

金ナノ粒子配列における赤外吸収増大電場シミュレーション

Simulations of enhanced electric field by surface enhanced infrared absorption for Au nanoparticle array

弘前大院理工¹, 弘前大理工², 弘前大教育³,○中嶋 洋¹, 碓 亜紀彦², 石郷 侑汰¹, 津島 将導¹,熊谷 遊太³, 島田 透³, 鈴木 裕史¹Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ¹. Fac. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ².Fac. of Edu., Hirosaki Univ³.○Hiroshi Nakashima¹, Akihiko Ikari², Yuta Ishigo¹, Masamichi Tsushima¹,Yuta Kumagai³, Toru Shimada³, Yushi Suzuki¹

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[緒言] 金属ナノ粒子薄膜上に堆積した分子の赤外吸収強度が増大する表面増大赤外吸収 (SEIRA) 現象は、赤外分光法の測定感度が飛躍的に上昇するため、超高感度分析用センサーやバイオセンサーなどに応用が期待されている。SEIRA 現象を応用した効率的なセンサーを作成するためにはその発現機構の解明が必須である。以前の研究において、我々が過去に提唱した Square Columnar Model (SCM) 増大機構^[1]により、SEIRA 現象における吸収増大を説明できることを明らかにした。^[2] この結果から、SCM 増大機構によりナノ粒子間の分子に作用する電場強度が増大され、SEIRA 現象が生じている可能性が示されたが、どの程度の増大電場が発生しているのかは明らかになっていなかった。そこで本研究では、角柱金属ナノ粒子配列薄膜において、ナノ粒子間の分子に作用する電場強度の増大率を明らかにするため研究を行った。

[実験方法] 粒子高さ 53nm (Cr 接着層 3 nm, Au 層 50 nm)、粒子サイズ 100–350 nm、粒子間隔 100–300 nm の角柱金ナノ粒子配列を Si 基板上に電子線リソグラフィを用いてリフトオフ法で作成した。赤外吸収強度測定には Varian 670/610-IR 顕微赤外分光器を用いた。吸収増大の評価対象として、金ナノ粒子配列上にスピコートで作成したポリアクリル酸 (PAA) 薄膜を用いた。金ナノ粒子の形態は電界放出形走査型電子顕微鏡を用いて評価した。

[計算手法] Si 基板上の角柱金ナノ粒子配列のナノ粒子間の PAA 分子に作用する電場強度を計算するために、4 層系 (Si 基板/金ナノ粒子と PAA 分子の混合層/ PAA 分子オーバーレイヤー層/空気) の Fresnel の式を用いた。金ナノ粒子の光学定数は参考文献^[3]に記載されているバルクの金の値を用いた。データが記載されていない区間はスプライン補間した。PAA 分子の光学定数は、実験で測定した PAA 分子の $\nu(\text{C}=\text{O})$ バンドに対して Lorentz 振動子モデルでフィットして求めた。金ナノ粒子と PAA 分子の混合層の誘電率は、SCM を適用して求めた。ナノ粒子間の PAA 分子に作用する電場強度の計算を、PAA 分子の $\nu(\text{C}=\text{O})$ バンドのピーク波数に対応する 1707.5 cm^{-1} で行った。ナノ粒子間の PAA 分子に作用する電場強度を、Si 基板上に堆積した PAA 分子薄膜内の電場強度で規格化することにより、電場強度の増大率を評価した。

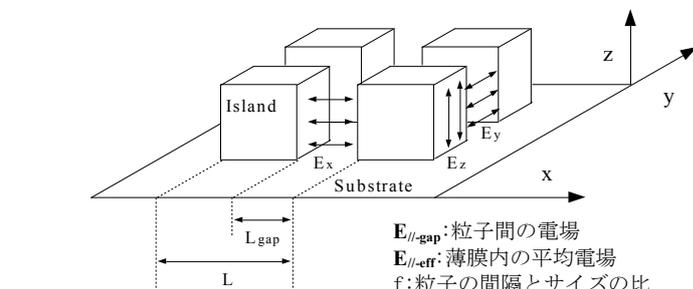
[結果] Fresnel の式と SCM を用いた計算により、角柱金ナノ粒子配列のナノ粒子間の PAA 分子に作用する電場強度が最大で 120 倍以上になることが明らかになった。この結果から、赤外吸収増大現象における吸収増大機構において、SCM 増大機構に起因して最大で 100 倍以上の吸収増大が生じる可能性が示された。また、この増大された電場は金ナノ粒子薄膜の厚さ方向において増大率にほとんど差がなかった。したがって、SEIRA 現象を応用した分子センサーなどのデバイスにおいて、測定対象分子の定量を行う際に補正を必要としないので大きな利点があると考えられる。

[謝辞] 本研究で用いた金ナノ粒子配列は、東京大学の微細加工プラットホームの施設を利用して作成された。本研究における測定では、弘前大学の機器分析センター所有の分析機器を用いた。

[1]: Y. Suzuki, K. Kita, N. Matsumoto, Appl. Phys. A 77, 613–617 (2003).

[2]: H. Nakashima et al., 第 76 回応用物理学会春季学術講演会 11a-A20-5.

[3]: O.S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, Dover Publications Inc., New York, 1992 chapter 4.



ϵ_p : 粒子の誘電率, ϵ_g : 隙間の誘電率
 ϵ_{eff} : 薄膜の平均誘電率
 垂直入射の場合、Maxwell 方程式から
 $\epsilon_g E_{//\text{-g}} = \epsilon_{\text{eff}} E_{//\text{-eff}}$

$$E_{//\text{-gap}} = E_{//\text{-eff}} \frac{\epsilon_p (1 + f)}{\epsilon_g + \epsilon_p f}$$

SCM の模式図と式、及び SCM を用いて計算したナノ粒子間の分子に作用する電場強度増大率と最大値で規格化された増大された電場の膜厚方向強度分布

