九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Studies on Enhancement Mechanisms in Light Emission from Metal Coated InGaN/GaN Quantum Wells

立石, 和隆

https://doi.org/10.15017/1931696

出版情報：九州大学, 2017, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

Studies on Enhancement Mechanisms in Light Emission from Metal Coated InGaN/GaN Quantum Wells

金属被覆 InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強機構に関する研究

立石 和隆

2018 年

目次

第 1 章 序論.....1

1.1 はじめに 1

1.2 表面プラズモン..... 3

1.2.1 表面プラズモンの描像.....3

1.2.2 伝搬型表面プラズモン.....5

1.2.3 局在型表面プラズモン.....5

1.2.4 プラズモン材料としての銀及びアルミニウム 7

1.3 InGaN/GaN 系量子井戸 9

1.4 表面プラズモンの影響による発光増強 11

1.4.1 表面プラズモンによる発光増強機構.....11

1.4.2 金属薄膜存在下における発光の内部量子効率上昇 13

1.5 本研究の目的と構成..... 17

第 2 章 銀薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強に対する空間分解評価..... 23

2.1 はじめに 23

2.2 背景..... 24

2.2.1 励起子局在効果と量子閉じ込めシュタルク効果が励起子のエネルギー準位へ及ぼす影響.....24

2.3　銀被覆 InGaN/GaN QWs の顕微 PL マッピングの結果についての考察と発光増強機構との関わり 27
2.3.1　サンプルの作成.....27
2.3.2　顕微 PL マッピング測定.....29
2.3.3　銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング....31
2.3.4　銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング....37
2.4　まとめ..... 45

第 3 章　アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による緑色発光 InGaN-GaN 系量子井戸の発光増強の観測と評価 49

3.1　はじめに 49
3.2　背景..... 49
3.2.1　アルミニウムを用いたプラズモン構造に関する報告例.....49
3.2.2　アルミニウムを可視光発光の InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強に用いる意義 50
3.3　アルミニウム薄膜による InGaN/GaN QWs の特異な発光増強の観測とその機構に関する考察..... 52
3.3.1　サンプルの作成.....52
3.3.2　顕微鏡下におけるアルミニウムによる発光増強の観測.....54
3.3.3　発光増強前後における励起スペクトルプロファイルの比較.....56
3.3.4　外部量子効率における内部量子効率と光取り出し効率の寄与 60
3.4　まとめ..... 64

第 4 章　アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の蛍光増強に対する空間分解評価 .68

4.1　はじめに 68

4.2　アルミニウム被覆 InGaN/GaN QWs に対する顕微 PL マッピング 69

4.2.1　アルミニウム被覆緑色蛍光 InGaN/GaN QWs に対する顕微 PL マッピング 69

4.3 まとめ..... 78

第 5 章 結論.....82

付録 A.....86

謝辞.....95

業績一覧.....98

第 1 章

序論

1.1　はじめに

表面プラズモン(Surface Plasmons: SP)とは金属/誘電体界面において誘起される自由電子のプラズマ振動である。1957 年、Ritcie により初めてその概念が提唱され[1]、1959 年には Powell と Swan によるアルミニウム薄膜を通過した電子のエネルギー損失の観測を通して、初めて実験的に現象が確認された[2]。

表面プラズモンの振動に伴う電荷の揺らぎは、同時に表面プラズモンポラリトン（Surface Plasmon Polariton: SPP）と呼ばれる電磁場の揺らぎを伴う。1968 年、Otto ら[3]と Kretschmann[4]らがそれぞれにプリズムを用いた全反射減衰(Attenuated Total Reflection: ATR) 法による SPP の光励起が可能であることを報告した。これにより、金属表面近傍においては稀有な光学的現象が観測されることが知れ渡った[5]。特に Kretschmann が提案した ATR 配置において励起された伝搬型の SPP は、化学・生物学の分野において非常に敏感な応答を見せる SPR センサーとしての応用がなされてきた[6]。

1974 年には Fleishmann により表面増強ラマン散乱（Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS）が提唱され、これまでに金属微粒子に関連して広い応用が展開された[7]。このように SPR センサー及び SERS の発展は感度の高い測定、そして SPP の光励起そのものを容易なものとした。1990 年代までに SP 関連の報告は爆発的に増加し、その中にはプラズモニックバンドギャップ[8]、SP 導波路[9]、異常透過[10]など、非常に画期的な報告がいくつかあった。これらの報告について、Barnes、Dereux、そして Ebessen が共同でこれらの現象についての包括的なレビューを行った[11]。

2001 年、Atwater らは非常に緻密に配置された金属微粒子アレイにより、回折限界以小の領域での SP 導波路を実現した[12]。同グループは、同様の原理で動

作する導波構造について“Plasmonic Waveguide”、さらに化学の分野でも用いられる Kretschmann 配置による ATR 法など、SP を介したエネルギー輸送機構を扱う周辺分野を指して“Plasmonics”と命名することを提案した。これが公に“Plasmonics”という単語が使われた初の例である。さらに 2007 年、Atwater は将来における Plasmonics の有効な応用法について議論、及び提案をしたレビュー記事も出版している[13]。同氏はこの中でサブミクロンオーダーの SP 論理回路、癌治療法、そして負の屈折率をもたらす光クローキング技術(いわばプラズモニックメタマテリアル)について触れている。

これらに加え、Plasmonics の将来的な応用先として発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED) の高効率化が挙げられる。SP による発光効率上昇の理論的背景は、フォトニック結晶の提唱者である Yablonovitch の研究グループにより提唱されたものである[14, 15]。2004 年、Yablonovitch の提唱した理論に基づいた発光増強の実験的な確認を行った初の報告を筆者所属の研究グループが行った[16]。ここで用いられたのが銀薄膜を被覆した典型的な InGaN/GaN 系量子井戸(Quantum Well: QW)である。この系においては銀薄膜の存在下において発光効率そのものが上昇しており、銀薄膜はそのまま電極としても作用できるため LED の高効率化にそのまま転用し得る点で非常に有用である。エネルギー問題が身近なものとして浸透してきた昨今、SP による LED の高効率化は Plasmonics の中でも最も有望な応用先の一つと言える。

本論文は先述した銀上の SP による発光効率の上昇に加え、最近新たに見出されたアルミニウムによる光吸収効率の上昇に起因する発光増強に関する原理的な理解を通し、LED への応用のみに留まらない広範なプラズモニクスの将来の発展へ寄与することを目的とするものである。

1.2　表面プラズモン

1.2.1 表面プラズモンの描像

バルク金属中のプラズモン（バルクプラズモン）の概念図を Figure 1-1 (a)に示した。プラズモンは自由電子の疎密波であるため、伝搬方向に対して電場の向きが平行な縦波である。従って進行方向と電場の振動方向が直交する横波である電磁波（光）とは、電場の方向が異なるため共鳴を起こさず、両者の間でエネルギーの授受が行われることは基本的にない。しかしながら Figure 1-1 (b)に示すように、プラズモンによる電荷の偏りによって起こる電場は金属表面近傍においては誘電体側へ染み出し、かつ横波の成分を持つためプラズモンの伝搬には金属表面に沿った電磁波（表面電磁波）が付随する[17]。このように金属表面においてプラズモンが表面電磁波を伴った状態が先述した SPP である。ただし、ポラリトンという言葉はしばしば省かれるため、本研究では上記概念も統一して SP と記述する。

SP の表面電磁波は横波の成分を持つため、一定条件下において横波である電磁波との間でエネルギーの授受（光-SP 間の共鳴）が起こる。また近年では後述する伝搬型、局在型に加え、金属微粒子を厚さ 10^1 nm の程度の誘電体スペーサーを介して金属ミラー上に配置した Nano-Particle-on-Mirror 構造[18]が回折限界よりも微小な領域で高い Quality Factor を達成できるナノキャビティとして注目を集めている。

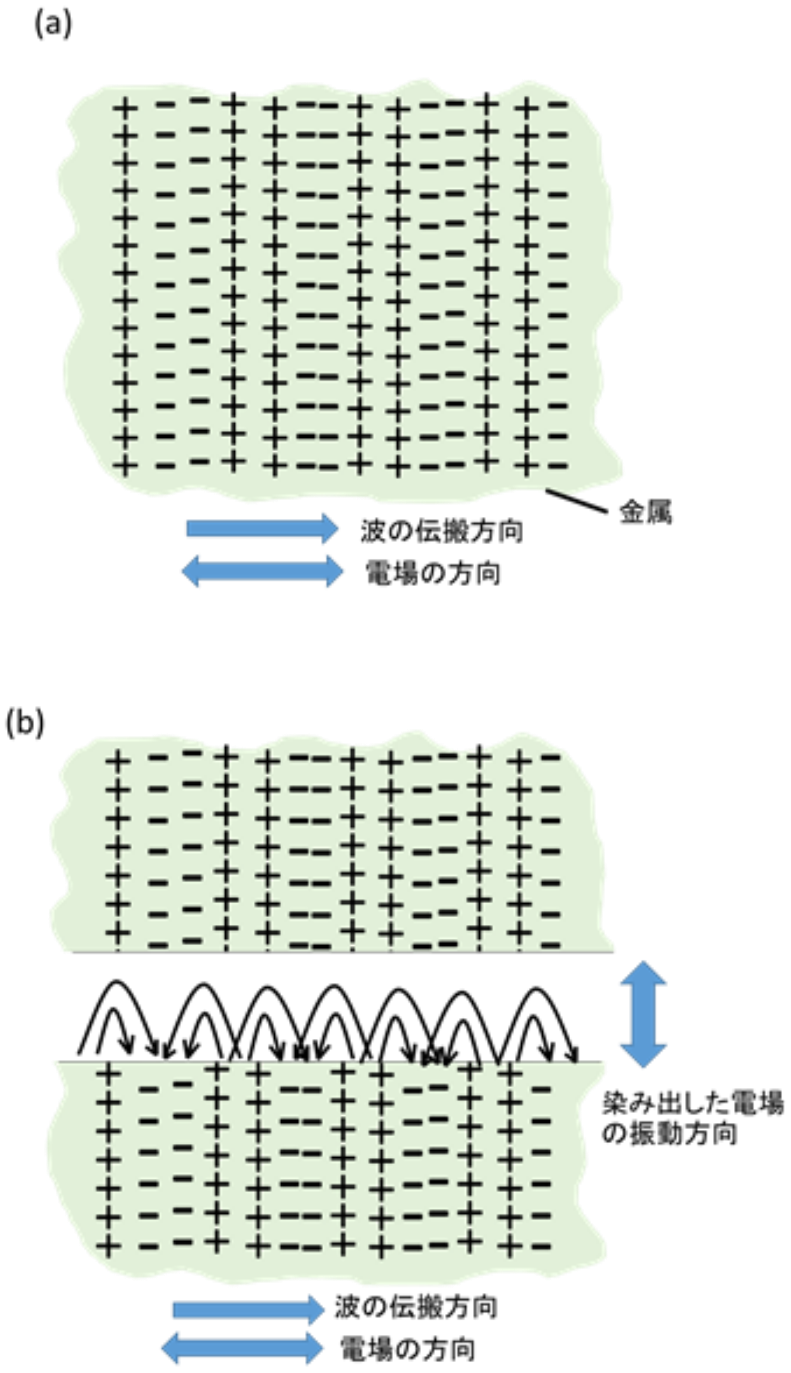


Figure 1-1 (a) バルクプラズモン伝搬方向と電場の振動方向. (b) 金属表面における表面プラズモンの電場の染み出し.

1.2.2 伝搬型表面プラズモン

1.1 節で『伝搬』という言葉を用いた。バルクにおけるプラズモンは単純な縦波であり、従って一定の伝搬方向が存在する。表面近傍においてはこの伝搬方向と染み出した電場が直交し、横波の性質も持つために同様に横波である光と SP の共鳴が可能となる。

この共鳴が起きるに当たっては、一定の共鳴条件が満たされる必要がある。その共鳴条件とは、『光の波数の界面と平行な成分と SP の波数が一致すること』である。上記共鳴条件を満たすための構造としては、1.1 節でも触れた光の全反射によって生じるエバネッセント場を利用した Otto 配置[3]や Kretschmann 配置[4, 19]、及び界面に付与された回折格子構造による回折光を利用するものがあげられる[17, 20]。また、これらの構造は屈折率変化に対し非常に敏感な応答を見せる、SPR センサーとしての応用もなされている[21, 22]。本研究においてはこれらの構造による光-SP 間の共鳴条件が重要な要素となるため、その詳細について付録 A に示した。

1.2.3　局在型表面プラズモン

1.2.2 項で伝搬型の SP に触れたが、伝搬しない SP、すなわち局在型表面プラズモン（Localized surface plasmon：LSP）も存在する。直径 100 nm 以下の金属微小球に光が入射すると、光の電場によって金属微小球は分極を起こし、光の電場に対して反電場を生じる（Figure 1-2 (a)）[23]。この分極の振動が、同じ振動数の金属表面の電子振動と共鳴したのが局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）である。LSPR では伝搬型の SP における入射角のような特別な共鳴条件はなく、どのような入射角の光とも共鳴できる。共鳴振動数は伝搬型のものと同様に、金属とその周囲の媒質の誘電関数および微粒子のサイズによって決まる（Figure 1-2 (b)）[23]。LSPR によって光のエネルギーが金属微粒子近傍に局在することになり、この周囲には非常に強い増強電場が生じる（Figure 1-2 (b inset)）。特に複数の金属微粒子が数 nm 程度の間隙を隔てて存在する場合、微粒子間に形成されたナノギャップ領域において電場増強効果は著しく強くなる。この現象の応用例

としては表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering: SERS）が挙げられる。

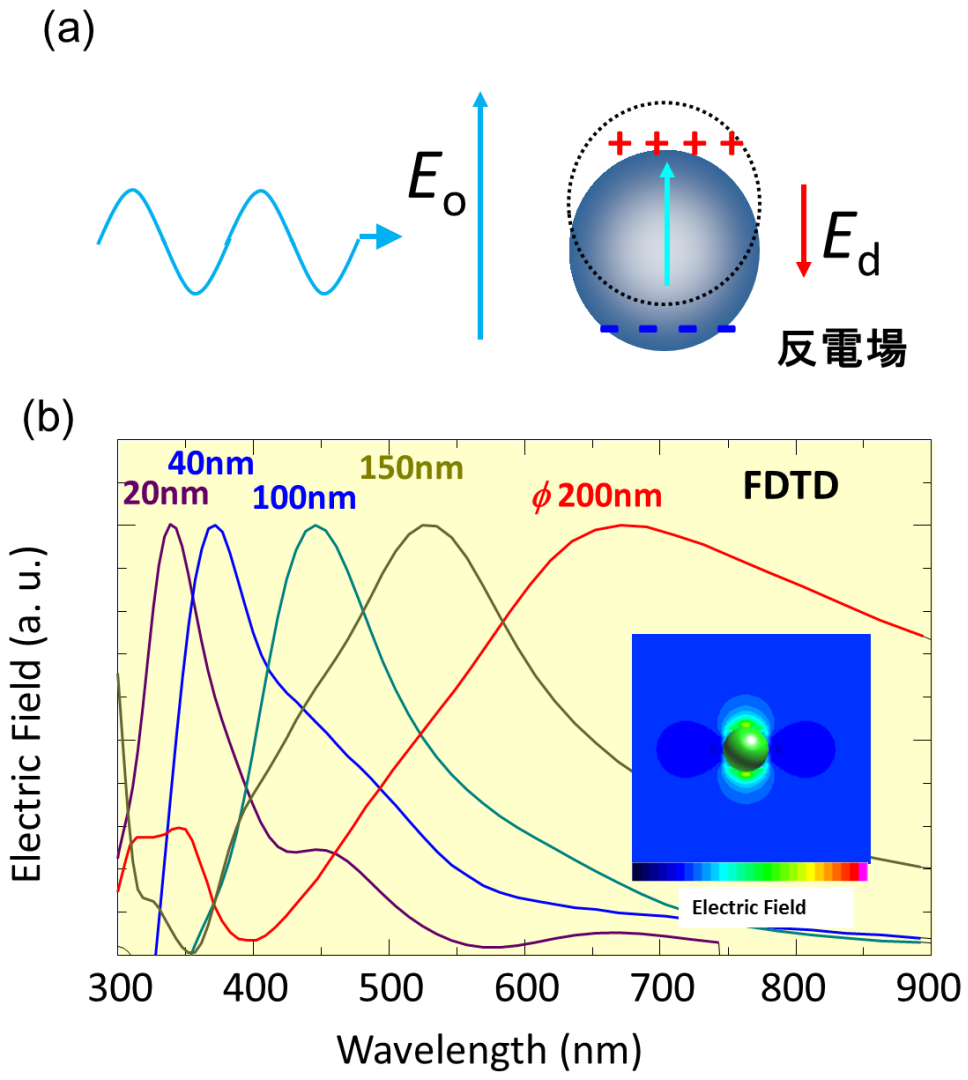


Figure 1-2 局在型表面プラズモンによる(a)微粒子内の電子の偏りを表した模式図 (b)真空中に置かれた半径 20 ~200 nm の銀微粒子による吸収スペクトル.インセットは銀微粒子の LSPR による増強電場を示した FDTD シミュレーション結果.

1.2.4　プラズモン材料としての銀及びアルミニウム

伝搬型、局在型を問わずプラズモン材料として一般に広く使われてきたのは銀や金といった貴金属である。これらの金属は可視光域に SP の共鳴波長をもつため、早くからプラズモン材料として注目されて来た。本研究では、貴金属に当たる銀に限定せず、いわゆる卑金属に分類されるアルミニウムのプラズモン特性についても議論した。

誘電率 ε_d の誘電体中を進む伝搬光、及びこの誘電体と誘電率 ε_m の金属との界面に存在する SP の分散関係を以下の式（1)、(2）に示した。

$$k_d = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_d} \qquad (1)$$

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \qquad (2)$$

式（2）から導かれる、銀/GaN 界面及びアルミニウム/GaN 界面に生じる伝搬型 SP の分散関係を示した。作図に当たって使用した複素誘電率は文献[24, 25]から引用したものである。また、同時に示したプロットは、同様の計算を有限差分時間領域報（Finite-difference time-domain: FDTD）法によるシミュレーションの結果を示したものである。金属の誘電関数の実数部は可視光域において負の値を持つため、ある振動数において $\varepsilon_d+\varepsilon_m=0$ となり波数が発散する。しかしながら実際には ε_m は複素数であるため、k_{SP} は発散せずに有限の値を持つ。この SP の振動数が極大値を持つ際の振動数を指して共鳴振動数という。Figure 1-3 を見ると、銀/GaN 界面の場合は青色に相当する 2.9 eV（430 nm）付近に、アルミニウム/GaN 界面では深紫外域の 5.7eV (220 nm) 付近に共鳴振動数が位置している。分散関係の傾き（dk/$d\omega$）は SP の状態密度（単位エネルギーあたりの状態数）を表し、この共鳴振動数付近かつ低エネルギー側で最大となる。このように SP の

状態密度が大きな波長域において電場増強などの SP の特徴が顕著に表れることが知られる。従って銀の場合は青色の付近の可視光域において、アルミニウムの場合は深紫外域において光-SP 間共鳴が期待される。

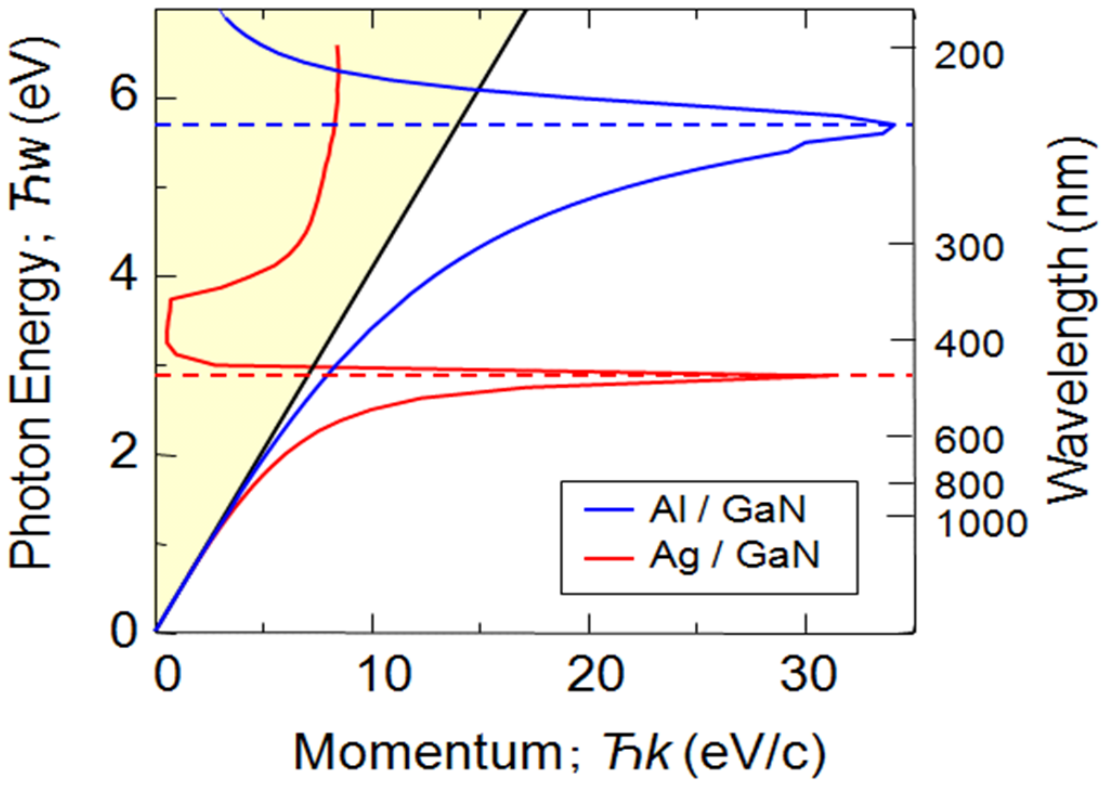


Figure 1-3 アルミニウム及び銀の GaN との界面における表面プラズモン特性

1.3　InGaN/GaN 系量子井戸

InGaN/GaN 系量子井戸（Quantum well : QW）は青色発光ダイオード（light emitting diodes: LED）の基本構造として広く用いられる。GaN はIII-V族に属する半導体材料であり、InGaN は同じIII-V族である InN との三元混晶である。GaN のバンドギャップは 3.2 eV（365 nm）[26]、InN のバンドギャップは 0.7 eV（1771 nm）[27]であり、InGaN のバンドギャップは Ga と In の組成によりこの間で変化する。GaN と InGaN をエピタキシャル成長させて InGaN を GaN で挟み込んだ構造をとることで、Figure1-4 (a)に示した井戸型ポテンシャルを形成することができる。このような構造が QW と呼ばれ（Figure1-4 (b)）、LED の基本構造として広く利用されている[28]。QW を用いた LED においては井戸層でキャリア（励起子）がポテンシャル障壁に閉じ込められるため、p 型、n 型の半導体の組み合わせによる単純なヘテロジャンクション型のものよりも高い発光効率を示す。

LED では、電流注入によって生じたキャリアの電気的なポテンシャルエネルギーが発光層で光に変換（輻射失活）されることにより光を放出する。また、QW の内に生じた励起子のエネルギーは輻射失活以外にも一定の割合で熱として失われる（非輻射失活）。この両過程の割合から速度論的に決定されるのが、内部量子効率（Internal Quantum Efficiency: IQE）である。IQE に対し、デバイスの光学特性による光取り出し効率（Light Extraction Efficiency: LEE）まで加味した発光効率は外部量子効率（External Quantum Efficiency: EQE） と呼ばれる。

InGaN/GaN QW を用いた青色発光の LED の外部量子効率 EQE は最も高いもので 75.5% という値が報告されているが、In 組成が増加するにつれて効率が下がり，緑色領域では 28.6% とその半分以下の効率しか得られていない[29]。また、赤色領域では AlGaInP 材料で 55%の EQE が達成されているが、波長が短くなるにつれ緑色領域の内部量子効率はそれらに比べて低くなる[30]。このような緑色領域における量子効率の低下傾向はグリーンギャップ（Figure 1-5）と呼ばれる。このように、緑色発光 LED の高効率化および発光増強は今なお望まれている。これら各発光波長における発光の高効率化が達成されれば、現在一般に用いられている青色 LED と黄色発光色素を組み合わせた疑似白色 LED の現状

の効率である 100 lm/W（理論的な最大効率は 260～300 lm/W）を超える、高効率白色 LED の実現も期待できる。

その高効率化のための一つの手段として、本研究グループでは SP を用いる方法について提案してきた。次節後半にその概要を示す。

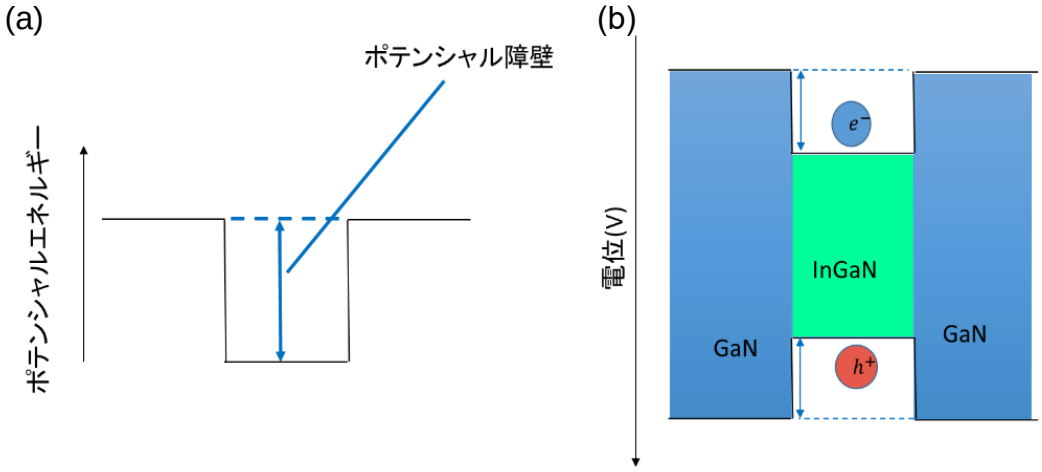


Figure 1-4　(a) 井戸型ポテンシャル及び(b) GaN と InGaN のバンドギャップで構成される量子井戸の模式図.電位差で形成されたポテンシャル障壁による電子-正孔対（キャリアまたは励起子）の閉じ込めを示した模式図

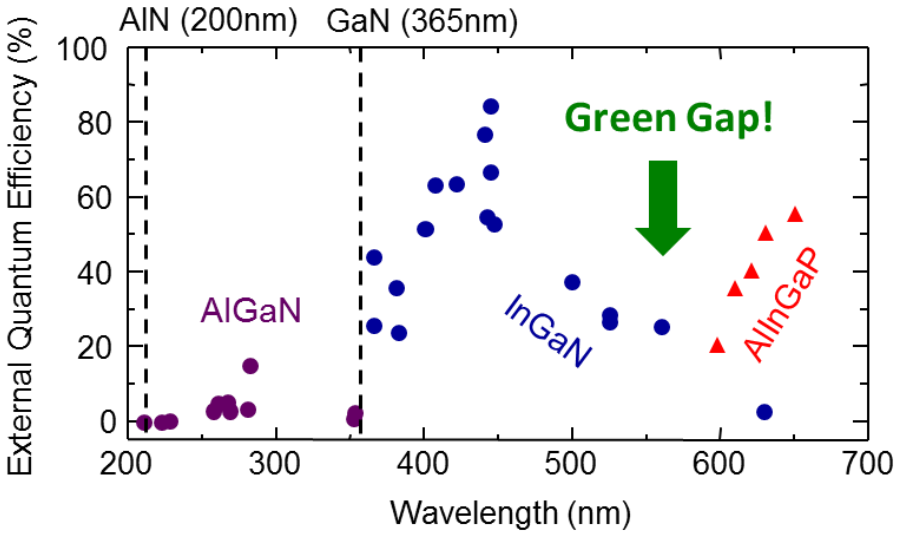


Figure 1-5 3 元または 4 元混晶半導体を用いた LED のそれぞれの発光波長における最大の外部量子効率のプロット.点線は AlN 及び GaN のバンドギャップ位置

