

## 金ナノ粒子配列における赤外吸収増大スペクトルのシミュレーション Simulations of surface enhanced infrared absorption spectra for Au nanoparticle array

弘前大院理工<sup>1</sup>, 弘前大理工<sup>2</sup>, 弘前大教育<sup>3</sup>,

○中嶋 洋<sup>1</sup>, 碓 亜紀彦<sup>2</sup>, 石郷 侑汰<sup>2</sup>, 津島 将導<sup>2</sup>,

熊谷 遊太<sup>3</sup>, 島田 透<sup>3</sup>, 鈴木 裕史<sup>1</sup>

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.<sup>1</sup>. Fac. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.<sup>2</sup>.

Fac. of Edu., Hirosaki Univ.<sup>3</sup>.

○Hiroshi Nakashima<sup>1</sup>, Akihiko Ikari<sup>2</sup>, Yuta Ishigo<sup>2</sup>, Masamichi Tsushima<sup>2</sup>,

Yuta Kumagai<sup>3</sup>, Toru Shimada<sup>3</sup>, Yushi Suzuki<sup>1</sup>

E-mail: uc@cc.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飛躍的に増大され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 現象による吸収増大は、金属ナノ粒子薄膜の形態に依存するので、これ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。過去に我々は、SEIRA 現象において薄膜の形態パラメータの中では粒子間隔 / 粒子サイズ比が小さくなるほど赤外吸収強度が増大すること、及び吸収増大の変化に対するこの形態パラメータの影響が非常に大きいことを明らかにした。<sup>[1,2]</sup> これらの結果から、我々が過去に提唱した Square Columnar Model (SCM) 増大機構<sup>[3]</sup>により、SEIRA 現象における吸収増大を説明できる可能性が示された。そこで本研究では、角柱金属ナノ粒子配列薄膜における SEIRA スペクトルを SCM 増大機構によりどの程度再現可能なかを明らかにするために研究を行った。

**[実験方法]** 粒子高さ 59 nm (Cr 接着層 3 nm, Au 層 56 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 基板の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。赤外吸収スペクトルの測定は Varian 670/610-IR 顕微赤外分光器を用いて行った。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法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型走査型電子顕微鏡を用いて評価した。

**[計算法]** Si 基板上の角柱金ナノ粒子配列上に堆積した PAA 分子の赤外吸収増大スペクトルをシミュレートするために、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。PAA 分子の光学定数は、実験で測定した PAA 分子の ν(C=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。我々の過去の研究<sup>[4]</sup>により、これらの計算モデルを用いることで SEIRA スペクトルを非常に良くシミュレート可能であることが確認されている。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。

**[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上に堆積した PAA 分子の赤外吸収増大率をかなり良く再現できた。特に、粒子間隔 / 粒子サイズ比の変化に対する吸収増大率の傾向を非常に良く再現できた。これらの結果から、赤外吸収増大現象における吸収増大機構において、SCM 増大機構に起因する吸収増大が存在することが明らかになった。また、SCM 増大機構に基づく吸収増大だけでなく、最大で 1 桁程度の増大を示す付加的な増大機構がある可能性が示された。

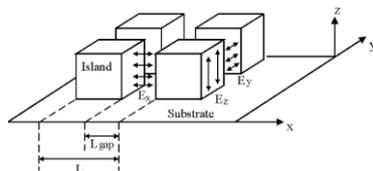
**[謝辞]** 本研究で用いた金ナノ粒子配列は、東京大学の微細加工プラットホームの施設を利用して作成された。

[1]: H. Nakashima et al., 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-C11-7.

[2]: H. Nakashima et al., 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-A6-14.

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

[4]: H. Nakashima, K. Kita and Y. Suzuki, Adv. in Appl. Phys., Vol. 2, 2014, no. 1, 27 - 42.



$\epsilon_p$ : 粒子の誘電率,  $\epsilon_g$ : 隙間の誘電率

$\epsilon_{eff}$ : 薄膜の平均誘電率 とする。

垂直入射の場合, Maxwell 方程式から

$$\epsilon_g E_{//g} = \epsilon_{eff} E_{//eff}$$

このとき以下のように定義する。

$E_{//gap}$ : 粒子間の電場

$E_{//eff}$ : 薄膜内の平均電場

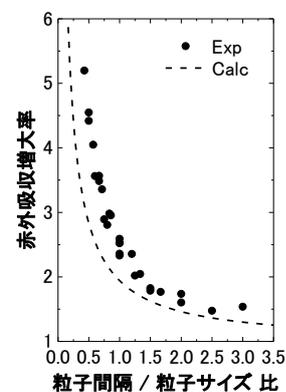
隣り合った粒子がキャパシタの直列接続の関係にあると考える。

粒子の間隔とサイズの比

$f = L_{gap} / (L - L_{gap})$  とすると

粒子間の電場は以下のように表せる。

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



SCM の模式図と式、及び SCM を用いて計算した

赤外吸収増大率と実験値の比較