

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：31303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390100

研究課題名(和文) エピタキシャル多層薄膜による低損失プラズモニク・メタマテリアルの実現

研究課題名(英文) Low-loss plasmonic metamaterials based on multiple epitaxial layers

研究代表者

内野 俊 (Uchino, Takashi)

東北工業大学・工学部・教授

研究者番号：40614970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモニク・メタマテリアルは、負の屈折率を持つ物質を作ることができ、光デバイスの高性能化および小型化を実現する新材料として近年注目されている。しかし、光がメタマテリアル表面でエネルギーを大きく損失するため、理論から予想される高性能が得られなかった。そこで、高効率材料のAgを含む多層薄膜のエピタキシャル成長技術を開発することを目的として本研究を実施した。その結果、粒界のない平坦な表面をもつメタマテリアルを作製することに成功し、光エネルギーを高効率で制御することが可能になった。

研究成果の概要(英文)：Plasmonic metamaterials exploit surface plasmons which exist at metal-dielectric interface. Films of noble metals such as silver and gold are traditionally employed in the plasmonic devices. Metamaterials are a class of artificial materials designed to interact with light in ways no natural materials can. The response of metamaterials is very sensitive to the presence of dissipative losses in the metallic resonators. Therefore employing single crystals of noble metals can make a major contribution to the reduction of plasmonic losses. We present a simple and robust crystal growth technique, which yields large area single-crystal films of silver ideally suited for fabricating high-finesse plasmonic metamaterials. The gold/silver films were epitaxially grown on LiF substrates around 500C by using a sputtering method. We confirmed the high quality of the epitaxial thin films by measuring the surface roughness using scanning probe microscope and the optical constants using ellipsometry.

研究分野：工学

キーワード：メタマテリアル プラズモニクス 光電子デバイス エピタキシャル成長

## 1. 研究開始当初の背景

携帯電話や携帯情報端末の普及に伴い、情報通信機器のより一層の高性能化および高機能化が求められている。プラズモニック・マテリアルは貴金属等の表面に局在する表面プラズモンとナノメートルオーダーの人工的な周期構造を組み合わせた複合機能材料で、光を含む電磁波の制御が可能になるので、透明マント、カラーフィルタ、光デバイスやバイオセンサの高性能化および小型化を実現する新材料として注目されている。しかし、プラズモニック・マテリアルで光エネルギーを表面プラズモンへ変換するとき金属表面で大きなエネルギー損失があり、理論から予想される高性能が得られなかった。従って、いかに効率よく光エネルギーを表面プラズモンに変換できるかが、実用化に向けた課題になっている。これまでエネルギー損失の低減を目的として、半導体や超伝導体などの新材料の探索、ナノ粒子やナノドット粒子等の光増幅材料との集積化 [K. Tanaka, et al., Phys. Rev. Lett, 105, 227403 (2010)] が検討されてきた。しかし、エネルギー損失はマテリアル表面の粗さや多結晶粒界付近の光散乱に起因するため、従来の方法では根本的な解決策にならない。そこで、我々は先に Au 単結晶薄膜を LiF 基板の上にエピタキシャル成長させることにより表面粗さを低減すると同時に粒界を除去した結果、低損失プラズモニック・マテリアルが得られることを示した [V. A. Fedotov, et al., Optics Express, 20, pp. 9545-9550 (2012)]。

低損失プラズモニック・マテリアルを実用化するためには、Au の約 4 倍の高性能を示し、価格が 1/50 の Ag 薄膜の単結晶化が必要不可欠である。先述の Au 単結晶薄膜形成方法を Ag 単結晶薄膜の形成に応用したところ、Ag 単結晶はアイランド状に成長し、平坦な表面を持つ薄膜が得られなかった。この原因として、成膜温度が不十分だったことなどが考えられた。そこで、本研究では高温で成膜可能なスパッタ装置を用いて、高効率を示す Ag を含む単結晶多層薄膜の形成技術を開発することにより平坦な金属表面を実現し、光エネルギーの損失を低減する。本技術はマテリアルを含めたプラズモニックデバイスや光電子デバイスを作製するための基盤技

術であり、本技術によりプラズモニック・マテリアル実用化の道が開けると期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、低損失プラズモニック・マテリアルを実現するために高効率材料の Ag やグラフェンを含むエピタキシャル多層薄膜の成長技術を開発し、粒界のない平坦な表面を形成することによって光エネルギーを従来の 10 倍以上の高効率で制御する材料を開発することである。そのために、以下の研究を実施した。(1) 高温・超高真空中で成膜可能なスパッタ装置を用いて、Ag および Au と格子定数の近い LiF 基板上に単結晶多層薄膜を作製する。(2) マテリアル実用化のために、より簡便な Ag 単結晶薄膜形成技術を開発する。(3) 単結晶多層膜を用いて、低損失ナノ構造マテリアルを実現する。

## 3. 研究の方法

### (1) LiF 基板を用いた単結晶多層薄膜の作製

Ag、Al、Au の薄膜を高温・超高真空中で成膜できるマルチターゲット・スパッタ装置を用いて、LiF 基板上にエピタキシャル成長する。堆積温度や多層膜構造を最適化することにより、Ag 単結晶膜を表面に持つ多層薄膜を実現する。次に、作製した金属薄膜の結晶性や光学特性を X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、分光エリプソメトリー、比抵抗測定装置を用いて評価する。

### (2) マイカ基板を用いた単結晶薄膜の作製

LiF 基板と比較して汎用性の高いマイカ基板を用いて Ag 単結晶薄膜を形成する。堆積温度や膜厚を最適化することによりマテリアルを作製するのに適した Ag 薄膜を実現する。次に、単結晶グラフェンを形成するために、マイカ基板上に Cu 単結晶を作製する。炭素のシートであるグラフェンは、一般的に化学気相成長 (CVD) 法を用いて Cu 箔上に合成されるが、Cu 箔には粒界が存在するためグラフェンにも粒界が形成され、高効率を得られなかった。そこで、表面が平坦で粒界のない Cu 単結晶を用いて単結晶グラフェンを作製する。

### (3) 単結晶多層薄膜を用いたマテリアルの作製

収束イオンビーム (FIB) を用いて単結晶

多層薄膜上にナノ構造プラズモニック・メタマテリアルを作製し、その光学特性を評価する。また、分光エリプソメトリーを用いた光学定数測定結果から薄膜の Q 値を導出し、低損失プラズモニック・メタマテリアルを実証する。

#### 4. 研究成果

##### (1) LiF 基板を用いた単結晶多層薄膜の作製

LiF 劈開面上に 600°C で Au 単結晶薄膜を形成し、その上に 500°C で Ag 薄膜を堆積した。図 1 に試料の SEM 写真を示す。LiF 劈開面上に直接 Ag 膜を堆積した場合は孔が形成され、平坦な Ag 薄膜が得られないが、多層膜では Au 膜が十分に厚い場合は平坦な Ag 膜が得られることがわかった。しかし、Au 膜が薄い場合は溝が形成され平坦な膜が得られなかった。以上より、多層構造によりメタマテリアルの作製に適した膜厚 150 nm 以下の連続表面薄膜が得られることがわかった。

次に、薄膜の結晶性を調べるために X 線回折測定を行った (図 2)。LiF (200) ピーク付近に Ag (200) ピークが観測されたことから、単結晶が成長していることがわかった。図 3 に SPM を用いて表面形状を調べた結果を示す。マイカ基板では小さい粒界が存在し、平坦な表面が得られなかったが、LiF 基板では単結晶が形成されたため平均粗さ 0.1 nm 以下の

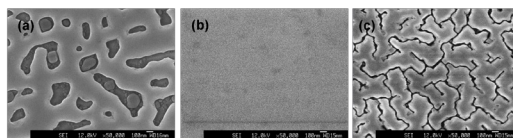


図 1 LiF 基板上に堆積した (a) Ag 薄膜と (b) Au/Ag 薄膜の SEM 写真 (膜厚は共に 140 nm)、(c) 膜厚 75 nm の Au/Ag 薄膜

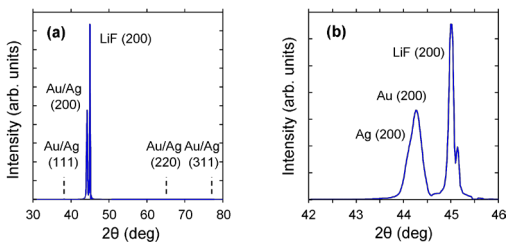


図 2 Au/Ag 膜の X 線回折測定結果

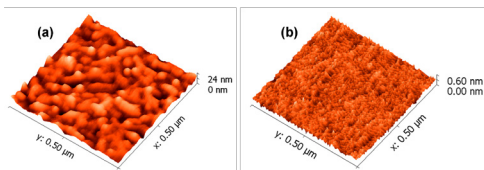


図 3 Au/Ag 膜の SPM 測定結果、(a)マイカ基板と (b)LiF 基板の比較

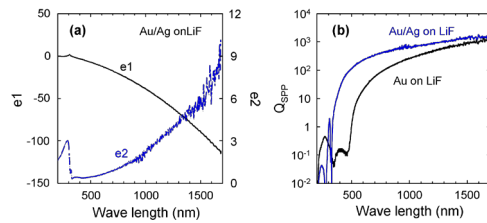


図 4 LiF 基板上に堆積した Au/Ag 薄膜の分光エリプソメトリー測定結果、(a) 光学定数と (b) Q 値

平坦な表面が得られることがわかった。

図 4 に分光エリプソメトリー測定から得た光学定数と Q 値を示す。誘電関数に Ag 特有のバンド間遷移による吸収端が波長 300 nm で観測された。Q 値は表面が Ag 薄膜で覆われたことにより Au 単結晶と比較して、約 10 倍になることがわかった。

##### (2) マイカ基板を用いた単結晶薄膜の作製

メタマテリアル実用化のために、LiF より汎用性のあるマイカを基板として Ag 単結晶薄膜を作製した。図 5 に試料の SEM 写真を示す。500°C で堆積した試料では膜厚の増加と共に孔密度が減少し、膜厚 110 nm の試料では平坦な表面が得られることがわかった。また、室温で堆積した試料では連続表面が得られるが、小さな粒界が存在することがわかった。堆積温度による表面粗さの違いを評価するため SPM を用いて表面形状を測定した (図 6)。その結果、500°C で堆積した試料の表面粗さは 0.4 nm で、室温で堆積した試料と比

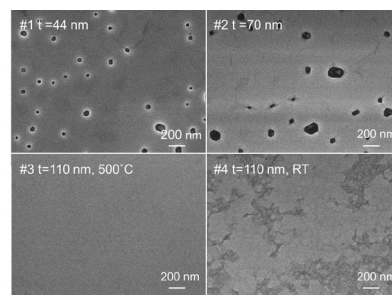


図 5 マイカ基板上に堆積した Ag 薄膜の SEM 写真

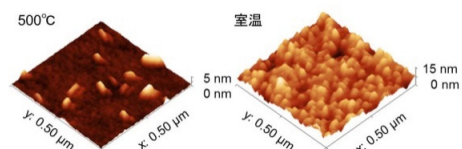


図 6 マイカ基板上に堆積した Ag 薄膜の SPM 像、堆積温度による比較

較して表面粗さが 1/4 の平坦な表面を持つことがわかった。

単結晶性を評価するために TEM 像とその電子線回折像を調べた (図 7)。回折パターンから (111) 面を持つ単結晶であることがわかった。図 8 に分光エリプソメトリーを用いて Ag 薄膜の光学定数と Q 値を調べた結果を示す。誘電関数に Ag 特有の強いバンド間遷移による吸収端が観測された。最適化した試料の Q 値は、室温で堆積した試料と比較して約 3 倍大きく、単結晶 Au 薄膜と比較すると約 10 倍大きかった。また、メタマテリアルとして使用できる波長が可視光領域から近紫外領域まで拡張できることがわかった。

### (3) マイカ基板を用いた単結晶グラフェンの作製

マイカ基板を用いて Cu 単結晶を作製し、その上に CVD 法を用いて単結晶グラフェンを成長させた。ラマン分光を用いて、グラフェンの結晶性を評価したところ、カーボン材料特有の G バンドとグラフェン特有の 2D バンドのピークを観測し、それらの強度比から単層グラフェンであることがわかった。また、欠陥起因の D バンドのピークが小さいことから高品質の単結晶グラフェンが得られることがわかった。

### (4) 単結晶多層薄膜を用いたメタマテリアルの作製

図 9 に Au/Ag 薄膜を用いて作製したナノ構造メタマテリアルの SEM 写真とその光学特性を示す。波長 550, 1000, 1700 nm にメタマテリアルによるピークが観測された。Ag 薄膜を用いたことによって、近紫外領域で共鳴によるピークを観測することに成功した。以上から、Au/Ag 単結晶多層薄膜で形成したメタマテリアルは従来のガラス基板上的 Au 薄膜で作製したメタマテリアルと比較して高効率になることがわかった。

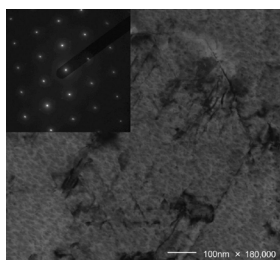


図 7 マイカ基板の上に堆積した Ag 薄膜の TEM 像とその電子線回折像

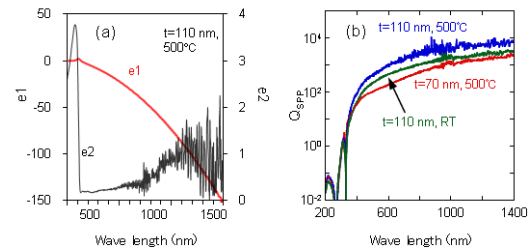


図 8 マイカ基板の上に堆積した Ag 薄膜の分光エリプソメトリー測定結果、(a) 光学定数と (b) Q 値

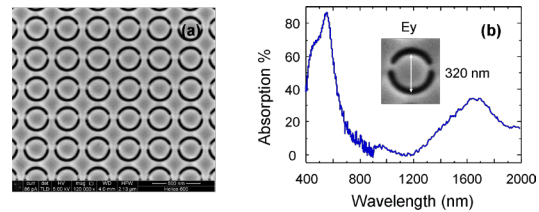


図 9 LiF 基板の上に堆積した Au/Ag 単結晶多層薄膜を用いて作製した (a) メタマテリアルと (b) その光学特性

## 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 2 件)

① T. Koiwa, V. A. Fedotov, J. Y. Ou, and T. Uchino, "Low-loss single crystal silver thin films for nanoplasmonics and metamaterials", Proceedings of 2016 IEEE NANO (2016) 査読有.

② 内野 俊, 「カーボンナノ材料を用いた太陽電池の高効率化」、ケミカルエンジニアリング, 60 巻, 10 号 (2015) pp. 24-28 査読無.

[学会発表] (計 5 件)

① 小岩 匡, V. A. Fedotov, J. Y. Ou, 内野 俊, 「エピタキシャル Au/Ag 薄膜を用いたメタマテリアルの高性能化」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月 22 日 (東京工業大学、東京) .

② T. Uchino, V. A. Fedotov, J. Y. Ou, and T. Koiwa, "Ultra-smooth epitaxial gold/silver thin films for low-loss plasmonic metamaterials," 2015 MRS Fall Meeting (Boston, USA, 2015).

③ T. Koiwa, V. A. Fedotov, J. Y. Ou, and T. Uchino, "Single-crystal silver thin films for low-loss plasmonic metamaterials," JSAP-OSA Joint Symposia 2015 (Nagoya, Japan, 2015).

④内野 俊、「カーボンナノ材料を用いた光電子デバイスの研究」、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト発表会 2014 年 2 月 27 日（東北大学、宮城）。

⑤内野 俊、「カーボンナノ材料を用いた光電子デバイスと CMOS 融合化技術の研究」、STARC ワークショップ 2013 年 9 月 12 日（新横浜国際ホテル、神奈川）。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eis.tohtech.ac.jp/study/labs/uchino.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内野 俊 (UCHINO, Takashi)

東北工業大学・工学部・教授

研究者番号：40614970