Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-07-01

平面導波路系における結合電磁気モードの光機能性色素を用いた動的制御と局所電場観測

本倉，健吾

(Degree)
博士（工学）

(Date of Degree)
2023-03-25

(Date of Publication)
2024-03-01

(Resource Type)
doctoral thesis

(Report Number)
甲第8640号

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482388

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。

博 士 論 文

平面導波路系における結合電磁気モードの
光機能性色素を用いた動的制御と局所電場観測

2023 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科

本倉　健吾

目次

第 1 章　序論 1
1.1　フォトニクスにおける結合電磁気モード 1
1.1.1　Fano 共鳴 2
1.1.2　Electromagnetically induced transparency (EIT), absorption (EIA) 6
1.1.3　モード分裂 7
1.2　平面多層膜構造における結合電磁気モード 9
1.2.1　平面構造が有する電磁気モード 9
1.2.2　全反射減衰法（Attenuated total reflection: ATR 法） 12
1.2.3　結合電磁気モードに関する先行研究 14
1.3　本論文の概要 17
第 2 章　蛍光による局所電場挙動の観測 21
2.1　はじめに 21
2.2　試料構造 22
2.3　実験方法 25
2.3.1　試料作製方法 25
2.3.2　測定方法 26
2.4　実験結果と電磁気計算結果 29
2.4.1　Fano 型試料に関する結果 29
2.4.2　Split 型試料に関する結果 38
2.5　結合調和振動子モデルによる解析 43
2.5.1　結合調和振動子モデル 44
2.5.2　Fano 型試料に関する結果 47
2.5.3　Split 型試料に関する結果 51
2.6　まとめ 56
第 3 章　スペクトル形状の動的制御 (I) 57
3.1　はじめに 57
3.2　試料構造 59
3.3　実験方法 62
3.3.1　試料作製方法 62
3.3.2　測定方法 62
3.4　実験結果 65
3.4.1　DR1-PS 単層膜の吸収特性 65
3.4.2　多層膜試料の ATR 測定結果 66

3.5　Fano 関数による解析.....69
3.5.1　一般化 Fano 関数.....69
3.5.2　一般化 Fano 関数によるフィッティング結果.....70
3.6　電磁気計算による解析.....73
3.6.1　光学定数の推定.....73
3.6.2　電磁気モードの同定.....75
3.6.3　Fano 形状変化の機構.....77
3.7　まとめ.....81
第 4 章　スペクトル形状の動的制御 (II).....82
4.1　はじめに.....82
4.2　試料構造.....83
4.3　実験方法.....85
4.3.1　試料作製方法.....85
4.3.2　測定方法.....86
4.4　実験結果.....88
4.4.1　SP-PS 単層膜の吸収特性.....88
4.4.2　多層膜試料の ATR 測定結果.....89
4.5　電磁気計算による解析.....92
4.5.1　構造パラメータの推定.....92
4.5.2　スペクトル形状変化の機構.....96
4.5.3　吸収応答の増強.....100
4.6　まとめ.....103
第 5 章　ナノ周期複合構造における共鳴波長の動的制御.....104
5.1　はじめに.....104
5.2　試料構造.....105
5.3　電磁気解析.....106
5.3.1　計算方法.....106
5.3.2　基本的な光学特性.....107
5.3.3　屈折率応答.....111
5.3.4　ディスク高さ依存性.....112
5.4　実験方法.....116
5.4.1　試料作製方法.....116
5.4.2　測定方法.....118
5.5　実験結果.....119
5.6　まとめ.....122
第 6 章　結論.....124

参考文献 128
研究業績 141
謝辞 143

第 1 章　序論

1.1　フォトニクスにおける結合電磁気モード

フォトニクス（photonics）とは、光の制御や光と物質の相互作用を研究する分野であり、その科学技術は、光照明や光通信のみならず、バイオ、セキュリティなど様々な方面への応用が期待されている。多くのフォトニクス技術では、適切に設計された構造体が有する電磁気モードが中心的な役割を担う。電磁気モードとは、構造体に存在する離散的な電磁場の振動形態のことを指し、これが構造体の光学応答に大きく寄与する。例えば、反射率が高い 2 つのミラーで挟まれた構造には、光がミラー間を繰り返し反射することに起因する Fabry-Pérot モードが存在し、これによりミラー間に高い光閉じ込め効果が得られることから、レーザー発振に応用されている。また、光通信に使われる光ファイバーは、高屈折率なガラスやプラスチック材料の周囲を低屈折率な材料で取り囲んだ 2 層構造を持ち、この構造には高屈折率な中心部に光を閉じ込めながら伝搬させる導波モードが存在するため、長い距離に渡って光を伝送することができる。したがって、構造体が有する電磁気モードの原理や光学応答を理解し、電磁気モードを適切に制御することは、フォトニクス技術の基盤として重要と言える。

近年では、ナノ加工技術の発達により、複雑な形状を持ったナノ構造体の作製が可能になった。それに伴って、ナノ構造体の光学応答を扱うナノフォトニクスに注目が集まり、ナノ構造体の光学応答の特性解明や、ナノサイズで動作するデバイス応用に向けた研究が盛んに行われている [1,2]。ナノ構造体の光学応答を主として担うのは、金属ナノ構造体が持つ局在型表面プラズモン共鳴モード [3]と、誘電体ナノ構造体が持つ Mie 共鳴モード [4]である。これらの電磁気モードの寄与によって、球形ナノ粒子などの単一のナノ構造体に電磁場の閉じ込め効果や散乱光の指向性などが現れ、ナノサイズでの光の制御や物質と光の相互作用が可能になる。

さらに、近年の研究によって、複数のナノ構造体を組み合わせて作られるダイマー等の複合構造では、複数の電磁気モードが相互作用することで、単一の電磁気モードには存在しない新たな光学特性が現れることが示されている [5–9]。一般に、ある電磁気モードを持つ構造体が別の電磁気モードを持つ構造体と近接する場合、2 つの電磁気モードが構造体近傍に作る局所電場（近接場）が空間的に重なることで、電磁気モード間での電磁エネルギーのやり取りが可能になる。これを電磁気モードの結合と呼ぶ。電磁気モードの結合に伴い、複合構造が示す光学応答は単一の電磁気モードが示す光学応答から変調され、結合に関与する各電磁気モードの共鳴波長、線幅、結合の強さ等に応じて、様々な現象が生じる。以下に、電磁気モードの結合によって生じる代表的な現象である Fano 共鳴、Electromagnetically induced transparency (EIT), absorption (EIA)、 モード分裂の原理と研究例をまとめる。

1.1.1　Fano 共鳴

フォトニクスにおける Fano 共鳴は、狭い線幅を示す電磁気モード(Sharp mode)が広い線幅を示す電磁気モード(Broad mode)と干渉することにより、図 1.1(a)のような左右非対称なスペクトル線が生じる現象である。

Fano 共鳴が初めて発見されたのは量子系であり、1930 年代に原子の連続吸収帯の中に非対称なスペクトル線が観測されたことから研究が始まった。Ugo Fano は、量子力学的な解析を通して、この非対称なスペクトル線が連続状態と離散状態の干渉に由来するという解釈を与えた [10,11]。その後、このように共鳴と干渉が同時に起こり、非対称なスペクトル線が現れる現象は Fano 共鳴と呼ばれるようになった。Ugo Fano はさらに、Fano 共鳴のスペクトル線を表すための関数として、次式(1.1)の Fano 関数を導いた。

$$\sigma_{\mathrm{F}}(x) = \frac{(x+q)^2}{x^2+1} \tag{1.1}$$

ここで、変数 x は角周波数 ω を用いて $x = 2(\omega - \omega_0) / \Gamma$ で表される。ω_0 は共鳴周波数、Γ は線幅である。q は Fano 関数の形状を決めるパラメータであり、非対称パラメータ、または Fano パラメータと呼ばれる。Fano 関数は共鳴周波数（$x = 0$）付近に極大と極小を持つ非対称なスペクトルを示し、$q = 1$ の場合には、図 1.1(a)のような形状になる。

Fano 共鳴に対して、干渉を伴わない通常の共鳴によるスペクトル線は、一般に次式(1.2)の Lorentzian 関数で表される。

$$\sigma_{\mathrm{L}}(x) = \frac{1}{x^2+1} \tag{1.2}$$

Lorentzian 関数は図 1.1(b)のような対称なスペクトル線を示し、共鳴周波数（$x = 0$）におい

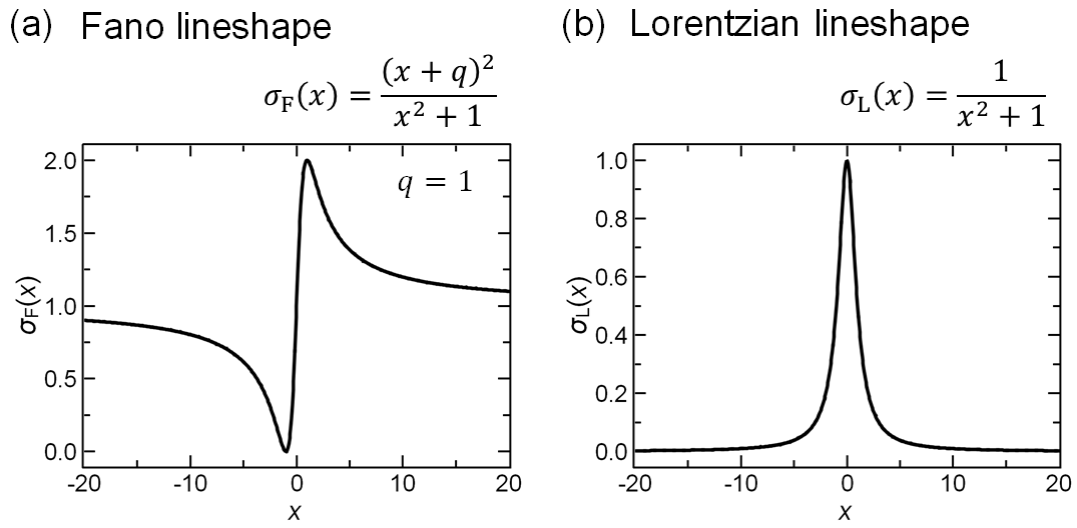

図 1.1　(a) Fano 関数 $\sigma_{\mathrm{F}}(x)$。関数の形状はパラメータ q に依存する。図は $q = 1$ の場合である。(b) Lorentzian 関数 $\sigma_{\mathrm{L}}(x)$。

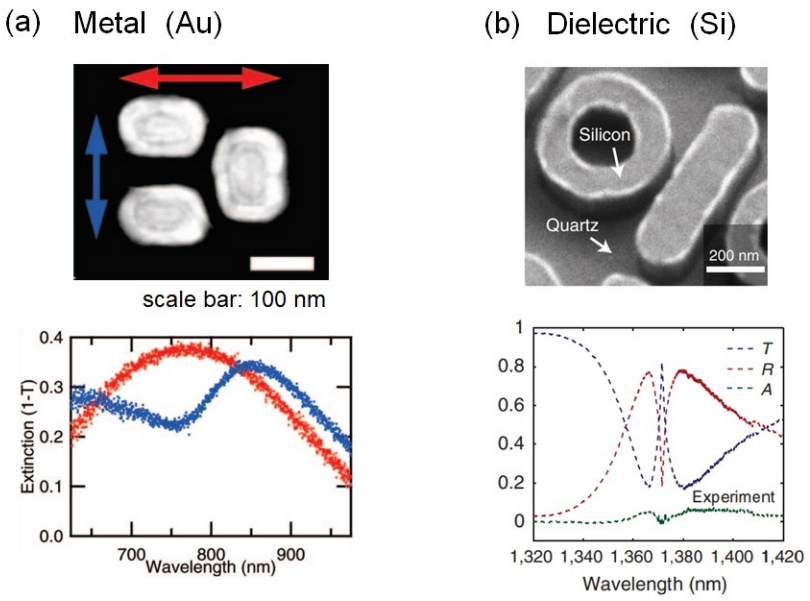

図 1.2　ナノフォトニクスにおける Fano 共鳴の観測例。(a) ドルメン型金属（金）ナノ構造の消光スペクトル[16]。(b) リング-ロッド型誘電体（シリコン）ナノ構造の透過、反射、吸収スペクトル[17]。

て最大値をとる。式(1.1)と式(1.2)を比べると分かるように、Fano 関数と Lorentzian 関数の数式上の違いは分子のみであり、Fano 関数の分子に含まれる q パラメータが Fano 共鳴を特徴付けている。

現在では、量子系に限らず様々な古典系において Fano 共鳴の存在が確認されており、音や光などの波動の干渉を伴う系で普遍的に起こる現象であることが分かっている。特に、前述のようにナノフォトニクスに関する研究が盛んに行われるようになったことを受け、様々なナノ構造体の分光スペクトル（反射、透過、散乱スペクトル等）で Fano 共鳴が観測されている [12–15]。その報告例を図 1.2 に示す。図 1.2(a)は金を用いた dolmen 型構造であり、消光スペクトル上に Fano 共鳴に特徴的な非対称なスペクトル線が確認できる [16]。図 1.2(b)はシリコンを用いたリング-ロッド型の構造であり、透過スペクトルと反射スペクトル上に Fano 共鳴による鋭い共鳴線が見られる [17]。この他にも、多量体構造 [18,19]やフォトニック結晶 [20,21]で Fano 共鳴が観測されている。

フォトニクスにおける Fano 共鳴は、一般に高損失で線幅の広い光学応答を示す電磁気モード（Broad mode）と、低損失で線幅が狭い光学応答を示す電磁気モード（Sharp mode）の間の干渉によって生じる。電磁気モードの損失は、一般に吸収損失と放射損失の 2 つの要素からなる。ナノ構造体で報告されている Fano 共鳴では、主に 2 つのモード間の放射損失の差で線幅の差を作り出している。つまり、電気双極子モードをはじめとする放射損失の大きなモード（Bright mode）が Broad mode として機能し、磁気双極子モード、電気四重極子モード等、放射損失の小さなモード（Dark mode）が Sharp mode として機能する。実際、図

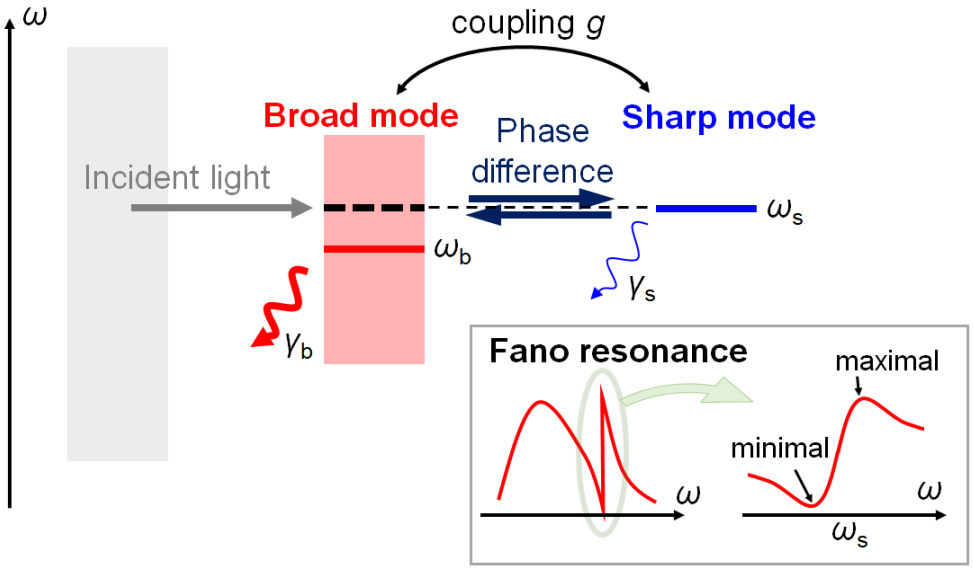

図 1.3　Fano 共鳴を示すフォトニクス系の周波数ダイアグラム。共鳴周波数 ω_b, 減衰定数 γ_b の Broad mode と共鳴周波数 ω_s, 減衰定数 γ_s（$\gamma_s << \gamma_b$）の Sharp mode が結合定数 g で結合する。入射光は Broad mode のみを励起し、Sharp mode は Broad mode との結合によって励起される。Broad mode と Sharp mode の間の位相差は Sharp mode の共鳴周波数 ω_s 付近で π に近い急激な変化を示す。両モードは、位相差が 0 のときに強め合い、π のときに弱め合うように干渉する。その結果、右下の挿入図のように ω_s 付近に極大と極小を持つ左右非対称なスペクトル線が現れる。

1.2(a)のドルメン型構造では、2 本の平行なロッドが持つ電気四重極子モードが Sharp mode として、それに垂直に配置された 1 本のロッドが持つ電気双極子モードが Broad mode として結合することで Fano 共鳴が生じている。図 1.2(b)のリング-ロッド型構造では、リングが持つ磁気双極子モードが Sharp mode として、ロッドが持つ電気双極子モードが Broad mode として結合することで Fano 共鳴が生じている。

Fano 共鳴が非対称なスペクトル線を示す原理は、次のように説明される。図 1.3 は、Fano 共鳴を示すフォトニクス系の周波数ダイアグラムである。Sharp mode は一般に Dark mode であるため、この系では Broad mode のみが入射光と結合すると考える。Sharp mode は、Broad mode と結合することで励起される。Broad mode と Sharp mode の間には周波数に依存する位相差が存在し、位相差に応じて互いに干渉する。電磁気モードの位相は、一般に共鳴ピーク付近で π だけ変化する。Sharp mode の共鳴周波数 ω_s 付近での位相を考えると、Sharp mode の位相は急激に変化する一方、Broad mode の位相変化は緩やかである。つまり、Sharp mode の共鳴ピークの周辺で、2 モード間の位相差は π 近く変化する。位相差が 0 のときに両モードは強め合い、位相差が π のときに弱め合う。その結果、図 1.3 の挿入図のように ω_s 近傍に極大と極小を持つ左右非対称のスペクトル線が生じる。

Fano 共鳴を示す系の分光的な振る舞いは、2 つの調和振動子がバネで結合された力学モ

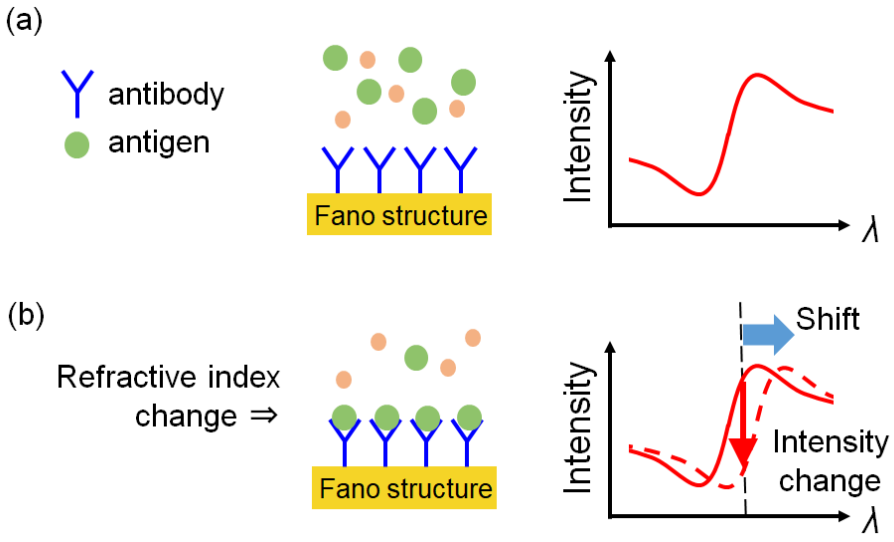

図 1.4　Fano 共鳴を用いたバイオセンサーの模式図。(a)抗原(antigen)吸着前と(b)抗原吸着後の Fano 構造と、そのスペクトル線。

デルによっても説明できることが示されている [22,23]。また、Gallinet らは、式(1.1)の Fano 関数に損失による影響の項を加えた一般化 Fano 関数を導き、実際に多くのナノ構造体が示す非対称なスペクトル線を一般化 Fano 関数で再現できることを報告している [7,23,24]。

このように Fano 共鳴が注目される理由の一つに、通常の Lorentzian 型の共鳴に比べて急峻なスペクトル線を示し、これを利用することでバイオセンサーの高感度化 [25,26]や、光スイッチの高速化 [27–29]などへの応用が期待できることがある。例として、Fano 共鳴を用いたバイオセンサーの高感度化について図 1.4 を用いて説明する。図 1.4(a)のように、Fano 構造の表面に抗体を固定したものをバイオセンサーとして想定する。このとき、検出対象である抗原が Fano 構造の表面付近に存在すると、抗原抗体反応の特異性により、図 1.4(b)のように抗原が Fano 構造表面の抗体に吸着する。これにより、Fano 構造表面の屈折率が変化する。屈折率が変化すると、図 1.4(b)のように Fano 共鳴のスペクトル線がシフトする。このシフトはスペクトルの各点において光強度の変化（縦軸方向の変化）をもたらし、光強度の変化として検出できる。以上がバイオセンサーの動作原理である。この動作原理は、フォトニクスにおいて提案されているバイオセンサーの一般的な動作原理と同様であるが、光強度の変化量はスペクトル線の微分に比例するため、Fano 共鳴の急峻なスペクトル線上では非常に大きな強度変化が得られ、これを利用することで抗原を高感度に検出できるようになると期待されている。光スイッチについても、これと同様に Fano 共鳴のシフトに伴う光強度変化量の増加を利用することで高速化が期待される。また、Fano 共鳴に伴う局所的な電場増強効果を利用した応用も期待されており、レーザー [30]や、表面増強ラマン散乱(SERS) [31]、表面増強赤外吸収(SEIRA) [32]などの増強分光、蛍光増強 [33–35]、非線形光学効果の増強 [36,37]などが報告されている。

1.1.2　Electromagnetically induced transparency (EIT), absorption (EIA)

Electromagnetically induced transparency (EIT)は、図 1.5(a)のように広い吸収帯の中に吸収が抑制される狭い領域（透過領域）が現れる現象であり、Electromagnetically induced absorption (EIA)は、図 1.5(b)のように広い吸収帯の中に、吸収がさらに増強される狭い領域が現れる現象である。EIT は 1991 年に Boller らによって [38]、EIA は 1998 年に Akulshin らによって [39]、いずれも原子系（量子系）ではじめて報告された。原子系での EIT, EIA のスペクトルは量子干渉に基づいて生じており、そのため Fano 共鳴の一種と考えることができる。つまり、EIT は 2 つの量子準位間の destructive な干渉、EIA はそれらの間の constructive な干渉による。EIT, EIA が生じるような量子状態は、高強度の制御光（ポンプ光）を照射し、原子の電子分布を変化させることで作り出される [38–40]。

近年、結合共振器 [41,42]、フォトニック結晶 [43]、金属ナノ構造 [44–48]などのフォトニクス系（古典系）でも EIT-like, EIA-like なスペクトルが生じることが示されている。フォトニクス系では、EIT-like, EIA-like なスペクトルの実現にはポンプ光を必要とせず、適切に設計された構造体で、図 1.3 に示したような 2 つの電磁気モード間の干渉を起こすことによって実現される。吸収スペクトル上に鋭いスペクトルを示す EIT, EIA は、次のような利点を有する。媒質の吸収と屈折率は、Kramers-Kronig の関係で密に結ばれているため、EIT-like, EIA-like な吸収スペクトル線が実現されると、その鋭いスペクトル線の周辺の周波数における屈折率も急激な変化を示し、媒質の分散が急な勾配を持つようになる。それに伴って光の群速度に大きな変化が生じる。特に EIT-like なスペクトルの周辺の周波数では、群速度が遅くなるスローライト効果が現れ、通常よりも物質と光の相互作用時間を長くすることができるため、光デバイスの小型化や物質と光の相互作用の増強などの観点から注目されている [44,49]。

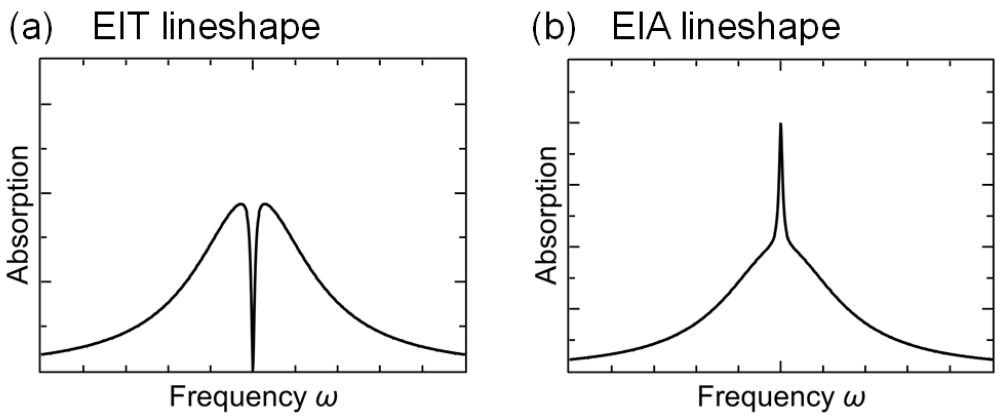

図 1.5　(a) Electromagnetically induced transparency (EIT), (b) Electromagnetically induced absorption (EIA) のスペクトル線（吸収スペクトル）。

1.1.3　モード分裂

一般に 2 つの電磁気モードが結合した系は、電磁場が同位相で振動する対称モード（Symmetric mode）と逆位相で振動する反対称モード（Anti-symmetric mode）を固有モードとして持つ [50–52]。この 2 つの固有モードの共鳴周波数は一般に異なり、モード間の結合が強くなるにつれて共鳴周波数の差は広がる。結合の強さとは、モード間での電磁場エネルギーの交換レートのことであり、モード間の局所電場の空間的な重なりが大きいほど、結合は強くなる。構造体の配置などによっては、電磁気モードが非常に強く結合する状態を作ることができ、モード間の結合が非常に強い場合には、対称モードと反対称モードがスペクトル上で分裂した 2 つのピークとして観測されるようになる。これをモード分裂と呼ぶ。

モード分裂の一例として、プラズモンハイブリダイゼーションが挙げられる [5,51–54]。プラズモンハイブリダイゼーションとは、複数の表面プラズモン共鳴モードが結合することで、結合系において非結合状態とは異なる共鳴周波数を持つ表面プラズモン共鳴モードが生じる現象である。図 1.6 は、局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）モードを有する金ナノシェル構造におけるプラズモンハイブリダイゼーションの研究例である [51]。図のように直径が異なる 2 つの金ナノシェル構造を中心が一致するように配置すると、各ナノシェル構造が持つ LSPR モードが結合する。2 つのナノシェル間のギャップが非常に小さくなるように配置した場合には、LSPR モードに伴う近接場の重なりが大きくなることで、モードどうしが強く結合し、2 つに分裂した散乱ピークとしてモード分裂が観測される。散乱スペクトルのような遠方場のスペクトルに加えて、近接場の応答も電磁気モード間の相互作用によって大きく変化する。例えば、プラズモンハイブリダイゼーションによって、近接場の増強度が単一の電磁気モードに比べて増強されることが報告されている [55]。また、モード分裂は金属ナノ構造に限らず、例えばウィスパリングギャラリーモード共振器の結合系 [56]など、

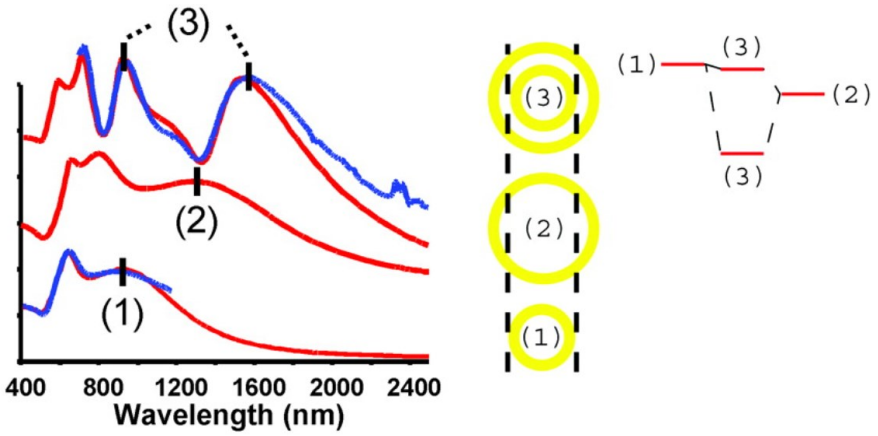

図 1.6　同心球金ナノシェル構造におけるプラズモンハイブリダイゼーションによるモード分裂 [51]。直径の異なる単体の金ナノシェル構造(1), (2)と、それらを複合した構造(3)における散乱スペクトル。

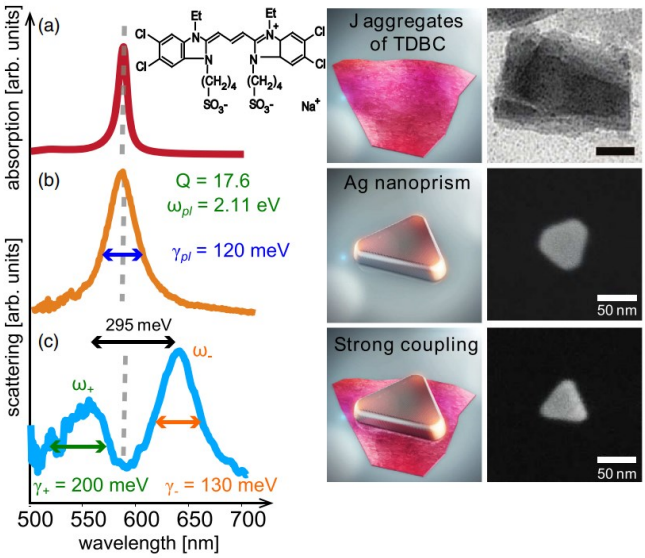

図 1.7　銀ナノ構造と TDBC J-aggregate の結合系における Rabi 分裂 [59]。(a) TDBC J-aggregate の吸収スペクトル、(b) 銀ナノ構造の散乱スペクトル、(c) 銀ナノ構造と TDBC J-aggregate の結合系における散乱スペクトル。

共振器の結合系 [57]で一般的に見られる現象である。

モード分裂に類似した現象に、Rabi 分裂がある。モード分裂は電磁気モードどうしが強く結合して生じるスペクトル上の分裂であるが、Rabi 分裂は電磁気モードと物質の光学遷移が強く結合して生じる準位の分裂である。特に、金属ナノ構造は表面プラズモン共鳴によって構造表面に増強電場を伴うことから、金属ナノ構造を共振器とする Rabi 分裂が多く報告されている [58–62]。図 1.7 は、銀ナノプリズム構造と TDBC の J-aggregate の結合系における Rabi 分裂の観測例である [59]。TDBC J-aggregate は大きな振動子強度を有し、図 1.7(a)のような吸収ピークを示す。一方、銀ナノプリズム構造は共振器として機能し、図 1.7(b)のように LSPR に由来した散乱ピークを示す。銀ナノプリズム構造と TDBC J-aggregate を図 1.7(c)のように接触させた結合系では、LSPR による銀ナノプリズム表面の増強電場が TDBC J-aggregate の遷移と強く結合し、図のように分裂した散乱ピークが観測される。このような物質と共振器の強結合系では、物質と光の相互作用を増強させることが可能であり、化学反応の促進や量子情報技術等への応用が期待できることからも注目されている [62]。

以上のように、電磁気モードの結合系では、結合に関与する電磁気モードの線幅や共鳴周波数、結合の強さによって様々な形状のスペクトル線が実現される。Fano 共鳴、EIT、EIA を実現するためには、適切な位相差を作り出すために、2 つの電磁気モード間に十分な線幅の差が必要である。結合の強さで分類すると、Fano 共鳴、EIT、EIA は結合が弱い場合（弱結合領域）に、モード分裂は結合が強い場合（強結合領域）に生じるという点で異なる。これらの現象に伴う特異なスペクトル線や電磁場増強効果などを利用することで、上記のように様々な応用展開が期待されている。

1.2　平面多層膜構造における結合電磁気モード

1.2.1　平面構造が有する電磁気モード

金属や誘電体薄膜で構成される平面多層膜構造には、平面導波モード（Planar waveguide mode: PWG mode） [63–65]と表面プラズモンポラリトンモード（Surface plasmon polariton mode: SPP mode）[3,66,67]が存在し、これらが平面多層膜構造の光学特性に大きく寄与する。また、これらのモードを利用することで、後述のように構造表面の屈折率変化に基づくバイオセンサーなどへの応用が期待されている。本節では、PWG モードと SPP モードの原理や基本的な光学特性を述べる。

図 1.8(a)のように *x*-*y* 面内に無限に広がった誘電体 3 層構造において、各層の屈折率を n_1, n_2, n_3 で表し、$n_3 \leq n_1 < n_2$とする。このように中央の層（第 2 層）の屈折率が最大となるような誘電体 3 層構造では、赤線で示すように第 2 層の両界面で全反射を繰り返しながら第 2 層を伝搬するような電磁波が存在する。これを PWG モードと呼ぶ [63–65]。PWG モードが励起されると、電磁波の大部分が中央の層を伝搬することになる。このように光を空間的に閉じ込めながら伝搬させる機能を持った平面構造を平面導波路と呼ぶ。特に、図 1.8(a)の平面導波路において、周囲の媒質（第 1 層, 第 3 層）をクラッド、光が伝搬する層（第 2 層）をコアと呼ぶ。一方で、図 1.8(a)の誘電体 3 層構造において、第 1 層のクラッドの屈折率がコアよりも高い場合（$n_3 < n_2 < n_1$）にも、反射を繰り返しながら第 2 層を伝搬する電磁波

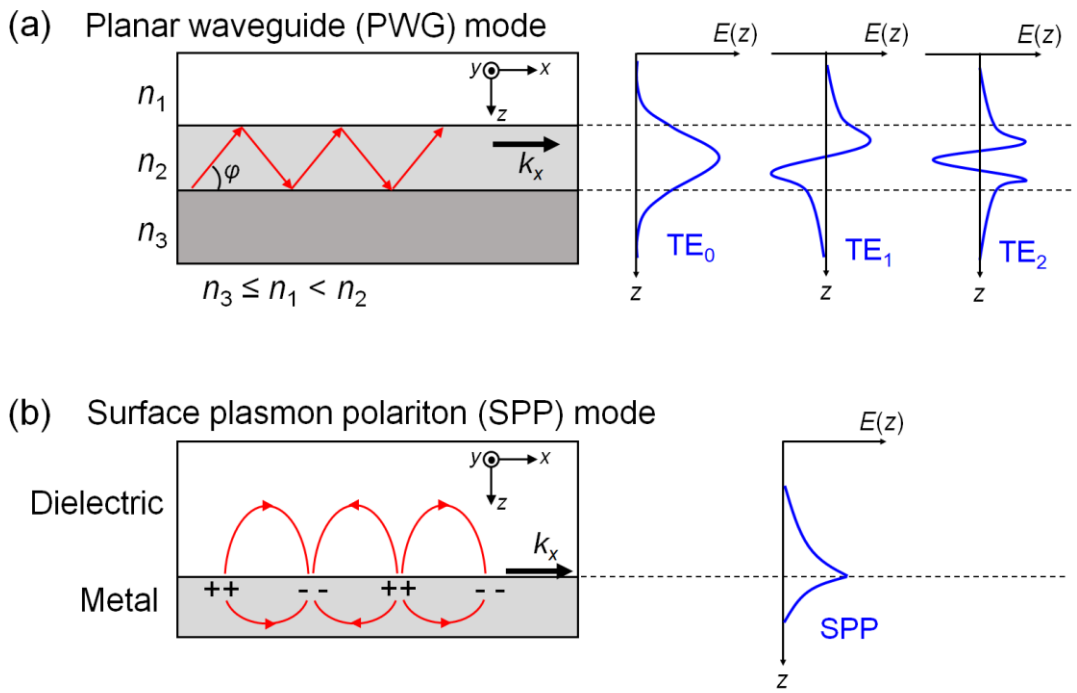

図 1.8　(a) 誘電体 3 層系における Planar waveguide (PWG)モード、(b) 金属-誘電体界面における Surface plasmon polariton (SPP)モードと *z* 方向の電場分布の模式図。

が存在するが、この場合には第 1 層と第 2 層の界面で全反射が起こらないため、コアからクラッド（第 1 層）へ放射を伴うようになる。これを Half-leaky guided（HLG）モードと呼ぶ [68–70]。本論文では、PWG モードと HLG モードをまとめて導波モードと呼ぶ。

電磁場の振る舞いについて、PWG モードを例に説明する。PWG モードの伝搬方向を図 1.8(a)のように x 方向にとると、コア層における電磁波は x 方向には進行波的に振る舞うが、z 方向には多重反射波の重ね合わせによって定在波を作る。さらに、両側のクラッドには、コア層-クラッド界面での光の全反射に由来してエバネッセント波が生じる。エバネッセント波は界面付近にのみ存在する電磁場であり、x 方向には伝搬するが、z 方向には伝搬せず、界面から離れるにつれて指数関数的に減衰する。そのため、PWG モードが励起されると、クラッドにエバネッセント波を伴いながら大部分の電磁場がコア層に局在することになる。

定在波の電磁場成分によって、PWG モードは TE（Transverse electric）モードと TM（Transverse magnetic）モードに分類される。TE モードは、電場の方向が伝搬方向 x に対して垂直なモードと定義され、非 0 な電磁場成分は E_y, H_x, H_z である。一方、TM モードは、磁場の方向が伝搬方向 x に対して垂直なモードと定義され、非 0 な電磁場成分は H_y, E_x, E_z である。また、コア層において z 方向の定在波に現れる節の数を次数と呼び、N 次（$N = 0, 1, 2, \ldots$）の TE モード、TM モードをそれぞれ TE_N モード、TM_N モードと表記する。図 1.8(a)の右側に、TE_0 モード、TE_1 モード、TE_2 モードの z 方向の電場分布を模式的に示す。これらのモードの電場成分は y 成分のみであり、それぞれ 0 個、1 個、2 個の節を持つ。

SPP モードは、図 1.8(b)のように金属-誘電体界面を伝搬する表面波である [3,66,67]。その起源は、表面プラズモンと呼ばれる金属表面における自由電子の集団振動による電荷の粗密波であり、表面プラズモンが金属-誘電体界面付近の電磁波と結合したものを表面プラズモンポラリトン（SPP）と呼ぶ。SPP モードの伝搬方向を図 1.8(b)のように x 方向にとると、縦波である電荷の粗密波と結合するためには、電磁波が x 方向の電場成分 E_x を持つ必要がある。したがって、SPP モードは必ず TM モードとなる。図 1.8(b)の右側に、SPP モードの z 方向の電場分布を模式的に示す。SPP モードに伴う電場強度は金属-誘電体界面において最も強くなる。界面付近では、金属層と誘電体層の双方でエバネッセント波となり、z 方向には指数関数的に減衰する。そのため、SPP モードが励起されると、電磁場はエバネッセント波を伴いながら金属-誘電体界面に局在する。

PWG モードと SPP モードの振動的な振る舞いは、角周波数 ω と伝搬定数 k_x を結びつける分散関係によって特徴付けられる。伝搬定数 k_x とは、波数ベクトルの伝搬方向成分（x 成分）のことであり、面内波数ベクトル（In-plane wavevector）とも呼ばれる。したがって k_x は電磁気モードの伝搬方向における空間的な振動を表し、角周波数 ω は時間的な振動を表す。本節では、PWG モードの分散関係を例にとって説明する。図 1.9 は図 1.8(a)の誘電体 3 層系における TE モード（TE_0, TE_1, TE_2 モード）の分散関係を表す曲線（分散曲線）を模式的に示したものである。各モードの振動はこの分散曲線に従う必要があり、そのため角周波数 ω が決まれば伝搬定数 k_x の値は一点に定まる。PWG モードの分散曲線は、解析的な電磁気計

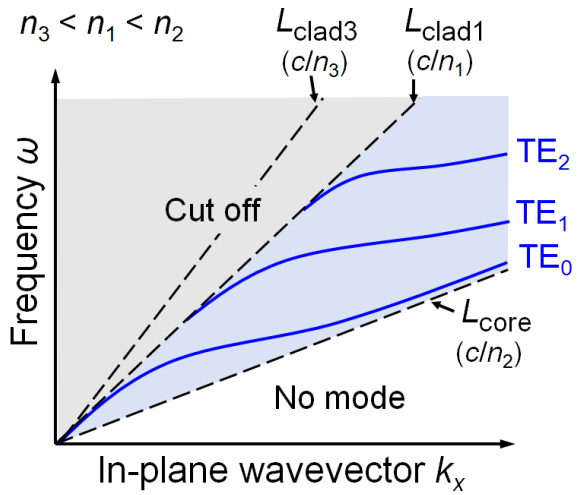

図 1.9　PWG モードの分散関係の模式図。青色の実線が TE_0, TE_1, TE_2 モードの分散関係を表す。破線はクラッドとコア層のライトラインを表す。クラッドとコアのライトラインに囲まれた青色の網掛け領域にのみ PWG モードが存在できる。

算によって導くことができ、平面導波路を構成する各層の膜厚、屈折率によって決まる [65]。

図 1.8(a)のように各層の屈折率が$n_3 \leq n_1 < n_2$を満たす場合、PWG モードの分散曲線は屈折率 n_1 のクラッドのライトライン L_{clad1} と屈折率 n_2 のコア層のライトライン L_{core} の間の領域にのみ存在する。ライトラインとは、

$$\omega = \frac{c}{n} k_x \tag{1.3}$$

で描かれる線である。ここで c は真空中の光速、n は媒質の屈折率である。屈折率の周波数依存性を無視すると、ライトラインは ω-k_x 空間で直線を描き、媒質の屈折率が高いほど、ライトラインの傾きが小さくなる。ライトラインは光の空間的な伝搬形態を左右する境界線であり、これを境として光の伝搬形態が次のように異なる。波数ベクトルが z-x 面内にある光を考える。このとき、屈折率 n の媒質を伝搬する光の分散関係は$\omega = \frac{c}{n}|\mathbf{k}| = \frac{c}{n}\sqrt{k_x^2 + k_z^2}$で与えられる。ライトラインの上側の領域：$\omega > \frac{c}{n}k_x$では、波数ベクトル成分 k_x, k_z がともに実数となり、光が x 方向と z 方向に伝搬できる。光の空間的な振動は$\exp[i(k_x x + k_z z)]$に従い、x 方向と z 方向に正弦波状の空間分布を示す。このような伝搬形態の光を伝搬光と呼ぶ。一方、ライトラインの下側の領域：$\omega < \frac{c}{n}k_x$では、k_z が純虚数となり、光は z 方向に伝搬できなくなる。光の空間的な振動は$\exp[ik_x x - |k_z|z]$に従い、x 方向には正弦波状の空間分布を示すが、z 方向には指数関数的に減衰する。このような伝搬形態の光をエバネッセント波と呼ぶ。以上のことから、PWG モードが存在する L_{clad1} と L_{core} の間の領域の光は、上でも述べたように、両クラッドにおいてエバネッセント波、コア層において伝搬光として振る舞う。L_{clad1} よりも上側の領域は、PWG モードのカットオフ領域とも呼ばれ、コアを伝搬する光の

一部がクラッドへ放射されるようになる。このように放射を伴うモードのことをリーキーモードと呼ぶ。また、L_{core} よりも下側の領域にはモードが存在しない。

また、図には示していないが、TM モードの分散曲線も TE モードの分散曲線に近い形状となる。一方で、TE モードに比べてわずかに低波数側にずれる。このずれは、クラッド-コア界面での全反射時に生じる光の位相変化（Goos-Hänchen shift）が TM モードと TE モードの間でわずかに異なることに起因する [63]。

1.2.2　全反射減衰法（Attenuated total reflection: ATR 法）

PWG モードや SPP モードを平面波入射により励起するためには、入射光の面内波数ベクトル（面内波数成分）の大きさとモードの伝搬定数を一致させる必要がある。しかしながら、図 1.9 のように PWG モードの分散曲線はクラッドのライトラインの下側にあるため、クラッドを通して伝搬光を入射するだけでは入射光の面内波数成分が不足し、PWG モードを励起することができない。SPP モードの分散曲線も周囲の誘電体媒質のライトラインよりも下側にあり、同様に伝搬光を入射しただけでは励起できない [3]。これらのモードを励起するためには、入射光の面内波数成分の不足分を補う必要があり、プリズム結合法やグレーティング結合法が用いられる。

以下では、プリズム結合法を用いた PWG モード励起について説明する。プリズム結合法 [71]では、図 1.10(a)のようにクラッドの片側に高屈折率プリズムを取り付け、プリズムを通して光を入射する。このように平面構造とプリズムが直接的に接した配置のことを Kretschmann 配置 [72]と呼ぶ。プリズム結合法において、入射角 θ は通常、臨界角より大きな角度が選ばれる。臨界角以上の角度で入射した光はプリズム-クラッド界面で全反射し、それに伴ってクラッド側の界面付近にエバネッセント波が生じる。クラッドの厚さが光の波長に比べてあまり大きくない場合、エバネッセント波はコア層に到達する。エバネッセント波の面内波数成分 k_x は、入射光の面内波数成分と等しく、次式で表される。

$$k_x = n_{\mathrm{p}} \frac{\omega}{c} \sin\theta \tag{1.4}$$

ここで n_{p} はプリズムの屈折率、c は真空中の光速である。入射角 θ が 0°から 90°までの値を取るとすると、k_x は図 1.10(b)のように$k_x = 0$から$k_x = n_{\mathrm{p}} \frac{\omega}{c}$までの値を取ることができる。$n_{\mathrm{p}}$ が十分大きい場合には、k_x が PWG モードの伝搬定数と一致するような θ が存在する。このときエバネッセント波を介して PWG モードを励起できる。以上がプリズム結合法の原理である。プリズム結合法は、SPP モードの励起にも適用できる。

図 1.10(a)のようにプリズムを通して単色の光を入射し、反射率を入射角 θ で分光すると、図 1.10(c)のような反射率の入射角依存性が得られる。この分光法を角度スキャン全反射減衰法（Attenuated total reflection: ATR 法）と呼び、得られるスペクトルを角度スキャン ATR スペクトルまたは単に ATR スペクトルと呼ぶ。単色光による入射角 θ のスキャンは、ω-k_x

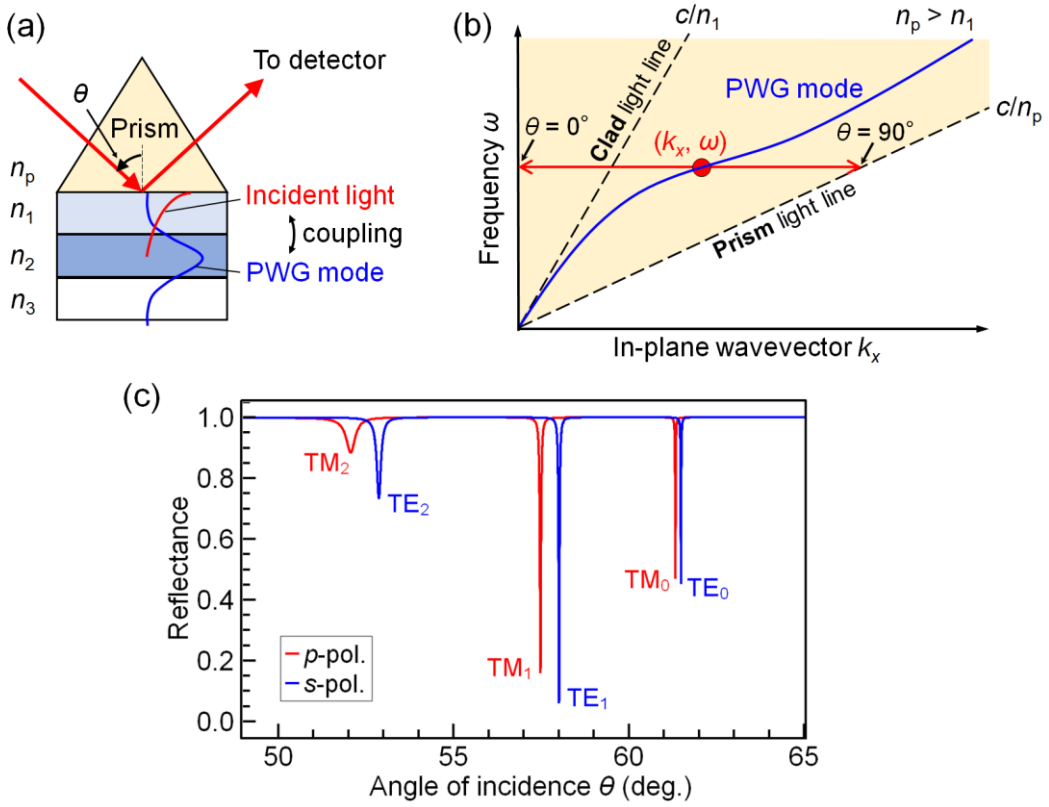

図 1.10　プリズム結合法による PWG モードの励起。(a) Kretschmann 配置の模式図。(b) PWG モードの分散関係と入射角 θ に応じて k_x が動く範囲。k_x がとりうる値の領域を黄色の網掛けで示している。(c)角度スキャン ATR スペクトルの計算例。$\lambda = 632.8$ nm, $n_p = 1.8$, $n_1 = 1.4$, $n_2 = 1.6$, $n_3 = 1.0$, コアの消光係数として 1.0×10^{-4} を仮定した。

空間では角周波数 ω を固定して面内波数成分 k_x をスキャンすることに相当する。

一般に、平面多層膜構造に光を入射すると、反射、透過、吸収が起こる。反射率 R、透過率 T、吸収率 A の間には、エネルギー保存則より次式が成り立つ。

$$R + T + A = 1 \tag{1.5}$$

ATR 法では一般に $T = 0$ であるため、反射率 R が

$$R = 1 - A \tag{1.6}$$

で与えられる。つまり、平面多層膜構造で生じる吸収損失が反射率の減少として観測され、ATR スペクトル（R）は吸収率のスペクトル（A）に直結する。図 1.10(c)において反射ディップが見られるのは、PWG モードの励起に伴って平面導波路構造内に増強電場が生じ、その一部を導波路構造が吸収することで損失が起こるためである。図 1.10(c)のように反射光の s 偏光成分を検出すると TE モード、p 偏光成分を検出すると TM モードに対応する応答が観測される。

現在では、市販されているバイオセンサーにも ATR 法が適用されている。これは、ATR 法により金属表面に共鳴的に励起される SPP モードを利用したものであり、SPR（surface

plasmon resonance）センサーと呼ばれる [73–75]。センシングの原理は、金属表面への生体分子の吸着、脱離による屈折率変化が ATR スペクトルにおける SPP モードの共鳴ディップのシフトとして検出できるというもので、1983 年に Liedberg らによって提唱された [76]。その後、SPR センサーと合わせて、SPP モードの代わりに ATR 配置で励起した PWG モードを利用するバイオセンサー [77–81]も研究されている。PWG モードを用いると、センサー表面を誘電体とすることができるため、センサー表面の物理的、化学的な安定性が高いことが利点として挙げられている [81]。また、このような原理に基づくバイオセンサーの感度を向上させるための研究も多く行われており [82]、その一つとして、後述するように電磁気モードの結合によってスペクトル線を先鋭化することで、電磁気モードのシフトによる信号強度の変化量が増大し、感度が向上することが示されている。

1.2.3　結合電磁気モードに関する先行研究

金属や誘電体薄膜を積層した平面多層膜構造では、複数の電磁気モードを同時に励起することが可能であり、複数の電磁気モードが空間的に重なることで、電磁気モードの結合が可能である。平面多層膜構造においても、1.1 節で述べたとおり、電磁気モードの結合によって、スペクトル形状などの光学応答が大きく変調される。本節では、このような平面多層膜構造における結合電磁気モードに関する先行研究をまとめる。

平面多層膜構造における結合電磁気モードの典型例は、2 つの SPP モードの結合によって生じる Symmetric SPP（S-SPP）モードと Antisymmetric SPP（AS-SPP）モードである [67,83]。これらのモードは、薄い誘電体層の両側を金属で挟まれた金属-誘電体-金属（MIM）構造と、薄い金属層の両側を誘電体で挟まれた誘電体-金属-誘電体（IMI）構造に存在することが知

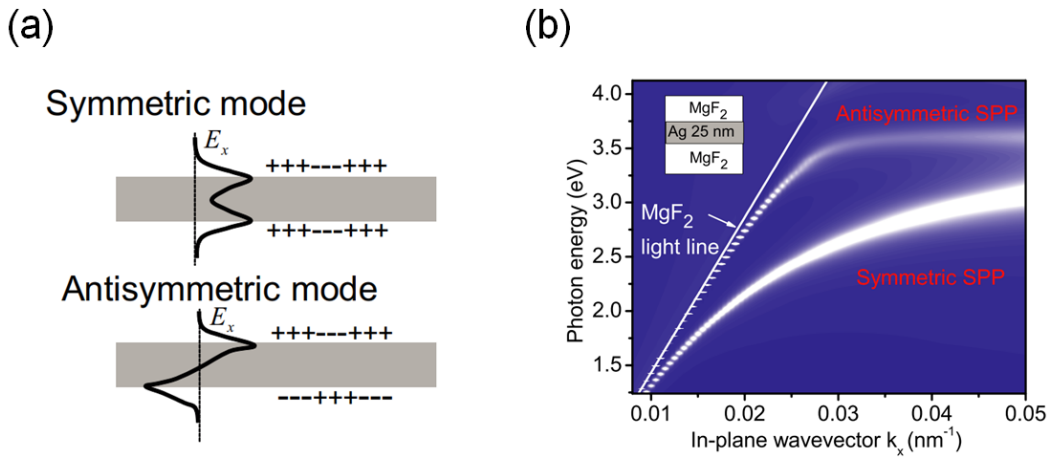

図 1.11　誘電体-金属-誘電体（IMI）構造における Symmetric SPP モードと Antisymmetric SPP モード。(a) 金属表面の電荷分布と電場分布の模式図。(b) MgF_2, 銀 (25 nm), MgF_2 で構成される IMI 構造の分散関係 [83]。

られている。IMI 構造を例に説明する。IMI 構造には 2 つの金属-誘電体界面が存在し、それぞれの界面が SPP モードを有する。金属層が十分薄いとき、この 2 つの SPP モードはエバネッセント波を介して結合することができる。S-SPP モードは、図 1.11(a)のように両界面における SPP モードが同位相で重なってできるモードであり、両界面における電荷は同位相で振動する。一方で AS-SPP モードは SPP モードが逆位相で重なってできるモードであり、両界面における電荷は互いに逆位相で振動する。図 1.11(b)は厚さ 25 nm の銀薄膜の両側を MgF_2 で挟んだ IMI 構造における S-SPP モードと AS-SPP モードの分散関係である [83]。S-SPP モードと AS-SPP モードの分散関係は互いに大きく異なり、2 つの SPP モードが結合することで S-SPP モードと AS-SPP モードの 2 種類のモードに分裂する。特に、AS-SPP モードは、面内波数成分 k_x が MgF_2 のライトラインに近い値をとることから、電場の大部分が MgF_2 側に広がって存在する。このため、単一の SPP モードに比べて金属層における損失が小さなモードになり、長い距離を導波可能なプラズモニック導波路に応用が期待される [84]。

このような平面多層膜構造における結合電磁気モードも、単独の SPP モードや PWG モードと同様に、ATR 分光法によって励起および観測することが可能である。実際に、PMMA 薄膜の両側を銀薄膜で挟まれた MIM 構造の分散関係が ATR 分光法を通して観測され、S-SPP モードと金属-空気界面における SPP モードが結合することによってモード分裂が起こることが示されている [85]。また、SiO_2 薄膜の両側を金薄膜と銀薄膜で挟まれた MIM 構造でも ATR スペクトル上に同様なモード分裂が観測されており、EIT からモード分裂へのスペクトル変化について議論されている [86]。さらに、MIM 構造では金属薄膜をクラッドとする PWG モードが Broad mode として、金属-空気界面における SPP モードが Sharp mode として弱く結合することで、ATR スペクトル上に Fano 共鳴が発現することが計算 [87,88]と実験 [86,89]の双方により示されている。

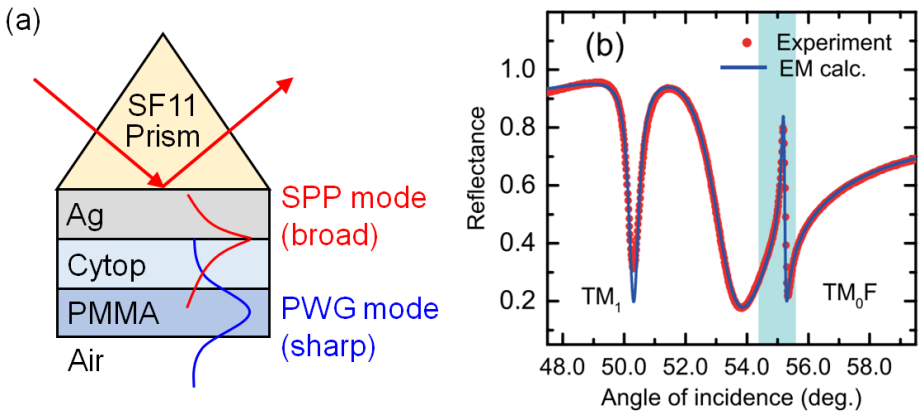

図 1.12　金属-誘電体-誘電体（MII）構造における Fano 共鳴。(a) 銀（金属）、Cytop（誘電体）、PMMA（誘電体）で構成される MII 構造の模式図。この構造では、SPP モードと PWG モードが結合する。(b) ATR スペクトル。銀、Cytop、PMMA の膜厚はそれぞれ 45, 400, 920 nm であり、入射光の波長は 632.8 nm である [91]。

我々の研究グループでは、金属-誘電体-誘電体（MII）構造 [90–93]や誘電体多層膜構造 [94]が示す ATR スペクトルの光学応答を研究している。MII 構造の ATR スペクトルに Fano 共鳴に伴う非対称なスペクトル線が発現することが 2015 年に計算により予測され [90]、翌 2016 年、図 1.12 のような銀、Cytop、PMMA 薄膜から成る MII 構造において Fano 共鳴が実験的に観測された [91]。これは、平面多層膜構造において Fano 共鳴が観測された初めての例であり、その後、上記の MIM 構造も含めて平面多層膜構造における Fano 共鳴の特性解明、スペクトル制御、応用展開などに関する研究が多く行われている。MII 構造における Fano 共鳴は、図 1.12(a)のように金属-誘電体界面に励起される SPP モードが Broad mode として、最も外側の誘電体層に励起される PWG モードが Sharp mode として弱く結合（干渉）することで生じる。これにより、図 1.12(b)のように、Fano 共鳴による鋭い非対称なスペクトル線が ATR スペクトル上に現れる。Fano 共鳴の Q 値は実験値で~1500 が達成されている [93]。このような高 Q 値かつ非対称なスペクトル線を利用することで、屈折率センサーとして用いたときの感度が従来の単層の金属薄膜を用いた SPR センサーに比べて向上し、構造表面の屈折率変化に対する反射率変化の感度が 5 桁程度増大することが計算により示されている [95]。

最近では、図 1.13 のような誘電体 4 層構造の ATR スペクトル上にも Fano 共鳴が観測されている [94]。図 1.13(a)の誘電体 4 層構造は、低屈折率層（SiO_2）と高屈折率層（Ge-SiO_2, Al_2O_3）を交互に積層して作られており、2 つの平面導波路が複合した構造を持つ。このよう

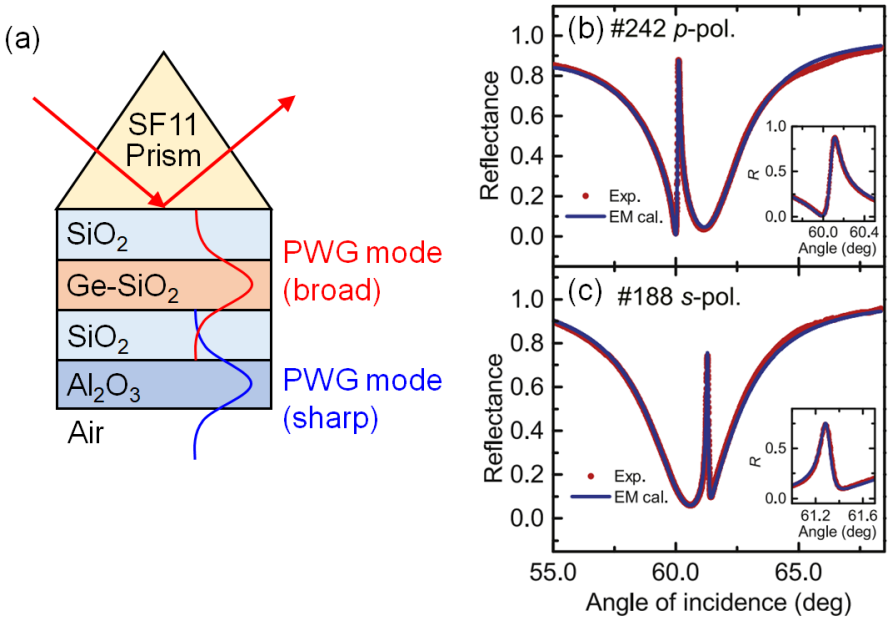

図 1.13　誘電体 4 層構造における Fano 共鳴。(a) SiO_2, Ge-SiO_2, SiO_2, Al_2O_3 で構成される 4 層構造の模式図。Ge-SiO_2 コア層と Al_2O_3 コア層に励起される PWG モードが結合する。(b) p 偏光, (c) s 偏光における ATR スペクトル。各層の膜厚は、(b) 169, 242, 569, 343 nm, (c) 176, 188, 569, 323 nm であり、入射光の波長は 632.8 nm である [94]。

