

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600073

研究課題名(和文) 強相関電子系材料におけるプラズモニクマテリアルの機能創成と外場制御

研究課題名(英文) External control of surface plasmons on strong-correlated electronic materials

研究代表者

松井 裕章 (Matsui, Hiroaki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80397752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属・絶縁体転移を示す機能性酸化物VO<sub>2</sub>を基盤として、赤外領域における表面プラズモンの外場制御を実施した。特に、トップダウン技術を用いて作製されたVO<sub>2</sub>ナノドット構造からの表面プラズモン励起に着目する。赤外域で観測された表面プラズモン共鳴は実験的及び理論的に実証され、伝導帯内の強い電子-電子相関が共鳴励起を支配することを見出した。更に、表面プラズモン共鳴の温度依存性から、熱場に伴う外場制御が可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we carried out external control of surface plasmon resonance (SPRs) based on functional oxide (VO<sub>2</sub>) with a metal-insulator transition. In particular, we focused on SPR responses from the two-dimensional VO<sub>2</sub> nanodot arrays fabricated using a top-down technique based on nanoimprint lithography. As a result, we demonstrated SPR properties of the VO<sub>2</sub> nanodot arrays in the infrared range from the experimental and theoretical viewpoints, which were attributed to strong electron-electron interactions in the conduction band of VO<sub>2</sub>. Finally, we sufficiently showed the possibilities of external control of surface plasmons of the VO<sub>2</sub> nanodot arrays from the temperature-dependent plasmonic responses.

研究分野：酸化物材料科学

キーワード：機能性酸化物 VO<sub>2</sub> 表面プラズモン 相転移 ナノ構造 メモリー効果

1. 研究開始当初の背景

プラズモニクスに関する研究開発は、貴金属を中心に国内外で進展し、プラズモニクスとエレクトロニクスを融合した研究が注視されている。半導体材料は自由電子や正孔の再結合や分離を活かした光学素子が知られ、少数の自由キャリア制御に基づく。一方、表面プラズモンの外場制御は、多数キャリア制御が要求される。しかし、従来の表面プラズモンの外場制御は、貴金属材料それ自体の電子状態は変化させていない。液晶技術や CMOS 技術等の融合を基盤としている。近年、低次元系のグラフェンや半導体量子井戸におけるプラズモン共鳴の外場制御が報告され、電界効果トランジスタ構造による電荷変調に基づいている。しかし上記と同様に、グラフェンや量子井戸それ自体の電子状態の変化は無く、試料母体内の電子濃度の増減に基づいている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、強相関電子系を持つ酸化物材料(二酸化バナジウム:  $\text{VO}_2$ )に着目し、物質それ自体の電子状態を変化させ、外場制御を実施する。この材料は、 $3d$ 電子系から構成され、軌道・電荷相互作用に基づき、電子状態が異なる金属相と絶縁相が同じ物質内で存在し、光・電場・熱場などの外場印可に伴い相転移させることが可能である。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を実現することができない。故に、物質本来の機能を上手く活用し、外場制御が可能なプラズモニック材料を創出することが本研究の狙いである。

(2) 本研究の目的は、 $3d$ 電子系に特有な電子相関が表面プラズモン共鳴励起に与える物理的影響を明らかにし、酸化物系材料における表面プラズモンの外場制御を  $\text{VO}_2$  における絶縁体・金属相転移に基づいて実施する。実施内容として、 $\text{VO}_2$  における電子状態の相転移と表面プラズモン共鳴励起の相関、及びナノ構造制御された  $\text{VO}_2$  における表面プラズモンの外場制御を実証する。

3. 研究の方法

$\text{VO}_2$  のナノ構造制御は、トップダウンリソグラフィ技術を用いて作製された。最初に、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 単結晶基板に  $\text{VO}_2$  薄膜を、酸素分圧: 1Pa 及び基板温度:  $460^\circ\text{C}$  にてエピタキシャル成長させた(膜厚: 100 nm 程度)。次に、ナノインプリントリソグラフィと反応性イオンエッチングを併用し、均一な 2 次元ナノドットとアレイ構造を形成した。ナノドット構造の加工サイズは、200 から 800 nm の範囲内で制御された。図 1d に、代表的な  $\text{VO}_2$  ナノドット構造の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。 $\text{VO}_2$  の赤外表面プラズモン励起は、本試料を用いて実施された。

4. 研究成果

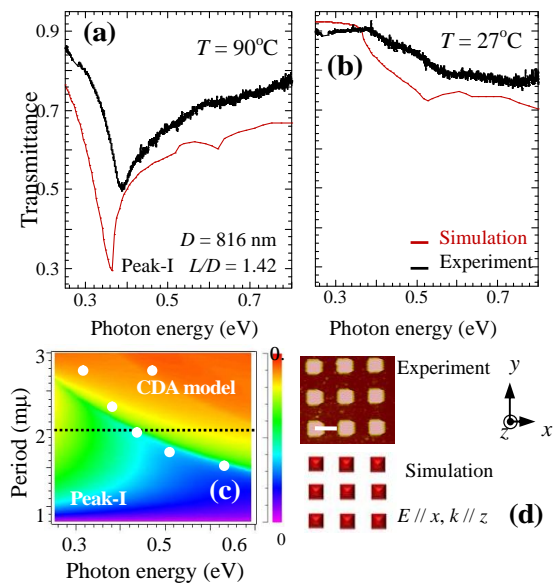


図 1.  $\text{VO}_2$  ナノドット構造体の  $90^\circ\text{C}$ (a)及び  $27^\circ\text{C}$ (b)における透過スペクトル(黒:実験、赤:理論)。 (c) プラズモン共鳴ピークエネルギーとドット間隔の相関。 (d) 816-nm のナノドット構造体の AFM 像と理論計算に用いた構造図。

(1) 図 1 に、816-nm ナノドット構造体の  $90^\circ\text{C}$  及び  $27^\circ\text{C}$  の透過スペクトルを示す。 $90^\circ\text{C}$  の高温域では  $\text{VO}_2$  のモット相転移に伴い金属相が発現し、 $0.39\text{ eV}$  の中赤外域に透過ディップピークが観測された(図 1a)。これは  $\text{VO}_2$  ナノドット構造からの表面プラズモン共鳴励起を示唆する。一方、絶縁相を示す室温下では透過ディップピークは出現せずに、一般的な光の回折特性が観測された(図 1b)。

表面プラズモン共鳴励起に由来する透過ディップのピークエネルギーは、ナノドットの間隔に強く依存し、ナノドット周期の減少に伴いピークエネルギーが低エネルギーシフト(ブルーシフト)を示した。このブルーシフト現象は、ナノドットの表面プラズモン励起は遠接場(Far-field)相互作用に起因することを示唆する。それは、結合双極子近似(CDA)モデルからも実証された。更に、理論的考察は、3次元電磁界計算(RCWA)を用いて実施された(図 1d)。

(2) 表面プラズモン共鳴励起のスペクトルの半値幅(Full-width half-maximum: FWHM)は、共鳴ピークエネルギーに強く依存する(図 2a)。共鳴エネルギーの減少(近赤外から中赤外域へのレッドシフト)と伴に、FWHMは徐々に狭くなる傾向を示し、結果として高い Q-factor を与えた(図 2a の挿入図)。このような振る舞いは、白金(Pt)ナノドット構造体からの表面プラズモン励起の挙動に良く類似しており、物質自体の誘電関数と特に密接な関係にある。それ故に、 $\text{VO}_2$  の誘電関

数がVO<sub>2</sub>ナノドット構造からの表面プラズモン励起のダンピング効果に関連していると思われる(図2b)。ここで、修正ドルーデ理論を用いて、VO<sub>2</sub>の誘電関数の光子エネルギー依存性を検討した。

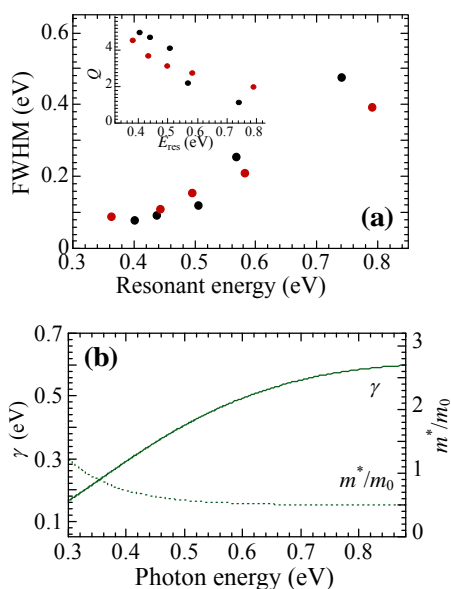


図2. (a) プラズモン共鳴エネルギーとスペクトラル半値幅の相関。(b) VO<sub>2</sub>における電子ダンピング( $\gamma$ )及び有効質量の光子エネルギー依存性。

VO<sub>2</sub>の誘電関数は温度可変型の赤外エリブソメトリーから抽出した。図2bは、90°CにおけるVO<sub>2</sub>の誘電関数に基づいて見積もられたダンピングと有効質量の光子エネルギー依存性である。ダンピング定数と有効質量は、以下の数式から得た。

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \omega_p^2(\omega) / \omega[\omega + i\gamma(\omega)^*] \quad (1)$$

$$m(\omega)^* = 4\pi e^2 N \gamma^* / \varepsilon_2 \omega(\omega^2 + \gamma^2) \quad (2)$$

$$\gamma(\omega)^* = \omega \varepsilon_2 / (\varepsilon - \varepsilon_1) \quad (3)$$

$\varepsilon_1$ と $\varepsilon_2$ は誘電関数の実部と虚部を示す。電子濃度  $N = 5.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ を仮定する。自由電子モデルにおけるドルーデ理論のダンピング $\gamma$ は、一般的に光子エネルギーに依存しない。一方、電子・電子散乱や電子・格子散乱は光子エネルギーに依存する。図2bから、 $\gamma(\omega)$ の振る舞いは $\omega^2$ に比例しており、VO<sub>2</sub>の中赤外域は電子/電子散乱に関連した電子ダンピングが主に支配的である。更に、 $m^*/m_0$ の光子エネルギー依存性は、0.4 eV近傍から僅かな増大が観測される。この傾向は、強相関酸化物に特有なもっと絶縁体材料に特徴的な振る舞いに類似する。従って、強い電子相関を有するVO<sub>2</sub>の電子・電子相関が、表面プラズモン励起に重要な役割を果たし、伝導帯近傍における電子バンド構造と密接に関連している。近赤外から中赤外域で生じるVO<sub>2</sub>の電子・電子相互作用によって表面プラズモン励起が律速され、VO<sub>2</sub>からの高効率

な表面プラズモン励起は、中赤外(8 - 10  $\mu\text{m}$ )帯域が適することを見出した。

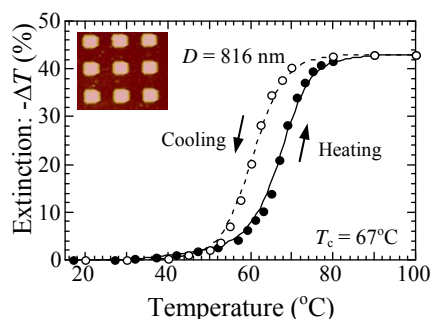


図3. VO<sub>2</sub>ナノドット構造体( $D = 816 \text{ nm}$ )の表面プラズモン共鳴強度の温度依存性(ヒステリシス効果)。

(3) 図3に、VO<sub>2</sub>ナノドット構造体(816 nm)の表面プラズモン励起の温度依存性を示す。外場温度の増加と共に表面プラズモン共鳴励起強度は徐々に増大し、55°C以上においてプラズモン励起が出現し始めた。一方、温度加工時において、表面プラズモン励起が相転移(金属から絶縁体)とともに消失した。上記の結果から、表面プラズモン励起に明瞭な温度ヒステリシス効果が観測され、特異的なメモリー効果を示した。この性質は、従来の金属材料(AuやAg)では実現しえない新しい特徴である。上記の表面プラズモン励起の温度履歴はすべてのナノドット試料において観測された。

(4) 本申請課題において、VO<sub>2</sub>ナノドット構造体における表面プラズモン励起が、中赤外から近赤外域において実観測することに成功した。外場(温度)制御に伴いプラズモン励起がVO<sub>2</sub>の特異的な絶縁体・金属相転移に伴いスイッチングするクロミック効果を確認した。VO<sub>2</sub>は、中赤外プラズモニックマテリアルとして機能することを実証した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

松井裕章、古田晋也、長谷部貴之、田畑仁、Plasmonic-field interactions at nanoparticle interfaces for infrared thermal-shielding applications based on transparent oxide semiconductors, ACS Appl. Mater. Inter. 査読有、on-line publication (5, May 2016).

松井裕章、池羽田晶文、田畑仁、Surface plasmon sensors on ZnO:Ga layer surfaces: Electric field distributions and absorption-sensitivity enhancements, Appl. Phys. Lett. 査読有、Vol. 106、2015、pp.011905-1-4.  
DOI: 10.1063/1.4905211.

松井裕章、Y. L. Ho、神吉輝夫、田中秀和、J. J. Delaney、田畑仁、Mid-infrared plasmonic resonances in 2D VO<sub>2</sub> nanosquare arrays、Adv. Opt. Mater.、査読有、Vol. 3、2015、pp.1759-1767.  
DOI: 10.1002/adm.201500322.

松井裕章、田畑仁、酸化物半導体のナノプラズモニク励起とキャリア制御、レーザー研究、査読有、Vol. 43、2015、pp.292-296.

D. Sun、山原博靖、中根了昌、松井裕章、田畑仁、Hydroxyl radical and thermal annealing on amorphous InGaZnO<sub>4</sub> films for DNA immobilizations、Coll. Surf. B Biointer.、査読有、Vol. 130、2015、pp.119-125.  
DOI: 10.106/jcolsrfn.2015.04.24.

松井裕章、Wsanthamala Badalawa、長谷部貴之、古田晋也、野村航、八井崇、大津元一、田畑仁、Coupling of Er light emissions to plasmon modes on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn nanoparticle sheets in the near-infrared range、Appl. Phys. Lett. Vol. 105、2014、pp.041903-1-5.  
DOI: 10.1063/1.4892004.

松井裕章、古田晋也、田畑仁、Role of electron carriers on local surface plasmons in doped oxide semiconductor nanocrystals、Appl. Phys. Lett. Vol. 104、2014、pp.211903-1-4.  
DOI: 10.1063/1.4769036

松井裕章、蓮池紀幸、播磨弘、田畑仁、Engineering of optical polarization based on electronic band structures on A-plane ZnO layers under biaxial strains、J. Appl. Phys. Vol.116、2014、pp.113505-1-7.  
DOI: 10.1063/1.4895842

松井裕章、wasanthamala Badalawa、池羽田晶文、田畑仁、Oxide surface plasmon resonances for a new sensing platform in the near-infrared range、Adv. Opt. Mater. Vol. 1、2013、pp.397-403.  
DOI: 10.1002/adom.201500322

〔学会発表〕(計7件)

松井裕章、酸化物半導体ナノ粒子の近接場制御と光応用、京都光産業研究会(招待講演)2016年1月20日、京都中小企業技術センター(京都府京都市下京区)。

松井裕章、Solar thermal shielding and oxide plasmonics、Swiss-Japan Workshop 2015(招待講演)、2015年9月8日、Eurotel Victoria, Switzerland.

松井裕章、Oxide plasmonic engineering for infrared applications、EMN Qingdao Meeting(招待講演)2015年6月13日、Qindao, China.

松井裕章、Surface plasmons on oxide semiconductor nanoparticles for heat insulating sheets of solar energy in the near-infrared region、The 3<sup>rd</sup> International Conference on Optical, Electronic and electrical materials 2014年10月12日、Shanghai, China.

松井裕章、Surface plasmons on oxide semiconductors for nano-sensing in the infrared、The 6<sup>th</sup> Medical Biotech forum 2013年9月、Shenzhen, China.

松井裕章、強相関電子系のナノプラズモニク励起と創発機構、ナノ光励起における複雑性と機能シンポジウム(招待講演)2013年10月18日、慶応大学。

松井裕章、Crystal Growth and optoelectronics in quantum nanostructures on nonpolar oxides、The Collaborating Conference on Crystal Growth(招待講演)2013年6月12日、Cancun、Mexico.

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/lab.html>

## 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・講師  
研究者番号: 80397752