

研究課題別評価書

1. 研究課題名
プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発

2. 氏名
岡本 晃一

3. 研究のねらい

固体発光素子は、低消費電力・小型軽量・長寿命といった点から白熱球や蛍光灯に代わる次世代光源として期待されており、年々飛躍的に発展してきているが、発光効率やコストの面でいまだ多くの問題が残されている。本研究では、発光材料表面にナノメートルサイズの微細加工パターンを持つ金属を作成し、金属界面の特殊な電子振動(表面プラズモン: SP)を利用して、発光材料の高効率化を試みる。これによりすべての蛍光灯・電球を固体素子に置き換える”照明革命”の早期実現を目指す。

4. 研究成果

さきがけ研究を始めた時点で、ナノ構造をもつ金属薄膜を用いて、InGa_N/Ga_N 系量子井戸(QW)の青色発光の著しい高効率化にはすでに成功していた。これをデバイス利用したプラズモニック LED が実現できれば、照明革命の早期実現につながる。そこで本さきがけ研究は、①プラズモニック発光増強の機構解明、②発光増強の制御・最適化、③新たな発光材料の開拓、④デバイス開発の4つの課題によって遂行した。それぞれの課題について、成果を報告する。

①プラズモニック発光増強の機構解明

広い波長域での発光増強効果を見るために、様々な発光波長をもつ InGa_N/Ga_N を有機金属気相成長法によって成長し、試料表面にナノ構造をもつ Ag 薄膜を蒸着した後、半導体レーザー(波長: 406 nm)により試料の裏側から励起し、フォトルミネセンス(PL)スペクトルを検出した。Ag を蒸着する前の PL スペクトルのピーク強度を 1 に規格化することにより、増強された PL スペクトルを Fig. 1 に示した。QW を 3 周期積層した 3QW(実線)と、単層 QW(点線)の PL スペクトルは同様の傾向を示しており、450nm あたりに発光ピークを持つ試料では 20 倍以上の増強が得られたのに対し、発光波長が長波長になり ω_{SP} から遠ざかるに従って増強効果が弱くなるのが観測された。

発光増強の機構としては、InGa_N量子井戸に生成した電子・正孔対(励起子)の近傍に金属界面があり、かつ励起子のエネルギーと金属界面のSPの振動数(ω_{SP})が近ければ、励起子とSPのエネルギーが結合し、励起子が再結合した際に光子やフォノンが生じる代わりにSPポラリトン(SPP)が生じる。このとき、界面にナノ構造があればSP-光子結合が起こり、SPP

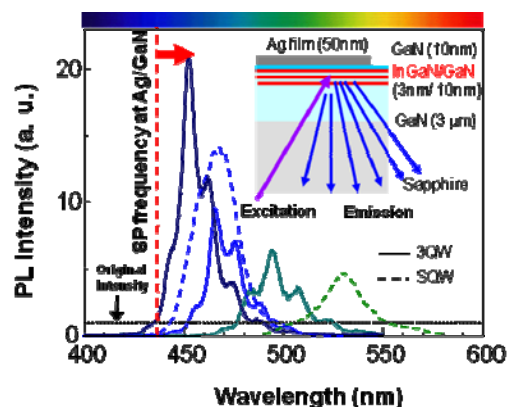


Fig. 1 増強されたInGa_N/Ga_NのPLスペクトル.

のエネルギーは光として界面から放出される。このSPを介した新たな発光経路が加わることで、発光速度が著しく速くなり、励起子の非輻射再結合を抑え、発光の内部量子効率が向上すると考えている。このようなプラズモン発光増強機構について、検証を行った。

まず、励起子-SP結合により、励起子→SPP→光子を経路する発光過程が存在していることは、3次元時間領域差分(3D-FDTD)法によるシミュレーションで再現できた。Fig. 2

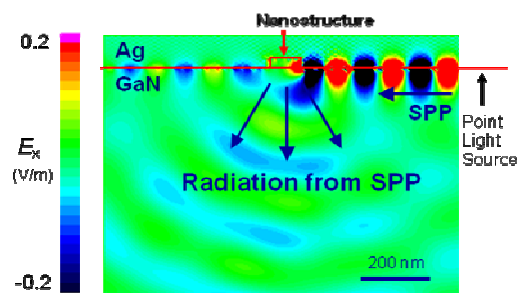


Fig. 2 SPP 発生・光放出の 3D-FDTD 計算。

は Ag/GaN 界面付近に励起子を想定した点光源(波長: 525 nm、励振強度: 1 V/m)を置いた場合の電場分布であり、SPP が発生して面内横方向に伝搬するのが再現できた。これは、同じ振動数の伝搬光と SPP では波長が異なるため通常は結合できないが、双極振動子が界面近傍にあれば、近接場相互作用によって伝搬光になる前に SPP と結合できることを示している。さらに、Ag/GaN 界面に SPP の波長程度のナノ構造をおくことによって、面内を伝搬してきた SPP の波数に変調され、光放出されるのが再現できた。このことから、周期構造を作らなくても、単独のナノ構造でも十分 SPP から光放出させられることがわかる。

励起子-SP結合過程を定量的に理解するために、フェムト秒パルスレーザーストリークカメラを用いた時間分解PL測定を行った。Fig. 3(a)のインセットは得られた発光のタイムプロファイルであり、Agによって発光速度が著しく早くなることが観測できた。輻射再結合速度の増強ファクターを波長に対してプロットしたのがFig. 3(a)である。曲線は、Ag/GaN界面におけるSPPの分散曲線の傾き($dk/d\omega$)であり、増強ファクターと非常に近い値を示している。このことから、励起子-SP結合速度は、フェルミの黄金律が導くように、SPPの状態密度に大きく支配されていることが分かった。従って、SPPのモードを制御することにより、励起子-SP結合の制御・最適化が可能であると考えられる。実験結果から見積もった、励起子-SP結合、SP-光子結合の効率と、最終的に得られる内部量子効率の波長依存性をFig. 3(b)に示した。重要なことは、すべての効率が ω_{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。

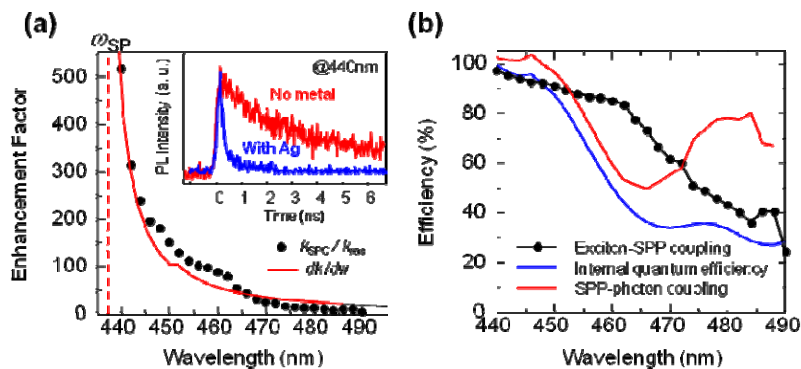


Fig. 3 (a) 発光速度増強ファクターの波長依存性。(b)各量子効率の波長依存性。

②ナノ構造による発光増強の制御・最適化

金属の種類やナノ構造、合金等を用いて SP の振動数、SPP の分散を制御できれば、あらゆる波長において著しい発光増強が得られ、最適条件下においては 100%近い発光効率が達成できると考えられる。それにより低損失のフルカラー発光素子・ディスプレイや、蛍光体フリーの高効率白色光源への応用が期待できる。そこで、金属のナノグレーティング構造、共蒸着、多層膜構造、金属微粒子等を用いて、発光増強効果の制御・最適化を計算と実験の両面から進め、ある程度低損失での SP 振動数の変調に成功した。

例えば Fig. 4 は、Ag 薄膜を蒸着後、窒素雰囲気下で熱処理を行うことにより作成した Ag ナ

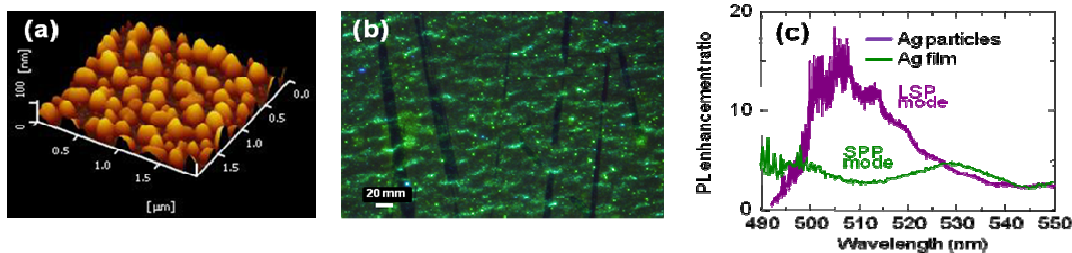


Fig. 4 InGaN/GaN上のAgナノ微粒子アレイの(a)SPM像、(b)顕微PL像、および(c)PLスペクトルノ微粒子である。Fig. 4 (a)の SPM 像には、数十ナノメートル程度の微粒子構造がみられる。このような金属微粒子を用いた場合、微粒子表面の閉じた空間に局在した非伝搬モードである局在表面プラズモン(LSP)が発生する。LSP の共鳴条件は、微粒子のサイズ・形・間隔に強く依存することが知られており、膜厚・熱処理温度・熱処理時間によって微粒子のサイズ・形・間隔を調整することにより、SP の共鳴条件をある程度制御することに成功した。Fig. 4 (b)は Ag ナノ微粒子によって増強された InGaN/GaN の緑色発光の顕微 PL 像である。発光像は非常に不均一になり、部分的に 20 倍以上も明るくなっている領域がみられた。Fig. 4 (c)は増強された PL スペクトルを元のスペクトルで割った増強比の波長依存性である。Fig. 1 でもみられたように、Ag 薄膜を用いた場合は、緑色発光領域においては一様に 5 倍程度の増強しかないので、Ag ナノ微粒子を用いた場合は、特に 500nm-520nm の波長域において、著しい発光増強が観測された。これは LSP と励起子が共鳴して発光したためであると考えられる。

LED にはこれまでグリーンギャップと呼ばれる効率の谷間があり、高効率な緑色発光 LED を作成することは非常に困難であったが、今回得られた結果は、プラズモニック発光増強によって解決可能であることを示唆している。励起子-SP 結合の条件を自由に制御できれば、任意の波長域において 100%近い発光効率が可能になり、光シンセサイジング、自然色に近いフルカラーデバイス、高効率ディスプレイや、エネルギー損失が少ない蛍光体フリーの白色光源等のデバイス応用が期待できる。

③ナノ構造による発光増強の制御・最適化

プラズモニック発光増強の最も重要な利点は、あらゆる発光材料に応用可能なことであり、有機色素分子、有機EL材料、CdSe系半導体微粒子においてすでに同様の発光増強・発光速度増加を確認している。また他のグループからも、様々な発光材料への応

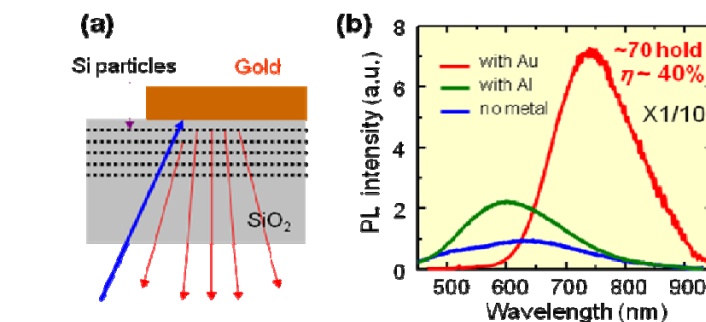
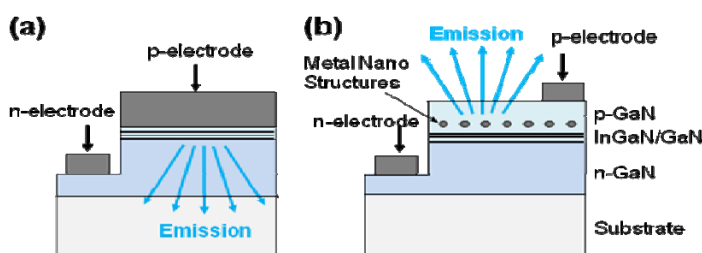


