

量子ドットと表面プラズモン共鳴を用いた白色発光体と白色レーザー照明への応用

所属：三重大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻

助成対象者：元垣内 敦司

共同研究者：

概要

本研究では、将来 LED 照明の後継の 1 つである白色レーザー照明の実現を目標に、Cd を用いない量子ドットからの発光と表面プラズモンとの共鳴による量子ドットの発光増強を利用したレーザー励起の白色発光素子の実現を目指して研究を行った。量子ドットと表面プラズモンの共鳴において、金属周期構造の一種である 2 層型ワイヤーグリッド構造を利用し、波長 450nm の青色光の垂直入射において発生する非伝搬モードの表面プラズモン共鳴現象についてシミュレーションで解析し、金属周期構造においても局在型表面プラズモンと同様のプラズモン共鳴が発生することを明らかにした。これにより、白色発光素子実現のための基本となる構造について知見を得ることができた。

abstract

In this research, with the aim of realizing white laser illumination, which is one of the successors to LED illumination in the future, laser excitation using emission enhancement from quantum dots without using Cd and resonance with surface plasmons. In the resonance between quantum dots and surface plasmons, a non-propagation mode surface plasmon resonance phenomenon that occurs in the vertical incidence of blue light with a wavelength of 450 nm is analyzed by simulation using a double-layer wire grid

structure, which is a kind of metal periodic structure. It was clarified that the same plasmon resonance as the localized surface plasmon occurs in the metal periodic structure. As a result, we were able to obtain knowledge about the basic structure for realizing a white light emitting device.

研究内容

1. 研究の背景と目的

照明技術はものを燃やす火の照明から始まり、白熱電球の電気の照明へと変わり、安全な明かりとして人々の生活に使用されている。現在では電気の照明を用いた照明として、白熱電球、蛍光灯、白色 LED 照明が使用されている。LED 照明の特徴として、インコヒーレント光であることから、四方に広がる光となり、全体を照射することができる一方、高い光束数での発光を行うには素子数が必要であり、狭所への照射が困難となることが問題である。その困難を解決する次世代照明として照射箇所を自在に操れ、面発光を行う有機 EL やコヒーレント光で鋭い照射が可能な白色レーザーがある。本研究では次世代照明の 1 つである白色レーザー照明に着目した。レーザーの特徴として、指向性に優れる、単色性がよい、誘導放出によるコヒーレントな光が挙げられる。白色レーザー照明の実現方法として、RGB の各レーザーを混色する方法や青色レーザーと YAG 蛍光体による蛍光体の励起を用いる方法がある。RGB レーザーの混色による白色光は非常に色再現性が高くなるが、離散的な線スペクトルにより、演色性が高くない問題点を有する。そのため、蛍光体による連続スペクトルで補完するような対応が必要である。一方、青色レーザーと YAG 蛍光体による白色光は簡便な方法で白色を実現できるが、RGB レーザーの混色による白色光よりも蛍光体の発光強度が必要になることに問題点を有する。そこで、本研究では、青色レーザーの基本構造を用いた励起光から蛍光体を表面プラズモンにて発光強度を向上させた白色レーザー照明の実現を目指す。

電子の集団振動が外部から与えられた光などの電磁波と結合した系は表面プラズモンポラリトンと呼ばれる。表面プラズモンポラリトン (SPP) は、金属表面等を伝搬する伝搬型 SPP と、金属微粒子等に局在する局在型 SPP がある。伝搬型は 1990 年代に ATR (全反射減衰, attenuated total reflection) センサーが市販され、バイオケミカルセンサーとして活用されるようになった。一方、局在型は、SERS (表面ラマン散乱) センサー等の各種セ

ンサー[1]、高効率光電変換[2]等にご利用されている。近年、金属ナノ微粒子や構造体への光照射によって誘起される表面プラズモンを利用した光の局在や吸収、光電場増強など、光電場と構造体を強くカップリングさせて光を微小空間に束縛し、閉じ込める機能を有するナノ構造体の様々な研究が行われている。これにより、光の回折限界をはるかに超えた数ナノメートルの空間に光電場を局在化させることが原理的には可能となる[3]。

表面プラズモンへのエネルギー移動として、電気双極子が金属付近に存在するとき、電気双極子のエネルギーが輻射と表面プラズモンと電子正孔対の生成にも使用され、エネルギーの移動と考えられる。また、表面プラズモンの蛍光増強として蛍光分子が、表面プラズモン共鳴状況下の金属ナノ粒子や金属ナノ構造付近にある時、蛍光分子から表面プラズモンへエネルギーが移動し、表面プラズモンの一部が光子として再輻射する。特に、量子効率が10%程度と低い時、蛍光に使用できなかった効率の一部が金属を介することで、元の蛍光量子効率にさらに表面プラズモンによる蛍光量子効率が加わることで、蛍光分子において表面プラズモン共鳴の効果によって発光増強が可能となる。

本研究では蛍光材料として量子ドットを用いてレーザー励起の白色発光を実現し、白色レーザー照明への応用を目指す。量子ドットを用いる利点として、同一材料で粒径を変えるのみで発光スペクトルを可変できる点である。量子効率の大きい量子ドットとしてCdSなどCdを用いたものが多いが、毒性が高い点が問題である。一方、Cdを使用しない量子ドットでは量子効率が小さい点が問題であったが、表面プラズモン共鳴によって量子ドットの蛍光増強の効果が見込まれる。量子ドットと表面プラズモン共鳴の発光増強に関する研究の報告[4-5]が行われている。発光増強において金属ナノ粒子を用いる点では、局所的な電界増強の利点を有するが、金属ナノ粒子の配列の制御が困難な欠点を有する。また、金属薄膜を用いる点では、大面積での電界増強の利点を有するが、表面プラズモンを励起させる条件に制限がある。そこで、本研究では、これらの問題を解決するために、金属回折格子を採用した。金属回折格子では表面プラズモンが励起する条件が複数ある[6-7]。特に金属回折格子に光を垂直に入射した際に分散関係と光の角周波数が一致する点においては、表面プラズモンが伝搬せず、定在した表面プラズモンが得られる。本研究ではこのような伝搬しない定在した表面プラズモンを“非伝搬モード”と呼ぶ。この非伝搬モードの特徴として、金属ナノ微粒子では難しい周期構造の作製が容易で、局在型表面プラズモンと同様な局在した電子双極子の振動を実現することが可能となっている。

本研究では金属回折格子による非伝搬モードの表面プラズモン共鳴を利用した量子ドッ

トの発光増強を応用して白色レーザー照明を実現することを目標にし、金属回折格子における表面プラズモン共鳴の非伝搬モードの存在の確認を明らかにすることを目的とした。

2. シミュレーションの方法

シミュレーションは数値計算用のソフトウェア MATLAB (MathWorks 社)を用いて時間領域差分法 (FDTD 法) と厳密波結合解析 (RCWA 法) により、電磁界分布や透過率のマッピングなどを計算し、非伝搬モードの表面プラズモン共鳴が存在について調べた。図 1 に本研究で設計する金属回折格子の模式図を示す。石英ガラス基板上に電子線レジストによる凹凸パターンがあり、そこに金属薄膜が堆積して、金属薄膜が 2 層あるワイヤーグリッド構造 (以後、これを 2 層型ワイヤーグリッド構造という) をモデル化している。金属薄膜は 450nm の光で表面プラズモンが励起しやすい Ag を用いている。なお、図 1 に示す媒質 (Medium) は、量子ドット分散液に使用している紫外線硬化樹脂 (屈折率 1.43) である。将来的にはこの媒質層に量子ドットが含まれることを想定している。周期 p に対する細線幅 w の割合を duty 比とする。また、入射光の波長は 450nm、入射角度は設計する構造に対し垂直に入射する角度を 0° とする。

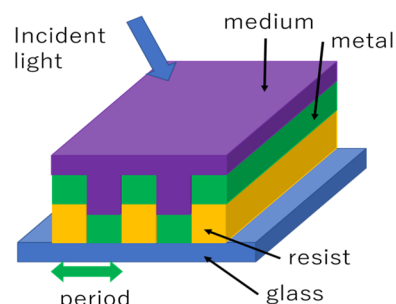


図 1 2 層型ワイヤーグリッド構造の模式図

3. 計算結果と考察

まず初めに非伝搬モードの存在を確認するために、透過率マッピングを求めた。図 2 に透過率のマッピングを横軸が波数、縦軸がエネルギーで表したものである。図中に示す曲線が図 2 に示す 2 層型ワイヤーグリッド構造の表面プラズモンの分散関係を示している。この曲線が縦軸と交差

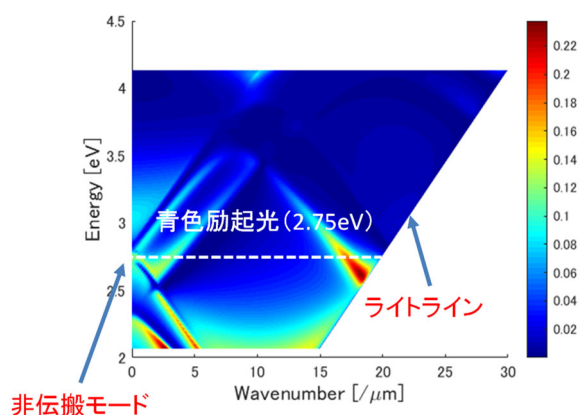


図 2 2 層型ワイヤーグリッド構造の透過率マッピング

する交点でのエネルギーの値が 2.76eV、即ち波長 450nm の青色光であることから、垂直入射時において、非伝搬モードの表面プラズモン共鳴が励起できることが推察される。

