プリズムカップリング励起による YAG:Ce 発光の励起角度依存性。

(上) s 偏光 (下) p 偏光

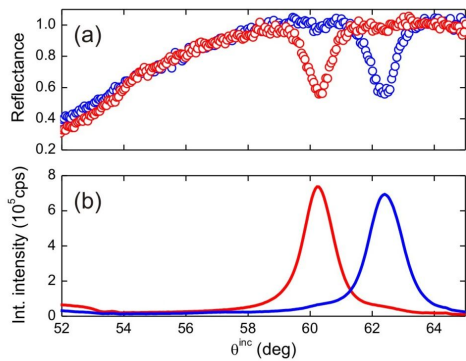


図 5：プリズムカップリングによる反射率 (上)と発光強度(下)の角度依存性。(青) s 偏光 (赤) p 偏光

に関して、シリカガラス基板に厚さ 200nm 程度のポーラスなマグヘマイト薄膜を作製した。薄膜上に Layer-by-layer 法および電子線蒸着法を用いて、銀ナノ粒子を均一に堆積させた (Fig.6)。マグヘマイトのフェリ磁性に伴う磁気光学ファラデー効果を測定したところ、銀ナノ粒子に励起される局在表面プラズモンとオーバーラップする波長領域において、ファラデー回転角の絶対値の上昇が見られた (Fig.7)。COMSOL を用いたシミュレーションによって、表面プラズモンが励起される波長において、銀ナノ粒子の周りに電場の集中が起こり、周りのマグヘマイト層に増強電場が染み出している様子が見られた。この増強電場によりファラデー効果の増強が起こったと考察している (Fig2. 8,9)。

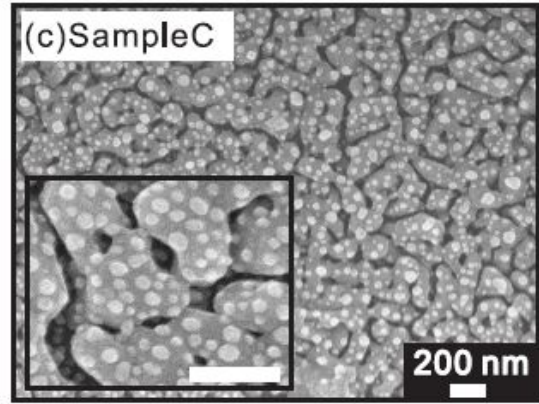


図 6：酸化鉄薄膜に銀粒子を堆積させた複合材料の SEM 像。

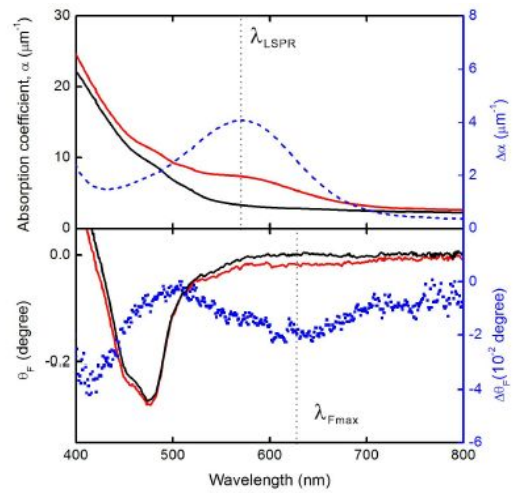


図 7：銀堆積前 (黒) と堆積後 (赤) の薄膜の光吸収(上)とファラデー回転角(下)、青線は堆積前後の差を表す。

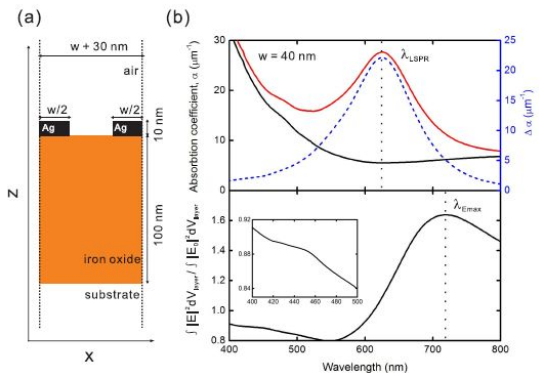


図 8：COMSOL によるシミュレーション。(左)モデル構造の模式図。(右)光吸収スペクトル(上)と酸化鉄薄膜中の電場増強度(下)

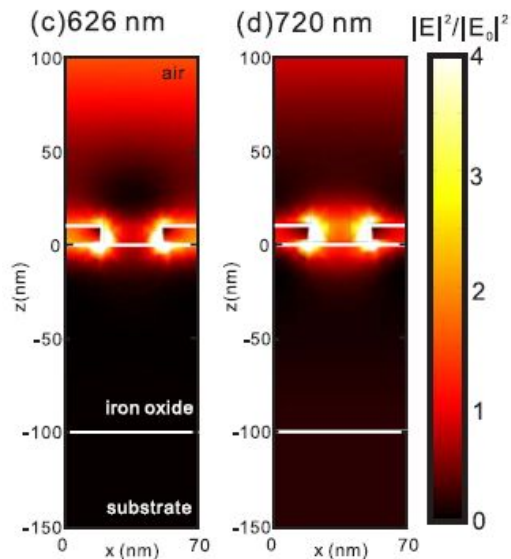


図9：シミュレーションによる光強度分布図。(左)波長626nm(右)720nm

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14件)

S. Murai, M.A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, S.R.K. Rodriguez, J.G. Rivas, "Hybrid Plasmonic-Photonic Modes in Diffractive Arrays of Nanoparticles coupled to Light-Emitting Optical Waveguides", *Opt. Express* **21**, 4250-4262(2013).

S. Murai, "Spectral and spatial tailoring of the luminescence by metallic nanoparticles", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122** 852-857(2015).

S. Murai, M. Aratani, K. Fujita, K. Tanaka, "Enhanced Faraday effect in porous iron oxide thin films coupled to localized surface plasmon resonances", *J. Jpn. Soc. Powder Powder metall.* **62** (2015) 18-26.

村井俊介 "プラズモニックアレイによる発光制御 - 固体照明への応用を目指して -" *ニューガラス* **113**(2014)29 - 33 .

H. Akamatsu, K. Fujita, Y. Nakatsuka, S. Murai, and K. Tanaka, "Magneto-Optical Properties of Eu²⁺-Containing Aluminoborosilicate Glasses with Ferromagnetic Interactions", *Opt. Mater.* **35** (2013) 1997-2000

S. Murai, T. Matoba, C. T. Nelson, T. Komine, K. Fujita, X. Pan, and K. Tanaka, "Anisotropic Growth of Zinc Oxide Pillars on Silver Nanoparticles By Oblique

Angle Deposition", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121**, 710-713 (2013).

G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodriguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. G. Rivas, "Plasmonics for Solid-State Lighting: Enhanced Excitation and Directional Emission of Highly Efficient Light Sources", *Light: Science & Applications* (2013) **2** e66

村井俊介、"省エネルギーLEDに期待されるナノアンテナ=プラズモニック-フォトニックハイブリッド・モードの励起と発光増強="、*光アライアンス*, vol.24, No12, (2013) pp54-60 (2013年12月1日)

Y. Moriguchi, X. Meng, K. Fujita, S. Murai, K. Tanaka, "Synthesis of gold-silica core-shell nanoparticles with tunable shell thickness", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **60** (2013) 49-54.

S. Murai, M. A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, A. F. Koenderink, and J. G. Rivas, "Enhanced Absorption and Emission of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ Thin Layers Prepared by Epoxide-Catalyzed Sol-gel Method", *Opt. Mater. Express* **2** (2012) 1111-1120.

R. Yasuhara, S. Murai, K. Fujita, and K. Tanaka, "Atomically Smooth and Single Crystalline Indium Tin Oxide Thin Film with Low Optical Loss", *Phys. Status Solidi C* **9** (2012) 2533-2536.

S. Murai, S. Yao, T. Nakamura, T. Kawamoto, K. Fujita, K. Yano, and K. Tanaka, "Modified Faraday Rotation in a Three-Dimensional Magnetophotonic Opal Crystal Consisting of Magnetite/Silica Composite Spheres", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 151121.

S. Murai, Y. Tokuda, K. Fujita, and K. Tanaka, "Tuning the Wavelength of Amplified Spontaneous Emission Coupled to Localized Surface Plasmon", *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 031117.

[学会発表](計31件)

村井俊介、"プラズモニックアレイを利用した蛍光材料の発光制御"、IEEE MTT-S Kansai Chapter, 2014年8月23日(大阪大学豊中キャンパス)

S. Murai, "Plasmonic array to shape the emission", MANA seminar, 2015年3月25日(物質・材料機構並木地区)

村井俊介・藤田晃司・田中勝久・J.G.Rivas, "ナノアンテナによる蛍光材料の発光強度増強と発光指向性の付与"、第349回蛍光体同学会講演会、2013年8月2日(化学会館ホール)

村井俊介 M. A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, S. R. K. Rodriguez, J. Gomez

Rivas, 山中康輔, 藤田晃司, 田中勝久, “プラズモニク - フォトニクハイブリッド・モードによる増強電場の空間分布制御”, 第 26 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2013 年 9 月 4 日 (信州大学)

村井俊介, J. Gomez Rivas, 藤田晃司, 田中勝久, “ナノインプリント法によるナノアンテナの作製と蛍光材料の発光挙動制御”, 第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会 2013 年 11 月 25 日 (京都テルサ)

S. Murai, K. Fujita, R. Yasuhara, Y. Daido, K. Tanaka, “Transparent conductive oxide thin films as plasmonic materials in the infrared region”, The 2013 JSAP-MRS Joint Symposia 2013 年 9 月 16 日-20 日 (同志社大学京田辺キャンパス)

村井俊介 “ナノ - マイクロ構造制御によるセラミックス材料への光機能性付与” 日本セラミックス協会 2014 年年会 (進歩賞受賞講演) 2014 年 3 月 17 日 (慶應義塾大学)

鎌倉涼介・藤田晃司・村井俊介・田中勝久 ”近赤外領域における ITO 薄膜のプラズモニク特性の評価”, 日本セラミックス協会 2014 年年会 2014 年 3 月 17 日 (慶應義塾大学)

山中康輔・村井俊介・藤田晃司・田中勝久 ”導波路と局在表面プラズモンの複合モード励起による Ce^{3+} ドープ $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜の発光制御”, 日本セラミックス協会 2014 年年会 2014 年 3 月 17 日 (慶應義塾大学)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

京都大学大学院 工学研究科材料化学専攻
応用固体化学研究室

<http://dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村井俊介 (MURAI SHUNSUKE)

研究者番号 : 20378805

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :