

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790014

研究課題名(和文)ベースメタル合金を利用した新規プラズモニクス材料の探索

研究課題名(英文)Exploring the base metal alloys for plasmonics applications

研究代表者

西島 喜明(NISHIJIMA, YOSHIAKI)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60581452

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：合金材料の誘電率を決定するための透過・反射スペクトル計測システムを構築し、合金系における誘電率の決定と、Drude-Lorenzモデルに基づく解析を行った。得られたパラメーターやX線結晶構造解析の結果を基に合金の状態と誘電率との関係性を結びつけることに成功した。ベースメタル材料として特に銅・アルミニウム系での計測を行い、そのプラズモニクス材料としての応用の可能性を模索した。

研究成果の概要(英文)：We have constructed the optically transmission and reflection spectra measurement system, which are used for the experimentally determination of optical permittivity of alloy metals. The obtained permittivity are analyzed with Drude-Lorenz model. From the parameters of analysed results and the X-ray crystallographic study reveal the relationship between crystal structures and permittivity. Also we succeeded to demonstrate the base metal alloy with Cu and AL for plasmonic applications.

研究分野：光材料

キーワード：プラズモニクス 光ナノテクノロジー 材料化学 半導体プロセス 光学計測

1. 研究開始当初の背景

近年、光と金属ナノ構造体との間の相互作用である、表面プラズモン共鳴に関する研究が盛んに行われている。特に材料として金、銀、白金、パラジウムといった貴金属材料や銅、アルミニウムといったベース金属材料を用いて研究がなされてきた。これは、上述の金属自身が豊富な自由電子を持つことによるものである。また、近年では不純物をハイドープし、導電性と自由電子密度を向上させた半導体材料(硫化銅、シリコン、酸化インジウムスズ)を用いたプラズモン共鳴に関する研究がなされている。このように近年では、プラズモン共鳴材料に関する研究が盛んになされている背景を有する。

2. 研究の目的

我々はこのプラズモニック材料に対して、『合金』の概念を取り入れ、新規材料を開発するための指針を得ることを目的として研究を実施している。本研究では、金属の誘電率を決定するための計測システムを構築し、金銀銅系で合金の誘電率決定とその特徴を調べ、銅・アルミニウム合金系でのプラズモン共鳴材料の開発を目的として研究を実施した。

3. 研究の方法

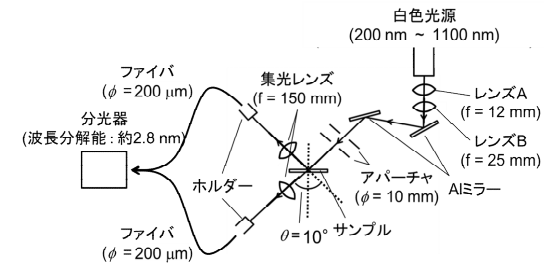
計測に用いた合金薄膜は抵抗加熱式真空蒸着装置を用いた交互蒸着法により作製した。洗浄したガラス基板をチャンバー内上部に設置されているプラネタリ内の内側に固定し、蒸着源をボート状タングステン製フィラメントの上に設置した。蒸着開始時に真空度を 6.0×10^{-4} Pa となるように排気した。膜厚の制御には水晶振動子膜厚計(quartz crystal microbalance: QCM)によるモニタリングを行った。各金属を1回の蒸着量が1 nm未滿となるように設計した上で交互に蒸着させた。

作製した合金薄膜の複素誘電率を決定するために、図1のような光学系を構築して合金薄膜の透過・反射スペクトルを計測した。白色光源には高出力 UV-VIS ファイバ光源ユニットを利用し、これに装荷されているハロゲンランプと重水素ランプを同時使用することにより出射波長範囲 200 nm ~ 1100 nm を有する光源とした。この白色光を直径 200 μm のファイバから光学システムに入射させた。

入射光は2つのレンズA, Bを設置することによって疑似的に平行光線になるよう調節を行い、また2つのミラーによって光線を任意の向きに調節できるようにした。その後2つのアパーチャを通過させることでサンプルへの入射向きを固定した。サンプルへの入射角は反射スペクトルの偏光依存性による影響を無視できるようにするためにサンプルに対して垂直から 10° の角度とした。

サンプルに入射した光は集光レンズを通過して焦点に設置した直径 200 μm のファイバに結合させ、分光器を用いてスペクトルを取得した。この時結合させるファイバは透過

側と反射側で計測ごとに同じものを付け替え、スペクトルをモニタリングしながら調節をした。透過・反射スペクトル計測における参照光は透過側で計測した。波長範囲は 350



nm ~ 1050 nm で行った。

図1: 構築した透過・反射スペクトル計測システムの構成図

4. 研究成果

異なる3種類の膜厚を有する合金薄膜を作製し、誘電率解析を行った。金属の誘電率は Drude-Lorentz モデルを用いて解析すれば精度よく求めることが可能であることが分かっている。Drude-Lorentz の式は以下で表すことができる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \sum_j \frac{A_j \hbar \omega_{0,j}}{(\hbar \omega_{0,j})^2 - (\hbar \omega)^2 - i\Gamma_j \hbar \omega}$$

ここで Drude 項のパラメータはそれぞれ $\varepsilon(\infty)$: 高周波数誘電率、 ω_p はプラズマ周波数 (Hz)、 Γ は減衰定数、 ω は光の角周波数 (Hz) を表し、Lorentz 項のパラメータはそれぞれ j は Lorentz 項の個数、 A_j は振動子強度、 $\omega_{0,j}$ は振動子の共振周波数 (Hz)、 Γ_j は振動子の減衰定数、 \hbar は換算プランク定数 (J·s)、 i は虚数単位を表している。プラズモン共鳴は金属の自由電子の挙動により影響を受ける現象である。従って、Drude 項の影響について詳細に述べるのが重要である。この式から得られる Drude パラメータとしてプラズマ周波数および緩和時間に関してマッピングを作製した。結果を図2に示す。図2(a)と(b)は全体的にみると、一方が高い領域ではもう一方が低くなっており、電界増強度のピーク周波数とプラズマ周波数はトレードオフ的な関係になっている。特に金:銀:銅が 2:1:1 の組成を見ると、(a)では特異的に高く、(b)では特異的に低くなっていることがわかる。

このような関係性を銅/アルミの合金材料でも計測を行った。図3に銅、アルミ 1:6 および 1:2 の組成比での n, k の値を示す。いずれも金、銀、銅の径と比較しても屈折率の実部である n および虚部を示す k の値は小さくなっている。これらに対して Drude モデルでの解析を行ったところ、プラズマ周波数が $7.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $5.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, τ が $1.15 \times 10^{-15} \text{ s}$, $1.14 \times 10^{-15} \text{ s}$ とそれぞれ得られた。時定数 τ はプラズモン共鳴の持続時間と関連性がある。この値は金や銀の値と比較して半分以下の数値であり、電場増強度が低下していることが考えられる。しかしながら、自由電子密度

と関連性のあるプラズマ周波数も低下しており、自由電子間での衝突による損失は低減されているものと考えられる。今後さらに、様々な組成で計測を行い、特異的な組成の探索やプラズモニクスにとって有用な材料の探索および開発を行う。

