

厳密結合波解析を用いた金ナノ粒子アレイによる
赤外吸収増大機構の解明

理工学研究科

機能創成科学専攻

19ds103 水戸部 大地

目次

第 1 章 序論	4
第 1 章 参考文献	7
第 2 章 原理	8
2.1 表面増大赤外吸収(Surface enhanced infrared absorption: SEIRA)	8
2.2 表面プラズモン	9
2.3 角柱配列モデル(Square Columnar Model : SCM)	9
2.4 計算方法	10
2.4.1 厳密結合波解析(Rigorous Coupled-Wave Analysis)	10
2.4.2 ローレンツ振動子モデル	16
2.4.3 その他の計算条件	16
2.5 光学キャビティ効果	16
第 2 章 参考文献	18
第 3 章 不連続金属蒸着膜を用いた SEIRA における増大機構の決定	19
3.1 導入	19
3.2 シミュレーション条件	19
3.2.1 金属粒子周りの電場検証シミュレーション	19
3.2.2 金属粒子周りの詳細な電場検証シミュレーション	20
3.3 結果と考察	21
3.3.1 金属粒子周りの電場検証シミュレーション結果	21
3.3.2 金属粒子周りの詳細な電場検証シミュレーション結果	22
3.4 まとめ	26
3.5 結論	27
第 3 章 参考文献	29
第 4 章 不連続な金属膜の有効誘電率を決定するパラメータの調査	30
4.1 導入	30
4.2 シミュレーション条件	31
4.3 結果と考察	33
4.4 結論	35
第 4 章 参考文献	37
第 5 章 赤外分光法への利用に向けた赤外吸収増大の強化の検証	38
5.1 導入	38
5.2 シミュレーション条件	39
5.2.1 キャビティ効果によるモデル分子の赤外吸収増大のシミュレーション	39
5.2.2 角柱配列における SEIRA とキャビティ効果の組み合わせのシミュレーショ	

ン	39
5.2.3 Au プレーン層を追加することによるキャビティ効果の強化のシミュレーション	40
5.3 結果と考察	41
5.3.1 キャビティ効果によるモデル分子の赤外吸収増大のシミュレーション結果	41
5.3.2 角柱配列における SEIRA とキャビティ効果の組み合わせのシミュレーション結果	44
5.3.3 Au プレーン層を追加することによるキャビティ効果の強化のシミュレーション結果	45
5.4 まとめ	49
5.5 結論	50
第 5 章 参考文献	51
第 6 章 総括	52
第 6 章 参考文献	55
謝辞	

第 1 章 序論

現代の豊かな生活は、材料の発展により支えられてきた。そのため、常に新たな・有用な物性を持つ材料が求められ続けている。始まりは錬金術の時代であった。この努力により全ての「元素」が発見されてしまった。次には、これらの元素の組み合わせである「合金」の時代が訪れた。今もなお研究は続いているが、限界も見え始めている。そこで、次に注目を集めたのは **bulk**(かたまり, 固体内部)とは異なる性質を持つ「表面」であった。表面はそれまで研究の対象となりにくかったが、真空技術の発展に伴い目覚ましい発展を遂げた。近年ではこの表面に波長以下のサイズを持つ構造を人工的に作成する「メタマテリアル」が次の主役になりつつある。

一方全ての分析手法は、より高いエネルギー分解能、より高い空間分解能、より高い検出感度が常に求められている。振動分光法の 1 つである赤外分光法(現在、主流のフーリエ変換赤外分光法 **Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR**)は、その性質上高いエネルギー分解能を有している。また、ナノサイズの金属構造や金属島状膜等に吸着した分子は、金属なしの通常の測定と比べて、遥かに強い赤外吸収を示す。[1,2] この現象は表面増大赤外吸収(**Surface enhanced infrared absorption: SEIRA**)と呼ばれる。つまり、この赤外吸収増大現象を利用することにより、より高い検出感度をもつ赤外分光法が達成できる。

メタマテリアルに注目が集まる以前から、不連続な金属蒸着膜のようなメタマテリアルの構造をもった薄膜で吸収増大が起こることが既に報告されていた。メタマテリアルが認知されることで、この現象が再び注目されている。**SEIRA** を起こす金属構造は波長未満のスケールであるため、まさにメタマテリアルである。しかし、メタマテリアルの先駆けともいえる **SEIRA** の増大機構は決定されていない。この増大機構を解明することは分析手法としての赤外分光法の発展のみならず、メタマテリアルの発展の双方に大きく寄与する。

高い検出感度をもつ赤外分光法は、微量の測定分子から大きな赤外吸収強度を得ることで達成される。そして分子の赤外吸収強度は、分子に作用する電場強度に比例する。すなわち、より大きな電場を得る必要がある。近年、大きな電場を得るために、特殊な構造を用いた **SEIRA** の研究が多くある。例えば、ナノアンテナやナノリゾネータ(図 1.1)のような、特殊な構造を用いて表面プラズモンを励起することで、ホットスポットと呼ばれる大きな電場を生成する報告がある。[3-6]

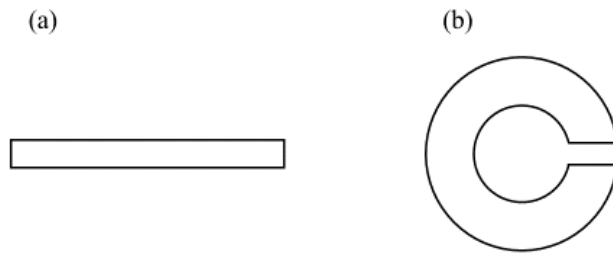


図 1 (a)ナノアンテナと(b)ナノリゾネータの概略図。

しかしながら、SEIRA 発見時の実験では、金属ナノ粒子(nanoparticle: NP)には金属蒸着膜が使用されていた。図 1.1 のような特殊な構造を使用した SEIRA が表面プラズモンによる増大であることに疑いはないが、スケールや形状が大きく異なる金属蒸着膜での SEIRA に、同様の増大機構が適用できるかは定かではない。さらに、金属蒸着膜をモデル化した角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)[7]では、Maxwell 方程式を解くことにより、粒子間隔/粒子サイズ比(f)に依存する粒子間への電場集中による増大と報告しており、実験の結果ともよく一致している。前述したように、SEIRA は赤外分光法の感度向上をもたらす現象である。この現象の利用には、大規模な装置を使用して特殊な金属構造を製造するよりも、実験室レベルで作成できる金属蒸着膜のような構造の方が、工業的にも望ましい。そのため、金属蒸着膜における SEIRA の増大機構の解明は非常に大きな意義がある。よって本論文では、厳密結合波解析(Rigorous coupled wave analysis: RCWA)[8]を使用したシミュレーションにより、不連続な金属蒸着膜をモデル化した正方配列における SEIRA の増大機構を調査、解明する。

参考文献に報告されるように、表面プラズモンによる増大が起きているのであれば、その性質から NP 表面近傍で強い電場が生成される。よって初めに、正方配列した NP 周りの電場分布を調査し、プラズモンの特徴である表面第 1 層効果(First layer effect: FLE)が存在するかを検証する。また、赤外吸収増大で用いられる基板を含んだメタマテリアルのような波長より小さなスケールのナノ構造を持つ薄膜の巨視的な光学定数は有効媒質近似(Effective Medium Approximation: EMA)で記述される。Maxwell-Garnett モデル[9]や Bruggeman モデル[10]が代表的な EMA である。いずれのモデルにおいても、例えば、誘電体マトリックス中に金属が分散している 2 相系の場合、マトリックスの誘電率、金属の誘電率、そして金属の体積分率(F)の 3 つのパラメータで有効誘電率が決定される。そして、これらのモデルを用いて SEIRA 現象はうまく再現できることが分かっている。[11-15] また SCM では、有効誘電率は粒子間隔/粒子サイズ比(f)の関数で表される。しかしながら、正方配列において以下の(1.1)式のように、 f は F の関数であることが分かり、どちらのパラメータが重要な因子であるかを決定できない。

$$F = \frac{p^2 \times h}{(p + g)^2 \times h} = \frac{p^2}{p^2 + 2pg + g^2} = \frac{\frac{p^2}{g^2}}{\frac{p^2}{g^2} + 2\frac{pg}{g^2} + \frac{g^2}{g^2}}$$

ここで、 $f = \frac{g}{p}$ とすると

$$F = \frac{1}{(f + 1)^2} \quad (1.1)$$

F は体積分率、 p は粒子サイズ、 g は粒子間隔、 h は粒子の高さ、 f は粒子間隔／粒子サイズ比(g/p)。

そこで次に、 f と F を独立して変化させることができるモデルを考案し、それらを用いてこの問題を調査する。最後に、SEIRAの応用を考えたプラットフォームの検証を行う。

SEIRAでNP周囲に形成される増大場は、NPに作用する電場強度に依存する。つまり、大きな電場をNPアレイに作用させれば、その周囲に形成される電場はより大きくなり、得られる分子の吸収強度は大きくなる。そこで、大きな電場をNPに作用させるために、光学キャビティ効果を利用することを提案する。この効果は、キャビティ(透明体層)内に光を閉じ込め、光の干渉により大きな場を生成する効果である。光学キャビティ効果により生じた増大場をNPに作用させることが可能かを調査する。

これらの結果から、メタマテリアルの先駆けである不連続な金属蒸着膜類似構造におけるSEIRAの増大機構の解明を目的とする。さらに、これを基にメタマテリアル及び赤外分光法の発展をもたらす足掛かりを築く。

第 1 章 参考文献

- [1] A. Hartstein, J. R. Kirtley and J. C. Tsang, *Physical Review Letters*, 1980, 45, 201.
- [2] A.Hatta, Y.Suzuki, W.Suëtaka, *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 1984, 35, 135.
- [3] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri and J. Aizpurua, *Physical Review Letters*, 2008, 101, 157403.
- [4] E. Cubukcu, S. Zhang, Y. S. Park, G. Bartal and X. Zhang, *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 043113.
- [5] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec, and A. Centrone, *Optics Express*, 2015, 23, 25912.
- [6] K. Chen, T. D. Dao and T. Nagao, *Scientific Reports*, 2017, 7, 44069.
- [7] Y. Suzuki, K. Kita and N. Matsumoto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77, 613.
- [8] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, 1981, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 811.
- [9] J. C. Maxwell-Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1904, 203, 359.
- [10] D. A. G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 1935, 416, 636.
- [11] H. Nakashima, K. Kita and Y. Suzuki, *Advances in Applied Physics*, 2014, 2, 27.
- [12] R. F. Aroca, D. J. Ross, and C. Domingo, *Applied Spectroscopy*, 2004, 58, 324A.
- [13] F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, and H. Giessen, *Chemical Reviews*, 2017, 117, 5110.
- [14] D. Ross and R. Aroca, *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117, 8095.
- [15] F. Maroun, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel and W. Thei, *Vibrational Spectroscopy*, 1999, 19, 193.

第2章 原理

この章では初めに、表面増大赤外吸収(SEIRA)とその増大機構に提案されている共鳴型と非共鳴型を説明する。次に、本研究でシミュレーションに使用した厳密結合波解析(RCWA)及び本論文で共通する計算条件について触れる。また第5章にて、赤外吸収増大の強化を目的として利用する光学キャビティ効果についても記述する。

2.1 表面増大赤外吸収(Surface enhanced infrared absorption: SEIRA)

分子振動のエネルギーは赤外線領域にある。そのため、特定の分子に最適な波長の赤外線を当てると、その分子振動に赤外線が吸収される。この特徴から、赤外分光法は分子同定に使用される。そして金属粒子に吸着した分子の赤外吸収強度が著しく増大する現象が、表面増大赤外吸収(Surface enhanced infrared absorption: SEIRA)である。この現象は、Si 基板上に芳香族カルボン酸の薄膜を形成し、その上に Ag 島状薄膜を真空蒸着した資料を用いた減衰全反射(attenuated total reflection: ATR)測定により Hartstein らが発見し、1980 年に報告された。[1,2] 使用される金属は、金属ナノ粒子や不連続な金属蒸着薄膜(図 2.1)が挙げられる。

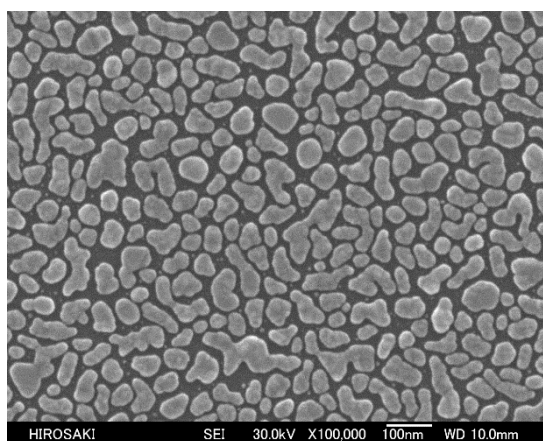


図 2.1 Si 基板上の Au 蒸着膜の SEM 画像

分子の赤外吸収強度には、(2.1)式の関係がある。

$$A \propto N\alpha|E|^2 \quad (2.1)$$

ここで、 A は吸収強度、 N は分子の量、 α は吸収係数、 E は分子に作用する電場強度である。例えば、同種同量の分子を仮定する。このとき SEIRA を考慮すると、金属粒子の有無で分子の赤外吸収強度が変わることになるので、金属粒子によって電場強度が大きくなっていることが(2.1)式より分かる。しかしこの増大機構は決定されてはいないが、提案されている機構が複数あるため以下の節で説明する。

2.2 表面プラズモン

金属や半導体内部には、正の金属イオンと負の伝導電子があり、電氣的に中性になっている。その電氣的中性が破れると、金属イオンはほぼ動かず電子が移動することで、空間電荷が発生する。それにより電場が生じ、電子にはこの電場を打ち消す方向に力が働く。しかし電子に働く慣性により、中性を取り戻した後も電子は動く。この電子の移動が振動となり、これをプラズマ振動という。そしてプラズマ振動を量子化したものがプラズモンである。金属ナノ粒子や金属ナノ構造に光が入射した際の、金属内の電氣分極の共鳴振動を量子化したものを「局在プラズモン」、バルク内とは異なる境界条件(界面)が課されることで界面に沿って伝播する、金属表面の電荷振動を量子化したものを「表面プラズモンポラリトン」と呼ぶ。どちらのプラズモンにおいても、金属粒子表面に大きな場が形成され、その場は表面から離れるにつれて大きく減衰する特徴がある。つまり金属粒子に直接吸着した分子が最大の吸収強度を示す。入射電場と金属粒子内の自由電子の振動との「共鳴」による増大が、共鳴型増大機構である。また、ナノアンテナなどの構造による赤外吸収増大の研究[3-6]において、表面プラズモンによる増大、すなわち共鳴型の増大場が形成されると報告されている。

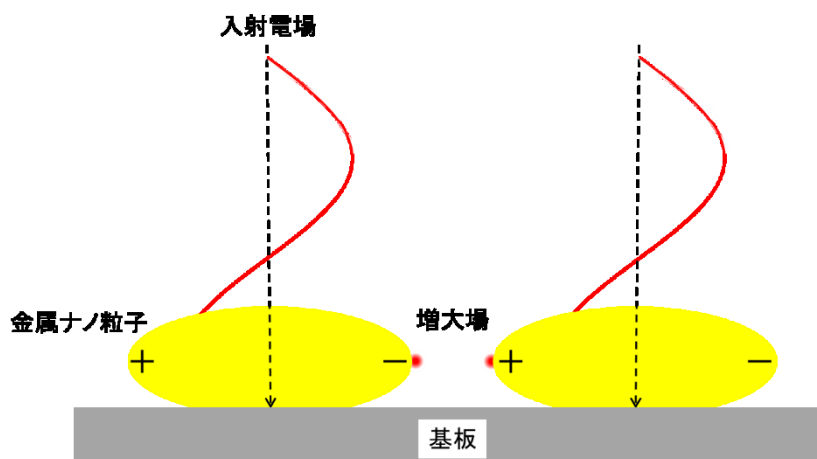


図 2.2 共鳴型増大機構による増大場の形成を表す概略図。

2.3 角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)

有効媒質近似(Effective Medium Approximation: EMA)を使用することにより、均質ではない層を均質な複合層として扱うことができる。金属蒸着膜も、有効媒質近似により球や回転楕円体などでモデル化されてきた。しかしこれらの形状を用いてモデル化すると、一定以上の体積分率をもつ金属蒸着膜は評価できない制約がある。そこで、角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)[7]が提案された。角柱配列にすることで、すべての体積分率に対応できるモデルとなる。また、Maxwell 方程式より(2.2)式が得られる。