1.4　表面プラズモンの影響による発光増強

1.4.1　表面プラズモンによる発光増強機構

金属薄膜や微粒子構造による発光増強において、単純な反射や散乱による LEE の上昇を除いた純粋な SP の影響による増強の機構として以下の二つの機構を考慮する必要がある[31]。

①励起子と SP の共鳴による内部量子効率 IQE 上昇
②発光材料近傍にある金属ナノ構造上の SP と励起光間の共鳴によって生じる増強電場による励起密度の上昇

Figure 1-6 は機構①と②の差異を視覚化したものである。Figure 1-6 (a)は SP の影響を受けていない状態における、基本的な光励起による発光の過程を示したものであり、発光効輻射再結合と非輻射再結合の割合から速度論的に求められる。①の場合は、Figure 1-6 (b)のように SP の影響がない場合に比べて輻射失活速度が上昇する。この現象は伝搬光よりも高い状態密度をもつ SP の存在による Purcell 効果による発光速度上昇によって説明できる。つまり、励起子から SP へのエネルギー移動過程及び、銀薄膜上の表面構造によって SP から光としてエネルギーが取り出される過程全体が Fig.1-6 (a) に示した通常の発光過程よりも速く起こる（次項で詳述）と解釈できる。機構①による蛍光増強は Figure 1-6 (c)のように発光波長と SP の共鳴波長が重なりを持つことで生じる現象であるといえる。この機構においては IQE そのものが上昇しているため、電流注入による発光（Electro Luminescence: EL）の効率上昇への応用も期待できる。実際、2017 年に本研究グループは、厚さ 20 nm の極薄 p 型ドーピング層を備えた単層 InGaN/GaN QW の表面に、厚さ 10 nm の銀薄膜を加熱することで調製された銀微粒子により、EL での発光増強、及び第 2 章で詳述する励起子-SP 間エネルギー移動に起因する発光寿命の短縮が確認されたことを報告した [32]。

対して機構②は、光源が発した光が SP として発光材料近傍に局在することで Figure 1-6 (d)のように、励起効率が上昇することによって生成される励起子の数

そのものが増えるというものである。したがって、機構②の場合の発光増強が起こるためには、①とは逆に Figure 1-6 (e)で示したように SP の共鳴波長は励起波長と重なりを持つ必要がある。

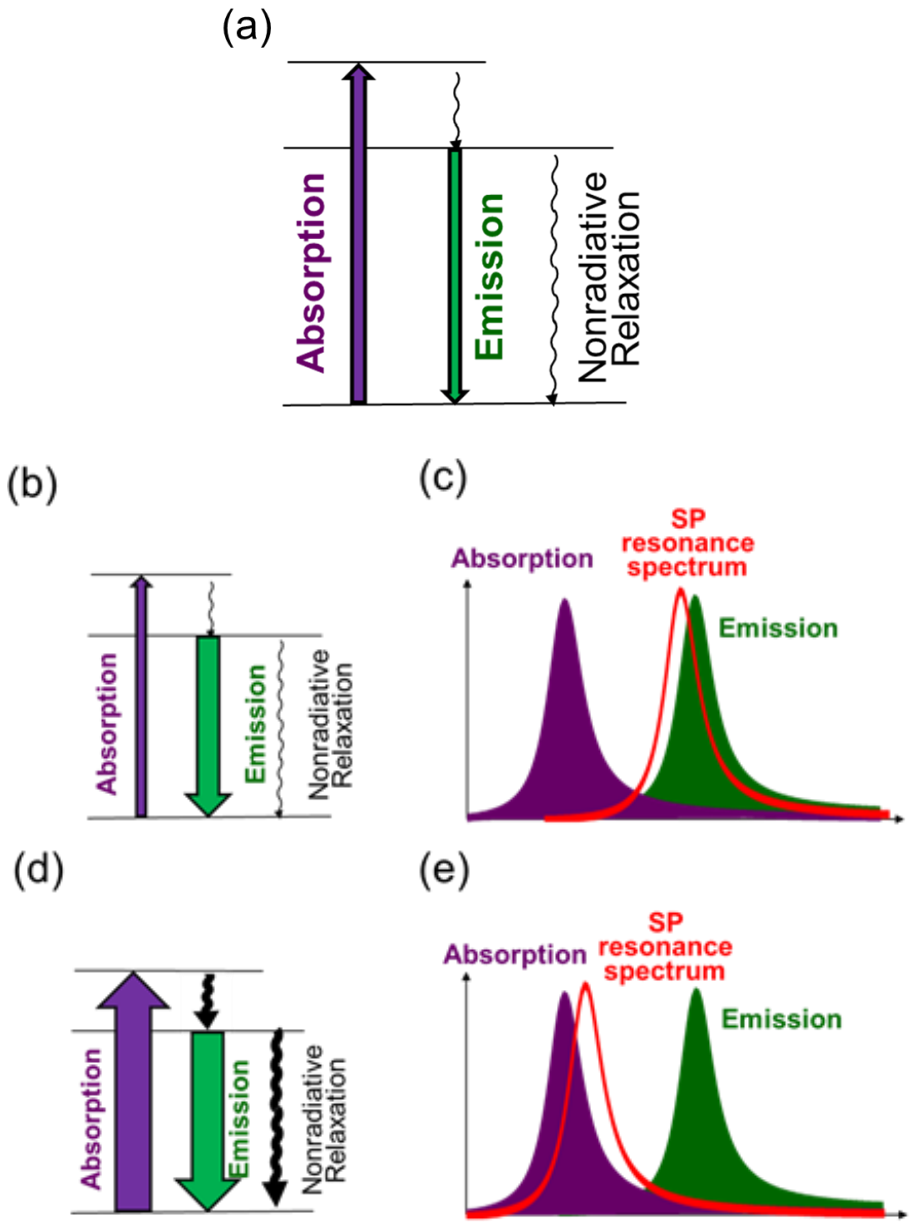


Figure 1-6 (a)一般的な光励起による発光過程. (b)発光速度上昇による発光増強機構. (c) (b)の機構による発光増強が起こる際の表面プラズモン共鳴波長と発光波長の重なり (d) 励起効率上昇による発光増強 (e) (d)の機構での発光増強が起こる状況における金属の表面プラズモン共鳴波長と励起光波長の重なり

1.4.2　金属薄膜存在下における発光の内部量子効率上昇

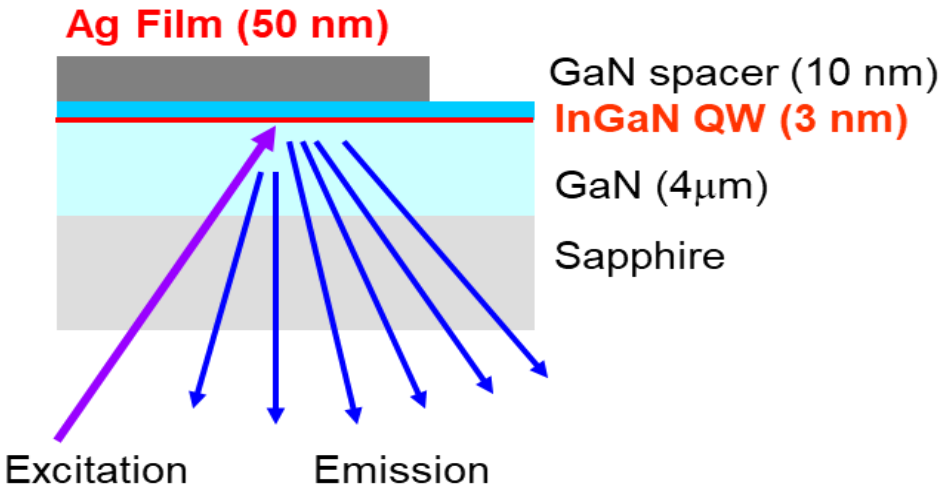
本研究グループはこれまで、単純な金属薄膜上に発生する SP の影響下において 1.3 節で触れた InGaN 系 QW の蛍光増強について報告してきた[16, 33-35]。Figure 1-7（a）銀被覆 InGaN/GaN QW の模式図と、同サンプルから得られた PL スペクトルを示した。銀被覆部位では非被覆部位に比べ、青色発光のサンプルの場合~15 倍の増強が確認された[16]。

この発光増強が観測されたサンプルにおいて Figure 1-8（a）に示した発光強度の温度依存性評価から IQE の上昇が確認され、また Figure 1-8（b）に示した時間分解 PL 測定においては蛍光寿命の短縮が確認され、銀/GaN 界面の SP の共鳴波長に近い 440 nm 付近の波長域では発光速度が 30 倍近く早くなったことがわかる。[33]。これらの事実から、『銀被覆 InGaN/GaN QW における蛍光増強は、励起子-SP 間のエネルギー移動を介した過程の発光速度が通常の発光過程よりも速い過程であるため』と結論された。SP からの光取り出しについては、抵抗加熱蒸着またはスパッタ法を用いて金属薄膜を製膜する際に生じるランダムナノグレイン構造を 1.2.2 及び付録 A で示した条件を満たす回折格子として利用することで、光-SP 間共鳴の条件が満たされている[16, 33-35]。

また、深紫外 LED の基本構造として用いられる AlGaN/GaN 系 QW の場合にも、1.2.4 節で示した共鳴波長を発光波長に合わせる形で、アルミニウム上の SP を用いての発光増強も報告されている。Gao らは 2012 年にアルミニウムの伝搬型 SP を用いた紫外発光の 100 nm の p-型層を持つ AlGaN 系量子井戸の発光増強について報告しており、IQE と LEE を含む EQE の改善により、目的波長において 2 倍強の発光増強が得られたことを報告した[36]。また本研究グループにおいては、アルミニウム薄膜を AlGaN/AlN 系 QW 表面に製膜することで、銀被覆 InGaN/GaN QW と同様のメカニズムによる IQE 上昇を伴う 7 倍の発光増強が得られたことを報告している[31]。

同様のメカニズムによる発光増強は他グループからも多数報告されている。2005 年には Biteen らによって、シリコン微結晶からの赤外発光が Nano-porous gold film による~4 倍の IQE 上昇が[37]、また、2016 年には、Fadil らにより、表面にナノスケールのエッチングを施した InGaN/GaN QW に銀薄膜を付与した際に見られる、IQE の上昇における構造依存性が報告されている[38]。また、同年には Shin らにより赤色発光 CdS/ZnS 量子ドット多層膜の金薄膜上の SP による発光増強について、励起子-SP 間エネルギー移動を介した発光過程に加え、励起子多体効果・量子ドット-量子ドット間及び量子ドット-金薄膜表面間のデクスター機構的な電子移動過程による消光過程まで加味した統一的な Kinetics モデルの提案がなされている[39]。

(b)



(a)

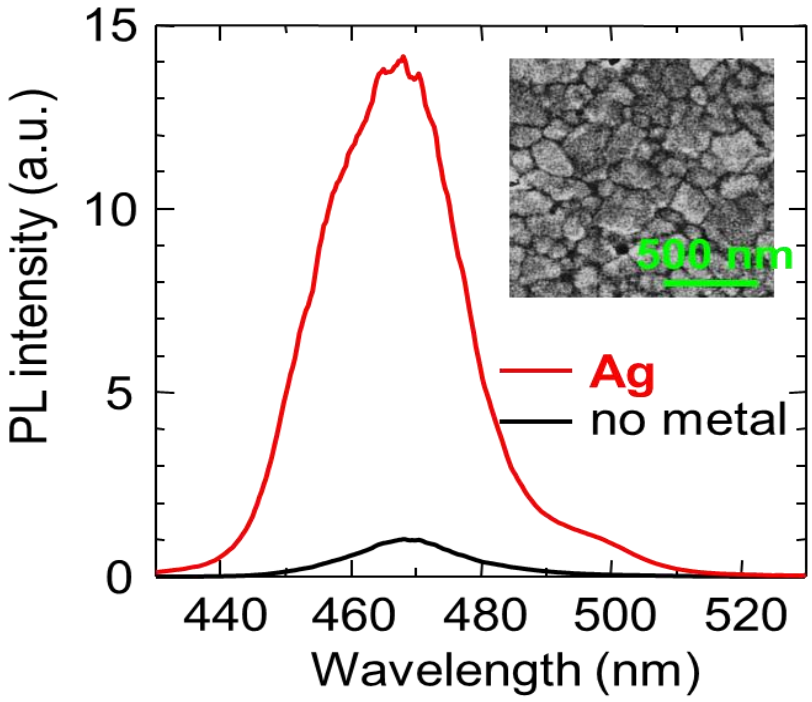


Figure 1-7　(a) 銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW の模式図. (b) (a)のサンプルから得られた発光スペクトル.赤線が銀被覆部位、黒線が非被覆部位における発光スペクトル. Inset は銀薄膜表面の AFM 像

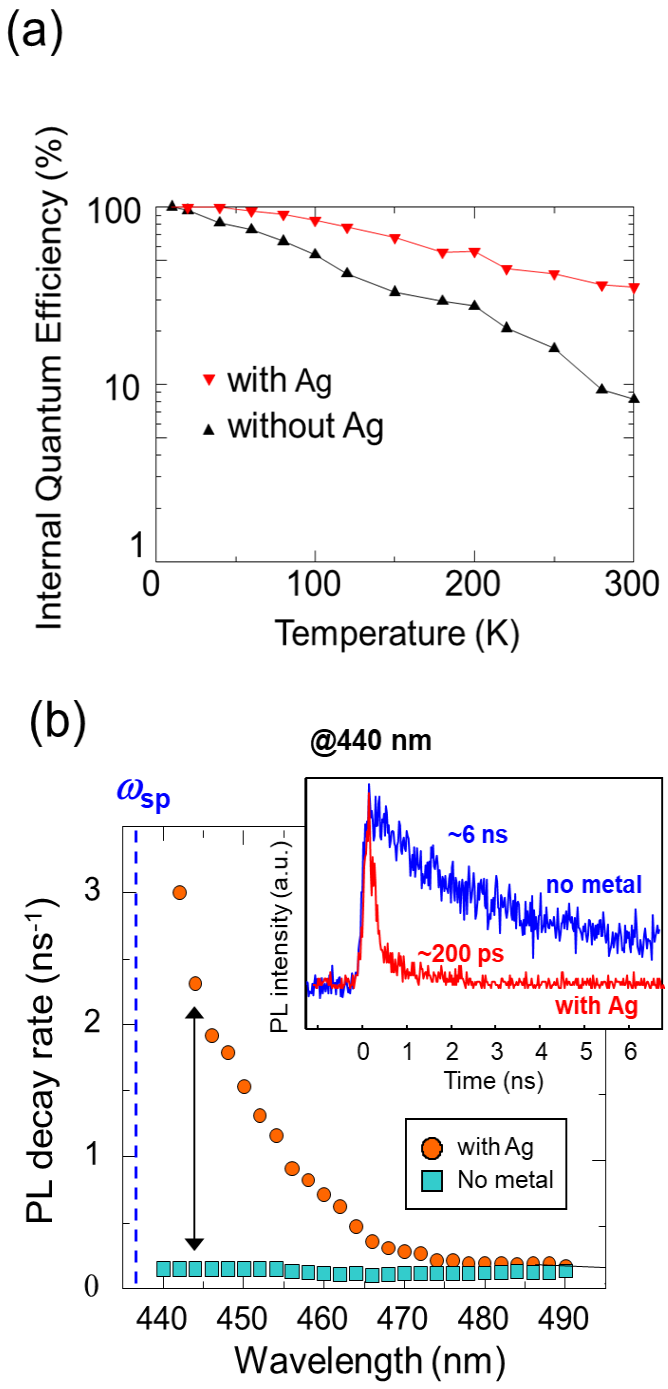


Figure 1-8　(a)10 K における内部量子効率を 100%として、各温度における発光強度から算出した内部量子効率プロット(b) 各波長域における蛍光寿命の銀被覆部位及び非被覆部位間の比較(右上は発光波長 440 nm 付近における時間分解 PL の結果)

1.5 本研究の目的と構成

本研究は、可視域に発光を持つ InGaN/GaN 系 QW 表面に金属薄膜を製膜した際に観測される特異な発光増強を研究対象とした。同系について詳細な知見を得ることで発光材料と SP 間の相互作用に対する理解につながり、ひいては LED の高効率化への寄与に留まらずプラズモニクスのさらなる発展に寄与することが期待される。

本論文の構成は以下に示す通りである。

第1章　背景

本研究の背景として、特に表面プラズモン、発光材料としての InGaN/GaN 系量子井戸に関する基本的な説明、及び SP の影響下で観測される発光増強に関する一般論に加え、それに関係する本研究グループの先行研究について述べた。

第2章　銀薄膜を製膜した InGaN/GaN 系量子井戸において観測される発光増強に対する空間分解評価

先行研究において確認された、InGaN/GaN 系 QW の発光層内の励起子と銀薄膜上の SP 間の共鳴によってもたらされる発光の IQE 上昇という現象について、空間分解 PL マッピングから得られた知見について議論する。特に、QW の発光層における励起子のエネルギー準位の SP の影響下における振る舞いについて記述する。

第3章　アルミニウム薄膜を製膜した InGaN/GaN 系量子井戸において観測される発光増強の機構についての実験的検討

アルミニウム薄膜を InGaN/GaN 系量子井戸表面に製膜した際に得られた~10^2倍という極めて大きな蛍光増強について、その蛍光増強機構を実験的に検討した過程について記述する。

第4章　アルミニウム薄膜を製膜したInGaN/GaN系量子井戸において観測される発光増強に対する空間分解評価

第 3 章での議論において励起光-SP 間共鳴による励起効率の上昇が主たる機構であると確認されたアルミニウム上の SP に由来する発光増強について、第 2 章同様、SP の影響下において QW 内の励起子エネルギー準位が受ける影響について、PL マッピングを介して得られた知見について記述する。

第5章　結論

本論文を総括し、研究を通して得た知見についてまとめた上、今後の展望についても述べる。

参考文献

1. R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," Physical Review 106, 874-881 (1957).
2. C. J. Powell and J. B. Swan, "Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum," Physical Review 115, 869-875 (1959).
3. A. Otto, "Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by Method of Frustrated Total Reflection," Zeitschrift Fur Physik 216, 398-& (1968).
4. E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light," Z. Naturforsch. 23, 2135-2136 (1968).
5. H. Raether, Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings (Springer, 1988).
6. J. Homola, "Surface plasmon resonance based sensors, Springer series on chemical sensors and biosensor/Methods and Applications," Springer tracts in modern physics, Springer-Verlag Berlin ed., Heidelberg NY **4**, 7-8 (2006).
7. M. Fleischmann, P. J. Hendra, and A. J. McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," Chemical Physics Letters 26, 163-166 (1974).
8. S. C. Kitson, W. L. Barnes, and J. R. Sambles, "Full Photonic Band Gap for Surface Modes in the Visible," Physical Review Letters 77, 2670-2673 (1996).
9. J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto, and T. Kobayashi, "Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter," Opt. Lett. 22, 475-477 (1997).
10. 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, 667 (1998).
11. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," Nature 424, 824 (2003).
12. S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. Requicha, and H. A. Atwater, "Plasmonics—a route to nanoscale optical devices," Advanced materials 13, 1501-1505 (2001).
13. H. A. Atwater, "The promise of plasmonics," Scientific American 296, 56-62 (2007).
14. I. Gontijo, M. Boroditsky, E. Yablonovitch, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, "Coupling of InGaN quantum-well photoluminescence to silver surface plasmons," Physical Review B 60, 11564-11567 (1999).
15. A. Neogi, C.-W. Lee, H. O. Everitt, T. Kuroda, A. Tackeuchi, and E. Yablonovitch, "Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling," Physical Review B 66, 153305 (2002).
16. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells," Nat Mater 3, 601-605

(2004).
17. T. Okamoto and K. Kajikawa, プラズモニクス-基礎と応用 (2010).
18. S. X. Huang, T. Ming, Y. X. Lin, X. Ling, Q. F. Ruan, T. Palacios, J. F. Wang, M. Dresselhaus, and J. Kong, "Ultrasmall Mode Volumes in Plasmonic Cavities of Nanoparticle-On-Mirror Structures," Small 12, 5190-5199 (2016).
19. E. Kretschmann and H. Raether, "Plasma Resonance Emission in Solids," Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie A 23, 615-+ (1968).
20. E. Kretschmann, "Scattering of Light at Rough Surfaces due to Excitation of Surface Plasmons," Zeitschrift Fur Physik 227, 412-+ (1969).
21. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "A Compact Surface-Plasmon Resonance Sensor for Measurement of Water in Process," Appl. Spectrosc. 42, 1375-1379 (1988).
22. K. Q. Lin, Y. H. Lu, J. X. Chen, R. S. Zheng, P. Wang, and H. Ming, "Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity," Opt. Express 16, 18599-18604 (2008).
23. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," J. Phys. Chem. B 107, 668-677 (2003).
24. P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," Physical review B 6, 4370 (1972).
25. A. D. Rakic, "Algorithm for the Determination of Intrinsic Optical-Constants of Metal-Films-Application to Aluminum," Appl. Optics 34, 4755-4767 (1995).
26. B. G. Streetman and S. K. Banerjee, Solid state electronic devices (Prentice-Hall, 2005).
27. J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN," Appl Phys Lett 80, 3967-3969 (2002).
28. S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, The blue laser diode: the complete story (Springer Science & Business Media, 2013).
29. Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, "Successful fabrication of white light emitting diodes by using extremely high external quantum efficiency blue chips," Phys. Status Solidi A-Appl. Mat. 205, 1081-1085 (2008).
30. M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Hofler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I. H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J. W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, "High-power truncated-inverted-pyramid (AlxGa1-x)(0.5)In0.5P/GaP light-emitting diodes exhibiting > 50% external quantum efficiency," Appl Phys Lett 75, 2365-2367 (1999).
31. K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, and K. Tamada, "High-efficiency light emission by

means of exciton–surface-plasmon coupling," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 32, 58-77 (2017).

32. N. Okada, N. Morishita, A. Mori, T. Tsukada, K. Tateishi, K. Okamoto, and K. Tadatomo, "Fabrication and evaluation of plasmonic light-emitting diodes with thin p-type layer and localized Ag particles embedded by ITO," J. Appl. Phys. 121, 7 (2017).
33. 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, 071102 (2005).
34. K. Okamoto and Y. Kawakami, "High-Efficiency InGaN/GaN Light Emitters Based on Nanophotonics and Plasmonics," IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 15, 1199-1209 (2009).
35. X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence," Opt Express 21, 3145-3151 (2013).
36. N. Gao, K. Huang, J. C. Li, S. P. Li, X. Yang, and J. Y. Kang, "Surface-plasmon-enhanced deep-UV light emitting diodes based on AlGaN multi-quantum wells," Sci Rep 2(2012).
37. J. S. Biteen, D. Pacifici, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupled silicon nanocrystal-nanostructured gold emitters," Nano Lett 5, 1768-1773 (2005).
38. A. Fadil, D. Iida, Y. T. Chen, Y. Y. Ou, S. Kamiyama, and H. Y. Ou, "Influence of near-field coupling from Ag surface plasmons on InGaN/GaN quantum-well photoluminescence," J. Lumines. 175, 213-216 (2016).
39. T. Shin, K. S. Cho, D. J. Yun, J. Kim, X. S. Li, E. S. Moon, C. W. Baik, S. Il Kim, M. Kim, J. H. Choi, G. S. Park, J. K. Shin, S. Hwang, and T. S. Jung, "Exciton Recombination, Energy-, and Charge Transfer in Single- and Multilayer Quantum-Dot Films on Silver Plasmonic Resonators," Sci Rep 6, 11 (2016).