な構造では、2 つの導波路でそれぞれ励起される導波モードが図 1.13(a)のようにエバネッセント波を介して結合できる。さらに、第 1 の導波路コアに Ge-SiO_2 のような吸収損失の高い材料を用いることで、第 1 の導波モードの吸収損失を大きくし、結合する 2 つの導波モードの間に線幅の差を作り出している。これにより、図 1.13(b)のように導波モードの結合による Fano 共鳴が ATR スペクトル上に観測される。MII 構造の Fano 共鳴には SPP モードが関与するため *p* 偏光入射でしか観測されないが、PWG モードしか関与しない誘電体 4 層構造の Fano 共鳴は、図 1.13(b), (c)のように *p* 偏光に加えて *s* 偏光入射でも観測される。多層膜構造における Fano 共鳴のスペクトル形状は膜厚によって容易に変調でき、図 1.13(a)の構造では、Ge-SiO_2 層の膜厚を 59 nm から 371 nm まで変化させることで *q* パラメータの符号が正から負まで広範囲に変化する。

上記のように、平面多層膜構造を構成する各層の材料には金属、誘電体の無機材料、有機材料など様々な組み合わせが可能である。特に、有機高分子材料は、色素分子のドープが容易であり、色素ドープによって層の屈折率や消光係数の細かな調節ができるため、高い自由度で構造設計が可能になる。さらに、色素分子として光機能性色素分子をドープすると、平面多層膜構造における結合電磁気モードに光機能性を与えることができるようになる。例えば、3.1 節で詳述するように、フォトクロミック色素 [96–98]の一種である Disperse red 1 (DR1)を導波路コア層（導波路層）にドープすると、導波路層の屈折率を光照射によって変化させることができるようになり、これを利用することで、Fano 共鳴の共鳴角を光照射によって制御（動的制御）できることが示されている [99,100]。このようなスペクトル線の動的制御性は、構造作製後のスペクトル線の調節を可能にすることから、応用の自由度向上に寄与する。一方、2.1 節で詳述するように、Fano 共鳴を示す多層膜構造の導波路層の一つに蛍光色素をドープすると、Fano 共鳴の効果によってセンサー応用等に有利な急峻な線形状を持つ蛍光スペクトルが実現でき、かつ蛍光強度が単層膜構造に比べて増強することが示されている [101,102]。さらに、蛍光スペクトルが蛍光色素をドープした導波路層内部の局所電場強度の振る舞いを非常によく反映しており、蛍光測定を通して実験的観測が一般的に難しい局所電場を可視化できることが指摘されている [101]。

1.3　本論文の概要

前節で述べたように、結合電磁気モードを有する平面多層膜構造の導波路層にフォトクロミック色素や蛍光色素といった光機能性色素をドープすることで、ATR スペクトル線の動的制御や多層膜構造に含まれる導波路層の局所電場の可視化などの機能が発現することが示されている。一方で、複数の導波路層における局所電場の振る舞いや、電磁気モード間の結合強度を系統的に変化させた場合の局所電場の振る舞いに関して、詳細に調べられた例はない。また、Fano 共鳴に伴うスペクトル線の非対称度や線幅といった形状そのものを

フォトクロミック色素によって動的制御できることを示した例はない。前者については、ATR スペクトルをはじめとして遠方場で観測される結合電磁気モードの振る舞いは多層膜構造内部に作られる局所電場に起源を持つため、結合電磁気モードの光学応答の理解には局所電場に関する詳細な情報を知ることが必要である。後者については、スペクトルの形状はセンサーとして応用した場合の感度や光スイッチとして応用した場合のスイッチング速度にも関わるため、スペクトル形状の動的制御性を実証することは応用上重要である。

本論文の目的は、光機能性色素をドープした平面導波路系における結合導波モードの光学応答を詳細に調べ、これを通して結合導波モードに伴う局所電場の詳細な実験的観測および ATR スペクトル形状の動的制御性を実証することである。試料構造としては、2 つの導波路層（導波路コア層）がスペーサー層で隔てられた誘電体多層膜構造を扱う。このような誘電体多層膜構造には、各導波路層に励起される導波モードが結合することで結合導波モードが生じる。多層膜構造に含まれる導波路層の片方または両方に蛍光色素またはフォトクロミック色素をドープする。結合導波モードの励起にはプリズム結合を用い、入射角をスキャンして得られる ATR スペクトルあるいは蛍光スペクトルの光学応答を調べる。このような系で、上で目的として述べた内容を実証する。また本論文では、プリズム結合型に比べて構造全体を薄くすることが可能なグレーティング結合型の平面導波路構造の光機能化についても検討し、導波モードの共鳴波長が動的制御できることを示す。

本論文は全 6 章で構成される。第 2 章では、蛍光色素を用いて、結合導波モードの励起に伴う局所電場の詳細な実験的観測を行う。試料構造はポリビニルアルコール（PVA）薄膜とポリスチレン（PS）薄膜を交互に積層させた誘電体 5 層構造である。この構造において、PS は PVA に比べて屈折率が高いため導波路として機能し、2 つの PS 導波路層が有する PWG モードが互いに結合することで結合導波モードが生じる。結合導波モードの励起に伴って 2 つの PS 導波路層に生じる局所電場を観測するために、それぞれの PS 導波路層に発光波長の異なる蛍光色素をドープする。この試料に対して Kretschmann 配置で単色の励起光を入射し、角度スキャン ATR 測定を行うと同時に空気側に放射される発光強度を取得することで、各導波路層からの角度スキャン蛍光スペクトルを測定する。電磁気計算との比較を通して、測定された蛍光スペクトルが各導波路層における局所電場の振る舞いを反映し、この方法が局所電場観測に有効であることを実証する。さらに、導波モード間の結合強度が異なる試料に対してこの方法を適用することで、Fano 共鳴からモード分裂に至るまでの各導波路層における局所電場の振る舞いを系統的に調べる。得られた結果から、Fano 共鳴とモード分裂では局所電場の振る舞いが全く異なり、局所電場を調べることで Fano 共鳴とモード分裂を明確に判別できることを示す。また、結合調和振動子モデルに基づく解析モデルを構築し、シンプルなモデルにより局所電場の振る舞いを再現する。

第 3 章では、フォトクロミック色素を用いて、ATR スペクトルに現れる Fano 共鳴のスペクトル形状を光照射によって動的制御する方法を提案する。試料構造は SF11 ガラス上に PS 薄膜と PVA 薄膜を交互に積層させた 3 層構造である。2 つの PS 層が導波路として機能す

る。SF11 ガラスは PS より屈折率が高いため、SF11 ガラスに接する第 1 の PS 導波路では SF11 ガラス側に放射を伴う Half-leaky guided (HLG)モードが励起される。HLG モードが第 2 の PS 導波路における PWG モードと干渉することで、Fano 共鳴が生じる。この試料構造に対し、フォトクロミック色素の一種である DR1 を HLG モードが励起される第 1 の導波路層にドープする。DR1 色素は、青色の光照射に反応して異性化し、青色の波長領域の光吸収が変化する。この反応に伴う第 1 の導波路層（DR1 ドープ PS 層）の光吸収変化を ATR スペクトルの動的制御に利用する。ポンプ光として青色の光を多層膜試料に照射しながら別の青色の光でプローブするポンプ-プローブ ATR 測定を行い、Fano 共鳴のスペクトル形状がポンプ光強度に応じて変化することを示す。得られた ATR スペクトルを Fano 関数でフィッティングすることで、非対称度の変化量を定量的に調べる。さらに、電磁気解析によって、Fano 共鳴のスペクトル形状変化が DR1 をドープした導波路層の光吸収の変化に由来することを示す。

第 4 章では、第 3 章の内容をさらに進展させ、ATR スペクトルの形状が EIT-like から Fano-like を経て EIA-like に至るまで広範囲に動的制御できることを実証する。試料構造は、第 3 章と同じく SF11 ガラス上に PS 薄膜と PVA 薄膜を交互に積層させた誘電体 3 層構造である。HLG モードが励起される第 1 の導波路層または PWG モードが励起される第 2 の導波路層のどちらか片方にフォトクロミック色素をドープし、光照射による導波路層の光吸収変化を用いて ATR スペクトル線の形状制御を行う。フォトクロミック色素としてはスピロピラン（SP）を用いる。SP は、紫外光照射によってメロシアニンと呼ばれる分子構造に変化し、可視域（緑-赤色）の吸収が変化する。吸収変化のダイナミックレンジが非常に大きいことが SP の特徴である。このような SP の特性を利用すると、多層膜試料に対する紫外光の照射量に応じて、ATR スペクトルの形状が EIT-like から Fano-like を経て EIA-like に至るまで（または EIA-like から Fano-like を経て EIT-like に至るまで）広範囲に変化することを実証する。また、電磁気計算によりこのような広範囲なスペクトル変化の機構を考察し、SP をドープした導波路層の消光係数変化と電場増強効果に由来することを示す。さらに、多層膜構造では、紫外光照射による吸収率の変化量が単層の SP-PS 薄膜に比べて大幅に増強されることを示す。

第 5 章では、グレーティング結合型の平面導波路構造においても、フォトクロミック色素を用いることで導波モードの共鳴波長を動的制御できることを実証する。試料構造は、TiO_2 でできたディスク型ナノ粒子の周期配列構造の直上に 1 層の PS 平面導波路を配置した、ナノ周期構造と平面導波路の複合構造である。ナノ周期構造がグレーティングとして機能することで、自由空間から光を入射するだけで導波モードが励起でき、プリズム結合型に比べて薄型の素子とすることができる。PS 導波路の部分にフォトクロミック色素である SP をドープする。SP に紫外光を照射すると導波路の光学定数が変化するが、~680 nm より長波長側では吸収を示さず、屈折率のみが変化する。このような透明領域における屈折率変化を共鳴波長の動的制御に利用する。電磁気計算により、複合構造における導波モードの基本的

な光学特性、導波路の屈折率変化に対する共鳴波長のシフト量、ディスク高さなどの構造パラメータに対する依存性を明らかにする。次に、実際に試料構造を作製し、紫外光の照射量を段階的に変化させながら透過スペクトルを測定することで、線幅程度の共鳴波長の動的制御が可能であることを実証する。最後に、得られた結果に基づいて第 2 章から第 4 章で述べた多層膜構造への展開を述べる。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括する。

第 2 章　蛍光による局所電場挙動の観測

2.1　はじめに

序論でも述べたように、2 つの電磁気モードが結合した系は、一般に電磁場が同位相で振動する対称モード（Symmetric mode）と逆位相で振動する反対称モード（Anti-symmetric mode）を固有モードとして持ち、この 2 つの固有モードの共鳴周波数（または波数）の差はモード間の結合が強くなるにつれて広がる。モード間の結合が非常に強い場合（強結合状態）にはモード分裂が起こり、対称モードと反対称モードはスペクトル上で分裂した 2 つのピークとして観測されるようになる。このモード分裂は Autler-Townes splitting (ATS) [103]とも呼ばれている。一方で結合が弱い場合（弱結合状態）には、固有モードは結合の影響を大きくは受けず、分裂が抑制される。このような弱結合状態では、モード間の干渉によってスペクトルが変調を受ける Fano 共鳴や EIT が観測されることになる。

遠方場のスペクトル（反射スペクトル、透過スペクトルなど）を観測すると、Fano 共鳴もモード分裂も 1 つのディップを示すという類似点がある [8,56,86,104–106]。このため遠方場を調べるだけではモード分裂と Fano 共鳴を判別することが難しい場合がある。その一方で、Fano 共鳴とモード分裂の原理は根本的に異なる。つまり、Fano 共鳴に伴いスペクトル上に観測されるディップは、Broad mode が Sharp mode と弱め合うように干渉し、Broad mode の励起が抑制されるために生じる。これに対し、モード分裂に伴うディップには干渉は無関係であり、分裂した 2 つの固有モードが示すピークの間の谷に相当する。このように原理の異なる現象を判別することは、結合電磁気モードの理解には重要である。遠方場のスペクトルから判別する方法としては、過去に赤池情報量基準(AIC)を用いた統計学的な方法が提案されており、EIT と ATS のスペクトルについて議論されている [56,86,105]。

これに対し、2 つのナノアンテナが空間的に近接したダイマー構造や、2 つの導波路が空間的に近接した結合導波路構造のように、「電磁気モード a が励起される構造体 A が別の電磁気モード b が励起される構造体 B と空間的に近接した構造」における電磁気モード a, b の結合に関しては、構造体 A, B における局所電場の振る舞いから、Fano 共鳴とモード分裂が判別できると考えられる。これは、Fano 共鳴とモード分裂の間で、遠方場のスペクトルがディップを示す領域における局所電場の振る舞いが次のように異なるためである。Fano 共鳴では、Broad mode が励起される構造体の局所電場強度はブロードなピークの中に Sharp mode との干渉に伴って強度が抑制されることによるディップを示し、Sharp mode が励起される構造体の局所電場強度は、その領域で Lorentzian 型のピークを示す [8,94]。モード分裂の場合では、いずれの構造体における局所電場も遠方場と類似した振る舞いを示す。つまり、構造体における局所電場は 2 つに分裂したピークを示し、遠方場のスペクトルにおいてディップが現れる領域では、同様にディップを示す [8]。本章では、このような原理に基づい

て、結合導波路構造における Fano 共鳴とモード分裂を局所電場観測を通して判別する実験的手法を提案する。

ここまで述べたように、結合電磁気モードによる遠方場の光学応答を理解するには、局所電場の光学応答の理解が重要である。しかしながら、局所電場の観測には、カソードルミネッセンス(CL) [107]や近接場顕微鏡(SNOM) [108]などの特殊な装置が必要であり、実験的観測は一般に容易ではない。そのため、局所電場の光学応答は電磁気計算で推測するに留めるということが現在では一般的となっている。

上記のような装置を必要としない簡便な実験的方法として、本研究グループは最近、蛍光を利用することで誘電体多層膜構造における Fano 共鳴に伴う局所電場の観測に成功した [101,102]。これは、蛍光体の発光強度が、蛍光体が存在する位置での局所電場（励起電場）の強度に比例することを利用したものであり、蛍光体を構造内部にドープすることで、蛍光体が存在する領域における局所電場の光学応答を可視化できる。実際に、ATR スペクトルに Fano 共鳴が現れる誘電体多層膜構造（結合導波路構造）において、ブロードな導波モード（PWG モード）が励起される平面導波路に蛍光色素をドープし、ATR 配置で蛍光体を励起し、発光強度を測定することで、色素をドープした領域における局所電場の光学応答を反映して Fano 共鳴的な蛍光スペクトルが得られることを示した。しかし、この手法は Fano 構造の中の片方の導波路のみにしか適用されておらず、Sharp mode 側の導波路や、強結合領域における局所電場の応答については、調べられていなかった。

本章では、2 つの導波路からなる結合導波路構造において、各導波路における局所電場の光学応答を同時に観測する方法を提案する。詳細な方法については次節で述べるが、異なる層における局所電場の同時観測は、それぞれの領域に発光波長の異なる蛍光色素をドープし、各蛍光色素の発光波長で蛍光スペクトルを測定することで可能となる。導波モード間の結合強度が異なる試料に対してこの方法を適用することで、Fano 共鳴からモード分裂に至るまでの各導波路層における局所電場の振る舞いを系統的に調べた。また本手法が局所電場の可視化に有効であることを確かめるため、電磁気計算を用いて局所電場と蛍光スペクトルの関係を考察した。さらに、結合調和振動子モデルに基づくシンプルな解析モデルを構築し、局所電場の振る舞いの再現および局所電場の詳細な解析を行った。

2.2　試料構造

本研究の対象とする結合導波路構造の模式図を図 2.1(a)に示す。ポリビニルアルコール（PVA）とポリスチレン（PS）の薄膜を SF11 ガラス基板上に交互に積層した誘電体 5 層構造である。PS の屈折率（可視域で n~1.6）は、PVA の屈折率（可視域で n~1.5）に比べて大きいため、PVA/PS/PVA から成る 3 層の部分は導波路として機能し、PS が導波路コア、PVA が導波路クラッドとなる。そこで、誘電体 5 層構造に含まれる 2 つの PS 層を基板に近い側

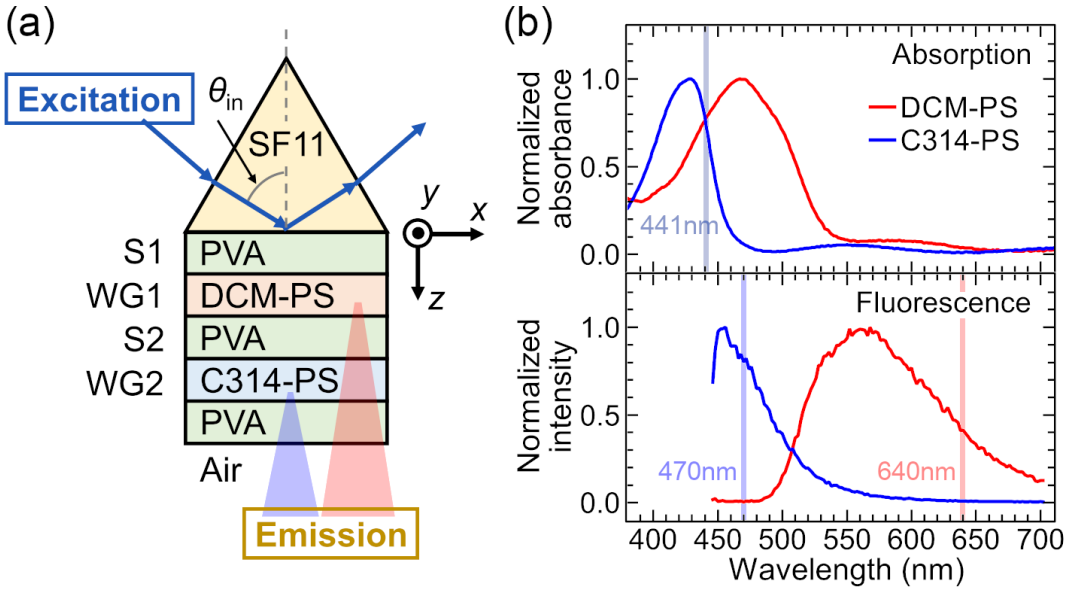

図 2.1　(a) 誘電体 5 層構造。PVA (S1), DCM-PS (WG1), PVA (S2), C314-PS (WG2), PVA で構成される。(b) DCM-PS と C314-PS 薄膜の吸収スペクトル（上段）および発光スペクトル（下段）。励起波長は $\lambda = 441$ nm である。発光の観測波長は、$\lambda = 470$ nm (C314-PS), $\lambda = 640$ nm (DCM-PS)とした。

から順に導波路層 1（WG1）、導波路層 2（WG2）と呼ぶ。WG1 は第 1 の PVA 層の厚さだけ SF11 基板から隔てられており、WG2 は第 2 の PVA 層の厚さだけ WG1 から隔てられている。そこで第 1、第 2 の PVA 層を、それぞれスペーサー層 1（S1）、スペーサー層 2（S2）と呼ぶ。WG1, WG2 は図 2.1(a)の x 方向に伝搬する導波モード（PWG1 モード、PWG2 モードと呼ぶ）を励起でき、S2 の膜厚が波長に比べてあまり高くないとき、PWG1 モードと PWG2 モードは S2 層に作られるエバネッセント波を介して結合することができる。PWG1, PWG2 モード間の結合強度は、S2 層の膜厚に依存し、膜厚が低いほど結合が強くなる。

WG1, WG2 層に作られる局所電場の振る舞いを可視化するため、異なる波長で発光する蛍光色素をそれぞれの層にドープする。蛍光色素は、4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)と、Coumarin 314 (C314)をそれぞれ WG1, WG2 に対して用いた。DCM, C314 は、いずれも PS 等の非極性ポリマーに容易にドープできる。薄膜の材料として有機ポリマーを用いると、このように発光体を導入しやすいという利点がある。図 2.1(b)は、ガラス基板上に製膜した DCM-PS 薄膜、C314-PS 薄膜の吸光度スペクトルと発光スペクトルである。DCM-PS 薄膜では $\lambda = 470$ nm、C314-PS 薄膜では $\lambda = 440$ nm に吸収ピークが存在し、$\lambda < 470$ nm では DCM-PS 薄膜, C314-PS 薄膜がともに吸収を示す。一方、発光に関しては、DCM-PS 薄膜では $\lambda = 560$ nm、C314-PS 薄膜では $\lambda = 460$ nm に発光ピークが存在するが、発光帯が重ならない波長領域が存在し、$\lambda < 480$ nm では C314-PS のみが、$\lambda >$

600 nm では DCM-PS のみが強い発光を示す。したがって、$\lambda < 470$ nm の光を励起光として誘電体 5 層構造に入射することで、WG1 に含まれる DCM 分子と WG2 に含まれる C314 分子を同時に励起することができ、$\lambda < 480$ nm における発光を検出すると、WG2 からの発光を、$\lambda > 600$ nm における発光を検出すると、WG1 からの発光をそれぞれ分離して測定することができる。本研究では、励起波長として $\lambda = 441$ nm を、WG1、WG2 からの発光の観測波長としてそれぞれ $\lambda = 640$ nm、$\lambda = 470$ nm を選択した。

Fano 共鳴とモード分裂に伴う局所電場の振る舞いをそれぞれ調べるため、2 種類の系統の試料を用意した。図 2.2 に模式図を示す。1 つの系統の試料は、Fano 共鳴に伴う局所電場観測に用いた。Fano 共鳴が起こるためには、結合する 2 つの電磁気モードの線幅に十分な差が必要である。したがって、PWG1 モードをブロード、PWG2 モードをシャープな導波モードとするために、WG1 層にドープする色素濃度を WG2 層に比べて十分高くし、WG1 層の消光係数が WG2 層に比べて十分大きくなるようにした。これにより、PWG1 モードの吸収損失が PWG2 モードに比べて十分大きくなり、線幅の差が生じる。この種の試料は broad (B)な PWG1 モードと sharp (S)な PWG2 モードが結合するので、BS 試料または Fano 型試料と呼ぶ。さらに、結合強度の変化に対する局所電場の振る舞いを調べるため、S2 膜厚のみが異なる 3 つの Fano 型試料を用意した。もう 1 つの系統の試料は、モード分裂に伴う局所電場観測に用いた。分裂の観測を容易にするため、PWG1 モードと PWG2 モードの線幅をともに狭くした。WG1 にドープする DCM 色素の濃度を BS 試料よりも低くし、WG2 にドープする C314 色素の濃度は BS 試料と同条件とした。この試料を SS 試料または Split 型試

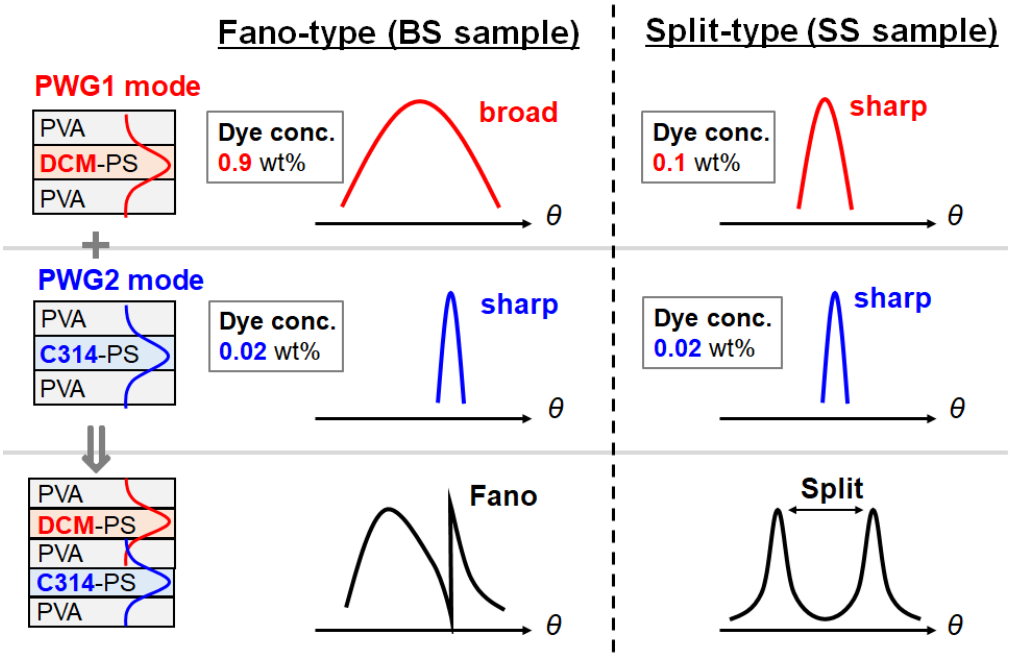

図 2.2　Fano 型試料（BS 試料）、Split 型試料（SS 試料）に関する光学応答の模式図。上、中段：導波路にドープした色素濃度と PWG1 モード、PWG2 モードの応答の関係。下段：PWG1, PWG2 モードの結合により現れる誘電体 5 層構造の応答。

料と呼ぶ。結合強度の変化に対する局所電場の振る舞いを調べるため、S2 膜厚のみが異なる 4 つの Split 型試料を用意した。また、Split 型試料では、結合強度の変化による影響を広範囲にわたって調べるため、S2 膜厚の変化幅を Fano 型よりも広くとった。各試料の作製条件と構造パラメータは次節以降で述べる。

2.3 実験方法

2.3.1 試料作製方法

誘電体 5 層構造の作製にはスピンコート法を用いた。スピンコート法は、薄膜材料を含む溶液を滴下した基板を高速回転させ、遠心力によって薄膜を形成するプロセスである。形成される薄膜の厚さは、薄膜材料の溶液濃度と基板の回転数によって調節可能である。

<u>溶液作製</u>

まず、スピンコートに用いるための溶液（DCM-PS, C314-PS, PVA 溶液）を作製した。DCM-PS, C314-PS の溶媒にはトルエン（和光純薬工業、密度 ρ: 0.864-0.868 g/ml）、PVA の溶媒には純水（密度 ρ = 1 g/ml）を用いた。トルエンと PS ビーズ（和光純薬工業）または純水と PVA 粉末（和光純薬工業）をそれぞれ適切な溶液濃度になるように測り取り、スクリュー管瓶（50ml, アズワン）に入れた後、スターラーを用いて PS 溶液は 50°C, 200 rpm で攪拌し、PVA 溶液は水温が 90°C になるように湯煎しながら 200 rpm で攪拌した。2 時間以上攪拌した後、ポリマーが溶け切ったことを目視で確認し、PS 溶液、PVA 溶液の作製を終えた。続いて、PS 溶液に DCM 色素粉末（SIGMA ALDRICH）, C314 色素粉末（東京化成工業）を適量測り取って加え、スクリュー管瓶を超音波洗浄機に 30 分程度掛けた。C314 色素の溶液ではこの段階で C314 色素がすべて溶け切ったことが確認できたが、DCM 色素の溶液には多量の沈殿物が見られたため、シリンジフィルター（ミニザルト, RC25）で溶液をろ過することで、赤色透明な DCM-PS 溶液を得た。以上の DCM-PS, C314-PS, PVA 溶液をスピンコートに用いた。各溶液の濃度は、表 2.1 にまとめている。c_1 は溶液に対するポリマー（PS または PVA）の質量比を、c_2 はポリマー（PS）に対する色素（DCM または C314）の質量比を表し、次式(2.1), (2.2)で定める。

$$c_1 = \frac{m_1}{m_1 + \rho V} \tag{2.1}$$

$$c_2 = \frac{m_2}{m_1} \tag{2.2}$$

m_1, m_2 はそれぞれポリマー（PS または PVA）、色素（DCM または C314）の質量、ρ は溶媒（トルエンまたは純水）の密度、V は溶媒の体積である。

表 2.1 スピンコート条件

	Fano-type (BS sample series)				Split-type (SS sample series)			
Layer No.	Materials	c_1 (wt%)	c_2 (wt%)	N (rpm)	Materials	c_1 (wt%)	c_2 (wt%)	N (rpm)
1	PVA	3	-	3000	PVA	4	-	2800
2	DCM-PS	7	0.85	3000	DCM-PS	7	0.13	2800
3	PVA				PVA			
	(BS380)	5	-	3000	(SS1190)	7	-	2000
	(BS186)	4	-	4000	(SS620)	6	-	3000
	(BS97)	3	-	5000	(SS239)	4	-	2600
					(SS96)	3	-	5000
4	C314-PS	7	0.023	2700	C314-PS	7	0.023	2800
5	PVA	6	-	2500	PVA	6	-	2500

スピンコート

スピンコートには共和理研製、K-359S1 簡易型のスピンコーターを用いた。アセトンとエタノールで超音波洗浄処理を施した SF11 ガラス基板上に、上記の溶液を滴下し、すみやかにスピンコートを行った。スピンコートの回転数 N を表 2.1 に掲載する。1 層を製膜する毎に、薄膜中に残存する溶媒を追い出すために、ホットプレートを用いて 50°C, 30 分程度のベーキングを大気下で行った。以後、スピンコートとベーキングを繰り返し、最終的に 5 層構造とした。また、蛍光測定の際に用いるリファレンス試料として、5 層構造のものと同じ膜厚、色素濃度を持つ DCM-PS 単層膜、C314-PS 単層膜をそれぞれ SF11 基板上に作製した。

2.3.2 測定方法

作製した試料に対して、角度スキャン ATR 測定及び蛍光測定を同時に行った。図 2.3 は測定に用いた光学系の模式図である。光学系の写真を図 2.4(a)に示す。また、測定に用いた多層膜試料の写真を図 2.4(b)に示す。

Kretschmann 配置の構成

SF11 基板上に作製した多層膜試料の ATR 測定および蛍光測定を行うため、屈折率マッチングオイル（島津デバイス製造、屈折率 1.78）を用いて試料を底角 60°の SF11 三角プリズムの底面に貼り付け、Kretschmann 配置を構成した。Kretschmann 配置の多層膜試料の写真を図 2.4(c)に示す。この配置では、SF11 プリズム、マッチングオイルおよび SF11 基板を同一媒質と見なせる。この Kretschmann 配置の試料を、自動回転ステージの中央に固定した。

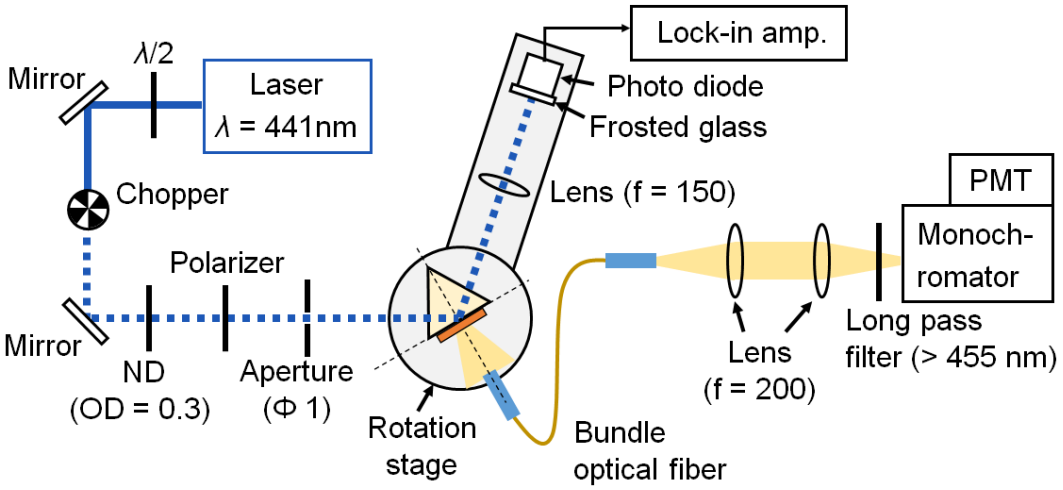

図 2.3　角度スキャン ATR スペクトル、蛍光スペクトルの測定系。入射光（励起光）は *s* 偏光として試料に照射し、回転ステージ上に固定したバンドルファイバーにより試料から空気側に放射される発光を集めた。

<u>励起系</u>

ATR 測定の入射光源（蛍光測定に対しては励起光源）として λ = 441 nm の半導体レーザー（Civil Laser, LSR445NL-1W）を使用した。半波長板（λ/2 板）と偏光子によって入射光を *s* 偏光とし、径~1 mm のアパーチャーを通して、プリズムに入射した。入射光のプリズム直前におけるパワーは 20 μW であり、パワー密度は 2.5 mW/cm^2 と見積もられた。

<u>検出系</u>

ATR 測定の検出器として、フォトダイオードを用いた。フォトダイオードは自動回転アーム上に固定し、多層膜試料からの反射光強度を検出した。S/N 比向上のために、入射光をチョッパー（100 Hz）で矩形波パルスとし、ロックインアンプを用いた。また、試料表面から 15 mm 離れた位置でバンドルファイバー（径~1.5 mm）の片端を回転ステージ上に固定し、試料から空気側に垂直に放射される発光を集めた。ファイバーで集められた光を光電子増倍管（浜松ホトニクス、H7421-40）を搭載したモノクロメーター（SPEX 270M）に入射し、フォトンカウンティングにより発光強度を測定した。モノクロメーターのスリット幅は、入口側 1.5 mm、出口側 1.5 mm とした。モノクロメーターのスリット直前にはロングパスフィルター（λ > 455 nm）を設置し、励起光を除去した。フォトンカウンティングの積算時間は 500 ms とし、観測波長は WG1, WG2 に対してそれぞれ λ = 640 nm , λ = 470 nm に設定した。

<u>角度スキャン ATR スペクトル測定方法</u>

回転ステージおよび回転アームをコンピュータで制御し、自動的に回転させながら多層膜試料の反射光強度 I_S を入射角 θ_{in} の関数として記録した。プリズムには図 2.4(c)のように

多層膜試料に加えてリファレンスとして SF11 基板も貼り付け、リファレンスからの反射光強度の角度依存 $I_R(\theta_{in})$も記録した。次式のように $I_S(\theta_{in})$を $I_R(\theta_{in})$で規格化することで、多層膜試料の ATR スペクトル $R(\theta_{in})$を得た。

$$R(\theta_{in}) = I_S(\theta_{in})/I_R(\theta_{in}) \tag{2.3}$$

ここで入射角 θ_{in} は、プリズム内部において入射光線と試料表面の法線がなす角度（内角）のことを指す。一方で、自動回転ステージで制御できるのはプリズム外部において入射光線と試料表面の法線がなす角度 θ_{out}（外角）であるため、データは θ_{out} の関数として得られる。得られたデータに対して次式を適用することで、θ_{out} を θ_{in} に変換した。

$$\theta_{in} = \theta_p - \sin^{-1}\left[\frac{n_a}{n_p}\sin(\theta_p - \theta_{out})\right] \tag{2.4}$$

θ_p はプリズムの底角（60°）、n_a, n_p はそれぞれ周囲の媒質（空気）、プリズムの屈折率である。

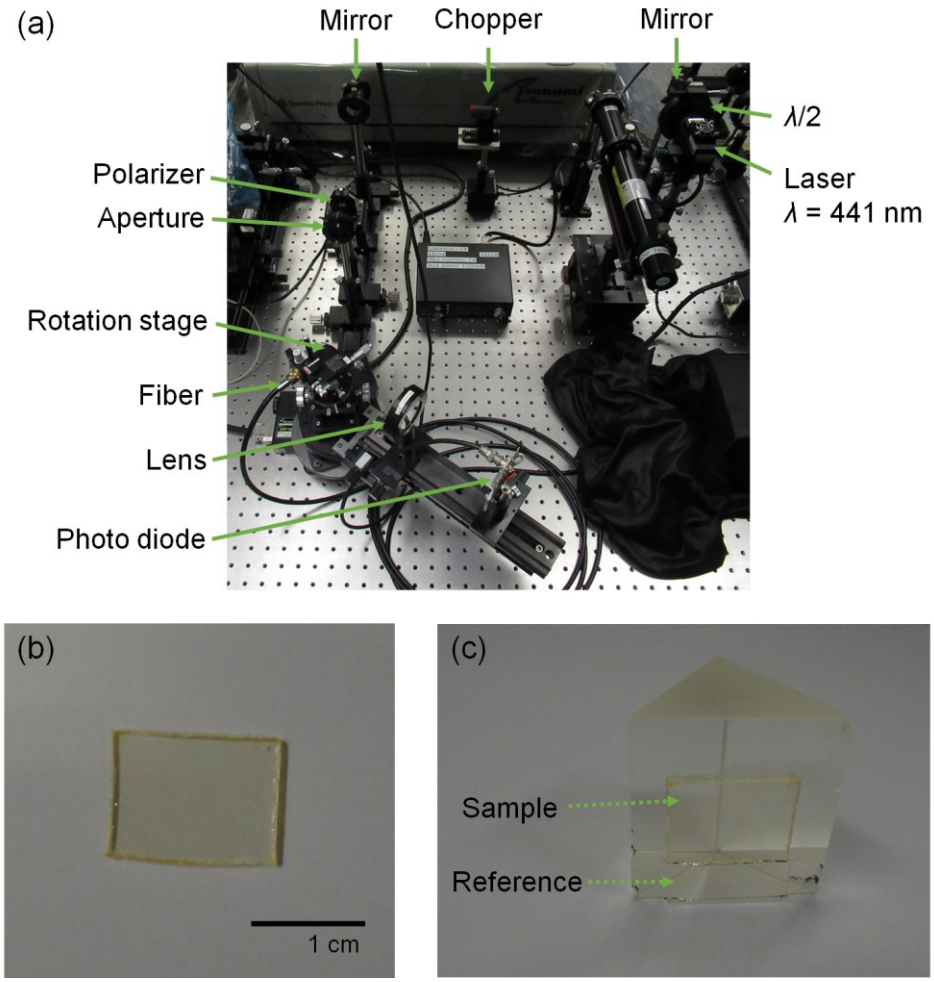

図 2.4　(a) 角度スキャン ATR 測定および角度スキャン励起蛍光測定に用いた光学系、(b) 多層膜試料（BS 試料）、(c) SF11 三角プリズムに多層膜試料とリファレンス（SF11 基板）を貼り付け Kretschmann 配置を構成した系の写真。

角度スキャン蛍光スペクトル測定方法

ATR 測定の際の角度スキャンに合わせて、蛍光強度の角度依存 $I_{FL}(\theta_{in})$を測定した。また、リファレンス試料である DCM-PS, C314-PS 単層膜試料が示す蛍光強度をリファレンス強度 I_{FL0} として測定した。I_{FL0} は、SF11 基板側から 45°で励起光を入射し、空気側への発光を多層膜試料と同じ検出系を用いて測定した。次式のように $I_{FL}(\theta_{in})$を I_{FL0} で規格化することで、蛍光増強度（fluorescence enhancement factor: FLEF）のスペクトル FLEF(θ_{in})を得た。

$$\mathrm{FLEF}(\theta_{\mathrm{in}}) = I_{\mathrm{FL}}(\theta_{\mathrm{in}})/I_{\mathrm{FL0}} \tag{2.5}$$

なお、蛍光スペクトルの測定は各試料に対して 2 回行った。まず検出波長を λ = 640 nm に設定して WG1 の発光を測定し、その後検出波長を λ = 470 nm に変更して WG2 の発光を測定した。

2.4　実験結果と電磁気計算結果

2.4.1　Fano 型試料に関する結果

図 2.5 は、Fano 型試料（BS 試料）に対する ATR 測定の結果である。図 2.5(a)-(c)の 3 つの試料間では S2 膜厚のみが異なることから、S2 膜厚によって ATR スペクトル線の形状が大きく異なることが分かる。ATR スペクトルを電磁気計算し、実験結果へのフィッティングを行った。計算には、多層膜系の透過、反射スペクトルが計算できる Winspall [109]を用い、実験結果を最もよく再現するような膜厚 d, 屈折率 n, 消光係数 κ の組を探した。入射光は λ = 441 nm の s 偏光の平面波と仮定し、SF11 プリズムの λ = 441 nm における屈折率は、n_p = 1.823 とした。図 2.5 では、ATR 測定結果にフィット曲線を重ねて示している。測定した ATR スペクトルは、電磁気計算によりよく再現できることがわかる。フィッティングにより得られた構造パラメータを表 2.2 にまとめる。図 2.5(a)-(c)の試料に対する S2 層の膜厚は、それぞれ 380, 186, 97 nm と見積もられた。以下では、これら 3 つの BS 試料を、S2 膜厚値を用いてそれぞれ BS380, BS186, BS97 と表記する。

表 2.2　BS 試料の構造パラメータ（膜厚 d, 屈折率 n, 消光係数 κ）

	BS380			BS186			BS97		
	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
PVA	119	1.5360	1×10^{-5}	115	1.5360	1×10^{-5}	121	1.5360	1×10^{-5}
DCM-PS	588	1.6078	0.0043	571	1.6071	0.0043	565	1.6073	0.0043
PVA	380	1.5360	1×10^{-5}	186	1.5360	1×10^{-5}	97	1.5360	1×10^{-5}
C314-PS	619	1.6088	0.0003	631	1.6088	0.0003	625	1.6085	0.0003
PVA	655	1.5360	1×10^{-5}	655	1.5360	1×10^{-5}	635	1.5360	1×10^{-5}

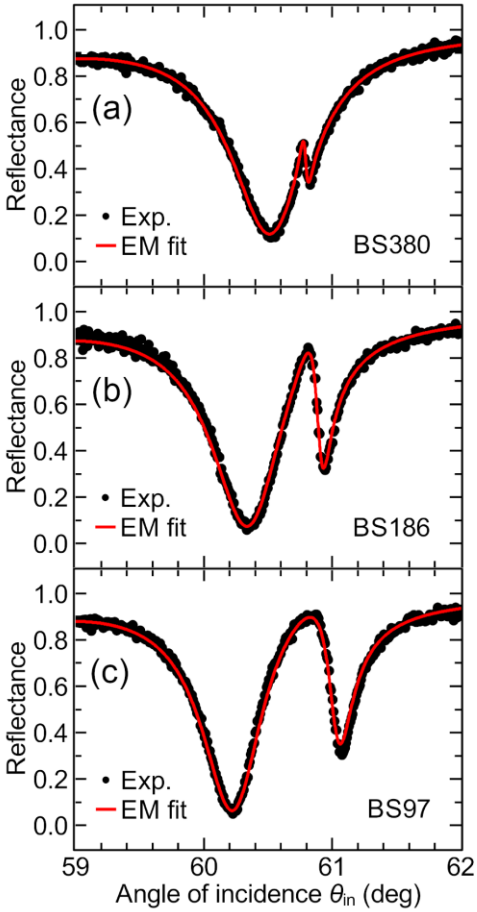

図 2.5　BS 試料の ATR スペクトル。スペーサー層 S2 の膜厚 (a) 380 nm, (b) 186 nm, (c) 97 nm。黒点が実験、赤線が電磁気計算によるフィッティング曲線を表す。

図 2.5(a)に示した BS380 の ATR スペクトルでは、θ_{in} = 60.5°にブロードな反射ディップが存在し、その高角度側 θ_{in} = 60.8°に Fano 共鳴に伴う左右非対称なスペクトル形状が確認できる。本構造の ATR スペクトルにおいて Fano 共鳴が観測されることは、類似の結合導波路構造における過去の報告と一致する [94,101]。S2 膜厚が低くなると、図 2.5(b)のように Fano 共鳴のスペクトル形状が変調されることがわかる（BS186）。さらに膜厚が下がると、図 2.5(c)のように低角度側と高角度側に 2 つの大きな反射ディップが分布するようなスペクトル形状に変化する（BS97）。

図 2.6(a)-(c)は、BS380, BS186, BS97 に対する蛍光増強度（FLEF）スペクトルの測定結果である。これらは、図 2.5(a)-(c)の ATR スペクトルと同時に測定したものである。図 2.6(a)に示した BS380 について見ると、λ = 640 nm における FLEF スペクトルは、θ_{in} = 60.5°にブロードなピークを持ち、その高角度側 θ_{in} = 60.8°に鋭い左右非対称なディップを示す。これは、Fano 共鳴に特徴的なスペクトル形状である。一方、λ = 470 nm における FLEF スペクトルは、θ_{in} = 60.8°に Lorentzian 型の鋭いピークを示す。また FLEF 値に注目すると、λ = 640 nm

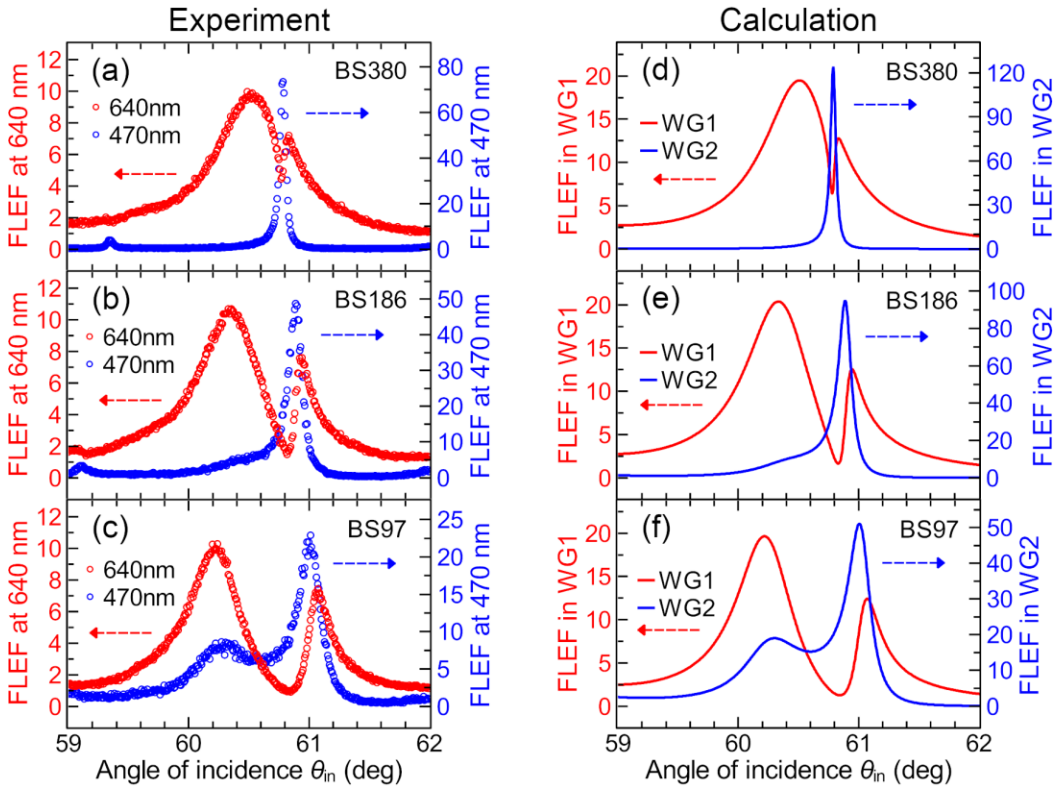

図 2.6　BS 試料の蛍光スペクトル（FLEF スペクトル）。(a)-(c) 観測波長 $\lambda = 640$ nm、$\lambda = 470$ nm における FLEF スペクトルの実験結果。(d)-(f) WG1, WG2 に対する FLEF スペクトルの電磁気計算結果。上段から順に、BS380, BS186, BS97 の試料に関する結果を表す。

において最大 10 倍、$\lambda = 470$ nm において最大 73 倍の蛍光増強が確認できる。このことは、蛍光色素を誘電体 5 層構造にドープし、特定の条件で励起することで、蛍光増強が可能であることを示している。

S2 膜厚が低くなると、FLEF スペクトルの形状も変化する。まず、$\lambda = 640$ nm の FLEF スペクトルに注目する。BS186 では、図 2.6(b)のように $\theta_{in} = 60.8°$にディップを示すが、BS380 に比べて深く、かつ幅が広くなる。図 2.6(c)の BS97 のスペクトルでは、さらに幅が広がったディップが見られるようになるが、BS380 などの膜厚が高い試料とは大きく異なり、低角度側（60.2°）と高角度側（61.0°）の 2 つのピークの間に存在する谷のような形状を示す。次に、$\lambda = 470$ nm の FLEF スペクトルに注目する。BS380 では $\theta_{in} = 60.8°$に存在した Lorentzian ピークは、S2 膜厚が下がるにつれて高角度側にシフトし、幅が広がる。また、BS186 では低角度側に新たなピークが出現し、BS97 ではこのピークが大きくなり、かつ低角度側にシフトすることが分かる。以上のような $\lambda = 640$ nm の Fano 型スペクトルの変化、および $\lambda = 470$ nm の Lorentzian 型スペクトルの変化は、主に PWG1 モードと PWG2 モードの間の結合強度の変化によってもたらされているものと考えられる。この点については、2.5 節で結合調和振動子モデルに基づいた解析を行う。

図 2.6(a), (b)の $\lambda = 470$ nm の FLEF スペクトルをよく見ると、それぞれ 59.3°, 59.1°付近に小さな蛍光ピークが確認できる。これらの小さなピークは、上で述べた Lorentzian ピークと $\theta_{in} = 60°$に関して対称な角度に存在することから、試料に一度入射した励起光がプリズム-試料界面で一度反射され、その後プリズム-空気界面で反射され、再び試料に 120°-θ_{in} の角度で入射することによる二次的な発光ピークであると考えられる。これらの小さなピークは 60°プリズムを用いたことによるアーティファクトなので、以下の議論では考慮しない。

続いて、図 2.6(a)-(c)の FLEF スペクトルが WG1, WG2 層における局所電場の振る舞いを反映していることを電磁気計算により確かめる。計算には、点双極子モデルを用いる。点双極子モデルは、発光体を 1 つの点双極子と考えるモデルであり、多層膜系に埋め込まれた蛍光体の発光スペクトル計算によく用いられる [101,110,111]。

一般に、蛍光分子の発光強度は、蛍光分子が局所電場によって励起される励起側の過程と、励起状態にある蛍光分子が周囲に光を放出する発光側の過程によって決まる。まず、励起側の過程を考える。一つの蛍光分子が、多層膜系の中のある一層に埋め込まれているとし、光吸収の遷移双極子モーメント $\mathbf{p}_a$ を持つとすると、分子の励起率は、$|\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r})|^2$ に比例する。ここで $\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r})$は励起光が分子の位置 $\mathbf{r}$ に作る局所電場を表す。一方、本研究の試料では、多数の蛍光分子が層の中をランダムに分布していると考えられる。そのような場合には、$\mathbf{p}_a$ の回転平均を取ることにより、励起率は単純に$|\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r})|^2$ に比例すると考えてよい。したがって、図 2.1(a)のように基板の法線方向を z 軸にとると、面 $z = z_0$ に存在する蛍光分子の励起率は、電場増強度(field enhancement factor: FEF) $|E(z_0)|^2/|E_0|^2$ に比例することになる。ここで $E(z_0)$は $z = z_0$ における局所電場の振幅であり、x, y に関しては一様とする。E_0 は入射光（励起光）の振幅である。また電場増強度 FEF は入射角 θ_{in}, 励起波長 λ_{ex}, 位置 z_0 の関数となるため、$F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z_0) = |E(z_0)|^2/|E_0|^2$ で表すことにする。一般に、多層膜構造に平面波を入射したときに作られる局所電場は、各層の膜厚および屈折率・消光係数が既知であれば、2×2 transfer matrix 法 [112]により計算することが出来る。本研究では、測定した ATR スペクトルへの電磁気理論によるフィッティングパラメータとして得られる各層の膜厚および励起波長（$\lambda_{ex} =$ 441 nm）における屈折率・消光係数を用いて、FEF を計算した。計算には、実験条件と同じく s 偏光の平面波を仮定した。以上により得られる F_{ex} を用いて、励起率は $A\ F_{ex}\ I_0$ と表せる。ここで A は比例定数、I_0 は励起光強度 ($\propto |E_0|^2$)である。

次に発光側の過程を考える。蛍光分子からの発光は、発光波長で振動する点双極子の輻射場を考えることでモデル化できる [110,111]。この輻射場は、様々な面内波数ベクトルの大きさを持つ平面波の足し合わせで表される。振動双極子が多層膜系の中のある一層に埋め込まれているとき、双極子から輻射された光は、多層膜系に存在する複数の界面において反射、透過を繰り返し、最終的に自由空間に放出される。この光を多層膜系からの発光として観測している。双極子から自由空間に放出されるまでには複数の経路が存在し、異なる経路を通った光は互いに干渉する。したがって、すべての経路を考慮し、それらの光を位相を含めて足し合わせることで発光強度が計算できる。文献 [110,111]では詳細な計算式が示されてお

り、Fresnel の透過係数、反射係数を用いて表すことができる。以上のことに基づいて、面 $z = z_0$ に存在する蛍光分子からの発光強度を評価するための関数として emission function $P_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z_0)$を導入し、観測角 θ_{obs} 方向に向かって放出される単位立体角あたりのパワー P_1 を同じ屈折率の無限媒質中に埋め込まれた蛍光分子が全立体角に放出するパワーP_0 で規格化した量として、$P_{em} = P_1/P_0$ で定義する。λ_{em} は観測波長である。P_{em} は、多層膜系の膜厚および発光波長における屈折率・消光係数が既知であれば計算することが出来る。

本研究の検出系では、垂直方向（$\theta_{obs} = 0°$）から有限のアパーチャー径を持つファイバーを用いて発光を取得している。一般にアパーチャー径が有限の場合は、アパーチャー内の位置によって θ_{obs} が異なるため、$P_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z_0)$もそれに伴って変動することを考慮する必要がある。しかし、本実験に用いた検出系では、試料表面からアパーチャーまでの距離（15 mm）に対してアパーチャー径（1.5 mm）は十分小さいため、この影響は無視できると考えてよい。このとき、$P_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z_0)$をアパーチャー上で積分すると、比例定数 B を用いて、$BP_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z_0)$と表せる。以上のことを考慮して、ランダムな方向を向いた蛍光分子が層の内側に数密度 $D(z)$で分布しているとすると、層全体からの発光強度 $I_{layer}(\theta_{in}, \theta_{obs}, \lambda_{ex}, \lambda_{em})$は、励起過程と発光過程の積を層全体にわたって積分した形で次式のように表される。

$$I_{\mathrm{layer}}(\theta_{\mathrm{in}}, \theta_{\mathrm{obs}}, \lambda_{\mathrm{ex}}, \lambda_{\mathrm{em}}) = C(\cos\theta_{\mathrm{in}})^{-1} I_0 \times \int_{\mathrm{layer}} F_{\mathrm{ex}}(\theta_{\mathrm{in}}, \lambda_{\mathrm{ex}}, z) P_{\mathrm{em}}(\theta_{\mathrm{obs}}, \lambda_{\mathrm{em}}, z) D(z) dz \tag{2.6}$$

ここで C は比例定数であり、$(\cos\theta_{in})^{-1}$ は、単位面積あたりを通過する励起光パワーの角度 θ_{in} に対する変化を表す項である。

また本研究では、既に述べたように $\theta_{obs} = 0°$, $\lambda_{ex} = 441$ nm, $\lambda_{em} = 470, 640$ nm としており、励起光の入射角 θ_{in} のみを変数としたときの蛍光スペクトル $I_{layer}(\theta_{in})$について議論する。さらに、簡単のために $D(z)$は z によらないとし、定数 D_0 に置き換える。$F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z_0)$については、既に述べたように ATR スペクトルのフィッティングパラメータとして各層の膜厚と励起波長における屈折率・消光係数が得られるため、2×2 transfer matrix 法を適用することで計算できる。一方で、$P_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z_0)$の計算については、膜厚は励起側と同じものを用いればよいが、発光波長での屈折率・消光係数を別に得る必要がある。発光波長における値は ATR スペクトル等からは直接的に得られないため、PS および PVA の屈折率の文献値 [113] を外挿することで推定した。また蛍光増強度（FLEF）を得るために、試料構造に加えてリファレンスの蛍光強度も式(2.6)より計算した。なお、C, I_0, D_0 は試料とリファレンスで共通であるため、比を取ることで CI_0D_0 の項はキャンセルされる。

式(2.6)を用いて BS380, BS186, BS97 の WG1, WG2 に対してそれぞれ計算した FLEF スペクトルを図 2.6(d)-(f)に示す。また、P_{em} の計算に用いた発光波長の光学定数を表 2.3 に掲載する。WG1, WG2 に対する FLEF スペクトルの形状は、$\lambda = 640$ nm、$\lambda = 470$ nm における FLEF スペクトルの実験結果とよく一致していることが分かる。一方で、絶対値を比較すると計算値の方が 1.5 から 2 倍程度実験値より大きいことが分かる。この原因としては、主に以下の

表 2.3　BS 試料の P_{em} 計算に用いた屈折率 n と消光係数 κ

	WG1 (λ = 640 nm)		WG2 (λ = 470 nm)	
	n	κ	n	κ
SF11	1.7778	0	1.8117	0
PVA	1.4762	1×10^{-5}	1.4901	1×10^{-5}
DCM-PS	1.5870	1×10^{-5}	1.6090	0.0061
PVA	1.4762	1×10^{-5}	1.4901	1×10^{-5}
C314-PS	1.5870	1×10^{-5}	1.6090	2.4×10^{-5}
PVA	1.4762	1×10^{-5}	1.4901	1×10^{-5}

点が考えられる。(i) 試料の欠陥：試料には、計算に考慮していない表面ラフネスや誘電率の不均一性が存在する。これらは、励起過程と発光過程の双方において光散乱によるエネルギー損失をもたらし、FLEF の実験値の低下につながる。(ii) 励起面積の大きさ：実験では励起光の断面積が有限であるが、計算ではこのことを考慮せず、平面波を仮定している。導波モードは面内方向に伝搬するため、励起面積が有限である場合には、発光はそれよりも広い範囲から起こると考えられ、これは計算との不一致の原因になり得る。(iii) 光学定数の値：P_{em} の計算に用いた屈折率 n, 消光係数 κ は文献値を基にしており、真値からの誤差を含んでいる可能性がある。これは P_{em} の誤差に繋がる。

式(2.6)により得られる蛍光スペクトルには、蛍光スペクトルの「形状」に加えて「蛍光増強度の絶対値」の情報も含まれているが、後述するように、スペクトル形状を得ることだけに限定すれば、$P_{em}(\theta_{obs}, \lambda_{em}, z)$の z 依存性を無視しても、式(2.6)とほとんど等しい結果が得ら

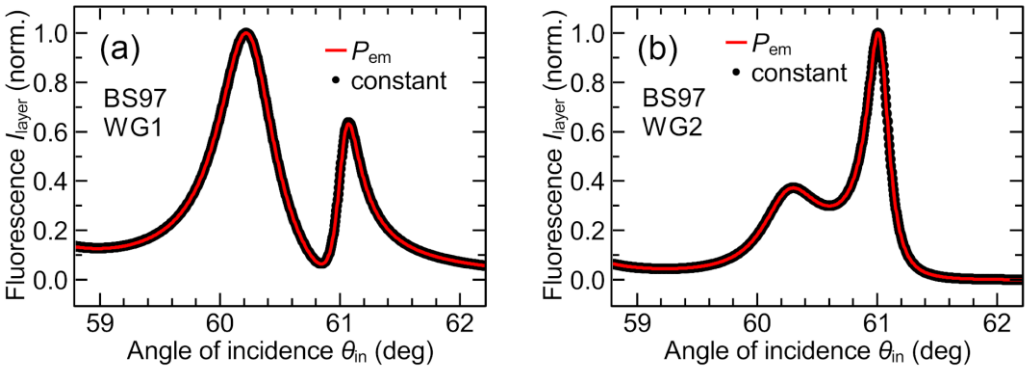

図 2.7　蛍光スペクトル $I_{layer}(\theta_{in})$への P_{em} の影響。BS97 における(a) WG1 層、(b) WG2 層の蛍光スペクトル $I_{layer}(\theta_{in})$をそれぞれの最大値で規格化して示している。赤線が式(2.6)に基づいて P_{em} の z 依存性を考慮した場合、黒点が式(2.7)に基づいて P_{em} を定数と仮定した場合の結果である。

れる。P_{em} の z 依存性を無視して定数と仮定すると、式(2.6)は次式のように簡略化できる。

$$I_{\mathrm{layer}}(\theta_{\mathrm{in}},\theta_{\mathrm{obs}},\lambda_{\mathrm{ex}},\lambda_{\mathrm{em}}) = C'(\cos\theta_{\mathrm{in}})^{-1} I_0 \int_{\mathrm{layer}} F_{\mathrm{ex}}(\theta_{\mathrm{in}},\lambda_{\mathrm{ex}},z)dz \tag{2.7}$$

ここで、C'は比例定数である。

本研究の試料構造の蛍光スペクトル形状が近似的に式(2.7)で計算できることを確かめるために、P_{em} の有無がスペクトル形状へ与える影響を調べた。図 2.7 は、BS97 の WG1 層と WG2 層について、P_{em} を考慮した式(2.6)と、P_{em} を省略した式(2.7)を用いてそれぞれ計算した蛍光スペクトル I_{layer} を比較したものである。スペクトルはいずれも最大値で規格化して示している。スペクトル形状（相対強度）のみを比較すると、WG1 層と WG2 層のいずれについても、P_{em} を考慮した場合と省略した場合のスペクトル形状はよく一致することが分かる。両者の差は 1%以下であった。BS97 以外の試料についても図 2.7 と同様の結果が得られたため、P_{em} の有無はスペクトル形状へ実質的な影響を与えず、蛍光スペクトルの形状を再現するために式(2.7)を用いることは妥当であると結論付けられる。

図 2.8 は、図 2.7 の蛍光スペクトル計算に用いた emission function $P_{em}(z)$である。WG1 層、WG2 層のそれぞれについて、点双極子の位置 z の関数として示している。$P_{em}(z)$は、WG1 層、WG2 層のいずれに対しても、z に関して正弦波状に変化しており、同一層内であっても、蛍光分子の位置によって発光強度が異なることが分かる。振幅は平均値と比較して±25%程度であり、その周期は波長に比べて小さい。これは発光過程が off resonance である場合に典型的な応答である。一方、後に示すように、励起過程が低次の導波モードの on resonance である場合、$F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)$は z に関してゆるやかに変化する。このような場合に $F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)$が $P_{em}(z)$に変調を受けると、$F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)P_{em}(z)$の積分値は、$P_{em}(z)$による増加分と減少分が打ち消し合って、$P_{em}(z)$を定数とおいた場合の積分値に近似できると考えられる。したがって、式(2.7)は、本研究の場合のように、$P_{em}(z)$の変動の振幅が小さく、周期が $F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)$に比べて小さい場合に有効な近似となる。

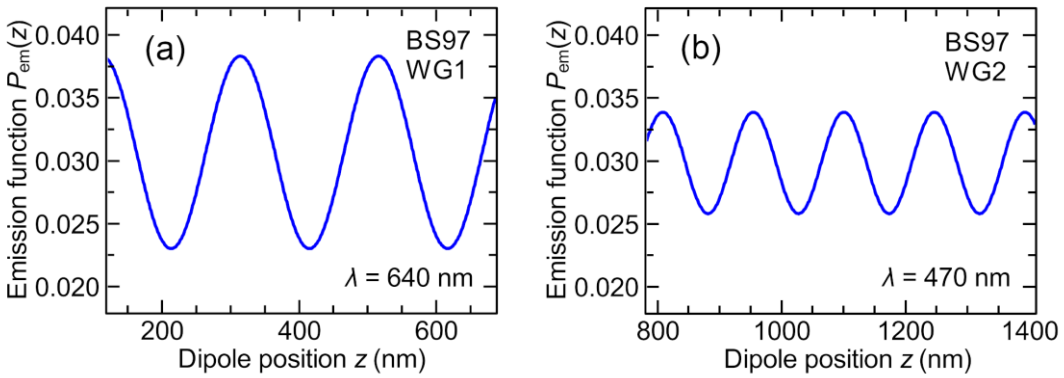

図 2.8　BS97 における(a) WG1 層、(b) WG2 層に対する emission function $P_{em}(z)$。双極子が埋め込まれた位置 z の関数として示している。

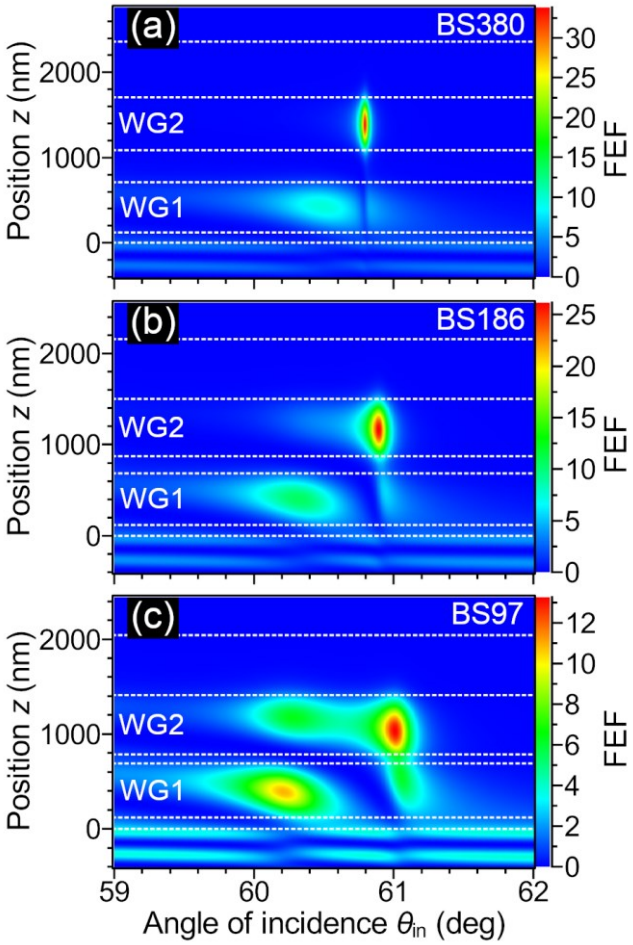

図 2.9　BS 試料における電場分布（field enhancement factor: FEF = $|E|^2/|E_0|^2$）の計算結果。SF11（$z < 0$）から s 偏光の平面波を入射している。(a) BS380, (b) BS186, (c) BS97.

