

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	坂本 全教
学位授与の要件	学位規則第4条第1・ <u>2</u> 項該当		
論文題目			
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)			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	齋藤 健一(自然科学研究支援開発センター)
	審査委員	教 授	相田 美砂子(教育室)
	審査委員	教 授	山崎 勝義
	審査委員	教 授	井口 佳哉
〔論文審査の要旨〕			
<p>金属ナノ粒子に光を照射することにより、入射光の電場強度より増大した電場が、粒子表面近傍に分布する。これは、ナノ粒子のサイズと形状、物性値（屈折率の実部と虚部）、ならびに光の波長に依存する。また、これらのパラメーターを調整することにより、粒子の表面近傍では光電場が増大し、粒子から離れた空間では光電場が減少する条件を作り出せる（粒子近傍でのポインティングベクトルの疎密、アンテナ効果）。この現象は、サイズが数 10 nm の銀や金の貴金属ナノ粒子での強い光吸収（表面プラズモン生成）による電場増強効果としてよく知られ、ナノ粒子近傍に存在する分子の Raman 散乱強度の増大、蛍光強度の増大、また太陽電池、LED、バイオセンサーの高効率化としても活用されている。一方、金属による電場増強効果では、光吸収後の無輻射失活による微粒子の高温化 (ca. 1000°C)、ならびに高い状態密度を有する金属のバンド構造に起因する蛍光分子の消光過程などが課題となっている。これらの課題を改善する方策として、サイズがより大きな微粒子 (ca. > 300 nm) を用いた、光の散乱による電場増強効果が注目され始めてきた。特に、半導体微粒子を散乱体に用いることにより、大きな屈折率に起因する高い増強効果、バンドギャップによる状態密度の減少と間接遷移型半導体の利用による消光過程の抑制、磁場増強効果、安価な誘電体の活用など、多くの優れた特徴が発現する。</p> <p>近年の物質科学の分野では、層状物質からなる低次元半導体が注目されている。その理由は、層数に応じたバンドギャップや電子遷移過程の変化、1 原子レベルの薄さとその高い曲げ耐性など、興味深い現象と優れた物性による。その中でも、遷移金属カルコゲン化合物 (2D-TMDs : two-dimensional transitional metal dichalcogenides) は、層数により光学特性が変化し、また高い電子移動度と高い化学的安定性等の特徴を有する。しかしながら、2D-TMDs において電場磁場増強効果の研究は、これまで報告がなかった。特に、2D-TMDs のような低次元構造での増強効果が実現すると、薄くてフレキシブルな光捕集機能（太陽電池、LED、バイオセンサーなどの高効率化）が見込まれる。更に、ウェットプロセスでの製膜や、近赤外領域における電場増強効果などの特徴も、2D-TMDs には期待される。</p>			

本論文では、プラズモンフリーの物質、特に低次元構造を有する複数の半導体において増強効果を検証した。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)のそれぞれについて、共焦点顕微分光法と電磁気学に基づくシミュレーション(FDTD法)を用い、電磁場増強効果を検証した。その他、3) サング型のナノ構造を有するポーラスシリコン(Si)、4) Si ワイヤーアレイにおいても、実験とシミュレーションによる電磁場増強効果の研究を行なった。本要旨では、本論文の代表的成果である、二次元層状半導体における電磁場増強効果(上記1)と2))について、以下に簡潔に記す。

【層状 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】

代表的な2D-TMDsである MoS_2 の電場磁場増強効果とその層数依存性を検証した。特に、同一サンプルの同一視野を3つの異なる手法で実験・計算を行うことにより、その層数依存性を詳細に検討した。その結果、(i) MoS_2 での電場増強効果を顕微分光測定による定量化、(ii) 上記(i)と同じ MoS_2 の表面構造をAFM測定により数値化し、その数値に基づいた増強電場のシミュレーション、(iii) 層数による増強度の変化のメカニズムの考察、を行った。その結果、 MoS_2 で増強度は最大約100倍となり、それは層数が80層程の試料であることが明らかとなった。

【層状 WS_2 による増強効果の波長依存性の可視化：近赤外領域での高い増強効果】

増強効果は、光の波長に大きく依存することが、金属での研究においてよく知られている。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。本論文では、 WS_2 の電場増強効果とその波長依存性($\lambda=400\text{-}2000\text{ nm}$)で検証した。具体的には、増強効果の可視化を実験とシミュレーションで行い、近赤外領域(800-2000 nm)での高い増強効果(増強度100)が示された。また、ミー散乱理論に基づく計算より、増強効果には、電場モード、磁場モード、それぞれの双極子と四重極子が協奏的に寄与していることが示された。その他、 WS_2 表面における800-1200 nmの表面の凹凸構造と、 WS_2 切片間のナノギャップ構造が、大きな増強効果をうみだすことも明らかとなった。特に、近赤外領域での増強効果は、生体の *in vivo* 観測や治療、また太陽光における近赤外光の太陽電池への高効率利用などが期待される。

上述より、複数の低次元半導体において、それらの増強効果を顕微分光とシミュレーションで検討した。その結果、低次元ナノ構造をもつ MoS_2 では、80層で最大EF100を観測し、その層数依存性をFDTD、ミー散乱によるスペクトル計算で行い、両者がよく対応した。 WS_2 では増強度の波長依存性を検討し、近赤外領域で特に高い増強効果を観測した。この波長依存性を、表面形状、サイズ効果、層数依存性などの考察を行った。その他、本要旨では紙面の都合上割愛したが、もみ殻を原料としてポーラス Si を作製し、それを用いた顕著な増強効果を観測した。また、ナノ球リソグラフィー法による Si ワイヤーアレイ構造を簡便に作製し、その均一な構造により、高い増強効果と高い再現性を得た。以上のように複数の低次元半導体における増強効果の多くの新しい知見を得られた。成果は、公表論文2報、関連論文8報となる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) M. Sakamoto, K. Saitow, Field enhancement effect of MoS₂: visualization of the enhancement effect of the number of layers, *Nanoscale*, **10**, 22215-22222 (2018), (back-cover picture).
- (2) M. Sakamoto, K. Hanatani, K. Saitow, Spectral Visualization of Near-infrared Enhancement in 2D layered WS₂, *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, DOI:10.1021/aceaelm.9b00673.

参考論文

- (1) K. Yoshihara, M. Sakamoto, H. Tamamitsu, M. Arakawa, K. Saitow, Extraordinary field enhancement of TiO₂ porous layer up to 500-fold, *Advanced Optical Materials*, **6**, 1800462, (2018).
- (2) J. Tang, M. Sakamoto, H. Ohta, K. Saitow, 1% defect enriches MoS₂ quantum dot: catalysis and blue luminescence, *Nanoscale*, **12**, 4352-4358 (2020), (back-cover picture).
- (3) S. Sakaki, K. Saitow, M. Sakamoto, H. Wada, Z. S.-Warkocka, Y. Ishikawa, N. Koshizaki , Comparison of picosecond and nanosecond lasers for the synthesis of TiN sub-micrometer spherical particles by pulsed laser melting in liquid, *Applied Physics Express*, **11**, 035001 (2018)
- (4) M. Fujiwara, M. Sakamoto, K. Komeyama, H. Yoshida, K. Takaki, Convenient synthesis of 2-amino-4H-chromenes from photochemically generated o-quinone methides and malononitrile, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **52**, 59 (2015).
- (5) 齋藤 健一, 坂本 全教, 吉原 久未, 酸化チタンによる巨大な光散乱-500 倍の増強効果-, *Fine Ceramics Report*, **37**, 86-90 (2019).
- (6) M. Sakamoto, S. Terada, K. Saitow, Field enhancement of porous Si synthesized from rice husk: coral structure presents large enhancement (in preparation).
- (7) M. Sakamoto, K. Saitow, Fluctuation-free field enhancement by Si wire array (in preparation).
- (8) K. Hanatani, M. Sakamoto, K. Saitow, Extraordinary field Enhancement at TiO₂ Nanogap: plasmon-free enhancement up to 2000-fold and its high reproducibility (in preparation).