第 2 章

銀薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強に対する空間分解評価

2.1 はじめに

前章で述べたように、励起子-SP 間エネルギー移動を含む発光過程は近年多くの注目を集めており、その詳細な機構を解明することは、様々な応用を考える上でも非常に重要である。[1-6]。本章においては、顕微 PL マッピング法を用いることにより、1.4.2 項で触れた銀被覆 InGaN/GaN QW において観測された、励起子-SP 間のエネルギー移動に起因する発光増強の機構をより詳細に解明する。顕微 PL マッピング法を用いることによって、マイクロメートルオーダーの空間分解において PL スペクトルを観測し、そのピーク波長とピーク強度の相関についての情報を得ることができる。それによって、励起子-SP 間エネルギー移動による発光増強が空間分解発光特性に与える影響を解析する。特に、InGaN/GaN QW の発光の IQE に大きく寄与する二つの要素である励起子局在効果（exciton localization effect)及び量子閉じ込めシュタルク効果 （Quantum Confined Stark Effect: QCSE)に対する影響を解明し、理解することが本章における研究の目的である。

2.2 背景

2.2.1 励起子局在効果と量子閉じ込めシュタルク効果が励起子のエネルギー準位へ及ぼす影響

InGaN/GaN QW の IQE に寄与する最も大きな要素の一つは、発光層中におけるマイクロスケールの In 組成の空間不均一性がもたらす励起子局在効果である[7, 8]。Figure 2-1(a)にその概要を示した。InGaN/GaN QW の発光層において局所的に In 組成が高くなった部位は、周囲よりもバンドギャップが狭くなるため、励起子がそこに局在することになる。その結果、励起子の拡散が制限されることで安定化し、輻射再結合確率が上昇する。比較的 In 組成の低い InGaN/GaN QW においては、In 組成が高い部位において高い IQE が観測される[7, 9, 10]。このため、このような In 組成が局所的に高い部位は発光中心（emission center）として働く。励起子局在効果による IQE の上昇は In 組成が低い、青色発光をもつ QW で顕著に現れる。In 組成が高くなり、緑色よりも長波長で発光する InGaN QW においては、In 組成の高い部位のサイズが大きくなることで励起子の拡散距離が延び、もはや局在中心として働かなくなる。さらに In 組成の高い部位では結晶の欠陥の存在確率が高くなるため、むしろ非輻射再結合が促進される非発光中心（Quenching center）として作用するという報告がある[10, 11]。対して、2015 年に Jeong らが報告した単結晶 GaN 基盤を用いたホモエピタキシャル成長を行った場合においては、青色発光と同様に発光中心として作用する様子が見られたという報告もあり[12]、緑色発光の QW において局所的高 In 組成部位は IQE の上昇にも低下にも、その両方に寄与し得る。いずれにしても、空間的な In 組成の不均一性が励起子のダイナミクスに大きくかかわることに変わりないため、励起子-SP 間エネルギー移動時の励起子の振る舞いを議論するにあたってこの要素は無視できないものである。

また、緑色発光 QW における IQE を大きく左右する重要な要素として、量子閉じ込めシュタルク効果（Quantum Confined Stark Effect: QCSE）が挙げられる[8, 13-15]。QCSE とは、QW の発光層である InGaN の結晶の歪みによって結晶成長

方向に沿って生じるピエゾ電界（piezoelectric field） によって励起子のエネルギー準位が歪む現象を指す。この歪みによって励起子を構成する電子と正孔が空間的に引き離され、波動関数の重なりが小さくなることで励起子の再結合が阻害され、IQE の低下をもたらす。InGaN は GaN と InN の三元混晶であるため、GaN 結晶上に結晶成長させる都合上、Figure 2-1(b)に示したように、In 組成が大きいほど結晶の歪みが顕著になる。従って青色よりも In 組成の高い緑色発光の QW において QCSE は顕著であり、第 1 章で述べたグリーンギャップの主たる要因とされる[15]。

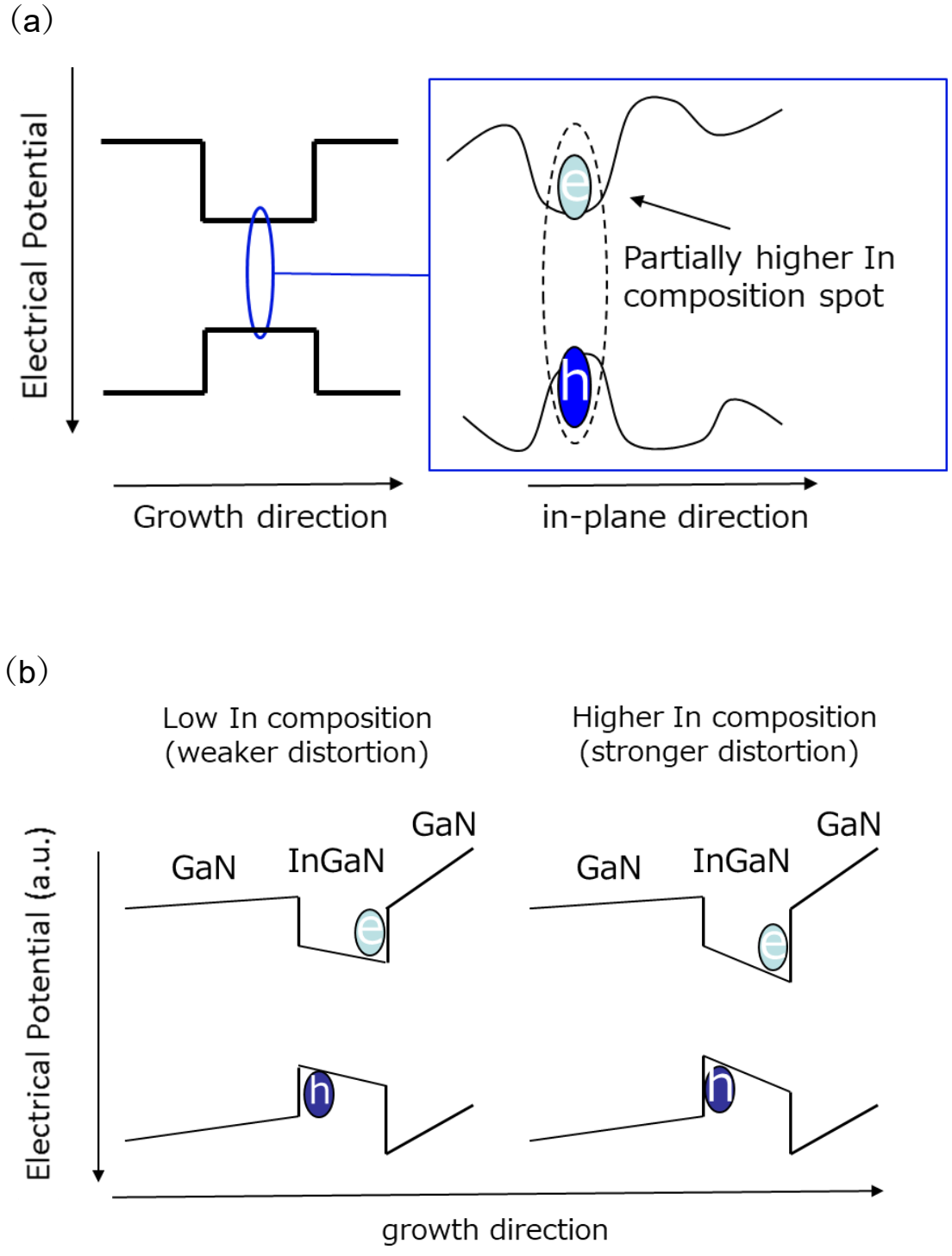


Figure 2-1 (a) InGaN/GaN 系量子井戸の発光層における 局所的高 In 部位による励起子局在効果及び(b) 低 In 組成及び高 In 組成 QW における励起子-エネルギー準位の歪みの程度の違いを示した模式図

2.3 銀被覆 InGaN/GaN QW の顕微 PL マッピングの結果についての考察と発光増強機構との関わり

2.3.1 サンプルの作成

本研究において銀被覆 InGaN/GaN QW における発光増強を観測するにあたり、有機金属気相成長法（Metal Organic chemical vapor deposition: MOCVD）法によるヘテロエピタキシャル結晶成長でサファイア基板上に作製された QW を使用した。今回用いた QW は、p 型、n 型ともドーピングを行っていない光励起による評価用のものである。サンプルの模式図を Figure 2-2 に示した。発光層である InGaN 層は厚さ 4 μm の GaN 層上に結晶成長されたものである。発光層の厚さは 3 nm、In 組成は青色、緑色発光でそれぞれ~20%、~30%である。銀薄膜と直接接する GaN スペーサー層の膜厚は、SP の銀上の SP の電場が十分発光層に届く距離として 10 nm のものを用いた。銀薄膜の膜厚は表面の酸化の影響が充分無視できる 50 nm とした。この膜厚では銀薄膜側からの QW の励起は不可能であるため、基板側からの励起が必要である。このためサファイア基板の裏面はケミカルウォッシュによる研磨で光散乱が抑えられた平坦な表面となっている。QW 表面への銀薄膜の製膜は抵抗加熱蒸着装置(サンユー電子製　SVC-700TM)を用いて 1.0~2.0 $Å s^{-1}$ の蒸着速度で行った。製膜時の真空度は $4.0x10^{-3}$Pa 以下である。蒸着源として銀線(ニラコ製 純度 99.99%)を用いた。同一サンプルで銀蒸着部位と、非蒸着部位間の比較を行うため、~5 mm 角の InGaN/GaN QW の表面の半分ほどに銀薄膜を製膜した。

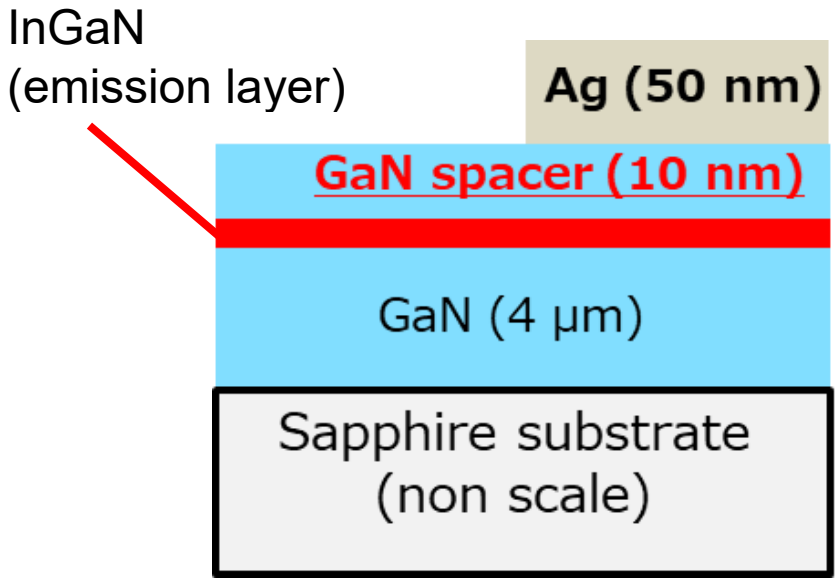


Figure 2-2　本章で用いた銀被覆 InGaN/GaN QW 構造

2.3.2 顕微 PL マッピング測定

本章で顕微 PL マッピングに用いた測定系を Figure2-3 に示した。水銀ランプを励起光源とした蛍光顕微鏡が測定系の基礎となる。励起波長はバンドパスフィルターにより青色発光のサンプルに対しては 390-400 nm、緑色発光のサンプルに対しては 400-410 nm の波長範囲に調整した。マッピングのため、ステッピングモーター駆動の電動ステージを外部制御で使用した。同ステージの最大分解能は 4 nm と、十分な値が確保された。走査範囲は 100 μm×100 μmとし、2 μm×2 μmを 1 ピクセルとして、各ピクセルで PL スペクトルを測定した。PL スペクトルの測定は蛍光顕微鏡に備え付けられた CCD カメラ(PIXIS100)及び分光器(Spectra pro 2300i)により行われた。各 PL スペクトルに対しガウシアン関数によるフィッティングを行い、フィッティング後のピーク強度及びピーク波長を抽出してプロットした。

前項で説明した励起子局在効果と QCSE は励起子のバンド端発光過程に直接影響し得る要素であるため、当然 PL スペクトルのプロファイルにも顕著に反映される。銀薄膜による蛍光増強においては過去の報告から励起子-SP 間のエネルギー移動という過程の存在が示唆されているため、同様に PL スペクトルの形状を統計的に解析することで、銀表面の SP の存在が励起子の振る舞いに対する影響が反映されるものと予想された。PL スペクトルのピーク波長はそのまま測定位置におけるバンドギャップに相当するため、ピーク波長に対して同じ位置での強度をとると、測定範囲内における発光強度のバンドギャップ幅依存性が反映されることとなる。銀薄膜の有無で相関に差が見られた場合は、それがそのまま SP の影響によって生じたものと言えるため、そこから銀上の SP による発光増強機構における励起子局在効果、及び QCSE の影響を議論することができる。

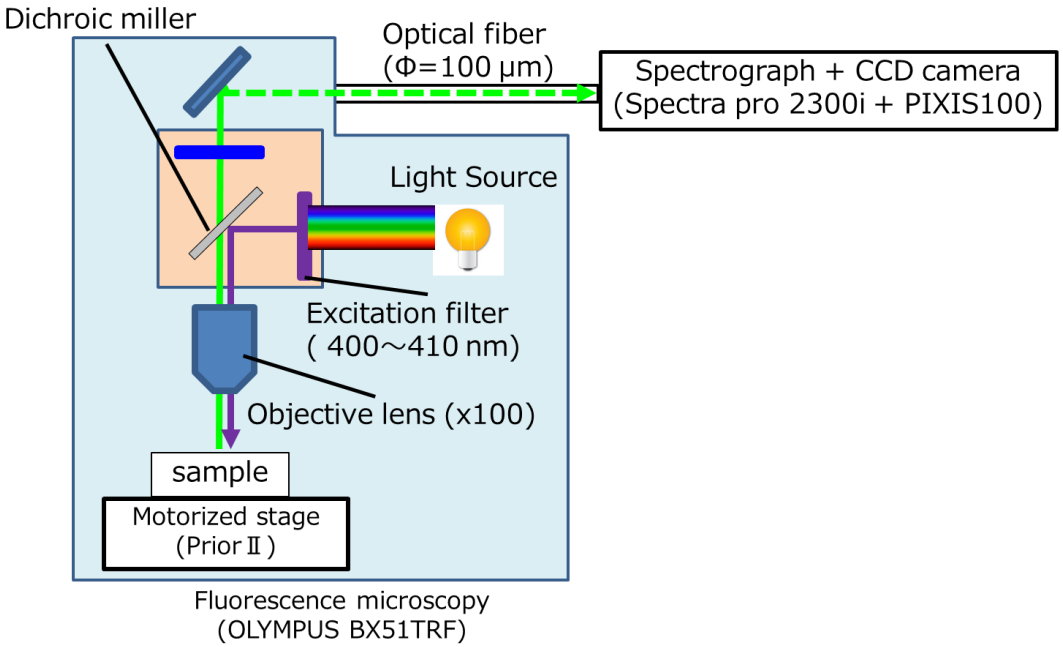


Figure 2-3 本章で用いた PL マッピング測定系の模式図

2.3.3　銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング

Figure 2-4 及び Figure 2-5 に青色発光のサンプルから得られた顕微 PL マッピングの結果を示した。Figure 2-4 (a), (b)はそれぞれ青色発光サンプルの非被覆部位から得られたピーク強度及びピーク波長のマッピングイメージを示したものである。両イメージは走査範囲内において In 組成の空間不均一性が発光強度と波長の不均一性として反映されていることがわかる。またピーク波長が長波長な部位ほど高い強度での発光が観測される傾向にあり、いわばピーク波長と強度は『正の相関』を持つことが示されている。この結果は以前本グループが報告した走査型近接場光学顕微鏡(Scanning Near-field Optical Microscopy: SNOM)[10]及び走査型共焦点系レーザー顕微鏡(Scanning Confocal Laser Microscopy: SCLM)による測定結果[9]と一致している。

Figure 2-5 (a), (b) はそれぞれ、同サンプルの銀被覆部位における発光のピーク強度及びピーク波長のマッピングイメージを示している。Fig.2-4 (a), (b)に示した非被覆部位と比べ実際に発光が増強されたことがわかる同時に、銀被覆部位では非被覆部位で見られた、ピーク強度-波長間の『正の相関』が全く見られなくなった。この差異は銀による発光増強に伴って生じたものと見なせる。

Figure 2-6 に Fig. 4,5 でマッピングイメージとして示した走査範囲と同じエリアにおける、ピーク強度-波長間相関をグラフとして示した。これにより、銀被覆部位、非被覆部位間の相関の差異がより顕著にみられると同時に、発光増強時にプロットの分散範囲が短波長側にシフトしていることがわかる。

この銀薄膜の存在による相関及びプロット分布のシフトは励起子-SP 間エネルギー移動に起因するものと考えらえる。Figure 2-7 は Fig. 2-4~6 で見られた銀薄膜の SP の影響下におけるピーク波長の短波長シフト及びピーク強度-波長間相関の変動についての解釈するにあたって用いた kinetic モデルを図として示したものである。まず、非被覆部位において見られた正の相関は典型的な励起子局在効果によるものと考えられる。Fig.2-7 左側で示したように、非被覆部位において励起子は 2.2.1 項で先述した発光中心によって拘束されることで、より長波長側での発光確率が上昇するため、結果的にピーク波長-強度間相関は正の

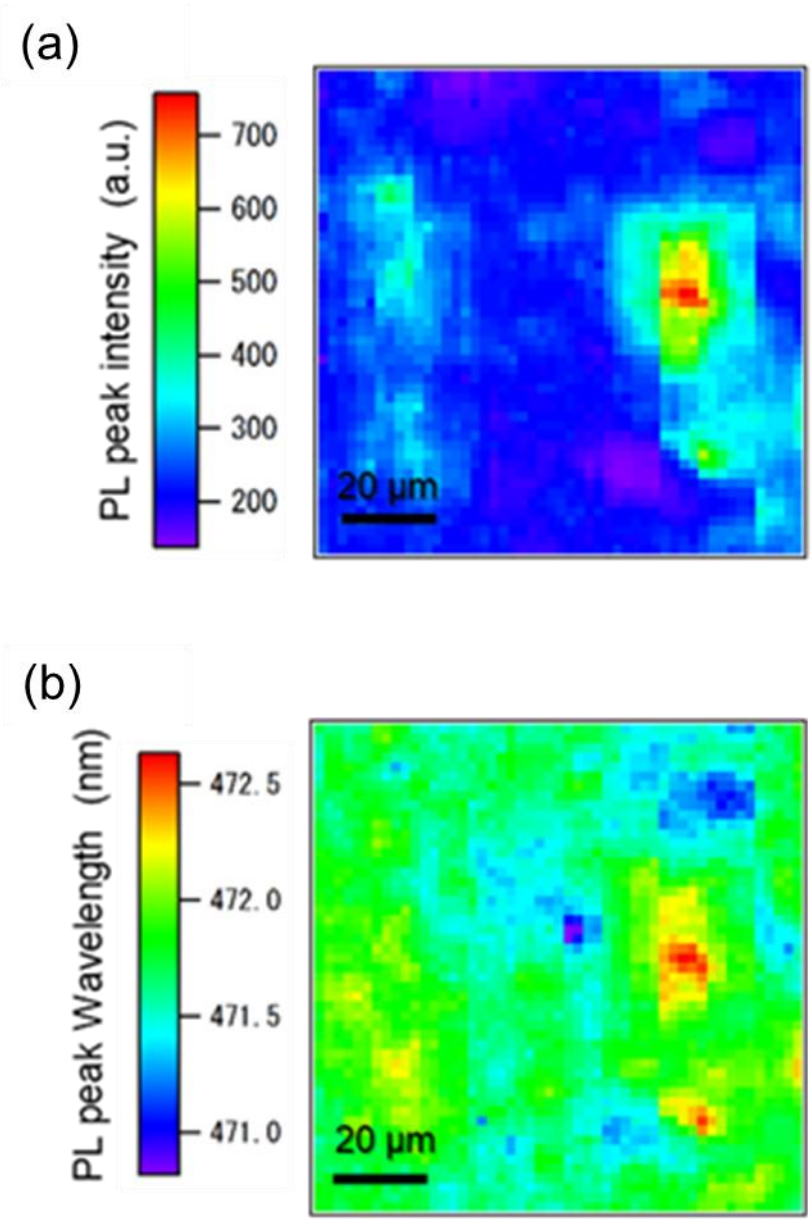


Figure 2-4　銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW における非被覆部位から得られた(a) PL ピーク強度、(b) ピーク波長マッピングイメージ

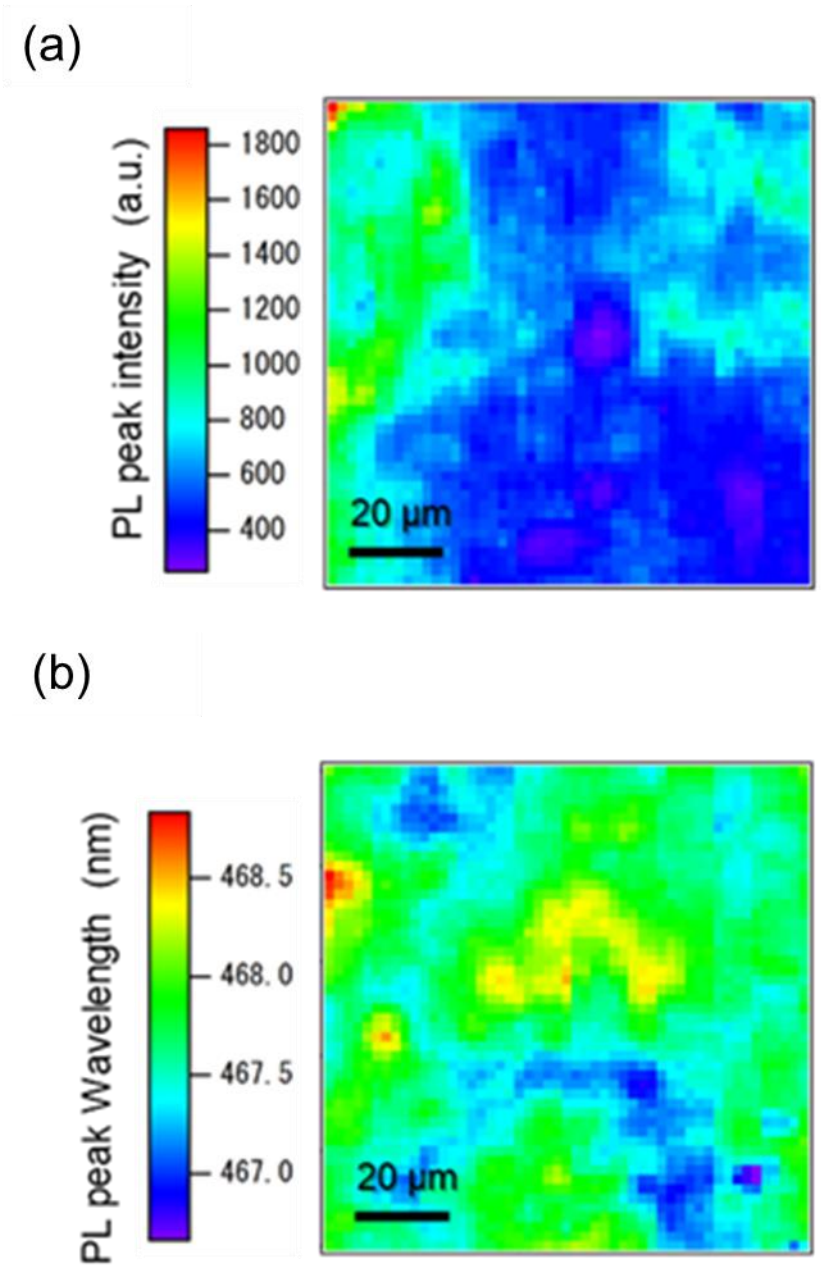


Figure 2-5　銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW における銀被覆部位から得られた(a) PL ピーク強度、(b) ピーク波長マッピングイメージ

相関となる。

一方、発光層近傍に銀薄膜が存在している場合、Fig.2-7 右側に示したようにIQE 上昇の要である励起子から SP へのエネルギー移動が発光中心による励起子のトラップに先んじて起こっているものと考えられる。

IQE(η_{int})は通常、輻射再結合速度(k_{rad})、非輻射再結合速度(k_{non})を用いて以下の式で速度論的に定義できる。

$$\eta_{\mathrm{int}} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{non}} \qquad (3)$$

本研究グループが提案してきた銀上の SP による IQE 上昇機構においては、励起子-SP 間のエネルギー移動、及びナノグレイン構造を介した SP からの光取り出しという過程を考慮する[16]。同機構において、SP によって上昇した IQE(η_{int}^{*})の定義式を以下に示す。

$$\eta_{\mathrm{int}}^{*} = \frac{k_{rad} + k_{Ex-SP}\,\eta_{SP-Ph}}{k_{rad} + k_{non} + k_{Ex-SP}} \qquad (4)$$

式(4)は式(5)を元に、励起子から SP へのエネルギー移動速度、及びエネルギー移動により励起された SP からの光取り出し過程を考慮した項を新たに導入したものである。従って、k_{Ex-SP} は全エネルギー移動速度、$\eta_{SP\text{-}Ph}$ は SP からの光取り出し効率を意味する。更に、$\eta_{SP\text{-}Ph}$ は SP からの光取り出し速度(k_{SP-Ph})及び熱的損失速度($k_{SP\text{-}non}$)を用いた以下の式で定義される。

$$\eta_{SP-Ph} = \frac{k_{SP-Ph}}{k_{SP-Ph} + k_{SP-non}} \qquad (5)$$

従って式(4)における$k_{Ex-SP}\eta_{SP-Ph}$という項はすなわち、Purcell 効果[17, 18]により引き起こされる最終的な発光速度の上昇分ということになる。この場合、SP そのものが伝搬光よりも高い状態密度を持つ状態(Fig.1-3)として作用する。$k_{Ex-SP}\eta_{SP-Ph}$が QW 単体の失活速度($k_{rad} + k_{non}$)よりも速く、且つ、k_{SP-Ph}がk_{SP-non}よりも十分大きく十分な光取り出しが行われる場合に IQE の上昇が観測されることが式(4)からわかる。従って、Fig.2-4 及び Fig.2-5 で確認された、銀被覆部位におけるピーク強度-波長間における正の相関の消失及び波長分布の短波長シフトは、励起子-SP 間エネルギー移動速度が、10^0 ns オーダーの速度で起こる発光中心による励起子のトラップ[8]と比べて十分速い過程であることが実験的に示されたものと考えられる。

実際に、時間分解 PL 測定により、本研究と同様のサンプルにおいて通常の輻射、非輻射再結合過程の寿命が 10^1~10^2 ns と見積もられたのに対し、励起子-SP 間エネルギー移動過程を含む発光寿命は、SP の共鳴波長付近においておよそ 300 ps と、銀被覆部位においては非被覆部位に比べ発光速度が非常に早くなったことが報告されている[2]。

以上のことから、銀被覆青色発光 InGaN/GaN における励起子-SP 間エネルギー移動の速度は、励起子局在効果よりも明らかに速い過程であると結論付けられた。

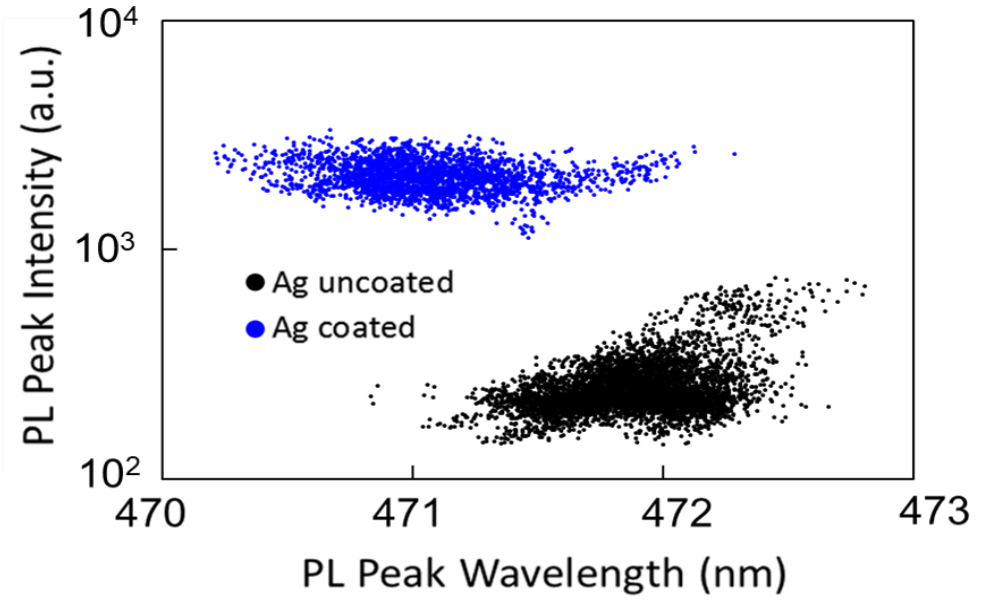


Figure 2-6　Fig.2-4,5 に示した走査範囲における銀被覆部位（青）及び非被覆微意（黒）のピーク強度-波長間相関プロット

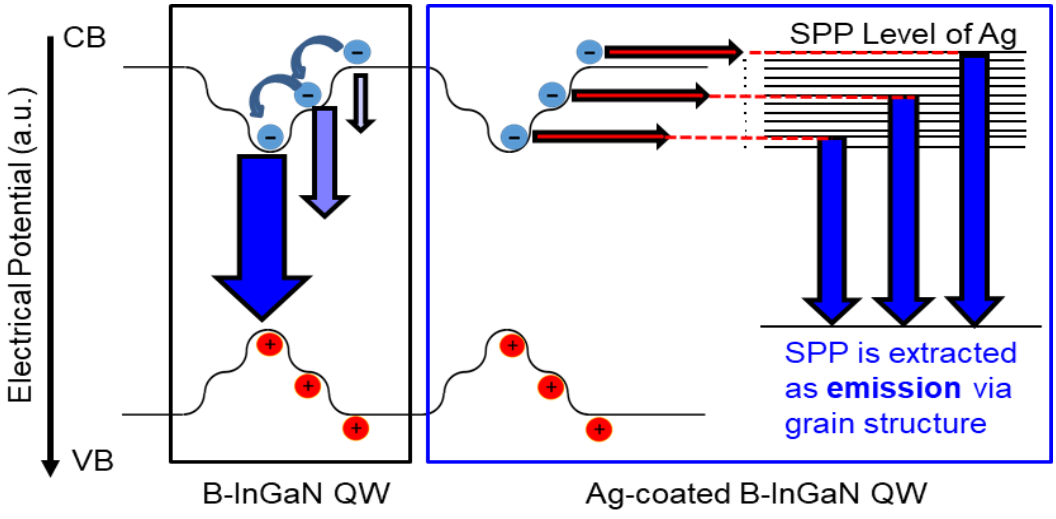


Figure 2-7 銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW の銀被覆部位で起こる、励起子-SP 間エネルギー移動によるピーク波長シフト、及びピーク強度-波長間相関変化機構を示した模式図

