

令和元年6月1日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04979

研究課題名(和文) 多層膜系による極めて鋭いFano共鳴の発現と応用に関する研究

研究課題名(英文) Realization and application of extremely high-Q Fano resonances in multilayer systems

研究代表者

林 真至 (Hayashi, Shinji)

神戸大学・工学研究科・名誉教授

研究者番号：50107348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：過去約10年間に、金属や誘電体のナノ構造やメタマテリアルが示すFano共鳴の研究が、精力的に行われてきた。しかし、ナノ加工はコストが高く、加工時間も長く、さらに加工精度が低いと十分な高いQ値が達成できないなどの問題点も多い。本研究では、そのような問題点を克服し、新たなFano共鳴の応用を可能にするため、低コストで短時間に作成できる多層膜構造で高いQ値のFano共鳴を発現し、光制御を試みた。その結果、従来より著しく高い～2800といったQ値を達成することができ、また光機能性色素分子を用いることにより、Fano共鳴の共鳴位置及びスペクトル形状を外部光により制御することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ構造でのFano共鳴は2つの輻射的な電磁気的モード間の結合で達成されるが、本研究の多層膜構造では本質的に非輻射的モードの結合によりFano共鳴が達成され、Fano共鳴の発現メカニズムが異なることを明らかにできた。さらに、多層膜構造は低コスト、短時間で作成でき、バイオセンサー、光スイッチ、表面増強分光等へ直接的に応用できる。また本研究により、光機能性Fano共鳴という新しい分野への糸口が得られた。

研究成果の概要(英文)：Over the past ten years, Fano resonances in metallic and dielectric nanostructures and metamaterials have been extensively studied. However, the nanofabrication of the nanostructures and metamaterials requires high cost procedures and time consuming. Furthermore, it is not easy to achieve high Q resonances due to fabrication imperfections. To overcome these difficulties, we attempted to realize and control high Q Fano resonances using planar multilayer structures, which can be fabricated easily by low cost procedures in short time. We could realize the Fano resonance with a Q value as high as 2800, which is much higher than the values reported so far. Incorporating photofunctional dye molecules into the multilayer structures, we succeeded in controlling the Fano resonance by irradiation of external light.

研究分野：光工学

キーワード：Fano共鳴 多層膜構造 ATR分光 表面プラズモン 導波モード バイオセンサー 表面増強分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Fano 共鳴とは、非対称なスペクトル形状を示す光学応答のことである。もともと、原子の光吸収スペクトルに見られる非対称な形状を、1935年に Ugo Fano が量子力学的に解析し、離散的な量子状態と連続的な量子状態の干渉によって説明したのが、Fano 共鳴研究の始まりである。その後、Fano 共鳴は量子系のみならず、波の関与する様々な物理系で普遍的に現れることが知られており、結合した2つの古典的調和振動子のモデルでも説明できることが分かっている。特に、最近の10年間では、金属や誘電体のナノ構造やメタ材料での Fano 共鳴が大きく注目され、高感度なバイオセンサーや高性能な光デバイスへの応用が期待されることから、精力的に研究されてきた。しかしナノ加工によるナノ構造やメタ材料の作製にはコストがかかり、また長時間を要する。さらに、加工精度に限界があり光散乱ロスにより共鳴の Q 値が上がらないといった問題点があり、Fano 共鳴の実用的な応用には、まだ道程が遠い状態にあった。

2. 研究の目的

ナノ構造やメタ材料の Fano 共鳴での問題点を解決し、また Fano 共鳴の新しい可能性を引き出すために、本研究では多層膜構造を用いて Fano 共鳴を先鋭化し高い Q 値を得ること、Fano 共鳴スペクトル形状を光照射で制御する手法を確立し、光センサーや光スイッチ等への応用の基礎を固めることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、一貫して図1に示したような多層膜構造を用いた。各層は、金属あるいは誘電体の層からなり、誘電体層としては無機材料、有機材料を用いた。無機の誘電体層の作製は高周波スパッタリング法で、有機の誘電体層はスピコート法で行った。ガラス基板の上に作製した多層膜構造を高屈折率プリズムに張り付け、プリズムを通してレーザー光を入射し、全反射減衰法 (Attenuated Total Reflection Method, ATR Method) により入射角を変化させながら反射光の強度を測定した。得られた ATR スペクトルを解析し、Fano 共鳴のメカニズムを明らかにするため、電磁気理論により ATR スペクトルの計算、多層膜系に誘起される電場分布等の計算を行った。

