

シリコンメタサーフェスによる単層グラフェンの光吸収率増強

Absorption Enhancement of Monolayer Graphene by Silicon Metasurface



高原 淳一 (Junichi TAKAHARA, Ph. D.)
大阪大学大学院工学研究科 教授 博士(工学)
(Ph. D., Professor, Graduate School of Engineering, Osaka University)

応用物理学会、日本光学会、電子情報通信学会、OPTICA 他

受賞：応用物理学会フェロー (2024 年)

著書：

高原淳一 (共著)、アクティブ・プラズモニクス 3 章 (コロナ社、2013) .

高原淳一 (分担)、メタマテリアル、メタサーフェスの設計・作製と応用技術 1 章、2 章 (R&D 支援センター、2020)

高原淳一 (分担)、光と物質の相互作用ハンドブック 4 編 1 2 章プラズモニクデバイス (監修: 荒川泰彦、編集委員: 岩本 敏、金光 義彦、島野 亮、高原 淳一、立間 徹) (NTS、2023)

J. Takahara, " Thermal Plasmonics and Metamaterials for a Low-Carbon Society, Ch. 5 (pp.85-103, 19 pages) ed. Kotaro Kajikawa and Junichi Takahara (CRC Press, London, 2024)

研究専門分野：プラズモニクス、メタマテリアル

あらまし

単層グラフェンは高い電子移動度と広い光吸収帯域をもち、超高速光変調器・光検出器への応用が期待される。しかし、単層グラフェンの厚さは原子層レベルであり光吸収率は約 2.3%にとどまる。光検出や全光制御へのデバイス応用の観点からこの値は小さく、吸収を増強することが求められる。本研究は単層グラフェンを誘電体ミラー共振器と近接結合させ、共振器を介して光との相互作用を増強することを目的とする。これは超高速・高感度な赤外線検出器などに応用できる。

我々はシリコン (Si) メタサーフェス上に担持した単層グラフェンと光の結合を縮退臨界結合により最大化させ、完全吸収体になれることを理論的に示した。ホロー型ミラー共振器に存在するトロイダルモードのもつ強い光閉じ込めを用いることで、光通信波長帯において完全吸収体を実現できる。実際に素子作製を行いメタサーフェス上に単層グラフェンを担持することに成功した。

1. 研究背景と目的

単層グラフェンはシリコン (Si) の 100 倍という高い電子移動度をもつ。また、ディラックコーン型バンド構造に由来する広い光吸収帯域をもつことから超高速光変調器・光検出器への応用が期待される [1]。また、近年ではグラフェンにとどまらず遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide: TMDC) をはじめとする 2 次元ナノ材料の光エレクトロニクスへの応用研究の進展が著しい [2]。しかし、一般に 2 次元ナノ材料の厚さは原子層レベルであるため電子と光の相互作用は小さく、単層グラフェンの光吸収率は約 2.3%にとどまる [3]。この値は光検出や全光制御へのデバイス応用には小さく、光とディラック電子の相互作用を増強する必要がある。単層グラフェンは多層化することで層数に比例して吸収率を向上させることができるが、単層グラフェンのもつ優れた特性は失われてしまう。単層グラフェンのままで光吸収を増大させるには、どうしたらよいだろうか？

メタサーフェスを用いると光の波長より薄い構造でありながら完全吸収体 (Perfect Absorber: PA) を実現できる。PA とはある特定の波長でのみ吸収率 = 1 となる物質をいう。これまで金属を用いたプラズモニクメタサーフェス (Plasmonic Metasurface: PMS) による狭帯域 PA の研究が多数行われてきた。近年、誘電体メタサーフェスを用いた金属を用いない狭帯域の PA が提案されている。誘電体メタサーフェスを用いる PA は PMS とは原理的に異なり、対称性をもつ結合共振器モデルの縮退臨界結合 (Degenerate Critical Coupling: DCC) に基づいている。DCC によりテラヘルツ波～可視光まで広い波長域にわたる PA が実現されている [4, 5]。我々は誘電体メタサーフェスを単層グラフェンに近接させて光アンテナとして用いることによりグラフェンの光吸収を増大させたいと考えた。

本研究は単層グラフェンをシリコンの誘電体ミラー共振器と近接結合させ、共振器を介してディラック電子と光との相互作用を増強することを目的とする。これにより単層グラフェンを PA 化し、超高速・高感度な近赤外線検出器に応用することができる。

シリコンメタサーフェスによる単層グラフェンの光吸収率増強

Absorption Enhancement of Monolayer Graphene by Silicon Metasurface

2. 縮退臨界結合による完全吸収体の原理

誘電体メタサーフェスのメタ原子はミー共振器であるが、円筒や直方体型のミー共振器は共振モードとして電気双極子 (Electric Dipole: ED) と磁気双極子 (Magnetic Dipole: MD) が存在する。一般に ED と MD の共振周波数は異なるが、ミー共振器のサイズを変えることによって ED と MD の共振周波数を一致 (縮退) させることができ、この状態はホイヘンスダイポール (Huygens' Dipole: HD) とよばれる。HD をもつミー共振器が周期的に並んだ 2 次元系をホイヘンス・メタサーフェス (Huygens' Metasurface: HMS) とよぶ。HMS を利用すると金属を用いることなく誘電体のみによる PA を実現できる。

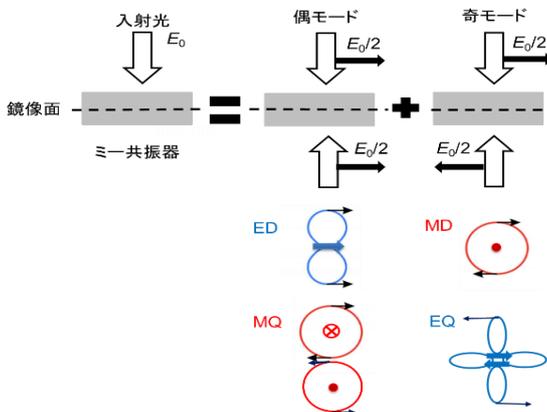


図 1 HMS による PA の原理

HMS による PA の原理を図 1 に示す。対称性をもつ光共振器への片側からの光入射は偶・奇モードの和に分解できる。このとき周波数 ω における吸収率 $A(\omega)$ は各モードの吸収率の和として以下のように与えられる [4]。

$$A(\omega) = \frac{2\gamma_1\delta_1}{(\omega-\omega_1)^2+(\gamma_1+\delta_1)^2} + \frac{2\gamma_2\delta_2}{(\omega-\omega_2)^2+(\gamma_2+\delta_2)^2} \dots (1)$$

ここで、 ω_1, ω_2 はそれぞれモード 1、2 の共振周波数、 γ_i と δ_i ($i=1, 2$) はそれぞれモード i の放射損失、固有損失 (オーム損失) である。式(1)において、二つのモードが縮退 ($\omega_1=\omega_2$) し、固有損失と放射損失が等しい時 ($\delta_i=\gamma_i$)、各モードの吸収率はそれぞれ最大値 0.5 をとり PA を実現 ($0.5+0.5=1$) できる。これを DCC とよぶ。ミー共振器においては偶・奇モードの組として ED と MD、あるいは電気四重極子 (Electric Quadrupole:

EQ) と磁気四重極子 (Magnetic Quadrupole: MQ) など多様な組み合わせが考えられる (図 1 参照)。

DCC を実現するためには臨界結合の条件 ($\delta=\gamma$) を満たす必要があるが、先行研究では δ が近赤外で比較的大きな値をとるアモルファスシリコン (a-Si) を用いて DCC が実現された [5]。しかし、単結晶シリコン (c-Si) の場合は a-Si に比べて固有損失が小さく δ が小さすぎるため近赤外域での臨界結合の実現は困難であった。我々は可視域での Si のバンド間遷移による大きな固有損失を利用して、c-Si の PA を実現した [6]。さらに、このミー共振器を誘電体で埋め込むことで放射損失を増大させ可視域の広い範囲で PA を実現した [6]。また、EQ/MQ による DCC を利用した PA を実現している [7]。

3. 研究の方法と結果

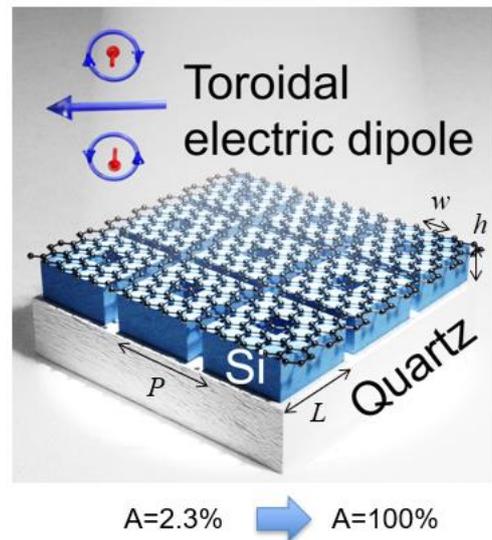


図 2 単層グラフェンの PA 化素子の構造

図 2 に我々が提案する単層グラフェンの PA 化素子の構造を示す [8]。a-Si でミー共振器を作ると吸収された光エネルギーはグラフェンではなく共振器に移行してしまう。これを防ぐためにはミー共振器は c-Si で作り無損失にした方が良い。これは単層グラフェンと c-Si メタサーフェスの結合系であり、ホロー型ミー共振器とよばれる中央に穴をもつミー共振器を利用している。我々は c-Si のホロー型ミー共振器上に単層グラフェンを近接させて置き、2 節に述べた DCC の原理により c-Si の光吸収がない近赤外域においても PA を

シリコンメタサーフェスによる単層グラフェンの光吸収率増強

Absorption Enhancement of Monolayer Graphene by Silicon Metasurface

実現できることを理論的に示した[8]。

近赤外域ではc-Siの光吸収はほとんどなく($\delta \ll 1$)、臨界結合条件($\delta = \gamma$)を満たすためには、共振モードが $\gamma \ll 1$ でなければならない。すなわち極めて小さな放射損失をもつ共振モードが必要となる。その代表例がトロイダル電気双極子 (Toroidal Electric Dipole: TED) である。TEDは多重極展開では表すことのできない新しいタイプの電磁共振モードである。TEDは双極子と比較して放射損失が極めて小さく、非輻射的(ダークモード)であることが知られ、メタオプティクスに新たな道を拓くと期待されている[9]。しかし、TEDを構成するためには多数のループ電流が必要であるため、メタ原子で実装するためには3次元的な金属トーラス構造が必要であった[10]。近年、ホロー型ミー共振器のような平面型の誘電体メタサーフェスにおいてもTEDが励起できることがわかり注目を集めている[11]。

我々は図2に示すc-Siのホロー型ミー共振器にTEDが効率的に生成できることに注目した。図3にホロー型ミー共振器中のTEDモードの電磁場分布を示す。図3(f)に示すように電流ループが観測され、右向きのトロイダルモーメント(矢印)が形成されることがわかる。

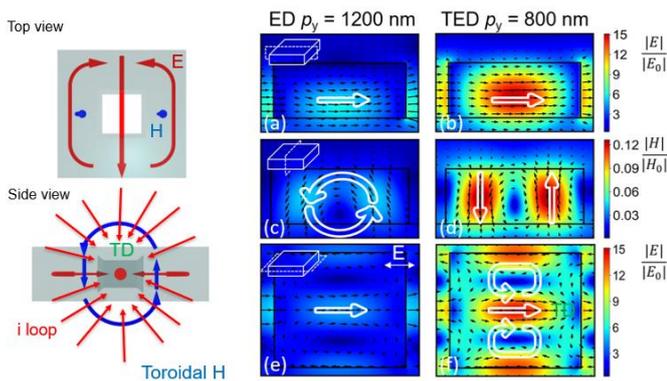


図3 ホロー型ミー共振器中のTEDモードの電磁場分布

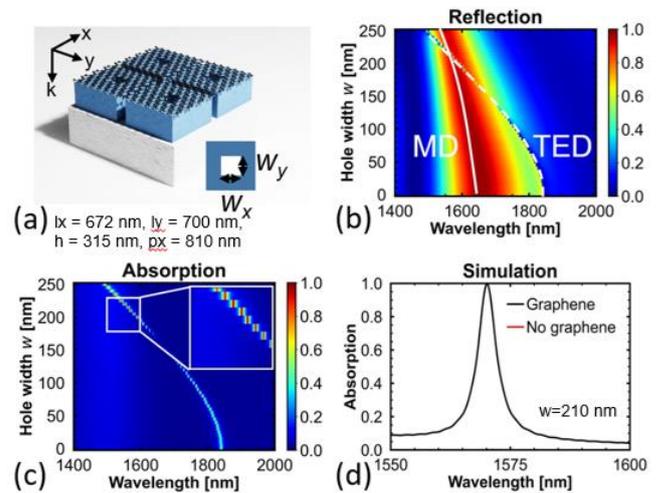


図4 ホロー型ミー共振器アレイの反射率および吸収率スペクトルマップ

図4(a)に示す系において、ホロー型ミー共振器中の穴のサイズ(w)を変化させたときの反射スペクトルを調べた。その結果、図4(b)に示すようにTEDとMDの共振周波数がブルーシフトすることが観測され、波長 $1.55\mu\text{m}$ 付近で縮退がおきることがわかった。ここで、TEDは偶モード、MDは奇モードに対応している。図4(c)に示すように縮退近傍を拡大すると、 $w=210\text{nm}$ のときDCCがおきる。これはTEDの γ が非常に小さいためである。このとき $1.57\mu\text{m}$ において $A=0.998$ となり、PAとなることがわかる(図4(d))。このように誘電体メタサーフェスを利用して、近赤外域における単層グラフェンの光吸収率を大幅に増強させ、PAを実現することがわかった[8]。

次に実験的検証のため本デバイスを作製した。ここではPA波長が光通信波長 $1.55\mu\text{m}$ となるように構造を再設計した。素子のサイズは直方体のメタ原子の一边 $L=685\text{nm}$ 、周期 $P=780\text{nm}$ 、高さ $h=299\text{nm}$ 、中空の一边 $w=210\text{nm}$ である。このとき $A=0.955$ 、共振器のQ値=378となる。

図5(a)に完成した素子の光学顕微鏡像を示す。c-Siメタサーフェス上に単層グラフェンと保護層として六方晶窒化ホウ素(hexagonal boron nitride: h-BN)を担持する素子の作製に成功した。グラフェン領域におけるラマンスペクトルから単層グラフェンが担持され

シリコンメタサーフェスによる単層グラフェンの光吸収率増強

Absorption Enhancement of Monolayer Graphene by Silicon Metasurface

たことを確認している（図 5 (b)）。まだグラフェンフレイクのサイズが小さく、グラフェン層の有無によるスペクトルの差異を観測することはできていないが、作製プロセスを確立することができた。今後は FT-IR を用いて本素子の近赤外域の顕微分光スペクトルの測定を行う予定である。

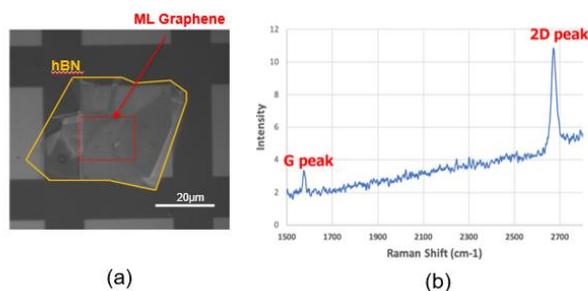


図 5 完成した素子の光学顕微鏡像とラマンスペクトル

4. 将来展望

ホロー型ミラー共振器に存在するトロイダルモードのもつ強い光閉じ込めを用いることで光通信波長帯においてグラフェンを完全吸収体化できる。本素子は単層グラフェンのもつ優れた特性を保持したまま光との相互作用を増強できることから、超高速・高感度な近赤外線検出器への応用が期待される。

また、本素子はメタ原子のサイズや形状を変えるだけで動作域を可視～赤外の広い波長域に拡張できることから、材料の光学特性に大きくは依存しない高い柔軟性をもつ。さらに、メタサーフェス上に担持するグラフェンを他の 2 次元ナノ材料に置き換えることが可能となる。例えば、 WS_2 をはじめとする TMDC に置き換えると特異なエキシトン発光の増強をはじめとするバレートロンニクス成果と融合させるなど、多様な機能拡張を行うことも視野に入る。

おわりに

Si メタサーフェスにより単層グラフェンと光の相互作用を最大化させ、完全吸収体にできることを理論的に示した。本素子は光の 2 次元系である誘電体メタサーフェスと 2 次元ナノ材料との融合による新しい縦型フォトニック素子ともいべきものである。これは単層グラフェンとシリコンメタサーフェスの結合によ

り縦型グラフェンフォトニクスへの道を拓くと考えられる。

用語解説

*1 メタサーフェス メタ原子とよばれる波長より小さな光共振器を基板上に並べて構成される 2 次元のメタマテリアル。近年、金属を用いない誘電体メタサーフェスが実現され、メタレンズやメタホログラムなど無損失の光学素子に応用され注目を集めている。

*2 完全吸収体 ある特定の波長の光をすべて吸収する（吸収率 = 1）ような狭帯域の吸収物質。黒体は全波長の光をすべて吸収する仮想的な物体であり、黒体とは異なる。

参考文献

- [1] F.F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, “Graphene Photonics and Optoelectronics”, *Nature Photon.* 4, 611(2010).
- [2] K. Thakar and S. Lodha, “Optoelectronic and photonic devices based on transitionmetal dichalcogenides”, *Mater. Res. Express* 7, 014002 (2020).
- [3] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene”, *Science* 320, 1308 (2008).
- [4] X. Ming, X. Liu, L. Sun, and W.J. Padilla, “Degenerate critical coupling in all-dielectric metasurface absorbers”, *Opt. Express* 25(20), 24658 (2017).
- [5] C.Y. Yang, J.H. Yang, Z.Y. Yang, Z.X. Zhou, M.G. Sun, V.E. Babicheva, and K.P. Chen, “Nonradiating Silicon Nanoantenna Metasurfaces as Narrowband Absorbers”, *ACS Photon.* 5, 2596 (2018).
- [6] R. Xu and J. Takahara, “Radiative loss control of an embedded silicon perfect absorber in the visible region”, *Opt. Lett.* 46(4), 805 (2021).

シリコンメタサーフェスによる単層グラフェンの光吸収率増強

Absorption Enhancement of Monolayer Graphene by Silicon Metasurface

- [7] R. Xu and J. Takahara, “All-dielectric perfect absorber based on quadrupole modes,” *Opt. Lett.* 46(15), 3596 (2021).
- [8] R. Xu, J. Fujikata, and J. Takahara, “Graphene perfect absorber based on degenerate critical coupling of toroidal mode”, *Opt. Lett.* 48(6), 1490 (2023).
- [9] N. Zheludev, “The Rise of Toroidal Electrodynamics and Spectroscopy”, *ACS Photon.* 10, 556 (2023).
- [10] T. Kaelberer, V.A. Fedotov, N. Papasimakis, D.P. Tsai, N. Zheludev, “Toroidal Dipolar Response in a Metamaterial”, *Science* 330, 1510 (2010).
- [11] J. F. Algorri, D. C. Zografopoulos, A. Ferraro, B. García-Cámara, R. Beccherelli, and J. M. Sánchez-Pena, “Ultrahigh-quality factor resonant dielectric metasurfaces based on hollow nanocuboids”, *Opt. Express* 27(5), 6320 (2019).

関連文献

高原淳一、「メタサーフェス～新しい平面光学素子の原理と産業化への展望～」、電子情報通信学会誌、105(1)、39 (2022)

高原淳一、「シリコンメタサーフェスにおける完全吸収体と全光スイッチング」、精密工学会誌、90(8)、627 (2024)

謝辞

共同研究者の徳島大学 藤方潤一教授、物質・材料研究機構 岩崎拓哉博士、大阪大学 Rongyang Xu 博士 (当時)、宮田孝太朗 (当時)、橋本将希に感謝する。

この研究は、令和2年度SCAT研究助成の対象として採用され、令和3～5年度に実施されたものです。