2.3.4　銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング

Figure2-8 と Figure2-9 に緑色発光のサンプルから得られた顕微 PL マッピングの結果を示した。Figure2-8 (a), (b)はそれぞれ同サンプルの非被覆部位から得られたピーク強度及びピーク波長のマッピングイメージを示したものである。青色発光のものと同じく走査査範囲内において In 組成の空間不均一性が反映された発光のピーク強度及び波長の不均一性が確認できる。ただし、ピーク強度-波長間相関に注目すると、最長波長域以外では青色発光のサンプルとは対照的にピークが長波長側にあるほどピーク強度が弱くなる、『負の相関』が顕著に表れていることがわかる。

Figure2-9 (a), (b)に示した緑色発光サンプルの銀被覆部位におけるピーク強度及びピーク波長マッピングでは、銀被覆部位においてピーク強度が増強され、非被覆部位において見られた負の相関が見られなくなった。ここで、この発光増強が青色発光のサンプルと同様の IQE 上昇に起因するものであることを実験的に確認するため、IQE の見積もりを行った。Figure 2-10 (a), (b)はそれぞれ同サンプル上の銀被覆部位および非被覆部位における、室温及び 10 K での典型的な PL スペクトルである。常温時、銀被覆部位においては非被覆部位の 7.3 倍の発光強度が得られた。常温/低温時における発光の積分強度比から、非被覆部位、銀被覆部位における常温時の IQE はそれぞれ 2.0%及び 4.7%と算出された。

従って、IQE の増強度は 2.35 倍、光取り出し効率は 3.1 倍であると見積もられる。以上の結果から緑色発光のサンプルにおいても、青色のものと同様に発光増強における励起子-SP 間エネルギー移動の寄与が示唆された。Figure 2-11 は Fig. 2-8 及び Fig. 2-9 でマッピングイメージとして示した走査範囲におけるピーク強度-波長間相関をグラフとして示したものである。銀被覆部位と非被覆部位の間にピーク強度-波長相関の変化が生じていることは明らかである。非被覆部位では最長波長域を除いてプロットの分布が全体的に長波長側に向けて下がっていく負の相関になっており、且つプロット分布は長波長側に偏ったものとなった。対して、銀被覆部位においてピーク強度-波長間の明確な相関関係は見られなくなり、プロット分布の最長波長域が短波長側にシフトした。このように青色発光

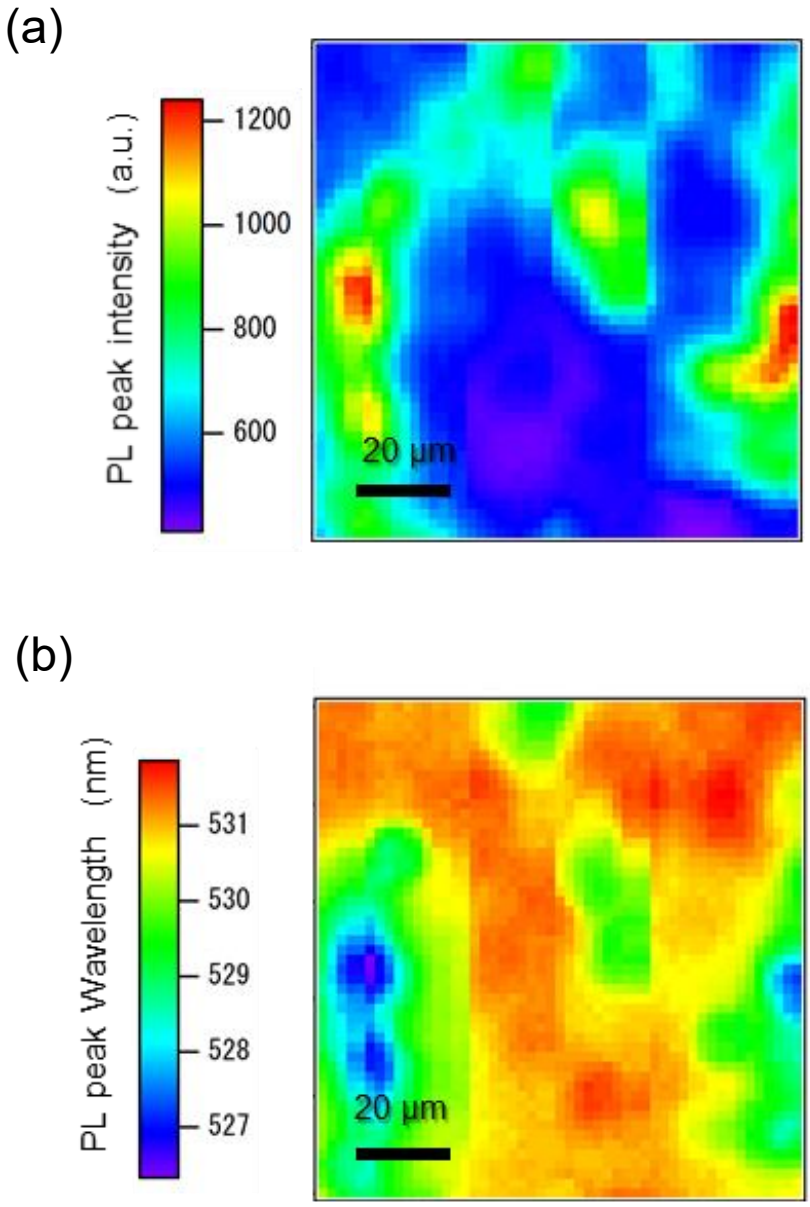


Figure 2-8 銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW における非被覆部位から得られた(a) PL ピーク強度、(b) ピーク波長マッピングイメージ

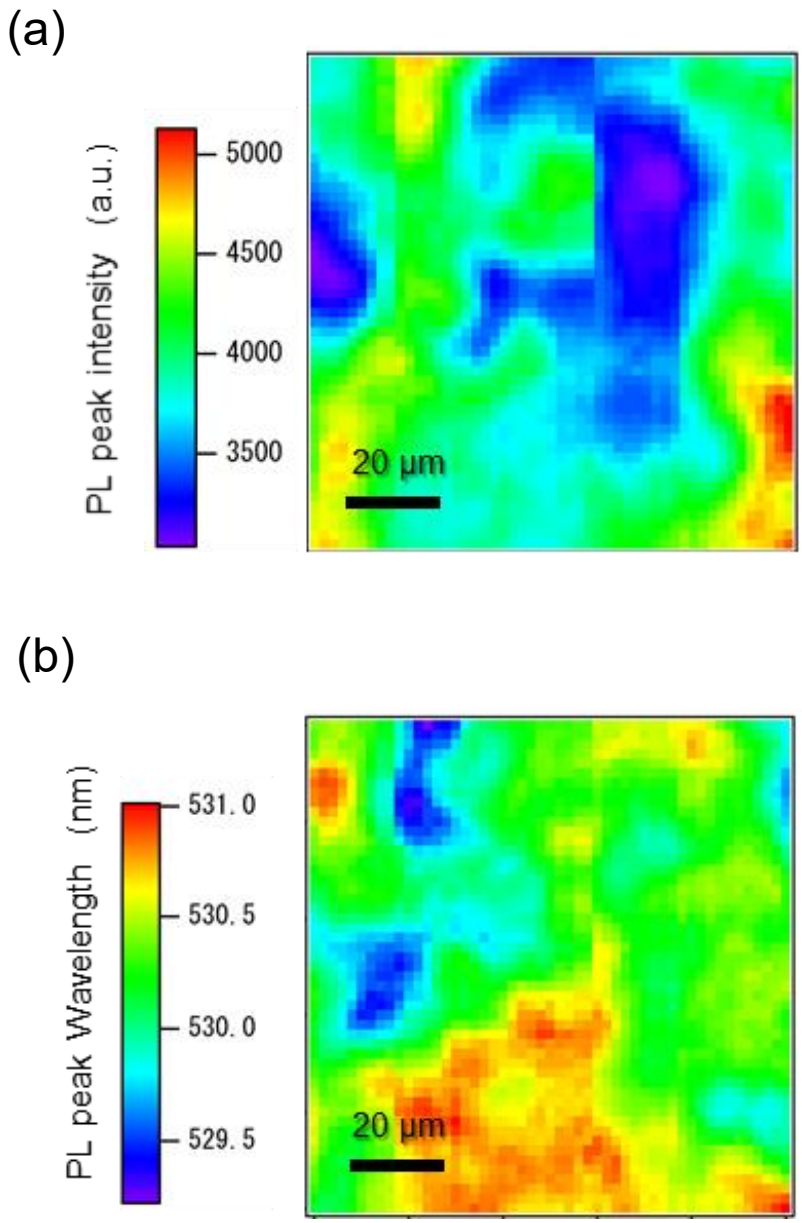


Figure 2-9 銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW における銀被覆部位から得られた(a) PL ピーク強度、(b) ピーク波長マッピングイメージ

のサンプルから得られた結果と共通する現象が観測された一方、ピーク波長分布範囲が非常に狭くなるという、青色発光のサンプルでは見られなかった傾向も確認できる。

2.2.1 項で先述したように、緑色発光の InGaN/GaN QW における励起子のエネルギー準位を議論するにあたっては、励起子局在効果のみならず QCSE の影響が無視できないものとなる。青色発光のサンプルでも見られた、長波長域におけるピーク波長の短波長シフトは、青色発光と同様、Fig. 2-7 で示した励起子-SP 間エネルギー移動による励起子局在効果のキャンセルを考慮することで説明できる。また、QCSE の本質である励起子の電荷分離の速度は、励起子が厚さ 3 nm の発光層内に強く拘束されることから、励起子-SP 間エネルギー移動過程を含む発光過程に比べても圧倒的に速い過程であることが報告されている[13]。従って、最長ピーク波長の短波長シフトに QCSE は関与しておらず、純粋に励起子局在効果のキャンセルによって生じたものと考えられる。

非被覆部位において見られたピーク強度-波長間の負の相関、及び広い波長分布は、光励起によって生じた励起子の電荷による QCSE の緩和を考慮することで説明できる。Figure 2-12 に QCSE に対する励起子の電荷による緩和、及び同効果に対し励起子-SP 間エネルギー移動が及ぼす影響について解釈をするにあたって用いた kinetic モデルの模式図を示した。緑色発光 InGaN/GaN QW の発光層のバンドギャップ幅は、QCSE の影響により本来よりも狭くなった状態にあるため、QCSE の影響の強弱によってある程度バンド幅にばらつきが生じると考えられる。ここで、2.2.1 項で先述したように、QCSE が結晶の歪みによって生じる静電場である、ピエゾ電界に起因する現象であることを考慮する必要がある。静電場であるピエゾ電界は、光励起による発光層内の励起子の増加に伴い、その電荷の存在によってある程度緩和されうる[8, 15]。QCSE の起源である静電場が緩和されるならば、QCSE によるバンドギャップの歪みによる長波長化も同時に緩和されるはずである。

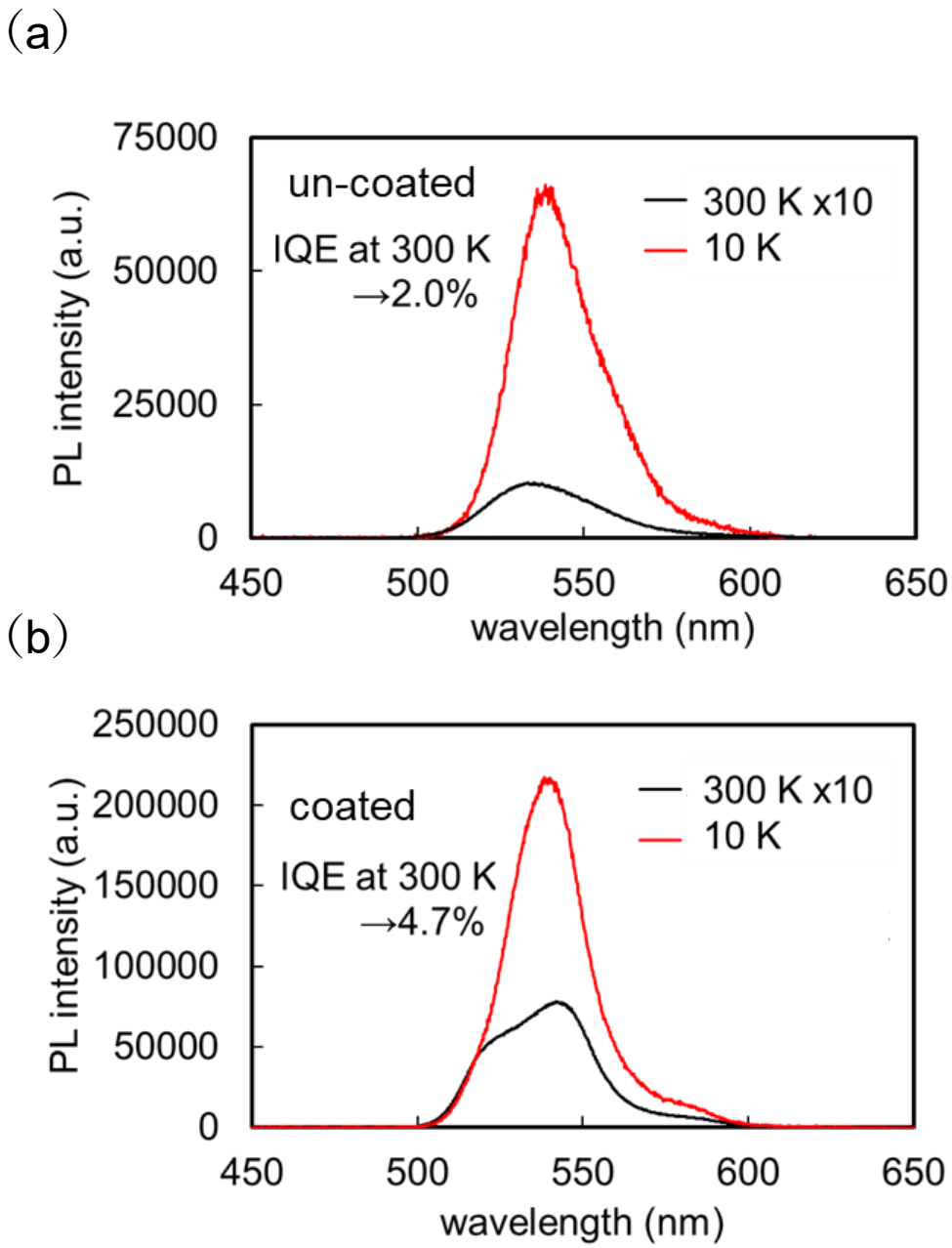


Figure 2-10　銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW での発光増強における IQE 上昇の寄与を確認するために行った (a) 非被覆部位及び (b) 銀被覆部位における温度依存 PL スペクトルの測定結果

このように考えた場合、Figure 2-12 (b)のように、励起子の電荷による静電場の緩和の程度は発光層内の各位置における、定常状態での励起子密度に依存することになる。このことから、Fig.2-8 (a)で示された、面内方向で連続的に変化する発光強度の空間不均一性は、各位置における静電場に対する緩和の程度、即ち励起子密度が反映されたものと見なすことができる。

励起子の電荷による QCSE 緩和に起因するバンドギャップ幅の変化については複数のグループから報告されている。De らは励起強度の上昇に伴って InGaN/GaN QW の発光寿命が短縮され、同時に IQE が上昇することを報告している[15]。これは QCSE による電化分離が励起強度の上昇と共に緩和されたことを示唆している。また Chen らは本研究と同様の銀被覆 InGaN/GaN QW のある一点における PL スペクトルプロファイルの励起強度依存性について報告しており、やはり QCSE 緩和の寄与について言及している[19]。

以上のことから、非被覆部位におけるピーク強度-波長間に見られた負の相関、及び広いピーク波長分布は QCSE によるバンドギャップの歪みによる長波長化と、励起子の電荷によるその緩和強度の空間不均一性が反映されたものと考えられる。

Figure 2-12 (b)は銀被覆部位におけるピーク強度-波長間相関の変化に対する励起子-SP 間エネルギー移動の寄与を説明したものである。先述した通り、QCSE の緩和は定常状態における励起子密度が高くなることで生じる。発光層近傍に銀薄膜が存在する場合、励起子-SP 間のエネルギー移動という形で通常の輻射・非輻射の両過程よりも速い速度で発光層中の励起子が失活することになる。これにより定常状態における励起子密度が低下したことで、非被覆部位においてみられた QCSE の緩和が起こらなくなったために、波長分布としては長波長側のみが残されたものと考えられる。

この説が正しい場合、銀被覆部位においては発光寿命の短縮が起こっていると考えるのが自然である。Figure2-13 に示したのはその確認のために行った時間分解 PL 測定の結果である。非被覆部位における発光寿命は~20 ns、銀被覆部位においては 8.6 ns と算出された。Fig.2-10 で見積もった各部位における IQE の値と式(4)から、SP からの励起子-SP 間エネルギー移動の時定数(速度定数の逆

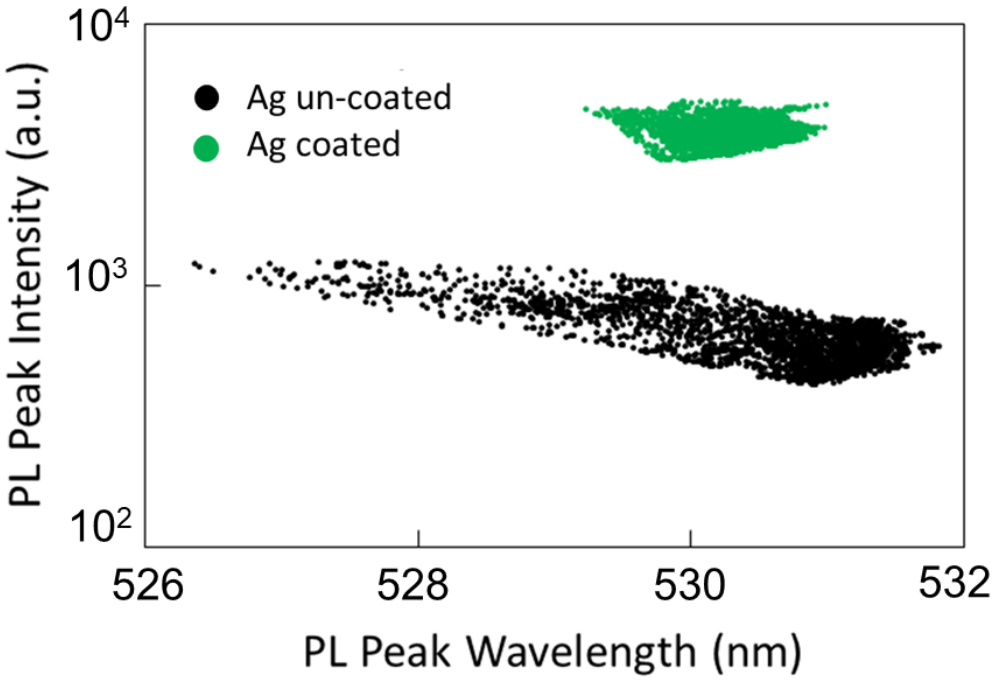


Figure 2-11 Fig.2-8,9 に示した走査範囲における銀被覆部位（青）及び非被覆微意（黒）のピーク強度-波長間相関プロット

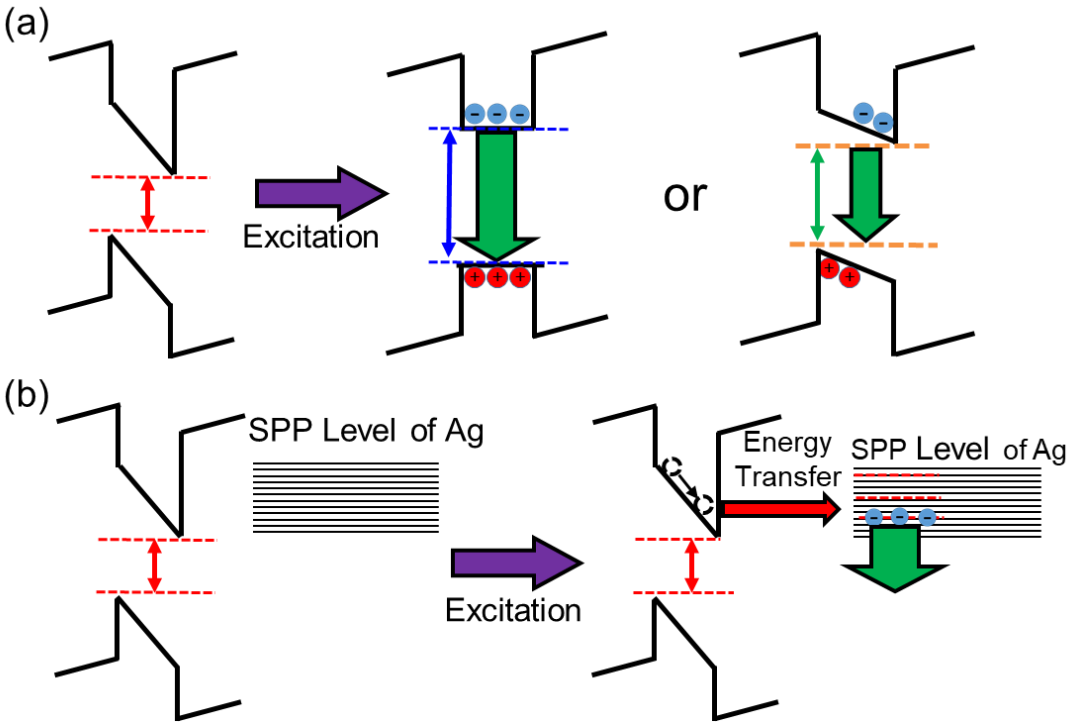


Figure 2-12 銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW の銀被覆部位で起こる、励起子-SP 間エネルギー移動によるピーク波長シフト、及びピーク強度-波長間相関変化機構の模式図

数)を算出する最長で 15 ns(SP からの光取り出し効率が 100%の場合)という値となり、少なくとも非被覆部位における発光寿命よりも速い過程であることが示唆された。また、本サンプルにおける銀被覆部位の IQE 上昇が非被覆部位と比べて~2 倍程度に留まったことを考慮すると、実際の光取り出し効率が相当に低く、発光層内の励起子密度に直接影響する励起子 SP 間エネルギー移動の時定数は 15 ns よりかなり短いものである可能性は十分にある。

以上のことから、銀被覆 InGaN/GaN QW においてピーク波長分布が狭くなったこと、及びピーク強度-波長間の負の相関の消失は、励起子-SP 間エネルギー移動によって定常状態における励起子密度が相対的に低下したことにより、非被覆部位においてピーク強度-波長間相関に反映されていた QCSE の緩和がキャンセルされたことによるものと結論された。

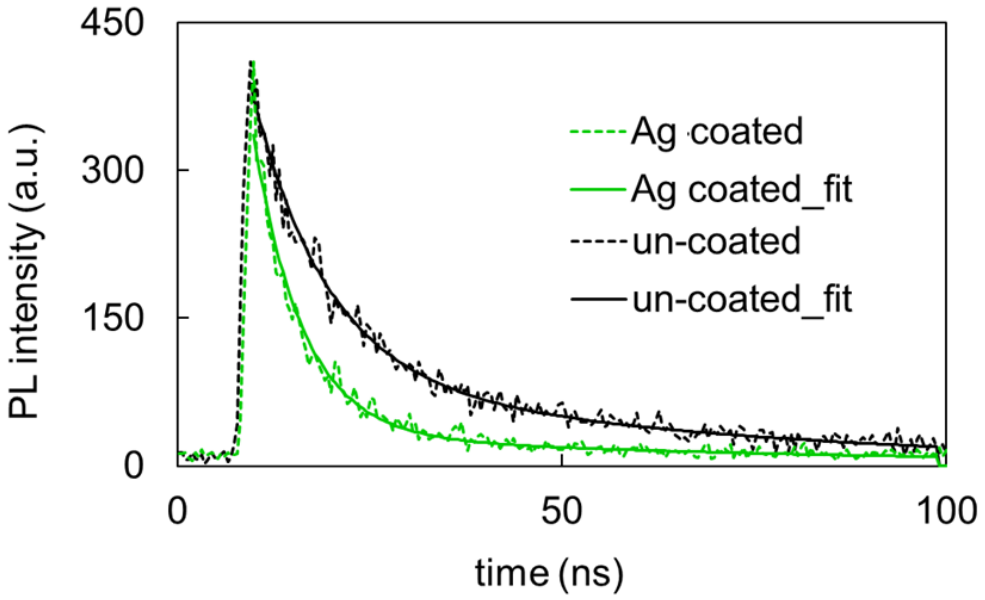


Figure 2-13　銀被覆緑色発光 InGaN/GaN QW での発光増強における励起子-SP 間エネルギー移動による蛍光寿命短縮への寄与を確認するために行った時間分解 PL 測定の結果

2.4 まとめ

本章において、銀蒸着を施した青色、緑色発光 InGaN/GaN QW において、励起子-SP 間エネルギー移動に起因するピーク強度-波長間相関の劇的な変化が観測された。更に、ピーク波長分布の短波長シフトも同時に観測され、これは励起子-SP 間エネルギー移動の過程が発光層内の In 組成の空間不均一性によって生じる励起子局在効果による励起子のトラップよりも速い過程であることの証左であるといえる。緑色発光のサンプルにおいて波長分布範囲が明らかに狭くなったことについても、励起子-SP 間エネルギー移動過程により、発光層内での定常状態における励起子密度が低下した結果、非被覆部位における広いピーク波長分布の起源となっていた QCSE の緩和が低減された結果と考えられる。

参考文献

1. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells," Nat Mater 3, 601-605 (2004).
2. 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, 071102 (2005).
3. J. S. Biteen, D. Pacifici, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupLEDilicon nanocrystal-nanostructured gold emitters," Nano Lett 5, 1768-1773 (2005).
4. A. Fadil, D. Iida, Y. T. Chen, Y. Y. Ou, S. Kamiyama, and H. Y. Ou, "Influence of near-field coupling from Ag surface plasmons on InGaN/GaN quantum-well photoluminescence," J. Lumines. 175, 213-216 (2016).
5. C. H. Lu, C. C. Lan, Y. L. Lai, Y. L. Li, and C. P. Liu, "Enhancement of Green Emission from InGaN/GaN Multiple Quantum Wells via Coupling to Surface Plasmons in a Two-Dimensional Silver Array," Adv. Funct. Mater. 21, 4719-4723 (2011).
6. K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, and K. Tamada, "High-efficiency light emission by means of exciton–surface-plasmon coupling," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 32, 58-77 (2017).
7. Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, "Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm," Appl Phys Lett 70, 981-983 (1997).
8. A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Kawakami, S. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Spatial and temporal luminescence dynamics in an InxGa1-xN single quantum well probed by near-field optical microscopy," Appl Phys Lett 81, 4353-4355 (2002).
9. K. Okamoto, A. Kaneta, Y. Kawakami, S. Fujita, J. Choi, M. Terazima, and T. Mukai, "Confocal microphotoluminescence of InGaN-based light-emitting diodes," J. Appl. Phys. 98, 064503 (2005).
10. K. Okamoto, A. Scherer, and Y. Kawakami, "Near-field scanning optical microscopic transient lens for carrier dynamics study in InGaN/GaN," Appl Phys Lett 87, 161104 (2005).
11. A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami, "Nanoscopic recombination processes in InGaN/GaN quantum wells emitting violet, blue, and green spectra," Physical Review B 78(2008).
12. H. Jeong, H. J. Jeong, H. M. Oh, C. H. Hong, E. K. Suh, G. Lerondel, and M. S. Jeong, "Carrier localization in In-rich InGaN/GaN multiple quantum wells for green light-emitting

diodes," Sci Rep 5, 9373 (2015).
13. D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, "Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures - the Quantum-Confined Stark-Effect," Physical Review Letters 53, 2173-2176 (1984).
14. Y. Kawakami, A. Kaneta, K. Omae, A. Shikanai, K. Okamoto, G. Marutsuki, Y. Narukawa, T. Mukai, and S. Fujita, "Recombination dynamics in low-dimensional nitride semiconductors," Phys Status Solidi B 240, 337-343 (2003).
15. S. De, A. Layek, S. Bhattacharya, D. K. Das, A. Kadir, A. Bhattacharya, S. Dhar, and A. Chowdhury, "Quantum-confined stark effect in localized luminescent centers within InGaN/GaN quantum-well based light emitting diodes," Appl Phys Lett 101, 121919 (2012).
16. X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence," Opt Express 21, 3145-3151 (2013).
17. Y. Estrin, D. H. Rich, S. Keller, and S. P. DenBaars, "Observations of exciton-surface plasmon polariton coupling and exciton-phonon coupling in InGaN/GaN quantum wells covered with Au, Ag, and Al films," J Phys Condens Matter 27, 265802 (2015).
18. E. M. Purcell, "Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies," Physical Review 69, 681-681 (1946).
19. C. Y. Chen, Y. C. Lu, D. M. Yeh, and C. C. Yang, "Influence of the quantum-confined Stark effect in an InGaN/GaN quantum well on its coupling with surface plasmon for light emission enhancement," Appl Phys Lett 90, 183114 (2007).