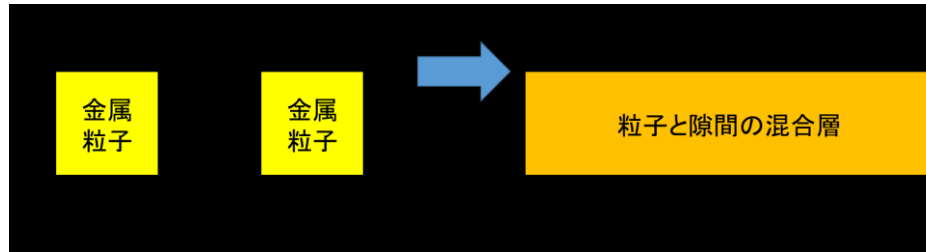


図 2.3 SCM における EMA p :粒子サイズ、 g :粒子間距離、 ϵ_p :金属粒子の誘電率、 E_p :金属粒子内の電場、 ϵ_g :隙間の誘電率、 E_g :隙間の電場、 ϵ_{eff} :混合層の有効誘電率、 E_{eff} :混合層の電場

垂直入射の場合、金属粒子/隙間界面において、電束密度 D が一定から、

$$D = \epsilon_p E_p = \epsilon_g E_g = \epsilon_{eff} E_{eff}$$

赤外領域において、 $\epsilon_p \gg \epsilon_g$ であるため、

$$E_p \ll E_g \quad (2.2)$$

(2.2)式から、SCM において増大場の形成は 2.2 節のような入射電場と電子振動の共鳴ではなく、金属粒子と隙間の誘電率の比に従った隙間への電場集中としている。つまり粒子と隙間の誘電率の違いに着目している点が SCM の特徴であり、粒子が金属である必要がないことも共鳴型との大きな違いである。よってこの増大機構は、非共鳴型と呼ばれる。

2.4 計算方法

2.4.1 厳密結合波解析(Rigorous Coupled Wave Analysis: RCWA)

本研究には、厳密結合波解析(RCWA)[8]を使用した。これは電磁波の回折問題を解く一般的な手法であり、電場や磁場をベクトルヘルムホルツ方程式に基づき計算する電磁波解析理論である。回折問題を解く他の方法には、有限差分時間領域(Finite difference time domain: FDTD)法が挙げられる。FDTD 法は解析対象構造に非周期構造も適用できるが、時間を追って(時間の関数として)Maxwell 方程式を解くため解析に時間がかかる。対して RCWA 法は、周期配列限定ではあるが、ヘルムホルツ方程式に基づき計算するため時間の微分を含まない。そのため、厳密で計算速度は比較的速いことが知られている。

RCWA の計算手順を示す。まず RCWA は図 2.4 のように入射領域(均一層)、パターンニング領域、透過領域(均一層)について定義する。このとき、パターンニング層は複数の層ではなく単層で構成されてもよく、パターンをもたない均一な層を定義することもできる。

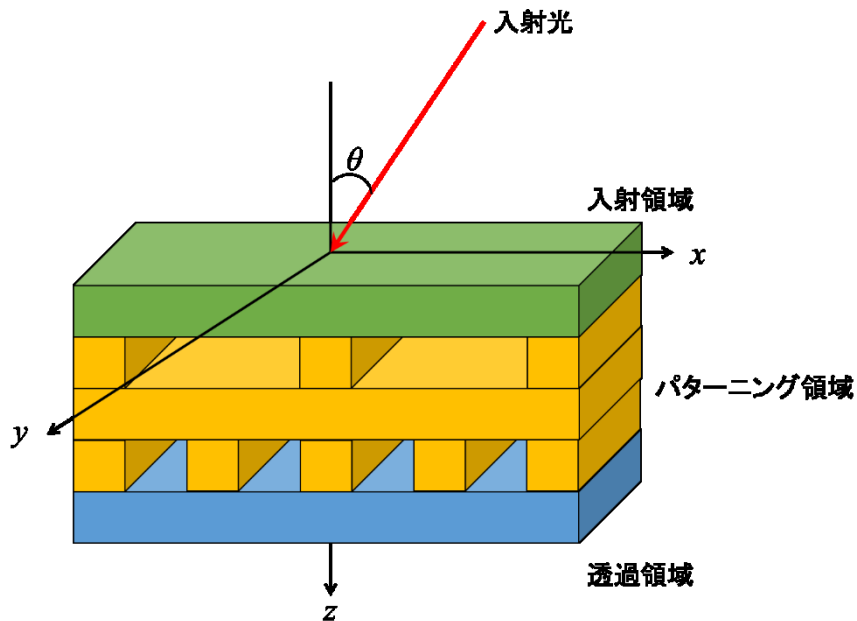


図 2.4 RCWA における各領域の設定を表す概略図。

次に、各層での誘電率(透磁率)を設定する。入射領域と透過領域は均一層であるため誘電率は全領域にわたり一定であるが、パターニング層は一定ではない。パターニング領域の誘電率は、周期配列構造からユニットセルを取り出し、ユニットセルを細かく区切り、それぞれの点で誘電率(透磁率)を定義することで決定される。(図 2.5) $x - y$ 平面については、電磁波を空間高調波の和として表すことにより逆格子空間で解かれる。そのため、構造が細かくない、またはパターニング層に設定した物質間の誘電率のコントラストが大きい場合は、低いフーリエ次数(逆格子ベクトル: Gv)で表現できる。しかし、赤外領域における Au のような高誘電率の物質では高次数まで取る必要があるため、計算に時間がかかるようになる。よって必要に応じて Gv を設定する。

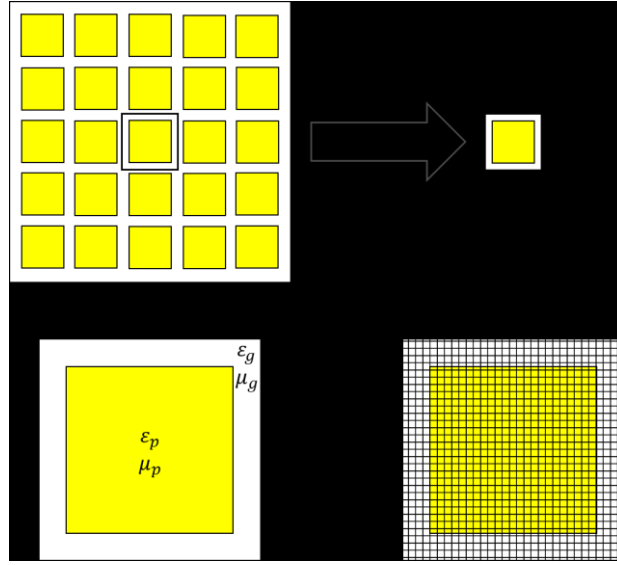


図 2.5 パターニング領域の誘電率(透磁率)の設定。

ここからは参考文献[9,10]に基づく RCWA のフォーミュレーションを示す。ソースフリーな物質におけるマクスウェル方程式は、

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -j\omega\mu_0\mu_r\vec{H} \\ \nabla \times \vec{H} &= j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}\end{aligned}$$

で表される。ここで、規格化された磁場 $\vec{H} = -j\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}\vec{H}$ を代入すると、

$$\nabla \times \vec{E} = k_0\mu_r\vec{H} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = k_0\varepsilon_r\vec{E} \quad (2.4)$$

となる。また、 $x-y$ 平面での物質のフーリエ展開は以下のようになる。

$$\varepsilon_r(x, y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_{m,n} e^{j(m\bar{T}_1 + n\bar{T}_2) \cdot \vec{r}}$$

$$\mu_r(x, y) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_{m,n} e^{j(m\bar{T}_1 + n\bar{T}_2) \cdot \vec{r}}$$

$$a_{m,n} = \frac{1}{\Lambda_x \Lambda_y} \int_{-\Lambda_x/2}^{\Lambda_x/2} \int_{-\Lambda_y/2}^{\Lambda_y/2} \varepsilon_r(x, y) e^{-j(m\bar{T}_1 + n\bar{T}_2) \cdot \vec{r}} dx dy$$

$$b_{m,n} = \frac{1}{\Lambda_x \Lambda_y} \int_{-\Lambda_x/2}^{\Lambda_x/2} \int_{-\Lambda_y/2}^{\Lambda_y/2} \mu_r(x, y) e^{-j(m\bar{T}_1 + n\bar{T}_2) \cdot \vec{r}} dx dy$$

ここで Λ_x, Λ_y はユニットセルの周期である。また、電場・磁場のフーリエ展開は以下のようになる。

$$E_i(x, y, z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} S_i(m, n; z) \cdot e^{-j[k_x(m,n)x + k_y(m,n)y]}$$

$$H_i(x, y, z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_i(m, n; z) \cdot e^{-j[k_x(m,n)x + k_y(m,n)y]}$$

$i = x, y, z$ であり、 $\vec{k}_{xy}(m, n) = \vec{k}_{xy, \text{inc}} - m\vec{T}_1 - n\vec{T}_2$ (\vec{k}_{inc} は入射光の波数ベクトル)である。これらの展開式を(2.3)式、(2.4)式の各成分に代入する。6成分の内、一例を以下に記述する。

$$\text{実空間} \quad \frac{\partial \tilde{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \tilde{H}_y}{\partial z} = k_0 \varepsilon_r E_x$$

↓

$$\text{半解析的フーリエ空間} \quad -jk_y(m, n)U_z(m, n; z) - \frac{dU_y(m, n; z)}{dz} = k_0 \sum_{q=-\infty}^{\infty} \sum_{r=-\infty}^{\infty} a_{m-q, n-r} S_x(q, r; z)$$

この方程式は m と n の組み合わせで記述される。そこで、この方程式を行列形式に書き換えると、

$$-j\tilde{\mathbf{K}}_y \mathbf{u}_z - \frac{d}{d\tilde{z}} \mathbf{u}_y = [\varepsilon_r] \mathbf{s}_x$$

となる。ここで、 $\tilde{\mathbf{K}}_i = \begin{bmatrix} \tilde{k}_i(1,1) & & & 0 \\ & \tilde{k}_i(1,2) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \tilde{k}_i(M, N) \end{bmatrix}$ ($i = x, y$), $\mathbf{u}_l = \begin{bmatrix} U_l(1,1) \\ U_l(1,2) \\ \vdots \\ U_l(M, N) \end{bmatrix}$, $\mathbf{s}_l =$

$$\begin{bmatrix} S_l(1,1) \\ S_l(1,2) \\ \vdots \\ S_l(M, N) \end{bmatrix} \quad (l = x, y, z) \text{ であり、} \tilde{k}_i = \frac{k_i}{k_0}, \tilde{z} = k_0 z \text{ に規格化されている。} [\varepsilon_r] \text{ はテプリッツ行}$$

列である。残りの成分も同様に変換し、式をまとめると

$$\frac{d}{d\tilde{z}} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{u}_y \end{bmatrix} = \mathbf{Q} \begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix}, \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{K}}_x [\boldsymbol{\mu}_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_y & [\varepsilon_r] - \tilde{\mathbf{K}}_x [\boldsymbol{\mu}_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_x \\ \tilde{\mathbf{K}}_x [\boldsymbol{\mu}_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_x - [\varepsilon_r] & -\tilde{\mathbf{K}}_y [\boldsymbol{\mu}_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_y \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

$$\frac{d}{d\tilde{z}} \begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix} = \mathbf{P} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{u}_y \end{bmatrix}, \mathbf{P} = \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{K}}_x [\varepsilon_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_y & [\boldsymbol{\mu}_r] - \tilde{\mathbf{K}}_x [\varepsilon_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_x \\ \tilde{\mathbf{K}}_x [\varepsilon_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_x - [\boldsymbol{\mu}_r] & -\tilde{\mathbf{K}}_y [\varepsilon_r]^{-1} \tilde{\mathbf{K}}_y \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

となる。層が均質の場合、 $\mathbf{Q} = \frac{\varepsilon_r}{\mu_r} \mathbf{P}$ で表すことができ、(2.5)式、(2.6)式より

$$\frac{d^2}{d\tilde{z}^2} \begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix} - \mathbf{\Omega}^2 \begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix} = 0, \mathbf{\Omega} = \mathbf{PQ}$$

が得られる。この行列から

$$\begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix} = e^{-\mathbf{\Omega}\tilde{z}} \mathbf{s}^+(\mathbf{0}) + e^{\mathbf{\Omega}\tilde{z}} \mathbf{s}^-(\mathbf{0}) \quad (2.7)$$

となり、 $\mathbf{s}^+(\mathbf{0})$ と $\mathbf{s}^-(\mathbf{0})$ は微分方程式の初期値であり上付きの \pm は前方または後方伝搬波を表す。行列 $\mathbf{\Omega}^2$ が最大階数であると仮定すると、指数関数はその固有ベクトルと固有値の正の平方根で記述できる。よって、

$$e^{-\mathbf{\Omega}\tilde{z}} = \mathbf{W}e^{-\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{W}^{-1}, e^{\mathbf{\Omega}\tilde{z}} = \mathbf{W}e^{\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{W}^{-1}$$

ここで、 \mathbf{W} は $\mathbf{\Omega}^2$ の固有ベクトル行列、 $\boldsymbol{\lambda}^2$ は $\mathbf{\Omega}^2$ の固有値行列である。この式を(2.7)式に代入することで、

$$\begin{bmatrix} \mathbf{s}_x \\ \mathbf{s}_y \end{bmatrix} = \mathbf{W}e^{-\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^+ + \mathbf{W}e^{\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^- \quad (2.8)$$

を得る。 $(\mathbf{c}^\pm = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{s}^\pm(\mathbf{0}))$ 同様にして得た $\begin{bmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{u}_y \end{bmatrix} = -\mathbf{V}e^{-\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^+ + \mathbf{V}e^{\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^-$ (2.9) を \tilde{z} で微分すると、

$$\frac{d}{d\tilde{z}} \begin{bmatrix} \mathbf{u}_x \\ \mathbf{u}_y \end{bmatrix} = \mathbf{V}\boldsymbol{\lambda}e^{-\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^+ + \mathbf{V}\boldsymbol{\lambda}e^{\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}}\mathbf{c}^- \quad (2.9)'$$

となる。(2.5)式、(2.8)式、(2.9)'式より、 $\mathbf{V} = \mathbf{QW}\boldsymbol{\lambda}^{-1}$ であることが分かる。電場((2.8)式)と磁場((2.9)式)の行列式を組み合わせると、波動関数

$$\boldsymbol{\Psi}(\tilde{z}) = \begin{bmatrix} \mathbf{s}_x(\tilde{z}) \\ \mathbf{s}_y(\tilde{z}) \\ \mathbf{u}_x(\tilde{z}) \\ \mathbf{u}_y(\tilde{z}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{W} & \mathbf{W} \\ -\mathbf{V} & \mathbf{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & e^{\boldsymbol{\lambda}\tilde{z}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c}^+ \\ \mathbf{c}^- \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

が得られる。

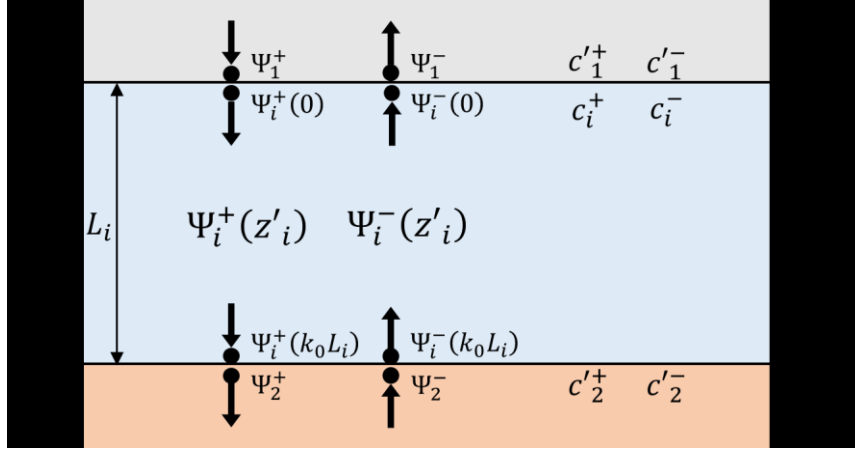


図 2.6 層 i とその両界面における波動関数。

両界面における境界条件を(2.10)式に課すと、

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \Psi_i(0) \\ \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1 & \mathbf{W}_1 \\ -\mathbf{V}_1 & \mathbf{V}_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1'^+ \\ c_1'^- \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathbf{W}_i & \mathbf{W}_i \\ -\mathbf{V}_i & \mathbf{V}_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_i^+ \\ c_i^- \end{bmatrix} \\ \Psi_i(k_0 L_i) &= \Psi_2 \\ \begin{bmatrix} \mathbf{W}_i & \mathbf{W}_i \\ -\mathbf{V}_i & \mathbf{V}_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\lambda_i k_0 L_i} & 0 \\ 0 & e^{\lambda_i k_0 L_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_i^+ \\ c_i^- \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathbf{W}_2 & \mathbf{W}_2 \\ -\mathbf{V}_2 & \mathbf{V}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_2'^+ \\ c_2'^- \end{bmatrix} \end{aligned}$$

となる。ここで k_0 は L_i を規格化するために組み込まれている。また、層 i における散乱行列 \mathbf{S}_i を用いることで、波動関数が以下のように定義される。

$$\begin{bmatrix} c_1'^- \\ c_2'^+ \end{bmatrix} = \mathbf{S}_i \begin{bmatrix} c_1'^+ \\ c_2'^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{11}^{(i)} & \mathbf{S}_{12}^{(i)} \\ \mathbf{S}_{21}^{(i)} & \mathbf{S}_{22}^{(i)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1'^+ \\ c_2'^- \end{bmatrix}$$

そして各成分は、

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{11}^{(i)} &= (\mathbf{A}_i - \mathbf{X}_i \mathbf{B}_i \mathbf{A}_i^{-1} \mathbf{X}_i \mathbf{B}_i)^{-1} (\mathbf{X}_i \mathbf{B}_i \mathbf{A}_i^{-1} \mathbf{X}_i \mathbf{B}_{i2} - \mathbf{B}_i) \\ \mathbf{S}_{12}^{(i)} &= (\mathbf{A}_i - \mathbf{X}_i \mathbf{B}_i \mathbf{A}_i^{-1} \mathbf{X}_i \mathbf{B}_i)^{-1} \mathbf{X}_i (\mathbf{A}_i - \mathbf{B}_i \mathbf{A}_i^{-1} \mathbf{B}_i) \\ \mathbf{S}_{21}^{(i)} &= \mathbf{S}_{12}^{(i)}, \mathbf{S}_{22}^{(i)} = \mathbf{S}_{11}^{(i)} \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{A}_i = \mathbf{W}_i^{-1} \mathbf{W}_0 + \mathbf{V}_i^{-1} \mathbf{V}_0$, $\mathbf{B}_i = \mathbf{W}_i^{-1} \mathbf{W}_0 - \mathbf{V}_i^{-1} \mathbf{V}_0$, $\mathbf{X}_i = e^{-\lambda_i k_0 L_i}$ である。

入射領域および反射領域との界面においても、散乱行列を用いることで全領域での波動関数が決定される。

前述したが、RCWA は周期配列における電磁場の回折問題を解く手法である。よって、金属蒸着膜のような不規則な形状パターンの回折問題を解くことは出来ない。そこでシミュレーションには、不連続な金属蒸着膜をモデル化した角柱配列を採用する。Au 角柱配

列を使用した RCWA のシミュレーションは、金属蒸着膜や電子線リソグラフィにより作成されたナノアレイを用いた測定結果[11]とよく一致することが確認されている。[12] によって、本研究におけるすべてのシミュレーションに RCWA を採用した。

2.4.2 ローレンツ振動子モデル

シミュレーションに用いたモデル分子は、ポリアクリル酸(Polyacrylic acid: PAA)を想定した、以下のように定式化されたローレンツ振動子モデルを採用した。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{inf}} + f/(\omega_0^2 - \omega^2 + iy\omega) \quad (2.11)$$

ここで、基本となる誘電率 $\epsilon_{\text{inf}} = 2.08$, 振動子強度 $f = 2.8 \times 10^{27} [\text{s}^{-2}]$, 消衰係数 $\gamma = 8.0 \times 10^{12} [\text{s}^{-1}]$, 共鳴振動数 $\omega_0 = 3.216 \times 10^{14} [\text{s}^{-1}]$ である。これらの値は、約 1708 cm^{-1} に吸収ピークをもつ、PAA の $\nu(\text{C}=\text{O})$ を再現するようにフィッティングして決定されている。

2.4.3 その他の計算条件

計算には、S4フリーソフトウェアを使用した[13]。計算には逆格子ベクトル(Gv)を設定する。原則、 $Gv=1024$ を採用した。基板には Si、角柱配列の金属には Au を採用し、Si と Au の誘電率は、文献[14,15]で報告されている値から参照された。

2.5 光学キャビティ効果

光学キャビティ効果とは、光をキャビティ(透明体層)に閉じ込め、閉じ込められた光の干渉によってより大きな電場を生成する方法である[16-18]。この場合、キャビティ内に定在波が形成される。

完全な光学キャビティは、図 2.7 のような 4 層系で構成される。[16] 相対的に低屈折率な雰囲気(空気)に囲まれた、比較的高い屈折率をもつ層(高屈折率層)に光を入射する。その高屈折率層に光を入射するために、屈折率の高いプリズムが使用される。高屈折率層から雰囲気層への入射角を臨界角以上とすることにより、高屈折率層の両界面における反射率が 1 となり、この層に光が完全に閉じ込められる。その結果、光の干渉により透明な層内に大きな場が形成される。この系におけるキャビティは高屈折率層である。

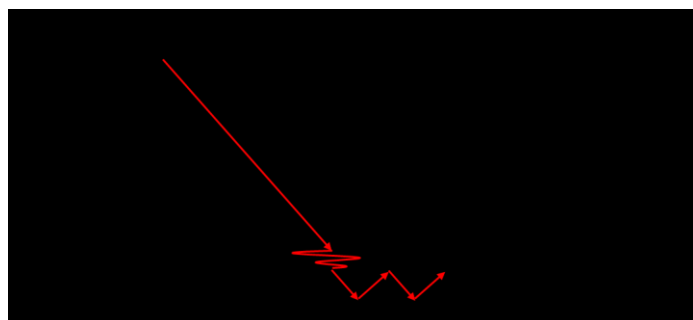


図 2.7 完全な光学キャビティを表す概略図。

また、より単純な 3 層系からなる疑似光学キャビティも実現されている。(図 2.8) この 3 層系では、一方が空気/屈折率の高いプリズム界面となっており、もう一方の界面は赤外域でほぼ反射率が 1 となる空気/金属界面となっている。この系においては、空気層がキャビティとして機能し、その層内に大きな場が形成されることが実験及び計算から実証されている。[18] 空気/プリズム界面は反射率が 1 ではないため、キャビティ内に完全に光を閉じ込めるわけではないが、空気層がキャビティとして機能していることが分かっている。つまり、キャビティ層の両界面の反射率が 1 でない系においても、さらに疑似的ではあるが光学キャビティとして機能することが考えられる。したがって、簡単な構成で光学キャビティを機能させ、キャビティ層の界面に定在波の腹(anti-node)が形成されれば、その界面付近に付着した分子の赤外吸収を大きく増大させる可能性がある。第 5 章において、この可能性の検証を行う。

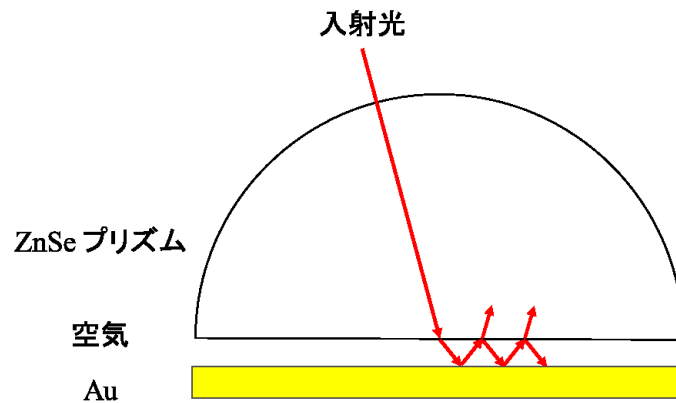


図 2.8 疑似光学キャビティを表す概略図。

第 2 章 参考文献

- [1] A. Hartstein, J. R. Kirtley and J. C. Tsang, *Physical Review Letters*, 1980, 45, 201.
- [2] A.Hatta, Y.Suzuki, W.Suëtaka, *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 1984, 35, 135.
- [3] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri and J. Aizpurua. *Physical Review Letters*, 2008, 101, 157403.
- [4] E. Cubukcu, S. Zhang, Y. S. Park, G. Bartal and X. Zhang. *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 043113.
- [5] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec, and A. Centrone, *Optics Express*, 2015, 23, 25912.
- [6] K. Chen, T. D. Dao and T. Nagao, *Scientific Reports*, 2017, 7, 44069.
- [7] Y. Suzuki, K. Kita and N. Matsumoto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77, 613.
- [8] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, 1981, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 811.
- [9] <http://emlab.utep.edu/ee5390cem.htm>, COMPUTATIONAL ELECTROMAGNETICS, Lecture21-23
- [10] Raymond Rumpf, 2006, University of Central Florida, *Electronic Theses and Dissertations*, 1081, Chapter6.
- [11] T. Shimada, H. Nakashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari, and Y. Suzuki, 2016, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 534.
- [12] Y. Suzuki, Y. Ishigo, M. Tsushima, H. Nakashima and T. Shimada 2019 *Material Research Express*, 6, 1050d7.
- [13] V. Liu and S. Fan, *Computer Physics Communications*, 2012, 183, 2233.
- [14] D. F. Edwards and E. Ochoa, *Applied Optics*, 1980, 19, 4130.
- [15] R. L. Olmon, B. Slovick, T. W. Johnson, D. Shelton, S. H. Oh, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, *Physical Review B: covering condensed matter and materials physics*, 2012, 86, 235147.
- [16] N. J. Harrick, John Wiley & Sons. 1967.
- [17] D. Zhao, L. Meng, H. Gong, X. Chen, Y. Chen, M. Yan, Q. Li, and M. Qiu, *Applied Physics Letters*, 2014, 104, 221107.
- [18] Y. Suzuki, S. Shimada, A. Hatta and W. Suetaka. *Surface Science*, 1989, 219, 595.

第3章 不連続金属蒸着膜を用いた SEIRA における増大機構の決定

3.1 導入

表面増大赤外吸収(Surface enhanced infrared absorption: SEIRA)は、不連続な金属蒸着膜を使用した実験で発見された。[1] SEIRA は金属付近に存在する分子の赤外吸収強度を大きく強化する。この性質を利用することで、赤外分光法の感度向上などに繋がる。しかし、その増大機構のすべては解明されていない。赤外分光法への SEIRA の利用など多くの分野への貢献を考慮すると、その増大機構の決定は大きな意義がある。近年、ナノアンテナやナノリゾネータなどの特殊な金属構造を用いた研究が盛んに行われている。それらの構造による SEIRA の増大場は、表面プラズモンにより形成されると報告されている。[2-5] しかしながら、特殊な金属構造は金属蒸着膜の形状やサイズと大きく異なっており、同様の増大機構が適用できるかは定かではない。

表面プラズモンは金属粒子表面に沿って伝播する電荷振動を量子化したものであり、金属表面に強い場が形成され、表面から離れるにつれ大きく減衰する特徴がある。つまり、表面プラズモンによる増大であるならば、金属表面近傍で大きな増大、つまり表面第1層効果(First layer effect: FLE)が起きる。一方、角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)[6]では、粒子間隔/粒子サイズ比に依存した金属粒子間への電場集中による増大を考慮したモデルであり、実験結果とも一致している。そこで、金属蒸着膜周りに形成される増大場を調査し、FLE の存在を確認する。FLE の有無により、金属蒸着膜における SEIRA 増大機構が表面プラズモンによる増大であるか否かが決定できる。これをシミュレーションにより検証するが、金属蒸着膜における粒子のサイズや間隔は不規則であるためそのままでは評価ができない。そこで金属蒸着膜を正方角柱配列にモデル化する。これは、ヒストグラムを用いて金属蒸着膜のサイズや間隔の代表値を決定し、その値で金属粒子を正方角柱に配列するモデルである。[6] よって本章では、金属蒸着膜をモデル化した正方配列を使用し、厳密結合波解析(RCWA)によるシミュレーションにより、金属粒子周りの電場を検証する。

3.2 シミュレーション条件

3.2.1 金属粒子周りの電場検証シミュレーション

FLE はプラズモンを特徴づける効果である。金属蒸着膜における増大機構を決定するため、金属粒子周りの電場を調査し、FLE が存在しているか否かを確認する。プラズモンは、入射電場と金属粒子内の自由電子振動の共鳴により励起される。つまり入射電場方向の金属粒子表面に強い場が生じる。また SCM は、入射電場方向の粒子間への電場集中を考慮している。どちらの機構においても、入射電場方向の粒子間で増大が起こる。まず、電場方向の粒子周りで増大が起きていることを確認するため、入射電場方向を考慮してユニットセル内の粒子間を3つの領域に分ける。(図 3.1) 入射電場方向に金属粒子に挟まれている領域を X 領域、入射電場に垂直方向に粒子に挟まれている領域を Y 領域、残りの

領域を **Diag** 領域とし、各領域にそれぞれモデル分子を配置して、赤外吸収スペクトルをシミュレートする。このシミュレーションにより、各領域の増大場を評価できる。真空層/Au 角柱配列&モデル分子層/Si 基板層の3層系の計算を RCWA で行った。Au 粒子のパラメータは、粒子の一边 50 nm、粒子間隔 20 nm、高さ 6 nm に設定した。シミュレーションした波数範囲は、1900–1500 cm^{-1} で、分解能は 4 cm^{-1} である。入射光は TM モードで、入射角 5° に設定した。透過スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。

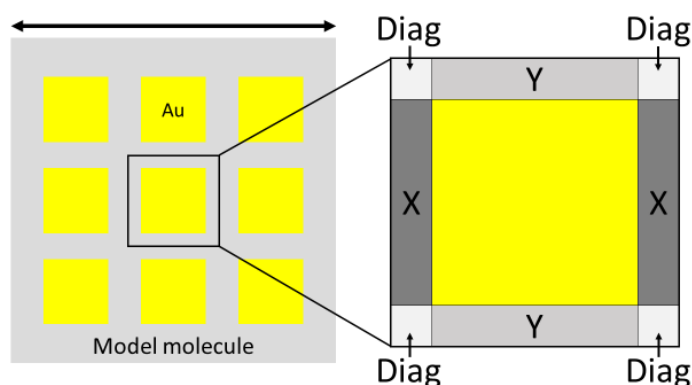


図 3.1 ユニットセルを分割した概略図。両矢印は入射電場方向を表す。

3.2.2 金属粒子周りの詳細な電場検証シミュレーション

次に、各領域のより詳細な電場分布を調査するため、各領域に 1 nm 幅のモデル分子層を配置し、モデル分子の赤外吸収スペクトルをシミュレートする。モデル分子の配置は、金属粒子表面に対して垂直、または水平に配置する。(図 3.2) モデル分子層の位置を変え、その位置での赤外吸収スペクトルをシミュレートすることで、金属粒子表面からの位置における吸収強度の変化、すなわち電場分布を得る。シミュレーションに使用した金属粒子の形態パラメータやその他の計算条件は 3.2.1 節と同様である。

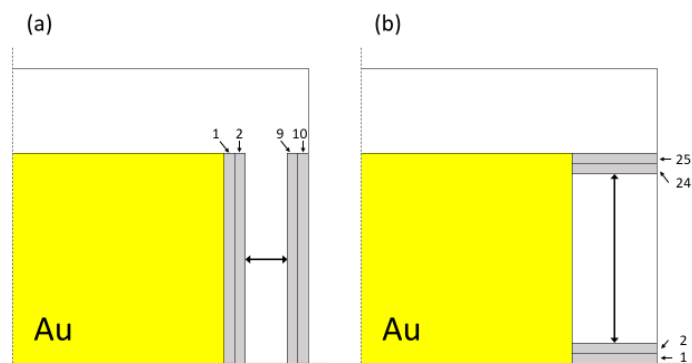


図 3.2 粒子表面に対して、(a)垂直方向、(b)水平方向の電場分布をシミュレートするためのモデル分子の配置の概略図。(例: X 領域、対称性により 1/4 のみ示している。)

さらに、様々な粒子サイズや粒子間隔における X 領域の垂直方向(図 3.2(a))の電場分布も調査することで、増大場形成に関する知見を得る。シミュレーションに使用した形態パラメータは、粒子間隔を 100 nm に固定し、粒子の一边が、100、150、200 nm としたパターンと、粒子の一边を 250 nm に固定し、間隔を 20、50、100、200 nm とした計 7 つのパターンを採用した。全てのパターンにおいて、粒子の高さは 6 nm に設定した。粒子間隔に依らず 10 分割し、X 領域の吸収強度の垂直分布を計算する。計算した波数範囲、分解能、入射光の条件は 3.2.1 節と同様である。透過スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。

3.3 結果と考察

3.3.1 金属粒子周りの電場検証シミュレーション結果

プラズモンは入射電場と金属粒子内の自由電子振動の共鳴により励起される。つまり、入射電場方向の粒子表面に強い場が生じる。また SCM では、入射電場の振動方向の粒子間(本条件の場合 X 領域)への電場集中のみを考慮している。どちらの機構においても、最大の増大を示すのは入射電場方向の粒子間(X 領域)である。まずはそれを確認するため、金属粒子周りを 3 つの領域に分割し、各領域におけるモデル分子の赤外吸収スペクトルをシミュレートした。

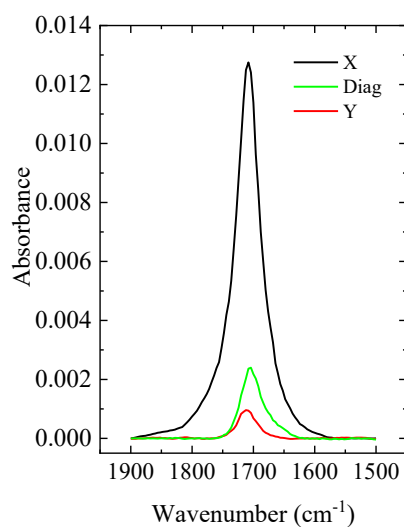


図 3.3 各領域におけるモデル分子の赤外吸収スペクトル。黒線が X 領域、緑線が Diag 領域、赤線が Y 領域での結果を表す。すべてのスペクトルはベースライン補正をしている。

図 3.3 は、各領域におけるモデル分子の赤外吸収スペクトルを表す。X 領域で大きな増大

を示した。モデル分子の体積を補正し、図 3.3 から得られた吸収強度を金属粒子のないモデル分子の吸収強度で割り増大率を算出すると、X 領域で約 20 倍、Diag 領域で約 9 倍、Y 領域で約 1.5 倍を示した。電場方向の粒子間での吸収増大は、プラズモンの特徴、および SCM の仮説と一致する。Y 領域で吸収が増大しないのは、電場方向に粒子が存在しないためと考えられる。Diag 領域の考察はのちに行う。

3.3.2 金属粒子周りの詳細な電場検証シミュレーション結果

前述したように、表面プラズモンによる増大であれば、金属粒子表面近傍が最大の吸収増大を示し、表面から離れるにつれ指数関数的に減衰する。つまり、金属粒子表面から垂直方向にモデル分子を配置し、その吸収強度をシミュレートすれば、プラズモンの特徴である FLE を調査することができる。そこで X 領域を細かく分割し、吸収強度の垂直分布をシミュレートする。同様に Y 領域においても、吸収強度の垂直分布をシミュレートする。結果を図 3.4 に示す。

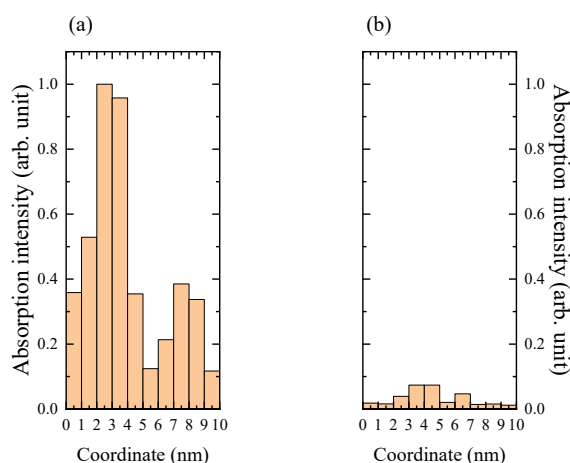


図 3.4 (a)X 領域、(b)Y 領域の吸収強度の垂直分布。

図 3.4 は X および Y 領域の吸収強度の垂直分布を表す。縦軸は X 領域の最大値で規格化し、横軸は 0 が粒子表面、10 が粒子間の中心を表す。図 3.4 から、吸収強度は粒子表面近傍で最大値を示さなかった。この結果は、蒸着 Au 島状粒子膜の表面を自己組織化単分子膜でコーティングして FLE を検証し、その効果が確認されなかった実験結果[7]を支持した。また、吸収強度が周期的に変化していることが分かる。金属粒子表面から離れた位置で最初の吸収強度ピークが現れるのはプラズモンの共鳴とも考えられるが、そのピークから減衰した後で第二のピークが現れるのは、表面から離れるにつれ増大場が大きく減衰する特徴をもつプラズモンでは説明ができない振舞いである。むしろこの周期的な振舞いは波の干渉のように見えることから、入射波の干渉による増大の可能性を示している。

プラズモニックな振る舞い、すなわち FLE は、金属表面で最大の吸収強度を示し、そこから離れるにつれ大きく減衰する。また可視領域において、Au 微粒子系はプラズモンを励起することが分かっている。そこでプラズモンが励起される条件を用いて、可視領域におけるモデル分子の吸収強度の金属表面からの垂直分布をシミュレートし、どのような電場分布が現れるかを確認する。プラズモンを励起するため、Au 粒子のパラメータは、粒子の一辺 5 nm、粒子間隔 20 nm、高さ 5 nm に設定した。モデル分子にはポリメタクリル酸メチルとローダミン 6G の混合物を想定したローレンツ振動子[8]を模した値((3.1)式)を採用した。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{inf} + f/(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) \quad (3.1)$$

ここで、 $\varepsilon_{inf} = 2.320$, $f = 7.42 \times 10^{27} [s^{-2}]$, $\omega_0 = 3.55 \times 10^{15} [s^{-1}]$, $\gamma = 1.0 \times 10^{12} [s^{-1}]$

計算した波数範囲は $15000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$ であり、分解能は 100 cm^{-1} である。入射光の条件は上記と同様である。シミュレーションの結果を図 3.5 に示す。

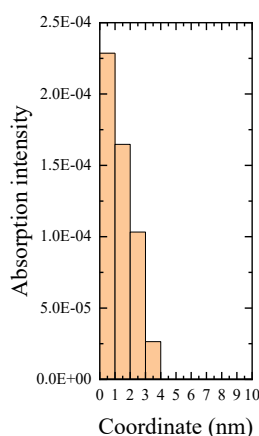


図 3.5 可視領域における X 領域の吸収強度の垂直分布。

図 3.5 は可視領域における X 領域の吸収強度の垂直分布を表す。横軸の 0 は粒子表面を、10 は粒子間の中心を表す。この結果から、吸収強度は金属粒子表面で最大の増大を示し、表面から離れるにつれて急激に減衰していることが分かる。この振る舞いは FLE そのものであり、プラズモンの効果を示している。この結果は、プラズモンの効果があるならば、RCWA でシミュレートできることを示している。

次に、図 3.4(a)で確認された吸収強度の周期的変化が、入射光の干渉による増大であるか否かを検証する。光の干渉であるならば、Au 粒子のサイズや間隔を変えることで干渉条件も変わり、吸収強度の振る舞いにも変化が現れると予想される。そこで様々な形態パラメータを用いて、X 領域における吸収強度の垂直分布を調査する。検証した形態パラメータのパターンは、粒子間隔を固定(100 nm)し、粒子サイズを 100、150、200 nm に設定

するパターンと、粒子サイズを固定(250 nm)し、間隔を 20、50、100、200 nm に設定するパターンの計 7 パターンで検証した。シミュレーションから得られた結果を図 3.6 に示す。

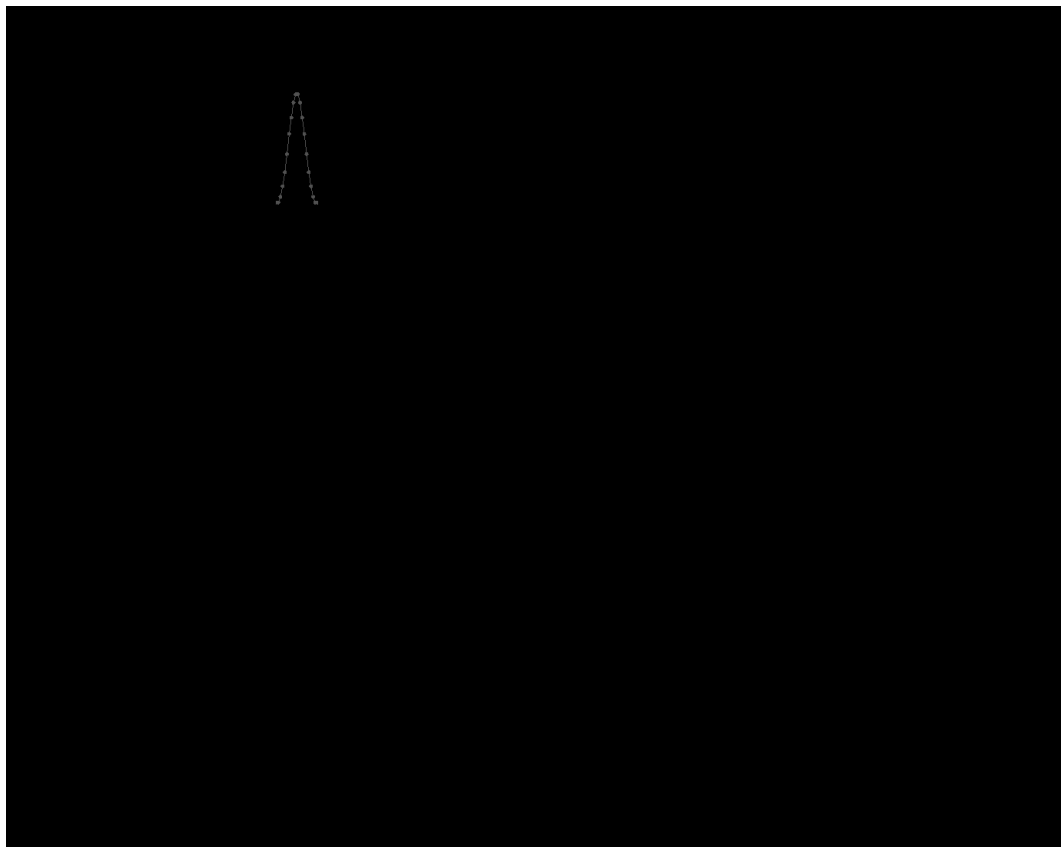


図 3.6 (a)粒子間隔を固定したとき、および(b)粒子サイズを固定したときにおける X 領域の吸収強度の垂直分布。黒点がシミュレーションにより得られた吸収強度である。黒い曲線は B-スプライン曲線である。

図 3.6 は、様々な粒子サイズ、および粒子間隔における吸収強度の垂直分布を表す。横軸 0 は粒子間中央を表し、各グラフの両端が粒子表面を表す。吸収強度の変化を分かりやすく示すため、B-スプライン曲線を示している。シミュレートしたすべての条件で、吸収強度は周期的に変化し、その周期は形態パラメータの条件に依って変化することが分かる。これは、形態パラメータを変えたことにより入射光の干渉条件が変わり、粒子間にできる増大場の振る舞いも変わったと予想される。

プラズモンの効果が十分にあれば RCWA でシミュレートすることができることが確認された。また、吸収強度の垂直分布における周期的な変化は干渉による効果であることが考えられる。以上のことから、赤外領域での吸収増大はプラズモンに起因するものではないと推測できる。

これまでの結果では、プラズモンの寄与は確認されなかったが、プラズモンの効果を確

認するため、図 3.4(a)における吸収強度の各ピーク位置をシミュレートする。分子振動がプラズモンの影響を受け、その結果として吸収スペクトルが非対称に変形し、ピーク位置がシフトするファノ共鳴が起こることが分かっている。[9] つまり、吸収スペクトルのピークシフトを調査することで、プラズモンの効果を確認する。これまでのシミュレーションにおける波数分解能は 4 cm^{-1} であったが、ピークシフトを正確に調査するため、より高分解能である 1 cm^{-1} としてシミュレートした。結果を図 3.7 に示す。

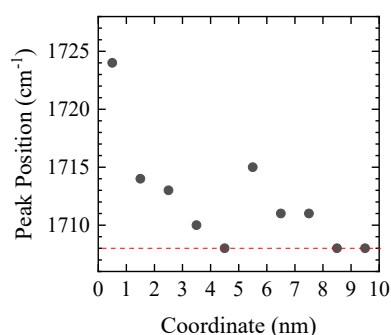


図 3.7 吸収強度のピーク位置。赤い破線はモデル分子の元の吸収ピーク位置。

図 3.7 は、金属粒子表面からの位置における吸収強度のピーク位置の変化を表す。この図から、金属表面近くでピーク位置が大きくシフトしていることが分かる。そして表面から離れるにつれ、そのシフトはなくなっていく。この振る舞いは、図 3.5 で示された可視領域における吸収強度の垂直分布と似ている。図 3.5 の結果はプラズモンによる効果である FLE を示していた。その振る舞いと似ていることから、図 3.7 の結果はファノ共鳴により吸収強度のピーク位置がずれた可能性を示している。つまりプラズモンは励起されるが、赤外吸収増大には寄与しないと考えられる。

最後に、粒子間のすべての電場分布を得るために、吸収強度の水平分布もシミュレートした。結果を図 3.8 に示す。

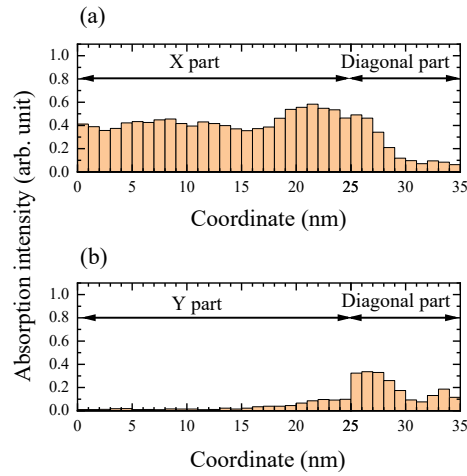


図 3.8 (a)X 領域と Diag 領域、(b)Y 領域と Diag 領域の吸収強度の水平分布。

図 3.8 は各領域の吸収強度の水平分布を表す。横軸の 0 が粒子中央、25 が粒子の端を表し、26~35 が Diag 領域を表す。図 3.8(a)から、X 領域の吸収強度は大きく変化せず、Diag 領域の吸収強度は X 領域から離れるにつれ減少する。図 3.8(b)から、Y 領域の吸収強度は粒子の端に近づくにつれ増加する。これらのことから、X 領域の大きな増大場が、Diag 領域と Y 領域に染み出している可能性を示している。3.3.1 節で示された Diag 領域における約 9 倍の増大率は、この染み出しの影響であると言える。

3.4 まとめ

3.3.1 節から、電場方向の粒子間(X 領域)で増大場が形成されることが分かった。また 3.3.2 節から、各領域における金属粒子表面に対して垂直方向および水平方向の電場分布を得た。これらの結果から、増大場の 3D マップを得る。(図 3.9)

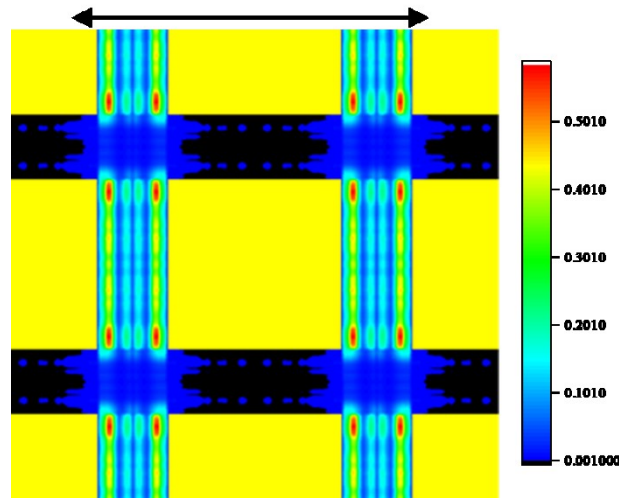


図 3.9 Au 粒子間に形成される増大場の 3D マップ。黄色の正方形が Au 粒子を表し、粒子間の色の变化が吸収強度の変化を示す。両矢印は電場の振動方向を示す。

図 3.9 は、Au 角柱間に形成される増大場の 3D マップである。吸収強度の垂直および水平分布の積からこのマップを作製した。増大場は電場方向の粒子間で生じる。そして増大は金属粒子表面から離れたところで最大となる。この振る舞いはプラズモンとは大きく異なる。しかしプラズモンの効果が十分にあるならば、RCWA によるシミュレートでその効果が再現できることを確認した。よって、赤外吸収増大にプラズモンは寄与しないことが明らかとなった。また、増大場が周期的に変化することも分かる。様々な形態パラメータを用いた検証により、この振る舞いは入射光の干渉による増大である可能性が示唆された。SCM では粒子間への電場集中のみを考慮しており、電場分布までは考慮していない。しかし SCM の仮説とは矛盾しないことから、干渉効果は SCM に含まれていると考えられる。最後に、増大場は電場方向の粒子間(X 領域)で生じるが、図 3.9 から分かるように増大場はその領域に閉じ込められているわけではなく、そこから染み出していることも明らかとなった。

3.5 結論

金属蒸着膜における SEIRA 増大機構は決定されていない。提案されている機構の特徴である FLE を確認できれば、増大機構を決定できる。そこで金属粒子周りの増大場を確認するために、金属蒸着膜をモデル化した Au 正方角柱配列を使用して RCWA によるシミュレーションを行った。その結果、電場方向の粒子間で明らかな増大を示した。そして粒子間の増大場を詳細に調査した結果、吸収強度は粒子表面近傍で最大の増大を示さず、FLE が存在していないことが確認された。また、吸収強度が周期的に変化しており、プラズモンとは異なる振る舞いを示した。SCM では電場分布は考慮していないが、粒子間に電場が集中する仮説とは矛盾しない。これらの結果から、金属蒸着膜スケールにおける

SEIRA の増大機構はプラズモンではなく、SCM で記述できることが分かった。

第 3 章 参考文献

- [1] A. Hartstein, J. R. Kirtley and J. C. Tsang, *Physical Review Letters*, 1980, 45, 201.
- [2] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri and J. Aizpurua. *Physical Review Letters*, 2008, 101, 157403.
- [3] E. Cubukcu, S. Zhang, Y. S. Park, G. Bartal and X. Zhang. *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 043113.
- [4] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec, and A. Centrone, *Optics Express*, 2015, 23, 25912.
- [5] K. Chen, T. D. Dao and T. Nagao, *Scientific Reports*, 2017, 7, 44069.
- [6] Y. Suzuki, K. Kita and N. Matsumoto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77, 613.
- [7] Y. Suzuki and H. Nakashima, *Material Reseach Express*, 2019, 6, 085038.
- [8] S. Murai, S. Oka, S. I. Azzam, A. V. Kildishev, S. Ishii and K. Tanaka, *Optics Express*, 2019, 27, 5083.
- [9] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen and C. T. Chong, *Nature Materials*, 2010, 9, 707.

第4章 不連続な金属膜の有効誘電率を決定するパラメータの調査

4.1 導入

不連続な金属蒸着膜や金属ナノ構造に付着した分子の赤外吸収強が大幅に増大する現象を表面増大赤外吸収(SEIRA)といい、その増大場はこれらの金属構造によって生成されている。つまり、金属構造を含む層(薄膜)に入射した電場がどれだけ印加されるかが重要になる。それを決定するパラメータが薄膜の誘電率である。しかし金属蒸着膜や金属ナノ構造を含む層は均質ではなく、誘電率は層の内部で不連続である。だが、層全体の誘電率を決定する方法がある。一般に、波長より小さなスケールのナノ構造を持つ薄膜の巨視的な光学定数は、Maxwell-Garnett モデル[1]や Bruggeman モデル[2]が代表する有効媒質近似(effective medium approximation: EMA)で記述される。例えば、誘電体マトリックス中に金属が分散している2相系の場合、マトリックスの誘電率、金属の誘電率、そしてユニットセル内を占める金属の体積の割合、すなわち体積分率(F)の3つのパラメータで有効誘電率が決定される。そして、これらのモデルを用いて SEIRA 現象はうまく再現され得ることが分かっている。[3-7]

Maxwell-Garnett モデルは誘電体マトリックス内の金属を球で近似し、体積分率が本質的に 0.4 以下である制限がある。Bruggeman モデルは金属の形状は不定形であるため体積分率に制限はないが、体積分率が 0.4 以下の場合 Maxwell-Garnett モデルの方が実測値に近い、つまり良い近似となっている。また Bruggeman モデルにおいても球や回転楕円体で金属を近似すると、互いに重ならないように体積分率に制限ができる。そこで提案された EMA が、角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)[8]である。このモデルは、ヒストグラムを用いて金属蒸着膜の粒子サイズと粒子間隔の代表値を決定し、その値で金属を正方角柱に配列することでモデル化している。そして、正方角柱配列にすることですべての体積分率に対応できる特徴をもつ。SCM によるモデル計算は、電子線リソグラフィにより作成した Au 正方配列を用いた実験結果と良好な一致を示しており、その妥当性が示されている。[9] また RCWA シミュレーションにより、実験値および SCM の計算値が再現できることが確認されている。[10] SCM においては、均質でない層の有効誘電率 ϵ_{eff} は図 4.1 および(4.1)式に示すように、単純に直列コンデンサとして評価される。よって、正方配列における赤外吸収増大を決定する重要なパラメータは、粒子間隔/粒子サイズ比(f)となる。

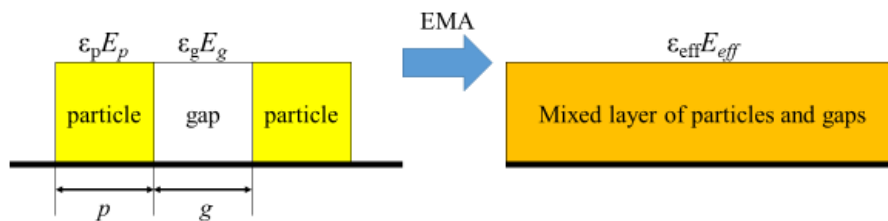


図 4.1 SCM における EMA p :粒子サイズ、 g :粒子間距離、 ϵ_p :金属粒子の誘電率、 E_p :金属粒子内の電場、 ϵ_g :金属粒子間の誘電率、 E_g :金属粒子間の電場、 ϵ_{eff} :混合層の有効誘電

率、 \mathbf{E}_{eff} :混合層の電場

垂直入射の場合、金属粒子／隙間界面における電束密度 D が一定となる、Maxwell 方程式から

$$\varepsilon_p E_p = \varepsilon_g E_g = \varepsilon_{eff} E_{eff}$$

図 4.1 を直列コンデンサとしたときの静電容量は

$$\frac{p+g}{\varepsilon_{eff}} = \frac{p}{\varepsilon_p} + \frac{g}{\varepsilon_g}$$

であり、式を変形すると

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_g \left(\frac{1+f}{\eta+f} \right) \quad (4.1)$$

となる。ここで、 $f = g/p$ (粒子間隔／粒子サイズ比), $\eta = \varepsilon_g/\varepsilon_p$ (誘電率比)

Maxwell-Garnett[1]モデルや Bruggeman モデル[2]などの EMA では、有効誘電率は体積分率(F)で決定される。また(4.1)式のように SCM では、有効誘電率は粒子間隔／粒子サイズ比(f)で決定される。しかしながら、正方配列において以下の(4.2)式のように、 f は F の関数であるため、どちらのパラメータが重要な因子であるかが決定できない。

$$F = \frac{p^2 \times h}{(p+g)^2 \times h} = \frac{p^2}{p^2 + 2pg + g^2} = \frac{\frac{p^2}{g^2}}{\frac{p^2}{g^2} + 2\frac{pg}{g^2} + \frac{g^2}{g^2}}$$

ここで、 $f = \frac{g}{p}$ より、

$$F = \frac{1}{(f+1)^2} \quad (4.2)$$

ここで、 F は体積分率、 h は粒子の高さである。

f は単に F の言い換えであるかもしれない。この問題を検証したいが、(4.2)式から分かるように単純な正方配列において各パラメータは独立して変化させることができない。そこで本章では、 f と F を独立して変化できるモデルを考案し、それらを用いてどちらが増大を決定する重要なパラメータであるのかを検証する。

4.2 シミュレーション方法

Maxwell-Garnett モデル[1]や Bruggeman モデル[2]などの有効媒質近似(EMA)では、有効誘電率は体積分率(F)に依存する。しかし SCM[8]のような正方配列においては、有効誘電率は粒子間隔／粒子サイズ比(f)で表され、かつ f は F の関数で記述されてしまう。す

なわち、吸収増大に対する重要なパラメータがどちらであるか、明らかでない。この問題を検証するため、 f と F を独立して変化させるモデルを考案し、それらを用いてシミュレーションを行う。まず図 4.2 のように、ユニットセルサイズ($p + g$)²と角柱サイズを一定(すなわち F 一定)にして、角柱を回転させるモデルを考案した。これを回転角柱モデル(Rotation Columnar model: RC model)とする。RC モデルを用いることで F を一定とし、電場方向の最小粒子間隔を変化、すなわち f を変化させることができる。

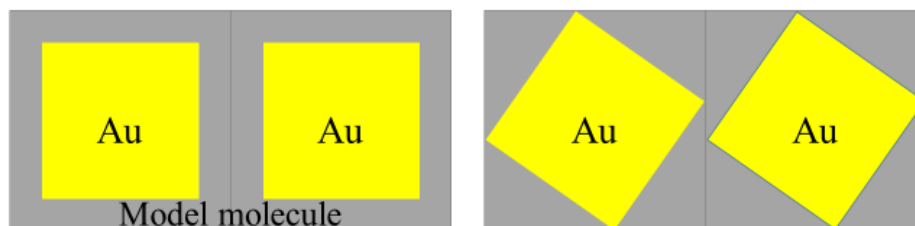


図 4.2 体積分率(F)を一定とし、粒子間隔/粒子サイズ比(f)を変化させる回転角柱(RC)モデルの概略図。

また、RC モデルとは逆に f を固定し、 F を変化させるモデルを用いてシミュレーションを行う。図 4.3(b)に示すように、角柱サイズと入射電場方向(E_x)の間隔(gap_x)を固定し、gap_yのみを変化させる。この場合、ユニットセルサイズの変化に伴い F が変化する。しかし、gap_xのサイズは固定されているので入射電場方向の f が固定できる。検証のため、図 4.3(c)に示すように gap_yを固定し gap_xのみを変化させ、 f と F の両方を変えた場合のシミュレーションも行う。これを、一方向の間隔のみを変更する(Change only the gap in one direction: COGOD)モデルとする。

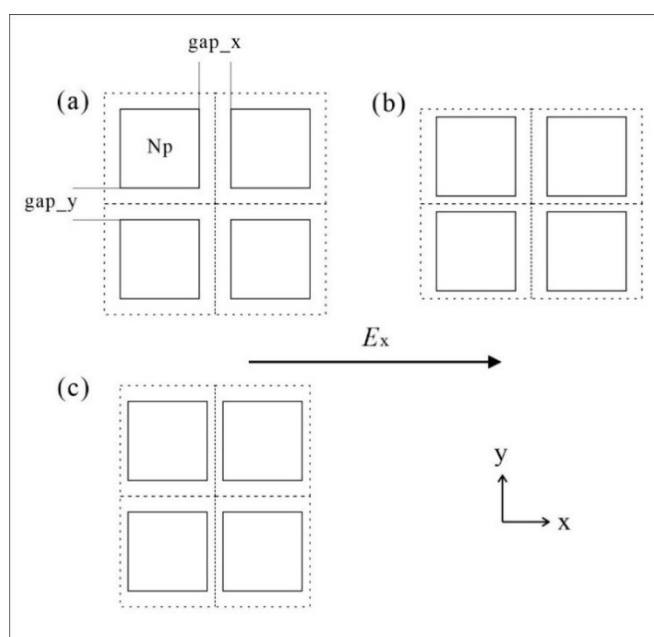


図 4.3 一方向の間隔のみを変更する(COGOD)モデルの概略図。(a)gap_x と gap_y が等し

い配列。(b) gap_x を固定し、 gap_y のみを変更する。(f 一定、 F 変化) (c) gap_y を固定し、 gap_x のみを変更する。(f 、 F ともに変化)

これらのモデルを用いて、 f と F のいずれが増大に関する重要パラメータであるのかを RCWA シミュレーションを用いて解明する。

どちらのモデルも、Au 粒子の一边は 250 nm、粒子の高さは 30 nm で固定した。RC モデルでは角柱を 0° から 45° まで回転させる。そのため、ユニットセルサイズは $250\sqrt{2} \times 250\sqrt{2}$ nm に設定した。COGOD モデルでは、 gap_x のみまたは gap_y のみを 5 ~ 100 nm に変化させてシミュレーションを行った。固定される間隔は 100 nm とした。モデル分子は、RC モデルの場合、Au 角柱の隙間全体に配置され、COGOD モデルの場合、入射電場 (E_x) 方向の粒子間に配置された。モデル分子の高さは、角柱の高さと同じ (30 nm) に設定した。シミュレーションした波数範囲は、 $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ で、分解能は 4 cm^{-1} である。入射光は TM モードで、入射角 0° に設定した。透過スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。

4.3 結果と考察

RC モデルを用いたモデル分子の赤外吸収スペクトルのシミュレーション結果を図 4.4 に示す。

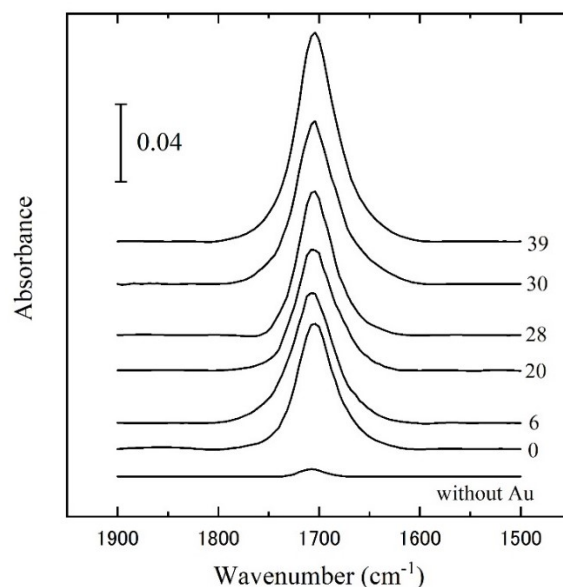


図 4.4 各回転角におけるモデル分子の赤外吸収スペクトル。図中の数値は回転角を示す。一番下のスペクトルは Au 角柱のないモデル分子の赤外吸収スペクトルを表す。すべてのスペクトルはベースライン補正をしている。

図 4.4 は、RC モデルを使用したときのモデル分子の赤外吸収スペクトルを表す。Au 角柱

が回転していくと、モデル分子の赤外吸収が増大していく。次に、増大の変化を分かりやすく見るため、回転角の増加に対する増大率の変化を図 4.5 に示す。

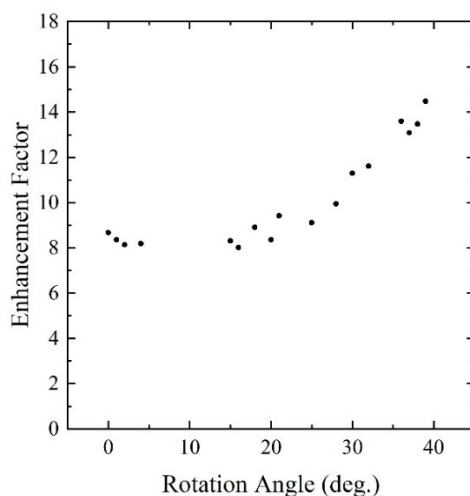


図 4.5 回転角の関数としての増大率。

増大率は、Au 角柱アレイ上のモデル分子の赤外スペクトルの吸収強度を、裸のシリコン基板上のモデル分子の吸収強度との比として定義した。図 4.5 より、 26° 付近から増大率の増加傾向が確認できる。RC モデルでは体積分率(F)が一定、かつ粒子間隔/粒子サイズ比(f)が局所的に変化しているため、この増大率の増加は、粒子間隔/粒子サイズ比(f)に依存していると考えられる。また、 25° まででは増大率は大きく変化していない。実験[9]により、 f が大きいときには増大率の変化が小さく、 f が小さいときには増大率が急激に増加することが分かっている。よって角柱の回転角が小さいときは f が大きい値に対応するため、増大率の変化が小さいと考えられる。また角柱が回転すると、粒子間隔が狭まる部分と広がる部分が存在するが、粒子間隔が小さいと赤外吸収増大率の変化が顕著になる。[9] したがって、電場方向の最小間隔の変化が重要といえる。

次に、COGOD モデルの計算結果を図 4.6 に示す。

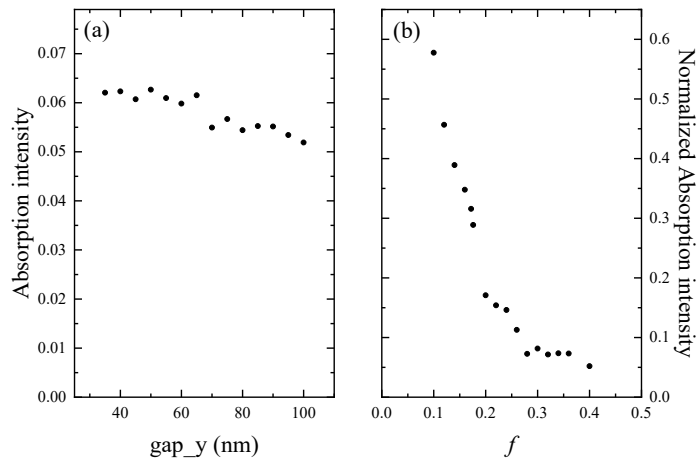


図 4.6 (a) gap_y の変化に対する吸収強度。(b) 粒子間隔/粒子サイズ比(f)の関数としての規格化された吸収強度。

図 4.6(a)では f が一定であり、 F のみが増加しているが、吸収強度の顕著な変化は見られなかった。しかしながら gap_y の減少に伴い、吸収強度の僅かな増加が確認できる。これは、粒子間で生成された増大場はそこに閉じ込められるわけではなく、染み出していることが第 3 章にて確認された。 gap_y の減少に伴い、相対的に gap_x が近づく。そのため、 gap_y の減少に伴う吸収強度の僅かな増加は、 gap_x で形成された増大場が近づき、その沁み出しの影響と受けたと考えられる。そして図 4.6(b)では、 f 、 F とともに増加するが、吸収強度は実験[9]および計算結果[10]とほぼ同じ f 依存性を示している。 F を固定し、 f を変えた場合、吸収強度は f に依存した。 f を固定し、 F を変えても吸収強度は f に依存した。また、 f 、 F を両方変えても、吸収強度は f に依存した。これらのことから、正方配列における SEIRA 増大を決定する重要パラメータが粒子間隔/粒子サイズ比(f)であることが確認された。

4.4 結論

金属蒸着膜などの波長より小さなスケールのナノ構造を持つ薄膜の有効誘電率は有効媒質近似(EMA)を用いて記述される。有効誘電率は吸収増大を決定する重要なパラメータである。Maxwell-Garnett モデル[1]や Bruggeman モデル[2]などの代表的な EMA では、有効誘電率は体積分率(F)で記述される。また SCM では、有効誘電率は粒子間隔/粒子サイズ比(f)で記述される。しかし正方配列において f は F の関数で表されてしまい、それらを独立して変化させることができない。そのためどちらのパラメータが増大を決定する重要な因子であるか明らかでない。そこで本章では、 f と F を独立して変化できるモデルを考案し、正方配列における有効誘電率を決定する重要なパラメータが、体積分率(F)と粒子間隔/粒子サイズ比(f)のどちらであるかを調査した。その結果、 F を固定し、 f のみを変

化させるモデル (RC モデル)と、 f を固定し、 F のみを変化させる、または f 、 F ともに変化させるモデル(COGOD モデル)によるすべての検証において、 F ではなく f への依存を示した。このことから、Au ナノアレイを使用した赤外吸収増大の重要なパラメータは粒子間隔/粒子サイズ比(f)であることが確認された。これは、金属蒸着膜における SEIRA は SCM により説明できることを示している。

第 4 章 参考文献

- [1] J. C. Maxwell-Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1904, 203, 359.
- [2] D. A. G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 1935, 416, 636.
- [3] H. Nakashima, K. Kita and Y. Suzuki, *Advances in Applied Physics*, 2014, 2, 27.
- [4] R. F. Aroca, D. J. Ross and C. Domingo, *Applied Spectroscopy*, 2004, 58, 324A.
- [5] F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci and H. Giessen, *Chemical Reviews*, 2017, 117, 5110.
- [6] D. Ross and R. Aroca, *Journal of Chemical Physics*, 2002, 117, 8095.
- [7] F. Maroun, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel and W. Thei, *Vibrational Spectroscopy*, 1999, 19, 193.
- [8] Y. Suzuki, K. Kita and N. Matsumoto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77, 613.
- [9] T. Shimada, H. Nakashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari, and Y. Suzuki, 2016, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 534.
- [10] Y. Suzuki, Y. Ishigo, M. Tsushima, H. Nakashima and T. Shimada, *Material Research Express*, 2019, 6, 1050d7.

第5章 赤外分光法への利用に向けた赤外吸収増大の強化

5.1 導入

表面増大赤外吸収(SEIRA)は、その性質から赤外分光法の感度向上に利用することができる。特殊な金属構造を使用した SEIRA で、大きな増大を起こす研究が多く報告[1-4]されているが、それらの構造の製造にはリソグラフィ技術などを使用するため、多大なコストを要する。対して金属蒸着膜は、安価にかつ容易に作成することができる。つまり、金属蒸着膜を利用して大きな増大が可能になれば、SEIRA の利用可能性が高まる。そこで本章では、金属蒸着膜における SEIRA で、より大きな増大を得ることを目的とした研究を報告する。SEIRA においてナノ粒子(NP)周囲に形成される増大場は、NP に作用する電場強度に依存する。つまり、大きな電場を NP アレイに作用させれば、その周囲に形成される電場はより大きくなり、得られる分子の吸収強度は大きくなる。そこで、大きな電場を NP に作用させるために、光学キャビティ効果を利用することを提案する。この効果は、キャビティ(透明体層)内に光を閉じ込め、光の干渉により大きな場がキャビティ内に生成される効果である。そのため、キャビティの中には定在波が存在する。完全な光学キャビティは4層系で構成される。[5] 相対的に低屈折率な雰囲気(霧)に囲まれた、比較的高い屈折率をもつ層(高屈折率層)に光を入射する。高屈折率層に光を入射するために、屈折率の高いプリズムが使用される。高屈折率層から雰囲気層への入射角を臨界角以上とすることにより、高屈折率層の両界面における反射率が1となり、この層に光が完全に閉じ込められる。その結果、光の干渉により高屈折率層内に大きな場が形成される。この系におけるキャビティは高屈折率層である。より単純な3層系からなる擬似光学キャビティシステムが、高屈折率のプリズム/空気層/bulk 金属層を用いて実現されている。[6] このシステムでは、屈折率が低い空気層は、高屈折率プリズムと接触しており、もう一方の界面はその反射率が赤外域ではほぼ1である空気/金属となっている。この場合、干渉の結果として、空気層内で増大された電磁場が得られることを、実験および計算から証明されている。このことは、層の両界面においてある程度以上の反射率が得られる条件で、擬似光学キャビティ効果が生じる可能性を示している。例えば、低屈折率層/中屈折率層/高屈折率層で構成される3層系システムにおいても擬似光学キャビティ効果が達成出来る可能性がある。一例として、空気(または真空)/ポリマー(あるいはフッ化物)/Si(あるいはGe)の3層系が提案される。このシステムにおいて擬似光学キャビティが達成され、かつ空気/ポリマー界面において定在波の腹(anti-node)が形成されれば、空気/ポリマー界面付近に存在する分子による赤外吸収は飛躍的に増大しうる。界面に定在波の腹(anti-node)を作用させるには、キャビティへの光の入射角、キャビティの誘電率、キャビティの厚さ等のパラメータを適切に設定することにより比較的簡単な調整で可能となると考えられる。また光学キャビティ効果は、キャビティ内に閉じ込めた光の干渉により大きな場を得る効果である。すなわち、キャビティ層の両界面における反射率が高ければ、より大きな場を得ることが出来る。そこで、中屈折率層/高屈折率層界面における反射率の向上を目的とし

て金属プレーン層を配置し、より大きな増大を得ることが可能であるかも検証する。

つまり、本章では以下の3点についてシミュレーションによる検証を行う。

1. キャビティ層の両界面における反射率が1よりかなり低い場合、つまり低屈折率層／中屈折率層／高屈折率層で構成される3層系でも疑似光学キャビティとして機能する可能性の検証。
2. 低屈折率層／中屈折率層界面にNPを設定すると、界面の条件が変わるため位相シフトが生じうるが、界面にNPを設定した場合においてもキャビティ内に形成された定在波の腹がNPに作用する可能性の検証。
3. 中屈折率層／高屈折率層界面の反射率の向上のために金属プレーン層を配置した場合の光学キャビティ効果の強化可能性の検証。また、位相シフトの影響を含め、NPに定在波の腹が作用する可能性の検証。

以上の点から、光学キャビティ効果により生成された大きな場をNPに作用させ、SEIRA増大を強化可能か調査する。

5.2 シミュレーション条件

5.2.1 キャビティ効果によるモデル分子の赤外吸収増大のシミュレーション

低屈折率層／中屈折率層／高屈折率層で構成される3層系が疑似光学キャビティとして機能することを調査する。シミュレーションは、赤外吸収を得るためのモデル分子層を追加し、真空層／モデル分子層／バッファー層／Si基板層の4層系で行った。バッファー層の厚さを50–4000 nmに変化させ、赤外吸収スペクトルをシミュレートした。モデル分子層の厚さは12 nmに設定した。バッファー層には屈折率の実部が1.442の物質(虚部は0)を採用した。モデル分子層の存在による低屈折率層／中屈折率層界面における反射率と位相シフトへの影響を可能な限り低減するため、この値を採用した。透過スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。参照スペクトルは、バッファー層のない、真空層／モデル分子層／基板層でのシミュレーションにより得た。この基板にはバッファー層と同じ光学定数を設定した。これは基板の屈折率による参照スペクトルへの影響を排除するためである。増大率は、バッファー層上のモデル分子の吸収強度を基板上のモデル分子の吸収強度の比として評価した。

また、キャビティ効果であるならば、バッファー層の屈折率がキャビティ内部の干渉に影響すると考えられる。よって、バッファー層の屈折率を1.2および1.6に設定したシミュレーションも行い、それぞれ吸収スペクトルを得る。TMモードで入射角 0° の入射光が設定された。

5.2.2 角柱配列におけるSEIRAとキャビティ効果の組み合わせのシミュレーション

次に、中屈折率層内に形成された疑似光学キャビティによる増大場の赤外吸収増大への適用可能性を明らかにするため、真空層／モデル分子& Au角柱アレイ層／バッファー層

／Si 基板層でのシミュレーションを行った。Au 角柱アレイは一辺 80 nm、間隔 20 nm、高さ 12 nm とした(図 5.1)。これらの形態パラメータは金属蒸着膜のスケールに近い値を採用した。モデル分子は Au 角柱アレイの隙間に配置し、高さは角柱の高さと同じ (12 nm) に設定された。バッファ層には屈折率の実部が 1.442 の物質(虚部は 0)を採用した。5.2.1 節と同様に、バッファ層の厚さを 50 – 4000 nm に変化させた。透過スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。また、基板にバッファ層と同じ光学定数を使用して、真空層／モデル分子& Au 角柱アレイ層／基板層のシミュレーションも上記と同じパラメータを使用して行った。バッファ層によるキャビティ効果の増大率は、バッファ層の有無による吸収強度の比から評価した。TM モードで入射角 0° の入射光が設定された。

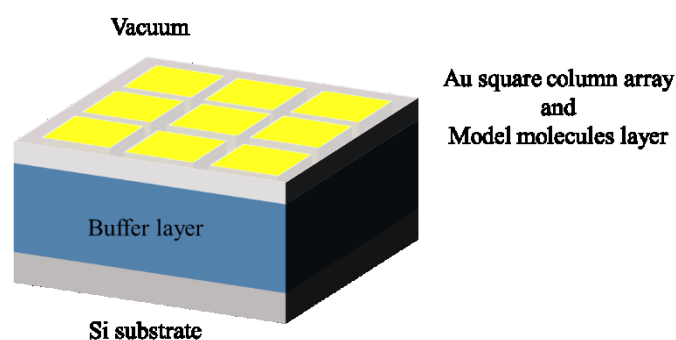


図 5.1 シミュレーションに使用した 4 層系の模式図。

5.2.3 Au プレーン層を追加することによるキャビティ効果の強化のシミュレーション

疑似光学キャビティにおいて生成される干渉場の大きさは、本研究に採用したシステムにおいては、中屈折率層の両界面における反射率に敏感である。つまり、キャビティ内に閉じ込められる光が多いと、干渉により生成される場が強くなり、キャビティ効果の影響は大きくなる。そこで、中屈折率層／高屈折率層界面の反射率を向上させるためにここにミラーの役割として Au プレーン層を配置し(図 5.2(a))、モデル分子の吸収強度をシミュレートする。シミュレーションには、赤外光が透過しない十分な厚さをもつ Au 層 200 nm を採用した。角柱アレイおよびバッファ層のパラメータは上記と同様の値を採用した。本章の他のシステムとは異なり、透過光はほぼはないため、反射スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。TM モードで入射角 10° の入射光が設定された。

また、光学キャビティであるならば、バッファ層内に定在波が存在するはずである。よって、バッファ層内部の電場の変化を調査することで、増大メカニズムをさらに検証する。バッファ層内に厚さ 10 nm のモデル分子層を配置し(図 5.2(b))、その反射スペクトルをシミュレートし、その結果から吸収スペクトルを得る。このとき角柱アレイの隙間にはモデル分子は配置しない。バッファ層内のモデル分子層の位置を変えることによ

り、バッファ層内の各位置のモデル分子の吸収強度をシミュレートする。その結果、膜厚方向の吸収強度の変化、すなわち電場分布を得る。

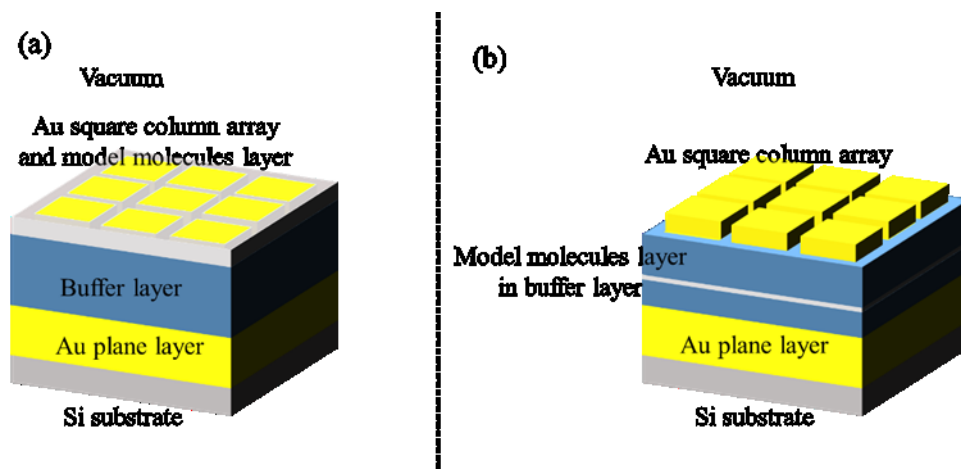


図 5.2 (a)シミュレーションに使用された 5 層系、および(b)バッファ層に 10 nm の厚さのモデル分子層の配置を表す概略図。

5.2 節におけるすべてのシミュレーションは、波数範囲が $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ で、スペクトル分解能は 4 cm^{-1} で行われた。

5.3 結果と考察

5.3.1 キャビティ効果によるモデル分子の赤外吸収増大のシミュレーション結果

SEIRA おける NP 周囲の電場を強化するため、光学キャビティ効果による増大場の適用可能性を調査する。高屈折率プリズム層/空気層/バルク金属層を使用して、3 層疑似光キャビティシステムが実現され、実験と計算により、空気層で増大された電場が得られることが証明されている。この結果は、層の両界面での反射率が 1 未満であっても、疑似光キャビティ効果が発生する可能性があることを示している。そこで、低屈折率層(空気)/中屈折率層(ポリマー)/高屈折率層(Si)からなる 3 層システムが疑似光学キャビティとして機能可能かを調査した。図 5.3 は、真空層/モデル分子層/バッファ層/Si 基板の 4 層系における RCWA によってシミュレートされたモデル分子の 3D 赤外吸収スペクトルを示す。

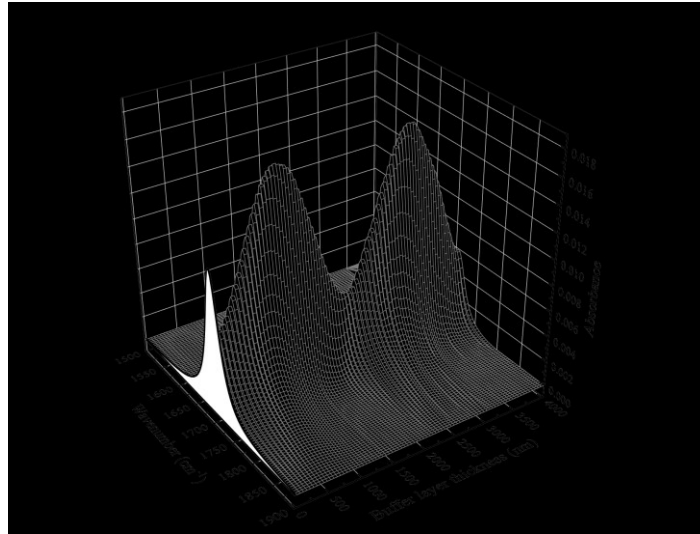


図 5.3 バッファ層の厚さの関数としての Au 角柱アレイ間に配置されたモデル分子の 3D 赤外吸収スペクトル。 バッファ層の厚さが 0 の赤外吸収スペクトルは、裸の基板上のモデル分子のスペクトルを表す。

図 5.3 に示すように、モデル分子の吸収強度はバッファ層の厚さに依存して変化することが分かる。吸収強度の変化を明確に見るため、バッファ層の厚さに対する吸収強度の変化を図 5.4 に示す。

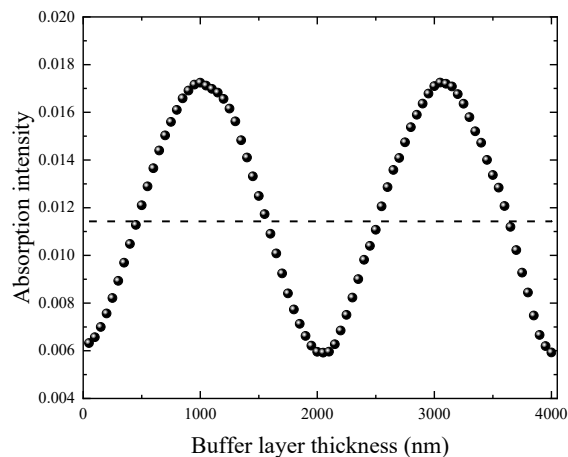


図 5.4 バッファ層の厚さの関数としてのモデル分子の赤外吸収強度。 破線は参照スペクトル強度を表す。

図 5.4 から、吸収強度はバッファ層の厚さに依存して周期的に変化していることが分かる。バッファ層の厚さが変わると、光の経路長が変化し、経路長の変化は、バッファ

一層内の光の干渉条件を変える。すなわち層内に形成された定在波の強め合い、または弱め合いが生じ、モデル分子層のある界面に作用したことで周期的な吸収強度の変化が現れたと考えられる。よって図 5.4 の結果は、この 3 層系が疑似光学キャビティとして機能し、モデル分子の赤外吸収強度に影響していることを示している。周期的に変化する吸収強度の最大値は約 0.017 であり、参照スペクトルの吸収強度は約 0.011 であることから、低屈折率層／中屈折率層／高屈折率層の 3 層系でも、約 1.5 倍程度の増大を得られた。

キャビティ(バッファ層)の屈折率が変わると、層内での干渉の振る舞いも変化すると考えられる。そこで、バッファ層に採用した物質の誘電率を変化させたときの、厚さに対する吸収強度の変化を図 5.5 に示す。

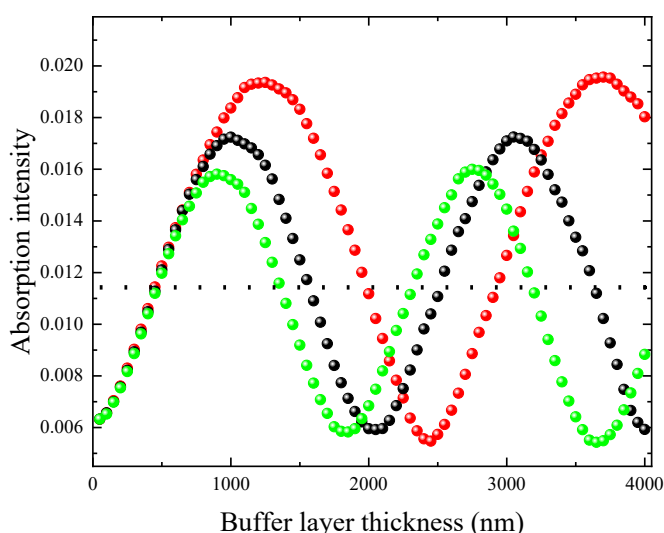


図 5.5 屈折率を変化させたときのバッファ層の厚さの関数としての吸収強度。各色は屈折率を表す。赤: 1.2、黒: 1.442、緑: 1.6。破線は参照スペクトル強度を表す。

図 5.5 から、吸収強度の周期が変化していること、および吸収強度の最大値がバッファ層の屈折率に依存していることが分かる。これらは以下のように説明することができる。屈折率が大きくなると、その物質の中を通過する光の経路長は長くなる。つまり、同じ物理的膜厚に対して光学的厚さが増加する。したがって、物理的な膜厚に対する吸収強度の変化の周期は短くなる。また、ピーク強度の最大値が変化する理由はバッファ層と基板の屈折率の差である。屈折率の差が小さくなると反射率も小さくなる。つまり、Si 基板の屈折率($n_{Si} = 3.42$)にバッファ層の屈折率が近くなるとその界面での反射率が低くなるため、バッファ層内に閉じ込められる光が減少し、ピーク強度の最大値は減少する。キャビティ層の界面における反射率に敏感であることが確認できる。

以上の結果から、低屈折率層／中屈折率層／高屈折率層で構成される 3 層系が疑似光学

キャビティとして機能することが確認された。

5.3.2 角柱配列における SEIRA とキャビティ効果の組み合わせのシミュレーション結果

低屈折率層(空気)／中屈折率層(ポリマー)／高屈折率層(Si)からなる3層系が疑似光学キャビティとして機能することが前節で確認された。そこで次に、疑似光学キャビティにより生成された増大場を、真空層／バッファ層界面に配置したNPに作用させることが可能かどうか、NP周囲のモデル分子の赤外吸収スペクトルをシミュレートすることで調査する。図5.6は真空層／バッファ層界面にNPを設定し、その隙間に配置されたモデル分子の赤外吸収スペクトルのシミュレーション結果である。

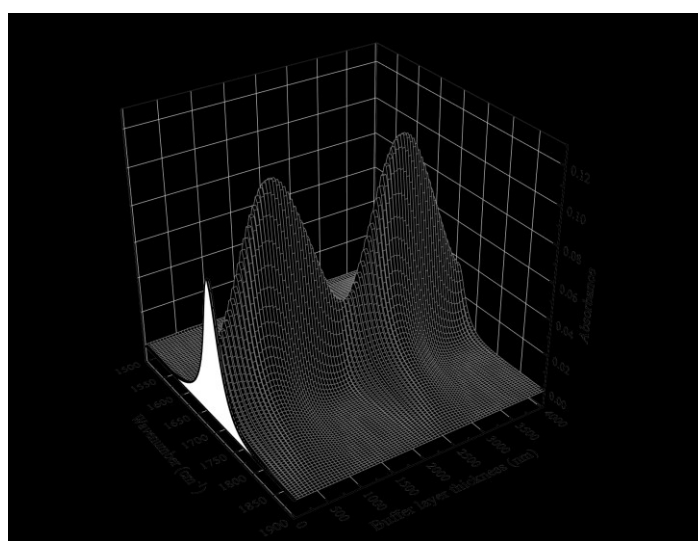


図 5.6 バッファ層の厚さの関数としての Au 角柱間に配置されたモデル分子の 3D 増大赤外吸収スペクトル。 バッファ層の厚さが 0 の赤外吸収スペクトルは、バッファ層のない Au NP アレイのスペクトル。

図 5.6 の結果も、図 5.3 同様、バッファ層の厚さに依存して吸収強度が変化していることが分かる。バッファ層の厚さに対する吸収強度の変化を図 5.7 に示す。

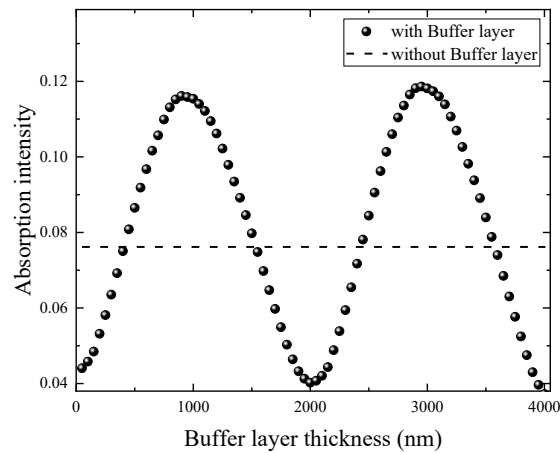


図 5.7 バッファ層の厚さの関数とした吸収強度の変化。破線は参照スペクトルの吸収強度を表す。

図 5.4 同様、図 5.7 もバッファ層の厚さに依存した吸収強度の周期的な変化が確認できる。シミュレーションから得られた吸収強度の最大値における増大率は約 28 倍であった。NP アレイによる赤外吸収増大の増大率は約 18.5 倍であり、キャビティ効果の増大率は 5.3.1 節で示されたように約 1.5 倍である。これらの効果を組み合わせた場合、各増大率の積である約 27.75 倍になると予想され、得られた増大率と良好な一致を示した。また図 5.4 と比較して、吸収強度変化の周期が僅かにずれていることが確認される。これは界面に NP を配置したことによる位相シフトと考えられるが、その影響は小さいことも分かる。これらのことから、疑似光学キャビティによりバッファ層内に生成された定在波の腹を NP アレイに作用させ得ることが確認できた。

5.3.3 Au プレーン層を追加することによるキャビティ効果の強化のシミュレーション結果

疑似光学キャビティによる増大場は、5.3.1 節で示されたようにキャビティ(バッファ)層の両界面の反射率に敏感である。そこで、Au プレーン層をバッファ層と Si 基板の間に配置し、この界面における反射率を高めることで、光学キャビティ効果を強化できる可能性がある。そこで、バッファ層と Si 基板の間に Au プレーン層を追加し、光学キャビティを強化可能か、また NP に定在波の腹を作用させることが可能かを調査する。Au プレーン層を追加した場合の、角柱アレイの隙間に配置したモデル分子の赤外吸収スペクトルを図 5.8 に示す。

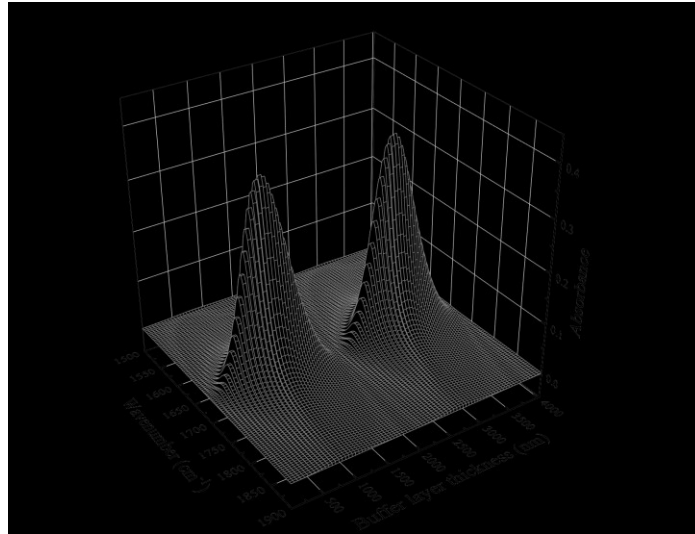


図 5.8 Au プレーン層を配置したときの、バッファ層の厚さの関数としての Au 角柱間に配置したモデル分子の 3D 増大赤外吸収スペクトル。

Au プレーン層を追加した系でも、5.3.1 節、5.3.2 節と同様に、吸収強度がバッファ層の厚さに依存していることが分かる。バッファ層の厚さに対する吸収強度の変化を図 5.9 に示す。

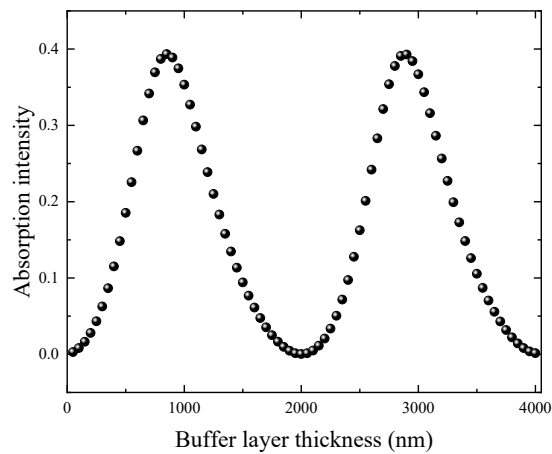


図 5.9 Au プレーン層を配置したときの、バッファ層の厚さの関数としての赤外吸収強度。

系に Au プレーン層が組み込まれても、バッファ層の厚さに対する吸収強度の周期変化が確認でき、キャビティ効果を示している。さらに、バッファ層と Si 基板の間に Au プレーン層を配置したことにより、界面での反射率が向上したことで、より大きな増大を

得られることも確認できる。図 5.4、図 5.6 と比較して、周期がずれていることが確認でき、これは Au プレーン層を配置したことによる位相シフトであると考えられるが、その影響は小さいことも分かる。また、複雑な金属構造を使用しているが、Debbrecht ら[7]も、光学キャビティ効果による増大に関する同様の研究結果を報告している。

Au プレーン層がある場合とない場合のモデル分子の赤外吸収増大率を比較すると、Au 層の存在により反射率が増加したため、Au 層がない場合は約 28 倍、Au 層がある場合は約 95 倍になる(図 5.10)。これは、バッファ層内に大きなキャビティ場を生成し、NP アレイに作用させることができたためである。

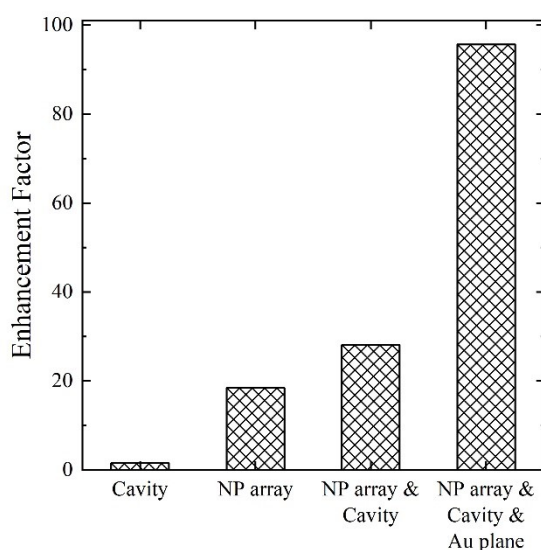


図 5.10 各系における赤外吸収増大率の比較。横軸タイトルは構成を表す。

Cavity: 真空層／バッファ層／Si 基板層の構成(5.3.1 節)

NP array: 真空層／Au 角柱アレイ層／Si 基板層の構成(5.3.2 節)

Cavity & NP array: 真空層／Au 角柱アレイ層／バッファ層／Si 基板層の構成(5.3.2 節)

Cavity & NP array & Au plane: 真空層／Au 角柱アレイ層／バッファ層／Au プレーン層／Si 基板層の構成(5.3.3 節)

次に、NP 周囲のモデル分子の吸収強度が最大または最小となる厚さにおけるバッファ層の膜厚方向の電場分布を調査する。最大吸収強度となるバッファ層の厚さは 860 nm、最小吸収強度となるバッファ層の厚さは 2000 nm である。結果を図 5.11 に示す。

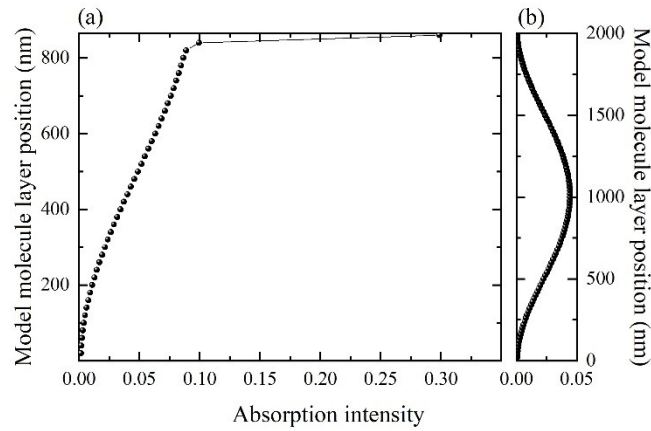


図 5.11 (a)最大吸収強度となる厚さ 860 nm、および(b)最小吸収強度となる厚さ 2000 nm でのバッファ層内の膜厚方向の電場分布。

縦軸は基板上の Au プレーン層界面からの距離を表し、上端が NP アレイ層との界面である。図 5.11(b)の吸収強度の振る舞いは、サイン波の 1 周期になっており、これはバッファ層内に定在波が形成されていることを示している。この定在波は、バッファ層内での光の干渉の結果であり、この系が疑似光学キャビティとして機能していることを表している。また、NP アレイ界面側に定在波の節(node)が形成され、結果として NP アレイ層に作用する電場は弱くなり、モデル分子の吸収強度が弱くなる。対照的に図 5.11(a)では、半周期のサイン波が形成され、その腹(anti-node)が NP アレイ層界面に作用している。そのため、モデル分子の吸収強度が大きくなる。厚さ 860 nm 付近に見られる吸収強度の急激な増加は、界面付近で生じた定在波の腹が NP アレイ層の増大場を強化し、その強化された増大場がバッファ層側へ染み出してきた影響と考えられる。さらに NP アレイ層のモデル分子の赤外吸収強度は、他のバッファ層の厚さにおいても NP アレイ層に作用するバッファ層の電場の強さに対応する結果となった。(図 5.12)

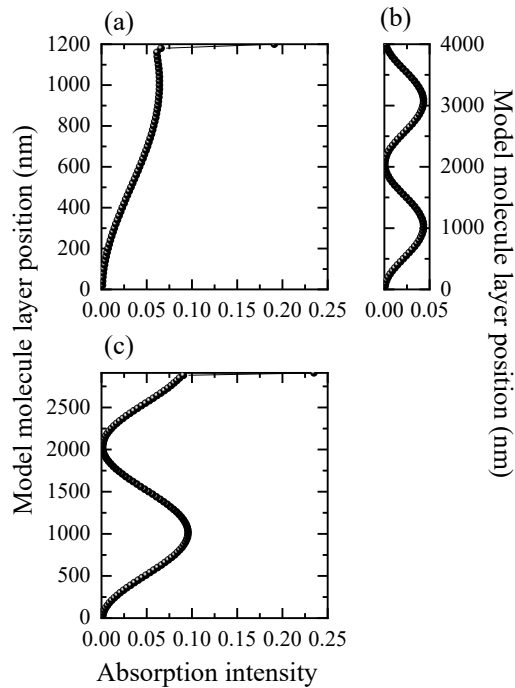


図 5.12 厚さ(a) 1200 nm、(b)4000 nm、および(c)2910 nm におけるバッファ層内の膜厚方向の電場分布。

5.4 まとめ

本章では、比較的簡単な構造である NP アレイとバッファ層を使用した。以下の結果は、系の構成を調整し、バッファ層の厚さを変えることによって得られた。

5.3.1 節で得られた結果から、真空層／バッファ層／Si 基板層の 3 層系が疑似光学キャビティとして機能し、真空層／バッファ層界面に存在するモデル分子の赤外吸収を強化できることが実証された。5.3.2 節から、疑似光共学キャビティにより増大された電場を NP アレイ層に作用させることが可能であることが示された。5.3.3 節で示した結果から、Au プレーン層を追加するとバッファ層の界面反射率が向上し、光学キャビティが強化され、NP アレイ層のモデル分子の赤外吸収がさらに強化されることが確認された。この系は、金属ナノ構造層／バッファ層／金属プレーン層／基板層で構成され、参考文献[8-11]で報告されている系に似ている。しかし参考文献では、大きな増大は、金属プレーン層で励起された長距離プラズモンと金属ナノアレイで励起された局所プラズモン間の相互作用に起因すると報告している。これらのプラズモン間の相互作用による増大であるならば、最適なバッファ層の厚さが存在するはずである。本章で得られた結果は、吸収強度がバッファ層の厚さの増加とともに周期的に増加および減少することを示している。これは、本章の系の赤外吸収増大が「プラズモン相互作用」によって説明できないことを示唆している。つまり、金属蒸着膜と同様のスケールの金属構造を使用した場合、金属プレーン層との「プラズモン相互作用」に起因する増大は観察されないが、5.3.1 節、5.3.2 節

に示されるように、光学キャビティ効果による増大が観察されることが分かった。

5.5 結論

比較的容易に、かつ安価に作成できる金属蒸着薄膜を使用して大きな赤外吸収増大を得ることが出来れば、赤外分光法への利用可能性が高まる。表面増大赤外吸収(SEIRA)における増大場は金属ナノ粒子(NP)に作用する電場強度に依存する。金属蒸着膜を使用して大きな電場を得る方法として、光学キャビティ効果を利用することを提案した。そこで本章では、低屈折率層/中屈折率層/高屈折率層で構成される3層系における擬似光学キャビティ効果により生成された増大場を、低屈折率層/中屈折率層界面付近に存在するNPアレイに作用させ、SEIRAをより強化可能かどうかをシミュレーションにより検証した。まず、真空層/ポリマー層/Si基板層での3層系が擬似光学キャビティとして機能し、真空層/ポリマー層界面に存在するモデル分子の赤外吸収が増大することを示した。次に、擬似光学キャビティによる増大場をNPに作用させることが可能かどうかを、真空層/ポリマー層界面にAu角柱を配列したシステムでモデル分子の赤外吸収をシミュレートした。その結果、その増大率は擬似光学キャビティ効果による増大率とNPのみでのSEIRAの増大率の積となった。擬似光学キャビティによる増大場をNPに作用させ、NP周りのモデル分子の赤外吸収を強化できることが明らかとなった。最後に、本章におけるシステムはキャビティ層界面の反射率に敏感であるので、より大きな場を得るためにAuプレーン層をポリマー層/Si基板間に配置し、光学キャビティによる大きな場をより強化できるか否か、またAuプレーン層を系に追加してもNPに増大場を作用させることが可能であるか否かを検証した。その結果、光学キャビティにより生成されるより強化された場をNPに作用させうることも確認された。つまり、Auプレーン層を配置することにより、NP周りのモデル分子の赤外吸収を大きく強化できることが示された。このシステムは、例えば、基板上に透明なポリマーをスピコーティング、またはフッ化物を最適な厚さで乗せ、その上に金属蒸着膜を生成することで実現可能であり、簡単な調整により金属蒸着膜のみでの増大より強化できる。SEIRAに、比較的容易な製造方法で高性能かつ柔軟なチューニング性能を持たせ得ることがこの研究により示された。

第 5 章 参考文献

- [1] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri and J. Aizpurua, *Physical Review Letters*, 2008, 101, 157403.
- [2] E. Cubukcu, S. Zhang, Y. S. Park, G. Bartal and X. Zhang, *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 043113.
- [3] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec and A. Centrone, *Optics Express*, 2015, 23, 25912.
- [4] K. Chen, T. D. Dao and T. Nagao. *Scientific Reports*, 2017, 7, 44069.
- [5] N. J. Harrick, John Wiley & Sons. 1967.
- [6] Y.Suzuki, S.Shimada, A.Hatta, and W.Suetaka. *Surface Science*, 1989, 219, 595.
- [7] B. Debbrecht, M. McElhiney, V. Carey, C. Cullen, M. S. Mirotznik, and B. G. DeLacy, *Optics Express*, 2017, 25, 24501-24511.
- [8] E. Aslan, E. Aslan, M. Turkmen, and O. G. Saracoglu, *Sensors and Actuators A: Physical* 2017, 267, 60.
- [9] K. Chen, T. D. Dao, S. Ishii, M. Aono and T. Nagao, *Advanced Functional Materials*, 2015, 25, 6637.
- [10] T. D. Dao, K. Chenab, and T. Nagao, *Nanoscale*, 2019, 11, 9508.
- [11] E. Aslan, E. Aslan, M. Turkmen, and O. G. Saracoglu, *Optical Materials*, 2017, 73, 213.

第6章 総括

現代の生活は、新たな材料の発見、その性質の調査、すなわち材料の研究に支えられ、ともに発展してきた。元素の発見から始まった科学者たちの材料への興味は時代とともに移り変わり、そして現在、注目を集めているのは「メタマテリアル」である。メタマテリアルとは、光を含む電磁波に対して、自然界には無い振る舞いをする波長以下のサイズをもつ人工構造物のことを指す。一方、分光法のような解析法の向上には、より高いエネルギー分解能、より高い空間分解能、そしてより高い検出感度の3つの条件が必要である。赤外分光法の検出感度の向上に利用できる現象に、表面増大赤外吸収(Surface enhanced infrared absorption: SEIRA)がある。これは、金属ナノ粒子周辺に存在する分子の赤外吸収強度が大幅に増大する現象である。この現象はメタマテリアルが注目されるよりも前に発見されており、言わばメタマテリアルの先駆けとも言える。近年は、ナノアンテナやナノリゾネータのような特殊な構造を用いて、SEIRA増大をより強化する研究が多く報告[1-4]され、その増大は、特殊な構造により励起された表面プラズモンによるものとされている。しかしながら、SEIRA発見時の実験では、金属蒸着膜が使用されていた。特殊な金属構造を使用したSEIRAの増大機構が、スケールや形状が大きく異なる金属蒸着膜でのSEIRAの増大機構に適用できるかは定かではない。さらに、金属蒸着膜をモデル化した角柱配列モデル(Square Columnar Model: SCM)[5]では、粒子間隔/粒子サイズ比(f)に依存する粒子間への電場集中による増大であると報告されている。このように、SEIRAの増大機構については、網羅的に明らかになっていない。また、大規模な装置を使用して特殊な金属構造を製造するよりも、実験室レベルで作成できる金属蒸着膜のような金属構造の方が、SEIRAの利用可能性を大きく広げる。赤外分光法の感度向上に繋がるなど、SEIRAは利用価値が高い現象であるため、金属蒸着膜におけるSEIRAの増大機構の解明は非常に大きな意義がある。よって本論文では、厳密結合波解析(Rigorous coupled wave analysis: RCWA)[6]を使用したシミュレーションにより、金属蒸着膜をモデル化した正方角柱配列におけるSEIRAの増大機構を調査、解明する。第1章では、以上の研究背景及び目的を明示した。

第2章では、SEIRAとそれに提案されている増大機構を紹介し、本研究に使用した計算方法及びモデル分子のローレンツ振動子モデルと、第5章で登場する光学キャビティ効果について触れた。

第3章では、金属蒸着薄膜におけるSEIRA増大機構の決定を試みた。参考文献[3-6]のような表面プラズモンによる増大であれば、プラズモンの特徴である表面第1層効果(First Layer Effect: FLE)を示す。それを確認するため、金属蒸着膜をモデル化した正方角柱配列周りの電場分布を調査した。その結果、入射電場方向の粒子間で増大が起こっていることが示され、より詳細な電場分布を調査した結果、金属粒子表面近傍で最大の増大は示さず、電場強度は周期的に変化していることが明らかとなった。つまりFLEは確認されず、この振る舞いはプラズモンの挙動とは大きく異なっている。以上のことから、金

属蒸着膜における SEIRA の増大は、SCM により説明できることが分かった。

第 4 章では、増大を決定する重要なパラメータである有効誘電率が、正方配列においては体積分率(F)または粒子間隔/粒子サイズ比(f)のどちらにより決定されるかを調査した。金属蒸着薄膜のような薄膜の有効誘電率は、Maxwell-Garnett モデル[7]や Bruggeman モデル[8]が代表する有効媒質近似(effective medium approximation: EMA)で記述される。これらのモデルにおいて有効誘電率は、ユニットセル内を金属の体積が占める割合、すなわち体積分率(F)で記述される。また SCM では、有効誘電率を粒子間隔/粒子サイズ比(f)で記述している。しかし正方配列において、 f は F の関数で表されてしまい、2つのパラメータを独立して変化させることができず、どちらが重要なパラメータであるか決定できない問題がある。そこでこの問題を解決するため、これらのパラメータを独立して変化させることができるモデルである、回転角柱(Rotation Columnar: RC)モデルと一方向のみ粒子間隔を変える(Change only the gap in one direction: COGOD)モデルを考案し、これらのモデルを用いて検証を行った。その結果、 F を固定し、 f を変化させる RC モデルと、 f を固定し、 F を変化させる COGOD モデルのどちらにおいても f への依存性を示した。したがって、正方配列における SEIRA の重要パラメータが粒子間隔/粒子サイズ比(f)であることが明らかとなり、これも SCM を支持する結果となった。

第 5 章では、SEIRA の利用可能性を高める目的として、金属ナノ粒子周辺の電場を強めるために光学キャビティ効果を利用することを提案した。SEIRA はその性質から赤外分光法の感度向上に利用することができる。近年では、特殊な金属構造を用いることで大きな赤外吸収増大を得る研究が報告されるが、それらの構造はリソグラフィ技術などを使用するため多大なコストを要する。対して金属蒸着膜は安価にかつ容易に作成することができる。つまり、金属蒸着膜で大きな増大を得ることができれば、SEIRA の利用可能性が高まる。SEIRA における増大場は金属ナノ粒子(NP)に作用する電場強度に依存する。そこで大きな場を得る方法として、光学キャビティ効果の利用を提案した。光学キャビティ効果は、キャビティ内に閉じ込めた光の干渉により大きな場を生成する効果であり、キャビティ内には定在波が形成される。完全な光学キャビティ[9]はキャビティ内に光を完全に閉じ込める。また完全に光を閉じ込めるわけではないが、より簡単な系で疑似光学キャビティ[10]が機能し、キャビティ内に大きな場が得られることが実証されている。このことから、低屈折率層/中屈折率層/高屈折率層の 3 層系がさらに疑似的な光学キャビティとして働くことが考えられる。そしてキャビティ内に形成された定在波の腹を低屈折率層/中屈折率層界面に配置した NP に作用させることができれば、大きな増大を得ることが可能になりうる。そこで、真空層/ポリマー層/Si 基板層の 3 層系が疑似光学キャビティとして機能するかを検証し、キャビティ内に形成された定在波の腹を真空層/ポリマー層界面に配置した Au 角柱配列に作用させることが可能かどうかを検証した。その結果、真空層/ポリマー層/Si 基板層での 3 層系が疑似光学キャビティとして機能し、疑似光学キャビティにより生成した増大場を真空層/ポリマー層界面に配置した Au 角柱に作用さ

せることが可能であることが明らかとなった。またこの3層系における光学キャビティはポリマー層の界面の反射率に敏感である。そこでポリマー層/Si 基板層間に Au プレーン層を追加し反射率を向上させることで、光学キャビティによる場をより強化し、Au 角柱により大きな場を作用できることも示された。

第3章、第4章から、金属蒸着膜のようなスケールにおける SEIRA は SCM により記述できることが明らかとなった。また第3章にて、金属粒子周りの詳細な電場分布を調査した結果、光の干渉効果による増大である可能性も新たに示された。さらに第5章から、金属蒸着膜スケールにおける SEIRA は光学キャビティ効果と組み合わせることで、容易に強化できることも明らかになった。例えば、基板上に透明なポリマーをスピコーティング、またはフッ化物を最適な厚さで乗せ、その上に金属蒸着膜を生成することで、金属蒸着膜のみでの増大より強化できる。金属蒸着膜における SEIRA の増大機構は、これまで決定されていなかった。しかし本研究で、メタマテリアルの先駆けともいえる金属蒸着膜類似構造における SEIRA の増大機構が SCM により記述できることを明らかにし、さらに SEIRA に比較的容易な製造方法で高性能かつ柔軟なチューニング性能を持たせ得ることが示された。これらの結果は赤外分光法の発展、加えてメタマテリアルの発展に貢献することが期待できる。

第 6 章 参考文献

- [1] F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri and J. Aizpurua, *Physical Review Letters*, 2008, 101, 157403.
- [2] E. Cubukcu, S. Zhang, Y. S. Park, G. Bartal and X. Zhang. *Applied Physics Letters*, 2009, 95, 043113.
- [3] J. Chae, B. Lahiri, J. Kohoutek, G. Holland, H. Lezec and A. Centrone, *Optics Express*, 2015, 23, 25912.
- [4] K. Chen, T. D. Dao and T. Nagao, *Scientific Reports*, 2017, 7, 44069.
- [5] Y. Suzuki, K. Kita and N. Matsumoto, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2003, 77, 613.
- [6] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, 1981, *Journal of the Optical Society of America*, 71, 811.
- [7] J. C. Maxwell-Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1904, 203, 359.
- [8] D. A. G. Bruggeman, *Annalen der physic*, 1935, 416, 636.
- [9] N. J. Harrick, *John Wiley & Sons*. 1967.
- [10] Y. Suzuki, S. Shimada, A. Hatta and W. Suetaka. *Surface Science*, 1989, 219, 595.

謝辞

本論文における研究を進めるにあたり、鈴木裕史准教授には多くの御指導を賜りました。心から感謝申し上げます。3年半の間、本当に御世話になりました。また、宮永崇史教授、御領潤教授、中澤日出樹教授、小豆畑敬准教授には予備審査を通じ、貴重な御意見を頂きました。御礼を申し上げます。最初の論文を作成する際に島田透准教授には御意見を頂きました。御礼を申し上げます。解析やグラフ作成を手伝ってくれた大島卓君、ありがとうございます。最後に、長い学生生活を支え続けてくれた私の両親には、心から感謝しています。本当にありがとうございます。