式(2.7)に再度注目すると、励起側 $F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)$のみの積分となっていることが分かる。このことは、式(2.7)により計算される蛍光強度が、蛍光分子の存在する層における局所電場の積分強度に比例することを意味している。これと、上述の FLEF スペクトルの測定結果を式(2.6)により再現できること、式(2.6)のスペクトル形状が式(2.7)で再現できることから、測定された FLEF スペクトルは、励起光が WG1 層または WG2 層に作る局所電場の積分強度の振る舞いを反映していることが結論づけられる。

図 2.9(a)-(c)は、BS380, BS186, BS97 における電場分布（FEF）を計算した結果である。この電場分布は、$F_{ex}(\theta_{in}, \lambda_{ex}, z)$として図 2.6(d)-(f)の FLEF スペクトル計算に用いている。図 2.9(a)-(c)から、FLEF スペクトルに現れる WG1 層、WG2 層における局所電場の振る舞いを考察する。

まず、図 2.9(a)の BS380 試料に注目する。WG1 層には 59.5°から 61.5°までの広い角度範囲に局所電場分布が存在する。この広い分布は、図 2.6(d), 図 2.6(a)の WG1 層、$\lambda_{obs} = 640$ nm における FLEF スペクトルが示すブロードなピークの起源となっている。この局所電場は

WG1 層における PWG1 モード励起によるものであり、z 方向に存在する節が 0 個であることから、PWG1 モードは TE_0 モードであることがわかる。PWG1 モードの共鳴がこのようにブロードな応答を示すのは、表 2.2 のように WG1 層の消光係数が比較的大きく、吸収損失が高いためである。一方で、BS380 の WG2 層における局所電場は 60.8°付近に狭い分布を示す。これは図 2.6(d), 図 2.6(a)の WG2 層、λ_{obs} = 470 nm の FLEF スペクトルが示す Lorentzian 型のシャープなピークの起源となっている。この狭い分布は、WG2 層における PWG2 モード励起によるものであり、PWG2 モードも TE_0 モードである。WG2 層の消光係数は表 2.2 のように WG1 層に比べて小さいことから、PWG2 モードの共鳴は PWG1 モードに比べて吸収損失が小さくなり、線幅が狭くなる。また、PWG2 モードは PWG1 モードとの近接場結合により励起される。この近接場結合により、PWG1 モード励起に伴う電磁場エネルギーの一部が PWG2 モードに渡され、WG1 層における局所電場強度が PWG2 モード励起の角度において減少する。そのため、WG1 層の FLEF スペクトルは狭帯域なディップを示す。このディップは、ブロードな PWG1 モードとシャープな PWG2 モードの結合による Fano 共鳴に伴うものと考えられる。

図 2.9(a)において、各導波路層の電場増強度（FEF 値）を比べると、WG1 層に比べて WG2 層の方が~3.5 倍大きいことが分かる。これは WG2 層の消光係数（$\kappa = 3\times10^{-4}$）が WG1 層（$\kappa = 4.3\times10^{-3}$）に比べて十分小さいためと考えられる。導波路層の消光係数が局所電場に与える影響を調べるため、表 2.2 に示した BS380 の試料構造から WG2 層の消光係数のみを 10^{-10} から 10^{-1} までの範囲で変化させながら局所電場分布を計算したところ、WG2 層の消光係数が小さいほど PWG2 モードの共鳴の線幅が狭くかつ WG2 層の電場増強度が大きくなるという結果が得られた。WG2 層の FEF 値は、WG2 層の消光係数が~10^{-5} より小さい場合には図 2.9(a)の 10 倍程度まで増大し、反対に~10^{-3} より大きい場合では WG1 層の FEF 値より小さくなった。このように導波路層の局所電場強度は導波路層の消光係数に大きく影響を受け、BS380 試料の条件では図 2.9(a)のような大小関係になる。また、このような導波路層の消光係数が小さいほど PWG モードの共鳴の線幅が小さくかつ導波路層の局所電場強度が大きくなるという関係は、単一の平面導波路構造、および本研究の結合導波路構造の WG1 層の消光係数を変化させた場合にも共通して見られることを確認している。

続いて、BS186, BS97 に注目し、S2 膜厚が減少した際の局所電場の変化について考察する。S2 膜厚が減少すると、PWG1 モードと PWG2 モードの間の結合強度が増加すると考えられ、その結果として電場分布は図 2.9(b), 2.9(c)のように変調される。WG1 層では、電場が抑制される領域が広がり、ブロードな電場分布が低角度側と高角度側の 2 つの部分に分かれている様子が確認できる（BS186）。S2 膜厚がさらに減少すると、この分裂はより顕著になる（BS97）。一方、WG2 層では、BS380 では 60.8°付近にあった狭い電場分布の低角度側に新たな分布が現れ（BS186）、S2 膜厚がさらに減少すると、この分布はより拡大することが確認できる。このような電場分布の変化が、S2 膜厚の変化に伴う FLEF スペクトルの形状変化の起源となっている。

2.4.2　Split 型試料に関する結果

ここからは、SS 試料（Split 型試料）に関する実験および電磁気計算の結果を示す。図 2.10(a)-(d)は、S2 膜厚の異なる 4 つの試料に対する ATR 測定結果である。2.4.1 節と同様に、いずれの ATR スペクトルも、電磁気計算による理論曲線で良く再現された。フィッティング曲線を図 2.10(a)-(d)に示している。また、フィッティングパラメータを表 2.4 に掲載する。S2 膜厚は、図 2.10(a)-(d)の試料に対して、それぞれ 1190, 620, 239, 96 nm となった。したがって、これらの試料を SS1190, SS620, SS239, SS96 と表記する。これらの SS 試料は、PWG1 モードと PWG2 モードの線幅がともに狭くなるように、WG1 層と WG2 層にドープする蛍光色素の濃度を調節しており、そのため WG1 層 (DCM-PS)の消光係数 κ が表 2.2 の BS 試料のものに比べて小さくなっている。

ATR スペクトルは、S2 膜厚の変化に伴って次のように変化する。図 2.10(a)に示した SS1190 の ATR スペクトルでは、$\theta_{in} = 60.7°$に単一の反射ディップが確認できる。S2 膜厚が低くなると、図 2.10(b)のように $\theta_{in} = 60.7°$付近のスペクトルがわずかに変調され、新たに小さな反射ディップが出現する（SS620）。さらに S2 膜厚が低い SS239 と SS96 では、図 2.10(c), (d)のように明確に 2 つに分裂した反射ディップが見られるようになり、S2 膜厚が低いほど、反射ディップ間の分裂幅が大きくなる。

図 2.11(a)-(d)は、SS1190, SS620, SS239, SS96 試料に対する FLEF の測定結果である。図 2.11(e)-(h)には、WG1 層、WG2 層に関する FLEF スペクトルの計算結果を示している。FLEF スペクトルの計算方法は 2.4.1 節の BS 試料の場合と同じである。

FLEF スペクトルの S2 膜厚依存性は、次のようになる。図 2.11(a)に示した SS1190 では、$\lambda = 640$ nm における FLEF スペクトルは、$\theta_{in} = 60.7°$に単一の Lorentzian 型のピークを示す。これに対して、$\lambda = 470$ nm における FLEF スペクトルは、測定範囲全体にわたって信号強度が弱く、増強度は 1 未満となっている。ところが、図 2.11(b)の SS620 では、$\lambda = 470$ nm における FLEF スペクトルは $\theta_{in} = 60.7°$付近に鋭い Lorenrzian 型の発光ピークを示すようになる。

表 2.4　SS 試料の構造パラメータ（膜厚 d, 屈折率 n, 消光係数 κ）

	SS1190			SS620			SS239			SS96		
	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
PVA	244	1.5360	1×10^{-5}	247	1.5360	1×10^{-5}	242	1.5360	1×10^{-5}	242	1.5360	1×10^{-5}
DCM-PS	595	1.6083	0.0010	572	1.6088	0.0010	580	1.6085	0.0010	566	1.6086	0.0010
PVA	1190	1.5360	1×10^{-5}	620	1.5360	1×10^{-5}	239	1.5360	1×10^{-5}	96	1.5360	1×10^{-5}
C314-PS	610	1.6084	0.0002	601	1.6083	0.0002	604	1.6085	0.0002	578	1.6085	0.0002
PVA	640	1.5360	1×10^{-5}	646	1.5360	1×10^{-5}	680	1.5360	1×10^{-5}	658	1.5360	1×10^{-5}

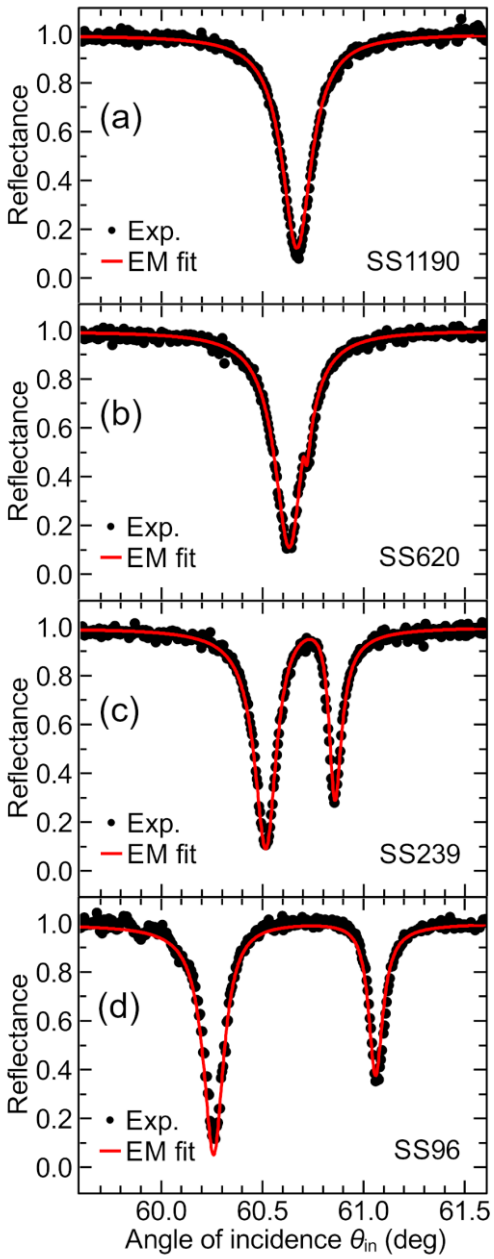

図 2.10　SS 試料の ATR スペクトル。スペーサー層 S2 の膜厚 (a) 1190 nm, (b) 620 nm, (c) 239 nm, (d) 96 nm。黒点が実験、赤線が電磁気計算によるフィッティング曲線を表す。

増強度は最大で 89 倍に達する。また、これと同じ角度領域で、$\lambda = 640$ nm における FLEF スペクトルは非常に浅い発光ディップを示す。SS239 と SS96 では、図 2.11(c), (d)のように、FLEF スペクトルは $\lambda = 640$ nm と $\lambda = 470$ nm のいずれについても 2 つの発光ピークを示すようになる。S2 膜厚が低い SS96 のほうが、ピークの分裂幅は広くなり、さらに $\lambda = 640$ nm と $\lambda = 470$ nm におけるスペクトルの形状が類似してくることが分かる。実験で得られた FLEF スペクトルの形状および S2 膜厚に対する変化は、図 2.11(e)-(h)に示した電磁気計算による

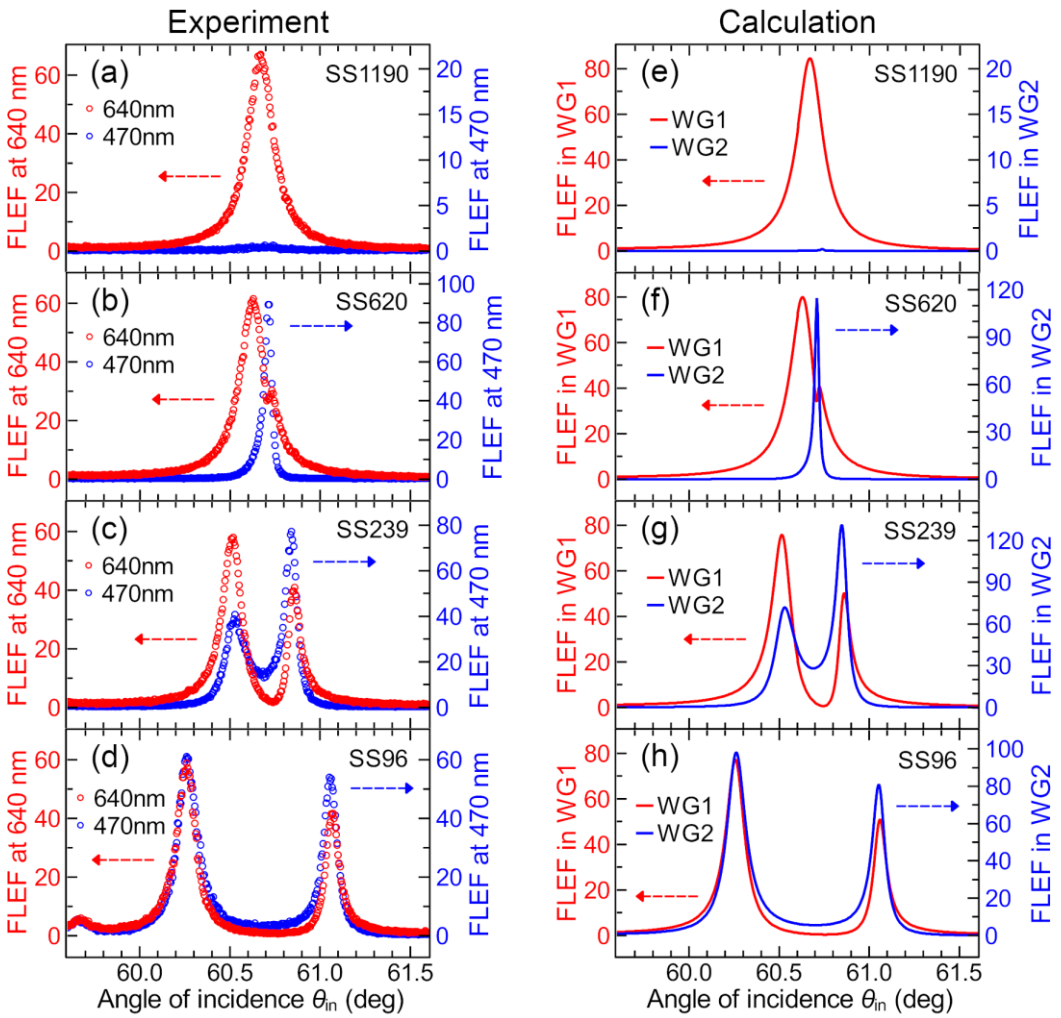

図 2.11　SS 試料の蛍光スペクトル（FLEF スペクトル）。(a)-(d) 観測波長 λ = 640 nm、λ = 470 nm における FLEF スペクトルの実験結果。(e)-(h) WG1, WG2 に対する FLEF スペクトルの電磁気計算結果。試料は、上段から順に SS1190, SS620, SS239, SS96 である。

理論曲線により良く再現された。蛍光増強度の理論値が実験値より大きくなる傾向（2 倍未満）については、前述の BS 試料の場合と同じである。実験と理論曲線の形状がよく一致したことから、SS 試料についても測定された FLEF スペクトルがそれぞれ WG1 層と WG2 層の局所電場の積分強度を反映していることが確認できる。

FLEF スペクトルの計算に用いた電場分布を図 2.12(a)-(d)に示す。SS1190 では、図 2.12(a)のように θ_{in} = 60.7°付近で PWG1 モード（TE_0 モード）励起に伴う電場が WG1 層に分布しているが、WG2 層における電場は、図に示した角度領域全体にわたって非常に弱いことがわかる。これは、SS1190 の S2 膜厚が 1190 nm と非常に高いため、PWG1 モードと PWG2 モードの結合が弱く、その結果 PWG2 モードが十分に励起されないためと考えられる。このような局所電場の振る舞いを反映して、図 2.11(a), (e)のように WG1 層の FLEF スペクトル

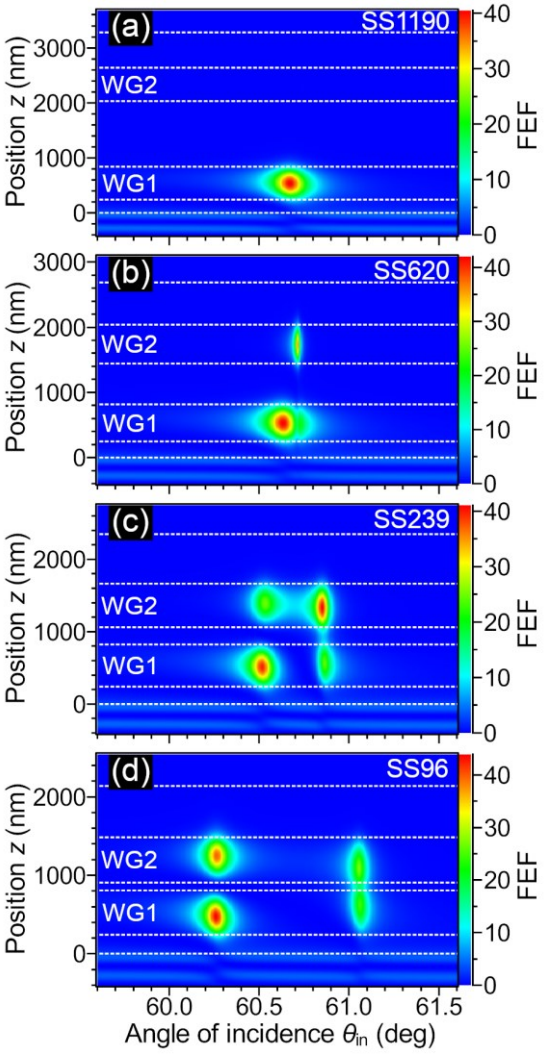

図 2.12　SS 試料における電場分布（field enhancement factor: FEF = $|E|^2/|E_0|^2$）の計算結果。SF11（$z < 0$）から s 偏光の平面波を入射している。(a) SS1190, (b) SS620, (c) SS239, (d) SS96.

のみが Lorentzian 型の単一発光ピークを示す。S2 膜厚が 620 nm まで下がると、図 2.12(b)のように、PWG2 モード（TE_0 モード）励起に伴う狭い電場分布が WG2 層の $\theta_{in} = 60.7°$付近に生じる。これは、この S2 膜厚では PWG1, PWG2 モード間の結合が強くなり、PWG2 モードを十分強く励起できるようになるためである。θ_{in} = 60.7°付近では、PWG1 モード励起に伴う電場の一部が PWG2 モードとの結合によって WG2 層に移るため、WG1 層の電場はわずかに弱くなっているが、これは図 2.9(a)に示した BS380 の局所電場の振る舞いに類似しており、$\theta_{in} = 60.7°$付近では Fano 共鳴が起こっていると考えられる。このような局所電場の挙動を反映して、図 2.11(b), (f)のように、WG2 層の FLEF スペクトルは Lorentzian 型のシャープな発光ピークを示し、WG1 層の FLEF スペクトルは WG2 層に比べて比較的ブロードな Lorentzian 型の発光ピークの中に浅いディップを示すようになる。

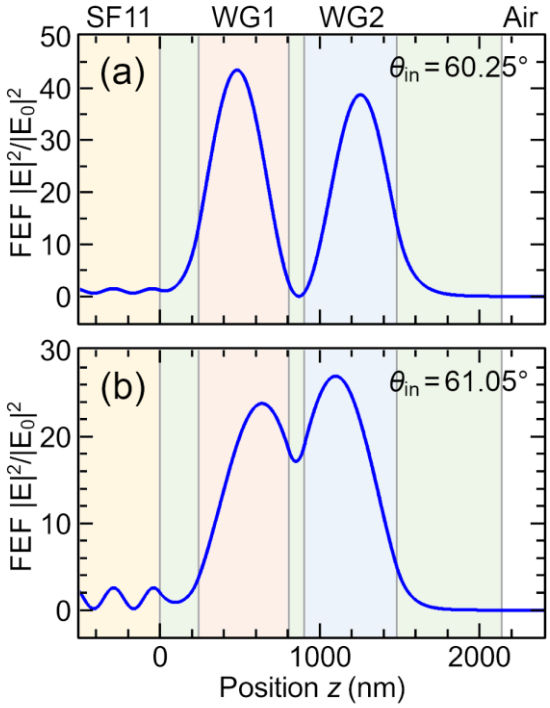

図 2.13　SS96 試料に(a) θ_{in} = 60.25°, (b) θ_{in} = 61.05°で励起光（λ_{ex} = 441 nm）を入射したときに作られる電場分布（FEF）の計算結果。

S2 膜厚が 239 nm や 96 nm まで下がると、局所電場分布はさらに大きく変化する。図 2.12(c), (d)から分かるように、WG1 層と WG2 層の電場は低角度側と高角度側の 2 つの領域に分裂し、さらに S2 膜厚が低いほど、分裂幅が広がる。このような局所電場の分裂は PWG1, PWG2 モード間の結合強度の増加によって生じており、この挙動を反映して WG1 層と WG2 層の FLEF スペクトルはいずれも図 2.11(c), (d), (g), (h)のように 2 つの発光ピークを示す。また、このような SS239, SS96 の局所電場の分裂は、PWG1, PWG2 モード間の結合が強結合領域に達し、2 つの固有モード（coupled mode）が現れたためと考えられる [50,114]。本研究の多層膜試料構造では、固有モードとして対称モードと反対称モードが PWG1 モードと PWG2 モードがそれぞれ同位相、逆位相で重なることによって形成される。このようなモード形成における位相の違いは、膜厚方向の局所電場分布に反映される。図 2.13 に SS96 試料における膜厚方向の電場分布を示す。図 2.13(a)では入射角 θ_{in} = 60.25°、図 2.13(b)では入射角 θ_{in} = 61.05°における電場分布を示しており、それぞれ図 2.12(d)の低角度側、高角度側に分布する電場に対応している。図 2.13(a), (b)のいずれでも WG1 層と WG2 層に増強電場が確認できるが、S2 層における電場増強度（FEF 値）に注目すると、θ_{in} = 60.25°の場合は FEF 値が S2 層の中央付近で 0 近くまで落ち込むが、θ_{in} = 61.05°の場合は 18 程度となっている。このことは、θ_{in} = 60.25°の場合では PWG1 モードと PWG2 モードのエバネッセント波が S2 層において逆位相で重なっており、θ_{in} = 61.05°の場合では同位相で重なっていることを示している。

したがって、低角度側のモードは反対称モードであり、高角度側のモードは対称モードであることがわかる。

以上のように、多層膜試料の導波路層に蛍光色素をドープして FLEF スペクトルを測定することで、従来は電磁気計算で推測することが一般的であった局所電場の振る舞いを実験的に可視化することができた。この手法は、共振器の材料と蛍光体を適切に選択することで、他の系にも展開できる可能性がある。まず、本研究で導波路に蛍光体をドープする際に用いたスピンコート法は一般的な製膜手法であるため、他の種類のポリマー、蛍光色素の組み合わせを用いた多層膜系には適用可能である。また、シリコンや SiO_2 などの無機物で構成された導波路についても、量子ドットや希土類イオンなどの発光体をドープする方法が知られているため、無機物の平面導波路からなる多層膜系にも適用できると考えられる。さらに、微細加工技術を組み合わせることで、ストリップ導波路や回折格子などの複雑な構造への展開も期待される。このように他の系に適用する場合でも、本研究のように励起条件が共振器の共鳴条件と重なり、発光過程が共鳴条件と重ならないような蛍光体を選択することが重要になることが予想される。

このように蛍光色素をドープした多層膜試料では、局所電場を可視化する機能に加えて、蛍光増強も実現でき、実験値で 89 倍という蛍光増強度（FLEF 値）が得られている。さらに、励起光の入射角が変化すると、WG1 層と WG2 層の蛍光強度は互いに異なるスペクトル線に従って変化し、WG1 層と WG2 層の蛍光の相対強度が入射角に応じて変化する。このため、DCM と C314 の蛍光スペクトルが角度に応じて異なる重みで足し合わされることになり、色調が入射角によって変調できる光源などへの応用可能性がある。また、鋭い Fano 共鳴を用いると、共鳴条件のわずかな変化に対しても大きな色調変化が予想され、色調変化に基づいた高感度な角度センサーや屈折率センサーなどへの応用も期待できる。

2.5　結合調和振動子モデルによる解析

前節では、S2 膜厚によって WG1 層と WG2 層における局所電場が大きく変化することを実験と電磁気解析により示した。しかしながら、S2 膜厚が変化したときの応答は複雑であり、このとき PWG1 モードと PWG2 モードの間の結合強度に加えて、WG1 層と WG2 層の周囲の屈折率が変化することで PWG1 モードと PWG2 モードの共鳴条件（共鳴波長または波数）も変化する。電磁気解析ではこれら 2 つの影響を分離できず、両方を含んだ応答しか再現できない。結合導波モードに伴う局所電場の詳細な起源を知るためには、電磁気解析だけでは不十分である。

結合調和振動子モデルは、様々な結合共振器構造の光学応答の説明に用いられている力学的モデルである。金属、誘電体ナノ構造の光学応答 [14,22,23,50,107,114–116]のみならず、金属-誘電体多層膜構造でも SPP モードと PWG モードの結合に由来する Fano 共鳴を結合調

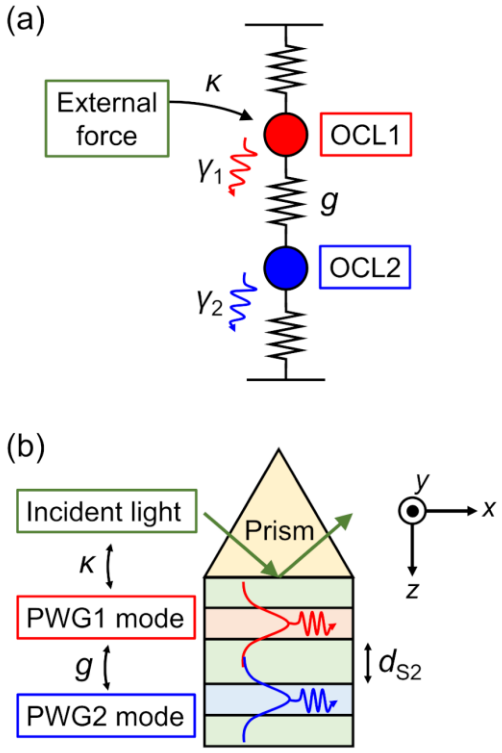

図 2.14　(a) 結合調和振動子モデルの模式図。2 つの調和振動子 OCL1, OCL2 が結合定数 g のばねで繋がれている。振動子はそれぞれ減衰定数 γ_1, γ_2 を持つ。振動子のうち OCL1 のみが外部の周期振動と結合定数 κ で結合する。(b) 多層膜構造と結合調和振動子モデルの対応。PWG1 モードと PWG2 モードは結合定数 g で結合する。入射光は PWG1 モードのみを結合定数 κ で励起する。

和振動子モデルにより記述できることが示されている [117]。本節では、結合調和振動子モデルにより前述の 2 つの影響を分離し、結合導波モードの詳細な解析を行う。

2.5.1　結合調和振動子モデル

結合調和振動子モデルの模式図を図 2.14(a)に示す。このモデルでは、2 つの調和振動子（OCL1, OCL2）が 1 つのばねで結合されており、OCL1 にのみ周期的な外力が加えられている状況を想定する。このとき、2 つの振動子の運動方程式は次式のように書ける [22]。

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} + \gamma_1 \frac{dx_1}{dt} + \omega_1^2 x_1 + g x_2 = f_0 e^{i\omega t} \tag{2.8}$$

$$\frac{d^2x_2}{dt^2} + \gamma_2 \frac{dx_2}{dt} + \omega_2^2 x_2 + g x_1 = 0 \tag{2.9}$$

ここで、x_1, x_2 は OCL1, OCL2 の平衡点からの変位であり、γ_1, γ_2 は減衰定数、ω_1, ω_2 は共鳴周波数である。$f_0\, e^{i\omega t}$ は OCL1 に加えられている外力であり、g は OCL1 と OCL2 を結合するばねのばね定数（結合定数）である。x_1, x_2 に調和振動を仮定して $x_n = A_n\, e^{i\omega t}$ $(n = 1, 2)$と記

述し、式(2.8), 式(2.9)に代入すると、振幅 A_1, A_2 を表す次式が得られる。

$$\frac{A_1}{f_0} = \frac{\omega_2^2 + i\gamma_2\omega - \omega^2}{(\omega_1^2 + i\gamma_1\omega - \omega^2)(\omega_2^2 + i\gamma_2\omega - \omega^2) - g^2} \tag{2.10}$$

$$\frac{A_2}{f_0} = \frac{-g}{(\omega_1^2 + i\gamma_1\omega - \omega^2)(\omega_2^2 + i\gamma_2\omega - \omega^2) - g^2} \tag{2.11}$$

これらの式により、OCL1 と OCL2 の振幅の ω 依存性を記述でき、先述の通り様々な系の光学応答に適用されている。

この結合調和振動子モデルを以下のようにして多層膜系に対応させる。図 2.14(b)のように、PWG1 モードを OCL1 に、PWG2 モードを OCL2 に対応させる。また図 2.14(b)の中に示す直交座標系を用いると、s 偏光の平面波を多層膜系に入射した場合の局所電場は、y 成分のみを持ち、一般に $E_y(x,z,t) = E(z)e^{i(k_\parallel x - \omega t)}$ と書ける。ここで$k_\parallel$は面内方向の波数ベクトル（波数ベクトルの x 成分）である。境界条件から、$k_\parallel$と ω は入射光と等しいことが必要である。また、本研究の角度スキャン ATR 励起では、励起波長 λ_{ex} を固定しながら入射角 θ_{in} を走査している。これは、ω を固定しながら面内波数ベクトル$k_\parallel = k_0 n_{\mathrm{p}} \sin\theta_{\mathrm{in}}$を変化させることに等しい。ここで、$k_0 = 2\pi/\lambda_{\mathrm{ex}}$ は自由空間における波数、n_{p} はプリズムの屈折率である。前述のように、FLEF スペクトルには、$k_\parallel$の変化に対する WG1 層と WG2 層における局所電場の振る舞いが反映されている。そのため、式(2.8)-(2.11)の変数 t を x に形式的に置き換えることで、時間的変化ではなく空間的変化を記述するようにする。合わせて、ω を$k_\parallel$に置き換える。また、ATR 配置においては、PWG1 モードはプリズム内を伝搬する入射光によって直接的に励起されるのではなく、全反射条件下で S1 層に生成されるエバネッセント波によって励起される。そこで、入射光と PWG1 モードを結合する結合定数 κ を導入する。式(2.8)の外力 $f_0 e^{i\omega t}$ を、励起場$\kappa E_0 e^{ik_\parallel x}$ に置き換える。ここで E_0 はプリズムを伝搬する入射光の電場振幅である。WG1 層の $z = z_1$ における局所電場と WG2 層の $z = z_2$ における局所電場をそれぞれ $E_{\mathrm{WG}n}(x) = E_n(z_n)e^{ik_\parallel x}$ $(n = 1, 2)$と記述し、OCL1 と OCL2 の x_1, x_2 に対応させることで、式(2.10), (2.11)に代わる式として、次式を得る。

$$\frac{E_1(z_1)}{E_0} = \frac{(k_2^2 + i\gamma_2 k_\parallel - k_\parallel^2)\kappa}{\left(k_1^2 + i\gamma_1 k_\parallel - k_\parallel^2\right)\left(k_2^2 + i\gamma_2 k_\parallel - k_\parallel^2\right) - g^2} \tag{2.12}$$

$$\frac{E_2(z_2)}{E_0} = \frac{-g\kappa}{\left(k_1^2 + i\gamma_1 k_\parallel - k_\parallel^2\right)\left(k_2^2 + i\gamma_2 k_\parallel - k_\parallel^2\right) - g^2} \tag{2.13}$$

ここで、k_1 と k_2 は PWG1 モードと PWG2 モードの面内波数ベクトルである。このようにして、励起場が結合定数 κ で PWG1 モードを励起し、PWG1 モードと PWG2 モードが結合定数 g で結合する多層膜系の WG1 層と WG2 層の局所電場応答を結合調和振動子モデルにより記述する。式(2.12), (2.13)により、$|E_1(z_1)/E_0|^2$, $|E_2(z_2)/E_0|^2$ といった形式で WG1 層と WG2 層の電場増強度（FEF）を計算できる。

式(2.12), (2.13)を用いることで、WG1 層、WG2 層の様々な位置での FEF の$k_\parallel$依存性が計算可能である。一方で、2.4 節で示したように、実験的に測定可能な FLEF スペクトルは、

FEF を WG1 層または WG2 層全体にわたって積分した強度の振る舞いを反映したものである。このため、FEF の積分強度を表すために、モデルをさらに簡略化する必要がある。式(2.12), (2.13)の左辺については、WG1 層と WG2 層における電場増強度の平均値を用いることにし、それぞれ$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$で表す。$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$は、FEF の層全体にわたる積分値を膜厚で除算することで得られる。右辺については、結合調和振動子モデルの 5 つのパラメータ（$k_1, k_2, \gamma_1, \gamma_2, g$）が位置 z_1, z_2 に拠らないと仮定する。また、右辺を$k_\parallel$の関数として$R1(k_\parallel)$と$R2(k_\parallel)$で表す。このようにすると、WG1 層と WG2 層の電場増強度の平均値が、$\overline{\mathrm{FEF1}} = \left|R1(k_\parallel)\right|^2$, $\overline{\mathrm{FEF2}} = \left|R2(k_\parallel)\right|^2$という簡略化された形式で記述できるようになる。以後の解析には、これらの式を用いる。

式(2.12), (2.13)に含まれる g は、PWG1 モードと PWG2 モードの結合強度を与える定数である。この結合強度は、WG1 層と WG2 層の間隔を決める S2 膜厚 d_{S2} に依存すると考えられる。そこで、結合調和振動子モデルを用いて局所電場応答の d_{S2} 依存性を系統的に解析するため、g の d_{S2} 依存性を表す現象論的な関係式を次のようにして導入した。まず、多層膜系における PWG1 モードと PWG2 モードの結合は、各モードが S2 層に作るエバネッセント波が互いに重なることで起こる。エバネッセント波が界面（WG1-S2, S2-WG2）から離れるにつれて指数関数的に減衰することを考えると、PWG1 モードと PWG2 モードの結合の強さも、d_{S2} の増加に伴って指数関数的に減少すると考えられる。このような仮定を基にして、g を現象論的に$g = g_0 \exp(-\left|k_\perp^{\mathrm{S2}}\right| d_{\mathrm{S2}})$ と記述する。ここで g_0 は定数、$k_\perp^{\mathrm{S2}}$は S2 層における面外方向の波数ベクトル（または波数ベクトルの z 成分）であり、$k_\perp^{\mathrm{S2}} = \sqrt{(k_0 n_{\mathrm{S2}})^2 - k_\parallel^2}$ で与えられる。n_{S2} は S2 層の屈折率である。また、入射光と PWG1 モードの結合強度を表す κ についても、この結合は S1 層におけるエバネッセント波の重なりによって起こるため、g と同様の考え方で、$\kappa = \kappa_0 \exp(-\left|k_\perp^{\mathrm{S1}}\right| d_{\mathrm{S1}})$と記述する。ここで κ_0 は定数、$k_\perp^{\mathrm{S1}}$は S1 層における面外方向の波数ベクトルであり、$k_\perp^{\mathrm{S1}} = \sqrt{(k_0 n_{\mathrm{S1}})^2 - k_\parallel^2}$ で与えられる。n_{S1} は S1 層の屈折率である。

$R1(k_\parallel)$, $R2(k_\parallel)$（式(2.12), (2.13)の右辺）の分母はともに $\left(k_1^2 + i\gamma_1 k_\parallel - k_\parallel^2\right)\left(k_2^2 + i\gamma_2 k_\parallel - k_\parallel^2\right) - g^2$ という形で共通であり、これを$D(k_\parallel)$で表す。結合調和振動子モデルの固有モード（またはノーマルモード）は、各振動子のモードが＋または－の符号で線形結合されてできる 2 つの結合モード（coupled mode）である [22,50]。2.4 節でも述べたように、これら 2 つの結合モードは、一般に対称モードと非対称モードに帰属される。本研究の系では、固有モードの$k_\parallel$である固有値は、$D(k_\parallel) = 0$ を解くことで得られる。簡単のために $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ を仮定すると、2 つの固有値$k_\parallel^+$, $k_\parallel^-$が次の関係式を満たす形で得られる。

$$k_\parallel^{\pm 2} = \frac{k_1^2 + k_2^2 \pm \sqrt{(k_1^2 - k_2^2)^2 + 4g^{\pm 2}}}{2} \tag{2.14}$$

ここで $g^{\pm}$ は $k_{\parallel}^{\pm}$ によって決まる g の値である。式(2.14)より、モード分裂 $k_{\parallel}^{+}-k_{\parallel}^{-}$ は $g^{\pm}$ の増加とともに大きくなる。これと先述した g の仮定より、モード分裂は膜厚 d_{S2} の減少とともに大きくなることがわかる。$\gamma_1=\gamma_2=0$ の仮定の下では、式(2.14)を満たす $k_{\parallel}^{+}$, $k_{\parallel}^{-}$ は実数となる。一方で、$\gamma_1, \gamma_2>0$ の場合は、$k_{\parallel}^{\pm}$は一般に複素数となる。このとき、結合モードの共鳴条件を与える $k_{\parallel}^{+}$, $k_{\parallel}^{-}$の実部は、式(2.14)の値から外れるが、γ_1, γ_2 が 0 に比べてそれほど大きくないときは、式(2.14)の値に近似できる。また、$k_{\parallel}^{+}$, $k_{\parallel}^{-}$の虚部の逆数は、x 方向に伝搬する固有モードの減衰長を与える。

本研究では、実験や電磁気計算と同じように、実数の変数$k_{\parallel}$に対して $\overline{\mathrm{FEF1}}=\left|R1(k_{\parallel})\right|^2$, $\overline{\mathrm{FEF2}}=\left|R2(k_{\parallel})\right|^2$を計算することで、結合調和振動子モデルによるスペクトルを得た。このときの $\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$ のスペクトルは、$\left|1/D(k_{\parallel})\right|^2$の振る舞いと、$R1(k_{\parallel})$, $R2(k_{\parallel})$の分子の振る舞いで決まる。$D\left(k_{\parallel}^{\pm}\right)=0$であることから、$\left|1/D(k_{\parallel})\right|^2$は、$\mathrm{Re}\{k_{\parallel}^{+}\}$と$\mathrm{Re}\{k_{\parallel}^{-}\}$においてそれぞれピークを示す。このピークの幅や高さは、γ_1, γ_2 の値によって決まる。$\gamma_1=\gamma_2=0$ のときには、幅が 0 で高さが無限大となる。また、$R1(k_{\parallel})$と$R2(k_{\parallel})$の分母が共通であるため、$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルの差は、$R1(k_{\parallel})$と$R2(k_{\parallel})$の分子の挙動によってもたらされている。このようにして、様々な結合調和振動子モデルのパラメータの組に対し、様々なスペクトル形状を記述することが出来る。これ以降では、本節で説明した結合調和振動子モデルを用いて解析を行う。

2.5.2 Fano 型試料に関する結果

結合調和振動子モデルを適用するために、まず WG1 層と WG2 層における FEF の平均値 $\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$ を計算した。$\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$ は、表 2.2 に示した BS380, BS186, BS97 試料の構造パラメータを用いて$k_{\parallel}$の関数として計算した。得られた電磁気計算結果に対し、$\left|R1(k_{\parallel})\right|^2$ と $\left|R2(k_{\parallel})\right|^2$でフィッティングを行い、局所電場挙動をよく再現するような結合調和振動子モデルのパラメータの組を探した。図 2.15 に、$\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$ のスペクトル（$k_{\parallel}$ スキャン）およびフィッティング曲線を示す。また、フィッティングパラメータを表 2.5 に掲載する。図 2.15(c)の BS97 試料ではわずかに差異が見られるものの、図 2.15(a)-(c)の局所電場$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$ はフィッティング曲線によって概ね再現されており、特に膜厚 S2 に対する局所電場$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$の変化の傾向に関しては、結合調和振動子モデルにより良く再現されていることが分かる。フィッティングでは、先に導入した g の現象論的な式に含まれる定数 g_0 を表 2.5 のように BS380, BS186, BS97 で共通（$g_0=6.75\times10^{-6}$ nm^{-2}）としている。このような制約のもとで図 2.15 のように局所電場挙動が再現できたことから、先に導入した g の式$g=g_0\exp(-\left|k_{\perp}^{S2}\right|d_{S2})$の関数形は妥当であると言える。

2.4.1 節で述べたように、BS380 における WG1 層の局所電場 $\overline{\mathrm{FEF1}}$ は Fano 型のスペクトル形状（Fano line shape）を示し、結合が強くなると、そのスペクトル形状が変調される。結合調和振動子モデルを用いると、次のように Fano line shape を定量的に記述することも可

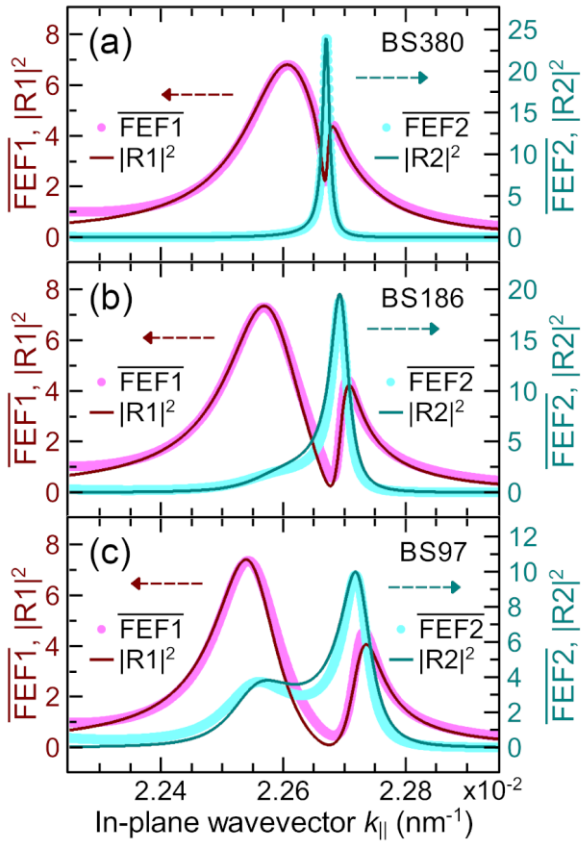

図 2.15　BS 試料における電場増強度の WG1 層、WG2 層における平均値（$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$）のスペクトルと、それらに対する結合調和振動子モデルによるフィッティング曲線（$|R1|^2$, $|R2|^2$）。(a) BS380, (b) BS186, (c) BS97.

能になる。Gallinet によると [116]、$\gamma_1 >> \gamma_2$ つまり、結合する 2 つのモードの線幅に十分な差があり、ブロードなモードとシャープなモードが結合するような場合で、かつ$\mathcal{L} = k_1^2 + i\gamma_1 k_\parallel - k_\parallel^2$がシャープモードの共鳴 $k_\parallel = k_2$ 付近でゆるやかに変化するような場合には、$|R1(k_\parallel)|^2$が次式で近似できる。

$$|R1(k_\parallel)|^2 \simeq \frac{\kappa^2}{|\mathcal{L}|^2}\frac{(s+q)^2+b}{s^2+1} \tag{2.15}$$

式(2.15)右辺の第 1 項 $\kappa^2/|\mathcal{L}|^2$ はブロードモード励起によって作られる Lorentzian 型のスペクトル形状を記述し、第 2 項は非対称な Fano 型のスペクトル形状を記述する Fano 関数である。s が変数であり、次式で与えられる。

$$s = \frac{k_\parallel^2 - k_2^2 + k_2\Delta}{\Gamma} \tag{2.16}$$

ここで Δ は共鳴シフト、Γ は線幅、q は Fano line shape の非対称度を表す非対称パラメータ（asymmetry parameter）、b は吸収による Fano line shape の変調を表す modulation damping parameter である。これらの Fano 関数のパラメータは、結合調和振動子モデルのパラメータ

表 2.5　BS 試料に対する結合調和振動子モデルのフィッティングパラメータ

	BS380	BS186	BS97
g_0 (nm^{-2})	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}
κ_0 (nm^{-2})	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}
k_1 (nm^{-1})	0.022616	0.022600	0.022608
γ_1 (nm^{-1})	1.76×10^{-4}	1.74×10^{-4}	1.64×10^{-4}
k_2 (nm^{-1})	0.022669	0.022678	0.022673
γ_2 (nm^{-1})	9.82×10^{-6}	1.37×10^{-5}	2.37×10^{-5}
d_{S1} (nm)	119	115	121
d_{S2} (nm)	380	186	97

を用いて次のように表される。

$$q = -\frac{\mathrm{Re}(\mathcal{L}|_{k_\parallel=k_2})}{\mathrm{Im}(\mathcal{L}|_{k_\parallel=k_2})\cdot\left(1+\frac{\Gamma_\mathrm{i}}{\Gamma_\mathrm{c}}\right)} \tag{2.17}$$

$$b = \frac{\Gamma_\mathrm{i}^2}{(\Gamma_\mathrm{i}+\Gamma_\mathrm{c})^2} \tag{2.18}$$

$$\Delta = \frac{g^2}{\left|\mathcal{L}|_{k_\parallel=k_2}\right|^2}\frac{k_2^2-k_1^2}{k_2} \tag{2.19}$$

$$\Gamma = \Gamma_\mathrm{i}+\Gamma_\mathrm{c} \tag{2.20}$$

ここで、Γ_i と Γ_c は OCL2 の損失のうち、それぞれ吸収損失と OCL1 への結合による損失であり、

$$\Gamma_\mathrm{i} = \gamma_2 k_2 \tag{2.21}$$

$$\Gamma_\mathrm{c} = \frac{g^2\mathrm{Im}(\mathcal{L}|_{k_\parallel=k_2})}{\left|\mathcal{L}|_{k_\parallel=k_2}\right|^2} \tag{2.22}$$

のように表される。式(2.17)-(2.22)の導出は、文献 [116]に示されている。式(2.15)の右辺のような Lorentzian 関数と Fano 関数の積で表される関数を、以降では一般化 Fano 関数と呼ぶ。Gallinet らは、様々なナノ構造体で観測される Fano line shape が一般化 Fano 関数で説明できることを示している [7,118]。逆に、一般化 Fano 関数で記述されるスペクトル線を Fano line shape と呼んでいる。

以上のような式を用いて、BS380, BS186, BS97 の一般化 Fano 関数を計算した。結合調和振動子モデルのパラメータには表 2.5 を用いた。図 2.16(a)-(c)は、$k_\parallel = k_2$ 周辺において、得られた一般化 Fano 関数を$\overline{\mathrm{FEF1}}$スペクトルと比較したものである。なお、$\overline{\mathrm{FEF1}}$スペクトルはそれぞれ図 2.15(a)-(c)に示したものと同じである。まず、図 2.16(a)の BS380 に注目すると、$k_\parallel = k_2$ 周辺における$\overline{\mathrm{FEF1}}$スペクトルは一般化 Fano 関数によって非常によく再現されてい

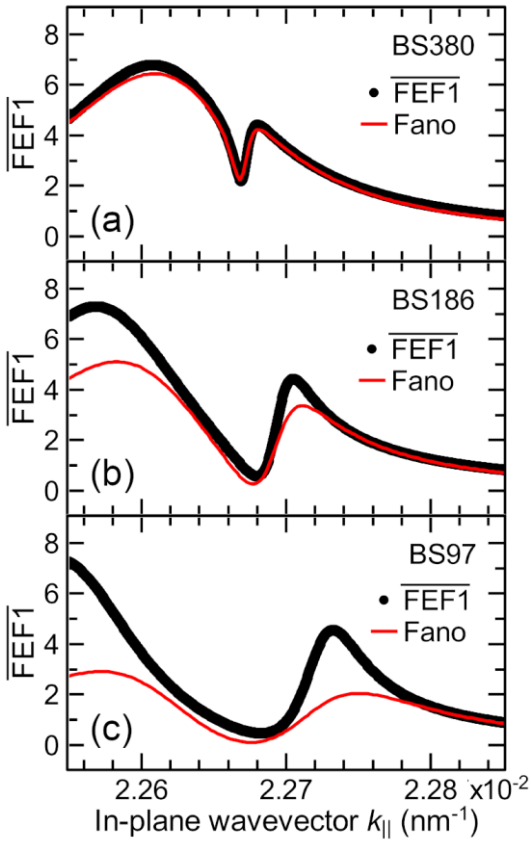

図 2.16　BS 試料における$\overline{\mathrm{FEF1}}$スペクトルと式(2.15)により計算した一般化 Fano 関数の比較。(a) BS380, (b) BS186, (c) BS97.

ることがわかる。一般化 Fano 関数で再現されることから、BS380 試料で観測された非対称なスペクトル形状は Fano 共鳴に由来することが保証される。一方で、BS380 よりも S2 膜厚が低い（結合が強い）BS186 と BS97 においては、図 2.16(b), (c)のように、$\overline{\mathrm{FEF1}}$スペクトルは一般化 Fano 関数で与えられるスペクトル線によって完全には再現できなくなり、$k_{\parallel} = k_1$周辺と$k_{\parallel} = k_2$周辺において不一致が確認できる。また、結合が強くなるほどこの不一致の程度は大きくなる。これらの結果は、式(2.15)の近似は BS380 のような結合が弱い場合にのみ有効であり、結合強度が大きい場合には適用できなくなることを示している。さらに、結合強度が増加すると、ブロードな導波モードとシャープな導波モードの結合で生じるスペクトルが Fano line shape から Fano line shape ではなくなるということを示している。

BS 試料におけるスペクトルの変化は、結合調和振動子モデルを用いて次のように説明できる。(i) PWG1 モードと PWG2 モードの結合が十分に弱いときは、これら 2 つのモードの共鳴条件（共鳴波数または角度）や線幅などの特性は、結合による影響を大きくは受けず、個々のモードの特性が保たれた状態で、PWG1 モード励起に伴うエネルギーの一部が結合によりシャープな PWG2 モードに移される。(ii) PWG1 モードと PWG2 モードの結合が強くなると、これら 2 つのモードの特性は結合による影響を大きく受け、個々のモードの特性が

失われ始め、この結合系で励起されるモードは $k_{\parallel}^{+}$と$k_{\parallel}^{-}$ の固有値を持つ coupled mode に移行し始める。(iii) 結合が十分に強い場合には、$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$はいずれも$k_{\parallel}^{+}$と$k_{\parallel}^{-}$において coupled mode に対応する 2 つのピークを示すようになる。(iii)の領域については本節の BS 試料には表れていないが、次節の SS 試料で詳細を述べる。BS186 や BS97 では、完全に分裂した 2 つのピークが見られるほど結合強度が大きくなく、これらは Fano line shape からダブルピーク形へと移行する途中の段階にあると考えられる（上記の分類における(ii)の段階）。図 2.15(b), (c)の$\overline{\mathrm{FEF2}}$スペクトルでは、低$k_{\parallel}$側に新たなピークが出現し、BS186 から BS97 にかけてピークが大きくなる様子が確認できるが、これは coupled mode が現れ始める初期段階に対応していると解釈できる。したがって、$\overline{\mathrm{FEF1}}$に現れている非対称なディップは、PWG1 モードから PWG2 モードへのエネルギー移動に加えて、上記のようなダブルピークの寄与も含まれている。結合がさらに強くなると、このディップはダブルピークの間に存在する単純な谷のような領域へと変化する。このようなダブルピークのスペクトル形状は、Autler-Townes splitting と呼ばれている [8,56,86]。

2.5.3　Split 型試料に関する結果

SS 試料（SS1190, SS620, SS239, SS96）は、2.5.2 節で述べた(i)から(iii)までの結合領域を広く網羅している。本節では、SS 試料に結合調和振動子モデルを適用し、S2 膜厚依存性を議論する。SS 試料の ATR 測定から得られた構造パラメータ（表 2.4）を改めて見ると、d_{S2}の異なる試料間で、S2 以外の層の膜厚や屈折率もわずかに変動していることがわかる。一方で、S2 膜厚 d_{S2}の変化による効果だけを議論するには、d_{S2}以外のパラメータを一定値として d_{S2}のみを変化させることが望ましい。そこで以下では、d_{S2}のみが変化し、d_{S2}以外のパラメータを一定値とするような理想的な SS 試料（ISS 試料）を仮定する。d_{S2}以外の構造パラメータには、表 2.4 に示した 4 つの SS 試料の平均値を用いた。表 2.6 に ISS 試料の構造パラメータを掲載する。図 2.17(a)-(e)は、d_{S2} = 650, 470, 310, 200, 100 nm の ISS 試料における $\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルの計算結果である。これらの試料を、膜厚値 d_{S2}を用いてそ

表 2.6　ISS 試料の構造パラメータ。d_{S2}のみ可変であり、d_{S2}以外は表 2.4 に示した 4 つの SS 試料の平均値である。

	Thickness (nm)	Refractive index	Extinction coefficient
PVA	244	1.5360	1×10^{-5}
DCM-PS	578	1.6086	0.0010
PVA	d_{S2}	1.5360	1×10^{-5}
C314-PS	598	1.6084	0.0002
PVA	656	1.5360	1×10^{-5}

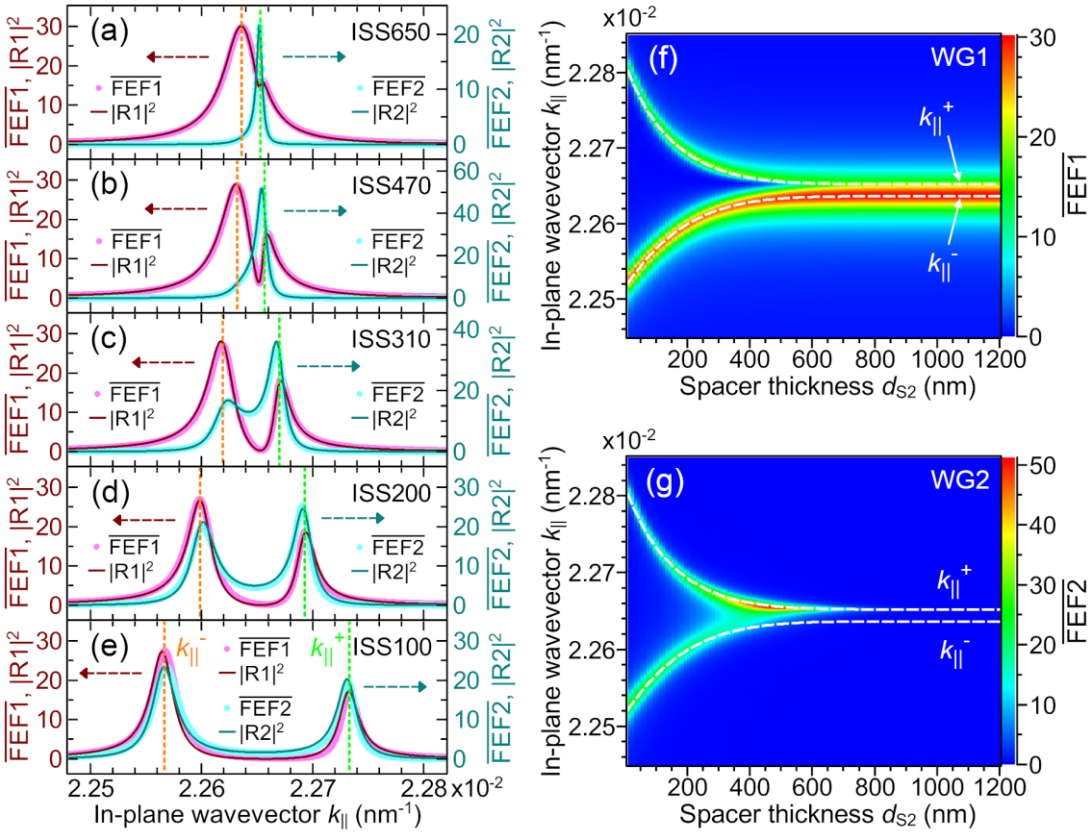

図 2.17　理想的な SS 試料（ISS 試料）における局所電場の振る舞い。(a)-(e) WG1 層、WG2 層における電場増強度の平均値（$\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$）と結合調和振動子モデルによるフィッティング曲線（$|R1|^2$, $|R2|^2$）。緑色と橙色の破線はそれぞれ固有値 $k_{\parallel}^{+}$, $k_{\parallel}^{-}$ を表す。(a) ISS650, (b) ISS470, (c) ISS310, (d) ISS200, (e) ISS100.　(f), (g) $\overline{\mathrm{FEF1}}$, $\overline{\mathrm{FEF2}}$の S2 膜厚依存性。白色の破線は固有値$k_{\parallel}^{+}$, $k_{\parallel}^{-}$ を表す。

れぞれ ISS650, ISS470, ISS310, ISS200, ISS100 と呼ぶ。図 2.17(a)-(e)に見られる ISS 試料のスペクトル形状の d_{S2} 依存性は、図 2.11(b)-(d)に見られる SS620, SS239, SS96 試料のスペクトル形状の d_{S2} 依存性と類似していることが確認できる。

さらに、ISS 試料の d_{S2} を 10 nm から 1200 nm まで 10 nm 間隔で変えながら$\overline{\mathrm{FEF1}}$ と $\overline{\mathrm{FEF2}}$ のスペクトルを計算した。それぞれの計算結果を図 2.17(f), (g)に示す。この結果より、d_{S2} が 800 nm より大きい場合は、WG1 層にのみ局所電場が見られ、WG2 層の局所電場は非常に弱いことが分かる。これは、この d_{S2} 領域ではモード間の結合が非常に弱く、PWG2 モードが効果的に励起されないためである。d_{S2} が 400 nm から 800 nm までの中間領域では、PWG2 モード励起に十分な程度に結合が強くなることで、$\overline{\mathrm{FEF2}}$ が図 2.17(a)と同様のピークを示すようになり、$\overline{\mathrm{FEF1}}$は PWG2 モードへのエネルギー移動によりディップを示すようになる。この中間領域で見られる$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトル形状の d_{S2} に対する変化は、前節で述べた BS 試料における変化に類似している。この領域 400 nm < d_{S2} < 800 nm は、弱結合から強

結合へと移り変わる領域に対応している。d_{S2} が 400 nm よりも小さい場合は、図 2.17(f), (g) のように、局所電場が 2 つに分裂する様子が確認できる。図 2.17(d), (e)の$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルは、明確なダブルピーク形状となっている。また、この分裂幅は d_{S2} が減少するにつれて広がっており、これは強結合領域で見られるモード分裂に特徴的な振る舞いである。

次に、局所電場の強度に注目する。図 2.17(a)-(e)と図 2.17(f)から、$\overline{\mathrm{FEF1}}$はどのような膜厚 d_{S2} に対しても低$k_{\parallel}$側のピークで最大値をとることが分かる。最大値は 30 程度であり、この値は d_{S2} に大きくは依存しない。その一方で、$\overline{\mathrm{FEF2}}$の最大値は d_{S2} に大きく依存し、d_{S2} = 470 nm の時に高$k_{\parallel}$側のピークで最大値~50 をとる。このような WG2 層における局所電場強度の振る舞いは、Gallinet らが計算で示したプラズモニックナノ構造における局所電場挙動に類似している [8]。Gallinet らは、双極子モード（Bright mode）を持つ 1 本のナノロッドと四重極子モード（Dark mode）を持つ 2 本の平行なナノロッドから成るプラズモニック構造において、2 つのモード間の結合強度を変えた時の四重極子モードに伴う局所電場強度を計算しており、それは図 2.17(g)の$\overline{\mathrm{FEF2}}$のように特定の条件で最大値を取ることが示されている。このような局所電場強度の最大値では、臨界結合（critical coupling）条件が満たされている。critical coupling は、結合による損失（放射損失）が吸収損失と釣り合うような条件のことを言い、Gallinet らの系では、四重極子モードの平行ナノロッドにおける吸収損失と、四重極子モードが双極子モードと結合することによる放射損失が釣り合っていると考えられる。本研究の多層膜構造でも、WG2 層の局所電場強度が最大となる d_{S2} = 470 nm において critical coupling 条件が満たされていることが示唆され、WG2 層における吸収損失と、WG2 層から WG1 層にエネルギーを渡すことに対応する放射損失が釣り合っていると考えられる。さらに、このような critical coupling 条件は、弱結合から強結合へと移り変わる中間領域で生じているという点が Gallinet らのプラズモニック構造と本研究の多層膜構造で共通している。

ここからは、ISS 試料における局所電場を 2.5.1 節の結合調和振動子モデルにより解析する。まず、$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルに対し、$|R1(k_{\parallel})|^2$, $|R2(k_{\parallel})|^2$ でフィッティングを行った。フィット曲線を図 2.17(a)-(e)の$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトル上に重ねて示している。d_{S2} = 100 nm から 650 nm までの広い範囲で、結合調和振動子モデルが$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルを良く再現していることが分かる。フィッティングパラメータを表 2.7 に掲載する。一連のフィッティングでは g に含まれる定数項 g_0 を BS 試料のものと同じ値 $g_0 = 6.75\times10^{-6}$ nm^{-2} に固定しており、その結果、図 2.17(a)-(e)のような電磁気計算結果との良い一致が得られている。このことも、g の関数形の妥当性を示している。フィッティングにより得られたパラメータ $k_1, k_2, \gamma_1, \gamma_2$ を図 2.18 に S2 膜厚 d_{S2} の関数として示す。k_1, k_2 は、PWG1, PWG2 モードの共鳴波数を表すが、これらはいずれも d_{S2} の減少とともに増加していることが分かる。また、PWG1, PWG2 モードの減衰を表す γ_1, γ_2 に関しては、d_{S2} の減少とともに γ_1 は減少する一方で、γ_2 は増加していることが分かる。図中の破線は、最小二乗法による次式の指数関数のフィッティング曲線である。

$$F(d_{S2}) = A\exp(-Bd_{S2}) + C \tag{2.23}$$

式(2.23)によるフィッティングパラメータを表 2.8 に示す。図 2.18 から、d_{S2} が変化すると、結合強度のみならず、共鳴波数や減衰定数といった、PWG1 モードと PWG2 モードそのものの特性も変化することが分かる。電磁気解析では、結合強度とモードの特性の変化が同時に現れるため、これらの要素を分離することは困難であるが、このように結合調和振動子モデルを用いることで、電磁気モード間の結合によって起こる複雑な現象を各要素に分離し、それぞれの要素の寄与を知ることが出来る。

次に、膜厚 d_{S2} の変化に対する多層膜系の固有値の振る舞いに注目する。2.5.1 節で述べたように、結合調和振動子モデルのパラメータ（表 2.7）を用いて、多層膜系（WG1 と WG2 の結合系）における coupled mode の固有値を計算することが出来る。$\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ を仮定し、k_1, k_2 の値として図 2.18(b)に示した指数関数を仮定し、式(2.12)、式(2.13)の分母 $D(k_\parallel) = 0$ を数値的に解くことで、固有値$k_\parallel^+$, $k_\parallel^-$を得た。この計算を d_{S2} = 10 nm から 1200 nm まで 5 nm 間隔で行い、$k_\parallel^+$, $k_\parallel^-$の d_{S2} に対する依存性を調べた。$k_\parallel^+$, $k_\parallel^-$の計算結果を図 2.17(f), (g)中に白色の破線で示している。図 2.17(a)-(e)中の ISS650 から ISS100 のスペクトル上にも、$k_\parallel^+$, $k_\parallel^-$の値を破線で示している。d_{S2} < 300 nm は、先述のように結合が強く$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$のスペクトルがダブルピークを示す領域であるが、この領域では、各ピークにおける波数が概ね$k_\parallel^+$,

表 2.7　ISS 試料に対する結合調和振動子モデルのフィッティングパラメータ

	ISS650	ISS470	ISS310	ISS200	ISS100
g_0 (nm^{-2})	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}	6.75×10^{-6}
κ_0 (nm^{-2})	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}	2.05×10^{-5}
k_1 (nm^{-1})	0.022637	0.022637	0.022637	0.022642	0.022647
γ_1 (nm^{-1})	3.998×10^{-5}	3.988×10^{-5}	3.908×10^{-5}	3.808×10^{-5}	3.718×10^{-5}
k_2 (nm^{-1})	0.022652	0.022652	0.022653	0.022654	0.022658
γ_2 (nm^{-1})	5.48×10^{-6}	5.68×10^{-6}	6.38×10^{-6}	8.18×10^{-6}	9.68×10^{-6}
d_{S1} (nm)	244	244	244	244	244
d_{S2} (nm)	650	470	310	200	100

表 2.8　ISS 試料における結合調和振動子モデルのパラメータ（$k_1, k_2, \gamma_1, \gamma_2$）の d_{S2} 依存性を式(2.23)の指数関数でフィッティングして得られるフィットパラメータ（A, B, C）

	k_1	k_2	γ_1	γ_2
A (nm^{-1})	2.4996×10^{-5}	1.61×10^{-5}	-5.50×10^{-6}	8.37×10^{-6}
B (nm^{-1})	8.4260×10^{-3}	9.98×10^{-3}	4.84×10^{-3}	5.64×10^{-3}
C (nm^{-1})	2.2636×10^{-2}	2.2652×10^{-2}	4.04×10^{-5}	5.07×10^{-6}

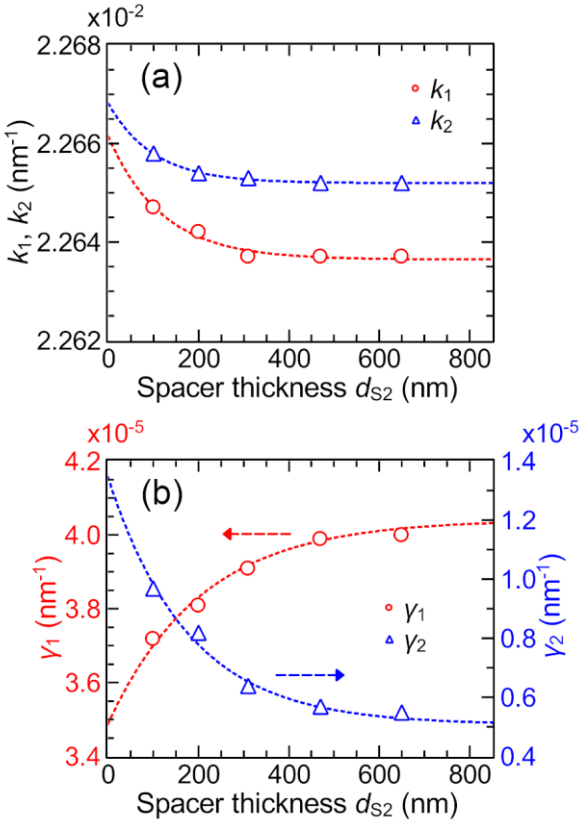

図 2.18　ISS 試料に関する結合調和振動子モデルのパラメータ。 PWG1 モード、PWG2 モードの (a) 面内波数ベクトル k_1, k_2, (b) 減衰定数 γ_1, γ_2. 破線は、最小二乗法による指数関数のフィッティング曲線である。

$k_{\parallel}^{-}$の値に一致しており、$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$が coupled mode の振る舞いを概ね反映している。これに対し、d_{S2} > 300 nm では、$\overline{\mathrm{FEF1}}$における$k_{\parallel}^{+}$のモードと$\overline{\mathrm{FEF2}}$における$k_{\parallel}^{-}$のモードの寄与が非常に小さくなり、$\overline{\mathrm{FEF1}}$と$\overline{\mathrm{FEF2}}$が coupled mode の振る舞いを反映しなくなる。これらのことから、強結合の領域では、局所電場の観測を通して coupled mode の振る舞いを調べることが可能であることがわかる。

以上のように、結合調和振動子モデルは BS 試料、SS 試料の局所電場の振る舞いを良く再現することができ、またスペーサー膜厚 d_{S2} の変化に対する局所電場の変化には結合強度変化に加えて PWG1 モード､PWG2 モード双方の共鳴波数の変化が寄与していることなど、電磁気解析だけでは明確でなかった結合導波モード形成に関する知見を得ることが出来る。

2.6　まとめ

本章では、誘電体多層膜構造における 2 つの導波路内の局所電場の挙動を実験と計算により調べた。特に、導波路間のスペーサー膜厚を変えることで、導波モード間の結合強度を変え、局所電場に現れる変化を詳細に調べた。まず、各導波路コア層の局所電場挙動を実験的に観測するために、各導波路コア層に異なる蛍光色素をドープする手法を提案した。蛍光色素は、単色の入射光で同時に励起でき、発光を異なる波長で観測することで完全に分離できるような吸収・発光特性を持つ組み合わせ（DCM, C314）を選んだ。蛍光色素を各導波路層にドープした多層膜系を ATR 配置で励起し、角度スキャン蛍光スペクトルを測定した。蛍光増強度（FLEF）スペクトルの測定結果は、電磁気計算により得られた FLEF スペクトルの理論曲線とよく一致した。また電磁気学的な考察により、局所電場増強度（FEF）の層全体にわたる積分強度は実質的に FLEF 強度に比例することを見出し、実験的に得られた FLEF スペクトルが導波路コア層における局所電場の積分強度の振る舞いを反映していることを示した。本研究のように構造内部に発光体を導入することで局所電場を観測するという手法は、多層膜構造のみならず様々なナノ構造体にも展開できる可能性がある。

ブロードな導波モードとシャープな導波モードが結合する BS 試料においては、Fano 共鳴に典型的な局所電場の振る舞いが観測され、結合強度が増加すると局所電場が Fano 共鳴的な振る舞いから大きく変調される様子も実験的に確認された。また、2 つのシャープな導波モードが結合する SS 試料においては、結合強度を広い範囲で変えたときの局所電場挙動の変化を系統的に調べた。SS 試料の強結合領域では、2 つの coupled mode によるピークの分裂が局所電場において明瞭に観測された。また、各系統の試料における局所電場の振る舞いの詳細を解析するため、結合調和振動子モデルを適用した。本研究で導入した結合調和振動子モデルにより、各導波路層における局所電場の平均強度の振る舞いを、BS 試料、SS 試料のいずれの系統についてもよく再現することが出来た。結合調和振動子モデルより近似的に導かれる一般化 Fano 関数を BS 試料に適用したところ、近似は弱結合（スペーサー膜厚が高い場合）にのみ有効であり、結合強度が増加すると Fano line shape とは言えなくなることが分かった。また、SS 試料にモデルを適用することで、スペーサー膜厚が変わると、結合強度のみならず、共鳴波数や減衰定数といった導波モード（PWG1、PWG2 モード）の特性も変化することを示した。さらに、強結合の領域では、導波路における局所電場のスペクトルは、coupled mode の振る舞いを概ね忠実に反映していることを明らかにした。これらの結果は電磁気的な解析のみでは得ることができないため、モードの結合に関する詳細な知見を得るためには結合調和振動子モデルが有用であることを示している。

第 3 章　スペクトル形状の動的制御（I）

3.1　はじめに

Fano 共鳴にはバイオセンサーや光スイッチをはじめとする多様な応用展開が期待される。応用上、目的とするスペクトル線を得るためには、Fano 共鳴の共鳴位置（共鳴周波数 ω または共鳴波数$k_{\parallel}$）、線幅、非対称度等の各要素を簡便な方法で制御できることが重要である。通常、Fano 共鳴に伴うスペクトル線の形状は構造体の大きさや形状を変化させることで制御できる。しかしこの方法のみに頼ると、異なるスペクトル線を得るためには構造を作り替える必要があるため、時間的・経済的コストがかかり、応用上の自由度も低くなる。実用的な応用に向けては、構造体の外部から電圧、光、熱などの信号を加えることでスペクトル形状を制御できることが望ましい。このように外部から信号を加えて光学応答を変調するという概念を動的制御またはアクティブチューニングと呼び、既にプラズモニック構造 [119,120]やメタサーフェス [121]が示す光学応答に対し、様々な動的制御の方法が報告されている。2010 年代以降、Fano 共鳴、あるいは EIT, EIA に関する動的制御も研究されつつあるが、その報告例はそれほど多くなく、さらなる研究が求められている。

Fano 共鳴のスペクトル形状は、結合する電磁気モードの共鳴位置の差（detuning）、損失の大きさ、結合の強さなどに依存する。さらに、detuning や損失は、構造体の屈折率や消光係数などで制御でき、結合の強さは、構造間の距離で制御できる。したがって、Fano 共鳴

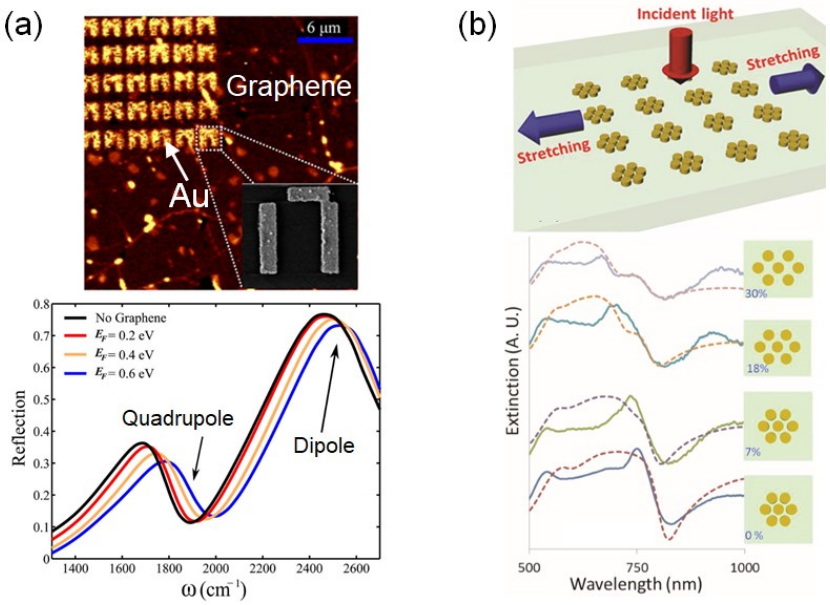

図 3.1　Fano 共鳴に伴うスペクトル線の動的制御に関する報告例。(a) グラフェンを用いた電圧による制御[122]、(b) 伸縮性薄膜（PDMS）を用いた機械的応力による制御[123]。

の動的制御には、外部からの信号で屈折率、消光係数、大きさなどが変化する材料を構造体に導入することが有効である。図 3.1(a)は、金属ナノ構造の下にグラフェンを導入した例である [122]。グラフェンは電圧を加えるとフェルミ準位の変化によって誘電率が変化する。グラフェンに電圧を印加し構造体周囲の誘電率変化を誘起することで各モードのシフトをもたらし detuning を変化させるという原理で、赤外領域における Fano 共鳴の電圧制御を実現している。図 3.1(b)は、ポリジメチルシロキサン（PDMS）薄膜上に多量体のプラズモニック構造を作製した例である [123]。PDMS は、機械的応力を加えると伸縮する性質がある。薄膜に機械的応力を加えて多量体間の距離を変えることでモード間の結合の強さを変化させるという原理で、可視域における Fano 共鳴の機械的制御を実現している。他の構造体でも、電圧印加 [124–126]、熱 [127]、化学的ドーピング [128,129]、光照射 [126,130–132]による動的制御が報告されている。

多層膜構造においても、Fano 共鳴のスペクトル線を簡便に制御できることは実用上重要な要素である。多層膜構造では、第 2 章でも示したように、各層の膜厚を変化させることで、Fano 共鳴の共鳴角やスペクトル形状を制御できる [91,93,94]。これは各モード間の結合の強さや相対的な共鳴位置が膜厚によって変化するためである。また、比較的単純な系である多層膜構造は、構造の一部に活性な材料をドープして機能化することが容易である。特に、光照射によって屈折率や消光係数が変化する色素であるフォトクロミック色素をドープし光機能化すると、光を照射し、照射光強度や照射時間などの照射条件を変えるという非常に簡便な方法で、Fano 共鳴のスペクトル線を自在に制御できると考えられる。

我々の研究グループは最近、多層膜構造にフォトクロミック色素をドープし、角度スキャン ATR スペクトル上に現れる Fano 共鳴の共鳴角を光照射によって制御することに成功している [99,100]。フォトクロミック色素を用いた Fano 共鳴の動的制御（光制御）を報告している例は、他の構造体も含めてこの研究のみである。試料構造は図 3.2(a)に示す金属-誘電体多層膜構造であり、PWG モードが励起される誘電体層（PMMA 膜）にフォトクロミック

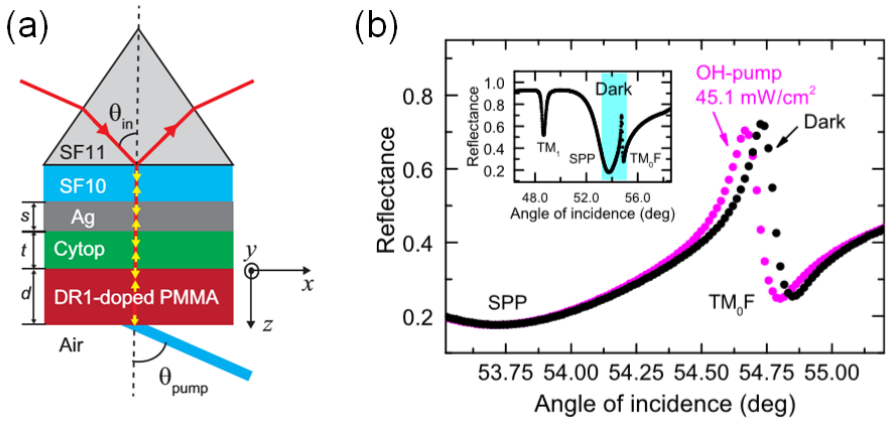

図 3.2　Fano 共鳴角の光制御に関する先行研究 [99]。(a)試料構造、(b)ポンプ光非照射（黒）とポンプ光照射下（紫）で得られた ATR スペクトル。

色素の一種である Disperse red 1 (DR1)をドープしてある。図 3.2(b)は、試料を赤色光でプローブし、青色のポンプ光の非照射時と照射下で得られた ATR スペクトルを比較したものである。ポンプ光照射に反応して、Fano 共鳴のスペクトル線が低角度側へシフトすることがわかる。DR1 をドープした有機ポリマー膜は、青色光照射でフォトクロミック反応を示し、赤色光領域の屈折率が変化することが知られている [133–135]。図 3.2(b)のシフトは、DR1-PMMA の屈折率が変化し PWG モードがシフトした結果もたらされたものである。先行研究の Fano 共鳴の光制御は、図 3.2 のように共鳴位置をシフトさせたのみの限定的なものであり、Fano 共鳴のスペクトル線の非対称度、幅、高さといった形状そのものの光制御は達成されていなかった。また、多層膜構造における Fano 共鳴に関して、各層の膜厚や屈折率とスペクトル線との関係はこれまでの研究で明らかになっていたが、各層の屈折率虚部（消光係数）つまり光吸収との関係は明確に示されていなかった。

本章では、多層膜構造における Fano 共鳴のスペクトル形状を光照射によって制御する方法を提案する。試料としては、誘電体 3 層構造の一つの導波路層に DR1 色素をドープした構造を用いる。先行研究 [99,100]では DR1 色素が光吸収を示さない波長をプローブ光の波長として選択していたが、本章ではこれと対照的に DR1 色素が大きな光吸収を示す青色の単色光をプローブ光として用いる。この場合、DR1 色素をドープした導波路層が吸収を示すようになるので、DR1 ドープ層にブロードな導波モードが励起できる。ここにポンプ光を照射すると、DR1 ドープ層の光吸収が変化するため、導波モードの線幅や高さが変調される。このような光吸収変化による導波モードの変調を通して、Fano 共鳴に伴う ATR スペクトル線の形状制御を試みる。また、得られたスペクトルに対し、一般化 Fano 関数によるフィッティングを行い、Fano 共鳴の形状変化を定量的に議論する。さらに、電磁気計算を用いて Fano 共鳴に関与する電磁気モードを同定し、ポンプ光照射による Fano 共鳴形状の変化の機構を電磁気学的に考察する。

3.2 試料構造

図 3.3(a)は本章で設計した多層膜試料構造の模式図である。SF11 ガラス基板上に 3 層の誘電体薄膜を積層し、これを SF11 高屈折率プリズムに密着させることで Kretschmann 型の ATR 配置をとる。プリズムと基板の材料はともに SF11 であるため、基板をプリズムの一部とみなすことが出来る。誘電体 3 層系の各層は図 3.3(b)のように有機ポリマー薄膜から成り、第 1 層が DR1 ドープポリスチレン（DR1-PS）、第 2 層がポリビニルアルコール（PVA）、第 3 層がポリスチレン（PS）である。周囲の媒質は空気である。

この多層膜系に励起されるモードについて説明するために、図 3.3(a)の左に示すように、プリズム、第 i 層 ($i = 1, 2, 3$)、空気の複素屈折率をそれぞれ $N_\mathrm{p}, N_i, N_\mathrm{a}$ と表すことにする。各媒質の屈折率 n、消光係数 κ は、複素屈折率と同じ下付き文字を使って、$N_i = n_i + i\kappa_i$ のよう

に表す。このとき、図 3.3(b)に示した各層の材料の屈折率は、次の関係式を満足する。

$$\begin{cases} n_3 > n_2 > n_a \\ n_p > n_1 > n_2 \\ n_p > n_1, n_3 \end{cases} \tag{3.1}$$

$n_3 > n_2 > n_a$が満たされると、屈折率 n_3 を持つ第 3 層には導波モード（PWG モード）を励起できる。PWG モードは、第 1 章でも述べたように、図 3.3(a)の座標系で x 方向に伝搬する電磁気モードであり、隣接する両側の層にエバネッセント波を作る。一方、$n_p > n_1 > n_2$ が満たされると、屈折率 n_1 の第 1 層で励起できるモードは Half-leaky guided モード (HLG モード)となる。HLG モードも PWG モードと同様に x 方向に伝搬する電磁気モードであるが、屈折率 n_2 の第 2 層にエバネッセント波を作る一方で、屈折率 n_p のプリズム内では伝搬光となる。つまり、プリズム側には光が漏れ出すような電磁気モードである。第 2 層（Spacer 層）の膜厚が高くないとき、HLG モードと PWG モードはエバネッセント波を通して結合できる。このとき、HLG モードと PWG モードの線幅に十分な差があると、Fano 共鳴が生じる。この Fano 共鳴に伴って ATR スペクトルに現れるスペクトル線の形状を、フォトクロミック色素 DR1 を用いて動的に制御することを試みる。以後、3 層系の各層を図 3.3(a)のように HLG 層、Spacer 層、PWG 層と表記する。

Fano 共鳴の光制御の基本的な方針を図 3.3(b)に示している。先述のように、HLG 層（第 1 層）には DR1 色素をドープしてある。この多層膜系に光（ポンプ光）を照射すると、HLG 層にドープした DR1 色素がフォトクロミック反応を起こし、HLG 層の屈折率や光吸収といった光学特性が変化する。このとき、HLG 層の光吸収変化を積極的に活用すると、フォト

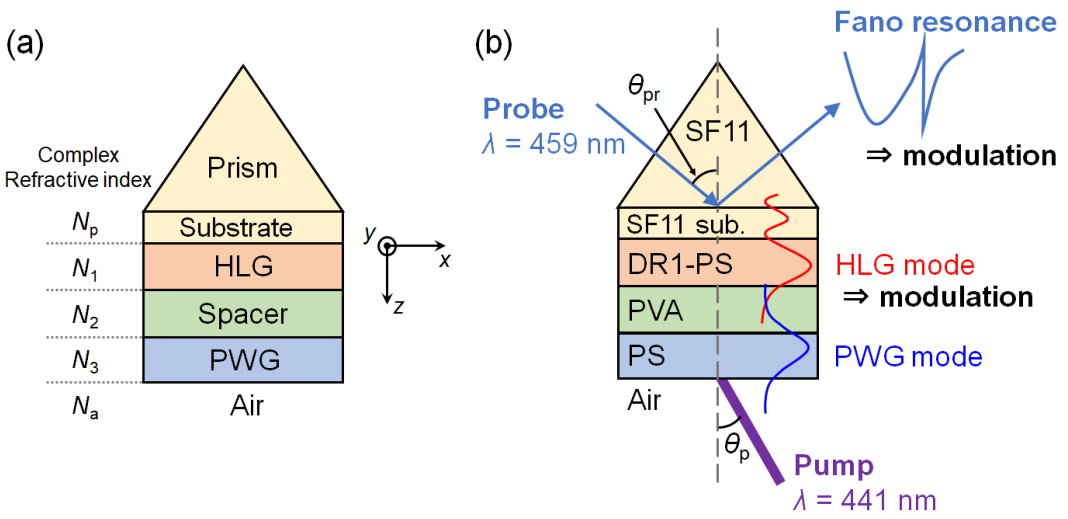

図 3.3　誘電体 3 層構造。(a) 各層の役割。HLG, PWG モードがそれぞれ励起される HLG 層、PWG 層、それらを隔てる Spacer 層から成る。(b) 各層に用いた材料と光制御の概念図。3 層系は、DR1-PS 層, PVA 層, PS 層で構成される。ポンプ光を照射し、HLG モードを変調することで、Fano 共鳴の変調に繋げる。

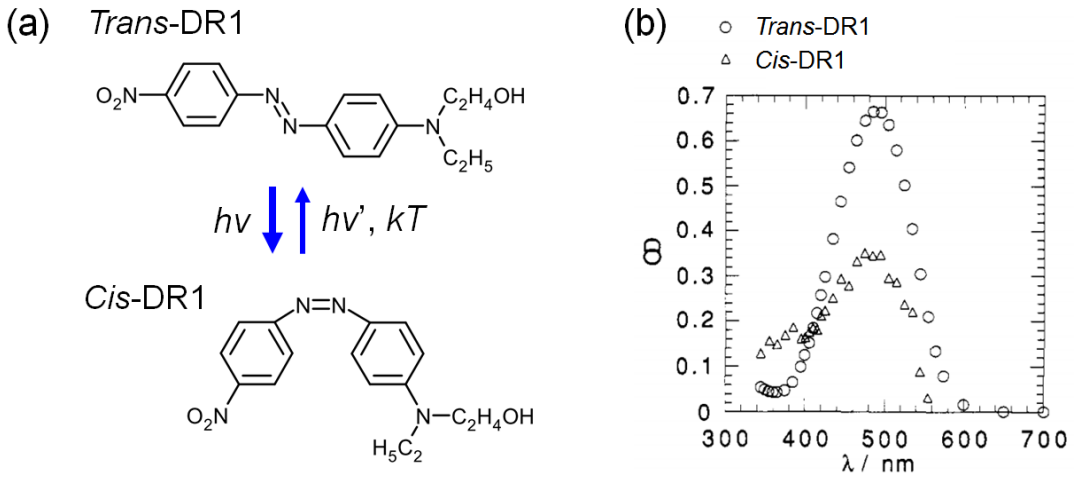

図 3.4　(a) trans-DR1, cis-DR1 の分子構造と異性化反応、(b) 各異性体の吸光スペクトル [137]。

クロミック反応によって HLG モードの吸収損失を変化させることができ、HLG モードの線幅やピーク強度等が変調される。3.1 節で述べたように Fano 共鳴のスペクトル形状は各モードの損失に依存するため、HLG モードの吸収損失が変化する結果として、Fano 共鳴に伴う ATR スペクトル形状が変化することが予想される。

DR1 は、アゾベンゼン系のフォトクロミック色素であり、その光学応答は 1990 年代から研究されている [133–140]。DR1 の分子構造には図 3.4(a)のように窒素二重結合（N=N）が存在するため、N=N 結合に由来する trans 型と cis 型の異性体が存在する。trans 型と cis 型の DR1 分子はいずれも青-緑領域に吸収帯を有し、光励起によって他方の異性体へと変化する（光異性化）。また、trans 型分子は熱的に安定であるが、cis 型分子は熱的に不安定であり、熱励起によっても trans 型分子へと異性化する（熱異性化）。これらの光異性化と熱異性化の正反応と逆反応が釣り合うと、DR1 色素が示す光学特性は定常状態になる。定常状態における cis 型分子、trans 型分子の割合は、照射光の強度に依存する。図 3.4(b)のように cis 型分子の吸収は trans 型分子に比べて小さいため、DR1 色素の青-緑領域の光吸収量は照射光強度によって調節することが可能である。本研究では、DR1 色素のフォトクロミック反応による光吸収変化を活用するため、図 3.3(b)に示すように青色のプローブ光（$\lambda = 459$ nm）で ATR 測定を行う。また、空気側から多層膜構造に青色のポンプ光（$\lambda = 441$ nm）を照射し、照射光強度に応じた Fano 共鳴のスペクトル形状の制御を試みる。

3.3　実験方法

3.3.1　試料作製方法

スピンコート法を用いて多層膜試料を作製した。基本的な手順は、2.3.1 節に記述した内容と同じである。スピンコート条件や用いた色素等が異なるため、本節では溶液作製、スピンコート方法を記述する。

溶液作製

DR1 はトルエンに可溶かつ水に不溶な色素であるため、DR1-PS, PS の溶媒にはトルエン（和光純薬工業、密度 ρ: 0.864-0.868 g/ml）を用いた。PVA の溶媒は純水である。まず、2.3.1 節に記載の方法で PS, PVA 溶液を作製した。DR1 色素粉末（SIGMA ALDRICH, Dye content 95 %）を適量測り取って PS 溶液のスクリュー管瓶に入れ、スクリュー管瓶を超音波洗浄機に 30 分程度掛けた。DR1 色素粉末が溶け切ったことを目視で確認し、DR1-PS 溶液の作製を終えた。作製した溶液のポリマー濃度 c_1 および色素濃度 c_2 を表 3.1 に示す。c_1, c_2 の定義は式(2.1), (2.2)のものと同じである。

スピンコート

アセトンとエタノールで超音波洗浄した SF11 ガラス基板上に上記の溶液を滴下し、すみやかにスピンコートを行った。回転数 N は表 3.1 に掲載するとおりである。1 層製膜する毎に、薄膜中に残存する溶媒を追い出すために、ホットプレートを用いて 130°C, 10 分程度のベーキングを大気下で行った。以後、スピンコートとベーキングを繰り返し、最終的に 3 層構造とした。

3.3.2　測定方法

A.　ポンプ-プローブ ATR 測定

図 3.5(a)の光学系を用いて、ポンプ光を照射しながら角度スキャン ATR 測定（ポンプ-プローブ ATR 測定）を行った。Kretschmann 配置の構成、基本的な角度スキャン ATR 測定方法は、2.3.2 節に記載したものと同じである。以下では、光源、検出系、ポンプ―プローブ

表 3.1　多層膜試料作製に用いた溶液濃度 c_1, c_2 とスピンコート回転数 N

layer	c_1 (wt%)	c_2 (wt%)	N (rpm)
DR1-PS	6	1.5	2800
PVA	5	-	2200
PS	6	-	3200

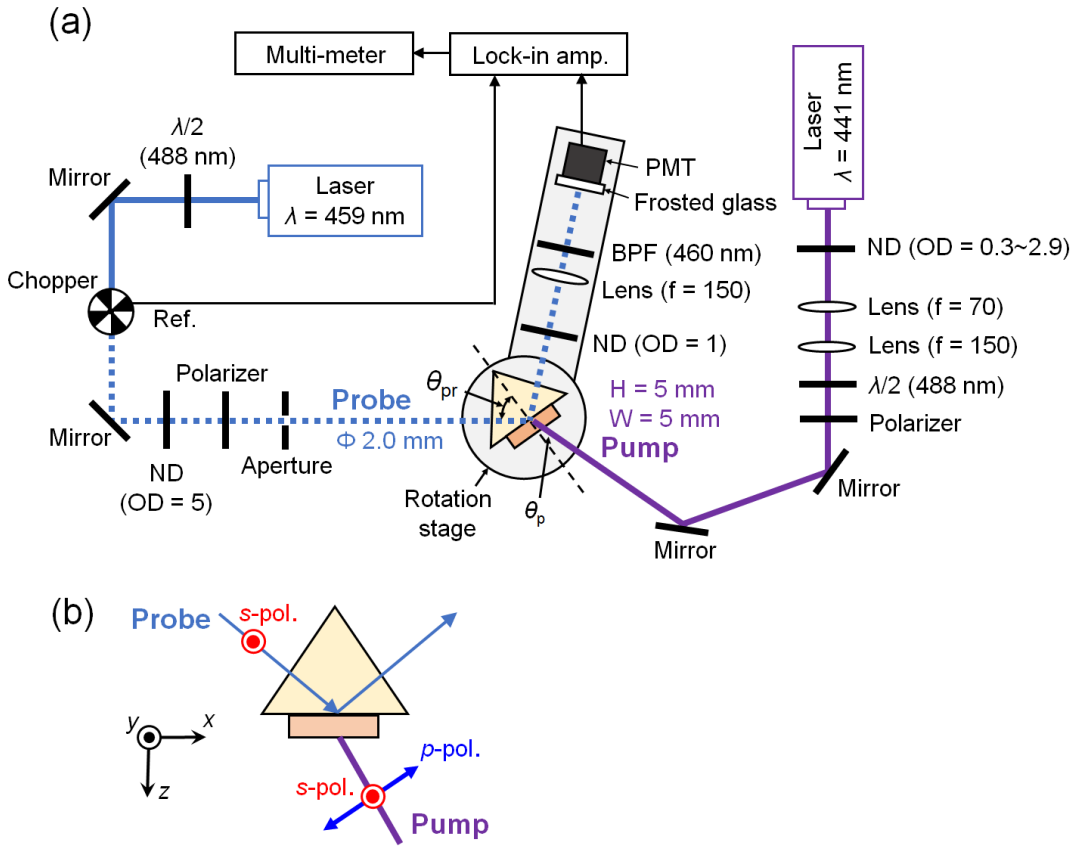

図 3.5　(a) ポンプ-プローブ ATR 測定系。ポンプ光は θ_p~30°の入射角で試料に照射した。(b) *s* 偏光, *p* 偏光に対応する電場の方向。プローブ光は *s* 偏光に固定し、ポンプ光は *s* 偏光または *p* 偏光に設定して試料に照射した。

ATR 測定の方法について述べる。

<u>光源</u>

プローブ光源として λ = 459 nm の半導体レーザー（Civil Laser, LSR470SD-500）、ポンプ光源として λ = 441 nm の半導体レーザー（Civil Laser, LSR445NL-1W）を使用した。半波長板（λ/2 板）と直線偏光子によってプローブ光は *s* 偏光、ポンプ光は *s* 偏光または *p* 偏光として試料に入射した。*s* 偏光, *p* 偏光の定義は図 3.5(b)に示すとおりである。また、ポンプ光は空気側から~30°の入射角で試料に入射した。

<u>検出系</u>

回転アームに固定した光電子増倍管（浜松ホトニクス、H9307-03）を検出器として用いた。S/N 比向上のために、プローブ光をチョッパー（100 Hz）で矩形波パルスとし、ロックインアンプを用いた。ロックインアンプの時定数は 30 ms とした。検出器の受光感度が入射角に

依存しないように、光電面の前にすりガラスを取り付け、さらにレンズ（f= 150）を光電面からおよそ焦点距離の位置に固定した。

ポンプ―プローブ ATR 測定

測定に際して、プローブ波長が DR1 色素の吸収帯にあることに注意が必要である。プローブ光による DR1 分子の光異性化を避けるため、ND フィルタ（O.D. = 5）によりプローブ光強度を 60 nW/cm^2 まで下げた。ポンプ光照射時の迷光を取り除くため、光電子増倍管の前にバンドパスフィルタ（Edmund Optics、#67-765、fwhm = 10 nm、中心波長 460 nm）および ND フィルタ（O.D. = 1）を設置した。また、サンプル上でポンプ光が照らす領域がプローブ光が照らす領域を完全に覆うように、ミラーとアパーチャーによって位置とビーム形状を調節した。プローブ光は、直径 2 mm の円形、ポンプ光は、一辺 5 mm の矩形とした。

ポンプ-プローブ ATR 測定の一連の実験データは、以下の手順で取得した。まずポンプ光を照射しない状態(Dark)で ATR スペクトルを測定し、Dark 条件のデータとした。その後、一定強度のポンプ光を照射した状態で ATR スペクトルを測定した。ポンプ光強度は、0.04 mW/cm^2 から段階的に上昇させ、最大で 200 mW/cm^2 の条件まで測定した。測定をこの順で行う理由は、DR1 色素は一度ポンプ光を照射すると再び照射前の状態に戻すために長時間を要する（熱緩和時間が長い）ことから、前の測定条件でのポンプ光照射の効果が、次の測定に影響しないようにするためである。またこの一連の測定では、同一のサンプル点をプローブした。

反射率の過渡応答測定

Kretschmann 配置の試料にプローブ光を入射し、入射角を固定した状態でポンプ光の on/off を切り換えながら、反射率の過渡応答を測定した。ポンプ光の on/off は、光軸上に簡易的なシャッターを設置し、手動で切り替えた。プローブ光・ポンプ光ともに s 偏光で入射し、プローブ光強度は 60 nW/cm^2, ポンプ光強度は 200 mW/cm^2 とした。

B. ポンプ-プローブ吸光度測定

図 3.6(a)に示す光学系を用いて、ポンプ光照射時の DR1-PS 薄膜の吸光スペクトルを測定した。プローブ光源としてタングステンランプを用い、アパーチャーを通した後にレンズで十分に絞って（~ 2 mm）試料に照射した。ポンプ光は、レンズで拡大したのち（~5 mm）、s 偏光の平行光として入射角~30 度で試料に照射した。検出器には小型分光器（Ocean Optics, USB 2000）を用いた。また、図 3.6(b)のような光学系も用いて、ポンプ光の on/off を切り替えた際の吸光度の過渡応答を測定した。ポンプ光の on/off は、光軸上に簡易なシャッターを設置し、手動で切り替えた。図 3.6(a)または(b)の測定系を用いて、スライドガラス上に製膜した DR1-PS 単層膜試料の透過強度 I_S を測定した。併せて、リファレンスとしてスライドガラスの透過強度 I_R も測定し、透過率を $T = I_S/I_R$ より得た。透過率より、吸光度（Absorbance）

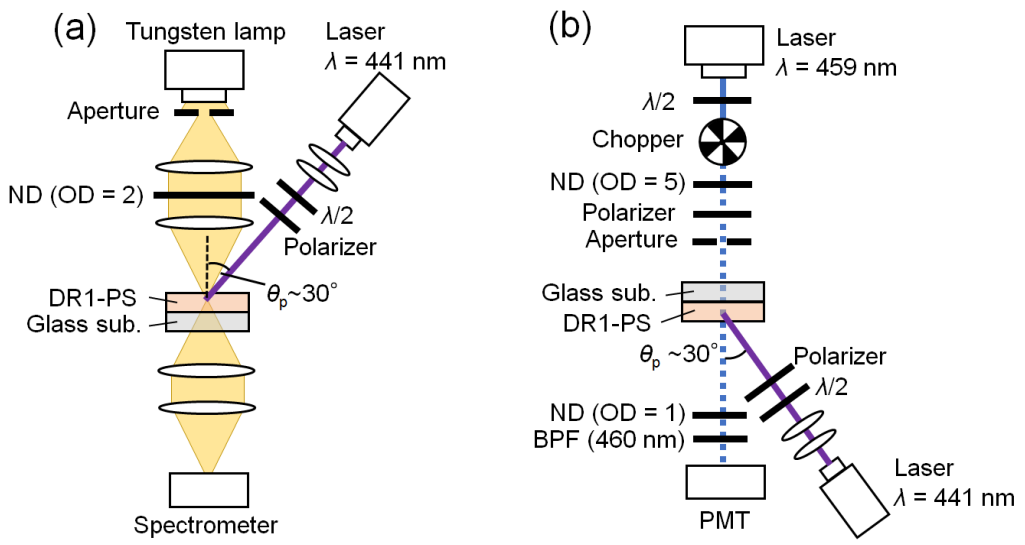

図 3.6　ポンプ-プローブ吸光測定系。 (a) 吸光度スペクトル、(b) 吸光度の過渡応答の測定に用いた。

$Abs. = -\log_{10} T$ を得た。

3.4　実験結果

3.4.1　DR1-PS 単層膜の吸収特性

図 3.7(a)は、DR1-PS 単層膜試料の吸光度スペクトルの測定結果である。試料はスライドガラス上にスピンコート法を用いて作製した。DR1 色素濃度は c_2 = 2 wt%であり、膜厚は ~500 nm である。ポンプ光を照射しない状態（Dark）では、λ ~475 nm をピーク波長として線幅 ~100 nm の吸収帯が見られた。ピーク波長における吸光度は 0.08 であった。ポンプ光を照射すると吸収帯における吸光度が Dark に比べて減少し、ポンプ光強度が上昇するにつれてその減少量も大きくなった。ポンプ光強度が 200 mW/cm^2 のとき、吸光度のピーク値は Dark に比べて~37%減少した。また、吸収帯のピーク波長に関してはポンプ光強度には依存せず、200 mW/cm^2 までのいずれの条件に対しても λ ~ 475 nm であった。図 3.7(a)の一部の吸光スペクトルで λ ~ 440 nm に落ち込みが見られるが、これはポンプ光の迷光によるものであり、DR1 の光学特性とは無関係である。

図 3.7(b)は、ポンプ光の on/off を切り替えたときの、DR1-PS 単層膜試料の吸光度の過渡応答である。観測波長は λ = 459 nm であり、ポンプ光強度は、200 mW/cm^2 とした。ポンプ光の照射を on にすると、吸光度はすみやかに減少し、短時間（τ < 1 s）で定常状態に落ち着いた。その後ポンプ光照射を 30 秒程度継続したが、その間の吸光度は概ね一定に保たれた。

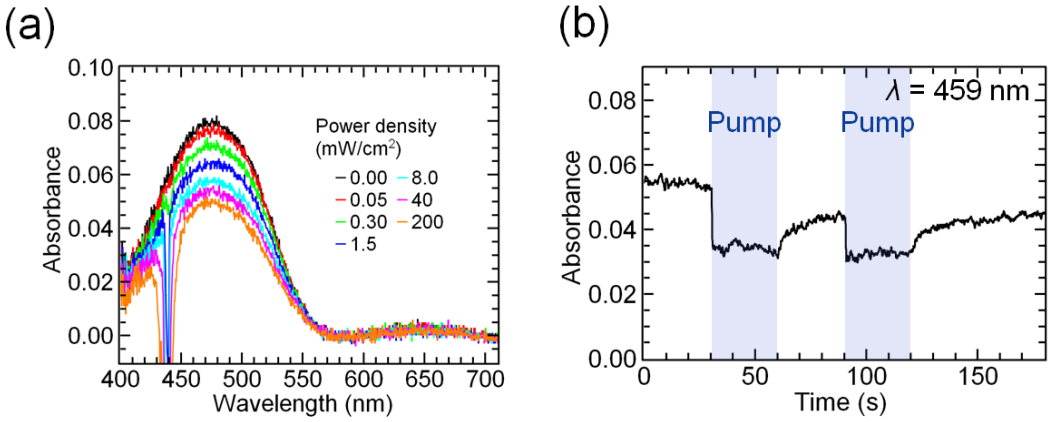

図 3.7　ポンプ光（$\lambda = 441$ nm）照射による DR1-PS 単層膜試料の吸光特性の変化。(a) 吸光スペクトルのポンプ光強度依存性、(b) プローブ波長 $\lambda = 459$ nm における吸光度の過渡応答。網掛けの領域でポンプ光を照射している。

ポンプ光照射を off にすると、吸光度は緩やかな増加（$\tau > 10$ s）に転じ、十分長い時間をかけて初期（ポンプ光照射前）の値に近付いていく様子が観測された。

以上の結果は、過去に報告されている DR1 ドープ膜の吸収特性と一致する [134,136,138]。

3.4.2　多層膜試料の ATR 測定結果

図 3.8 にポンプ-プローブ ATR 測定結果を示す。プローブ光は *s* 偏光に固定し、ポンプ光は *s* 偏光または *p* 偏光の 2 条件で試料に照射した。図 3.8(a)は *s* 偏光ポンプ、図 3.8(b)は *p* 偏光ポンプの結果である。*s* 偏光ポンプでは、ポンプ光とプローブ光の電場の方向は平行（//偏光）となり、*p* 偏光ポンプでは垂直（⊥偏光）となる。図 3.8(a), (b)の Dark 条件における ATR スペクトルには、~59.2°にブロードなディップが現れ、その高角度側（~59.9°）にシャープで非対称なスペクトル線が見られた。ポンプ光照射下の ATR スペクトルでは、いずれの偏光条件についても、ポンプ光強度が増加するにつれてブロードなディップの幅と深さが減少し、かつ高角度側に小さくシフトした。このようなブロードなディップのスペクトル変化に伴い、~59.9°付近の非対称なスペクトル線は上方（高反射率側）へと持ち上げられ、同時に形状が変化する様子がうかがえる。また、図 3.8(a), (b)を比較すると、ATR スペクトルの変化量は *p* 偏光ポンプ（⊥偏光）に比べて *s* 偏光ポンプ（//偏光）の方が大きいことが分かる。この結果は、スペクトル形状の変化が偏光依存性を持つことを示している。また、60.0°付近における急峻なディップに注目すると、ディップの角度がポンプ光強度に応じてわずかに変動しているが、これはポンプ光強度に依存した系統的なシフトではない。

このようなスペクトル線の変化は、先行研究 [99,100]で報告されたものとは異なる。つまり、先行研究では、金属-誘電体 3 層構造の第 3 層（導波路層）に DR1 分子をドープした構

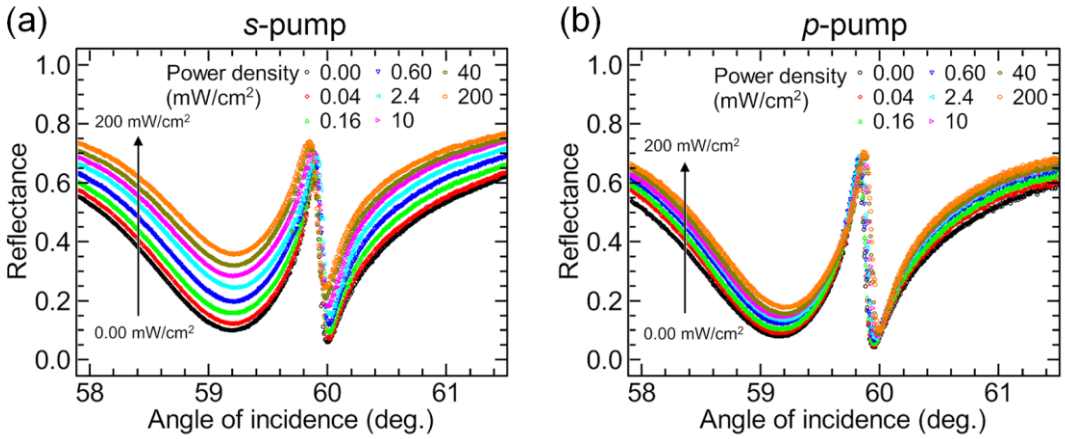

図 3.8　ポンプ-プローブ ATR 測定結果。(a) *s* 偏光ポンプ（//偏光）、(b) *p* 偏光ポンプ（⊥偏光）。

造において、ポンプ光強度の増加とともに Fano 共鳴が低角度側にシフトするという変化が観測されたが、図 3.8 の実験結果では Fano 共鳴のシフトは見られず、スペクトル線の形状そのものがポンプ光強度に依存して変化している。

図 3.9 は、ATR 配置の多層膜試料に対し、ポンプ光照射の on/off を切り替えた際の反射率の過渡応答を調べたものである。図 3.9(a)に破線で示すように、ATR スペクトルがブロードなディップを示す角度付近（~59.40°）に入射角を固定し、強度 200 mW/cm^2 のポンプ光の on/off を一定間隔で切り替えながら、反射率の時間変化を記録した。ポンプ光、プローブ光はともに *s* 偏光とした（*s* 偏光ポンプ）。図 3.9(b)に過渡応答を示す。ポンプ光を on から off に切り替えると、反射率は緩やかに減少した。再び on に切り替えると、反射率は急速に増加し、短時間で一定値に落ち着いた。それぞれの過渡応答の時定数を見積もると、off から on に切り替えた場合は τ ~100 ms、on から off に切り替えた場合は τ ~70 s であった。

実験で観測された ATR スペクトルの変化が DR1-PS 層のフォトクロミック効果によることを確かめるため、図 3.8 の偏光依存性と図 3.9 の過渡応答を DR1 ドープ膜の光学応答に照らして考察した。DR1 ドープ膜の光学特性は、Angular hole burning (AHB)モデルを用いて説明できることが報告されている [134,136,138]。まず、cis 型、trans 型の DR1 分子にそれぞれ次のような仮定をおく。cis 型分子は球形に近い分子構造を持つため、等方的な分子と仮定する。trans-DR1 分子は直線形の分子構造を持つため、異方的な分子と考え、長軸方向にのみ遷移双極子モーメントを持つものとみなす。この仮定の下では、DR1 ドープ膜が示す光学異方性は膜内部における trans 型分子の配向によって決まる。以下では、DR1 ドープ膜に直線偏光を照射する場合を考える。

trans 型分子は光励起によって cis 型分子に遷移するが、その遷移確率は、偏光方向（ポンプ光の電場の方向）と遷移双極子モーメントのなす角を θ として、$\cos^2\theta$ に比例する。つまり、長軸が偏光方向を向く trans 型分子が選択的に光異性化され、減少する。cis 型分子は、

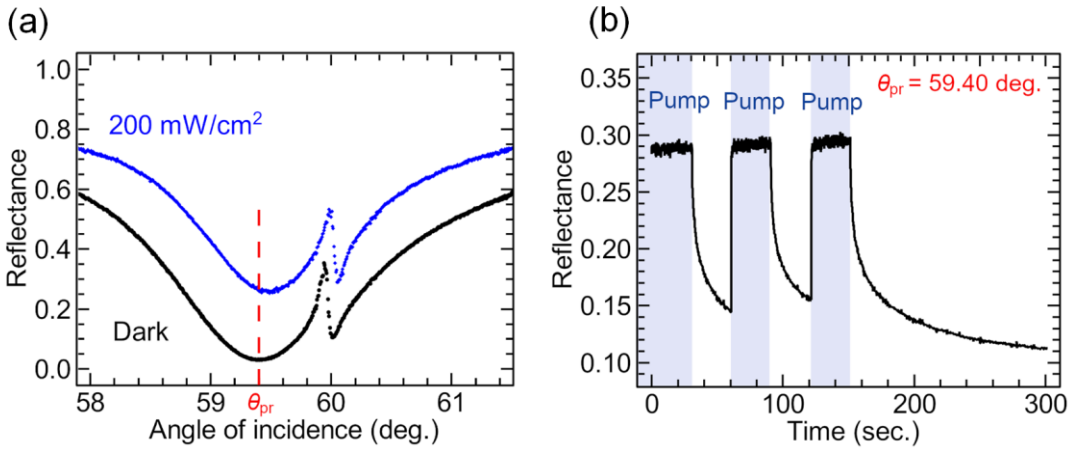

図 3.9　ATR 強度の過渡応答の測定結果。(a) Dark、200 mW/cm^2 照射下の ATR スペクトルと過渡応答を観測した入射角（赤の破線：θ_{pr} ~59.40°）、(b) θ_{pr} ~59.40°における反射率の過渡応答。青の網掛け領域で 200 mW/cm^2 のポンプ光（λ = 441 nm）を照射している。

光励起あるいは熱励起によって、ある確率で trans 型分子に遷移するが、cis 型分子は等方的な分子と考えるので、遷移確率は偏光方向に依存しない。trans 型→cis 型→trans 型の遷移のサイクルが複数回繰り返され、定常状態に達する。AHB モデルはこのような遷移過程を考慮しており、定常状態における trans 型分子の角度分布を与える。AHB モデルによると、直線偏光照射下では、あらゆる方向を向く trans 型分子の分子数密度が光照射前に比べて減少するが、偏光に平行な方向を向く trans 型分子の減少量が最大（垂直方向で最小）となる。

また、trans 型→cis 型→trans 型の遷移のサイクルでは、trans 型分子の再配向が生じる。つまり、trans 型から一度 cis 型に遷移した DR1 分子が再び trans 型に遷移する際、trans 型分子は必ずしも初期の trans 型分子の方向を向かず、ランダムな方向を向く。実際の DR1 ドープ膜では、AHB に加えて分子の再配向も寄与し、trans 型分子の角度分布が決まる。このような角度分布により、DR1 ドープ膜には光学異方性が生じる。このため、直線偏光を照射した DR1 ドープ膜の光応答（屈折率や吸収の変化量）は、偏光に平行な方向の方が、垂直な方向に比べて大きくなる。図 3.8 に見られた ATR スペクトルの偏光依存は、このような DR1 ドープ膜の偏光依存に一致していることがわかる。

過渡応答に関して考えると、熱励起による異性化は、光励起による異性化に比べてかなり遅いことが知られている。ポンプ光を off にした状態では、異性化の過程は熱励起のみとなるため、DR1 ドープ膜の過渡応答はポンプ光を on にした場合に比べるとかなり遅くなる。これは図 3.9 に示した ATR 強度の過渡応答、図 3.7(b)に示した DR1-PS 単層膜の過渡応答とも一致し、この結果から見積もった時定数も DR1 ドープ膜に関する文献 [133]と一致する。

以上のように、ATR スペクトルの偏光依存、過渡応答が、先行研究で報告されている DR1 ドープ膜の振る舞いによく一致していることから、図 3.8 で観測された ATR スペクトルの変化は、DR1-PS 層のフォトクロミック効果によるものと判断できる。

3.5　Fano 関数による解析

本節では、図 3.8 の ATR スペクトルに現れた非対称なスペクトル線が Fano 共鳴に由来することを示すため、一般化 Fano 関数によるフィッティングを試みた。さらに、フィット曲線から Fano 共鳴の線形状に関わるパラメータを抽出し、Fano 共鳴の形状変化を定量化した。

3.5.1　一般化 Fano 関数

第 2 章でも触れたが、Fano 共鳴のスペクトル線は、一般化 Fano 関数によって記述される。一般化 Fano 関数は、プラズモニック構造やメタマテリアルで観測される Fano 共鳴のスペクトル線を記述するために Gallinet と Martin によって導かれた [7,23,24]。通常これらの構造における Fano 共鳴は、波長やエネルギー等、角周波数 ω に関わる量を関数とするスペクトル上に観測されるため、一般化 Fano 関数も角周波数 ω の関数として表されることが多いが、本研究の ATR スペクトルは波長を固定し入射角の関数として取得しているため、角周波数 ω の代わりに面内方向の波数ベクトル k_x を変数とすることが自然である。そこで、変数を k_x に置き換えた次式(3.2)の一般化 Fano 関数を用いた。

$$\sigma_{\mathrm{t}}(k_x) = \sigma_{\mathrm{s}}(k_x)\cdot\sigma_{\mathrm{a}}(k_x)$$

$$= \frac{a^2}{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{L}}^2}{2W_{\mathrm{L}}k_{\mathrm{L}}}\right)^2+1}\cdot\frac{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F}}^2}{2W_{\mathrm{F}}k_{\mathrm{F}}}+q\right)^2+b}{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F}}^2}{2W_{\mathrm{F}}k_{\mathrm{F}}}\right)^2+1} \tag{3.2}$$

実際に Fano 共鳴を示す多層膜構造の ATR スペクトルが式(3.2)で再現されることは過去の研究で示されている [94]。式(3.2)の右辺の第 1 項 $\sigma_{\mathrm{s}}(k_x)$は Lorentzian 型の関数であり、Broad mode のスペクトル形状を記述する。第 2 項 $\sigma_{\mathrm{a}}(k_x)$は Fano 型関数であり、Fano 共鳴の非対称なスペクトル形状を記述する。表 3.2 にまとめるように、$\sigma_{\mathrm{s}}(k_x)$は 3 つのパラメータ、$\sigma_{\mathrm{a}}(k_x)$は 4 つのパラメータを持ち、計 7 つのパラメータによって一般化 Fano 関数の形状が決定される。$\sigma_{\mathrm{a}}(k_x)$に含まれるパラメータ q は Fano 共鳴線の非対称度を表す asymmetry parameter で

表 3.2　一般化 Fano 関数に含まれるパラメータ

	Lorentzian 型関数 $\sigma_{\mathrm{s}}(k_x)$		Fano 型関数 $\sigma_{\mathrm{a}}(k_x)$
a^2	共鳴ピークの高さ	k_{F}	Fano 共鳴の共鳴波数
k_{L}	Broad mode の共鳴波数	W_{F}	Fano 共鳴の線幅
W_{L}	Broad mode の線幅	q	asymmetry parameter
		b	modulation damping parameter

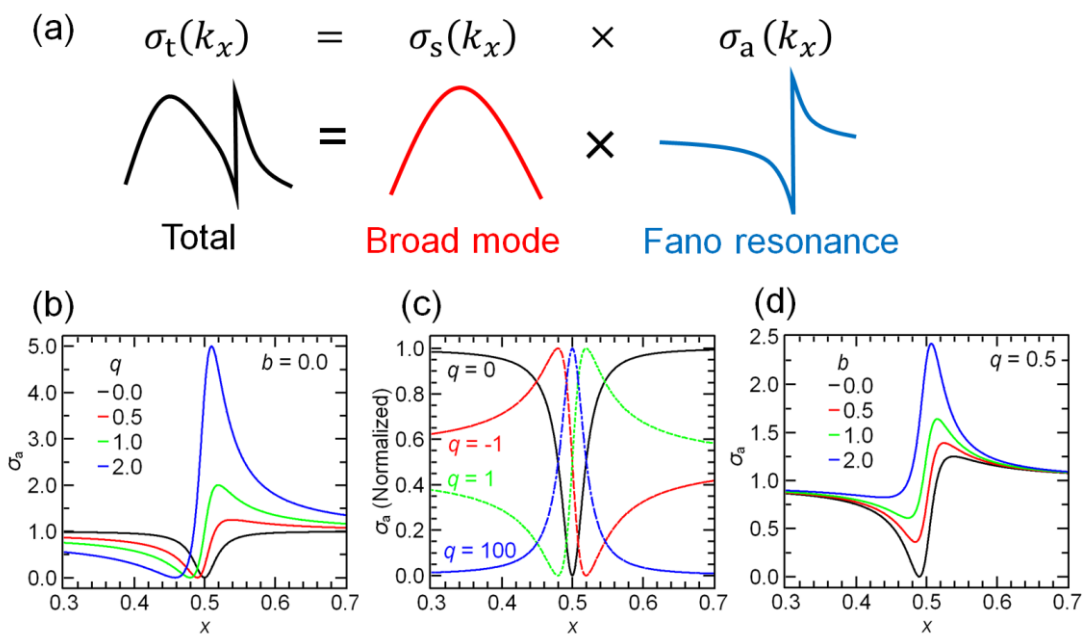

図 3.10　一般化 Fano 関数。(a) 一般化 Fano 関数の構成要素。一般化 Fano 関数 σ_t は、Broad モードのスペクトル形状を記述する Lorentzian 型関数 σ_s と Fano 共鳴の非対称なスペクトル形状を記述する Fano 型関数 σ_a の積で与えられる。(b-c) σ_a の q 依存（$b = 0.0$）、(d) σ_a の b 依存（$q = 0.5$）。Fano 共鳴の形状はパラメータ q, b に強く依存する。

あり、2 つのモード間の detuning や、Broad mode の線幅に依存する。また、b は吸収損失がスペクトルに与える変調効果を記述するためのパラメータ（modulation damping parameter）であり、主に Sharp mode の損失に依存する。Fano 共鳴のスペクトル形状は、図 3.10(b)-(d) から分かるように、q, b に強く依存する [23]。

3.5.2　一般化 Fano 関数によるフィッティング結果

図 3.8 に示した ATR スペクトルの測定結果に対して、式(3.2)の一般化 Fano 関数によるフィッティングを行った。まず、式(3.2)を適用するために、次式を用いて ATR スペクトルの変数を入射角 θ_{pr} から面内方向の波数ベクトル k_x に変換した。

$$k_x = n_p k_0 \sin\theta_{pr} = n_p \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta_{pr} \tag{3.3}$$

ここで、λ はプローブ波長（$\lambda = 459$ nm）、n_p はプリズムの屈折率（$n_p = 1.8156$）である [113]。また、縦軸を図 3.8 の反射率 R から $1 - R$ に変換した。$1 - R$ は多層膜試料の吸収率となる。

図 3.11(a)に s 偏光ポンプの ATR スペクトルに対する一般化 Fano 関数のフィッティング結果を示す。フィット曲線は、特に非対称なスペクトル近辺の形状をよく再現しており、図 3.8(a)の ATR スペクトルの~59.9°付近に現れた非対称なスペクトル線は Fano 共鳴に由来す

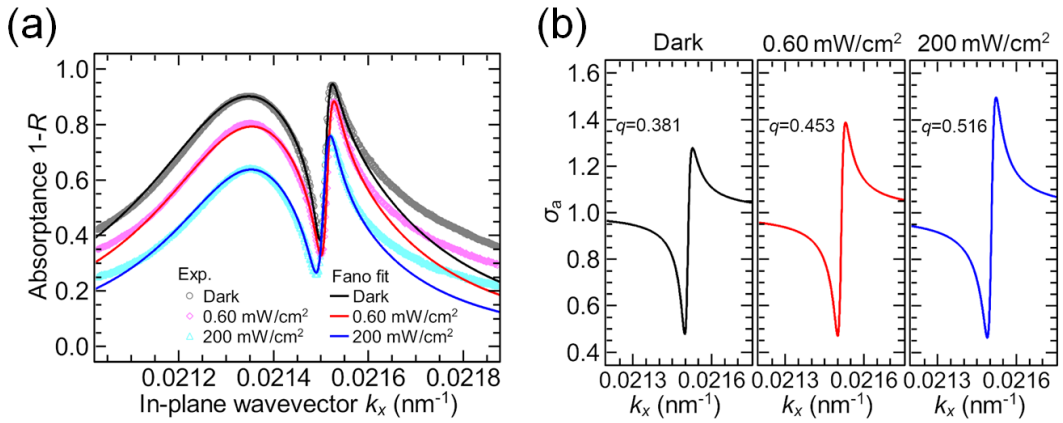

図 3.11　(a) 0.00 mW/cm^2 (Dark), 0.60 mW/cm^2, 200 mW/cm^2 の吸収率 (1-R)スペクトル（点）および、各々に対する一般化 Fano 関数 σ_t のフィット曲線（実線）。(b)フィットパラメータを用いて計算した Fano 型関数 σ_a.