第 3 章

アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による緑色発光

InGaN-GaN 系量子井戸の発光増強の観測と評価

3.1　はじめに

本章では、これまで主に用いられていた銀に代わって、アルミニウムを SP のための金属として用いることを検討する。アルミニウムは紫外-可視光域の広いプラズモン特性をもつため、第 2 章において扱った銀の場合では不可能な紫外~近紫外域（波長 200-400 nm）の光とも共鳴が可能である。従って蒸着プロセスで成膜されるアルミニウムナノグレイン構造上の SP を用いることで SP- 励起光、SP-励起子両方の共鳴、およびそれを利用した可視光全域での発光、受光素子両方でのプラズモン応用が期待できる。

そこで本章において、緑色発光の InGaN 系量子井戸のアルミニウムナノグレインによる SP を用いた発光増強をモデルとしてその機構の評価を行い、これを通して紫外-可視の発光を持つ素子または同波長域の光を吸収して駆動する素子の高効率化に寄与し得るアルミニウム上の SP の応用するにあたって必要になるであろう、基本的な知見を得ることを目的とした。

3.2　背景

3.2.1 アルミニウムを用いたプラズモン構造に関する報告例

アルミニウムを用いた紫外域での LSPR についての研究は既に先行研究がいくつもある。例えば、2014 年、Knight らは酸化被膜および周囲の媒質がアルミニウムのプラズモン特性に及ぼす影響について検討し、アルミニウムのナノディスクを真空中に置いた場合、厚さ 3 nm の酸化被膜がある場合、および媒質として Si を考慮した場合の吸収スペクトルのピークがそれぞれ~200 nm,~230 nm、

および~270 nm の波長域に現れることを報告した[1]。他にも単純なナノ微粒子[2]、ナノロッド[2, 3]及びナノトライアングル[4]といった様々な構造の作製とプラズモン特性の評価についての報告がなされている。上記の例は全てトップダウン的なプロセスによって行われたものである。表面の酸化が容易に起きるアルミニウムの場合、酸化被膜の影響は無視できないものであり、またその酸化のされやすさからプラズモン特性を持ちうるサイズのアルミニウム微粒子のボトムアッププロセスでの作製は困難とされていたためである[3, 5]。

2013 年には Martin らにより疎水処理を行った基板上に厚さ 5~15 nm 程度のアルミニウムを蒸着した後加熱処理を行うことで基板上にアルミニウム微粒子を得るボトムアッププロセスでのアルミニウム微粒子の作製方法が報告された[6]。この際、調製されたアルミニウム微粒子が約 270 nm に吸収ピークを持ち、かつ吸収プロファイルが酸化アルミニウム被膜とガラス基板の存在を考慮した理論曲線と一致していることが示された。この他にも 1.4 節で触れた紫外域に発光波長をもつ AlGaN/AlN QW の発光効率上昇にも用いられる[7, 8]。また、QW 以外の例でも、2013 年の Wu らによる ZnO ナノロッドからの紫外発光の増強[9]、同年の Lozano らによる赤色発光色素の増強[5]など、アルミニウムのプラズモン材料としての特性は近年多くの注目を集めている。また金、銀などの貴金属に比べ材料コストが圧倒的に低いことを考えても、今後のプラズモニクスを論じる上でアルミニウムの存在は決して無視できないものといえる。

3.2.2　アルミニウムを可視光発光の InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強に用いる意義

1.2.4 節の Fig.1-3 で示したように、アルミニウムは基本的には紫外域におけるプラズモン特性を持つ材料である。伝搬光よりも状態密度の高い、プラズモン特性を示す領域は非常に広範であり、可視光域における利用も可能である。また、同一波長で共鳴させた場合、銀に比べてアルミニウムの方が SP の電場のしみこみ深さが大きいという利点がある。式(6)にある金属/誘電体界面に生じる SP の電場のしみこみ深さの定義式を示した。

$$d_{SP} = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon_d+\varepsilon_m}{\varepsilon_d\varepsilon_m}} \qquad (6)$$

ここで、λ は真空中における光の波長ε_d、およびε_mはそれぞれ誘電体と金属の誘電関数である。この式から Ag/GaN 界面に生じる SP の GaN 側への染み込み深さは青色発光（480 nm）との共鳴で 20.1 nm、緑色発光（530 nm）との共鳴で 35.5 nm と算出される。従ってこれよりも厚いスペーサー厚を用いた場合、効果的な励起子-SP 間共鳴が起きなくなると考えられるため、これ以前の報告ではスペーサー厚が 10 nm の QW を用いていた[10, 11]。実際に SP の染み込みよりも十分厚いスペーサー厚 150 nm の QW では発光増強は観測されなかった[12]。つまり、実際の LED 構造において効果的な SP-励起子間の相互作用を得るには銀-発光層間にある p-GaN 層に相当する層(以下、スペーサー層と記述)を SP の電場の染み込みよりも十分薄くする必要があった。ここにプラズモンを応用した LED を含む半導体素子に共通する、実用化における大きな障壁がある。

スペーサー層は実際の LED 素子においてはマグネシウムによる p 型のドーピングを施した上で使用される。しかしながら実際に InGaN 系 QW の p 層の厚さを 10 nm まで薄くすると、各層間のオーミックコンタクトの実現、および p 型ドーピングそのものが実現困難となる。実際に 2007 年に Yeh らにより報告された SP 励起のための銀薄膜を含む電流駆動の LED 素子は 100 nm 厚の p 型層を備えていたが、SP 以外の光学効果を含めても 1.25 倍程度の増強度にとどまっていた[13]。これに対し Al/GaN 界面に生じる SP のしみこみ深さを式(6)から計算すると、青色発光との共鳴では 66.4 nm、緑色発光では 85.8 nm という銀の場合よりも長い値を持つため、銀の場合よりも厚い p 層を用いても一定の励起子-SP 間の相互作用が維持できると考えられる。また、アルミニウムは銀と比べて短波長側に SP の共鳴波長をもつ[14]ため、銀には不可能な 400 nm 付近の波長の光との共鳴が可能である。このため、銀を用いた場合とは異なり、可視光全域を励起光とした際にも、励起光-SP 間共鳴を起こす可能性がある。

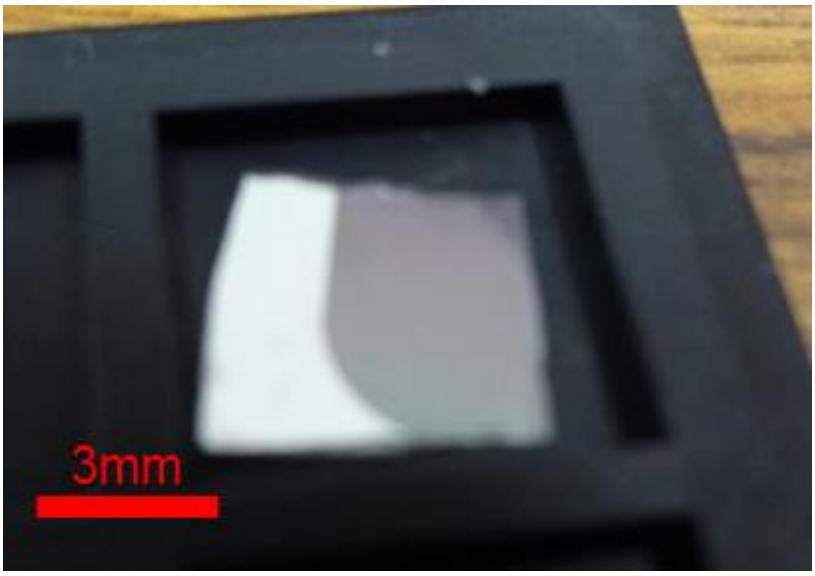
3.3 アルミニウム薄膜による InGaN/GaN QW の特異な発光増強の観測とその機構に関する考察

3.3.1 サンプルの作製

本章において InGaN 系 QW のアルミニウムによる発光増強を観測するにあたり、第 2 章同様、MOCVD 法によるヘテロエピタキシャル結晶成長でサファイア基板上に作製された QW を使用した（Figure 2-1）。今回用いた銀による増強が得られた際の 10 nm よりも厚い、40 nm のスペーサー層を採用した。この厚さは 3.2.2 項に示した式(6)から計算されたしみ込み深さのおよそ半分程度になるよう決定したものである。また SP の影響の有無を確認するためのリファレンスとして、SP の染み込み長よりも十分厚い 150 nm の GaN スペーサー層をもつサンプルも作製した。

蒸着源としてニラコ製のアルミニウム線（純度 99.99%）を用いた。同一サンプルでアルミニウム蒸着部位と、非蒸着部位間の比較を行うため、~5 mm 角の InGaN/GaN QW の表面の半分ほどに蒸着速度 3.5~5.0Ås^{-1} でアルミニウムを成膜した（Figure 3-1 (a)）。不働態となったアルミニウム表面の酸化被膜の厚さが数 nm 程度とされることから、アルミニウムの膜厚は表面の酸化の影響が充分無視できる 50 nm とした。この膜厚ではアルミニウム側からの QW の励起は不可能であるため、基板側からの励起が必要である。このためサファイア基板の裏面はケミカルウォッシュによる研磨で光散乱が抑えられた平坦な表面となっている。その他条件は第 2 章における銀の製膜時と共通である。Figure 3-1 (b)に上記プロセスで成膜したアルミニウム薄膜表面の AFM 像を示した。蒸着時に自然発生したと思われるランダムグレイン構造が見て取れる。同 AFM 像は表面の形状を観測したものであるが、アルミニウム/GaN 界面のアルミニウムグレインの粒界の構造もこれに近いものとなっていることが予想される。励起光及び発光-SP 間共鳴条件の詳細は付録 A を参照のこと。

（a）



（b）

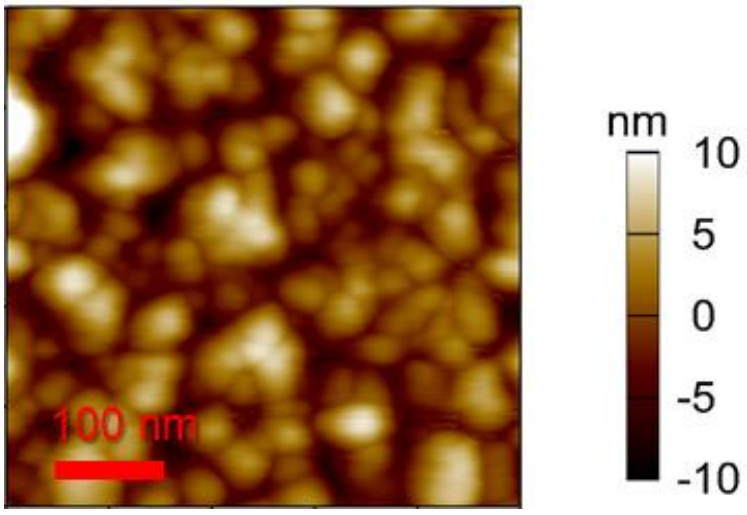


Figure 3-1　(a) 本章で用いたアルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW の外観(b) (a)に示したサンプルのアルミニウム被膜表面の AFM 像

3.3.2　顕微鏡下におけるアルミニウムによる発光増強の観測

ここでの観測系は第 2 章で PL マッピングを行った際と同様のもの(Fig. 2-2)であるため、説明を割愛する。Figure 3-2 (a)に同観測系において前項で作製したスペーサー厚 40 nm のサンプルの、アルミニウム蒸着部位と非蒸着部位の境界付近において得られた蛍光顕微像を示した。蒸着部位と非蒸着部位を比較すると発光強度に明らかな差が認められる。Figure 3-2 (b)に示したのは、同サンプルのアルミニウム蒸着部位および非蒸着部位における発光強度を非蒸着部位におけるピーク強度を 1 として規格化した発光スペクトルである。この図からピーク強度比で~80 倍の増強が得られたことがわかる。これは以前の銀を用いた報告[10-12, 15]と比較しても明らかに大きな増強である。3.2 節に示したように、アルミニウムの SP のしみ出し長は銀のものよりも長いが電場増強効果そのものは銀の方が大きいため、銀を用いた際の緑色発光の発光増強（~7 倍）[15]よりもはるかに大きな増強が得られたことは、この時点では予想外のものだった。Figure3-3 (a), (b)に厚さ 50 nm のアルミニウムを蒸着した、150 nm スペーサー厚の緑色発光 InGaN 系 QW の、蒸着部位と非蒸着部位の境界において得られた蛍光顕微像および各部位における PL スペクトルを示した。この際の発光増強度は~4 倍程度と、40 nm のスペーサー厚のサンプルよりも著しく小さなものとなった。150nm の膜厚は発光波長である~540 nm、及び励起波長である~405 nm とアルミニウム/GaN 界面における SP の共鳴により生じる電場の染み込み深さよりも十分大きい。従ってこの時得られた 4 倍の発光増強には SP の効果は関与しておらず、光散乱・反射などの光学効果の寄与であると考えられる。これらの結果との比較から、スペーサー厚 40 nm のサンプルにおいて得られた発光増強の大部分は SP による寄与であることが示唆されたといえる。

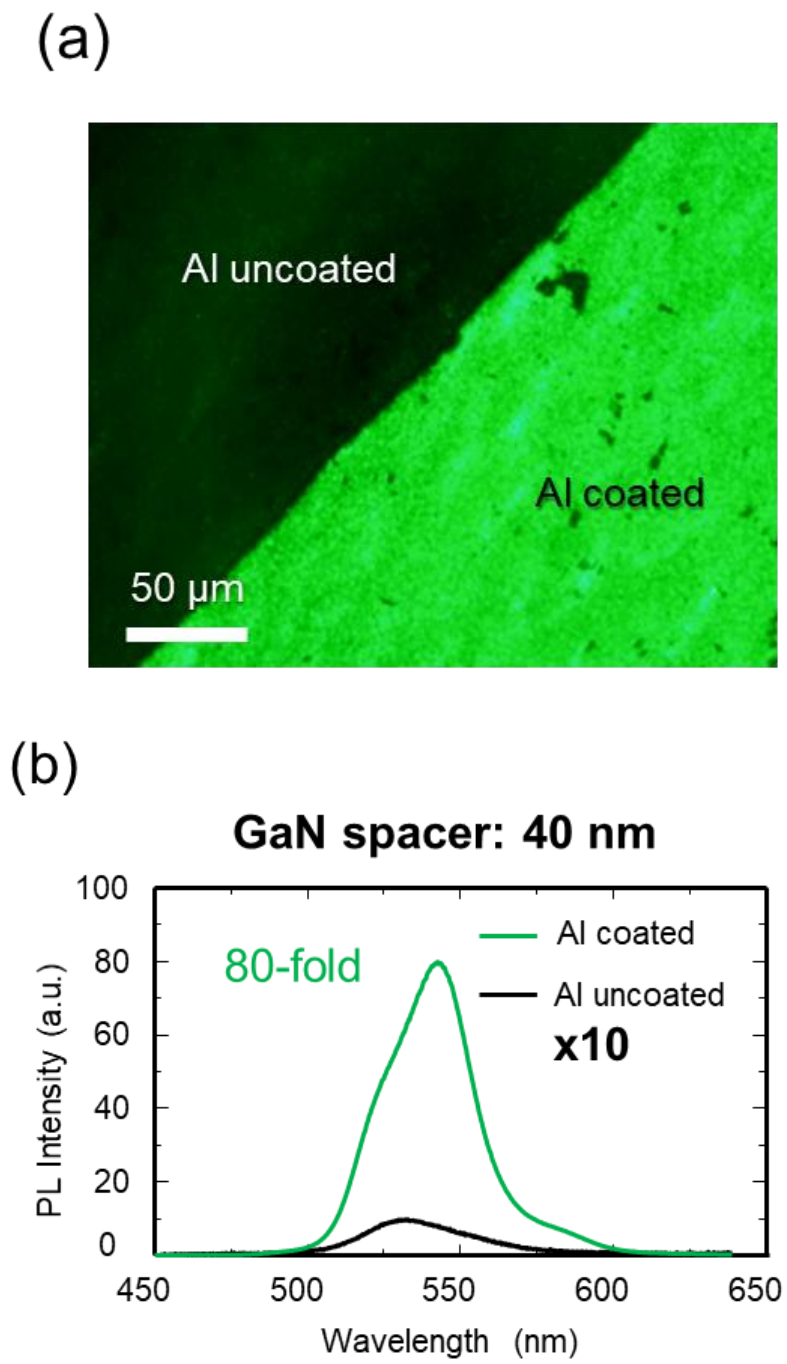


Figure 3-2　スペーサー厚 40 nm のアルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW の(a) アルミニウム被覆/非被覆境界付近における蛍光顕微像 (b) アルミニウム被覆部位、非被覆部位から得られた典型的な PL スペクトル

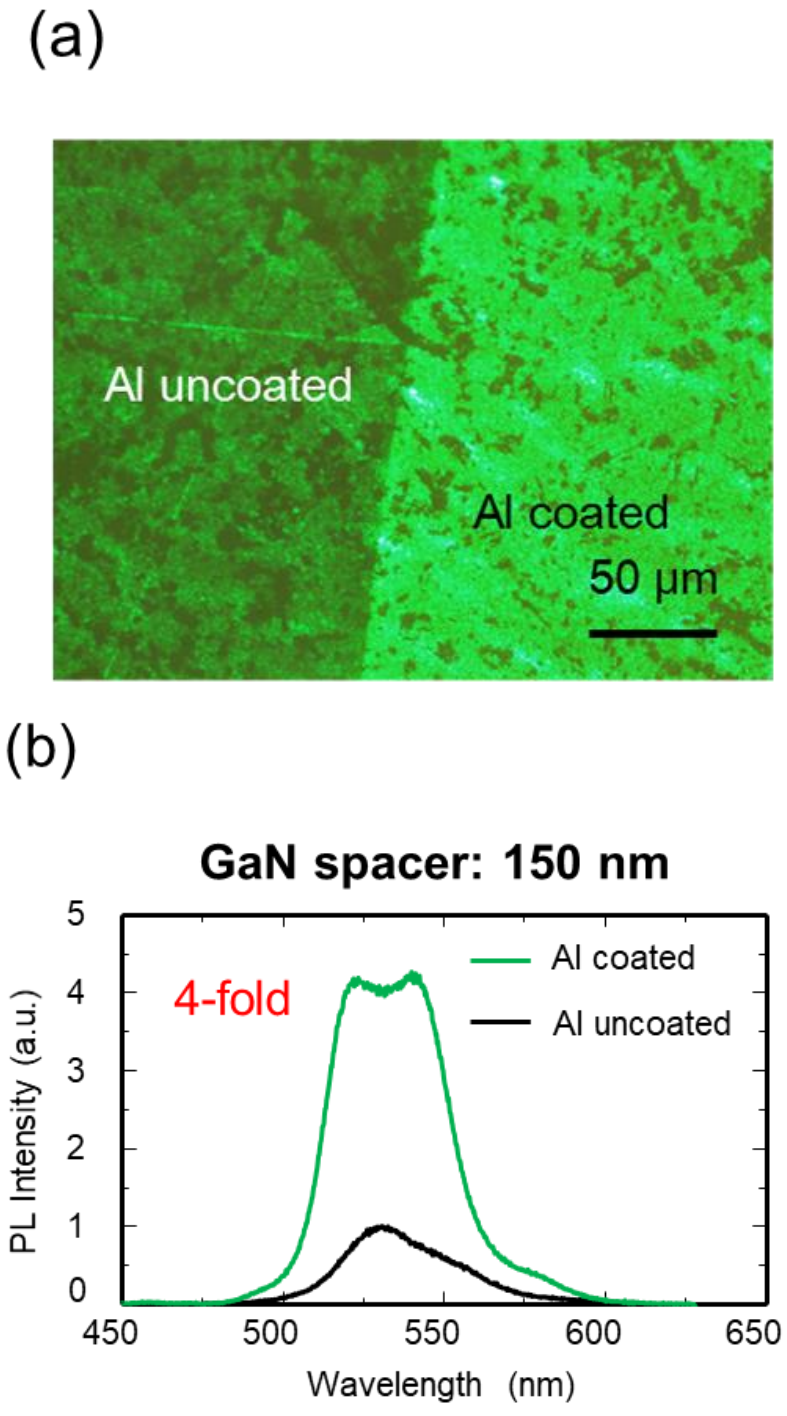


Figure 3-3　スペーサー厚 150　nm のアルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW の(a) アルミニウム被覆/非被覆境界付近における蛍光顕微像 (b) アルミニウム被覆部位、非被覆部位から得られた典型的な PL スペクトル

3.3.3 発光増強前後における励起スペクトルプロファイルの比較

前項においてスペーサー厚 40 nm の緑色発光 InGaN 系 QW において膜厚 50 nm の蒸着アルミニウム薄膜により SP によるものと考えられる非常に大きな発光増強が得られた。この発光増強には『発光(励起子)-SP 間の共鳴による発光効率の上昇』、及び『励起光-SP 間の共鳴による光吸収効率の上昇』の両方の寄与が考えられる。従って本項においては、サンプルに対して照射する励起光の波長を走査的に変化させた際の各励起光波長における蛍光体の発光強度の連続的データをプロットした励起スペクトルを解析することにより、前項で得られた発光増強の機構における励起光、発光由来の寄与の分離を目的として励起スペクトルの測定を行った。

励起スペクトルの測定には蛍光分光器（RF-5300）を用いた。光源に用いられているのはキセノンランプである。キセノンランプは深紫外~IR の広い発光波長を有し、220~750 nm の波長域の測定が可能である。この白色光を分光器に通すことで特定波長の光を励起光として取り出すことができる。この分光器によって取り出された励起光によって励起されたサンプルが発光すると、その発光は凸レンズ二枚で構成される共焦点系により集光され、分光器を通して波長分解される。光電子増倍管（Photo multiplier tube：PMT）により光子数をエネルギー(波長)別に定量される。励起光の走査範囲は 250~450 nm、設定した発光波長は今回用いた InGaN 系量子井戸の発光スペクトルのピークである 525～535 nm とした。

Figure 3-4 (a)に 2 章で作製したサンプルのアルミニウム蒸着部位と非蒸着部位における励起スペクトルの測定結果および各励起波長における発光増強度のプロットを同時に示した。まずアルミニウム非蒸着部位における励起スペクトルのプロファイルを見てみると、GaN のバンドギャップに相当する 365 nm よりも短波長側で発光強度が非常に大きくなっていることがわかる。これは GaN による光吸収によりで発生した励起子が InGaN 層に流入することにより全体での励起効率が上昇しているためであると考えられる。

次にアルミニウム被覆部位における励起スペクトルに注目すると、アルミニ

ウム非被覆部位とまったく異なる挙動を示している。全波長域において非被覆部位よりも励起スペクトルの強度が増加しているが、各励起波長における増強度は GaN のバンドギャップに相当する 365 nm よりも長波長域側と短波長側で大きな差異がみられた。Figure3-4 (b)に 340 nm および 440 nm の励起波長でサンプルのアルミニウム非蒸着部位を励起した際の発光スペクトルを規格化して示した。これらの発光スペクトルはほぼ同じプロファイルを示しており、いずれの場合も QW からの緑色発光を検出できていることを示している。しかしその増強機構は 365 nm よりも長波長域側と短波長側で異なると考えられる。

GaN のバンドギャップに当たる 365 nm から~450 nm までの可視光域の広い励起波長域においては、アルミニウム薄膜の存在により数十倍の特に顕著な増強が得られた。最も大きな増強度は顕微鏡下での場合と同様の~80 倍に至った。長波長側の励起波長域において増強度が周期的に変化しているのが見られるが、これはおそらく InGaN 系 QW の多層構造による光干渉に由来するものと考えられる。

逆に GaN のバンドギャップよりも短波長側の励起波長域においては長波長側に比べ増強度としては非常に小さく、アルミニウム薄膜の存在により~4 倍の増強にとどまった。GaN のバンドギャップより短波長側での吸光係数は~10^{-5} cm^{-1} であるため、この波長域の励起光は 4 μm の GaN により完全に吸収され、アルミニウム/GaN 界面に届かないものと考えられる。したがって励起光-SP 間の共鳴が起きることはなく、その影響が発光増強に関与することもない。つまりこの波長域において得られた~4 倍の発光増強には、励起効率の寄与は含まれておらず、すべて EQE の上昇に由来するものと判断できる。この EQE 上昇由来の増強効果は長波長領域においても同様に寄与していると考えられる。従って可視光域において得られた~80 倍の発光増強において、EQE が増強した効果を除くと、励起光-SP 間の共鳴によって~20 倍の励起効率上昇効果が得られたと結論できる。

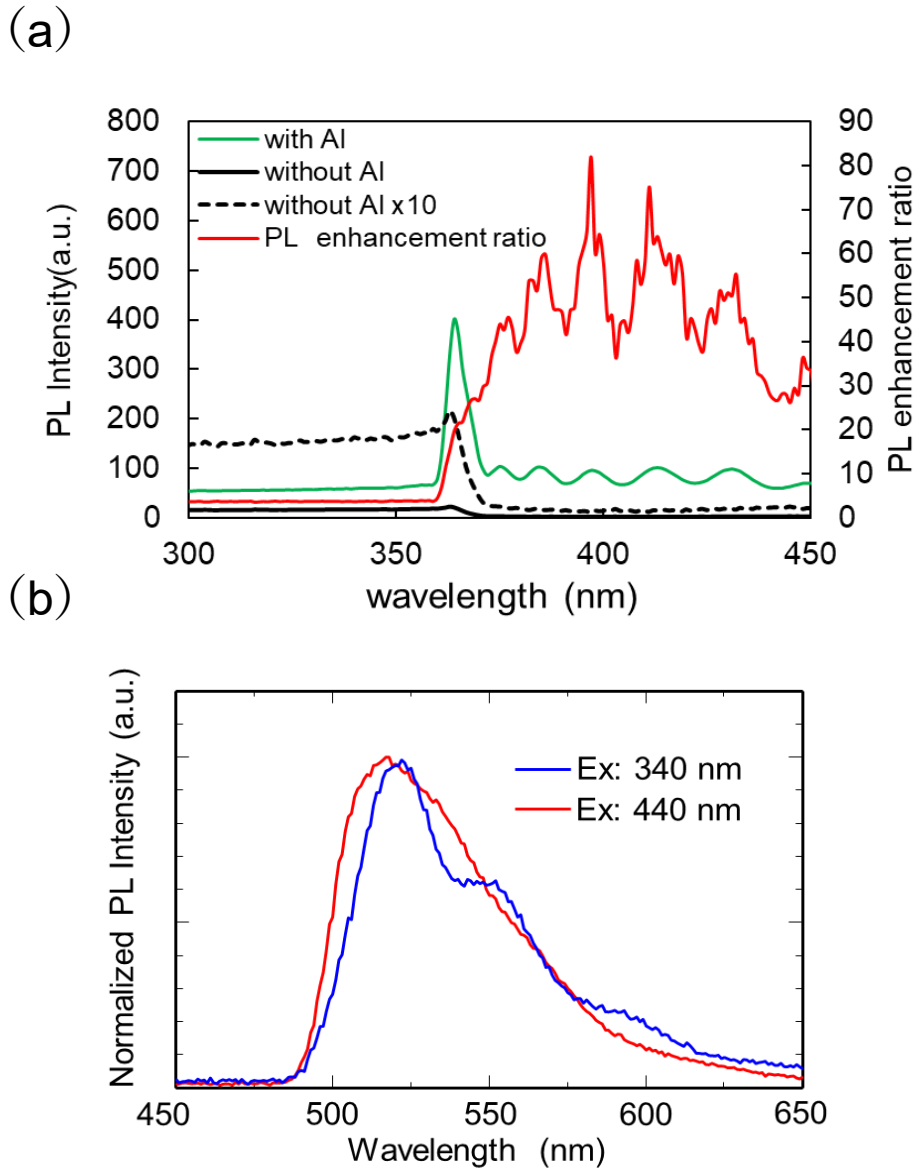


Figure 3-4　(a) アルミニウム被覆部位（緑）、非被覆部位（黒）から得られた励起スペクトル及び発光増強度の励起波長依存性（赤）. (b) 励起波長 340 nm（青）及び 440 nm（赤）における PL スペクトルのプロファイル比較

3.3.4　外部量子効率における内部量子効率と光取り出し効率の寄与

前項で、InGaN/GaN QW にアルミニウム薄膜を付与することで得られた著しい発光増強において、EQE の改善による寄与が~4 倍であることが示唆された。EQE は IQE（IQE の定義は 2.2.3 項の式(3)で述べたのでそちらを参照のこと)と LEE の積で表される。したがって、本項ではこれら二つの寄与を分離することを目的として行った、発光強度の温度依存性測定による IQE の見積もりとストリークカメラによる発光寿命の測定の結果について記述する。

C_{LEE} は一般的な平面サファイア基板上に作製された InGaN 系 QW では最大で~30%程度であるとされる。この C_{LEE} の低さは、可視光域において 2.5 という GaN 系材料の屈折率の高さに起因する光の取り出し角の狭さ（~26°）によるものである。アルミニウム薄膜による単純なミラー効果、及びナノグレイン構造による散乱効果がこれに寄与し得る。IQE 上昇が寄与する場合、その機構については第 2 章で記述した銀による発光増強と同様のものが想定された。従って、本章における内部量子効率の見積もり・及び発光寿命の見積もりも、第 2 章のものと同様の系によって行われた。

Figure 3-2 (a)に、発光スペクトルの 500~650 nm の波長範囲における積分強度の温度依存性を示した。このグラフにおいて、50 K 以下の温度範囲における積分強度はほぼ一定の値をとっている。この積分強度がほぼ一定になった際の IQE を 100%と仮定して強度比から算出された各温度における内部量子効率を温度に対してプロットしたものが Figure 4-3 (b)である。このグラフは同じ測定を 4 回行った平均値で示した。ここでは 10K における IQE を 100％としている。IQE の温度依存性はアルミニウム薄膜の有無にかかわらず、ほぼ同じプロファイルを示した。300 K における IQE は、4 回の平均でアルミニウム蒸着部位において 1.8±0.32%、非蒸着部位において 1.5±0.27％となった。以上のことから、アルミニウム薄膜による InGaN 系量子井戸の発光増強における IQE 上昇の寄与はほぼないものと結論した。従って、3.3.3 節で得られた 4 倍の発光効率上昇には C_{LEE} の上昇のみが寄与しているものと考えられる。また、この 4 倍の C_{LEE} は 3.3.2 節におけるスペーサー厚 150 nm のリファレンスサンプルで得られた発光増強度と一致している。従って、この C_{LEE} の上昇は、サファイア基板側または GaN スペーサー側で発光が散乱した結果、取り出し角の内側に入ることにより得られた

もの、及び薄膜によるミラー効果による寄与であると推測できる。

IQE の上昇には発光速度の上昇が伴うことについては第 2 章で示した通りである。従って Figure 3-5 で得られた IQE の上昇がないという結果は発光速度の上昇がなかったことも示唆している。

Figure 3-6 にアルミニウム被覆部位及び非被覆部位の時間分解 PL 測定結果を示した。この発光強度の時間変化のプロファイルに対して二次指数関数モデルによるフィッティングを行った結果得られた発光寿命を Table3-1 に示した。二次指数関数モデルを用いたのは、発光寿命に対して発光・非発光の過程に加え励起子間の相互作用が寄与するため、一次ではフィッティングが不可能であるためである。実際に発光強度を時間に対して片対数グラフ上にプロットした場合、線形にはならなかった。銀被覆青色発光 InGaN/GaN QW の発光増強の場合は最大~30 倍の発光速度上昇[8, 12]がみられたが、今回、アルミニウムアルミニウム蒸着部位における発光はむしろ非蒸着部位に比べて遅くなった。

量子井戸表面への薄膜によるコーティングによる発光速度の低下は、2007 年に Aierken らによる InGaAs 系 QW 表面の GaP と InP の極薄コーティングに関する報告でも言及されている[16]。この際の発光速度低下は QW 表面の不活性化に起因する非輻射失活速度の低下によるものとされており、4.3.1 項で言及した相対的な発光速度上昇に伴う IQE の上昇も同時に報告されている。対して、4.2 節においてアルミニウム薄膜の存在による緑色発光の InGaN 系 QW の IQE の上昇はないことが既に確認されている。従って本項の実験で確認された発光速度の低下は非輻射失活だけでなく輻射失活でも起きているものと推察される。

以上の結果及び考察から、アルミニウム被覆 InGaN 系量子井戸においては銀の場合に観測されたような IQE の上昇に伴う輻射速度の上昇は見られず、4.2 節で得られた結果は妥当なものであるといえる。

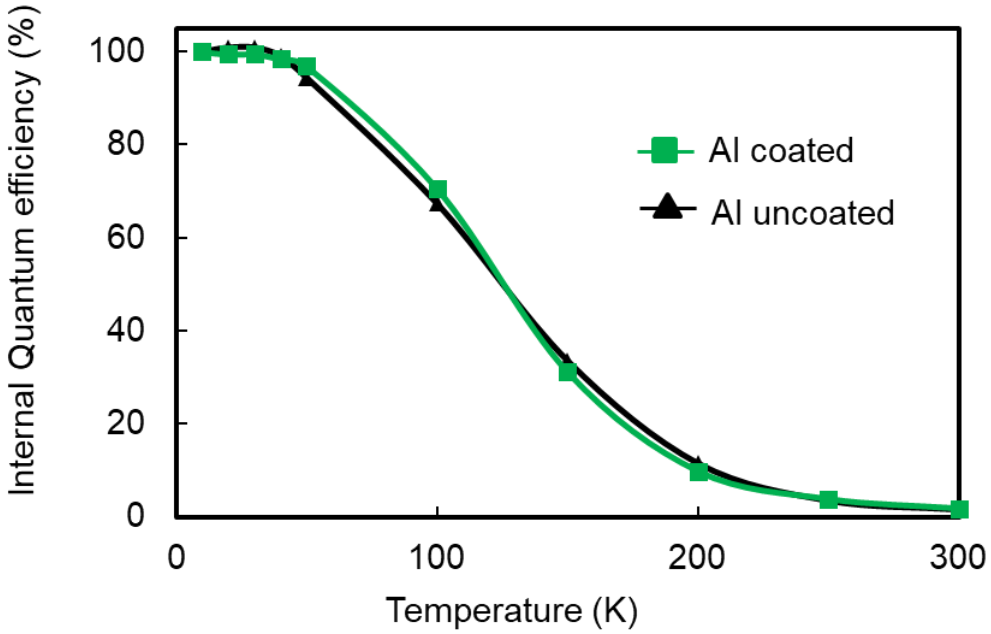


Figure 3-5　アルミニウム被覆部位（緑）及び非被覆部位（黒）における内部量子効率（IQE）の温度依存性

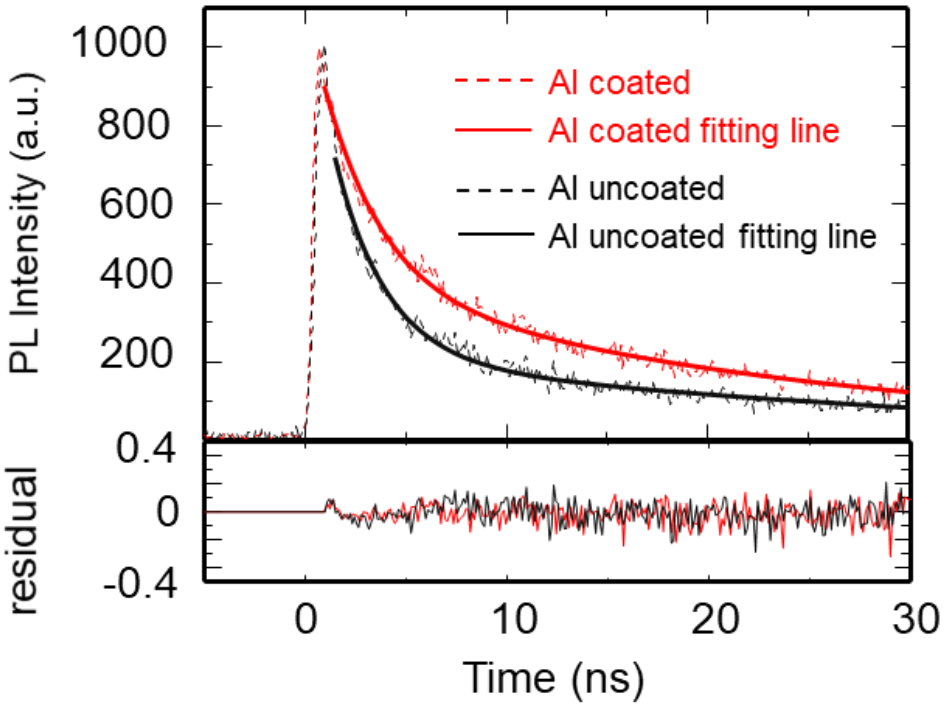


Figure 3-6　アルミニウム被覆部位（赤）及び非被覆部位（黒）における時間分解 PL 測定結果及び二次指数関数モデルによるフィッティング曲線

Table 3-1　Fig. 3-6 から得られたアルミニウム被覆緑色発光 InGaN 系量子井戸におけるアルミニウム被覆部位及び非被覆部位のからの発光寿命

	τ1	τ2
Al coated	3.3 ns	16.2 ns
Al uncoated	2.6 ns	44.4 ns

3.4 まとめ

本章において、緑色発光のアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW のアルミニウム被覆部位において、非被覆部位と比べ~80 倍に至る非常に大きな発光増強が得られた。励起スペクトルのプロファイルから、全体の発光効率の上昇が~4 倍であると見積もられた。また、励起効率の上昇の発光増強への寄与は~20 倍であると推測された。このことはアルミニウム/GaN 界面近傍において~20 倍の光捕集効果が得られたことを意味する。従って得られた大きな発光増強の主な機構が励起光とアルミニウム/GaN 界面に生じる SP の共鳴による励起効率上昇であることが確認された。この結果を受け、発光効率の上昇における IQE 及び C_{LEE} の寄与を分離することを目的とした、発光強度の温度依存性測定の結果から、IQE による発光効率上昇への寄与は殆どないことが分かった。また、時間分解測定の結果から見積もった蛍光寿命が銀の場合に確認された短縮傾向を見せなかったことも同様の結果を示唆するものである。励起スペクトルから見積もられた~4 倍の発光効率上昇は全て C_{LEE} の上昇によるものであることが確認された。

今回得られたアルミニウムによる非常に大きな励起効率上昇は、光検出、または高効率光電変換デバイスへの応用が期待される、非常に有用なものと言える

參考文獻

1. M. W. Knight, N. S. King, L. F. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum for Plasmonics," ACS Nano 8, 834-840 (2014).
2. Y. Ekinci, H. H. Solak, and J. F. Loffler, "Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods," J. Appl. Phys. 104, 6 (2008).
3. M. W. Knight, L. F. Liu, Y. M. Wang, L. Brown, S. Mukherjee, N. S. King, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum Plasmonic Nanoantennas," Nano Lett. 12, 6000-6004 (2012).
4. G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles," J. Phys. Chem. C 112, 13958-13963 (2008).
5. 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-Sci. Appl. 2, 7 (2013).
6. J. Martin, J. Proust, D. Gerard, and J. Plain, "Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films," Opt. Mater. Express 3, 6 (2013).
7. N. Gao, K. Huang, J. C. Li, S. P. Li, X. Yang, and J. Y. Kang, "Surface-plasmon-enhanced deep-UV light emitting diodes based on AlGaN multi-quantum wells," Sci Rep 2(2012).
8. K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, and K. Tamada, "High-efficiency light emission by means of exciton–surface-plasmon coupling," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 32, 58-77 (2017).
9. K. W. Wu, Y. F. Lu, H. P. He, J. Y. Huang, B. H. Zhao, and Z. Z. Ye, "Enhanced near band edge emission of ZnO via surface plasmon resonance of aluminum nanoparticles," J. Appl. Phys. 110, 5 (2011).
10. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells," Nat Mater 3, 601-605 (2004).
11. X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence," Opt Express 21, 3145-3151 (2013).
12. 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, 071102 (2005).
13. D. M. Yeh, C. F. Huang, C. Y. Chen, Y. C. Lu, and C. C. Yanga, "Surface plasmon coupling effect in an InGaN/GaN single-quantum-well light-emitting diode," Appl Phys Lett 91, 3 (2007).
14. A. D. Rakic, "Algorithm for the Determination of Intrinsic Optical-Constants of Metal-Films-Application to Aluminum," Appl. Optics 34, 4755-4767 (1995).
15. K. Okamoto and Y. Kawakami, "High-Efficiency InGaN/GaN Light Emitters Based on Nanophotonics and Plasmonics," IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 15, 1199-1209 (2009).
16. A. Alerken, T. Hakkarainen, J. Tiflikainen, M. Mattila, J. Riikonen, M. Sopanen, and H. Lipsanen, "Growth and surface passivation of near-surface InGaAs quantum wells on GaAs (110)," J. Cryst. Growth 309, 18-24 (2007).

第 4 章

アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の蛍光増強に対する空間分解評価

4.1　はじめに

本章においてはアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW において観測される、SP-励起光共鳴に起因する大きな蛍光増強について、第 3 章で示した基本的な増強機構に関する考察に基づき、第 2 章における顕微 PL マッピングと同様の手法により、InGaN/GaN QW 内での励起子の振る舞いを考慮した詳細な現象について議論するアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW の蛍光特性及び増強機構、及びその現象を議論するに当たって考慮すべき要素等については第 3 章[1]に詳述した。

また、本章で用いたサンプルは Fig.3-1 に示したものと同様のものである。ただし、既に蛍光増強が SP の寄与によるものであることは確認されているため、本章において議論するのはスペーサー厚 40 nm のサンプルのみとした。

その他実験条件は第 2 章における顕微 PL マッピング、及び第 3 章における PL スペクトル測定に準じたものである。

4.2 アルミニウム被覆 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング

4.2.1 アルミニウム被覆緑色蛍光 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピング

Figure 2-1 に前節で述べたサンプルから得られた顕微 PL マッピングの結果を示した。Figure2-1 (a), (b)はそれぞれサンプルの非被覆部位から得られたピーク強度及びピーク波長のマッピングイメージを示したものである。両イメージは走査範囲内において In 組成の不均一性が反映されたと考えられる光強度と波長の分布が見て取れ、また、ピークが長波長側にあるほどピーク強度が弱くなる、『負の相関』が顕著に表れていることがわかる。これについては第 2 章における緑色発光のサンプルにおける PL マッピングの結果[2]と一致した 。

Figure 4-2 (a), (b)及び Figure 4-3 (a), (b)はアルミニウム被覆部位中の異なる二か所の走査範囲 A 及び B から得られた、ピーク強度及びピーク波長マッピングを示したものである。Fig. 4-2 で示した走査範囲 A に注目すると、第 3 章で得られた結果と同じく非被覆部位に比べ非常に大きな発光増強が確認できる[1]。それ以上に注目すべき点として、非被覆部位における発光のピーク強度-波長間に見られた負の相関がここでは見られず、むしろどちらかと言えば正の相関に『逆転』したと言える状況となった。

対して、Fig. 4-3 で示した走査範囲 B では、Fig.4-2 で示した走査範囲 A ととは逆に、ピーク強度-波長間の関係性は明らかな負の相関を呈していることが見て取れる。つまり、アルミニウム被覆部位においては、非被覆部位における相関が『逆転』する場合、『保存』される場合の両方が観測されたことになる。これらは共通して、第 2 章における銀による蛍光増強で見られた『正または負の相関の消失』[2]とは大きく異なる結果である。

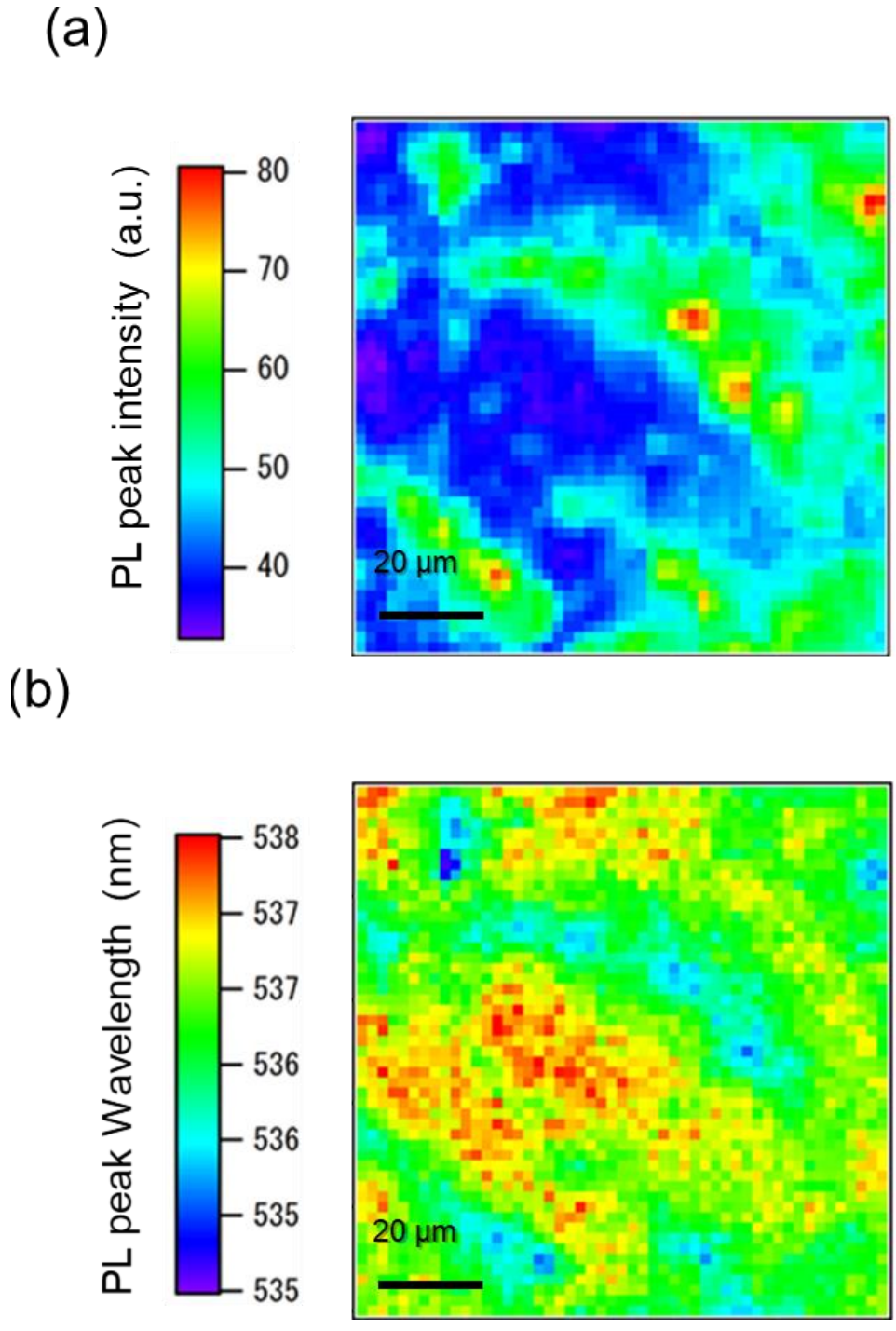


Figure 4-1 アルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW におけるアルミニウム被覆部位のある走査範囲から得られた(a) PL ピーク強度マッピング及び(b)ピーク波長マッピング

Figure 4-4 は Fig. 4-1 及び Fig. 4-2,3 においてマッピングイメージとして示した走査範囲を含む、複数の走査範囲から得られたピーク強度-波長間相関をグラフとして示したものである。“uncoated-3”、”Al coated-1”及び“Al coated-5”としたデータセットはそれぞれ、Fig. 4-1　及び Fig. 4-2 Fig. 4-3 においてマッピングイメージとして示した走査範囲から得られたものである。Fig. 4-4 においても、アルミニウム被覆部位と非被覆部位の間でピーク強度-波長間相関が全く異なっていることがわかる。Figure 4-4 から、顕微 PL マッピングを行った非被覆部位の全てにおいて蛍光のピーク強度-波長間に負の相関が現れたことがわかる。これら負の相関の起源は緑色蛍光 InGaN/GaN 系量子井戸の基本的な蛍光特性に起因する。同蛍光特性が発光層内の In 組成の偏りによる励起子局在効果に起因した”発光中心”及び“非発光中心”の存在[3-9]、及び結晶の歪みにより引き起こされる QCSE といった要素[6, 10-12]で決定されることは第 2 章を通じて述べた通りである。また、2.3.4 項に示した結果からは、ここで得られたピーク強度-波長間における負の相関も、第 2 章と同様に励起子密度の違いに依存して変化する、QCSE 緩和の程度の違いが反映されたものと結論できる。従って、アルミニウム被覆部位における相関変化について考察するにあたってもこれらの二つの要素を考慮する必要がある。Fig. 4-4 におけるアルミニウム被覆部位のピーク強度-波長プロット全体を見ると、非被覆部位に比べ短波長側にもプロットが分布しており、また同じ波長域においては正の相関を示したことがわかる。逆に長波長側では負の相関を見せており、最長のピーク波長は微小ながら長波長側にシフトした。更に相関の正負がある波長において入れ替わっているように見えることにも注目したい。

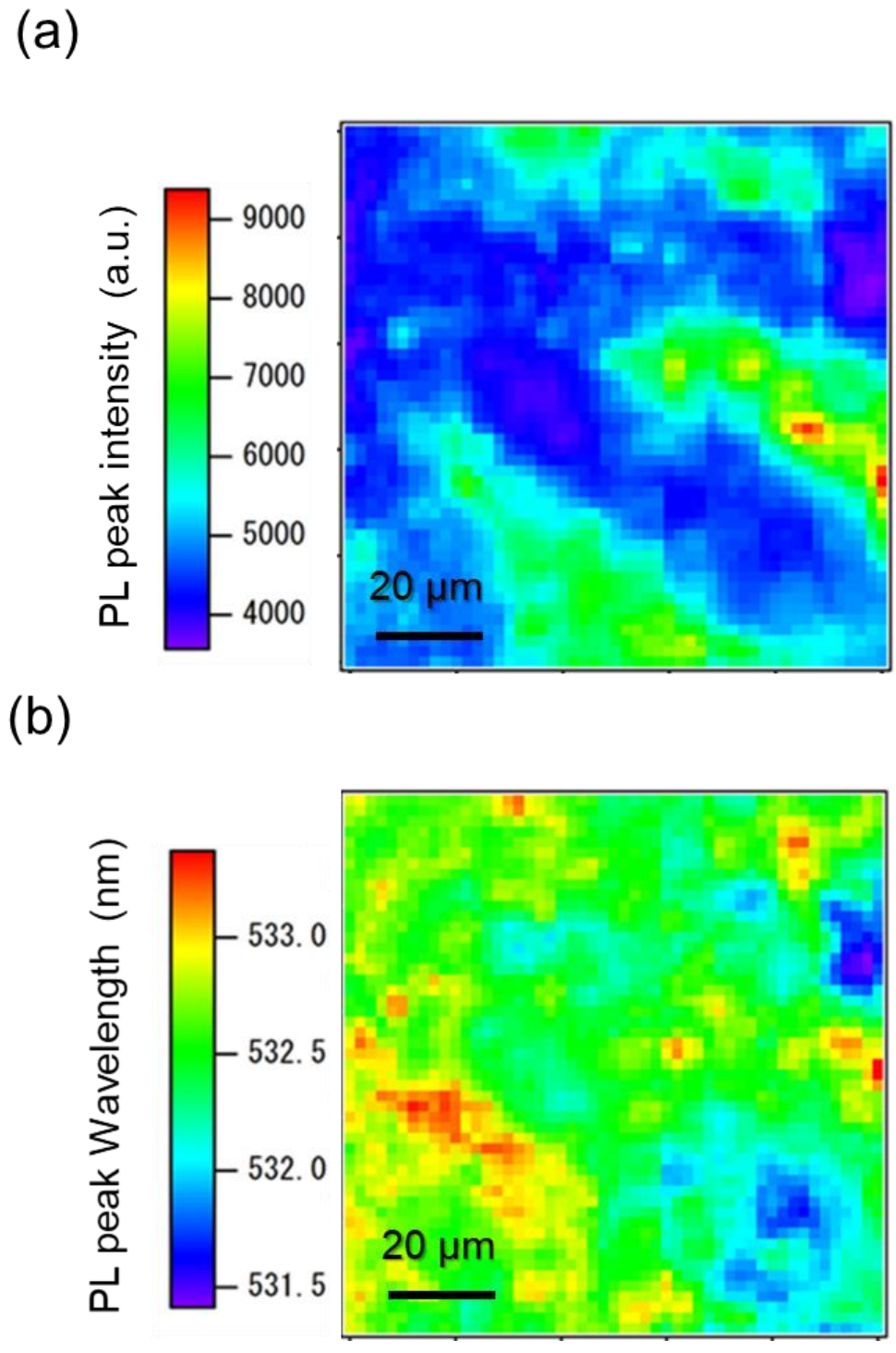


Figure 4-2 アルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW におけるアルミニウム被覆部位のある走査範囲 A から得られた(a)PL ピーク強度マッピング及び(b)ピーク波長マッピング

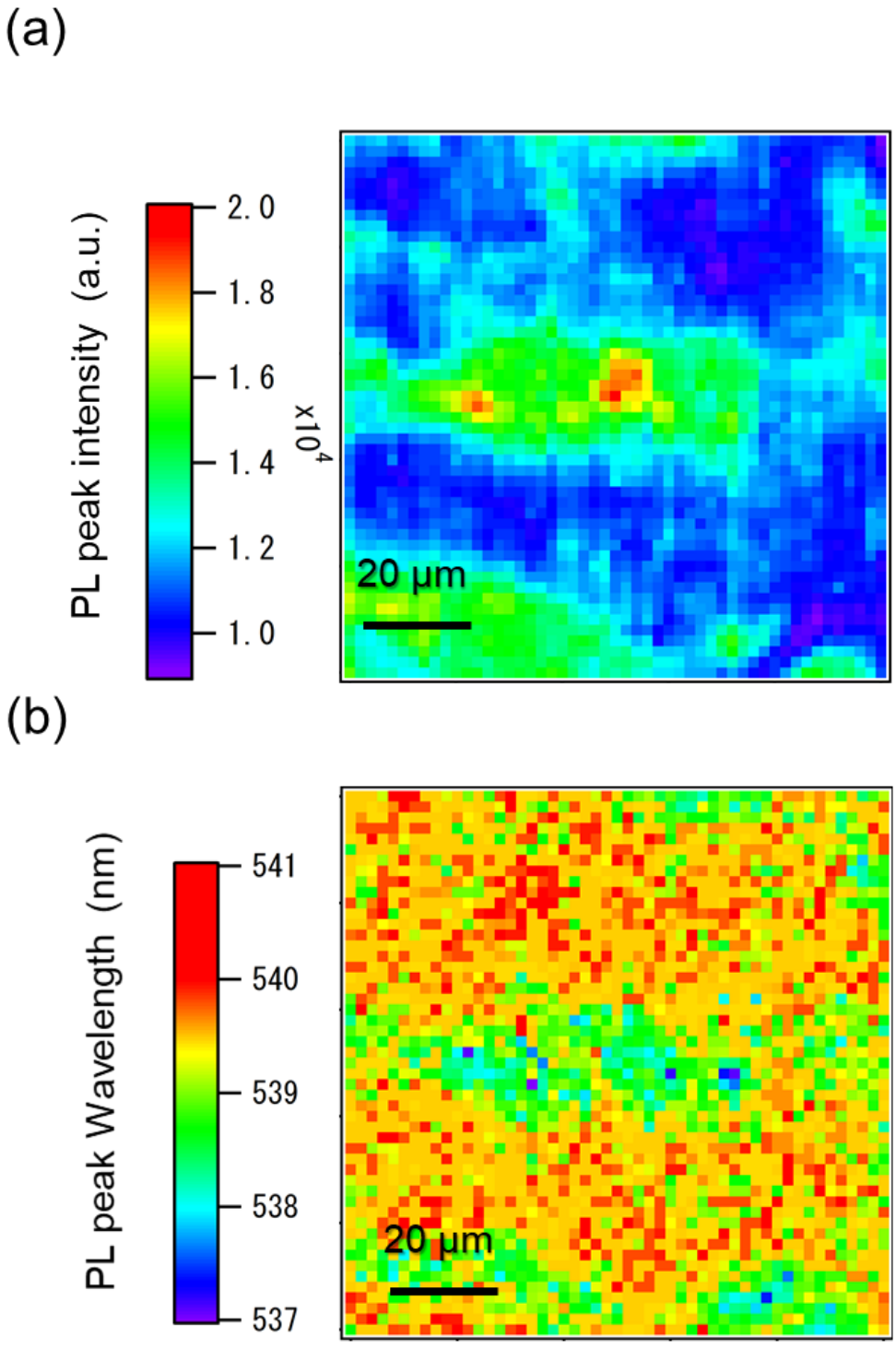


Figure 4-3 アルミニウム被覆緑色発光 InGaN/GaN QW におけるアルミニウム被覆部位のある走査範囲 B から得られた(a)PL ピーク強度マッピング及び(b)ピーク波長マッピング

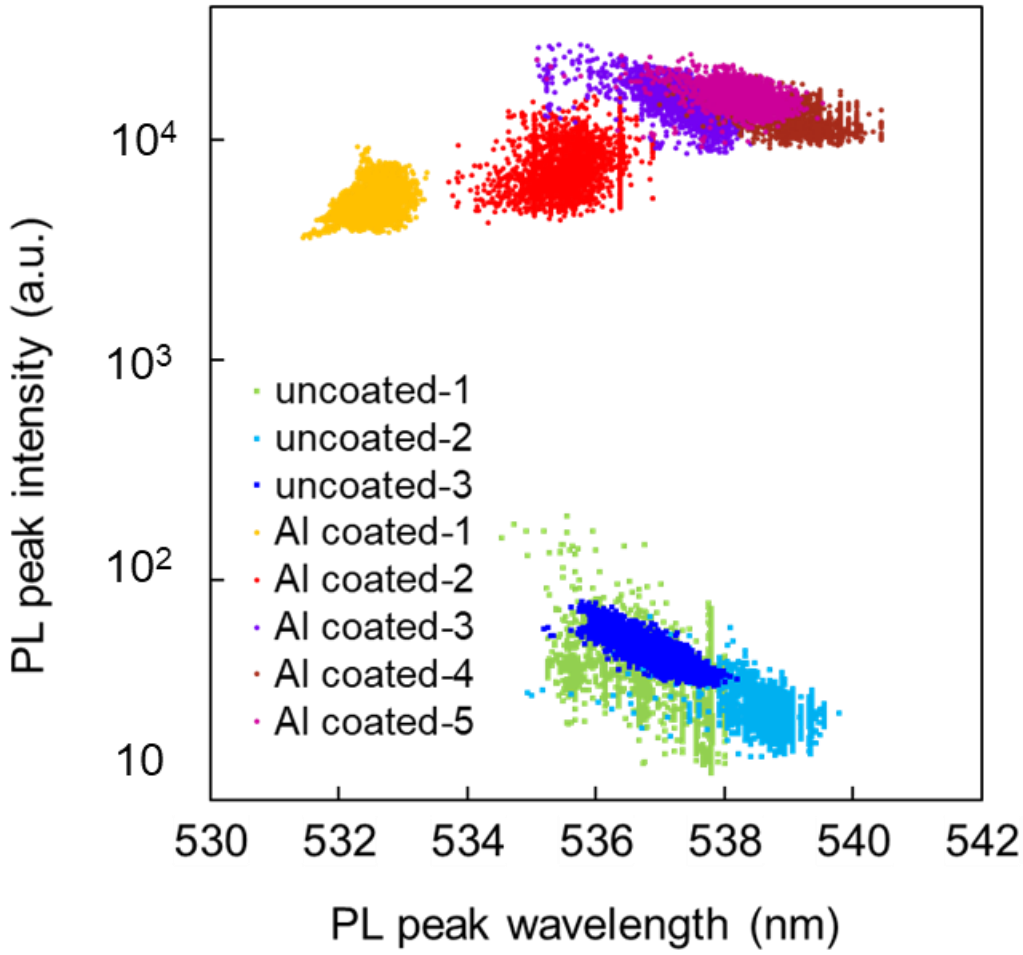


Figure 4-4 Fig.4-1 に示した走査範囲を含む非被覆部位及び、Fig.4-2,3 に示した走査範囲を含む アルミニウム被覆部位から得られたピーク強度-波長間相関プロット

4.3.2　アルミニウム被覆部位におけるピーク強度-波長間相関変化のメカニズムについての考察

アルミニウムを製膜したことで生じた相関変化は、アルミニウム上の SP による大きな蛍光増強の機構と関係すると考えられる。第 3 章において、アルミニウムによる増強機構が、アルミニウム/GaN 界面上の SP と励起光(波長 400-410 nm)間の共鳴が主な要因であることを実験的に確認した。SP-励起光間の共鳴条件が満たされている時、アルミニウム/GaN 界面には元の励起光と比べて非常に大きな電場が局在する。従って、QCSE の起源であるピエゾ電界 へのスクリーニングに対し、この巨大局在電場が非被覆部位における励起子電荷による効果よりも大きく寄与する状況が想定できる[13-15]。つまり、アルミニウム被覆部位において、QCSE の緩和は非被覆部位よりも顕著に影響する因子となる。そして、QCSE が大幅に低減された状況では、励起子局在効果こそがエネルギー準位に影響する支配的な要因として考慮すべきである。

Figure 4-4 はアルミニウム被覆部位におけるピーク強度波長間相関のスイッチングのメカニズムを描写した模式図である。アルミニウム上の SP により QCSE が緩和される様子を示したのが Figure 4-4 (a)、それにより顕在化した励起子局在効果の寄与について示したのが Figure 4-4 (b)である。緑色蛍光 InGaN/GaN QW において、比較的バンドギャップ幅が狭くなっている励起子局在中心が “発光中心”と”非発光中心”のどちらとしても寄与し得ることについては 2.2.1 項で先述した通りである。相関が入れ替わった波長である～536 nm よりも短波長側にピーク波長をもつ部位においては、励起子局在中心が “発光中心”として機能割合が大きいと考えられる。励起子局在効果そのものは長波長側の方が顕著であるため、これにより青色蛍光 InGaN/GaN QW と同じくピーク強度-波長間に正の相関が現れたものと解釈できる。

またピーク波長分布の短波長シフトについても、QCSE によるバンドギャップ狭小化が緩和された結果である考えられる。対して、536 nm よりも長波長側においては励起子局在中心が”非発光中心”として機能する割合が大きくなると考えられる。結晶中の欠陥密度は In 組成が大きいほど、即ち蛍光が長波長側にな

るほど大きくなる。従って蛍光ピーク強度-波長間の負の相関は非被覆部位と共通して見られたものの、その起源が異なるためにプロットが描く勾配はアルミニウム被覆部位において比較的緩いものとなったと考えられる。また、ピーク波長分布の最長波長域が長波長シフトしたことについては、SP の影響により欠陥が飽和した結果、それまで蛍光していなかった波長域の非輻射再結合速度が低減されて蛍光が観測されるようになったものと推察される。

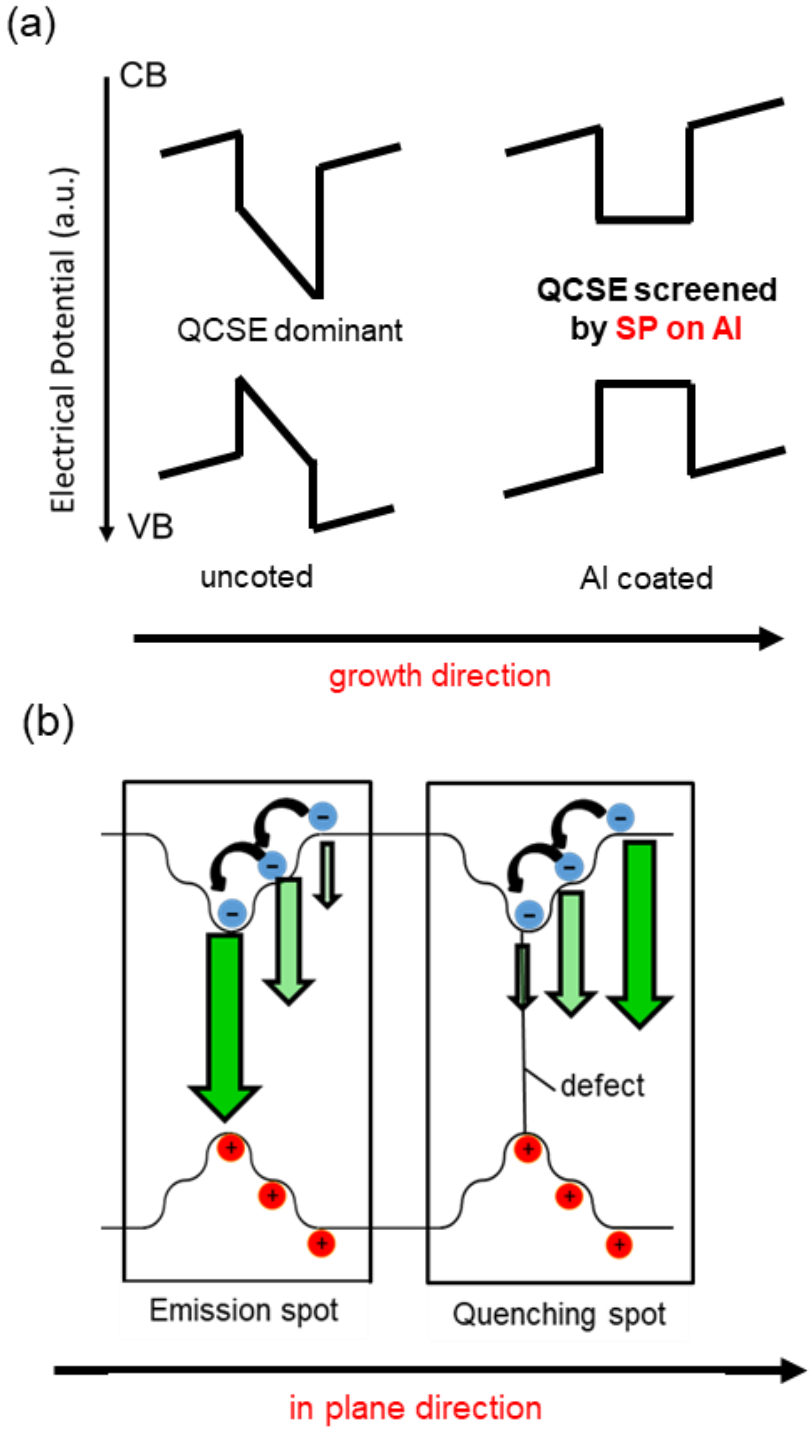


Figure 4-4 (a) 励起光-SP 間共鳴によって生じる増強電場による QCSE の緩和. (b) (a)に示した QCSE の緩和によって顕在化すると考えられる、緑色発光 InGaN/GaN QW における励起子局在効果

4.4　まとめ

本章において、非常に大きな蛍光増強が観測されたアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピングから得られた知見について詳述した。アルミニウム被覆 InGaN/GaN QW において、蛍光のピーク強度-波長間相関はアルミニウム被覆部位と非被覆部位の間で全く異なる挙動を見せた。これについて、第３章で実験的に確認されたアルミニウム被覆による発光増強機構が励起効率上昇によるものであるという実験結果から、アルミニウム被覆部位における正または負の相関は、非被覆部位において支配的だった QCSE に対する、アルミニウム上の SP の局在電場による強い緩和効果により、励起子局在効果が顕在化した結果生じたものと結論した。

これは本来 QCSE によって隠されていた緑色発光 InGaN/GaN QW の励起子局在効果を、蛍光顕微鏡下という非常に簡易な条件で視覚化したことを意味する。これを応用することで、比較的長波長側に発光波長をもつ InGaN/GaN QW の結晶品質評価等に応用できる可能性がある。

参考文献

1. K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Highly enhanced green emission from InGaN quantum wells due to surface plasmon resonance on aluminum films," Appl Phys Lett 106, 5 (2015).
2. K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Micro-photoluminescence mapping of surface plasmon enhanced light emissions from InGaN/GaN quantum wells," Appl Phys Lett 111, 172105 (2017).
3. Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, "Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm," Appl Phys Lett 70, 981-983 (1997).
4. K. Okamoto, A. Kaneta, Y. Kawakami, S. Fujita, J. Choi, M. Terazima, and T. Mukai, "Confocal microphotoluminescence of InGaN-based light-emitting diodes," J. Appl. Phys. 98, 064503 (2005).
5. K. Okamoto, A. Scherer, and Y. Kawakami, "Near-field scanning optical microscopic transient lens for carrier dynamics study in InGaN/GaN," Appl Phys Lett 87, 161104 (2005).
6. A. Kaneta, K. Okamoto, Y. Kawakami, S. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Spatial and temporal luminescence dynamics in an InxGa1-xN single quantum well probed by near-field optical microscopy," Appl Phys Lett 81, 4353-4355 (2002).
7. H. Jeong, H. J. Jeong, H. M. Oh, C. H. Hong, E. K. Suh, G. Lerondel, and M. S. Jeong, "Carrier localization in In-rich InGaN/GaN multiple quantum wells for green light-emitting diodes," Sci Rep 5, 9373 (2015).
8. A. Kaneta, M. Funato, and Y. Kawakami, "Nanoscopic recombination processes in InGaN/GaN quantum wells emitting violet, blue, and green spectra," Physical Review B 78(2008).
9. K. Okamoto, A. Kaneta, K. Inoue, Y. Kawakami, M. Terazima, G. Shinomiya, T. Mukai, and S. Fujita, "Carrier dynamics in InGaN/GaN SQWtructure probed by the transient grating method with subpicosecond pulsed laser," Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys. 228, 81-84 (2001).
10. D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, "Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures - the Quantum-Confined Stark-Effect," Physical Review Letters 53, 2173-2176 (1984).
11. Y. Kawakami, A. Kaneta, K. Omae, A. Shikanai, K. Okamoto, G. Marutsuki, Y. Narukawa, T. Mukai, and S. Fujita, "Recombination dynamics in low-dimensional nitride semiconductors," Phys Status Solidi B 240, 337-343 (2003).
12. S. De, A. Layek, S. Bhattacharya, D. K. Das, A. Kadir, A. Bhattacharya, S. Dhar, and A.

Chowdhury, "Quantum-confined stark effect in localized luminescent centers within InGaN/GaN quantum-well based light emitting diodes," Appl Phys Lett 101, 121919 (2012).
13. C. Y. Chen, Y. C. Lu, D. M. Yeh, and C. C. Yang, "Influence of the quantum-confined Stark effect in an InGaN/GaN quantum well on its coupling with surface plasmon for light emission enhancement," Appl Phys Lett 90, 183114 (2007).
14. K. G. Gryczynski, P. Rekha Vemuri, I. Watson, and A. Neogi, "Influence of localized electric field on the bandedge emission of hybrid Au-GaN/InGaN quantum wells," Appl Phys Lett 99, 121905 (2011).
15. C. Y. Cho and S. J. Park, "Enhanced optical output and reduction of the quantum-confined Stark effect in surface plasmon-enhanced green light-emitting diodes with gold nanoparticles," Opt Express 24, 7488-7494 (2016).

第 5 章

結論

5.1　本研究から得られた知見

銀薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の発光増強に対する空間分解評価

本章において、銀蒸着を施した青色、緑色発光 InGaN/GaN QW において、励起子-SP 間エネルギー移動に起因するピーク強度-波長間相関の劇的な変化が観測された。更に、ピーク波長分布の短波長シフトも同時に観測され、これは励起子-SP 間エネルギー移動の過程が発光層内の In 組成の空間不均一性によって生じる励起子局在効果による励起子のトラップよりも速い過程であることの証左であるといえる。緑色発光のサンプルにおいて見られた波長分布範囲の狭小化についても、励起子-SP 間エネルギー移動過程により、発光層内での定常状態における励起子密度が低下した結果、非被覆部位における広いピーク波長分布の起源となっていた QCSE の緩和が低減された結果と考えられる

アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による緑色発光 InGaN-GaN 系量子井戸の発光増強の観測と評価

本章において、緑色発光のアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW のアルミニウム被覆部位において、非被覆部位と比べ~80 倍に至る非常に大きな発光増強が得られた。励起スペクトルのプロファイルから、全体の発光効率の上昇が~4 倍であると見積もられた。また、励起効率の上昇の発光増強への寄与は~20 倍であると推測された。このことはアルミニウム/GaN 界面近傍において~20 倍の光捕集効

果が得られたことを意味する。従って、得られた大きな発光増強の主な機構が、励起光とアルミニウム/GaN 界面に生じる SP との共鳴による励起効率上昇であることが確認されたことになる。この結果を受け、発光効率の上昇における IQE 及び C_{LEE} の寄与を分離することを目的とした発光強度の温度依存性測定の結果から、IQE による発光効率上昇への寄与は殆どなかったことを明らかにした。また、時間分解測定の結果から見積もった蛍光寿命が銀の場合に確認された短縮傾向を見せなかったことも同様に、銀と同様の IQE 上昇機構の寄与がないことを示唆するものである。これらのことから、励起スペクトルから見積もられた~4 倍の発光効率上昇は全て C_{LEE} の上昇によるものであることが確認された。

アルミニウム薄膜上の表面プラズモン共鳴による InGaN/GaN 系量子井戸の蛍光増強に対する空間分解評価

本章において、非常に大きな蛍光増強が観測されたアルミニウム被覆 InGaN/GaN QW に対する顕微 PL マッピングから得られた知見について詳述した。アルミニウム被覆 InGaN/GaN QW において、蛍光のピーク強度-波長間相関はアルミニウム被覆部位と非被覆部位の間で全く異なる挙動を見せた。これについて、第 3 章で実験的に確認されたアルミニウム被覆による発光増強機構が励起効率上昇によるものであるという実験結果から、アルミニウム被覆部位における正または負の相関は、非被覆部位において支配的だった QCSE に対する、アルミニウム上の SP の局在電場による強い緩和効果により、励起子局在効果が顕在化した結果生じたものと結論した。

全体のまとめ

表面プラズモンによる IQE 上昇・励起効率上昇が励起子局在効果・QCSE の介在する量子井戸の発光特性に与える影響について明らかにした。今後 SP による発光増強を化学・生物系分野で用いるマーカー分子の発光に応用するなどした場合、今回明らかにされたようなプラズモン材料としての金属の物性が、系の設計の効率化に寄与することなども期待される。

5.2　今後の展望

本研究において銀及びアルミニウム用いた際の発光増強機構、及びその中での励起子の振る舞いについて理解を深めることができた。しかしながら、その理解は現状定性的なもので、定量的な議論の余地が多分に残されている。例えば銀による IQE 上昇のより詳細な機構に迫ろうとした第 2 章においては、『励起子-SP 間エネルギー移動過程の速度が励起子局在効果による励起子のトラップよりも早い』あるいは『同過程は QCSE の緩和強度に影響するレベルで定常状態における励起子密度の低下をもたらす』という定性的な証左は得られたものの、『速度定数の具体的な値の算出』や、『励起子密度変化の定量的評価』には至っていない。アルミニウムによる増強について扱った第 3 章及び第 4 章についても、実際に励起効率上昇に起因する発光増強が観測されて以上、励起光-SP 間共鳴によって単純に励起光を当てるよりも強い振動電場が発光層付近に局在しているであろうことは確かであるが、『具体的にどの程度の電場強度になるのか』、その見積もりが出来たとして、『その強度が QCSE の緩和にかかわるほど大きいものか』、と言った批判的視点での定量的評価が今後必須となる。

そして、これらすべての定量評価に共通して『定常状態における励起子密度』が重要なファクターとなっていることは、各章において述べたとおりである。励起子密度の定量的評価で実際に考えられる方法としては、SNOM または顕微 PL マッピングと時間分解 PL の同時測定が挙げられる。これにより各部位間の発光強度、ピーク波長に加え、励起子の寿命を関連付けることができる。ただし、発光強度がそれほど強くないサンプルを用いているため、同時測定のために信号を分岐させたうえで、どのように S/N 比の確保を行うかが測定における一つの重要な課題となることが予想される。

付録 A

表面プラズモンと光の共鳴条件

-表面プラズモンからの光取り出しに関わる因子-

1.1.2 伝搬型表面プラズモンの項において、ある媒質中を伝搬する光と、同様の媒質/金属界面上の SP の波数をそれぞれ k_d および k_{SP} とするとこれらは以下の式で表される[1]。ことについて示した。

$$k_d = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_d} \tag{1}$$

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \tag{2}$$

c は真空中の光速度、ω は振動数を指す。また、ε_m および ε_d は金属および誘電体の誘電関数(光の振動数に依存する材料に固有の光学定数)である。誘電関数は複素数として表され、その虚数項は電場振動の減衰を表す。従ってある波長範囲の光に対して透明な物質の虚数項は、その波長範囲において 0 である。また、この場合の誘電関数の実数部の平方根は物質の屈折率に等しい。

これらの式を分散関係(振動数 ω と波数 k の関係)としてグラフ化したものが FigureA-1 である。媒質中の伝搬光の分散関係を表す、式(1)に従って描かれる直線はライトラインとも呼ばれる。このライトラインよりも内側の領域においては、すべての伝搬方向に対する波数成分が実数の値を持つため、空間を伝搬する光として存在することができる。このような領域を指してライトコーンと呼ぶ。

この図を見てわかる通り、特定の金属/誘電体界面における一定の周波数を持つ。

SP の波数は、媒質中を伝搬する同じ周波数の光の波数よりも常に大きい値をとる。そのため SP の分散はライトコーンの内部には存在しない。従って、光-SP 間の共鳴を起こすためには波数の不一致を補償するための構造を系に対して付与する必要がある。波数の補償のために付与され得る構造としては『プリズム』と『回折格子』を用いたものが広く知られる。

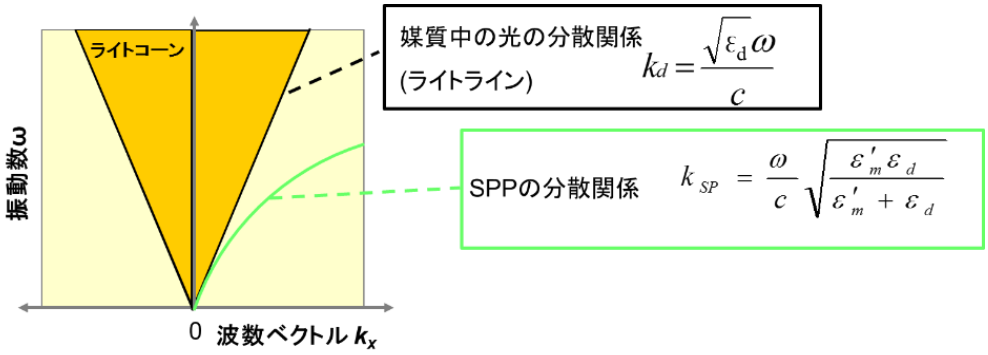


Figure A-1　表面プラズモンの分散関係とライトライン.

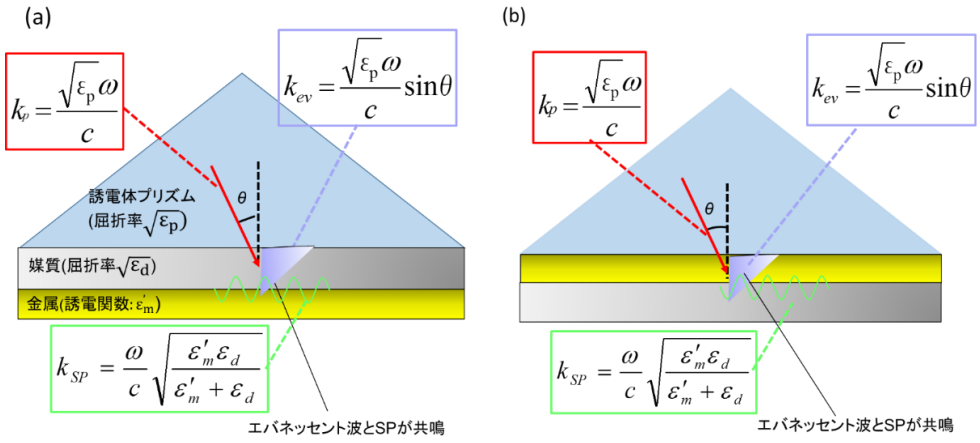


Figure A-2　（a）Otto 配置と（b） Kretschmann 配置

プリズムを用いた構造である Otto 位置[2]と Kretschmann 配置[3]をそれぞれ Figure A-2 (a),(b)に示した。これら 2 つの構造における共鳴条件は原理的には同様であるため、概念的に理解しやすい Otto 配置を例にとって説明する。Otto 配置では金属薄膜とプリズムの間に誘電体を挟んだ構造となっている。プリズムがこの誘電体よりも高い屈折率$\sqrt{\varepsilon_p}(>\sqrt{\varepsilon_d})$を持っている場合、プリズム/誘電体界面にプリズム側から振動数 ω のレーザーが全反射臨界角 θ_c よりも大きな入射角 θ で入射したとき、レーザー光は全反射し、界面にはエバネッセント場が生じる(Figure A-2(a))。この時、SP の表面電場と入射光の電場方向を一致させるため、電場が界面に対して垂直な p 偏光のレーザーを用いる必要がある。このエバネッセント場は界面と平行方向には伝搬するものの、垂直方向の波数成分が虚数であるため同方向に対しては指数関数的に減衰するという性質を持つ。エバネッセント場の伝搬方向の波数は、プリズム中を伝搬してきた光の界面に平行な成分の波数と一致する。従ってプリズム中を伝搬する光の波数を k_p およびエバネッセント場の伝搬方向の波数 k_{ev} は界面へのレーザー光の入射角 θ を用いて

$$k_p = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_p} \qquad (7)$$

$$k_{ev} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_p}\sin\theta \qquad (8)$$

と表すことができる。これらの分散関係を Figure A-1 に書き加えたものが Figure A -3 である。この図が示す通り、エバネッセント波の波数は金属/媒質界面上の SP の波数と同じ振動数において一致し得る。式(8)が示している通り、エバネッセント場の伝搬方向の分散関係の傾きは入射角 θ によって変化させられるため、一定波長の光源を用いた場合でも入射角の調整により共鳴条件を満たすことが可能である。Figure A-3 における共鳴条件、即ち $k_{sp}=k_{ev}$ が満たされる共鳴角においては入射光のエネルギーが SP に変換されるために反射率が最小となる。共鳴角は媒質の屈折率の微小な変化等の共鳴条件の変化により劇的に変化

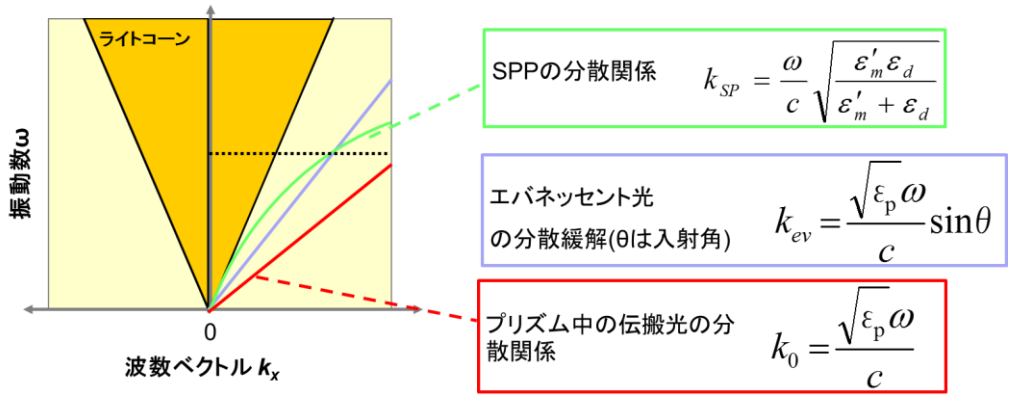


Figure A-3　Otto または Kretschmann 配置による光-SP 間共鳴の条件.

する。これを利用した表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance: SPR)センサーが生物分野等における表面測定で広く用いられている[4, 5]。

Figure A-4(a)に示した金属/誘電体界面に回折格子構造を用いることによっても SPR の励起することができる。振動数 ω のレーザー光が入射角 θ で金属/誘電体界面に置いた格子間隔 d の回折格子に入射したとき、界面に平行な回折光の波数 k_{diff} は 0 でない整数 m を用いて

$$k_{diff} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_d}\sin\theta + \frac{2\pi}{d}m \qquad (9)$$

と書ける。この式(9)で示した回折光の分散関係を FigureA-1 に書き加えて回折格子により光-SP 間共鳴条件を示したものが FigureA-4(b)である。分散関係の波数軸の切片に当たる $2\pi/d$ の値は格子ベクトルと呼ばれる。回折格子を用いる場合、プリズムによる SPR では不可能な伝搬方向の波数成分が 0 となる励起条件での SPR が可能となり、励起光の垂直入射または s 偏光による SPR が可能となる。

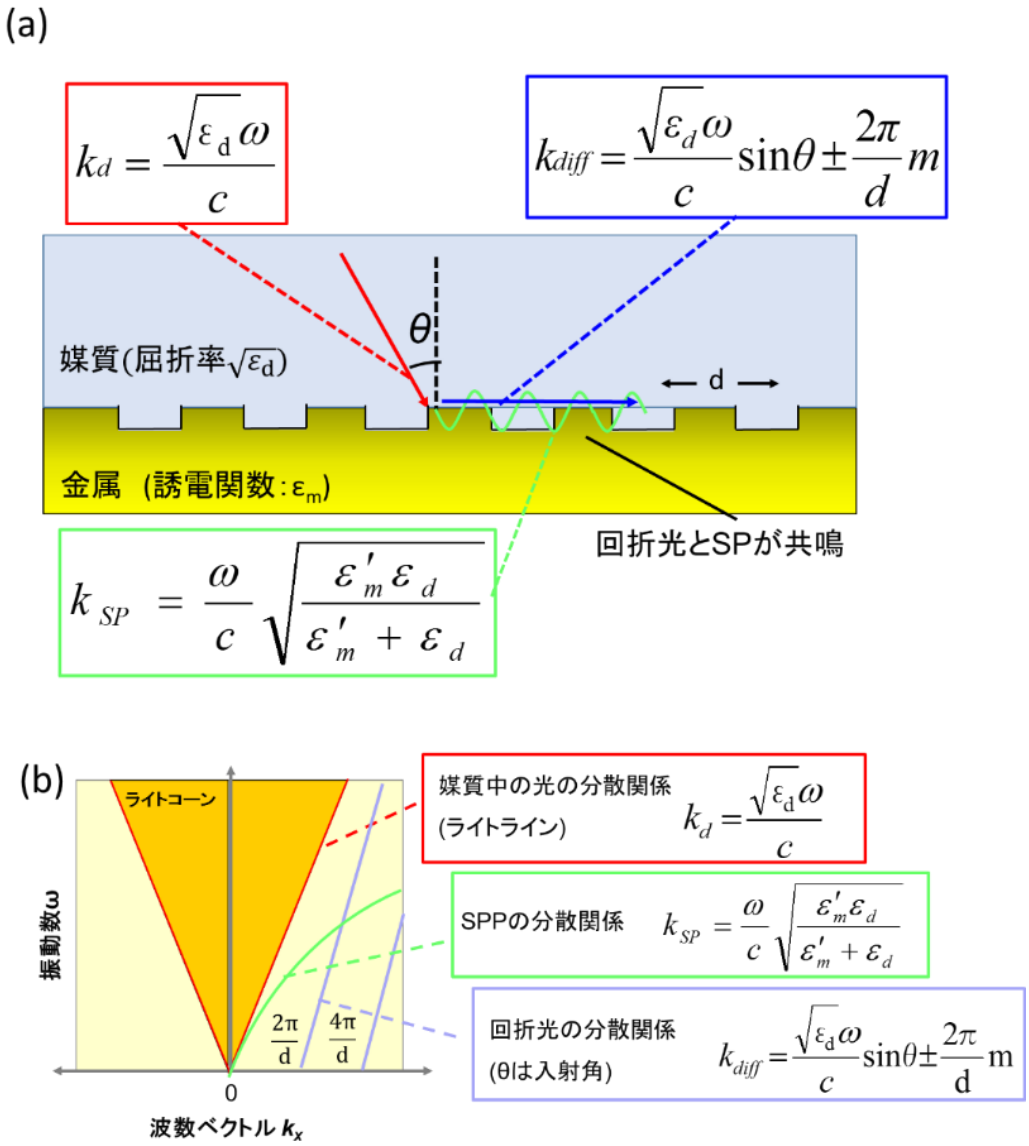


Figure A-4　回折格子による（a）伝搬型表面プラズモンの励起の模式図および（b）分散関係から導かれる回折格子構造による光-SP 間共鳴条件 ．

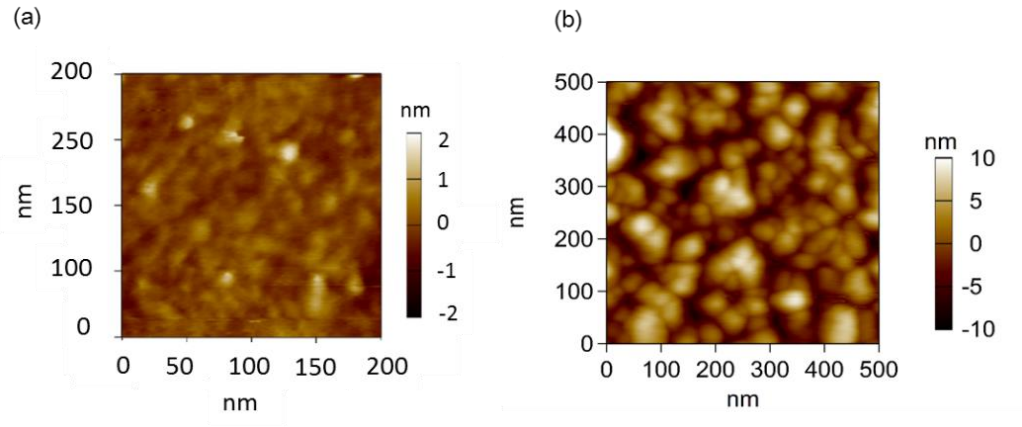


Figure A-5（a）InGaN 系量子井戸の GaN 層表面.（b）抵抗加熱蒸着により成膜した膜厚 50 nm のアルミニウム薄膜表面の AFM 像.

Figure A-5(a)に示したのは第 3 章で用いた InGaN 系量子井戸表面の AFM 像である。GaN 層表面はほぼ平滑と言ってよい状態になっているが、Figure A-6 (b)に示した上記の蒸着プロセスで成膜した膜厚 50 nm のアルミニウム薄膜表面の AFM 像(Figure 3-1(b)と同じもの)では、蒸着時に自然発生したと思われるランダムグレイン構造が観測された。この AFM 像は表面の形状を観測したものであるが、アルミニウム/GaN 界面のアルミニウムグレインの粒界の構造もこれに近いものとなっていることが予想される。

これらの発光-SP 間、及び励起光-SP 間の共鳴を可能とするグレインサイズ $a(\lambda)$ の範囲は、グレインをランダムな回折格子とみなすことにより、式(9)において SP と波長 λ の光の共鳴が可能な格子間隔 d の範囲に等しいと考えられる。このことから、波長 λ の光と共鳴が可能となるグレインサイズ $a(\lambda)$の範囲は、式(9)の変形により以下の式(10)によって表される。ちなみに、Kretschmann もラフな表面における光-SP 間共鳴について言及している[6]。

$$\frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\varepsilon'_m(\lambda)\varepsilon_d(\lambda)}{\varepsilon'_m(\lambda)+\varepsilon_d(\lambda)}}+1} \geqq a(\lambda) \geqq \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{\varepsilon'_m(\lambda)\varepsilon_d(\lambda)}{\varepsilon'_m(\lambda)+\varepsilon_d(\lambda)}}-1} \qquad (10)$$

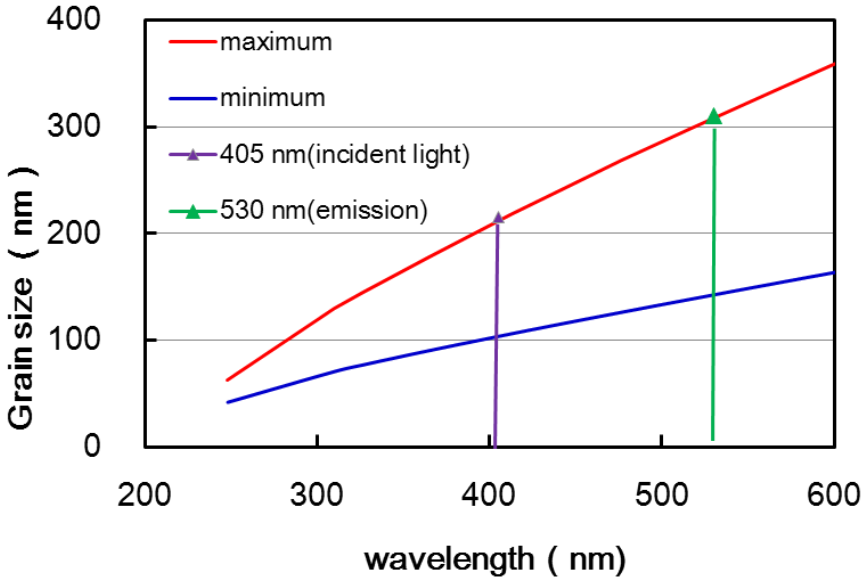


Figure A-7 アルミニウム/GaN 界面における SP 各波長の光の共鳴を可能とするグレインサイズ範囲.

この式では誘電体の屈折率によって決まる誘電体から真空中への光取り出し角及び真空中から誘電体への入射角における境界条件も考慮している(7)式を用いて算出した各波長の光とアルミニウム/GaN 界面に生じる SP との共鳴を可能とするグレインサイズ範囲をプロットしたグラフが Figure A-7 である。この図から、励起光（405 nm）-SP 間の共鳴を可能とするグレインサイズ範囲が約 100 ~200 nm、発光（530 nm）-SP 間の共鳴を可能とするグレインサイズ範囲が約 150 ~300 nm であることがわかる。Figure 3-1(b)に示した AFM 像においては 100~200 nm を程度の粒塊が観測されていることから、励起光-SP 間、発光-SP 間両方の共鳴が起こりうるグレイン構造であると考えられる。

第 2 章において考慮した励起子 SP 間エネルギー移動後の SP からの光取り出し効率についても、同様にグレイン構造による端数整合で説明可能であり、発光増強度のグレインサイズ依存性も上記の内容に沿ったものであることが既に実験的に確認されている[7, 8]。

参考文献

1. T. Okamoto and K. Kajikawa, **プラズモニクス-基礎と応用** (2010).
2. A. Otto, "Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waes in Silver by Method of Frustrated Total Reflection," Zeitschrift Fur Physik 216, 398-& (1968).
3. E. Kretschmann and H. Raether, "Plasma Resonance Emission in Solids," Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie A 23, 615-+ (1968).
4. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "A Compact Surface-Plasmon Resonance Sensor for Measurement of Water in Process," Appl. Spectrosc. 42, 1375-1379 (1988).
5. K. Q. Lin, Y. H. Lu, J. X. Chen, R. S. Zheng, P. Wang, and H. Ming, "Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity," Opt. Express 16, 18599-18604 (2008).
6. E. Kretschmann, "Scattering of Light at Rough Suraface due to Excitation of Surface Plasmons," Zeitschrift Fur Physik 227, 412-+ (1969).
7. X. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence," Opt Express 21, 3145-3151 (2013).
8. K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, and K. Tamada, "High-efficiency light emission by means of exciton–surface-plasmon coupling," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 32, 58-77 (2017).

謝辞

私は九州大学大学院に在学中、多くの方々と出会い、その知恵・思考に触れることで大きく成長することが出来ました。ここで出会った多くの方々に深く感謝いたします。

九州大学先導物質化学研究所　玉田 薫　教授には研究室主催者として学部 4 年生の時から厚くご指導を賜りました。教授が『学生を育てること』について大きな目標を掲げておられ、その庇護下に居ることだけでも研究上大きな利益をもたらしていただいたものと思います。研究を進める上での議論だけでなく、日々の生活方針や研究への取り組み方、就職活動など様々な面からのご支援ならびにご助言をいただきましたことを深く御礼申し上げます。

九州大学先導物質化学研究所　岡本 晃一　准教授には直接の指導教員としてこの 6 年間ご指導を賜りました。親しみやすいお人柄を一貫して通しておられながらも、科学的妥当性には一切の妥協をしないその姿勢は、今後の人生でも規範とすべきものとして心に残っております。

本論文の副査を担当していただきました、九州大学大学院理学府化学専攻寺嵜 亨　教授には、最初に本論文をお渡しさせていただいた折、その場での説明をさせていただく機会を与えてくださいました。この際の議論が公聴会用の発表資料作成において非常に意義深いものとなりました。改めて深くお礼申し上げます。

研究を行うにあたり、技術的なご助言やご指導をいただきました、九州大学先導物質化学研究所　Wang Pangpang　助教、龍崎 奏　助教、臼倉 英治　先生、田中 大輔　先生、Xu Xiaoing　研究員　に深く御礼申し上げます。

本研究において発光材料として用いた InGaN 系量子井戸の作製および提供をしていたいたうえ、論文執筆上重要な示唆をもいただいた、京都大学電子工学科川上 養一　教授ならびに船戸 充　准教授、に深く御礼申し上げます。

自身では手が回らなかった EL での発光増強について、山口大学理工学研究科

只友 一行　教授　岡田 成仁 准教授の研究において PL 測定及びサンプル作製で貢献することをお許しいただいたことに大変感謝しております。

研究室の先輩として厳しくも優しくご指導いただいた大岩さゆり氏、出川 亮氏に深く感謝いたします。最後に、研究室の同期として、互いに励まし合い学部 4 年生からの 6 年間を共に過ごした篠原 修平　氏、研究室の後輩として支えてくださいました川元 駿 氏、斉藤 昂 氏、寺田 開生 氏、石島 歩 氏　荒木 祥平 氏、西田 知句 氏　増田 志穂美 氏、田子森 恭平 氏、冷 俊夫 氏、大藏 孝太 氏、竹熊 晴香 氏、長尾 俊範 氏、松田 倫太郎 氏、に深く感謝いたします。

平成 29 年 12 月 21 日
立石　和隆

業績一覧

本人授与賞

1) Poster Awared　Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7)
平成 25 年 3 月 19 日
2) Poster Awared　第 77 回応用物理学会秋季学術講演会
平成 28 年 9 月 16 日

発表論文

1) K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada,
"Highly enhanced green emission from InGaN quantum wells due to surface plasmon resonance on aluminum films," Appl Phys Lett 106, 5 (2015).

2) K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada,
"Micro-photoluminescence mapping of surface plasmon enhanced light emissions from InGaN/GaN quantum wells," Appl Phys Lett 111, 172105 (2017).

3) K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada,
"Micro-photoluminescence Mapping of Light Emissions from Aluminum-coated InGaN/GaN Quantum Wells" Opt. express, Submitted for publication

4) K. Okada, N. Morishita, A.Mori, T. Tsukada, K. Tateishi, K. Okamoto, and K. Tadatomo,
" Fabrication and evaluation of plasmonic light-emitting diodes with thin p-type layer and localized Ag particles embedded by ITO" Appl Phys Lett 121, 153102, (2017)

国際学会発表

1) Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics
(Mar. 17-19, 2013)
"Enhanced Photoluminescence from InGaN Quantum Well with Aluminum"
K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada,
2) International Union of Material Research Societies- The IUMRS international conference in Asia
(Aug. 17-19, 2014)
"Emission Enhancement by Surface Plasmon Resonance on Aluminum"
K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada,
3) 10th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices
(Dec. 14-19, 2014)
"Emission Enhancement by Surface Plasmon Resonance on Aluminum"
K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto,
and K. Tamada,
4) Near-Field Optics
(Sep. 4-8, 2016)
"Spatially Resolved Evaluation of Surface Plasmon Enhanced Photoluminescence of InGaN/GaN Quantum Wells"
K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto,
5) The society for optics and photonics; Photonics West 2017
(Jan. 28- Feb. 3, 2017)
"Spatially Resolved Evaluation of Surface Plasmon Coupled Photoluminescence Enhancement of InGaN/GaN Quantum Wells"
K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto,
and K. Tamada,
6) Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference 2017
(Sep. 13-15, 2017)
"Spatially Resolved Mapping for Surface Plasmon Coupled Photoluminescence Enhancement of InGaN/GaN Quantum Wells"
K. Tateishi, P. P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto,
and K. Tamada,

国内学会発表

1) 第 32 回表面科学学術講演会 (2012 年 11 月 21 日)
"アルミニウムを用いた表面プラズモンによる InGaN 系量子井戸の発光増強"
*立石 和隆、Xiaoying Xu、船戸 充 、川上 養一、岡本 晃一、玉田 薫
2) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 29 日)
"アルミニウムを用いた InGaN 系量子井戸の表面プラズモン発光増強"
*立石 和隆、Xiaoying Xu、船戸 充 、川上 養一、岡本 晃一、玉田 薫
3) 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (2013 年 3 月 29 日)
"アルミニウムを用いた InGaN 系量子井戸の表面プラズモン発光増強"
*立石 和隆、Xiaoying Xu、船戸 充 、川上 養一、岡本 晃一、玉田 薫
4) 九州表面・真空研究会 2014 (2014 年 8 月 30 日)
"デバイス応用のための InGaN 系量子井戸の表面プラズモンによる発光増強"
*立石 和隆、船戸 充 、川上 養一、岡本 晃一、玉田 薫

関連する国際学会発表

1) Grand Renewables Energy 2014 (Jul. 27-Aug. 1, 2014)
"Tuning of the Surface Plasmon Resonance over the DUV-NIR Range: Towards High-Efficiency Solar Cells"
K. Okamoto, K. Tateishi, K. Tamada
2) Energy Matelials Nanotechnology Fall Meeting (Nov. 22-25, 2014)
"Tuning of the surface plasmon resonance in the UV-IR range for biological applications"
K. Okamoto, K. Tateishi, K. Tamada
3) The International Conference on Materials for Advanced Technologies 2015 (Jun. 28-Jul. 3, 2015)
"Broadband Plasmonics toward High-Efficiency Light-Emitting Devices"
K. Okamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada
4) The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (Jul. 9 2015)
"Efficient InGaN-based Plasmonic Light-Emitting Diodes with Thin p-type Layers"
K. Okamoto, K. Tateishi, K. Tamada, T. Tsukada, N. Okada, K. Tadatom
5) The 10th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (Jul. 9 2015)
"Surface plasmon enhanced light-emission from CdSe/ZnS quantum dots tuned by metallic nano-island structures"

S. Kawamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Okamoto, K. Tamada

6) The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), Hamamatsu, Japan (Nov. 10 2015)
"Spatially resolved characterizations of the enhanced light emissions from InGaN/GaN by the surface plasmon resonance with silver and aluminum"
K. Okamoto, K. Tateishi, S. Kawamoto, H. Nishida, M. Funato, Y. Kawakami, P. Wang, S. Ryuzaki, and K. Tamada

7) The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Dec. 18, 2015)
"Microscopic Photoluminescence Mapping of Plasmonic Enhanced Emission from InGaN/GaN Quantum Well"
K. Tateishi, Mitsuru Funato, Yoichi Kawakami, Pangpang Wang, S. Ryuzaki, K. Okamoto, and Kaoru Tamada

8) The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Dec. 18, 2015)
"Broadband plasmonics toward high-efficiency light-emitting device"
K. Okamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada

9) 3rd NUS-IMCE Workshop in Kyushu (Feb. 25-26, 2016)
"New Developments of Broadband Plasmonics and Nano-Optical Characterizations"
K. Okamoto, H. Nishida, S. Kawamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada

10) The 14th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques (Sep. 8, 2016)
"Ultra-deep UV Plasmonics using Several Metal Nanoparticles"
K. Okamoto, H. Nishida, D. Tanaka, S. Kawamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki,

11) Material Research Society Fall Meeting (Dec. 1, 2016)
"Deep-UV Plasmonics Based on Metal Nanoparticles and Resonant Mode"
K. Okamoto, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada,

12) International Union of Material Research Societies-international conference in Asia (Aug. 29, 2017)
"Tuning of the Surface Plasmon Resonance toward Optronic Applications"
K. Okamoto, H. Nishida, K Okura, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada

13) The 11th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Deices
"Surface-Plasmon-Enhanced Light Emissions Extended to Deep-UV Spectral Regions"
K. Okamoto, K. Okura, H. Nishida, K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, K. Tamada

関連する国内学会発表

1) 第 10 回プラズモニクスシンポジウム (2013 年 1 月 25 日)
“アルミニウムを用いたプラズモニクスの発光増強応用”
岡本晃一、立石 和隆、Xiaoying Xu、玉田 薫
2) 第 12 回プラズモニクスシンポジウム (2015 年 1 月 23~25 日)
“光・電子デバイス応用を目指したブロードバンド・プラズモニクス”
岡本 晃一、立石 和隆、川元 駿、西田 知句、王 胖胖、龍崎 奏　玉田 薫
3) 電子情報通信学会 レーザー・量子エレクトロニクス研究会 (2015 年 11 月 26 日)
“アルミニウムを用いたプラズモニクスの発光増強応用”
岡本 晃一、立石 和隆、川元 駿、西田 知句、王 胖胖、龍崎 奏　玉田 薫
4) 応用物理学会 第 77 回秋季学術講演会 (2016 年 9 月 16 日)
“金属ナノ微粒子と共鳴モードの結合に基づいた深紫外プラズモニクス”
岡本 晃一、立石 和隆、川元 駿、西田 知句、王 胖胖、龍崎 奏　玉田 薫