次に 2 層型ワイヤーグリッド構造の金属と誘電体界面付近で表面プラズモン共鳴が発生していることを調べるために RCWA 法で磁場分布を調べ、その結果から、紫外線硬化樹脂と金属との境界に沿った方向を x 軸、境界に垂直な方向を z 軸にした時の強度分布についてレジスト膜厚をパラメータにして示している。図得られた磁場分布を図 3 に示す。この構造に光を垂直に入射すると、媒質（紫外線硬化樹脂）と金属薄膜の境界で磁場が集中していることがわかる。これはここで SPP が励起していることを示している。レジストが 120nm の時、磁場の強度が 40 倍以上得られ、入射光の磁場強度に対し、磁場強度が 5 倍以上得られる領域は細線金属薄膜と媒質の境界に沿った方向で 88nm、垂直な方向で 63nm となった。

更に局在した磁場分布が非伝搬モードによるものであることを示すために、FDTD 法により計算したところ、伝搬モードの場合は時間と共に、磁場が局在している場所が隣の金属－媒質界面に移動しているのに対して、非伝搬モードでは時間が変化しても、同じ場所で磁場が局在していることが分かった。これは、金属－媒質界面上で電気双極子振動が局在し、局在型表面プラズモンと同様な局在した電界集中が 2 層型ワイヤーグリッド構造上で発生していることを示唆している。従って、この界面上に量子ドットを集めることができれば、量子ドットから発光した光と非伝搬モードの表面プラズモンが共鳴して発光増強ができるものと考えられる。

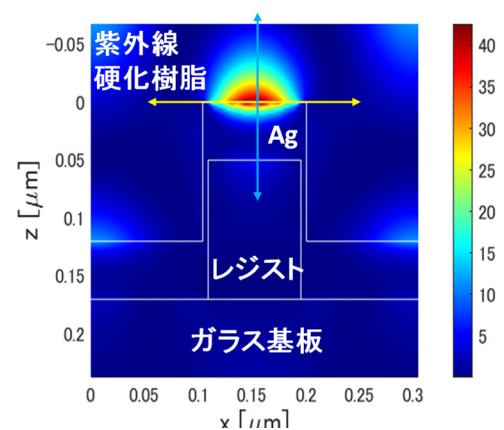


図 3 RCWA 法により計算した磁場分布
周期周期 305nm、Ag 膜厚 50nm、レジスト膜厚 120nm、duty 比 0.3

4. まとめと今後の課題

金属回折格子における非伝搬モードの表面プラズモンと量子ドットから発光した光が共鳴した発光増強を利用したレーザー励起の発光素子の実現を目指すために必要となる金属回折格子構造の検討を行い、2 層型ワイヤーグリッド構造を用いることで非伝搬モードの表面プラズモン共鳴を示唆するデータを得ることができた。

今後の課題として、シミュレーションで得られた非伝搬モードの表面プラズモン共鳴を

実験で明らかにするために、設計した構造を作製し、非伝搬モードの存在を実証することである。現在、電子線描画装置等を使って試料作製等を進めている。更に量子ドットを含んだ紫外線硬化樹脂を塗布して、非伝搬モードの表面プラズモン共鳴を利用した発光増強が実現できることを確かめていく必要がある。蛍光観察でガラス基板上に塗布した量子ドットが青色光の光を吸収して発光することは明らかにしたので、表面プラズモンとの結合する条件等についても調べていく予定である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、シミュレーションや実験でご協力いただいた三重大学大学院工学研究科 平松和政 名誉教授、三重大学大学院工学研究科博士前期課程修了生 伊藤峻汰氏、名古屋大学大学院工学研究科 加藤剛志 教授、大島大輝 助教に感謝いたします。

引用文献

- [1] Katharina Hering, et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390, pp.113-124 (2008).
- [2] Harry A. Atwater, et al., Nature Materials, 9, pp.205-213 (2010).
- [3] 上野貢生他、光学, 38, pp.448-455 (2009).
- [4] Yuichi Ito, et al., Physical Review B, 75, 033309 (2007).
- [5] Koichi Okamoto, et al., Journal of the Optical Society of America B, 23, pp.1674-1678 (2006).
- [6] Atsushi Motogaito, et al., Plasmonics, 10, pp.1657-1662 (2015).
- [7] Atsushi Motogaito, et al., Applied Physics A, 123, 729 (2017).

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

伊藤峻汰, 平松和政, 元垣内敦司 ” 金属回折格子における非伝搬モードの表面プラズモン共鳴と量子ドットの発光 ” 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 11a-Z17-2, 2020

[ポスター発表]

伊藤峻汰, 平松和政, 元垣内敦司 ” 金属回折格子における非伝搬モードの表面プラズモン共鳴 ” 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-PA4-7, 2020