

学位請求論文要旨

Field enhancement of plasmon-free materials:

low-dimensional structures studied by microspectroscopy and simulation

(プラズモンフリー物質の電磁場増強効果：顕微分光とシミュレーションによる低次元構造の研究)

坂本 全教

【背景と目的】電場増強効果は、金属のプラズモン振動より、構造体周辺に増大した電場強度分布が発現する効果である。この増強電場により、太陽電池やLED、バイオセンサーなどの光デバイスの高効率化が報告されている。一方で、(1) 光吸収による金属の高温化、(2) 蛍光消光などの課題がある。近年、半導体による電場磁場の増強効果の研究が盛んになってきている。半導体には、(1) 高屈折率による高増強効果、(2) 低光吸収度、(3) バンドギャップ・間接遷移の性質による蛍光消光抑制などの特徴がある。また、van der Waals materials と呼ばれる層状物質は、1 原子レベルの薄さや、曲げ耐性、特徴的な光学特性により注目されている。その中でも遷移金属ダイカルコゲナイド (2D-TMDs: two-dimensional transitional metal dichalcogenides) は、層数により光学特性が変化する事、高電子移動度、化学的安定性などで注目される。またその多くが半導体である。2D-TMDs において、電場磁場増強効果の検討はこれまでされていなかった。2D-TMDs のような低次元構造で増強効果が実現されれば、薄くてフレキシブルな太陽電池、トランジスタ、バイオセンサーなどの高効率化が見込まれ、次世代光デバイス実現の一助となる。本研究では、プラズモンフリーで、低次元構造をもつ物質の増強効果について主に検討した。具体的には、(1) 二硫化モリブデン (MoS_2)、(2) 二硫化タングステン (WS_2) について、顕微分光とシミュレーション法を用い、増強効果を検証した。その他、(3) シリコン (Si) ワイヤアレイ構造、(4) サンゴ型 Si 構造においても、同様の研究を行なった。

【実験】電場磁場増強効果の検証は、増強基板近傍の蛍光分子 (CV: クリスタルバイオレット) の発光強度の増強度 (EF) により評価した。励起光は主に 633 nm を用いている。また、原子間力顕微鏡 (AFM)、顕微分光法による EF の可視化像、finite-difference time-domain 法 (FDTD) によるシミュレーションにより、同一視野での EF、電場強度分布を研究した。その他、Mie 理論に基づき、消光効率 (Q_{ext}) を算出し、サイズ・励起波長による増強効果の影響も考察した。

【1. MoS_2 による増強効果：増強効果の可視化とその層数依存性】

2D-TMDs の代表格である MoS_2 の電場磁場増強効果の有無、またその層数依存性を検証した。同一視野で検証することにより、その層数依存性を詳細に検討した。その結果、(1)

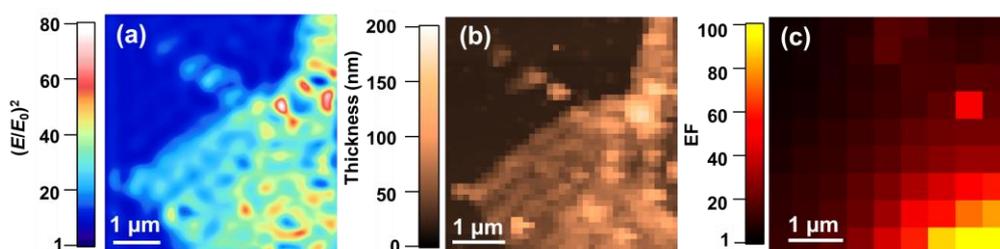


図 1. MoS_2 同一視野調査 (a) FDTD による電場増強度 (b) 原子間力顕微鏡像 (c) EF 可視化像

Mo $_2$ の存在する箇所にて蛍光強度が増強、(2) 同一 MoS_2 の表面近傍で、電場強度の増大を FDTD においても確認、(3) 層数により EF が変化し、その傾向が Q_{ext} とよく対応した。なお、2D-TMDs を用いての電場磁場増強効果を確認したのはこれが初めての報告である (図 1)。増強度は、およそ 80 層の MoS_2 で最大約 100 倍を観測した。また層数により、増強効果への寄与が変化することを明らかにした。すなわち、電場増強効果と、Charge-transfer (CT) の寄与が、 MoS_2 層数: 300-400 層を境に変化し

た。このことを、MoS₂とCVのエネルギーダイアグラムを考察することにより明らかにした。

【2. WS₂による増強効果の波長依存性の可視化：近赤外領域(NIR)での高い増強効果】

増強効果は、励起波長に大きく依存することが金属でよく知られている。一方、半導体での増強効果の波長依存性の研究は少なく、2D-TMDsではこれまで報告されていない。そこで、WS₂の電場磁場増強効果、ならびにその波長依存性を400-2000 nmの波長範囲で検証した。特に、NIRでの増強効果は、*in vivo*での観測や治療、太陽電池の高効率化などへ繋がる。

本研究では、増強効果の可視化を実験的に成功した(図2)。その結果、長波長である633 nmで最も高い増強効果を観測した。この傾向は、FDTD計算結果ともよく一致した。

(また、 $\lambda_{ex} = 633$ nm, 約150層で最大EF100を観測)。また増強スペクトル、FDTD計算により、より近赤外領域(650-2000 nm)での高い増強効果が示された。また、 Q_{ext} の計算では、電場モード、磁場モードが協奏的に高強度に寄与していることが分かった。またWS₂表面において、800-1200 nmの構造が、NIRで大きな増強効果をうみだすことも明らかとなった。

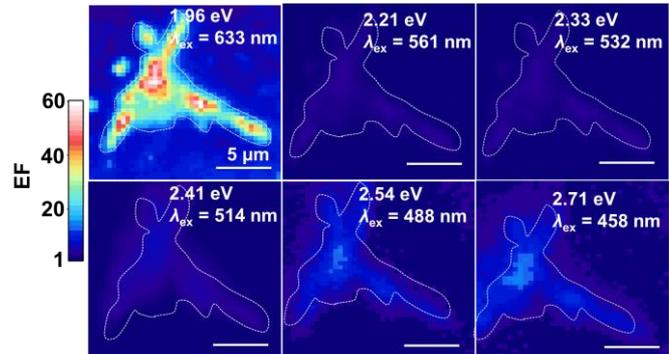


図2. WS₂ EF可視化波長依存性 ($\lambda_{ex} = 458-633$ nm)

【3.高い増強効果と再現性をもつ Si ワイヤアレイ構造】

増強基板の課題として、不均一な構造による再現性の低さがある。また、現在の増強基板の主流は電子線リソグラフィ法であるが、より簡便で安価な製法が求められている背景がある。本研究では、簡便なドライ&ウェットエッチング法でSiワイヤー構造を作製した。この構造は均一な構造を持ち、高い蛍光増強度(EF=130)と、高い再現性(変動係数4.8%)を併せ持った。また、FDTDと散乱スペクトルにより、その電場増強効果を理論的にも確認した。

【4. 籾殻より作製したサンゴ型 Si による増強効果】

籾殻は、米の副産物として年間で1トンもの量が発生している。籾殻はその20%がシリカ(SiO₂)で構成されており、Siの元素源として利用可能性がある。本研究では、マグネシウムを利用した還元反応により、SiO₂から、ポーラスSiを生成した。また、このポーラスSiに液中レーザーアブレーション(水中で20分間:波長532 nm, 150 mJ/pulse · cm²)することで、サンゴ型Si(coral Si)が生成し、X線回折等により、結晶性の高いSiが確認された。このcoral Siを用いると、約500倍の顕著なEFを観測した。また、アブレーションする前のポーラスSiに比べ、EFは20倍増加していた。また、 Q_{ext} により、coral型の特徴的な形状・サイズが大きな増強効果の原因であると考えられる。

【結論】

プラズモンフリーな物質に注目し、その増強効果を顕微分光とシミュレーションで検討した。低次元構造をもつ(1)MoS₂では、80層で最大EF100を観測し、その層数依存性は、FDTD、 Q_{ext} とよく一致した。また層数によるスペクトル形変化をCTで帰属した。(2)WS₂ではEFの波長依存性を検討した。その結果、近赤外領域で特に高い増強効果を観測し、 Q_{ext} と表面形状から、励起波長とサイズの効果を検討した。(3)Si wire array構造を簡便に作製し、その均一な構造により、高い増強効果と再現性を得た。(EF130, 変動係数4.8%) (4)籾殻から得たポーラスSiを利用し、レーザーアブレーションにより特徴的な形状のcoral Siを生成し、顕著な増強効果を得た。(EF500)