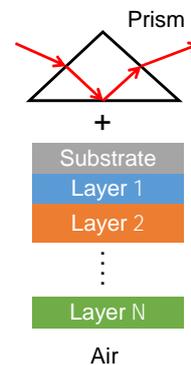


図1 多層膜構造の ATR 配置

4. 研究成果

本研究課題で得られた成果は、大きく2つに分けられ、以下それぞれについて述べる。

(1) 多層膜構造での極めて鋭い Fano 共鳴の発現

本研究では、金属 (M) 層、あるいは誘電体 (D) 層からなる種々の多層膜を実際に作製し、ATR スペクトル上に Fano 共鳴を発現させ自在に制御することを試み、以下のような成果を得た。

MD 構造での Fano 共鳴

多層膜系として最も簡単なものは、金属の薄膜 (M 層) と周りの媒質が空気 (D 層) からなる、MD 構造である。従来より、この構造では表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton, SPP) の励起により、ATR スペクトルに dip が現れることが良く知られている。図2に、Ag 及び Al 薄膜について実際に観測した ATR スペクトルを示す。ここでは、反射率 R から $A=1-R$ で求めた吸収スペクトルを示している。図から明らかなように、スペクトルは非対称な形を示しているが、長年対称な Lorentzian 形状で近似し、議論されてきた。図に示すように、非対称のスペクトル形状は一般化 Fano 関数でうまく再現されることから、従来の SPP 共鳴は実は Fano 共鳴に他ならない事が結論される。電磁気理論および coupled-mode theory により理論的根拠も提示した (Phys. Rev. B, 論文)。

MDDD 構造での Fano 共鳴の先鋭化

多層膜系として、Al/SiO₂/Al₂O₃/Air からなる MDDD 構造で Fano 共鳴を発現させ、共鳴線の線幅を制御することに成功した (J. Appl. Phys., 論文)。この構造では、Al/SiO₂ 界面に SPP モードが、SiO₂/Al₂O₃/Air 構造に平面導波モードが励起され、両者が干渉することにより、Fano 共鳴が生じる。SiO₂ はスペーサー層の役割を果たし、その膜厚を制御することにより、Fano 共鳴の線幅が制御できることが実証された。実測された線幅 (W_{a2}) と Q 値を図3に示す。図から

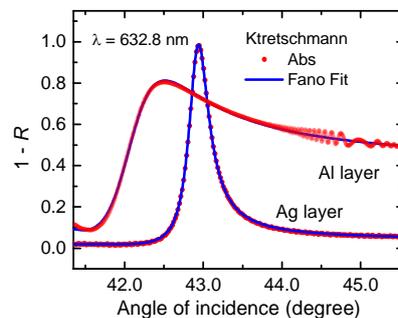


図2 Ag 及び Al 膜の ATR スペクトル

わかるように、スペーサー層の厚み t が大きくなるとともに、線幅が減少し、 Q 値が増加し、最高で2000程度にまで上がる。このような極めて鋭い Fano 共鳴が示す高い Q 値は、従来のナノ構造の Fano 共鳴では得られていない。

DDDD 構造での Fano 共鳴の先鋭化と制御

多層膜系として、 $\text{SiO}_2/\text{Ge-doped SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Air}$ からなる all-dielectric DDDDD 構造で Fano 共鳴を発現させ、共鳴形状を制御するとともに、先鋭化することに成功した (J. Opt. 論文)。この構造では、 $\text{SiO}_2/\text{Ge-doped SiO}_2/\text{SiO}_2$ 三層構造での幅広い導波路モード (PWG1 モード) と、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Air}$ 三層構造での鋭い導波路モード (PWG2 モード) が干渉することによって、図4に示したような、Fano 共鳴が発現する。図4には、Ge-doped SiO_2 層の膜厚を 59 nm から 371 nm まで変化させた場合に生じる、p 偏光で測定したスペクトルの変化を示してある。図

から分かるように、膜厚が増加するとともに、PWG1 モードの励起に由来するブロードな吸収ピークは右側にシフトして行き、それに伴い PWG2 モードの励起の位置に生じるシャープな非対称共鳴形状が大きく変化する。Fano 共鳴形状が大きく変化する様子は、右側の拡大図を見るとよく分かる。図4は、構造パラメータの制御により、Fano 共鳴形状の制御が可能であることを示している。また、この all-dielectric DDDDD 構造で得られた Fano 共鳴の Q 値の最大値は、 $\sim 2,800$ にも上る。これは、ナノ構造の Fano 構造では得られない、世界最高の値となっている。尚、MDDD 構造では、p 偏光でのみ SPP モードが励起され、s 偏光では類似の Fano 共鳴は見られない。これに対して、DDDDD 構造では、p 偏光と s 偏光で類似の Fano 共鳴スペクトルが得られることが特徴である。

以上の ~ の結果は、様々な多層膜系で Fano 共鳴を発現することが可能なこと、構造パラメータの制御により、系統的に Fano 共鳴形状を制御できることを示している。さらに、 Q 値が2000を超える鋭い共鳴線を実現できることを示している。これらの成果は、著しく高い感度を持つバイオセンサーの開発に直結する。また、実験的に直接測定することは困難であるが、Fano 共鳴時にシャープな導波モードを示す導波路の内部、あるいは表面付近に著しく増強された局所電場が誘起されることが電磁気学計算より示唆されている。このような増強電場をラマン散乱、蛍光、SHG 等の信号増強に応用することも容易であると考えられる。

(2) 多層膜構造での Fano 共鳴の光制御

通常、Fano 共鳴のスペク

トル形状は、構造が一旦決まると固定されてしまい、構造を作り変えない限り、変化しない。しかし、Fano 共鳴の実用的な応用を図るためには、構造を変化させることなく外部からの摂動により、スペクトル形状を制御ができることが望ましい。本研究では、アゾ色素分子を誘電体

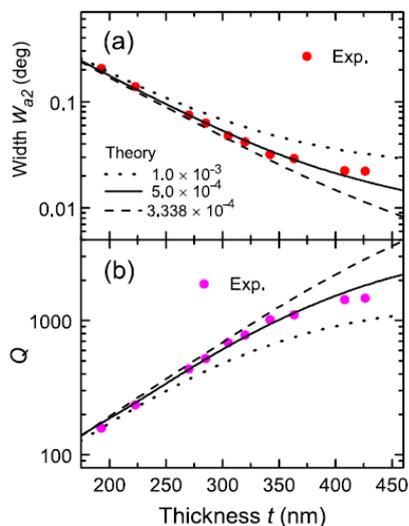


図3 Al/SiO₂/Al₂O₃/Air 多層膜構造の Fano 共鳴の線幅と Q 値 (論文 より)

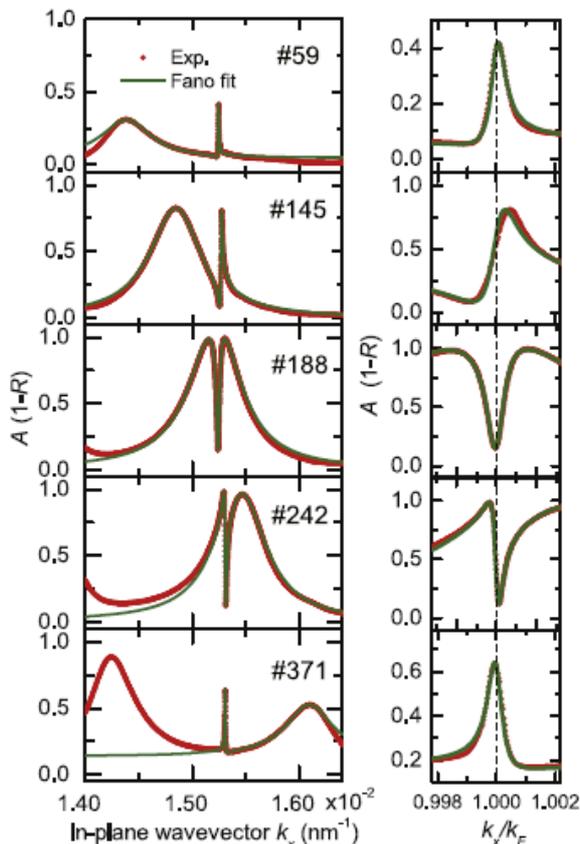


図4 All-dielectric DDDDD 構造での Fano 共鳴の制御 (論文 より)

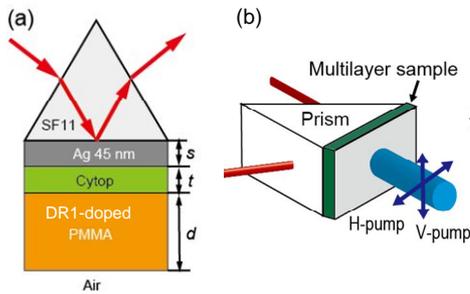


図 5 (a) DR1-doped PMMA 層を導波路とする多層膜構造、(b) ポンプ - プローブ ATR 測定の様式図

導波路にドーブすることにより、Fano 共鳴形状を光で制御することに成功した。以下にその成果について述べる。

DR1 ドープ MDDD 構造による Fano 共鳴のチューニング (Sci. Rep. 2016, 論文 及び Phys. Rev. B 2017, 論文)

図 5 (a) に示したような Ag/Cytop/DR1-doped PMMA/Air 多層膜構造を作製した。PMMA 導波路層にはアゾ色素である Disperse Red 1 (DR1) 分子をドーブした。この MDDD 構造を図 5 (b) のように高屈折率プリズムに張り付け、波長 488 nm のポンプ光を照射しながら、波長 633 nm のプローブ光で ATR スペクトルを測定した。ポンプ光の照射強度を変化させながら測定した結果が図 6 である。図に見られるように、ポンプ光の照射強度を上げるとともに、Fano 共鳴の共鳴位置は低角度側にシフトするという結果を得た。この結果は、ポンプ光照射により、Fano 共鳴をチューニングできることを明確に示している。

DR1 分子は、光照射により Trans 型から Cis 型に変化することが良く知られている (光異性化、photoisomerization)。詳しい解析から、DR1-doped PMMA のプローブ光波長での屈折率が、光異性化に伴い減少することが、Fano 共鳴位置のシフトを引き起こしていることが結論された。

DR1 ドープ DDDD 構造による Fano 共鳴形状の光制御 (J. Appl. Phys. 2019, 論文)

多層膜構造として、DR1-doped PS/PVA/PS/Air の all-dielectric 構造を作製し、図 5 (b) と類似のポンプ - プローブ ATR 測定を行った。ただし、プローブ、ポンプ光両者の波長を、DR 1 分子の光吸収領域内に位置する、441nm 及び 459 nm に設定した。ポンプ光の強度を変化させて測定した結果、Fano 共鳴の位置はほとんどシフトせず、スペクトル形状が変化するという結果を得た。これは、上述した光照射により Fano 共鳴のチューニングのみならず、スペクトル形状の制御ができることを示している。詳しい解析の結果、スペクトル形状の変化は、DR1-doped PS 層の光吸収量の変化により生じていることが結論された。

上記 (2) - の結果は、Fano 共鳴に新しい機能性、つまり「光機能性」を与えたことを意味する。本研究では、Fano 共鳴の共鳴位置、スペクトル形状の制御に関する知見が得られたが、様々な光機能性分子を用いることにより、例えば発光といった別の光機能性を発現できることが予想される。本研究の成果は、「光機能性 Fano 共鳴」といった新しい分野を開拓する糸口を与えるものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

Kengo Motokura, Byungjun Kang, Minoru Fujii, Dmitry V. Nesterenko, Zouheir Sekkat and Shinji Hayashi, "Light-controllable Fano resonance in azo-dye-doped all-dielectric multilayer structure", J. Appl. Phys., 査読あり, Vol. 125, 2019 (to be published).

Byungjun Kang, Minoru Fujii, Dmitry V. Nesterenko, Zouheir Sekkat and Shinji Hayashi, "Fano resonances in near-field absorption in all-dielectric multilayer structures", J. Opt., 査読あり, Vol. 20 2018, 125003 (15pp).

<https://doi.org/10.1088/2040-8986/a9ea5a>

Dmitry V. Nesterenko, Shinji Hayashi and Zouheir Sekkat, "Asymmetric surface plasmon resonances revisited as Fano resonances", Phys. Rev. B, 査読あり, Vol. 97, 2018, 235437 (12pp). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235437

Shinji Hayashi, Yuji Fujiwara, Byungjun Kang and Minoru Fujii, Dmitry V. Nesterenko, and Zouheir Sekkat, "Line shape engineering of sharp Fano resonance in Al-based metal-dielectric multilayer structure", J. Appl. Phys., 査読あり, Vol. 122, 2017, 163103 (8pp).

<https://doi.org/10.1063/1.5002715>

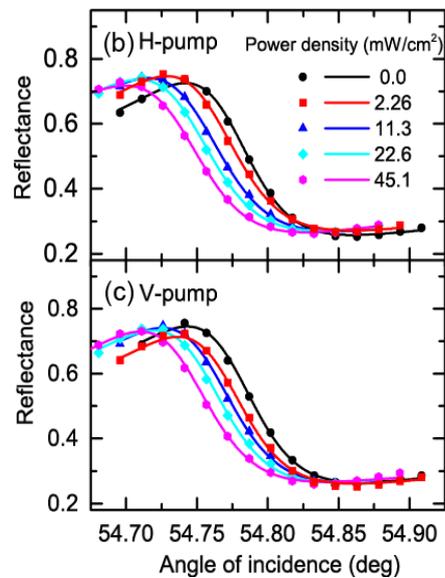


図 6 ポンプ光強度の増加による Fano 共鳴位置の低角度シフト (論文 より)

Shinji Hayashi, Dmitry V. Nesterenko, Anouar Rahmouni, and Zouheir Sekkat, “Polarization effects in light-tunable Fano resonance in metal-dielectric multilayer structures”, Phys. Rev. B, 査読あり, Vol. 95, 2017, 165402 (8pp).

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.165402

Shinji Hayashi, Dmitry V. Nesterenko, Anouar Rahmouni, Hidekazu Ishitobi, Yasushi Inouye, Satoshi Kawata and Zouheir Sekkat, “Light-tunable Fano resonance in metal-dielectric multilayer structures”, Sci. Rep., 査読あり, Vol. 6, 2016, 33144 (8pp).

DOI: 10.1038/srep33144(2016)

[学会発表](計 9 件)

Shinji Hayashi, “Realization and control of Fano resonance in multilayer systems”, NFO-15, 2018.

Dmitry V. Nesterenko and Shinji Hayashi, “Coupled-mode theory and Fano approximation for asymmetric surface plasmon resonances”, NFO-15, 2018.

Byungjun Kang and Shinji Hayashi, “Fano resonances in all-dielectric multilayer structure”, NFO-15, 2018

Shinji Hayashi, “Light-tunable Fano resonance in metal-dielectric multilayer structures (Invited)”, Meta’17, 2017.

Shinji Hayashi, “Fano resonances in all-dielectric multilayer structures”, NANOP2017, 2017.

Shinji Hayashi, “Sharp Fano resonances arising from coupling between surface plasmon polariton and waveguide modes (Invited)”, Meta’16, 2016.

[図書](計 1 件)

Shinji Hayashi, Dmitry V. Nesterenko, and Zouheir Sekkat, “Light-tunable Fano resonance in metal-dielectric multilayer structures”, in *Fano resonances in Optics and Microwaves, Physics and Applications*, Springer Series in Optical Sciences Vol. 219, eds. E. Kamenetskii, A. Sadreev and A. Miroshnichenko, Springer, 2018, chap. 10.

[その他]

ホームページ:

Mesoscopic Materials Research Laboratory, Kobe University

<http://www.lab.kobe-u.ac.jp/eng-nano/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 藤井 稔

ローマ字氏名: Fujii Minoru

所属研究機関名: 神戸大学

部局名: 工学研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 00273798

(2)研究協力者

ローマ字氏名: Sekkat Zouheir (MASCIR, Morocco)

ローマ字氏名: Nesterenko V. Dmitry (Samara National Research University, Russia)