

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13331

研究課題名(和文)モット絶縁体酸化物における表面プラズモン励起と電場制御

研究課題名(英文)Electric-field control of surface plmons on Mott-insulator oxides

研究代表者

松井 裕章(Matsui, Hiroaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：80397752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、金属・絶縁体転移をV02に着目し、赤外域の表面プラズモン励起の外場制御を実施した。特に、本研究では、V02からの表面プラズモン励起機構の解明を実験的・理論的に考察することを目的とする。V02ナノドットアレイ構造は、ドットサイズ制御に伴い近赤外域から中赤外域で明瞭な吸収ディップを示し、50-60°Cの僅かな熱印加に伴う大きな光学スイッチングを示した。これは、表面プラズモン励起を利用した透明スマートウインドウへの発展に寄与する。更に、超高速赤外時間分解分光を用いて、V02ナノドットアレイの光電場制御を実施し、フェムト秒スケールにおける表面プラズモンダイナミクスを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this challenge, we focus on vanadium dioxides (V02) with a metal-insulator transition, and carried out external control of surface plasmon excitations in the infrared (IR) range. In particular, this study aimed at clearing mechanism of surface plasmon excitations from experimental and theoretical approaches. V02 nanodot arrays showed dip structures with clear absorptions within from near- to mid-IR range, which markedly changed optical responses by small thermal energy near 60 degrees. In addition, we demonstrated electric-field control of V02 nanodot arrays using ultrafast infrared time-resolved spectroscopy, and found surface plasmon dynamics at femtosecond scale.

研究分野：酸化物材料科学

キーワード：強相関酸化物 V02 表面プラズモン 赤外 モット相転移 ナノ構造体

1. 研究開始当初の背景

金属材料を背景としたプラズモニックマテリアルの研究開発は以下の2つの観点から大きく進展する。一つは、グラフェンやトポロジカル絶縁体からのディラック電子系からの表面プラズモン励起である。一方、自由電子系である酸化物半導体やモット絶縁体(強相関電子系)からの表面プラズモン励起である。金属材料と異なる電子系におけるプラズモン励起は、従来の金属では実現しえない光学機能の発現が期待される。

本研究の特徴は、表面プラズモンの電場制御においてモット絶縁体に着目する点にある。この材料は、軌道・電荷・磁気の相互作用に基づき、異なる電子状態(金属相と絶縁相)が同一物質内で存在し、構造相転移を外場制御が可能である。従来の金属材料では、金属から絶縁相まで幅広い電子状態は実現しえない。更に、グラフェンや酸化物(化合物)半導体のように試料母体内の電子濃度の増減によるプラズモン制御とも大きく相違する。モット絶縁体は、僅かな原子配列の変化に伴って金属と絶縁相が発現する物質となる。本研究の開始当初の狙いは、モット絶縁体酸化物である VO_2 の金属・絶縁体転移を利用したプラズモニック機能の外場制御に基づいて、新しいプラズモンクロミック材料の創出にある。

2. 研究の目的

従来の金属材料と異なる電子バンド構造を有するプラズモニックマテリアルは、新しい光の外場制御として注目されている。本研究では、 $3d$ 電子系の強い電子相関に由来するモット絶縁体酸化物に着目する。モット絶縁体は、同一物質内に電子状態の異なる絶縁相と金属相が存在し、外場(熱・電場・光)因子に伴いダイナミックに電子的性質が相転移する。故に、本課題では、従来の金属材料における表面プラズモン励起の性能向上や改善を目的としない。物質固有の電子バンド構造を上手く活用し、表面プラズモン励起の外場制御を達成する。赤外域における光学応用に向けて、強相関酸化物に立脚した物質科学の観点から研究を展開する。

3. 研究の方法

(1) VO_2 ナノ構造体は、パルスレーザー堆積(PLD)法及びインプリントリソグラフィ技術を用いて作製された。最初に、高品質な VO_2 薄膜を PLD 法により、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上にエピタキシャル成長させた。 VO_2 薄膜はインプリント及び反応性イオンエッチングによりナノ構造体へ作製された。

(2) 微細加工されたナノ構造体の形状は、原子間力顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて評価した。試料の結晶評価は、X線回折及び顕微ラマン分光から同定した。 VO_2 の光学定数(複素誘電率)は、可視・赤外域の広帯域

エリプソメトリー分光から抽出した。 VO_2 ナノ構造体の光学測定は、可視・赤外分光(JASCO)及び顕微赤外分光を用いて評価した。実験的に得られた光学特性は、有限差分時間領域(FDTD)法を用いた3次元電磁界計算による理論的に解析された。

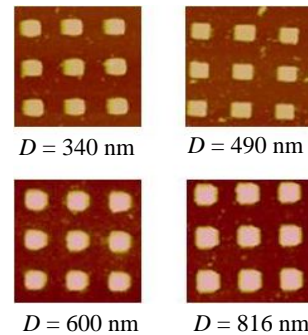


図1. VO_2 ナノドット構造体のAFM像

図1に、代表的な VO_2 ナノドット構造体の原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。均一なドット構造が形成されている。本試料を用いて、 VO_2 の赤外表面プラズモン励起の外場制御を実証した。

4. 研究成果

(1) 図3に、 VO_2 ナノドット構造体(ドットサイズ: $D = 816 \text{ nm}$)における表面プラズモン共鳴を示す。測定は 90°C の高音域で実施され、 VO_2 は金属的性質を示す。共鳴ピークは、 0.4 eV 近傍で観測され、電磁界的な理論計算の結果と一致する。更に、 0.74 eV 近傍共鳴ピークは、2次元回折効果に寄与する高次の共鳴モードに関連する。電磁界計算(挿入図)からドット周辺の強い電場増強は、ドット試料と基板間の界面に形成される表面

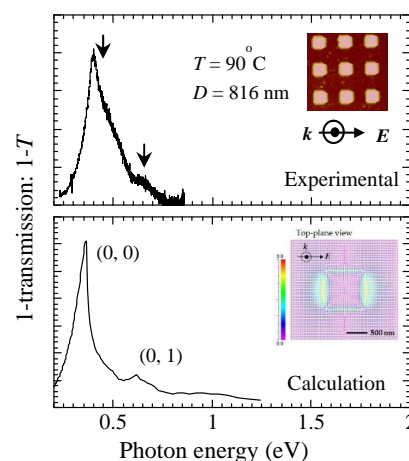


図2. VO_2 ナノドット構造体(816 nm)からの赤外表面プラズモン共鳴スペクトルの実験的結果(上図)と理論的考察(下図)

プラズモン励起に起因している。故に、 VO_2 ナノドット構造の表面プラズモン励起は、2次元の回折効果との共鳴モードに由来する。

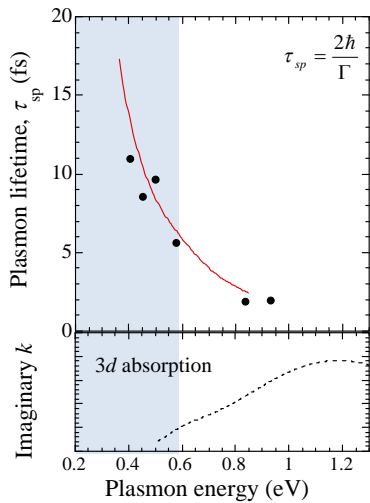


図 4 プラズモン励起寿命と共鳴ピークエネルギーの相関（上図）と虚部の誘電関数（下図）

図 4 に、プラズモン励起寿命と共鳴ピークエネルギーの関係を示す。共鳴ピークエネルギーは、ドットサイズに関連し、加工サイズの増大 ($D = 250 - 816 \text{ nm}$) と伴に、共鳴ピークエネルギーは低エネルギーシフトを与える。プラズモン励起寿命は、共鳴ピークエネルギーの減少と伴に、著しく向上していく。その領域において VO_2 の誘電率の虚部も同様に小さな値を示す。これは、中赤外域においてプラズモンダンピングが抑制されることで、効率よく表面プラズモン励起を示すことを示唆する。

(2) 図 5 に、 VO_2 ナノドット構造体 ($D = 816 \text{ nm}$) のプラズモン共鳴強度の温度依存性を示す。外場温度の増加と伴に共鳴強度は徐々に増大し、 67°C 近傍でプラズモン励起が生じる。一方、温度下降時においてもプラズモン励起が相転移と伴に消失する。結果として、明瞭なヒステリシス効果が見られ、 VO_2 に特徴的なメモリー効果が確認された。この現象は、全てのナノドット試料で観測され、スイッチング効果を有するプラズモニック材料の作製に成功した。

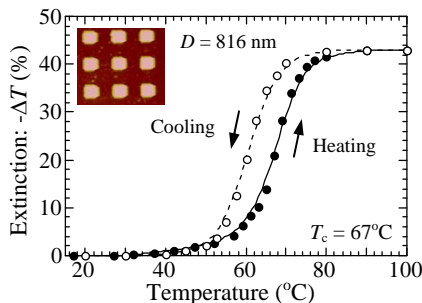


図 5 VO_2 ナノドット構造体 (816 nm) のプラズモン共鳴強度の温度依存性

表面プラズモン励起と VO_2 のモット相転移との相関に関して、共鳴スペクトルの観点か

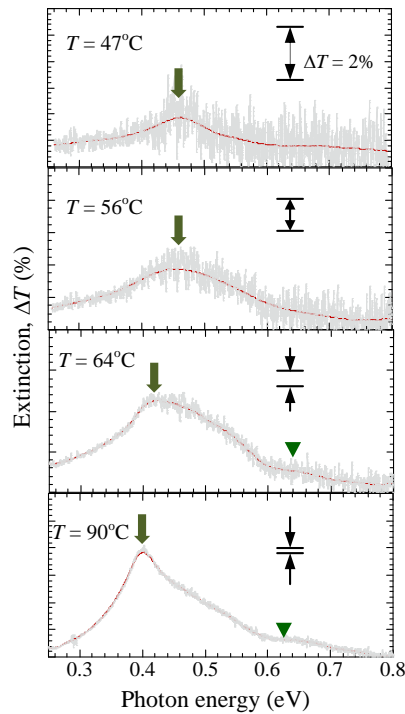


図 6 VO_2 ナノドット構造体 ($D = 816 \text{ nm}$) のプラズモン共鳴スペクトルの温度依存性

ら考察する。図 6 に、プラズモン共鳴スペクトルの温度依存性を示す。 47°C の低温域では、スペクトルは対称性を示す一方、測定温度の上昇と伴に、スペクトルは徐々にレッドシフトを示し、非対称なスペクトル曲線を与える ($T = 90^\circ\text{C}$)。これは、相転移前後においてプラズモン励起モードの相違を示唆する。 VO_2 は相転移近傍において、金属相のナノドメイン構造を形成することが知られ、そのドメイン構造のサイズは、 $200 - 300 \text{ nm}$ 程度として知られている。故に、2 次元ドットアレイ内のそれぞれのドットが単一のドメイン構造として機能化し、金属相へ相転移に伴って、単一金属ドットに起因するプラズモン共鳴から 2 次元金属ナノドット構造に関わるプラズモン共鳴モードへ変化したため、共鳴スペクトルが相転移に伴い大きく変化したと考慮される。

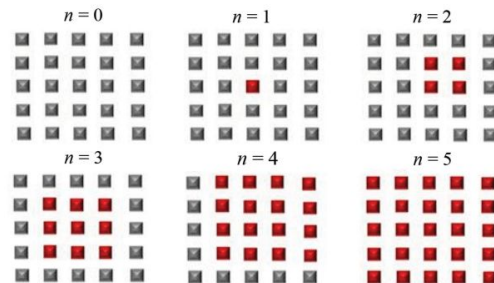


図 7. VO_2 ナノドット構造体における金属相ナノドットとその 2 次元構造化の模式図 (灰色：絶縁相ナノドット、赤色：金属相ナノドット)

(3)上記の考察を実証すべく 2 次元ドットアレイと金属及び絶縁相に関するドメイン構造の観点に基づいた 3 次元電磁界 (FDTD) 計算を実施した。図 7 に、FDTD 計算で用いた 2 次元ナノドットアレイの模式図を示す。結果として、金属相のナノドットの数 (n) の増加と共に、共鳴スペクトルのレッドシフト (13 meV) が理論的にも明らかに実証された。今後、実験的に VO_2 ナノドット構造体からの表面プラズモン共鳴と、相転移に伴うナノドメイン構造の相関を明らかにした。 VO_2 ナノ構造体からの表面プラズモン励起の外場制御に関して、 VO_2 内の生成される金属ドメイン相の空間的な分布を、ナノスケールサイズで制御することが、高速な構造相転移及び高速光スイッチ応用に向けた重要な点となる。

(4) 本研究において、 VO_2 ナノドット構造体における表面プラズモン共鳴の実観測を行った。中赤外域において、 VO_2 の電子間遷移に伴うプラズモンダンプが抑制され、効果的にプラズモン共鳴励起が達成された。更に、外場制御に伴い、表面プラズモン励起にスイッチング効果が観測され、クロミック効果が見出された。故に、 VO_2 は、近赤外から中赤外域における外場制御が可能なプラズモニックマテリアルとして機能することを確認し、強相関電子系材料においてもプラズモニック機能を示す物質が存在することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

J. K. Clark, Y. L. Ho, H. Matsui, and J. J. Delaunay, Optically pumped hybrid plasmonic-photonic waveguide modulator using the VO_2 metal-insulator phase transition, IEEE Photonic Journal, 査読有, Vol. 10, 2017, 1-9.
DOI: 10.1109/JPHOT.2017.278442.

H. Matsui, S. Furuta, T. Hasebe and H. Tabata, Role of plasmonic interactions at particle interfaces in the infrared range based on transparent oxide semiconductors, 査読有, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 8, 2016, 11749-11757.
DOI: 10.1021/acsami.6b01202.

H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, Asymmetric plasmon structures on ZnO: Ga for high sensitivity in the infrared range, 査読有, Applied Physics Letters, Vol. 109, 2016, 191601.
DOI: 10.1063/1.4966598.

H. Matsui, L.Y. Ho, T. Kanki, H. Tanaka, J.J. Delaunay and H. Tabata, Mid-infrared plasmonic resonances in two-dimensional VO_2 nanosquare arrays, Advanced Optical Materials, 査読有, Vol. 3, 2015, 1759-1767.
DOI: 10.1002/adom.201500322.

[学会発表](計 6 件)

松井裕章、透明遮熱断熱フィルムに向けたナノ光学設計とその実証、赤外・テラヘルツセミナー、2017 年 12 月 8 日、科学技術研究所

松井裕章、酸化物プラズモニックマテリアルを用いた透明反射遮熱技術への応用、27 回 MRS-J 学術講演会、2017 年 7 月 7 日、横浜記念会館

松井裕章、田畑仁、可視・電波透過性を持つプラズモニック遮熱技術に向けて：酸化物半導体ナノ粒子間の電子伝導とマイクロ波分光、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 7 日、福岡国際会議場

松井裕章, Surface plasmons on phase-changed oxides, Phase change oriented science 2016、2016 年 11 月 24 日、熱海

松井裕章、田畑仁、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ナノ粒子間界面からの赤外プラズモン励起と応力制御、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 16 日、新潟コンベンションセンター

H. Matsui, Oxide plasmonic engineering for infrared applications, EMN Qingdao Meeting, 22, June 2015, Qindao, China

[図書](計 2 件)

H. Matsui and H. Tabata, One Central Press Publisher, Oxide semiconductor nanoparticles for infrared plasmonic applications, Science and Applications of tailored nanostructures, 2017, 68.

H. Matsui and H. Tabata, In-Tech Publisher, Crystal symmetry and polarized luminescence on nonpolar ZnO, Luminescence: An outlook on the phenomena and its applications, p.65 - 89 (2016).

[その他]

ホームページ等
<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松井 裕章 (MATSUI Hiroaki)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：80397752

(2)研究分担者

ドロネー・ジェイ・ジェイ
(DELAUNAY Jean-Jacque)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：80376516

(3)研究分担者

神吉 輝夫 (KANKI Teruo)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：40448014