

アクティブプラズモン及び Wood アノマリセンサの開発

Development of Active Plasmon and Wood's Anomaly Sensor

2031020



研究代表者 香川大学

助 教 山 口 堅 三

共同研究者 鳥羽商船高専

准教授 藤 井 正 光

[研究の目的]

二酸化炭素（以下， CO_2 ）は大気に含まれるガスで，人間には無色，無臭，無害な気体である。しかし，一旦濃度が高くなると人体にも悪影響を及ぼす。最近では， CO_2 濃度が不快感や健康被害を引き起こす要因として指摘されている。このことから，法律においても CO_2 濃度の基準値が示されている。また， CO_2 モニタリングによる環境状態の把握と， CO_2 濃度の空調制御システムが提案されている。このため，小型で，高感度な CO_2 濃度センサが求められている。

表面プラズモン（Surface Plasmon：以下，SP）は，光の回折限界以下の領域に光エネルギーを強く閉じ込めることから，光学素子の小型化と高感度なセンシング技術として注目されている。このような SP は，主にナノサイズの金属微粒子や金属微細構造において顕著に現れ，金属の種類やサイズ，形状，周囲の屈折率に依存した共鳴波長及び電場増強度をもつ。このため，SP 共鳴波長を単一試料内で自由に可変することができれば， CO_2 を始めとする複数の対象ガスを小型（20 mm×50 mm 以下）で高感度（300～3000 ppm 分解能+100 ppm）な検出が可能であると考えた。ただし，（ ）内は，センサ単体における実現のための目標値である。

本研究は，上述の研究背景を踏まえ，構造を

自由に可動できれば SP 共鳴波長も連動して，変化すると考えた。そこで，微小電気機械システム（Nano Electro Mechanical System：以下，NEMS）技術を用いて，SP の動的光学特性を電氣的に制御可能なアクティブプラズモンセンサ（Active Plasmon Sensor：以下，APS）の開発を目的とした。本研究では，APS の基礎的光学特性を解明し，ナノ光学の電氣的変調制御が可能な新たなガス濃度センサを創製するものである。図 1 に，開発した APS の概念図を示す。

APS は，金属格子を櫛型 NEMS アクチュエータ機構で駆動するもので，金属の梁を両端で固定するアンカー部と弾性変形するサスペン

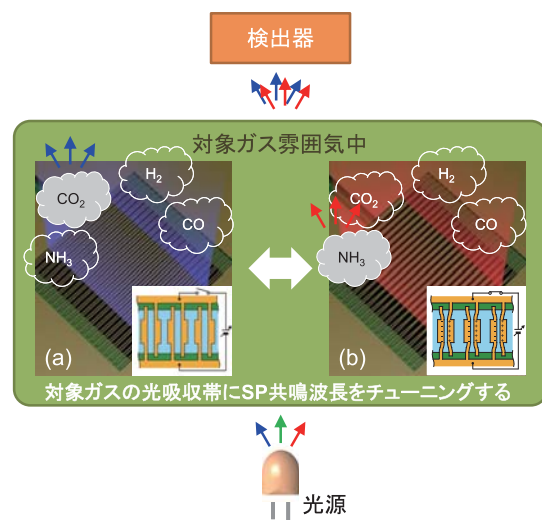


図 1 APS の概念図。電圧印加 (a) 前，(b) 後

ション部、サブ波長格子となるグレーティング部から成る（図 1(a)参照）。金属グレーティングは、SP を励起するナノ構造として働き、共鳴波長を持つが、本構造に電圧を印加すると、グレーティングギャップ部に静電引力が働き、グレーティング部がたわみ、周期構造が変化することで SP 共鳴波長を自由に制御できる（図 1(b)参照）。このため、構造を可変化する（電圧印加の前後に相当する）ことで、対象ガスの光吸収波長帯に SP 共鳴波長をチューニングすることができる。

〔研究の内容、成果〕

試料形成においては、 Si_3N_4 薄膜基板上に金薄膜をスパッタ法により成膜した。次に、集束イオンビームを用い、静電型 NEMS アクチュエータで変調可能な金属サブ波長格子を作製した。

特性評価においては、上記手順で得た試料の電圧依存透過光特性は、空気/対象ガス (CO_2) 雰囲気下中での顕微分光光学系を構築して調べた。また、走査型電子顕微鏡で光学評価前後における構造を確認した。さらに、有限差分時間領域 (Finite-difference time-domain: 以下、FDTD) 法を用い、作製試料と同一条件下での数値計算を行い、実験結果と比較した。

作製した APS の SEM 像を図 2 に、印加電圧 (可変及び連動型の金属格子間のギャップ幅 (G_v , G_e) に相当する) 依存の透過光 (実験) 及び反射光 (計算) 特性を図 3 と図 4 にそれぞれ示す。

図 2 の APS における一部のグレーティング部やサスペンション部、アンカー部の拡大図より、金属格子幅 (M_w) と (G_v , G_e) は、それぞれおよそ 400 nm であり、弾性変形する金属サブ波長格子をアクチュエータ機構として可動可能な中空状の形成に成功した。

作製した APS の可視光領域における電圧

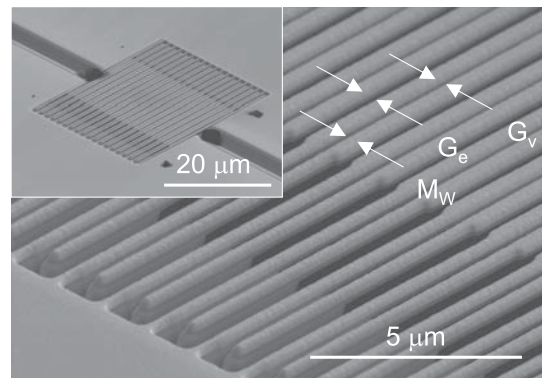


図 2 作製した APS の SEM 像

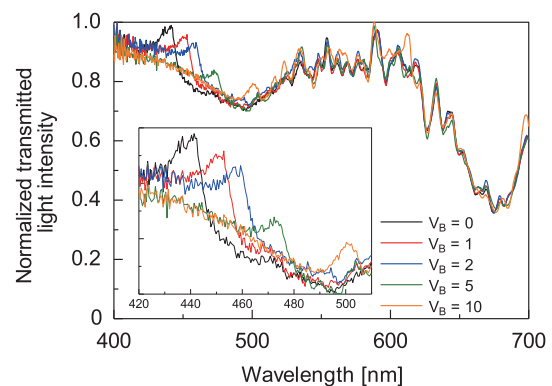


図 3 APS の透過光スペクトル (実験)

(V_B) 依存透過光特性より、波長 420 nm から 510 nm の領域に、共鳴ピークが得られ、 V_B が大きくなるに従い、本共鳴ピーク波長のレッドシフトを観測した。本シフト量は、 V_B に対応して単調に変化することから、(G_v , G_e) の間隔が電圧印加により変化したことによる。

図 2 の作製条件と同一な APS の 2 次元 FDTD 法により、(G_v , G_e) の構造変化に伴い、共鳴波長のシフトを観測した（図 4 参照）。また、電界強度分布スナップショットより、本共鳴は SP に起因することを明らかにした。さらに、本光学現象が実験計算と定性的な一致を示した。

金属表面に 1 次元の周期的な凹凸を設けた回折格子では、ある特定方向の回折光の強度が失われる現象 (Wood アノマリ) が知られている。提案した APS においても、アノマリの条件は周期構造に依存するため、構造を可動できれば

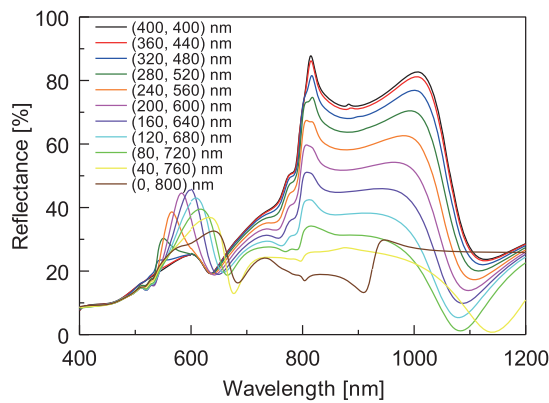


図4 APSの反射光スペクトル (計算)

