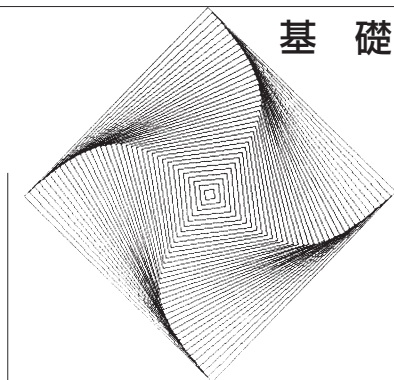


表面プラズモンを
エレクトロニクスで使う

大橋 啓 之



表面プラズモンは光素子の小型化や高効率化にとって便利な道具になりうる。しかし導入の仕方を間違えると、単に損失源を追加するだけになってしまう。本稿では特に、光とエレクトロニクスの融合を必要とする受光デバイスと発光デバイスへの表面プラズモン技術の適用について、その意味を理解しやすいように動作機構の解説を行う。

Keywords : surface-plasmons, near-field, optical antenna, photo diode, solar cell, light emitting diode

1. ま え が き

電子と光は共に情報化社会を作り上げてきたデバイスの主役であるが、電子は演算・記憶の微細素子において、光は情報伝送において優れた力を発揮してきた。しかし、電子の側から見た光素子は、電子素子並みに小さくしようとしても、波長と同等の $1\mu\text{m}$ あるいはそれ以下では光の回折の影響を強く受ける。その結果、スケールリングにより単純にナノサイズに縮小した光素子は機能しないという問題がある。一方、光の側から見ると、金属の自由電子による電気伝導は単に情報を動かすだけで大きなジュール損失を伴ううえに、高周波では電気容量の充放電によるエネルギー損失が加わる。したがって、できれば情報伝送は、少なくともある程度長い距離では、光だけで行いたい。

表面プラズモンポラリトン¹⁻⁴⁾は電磁場の振動(光)を伴う自由電子の集団運動であることから、エレクトロニクスとフォトニクスを結びつける可能性を期待したくなる。しかし、物理的に電子と光が融合していることが技術の融合も生み出すと考えるのは短絡的である。表面プラズモンの導入が電子と光のよいところ取りになるのか、それとも欠点相乗的に現れるのみになるかは、用途や仕様強く依存する。

表面プラズモンの発生は必ず熱の発生を伴う。これは、自由電子の振動の遅れにより誘電関数に現れる虚数部が電気抵抗と同様のジュール損失を生み出すからである。その結果として、一般的には金属光学材料は誘電体光学材料より大きな光学損失を示す。しかし、金属のサイズが十分小さく相対的に光学損失が無視できる場合には、表面プラズモンが役に立つ状況が現れる。

これまで、表面プラズモンは化学・バイオ系のセンサや顕微鏡を含む分析機器などへ適用されてきたが、最近になり実用に近い光電子デバイスへの応用例も報告されるようになってきた。表面プラズモンの物理的な基礎についての

第16回の林先生の解説に続き、ここではそのエレクトロニクス分野への適用についての基本的な考えを紹介する。

2. 表面プラズモンの発生

金属に照射される電磁波は界面に表面電流を発生し、それにより金属内部の電磁波は弱められる。光に比べて波長が長い電波やマイクロ波の領域では、金属は完全導体によって近似できる場合が多い。完全導体では、高周波における電気抵抗(金属の誘電関数の虚数部)がゼロであるため表面電流の厚さがゼロになり、金属への電磁波の侵入長もゼロになる。例えば、マイクロ波における金属製空洞共振器の内部表面にはマイクロ波の周波数と同じ周波数の表面電流が流れ、これが共振器内の電磁モードを作り出している。しかし、マイクロ波よりも振動数の大きい光の領域では、銀のような電気伝導率の高い材料であっても電磁波の侵入長はゼロでなく有限の値になる。

表面プラズモンは金属と誘電体または真空との界面付近に現れる自由電子のプラズマ共鳴振動で、電磁波と結合したポラリトンを伴い界面を伝搬する。このプラズマ共鳴より高い周波数の光に対して金属は透明である。一方、共鳴周波数以下の電磁波に対しては、金属の自由電子の振動振幅は周波数が低いほど大きくなり誘電率の絶対値が増加する。その結果、図1に模式的に示すように、周波数が低くなるにつれて金属の中への電磁波の侵入量が減り、また誘電体(真空)側へのしみ出し長が増加して閉じ込めの効果がなくなる。完全導体における侵入長ゼロはその極限といえる。光の閉じ込めを利用する観点からは、しみ出し長が波長より短い場合に表面プラズモンとしてのメリットが現れる。

表面プラズモンは、プリズム内の全反射からのエバネッセント波を利用する全反射減衰による発生法がOttoにより示されて以来、センサや化学分析に幅広く使われるようになった¹⁻⁴⁾。その後、金属表面に凹凸が存在するだけでも

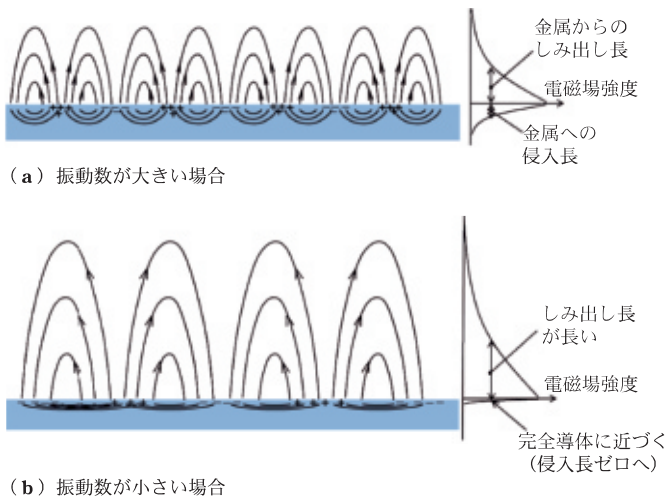


図1 伝搬型表面プラズモンポラリトンにおける電磁場の金属からの「しみ出し長」と金属への「侵入長」。いずれも最大強度の $1/e$ になる長さで定義される。

発生し凹凸が周期構造をもてばそれに対応した波長の光と強く結合する，強く絞ったレーザーパルスを金属面に垂直に照射すれば発生できる，などさまざまな表面プラズモン発生方法が報告されている。

金属が平面ではなく微粒子や微小突起である場合には，伝搬せずにその場所にとどまる局在表面プラズモンによる強い近接場光が得られる。この場合の金属からの電磁場のしみ出し長は微粒子や突起のサイズと同程度になる。局在表面プラズモンの共鳴ピーク周波数は金属の種類だけでなくサイズおよび形にも依存する。

3. 光のアンテナ

表面プラズモンと表面電流の類似性から，電波アンテナと同様に光アンテナを考えることができる⁶⁾。光アンテナとしていくつかの種類のもものが報告されている。アンテナの基本形はMaxwell電磁波理論の実験証明にHertzが用いたのと同様のダイポール型アンテナで，ギャップをもつ金属回路に電磁波に対応した共振電流が流れるように設計される。図2には，基本となる半波長ダイポール型，共振波長を分布させた蝶ネクタイ型，及び高い指向性を得るために導波部と反射部を設けた八木・宇田型，の各種光アンテナ基本構造を示す。電波アンテナが波長 λ を基準にして長さ $\lambda/2$ または $\lambda/4$ の金属棒を組み合わせた構成をとるのに対し，光アンテナは真空中の波長より短い等価波長 λ_{eff} で設計する。短い等価波長が現れるのは，前回の林先生の解説にもあるように，表面プラズモンポラリトンの波数 k_{SPP} が入射光の波数 k より大きいためである。単一の金属微粒子もアンテナになり表面付近に局在表面プラズモンが発生するが，近くにある複数の金属微粒子間には図2のダイポール型アンテナと同様に強い近接場光が発生する。この表面プラズモンはギャッププラズモンと呼ばれる。