Fig. 5 (a)SiO₂中のSiナノ微粒子試料構造と(b)増強されたPLスペクトル
用例が報告されている。さらに本研究では、間接遷移であるためにこれまで発光材料に適さなかったシリコン系材料に応用することに成功した。Fig. 5(a)はSiO₂中に分散させた赤色発光を持つシリコンナノ微粒子の試料にAuを蒸着したもので、Fig. 5(b)に示したように、70 倍もの発光増強が得られた。発光の内部量子効率を見積ると、直接遷移半導体並みの約 40%もの内部量子効率が達成できていることがわかった。これを高効率シリコンLEDに実用できれば、材料費低減・製造工程の簡略化による大幅なコストダウンが期待できる。

またプラズモニック発光増強は、可視光領域のみにとどまらず、紫外から赤外まで、幅広い波長域に応用できる。例えば深紫外領域において、これまでの効率の低いランプから、AlGaN 等を用いた深紫外 LED への期待が集まっているが、現状では満足な効率には達していない。そこで、アルミニウムをベースにしたプラズモニック増強により、深紫外発光の著しい

増強にも成功した。例えば 250nm 付近に PL スペクトルのピークをもつ高 Al 組成の AlGaIn/AIn 量子井戸構造において、4 倍程度の内部量子効率の増加が確認できた。



④電流注入によるデバイス開発

Fig. 6 プラズモニック LED の考えるデバイス構造. (a)超薄膜スペーサー層. (b)金属微粒子埋め込み型

本研究によって明らかにしたプラズモニック発光増強は、発光効率を改善できるという点で、これまで知られている電場増強効果によるラマンや蛍光の増強と異なり、高効率 LED の開発につながるものである。そこで試作中のプラズモニック LED の構造を、Fig. 6 に示した。(a)では p-電極がプラズモン発生の役割も兼ねており、効果的な励起子-SP 結合のためには p-GaN 層を 10~20 nm の超薄膜にする必要がある。このため、-p、-n ドーピングや良好なコンタクトを得るのが困難である。そこで金属ナノ構造を InGaIn 発光層の近傍に埋め込んだ (b) の構造も検討している。しかし、GaN の結晶成長温度は金や銀の融点よりも高いため、金属ナノ構造の上から GaN を再成長させることは困難で、また外部から InGaIn 発光層のすぐ近傍を狙って金属微粒子を埋め込むこともまた困難であり、今のところまだ電流注入による著しい発光増強を確認するにはいたっていない。ごく最近いくつかの他のグループからも、同様の構造に基づくプラズモニック LED が報告されたが、実用に耐えうるほどの高効率化はまだ達成されておらず、一刻も早い素子開発が望まれる。

5. 自己評価

本研究は、プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発という最終目標に向けて、①プラズモニック発光増強の機構解明、②発光増強の制御・最適化、③新たな発光材料の開拓、④デバイス開発という4つの課題に取り組んだ。この課題設定と方向性は、妥当であったと考えている。①についてはほぼ完全に達成することができた。②については、完全にとまでは言い難いが、金属ナノ構造を調整することにより、ある程度制御できるようになったので、達成のめどはついた。③については、シリコン微粒子を用いて直接半導体並みの高効率化が達成できた。また AlGaIn 系の深紫外発光の高効率化にも成功した。これらをデバイス化するにはまだいくつかの解決すべき課題が残されているが、発光材料の開拓という点では達成できたと考えている。最終目標である、④の電流注入によるデバイスの開発までは、残念ながら現時点ではまだ達成できていない。しかし、本研究によってプラズモニック発光増強の詳細な機構と、その制御・最適化の方法を示すことができたので、これに基づいて近い将来にデバイス開発が達成できると確信している。

