



トロイダル双極子共鳴を有するシリコンメタサーフェスの開発と応用

長谷部, 宏明

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2024-03-25

(Date of Publication)

2025-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8932号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100490157>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 長谷部 宏明 _____

専 攻 _____ 電気電子工学専攻 _____

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

トロイダル双極子共鳴を有するシリコンメタサーフェスの
開発と応用

指導教員 _____ 藤井 稔 _____

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

光メタサーフェスは波長より十分小さい構造である光ナノアンテナの2次元の配列構造であり、回折限界以下での電磁波の制御を可能にする。このようなメタサーフェスは入射波面の制御、光局在場の形成、導波路におけるスローライトの制御など様々な機能を実現でき、レンズやプリズムなどの従来の光学素子の小型化や光と物質の相互作用を増強する場を提供する。本論文ではシリコンのナノディスクを配列したメタサーフェスにおけるトロイダル双極子共鳴に着目した。トロイダル双極子モードはトーラスの子午線に沿った電流ループとその内部を周回する磁場によって形成される。このモードは遠方場の輻射パターンが電気双極子モードと同じであるが、異なるパリティを持つため、電気、磁気モードに加えて第三のモードとして取り扱われている。2011年に初めてメタサーフェスでこのモードが実現されたのを皮切りに、計算及び実験においてその物理の解明やトロイダル双極子共鳴を励起できる様々な構造が提案されてきた。近年では、トロイダル双極子モードを励起することで生まれる非常に大きな電磁場増強場に注目が集められており、その実用的な応用が探求されている。本研究では、トロイダル双極子共鳴を持つシリコンメタサーフェスの開発及び物理解明から、それを用いた量子ドットや分子の発光、励起増強及び吸収増強を利用した近赤外光検出といった光と物質の相互作用の増強への応用の実証を一貫して行った。

本論文は7章から構成されている。

Chapter 1 ではメタサーフェスの基礎事項として、それを構成する光ナノアンテナの光学応答や現在研究されているメタサーフェスの応用先、トロイダル双極子共鳴を有するメタサーフェスの研究動向についてまとめた。

Chapter 2 では、始めにトロイダル双極子共鳴を有するメタサーフェスの構造を提案し、その光学応答をFDTD計算によって明らかにした。本研究で提案するメタサーフェスは直径、高さの比が5倍以上ある薄いシリコンナノディスク(高さ: 20~50 nm, 直径: 300~450 nm)が六方格子上に並んだものである。このようなナノディスクは単一構造においてもトロイダル双極子モードを有する。我々はこのメタサーフェスにおいて狭帯域な吸収ピークが近赤外領域に表れ、その時に同じ厚さの平坦なシリコン薄膜に対し120倍以上の吸収を得られることを見出した。電磁場解析から、この吸収は個々のナノディスクに表れるトロイダル双極子モードだけでなく、隣り合うナノディスク間でモードが結合することによる、非常に大きな電磁場の閉じ込めに由来することを明らかにした。続いて、実際にシリコンナノディスクのアレイ構造を作製を行った。応用に向けた大面積(cm^2 オーダー)の作製のため、ポリスチレン球をマスクとしたコロイダルリソグラフィーを用いた。作製したサンプルにおいて吸収スペクトルの測定を行い、トロイダル双極子共鳴において同じ厚さの平坦膜に対し30倍の吸収増強を実現した。また、シリコンナノディスクの高さと直径を変化させることで、幅広い共鳴波長制御(670~858 nm)を示した。

Chapter 3 では作製したメタサーフェス上にシリコン量子ドット単層膜を形成し、トロ

イダル双極子共鳴と発光体との相互作用について議論した。メタサーフェス上の量子ドットの発光スペクトルを測定した結果、トロイダル双極子共鳴波長において発光増強を観測した。この起源を、発光寿命及び角度分解発光スペクトルを測定することで、量子効率の増強と検出効率の増強の両面からの解明を行った。その結果、発光増強において検出効率の増強が支配的であることを実験的に示した。

Chapter 4ではトロイダル双極子共鳴の磁場増強による分子の基底一重項(S_0)-励起三重項(T_1)吸収の増強を実証した。光化学反応やアップコンバージョンの中間準位に用いられる T_1 の光励起はスピン禁制のため励起確率は小さい。そのため、 T_1 は励起一重項(S_1)からの項間交差や、他の分子からのエネルギー移動によってなされるが、そのエネルギー差に相当する数百 meV のロスが生まれる。そこで我々はスピン反転を伴う遷移は磁気双極子遷移許容であることに着目し、トロイダル双極子共鳴による磁場増強を利用することで T_1 直接励起効率の増強を試みた。我々はトロイダル双極子共鳴における増強磁場がナノディスクを薄くすることで、効率的に構造外部まで染み出すことを見出し、そのメタサーフェスの上部にルテニウム(Ru)錯体を含んだポリマー薄膜を形成することで、その増強磁場による S_0 - T_1 増強の実験的な評価を行った。トロイダル双極子共鳴を Ru 錯体の S_0 - T_1 増強遷移波長に制御し、その波長域で発光励起スペクトル (PLE) 測定を行ったところ、何も構造のないシリカ基板上で測定したときに比べ、35 倍の発光増強を共鳴波長において観測した。計算結果と比較することにより、この発光増強にトロイダル双極子共鳴による磁場増強が寄与していることを示した。

Chapter 5ではChapter 4示した S_0 - T_1 増強を光化学反応に応用した。メタサーフェス上で Ru 錯体の S_0 - T_1 直接励起し、エネルギー移動によって一重項酸素を生成、それによる分子の分解反応が、項間交差を経た場合よりも低い励起エネルギーで促進されることを示した。まず、酸素とのエネルギー移動を阻害しないためにシリコンメタサーフェスに直接 Ru 錯体を修飾した複合構造を作製を行った。そのメタサーフェスにおいて PLE スペクトル測定を行い、複合構造が作製されていること、 S_0 - T_1 遷移波長において発光増強が起きていることを示した。このメタサーフェスを DPBF 分子を溶解した溶液中に浸漬し励起光を当て、一重項酸素生成による分解の速度を測定した。励起波長を変化させることで、トロイダル双極子共鳴において、項間交差を経た場合よりも約 400 meV より低いエネルギーで分解反応が促進されていることを実験的に示した。

Chapter 6ではトロイダル双極子共鳴で構造内に誘起されている電場増強を利用し、欠陥準位を介した吸収の増強を利用した近赤外光検出増強を行った。ここでは電荷輸送層として、シリコンナノディスクの下に薄膜を残した構造を用いた。欠陥由来の小さい吸収(消光係数 10^{-3} 以下)を仮定したシミュレーションにより、ディスク構造を形成したことによって、薄膜部にも大きな電場増強が起こり、波長 ~ 1600 nmにおいて吸収が増強されることを示した。実験では構造を作製した後に、アルミニウム電極を形成し、光電流の測定を

(氏名：長谷部 宏明 NO. 3)

行った。平坦薄膜に対し、シリコンのバンドギャップ以下の波長 1300 nm においてトロイダル双極子共鳴による 30 倍の光電流増強を実験的に示した。また、薄膜厚を変化させることで共鳴波長の制御を行い、波長 1550 nm においても共鳴に由来する光電流増強を観測した。

Chapter 7 では本研究のまとめとその展望を述べた。

氏名	長谷部 宏明		
論文 題目	トロイダル双極子共鳴を有するシリコンメタサーフェスの開発と応用		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	藤井 稔
	副 査	教授	喜多 隆
	副 査	教授	北村 雅季
	副 査	准教授	杉本 泰
	副 査		
印			
要 旨			
光ナノアンテナや光メタサーフェスは、光の波長よりも十分に小さい構造により光の伝搬や光と物質の相互作用を制御する素子であり、近年さまざまな分野で広く研究されている。光ナノアンテナ、光メタサーフェスは金属もしくは高屈折率誘電体で形成されており、それぞれの材料で動作原理が異なる。本論文は、高屈折率誘電体である結晶シリコンのナノディスク及びその配列構造からなる光ナノアンテナ、光メタサーフェスを研究対象としている。特に、シリコンナノディスク配列構造が保持するトロイダル双極子光学共鳴モードに着目し、その物理の解明とその特性を生かした光と物質の相互作用の増大について研究を行っている。また、トロイダル双極子共鳴モードに特徴的な狭帯域の吸収増強効果を利用した光検出素子の提案を行っている。 トロイダル双極子モードは、遠方場における輻射パターンが電気双極子モードと同じであるが、近接場における振る舞いが異なるため、最近では、電気双極子モード、磁気双極子モードに加えて第三の双極子モードとして取り扱われることが多く、非常に注目されている。一方、トロイダル双極子モードを光の伝搬や光と物質の相互作用の増強に利用する研究は端緒に就いたばかりであり、今後大きく発展することが期待される。本研究では、トロイダル双極子モードを有する新しい光メタサーフェス構造の提案とその応用の実証を行っており、誘電体ナノ構造のトロイダル双極子モード研究の発展に大きく貢献するものとなっている。 本論文は、7章から構成されている。 第1章では、最初に誘電体ナノ構造の光学共鳴の基礎物理について議論している。特に、Mie共鳴理論に基づいて電気双極子モード、磁気双極子モード、トロイダル双極子モードの特性についてサマリーした後、誘電体ナノアンテナに特有のさまざまな物理現象について説明している。その後、最近のメタサーフェス研究について簡単にサマリーしている。 第2章では、最初に、本研究の対象であるシリコンナノディスクに平面波を入射した場合の電磁場分布と光学応答についてFDTD法により計算を行っている。計算は、後の実験との比較のために多結晶シリコンの光学定数を用いて行った。計算の結果、アスペクト比が小さい場合（高さ：20～50 nm、直径：300～450 nm）、ナノディスクがトロイダル双極子共鳴を有することが明らかになった。次に、ナノディスクが六方格子状に配列した構造について計算を行った。その結果、配列構造では、隣り合うナノディスク間のモードの結合によりトロイダル双極子共鳴が狭帯域化することを見出した。また、トロイダル双極子モードは吸収性のモードであるため、最適化した構造では共鳴波長において120倍以上の吸収率増強が期待できることが明らかになった。さらに、この構造はナノディスク外部に強い増強磁場を有することが明らかになった。これは、この構造が増強光磁場を用いた光と物質の相互作用の増強に適していることを示している。 計算に引き続き、最適化した構造の作製プロセスの開発とその特性評価を行った。電子ビーム描画法では作製困難なcmオーダーサイズの素子を形成するため、ポリスチレン球の六方格子状配列をマスクとしたコロイダルリソグラフィとドライエッチングによりナノディスクアレーを作製した。積分球を用いた特性評価を行ったところ、構造欠陥等によりシミュレーションに比べて性能が劣るものの、トロイダル双極子共鳴による吸収増強を有するナノディスク構造の形成に成功した。また、構造による共鳴波長制御が可能である事を示した。			

氏名	長谷部 宏明
----	--------

第3章から第5章 (Part I) は、シリコンナノディスクアレイによる物質と光の相互作用の増強に関する研究結果をまとめている。

第3章では、トロイダル双極子共鳴による発光体の指向性制御と Purcell 効果による発光再結合レート増大について研究を行った。蛍光体としてシリコン量子ドットの単層膜を用い、シリコンナノディスクアレイの表面をシリコン量子ドットで覆うことにより発光特性がどのように変化するかについて研究を行った。その結果、シリコンナノディスクアレイのトロイダル双極子共鳴によりシリコン量子ドット単層膜の発光指向性が大きく向上することを計算と実験により示した。また、Purcell 効果による発光スペクトルの狭帯域化も観測した。

第4章では、シリコンナノディスクアレイのトロイダル双極子共鳴が外部に増強磁場を有することを利用し、増強磁場による近接分子の磁気双極子遷移の増強を実証する研究を行った。多くの分子において基底状態は一重項であるため、分子を三重項状態に励起するためには、励起一重項状態に一旦励起してから項間交差により三重項状態に緩和する過程を経る必要がある。この場合、項間交差時に数百 meV のエネルギーロスが生じる。もし、光により基底一重項状態から三重項状態への直接励起が可能になると、このロスを回避することが可能になり、光化学反応やアップコンバージョンのエネルギー効率を大きく改善することができる。スピンの反転を伴う一重項-三重項間の遷移は磁気双極子遷移では許容であるため、トロイダル双極子共鳴により光の磁場を増強すると磁気双極子遷移レートが増大し一重項-三重項間の直接励起が可能になる可能性がある。このことを実証するために、シリコンナノディスクアレイ上部に燐光を発する Ru 錯体をドーピングした PMMA 薄膜を形成し、その発光励起スペクトルを測定した。その結果、トロイダル双極子共鳴の共鳴波長を一重項-三重項間直接励起の波長にチューニングすると励起効率が最大 35 倍増大することを見出した。本研究は、トロイダル双極子共鳴に伴う光磁場増強により一重項-三重項間直接遷移の増強が可能である事を示した最初の研究である。

第5章では、第4章で示した一重項-三重項間直接遷移吸収の増強が、実際に光化学反応の促進につながることを実証することを目的に研究を行った。具体的には、シリコンナノディスクアレイ上に Ru 錯体を直接配置した構造を形成し、直接励起した三重項状態からのエネルギー移動による一重項酸素の生成について研究を行った。その結果、トロイダル双極子共鳴を用いる事により、Ru 錯体の一重項-一重項間遷移と項間交差により三重項状態を励起する場合に比べて、約 400 meV 低いエネルギー一重項酸素が生成されることを実験的に示した。これは、光メタサーフェスの増強磁場による光化学反応の促進を実験的に示した最初の研究である。

第6章 (Part II) では、トロイダル双極子モードの狭帯域光吸収増強を直接利用するデバイスの提案を行っている。トロイダル双極子共鳴は、放射ロスが小さいため、吸収ロスが小さい状況で狭帯域吸収増強を示す。そのため、多結晶シリコンの光吸収が非常に小さい $1\ \mu\text{m}$ 以上の長波長領域において (消光係数 $\sim 10^{-3}$ 以下) 吸収増強が期待できる。これを用いるとシリコンのバンドギャップ以下の特定波長で、光電流を大きく増強できる可能性がある。光電流を検出するために、シリコンナノディスクアレイの下部に多結晶薄膜を形成した構造について検討を行った。最初に、FDTD シミュレーションにより、この構造においても狭帯域のトロイダル双極子モードが保持されることを示した。シミュレーションにより構造の最適化を行った後、多結晶シリコン薄膜上にナノディスクアレーを配置した構造を形成し光電流スペクトルの測定を行った。その結果、波長 1300 nm に共鳴波長を持つ構造において約 30 倍の光電流増強を観測した。また、波長 1550 nm に共鳴波長を有する構造においても光電流増強を観測した。この成果は、アイセーフ波長で動作する LiDAR の受光素子に応用できる可能性がある。

第7章では、本研究の総括を行った後、今後の展望について述べている。

以上の様に、本博士論文は近年進歩が著しい光ナノアンテナ、光メタサーフェス研究において、トロイダル双極子モードに着目した新しい光ナノアンテナ構造を提案し、シミュレーションによりその特性を明らかにするとともに、光化学反応の増強や光電流増強等の機能の実証を行った。研究成果は、国際的に評価の高い学術雑誌に掲載されるなど高い評価を得ている。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の長谷部 宏明は、博士 (工学) の学位を得る資格があると認める。