マイクロ波通信などで用いられるアレイアンテナは，複数のアンテナを格子状に並べることで指向性を大幅に高めている。図3(a)と(b)に，金属微粒子のアレイアンテナ，

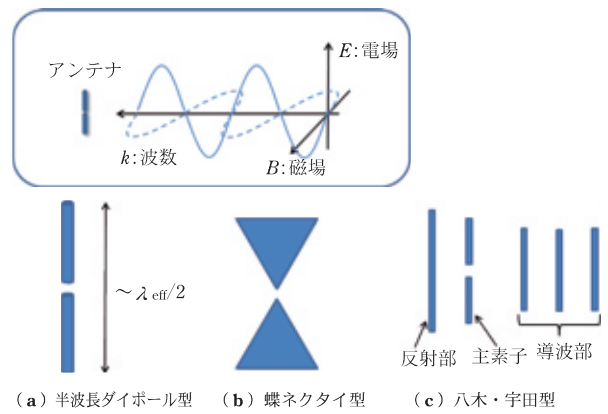


図2 各種のダイポール型光アンテナ。表面プラズモンポラリトンの波長に対応する等価波長 λ_{eff} は真空中の波長より短い。

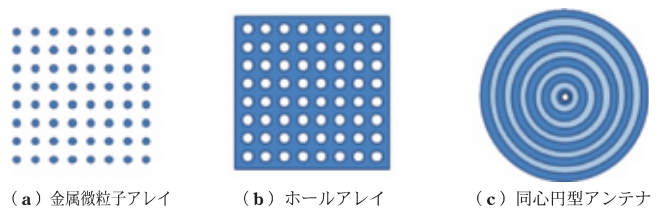


図3 グレーティング（格子）型の光アンテナ。同心円型アンテナには金属膜の表面に同心円状に周期的な凹凸があり，中心部への集光効果をもつ。表面プラズモンは中央の小さな穴を介して金属膜の反対側に伝わる。

及び金属に微小な穴の格子を配列したホールアレイアンテナを示す。金属に開けられた穴は，その穴と同じ形の金属に対し相補的な関係にあり，電場と磁場を入れ替えた形で同じように機能する。Ebbesenら⁶⁾は波長よりかなり小さな穴を用いたホールアレイが特定の波長の光のみを強く透過させることを示した。強く透過する波長は，穴の格子間隔に対応した表面プラズモンの波長と一致するように見えることから，この現象は表面プラズモン共鳴により説明できると推測された。彼らは，共鳴を起こす金属周期構造と穴（中心の一つだけ）を別々に設けた同心円型アンテナ（図3(c)）も発表した。同心円型の凹凸は格子と同じように表面プラズモン共鳴を起こすが，この場合はフレネルレンズのように同心円中心付近への集光効果が得られる。さらに，金属がある程度薄ければ，中心部に半波長以下の径の小さな穴を設けることにより，穴の反対側にしみ出す近接場光の強度を大幅に高めることができることが判明した。

このような金属の周期構造による透過強度の増強は，可視光だけでなくテラヘルツ波やマイクロ波においてもみられる。すなわち完全導体にも透過光増強現象が現れる。このことから，表面プラズモンという概念を導入することの必要性に対する疑念も生じた。これに対しPendryら⁷⁾は，表面に三次元構造をもつ完全導体は疑似表面プラズモンと呼ぶべき現象が現れる一種のメタ材料になるという考えを示した。すなわち，光の侵入長がゼロである完全導体であっても，この疑似表面プラズモンにより表面プラズモンのように光の閉じ込めが可能になる。このことから，

応用の観点からは長波長光でも表面プラズモンと同様の概念により局在化した光を利用する根拠が得られた。

表面プラズモンポラリトンを金属表面付近に局在化させる光アンテナは、表面に汚れが付着して屈折率分布が変わると特性が変化する。このことは小さな鳥が止まってもあまり影響を受けない電波のアンテナと比較して弱点になっているといえるが、一方で表面プラズモンが高感度のセンサに用いられる理由にもなっている。

なお、製造を容易にするため、金属微粒子を塗布して局在表面プラズモンを利用することが可能である。この場合、サイズおよび形状をそろえるのと同時に、粒子を均一に分散させることも重要だと考えられる。これは、粒子間に発生するギャッププラズモンが粒子間隔に敏感だからである。

4. 受光デバイス

光を波長より十分大きな物質に照射したとき、界面で反射及び散乱された残りの光は物質の内部に入り相互作用が起こる。物質が半導体の場合、バンドギャップより大きなエネルギーをもつ光子は価電子帯から伝導帯へ電子を励起することで吸収されてキャリア（電子および正孔）を生成する。

波長より小さい物質はどのように光を吸収するのだろうか。光がそのスポットより小さな半導体に照射された場合、キャリア生成に寄与するのは半導体の吸収断面積の分の光だけである。しかし、光アンテナにより半導体中に局在化された近接場光を利用すれば、光と半導体の相互作用確率を高めることができる。近接場光が半導体に吸収される速度（単位時間当たりの吸収確率）は光の強度（電場の振幅の2乗）に比例する。したがって、小さな半導体内に強い近接場光が集中するように表面プラズモンアンテナを設計すれば、極めて小さなフォトダイオードや、超薄型の太陽電池が得られることが期待される。

4.1 フォトダイオード

フォトダイオードは、半導体のp-n接合やショットキー接合に光を照射したときに生成される電子・正孔対を、接合付近に生ずる空乏層の強い内部電場で分離し、逆バイアス電圧により光電流として取り出す。

フォトダイオードの応答速度を制限している主な要因は、光生成キャリアの輸送時間と、フォトダイオード自身の電気容量に基づく遅れである。輸送時間を短縮するには、半導体表面に取り付ける正負の電極間隔を短くする必要がある。特にSiは価電子帯の頂上と伝導帯の底の波数（運動量）が異なる間接半導体であり、電子の励起にフォノンのアシストが必要なため光の吸収速度が小さい。光を十分吸収するには半導体のサイズを大きくとる必要があるが、そうすると光生成キャリアの輸送時間が長くなってしまふ。一方、電気容量を減らすには電極面積を減らす必要がある。そのためにレンズで光を絞る方法があるが、レンズは半導体集積プロセスによる製造に向いていない、レンズは回折限界より小さく光を絞ることができないといった問題がある。

これに対し、表面プラズモンを導入することにより光がキャリアを生成する半導体活性領域を小さくすることが検

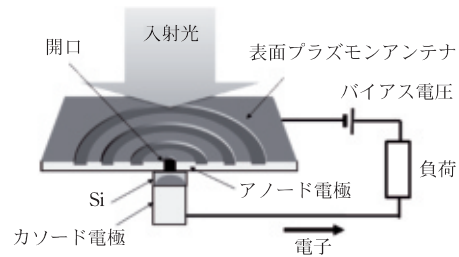


図4 同心円型アンテナを用いたSiナノフォトダイオード⁸⁾。表面プラズモンアンテナとアノードは銀主体の一体化された同一部材。入射光により発生した表面プラズモンは中心の小さな開口を介して反対側に透過し、Si中に近接場光を生ずる。

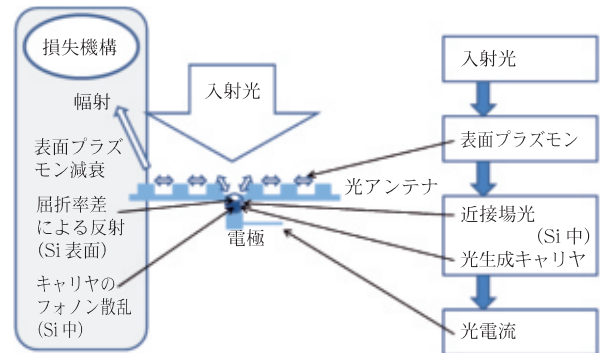


図5 ナノフォトダイオードにおける光電流発生機構。半導体による光の吸収が、表面プラズモンの減衰や輻射などの損失分を上回る場合には、表面プラズモン導入により効率が増大する。

討されている。電極と光アンテナを銀または金主体の同一部材で構成することにより、半導体内のショットキー障壁による空乏層に近接場光領域をもつてくることで、極めて小さなフォトダイオードであるナノフォトダイオードを実現することができる⁸⁾。

初期に試作されたナノフォトダイオードの模式図を図4に示す。同心円型光アンテナにより入射光は表面プラズモンに変換される。表面プラズモンは中心部の開口を介して反対側出口のSi中に近接場光及び伝搬光を発生させるが、開口が十分小さければ伝搬光は大幅に減らせる。この小さな光によりSiの空乏層付近でのみキャリアを生成することが可能になり、電極間隔を波長の半分以下にするナノフォトダイオードが得られる。この機構をチャートとして記述したのが図5である。

光アンテナは入射光を表面プラズモンの形で一時的に蓄えて半導体中に近接場光を発生するための一種の共振器、あるいはエネルギーの一時的な貯蔵庫の役割をもつ。高い効率の光電変換を得るためには、光子吸収（光キャリアの生成）が表面プラズモンの減衰及び輻射によるエネルギー散逸よりも速い必要がある。なお、半導体内での損失は十分小さい必要がある。また、外部と半導体の屈折率差に基づく光の反射も、例えば反射防止膜を設けるなどして十分小さくなるようにデバイス設計を行う必要がある。

フォトダイオード自身の電気容量の主なものは空乏層に基づく接合容量である。入射光のパワーは、フォトダイオード自身の接合容量の充電に光生成キャリアが使われること

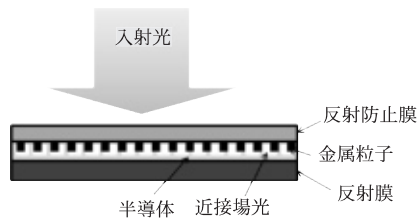


図6 太陽電池における表面プラズモンを用いた光の閉じ込めの例。金属粒子周囲に発生する近接場光と反射膜により光を薄い半導体層に閉じ込める。

で、高周波では効率が低下する。通常のフォトダイオードの接合容量は数十 fF 以上であるが、LSI 上の光配線と結合する目的で設計された櫛歯状の光アンテナをもつ Si ナノフォトダイオードでは、約 4 fF でパルス応答の半値全幅 17 ps という高速応答が測定された⁹⁾。超小型のダイポール型光アンテナをもつ Ge フォトダイオードでは 5 aF まで接合容量を減らせると報告されており、計算上は 100 GHz 以上の応答が可能である¹⁰⁾。光共振器の構成には光アンテナによる表面プラズモンだけでなく、反射膜を用いた共振器を組み合わせたことが有効なことも示されている¹¹⁾。

4.2 太陽電池

太陽電池は光照射で生成された電子・正孔対により起電力を発生させる。フォトダイオードと違うのは逆バイアスなしで動作する点である。太陽電池には、フォトダイオードのような高速応答性は要求されないが、コスト低減のための材料薄膜化、受光部の大面積化、及び広い波長帯域をもつ自然光への対応が必要となっている。

バンドギャップ 1.12 eV の Si は、近紫外から近赤外(波長 1.1 μm 程度まで)の光を吸収するが、全波長にわたって完全に光を吸収するには 200 μm 程度の厚さを必要とする。材料を薄くするために、表面にテクスチャを設けて入射光を散乱させて実効的に長い光路を得る工夫が行われている。しかし、この方法は Si の面積を大きくする必要があり、表面及び接合部におけるキャリアの再結合を起りやすくすることから効率が下がるという欠点をもっている。

これに対し、表面プラズモンの利用により、面積を増やさずに半導体層を薄くできる可能性がある。太陽電池においては、低コストで大面積デバイスを製造する必要があることから、フォトダイオードと異なり、金属微粒子による局在表面プラズモンの利用による効率増強が検討されることが多い。図6に金属微粒子を光の入射面に置いて近接場光を利用する場合の構造例を示す。フォトダイオードの場合¹¹⁾と同様に、金属微粒子付近の局在光以外の成分も半導体内に閉じ込めて利用するために反射膜も併用している。太陽電池における表面プラズモン利用について、より詳しくは文献12を参照されたい。

5. 発光デバイス

ほとんどの発光デバイスは、半導体中でエネルギー供給により励起されて伝導帯の底にいる電子が、価電子帯の頂上にある空席に遷移するときに光子を自然放出することを利用する。この現象は電子と空孔の輻射再結合とも呼

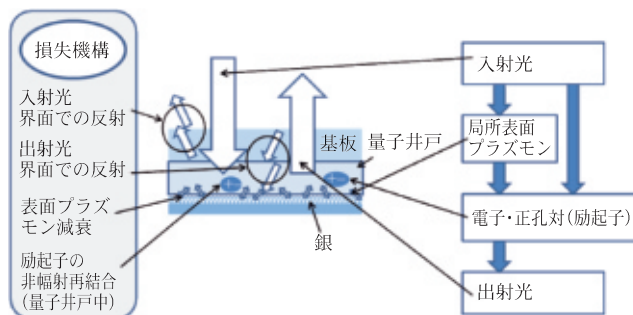


図7 フォトルミネッセンスにおける表面プラズモンの効果。銀の表面の粗さにより局所表面プラズモンが発生する。入射光及び表面プラズモンにより生成される電子・正孔対(励起子)の再結合による輻射で出射光が作られる。

ばれる。エネルギー供給に電流注入を用いる発光をエレクトロルミネッセンス(EL)、別の波長の光の照射を用いる発光をフォトルミネッセンス(PL)と呼ぶ。ここでは、量子井戸PL、有機EL、それに面発光レーザーについての表面プラズモン導入の試みを紹介する。

5.1 発光ダイオード

発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)など多くの発光デバイスにおいて、p-n接合の順方向バイアスによる自然放光が利用されている。供給されたエネルギーが外部に光として取り出されるまでに経る主な損失機構に、非輻射再結合による損失(電子・正孔対によるフォノン発生)、および半導体と外部の屈折率差による内部反射がある。このうち、前者の非輻射再結合を減らすために表面プラズモンの導入が検討されている。

例えば、文献13は、InGaN/Ga量子井戸に銀薄膜を設けることでPL発光強度が増強されることを報告している。試料の裏面から半導体レーザーを照射したときに発生するPLスペクトルのピーク強度は、銀薄膜を光の入射面と反対側に蒸着することで20倍以上になった。これは、銀薄膜に発生した表面プラズモンから銀の微小ラフネスにより光子が取り出されるためだと考えられている。この状況を図7に示す。ここで、反射の影響を除いた内部量子効率を表面プラズモンが向上するのに必要な条件は、入射光により生成される電子・正孔対が輻射(発光)および非輻射再結合(損失)により光子及びフォノンになるよりも、表面プラズモンを生成する速度のほうが大きいこと、及び表面プラズモンが減衰するよりも速く光子になることである。

5.2 有機EL

発光デバイスにおいて、発光層内で発生した光を素子外部へ放出させる取り出し効率には内部反射が大きく影響する。特に、発光層の屈折率で決まる臨界角は重要で、臨界角より小さな角度で出ようとする光は全反射されて出てこない。有機ELにおけるこの内部反射を減らすために表面プラズモンの導入が検討されている。

有機ELデバイスは、電子輸送層となる有機膜と正孔輸送層となる有機膜とを積層し電極で挟む構造をとる。アノード電極に透明導電体を用いた有機ELにおいて、カ

ソード電極に凹凸をもつ銀膜を用いることで発光が増強された¹⁴⁾。発光層内の光は電極(銀膜)の界面で局在表面プラズモンに変換された後、その電極の反対側で光を放出する。この場合、銀膜がない場合の内部反射よりも表面プラズモンによる損失が少ないことが取り出し効率を上げるための必要条件になる。

5.3 半導体レーザー

実用的な半導体レーザー(LD: Laser Diode)においては、自然放出された光が励起状態にある電子・正孔対の再結合による誘導放出を引き起こすことで、波長と位相のそろった指向性の高い光が得られる。その結果、LEDに見られるような半導体表面における屈折率差に基づく内部反射は起こりにくくなっており、内部反射を防ぐために表面プラズモンをレーザーに導入する必要はない。

面発光レーザー(VCSEL: Vertical Cavity Surface Emitting Laser)は、共振器を基板に垂直な方向に設けて面に垂直に光を出射する。活性層の体積が端面発光LDに比べて2~3桁小さいことから、レーザー発振のしきい値が小さく低電圧動作が可能という特徴をもっている。このしきい値をさらに下げるのに、表面プラズモンの利用が検討された。共振器を作る分布反射型(DBR: Distributed Bragg Reflector)ミラー上部に微小開口の正方格子をもつ金属膜を設けることで、表面プラズモン共鳴の効果によりしきい値電流が下がり、光出力が増強されることが報告されている¹⁵⁾。このような銀膜の付加はDBRミラーの積層数を減らすことを可能にするため、VCSELの電気抵抗を下げ、内部損失を減らすことも期待されている。

6. おすび

光電子デバイスで表面プラズモンを利用することによる特徴の付加及び性能の向上が検討されている。フォトダイオードでは、光アンテナで局在させた近接場光を利用して電気容量を小さくすることにより、高速化、低消費電力化を狙っている。太陽電池では、金属微粒子の局在表面プラズモンにより半導体層の薄膜化を検討している。有機EL及び発光ダイオードでは、内部からの光の取り出し効率を上げるのに局在表面プラズモンが検討されている。面発光レーザーでは、金属の反射効果でDBRミラーの積層数を減らすことによる電気抵抗及び内部損失低減を狙っている。本稿は、これらの光電子デバイスにおける表面プラズモンの働きについて、統一的にまとめてみた。長所及び短所について読者の皆さんがイメージをもつのに役立てば幸いである。

文 献

- 1) H. Rather: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer Berlin, 1988).
- 2) 大津元一, 河田 聡, 堀 裕和: ナノ光工学ハンドブック(朝倉書店, 2002).

- 3) 福井萬壽夫, 大津元一: 光ナノテクノロジーの基礎(オーム社, 2003).
- 4) 岡本隆之, 梶川浩太郎: プラズモニクス—基礎と応用(講談社サイエンティフィック, 2010).
- 5) P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny: Optical antennas, *Advances in Optics and Photonics* **1**, 438 (2009).
- 6) 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); この実験の歴史的な話題については、大橋啓之: 表面プラズモンアンテナとシリコンナノフォトダイオード, *O plus E* **32**, 165 (2010) を参照されたい。
- 7) J. B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F.J. Garcia-Vidal: Mimicking surface plasmons with structured surfaces, *Science* **305**, 847 (2004).
- 8) T. Ishi, J. Fujikata, K. Makita, T. Baba, and K. Ohashi: Si Nano-Photodiode with a Surface Plasmon Antenna, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L364 (2005).
- 9) J. Fujikata, K. Nose, J. Ushida, K. Nishi, M. Kinoshita, T. Shimizu, T. Ueno, D. Okamoto, A. Gomyo, M. Mizuno, T. Tsuchizawa, T. Watanabe, K. Yamada, and K. Ohashi: Waveguide-Integrated Si Nano-Photodiode with Surface-Plasmon Antenna and Its Application to On-Chip Optical Clock Distribution, *Appl. Phys. Exp.* **1**, 022001 (2008).
- 10) L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D.-S. Ly-Gagnon, K. C. Saraswat, and D. A. B. Miller: Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna, *Nature Photonics* **2**, 226 (2008).
- 11) D. Okamoto, J. Fujikata, K. Nishi, and K. Ohashi: Numerical study of near-infrared photodetectors with surface-plasmon antenna for optical communication, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2921 (2008).
- 12) H. A. Atwater and A. Polman: Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials* **9**, 205 (2010).
- 13) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer: Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells, *Nature Materials* **3**, 601 (2004).
- 14) J. Feng, T. Okamoto, and S. Kawata: Enhancement of electroluminescence through a two-dimensional corrugated metal film by grating-induced surface-plasmon cross coupling, *Opt. Lett.* **30**, 2302 (2005).
- 15) T. Onishi, T. Tanigawa, T. Ueda, and D. Ueda: Polarization control of vertical-cavity surface-emitting lasers by utilizing surface plasmon resonance, *IEEE J Quantum Electron* **43**, 1123 (2007).

(2010年10月12日 受理)



おおし けいし
大橋 啓之

1979年名古屋大学大学院工学研究科修了。同年日本電気(株)入社、ストレージデバイスの設計・開発に従事。98年よりスピントロニクス・プラズモニクスを利用したデバイス研究に従事。06年より(株)半導体先端テクノロジーズにて光配線開発兼務。06年JJAP論文賞、博士(工学)。