ることが結論付けられる。高波数側は一致が不完全であるが、これは Broad mode の形状が完全な対称形ではなく、高波数側にわずかに尾を引くような非対称形を示すためである。図 3.11(b)は、Dark, 0.60, 200 mW/cm^2 に対するフィットパラメータを用いて、Fano 型関数 σ_a のみをそれぞれ計算したものである。Fano 型関数の形状がポンプ光強度に応じて変化する様子がわかる。

次に、一般化 Fano 関数のフィットパラメータを抽出し、Fano 共鳴のスペクトル線に関わる各要素の振る舞いを定量的に評価した。表 3.3 にフィットパラメータを示す。7 つ全てのフィットパラメータをポンプ光強度の関数としてプロットしたものを図 3.12 に示す。Lorentzian 型関数では、ポンプ光強度が増加するにつれて a と W_L が単調減少し、k_L はわず

表 3.3　一般化 Fano 関数によるフィットパラメータ (s 偏光ポンプ)

Power mW/cm^2	a	k_L $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_L $\times 10^{-4}$ nm^{-1}	k_F $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_F $\times 10^{-5}$ nm^{-1}	q	b
0.00	0.986	2.1367	2.848	2.1508	1.41	0.381	0.610
0.04	0.976	2.1368	2.780	2.1511	1.44	0.396	0.616
0.16	0.957	2.1368	2.700	2.1511	1.45	0.427	0.640
0.60	0.936	2.1369	2.594	2.1513	1.47	0.453	0.653
2.4	0.911	2.1370	2.471	2.1515	1.52	0.486	0.669
10	0.893	2.1372	2.410	2.1513	1.59	0.500	0.683
40	0.875	2.1372	2.321	2.1506	1.63	0.507	0.686
200	0.851	2.1374	2.257	2.1505	1.66	0.516	0.693

かに増加した。Fano 型関数では、q, W_F, b が単調に増加する一方で、k_F はある程度変動するものの概ね一定値を示した。a と W_L の減少は、Broad mode のピークの高さと幅が減少することを反映している。k_L のわずかな増加は、Broad mode がポンプ光照射下で高角度シフトすることを示している。また、k_F がほぼ一定値を示すことから、Fano 共鳴はシフトしないことが保証される。q は数値としては 0.381 から 0.516 まで単調増加している。q は Fano 共鳴線の非対称の程度を表すため、ポンプ光強度の増加に伴う q の単調増加は、光照射により Fano 共鳴のスペクトル形状が系統的に変化することを示している。

以上のように、一般化 Fano 関数によるフィッティングおよびパラメータの定量化を通して、図 3.8 の~59.9°に見られた非対称なスペクトルは Fano 共鳴に由来することを示し、さらに Fano 共鳴のスペクトル形状が光照射によって系統的に変化するということが裏付けられた。

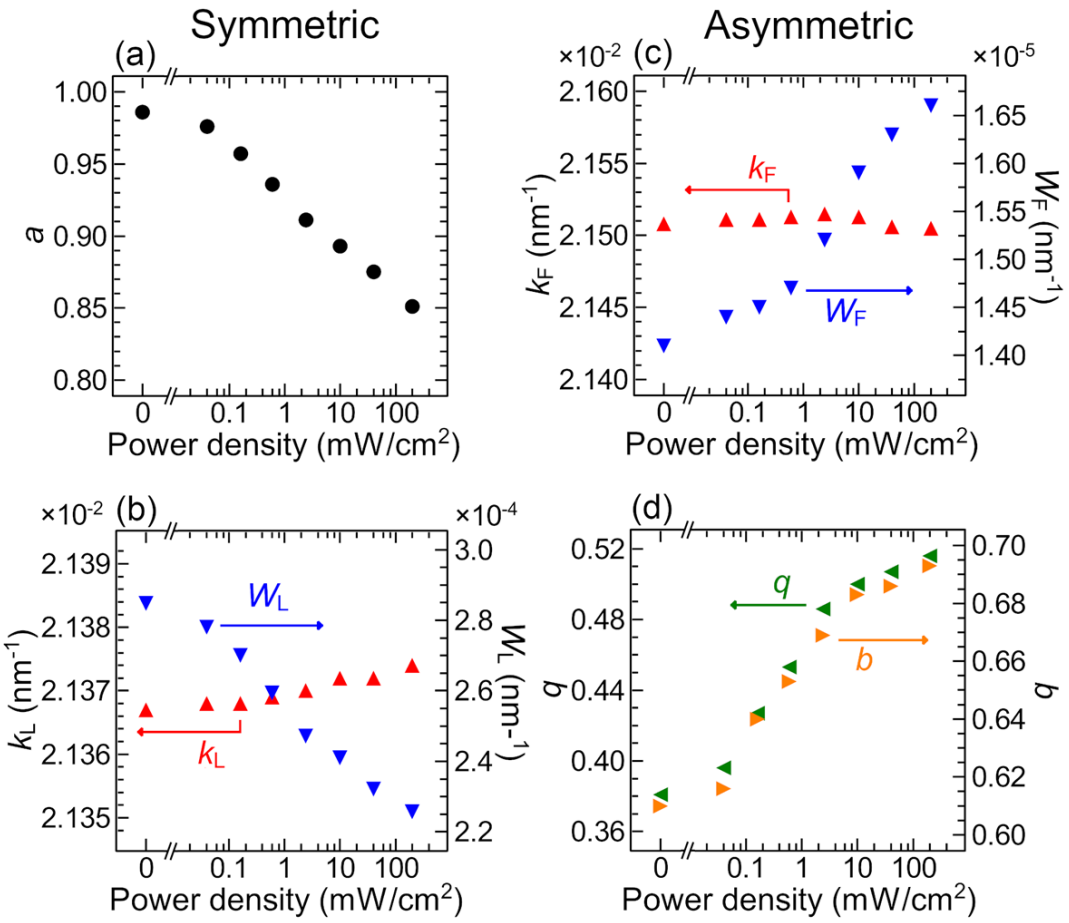

図 3.12　一般化 Fano 関数によるフィットパラメータのポンプ光強度依存。Lorentzian 型関数 σ_s：(a) a, (b) k_L, W_L, Fano 型関数 σ_a：(c) k_F, W_F, (d) q, b.

3.6　電磁気計算による解析

3.6.1　光学定数の推定

多層膜試料における各層の光学定数（屈折率、消光係数）を推定するために、ATR スペクトルを電磁気計算し、実験結果（図 3.8）へのフィッティングを行った。ATR スペクトルの計算には Winspall を用い、実験結果を最もよく再現するような各層の膜厚 d、屈折率 n、消光係数 κ の組を探した。SF11 プリズムの λ = 459 nm における屈折率は n_p = 1.8156 とした [113]。図 3.13 の上段に、(a) s 偏光ポンプ、(b) p 偏光ポンプで実験的に得られた Dark, 2.4 mW/cm^2, 200 mW/cm^2 の ATR スペクトルおよびそれぞれに対するフィット曲線を示す。フィット曲線はいずれも実験をよく再現している。フィッティングより得られた構造パラメータを表 3.4、表 3.5 にまとめる。s 偏光ポンプの Dark における DR1-PS 層の屈折率は $n_{DR1\text{-}PS}$ = 1.6080, 消光係数は $\kappa_{DR1\text{-}PS}$ = 7.7×10^{-3} となった。2.4 mW/cm^2 では、$n_{DR1\text{-}PS}$ = 1.6083, $\kappa_{DR1\text{-}PS}$ = 4.9×10^{-3} に変化し、200 mW/cm^2 では、$n_{DR1\text{-}PS}$ = 1.6085, $\kappa_{DR1\text{-}PS}$ = 3.6×10^{-3} となった。p 偏光ポンプの Dark における DR1-PS 層の屈折率は $n_{DR1\text{-}PS}$ = 1.6060, 消光係数は $\kappa_{DR1\text{-}PS}$ = 7.9×10^{-3} で

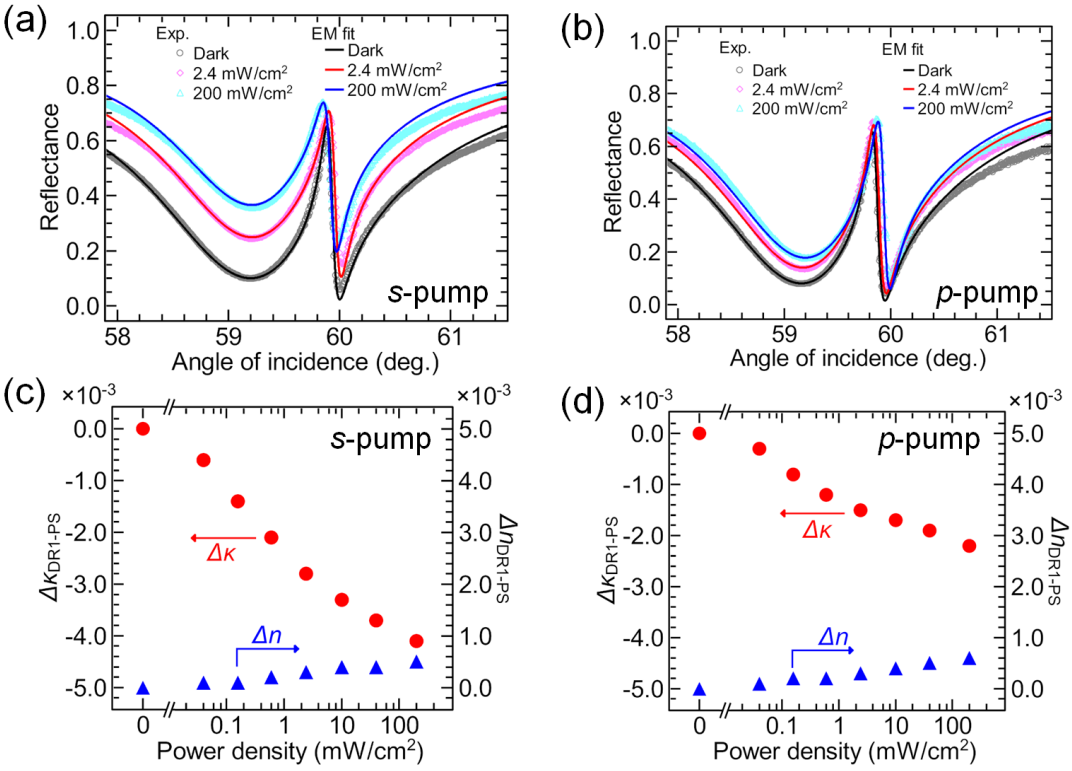

図 3.13　電磁気計算によるフィット結果。(a) s 偏光ポンプ、(b) p 偏光ポンプの Dark, 2.4, 200 mW/cm^2 で測定された ATR スペクトル（点）とフィット曲線（実線）、(c) s 偏光ポンプ、(d) p 偏光ポンプの DR1-PS 層における光学定数変化量のポンプ光強度依存。$\Delta n_{DR1\text{-}PS}$：Dark からの屈折率変化量、$\Delta\kappa_{DR1\text{-}PS}$：Dark からの消光係数変化量。

あった。これは *s* 偏光ポンプの Dark のフィットパラメータとわずかに異なるが、試料間の膜厚のばらつきが原因と考えられる。2.4 mW/cm^2 では、$n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = 1.6063, $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = 6.4×10^{-3}、200 mW/cm^2 では、$n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = 1.6066, $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = 5.7×10^{-3} に変化した。

図 3.13(c), (d)は、上述のフィッティングで得られた DR1-PS 層の屈折率、消光係数の Dark に対する変化量（$\Delta n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$、$\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$）をポンプ光強度の関数として示したものである。*s* 偏光ポンプ、*p* 偏光ポンプのいずれの場合も、消光係数 $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ は単調減少した。*s* 偏光ポンプの場合の最大変化量は $\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = -4.1×10^{-3} であり、Dark に対する減少率（$\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ / $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS,Dark}}$）に換算すると~52%に達した。*p* 偏光ポンプの最大変化量は $\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ = -2.2×10^{-3} であり、Dark に対する減少率は~28%であった。*p* 偏光ポンプは *s* 偏光ポンプと比べて光応答がかなり小さいことがわかる。これは 3.4 節で述べた DR1-PS 層の偏光依存性に一致する。また、

表 3.4　構造パラメータ (*s* 偏光ポンプ)

Power	DR1-PS (HLG)			PVA (Spacer)			PS (PWG)		
mW/cm^2	*d* (nm)	*n*	*κ*	*d* (nm)	*n*	*κ*	*d* (nm)	*n*	*κ*
0.00	423	1.6080	7.7×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6116	1.0×10^{-4}
0.04	423	1.6081	7.1×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6118	1.0×10^{-4}
0.16	423	1.6081	6.3×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6119	1.0×10^{-4}
0.60	423	1.6082	5.6×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6119	1.0×10^{-4}
2.4	423	1.6083	4.9×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6120	1.0×10^{-4}
10	423	1.6084	4.4×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6119	1.0×10^{-4}
40	423	1.6084	4.0×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6112	1.0×10^{-4}
200	423	1.6085	3.6×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	422	1.6112	1.0×10^{-4}

表 3.5　構造パラメータ (*p* 偏光ポンプ)

Power	DR1-PS (HLG)			PVA (Spacer)			PS (PWG)		
mW/cm^2	*d* (nm)	*n*	*κ*	*d* (nm)	*n*	*κ*	*d* (nm)	*n*	*κ*
0.00	432	1.6060	7.9×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6110	1.0×10^{-4}
0.04	432	1.6061	7.6×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6111	1.0×10^{-4}
0.16	432	1.6062	7.1×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6111	1.0×10^{-4}
0.60	432	1.6062	6.7×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6112	1.0×10^{-4}
2.4	432	1.6063	6.4×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6113	1.0×10^{-4}
10	432	1.6064	6.2×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6118	1.0×10^{-4}
40	432	1.6065	6.0×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6120	1.0×10^{-4}
200	432	1.6066	5.7×10^{-3}	344	1.5256	1.5×10^{-4}	418	1.6121	1.0×10^{-4}

DR1-PS 層の屈折率はポンプ光強度の増加に伴ってわずかに増加することがわかる。Dark に対する屈折率変化量は最大で~0.5×10^{-3} であった。図 3.8 で見られたポンプ光照射時の Broad mode の高角度シフトは、DR1-PS 層の屈折率増加によってもたらされたものと考えられる。

以上のように、図 3.8 で見られた ATR スペクトルにおける Fano 共鳴の形状変化が電磁気計算でも再現された。フィッティングにより各層の膜厚、屈折率、消光係数を見積もった結果、DR1-PS 層における消光係数はポンプ光強度の増加に伴って単調減少し、かつ偏光依存性を示した。これらは 3.4 節の実験結果および文献で示されている DR1 ドープ膜の特性によく一致する。図 3.13(c), (d)の結果は、そのような DR1-PS 層のフォトクロミック効果を定量的に表している。

3.6.2　電磁気モードの同定

前節の ATR スペクトルに対する電磁気理論曲線のフィッティングから得られた構造パラメータ（表 3.4）を用いて、多層膜構造に作られる電場分布を計算し、Fano 共鳴の生成に関与する電磁気モードを同定した。そのために、図 3.14(a)の中に模式的に示す Stack-1, Stack-2 および試料構造に対して、ATR スペクトル及び電場分布を計算した。Stack-1 は試料構造から PS（PWG 層）を除去し、PVA に半無限の厚さを仮定したもので、Stack-2 は試料構造から DR1-PS（HLG 層）を除去し、SF11 と PVA をつなぎ合わせたものである。計算には表 3.4 に示した *s* 偏光ポンプ、Dark 条件の構造パラメータを用いた。

図 3.14(a)は、Stack-1, Stack-2、試料構造に対する ATR スペクトルの計算結果である。Stack-1 の ATR スペクトルは、試料構造の ATR スペクトルに類似した broad なディップを示し、Stack-2 の ATR スペクトルは、試料構造が Fano 共鳴を示す角度で sharp なディップを示している。これより、試料構造における Fano 共鳴は、Stack-1 と Stack-2 でそれぞれ励起される Broad mode と Sharp mode の結合により生じていることが示唆される。

これらのモードを明らかにするために、Stack-1, Stack2、試料構造にそれぞれ生じる電場分布を計算した。計算には 2×2 transfer matrix 法を用い、*s* 偏光の平面波入射を仮定した。図 3.14(b)は、Stack-1 の Broad mode のディップ（59.399°）、Stack-2 の Sharp mode のディップ（59.862°）、試料構造の Fano 共鳴のディップ（60.001°）に対応する角度でそれぞれ $\lambda = 459$ nm の光を入射した場合の電場分布である。各入射角は図 3.14(a)の ATR スペクトル中に黒点で示している。また図 3.14(b)では、次式で定義する電場増強度（field enhancement factor: FEF）を各構造内での膜厚方向の位置 z の関数として示している。

$$\text{FEF:} \quad F(z) = \frac{|E_s(z)|^2}{|E_0|^2} \tag{3.4}$$

ここで $E_s(z)$は位置 z における電場の *s* 偏光成分、E_0 は入射光の電場である。z 軸は図 3.3(a)のように界面の法線方向にとり、SF11/DR1-PS 界面を $z = 0$ としている。

Stack-1 では、DR1-PS 層に電場が局在していることがわかる（FEF ~10）。隣接する PVA

層の電場は、DR1-PS/PVA 界面から離れるにつれて指数関数的に減衰するが、その一方で SF11 における電場は伝搬光に特徴的な正弦波状の空間変動を示す。各層の屈折率には $n_p > n_{DR1\text{-}PS} > n_{PVA}$ の大小関係が満たされており、その下でこのような電場の振る舞いが見られる。過去の研究では、Stack-1 に類似の構造が液晶の光学特性を調べるために用いられることがあった [68–70]。このような構造では、HLG モードが励起され、隣接する片側（低屈折率側）の媒質における電場はコア層から離れるにつれて指数関数的に減衰し、もう片側（高屈折率側）の媒質における電場は、正弦波状の変動を示すことが知られている。したがって、Stack-1 で励起される Broad mode は HLG モードであることが確認できる。

Stack-2 では、PS 層にかなり強い電場が局在する（FEF ~350）。その両側の媒質（PVA 層、Air）では電場が指数関数的な減衰を示すことからエバネッセント波となっている。これら

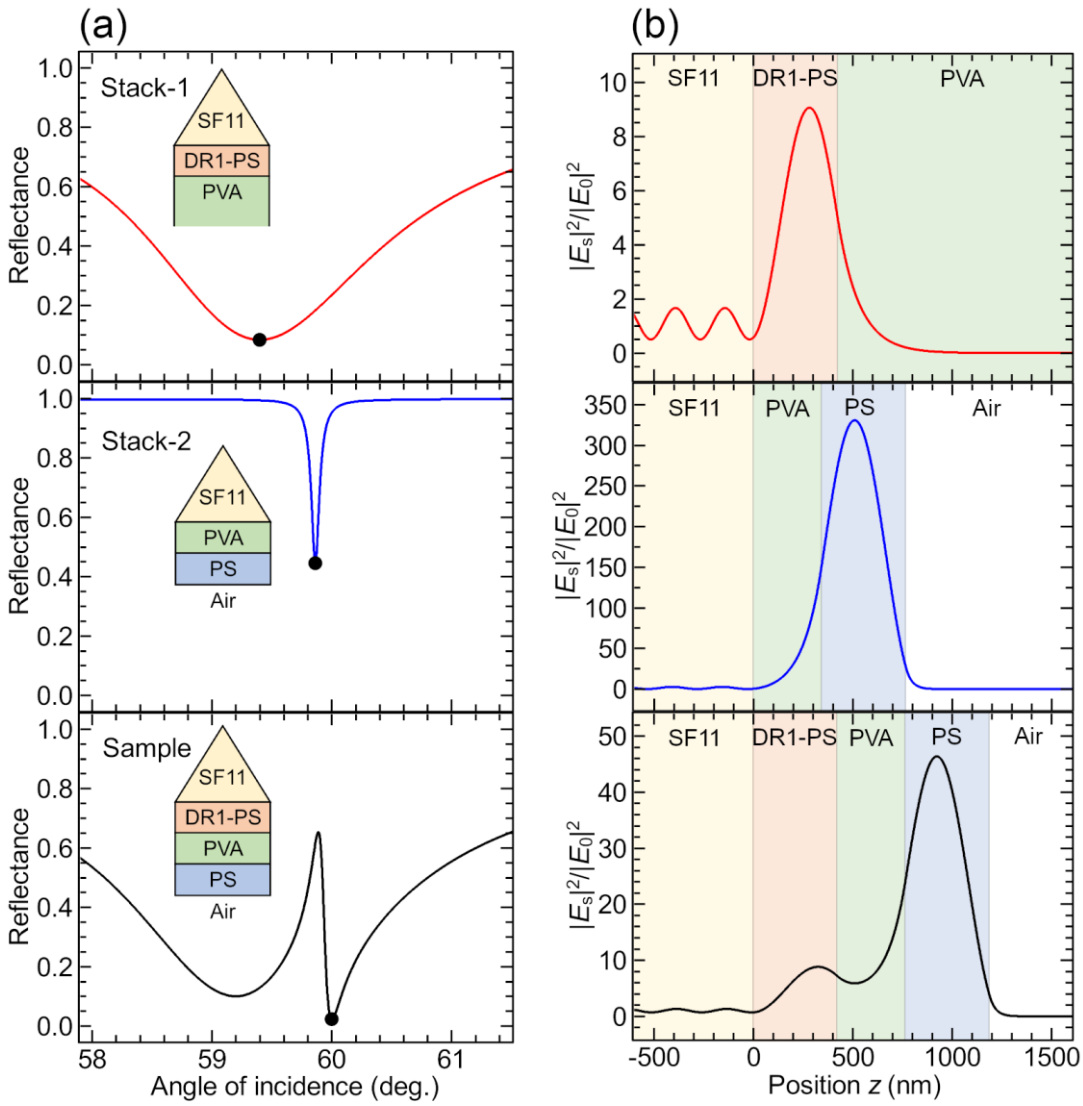

図 3.14　(a) Stack-1, Stack-2, Sample 構造で計算した ATR スペクトル。(b) (a)の各構造における電場分布（FEF の分布）。電場分布計算には(a)に黒点で示す入射角を仮定した。

は PWG モードに特徴的な電場分布であり、Stack-2 に励起される Sharp mode は、PWG モードであることが確認できる。また PS 層における電場には z 方向の節が存在せず、かつ TE 波で励起されることから、この PWG モードは TE_0 モードである。Stack-1 と Stack-2 が組み合わされた試料構造では、HLG モードと PWG モードが PVA 層に作るエバネッセント波の重なりを通して結合できる。実際、図 3.14(b)の試料構造の電場分布から、HLG モードと PWG モードの結合により両モードの電場分布の特徴が存在している様子が確認できる。以上の ATR スペクトルと電場分布による考察から、試料構造の Fano 共鳴は、DR1-PS 層に励起される HLG モードと PS 層に励起される PWG モードの結合によることが確かめられた。

本研究の誘電体 3 層構造では、第 1 の導波路コアである DR1-PS 層が SF11 基板上に直接堆積されており、これは第 2 章や先行研究で報告されている誘電体多層膜構造 [94]から、第 1 の導波路コアと SF11 基板の間のスペーサー層を省いた構造になっている。第 2 章と先行研究の構造では 2 つの PWG モードの結合により Fano 共鳴が発現していたが、このような試料構造上の違いは Fano 共鳴の生成に関与する Broad mode の違いにつながり、誘電体 3 層構造では Broad mode が HLG モードに置き換わっている。つまり、本研究の結果は PWG モードが HLG モードに置き換えられても Fano 共鳴が発現しうることを示している。本研究の 3 層構造は第 2 章や先行研究で示した構造に比べて層数が少ないため、より単純な構造であり、このことは応用上の 1 つの利点になると考えられる。

3.6.3 Fano 形状変化の機構

3.6.1 節で示したように、ポンプ光照射が試料に与える主要な効果は DR1 分子の光異性化に伴う DR1-PS 層の消光係数の減少である。したがって、DR1-PS 層における光吸収量の減少が Fano 共鳴のスペクトル変化の主要な原因と考えることが妥当である。このことを確かめるために、多層膜試料の光吸収量を層ごとの成分に分解して計算した。

計算方法は次の通りである。電磁気理論によれば [141]、吸収性媒質の **r** 近傍における単位時間・単位体積あたりの光吸収（失われる電磁場エネルギー）は、次式で与えられる。

$$Q = \frac{\omega\varepsilon_0}{2}\varepsilon_2|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \tag{3.5}$$

ここで ω は電磁波の角周波数、ε_0 は真空の誘電率、ε_2 は媒質の複素比誘電率の虚部（$\varepsilon_2 = 2n\kappa$）、$\mathbf{E}(\mathbf{r})$は **r** における電場である。式(3.5)から、**r** 近傍における単位時間、単位体積あたりの光吸収は、ω が一定であれば、$\varepsilon_2|\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2$ に比例することがわかる。

式(3.5)を用いて、ATR 配置で多層膜構造に光を入射した際の各層における吸収を計算する。計算では、図 3.15 に示すようなプリズム-サンプル界面の単位面積の領域 S に入射した平面波のエネルギーの流れを考える。各層における光吸収は、図 3.15 のように S と等しい断面積を持ち両端を隣の層との界面で終端された柱状の領域 V で起こると考える。したがって、式(3.5)の Q を領域 V 上で体積積分して得られる量（領域 V において単位時間当たり

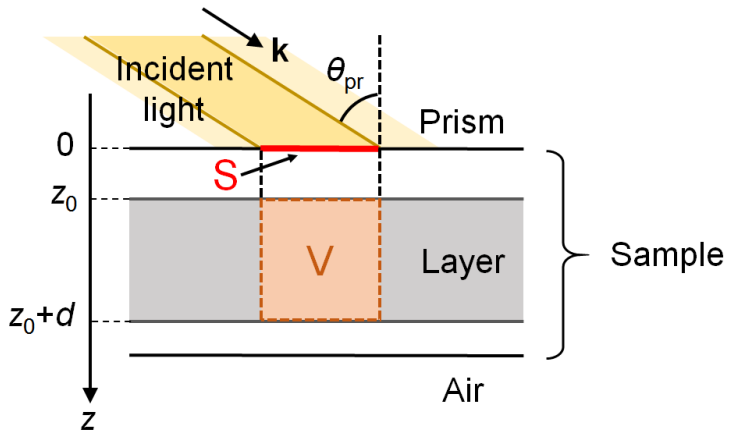

図 3.15　吸収計算の模式図。平面波がプリズム/試料界面に入射する。S はプリズム/試料界面上の単位面積の領域であり、V は吸収計算を行う層において S と等しい断面積を持ち両側を隣の層との界面で終端された柱状領域である。

に吸収されるエネルギー）が、一層における光吸収である。これを単位時間あたりに領域 S に入射する光のエネルギーで規格化すると、多層膜構造に入射する全エネルギーに対して一層が吸収するエネルギーの割合 A_{layer} が得られる。それは、次式で与えられる。

$$A_{\mathrm{layer}} = C\left(\cos\theta_{\mathrm{pr}}\right)^{-1}\int_{\mathrm{V}} \varepsilon_2|\mathbf{E}|^2/|\mathbf{E}_0|^2 dV \tag{3.6}$$

ここで C は ε_0 や ω を含んだ比例定数、$\mathbf{E}_0$ は入射光の電場である。$(\cos\theta_{\mathrm{pr}})^{-1}$ は、入射角 θ_{pr} の変化によって領域 S を通過する光エネルギー量が変化する影響を補正するための項である。本研究の多層膜構造は z 軸に関して対称なので、電場分布は z 方向にのみ依存する形で記述される。式(3.4)の電場増強度 $F(z) = |E(z)|^2/|E_0|^2$ を用いると、式(3.6)はさらに、

$$A_{\mathrm{layer}} = C\left(\cos\theta_{\mathrm{pr}}\right)^{-1}\int_{z_0}^{z_0+d} \varepsilon_2 F(z) dz \tag{3.7}$$

のように単純化できる。z_0, z_0+d はそれぞれ、隣の層との界面における z 座標である。上式(3.7)のように定めた吸収 A_{layer} は全ての層に関して計算でき、それらの総和は多層膜試料に平面波を入射したときの吸収率に一致する。以下では、式(3.7)と電場分布 $F(z)$を用いて、入射角の関数として各層の光吸収量を計算することで、各層の光吸収スペクトルを計算する。各層の光吸収スペクトルの総和は、多層膜試料の吸収率スペクトルに一致する。すなわち ATR スペクトル（＝1 – 吸収率）を反映するので、これにより ATR スペクトル形状への各層の吸収の寄与を知ることができる。

図 3.16(a), (b)は、s 偏光ポンプの Dark と 200 mW/cm^2 条件に対して計算した吸収スペクトルである。計算には、表 3.4 に掲載した光学定数と膜厚を用いた。簡単のため、比例定数は $C=1$ とした。このとき式(3.7)により得られる A_{layer} は吸収に比例する量（arbitrary unit）となることに注意する。図 3.16(a), (b)には、各層（DR1-PS, PVA, PS）における吸収スペクトルお

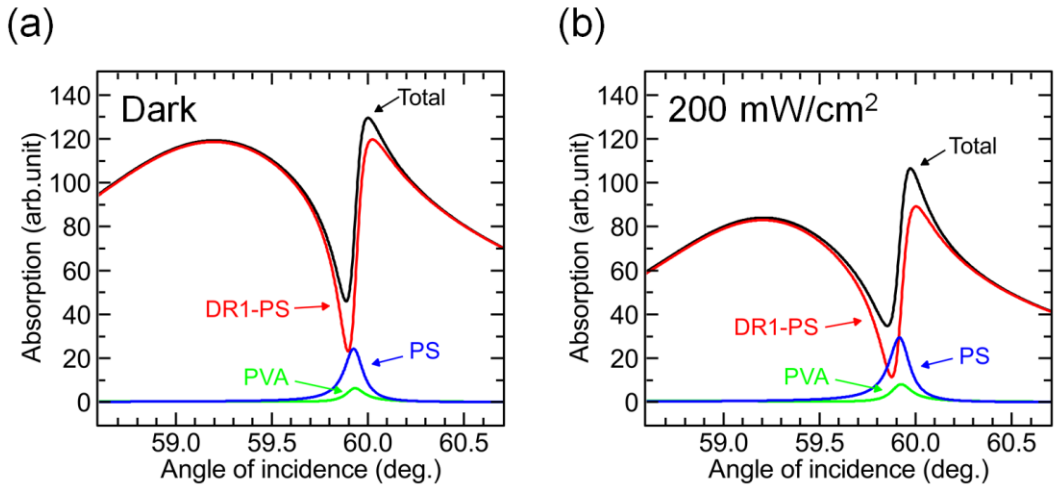

図 3.16　各層（DR1-PS, PVA, PS）における吸収スペクトルおよびそれらの総和（多層膜全体で生じる吸収）のスペクトル。(a) Dark, (b) 200 mW/cm^2 に関する計算結果（*s* 偏光ポンプ）。

よびそれらの総和（多層膜試料の全吸収）のスペクトルを示している。図 3.16(a)では、DR1-PS 層が broad な吸収ピークを示し、Fano 共鳴の入射角付近を除いて DR1-PS 層における吸収が支配的であることがわかる。この broad なピークは、HLG モード励起に対応する。Fano 共鳴が生じる入射角付近では、DR1-PS 層における吸収が大幅に抑制され、代わりに PS 層, PVA 層における吸収が sharp な吸収ピークを示している。これは次のような電場の挙動を反映したものである。入射角が PWG モードの励起条件に近づくと、HLG モードと PWG モードの結合によって DR1-PS 層における電場が抑制され、PS 層には PWG モード励起によって強い局在電場が作られる。同時に PVA 層にも PWG モードのエバネッセント波による電場が生じる。

図 3.16 (a)と(b)を比較すると、200 mW/cm^2 のポンプ光照射下では、DR1-PS 層における吸収は図に示した角度範囲の全域で Dark に比べて小さく、約 2/3 倍になっている。その一方で、PS 層と PVA 層の吸収スペクトルはほとんど変化を示さないことがわかる。DR1-PS 層における吸収の減少は、DR1 分子の光異性化に伴う $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ の減少によってもたらされたものである。つまり、図 3.8 で見られたポンプ光照射下における Fano 共鳴のスペクトル形状変化は、DR1 分子のフォトクロミック反応に伴って DR1-PS 層の光吸収が減少することによって引き起こされていると結論付けられる。

本研究で示した Fano 共鳴の動的制御は、DR1 分子のフォトクロミック効果を用いた点が先行研究 [99,100]と共通しているが、動的制御の機構は全く異なる。それは主に次の 2 点の違いによる。

(1) ポンプ光により変調する電磁気モードの違い：本研究では、誘電体 3 層構造の DR1-PS 層に励起される Broad mode（HLG モード）を変調したが、先行研究では、金属-誘電体 3

層構造の DR1-PMMA 層に励起される Sharp mode（PWG モード）を変調した。

(2)プローブ波長の違い： 一般に、フォトクロミック色素をドープした薄膜にポンプ光を照射すると、フォトクロミック効果により薄膜の屈折率、消光係数が変化する。その変化量はプローブ波長に依存する。本研究のプローブ波長 λ = 459 nm では、消光係数は大きく減少（$\Delta\kappa \sim -4\times10^{-3}$）し、屈折率はわずかに増加（$\Delta n \sim 5\times10^{-4}$）した。一方で先行研究のプローブ波長 λ = 632.8 nm では、屈折率はむしろ減少し（$\Delta n \sim -1\times10^{-3}$）、消光係数は変化を示さない。

このような違いにより、本研究の多層膜試料における Fano 共鳴は、先行研究とは全く異なる光応答を示す。次に、本研究の多層膜試料において DR1-PS 層の屈折率変化 $\Delta n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ と消光係数変化 $\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ が ATR スペクトルに与える影響を正しく理解するために、消光係数と屈折率をそれぞれ独立に変化させたときの ATR スペクトルの変化を計算により調べた。3.6.1 節で推定した構造パラメータを用いてまず Dark 条件における ATR スペクトルを計算し、次に Dark 条件のパラメータから屈折率 $n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ と消光係数 $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ を独立に変化させながら ATR スペクトルを計算した。変化量 $\Delta n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$, $\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ は、3.6.1 節で推定した値よりも広くとった。図 3.17 に計算結果を示す。$n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ と $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ の変化は、スペクトルに全く異なる影響を与えることが分かる。$\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ が減少すると、Broad mode のディップの幅・深さが減少し、同時に Fano 共鳴のスペクトル形状が大きく変化することがわかる。一方 $n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ が増加する場合では、Broad mode のディップがわずかに高角度シフトを示すのみで、Fano 共鳴の形状はほとんど変化せず、Fano 共鳴の角度もほとんど動かない。Fano 共鳴の共鳴角は、$\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ にも $\Delta n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ にも影響を受けない。これは、Fano 共鳴の共鳴位置は通常 Sharp mode の共鳴位置と一致し [7,24,93,94]、Broad mode の特性を主に決める DR1-PS 層の光学定数変化の影響を大きくは受けないためである。以上のことから、DR1 色素のフォトクロミック効果によって DR1-PS 層の屈折率と消光係数がともに変化するが、Fano 共鳴のスペクトル形状は DR1-PS 層の屈折率変化の影響はほとんど受けず、図 3.8 で観測された形状変化は主に消

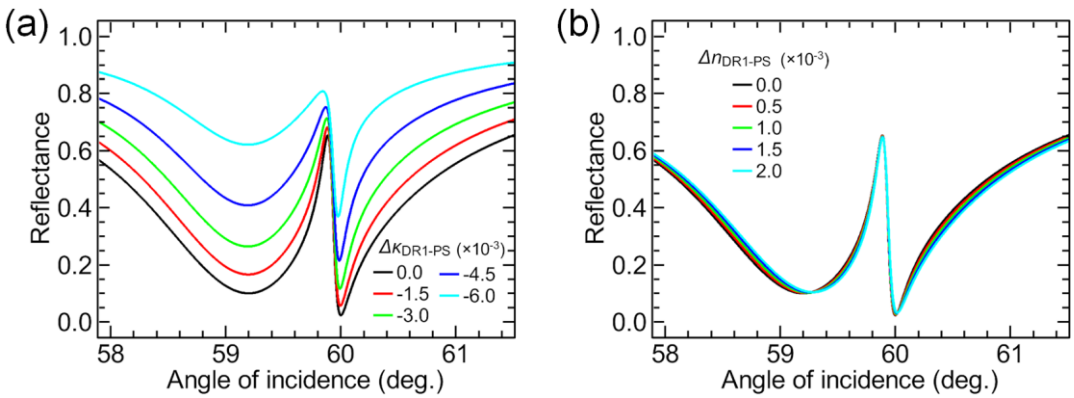

図 3.17　(a) DR1-PS の消光係数 $\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$, (b)屈折率 $n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ を独立に変化させた場合の ATR スペクトル変化（計算）。$\Delta\kappa_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$, $\Delta n_{\mathrm{DR1\text{-}PS}}$ は、各々の Dark からの変化量を表す。

光係数の変化によってもたらされたといえる。

先行研究ではポンプ光に応答して Fano 共鳴はシフトしたが、これは DR1 色素をドープした導波路層のプローブ波長（λ = 632.8 nm）における屈折率が変化し、PWG モード（Sharp mode）がシフトしたことによる。先行研究の試料構造とプローブ波長では、Fano 共鳴のシフトを引き起こすのみであったが、本研究で新たに示した実験結果及び理論解析の結果により、フォトクロミック効果による吸収変化という異なる効果に注目することで、複数の方式で Fano 共鳴の動的制御が可能であることが示された。

3.7　まとめ

本章では、2 つの導波路コア層（DR1-PS 層、PS 層）とそれらを隔てる Spacer 層（PVA 層）からなる誘電体 3 層構造を作製し、Fano 共鳴のスペクトル形状の光制御を実証した。ポンプ-プローブ ATR 測定によって、ATR スペクトルに現れる Fano 共鳴の形状がポンプ光強度に応じて変化することを実験的に示した。ATR スペクトルは一般化 Fano 関数で再現でき、ポンプ光強度が 0 mW/cm^2 から 200 mW/cm^2 まで増加すると、Fano 共鳴線の非対称度を表す q パラメータは 0.381 から 0.516 まで増加した。また実験的に観測された ATR スペクトルの変化は、電磁気計算によっても再現された。ATR スペクトルを電磁気理論曲線によりフィッティングし、構造パラメータを得た。得られた構造パラメータによると、ポンプ光強度の増加とともに DR1-PS 層の消光係数が減少した（~52%）。ATR スペクトルの応答にはポンプ光の偏光方向に対する依存性が見られること、および過渡応答の結果より、DR1-PS 層における消光係数の減少は DR1 分子のフォトクロミック反応によるものと考えることができる。

詳細な電磁気計算によって、本構造の Fano 共鳴は DR1-PS 層に励起される broad な HLG モード（TE_0 モード）と PS 層に励起される sharp な PWG モード（TE_0 モード）の結合により生じることを確かめた。また、各層の吸収スペクトルを計算し、DR1 分子のフォトクロミック反応により DR1-PS 層の吸収が減少することがポンプ光照射下で観測された Fano 共鳴のスペクトル形状変化に直結することを明らかにした。

本章では、DR1 分子の光機能性を活用することで、先行研究で報告されていた Fano 共鳴のシフトのみならず Fano 共鳴のスペクトル形状そのものを光照射によって制御するという新たな機能を引き出し、Fano 共鳴の光制御に関する先行研究を進展させた。

第 4 章　スペクトル形状の動的制御（II）

4.1　はじめに

序論で述べたように、Electromagnetically induced transparency (EIT), Electromagnetically induced absorption (EIA)、および Fano 共鳴は、元来は量子系で研究されてきた干渉効果であるが、近年ではナノ構造体をはじめとする古典系においても EIT [42,44–46], EIA [47,48], Fano 共鳴 [12–14]に類似の干渉効果が得られることが示され、フォトニクスの分野で盛んに研究が行われている。ナノフォトニクスにおける EIT-like, EIA-like, Fano-like な共鳴は、ナノ構造体を適切に設計し、2 つの電磁気モードを適切に干渉させることで実現される。これらの現象に伴って特異なスペクトル線や電場増強効果が得られるため、センサー [142,143]、光スイッチ [27,28]、増強分光 [31,33,37,144,145]など様々な応用が期待されている。

第 3 章のはじめでも述べたように、Fano-like, EIT-like, EIA-like な共鳴の実用的な応用展開に向けては、コストや自由度等の観点から、動的制御の機能が備わっていることが望ましい。このような考え方に基づき、近年の報告ではナノ構造体における EIT-like, Fano-like な共鳴に伴うスペクトル線の機械的 [123]、電気的 [125,146,147]、熱的 [127,148,149]、光照射 [99,100,126,131,132]による動的制御が実証されているが、これらの動的制御に関する研究は未だに初期段階にあり、さらなる実験的、理論的な研究が必要である。また、本論文の第 3 章ではフォトクロミック色素を多層膜構造の導波路層にドープすることで Fano 共鳴に伴う非対称な ATR スペクトル線の光制御を実証したが、スペクトル線の変化量は大きいとは言えず、変化の範囲は限定的であった。

フォトクロミック色素の一種である Spiropyran（SP） [150–152]は、様々なプラズモニックナノ構造体の動的制御に用いられている [153–156]。この理由の一つに、SP 色素はフォトクロミック反応に基づく光学定数変化のダイナミックレンジが非常に大きいことが挙げられる。このように大きな光応答を示す SP 分子を多層膜構造に組み込むと、ATR スペクトル線の形状を光照射によって広範囲に制御することが可能になると考えられる。

本章では、SP 分子を多層膜構造の導波路層にドープし、紫外光（UV）照射によって SP 分子のフォトクロミック反応を引き起こすことで、ATR スペクトル線の動的制御（光制御）を行う。SP 分子の大きな光学定数変化に基づき、Fano-like なスペクトル線の形状変化に留まらず、EIT-like な形状から、Fano-like な形状を経て EIA-like な形状まで、光照射によって連続的に変化させることが可能になる。このような広範囲なスペクトル線の動的制御は、過去に実現されていない。また本章の SP 分子を組み込んだ多層膜構造でこのような広範囲なスペクトル線の変化が実現される機構を、電磁気計算により考察する。さらに、SP 分子をドープした多層膜構造では、単層の SP-PS 薄膜に比べて紫外光照射による吸収率の変化量が大幅に増強されることを示す。

4.2　試料構造

本章で設計する多層膜試料は、第 3 章の図 3.3(a)に示したものと同じ構造を持ち、SF11 ガラスの高屈折率プリズム上に誘電体薄膜を 3 層積層したものである。誘電体薄膜として本章で用いた材料については以下で述べるが、プリズム、および誘電体薄膜の各層の屈折率は式(3.1)の関係式を満たし、そのため第 1 層に HLG モード、第 3 層に PWG モードが励起できる。HLG モードと PWG モードがそれぞれ第 2 層に作るエバネッセント波が重なることで、これらのモードが結合する。そこで本章でも、第 3 章と同様に、誘電体薄膜の第 1 層から 3 層をそれぞれ HLG 層、Spacer 層、PWG 層と呼ぶ。

第 3 章で示したように、適切に設計した誘電体 3 層構造では HLG モードと PWG モードが結合し、ATR スペクトル上に Fano 共鳴が観測される。ATR スペクトル線を光照射によって制御するために、HLG 層または PWG 層として SP 分子をドープしたポリスチレン層（SP-PS 層）を用いた。SP 分子はフォトクロミック色素の一種であり、図 4.1(a)のような分子構造を持つ閉環体の分子である。熱的に安定な分子構造であるが、UV 光照射を受けると、光励起によって C-O 間の結合が切れ、Merocyanine (MC)と呼ばれる開環体に変化する。MC 分子は可視光照射を受けると、閉環体である SP 分子に戻る。また、熱的に不安定な分子構造であるため、室温における熱励起によっても SP 分子に戻る。このような SP 分子の特性を利用することで、SP-PS 薄膜の光学特性を UV 照射によって制御することが可能である。SP-PS 薄膜に UV 光を照射すると、SP-PS 薄膜中に含まれる SP 分子の一部が MC 分子に変化することで、薄膜の吸光度スペクトルは図 4.1(b)のように変化する [157]。SP-PS 薄膜の吸収帯は紫外領域（< 400 nm）に存在し、可視領域に吸収帯は存在しないため、無色透明である。

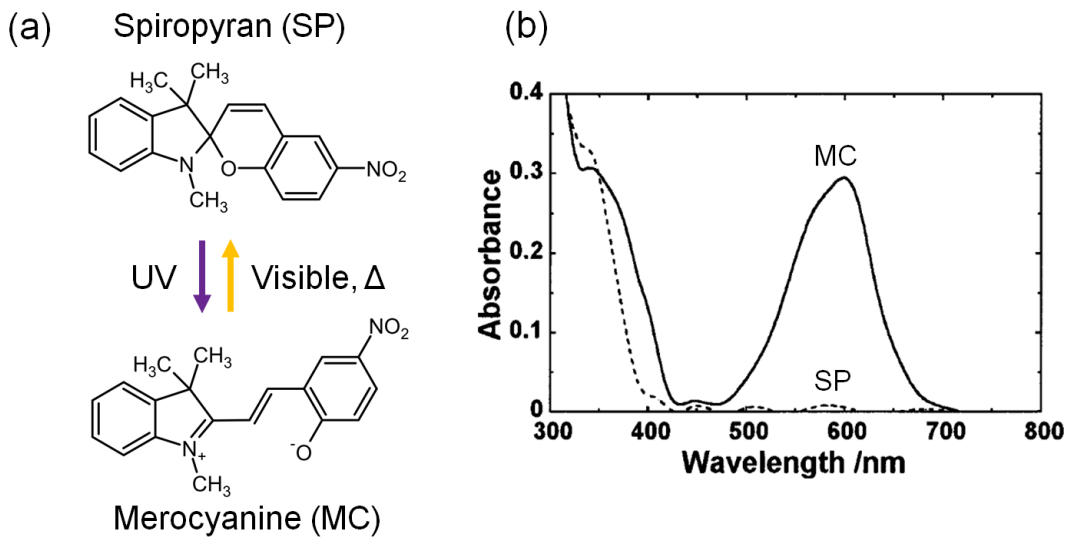

図 4.1　(a) Spiropyran (SP)および Merocyanine (MC)の分子構造および異性化、(b) 各異性体を含む PS 膜の吸光スペクトル（紫外-可視） [153]。

一方で、MC-PS は、図 4.1(b)のように~600 nm をピークとして可視域（緑-赤色）にも吸収帯を持つようになり、青色に着色する。したがって、SP-PS 薄膜の緑-赤色の波長領域における光吸収特性を、非常に微弱な光吸収しか示さない状態から大きな吸収を示す状態まで、UV 光照射によって広範囲に変調することができる。本章では、このような SP-PS 薄膜の大きな吸収変化を利用して、ATR スペクトルの広範囲な動的制御を実証する。

本章では、図 4.2 に示す 2 種類の試料（Sample A, Sample B）を設計した。Sample A では、SP-PS 薄膜を HLG 層として用い、Sample B では、SP-PS 薄膜を PWG 層として用いている。Sample A, B に組み込まれた SP-PS 層を、以下ではフォトクロミック層と呼ぶ。プローブ光の波長は、フォトクロミック層の光吸収（消光係数）がフォトクロミック反応によって変化する $\lambda = 632.8$ nm（He-Ne レーザー）を選んだ。SP 分子のフォトクロミック反応を引き起こすための励起光の波長は、$\lambda = 365$ nm を選んだ。

ATR スペクトル線は、多層膜構造における各層の光吸収の総和で決まるので、目的とする形状の ATR スペクトル線を得るには各層の光吸収を適切に設計する必要がある。このため、HLG 層または PWG 層のうち、フォトクロミック層でない方の層には、Solvent blue 35（SB35）と呼ばれる青色の色素を適量ドープしたポリスチレン層（SB35-PS）を用いた。図 4.3(b)は SB35-PS 単層膜の吸光スペクトルであり、プローブ波長（$\lambda = 632.8$ nm）が存在する波長領域（緑-赤）に強い吸収帯があることがわかる。SB35 分子は、SP 分子とは異なり、UV 励起光（$\lambda = 365$ nm）を照射しても光化学反応を示さない。また、Spacer 層の材料にはポリビニルアルコール（PVA）を用いた。PVA は可視域で透明な材料であり、UV 照射に対しては光化学反応を示さない。

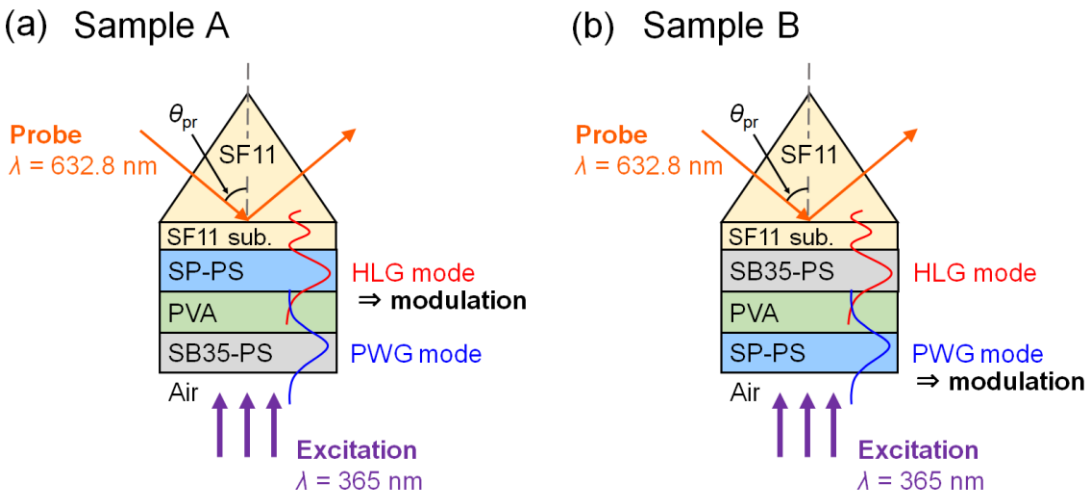

図 4.2　Spiropyran (SP)分子を HLG 層にドープした誘電体 3 層構造（Sample A）および PWG 層にドープした誘電体 3 層構造（Sample B）。励起光として UV 光を照射し、Sample A では HLG モード、Sample B では PWG モードを変調することで、ATR スペクトルの変調に繋げる。

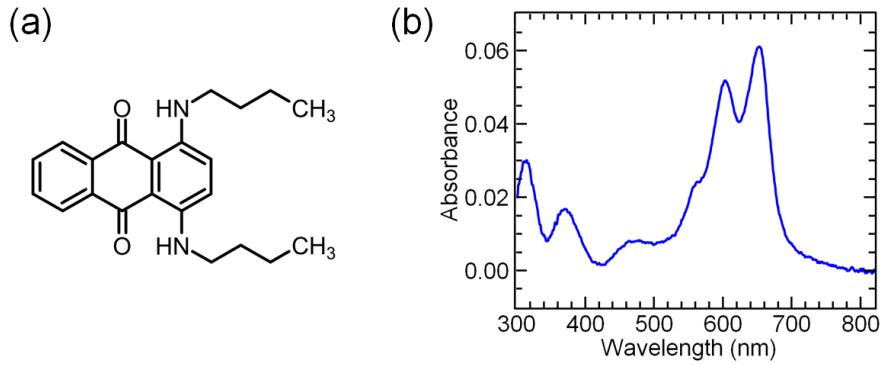

図 4.3　(a) Solvent blue 35 (SB35)の分子構造、(b) SB35-PS 単層膜の吸光スペクトル（紫外-可視）。

試料構造についてまとめると、Sample A は HLG 層がフォトクロミック層であり（第 1 層：SP-PS、第 2 層：PVA、第 3 層：SB35-PS）、Sample B は PWG 層がフォトクロミック層である（第 1 層：SB35-PS、第 2 層：PVA、第 3 層：SP-PS）。Kretschmann 配置の試料に対し、図 4.2(a), (b)のように空気側から UV 光を照射する。フォトクロミック層の光吸収は UV 光照射を受けて変化するため、Sample A では HLG モードの吸収損失が、Sample B では PWG モードの吸収損失がそれぞれ独立に変調できる。このことを通して、Sample A, Sample B の ATR スペクトル線を変調する。以上が本章における ATR スペクトルの光制御の方針である。

4.3　実験方法

4.3.1　試料作製方法

スピンコート法を用いて図 4.2 の多層膜試料を作製した。基本的な手順は、第 2 章、第 3 章に記述した内容と同じである。スピンコート条件や用いた色素等が異なるため、溶液作製、スピンコート方法を記述する。

<u>溶液作製</u>

SP, SB35 ともにトルエンに可溶かつ水に不溶な色素であるため、SP-PS, SB35-PS の溶媒にはトルエン（和光純薬工業、密度 ρ: 0.864-0.868 g/ml）を用いた。PVA の溶媒は純水である。まず 2.3.1 節に記載の方法で PS, PVA 溶液を作製した。SP 粉末（東京化成工業、1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran）、SB35 粉末（SIGMA ALDRICH, Dye content 98 %）をそれぞれ適量測り取って PS 溶液のスクリュー管瓶に加え、スクリュー管瓶を超音波洗浄機に 30 分程度掛けた。色素粉末が溶けきったことを目視で確認し、SP-PS, PVA, SB35-PS 溶液の作製を終えた。表 4.1 に、作製した溶液のポリマー濃度 c_1 および色素濃度 c_2 を示す。c_1, c_2 の定義は式(2.1), (2.2)のものと同じである。

表 4.1　多層膜試料作製に用いた溶液濃度 c_1, c_2 とスピンコート回転数 N

Sample A				Sample B			
layer	c_1 (wt%)	c_2 (wt%)	N (rpm)	layer	c_1 (wt%)	c_2 (wt%)	N (rpm)
SP-PS	6	10	2500	SB35-PS	6	0.5	2000
PVA	7	-	2000	PVA	7	-	2000
SB35-PS	6	0.0125	2000	SP-PS	6	3	2800

スピンコート

アセトンとエタノールで洗浄した SF11 基板上に上記の溶液を静かに滴下し、スピンコートを行った。回転数 N は表 4.1 に示す値に設定した。薄膜中に残存する溶媒を追い出すために、1 層製膜する毎に、50 °C に熱したホットプレートを用いて 30 分程度のベーキングを大気下で行った。以後スピンコートとベーキングを繰り返し、最終的に多層膜試料とした。

また、SP-PS 単層膜の吸収特性を調べるために、上記の多層膜試料と併せて SP-PS 単層膜試料も作製した。

4.3.2　測定方法

A.　ATR 測定

ATR 測定に用いた光学系を図 4.4 に示す。Kretschmann 配置の構成、基本的な ATR 測定方法は、2.3.2 節に記載したものと同じである。検出系については、3.3.2 節に記載したものと同じである。ただし、回転ステージの回転角度および時間間隔は、0.02°, 200 ms / step とした。以下では、光源、UV 励起方法について述べる。

光源

プローブ光源として λ = 632.8nm の He-Ne レーザー（LUMENTUM, MODEL 22037138/1125P）、励起光源として λ = 365 nm の LED ランプ（日亜化学工業、NVSU233A）を使用した。半波長板（λ/2 板）と偏光子によって、プローブ光は s 偏光で試料に入射するようにした。励起光源の LED は、試料表面から法線方向に向かって 15 cm 離れた位置に固定し、無偏光で照射した。この配置では、UV 光が試料の全面にわたって均質に照射されるとみなすことができ、試料の中央から端までのパワー密度変化は、0.2%以下と見積もられた。

UV 励起方法

プローブ光の波長が MC 分子の吸収バンド内であることを考慮し、MC 分子から SP 分子

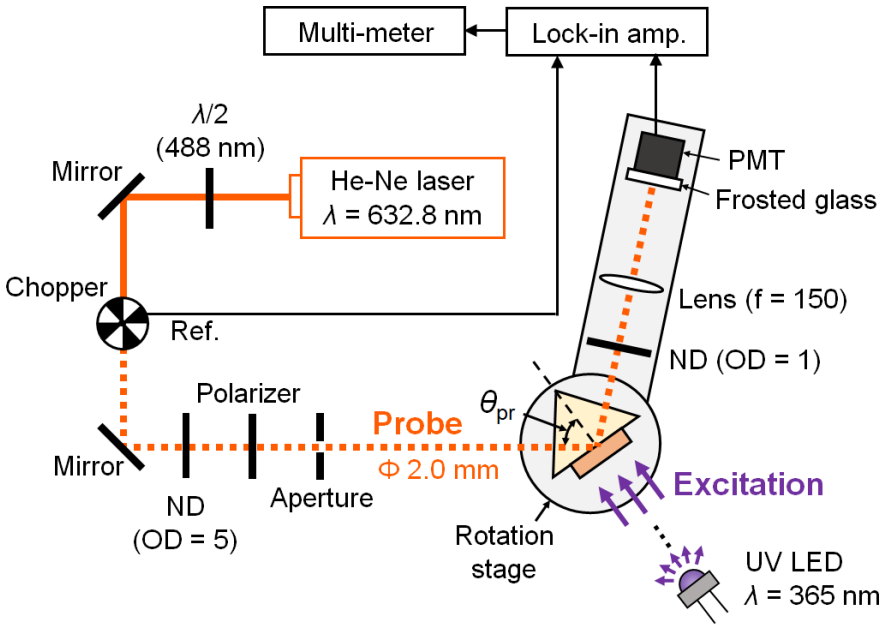

図 4.4　角度スキャン ATR 測定系。プローブ光は *s* 偏光、励起光は無偏光で試料に垂直な方向から照射した。

への光異性化反応を最小化するために、ND フィルタ（O.D. = 5）によりプローブ光強度を 14 nW/cm^2 まで下げた。プローブ光はアパーチャーを通して直径 2 mm とし、試料に入射した。UV 励起光の強度は、試料表面において Sample A: 0.28 mW/cm^2, Sample B: 0.11 mW/cm^2 となるように設定した。また、迷光を取り除くため、PMT 前方のレンズの前に ND フィルタ（O.D. = 1）を設置した。

一連の ATR スペクトルは、以下の手順で取得した。まず、試料に UV 励起光を照射しない状態（Dark）で ATR 測定を行い、Dark の ATR スペクトルを得た。次に、UV 励起光を上記の一定強度で一定時間照射した。UV 光照射を止めた後、直ちに ATR 測定を開始し、UV 照射後の ATR スペクトルを得た。続けて、再びある一定時間 UV 励起光を照射した。以後、ATR 測定と UV 光照射を繰り返すことで、同一の試料に対して UV 照射量の条件のみが異なる一連の ATR スペクトルを得た。以上の測定は室温 20°C の暗室で行った。

本研究では、試料への UV 励起光の照射量をドーズ量で評価する。ドーズ量は、UV 励起光のパワー密度(mW/cm^2)と UV 照射の累積時間(s)の積で定める。単位は mJ/cm^2 である。

B.　SP-PS 薄膜の吸光度測定

SP-PS 単層膜試料の UV 照射前後の吸光スペクトルを測定した。SP-PS 単層膜はスライドガラス基板上に製膜し、測定は常温の暗室で行った。まず、図 4.4 と同じ要領で UV LED 光源（λ = 365 nm）からの励起光（0.28 mW/cm^2）を薄膜に対して垂直方向から一定時間照射す

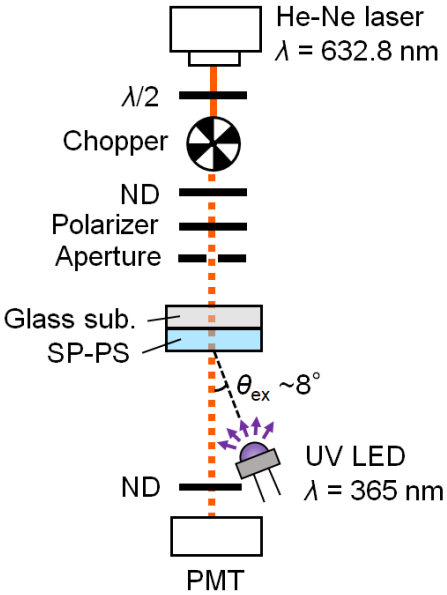

図 4.5　λ = 632.8 nm における SP-PS 単層膜の吸収特性の測定系。プローブ光は直線偏光、励起光は無偏光で試料に対して θ_{ex} ~8°の方向から照射した。

ることで、SP 分子のフォトクロミック反応を誘起した。その後、素早く試料の吸光スペクトルを測定した。測定には紫外-可視分光光度計（島津製作所、UV-3101PC）を用いた。

先述のように、SP-PS 膜に UV 励起光を照射したときに生じる MC 分子は、熱励起により SP 分子に熱異性化する。この熱異性化は、UV 照射後の SP-PS 膜の光学特性に影響を与える。この影響の程度を調べるために、UV 照射後の SP-PS 単層膜の吸光度の経時変化を測定した。試料は上記と同じくスライドガラス上に製膜した単層膜である。測定に用いた光学系を図 4.5 に示す。プローブ光（λ = 632.8 nm）の強度は~14 nW/cm^2 まで落として試料に垂直入射した。測定においては、まずドーズ量 7.81 mJ/cm^2 の UV 励起光を照射した後、UV 照射を off にした。その直後から透過強度 $I_S(t)$の取得を開始し、時刻 t の関数として記録した。リファレンスとしてスライドガラス基板の透過強度も測定し、その 3 分間の時間平均を I_R とした。これらより UV 照射後の試料の吸光度の時間依存 $-\log_{10}[I_S(t)/I_R]$を得た。

4.4　実験結果

4.4.1　SP-PS 単層膜の吸収特性

図 4.6(a)は、SP-PS 単層膜試料の吸光スペクトルの測定結果である。UV 照射前および 6.6, 38.3, 124.1 mJ/cm^2 のドーズ量で UV 照射を行った後の吸光スペクトルを示している。試料の膜厚は~700 nm、SP 色素濃度は c_2 = 10 wt%である。UV 照射前の SP-PS 膜は、可視域（400-800 nm）には吸収を示さず、紫外域（300-400 nm）に強い吸収ピークを示した。UV を照射

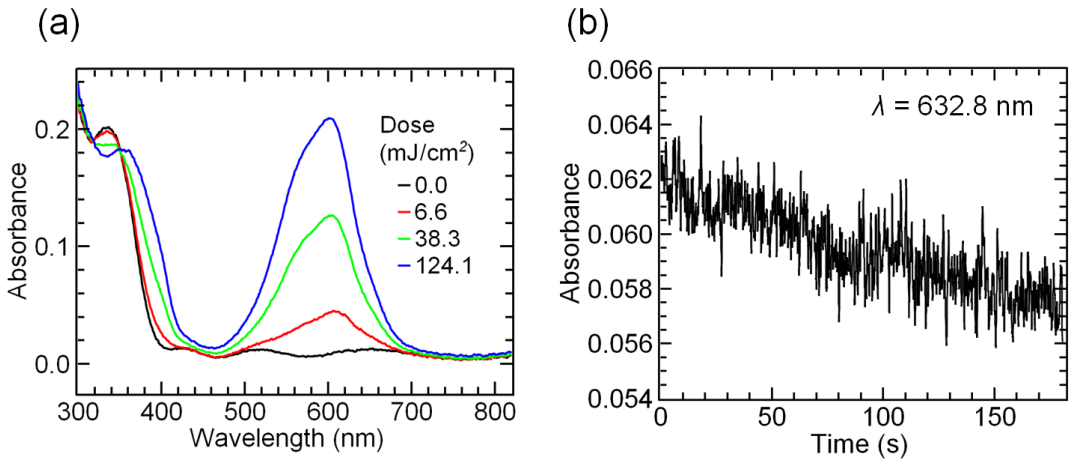

図 4.6　SP-PS 単層膜の光吸収特性。(a) UV 励起光照射に伴う SP-PS 単層膜の吸光スペクトル変化。UV 光のドーズ量は 0 (Dark)から 124.1 mJ/cm^2 である。(b) UV 励起光（ドーズ量 7.81 mJ/cm^2）照射後、常温の暗室に置いた時の λ = 632.8nm における吸光度の経時変化。

すると、可視域（緑-赤色）に λ~600 nm にピークを持つ吸収帯が現れ、UV ドーズ量が増加するにつれて吸収強度が大きくなった。図 4.6(a)の結果は、過去に報告されている SP ドープポリマー薄膜の光学応答と一致している [157–159]。また、吸収帯の短波長側にかなり小さな肩が見られるが、これは MC 分子の集合体が H-aggregate を形成し始める初期段階にあることを示唆している [152,160]。図 4.6(a)より、SP-PS 薄膜の可視域における光吸収を UV 照射によって容易に広範囲にわたって調節できることがわかる。このような光学特性を持つ SP-PS 薄膜を多層膜試料の HLG 層または PWG 層に組み込むことで、フォトクロミック効果を ATR スペクトルの制御に用いる。

図 4.6(b)は、UV 照射後に常温の暗室に置いた SP-PS 単層膜の吸光度の経時変化である。吸光度は測定開始直後から緩やかに減少をはじめ、測定を終える 3 分後まで単調に減少した。3 分間の吸光度の減少率は 8.5%であった。これは UV 照射によって変化した MC 分子の一部が熱励起により SP 分子に戻ったためと考えられる。この熱異性化反応はかなり緩やかな反応であるため、ATR 測定には大きな影響を与えないと考えられる。

4.4.2　多層膜試料の ATR 測定結果

図 4.7 に Sample A, B に対する ATR 測定結果を示す。図 4.7(a)は、Sample A（HLG 層をフォトクロミック層とした試料）の ATR スペクトルである。UV ドーズ量に依存して ATR スペクトルが大幅に変化していることがわかる。UV 照射前のスペクトルは、58.0°から 62.6°の広い角度範囲にわたって平坦なバックグラウンドを示し、~60.0°に線幅~0.2°の sharp なディップが見られた。UV を照射すると、線幅~2°の broad なディップが出現し、UV ドーズ量

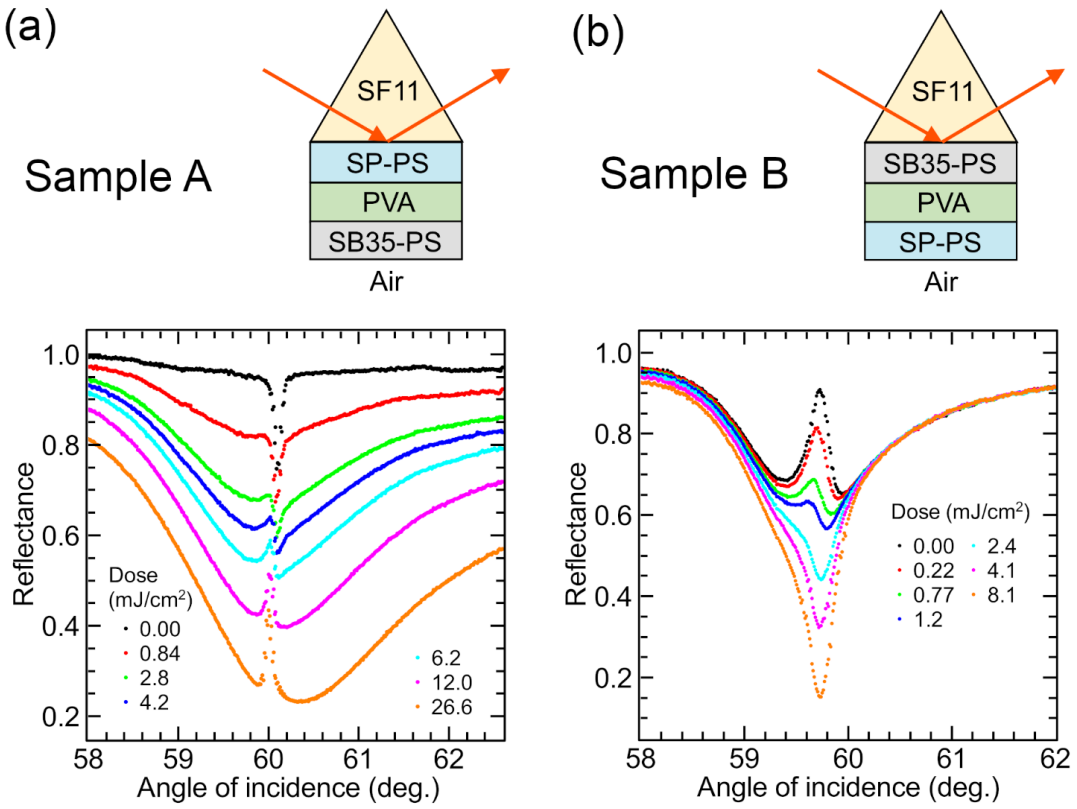

図 4.7　ATR 測定結果。(a) Sample A, (b) Sample B の試料構造と UV 励起光照射前後の ATR スペクトル。

を増加させるにつれて、broad なディップの幅・深さが増加した。それに伴い、~60.0°の sharp なスペクトル線の形状が大幅に変化した。

先述のように、ATR 測定で得られる反射率 R と試料の吸収率 A は $A = 1 - R$ で結ばれており、反射率 R は吸収率 A に変換できる。そこで、図 4.7(a)の ATR スペクトルを吸収率のスペクトルとして見ると、その形状は以下の 3 種類に分類できる。(i) EIA-like : 0.00、0.84 mJ/cm^2 の吸収率スペクトルは、broad な吸収ピークの上に sharp な吸収ピークが重なっているような線形状を示す。すなわち、EIA-like なスペクトルに分類される。(ii) Fano-like : 2.8 から 6.2 mJ/cm^2 の吸収率スペクトルは、低角度側に極小、高角度側に極大を持つような非対称な線形状を示している。これらは、Fano-like なスペクトルに分類される。(iii) EIT-like : 12.0、26.6 mJ/cm^2 の吸収率スペクトルでは、broad な吸収ピークの中に sharp な吸収ディップが出現しており、これらは EIT-like なスペクトルに分類される。つまり、Sample A のスペクトル形状は、UV 照射によって EIA-like から Fano-like を経て EIT-like に至るまで広範囲に制御できることがわかる。

図 4.7(b)は、Sample B（PWG 層をフォトクロミック層とした試料）の ATR スペクトルである。Sample B の ATR スペクトルも、UV ドーズ量によって大幅に変化している。ATR ス

ペクトルを吸収率スペクトルと捉えることで、図 4.7(b)のスペクトルも 3 種類に分類できる。まず、0.00、0.22 mJ/cm^2 は EIT-like なスペクトルに分類される。ドーズ量が 0.77、1.2 mJ/cm^2 に増加すると、Fano-like なスペクトルに変化し、さらに 2.4 から 8.1 mJ/cm^2 まで増加すると、EIA-like なスペクトルに変化する。つまり Sample B でも、EIT-like から EIA-like に至る広範囲なスペクトル形状の制御が実現されている。Sample A と Sample B のスペクトルを比較すると、~60.0°の共鳴線は、Sample B の方が broad である。また、UV 照射によるスペクトル形状の変化の方向が逆である。つまり、Sample A のスペクトルは EIA-like から EIT-like に変化する一方、Sample B のスペクトルは EIT-like から EIA-like に変化する。

4.4.1 節で示したように、UV 照射によって作られた MC 分子の一部は熱異性化によって SP 分子に戻るため、UV 照射後の SP-PS 膜の吸収（吸光度）は、暗室において 3 分間で~8.5% 減少する。ATR 測定においては、1 つのスペクトルを記録するためには 2 分強を要するため、フォトクロミック層の吸収が測定中に同程度（~8.5%）変化することが考えられる。そのため、熱異性化が ATR スペクトルへ与える影響を完全に無視することはできない。しかし、~60.0°付近の sharp なスペクトル線を示す領域の測定に要する時間は、1 つのスペクトルの測定に要する時間の 1/10 以下であるため、この sharp な共鳴線は MC 分子の熱異性化の影響を大きくは受けないと言える。

図 4.7 のスペクトルは、いずれも 3 章の式(3.2)に示した一般化 Fano 関数によって概ね再現された。一般化 Fano 関数は Fano 共鳴付近のスペクトル線をよく再現したが、Broad mode に対応するスペクトル線への一致は完全ではなかった。これは Broad mode そのものが非対称なスペクトル形状を示すためと考えられる。そこで次式(4.1)の Double Fano 関数を用いたところ、Broad mode も含めて良い一致が確認された。

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathrm{t}}(k_x) &= c\cdot\sigma_{\mathrm{a1}}(k_x)\cdot\sigma_{\mathrm{a2}}(k_x)\\ &= c\frac{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F1}}^2}{2W_{\mathrm{F1}}k_{\mathrm{F1}}}+q_1\right)^2+b_1}{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F1}}^2}{2W_{\mathrm{F1}}k_{\mathrm{F1}}}\right)^2+1}\cdot\frac{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F2}}^2}{2W_{\mathrm{F2}}k_{\mathrm{F2}}}+q_2\right)^2+b_2}{\left(\frac{k_x^2-k_{\mathrm{F2}}^2}{2W_{\mathrm{F2}}k_{\mathrm{F2}}}\right)^2+1}\end{aligned} \tag{4.1}$$

式(4.1)は 2 つの非対称形な関数$\sigma_{\mathrm{a1}}(k_x)$, $\sigma_{\mathrm{a2}}(k_x)$の積で与えられ、$\sigma_{\mathrm{a1}}(k_x)$が Broad mode のスペクトル線、$\sigma_{\mathrm{a2}}(k_x)$が~60.0°付近の sharp な共鳴線を表す。式(4.1)によるフィットパラメータを表 4.2、表 4.3 に掲載する。実際、本グループの過去の研究でも金属-誘電体多層膜構造における Broad mode（SPP モード）が非対称なスペクトル形状を示すことがあり、式(4.1)の Double Fano 関数で再現できることが示されている [93]。誘電体 3 層構造において Broad mode（HLG モード）のスペクトル線が非対称な形状を示す理由は明らかではないが、本結果は HLG モードそのものにも Fano 共鳴が生じることを示している。

本章で設計した Sample A は、誘電体 3 層構造の HLG 層にフォトクロミック色素（Spiropyran）がドープされており、これは第 3 章で Fano 共鳴の光制御に用いた試料と同種の構造である。また、Sample B と同種の構造に関しては、第 3 章も含めて過去に研究され

表 4.2　Double Fano 関数によるフィットパラメータ（Sample A）

Dose mJ/cm^2	c	k_{F1} $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_{F1} $\times 10^{-4}$ nm^{-1}	q_1	b_1	k_{F2} $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_{F2} $\times 10^{-6}$ nm^{-1}	q_2	b_2
0.00	0.0010	1.5234	1.500	4.60	0.10	1.5310	5.95	0.170	11.30
0.84	0.0074	1.5234	1.698	4.60	0.10	1.5307	5.97	0.136	1.930
2.8	0.0141	1.5241	1.838	4.60	0.10	1.5305	6.07	0.123	1.179
4.2	0.0172	1.5244	1.875	4.60	0.10	1.5305	6.19	0.115	1.030
6.2	0.0208	1.5250	1.993	4.60	0.10	1.5301	6.21	0.074	0.896
12.0	0.0267	1.5261	2.170	4.60	0.10	1.5297	6.50	0.029	0.800
26.6	0.0347	1.5287	2.460	4.60	0.10	1.5294	7.19	-0.049	0.710

表 4.3　Double Fano 関数によるフィットパラメータ（Sample B）

Dose mJ/cm^2	c	k_{F1} $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_{F1} $\times 10^{-4}$ nm^{-1}	q_1	b_1	k_{F2} $\times 10^{-2}$ nm^{-1}	W_{F2} $\times 10^{-5}$ nm^{-1}	q_2	b_2
0.00	0.0152	1.5202	1.115	5.10	0.10	1.5218	1.69	0.263	0.240
0.22	0.0152	1.5202	1.115	5.10	0.10	1.5255	1.71	0.213	0.490
0.77	0.0154	1.5202	1.125	5.10	0.10	1.5252	1.84	0.153	0.846
1.2	0.0154	1.5200	1.129	5.10	0.10	1.5251	2.01	0.133	1.018
2.4	0.0154	1.5198	1.135	5.10	0.10	1.5252	2.21	0.095	1.411
4.1	0.0155	1.5198	1.143	5.10	0.10	1.5254	2.23	0.036	1.721
8.1	0.0155	1.5196	1.171	5.10	0.10	1.5257	2.34	-0.074	2.160

ていない。第 3 章では Fano-like なスペクトルしか観測されなかったが、Sample A では EIA-like から Fano-like を経て EIT-like に至る広範囲なスペクトル形状変化が観測された。詳細は次節で述べるが、この大幅な形状変化は、Spiropyran を用いたことで HLG 層の大幅な消光係数変化（$\Delta\kappa_{HLG}$）が実現されたことが一つの要因である。

4.5　電磁気計算による解析

4.5.1　構造パラメータの推定

図 4.7 で観測された ATR スペクトルの変化を電磁気理論に基づいて解析するためには、構造パラメータ（各層の膜厚と光学定数）が必要となる。そこで、第 2 章、第 3 章と同様に ATR スペクトルを電磁気計算し、図 4.7 の ATR スペクトルへのフィッティングを行うこと

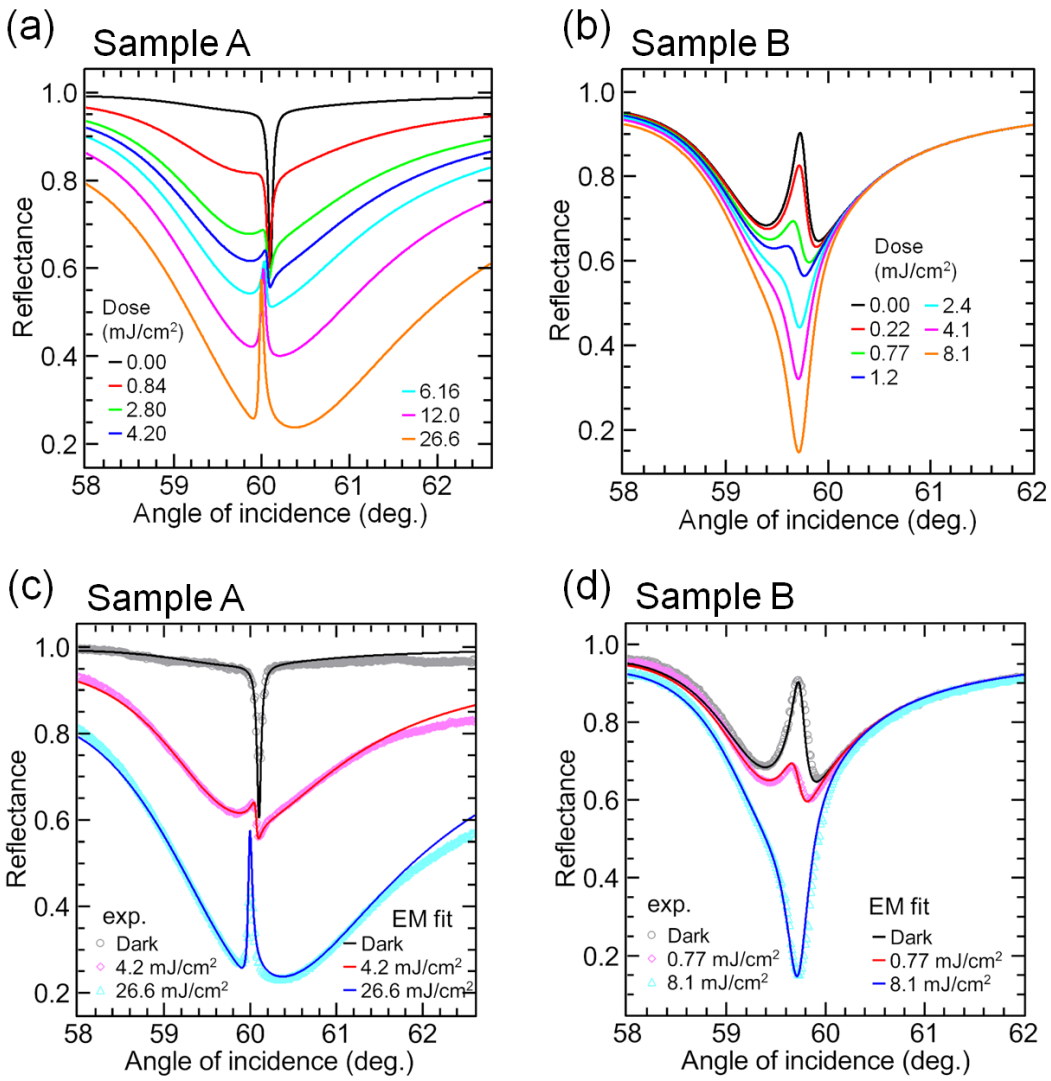

図 4.8　(a) Sample A, (b) Sample B の ATR スペクトル（電磁気計算によるフィット曲線）。凡例のドーズ量は実験（図 4.7）に対応している。(c) Sample A, (d) Sample B の実験的に得られた ATR スペクトルとフィット曲線の比較（点：実験、実線：フィット曲線）。

で構造パラメータを推定した。スペクトルの計算には Winspall を用いた。プローブ波長 λ= 632.8 nm における SF11 プリズムの屈折率を n_p = 1.7786 とし [113]、周囲の媒質を空気と仮定した。さらに、フォトクロミック層を含むすべての層の光学定数は、入射角によらない定数と仮定した。図 4.8(a), (b)はそれぞれ図 4.7(a), (b)の全スペクトルに対するフィット曲線であり、図 4.8(c), (d)は図 4.7(a), (b)に示したスペクトルのうち、UV 照射前（Dark）のものと UV 照射後の代表的なものを、対応するフィット曲線と比較したものである。これらの結果から、Sample A, Sample B のいずれについても、観測された ATR スペクトルの変化が電磁気計算によって良く再現されることがわかる。

フィッティングにより得られた Sample A, Sample B の構造パラメータ（膜厚 d、屈折率 n、

消光係数 κ）を表 4.4、表 4.5 に示す。フォトクロミック層の光学定数は UV 照射によって次のように変化した。Sample A の HLG 層の光学定数は、UV 照射前では $n_{HLG} = 1.5960$, $\kappa_{HLG} = 2.3\times10^{-4}$ であったが、UV 照射後は 4.2 mJ/cm^2 では $n_{HLG} = 1.5977$, $\kappa_{HLG} = 2.8\times10^{-3}$, 26.6 mJ/cm^2 では $n_{HLG} = 1.6038$, $\kappa_{HLG} = 8.15\times10^{-3}$ に変化した。Sample B の PWG 層の光学定数は、UV 照射前では $n_{PWG} = 1.5818$, $\kappa_{PWG} = 3.5\times10^{-5}$ であったが、UV 照射後は 0.77 mJ/cm^2 では $n_{PWG} = 1.5809$, $\kappa_{PWG} = 2.35\times10^{-4}$, 8.1 mJ/cm^2 では $n_{PWG} = 1.5807$, $\kappa_{PWG} = 1.24\times10^{-3}$ に変化した。

フォトクロミック層（SP-PS）の屈折率、消光係数の Dark からの変化量（$\Delta n, \Delta\kappa$）を、UV ドーズ量の関数として図 4.9 に示す。その際、$\Delta n, \Delta\kappa$ の実験誤差を検討した。PWG, HLG モードの共鳴角（面内波数）は、それぞれ PWG 層、HLG 層の屈折率に依存するため、モードの共鳴角に関連する反射ディップの角度が実験的にばらつくと、屈折率の見積もり値に誤差が生じる。この影響を調べるため、純粋な PS 薄膜を導波路コア層とするような単一の平面導波路構造を作製し、同一のサンプル点で ATR 測定を繰り返し行うことで、PWG モード励起に伴う反射ディップ角の実験的なばらつきを調べた。その結果から、屈折率の実験誤差は±2.3×10^{-3} と定まった。この誤差の原因としては、基板-プリズム間のマッチングオイルが乾燥すると基板がプリズムの面に対して小さな角度を持つようになることや、角度スキャンに用いる自動回転ステージの精度に由来するものが考えられる。一方、消光係数に関しては、見積もり値に誤差が生じるとすると、その主要因にはレーザー出力強度のドリフト等によって ATR 測定中に入射光強度が変動することが考えられる。しかし、本実験における入射光強度の変動幅は±2%であり、その範囲内の強度変動では消光係数の実験誤差は十分小さく、図 4.9 のデータ点の中に収まる。

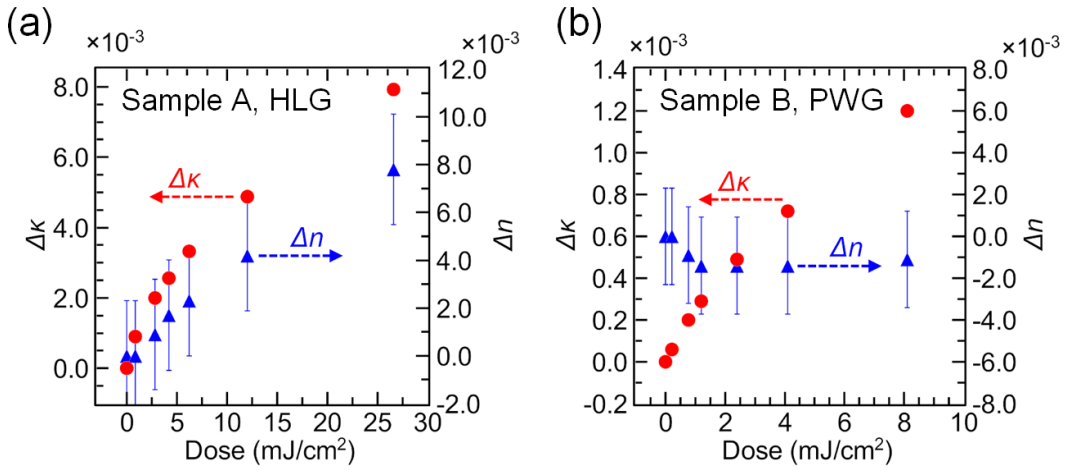

図 4.9　電磁気計算によるフィッティングから得られたフォトクロミック層における光学定数の Dark からの変化量（Δn：屈折率、$\Delta\kappa$：消光係数）。(a) Sample A の HLG 層、(b) Sample B の PWG 層。

表 4.4　構造パラメータ (Sample A)

Dose	SP-PS (HLG)			PVA (Spacer)			SB35-PS (PWG)		
mJ/cm^2	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
0.00	458	1.5960	2.30×10^{-4}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5866	6.5×10^{-5}
0.84	458	1.5960	1.13×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5861	6.5×10^{-5}
2.8	458	1.5969	2.23×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5860	6.5×10^{-5}
4.2	458	1.5977	2.80×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5860	6.5×10^{-5}
6.2	458	1.5983	3.56×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5854	6.5×10^{-5}
12.0	458	1.6002	5.10×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5850	6.5×10^{-5}
26.6	458	1.6038	8.15×10^{-3}	964	1.5240	1.0×10^{-5}	490	1.5844	6.5×10^{-5}

表 4.5　構造パラメータ (Sample B)

Dose	SB35-PS (HLG)			PVA (Spacer)			SP-PS (PWG)		
mJ/cm^2	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
0.00	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5818	3.50×10^{-5}
0.22	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5818	9.50×10^{-5}
0.77	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5809	2.35×10^{-4}
1.2	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5804	3.25×10^{-4}
2.4	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5804	5.25×10^{-4}
4.1	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5804	7.55×10^{-4}
8.1	496	1.5810	1.7×10^{-3}	980	1.5294	1.0×10^{-5}	438	1.5807	1.24×10^{-3}

図 4.9(a)より、Sample A の SP-PS 層の消光係数 κ、屈折率 n は、UV ドーズ量の増加とともに単調に増加することがわかる。最大のドーズ量（26.6 mJ/cm^2）では、それぞれ $\Delta\kappa = 7.92\times10^{-3}$、$\Delta n = 7.8\times10^{-3}$ に達した。$\Delta\kappa$ は第 3 章の DR1 をドープした試料の約 2 倍である。このように大きな消光係数変化が、ATR スペクトルの広範囲な形状変化をもたらしたと推測される。また、図 4.9(a)の結果は、過去に報告されている SP 分子をドープしたポリマー薄膜の光学応答 [154,155,157]と定性的に一致する。図 4.9(b)より、Sample B の SP-PS 層の消光係数も同様に UV ドーズ量の増加とともに単調増加することがわかる。最大のドーズ量 8.1 mJ/cm^2 で、$\Delta\kappa = 1.2\times10^{-3}$ に達した。この値は Sample A の $\Delta\kappa$ に比べて小さいが、これは SP 色素濃度の違いによるものと考えられる（Sample A: 10 wt%, Sample B: 3 wt%）。Sample B の Δn は非常に小さく、実験誤差$\pm2.3\times10^{-3}$ の範囲内にとどまった。

図 4.9(a), (b)の結果から、Sample A, Sample B ともに、SP-PS 層（フォトクロミック層）の $\lambda = 632.8$ nm における消光係数を UV 照射のドーズ量によって系統的に制御できることが分

かった。次節以降では本節で推定した構造パラメータを用いて図 4.7 の ATR スペクトルの変化を電磁気理論に基づいて解析する。

4.5.2　スペクトル形状変化の機構

ATR スペクトルの形状変化の機構を明らかにするためには、各層における光吸収が UV ドーズ量に応じてどのように変化するかを知る必要がある。3.6.3 節で既に述べたように、光吸収は局所電場強度に比例するため、まずプローブ光が試料内部に作る電場分布を電場増強度（FEF）の形で計算した。電場分布の計算には、2×2 transfer matrix 法を用いた。4.5.1 節で得られた構造パラメータを用い、SF11 プリズムを通して λ = 632.8 nm の平面波が s 偏光で入射すると仮定した。図 4.10(a), (b)は、Sample A, Sample B に対する電場増強度 FEF = $|E(z, \theta_{pr})|^2/|E_0|^2$ の計算結果である。ここで、$|E(z, \theta_{pr})|$は入射角 θ_{pr} のときに位置 z に作られる電場の大きさであり、$|E_0|$は入射光の電場の大きさである。図 4.10(a), (b)の FEF は、横軸が入射角 θ_{pr}、縦軸が試料の膜厚方向の位置座標 z となるように示している。また(a), (b)各図について、上段は試料全体を含んだ図であり、下段は HLG 層付近の拡大図である。

Sample A, Sample B いずれについても、HLG 層に FEF ~20 の増強電場が広い角度範囲にわたって生じている。この角度範囲は図 4.8(a), (b)の ATR スペクトルにおいて broad なディップが現れている角度範囲に一致し、HLG 層における増強電場は HLG モード励起によることがわかる。他方、PWG 層においては θ_{pr} ~60°付近の狭い角度範囲に FEF 値で 3 桁程度の増強電場（Sample A: FEF ~450, Sample B: FEF ~140）が生じている。この角度範囲は、図 4.8(a), (b)の ATR スペクトルが sharp なスペクトル線（EIA-like, Fano-like, EIT-like のいずれか）を示す範囲であり、この増強電場は PWG モード励起による。また HLG 層の広範囲な増強電場は、PWG モード励起の角度 θ_{pr} ~60°を境として、高角度側と低角度側の 2 つの部分に分かれている。つまり PWG モードが励起される入射角の周辺で、HLG 層の電場強度が抑制されている。この局所電場の振る舞いは、HLG モードと PWG モードが結合している様子を示している。

Dark と UV 照射後の電場分布を比較すると、分布そのものには際立った違いは見られない。UV 照射の効果はむしろ FEF の平均強度に現れ、UV ドーズ量が増加するにつれて FEF 値は多層膜構造の全域で減少する。FEF の減少は、特にフォトクロミック層（Sample A の HLG 層、Sample B の PWG 層）で顕著になる。これはフォトクロミック反応によって消光係数が増加し、吸収損失が増加する影響を直接的に受けるためである。UV 照射後の FEF の Dark の FEF に対する減少率は、Sample A の HLG 層では 48%（26.6 mJ/cm^2）、Sample B の PWG 層では 45%（4.1 mJ/cm^2）であった。また、Sample A の PWG 層にも 26%（26.6 mJ/cm^2）の FEF の減少が見られた。これは、HLG モードを介して励起される PWG モードも、HLG 層の吸収損失が増加する影響を受けることを示している。

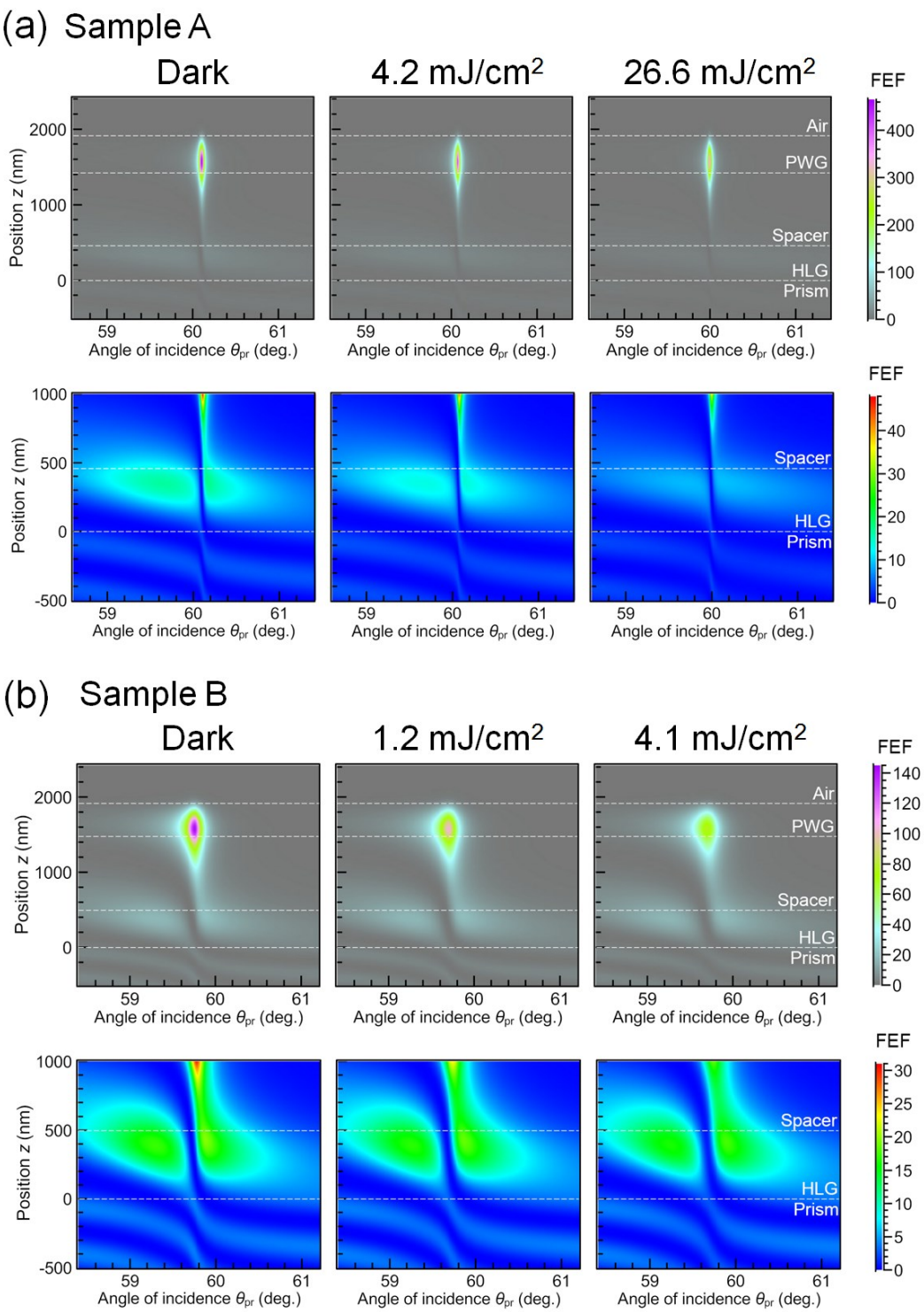

図 4.10　(a) Sample A, (b) Sample B の電場増強度（FEF = $|E(z, \theta_{pr})|^2/|E_0|^2$）。横軸は入射角 θ_{pr}、縦軸は試料の膜厚方向の位置座標 z を表す。上段の図は試料の全範囲、下段は HLG 層周辺の拡大図である。Sample A, B いずれも Dark および 2 条件の UV ドーズ量に関して計算した。全体図と拡大図でカラーマップの色とスケールが異なることに注意する。

次に、各層の吸収スペクトルを計算した。計算方法は 3.6.3 節で述べた方法と同じであり、式(3.7)と図 4.10 の FEF を用いた。式(3.7)の比例定数は $C = 1$ とした。図 4.11(a)は、Sample A の UV ドーズ量 0.00 (Dark), 4.2, 26.6 mJ/cm^2、図 4.11(b)は、Sample B の UV ドーズ量 0.00 (Dark), 1.2, 4.1 mJ/cm^{2}の条件に対する吸収スペクトルの計算結果である。以下では、HLG 層、Spacer 層、PWG 層における吸収スペクトルを、それぞれ $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$、$A_{\mathrm{Spacer}}(\theta_{\mathrm{pr}})$、$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と表す。各層の吸収スペクトルは、その層における局所電場の振る舞いを反映する。また、全ての層の吸収スペクトルの総和を $A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}}) = A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}}) + A_{\mathrm{Spacer}}(\theta_{\mathrm{pr}}) + A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と表すことにする。前述のように、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は ATR スペクトルに直結する。図より、$A_{\mathrm{Spacer}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の $A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$に対する寄与は Sample A, Sample B のいずれにおいても非常に小さいことがわかり、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は主に $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与で決まると考えてよい。$A_{\mathrm{Spacer}}(\theta_{\mathrm{pr}})$が小さい理由は、Spacer 層の消光係数が小さく、かつ Spacer 層の電場は隣接する層との界面付近にエバネッセント波として局在するのみで、界面から離れると急速に減衰するためである。

先ず Sample A の ATR スペクトル形状の変化の機構を考える。図 4.11(a)に示す Dark の吸収スペクトルを見ると、$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は PWG モード励起を反映して θ_{pr}~60°に Lorentzian-like な強い吸収ピークを示す。$A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は、広い角度範囲に弱いバックグラウンドを持ち、PWG モードの励起角度 θ_{pr}~60°において小さなディップを示す。この $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$のスペクトル形状は EIT-like であり、broad な HLG モード励起に伴う電場が広い角度範囲にわたって存在し、PWG モードと結合する角度では抑制されるという HLG 層の電場の振る舞いを反映している。Dark では、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$に対して $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与が支配的であり、それを反映して $A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の弱いバックグラウンドの上に $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の強いピークが重畳した形状（EIA-like）を示す。UV 照射後も、$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は Lorentzian-like、$A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は EIT-like なスペクトル形状を示すが、それらの吸収強度が変化する。$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の吸収ピーク強度は UV ドーズ量が増加するとわずかに減少するが、一方で $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は顕著な増加を示す。これを受け、4.2 mJ/cm^2 では $A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$に対して $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$が同程度に寄与し、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は Fano-like なスペクトル形状を示す。26.6 mJ/cm^2 では $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与が支配的になり、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は EIT-like なスペクトル形状を示す。図 4.11(a)の結果は、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の変化が EIT-like な $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と Lorentzian-like な $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の相対的な寄与の変化に由来することを示している。

Sample B においても、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$に対する $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の相対的な寄与が変化している。図 4.11(b)からわかるように、Sample B でも $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$のスペクトル形状は Lorentzian-like、$A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$のスペクトル形状は EIT-like である。Dark では、EIT-like な $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与が支配的であるため、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は EIT-like なスペクトル形状を示す。UV を照射すると、$A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$はほとんど変化しない一方、Lorentzian-like な $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の吸収ピーク強度は顕著に増加する。1.2 mJ/cm^2 では、$A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与が同程度であるため、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は Fano-like なスペクトル形状を示す。4.1 mJ/cm^2 では、$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の寄与が支配的となるため、$A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$は EIA-like なスペクトル形状を示す。

以上のように、HLG 層と PWG 層の吸収スペクトルは、各層における局所電場の振る舞

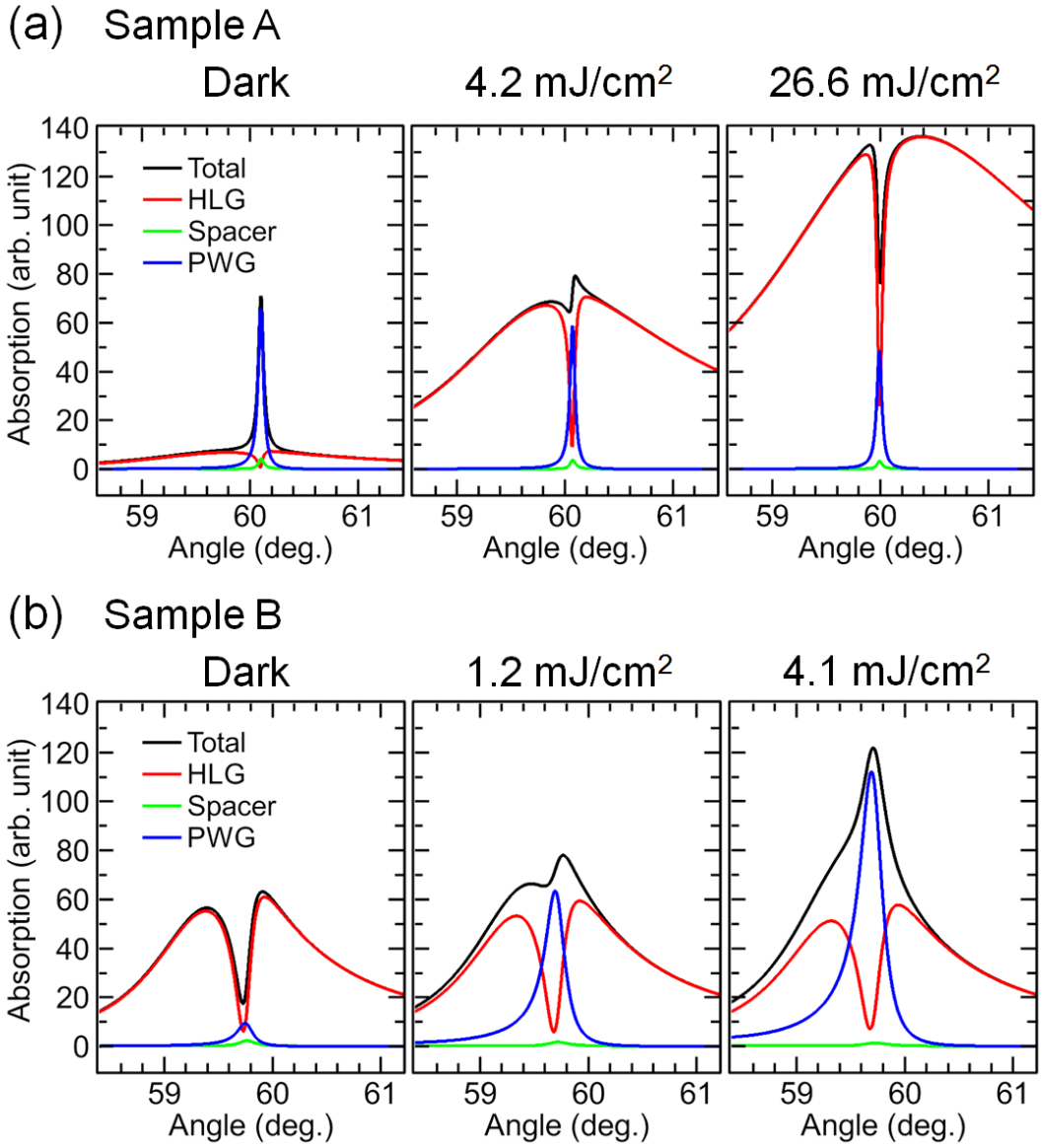

図 4.11　(a) Sample A, (b) Sample B における各層（HLG 層、Spacer 層、PWG 層）の吸収スペクトルとそれらの総和（多層膜全体）の吸収スペクトル。

いを反映し、それぞれ EIT-like、Lorentzian-like なスペクトル形状を示す。試料に UV 光を照射すると、フォトクロミック層（Sample A では HLG 層、Sample B では PWG 層）の光吸収が大幅に増加する。これにより、多層膜全体の吸収スペクトル $A_{\mathrm{Total}}(\theta_{\mathrm{pr}})$への EIT-like な $A_{\mathrm{HLG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$と Lorentzian-like な $A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$の相対的な寄与が大幅に変化することで、EIT-like（EIA-like）から Fano-like を経て EIA-like（EIT-like）に至るような ATR スペクトルの形状変化が実現されている。

4.5.3　吸収応答の増強

図 4.7 の ATR 測定結果を改めて見ると、フォトクロミック層が組み込まれた多層膜構造では、UV 照射によって大きな反射率変化が生じることがわかる。ATR 配置では反射率 R が吸収率 $A = 1 - R$ に直結するので、この結果は UV 照射によって大きな吸収率変化が得られることを示している。以下では、Fano 共鳴付近の入射角で特に大きな吸収率変化が見られる Sample B に注目する。

図 4.12(a)は、Sample B の吸収率スペクトルである。これは $A = 1 - R$ の関係式を用いて図 4.7(b)に示した ATR スペクトルの反射率 R を吸収率 A に変換したものである。図中に破線で示す $\theta_{pr} = 59.73°$において、特に大きな吸収率変化が見られる。図 4.12(b)は、$\theta_{pr} = 59.73°$における吸収率 A を Dark からの吸収率変化量 ΔA に変換し、UV ドーズ量の関数として表したものである。UV ドーズ量が 0 から 8.1 mJ/cm^2 まで変化すると、ΔA は 0 から~0.8 まで増加する。この吸収率変化 ΔA は、PWG 層（フォトクロミック層）の消光係数変化 $\Delta\kappa \sim 1.2 \times 10^{-3}$ によってもたらされている。その一方で、後述のように SF11 基板上に製膜された SP-PS 単層膜構造（Sample SL と呼ぶ）では、同程度の消光係数変化 $\Delta\kappa \sim 1.2 \times 10^{-3}$ では $\Delta A \sim 0.8$ ほど大きな吸収率変化は達成できない。

Sample B の吸収率変化 ΔA と比較するため、SP-PS 単層膜構造（Sample SL）の吸収率変化 ΔA を計算した。計算には Winspall を用い、$\lambda = 632.8$ nm の平面波が SF11 基板側から垂直入射すると仮定した。SP-PS 層の膜厚、屈折率、消光係数には、表 4.5 に示した Sample B に含まれる SP-PS 層のパラメータを用いた。このような条件で Sample SL の反射率 R、透過率

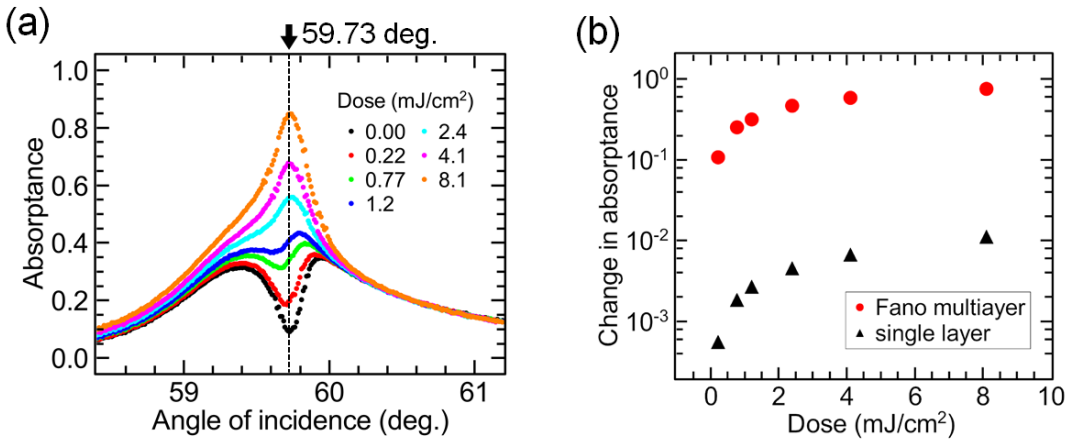

図 4.12　(a) Sample B の吸収率スペクトル。図 4.7(b)の ATR スペクトルの縦軸を吸収率に変換したものである。(b) Fano multilayer 構造(Sample B)と SP-PS single layer 構造(Sample SL)の吸収率変化量の比較。Sample B の吸収率（赤点）は、図(a)に破線で示す入射角（$\theta_{pr} = 59.73°$）における実験データである。Sample SL の吸収率（黒点）は、Sample B の構造パラメータ（表 4.5）を用いて計算した。

Tを計算し、$A = 1 - R - T$より吸収率Aを得た。計算で得られたSample SLの吸収率変化ΔAを図4.12(b)に示している。図より、Sample SLのΔAはSample Bと比べると2桁程度小さく、8.1 mJ/cm^{2}のUVドーズ量でもΔA~0.01程度に留まることがわかる。つまり、Sample Bの吸収率変化ΔAはSample SLに比べて~100倍増強されていることがわかる。

Sample Bが示した吸収応答ΔAの増強は、フォトクロミック層における電場増強によりもたらされたものと考えられる。電場増強の過程には、(1)励起光の増強、(2)プローブ光の増強の2通りの可能性がある。

先ず、(1)励起光の増強の可能性を考える。フォトクロミック層で励起光が増強されると、フォトクロミック反応を起こすSP分子数が増え、フォトクロミック層に大きな物性変化（n, κ, …）が誘起されると考えられる。2×2 transfer matrix法によって、Sample B, Sample SLに対して空気側からUV励起光（λ = 365 nm）を垂直入射したときの電場分布（FEF）を計算した。各層の膜厚には、表4.5のSample Bの膜厚値を仮定した。この計算にはさらにλ=365 nmにおける屈折率、消光係数が必要であるが、特に色素ドープ膜（SP-PS, SB35-PS）のこれらの正確な数値は不明である。ここでは、色素ドープ膜の屈折率には純粋なPSの屈折率の文献値を用いた。色素ドープ膜の消光係数は、図4.3、図4.6(a)の吸光スペクトルからλ= 365 nmとλ= 632.8 nmの消光係数の比を割り出し、その比に既に得られていたλ= 632.8 nmの消光係数（表4.5）を乗じた値を仮定した。結局、λ=365 nmの屈折率n、消光係数κは、以下を仮定した：$n_{\mathrm{SB35\text{-}PS}}$ = 1.64, $\kappa_{\mathrm{SB35\text{-}PS}}$ = 3×10^{-4}, n_{PVA} = 1.54, $\kappa_{\mathrm{SB35\text{-}PS}}$ = 1×10^{-5}, $n_{\mathrm{SP\text{-}PS}}$ = 1.64, $\kappa_{\mathrm{SP\text{-}PS}}$ = 5×10^{-3}, n_{SF11} = 1.87. 計算結果を図4.13に示す。Sample B, Sample SLに入射したUV励起光は、多重反射によって膜厚方向に正弦波状の電場分布を作る。SP-PS層におけるFEFの平均値は、Sample Bで~0.56, Sample SLで~0.54であり、両者に大きな差は見られなかった。したがって、空気側から垂直入射する場合には、UV励起光はSample B, Sample SLのSP-PS層に同等のε_2変化を誘起し、ΔAの増強には関与しない。

続いて、(2)プローブ光の増強を検討する。図4.14(a)は、Sample Bにλ = 632.8 nmのプローブ光を入射角θ_{pr} = 59.73°で入射した時の電場増強度FEFであり、図4.14(b)は、Sample SLにSF11側からプローブ光を垂直入射した場合のFEFである。Sample B、Sample SLのいずれの計算にもSample BのUVドーズ量0.00 (Dark), 1.2, 4.1 mJ/cm^{2}に対する構造パラメータ（表4.5）を仮定し、2×2 transfer matrix法を適用した。つまり、Sample BとSample SLのSP-PS層には、全く同じ膜厚、屈折率、消光係数（比誘電率の虚部ε_2）を仮定している。

4.5.2節でも述べたが、Sample BのSP-PS層にはFano共鳴に伴ってPWGモードが励起され、強い局所電場が生じる。図4.14(a)のSP-PS層に見られる増強電場はその様子を表している。図4.14(a)よりSample BのSP-PS層におけるFEFの平均値を計算すると、0.00, 1.2, 4.1 mJ/cm^{2}の順にそれぞれ95, 64, 49となった。4.1 mJ/cm^{2}の場合のFEFはDarkに比べて1/2程度に減少するものの~49以上の大きな値を保つ。この大きなFEF値とε_2の増加により、フォトクロミック層における吸収が大幅に増加し（図4.11(b)の$A_{\mathrm{PWG}}(\theta_{\mathrm{pr}})$）、図4.12(b)のような大きな$\Delta A$が実現される。一方Sample SLでは、図4.14(b)のようにSP-PS層に増強電場は生

じない。Sample SL の SP-PS 層における FEF は UV ドーズ量にほとんど依存せず、FEF 平均値は~1.2 であり、Sample B に比べて 1 桁以上小さい。UV 照射によって SP-PS 層に誘起される ε_2 変化は Sample B と Sample SL で等しいため、図 4.12(b)に見られた Sample B の吸収応答 ΔA の Sample SL に対する大幅な増強は、Sample B のフォトクロミック層で生じるプローブ光の電場増強によってもたらされると結論付けられる。

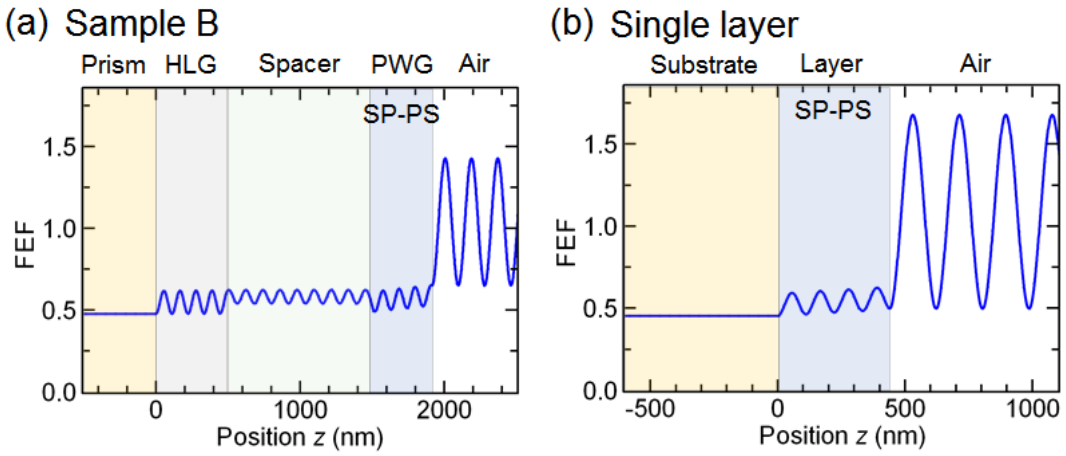

図 4.13　UV 励起光（$\lambda = 365$ nm）が(a) Sample B, (b) Sample SL の内部に作る電場分布（電場増強度 FEF）。いずれも、UV 励起光は空気側から垂直入射すると仮定した。

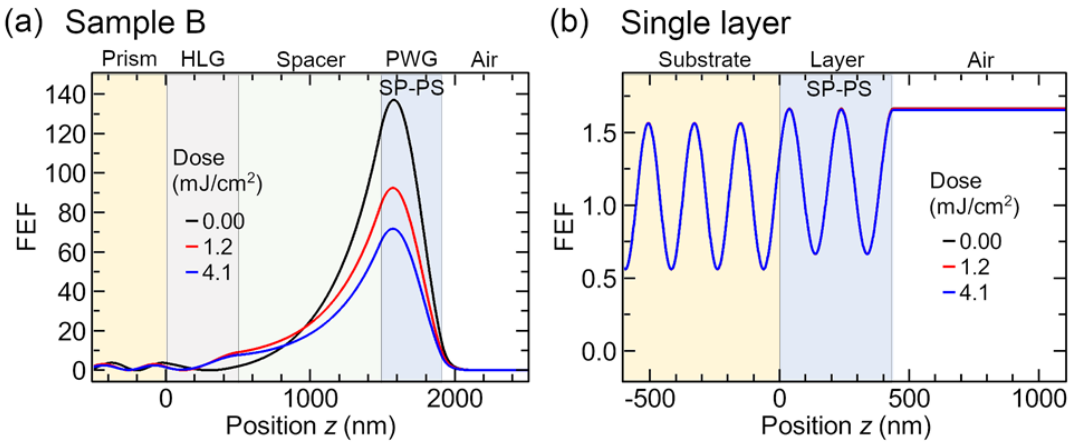

図 4.14　プローブ光（$\lambda = 632.8$ nm）が(a) Sample B, (b)Sample SL の内部に作る電場分布（電場増強度 FEF）。Sample B では入射角 59.73°、Sample SL では基板側からの垂直入射を仮定した。Sample B と Sample SL で同じ SP-PS 層の構造パラメータを仮定している。

4.6　まとめ

誘電体多層膜構造における導波路コアの一層に SP-PS 層（フォトクロミック層）を用いることで、ATR スペクトルの形状を UV 照射によって広範囲に制御することに成功した。本章では 2 種類の誘電体 3 層構造の試料 Sample A, Sample B を作製した。Sample A では、SF11 ガラス基板上に SP-PS, PVA, SB35-PS を堆積させ、Sample B では、SF11 ガラス基板上に SB35-PS, PVA, SP-PS を堆積させた。SB35 は層の光吸収を調節するために用いた。これらの試料構造の各層の役割は第 3 章と同じであり、HLG モードと PWG モードが励起される 2 つの導波路コア（HLG 層、PWG 層）とそれらを隔てる Spacer 層からなる。SP-PS 層を HLG 層に用いた Sample A では、UV ドーズ量が増加するとともに ATR スペクトルは EIA-like から Fano-like を経て EIT-like な形状に変化し、SP-PS 層を PWG 層に用いた Sample B では、UV ドーズ量の増加とともに ATR スペクトルが EIT-like から Fano-like を経て EIA-like な形状に変化した。Sample B ではさらに、UV 照射に伴う吸収率変化量 ΔA がガラス基板上に製膜した SP-PS 単層膜に比べて非常に大きくなり、~100 倍の ΔA の増強を確認した。

多層膜試料の局所電場分布と消光係数から、各層の吸収スペクトルを電磁気的に計算した。計算結果を考察したところ、多層膜試料全体の吸収スペクトル（ATR スペクトル）は、HLG 層が示す EIT-like な吸収スペクトルと、PWG 層が示す Lorentzian-like な吸収スペクトルの重ね合わせで決まることが分かった。このような HLG 層、PWG 層の吸収スペクトル形状は、各層に生じる局所電場の振る舞いを反映したものである。UV 照射に伴うスペクトル形状の大幅な変化は、フォトクロミック色素をドープした HLG 層または PWG 層の吸収が UV 照射に伴って大きく増加することから説明できる。また、Sample B で見られた吸収率変化量の増強は、フォトクロミック色素をドープした PWG 層に PWG モード励起による増強局所電場が生じることから説明できる。本研究で実証した多層膜構造にフォトクロミック層を導入することによる吸収スペクトルや反射スペクトル形状の大幅な動的制御と吸収率や反射率といった光信号の大幅な変調は、フォトクロミック層を用いた様々な応用に繋がることが期待される。

光照射によって Fano 共鳴の線形状をこのように広範囲に制御したという報告例はなく、本研究が初めてである。

第 5 章　ナノ周期複合構造における共鳴波長の動的制御

5.1　はじめに

近年、光デバイス応用に向けたメタサーフェスの開発や光学特性解明に関する研究が注目を集めている [1,161–164]。メタサーフェスとは人工的な表面構造のことを言い、平面上に並んだナノサイズの金属粒子や誘電体粒子から構成される。個々のナノ粒子が光の波長で共振器として機能し、共鳴に伴う位相変化や電場増強を利用することで、光の波面制御 [165]、レンズ [166]、発光増強・レーザー [167]、屈折率センサー [168]、構造色 [169]などの様々な機能が非常に薄型で実現することが期待されている。

従来のメタサーフェスでは、一度構造を作製すると動作波長が固定されてしまい、動作波長を変更するためには構造体を作り直す必要があった。そこで最近では、電気や熱などの外部信号によって光学特性が変わる材料をメタサーフェスに組み込むことで、外部信号によって動作波長が制御できるような機能を実現するための研究が盛んになっている [121,170–172]。研究例として、グラフェン [173]や酸化インジウムスズ（ITO） [174]を用いた電気信号による制御、液晶を用いた熱的制御 [175,176]、電気的制御 [177]、ポリジメチルシロキサン（PDMS）を用いた機械的制御 [178,179]などが報告されている。一方で、光照射によってメタサーフェスの動作波長が制御できれば（光制御）、非常に薄型な全光デバイスの実現が期待できる。光制御に関する研究では、これまでにレーザー溶融 [130]や相転移材料を用いたもの [180–182]が提案されてきた。しかしながら、レーザー溶融は変化が不可逆的であり、相転移材料では動作波長が赤外領域に限定されてしまうという問題があった。

これに対して、光機能性材料として第 4 章でも扱ったフォトクロミック色素であるスピロピラン（SP）分子を用いると、可視域において可逆的で高速な光制御が期待できる。これは、SP 分子が光照射によって可視域で可逆的な屈折率変化を示し [155]、適切な光照射条件の下では、~40 ps という高速なスイッチング特性を持つ [157]ためである。

SP 分子は、第 4 章のようにポリマー薄膜中に分散させて用いるのが便利である。そこで本章では、ポリマーでできた平面導波路とメタサーフェスの複合構造に注目する [183]。具体的には、ディスク型の形状を持つナノ粒子が周期配列したメタサーフェス構造の上にポリマーの平面導波路が配置された構造である。一般に、平面導波路における導波モードの分散曲線はライトラインの外側にあるため、導波モードを自由空間から直接励起することはできないが、ナノ周期構造と複合させると、ナノ周期構造で生じる回折によって面内波数成分が加算されるため、自由空間からでも励起できるようになる。このように、ナノ周期構造は自由空間の光を導波モードに結合させる機能を持つが、同時に導波モードを自由空間の光と結合させるため、放射損失を持つようになる。この点を通常の導波モード（guided モード）と区別して、quasi guided (QG)モードと呼ばれる [183–189]。このような複合構造のポリ

マー部分に光機能性分子を分散させると、QG モードに光機能を与えることが可能になる。実際に、本構造のポリマー部分に蛍光分子をドープした構造を用いた発光スペクトル制御が過去に行われている [184–188]。

本章では、平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造の導波路部分に SP 分子をドープすることで、QG モードの共鳴波長を紫外光（UV）照射によって効果的にシフトさせることができることを示す。本章の前半では、電磁気計算により、本構造に励起可能な電磁気モードの基本的な光学特性を明らかにし、導波路の屈折率変化に対する共鳴波長シフト量などの動的制御に関する光学特性を調べる。さらに、屈折率応答に対する構造パラメータ依存性（ディスク高さ依存性）を調べ、構造パラメータが波長シフト量や線幅に与える影響を議論する。これらの電磁気計算を通して、高い屈折率感度を得るための構造設計指針を示す。後半では、試料構造を作製し、UV 照射実験を通して、共鳴波長の光制御が可能であることを実証する。最後に、本章の結果に基づいて 2-4 章の多層膜構造に向けた展開について述べる。

5.2　試料構造

本章で扱う平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造の模式図を図 5.1(a)に示す。SiO_2 基板上に配置されたナノディスクアレイ構造の上部が SP 分子をドープしたポリスチレン（SP-PS）の平面導波路に覆われた構造をとる。ナノディスクの材料には可視域における吸収損失が少ない酸化チタン（TiO_2）を選択し、ナノディスクの配列は六方格子となるようにした。本構造は先行研究 [183]の誘電体導波路-シリコンナノディスクアレイ複合構造に類似しており、平面波を垂直入射することで QG モードが励起される。ここに UV 照射を行うと、SP 分子のフォトクロミック反応が起こり、SP-PS 層の屈折率・消光係数変化がもたらされる。第 4 章の図 4.6(a)に示したように、緑-赤色（~500 < λ < ~680 nm）の波長領域には MC 分子の生成による吸収帯が生じ、SP-PS 薄膜の消光係数が大きく変化する。第 4 章では、この消光係数変化による SP-PS 薄膜の光吸収変化をスペクトルの動的制御に用いた。一方で、λ > ~680 nm の波長領域では SP-PS 薄膜は UV 照射の有無に関わらず吸収帯を示さず、光にとって透明な領域となる。この透明領域では SP-PS 薄膜に消光係数変化が生じないが、MC 分子の生成に由来する屈折率変化は生じ、$\Delta n \sim 0.1$ と比較的大きな屈折率変化が得られることが知られている [155]。本章では、このような透明領域（λ > ~680 nm）における SP-PS 薄膜の屈折率変化を QG モードの共鳴波長の動的制御に応用する。

QG モード共鳴波長の動的制御の方針は次の通りである。図 5.1(a)の試料構造に平面波を垂直入射し、透過スペクトルを取得すると、図 5.1(b)のように QG モードの励起波長において共鳴ディップが観測される [183]。この共鳴波長が SP-PS の透明領域（λ > ~680 nm）に現れるように、構造を設計する。この構造に図 5.1(a)のように UV を照射すると、QG モードの共鳴波長において SP-PS 薄膜の屈折率変化が誘起される。QG モードの共鳴波長はディス

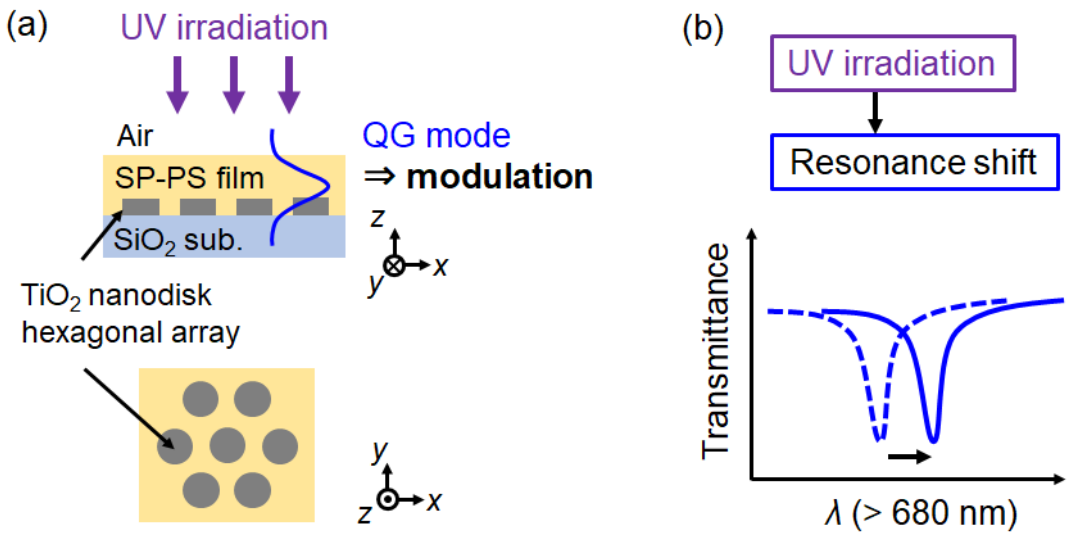

図 5.1　(a) 平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造の模式図。SiO_2 基板上に配置された TiO_2 ナノディスクの六方格子アレイ構造の上部が SP-PS 薄膜の平面導波路で覆われた構造である。UV 照射によって QG モードを変調する。(b) UV 照射により期待される共鳴波長のシフトと透過スペクトルの変化。

クの周期や導波路の厚さに加えて導波路の屈折率に強く依存するため、このとき QG モードの共鳴波長が変化すると考えられる。共鳴波長が変化すると、透過スペクトルでは図 5.1(b)のような共鳴ディップのシフトが観測される。本章では、このような UV 照射による QG モードの共鳴波長の動的制御を実証することを目指した。

5.3　電磁気解析

有限差分時間領域（FDTD）法により、平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造の光学特性に関する電磁気解析を行った。FDTD 計算には Ansys Lumerical FDTD を用いた。

5.3.1　計算方法

図 5.2(a)は FDTD 計算で仮定した構造の模式図である。図のように直交座標系を定め、ナノディスクの中心を通るような *zx* 平面と *xy* 平面による断面図をそれぞれ示している。図 5.2(a)の構造は図 5.1(a)に示したものと基本的には同じであるが、計算では簡単のために導波路の材料を純粋な PS と仮定し、導波路の屈折率、消光係数を波長によらない定数とする（$n = 1.59, \kappa = 0$）。周囲の媒質は空気（$n = 1$）である。TiO_2 の屈折率、消光係数には、図 5.2(b)に示す TiO_2 スパッタ膜の分光エリプソメトリーによる測定値を用いた [190]。SiO_2 の屈折率

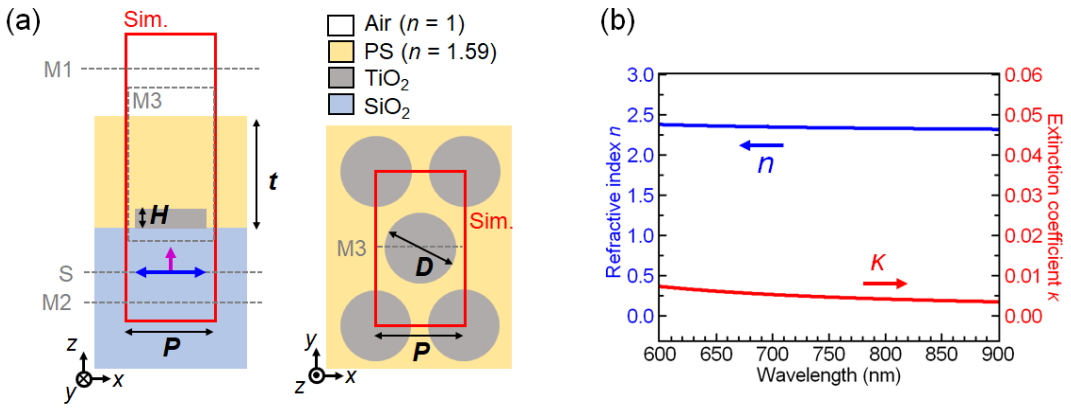

図 5.2　(a) FDTD 計算に仮定した構造。SiO_2 側から平面波を入射した。赤枠はシミュレーション領域を表す。破線 S は平面波光源の位置を、破線 M1, M2, M3 はそれぞれ透過率、反射率、電場分布計算に用いたモニターの位置を表す。(b) FDTD 計算に仮定した TiO_2 の屈折率 n、消光係数 κ。

には文献値 [191]を用いた。また、構造パラメータとして、図 5.2(a)のように導波路膜厚 t, ディスク高さ H, ディスク直径 D, ディスク周期 P を導入した。

図 5.2(a)に赤枠で示す単位セルがシミュレーション領域である。シミュレーション領域の x, y 方向に周期的境界条件を課すことで、この単位セルが x, y 方向に無限個並んでできる周期構造と同じ電磁気応答が計算できる。境界条件は、z 方向には PML、x, y 方向にはそれぞれ symmetric, anti-symmetric BCs を適用した。S で示す位置（xy 平面）に x 偏光の平面波光源（plane wave source）を配置し、z 方向に入射した。シミュレーション領域には non-uniform mesh を用い、ディスク周辺部に一辺 4 nm のメッシュを重ねることでディスク周辺部における計算精度を高めた。シミュレーション時間は 7000 fs、auto shutoff level は 1×10^{-5} とした。透過スペクトル、反射スペクトルを得るために、それぞれ M1, M2 で示す位置（xy 平面）にモニターを配置した。また電場分布を得るため、M3 で示す位置（zx 平面）にもモニターを配置した。

5.3.2　基本的な光学特性

図 5.3(a)-(c)は、平面導波路-ナノディスク六方格子アレイ複合構造に平面波を垂直入射した際の反射スペクトル、透過スペクトル、吸収スペクトルである。吸収スペクトル A は、反射スペクトル R、透過スペクトル T から $A = 1 - R - T$ の関係式を用いて得た。構造パラメータは、$t = 700$ nm, $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。透過スペクトルには 4 つのシャープな共鳴ディップが確認でき、ディップ付近のスペクトル線はわずかに非対称な形状を示している。反射スペクトルにも、透過ディップ周辺の波長で共鳴的な特徴が見られ、スペクトル線は明確に非対称な形状となっている。吸収スペクトルには透過ディップ周辺の

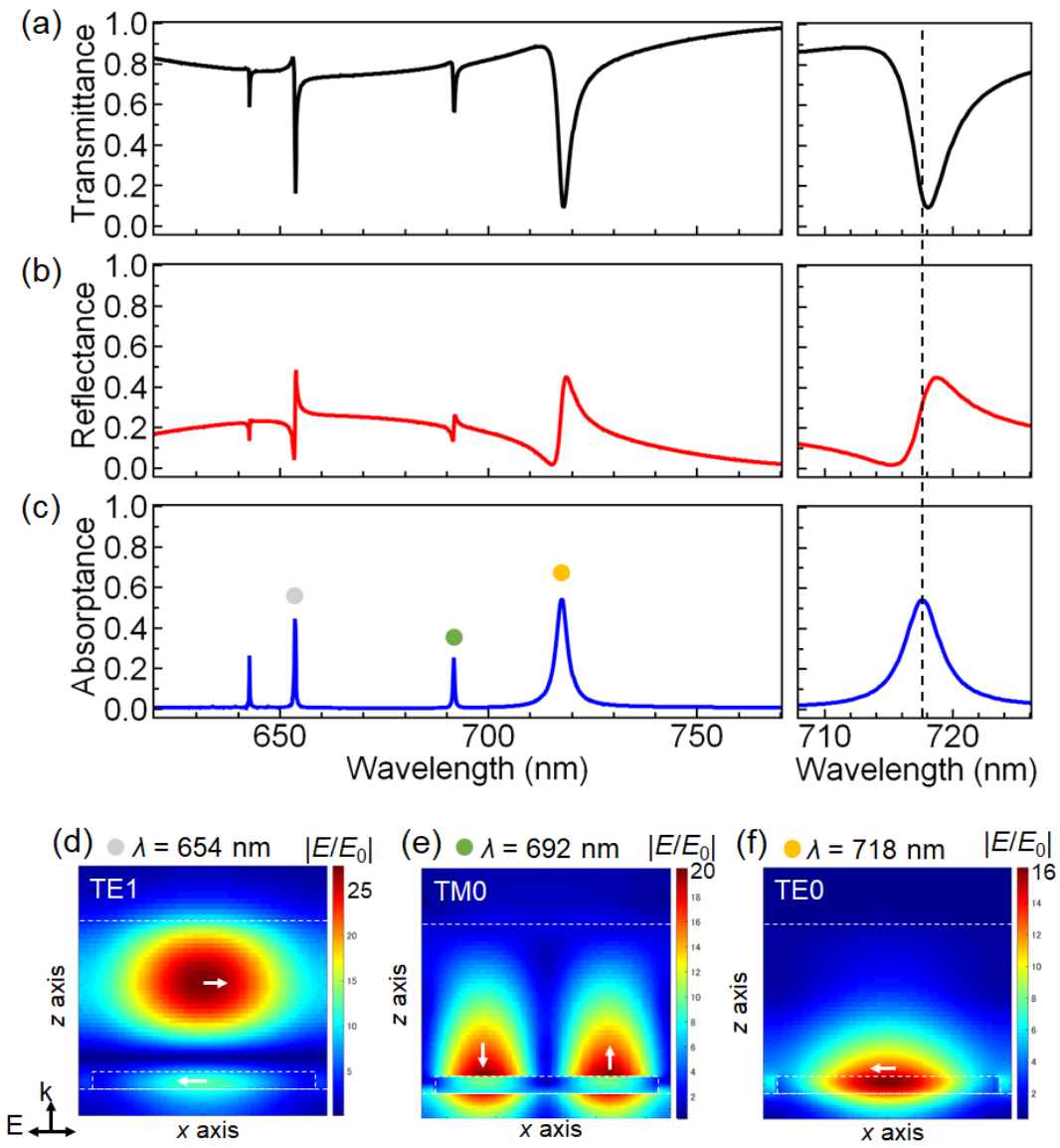

図 5.3　平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造の光学特性。(a) 透過スペクトル、(b) 反射スペクトル、(c) 吸収スペクトル。(a)-(c)の右図は最も長波長側に存在する共鳴付近の拡大図である。破線はこの共鳴の吸収ピーク波長を表す。(d)-(f) (c)に丸印で示す各吸収ピークにおける電場分布。増強電場の向きを模式的に白色の矢印で示す。また、白色の破線で異なる媒質間の境界面を表す。構造パラメータは $t = 700$ nm, $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。

波長で Lorentzian 型の吸収ピークが確認できる。図 5.3(a)-(c)の右側に、最も長波長側の共鳴波長の周辺における拡大図を示す。吸収ピーク波長は透過ディップ波長や反射ディップ波長とは完全に一致せず、透過ディップ波長は＋0.3 nm 程度、反射ディップ波長は-2.4 nm 程度、吸収ピーク波長からずれている。

図 5.3(a)-(c)のスペクトルに見られた共鳴的な特徴の起源を調べるため、図 5.3(c)に丸印で示す吸収ピーク波長（λ = 654, 692, 718 nm）における電場分布を計算した。計算結果を図 5.3(d)-(f)に示す。いずれの吸収ピーク波長においても、導波路層またはディスクに 10 倍以上の増強電場が生じている。λ = 718 nm の共鳴では、図 5.3(f)のようにディスク内部に最大~16 倍の増強電場が生じ、ディスク周辺の導波路層にも 10 倍以上の増強電場が存在する。この増強電場の向きを調べると主に x 方向であった。つまり電場が導波路の面（xy 平面）に平行であることから、TE モードに分類される。また、電場分布を z 方向に見ると、ノードが存在しないことが分かる。これらのことから、λ = 718 nm の共鳴は最低次の TE モードである TE_0 モードに対応している。λ = 692 nm の共鳴では、図 5.3(e)のようにディスク表面から導波路側に増強電場が存在する。この増強電場はディスクの右側と左側に分かれて分布しており、最大強度はいずれも~20 倍である。増強電場は主に z 成分を持ち、ディスクの右側と左側で向きが反転している。このように同程度の強度で反平行電場が存在するときには、その面に垂直な y 方向に磁場が生じる。つまり磁場が導波路の面に平行な TM モードとなる。また、図 5.3(e)の電場の振る舞いは、先行研究で報告されている最低次の TM モード（TM_0 モード）に類似している [183]。したがって、λ = 692 nm の共鳴は TM_0 モードに対応すると考えられる。λ = 654 nm の共鳴では、図 5.3(d)のように導波路部分とディスク部分に分かれて増強電場が存在する。増強度は導波路部分で大きく、最大~28 倍、ディスク部分では~15 倍である。増強電場は主に x 成分を持ち、導波路部分とディスク部分で方向が逆転している。また、電場分布を z 方向に見ると、1 つのノードが存在する。これらのことから、λ = 654 nm の共鳴は 1 次の TE モードである TE_1 モードに対応している。以上より、本構造に平面波を垂直入射すると、λ = 700 nm 付近に複数の QG モードが励起されることが分かる。

図 5.3(a), (b)の透過スペクトルと反射スペクトルに現れている非対称なスペクトルは、Fano 共鳴によるものと考えられる。本構造において Fano 共鳴が生じる起源については明確ではないが、一つの可能性として、本構造では PS 薄膜における多重反射に由来する Fabry-Pérot 共鳴が broad であるため、broad な Fabry-Pérot 共鳴と sharp な QG モードとの間の干渉を起源としたものが考えられる。

QG モードの特性を詳細に調べるために、透過スペクトルの導波路膜厚依存性を計算した。図 5.4(a)は導波路膜厚 t を 0 nm から 1000 nm まで変化させたときの透過スペクトルである。また t = 0, 200, 700 nm における透過スペクトルを図 5.4(b)-(d)に示す。QG モードの共鳴波長は導波路膜厚 t に大きく依存し、t の増加とともに長波長側へシフトすることが分かる。これはよく知られている導波モードの特性に一致している [64]。TE_0 モード、TM_0 モードは t = 0 nm の場合にも存在する。これはディスク材料である TiO_2 が周囲に比べて高い屈折率を持つことから、マクロ的に見るとディスクアレイ構造自体が平面導波路として機能するためと解釈できる。t を増加させると、TE_0 モード、TM_0 モードともに長波長側にシフトするが、t の増加量に対する波長シフト量は徐々に減少することがわかる。また t = 600 nm 付近

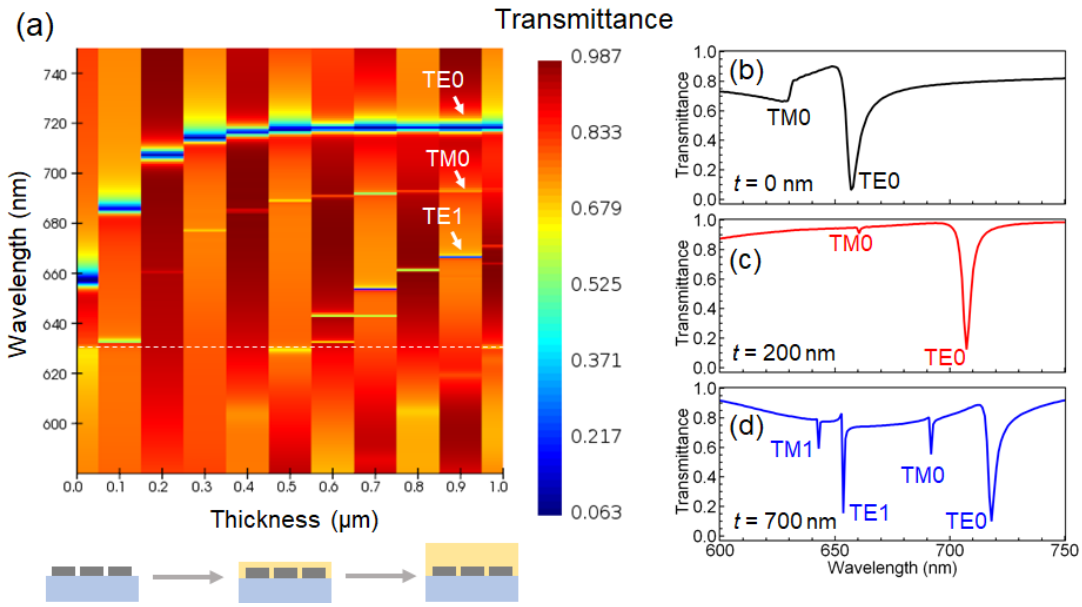

図 5.4　透過スペクトルの導波路膜厚依存性。(a) 導波路膜厚を 0 から 1000 nm まで変化させたときの透過スペクトルのカラープロット。(b)-(d) 導波路膜厚 0 nm, 200 nm, 700 nm における透過スペクトル。構造パラメータは H = 70 nm, D = 450 nm, P = 500 nm である。

になると、高次のモード（TE_1, TM_1 モード）が出現する。

図 5.4(a)をよく見ると、QG モードの共鳴による狭帯域な透過ディップは、白色の破線（λ = 632 nm）よりも長波長側にのみ現れており、λ < 632 nm では broad な透過ディップしか見られないことがわかる。この理由は次のように説明できる。一般に、面内波数ベクトル$\mathbf{k}_{\mathrm{inc},\parallel}$を持つ平面波を周期構造に入射すると、回折が起こり、回折光の面内波数成分$\mathbf{k}_{\parallel}$は次式に従う。

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\mathrm{inc},\parallel} + \mathbf{G} \tag{5.1}$$

ここで $\mathbf{G}$ は周期構造の逆格子ベクトルである。本研究の構造に入射した光が QG モードと結合して導波路を伝搬するためには、回折光が SiO_2 内でエバネッセント波となる必要があり、したがって$|\mathbf{k}_{\parallel}| > |\mathbf{k}_{\mathrm{SiO_2}}|$を満たす必要がある。ここで$\mathbf{k}_{\mathrm{SiO_2}}$は SiO_2 における光の波数であり、屈折率$n_{\mathrm{SiO_2}}$を用いて$|\mathbf{k}_{\mathrm{SiO_2}}| = 2\pi n_{\mathrm{SiO_2}}/\lambda$ と表される。垂直入射（$\mathbf{k}_{\mathrm{inc},\parallel} = \mathbf{0}$）の場合、例えば(1, 0)次の回折が$|\mathbf{k}_{\parallel}| > |\mathbf{k}_{\mathrm{SiO_2}}|$を満たすような$\lambda$の条件は、$n_{\mathrm{SiO_2}}$= 1.46 を仮定すると λ > 632 nm であることが導かれる。つまり QG モードはλ > 632 nm にしか存在できない。反対にλ< 632 nm では$|\mathbf{k}_{\parallel}| < |\mathbf{k}_{\mathrm{SiO_2}}|$ が満たされるため、回折光が SiO_2 側に漏れ出すようになり、放射損失が大きくなる。そのためλ< 632 nm では図 5.4(a)のように broad な共鳴しか生じなくなる。この境界の波長はディスク周期 P と周囲の屈折率に依存するため、目的の波長帯に QG モードを励起するためには、それらを適切に設計することが重要である。

5.3.3　屈折率応答

平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造における平面導波路の屈折率を変化させたときの光学応答の変化を計算により調べた。計算では PS 導波路の屈折率を $n = 1.59$ から $n = 1.69$ まで変化させ、PS の屈折率は波長に依らないとした。図 5.5(a)は透過スペクトルの屈折率依存性である。屈折率が増加するにつれて TE_0, TM_0, TE_1 モードの共鳴波長がいずれも長波長シフトする様子が分かる。共鳴波長は大きく変化するが、透過スペクトルの形状には目立った変化が見られないことも確認できる。

共鳴波長シフトの屈折率感度を評価するために、計算で得られたスペクトルから共鳴波長を見積もった。まず、図 5.5(a)に示した透過スペクトル T と同時に計算した反射スペクトル R から吸収スペクトル $A = 1 - T - R$ を計算した。QG モードの共鳴は、図 5.3(c)のように吸収スペクトル上には Lorentzian-like なピークとして現れるため、吸収ピーク波長は QG モードの共鳴波長に一致すると考えられる。本研究では、このように吸収スペクトルのピーク波長を QG モード共鳴波長と考えて以後の議論を進める。

図 5.5(b)は、TE_0, TM_0, TE_1 モードの共鳴波長を平面導波路の屈折率の関数として示したものである。直線フィッティングを行ったところ、図 5.5(b)に破線で示すような直線が得られた。いずれのモードについても直線で再現されていることから、共鳴波長は屈折率の増加に対して概ね線形に増加することが分かる。屈折率変化に対する波長シフトの評価には、一般に次式で定義される屈折率感度 S が用いられる。

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \tag{5.2}$$

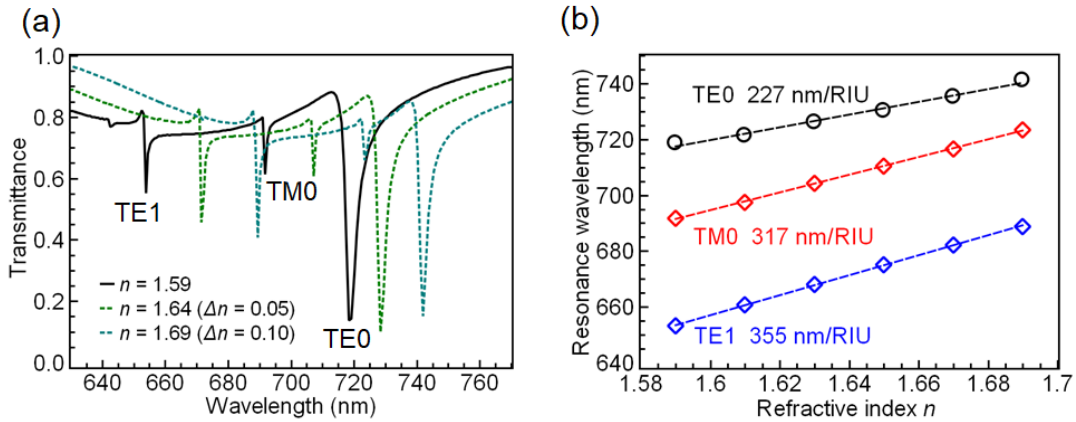

図 5.5　QG モード共鳴波長に対する平面導波路屈折率の依存性。(a) PS 層の屈折率が 1.59 から 1.69 まで変化したときの透過スペクトル。(b) TE_0, TM_0, TE_1 モードの共鳴波長に対する PS 層屈折率の依存性。破線は直線フィッティングの結果である。構造パラメータは $t = 700$ nm, $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。

屈折率感度 S は、単位屈折率変化に対する波長シフトを表す量である。図 5.5(b)の直線の傾きより各モードの共鳴波長の屈折率感度 S を見積もると、TE_0 モードで 227 nm/RIU、TM_0 モードで 317 nm/RIU、TE_1 モードで 355 nm/RIU となった。これらの値は、メタサーフェスの共鳴波長の動的制御に関する先行研究で報告されている屈折率感度と同程度である [175,182,192]。

5.3.4　ディスク高さ依存性

共鳴波長の動的制御において、共鳴波長を高効率にシフトさせるには、屈折率感度 S を高くする必要がある。平面導波路-ナノディスクアレイ複合構造において QG モードの屈折率感度 S を向上させるための構造設計指針を探るため、QG モード共鳴に対する構造パラメータ依存性として、特にディスク高さ依存性を調べた。

図 5.6(a)はディスク高さ H を 20 nm から 90 nm まで変化させたときの透過スペクトルである。PS 層の屈折率は $n = 1.59$ である。また、図 5.6(b)-(d)は、$H = 30, 50, 70$ nm の構造における透過スペクトルである。PS 層の屈折率が $n = 1.59$ と $n = 1.69$ の場合のスペクトルを示している。図 5.6(a)より、TE_0 モード、TM_0 モード、TE_1 モードの共鳴に伴う透過ディップは $H = 20$ nm から $H = 90$ nm までのどのディスク高さについても存在し、いずれも H の増加とともに長波長シフトすることがわかる。共鳴波長シフト量は TE_0 モードで最も大きく、$H = 20$ nm から $H = 90$ nm までの変化に対して最大~60 nm の幅でシフトした。また、図 5.6(b)-(d)より、PS 層の屈折率変化 $\Delta n = 0.1$ による波長シフトはディスク高さに強く依存することがわかる。この傾向は、特に TE_0 モードで顕著であり、ディスク高さ H が増加するほど波長シフト量は減少している。

以下では、特に深い透過ディップが現れる TE_0 モードに注目する。まず、電磁気計算結果から共鳴の線幅と共鳴波長シフトの屈折率感度を見積もった。透過スペクトルと反射スペクトルから計算した吸収スペクトルに対し、次式の Lorentzian 型関数によるフィッティングを行った。

$$f(\lambda) = \frac{Aw}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + w^2} + B \tag{5.3}$$

λ_0 はピーク波長、w は線幅（半値全幅）、A, B はピークの高さに関係するパラメータである。このフィッティングにより得られた λ_0 を TE_0 モードの共鳴波長とし、w を TE_0 モードの線幅とした。PS 層の屈折率が $n = 1.59$ の場合と $n = 1.69$ の場合について共鳴波長を計算し、その差 $\Delta\lambda$ を屈折率差 $\Delta n = 0.1$ で除算することで式(5.2)の屈折率感度 S を得た。また、屈折率感度 S と線幅 w から、次式で定義される figure of merit (FOM)値を計算した。

$$\mathrm{FOM} = \frac{S}{w} \tag{5.4}$$

式(5.4)の FOM は、主に波長シフトに基づいた屈折率センサーや光スイッチの性能指標とし

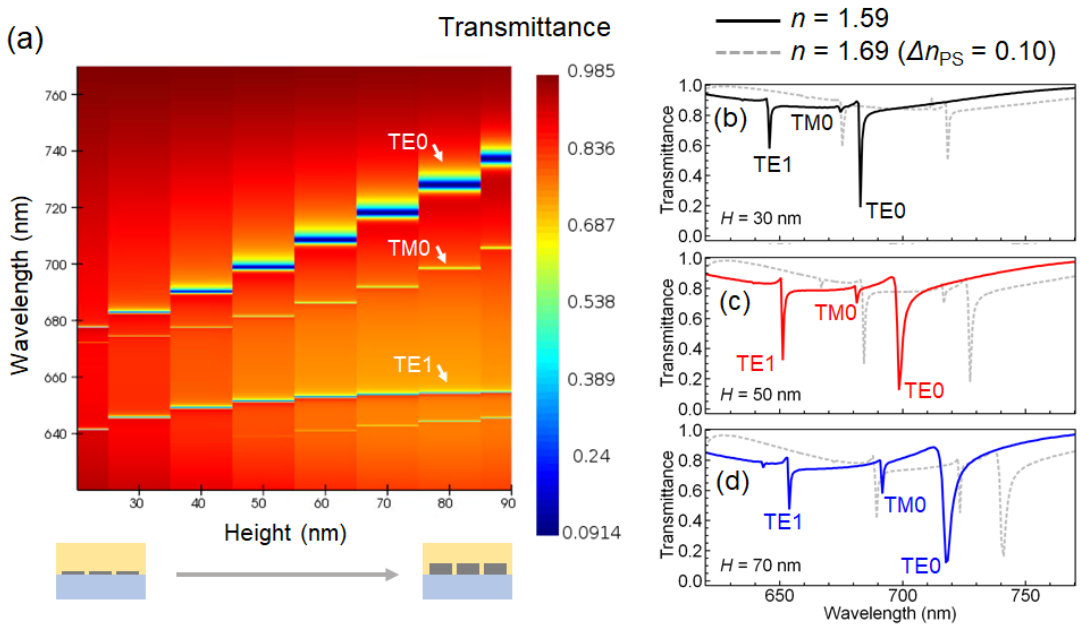

図 5.6　ディスク高さ依存性。(a) ディスクの高さ H を 20 nm から 90 nm まで変化させたときの透過スペクトル。PS 層の屈折率は $n = 1.59$ である。(b)-(d) ディスク高さが $H =$ 30, 50, 70 nm のときの透過スペクトル。PS 層の屈折率が $n = 1.59$ と $n = 1.69$ の場合のスペクトルをそれぞれ実線と破線で示す。構造パラメータは $t = 700$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。

て用いられ、単位屈折率変化に対するスペクトル強度変化を表す。本研究においては、単位屈折率変化に対する透過率、反射率、吸収率変化を表す指標となる。

図 5.7(a)は、TE_0 モードの屈折率感度 S のディスク高さ依存性である。図 5.6(b)-(d)の結果からも予想されたように、屈折率感度 S はディスク高さ H が減少するにつれて増加している。$H = 90$ nm の場合では $S = 188$ nm/RIU であるが、$H = 20$ nm の場合では $S = 380$ nm/RIU であり、ディスク高さを変えるだけで屈折率感度は 2 倍以上変化する。図 5.7(b)は、$n = 1.59$ における TE_0 モードの線幅 w のディスク高さ依存性である。線幅 w は H が減少するとともに減少する。$H = 90$ nm の場合では $w = 4.5$ nm であるが、$H = 20$ nm の場合では $w = 0.25$ nm であり、ディスクが薄い場合には非常に狭帯域な共鳴が得られる。図 5.7(c)は、TE_0 モードの FOM のディスク高さ依存性である。上述の S, w の変化を反映して、FOM は H が減少するにつれて増加する。特にディスクが薄い領域での増加が著しく、$H = 20$ nm の場合には FOM = 1526 RIU^{-1} となり、$H = 90$ nm の FOM = 41.8 RIU^{-1} より 1 桁以上大きな値が得られる。このような大きな FOM は、光スイッチ等への応用に適している。図 5.6, 図 5.7 の結果から、ナノディスクの高さは QG モードの共鳴波長や線幅等の光学特性に加え、感度や FOM 等の動的制御の性能にも大きな影響を与えることがわかる。

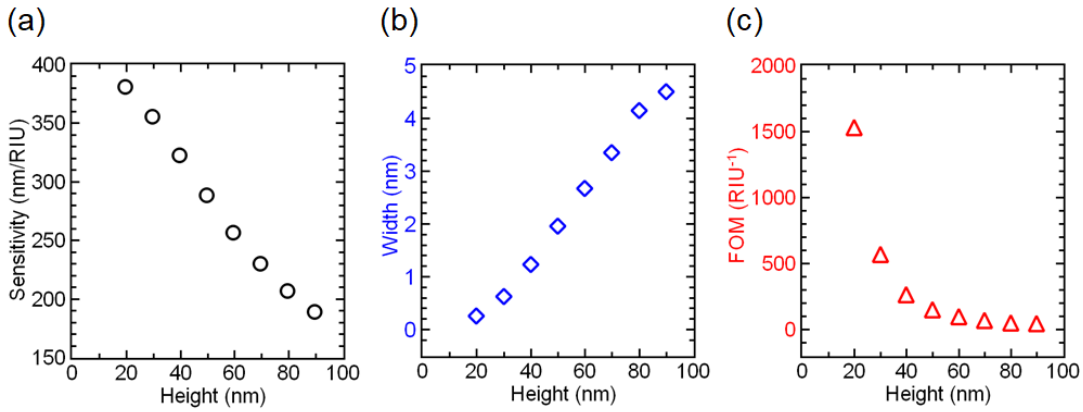

図 5.7　TE_0 モードの(a)屈折率感度、(b)線幅、(c) figure of merit (FOM)のディスク高さ依存性。データは図 5.6 に示した計算結果から抽出した。構造パラメータは t = 700 nm, D = 450 nm, P = 500 nm である。

図 5.7(a), (b)で見られた TE_0 モードの屈折率感度、線幅の振る舞いの起源を明らかにするために、局所電場のディスク高さ依存性を調べた。図 5.8(a)-(c)は、H = 20, 50, 90 nm の場合の電場分布である。図より、電場分布および電場増強度の最大値はディスク高さに大きく依存することがわかる。H = 90 nm のようにディスクが厚い場合には、電場の大部分がディスク部分に集中する。電場増強度はディスク内部で最大となり、約 14 倍である。導波路にも増強電場が存在するが、ディスク側に大きく偏って分布している。H = 50 nm の場合についてもディスクに増強電場が存在するが、導波路における増強電場の分布が H = 90 nm に比べて拡大する。H = 20 nm のようにディスクが非常に薄い場合には、増強電場は導波路全体に広がって分布するようになり、電場増強度は導波路において最大値（約 25 倍）をとる。

PS 導波路層の屈折率変化に対する光学応答に対しては、PS 導波路層に分布する電場が直接的な役割を担うと考えられる。そこで、図 5.8(a)-(c)に示した電場分布からディスクと導波路に分布する電場の積分強度を計算し、そのディスク高さ依存性を調べた。図 5.8(d)は、導波路、ディスク、構造全体（導波路+ディスク）において、それぞれ電場増強度$|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$を zx 面上で積分することで得られる値のディスク高さ依存性である。ディスクが薄いほどディスクにおける積分強度は減少するが、導波路における積分強度は増加し、それに伴って構造全体の積分強度も増加することがわかる。図 5.8(e)は、図 5.8(d)に示したディスク、導波路における電場積分強度を、それぞれ構造全体における電場積分強度で規格化して示したものである。ディスクが薄くなるほど導波路における電場積分強度の割合が高くなることがわかる。

図 5.7(b)で見られた線幅のディスク高さ依存性は、このような電場分布の変化を考慮すると次のように説明できる。TiO_2 は可視域における光吸収が比較的小さな材料であるが、消光係数 $\kappa \sim 10^{-3}$ は PS に比べると大きな値である。そのため、TiO_2 ディスクに増強電場が偏る場合の吸収損失は、PS 導波路に増強電場が偏る場合に比べて大きくなる。よって、ディス

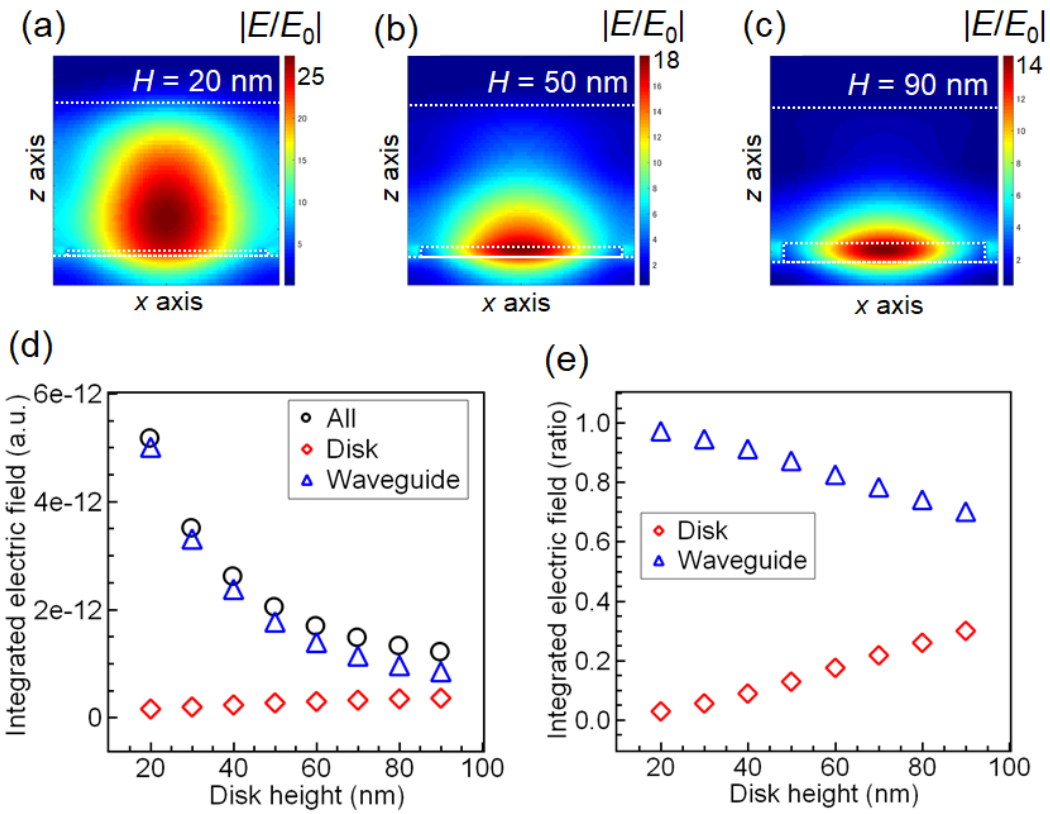

図 5.8　局所電場のディスク高さ依存性。(a) $H = 20$ nm, (b) $H = 50$ nm, (c) $H = 90$ nm の場合の電場分布。(d)ディスク、導波路、構造全体における電場の積分値。(e) ディスク、導波路における電場の積分値の比。構造パラメータは $t = 700$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。

クが薄いほど線幅が狭くなるのは、導波路に分布する局所電場の割合が増加することで吸収損失が減少するためと考えられる。

図 5.7(a)に示した屈折率感度のディスク高さ依存性についても図 5.8(e)から説明できる。メタサーフェスを用いたセンサーに関する先行研究によると、メタサーフェス表面の屈折率感度はメタサーフェスの構造内部と表面に染み出した電場の積分強度の和に対する表面に染み出した電場の積分強度の割合に概ね比例することが報告されている [193]。メタサーフェス表面を導波路に置き換えて考えると、本研究の複合構造における導波路の屈折率感度も先行研究と同様に扱うことができる。実際、図 5.8(e)に示した導波路の積分強度の割合と図 5.7(a)の屈折率感度を比べると、いずれもディスク高さの増加とともに概ね線形に減少しており、これらの間には相関があることが確認できる。したがって、屈折率感度を高くするためには、導波路に分布する局所電場の割合を増加させることが重要であり、その一つの方法として、本節のようにディスクを薄く設計することが有効である。

5.4　実験方法

以下では、フォトクロミック効果による QG モード共鳴波長の動的制御の実証実験を行う。本節では、試料作製方法と測定方法を述べる。

5.4.1　試料作製方法

試料作製工程の概要を図 5.9 に示す。まず図 5.9(a)-(e)の工程により TiO_2 ディスクアレイを作製し、その上に図 5.9(f)のように SP-PS 薄膜を製膜する。TiO_2 ディスクアレイの作製にあたっては、当研究室の先行研究で報告されている作製方法と作製条件を参考にした [190,194,195]。構造パラメータの目標値は、$t = 700$ nm, $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm とした。以下に、試料の作製方法と作製条件を記す。

(a) TiO_2 薄膜の堆積

まず、RF マグネトロンスパッタリング法により TiO_2 薄膜を SiO_2 基板上に堆積させた。ANELVA 製のスパッタ装置（SPF-210H 型）を用い、ターゲットには高純度化学研究所製の titanium (IV) oxide を用いた。SiO_2 基板はアセトンと IPA で 5 分間ずつ超音波洗浄処理を施したものを用いた。スパッタ条件は、Ar ガス圧を 20 mTorr、Ar ガス流量を 20 sccm、パワーを 100 W とした。このスパッタ条件における TiO_2 膜の堆積レートは 5.78 nm/min と見積もられている [190]。70 nm の TiO_2 薄膜を得るために、堆積時間は 12 分 7 秒とした。

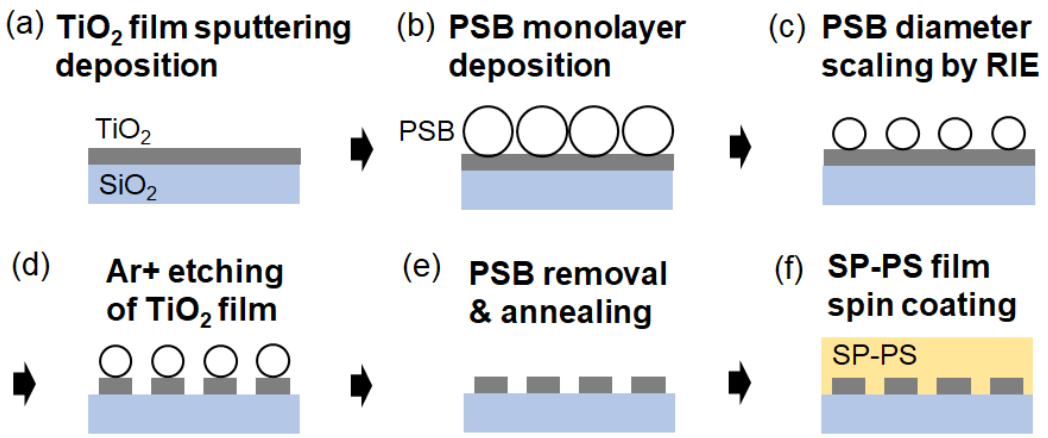

図 5.9　試料作製方法。(a)-(e) TiO_2 ディスクアレイ作製方法。(a) SiO_2 基板上に TiO_2 のスパッタ薄膜を堆積する。(b) ポリスチレンビーズ(PSB)の単層膜を堆積する。これをエッチングマスクとして用いる。(c) PSB の直径を反応性イオンエッチング（RIE）により調節する。(d) PSB をマスクとして TiO_2 薄膜を Ar+エッチングにより削る。(e) PSB を除去し、アニール処理を行う。(f) SP-PS 薄膜をスピンコート法により堆積する。

(b) ポリスチレンビーズ（PSB）単層膜の堆積

TiO_2ディスクアレイ構造を形成するためのエッチングマスクとして、TiO_2薄膜上部にPSBの単層の六方最密構造を堆積させた。まず、PSBの分散液を水槽に張った水面に静かに滴下し、PSBを水面上で自己凝集させた。本研究では直径500 nmで粒径の揃った表面非修飾のPSB分散液を使用した（Polysciences, 2.5% Solids-Latex, 0.50 μm）。粒径の揃ったPSBは、自己凝集により水面上に単層の六方最密構造を形成する [196]。それを水面に対して浅い角度ですくい取ることで、TiO_2スパッタ膜の上部にPSBの六方最密構造を転送した。詳細な作製方法は [195]にまとめられている。

(c) PSBの粒径制御

PSB エッチングマスクの直径を制御するために、酸素による反応性イオンエッチング（RIE）を行った。PS は酸素プラズマと反応することで分解されるため、この処理によりPSBの直径を小さくすることができる。RIEの装置にはANELVA製のL-201Dを用いた。酸素ガス圧を10 Pa、酸素ガス流量を3.5-3.7 sccm、パワーを50 Wとした。直径500 nmのPSBをディスク径の目標値である450 nmに減少させるために、エッチング時間は17秒とした。エッチング時間は先行研究 [195]を参考にして決定した。

(d) TiO_2薄膜のエッチング

TiO_2ディスク構造を形成するために、PSB をマスクとして Ar^+イオンエッチングを行った。エッチングには(a)と同じスパッタ装置を用いた。エッチング条件は、Ar ガス圧を 20 mTorr、Arガス流量を20 sccm、パワーを100 Wとした。この条件におけるTiO_2スパッタ膜のエッチングレートは7.98 nm/min と見積もられている。高さ 70 nm の TiO_2薄膜を確実に削りきるために、エッチング時間は10分とした。PSBの熱溶解を防ぐために、エッチングは1分ずつ行い、間に5分以上の冷却時間を置くようにした。

(e) TiO_2ディスク構造のアニール処理

エッチングを終えた後、PSBマスクを除去するため、N,N-ジメチルホルムアミド（和光純薬）に浸漬させた試料を超音波洗浄機に2時間以上かけた。その後、500℃の大気雰囲気で1 時間のアニール処理を行った。TiO_2は Ar^+イオンスパッタによって 3 価や 2 価の酸化物（Ti_2O_3, TiO など）に還元されることが知られているため [197]、これらの還元された物質を再び酸化して TiO_2に戻すことが本アニール処理の目的である。アニール処理には、三陽理化学器械製作所製の管状電気炉（SYK-460-MA）を用いた。

(f) SP-PS 薄膜の堆積

スピンコート法により、ディスクアレイ構造の上にSP-PS薄膜を堆積させた。SP-PS薄膜

の製膜方法は 4.3.1 節に記載した方法と同じである。濃度 $c_1 = 7$ wt%, $c_2 = 20$ wt%の SP-PS トルエン溶液を作製し、回転数 $N = 2000$ rpm でスピンコートを行った。c_1 は SP-PS 溶液に対する PS の質量比を、c_2 は PS に対する SP 色素の質量濃度を表す。濃度 c_1 と回転数 N は SP-PS 薄膜の目標膜厚 $t = 700$ nm が得られるように選んだ。濃度 c_2 は先行研究 [155]を参考にして SP-PS 薄膜に UV 照射による 0.1 程度の屈折率変化が期待できる条件を選んだ。スピンコート終了後、50 °C に熱したホットプレートを用いて大気下で 30 分程度のベーキングを行った。

5.4.2　測定方法

図 5.10(a)に示す光学系を用いて、試料に平行光を垂直入射した際の透過スペクトルを測定した。タングステンランプを光源として用いた。光源からの白色光を平行光にするために、光源の直後にアパーチャー（直径 $\Phi = 1$ mm）を設置し、アパーチャーから焦点距離の位置に凸レンズ（焦点距離 $f = 150$ mm）を設置した。このような配置で凸レンズを通過して出てくる光のコリメーション半角は $\theta = \tan^{-1}(\Phi/2f) \sim 0.2°$ と推定され、平行度の高い光となる。この平行光の直径をアパーチャーで $\Phi = 1$ mm とし、試料に照射した。

試料を図 5.10(a)のようにサンプルホルダーに固定し、SiO_2 基板側から入射した。サンプルホルダーには直角プリズムを用い、プリズム側面の辺から~1 mm 程度の部分に試料の一

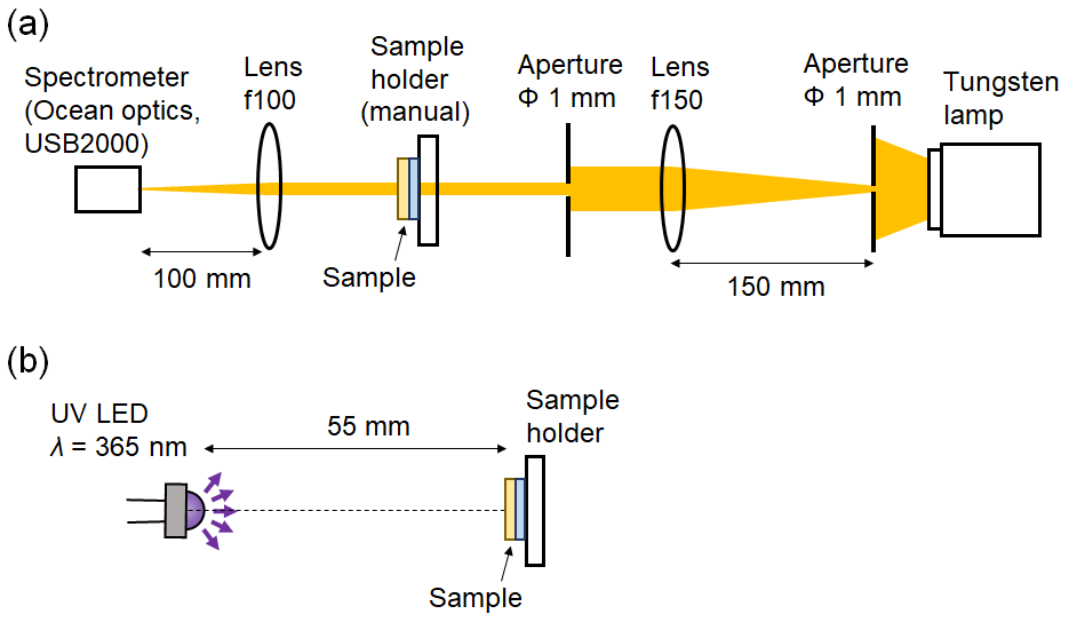

図 5.10　(a) 透過スペクトルの測定系。試料の SiO_2 基板側から径 1 mm の白色の平行光を垂直入射した際の透過スペクトルが得られる。(b) UV 励起光の照射方法。SP-PS 薄膜側から $\lambda = 365$ nm の UV 光を試料全面に照射する。

辺をテープで固定した。サンプルホルダーを多軸ステージ上に固定し、ステージに付属のマイクロメータを用いて試料の位置と入射角を手動で調節した。その際、試料表面を光軸と垂直にするために、試料からの反射光が試料前方のアパーチャーの中心を通るように調節した。透過光の光強度スペクトルを小型分光器（Ocean optics, USB2000）を用いて測定した。このスペクトルをサンプルホルダーに何も付けない状態で得られた光強度スペクトルで除算することで、試料の透過率スペクトルを得た。

透過スペクトルの UV ドーズ量依存性を調べるために、図 5.10(b)のような配置で試料に UV 励起光を照射した。励起光源として $\lambda = 365$ nm の LED ランプ（日亜化学工業、NVSU233A）を図のように試料表面から法線方向に 5.5 cm 離れた位置に設置し、SP-PS 薄膜側から照射した。試料に入射する直前の位置での UV 励起光強度は、3.04 mW/cm^2 と見積もられた。一連の測定は以下の順序で行った。まず試料に UV 励起光を照射しない状態（Dark）で透過スペクトルを測定した。その後、UV 励起光を 3.04 mW/cm^2 の一定強度で一定時間試料に照射した。UV 光照射を止めた後、直ちに透過スペクトルを測定した。続けて、再びある一定時間 UV 励起光を照射した。以後、透過スペクトル測定と UV 光照射を繰り返すことで、同一の試料に対して UV ドーズ量のみが異なる一連の透過スペクトルを得た。以上の測定は常温の暗室で行った。

5.5 実験結果

透過スペクトルの測定結果を図 5.11(a)に示す。SP-PS 薄膜を堆積させる前（TiO_2 ディスクアレイ構造）と SP-PS 薄膜堆積後（TiO_2 ディスクアレイ-SP-PS 導波路複合構造）の試料の透過スペクトルを示している。SP-PS 薄膜堆積前の試料では、$\lambda = 630$ nm 付近にブロードな透過ディップが確認された。一方で、SP-PS 薄膜堆積後の試料では、$\lambda = 700$ nm 付近に深い透過ディップが見られ、$\lambda = 650$ nm 付近にも浅い透過ディップが確認できる。$\lambda = 700$ nm 付近の透過ディップの線幅は~16 nm、ディップ深さは~34%と見積もられた。

図 5.11(a)で見られた透過ディップの振る舞いを、電磁気計算と比較する。図 5.11(b)は、試料作製において目標とした構造（$H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm）の TiO_2 ディスクアレイの透過スペクトルである。実験と同様に、PS 薄膜を堆積させる前（$t = 0$ nm）と $t = 700$ nm の PS 薄膜を堆積させた構造の透過スペクトルを示している。$t = 0$ nm の場合では、λ~660 nm に大きな透過ディップ、λ ~630 nm に浅い非対称なディップが存在する。5.3.2 節の電磁気解析から、これらのディップはそれぞれ TE_0 モード、TM_0 モードの共鳴に対応することが分かっている。$t = 700$ nm の場合では、λ ~720 nm に大きな透過ディップが存在し、短波長側に 3 つの比較的浅い透過ディップが見られる。これらのディップは、長波長側から TE_0 モード、TM_0 モード、TE_1 モード、TM_1 モードである。$t = 700$ nm の TE_0、TM_0 モードの透過ディップは、$t = 0$ nm の場合に比べて~60 nm 長波長シフトしている。

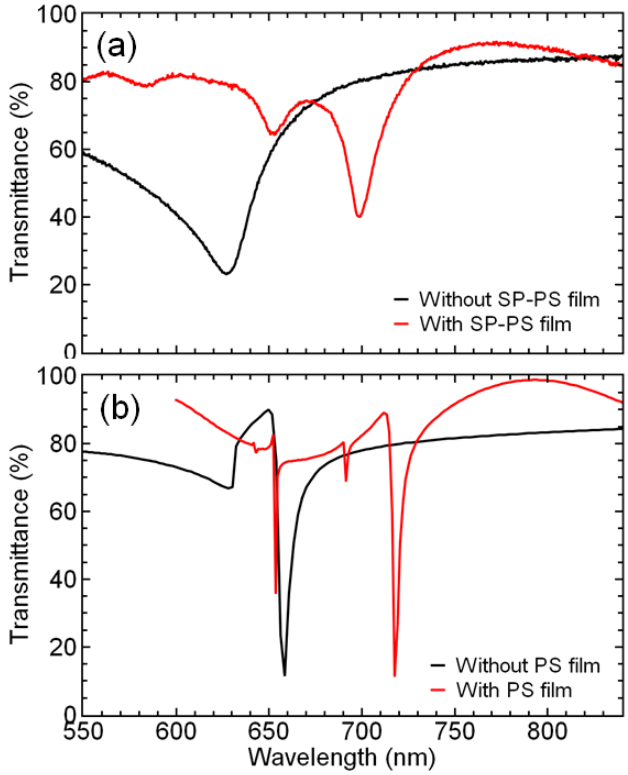

図 5.11　(a) 作製した試料の SP-PS 薄膜堆積前後の透過スペクトル測定結果。(b) TiO_2 ディスクアレイ構造（$t = 0$ nm）と TiO_2 ディスクアレイ構造の上部に PS 薄膜（$t = 700$ nm）を含む構造の透過スペクトルの計算結果。構造パラメータは $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm である。

SP-PS 薄膜堆積前の $\lambda = 630$ nm 付近の透過ディップと SP-PS 薄膜堆積後の $\lambda = 700$ nm 付近の透過ディップは最も長波長側に現れていることから、これらは TE_0 モードに由来すると考えるのが妥当である。また、SP-PS 薄膜堆積後の $\lambda = 650$ nm 付近に現れている透過ディップは、薄膜堆積による高次のモードの出現を反映している。 TE_0 モードの透過ディップ波長は計算に比べて 20-30 nm 程度短波長側に存在するが、この原因には作製プロセスで生じる構造パラメータの誤差が考えられる。また、透過ディップの線幅が計算に比べて広くなっているが、これはディスク構造の表面ラフネスや周期配列の部分的な乱れ等による散乱ロスが原因と考えられる。これらの要因が共鳴ディップの波長や線幅に与える影響は複雑であり、計算に反映させて定量的に評価することは難しい。しかしながら、図 5.11(a)と図 5.11(b)を比べることで、TE_0 モードの透過ディップ波長や SP-PS 薄膜の堆積による透過ディップ波長のシフト量は、目標とした構造（$t = 700$ nm, $H = 70$ nm, $D = 450$ nm, $P = 500$ nm）の光学応答と概ね一致していると言える。

図 5.12 は、図 5.11(a)に示した試料に対して UV 照射実験を行った結果である。実験では、5.4 節で述べたとおり、SP-PS 薄膜側から $\lambda = 365$ nm の UV 励起光を 3.04 mW/cm^2 のパワー

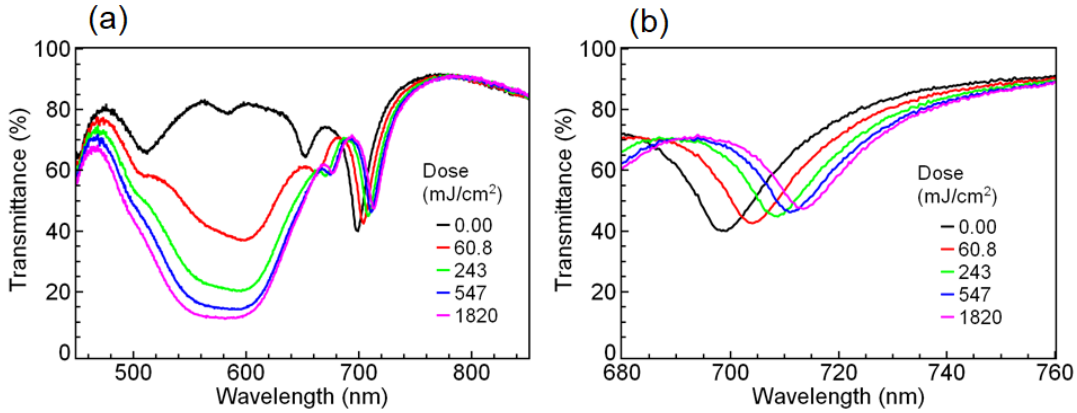

図 5.12　試料に対する UV 照射実験結果。(a) 450 - 850 nm の波長範囲、(b) 680 – 760 nm の波長範囲における透過スペクトル。試料は図 5.11(a)に示したものと同じである。UV 励起光の波長は $\lambda = 365$ nm であり、凡例は累積の UV ドーズ量を表す。

密度で照射した。図 5.12 では、励起光のパワー密度と累積照射時間の積で定めるドーズ量を 0 から 1820 mJ/cm^2 まで段階的に変化させた際の透過スペクトルの測定結果を示している。大きな特徴として、UV 照射前（Dark）に λ ~700 nm に存在した共鳴ディップが UV ドーズ量の増加とともに長波長側へシフトすることが分かる。また、UV 励起光照射後の試料では、Dark の試料に比べて~460 nm から~680 nm の波長範囲における透過率が大きく減少していることが分かる。この波長範囲は、前章の図 4.6(a)において、UV 照射後の SP-PS 薄膜に吸収帯が現れる領域と一致していることから、透過率の減少は SP-PS 薄膜のフォトクロミック効果による消光係数の増加により説明できる。したがって、λ ~700 nm の共鳴ディップの長波長シフトは、同じく SP-PS 薄膜のフォトクロミック効果による屈折率増加に由来するものと考えられる。

UV 光照射後の Dark に対する透過率変化量のスペクトル（$\Delta T = T_{\mathrm{UV}} - T_{\mathrm{Dark}}$）を図 5.13(a)に示す。波長範囲は図 5.12(a)と同じである。$\lambda <$ ~680 nm の領域では、UV ドーズ量の増加とともに透過率が減少し、Dark に対する変化量は最大で 70%となる。これは、先に述べた通り、SP 分子のフォトクロミック反応による SP-PS 薄膜の光吸収増加に由来する。一方で、$\lambda \sim 700$ nm では正の透過率変化を示しており、その少し長波長側の~715 nm において負の透過率変化が見られる。~700 nm $< \lambda <$ ~715 nm は、図 5.12(a)において共鳴ディップのシフトが観測された波長範囲であるため、この特徴的な透過率変化は共鳴ディップのシフトによるものである。図 5.13(b)は、$\lambda \sim 700$ nm（図 5.13(a)の破線）における透過率変化量と、図 5.12(a)において Dark 条件下で $\lambda \sim 700$ nm に存在した共鳴ディップのシフト量を、UV ドーズ量の関数として示したものである。共鳴ディップのシフト量は最大で~15 nm であり、線幅（~16 nm）と同程度の共鳴シフトが実現されている。共鳴ディップのシフトに伴って、$\lambda \sim 700$ nm の透過率は~30%変化した。このような共鳴ディップのシフトに伴う透過率変化量

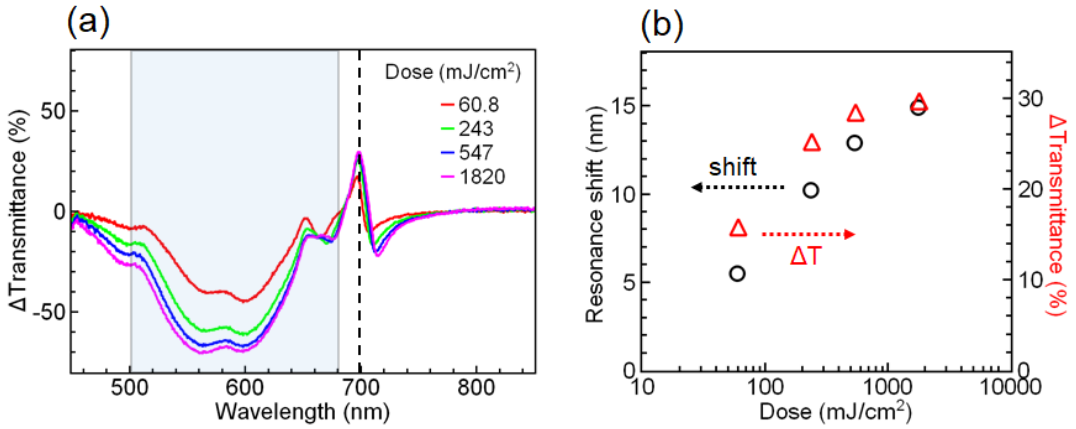

図 5.13　(a) UV 照射後の透過率 T_{UV} と Dark の透過率 T_{Dark} の差分のスペクトル（$\Delta T = T_{UV} - T_{Dark}$）。青色の網掛け領域は UV 照射後の SP-PS 薄膜の吸収帯を表し、破線は UV 照射前の共鳴ディップ波長を表す。実験データは図 5.12 に示したものと同じである。(b) Dark において $\lambda \sim 700$ nm に存在した共鳴ディップのシフト量と(a)の破線の波長における透過率変化量の UV ドーズ量依存性。横軸を対数で表示している。

は、ディップの深さに依存する。ディップの深さは構造パラメータに依存し、同種の構造に関する先行研究では、100%に近い透過ディップが得られている [183]。したがって、本章で提案した構造では、適切な構造パラメータを選べば、UV 照射による共鳴シフトに基づいて 100%に近い透過率変化が見込まれ、光スイッチ等への応用展開が期待できる。

5.6　まとめ

本章では、共鳴波長の動的制御が可能なメタサーフェス構造として、SP 分子を含んだ平面導波路と TiO_2 ナノディスクアレイの複合構造を提案した。電磁気計算により、複合構造に平面波を垂直入射することで QG モードが共鳴的に励起でき、透過スペクトルに数 nm からサブナノメートルの狭帯域なディップが現れることを確認した。本構造は導波路の屈折率変化に対して 200-400 nm/RIU の感度を持っており、メタサーフェス動作波長の動的制御に関する先行研究と同程度の感度で QG モードの共鳴波長の動的制御が可能である。屈折率感度はディスク高さに大きく依存し、屈折率感度は導波路に存在する電場の積分強度の構造全体に対する割合により概ね決定されることを示した。

複合構造を実際に作製し、UV 照射実験を行った。QG モードの共鳴波長は UV ドーズ量の増加に伴って長波長シフトし、最大で~15 nm の波長範囲にわたる共鳴波長の動的制御を実証した。この波長シフトは、SP 分子のフォトクロミック反応に基づく屈折率変化によるものである。シフト量は QG モードの実験的な線幅と同程度であり、この波長シフトに基づ

いて、共鳴波長付近の狭い波長領域において、30%程度の透過率変化が得られる。

本章の複合構造におけるディスクアレイは回折格子の役割を担っており、プリズム等の厚い光学素子を用いることなく導波モード（QG モード）を励起できる。さらに、導波路にフォトクロミック色素を組み込むことで QG モードに光機能性を与えることができ、一つの光機能として光照射による共鳴波長の動的制御が可能となる。導波路とディスクアレイの複合構造はさらに、2-4 章の多層膜構造にも展開できると考えられる。つまり、本章の複合構造はディスクアレイ直上に 1 層の平面導波路を配置したものであるが、その上にさらにスペーサー層と第 2 の平面導波路を堆積させて多層膜構造とすることが可能である。このような多層膜構造-ディスクアレイ複合構造では、本章と同様に平面波を垂直入射することで第 1 の導波路に QG モードを励起することができ、さらに QG モードはスペーサー層を介して第 2 の導波路の PWG モードを励起可能である。したがって、QG モードと PWG モードの結合による Fano 共鳴を実現することが原理的に可能であると考えられる。また、導波路を光機能化することで、2-4 章で示したような光機能を与えることも可能である。多層膜構造-ディスクアレイ複合構造はプリズムを必要としないので、薄型のデバイスに組み込むことが期待できる。このように、本章の結果はメタサーフェスの動作波長の動的制御に加えて、2-4 章に示した多層膜構造の応用可能性を拡大させることにも寄与すると考えられる。

第 6 章　結論

本論文では、蛍光色素やフォトクロミック色素といった光機能性色素をドープした平面導波路系における結合導波モードの光学応答を調べた。2 つの導波路層（導波路コア層）がスペーサー層で隔てられた誘電体多層膜構造に対し、導波路コアの片方または両方に光機能性色素をドープした。プリズム結合法を用いて結合導波モードを励起し、角度スキャン ATR スペクトルと蛍光スペクトルによって光学応答を調べた。蛍光色素を用いた多層膜構造では、2 種類の蛍光色素を 2 つの導波路層にそれぞれドープすることにより、結合導波モード励起に伴う局所電場を複数の層において可視化することに成功した。この方法を用いて、導波モード間の結合強度を系統的に変化させた場合の各導波路コア層における局所電場の振る舞いを実験的に調べ、Fano 共鳴とモード分裂では局所電場の分光的な振る舞いが大きく異なることを示した。モード分裂の場合には双方の導波路層からの蛍光スペクトルに明確な分裂が見られるが、Fano 共鳴の場合には片方の導波路層からの蛍光が Fano-like な振る舞いを示し、もう一方の導波路層からの蛍光は Lorentzian-like な振る舞いを示す。フォトクロミック色素を用いた多層膜構造では、フォトクロミック反応に伴う光吸収変化を活用することで、Fano 共鳴に伴って ATR スペクトルに現れる非対称なスペクトル形状を可視光または紫外光の照射によって動的制御（光制御）することに成功し、さらにフォトクロミック反応に基づく吸収変化量の大きな色素を選択することで、EIT-like から EIA-like に至る大幅なスペクトル変調を実現した。また、多層膜構造ではフォトクロミック反応に基づく吸収率の変化量が単層膜構造に比べて 2 桁程度増強することを見出した。さらに、グレーティング結合型の平面導波路構造の光機能化についても検討し、導波モードの共鳴波長が光照射によって動的制御できることを示した。この結果は、平面多層膜構造にも展開できるものと考えられ、動的制御可能な Fano 共鳴を有する非常に薄型の素子等の実現が期待される。

本論文で得られた結果の詳細は以下の通りである。第 2 章では、蛍光色素を用いて、結合導波モードに伴う局所電場の実験的観測を行った。試料構造は、SF11 ガラス基板上に PVA, DCM-PS, PVA, C314-PS, PVA を堆積させた誘電体 5 層構造である。DCM-PS 層と C314-PS 層は導波路コアとして機能し、それぞれの導波路層に励起される PWG モードが結合することで、誘電体 5 層構造には結合導波モードが生じる。導波路層にドープした蛍光色素 DCM, C314 は、各導波路層の局所電場強度を発光強度に変換して可視化する機能を持つ。これら 2 種類の蛍光色素は、吸収波長帯に重なりを持つが、発光波長帯には重なりを持たないような組み合わせであるため、単色の励起光入射で双方の蛍光色素が励起可能であり、発光の観測波長帯を制限することで各導波路層からの発光強度を分離して測定することができる。このように蛍光色素を含んだ多層膜構造を ATR 配置で励起し、角度スキャン蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光増強度（FLEF）スペクトルは、電磁気計算とよく一致した。また電磁気学的な考察により、FLEF スペクトルが導波路層における局所電場の積分強度の

振る舞いをよく再現することを示した。第 2 章で提案した発光体を構造に導入することで構造内部の局所電場を観測するという手法は、多層膜構造のみならず様々なナノ構造体にも展開できる可能性がある。

また第 2 章では、導波路層にドープする蛍光色素の濃度（導波路層の消光係数）を調節することで、ブロードな PWG モードとシャープな PWG モードが結合する BS 試料と、シャープな PWG モードどうしが結合する SS 試料の 2 種類の系統の試料を用意し、それぞれの系統について、導波路層間のスペーサーPVA 膜の厚さを変えたときの各導波路層の局所電場応答の変化を調べた。BS 試料では、DCM-PS 層の FLEF スペクトルが Fano-like な振る舞いを示す一方、C314-PS 層の FLEF スペクトルは Lorentzian-like な振る舞いを示し、Fano 共鳴に典型的な局所電場の振る舞いが実験的に観測された。また結合強度が高くなると、Fano 共鳴的な局所電場の振る舞いから coupled mode の振る舞いへと移行する様子も確認された。SS 試料では、強結合領域まで変化させた場合に、2 つの coupled mode によるピークの分裂が双方の導波路層に関して明瞭に観測された。また、結合調和振動子モデルを用いて局所電場の振る舞いの詳細を解析し、以下の知見を得た。各導波路層における局所電場の平均強度の振る舞いは、結合調和振動子モデルによってよく再現される。結合調和振動子モデルより導かれる一般化 Fano 関数への近似は、スペーサー膜厚が高い弱結合領域においてのみ有効である。また、スペーサー膜厚が変わると、導波モード間の結合強度のみならず、各導波路層における導波モードの共鳴波数や減衰定数といった特性も変化する。さらに、強結合の場合には、導波路層における局所電場のスペクトルは、coupled mode の振る舞いを概ね忠実に反映する。

第 3 章では、フォトクロミック色素を用いて、ATR スペクトルに現れる Fano 共鳴のスペクトル形状を光照射によって動的制御する方法を提案した。試料構造は、SF11 ガラス基板上に DR1-PS, PVA, PS を堆積させた誘電体 3 層構造である。本構造では DR1-PS と PS が導波路コアとして機能するが、DR1-PS から SF11 側へは放射を伴うため、DR1-PS 層では HLG モード、PS 層では PWG モードが励起される。これらの干渉により、Fano 共鳴が生じる。$\lambda = 459$ nm のプローブ光と $\lambda = 441$ nm のポンプ光を用いて、ポンプ-プローブ ATR 測定を行った。その結果、Fano 共鳴に伴って ATR スペクトルに現れる非対称なスペクトル形状がポンプ光強度に応じて変化した。ATR スペクトルは一般化 Fano 関数で再現され、q パラメータはポンプ光強度の増加に伴って 0.381 から 0.516 まで増加した。ATR スペクトルの変化は、主に DR1-PS 層の消光係数を減少させることによって電磁気計算で再現された。ポンプ光非照射時に対する DR1-PS 層の消光係数の減少率は~52%であった。消光係数の減少は、DR1 分子のフォトクロミック反応によるものである。このことを反映して、ATR スペクトルの応答にはポンプ光の偏光依存性が存在し、DR1 分子に特徴的な過渡応答を示す。さらに、電磁気計算によって誘電体 3 層構造の各層の吸収スペクトルを調べ、DR1-PS 層の光吸収量が減少することが、観測された ATR スペクトル線の形状変化に直結することを示した。このように、フォトクロミック色素の吸収変化を利用することで、Fano 共鳴のスペクトル線の

動的な形状制御を実証した。先行研究で報告された屈折率変化によるスペクトル線のシフトと合わせると、高い自由度でのスペクトル線の動的制御が可能となる。

第 4 章では、第 3 章で述べた内容をさらに進展させ、ATR スペクトルの形状が EIT-like から Fano-like を経て EIA-like に至るまで広範囲に動的制御できることを示した。試料構造は、第 3 章と同じく誘電体 3 層構造であるが、フォトクロミック色素としてフォトクロミック反応に基づく吸収変化のダイナミックレンジが大きな SP を用いた。2 種類の試料 Sample A と Sample B を作製した。Sample A では、SF11 ガラス基板上に SP-PS, PVA, SB35-PS を堆積させ、Sample B では、SF11 ガラス基板上に SB35-PS, PVA, SP-PS を堆積させた。SB35 は、導波路層の吸収を調節するために用いた。いずれの試料についても、SP-PS と SB35-PS が導波路コアとして機能し、SF11 に接した導波路における HLG モードと、もう一方の導波路の PWG モードが結合することで結合導波モードが生じる。Sample A, B に対し、紫外光を照射することで SP 分子のフォトクロミック反応を起こし、紫外光の照射量を段階的に変えながら λ = 632.8nm のプローブ光で ATR 測定を行った。紫外光のドーズ量が増加するとともに、Sample A の ATR スペクトルは EIA-like から Fano-like を経て EIT-like な形状に変化し、Sample B の ATR スペクトルは EIT-like から Fano-like を経て EIA-like な形状に変化した。また、Sample B に紫外光を照射したときの吸収率変化量は、ガラス基板上に製膜した SP-PS 単層膜に比べて 2 桁程度増強した。電磁気計算により、Sample A, B の吸収スペクトル（ATR スペクトル）は、HLG 層が示す EIT-like な吸収スペクトルと、PWG 層が示す Lorentzian-like な吸収スペクトルの重ね合わせで決まることが分かった。紫外光照射に伴う ATR スペクトル形状の大幅な変化は、上記のような吸収スペクトル形状を有する SP-PS 層の大幅な吸収強度増加から説明できる。光照射によって Fano 共鳴の線形状をこのように広範囲に制御した研究は、これが初めてである。

第 5 章では、グレーティング結合型の平面導波路構造において、フォトクロミック色素を用いることで導波モードの共鳴波長を動的制御できることを実証した。試料構造は、SiO_2 ガラス基板上に形成された TiO_2 ナノディスクの六方格子構造の直上に 1 層の SP-PS 平面導波路を配置した、ナノ周期構造と平面導波路の複合構造である。ナノ周期構造がグレーティングとして機能することで、自由空間から光を入射するだけで導波モード（QG モード）が励起でき、プリズム結合型に比べて薄型の素子とすることができる。電磁気計算により、平面波入射で QG モードを励起でき、透過スペクトルに数 nm からサブナノメートルの狭帯域なディップが現れることを確認した。QG モードの共鳴波長は導波路の屈折率が増加すると長波長シフトを示し、その感度は 200-400 nm/RIU であることが分かった。これはメタサーフェス動作波長の動的制御に関する先行研究で報告されている値と同程度である。また、屈折率感度はディスクの高さに大きく依存し、屈折率感度は導波路に存在する電場の積分強度の構造全体に対する割合に支配されることを示した。実験により、試料に紫外光を照射することで SP 分子のフォトクロミック反応を誘起し、紫外光の照射量を段階的に変えながら透過スペクトルを測定したところ、最大で~15 nm の波長範囲にわたる QG モードの共鳴波長

シフトが確認された。この波長範囲は QG モードの実験における線幅と同程度であり、この波長シフトに基づいて、共鳴波長付近で 30%程度の透過率変化が得られる。このような特性は、透過型の光変調器などへの応用が期待できる。ナノ周期構造-平面導波路複合構造ではプリズム等の厚い光学素子を用いることなく導波モード（QG モード）を励起できる。本構造の平面導波路を多層膜構造に置き換えてナノ周期構造-平面多層膜複合構造とすると、QG モードと PWG モード等による結合導波モードも自由空間から励起できるようになると考えられる。さらに、この複合構造に光機能性分子を導入すると、第 2 章から第 4 章で示したような結合導波モードに伴う局所電場の可視化、蛍光スペクトルの変調、スペクトルの動的制御などの機能を引き出すことも原理的に可能である。このような複合構造は厚いプリズムを必要としないので、薄型のデバイスに組み込むことが期待でき、多層膜構造の応用可能性を拡大させることにも寄与すると考えられる。

参考文献

[1] N. Meinzer, W. L. Barnes, and I. R. Hooper, *Plasmonic Meta-Atoms and Metasurfaces*, Nat. Photonics **8**, 889 (2014).

[2] A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, and B. Luk'yanchuk, *Optically Resonant Dielectric Nanostructures*, Science (80-.). **354**, aag2472 (2016).

[3] S. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications* (Springer Book, New York, 2007).

[4] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1998).

[5] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, *Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers*, Nano Lett. **4**, 899 (2004).

[6] J. Yan, P. Liu, Z. Lin, H. Wang, H. Chen, C. Wang, and G. Yang, *Directional Fano Resonance in a Silicon Nanosphere Dimer*, ACS Nano **9**, 2968 (2015).

[7] B. Gallinet and O. J. F. Martin, *Influence of Electromagnetic Interactions on the Line Shape of Plasmonic Fano Resonances*, ACS Nano **5**, 8999 (2011).

[8] B. Gallinet, T. Siegfried, H. Sigg, P. Nordlander, and O. J. F. Martin, *Plasmonic Radiance: Probing Structure at the Ångström Scale with Visible Light*, Nano Lett. **13**, 497 (2013).

[9] N. J. Halas, S. Lal, W. S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Plasmons in Strongly Coupled Metallic Nanostructures*, Chem. Rev. **111**, 3913 (2011).

[10] U. Fano, *Sullo Spettro Di Assorbimento Dei Gas Nobili Presso Il Limite Dello Spettro d'arco*, Nuovo Cim **12**, 154 (1935).

[11] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).

[12] B. Luk'Yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, *The Fano Resonance in Plasmonic Nanostructures and Metamaterials*, Nat. Mater. **9**, 707 (2010).

[13] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, *Fano Resonances in Nanoscale Structures*, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257 (2010).

[14] M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar, *Fano Resonances in Photonics*, Nat. Photonics **11**, 543 (2017).

[15] E. Kamenetskii, A. Sadreev, and A. Miroshnichenko, *Fano Resonances in Optics and Microwaves* (Springer, Springer, 2018).

[16] N. Verellen, Y. Sonnefraud, H. Sobhani, F. Hao, V. V. Moshchalkov, P. Van Dorpe, P. Nordlander, and S. A. Maier, *Fano Resonances in Individual Coherent Plasmonic Nanocavities*, Nano Lett. **9**, 1663 (2009).

[17] Y. Yang, I. I. Kravchenko, D. P. Briggs, and J. Valentine, *All-Dielectric Metasurface Analogue of Electromagnetically Induced Transparency*, Nat. Commun. **5**, 5753 (2014).

[18] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso, *Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters*, Opt. InfoBase Conf. Pap. **328**, 1135 (2010).

[19] M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, H. Giessen, A. P. Alivisatos, and N. Liu, *Transition from Isolated to Collective Modes in Plasmonic Oligomers*, Nano Lett. **10**, 2721 (2010).

[20] M. W. Klein, T. Tritschler, M. Wegener, and S. Linden, *Lineshape of Harmonic Generation by Metallic Nanoparticles and Metallic Photonic Crystal Slabs*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **72**, 115113 (2005).

[21] M. Galli, S. L. Portalupi, M. Belotti, L. C. Andreani, L. O'Faolain, and T. F. Krauss, *Light Scattering and Fano Resonances in High-Q Photonic Crystal Nanocavities*, Appl. Phys. Lett. **94**, 071101 (2009).

[22] Y. S. Joe, A. M. Satanin, and C. S. Kim, *Classical Analogy of Fano Resonances*, Phys. Scr. **74**, 259 (2006).

[23] B. Gallinet and O. J. F. Martin, *Ab Initio Theory of Fano Resonances in Plasmonic Nanostructures and Metamaterials*, Phys. Rev. B **83**, 235427 (2011).

[24] B. Gallinet and O. J. F. Martin, *Relation between near–Field and Far–Field Properties of Plasmonic Fano Resonances*, Opt. Express **19**, 22167 (2011).

[25] K. L. Lee, J. Bin Huang, J. W. Chang, S. H. Wu, and P. K. Wei, *Ultrasensitive Biosensors Using Enhanced Fano Resonances in Capped Gold Nanoslit Arrays*, Sci. Rep. **5**, 8547 (2015).

[26] C. Wu, A. B. Khanikaev, R. Adato, N. Arju, A. A. Yanik, H. Altug, and G. Shvets, *Fano-Resonant Asymmetric Metamaterials for Ultrasensitive Spectroscopy and Identification of Molecular Monolayers*, Nat. Mater. **11**, 69 (2012).

[27] W. S. Chang, J. B. Lassiter, P. Swanglap, H. Sobhani, S. Khatua, P. Nordlander, N. J. Halas, and S. Link, *A Plasmonic Fano Switch*, Nano Lett. **12**, 4977 (2012).

[28] L. Stern, M. Grajower, and U. Levy, *Fano Resonances and All-Optical Switching in a Resonantly Coupled Plasmonic-Atomic System*, Nat. Commun. **5**, 4865 (2014).

[29] Y. Yu, M. Heuck, H. Hu, W. Xue, C. Peucheret, Y. Chen, L. K. Oxenløwe, K. Yvind, and J. Mørk, *Fano Resonance Control in a Photonic Crystal Structure and Its Application to Ultrafast Switching*, Appl. Phys. Lett. **105**, 061117 (2014).

[30] Y. Yu, W. Xue, E. Semenova, K. Yvind, and J. Mork, *Demonstration of a Self-Pulsing Photonic Crystal Fano Laser*, Nat. Photonics **11**, 81 (2017).

[31] J. Ye, F. Wen, H. Sobhani, J. B. Lassiter, P. Van Dorpe, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Plasmonic Nanoclusters: Near Field Properties of the Fano Resonance Interrogated with SERS*, Nano Lett. **12**, 1660 (2012).

[32] Y. Jung, I. Hwang, J. Yu, J. Lee, J. H. Choi, J. H. Jeong, J. Y. Jung, and J. Lee, *Fano Metamaterials on Nanopedestals for Plasmon-Enhanced Infrared Spectroscopy*, Sci. Rep. **9**, 7834 (2019).

[33] B. Lee, J. Park, G. H. Han, H. S. Ee, C. H. Naylor, W. Liu, A. T. C. Johnson, and R. Agarwal, *Fano Resonance and Spectrally Modified Photoluminescence Enhancement in Monolayer MoS2 Integrated with Plasmonic Nanoantenna Array*, Nano Lett. **15**, 3646 (2015).

[34] S. Yuan, X. Qiu, C. Cui, L. Zhu, Y. Wang, Y. Li, J. Song, Q. Huang, and J. Xia, *Strong Photoluminescence Enhancement in All-Dielectric Fano Metasurface with High Quality Factor*, ACS Nano **11**, 10704 (2017).

[35] X. Zhang, S. Choi, D. Wang, C. H. Naylor, A. T. C. Johnson, and E. Cubukcu, *Unidirectional Doubly Enhanced MoS 2 Emission via Photonic Fano Resonances*, Nano Lett. **17**, 6715 (2017).

[36] K. Thyagarajan, J. Butet, and O. J. F. Martin, *Augmenting Second Harmonic Generation Using Fano Resonances in Plasmonic Systems*, Nano Lett. **13**, 1847 (2013).

[37] Y. Yang, W. Wang, A. Boulesbaa, I. I. Kravchenko, D. P. Briggs, A. Puretzky, D. Geohegan, and J. Valentine, *Nonlinear Fano-Resonant Dielectric Metasurfaces*, Nano Lett. **15**, 7388 (2015).

[38] K.-J. Boller, A. Imamoglu, and S. E. Harris, *Observation of Electromagnetically Induced Transparency*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2593 (1991).

[39] A. M. Akulshin, S. Barreiro, and A. Lezama, *Electromagnetically Induced Absorption and Transparency Due to Resonant Two-Field Excitation of Quasidegenerate Levels in Rb Vapor*, Phys. Rev. A **57**, 2996 (1998).

[40] A. Lezama, S. Barreiro, and A. M. Akulshin, *Electromagnetically Induced Absorption*, Phys. Rev. A **59**, 4732 (1999).

[41] A. Naweed, G. Farca, S. I. Shopova, and A. T. Rosenberger, *Induced Transparency and Absorption in Coupled Whispering-Gallery Microresonators*, Phys. Rev. A **71**, 043804 (2005).

[42] Q. Xu, S. Sandhu, M. L. Povinelli, J. Shakya, S. Fan, and M. Lipson, *Experimental Realization of an On-Chip All-Optical Analogue to Electromagnetically Induced Transparency*, Phys. Rev. Lett. **96**, 123901 (2006).

[43] X. Yang, M. Yu, D. L. Kwong, and C. W. Wong, *All-Optical Analog to Electromagnetically Induced Transparency in Multiple Coupled Photonic Crystal Cavities*, Phys. Rev. Lett. **102**, 173902 (2009).

[44] S. Zhang, D. A. Genov, Y. Wang, M. Liu, and X. Zhang, *Plasmon-Induced Transparency in Metamaterials*, Phys. Rev. Lett. **101**, 047401 (2008).

[45] P. Tassin, L. Zhang, R. Zhao, A. Jain, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, *Electromagnetically Induced Transparency and Absorption in Metamaterials: The Radiating Two-Oscillator Model and Its Experimental Confirmation*, Phys. Rev. Lett. **109**, 187401 (2012).

[46] N. Liu, L. Langguth, T. Weiss, J. Kästel, M. Fleischhauer, T. Pfau, and H. Giessen, *Plasmonic*

Analogue of Electromagnetically Induced Transparency at the Drude Damping Limit, Nat. Mater. **8**, 758 (2009).

[47] R. Taubert, M. Hentschel, J. Kästel, and H. Giessen, *Classical Analog of Electromagnetically Induced Absorption in Plasmonics*, Nano Lett. **12**, 1367 (2012).

[48] R. Taubert, M. Hentschel, and H. Giessen, *Plasmonic Analog of Electromagnetically Induced Absorption: Simulations, Experiments, and Coupled Oscillator Analysis*, J. Opt. Soc. Am. B **30**, 3123 (2013).

[49] K. Totsuka, N. Kobayashi, and M. Tomita, *Slow Light in Coupled-Resonator-Induced Transparency*, Phys. Rev. Lett. **98**, 213904 (2007).

[50] L. Novotny, *Strong Coupling, Energy Splitting, and Level Crossings: A Classical Perspective*, Am. J. Phys. **78**, 1199 (2010).

[51] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures*, Science (80-.). **302**, 419 (2003).

[52] E. Prodan and P. Nordlander, *Plasmon Hybridization in Spherical Nanoparticles*, J. Chem. Phys. **120**, 5444 (2004).

[53] C. Radloff and N. J. Halas, *Plasmonic Properties of Concentric Nanoshells*, Nano Lett. **4**, 1323 (2004).

[54] N. Liu, H. Guo, L. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer, and H. Giessen, *Plasmon Hybridization in Stacked Cut-Wire Metamaterials*, Adv. Mater. **19**, 3628 (2007).

[55] J. Fischer, N. Vogel, R. Mohammadi, H.-J. Butt, K. Landfester, C. K. Weissa, and M. Kreiter, *Plasmon Hybridization and Strong Near-Field Enhancements in Opposing Nanocrescent Dimers with Tunable Resonances*, Nanoscale **3**, 4788 (2011).

[56] B. Peng, Ş. K. Özdemir, W. Chen, F. Nori, and L. Yang, *What Is and What Is Not Electromagnetically Induced Transparency in Whispering-Gallery Microcavities*, Nat. Commun. **5**, 5082 (2014).

[57] Q. Li, T. Wang, Y. Su, M. Yan, and M. Qiu, *Coupled Mode Theory Analysis of Mode-Splitting in Coupled Cavity System*, Opt. Express **18**, 8367 (2010).

[58] A. E. Schlather, N. Large, A. S. Urban, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Near-Field Mediated Plexcitonic Coupling and Giant Rabi Splitting in Individual Metallic Dimers*, Nano Lett. **13**, 3281 (2013).

[59] G. Zengin, M. Wersäll, S. Nilsson, T. J. Antosiewicz, M. Käll, and T. Shegai, *Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions*, Phys. Rev. Lett. **114**, 157401 (2015).

[60] K. Santhosh, O. Bitton, L. Chuntonov, and G. Haran, *Vacuum Rabi Splitting in a Plasmonic Cavity at the Single Quantum Emitter Limit*, Nat. Commun. **7**, 11823 (2016).

[61] P. Törmä and W. L. Barnes, *Strong Coupling between Surface Plasmon Polaritons and Emitters:*

A Review, Rep. Prog. Phys. **78**, 013901 (2015).

[62] E. Cao, W. Lin, M. Sun, W. Liang, and Y. Song, *Exciton-Plasmon Coupling Interactions: From Principle to Applications*, Nanophotonics **7**, 145 (2018).

[63] P. K. Tien, *Light Waves in Thin Films and Integrated Optics*, Appl. Opt. **10**, 2395 (1971).

[64] A. Yariv and P. Yeh, *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation* (Wiley, New York, 2002).

[65] A. Yariv and P. Yeh, *Photonics: Optical Electronics in Modern Communication* (Oxford University Press, Oxford, 2006).

[66] R. H. RITCHIE, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, Phys. Rev. **106**, 874 (1956).

[67] E. N. Economou, *Surface Plasmons in Thin Films*, Phys. Rev. **182**, 539 (1969).

[68] F. Yang and J. R. Sambles, *Optical Characterization of Liquid Crystals by Means of Half-Leaky Guided Modes*, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 858 (1993).

[69] N. J. Smith and J. R. Sambles, *Convergent Beam Guided Mode Technique for Use in Liquid Crystal Studies*, J. Appl. Phys. **85**, 3984 (1999).

[70] G. Abbate, V. Tkachenko, A. Marino, F. Vita, M. Giocondo, A. Mazzulla, and L. De Stefano, *Optical Characterization of Liquid Crystals by Combined Ellipsometry and Half-Leaky-Guided-Mode Spectroscopy in the Visible-near Infrared Range*, J. Appl. Phys. **101**, 073105 (2007).

[71] P. K. Tien and R. Ulrich, *Theory of Prism–Film Coupler and Thin-Film Light Guides*, J. Opt. Soc. Am. **60**, 1325 (1970).

[72] E. Kretschmann and H. Raether, *Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light*, Naturforsch. A **23**, 2135 (1968).

[73] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Surface Plasmon Resonance Sensors: Review*, Sensors Actuators, B Chem. **54**, 3 (1999).

[74] J. Homola, *Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors*, Anal. Bioanal. Chem. **377**, 528 (2003).

[75] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species*, Chem. Rev. **108**, 462 (2008).

[76] B. Liedberg, C. I. Nylander, and I. Lunström, *Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing*, Sensors and Actuators **4**, 299 (1983).

[77] W. Lukosz and K. Tiefenthaler, *Sensitivity of Integrated Couplers as (Bio)Chemical*, Sensors (Peterborough, NH) **15**, 273 (1988).

[78] R. Cush, J. M. Cronin, W. J. Stewart, C. H. Maule, J. Molloy, and N. J. Goddard, *The Resonant Mirror: A Novel Optical Biosensor for Direct Sensing of Biomolecular Interactions Part I: Principle of Operation and Associated Instrumentation*, Biosens. Bioelectron. **8**, 347 (1993).

[79] M. Fujimaki, C. Rockstuhl, X. Wang, K. Awazu, J. Tominaga, Y. Koganezawa, Y. Ohki, and T. Komatsubara, *Silica-Based Monolithic Sensing Plates for Waveguide-Mode Sensors*, Opt.

Express **16**, 6408 (2008).

[80] G. Rong, J. D. Ryckman, R. L. Mernaugh, and S. M. Weiss, *Label-Free Porous Silicon Membrane Waveguide for DNA Sensing*, Appl. Phys. Lett. **93**, 161109 (2008).

[81] S. C. B. Gopinath, K. Awazu, and M. Fujimaki, *Waveguide-Mode Sensors as Aptasensors*, Sensors **12**, 2136 (2012).

[82] A. Shalabney and I. Abdulhalim, *Sensitivity-Enhancement Methods for Surface Plasmon Sensors*, Laser Photonics Rev. **5**, 571 (2011).

[83] S. Hayashi and T. Okamoto, *Plasmonics: Visit the Past to Know the Future*, J. Phys. D. Appl. Phys. **45**, 433001 (2012).

[84] P. Berini, *Long-Range Surface Plasmon Polaritons*, Adv. Opt. Photonics **1**, 484 (2009).

[85] S. Refki, S. Hayashi, A. Rahmouni, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Anticrossing Behavior of Surface Plasmon Polariton Dispersions in Metal-Insulator-Metal Structures*, Plasmonics **11**, 433 (2016).

[86] K. Matsunaga, Y. Hirai, Y. Neo, T. Matsumoto, and M. Tomita, *Tailored Plasmon-Induced Transparency in Attenuated Total Reflection Response in a Metal-Insulator-Metal Structure*, Sci. Rep. **7**, 17824 (2017).

[87] H. Grotewohl and M. Deutsch, *Tunable Geometric Fano Resonances in a Metal/Insulator Stack*, J. Opt. **17**, 085003 (2015).

[88] H. Grotewohl, B. Hake, and M. Deutsch, *Intensity and Phase Sensitivities in Metal/Dielectric Thin Film Systems Exhibiting the Coupling of Surface Plasmon and Waveguide Modes*, Appl. Opt. **55**, 8564 (2016).

[89] Y. Neo, T. Matsumoto, T. Watanabe, M. Tomita, and H. Mimura, *Transformation from Plasmon-Induced Transparence to -Induced Absorption through the Control of Coupling Strength in Metal-Insulator-Metal Structure*, Opt. Express **24**, 26201 (2016).

[90] S. Hayashi, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Fano Resonance and Plasmon-Induced Transparency in Waveguide-Coupled Surface Plasmon Resonance Sensors*, Appl. Phys. Express **8**, 022201 (2015).

[91] S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, and Z. Sekkat, *Observation of Fano Line Shapes Arising from Coupling between Surface Plasmon Polariton and Waveguide Modes*, Appl. Phys. Lett. **108**, 051101 (2016).

[92] Z. Sekkat, S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, S. Refki, H. Ishitobi, Y. Inouye, and S. Kawata, *Plasmonic Coupled Modes in Metal-Dielectric Multilayer Structures: Fano Resonance and Giant Field Enhancement*, Opt. Express **24**, 20080 (2016).

[93] S. Hayashi, Y. Fujiwara, B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Line Shape Engineering of Sharp Fano Resonance in Al-Based Metal-Dielectric Multilayer Structure*, J. Appl. Phys. **122**, 163103 (2017).

[94] B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, *Fano Resonances in Near-Field Absorption in All-Dielectric Multilayer Structures*, J. Opt. **20**, 125003 (2018).

[95] D. V. Nesterenko, S. Hayashi, and Z. Sekkat, *Extremely Narrow Resonances, Giant Sensitivity and Field Enhancement in Low-Loss Waveguide Sensors*, J. Opt. **18**, 065004 (2016).

[96] R. Pardo, M. Zayat, and D. Levy, *Photochromic Organic-Inorganic Hybrid Materials*, Chem. Soc. Rev. **40**, 672 (2011).

[97] S. Nigel Corns, S. M. Partington, and A. D. Towns, *Industrial Organic Photochromic Dyes*, Color. Technol. **125**, 249 (2009).

[98] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, *Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators*, Chem. Rev. **114**, 12174 (2014).

[99] S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, H. Ishitobi, Y. Inouye, S. Kawata, and Z. Sekkat, *Light-Tunable Fano Resonance in Metal-Dielectric Multilayer Structures*, Sci. Rep. **6**, 33144 (2016).

[100] S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, and Z. Sekkat, *Polarization Effects in Light-Tunable Fano Resonance in Metal-Dielectric Multilayer Structures*, Phys. Rev. B **95**, 165402 (2017).

[101] B. Kang, K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, *Fano Resonant Behaviour of Waveguide Mode in All-Dielectric Multilayer Structure Directly Monitored by Fluorescence of Embedded Dye Molecules*, J. Opt. **21**, 105006 (2019).

[102] B. Kang, K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, *Observation of Fano Line Shape in Directional Fluorescence Emission Mediated by Coupled Planar Waveguide Modes and Interpretation Based on Lorentz Reciprocity*, AIP Adv. **10**, 075302 (2020).

[103] S. H. Autler and C. H. Townes, *Stark Effect in Rapidly Varying Fields*, Phys. Rev. **100**, 703 (1955).

[104] T. Y. Abi-Salloum, *Electromagnetically Induced Transparency and Autler-Townes Splitting: Two Similar but Distinct Phenomena in Two Categories of Three-Level Atomic Systems*, Phys. Rev. A **81**, 053836 (2010).

[105] P. M. Anisimov, J. P. Dowling, and B. C. Sanders, *Objectively Discerning Autler-Townes Splitting from Electromagnetically Induced Transparency*, Phys. Rev. Lett. **107**, 163604 (2011).

[106] H. Leng, B. Szychowski, M. C. Daniel, and M. Pelton, *Strong Coupling and Induced Transparency at Room Temperature with Single Quantum Dots and Gap Plasmons*, Nat. Commun. **9**, 4012 (2018).

[107] J. B. Lassiter, H. Sobhani, M. W. Knight, W. S. Mielczarek, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Designing and Deconstructing the Fano Lineshape in Plasmonic Nanoclusters*, Nano Lett. **12**, 1058 (2012).

[108] P. Alonso-Gonzalez, M. Schnell, P. Sarriugarte, H. Sobhani, C. Wu, N. Arju, A. Khanikaev, F. Golmar, P. Albella, L. Arzubiaga, F. Casanova, L. E. Hueso, P. Nordlander, G. Shvets, and R.

Hillenbrand, *Real-Space Mapping of Fano Interference in Plasmonic Metamolecules*, Nano Lett. **11**, 3922 (2011).

[109] RES-TEC, *"Winspall Data Analysis Software"* (see www.res-tec.de, accessed 1 April, 2021).

[110] J. Enderlein, *Single-Molecule Fluorescence near a Metal Layer*, Chem. Phys. **247**, 1 (1999).

[111] W. Lukosz, *Light Emission by Multipole Sources in Thin Layers. I. Radiation Patterns of Electric and Magnetic Dipoles*, J. Opt. Soc. Am. **71**, 744 (1981).

[112] C. C. Katsidis and D. I. Siapkas, *General Transfer-Matrix Method for Optical Multilayer Systems with Coherent, Partially Coherent, and Incoherent Interference*, Appl. Opt. **41**, 3978 (2002).

[113] M. N. Polyanskiy, *"Refractive Index Database"* (see https://refractiveindex.info, accessed 1 April, 2021).

[114] P. Törmä and W. L. Barnes, *Strong Coupling between Surface Plasmon Polaritons and Emitters: A Review*, Reports Prog. Phys. **78**, 013901 (2015).

[115] C. L. Garrido Alzar, M. A. G. Martinez, and P. Nussenzveig, *Classical Analog of Electromagnetically Induced Transparency*, Am. J. Phys. **70**, 37 (2002).

[116] B. Gallinet, *Model of Coupled Oscillators for Fano Resonances*, in *Fano Resonances in Optics and Microwaves*, edited by E. Kamenetskii, A. Sadreev, and A. Miroshnichenko (Springer Book, New York, 2018), pp. 109–136.

[117] S. Hayashi, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Waveguide-Coupled Surface Plasmon Resonance Sensor Structures: Fano Lineshape Engineering for Ultrahigh-Resolution Sensing*, J. Phys. D. Appl. Phys. **48**, 325303 (2015).

[118] A. Lovera, B. Gallinet, P. Nordlander, and O. J. F. Martin, *Mechanisms of Fano Resonances in Coupled Plasmonic Systems*, ACS Nano **7**, 4527 (2013).

[119] N. Jiang, X. Zhuo, and J. Wang, *Active Plasmonics: Principles, Structures, and Applications*, Chem. Rev. **118**, 3054 (2018).

[120] A. J. Moilanen, T. K. Hakala, and P. Törmä, *Active Control of Surface Plasmon-Emitter Strong Coupling*, ACS Photonics **5**, 54 (2018).

[121] C. Zou, J. Sautter, F. Setzpfandt, and I. Staude, *Resonant Dielectric Metasurfaces: Active Tuning and Nonlinear Effects*, J. Phys. D. Appl. Phys. **52**, 373002 (2019).

[122] S. H. Mousavi, I. Kholmanov, K. B. Alici, D. Purtseladze, N. Arju, K. Tatar, D. Y. Fozdar, J. W. Suk, Y. Hao, A. B. Khanikaev, R. S. Ruoff, and G. Shvets, *Inductive Tuning of Fano-Resonant Metasurfaces Using Plasmonic Response of Graphene in the Mid-Infrared*, Nano Lett. **13**, 1111 (2013).

[123] Y. Cui, J. Zhou, V. A. Tamma, and W. Park, *Dynamic Tuning and Symmetry Lowering of Fano Resonance in Plasmonic Nanostructure*, ACS Nano **6**, 2385 (2012).

[124] H. Yan, T. Low, F. Guinea, F. Xia, and P. Avouris, *Tunable Phonon-Induced Transparency in Bilayer Graphene Nanoribbons*, Nano Lett. **14**, 4581 (2014).

[125] N. Dabidian, I. Kholmanov, A. B. Khanikaev, K. Tatar, S. Trendafilov, S. H. Mousavi, C. Magnuson, R. S. Ruoff, and G. Shvets, *Electrical Switching of Infrared Light Using Graphene Integration with Plasmonic Fano Resonant Metasurfaces*, ACS Photonics **2**, 216 (2015).

[126] X. Zhang, N. Biekert, S. Choi, C. H. Naylor, C. De-Eknamkul, W. Huang, X. Zhang, X. Zheng, D. Wang, A. T. C. Johnson, and E. Cubukcu, *Dynamic Photochemical and Optoelectronic Control of Photonic Fano Resonances via Monolayer MoS 2 Trions*, Nano Lett. **18**, 957 (2018).

[127] Y. Huang, J. Yan, C. Ma, and G. Yang, *Active Tuning of the Fano Resonance from a Si Nanosphere Dimer by the Substrate Effect*, Nanoscale Horizons **4**, 148 (2019).

[128] E. Y. Tiguntseva, D. G. Baranov, A. P. Pushkarev, B. Munkhbat, F. Komissarenko, M. Franckevičius, A. A. Zakhidov, T. Shegai, Y. S. Kivshar, and S. V. Makarov, *Tunable Hybrid Fano Resonances in Halide Perovskite Nanoparticles*, Nano Lett. **18**, 5522 (2018).

[129] W. Lu, X. Cui, T. H. Chow, L. Shao, H. Wang, H. Chen, and J. Wang, *Switching Plasmonic Fano Resonance in Gold Nanosphere-Nanoplate Heterodimers*, Nanoscale **11**, 9641 (2019).

[130] S. Lepeshov, A. Krasnok, I. Mukhin, D. Zuev, A. Gudovskikh, V. Milichko, P. Belov, and A. Miroshnichenko, *Fine-Tuning of the Magnetic Fano Resonance in Hybrid Oligomers via Fs-Laser-Induced Reshaping*, ACS Photonics **4**, 536 (2017).

[131] R. Yu, C. Ding, D. Zhang, and S. Zhang, *All-Optical Control of Weak-Light Transport and Fano-like Resonance Using Control-Probe Technique in a Quantum-Dot-Pillar Microcavity System*, J. Appl. Phys. **121**, 144303 (2017).

[132] R. Yahiaoui, M. Manjappa, Y. K. Srivastava, and R. Singh, *Active Control and Switching of Broadband Electromagnetically Induced Transparency in Symmetric Metadevices*, Appl. Phys. Lett. **111**, 021101 (2017).

[133] Z. Sekkat and M. Dumont, *Polarization Effects in Photoisomerization of Azo Dyes in Polymeric Films*, Appl. Phys. B **53**, 121 (1991).

[134] Z. Sekkat, D. Morichère, M. Dumont, R. Loucif-Saïbi, and J. A. Delaire, *Photoisomerization of Azobenzene Derivatives in Polymeric Thin Films*, J. Appl. Phys. **71**, 1543 (1992).

[135] Z. Sekkat and W. Knoll, *Photoreactive Organic Thin Films* (Academic Press, San Diego, 2002).

[136] Z. Sekkat and M. Dumont, *Photoassisted Poling of Azo Dye Doped Polymeric Films at Room Temperature*, Appl. Phys. B **54**, 486 (1992).

[137] R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat, *Photoisomerization and Second Harmonic Generation in Disperse Red One-Doped and -Functionalized Poly(Methyl Methacrylate) Films*, Chem. Mater. **5**, 229 (1993).

[138] Z. Sekkat and M. Dumont, *Photoinduced Orientation of Azo Dyes in Polymeric Films. Characterization of Molecular Angular Mobility*, Synth. Met. **54**, 373 (1993).

[139] Z. Sekkat, *Vectorial Motion of Matter Induced by Light Fueled Molecular Machines*, OSA Contin. **1**, 668 (2018).

[140] N. Andam, S. Refki, H. Ishitobi, Y. Inouye, and Z. Sekkat, *Optical Characterization of Ultra-Thin Films of Azo-Dye-Doped Polymers Using Ellipsometry and Surface Plasmon Resonance Spectroscopy*, Photonics **8**, 41 (2021).

[141] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, in *Electrodynamics of Continuous Media*, 1st ed. (Pergamon Press, Oxford, 1960), pp. 253–256.

[142] F. Hao, Y. Sonnefraud, P. Van Dorpe, S. A. Maier, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Symmetry Breaking in Plasmonic Nanocavities: Subradiant LSPR Sensing and a Tunable Fano Resonance*, Nano Lett. **8**, 3983 (2008).

[143] R. Singh, W. Cao, I. Al-Naib, L. Cong, W. Withayachumnankul, and W. Zhang, *Ultrasensitive Terahertz Sensing with High- Q Fano Resonances in Metasurfaces*, Appl. Phys. Lett. **105**, 171101 (2014).

[144] A. Nazir, S. Panaro, R. Proietti Zaccaria, C. Liberale, F. De Angelis, and A. Toma, *Fano Coil-Type Resonance for Magnetic Hot-Spot Generation*, Nano Lett. **14**, 3166 (2014).

[145] W. Wang, A. Klots, Y. Yang, W. Li, I. I. Kravchenko, D. P. Briggs, K. I. Bolotin, and J. Valentine, *Enhanced Absorption in Two-Dimensional Materials via Fano-Resonant Photonic Crystals*, Appl. Phys. Lett. **106**, 181104 (2015).

[146] H. P. Xin, F. Liu, G. J. Ren, H. L. Zhao, and J. Q. Yao, *A Liquid Crystals Modulated Optical Tunable Filter Based on Fano Resonance of Au Nanorod Trimer*, Opt. Commun. **389**, 92 (2017).

[147] F. Chen, H. Zhang, L. Sun, J. Li, and C. Yu, *Electrically Tunable Fano Resonance Based on Ring Resonator Coupled with a Stub*, Optik (Stuttg). **185**, 585 (2019).

[148] A. LI and W. BOGAERTS, *Tunable Electromagnetically Induced Transparency in Integrated Silicon Photonics Circuit*, Opt. Express **25**, 31688 (2017).

[149] F. Chen, H. Zhang, L. Sun, J. Li, and C. Yu, *Temperature Tunable Fano Resonance Based on Ring Resonator Side Coupled with a MIM Waveguide*, Opt. Laser Technol. **116**, 293 (2019).

[150] J. Norris W. Tyer and R. S. Becker, *Photochromic Spiropyrans. I. Absorption Spectra and Evaluation of the π-Electron Orthogonality of the Constituent Halves*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1289 (1970).

[151] J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Würthner, and T. Brixner, *Ultrafast Bidirectional Photoswitching of a Spiropyran*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 16510 (2010).

[152] R. Klajn, *Spiropyran-Based Dynamic Materials*, Chem. Soc. Rev. **43**, 148 (2014).

[153] T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, and T. W. Ebbesen, *Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling*, Phys. Rev. Lett. **106**, 196405 (2011).

[154] A. L. Baudrion, A. Perron, A. Veltri, A. Bouhelier, P. M. Adam, and R. Bachelot, *Reversible Strong Coupling in Silver Nanoparticle Arrays Using Photochromic Molecules*, Nano Lett. **13**, 282 (2013).

[155] W. M. Wilson, J. W. Stewart, and M. H. Mikkelsen, *Surpassing Single Line Width Active Tuning*

with Photochromic Molecules Coupled to Plasmonic Nanoantennas, Nano Lett. **18**, 853 (2018).

[156] G. Lamri, A. Movsesyan, E. Figueiras, J. B. Nieder, J. Aubard, P.-M. Adam, C. Couteau, N. Felidj, and A.-L. Baudrion, *Photochromic Control of a Plasmon–Quantum Dots Coupled System*, Nanoscale **11**, 258 (2019).

[157] K. Sasaki and T. Nagamura, *Ultrafast Wide Range All-Optical Switch Using Complex Refractive-Index Changes in a Composite Film of Silver and Polymer Containing Photochromic Dye*, J. Appl. Phys. **83**, 2894 (1998).

[158] A. Tork, F. Boudreault, M. Roberge, A. M. Ritcey, R. A. Lessard, and T. V. Galstian, *Photochromic Behavior of Spiropyran in Polymer Matrices*, Appl. Opt. **40**, 1180 (2001).

[159] H. Ishitobi, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Individualized Optically Induced Orientation of Photochemical Isomers*, Chem. Phys. Lett. **300**, 421 (1999).

[160] H. Eckhardt, A. Bose, and V. A. Krongauz, *Formation of Molecular H- and J-Stacks by the Spiropyran-Merocyanine Transformation in a Polymer Matrix*, Polymer (Guildf). **28**, 1959 (1987).

[161] H. T. Chen, A. J. Taylor, and N. Yu, *A Review of Metasurfaces: Physics and Applications*, Reports Prog. Phys. **79**, 076401 (2016).

[162] H. H. Hsiao, C. H. Chu, and D. P. Tsai, *Fundamentals and Applications of Metasurfaces*, Small Methods **1**, 1600064 (2017).

[163] A. Li, S. Singh, and D. Sievenpiper, *Metasurfaces and Their Applications*, Nanophotonics **7**, 989 (2018).

[164] S. M. Kamali, E. Arbabi, A. Arbabi, and A. Faraon, *A Review of Dielectric Optical Metasurfaces for Wavefront Control*, Nanophotonics **7**, 1041 (2018).

[165] S. Sun, K. Y. Yang, C. M. Wang, T. K. Juan, W. T. Chen, C. Y. Liao, Q. He, S. Xiao, W. T. Kung, G. Y. Guo, L. Zhou, and D. P. Tsai, *High-Efficiency Broadband Anomalous Reflection by Gradient Meta-Surfaces*, Nano Lett. **12**, 6223 (2012).

[166] M. Khorasaninejad, F. Aieta, P. Kanhaiya, M. A. Kats, P. Genevet, D. Rousso, and F. Capasso, *Achromatic Metasurface Lens at Telecommunication Wavelengths*, Nano Lett. **15**, 5358 (2015).

[167] A. Kodigala, T. Lepetit, Q. Gu, B. Bahari, Y. Fainman, and B. Kanté, *Lasing Action from Photonic Bound States in Continuum*, Nature **541**, 196 (2017).

[168] Q. Guo, H. Zhu, F. Liu, A. Y. Zhu, J. C. Reed, F. Yi, and E. Cubukcu, *Silicon-on-Glass Graphene-Functionalized Leaky Cavity Mode Nanophotonic Biosensor*, ACS Photonics **1**, 221 (2014).

[169] S. Sun, Z. Zhou, C. Zhang, Y. Gao, Z. Duan, S. Xiao, and Q. Song, *All-Dielectric Full-Color Printing with TiO2 Metasurfaces*, ACS Nano **11**, 4445 (2017).

[170] L. Kang, R. P. Jenkins, and D. H. Werner, *Recent Progress in Active Optical Metasurfaces*, Adv. Opt. Mater. **7**, 1801813 (2019).

[171] Q. He, S. Sun, and L. Zhou, *Tunable/Reconfigurable Metasurfaces: Physics and Applications*, Research **2019**, 1849272 (2019).

[172] T. Cui, B. Bai, and H. B. Sun, *Tunable Metasurfaces Based on Active Materials*, Adv. Funct. Mater. **29**, 1806692 (2019).

[173] Y. Yao, R. Shankar, M. A. Kats, Y. Song, J. Kong, M. Loncar, and F. Capasso, *Electrically Tunable Metasurface Perfect Absorbers for Ultrathin Mid-Infrared Optical Modulators*, Nano Lett. **14**, 6526 (2014).

[174] Y. W. Huang, H. W. H. Lee, R. Sokhoyan, R. A. Pala, K. Thyagarajan, S. Han, D. P. Tsai, and H. A. Atwater, *Gate-Tunable Conducting Oxide Metasurfaces*, Nano Lett. **16**, 5319 (2016).

[175] J. Sautter, I. Staude, M. Decker, E. Rusak, D. N. Neshev, I. Brener, and Y. S. Kivshar, *Active Tuning of All-Dielectric Metasurfaces*, ACS Nano **9**, 4308 (2015).

[176] J. Bohn, T. Bucher, K. E. Chong, A. Komar, D. Y. Choi, D. N. Neshev, Y. S. Kivshar, T. Pertsch, and I. Staude, *Active Tuning of Spontaneous Emission by Mie-Resonant Dielectric Metasurfaces*, Nano Lett. **18**, 3461 (2018).

[177] D. Franklin, R. Frank, S. T. Wu, and D. Chanda, *Actively Addressed Single Pixel Full-Colour Plasmonic Display*, Nat. Commun. **8**, 15209 (2017).

[178] P. Gutruf, C. Zou, W. Withayachumnankul, M. Bhaskaran, S. Sriram, and C. Fumeaux, *Mechanically Tunable Dielectric Resonator Metasurfaces at Visible Frequencies*, ACS Nano **10**, 133 (2016).

[179] S. Song, X. Ma, M. Pu, X. Li, K. Liu, P. Gao, Z. Zhao, Y. Wang, C. Wang, and X. Luo, *Actively Tunable Structural Color Rendering with Tensile Substrate*, Adv. Opt. Mater. **5**, 1600829 (2017).

[180] A. Tittl, A. K. U. Michel, M. Schäferling, X. Yin, B. Gholipour, L. Cui, M. Wuttig, T. Taubner, F. Neubrech, and H. Giessen, *A Switchable Mid-Infrared Plasmonic Perfect Absorber with Multispectral Thermal Imaging Capability*, Adv. Mater. **27**, 4597 (2015).

[181] C. H. Chu, M. L. Tseng, J. Chen, P. C. Wu, Y. H. Chen, H. C. Wang, T. Y. Chen, W. T. Hsieh, H. J. Wu, G. Sun, and D. P. Tsai, *Active Dielectric Metasurface Based on Phase-Change Medium*, Laser Photonics Rev. **10**, 986 (2016).

[182] A. Leitis, A. Heßler, S. Wahl, M. Wuttig, T. Taubner, A. Tittl, and H. Altug, *All-Dielectric Programmable Huygens' Metasurfaces*, Adv. Funct. Mater. **30**, 1910259 (2020).

[183] G. W. Castellanos, P. Bai, and J. Gómez Rivas, *Lattice Resonances in Dielectric Metasurfaces*, J. Appl. Phys. **125**, 213105 (2019).

[184] S. Murai, M. A. Verschuuren, G. Lozano, G. Pirruccio, S. R. K. Rodriguez, and J. G. Rivas, *Hybrid Plasmonic-Photonic Modes in Diffractive Arrays of Nanoparticles Coupled to Light-Emitting Optical Waveguides*, Opt. Express **21**, 4250 (2013).

[185] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodríguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. Gómez Rivas, *Plasmonics for Solid-State Lighting: Enhanced Excitation and Directional*

Emission of Highly Efficient Light Sources, Light Sci. Appl. **2**, e66 (2013).

[186] A. Abass, S. R. K. Rodriguez, T. Ako, T. Aubert, M. Verschuuren, D. Van Thourhout, J. Beeckman, Z. Hens, J. Gómez Rivas, and B. Maes, *Active Liquid Crystal Tuning of Metallic Nanoantenna Enhanced Light Emission from Colloidal Quantum Dots*, Nano Lett. **14**, 5555 (2014).

[187] S. R. K. Rodriguez, Y. T. Chen, T. P. Steinbusch, M. A. Verschuuren, A. F. Koenderink, and J. G. Rivas, *From Weak to Strong Coupling of Localized Surface Plasmons to Guided Modes in a Luminescent Slab*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **90**, 235406 (2014).

[188] M. Ramezani, G. Lozano, M. A. Verschuuren, and J. Gómez-Rivas, *Modified Emission of Extended Light Emitting Layers by Selective Coupling to Collective Lattice Resonances*, Phys. Rev. B **94**, 125406 (2016).

[189] J. Jang, T. Badloe, Y. Yang, T. Lee, J. Mun, and J. Rho, *Spectral Modulation through the Hybridization of Mie-Scatterers and Quasi-Guided Mode Resonances: Realizing Full and Gradients of Structural Color*, ACS Nano **14**, 15317 (2020).

[190] 森本 峻介, 卒業論文「誘電体ナノディスクアレイによる希土類イオンの発光増強」(2022).

[191] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 1985).

[192] M. Rahmani, L. Xu, A. E. Miroshnichenko, A. Komar, R. Camacho-Morales, H. Chen, Y. Zárate, S. Kruk, G. Zhang, D. N. Neshev, and Y. S. Kivshar, *Reversible Thermal Tuning of All-Dielectric Metasurfaces*, Adv. Funct. Mater. **27**, 1700580 (2017).

[193] J. Wang, J. Kühne, T. Karamanos, C. Rockstuhl, S. A. Maier, and A. Tittl, *All-Dielectric Crescent Metasurface Sensor Driven by Bound States in the Continuum*, Adv. Funct. Mater. **31**, 2104652 (2021).

[194] H. Hasebe, H. Sugimoto, T. Hinamoto, and M. Fujii, *Coupled Toroidal Dipole Modes in Silicon Nanodisk Metasurface: Polarization Independent Narrow Band Absorption and Directional Emission*, Adv. Opt. Mater. **8**, 2001148 (2020).

[195] 長谷部 宏明, 修士論文「シリコンメタサーフェスにおけるトロイダル双極子共鳴による吸収増強と発光制御」 (2021).

[196] Traci R., Jensen, George C., Schatz, and V. D. Richard P., *Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics*, J. Phys. Chem. B **103**, 2394 (1999).

[197] S. Hashimoto and A. Tanaka, *Alteration of Ti 2p XPS Spectrum for Titanium Oxide by Low-Energy Ar Ion Bombardment*, Surf. