

# 近赤外表面プラズモンセンシングに向けた 酸化物半導体の創製

松井裕章\*

Fabrications of oxide semiconductors for surface plasmon sensing in near-infrared range

Matsui Hiroaki\*

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  provides metallic conductivity, which induces surface plasmon resonance (SPR) in the near-infrared (NIR) range due to carrier density in order of  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . NIR range has attracted much attention in the optical fields, such as biomedical and agriculture applications. Because NIR spectroscopy has important information regarding molecular vibrations that are very sensitive to chemical bonding at nano scale. In this work, we demonstrated the SPR sensing based on  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  that is one of transparent oxide semiconductors. The intensity of absorption related to molecular vibrations was markedly enhanced by oxide-based SPR compared with an ATR system. This resulted from energy coupling between surface plasmons and molecular vibrations in the NIR range. Finally, we showed that the sensitivity limit of oxide-based SPR was  $7576 \text{ nm RIU}^{-1}$  with the wavelength resolution of  $0.07 \text{ nm}$ .

## 1. はじめに

近年、プラズモニック材料は、光エネルギーからバイオ・環境までの幅広い光学応用・産業において極めて重要である。現在まで、プラズモニック材料として金 (Au) や白金 (Pt) のような貴金属材料がその中核を担ってきた経緯から、希少元素戦略がこの分野において要求されている。本研究では、貴金属材料と異なり、安価・低環境負荷な材料である酸化物半導体 ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) を基盤としたプラズモニック材料の開発を実施し、近赤外域における表面プラズモンセンシングデバイスの創製を目指す。酸化物半導体は之までに、その金属導電性を活かして、電子デバイスの透明導電膜、熱線・赤外線フィルタとして産業化されている。プラズモンの共鳴周波数 ( $\omega_p$ ) は、 $\omega_p = (n^2/\epsilon m)$  と表記され、 $n$  (電子密度)、 $\epsilon$  (誘電率) 及び  $m$  (有効質量) に依存する。故に、材料の物理的性質を利用し、プラズモン共鳴波長を制御することが出来る。近赤外領域において、表面プラズモン共鳴を励起させるために、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  に着目する。酸化物半導体は、電子密度を  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  まで幅広い制御が可能であり、近赤外から赤外域にかけてプラズモン共鳴波長を制御することができる。特に、近赤外域は、分子振動の非調和成分による光学吸収が観測され、バイオ (医薬系) 及び食品・農業等のセンシング (診断) 応用において重要な光学帯域である。最近、非接触・非侵襲性による血糖値測定の開発は、患者の生活向上に直結する重要な課題である。表面プラズモン共鳴は、極微量な生体成分反応をセンシングできる特徴を有しており、応用範囲は広い。本研究において、酸化物半導体を用いた表面プラズモン共鳴センシングデバイスを構築し、その性能を評価・検討した。

## 2. 酸化物半導体表面プラズモンの性能

酸化物表面プラズモン共鳴におけるセンシング性能をグルコース水溶液を用いて評価した。中赤外域 ( $4,000 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$ ) において、水の吸収がグルコースの吸収よりも強いいため、血液中のグルコース濃度を定量することが困難である。しかし、グルコースと水との吸収強度が  $5,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$  (近赤外域) において差異がある。図 1(a) に、0 から  $1.0 \text{ g/dL}$  のグルコース濃度水溶液における表面プラズモン共鳴スペク

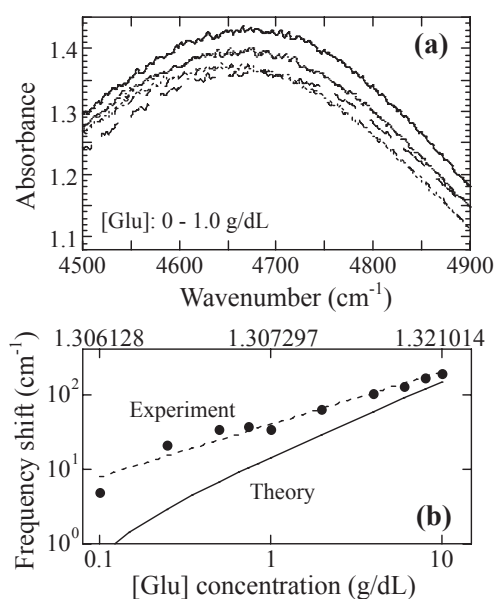


図 1 (a) 表面プラズモンスペクトルとグルコース濃度の相関。(b) 共鳴ピーク周波数のグルコース濃度依存性。

トルを示す。共鳴周波数がグルコース濃度に伴い系統的に変化している。図 1(b)に、共鳴ピーク周波数シフトとグルコース濃度 [Glu] の相関を示す。グルコース濃度の増大に伴い、線形的に共鳴周波数が変化した。センシング可能な最小のグルコース濃度は 100mg/dL であり、 $4.82 \text{ cm}^{-1}$  の周波数シフトを示した。センシングデバイスとしての性能指数として RIU (Refractive index unit) を採用し、[Glu] = 100mg/dL において、 $2.9 \times 10^{-5}$  (2134 nm:  $4686 \text{ cm}^{-1}$ ) を示した。更に、図 1(b) から、検出感度は、 $29.3 \text{ cm}^{-1}(\text{g/dL})$  [ $7576 \text{ nm RIU}^{-1}$ ] であり、理論的考察 [ $17.7 \text{ cm}^{-1}(\text{g/dL})$ :  $7447 \text{ nm RIU}^{-1}$ ] と一致した。この検出感度は、一般的に用いられている金 (Au) を用いた表面プラズモンセンシングと同等の値を示した [ $970 \text{ nm RIU}^{-1}$ , 630 nm]。

表 1. 酸化物及び金属表面プラズモン共鳴センシングデバイスにおける検出感度

Metal layer supporting SPW	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	Au	
		$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$
Wavelength	$\lambda = 2200 \text{ nm}$	$\lambda = 630 \text{ nm}$	$\lambda = 850 \text{ nm}$
(Frequency)	( $\nu = 4545 \text{ cm}^{-1}$ )	( $\nu = 15337 \text{ cm}^{-1}$ )	( $\nu = 11,764 \text{ cm}^{-1}$ )
Sensitivity [ $\text{nm RIU}^{-1}$ ]	7576	970	13800
Resolution [RIU]	$2.9 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-6}$

### 3. 表面センシングの空間領域

図 2 に、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn 及び金属 (Au) 表面プラズモン波における伝搬長としみ出し長を示す。酸化物表面プラズモン波の伝搬長、及びしみ出し長は金属と比較して小さい。金属系の表面プラズモン波の場合は、伝搬長が長く、 $5193 \text{ cm}^{-1}$  において、水に起因したプラズモンダンピング (ディップ構造) を有する。一方、酸化物系の表面プラズモンは伝搬長が短いため、水溶液によるダンピングを受けない。更に、しみ出し長が小さいため、表面センシング感度は高い。故に、上記で述べた酸化物表面プラズモン共鳴センシングデバイスの高い検出感度は、表面プラズモン波の空間的領域が小さいことに起因する。

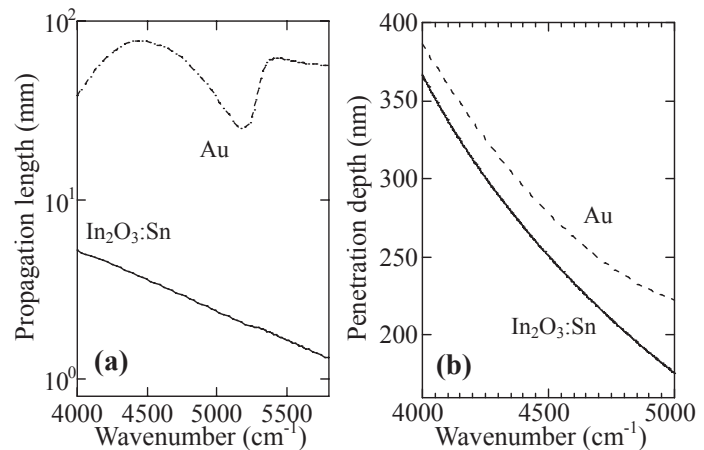


図 2. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn 及び金属 (Au) 表面プラズモンの伝搬長 (a) としみ出し長 (b)。

### 4. まとめ

本研究において、酸化物半導体を用いた表面プラズモン共鳴センシングデバイスの作製、及びその性能評価を行った。酸化物半導体として In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn に着目し、近赤外域において表面プラズモン励起を観測した。グルコース水溶液を用いて系統的に評価した結果、検出感度は、 $29.3 \text{ cm}^{-1}(\text{g/dL})$  [ $7576 \text{ nm RIU}^{-1}$ ] であり、理論的考察 [ $17.7 \text{ cm}^{-1}(\text{g/dL})$ :  $7447 \text{ nm RIU}^{-1}$ ] と一致した。更に、酸化物表面プラズモン波の空間的領域は、数百ナノメートル程度であり、波長の比較的長い近赤領域において、表面近傍に高いセンシング感度を与えることができる。

### REFERENCES

- (1) W. Badalawa, H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 3735.
- (2) H. Matsui, W. Badalawa, A. Ikehata and H. Tabata, Advanced Optical Materials (accepted in 2013)
- (3) H. Matsui, "Surface plasmons of transparent oxides for optical applications"  
World Congress of Advanced Materials (WCAM)-2012, ( June 2012, Beijing, China (invited oral)
- (4) 松井裕章、ナノフォトニクス分野における酸化物材料の可能性、ナノフォトニクスセミナー (東京大学) 2012 年 10 月 18 日