6. 研究総括の見解

岡本研究者はさきがけ研究の提案時点において、ナノ構造を持つ金属薄膜を用いることで、プラズモニック発光増強により青色 LED の著しい高効率化に既に成功していて、プラズモニック発光増強の機構を解明し、発光増強を制御・最適化し高性能発光デバイスの実現に結びつけることをさきがけ研究の目標に掲げた。InGaIn/GaN 上に Ag 薄膜を形成した試料についてフォトルミネッセンススペクトル及び時間分解発光測定と 3 次元時間領域差分法を用いたシミュレーションを組み合わせることにより、プラズモニック発光増強の機構を説明し、その知見によりナノ構造の導入による発光増強の制御・最適化に成功して、シリコン微粒子を用いた発光素子や深紫外発光の高効率化に結びつけた。

電流注入によるデバイスの開発に結びつく実験検証にまでは至っていないものの、実用的な意味において重要な LED の高効率化の指針を提示できたことは大きな成果である。プラズモンを用いた発光過程の増強の概念は、逆の光過程である受光過程においても利用でき

るので、今後のプラズモニック太陽電池応用についての研究展開にも大いに期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. K. Okamoto, and Y. Kawakami

“High-efficiency InGaN/GaN light emitters based on nanophotonics and plasmonics”

IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 15, No. 2, pp. 1190–1209 (2009)

2. K. Okamoto, A. Scherer, and Y. Kawakami

“Surface plasmon enhanced light emission from semiconductor materials”

Physica Status Solidi (c), Vol. 5, No. 9, pp. 2822–2824 (2008)

3. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, G. Maltezos, Y. Narukawa, T. Mukai, Y. Kawakami, A. Scherer

“Surface plasmon enhanced bright light emission from InGaN/GaN”

Physica Status Solidi (a), Vol. 204, No. 6, pp. 2103–2107 (2007)

②受賞

1. 岡本 晃一, “プラズモニクスの高輝度発光素子への応用”, 日本光学会ナノオプティクス研究グループ・ナノオプティクス賞受賞, 2008年6月27日.

2. 岡本 晃一, “近接場光学顕微鏡を用いた 表面プラズモンによる発光増強の評価”, 京都大学VBL若手研究助成優秀賞受賞, 2008年7月1日.

③著書

1. 岡本 晃一, Axel Scherer, 川上養一, “表面プラズモンを用いた高輝度発光素子” 表面科学, 第29巻, 第6号, pp. 343–349, 2008年6月(プラズモニクス/バイオMEMS 特集号)

2. 岡本 晃一, “プラズモニクスに基づく高輝度発光素子”

電子情報通信学会誌, 第91巻, 第11号, pp. 979–986, 2008年11月(進化する先端フォトニックデバイス特集号).

3. 岡本 晃一, 川上養一, “表面プラズモンを用いた高輝度LED”

月刊ディスプレイ, 第15巻, 第2号, pp. 10–16, 2009年2月(LEDとデバイス技術特集号)

4. 岡本 晃一, “プラズモニクスが拓く新規光デバイス(仮題)”

O plus E, Vol. 32, No. 2, pp.169–174, 2010年2月(ナノフォトニクス特集号)

5. 岡本 晃一, “プラズモニクスの光デバイス応用”,

「フォトニックナノ構造の最近の進展」(シーエムシー出版, 近日出版予定)(分担執筆)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Y. Kawakami, A. Kaneta, L. Su, Y. Zhu, K. Okamoto, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino

“Radiative and nonradiative recombination processes in InGaN/GaN nano-pillars fabricated by post-growth chemically assisted ion beam etching”

Journal of Applied Physics, Vol. 107, No. 4, Art. No. 023522 (2010)

2. M. Harada, K. Okamoto, and M. Terazima

“Diffusion of gold ions and gold particles during photoreduction processes probed by the transient grating method”

The Journal of Colloid & Interface Science, Vol 332, No. 2, pp. 373–381 (2009)

②特許

研究期間累積件数: 1 件 (未公開)