	みうら　もとひと
氏　　　　　名	三　浦　基　人
授　与　学　位	博士（工学）
学位授与年月日	平成２４年３月２７日
学位授与の根拠法規	学位規則第４条第１項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）応用物理学専攻
学位論文題目	複素座標へ拡張した境界要素法による周期プラズモン共振器の電場増強特性の解析
指　導　教　員	東北大学教授　佐久間　昭正
論文審査委員	主査　東北大学教授　佐久間　昭正　東北大学教授　藤原　巧 東北大学教授　柳原　美廣　東北大学准教授　宮嵜　博司

論文内容要旨

近年、金属表面に入射した光と金属の自由電子が結合して金属表面に生じるプラズモンを用いたプラズモニクスという研究領域が注目されている。表面プラズモンは特徴として光の回折限界を超えた高分解能、光の著しい集積と増強の効果、長距離に渡る光伝搬などの特性を持つ。この光増強効果に着目し、より強く安定した増強を得るための研究が多くなされている。代表的な例として隣接した金属微小球に光を入射し、発生する大きな電場増強を用いた表面増強ラマン散乱がある。しかし、この実験は微小球を用いるため再現性の難しい方法である。微小球は必ずしも理想的な球ではなく、球の位置も変化する。また観測対象の分子が金属微小球の間に入るとも限らない。これらの理由により観測点や電場増強度が変動してしまう。そのため微小球に置き換わる再現性がよく高い電場増強効果を持つ人工構造物の探索が行われている。その一つとしてナノシートプラズモン共振器という金属薄膜上に溝を刻んだ形状が提案されており、その形状の発展版として溝を周期的に刻んだ周期プラズモン共振器の作成が検討されている。そのため、計算シミュレーションにより事前に最適な形や増強度、増強される波長の予測が強く求められている。本研究では周期系に適用できる境界要素法の開発を行い、その応用として二次元周期プラズモン共振器における電場増強度と波長の関係について研究を行った。

第一章においてプラズモニクス分野と二次元周期系を計算する既存の方法について概観し、境界要素法による新たな周期系計算法開発の背景を述べる。プラズモンによる電場増強効果は金属微小球において非常に大きな電場増強度が観測されているが、再現性向上のために様々な形状が探索されている。その一つであるナノシートプラズモン共振器は微小球と微小球の接点で生じる電場増強を幅数nm、深さ数十nmの溝による電場増強に置き換えたものであり、溝において表面プラズモンの光増強効果を発生させる。溝は特定の入射光において光に対するアンテナとして働き、溝幅よりもはるかに広い範囲から光を吸い集める。大きな電場増強を得るために溝の入り口にラッパ状の構造を付けるなど、形状を変えて大きな電場増強を探す試みが行われている。さらに、溝を周期的に並べた周期プラズモン共振器が検討されている。観測点を多数作成するとともに、溝が周期的に並んだことで

電場が増強されるのではないかと期待されている。しかし、実際に周期的に並んだ溝が電場増強に対してどのような効果を持つのかは未だはっきりとしていない。実験のために溝の条件を細かに変えた多数の実験試料を用意するのが困難なためである。そのため数値計算により周期性の効果の検証と最適な溝のパラメータ探索が期待されている。一般的な電磁界解析としてはFDTD法が簡易であり、周期計算であればRCWA法も計算法として確立されている。しかし、計算対象となる周期プラズモン共振器の構造は金属膜に周期的に幅数nm、深さ数十nmの溝が刻まれた構造である。この溝が数百nmを超える幅から光を吸い集め、溝内部でプラズモン共鳴による電場増強を発生させる。したがって溝近傍で精密にメッシュを刻む必要がある一方、広い範囲も精度よく求める必要がある。

第二章では、計算法として採用した境界要素法について非周期的な系での二次元境界要素法の定式化をまとめ、どのように境界要素法計算が実行されるかを説明する。境界要素法による電磁場計算は真空中に存在する有限大きさの物体に光を入射した場合の計算に有用である。このような孤立系計算において、境界要素法は物体境界における電磁場の値から全空間の電磁場を求めることが可能である。任意の境界形状を扱うことができ、境界の刻み幅を不均一にすることもできる。境界要素法はナノシートプラズモン共振器のように溝付近だけ非常に小さいが、計算範囲として広い空間を計算する必要があるという場合に有用な方法である。

第三章において、第二章の結果を踏まえ二次元周期境界要素法に対する定式化を述べる。境界要素法は有限孤立系の計算に効果を発揮する一方、物質が無限まで続いている周期系の計算には工夫を必要とする。境界要素用による従来の周期計算法は、すべての周期構造からの和を足し合わせるという考えによって実現されている。二次元系の場合、ハンケル関数をベッセル関数の加法定理により分解しその条件収束を考慮して値を収束させる。一方で本論文は単一の周期構造のみの計算で周期計算を可能としている。周期境界要素法を定式化するにあたり解決しなければならないのは、周期の取り入れと、無限遠境界の扱いである。これらを解決するための方法として周期境界条件、複素座標拡張法、光源領域の作成を用いたので3 節に分けて記述した。そのうち、本論文が境界要素法による新たな周期計算を可能にした最大の理由は複素座標拡張法(CCS：Complex coordinate stretching)の導入である。FDTD法において用いられる無反射減衰領域を境界要素法に導入した新しい手法である。これはマクスウェル方程式を複素座標に拡張し、その上で再度境界要素法の定式化を行ったものである。誘電率と透磁率に手を加えず座標のみ複素数とすることにより無反射で減衰する領域を作り出している。

第四章では開発した二次元周期境界要素法計算による計算結果と考察を示す。始めに開発した手法が正しく機能することを単純なモデルの計算で確かめた。散乱体の存在しない真空領域の上下にCCSの領域を作成する。ここに入射光を入れた場合の電場と磁場の絶対値を計算し、真空領域に散乱が見られないこと、CCS内部で減衰が得られることを確認した。次に周期的な凹凸構造を作成し、FDTD法とRCWA法に類似したShengによる方法の二つの結果と比較し、良い一致が得られることを確認した。以上より、作成した周期境界要素法が正しく機能す

ると判断し、この方法を用いて二次元周期プラズモン共振器の電場増強特性の計算と考察を行った。

図1のモデルで計算を行った。周期的に並べた溝においては、それぞれの溝が光アンテナとして働き共鳴入射波長において光を広い範囲から吸収し光増強を発生させることがわかった。この範囲は溝の幅と深さに依存した値であり、幅5nm、深さ50nmではおよそ幅1200nmより光を吸い集める。したがって、溝の間隔がこれより短い場合にはそれぞれの溝が光を吸収する幅が重なり光を十分に集めることができず増強度は小さくなる。またこの幅は有限であり、溝の間隔がこれより広くなっても電場増強度は一定値に収束する(図2)。周期構造においては溝が周期的に並んだことで回折格子となり、鋭いピークが入射波長と周期幅とが近づいた場合に発生する。ただし、回折格子による電場増強と溝の表面プラズモンによる電場増強が同じ入射波長で生じた場合は互いに増強を打ち消すことが確認された(図3)。溝は光アンテナとして光を吸収するが(図4)、回折格子による増強の場合には渦が発生し入射光の一部だけが溝に吸収される。溝の増強と回折格子の効果が重なった場合にはこの渦の効果が優先され、溝に十分な光が集まらない。溝の深さは共鳴波長の値と関係している。これは共鳴時に溝の深さ方向に定在波が発生することと対応し、深くなるほどに長波長において共鳴が発生する。また、増強度は深さ方向に対し極大値を持ち、溝幅5nmに対しては深さ70nmにおいて最大となる。溝深さ50nmでは溝幅5nmで最大の電場増強度を示した。溝幅が狭くなるほど溝の左右の金属表面の表面プラズモンによる相互作用が強くなり、電場増強が強まると考えられる。しかし、溝幅が狭くなることで溝の存在が薄れ、光アンテナとして光を吸収する範囲が狭くなった結果、溝幅と電場増強度に極大値が発生したのだと考えられる。以上の結果は金の上にシリカの溝を作成した場合の結果であるが、銀とシリカでも溝の条件の変更に対し同様な変化の傾向が得られた。電場増強は銀では桁が一つ大きい値が得られたが、銀は加工の困難さがあるためにナノシートプラズモン共振器にはあまり用いられていない。次に孤立系の境界要素法計算で擬似的に周期系を計算した場合の結果と考察を示した。金の直方体の上部に溝を刻み、溝の幅や深さ、間隔を変えた場合の電場増強度を計算した。溝を複数刻み孤立系で擬似的に周期系を実現した場合には溝の場所によって電場増強度の大きさや変化の傾向が異なっていた。これは系全体を回る表面プラズモンが発生し、電場増強度に影響を与えていると考えられる。

第5章において全体をまとめた。本論文が計算した周期プラズモン共振器の構造は単純な溝構造のみであり、得られた電場増強度の値は単一分子のラマン検出には及ばない。しかし、溝構造の周期間隔、溝幅、深さの各要素が電場増強度とそれを与える入射波長とどのような関係にあるかを明らかにした。溝が光アンテナとして働くことを示し、周期構造による溝同士の光の吸い込みの干渉、回折格子の影響を明らかにした。溝幅や深さに対する最適値の存在を示すなど、計算による設計指針の重要さと強力さも示している。また、本研究で新たに開発された周期境界要素法計算とそれを実現した複素座標法は周期系のみならず、半無限系計算など非周期系への計算に応用することもできる。周期境界要素法計算により得られた二次元周期プラズモン共振器に対する考察はその作成に際して溝幅や深さに対する指針を与えるものと期待する。

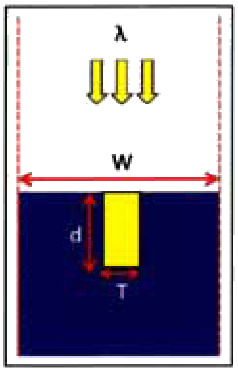


図１　計算モデル。青色部分が金、黄色がシリカを示す。周期幅 W, 溝深さ d, 溝幅 T を変えてシリカ直上 1nm の電場増強度を計算した。

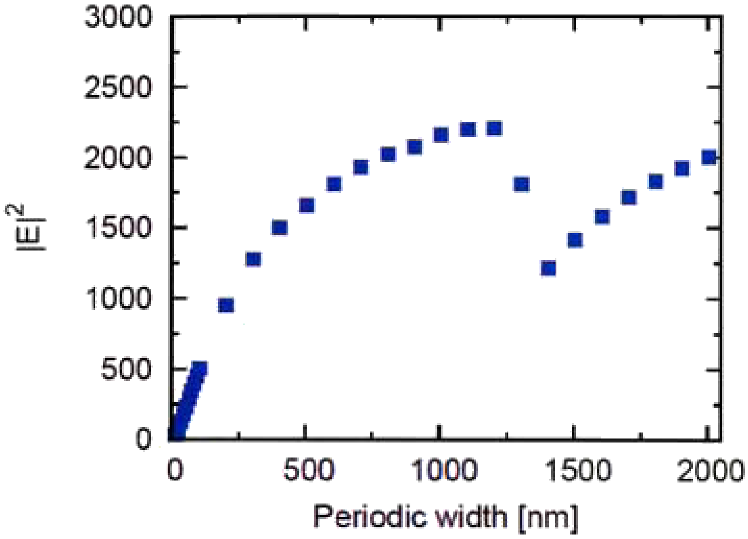
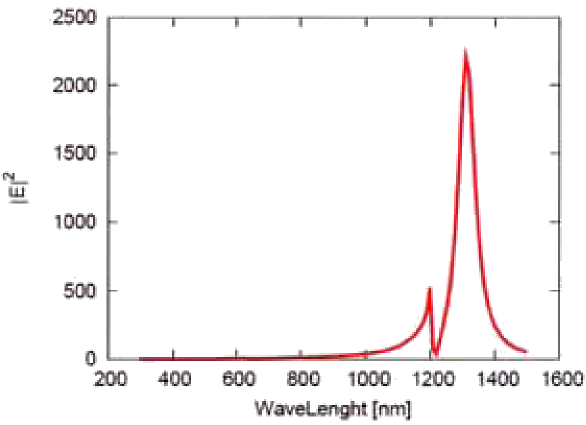
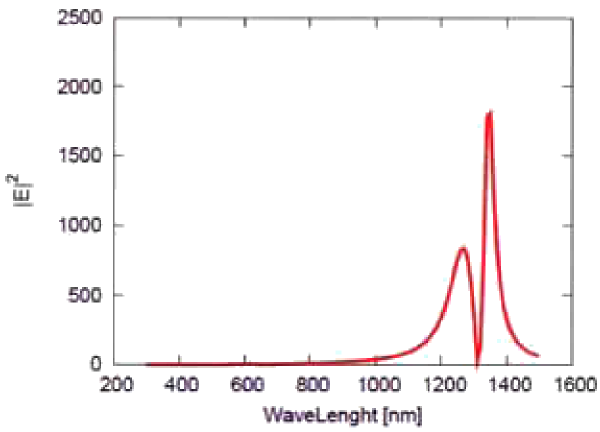


図２ 周期幅 W を変化させた場合の電場増強度。



(a) W=1205 [nm]



(b) W=1305 [nm]

図３ 周期幅 W を変化させたときの波長に対する電場増強度変化。(a) W=1205[nm], (b) W=1305[nm] に対応する。溝の増強と回折格子の増強が重なると増強度が減少する。

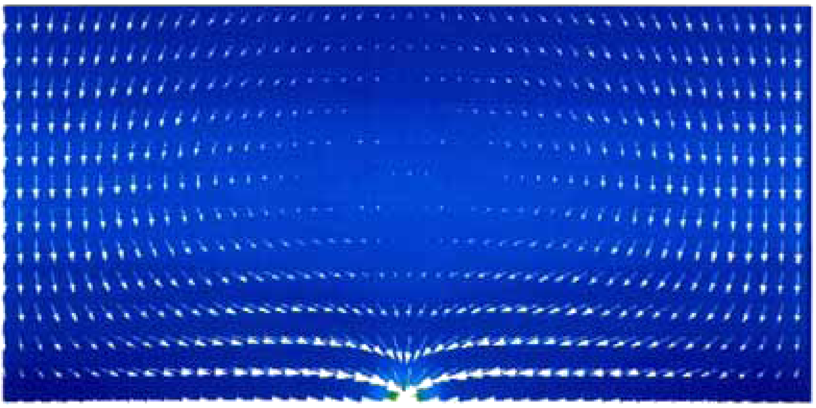


図４ 最大の電場増強度が得られた時のポインティングベクトル。図の中央下部に溝が存在する。白い矢印で示すポインティングベクトルが周期幅全体から溝に流れ込んでいる。周期幅 W=1205[nm], 溝深さ d=60[nm], 溝幅 T=5[nm]で最大の電場増強度として約 2500 の値が得られた。

論文審査結果の要旨

光と金属の自由電子が結合して金属表面に生じるプラズモンを用いたプラズモニクスは近年のナノ加工技術の発展により注目を集めている研究分野である。表面プラズモンはその特性の一つとして光の著しい増強効果を持ち、この効果を用いて表面増強ラマン散乱と呼ばれる物質特定が行われている。電場増強効果は金属微小球を用いた場合に特に強大であり、直径数十 nm の金属微小球の間では単一分子のラマン散乱検出が可能である。しかし、金属微小球を用いるため再現性が難しく、微小球に置き換わる再現性がよく高い電場増強効果を持つ人工構造物の探索が必要とされている。本論文は金属膜上に周期的に溝が並んだ周期プラズモン共振器と呼ばれる構造の電場増強を境界要素法により求めたものであり、人工構造物を用いたラマン散乱測定の応用と解析を推進する成果を示した。

本論文では数値計算手法として境界要素法が選択されているが、これは計算対象となる系に最適な計算手法である。一般的な電磁界解析としては FDTD 法が簡易であり、周期計算であれば RCWA 法も計算法として確立されている。しかし、計算対象となる周期プラズモン共振器の構造は金属膜に周期的に幅数 nm、深さ数十 nm の溝が刻まれた構造である。この溝が数百 nm を超える幅から光を吸い集め、溝内部でプラズモン共鳴による電場増強を発生させる。したがって溝近傍で精密にメッシュを刻む必要がある一方、広い範囲も精度よく求める必要がある。境界要素法はこの要請を容易に満たすことのできる手法であり、手法選択として妥当である。

本テーマは境界要素法による新たな周期系計算法も提示している。境界要素用による従来の周期計算法は、すべての周期構造からの和を足し合わせるという考えによって実現されている。二次元系の場合、ハンケル関数をベッセル関数の加法定理により分解しその条件収束を考慮して値を収束させる。一方で本論文は単一の周期構造のみの計算で周期計算を可能としている。これはより簡易に周期系計算を実行できるということであり、メタマテリアル系の電磁界計算など境界要素法の利便性を向上し適用範囲を広げることに大きな寄与を果たすと期待される。

本論文が境界要素法による新たな周期計算を可能にした最大の理由は複素座標拡張法の導入である。FDTD 法において用いられる無反射減衰領域を境界要素法に導入した新しい手法である。これはマクスウェル方程式を複素座標に拡張し、その上で再度境界要素法の定式化を行ったものである。誘電率と透磁率に手を加えず座標のみ複素数とすることにより無反射で減衰する領域を作り出している。この手法は半無限系への応用や、流体や圧力問題など力学系への適用も期待できるなど広く応用できる。

本論文が計算した周期プラズモン共振器の構造は単純な溝構造のみであり、得られた電場増強度の値は単一分子のラマン検出には及ばない。しかし、溝構造の周期間隔、溝幅、深さの各要素が電場増強度とそれを与える入射波長とどのような関係にあるかを明らかにしている。溝が光アンテナとして働くことを示し、周期構造による溝同士の光の吸い込みの干渉、回折格子の影響を明らかにした。溝幅や深さに対する最適値の存在を示すなど、計算による設計指針の重要さと強力さも示している。この論文による解析は限定的であるが、境界要素法の周期計算手法を新たに与え、周期プラズモン共振器が構造の条件によって電場増強度が変化することを示した点に価値が認められる。本論文の手法と結果はさらなる構造特性計算の基礎となり得るであろう。

以上のように、本論文は新たな計算手法の構築という新規性、周期プラズモン共振器の構造設計への応用という実用性、さらに境界要素法の利便性向上と複素座標拡張法の応用可能性を含んでいる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。