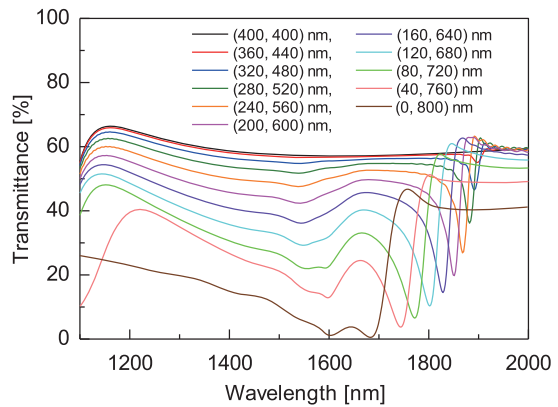


図5 APSの構造依存赤外透過光スペクトル

アノマリの共鳴波長も連動して変化すると考えた (図5 参照)。

$G_v \neq G_e$ ($\neq M_w$) のとき、波長 1600 nm から 1900 nm 領域の透過光スペクトルにおいて、Wood アノマリ共鳴が得られた。また、波長 1800 nm 周辺の反射率が減衰する波長は、可変型ギャップ G_v が小さくなる (印加電圧が大きくなることに相当する) に従い、短波長側へ大きくシフトし、透過率も変化した。反射光スペクトルにおいても、同様な結果が得られた。さらに、図5で示すように、 Q 値が非常に高い共鳴波長のブルーシフトを観測した。以上のことから、本共鳴ピークは、 (G_v, G_e) の構造変化に伴い、波長シフトとその透過 (反射) 率が顕著に減少したため、Wood アノマリによる異常回折の可変化に成功したと考える。また、 Q 値が非常に高いことから、複数の対象ガスを単一試料・単一構造でセンシング可能なマルチセンサとしての多様性に優れた素子になる。

そこで、上記の実験結果を基に、SP と Wood アノマリの2つの共鳴波長を利用し、これらを電氣的に制御可能なアクティブプラズモン及び Wood アノマリセンサ (Active Plasmon and Wood's Anomaly Sensor: 以下、APWAS) を開発した。本センサの対象ガスである CO_2 は、波長 $4.2 \mu\text{m}$ と $2.0 \mu\text{m}$ にそれぞれ吸収線を持つ。ここでは、他ガスの吸収線がない波長 $4.2 \mu\text{m}$ を Wood アノマリ共鳴で検知可能な構造を提

案した。

FDTD 法により、真空下での波長 3500 nm から 5000 nm における APWAS の透過光及び反射光スペクトルを図6(a), (b)にそれぞれ示す。図より、波長 4000 nm から 4500 nm 領域において、 (G_v, G_e) の構造変化に伴う共鳴波長の変化が現れた。これは、ある特定方向の回折の光強度が失われた Wood アノマリであり、 CO_2 の吸収線である波長 $4.2 \mu\text{m}$ に合致した。

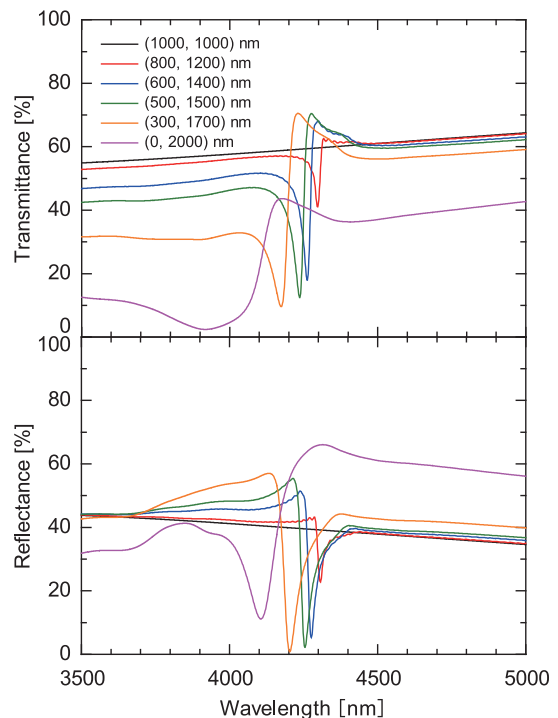


図6 真空下における APWAS の構造依存 (a)透過スペクトル, (b)反射スペクトル

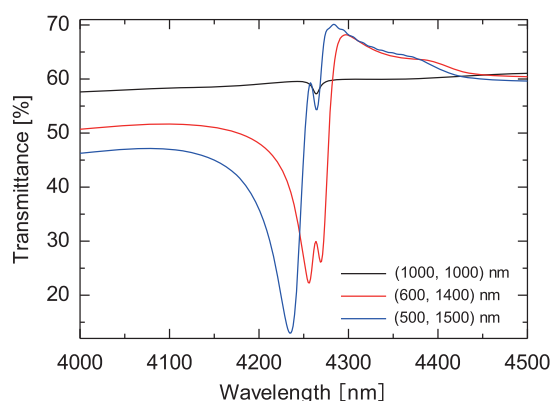


図7 CO₂ガス雰囲気下における APWAS の構造依存透過スペクトル

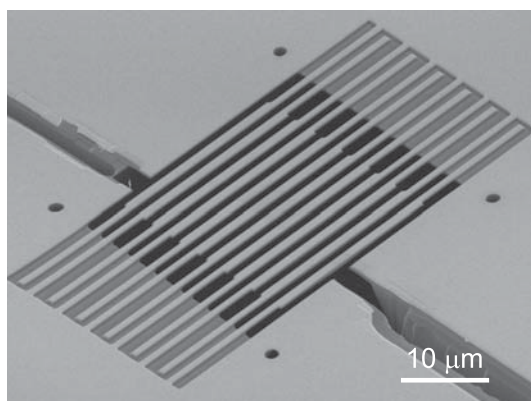


図8 作製した APWAS の SEM 像

次に、CO₂ ガス雰囲気下で、同様な計算を行った。ここで、CO₂ の気相及び液相に関する明白な屈折率データが見当たらなかったため、固相の誘電率を Lorentz 分散で近似することで求めた。このときの波長 4000 nm から 4500 nm における APWAS の透過光スペクトルを図7に示す。図7に示すように、 $G_v \neq G_e (\neq M_w)$ のとき、波長 4200 nm から 4300 nm 領域の透過光スペクトルにおいて、Wood アノマリ共鳴が得られた。同時に、真空下条件(図6参照)と異なり、CO₂ ガス雰囲気下では Wood アノマリ共鳴が2つに割れた。これは、CO₂ に由来する吸収波長帯であり、(G_v , G_e) が変化しても同じ傾向が見られることから、Wood アノ

マリ共鳴による CO₂ 検出に成功したと考える。また、反射光スペクトルにおいても同様な傾向を観測した。

そこで、本計算構造と同一条件における APWAS を作製した(図8参照)。図8の SEM 像より、図2と同様で電氣的に制御可能な APWAS の作製に成功した。さらに、CO₂ ガス雰囲気下における APWAS の印加電圧依存透過測定により、Wood アノマリ共鳴による CO₂ ガス検出に成功した(未発表成果のため詳細を省く)。

[今後の研究の方向, 課題]

単一試料・単一構造で SP と Wood アノマリ共鳴波長の可変化を利用したマルチガスセンサを実現した。今後は、ガス濃度や様々なガス種に対する性能評価を行い、実用化を目指す。

[成果の発表, 論文等]

[雑誌論文] (計5件)

- (1) K. Yamaguchi, M. Fujii, T. Okamoto and M. Haraguchi, "Electrically driven plasmon chip: Active plasmon filter", *Appl. Phys. Express* 7 012201 (2014)
- (2) 山口堅三, 『プラズモンチップ～次世代光電子集積デバイスから光センサ用材料としての可能性～』 *MATERIAL STAGE* (1) 64 (2014)

[学会発表] (計26件)

- (3) K. Yamaguchi and M. Fujii, "Electric Field Characteristics of Active Plasmon Filter", *The 9th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics*, Ext. Abstr., pp. 49-50, Singapore, July 4th, 2013

[受賞] (計1件)

- (4) 優秀講演賞
第18回知能メカトロニクスワークショップ, 2013年8月28日

[その他]

- (5) <http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~kenzo/>