

| | | | |
|---|---|----|-----------|
| 京都大学 | 博士 (工学) | 氏名 | LIU LIBEI |
| 論文題目 | Fabrications and optical properties of loss-reduced silicon metasurfaces for luminescence enhancement (発光増強のための損失低減シリコンメタサーフェスの作製と光学特性) | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、シリコンナノ粒子の 2 次元規則配列で構成されたメタサーフェスを作製して、ミー共鳴に起因し、かつ、格子構造の特徴も反映した電気・磁気双極子ならびに多極子が誘発する光学現象について考察するとともに、メタサーフェスを利用した発光材料の高機能化を試みたものであり、序章、6 章、終章からなっている。</p> <p>序章では、メタマテリアルが自然界に存在する物質とどのような点で異なり、どのような特徴を持つ材料であるかについて、誘電率と透磁率の観点から説明している。特に 2 次元メタマテリアルであるメタサーフェスに着目し、メタサーフェスの一般的な特徴について概観するとともに、実際に作製されているメタサーフェスと光機能増幅の例、本論文で対象としている全誘電体型メタサーフェスの特徴と発光材料への応用について述べている。</p> <p>第 1 章では全誘電体型メタサーフェスを対象に、観察される現象の解釈と光機能材料への応用において重要となる基礎的な理論について整理している。まず、誘電体ナノ粒子に見られるミー散乱とミー共鳴の理論について述べ、ミー共鳴によって生じる電気双極子ならびに多極子、また、磁気双極子ならびに多極子に起因するミー散乱場を解析する方法について説明している。続いて、電気双極子・多極子と磁気双極子・多極子の相互作用による現象として、表面格子共鳴、ファノ共鳴、アナポール、連続体における束縛状態 (bound states in the continuum, BIC)、Kerker 効果について解説するとともに、この種の現象を応用すればメタサーフェスによる発光材料の制御が可能であることを示している。さらに、実験結果の解析に際して数値シミュレーションが有効であることを述べ、具体的な手法として時間領域差分 (finite-difference time-domain, FDTD) 法、有限要素法 (finite element method, FEM) に言及している。</p> <p>第 2 章ではシリコンを用いたメタサーフェスの作製と特性評価の方法について述べている。シリカガラス基板上にスパッタリング法でアモルファスシリコン薄膜を蒸着したあとレジストを塗布し、電子線リソグラフィを用いてパターンニングを行ったあと、SF₆、C₄F₈、および酸素ガスを用いたドライエッチングによってアモルファスシリコンから成るメタサーフェスを作製することに成功している。さらに急速熱処理 (rapid thermal annealing, RTA) により個々のナノ粒子の形状ならびに大きさと周期構造を保持したままアモルファスシリコンメタサーフェスを多結晶シリコンメタサーフェスに変換することにも成功している。</p> <p>第 3 章ではアモルファスシリコンナノ粒子から成る正方格子のメタサーフェスにおいて高い Q 値を実現している。また、RTA によりアモルファスシリコンを多結晶化すると Q 値はさらに増加すること、誘電率の変化にともない Kerker 効果が観察されること、色素分子を含むポリメチルメタクリレート (PMMA) 膜とメタサーフェスとの組合せによって指向性のある発光を実現できることを明らかにしている。さらに、電気・磁気双極子と電気・磁気四極子が散乱過程に寄与する機構を解明している。</p> | | | |

第4章では RTA 処理を施したシリコンメタサーフェス上に塗布する色素分子含有 PMMA 膜の膜厚と色素分子濃度を変えた多数の試料を作製し、色素分子含有量、膜厚、励起光強度が色素分子からの発光の強度や指向性にどのような影響を及ぼすかを調べるとともに、その機構を実験データと数値シミュレーションの結果の比較から考察している。Kerker 効果が有効な条件下では PMMA の膜厚が 230 nm を超えると後方発光は打ち消される一方、前方発光は強度が相対的に 10 倍まで増強されること、また、膜厚が 230 nm 以下では逆に前方発光は打ち消され、後方発光は強度が相対的に 13.3 倍まで増強されること、さらに、230 nm という値はミー共鳴モードに基づく近接場領域の大きさに対応することを明らかにしている。加えて、異なる試料と測定条件で得られる発光寿命の違いが、色素分子の濃度消光と温度消光に起因する無輻射遷移確率の増加と、メタサーフェスの存在による取り出し効率の向上に対応した輻射遷移確率の増加に基づいて説明できることを示している。

第5章ではコアシェル型構造を持つフッ化物蛍光体ナノ粒子をシリコンメタサーフェスと組み合わせることにより、フッ化物に添加した Er^{3+} に基づくアップコンバージョン蛍光の増強に成功している。ここではコアに $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}$ 、シェルに NaYbF_4 を用い、直径が 40 nm の単分散粒子を作製し、それを RTA 処理したシリコンメタサーフェス上に均質に展開し、さらに PMMA 膜で覆った試料に対して実験と数値シミュレーションを実行している。実験では 980 nm の CW レーザーを励起光として用い、2 光子によるアップコンバージョン過程で生じる 540 nm の発光を対象にメタサーフェスの影響を調べ、発光強度が最大で 600 倍まで増強されることを見いだしている。また、様々な温度で RTA を施したシリコンメタサーフェスの透過スペクトルから得られる Q 値に対してアップコンバージョン蛍光の増強因子が非線形に増加すること、特に RTA の温度が 700°C を超えると発光増強因子が急激に上昇すること、これがアモルファスシリコンの結晶化に起因した現象であることを明らかにしている。

第6章ではシリコンナノ粒子から成る 3 種類の 2 次元非ブラベ格子、すなわち、メタサーフェスにおいて隣接するシリコンナノ粒子に対して、粒子の位置を変調したもの、大きさの異なる粒子を導入したもの、位置と大きさを同時に変えたものを作製することに成功している。得られた非ブラベ格子に対して消光スペクトルの入射角依存性を測定し、結合電気磁気双極子 (coupled electric and magnetic dipole, CEMD) モデルに基づく数値シミュレーションを実施して、ブラベ格子では 2 種類の表面格子共鳴による導波路モードが生じるのに対し、ナノ粒子の位置に変調をもたらした場合には低エネルギー側のモードが、また、ナノ粒子の大きさに変調をもたらした場合には高エネルギー側のモードが、それぞれ BIC となること、さらに両方が変調された場合には BIC は消え、2 つの明モードが現れることを見いだしている。加えて、通信用導波路への応用に関して BIC の有用性を議論している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

| | |
|----|-----------|
| 氏名 | LIU LIBEI |
|----|-----------|

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、シリコンナノ粒子が規則的に配列して2次元格子を構成したメタサーフェスを対象に、個々のナノ粒子のミー共鳴と表面格子共鳴に基づく光学特性の制御を実現し、これを発光材料の高機能化に結び付けることを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 電子線リソグラフィとドライエッチングを用いることにより、シリカガラス基板上に大きさと形状の揃ったシリコンナノ粒子が2次元に規則配列したメタサーフェスを作製することに成功している。さらに、ブラベ格子のみならず、隣接するシリコンナノ粒子の位置と大きさを変調した非ブラベ格子の作製にも成功している。

2. アモルファスシリコンナノ粒子から成るメタサーフェスに急速熱処理 (RTA) を施すことにより個々のナノ粒子の形状ならびに大きさと周期構造を保ったまま多結晶シリコンメタサーフェスを作製することに成功している。また、RTAによりシリコンメタサーフェスのQ値が劇的に上昇すること、ならびに Kerker 効果が表れることを見いだしている。

3. シリコンメタサーフェスと色素分子を組み合わせることにより、色素分子からの発光の増強を実現するとともに、Kerker 効果が見られる条件下では発光の指向性がきわめて高くなること、発光層の膜厚が指向性発光の向き (前方発光と後方発光) に大きな影響を及ぼすことを見いだしている。

4. コア-シェル型構造を持つアップコンバージョン蛍光体ナノ粒子とシリコンメタサーフェスとを組み合わせることにより、メタサーフェスがアップコンバージョン蛍光の増強にも有効であることを明らかにしている。Er³⁺の2光子過程の発光に対して最大で600倍の増強効果を得ている。

5. 2次元非ブラベ格子に基づくシリコンメタサーフェスにおいて、連続体における束縛状態 (BIC) モードの存在を実験的に見いだすとともに、粒子配列の対称性の違いに応じて BIC モードに寄与する電気双極子と磁気双極子の状態が異なり、モードのエネルギーに違いが生じることを数値シミュレーションに基づいて明らかにしている。

以上、本論文は、シリコンナノ粒子が周期的に配列したメタサーフェスを作製し、対称性の制御などで BIC や Kerker 効果といった誘電体あるいはメタサーフェスに特徴的な現象を観察するとともに、メタサーフェスを用いた発光材料の高効率化にも成功しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。