

窒化物プラズモニックナノ粒子アレイの光学特性と可視発光増強 Optical Properties of Plasmonic Array Composed of Conductive Nitride Nanoparticle and Photoluminescence Enhancement in the Visible

京大院工¹, JST さきがけ² ○村井 俊介^{1,2}, 鎌倉 涼介¹, 藤田 晃司¹, 田中 勝久¹

Kyoto Univ.¹, JST-PRESTO², °Shunsuke Murai^{1,2}, Ryosuke Kamakura², Koji Fujita², Katsuhisa Tanaka²

E-mail: murai@dipole7.kuic.kyoto-u.ac.jp

表面プラズモンポラリトン(SPP)の科学であるプラズモニクスはナノテクノロジーにおける光制御の基礎技術として重要である。金属の SPP 特性を決めるのはキャリア密度と移動度である。キャリア密度が高ければより高い共鳴周波数を持ち、移動度が高ければより小さな損失で強く光と共鳴する。現在、可視領域で働くプラズモニクス材料としては金および銀がほとんど独占的に使われている。しかしこれら貴金属はその希少性ゆえに高価であり、耐熱性が低く、(銀は)化学安定性が低い。これらの材料を補完するプラズモニクス材料として注目されているのが導電性窒化物である。特に窒化チタン(TiN)および窒化ジルコニウム(ZrN)は非常に大きなキャリア密度を反映して、プラズマ周波数が高く、可視領域で SPP 応答を示す。遷移元素と窒素の強い共有結合により高靱性・高耐熱性・高耐熱性を有する。また半導体加工技術と相性がよく、反応性イオンエッチングプロセスが利用できることも、応用を考えた際の利点である。これら窒化物は移動度が金に比べて低いために SPP 励起に伴う損失が大きく、それがプラズモニクス材料としての欠点である。

本研究は、導電性窒化物の高い機械的特性を活かし、損失による不利益を最小限にする方策として、ナノ加工によりナノ粒子アレイの作製を行った。金属ナノ粒子を光の波長間隔で周期配列すると、アレイ面内への光回折により隣接する粒子の SPP 同士が共鳴振動する現象が起こる。これを協同プラズモニックモードと呼び、個々の SPP の足し合わせよりも大きな光学応答が生まれる。個々の SPP が粒子に局在するのに対し、協同モードは SPP 同士の強い放射結合に起因して面内に広がった光エネルギー分布を有する。光エネルギーが粒子に局在しないため、損失による悪影響を最小限に抑えられる可能性があるとの着想に基づき、TiN [1]および ZrN のプラズモニックナノ粒子アレイの光学特性を評価するとともに、可視光制御のデモンストレーションとして粒子アレイ上に色素を含有する発光層を堆積させ、その可視発光の増強効果を評価した。

ナノインプリントおよび反応性イオンエッチングを施すことで、周期が 350 nm と 400 nm の TiN および ZrN ナノ粒子アレイを作製し、可視領域での協同プラズモニックモードの励起を観察した。またナノ粒子アレイ上に発光色素(ローダミン 6G)を含有する発光層を作製し、波長 473nm のレーザー励起により発光スペクトルを測定したところ、ナノ粒子アレイのない場合に比べて、TiN では3倍、ZrN では9.7倍の発光強度の増強が見られた。

【謝辞】本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(京都大学および NIMS 微細加工プラットフォーム)の支援を受けて実施されました。

[1] R. Kamakura, et al., *ACS Photonics* **4**, (2017) 815-822

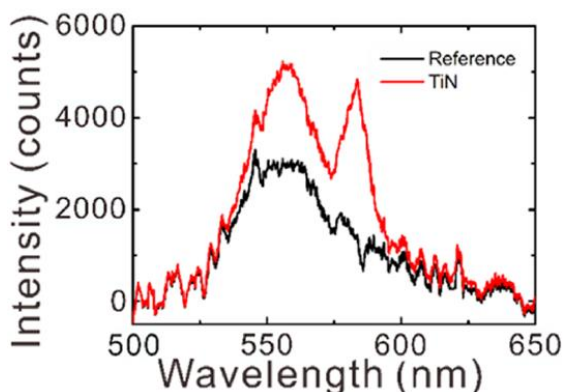


Fig. 1. Photoluminescence spectra from a light emitting layer deposited on a sapphire substrate (reference) and a TiN nanoparticle array with a pitch of 400 nm.

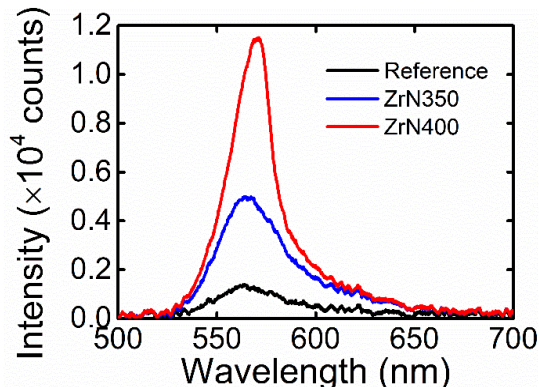


Fig. 2. Photoluminescence spectra from a light emitting layer deposited on a silica glass substrate (reference) and ZrN nanoparticle arrays with a pitch of 350 nm (ZrN350), and 400 nm (ZrN400).