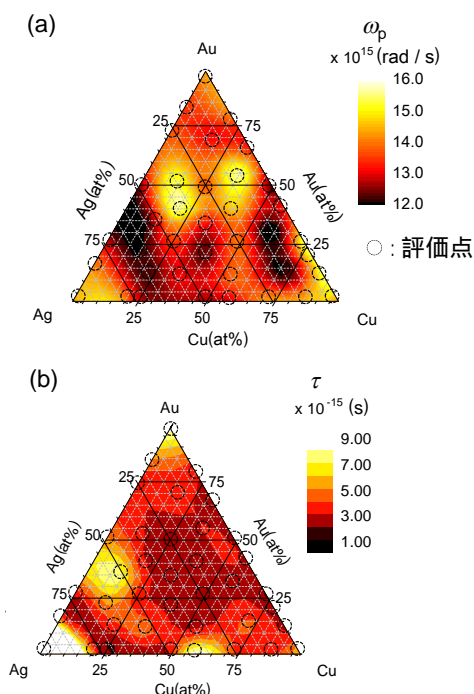


図 2 (a): 合金系全体でのプラズマ周波数、(b): 合金系全体での緩和時間

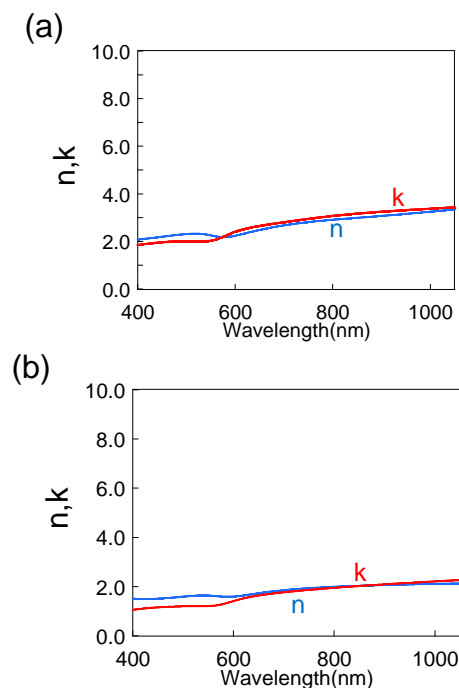


図 3 (a)銅：アルミニウム 1:6 および(b)1:2の組成比で作製した合金材料の n,k 値

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. D. Takahashi, S. Hachuda, T. Watanabe, Y. Nishijima and T. Baba, “Detection of endotoxin using a photonic crystal nanolaser”, Appl. Phys. Lett., vol. 106, no. 13, pp. 131112, 2015.
2. K. Watanabe, Y. Kishi, S. Hachuda, T. Watanabe, M. Sakemoto, Y. Nishijima and T. Baba, “Simultaneous detection of refractive index and surface charges in nanolaser biosensors” Appl. Phys. Lett., vol. 106, no. 2, pp. 021106, 2015.
3. Y. Nishijima, J. B. Khurgin, L. Rosa, H. Fujiwara, S. Juodkakis “Tunable Raman selectivity via randomization of a rectangular pattern of nano-disks” ACS photonics, vol. 1, no. 10, pp 1006–1012, 2014.
4. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, L. Rosa, J. B. Khurgin, S. Juodkakis “SERS scaling rules” Applied Physics A, vol. 117, no. 2, pp. 647-650, 2014.
5. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, G. Seniutinas, L. Rosa, S. Juodkakis “Engineering gold alloys for plasmonics” Applied Physics A, vol. 117, no. 2, pp. 641-645, 2014.
6. T. Watanabe, H. Abe, Y. Nishijima and T. Baba, “Array integration of thousands of photonic crystal nanolaser” Applied Physics Letters, vol. 104, no. 12, pp. 121108, 2014.
7. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, L. Rosa, J. B. Khurgin, S. Juodkakis “Scaling rules of SERS intensity” Advanced Optical Materials, vol. 2, no. 4, pp. 382-388, 2014.
8. Y. Nishijima, L. Rosa, S. Juodkakis “Long-range interaction of localized surface plasmons in periodic and random patterns of Au nanoparticles” Applied Physics A, vol. 115, no. 2, pp. 409-414, 2014.
9. Y. Nishijima, L. Rosa, J. B. Khurgin, H. Fujiwara, S. Juodkakis “Randomization of gold nano-brick arrays: a tool for SERS enhancement” Optics Express, vol. 21, no. 11, pp.13502-13514, 2013.
10. Y. Nishijima, Y. Adachi, L. Rosa, S. Juodkakis “Augmented sensitivity of an IR-absorption gas sensor employing a metal hole array” Optical Materials Express, vol. 3, no. 7, pp. 968-976, 2013.

〔学会発表〕(計 11 件)

1. R. Komatsu, T. Yamamura, S. Gediminas, Y. Nishijima, S. Juodkakis “Construction of photo-thermal voltaic system using black semiconductors” JSAP-OSA joint symposium, 18a-C3-3 2014年9月
2. H. Hashimoto, Y. Nishijima, S. Gediminas, L. Rosa, S. Juodkakis “Optical constants of gold-silver-copper alloy system” JSAP-OSA joint symposium, 19p-C3-13 2014年9月

3. Y. Nishijima, J. B. Khurgin, L. Rosa, S. Juodkakis "Scaling rules for Surface Enhanced Raman Scattering"
CLEO: QELS_Fundamental Science, FM4K. 7
2014年6月

4. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, L. Rosa, J. B. Khurgin, S. Juodkakis SERS scaling rules
META'14 session 3P-1, P23 2014年5月

5. Y. Nishijima, Y. Hashimoto, G. Seniutinas, L. Rosa, S. Juodkakis Engineering gold alloys for plasmonics
META'14 session 4A9, 3
2014年5月

6. T. Watanabe, H. Abe, Y. Nishijima, T. Baba
Over One Thousand Large-Scale Array
Integration of Photonic Crystal Nanolasers
CLEO-PR & OECC/PS 2013 no. Th11-1 2013
年7月

7. H. Abe, T. Watanabe, Y. Nishijima, S. Ota, Y. Takemura, T. Baba
Photonic Crystal Nanolaser Array for the Observation of Time Evolution in Live Cells
CLEO-PR & OECC/PS 2013 no. TuJ2-4 2013年7月

8. Y. Nishijima Optical Properties of Au/Ag Alloy Nanostructures
CLEO-PR & OECC/PS 2013 no. TuPl-24 2013年7月

9. Y. Nishijima, L. Rosa, and S. Juodkakis
Surface Enhanced Infrared Absorption Measurements with Micro Metal Hole Array
CLEO-PR & OECC/PS 2013 no. TuPl-17 2013
年7月

10. Y. Nishijima, L. Rosa, S. Juodkakis
Optical Properties of Periodic/Random Pattern of Au Nanodiscs
CLEO-PR & OECC/PS 2013 no. TuPl-23 2013年7月

11. Y. Nishijima, L. Rosa, J. Saulius
Long range interaction of localized surface plasmons from periodic to random Au nano-disk patterns
International Conference on Meta'13 pp. 365
2013年3月

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: ガス検出装置、ガス検出方法、及び光学部品

発明者: 西島喜明、阿達佑太

権利者: 横浜国立大学

種類: PCT 出願

番号: PCT/JP2014/60229

出願年月日: 2014年4月8日

国内外の別: 国外

名称: ガス検出装置、ガス検出方法、及び光学部品

発明者: 西島喜明、阿達佑太

権利者: 横浜国立大学

種類: 国内特許

番号: 特願 2013-87683

出願年月日: 2013年4月18日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西島喜明 (NISHIJIMA YOSHIAKI)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 60581452

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし