

EITメタマテリアル格子と有機分子との共鳴結合を用いた高感度赤外吸収分光

EIT metamaterial lattice for enhanced sensitivity of infrared molecular detection

岡大¹, UCB², 理研³, 東工大⁴ ○原 修平¹, 石川 篤^{1,2,3}, 田中 拓男^{3,4}, Xiang Zhang², 鶴田 健二¹Okayama Univ.¹, UC Berkeley², RIKEN³, Tokyo Inst. of Tech.⁴ ○S. Hara¹, A. Ishikawa^{1,2,3}, T. Tanaka^{3,4}, X. Zhang² and K. Tsuruta¹

E-mail: a-ishikawa@okayama-u.ac.jp

微細な光共振器の周期構造体であるメタマテリアルを用いると、ナノ領域における光-物質相互作用とそれを反映した巨視的な光物性を自在に制御でき、従来にない光機能の実現できる。近年の超微細加工技術の発展に伴い、より複雑なモード結合を有するメタマテリアルの実現が可能となり、高性能な光センシングへの応用が試みられている。中でもファノ共鳴を示すメタマテリアル構造体は、非常に強い局所増強電場を生み出すことに加え、分子振動モードとの特徴的な共鳴結合を示すことから、表面増強赤外吸収分光法 (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, SEIRA) の飛躍的な高感度化が可能である [1,2]。本報告では、プラズモンホットスポットの高密度・長寿命化を目的に、電磁誘導透明化 (Electromagnetically Induced Transparency, EIT) の古典アナログを示すメタマテリアルを用いたSEIRAについて議論する。実験および解析から、EITメタマテリアル格子に四重極子プラズモンが相互補完されながら一様に形成され、高密度充填されたホットスポットに起因したSEIRAの分子信号増強を確認した [3]。

図1(a)は、4つのユニットセルからなるEITメタマテリアル格子の概略図を示している。各ユニットセルは、垂直に配置された金ナノロッドペアおよび直上に水平配置した金ナノバーからなるメタ分子で構成されている。また、ホットスポット高密度充填化のために上下に隣接するユニットセルとの距離は十分小さく、近接場相互作用できる設計となっている。図1(b)-(d)のSEM像に示すように、横変位量の異なる $d = 0$ (緑), $P_x / 4$ (青), $P_x / 2$ (赤) の3種類のメタ表面を作製し、上下に隣接するユニットセルとの相互作用を比較した。設計においてはSEIRA応用を考慮して、検出対象試料のC=O振動モードとスペクトル的に重なり合う 1730cm^{-1} 付近にEITモードを有するようにユニットセル構造を選定した。図2(a,b)は、50nmのPMMA薄膜をコートした場合のFT/IRスペクトル測定および解析結果である。 $d = P_x / 2$ (赤色) の場合ではメタマテリアル格子のEIT透過ピーク内に特徴的な反共鳴ディップが現れており、その分子信号強度は $d = 0$ (緑) の場合の約2倍であった。これはEITモード励起によってホットスポットが高密度充填され、単位格子あたりの密度が約2倍になったことに起因する。また、分子振動周波数における各メタマテリアル格子のフィールド分布 $|E|$ を図2(c)に示す。 $d = 0$ (左) の場合、C=O分子振動モードは水平ナノロッドの双極子プラズモンを消光し、単一透過ディップ内に典型的な反共鳴ピークを生成している。一方、 $d = P_x / 2$ (右) の場合においては格子内の四重極子プラズモンに対して分子振動モードが共鳴結合することで、四重極子モードだけでなく双極子モードが混在したフィールド分布を有していることがわかった。発表では、EITメタマテリアル格子を用いたSEIRAの検出感度特性についても議論する。

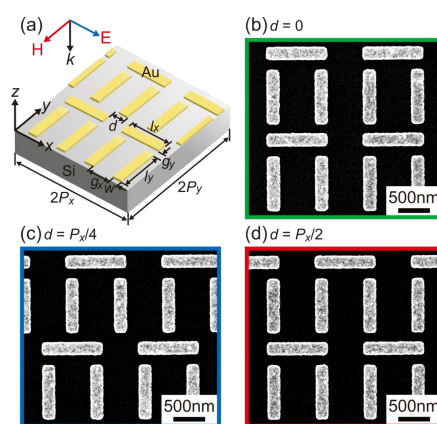


図1 EITメタマテリアル格子概略図とSEM像

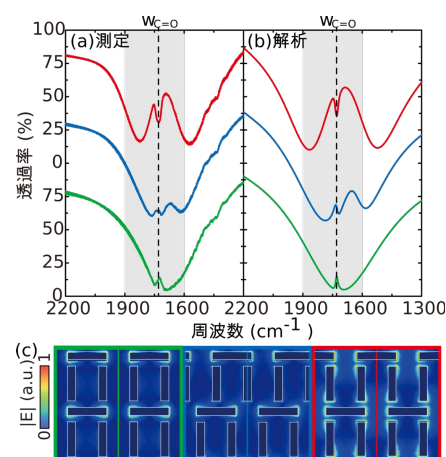


図2 SEIRA特性およびフィールド分布

謝辞：本研究の一部は、科研費 (No. 15K0237) および岡山大学自然生命科学研究支援センター 分析計測 極低温部門 分析計測分野の援助により行われた。

参考文献：[1] Sci. Rep. **5**, 12570 (2015). [2] Sci. Rep. **7**, 3205 (2017). [3] Appl. Phys. Lett. **111**, 243106 (2017).