

# プラズモニクスを用いた LED の発光増強

岡本 晃 一

## Enhancement of Light-Emitting Diodes Using Plasmonics

Koichi OKAMOTO

Surface plasmon (SP) generated at a metal surface brings novel optical properties and functions to a material. The technique of controlling and utilizing the SP is called “plasmonics” and has attracted much attention with the recent rapid advance of nanotechnology. Here, we propose one of futuristic applications of plasmonics, which is highly-efficient light-emitting diodes (LEDs) using InGaN/GaN semiconductors or other various materials. The coupling between the electron-hole pairs and the SP at the metal surface increases the spontaneous emission rate and the internal quantum efficiencies. Moreover, huge enhancement of emission should be obtainable at any wavelength if we can control the modes of SPs by employing metal nanostructures. The SP coupling technique would lead to super bright LEDs that offer realistic alternatives to conventional fluorescent light sources in the near future. The similar nanostructure-controlled plasmonics is also expected to develop highly-efficient solar cells.

**Key words:** plasmonics, surface plasmon, polariton, InGaN, LED

近年はさまざまな分野でエレクトロニクスからフォトニクスの時代へと移りつつあり、例えば通信や情報処理においては飛躍的な高速化・多様化が期待されている。しかし光は電子よりも制御しにくく、また回折限界によって光の波長以下のサイズへの小型化・高集積化も困難であることがフォトニクスの発展を遅らせている。このような状況を打開し、光技術・光デバイスに革命的な発展をもたらす可能性を秘めているのが、エレクトロニクスとフォトニクスの境界分野ともいべきプラズモニクスである。プラズモニクスとは、金属表面における電子の集団プラズマ振動である表面プラズモン (SP)<sup>1)</sup> との結合を利用し、光を自由自在に操る技術である。SP は電子の疎密波であるが、界面において SP と電磁波の結合系である表面プラズモン・ポラリトン (SPP) を介して光と相互作用できる。

金属と誘電体の界面に発生した SPP を図 1 (a) に示した。電場強度分布は三次元時間領域差分 (3D-FDTD) 法を用いて、界面付近を  $x$  偏光の点双極子で励振することによって計算した。金属/誘電体界面に束縛された電磁波が、面内を  $x$  方向に伝搬しているのがみられる。SPP の伝

搬モードは縦波成分の  $E_x$  と横波成分の  $E_z$  をもち、横波成分を介して外部の光と相互作用できる。また縦波成分によって電子波と強く結合し、波長よりも小さな空間をも伝搬できるようになる。図 1 (b) は、光の波長よりも小さな金属微粒子に  $x$  偏光の光を入射した際に発生した局在表面プラズモン (LSP) である。LSP は金属ナノ微粒子の閉じた表面にゼロ次元的に束縛された SP の非伝搬モードである。LSP は誘電体微粒子に光照射した際に生じる近接場光と同様の性質をもっており、金属微粒子のサイズを小さくすることによって、波長よりもはるかに小さいナノ領域にまで微小化できる。

SPP, LSP は電子と光の結合系なので、その両方の性質をもっており、光のように高速・多様で、かつ電子のように制御しやすくなる。さらにこれまで考えられなかったようなユニークな光学特性・光機能性を出現させる。例えば金属界面に強い局在電場を創り出し、近傍の光吸収・発光・散乱を著しく増加する。これは SP 共鳴 (SPR) や表面増強ラマン分光 (SERS) などのセンサーとして用いられている<sup>2)</sup>。また金属ナノ構造を作成することにより、ナノ

京都大学大学院工学研究科 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂) E-mail: k.okamoto@hy4.ecs.kyoto-u.ac.jp

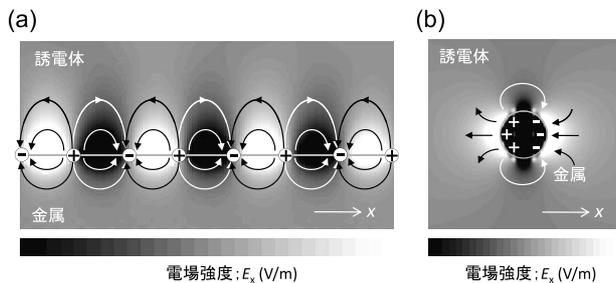


図1 (a) 金属/誘電体界面を伝搬する表面プラズモンポラリトン (SPP). (b) 金属ナノ微粒子に局在する局在表面プラズモン (LSP). 電場強度分布は三次元時間領域差分 (3D-FDTD) 法により計算.

空間への局在・伝搬が可能になり、回折限界を超えた光ナノテクノロジーへの応用が近年特に注目されている<sup>3-7)</sup>. 例えば 1998 年に Ebbesen らは、金属薄膜のナノ微小開口アレイ構造により、透過光が著しく増大することを見いだした<sup>3)</sup>. これが、プラズモニクスの光技術応用が注目されるひとつのきっかけとなった\*1. 高原らは金属細線導波路を<sup>4)</sup>, Barnes らはサブミクロン導波路やプラズモニック・バンドギャップを<sup>5)</sup>, Atwater らは一次元配列のナノ金属微粒子導波路<sup>6)</sup> についてそれぞれ報告した. Atwater らはこれら SP の新しい光技術としての応用に対し、「プラズモニクス」という言葉を 2001 年に初めて用いた<sup>6)</sup>. ナノ導波路以外にも、光トランジスタやプラズモニック・メタマテリアルによるスーパーレンズなど、プラズモニクスに基づくさまざまな新技術が提案されているが<sup>7)</sup>, これらはまだ実用には遠い技術である. そこで筆者らは、プラズモニクスの実用可能な新技術として、発光材料・素子の高効率化に注目した.

### 1. プラズモニクスによる発光増強

発光ダイオード (light-emitting diode; LED) に代表される固体発光素子は、軽量・省エネルギー・耐久性において優れており、白熱球や蛍光灯に代わる次世代照明光源としても期待が高まっている<sup>8)</sup>. 特に、InGaN/GaN 系量子井戸 (quantum well; QW) に基づく青色 LED と黄色発光体を組み合わせた白色 LED は、製品レベルでの効率 (~100 lm/W) が最近ようやく蛍光灯に追い付いてきたところである<sup>9)</sup>. しかし、まだまだ効率に改善の余地が残されており、さらにはコストの問題もあるため、LED は信号機やディスプレイのバックライトなどの特殊な用途を除いて、一般的な照明光源として広く利用されるには至っていない

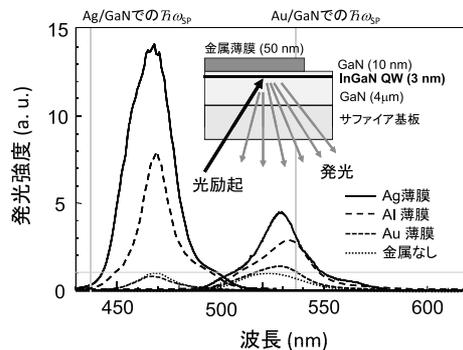


図2 (a) InGaN/GaN 量子井戸に各金属層を用いたときのフォトルミネセンス (PL) スペクトル. 金属なしの PL スペクトルのピーク強度を 1 に規格化している. インセットは試料構造と光励起・発光検出の配置.

い. LED の高効率化のために、より高品質な結晶成長、あるいは特殊な面方位での結晶成長が進められているが、これら結晶成長技術の改善に基づくアプローチは設備やプロセスに費用と手間がかかり、低コスト化との両立が難しい. 結晶成長技術以外のアプローチとしては、例えば筆者らは、ナノ微細構造を作成することによって InGaN 系 QW の発光特性の制御に成功した<sup>10,11)</sup>. しかしこれは電子線描画等の微細加工プロセスを含むために、大量生産向きではない. LED 照明の普及には、さらに簡単・安価で、より効果的な方法が求められる. そこで筆者が着目したのがプラズモニクスの利用である.

SP により、金属界面近傍の発光体の発光が著しく増強することはすでに知られている. しかしこれらはプラズモニクスの電場増強効果による強励起に基づいており、発光効率が向上したわけではないので、高感度センシングには有益でも、電流注入による LED の高効率化には利用できない. そこで筆者らは、SP 近傍において発光速度が速くなることを利用して、発光の高効率化が達成できると考えた. そして 2004 年に、初めて InGaN/GaN 系 QW のプラズモニクスによる発光増強に成功した<sup>12)</sup>. 同様のアイデアは Yablonsvitch らからも提案されていたが<sup>13,14)</sup>, 実験的に可視光の発光増強に成功したのはわれわれが初めてであり、Barnes の解説記事においてわれわれの論文は、プラズモニクスに高効率発光素子という新たな応用分野をひらいたものであると紹介された<sup>15)</sup>.

この方法は、例えば図2に示したように、有機金属気相成長 (MOCVD) 法で成長した InGaN/GaN 系 QW の上に金属薄膜 50 nm を抵抗加熱により真空蒸着するだけのきわ

\*1 T. W. Ebbesen はこの業績により、米国の学術情報会社「トムソン・ロイター」の 2010 年のノーベル賞有力候補者 (トムソン・ロイター引用栄誉賞) に選ばれた. <http://science.thomsonreuters.com/press/2010/2010-Citation-Laureates/>

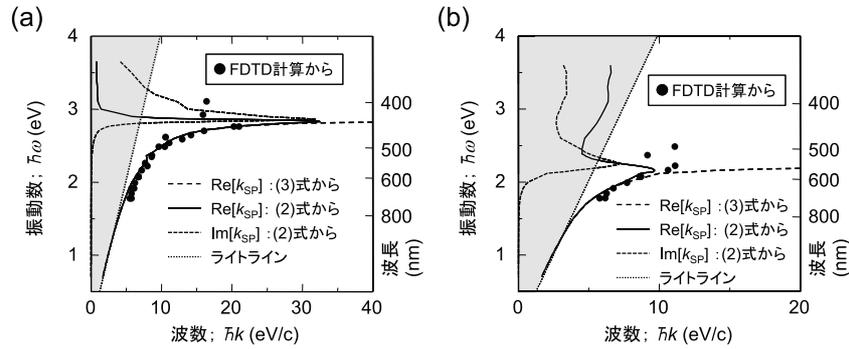


図3 (a) Ag と GaN, (b) Au と GaN の各界面における表面プラズモン・ポラリトン (SPP) の分散曲線. 点線はバルクの GaN を伝搬する光の分散 (ライトライン) であり, この内側の網掛けの部分が発光領域である.  $\hbar$  はディラック定数.

めて簡単・安価なものである. この試料の裏面から InGaN 半導体レーザー (波長 406 nm, 励起強度 4.5 mW) を照射し, フォトルミネセンス (PL) を測定したところ, Ag や Al を用いた場合に著しい発光増強が観測できた. 図2は金属を蒸着していないもとの試料の PL スペクトルのピーク強度を 1 に規格化しており, 発光増強効果は青色発光領域のほうが緑色発光よりも著しく, Ag を用いた場合はスペクトルの面積強度で 17 倍もの発光増強が得られている. また, Au を用いた場合は, ほとんど増強効果は観測されなかった.

得られた発光増強は, SP による発光効率向上の効果として説明できる. QW 内の電子・正孔対 (励起子) は, 輻射もしくは非輻射再結合によって, フォトンもしくはフォノンを発生する. 発光の内部量子効率 ( $\eta_{\text{int}}$ ) は, 励起子の輻射再結合速度 ( $k_{\text{rad}}$ ) と非輻射再結合速度 ( $k_{\text{non}}$ ) の比によって決まり,  $\eta_{\text{int}}$  に光が材料の外部に取り出される効率 (光取り出し効率  $C_{\text{ext}}$ ) を掛けたものが LED のエネルギー変換効率 (外部量子効率  $\eta_{\text{ext}}$ ) である.

$$\eta_{\text{ext}} = C_{\text{ext}} \times \eta_{\text{int}} = C_{\text{ext}} \times \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{non}}} \quad (1)$$

ここで, 励起子の近傍に金属表面があり, 励起子のエネルギー ( $\hbar\omega_{\text{ex}}$ ) と SP のエネルギー ( $\hbar\omega_{\text{SP}}$ ) が近ければ, 励起子と SP が結合し, フォトンやフォノンの代わりに SPP を生じる経路が加わる. SPP が金属界面のナノ構造により散乱されて光として放出されれば, これは新たな発光経路となる. それにより発光速度が速くなれば, 相対的に非輻射過程が抑えられ, 発光の内部量子効率が増加する.

## 2. SPP の分散と SP の結合条件

SPP の波数ベクトルの界面に水平な成分 ( $k_{\text{SP}}$ ) は, 金属と誘電体の誘電関数をそれぞれ  $\epsilon_1(\omega)$ ,  $\epsilon_2(\omega)$  とすると, 次の式で表される<sup>1)</sup>.

$$k_{\text{SP}}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}} \quad (2)$$

ここで  $\omega$  と  $c$  はそれぞれ光の振動数と光速である. SPP の分散式は, 金属の誘電関数を複素関数の  $\epsilon_1'(\omega) + \epsilon_1''(\omega)i$  とおくことにより, 以下の複素関数でよく表される<sup>1)</sup>.

$$k_{\text{SP}}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1'(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1'(\omega) + \epsilon_2(\omega)}} + \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_1'(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1'(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_1''(\omega)}{2\epsilon_1'^2(\omega)} i \quad (3)$$

この式の第 1 項目と 2 項目は, それぞれ SPP の分散と減衰を表している. この式から計算した Ag/GaN および Au/GaN 界面における SPP の分散関係を図3に破線で示した. SPP の波数 ( $\hbar k_{\text{SP}}$ ) は点線で示した GaN を伝搬する光の分散 (ライトライン) の外側の非発光領域にある. 特に  $\epsilon_1'(\omega) + \epsilon_2(\omega) = 0$  に近づくとき, SPP の波数は無限大に発散し, このときのエネルギーが  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  である. Ag/GaN, Au/GaN の界面において,  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  はそれぞれ 2.84 eV (437 nm), 2.46 eV (537 nm) である. SPP は  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  より低いエネルギー (長波長) 域に存在し,  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  に近づくほど SP の効果が顕著になる. Al/GaN の界面においては,  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  は深紫外域の 5.50 eV (225 nm) であり, SPP は可視光領域全域に広く存在する.

これら  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  の値を図2に加えてみると, Ag を用いた場合は  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  に近い青色発光において増強効果がより顕著であるのがわかる. 一方, Au を用いた場合は青色領域に SPP が存在しないため, 青色発光を増強できない. 537 nm よりも長波長側の緑色発光においては, SPP が存在するはずであるが, 増強効果は観測されなかった. 式 (3) においては  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  で  $\hbar k_{\text{SP}}$  は無限大に発散するが, これは  $\epsilon_1'(\omega) \gg \epsilon_1''(\omega)$  という仮定において導かれた式であり, 実際には SP の減衰によって無限大に発散せずに有限の最大値をもつ. したがってより正確な SPP の分散関係を得るためには, 式 (3) を用いずに, 式 (2) の  $\epsilon_1'(\omega)$  に複素

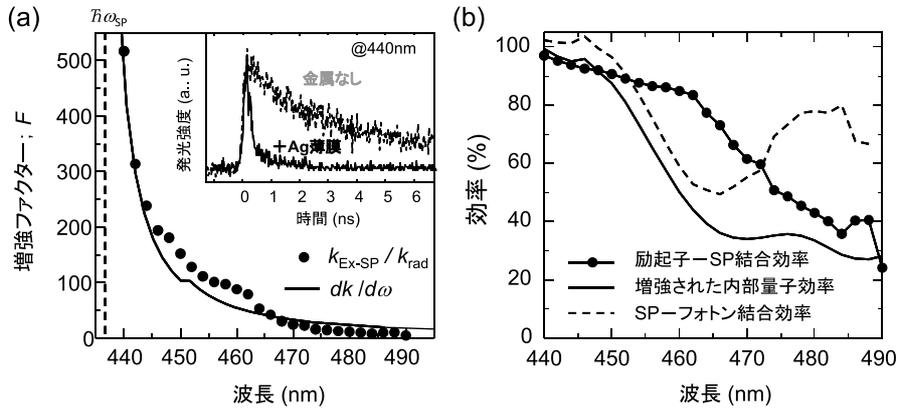


図4 (a) InGaN/GaN+Agの時間分解PL測定により求めた、励起子の輻射再結合速度と励起子-SP結合速度の比(増強ファクター $F$ )の波長依存性。曲線はSPPの分散曲線の傾き( $dk/d\omega$ )で、SPPの状態密度に比例する。インセットはAgがあるときとないときの発光プロファイル。(b) 同じ試料における、励起子-SP結合効率、SP-フォトン結合効率、および増強された内部量子効率の波長依存性。

関数を直接代入し、複素数計算によって $\hbar k_{SP}$ を得るのが望ましい。式(2)の複素数計算によって得られた $\hbar k_{SP}$ の実数部と虚数部を図3に実線として加えた。 $\hbar k_{SP}$ の分散は $\hbar\omega_{SP}$ において最大値をもち、Auの場合はAgよりも最大値が小さく、AgよりもSPの効果が小さいことがわかる。これは $\hbar k_{SP}$ の虚数部のふるまいの違いによると考えられる。Agの場合は $\hbar k_{SP}$ の虚数部のピークは非常に急峻に立ち上がっているために、最もSPの効果が顕著な $\hbar\omega_{SP}$ よりも少し低いエネルギーの領域においてSPPの減衰がほとんど影響しない。これに対しAuの場合は、 $\hbar k_{SP}$ の虚数部のピークの立ち上がりがなだらかであるため、 $\hbar\omega_{SP}$ よりも少し低いエネルギーの領域においてSPPの減衰の影響が出てくる。よってAuを用いた場合は、SPの効果が現れるのは $\hbar\omega_{SP}$ よりももっと低いエネルギーの赤色領域あたりからである。このように、SPによる発光増強効果の最適化を行う上では、 $\hbar k_{SP}$ の実数部と虚数部の両方を考慮する必要がある。

### 3. 発光速度と発光効率の向上

QW内の励起子がSPと結合してSPPが生じる速度を $k_{Ex-SP}(\omega)$ とすると、SPPが発生する効率は以下の式で書ける。

$$\eta_{ex-sp}(\omega) = \frac{k_{Ex-SP}(\omega)}{k_{rad}(\omega) + k_{non}(\omega) + k_{Ex-SP}(\omega)} \quad (4)$$

SPPから光として放出される効率( $\eta_{SP-Ph}$ )は、同様にSPPからの光放出速度と減衰によってエネルギーを損失する速度との比で与えられ、最終的にSP結合が存在するときの内部量子効率は、以下の波長依存性のある増強された内部量子効率( $\eta_{int}^*$ )に書き換えられる。

$$\eta_{int}^*(\omega) = \frac{k_{rad}(\omega) + \eta_{SP-Ph}(\omega)k_{Ex-SP}(\omega)}{k_{rad}(\omega) + k_{non}(\omega) + k_{Ex-SP}(\omega)} \approx \eta_{Ex-SP}(\omega) \times \eta_{SP-Ph}(\omega) \quad (5)$$

もとの輻射再結合速度よりもSPPを介して発光する速度がはるかに速いとすると、 $\eta_{int}^*$ は、 $k_{Ex-SP}(\omega)$ と $\eta_{SP-Ph}$ の積で書ける。内部量子効率の値は、PL強度の温度依存性測定によって実験的に見積もることができ、 $\sim 4.2K$ における内部量子効率を100%と仮定することにより、室温では6%から41%(7倍)に増加していることが実験的に確かめられた<sup>15)</sup>。

さらに $k_{Ex-SP}$ を定量的に知るために、Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>レーザーの2倍波(波長400nm, 繰り返し80MHz, パルス幅1.5ps)とストリークカメラを用いた時間分解PL測定を行った<sup>16)</sup>。図4(a)のインセットに示したように、Ag薄膜によって発光寿命が著しく早くなっているのが観測され、 $k_{Ex-SP}$ はAgがあるときとないときの発光速度の差から求められる。

理論的には、 $k_{Ex-SP}(\omega)$ はフェルミの黄金律により以下の式で表せる<sup>13,14)</sup>。

$$k_{Ex-SP}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\vec{d} \cdot \vec{E}(\omega)|^2 \rho(\omega) \quad (6)$$

ここで、 $\vec{d}$ は励起子の双極子モーメント、 $\vec{E}(\omega)$ は励起子が置かれた場所でのSPPの電場を表している。 $\rho(\omega)$ はSPPの状態密度であり、図3のSPPの分散曲線の傾き( $dk/d\omega$ )に比例する。ここで、励起子の発光速度の増強因子(Purcell因子 $F$ )<sup>17)</sup>を以下のように定義すると、これはSPPの状態密度に、すなわち( $dk/d\omega$ )に比例すると考えられる。

$$F(\omega) = \frac{k_{Ex-SP}(\omega)}{k_{rad}(\omega)} \approx \rho(\omega) \approx \frac{dk}{d\omega} \quad (7)$$

図4 (a) に時間分解PL (TRPL) 測定で得られた  $F(\omega)$  と、分散関係から得られた  $(dk/d\omega)$  を波長に対してプロットしたところ、両者の値はほぼ一致した<sup>18)</sup>。このことはわれわれが提案する増強機構を支持し、励起子-SP結合速度はSPPの状態密度によって決まることを示している。

TRPL測定によって得られた発光速度から、式(4)を用いて  $k_{\text{Ex-SP}}(\omega)$  を計算できる。 $\eta^*_{\text{int}}$  は先述したPL強度の温度依存性測定から見積もることができる。また両者の比から、 $k_{\text{SP-Ph}}(\omega)$  が得られる。得られたそれぞれの効率を、図4 (b) に波長に対してプロットした<sup>18)</sup>。ここで注目すべきは、すべての効率が  $\hbar\omega_{\text{SP}}$  に近い短波長側でほぼ100%に達していることである。この領域では、生成した励起子のほとんどすべてがSPPに変換され、光子として光放出されていることがわかる。

#### 4. ナノ構造によるSP結合の制御

3章の結果は、SP結合の最適化が達成できれば、あらゆる波長域において100%近い発光効率が得られることを示している。例えば、緑色LEDの高効率化は非常に重要であるにもかかわらず非常に困難であり、グリーンギャップ問題とよばれているが、プラズモニクスを利用すれば、緑色発光のInGaN系QWにおいても、青色発光並みの高効率化が達成できる可能性がある。Agは青色領域で、Auは赤色領域でそれぞれSP結合が最適条件となるが、緑色発光でSP結合が最適になる金属は存在しない。そこでAgのナノ構造によってSPのモードを変調し、SP結合を制御することを試みた。

金属ナノ構造は、SPP-光子の結合にも重要な要因である。完全に滑らかなAgを用いた場合は、SPPは界面から光として取り出すことができない。そこで、図5 (a) に走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示したようなナノ格子構造等がよく用いられるが、トップダウン加工は費用と時間がかかり、精度にも限度がある。そこでわれわれは、図5 (b) に示したような、ボトムアップで作成したナノグレイン構造を用いている。これはランダムなナノ格子であり、放出される光の波長や方向もランダムになるが、SPPから光を放出させるためにはこの構造で十分である。このとき、グレインのサイズはSPPの波長の半分程度に調整する必要があるが、蒸着速度や温度によって制御可能である。この場合、発生するのはあくまでSPPの伝搬モードであるので、励起子-SP結合の条件は図3で示したSPPの分散関係によって決まる。さらにこれを制御するために、次に図5 (c) に示した金属微粒子アレイ構造の利用を試みた。

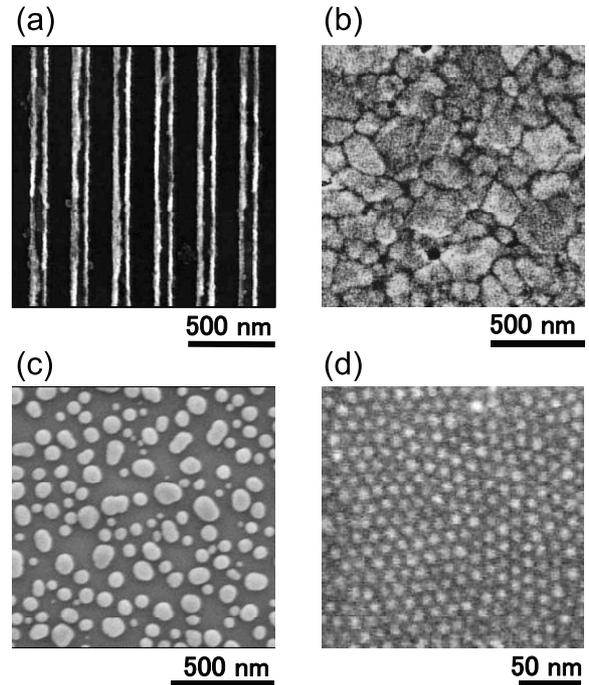


図5 Agの各種ナノ構造の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。(a) 電子線描画とイオンミリングによって作成したナノ格子構造。(b) 金属蒸着条件の制御により作成したナノグレイン構造。(c) 金属薄膜蒸着後、窒素雰囲気下の熱処理により作成したナノ微粒子アレイ構造。(d) Ag微粒子を気液界面に展開し、基板の上に細密充填させた微粒子シート構造。

金属微粒子アレイ構造の場合、図1 (b) に示した非伝搬モードであるLSPが生じる。金属微粒子に大きさ  $E_0$  の外部電場を印加したときに微粒子内に誘起される分極の大きさ  $P$  は、球形の微粒子の場合には以下の式で表される。

$$P(\omega) = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2(\omega)} E_0 \quad (8)$$

よって、 $\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2(\omega) = 0$  を満たすとき、LSPと光の共鳴はピークをもつ。空気中のAg微粒子の場合、共鳴のピークは350 nmの紫外領域に相当する。微粒子が波長よりも十分小さいときには、LSPの共鳴ピークはこの値に近づくが、微粒子が大きくなるにつれて長波長側にシフトし、共鳴スペクトルの幅がブロードになることがミー理論<sup>19)</sup> から予測される。図6 (a) は3D-FDTDで計算した空気中のAgナノ微粒子に発生するLSPの電場増強のスペクトル(共鳴スペクトル)の微粒子サイズ依存性であり、予想通りのふるまいを示している。このことは、Ag微粒子の粒子径を20~200 nmの間で調整すれば、LSPの共鳴条件を可視光全域で制御できることを示している。

図2でAgやAu薄膜では顕著な発光増強が得られなかった緑色発光においても、~150 nm程度のAg微粒子アレイ構造を利用すれば、高効率化できる可能性がある。Ag微粒子アレイ構造によるInGaN系QWの青色~緑色発光の

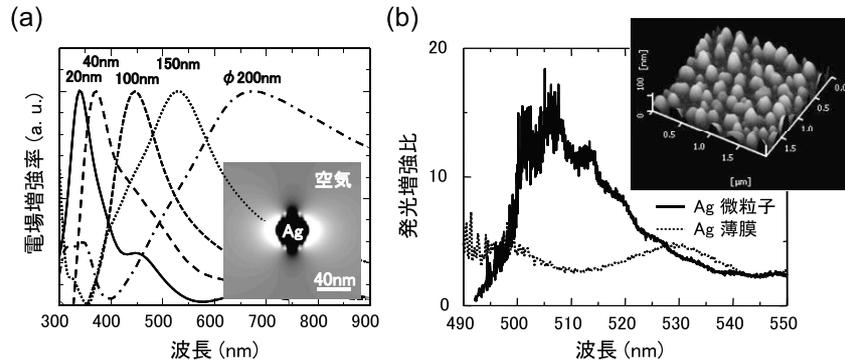


図6 (a) 3D-FDTDで計算した空気中のAg微粒子に生じるLSPの電場増強スペクトル(共鳴スペクトル)の粒子径依存性. インセットはAg微粒子近傍の電場強度分布. (b) InGaN/GaN系QW上にAg微粒子アレイとAg薄膜を作成した場合の発光増強比の波長依存性. インセットはAgナノ微粒子構造の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 像.

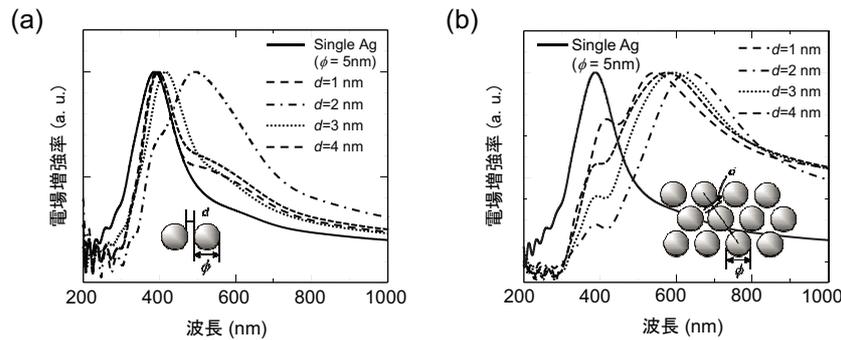


図7 3D-FDTDで計算した, (a) Ag 2粒子および, (b) Ag微粒子シート構造に生じるLSPの共鳴スペクトルの粒子間距離依存性.

増強については, Yangらによりすでに報告されているが, 2~3倍程度の増強効果しか得られていなかった<sup>20,21)</sup>. そこでわれわれは, Ag微粒子のサイズを最適化することにより, さらなる発光増強を試みた. 図6(b)はInGaN系QWの上にAg薄膜を20 nm蒸着後, 窒素雰囲気下において200°Cで20分熱処理することにより作成したAgナノ微粒子アレイ構造の走査型トンネル顕微鏡 (SPM) 像である. 100~200 nm程度のサイズのAg微粒子ができており, 初期の膜厚と熱処理の温度・時間によって, 微粒子のサイズと間隔をある程度独立して制御することができた. この試料の裏面からPLスペクトルを測定し, もとの試料のPLスペクトルで割った増強比の波長依存性を図6(b)に示した<sup>22)</sup>. 比較のためにAg薄膜 (50 nm) を蒸着した試料の発光増強比についても示した. Ag薄膜ではどの波長においても一様に5倍程度の増強比であるのに対し, Agナノ微粒子アレイでは, 特に波長500~520 nmの領域において, 15倍以上の著しい発光増強比が達成できている. このようなナノ構造で制御されたプラズモニクスによって, 任意の波長においてLEDの高効率化が達成できれば, グリーンギャップ問題を解決し, InGaN材料だけを用

いた低エネルギー損失のフルカラー発光素子や蛍光体フリーの白色光源が実現できると期待している.

隣接する金属微粒子の距離が粒子径よりも近くなれば, 互いのLSPが相互作用して, ホットサイトとよばれる新たな共鳴条件を生じることが知られている. 例えば図7(a)は, 直径5 nmの2つのAg微粒子を, 微粒子間隔 $d=1, 2, 3$ および4 nmと変化させたときのLSPの共鳴スペクトルの変化である. 微粒子のサイズを変えなくても, 微粒子間隔の制御だけで400~500 nmの範囲で共鳴条件を制御できることがわかる. さらに図7(b)が示すように, 同じ微粒子間隔でも微粒子を二次元に敷き詰めれば, さらに幅広い波長シフトが得られ, 可視光領域をほぼカバーできる<sup>23)</sup>. このような二次元ナノ微粒子シート構造は, 粒径が揃った微粒子を鎖状有機分子でコートし, 気液界面に展開することによって実際に形成できる<sup>24)</sup>. この構造においては微粒子のサイズ・間隔によってSPの結合条件をフレキシブルに変化させることが可能になる.

## 5. プラズモニクスのさらなる可能性

SPによる発光増強は非常に簡単かつ効果的であり,

2004年に初めて報告して以来、多くの研究グループによって、有機・無機を含むさまざまな材料への応用例が報告され続けている。最近、間接遷移半導体であるためにこれまで発光材料に適さなかったシリコン系材料をも、明るく光らせることができることがわかってきた。例えばSiO<sub>2</sub>中に分散させた赤色発光をもつシリコンナノ微粒子にAuを蒸着することにより、70倍もの著しい発光増強が得られ、直接遷移半導体並みの36%の内部量子効率が達成できた<sup>25)</sup>。さらにごく最近、電気化学的手法で作成したポーラスシリコンを用いることにより、内部量子効率で約80%、外部量子効率でも約20%という化合物半導体QW並みの驚くべき高効率が達成できた<sup>26)</sup>。これらは近い将来に高効率シリコンLEDに応用できると考えており、それによって材料費低減・製造工程の簡略化による大幅なコストダウンが期待できる。

短波長領域においては、AlGaIn/AlN系QW構造とアルミニウムの組み合わせにより、波長230~260nmの深紫外域の発光において、発光強度で8倍、内部量子効率で3倍の増強に成功した<sup>27)</sup>。深紫外光は殺菌やリソグラフィ等に有用であり、短寿命・高価・有害であるHgランプやArFエキシマレーザーに代わる新しい深紫外光源としての応用が今後期待される。

今回紹介した金属ナノ構造は、プラズモニクスの太陽電池応用にも有効である。現在、プラズモニクスを利用した高効率太陽電池が注目されているが、その多くは金属微粒子を材料表面に分散させ、微粒子近傍に発生するLSPの散乱増強や電場増強の効果を利用したものである<sup>28)</sup>。LSPは光照射によって直接励起できるが、増強電場は微粒子近傍のごくわずかな空間に局在するため、そのエネルギーを材料に効率よく移すのが困難である。また散乱増強を利用した場合は、材料にある程度の厚みが必要であり、飛躍的な薄膜化は望めない。そこで、伝搬型のSPPを太陽電池に利用し、効率よくエネルギーを薄膜材料に吸収させる方法も検討されている<sup>29)</sup>。しかしSPPはLSPと違い、非輻射モードであるため単なる光照射で励起できない。SPPの励起にはプリズムの全反射や、ナノ周期構造結合器が用いられるが、入射角と波長域が限定されるため、広いスペクトル帯域と入射角度が要求される太陽電池への応用には向かない。

これらの問題を解決し、強い電場増強効果、超薄膜化、長い光路長、広い波長帯域を同時に達成するために、図5(a)のナノグレイ構造や、図5(d)のナノ微粒子シート構造が非常に有効であると考えている。これらの構造が、フォトン-SP結合とSP-励起子結合の両方に非常に効果的

であることは、3D-FDTD計算やこれまでのプラズモニク発光増強の研究によって明らかである。このようなナノ構造制御に基づいたプラズモニク太陽電池の、今後の展開が大いに期待される。

プラズモニクスは、簡単なプロセスで劇的な効果をもたらす技術であり、今回紹介した高効率LEDや太陽電池のほかにも、ナノ光導波路、ナノ光集積回路、超高速光演算、超集光による高解像度プローブや光加工、ナノサイズでのキャビティー、レーザーなど、さまざまな応用可能性を秘めている。またデバイス応用だけでなく、近接場光学、フォトニック結晶、メタマテリアルといったナノ光学分野でのトピックスを統括的に理解するためにも、プラズモニクスの基礎理解が必要不可欠である。エレクトロニクスにおいて、非導体である誘電体を利用して初めてコンデンサーやトランジスターが実現できたように、フォトニクスにおいても、負誘電体である金属の光学特性、すなわちSPを積極的に利用して初めて光の蓄積・増幅等の複雑・多様な動作が可能になる。したがってフォトニクスは、プラズモニクスを含むことによってより完全な学術分野に発展し、21世紀の技術を根底から支える重要な学術分野になりうると期待している。

本研究の遂行にあたり、川上養一教授(京都大学)、リチャード・バルドゥ博士(京都大学)、アクセル・シェーラー教授(カリフォルニア工科大学)、玉田薫教授(東北大学)のご協力に感謝の意を表す。本研究の一部は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ「物質と光作用」領域(2006.10~2010.3)および「太陽光と光電変換機能」領域(2009年10月~2013年3月)により援助された。

## 文 献

- 1) H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 2) J. Dostalek, J. Homola, S. Jiang and J. Ladd: *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- 3) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio and P. A. Wolff: "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature*, **391** (1998) 667-669.
- 4) J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto and T. Kobayashi: "Guiding of one-dimensional optical beam with nanometer diameter," *Opt. Lett.*, **22** (1997) 475-477.
- 5) W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen: "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, **424** (2003) 824-830.
- 6) S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, B. E. Koel and H. A. Atwater: "Plasmonics-A route to nanoscale optical devices," *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1501-1505.
- 7) H. A. Atwater: "The promise of plasmonics," *Sci. Am.* (Apr. 2007) 56-63.

- 8) S. Nakamura and G. Fasol: *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitting Diode and Lasers* (Springer, Berlin, 1997).
- 9) Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Sakamoto, T. Yamada and T. Mukai: "Improvement of luminous efficiency in white light emitting diodes by reducing a forward-bias voltage," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L963-L965.
- 10) K. Okamoto and Y. Kawakami: "High-Efficiency InGaN/GaN light emitters based on nanophotonics and plasmonics," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **15** (2009) 1190-1209.
- 11) Y. Kawakami, A. Kaneta, L. Su, Y. Zhu, K. Okamoto, M. Funato, A. Kikuchi and K. Kishino: "Optical properties of InGaN/GaN nanopillars fabricated by postgrowth chemically assisted ion beam etching," *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 023522.
- 12) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvarts, Y. Narukawa, T. Mukai and A. Scherer: "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells," *Nat. Mater.*, **3** (2004) 601-605.
- 13) I. Gontijo, M. Boroditsky, E. Yablonvitch, S. Keller, U. K. Mishra and S. P. DenBaars: "Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling," *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 11564-11567.
- 14) A. Neogi, C.-W. Lee, H. O. Everitt, T. Kuroda, A. Tackeuchi and E. Yablonvitch: "Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling," *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 153305.
- 15) W. L. Barnes: "Turning the tables on surface plasmons," *Nat. Mater.*, **3** (2004) 588-589.
- 16) K. Okamoto, I. Niki, A. Scherer, Y. Narukawa, T. Mukai and Y. Kawakami: "Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaN/GaN quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 071102.
- 17) E. M. Purcell: "Spontaneous emission probabilities at radio frequencies," *Phys. Rev.*, **69** (1946) 681-681.
- 18) K. Okamoto and Y. Kawakami: "Enhancements of emission rates and efficiencies by surface plasmon coupling," *Phys. Status Solidi C*, **7** (2010) 2582-2585.
- 19) H. C. van de Hulst: *Light Scattering by Small Particles* (Dover, New York, 1981).
- 20) D.-M. Yeh, C.-Y. Chen, Y.-C. Lu, C.-F. Huang and C. C. Yang: "Formation of various metal nanostructures with thermal annealing to control the effective coupling energy between a surface plasmon and an InGaN/GaN quantum well," *Nanotechnology*, **18** (2007) 265402.
- 21) D.-M. Yeh, C.-F. Huang, C.-Y. Chen, Y.-C. Lu and C. C. Yang: "Localized surface plasmon-induced emission enhancement of a green light-emitting diode," *Nanotechnology*, **19** (2008) 345201.
- 22) K. Okamoto, R. Bardoux and Y. Kawakami: to be published.
- 23) M. Toma, K. Toma, K. Michioka, Y. Ikezoe, R. Tero, K. Okamoto and K. Tamada: "Collective plasmon mode excited on silver nanoparticle 2D crystalline sheet," submitted for publication.
- 24) K. Tamada, K. Michioka, X. Li, Y. Ikezoe, M. Saito and K. Otsuka: "Bioapplication of plasmonic nanosheet," *Proc. SPIE*, **7213** (2009) 72130E.
- 25) K. Okamoto, A. Scherer and Y. Kawakami: "Surface plasmon enhanced light emission from semiconductor materials," *Phys. Status Solidi C*, **5** (2008) 2822-2824.
- 26) 川上康之, 松本貴裕, 岡本晃一: "シリコンナノ結晶における表面プラズモン発光増強効果", 第71回応用物理学学会学術講演会 (2010) 16p-NK-6.
- 27) 高田暁彦, 大音隆男, R. G. Banal, 岡本晃一, 船戸 充, 川上養一: "表面プラズモンを用いた高Al組成AlGaIn/AlN量子井戸構造の内部量子効率の向上", 第57回応用物理学関係連合講演会 (2010) 17p-TC-13.
- 28) K. R. Catchpole and S. Pillai: "Surface plasmons for enhanced silicon light-emitting diodes and solar cells," *J. Lumin.*, **121** (2006) 315-318.
- 29) H. A. Atwater and A. Polman: "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, **9** (2010) 205-213.

(2010年9月29日受理)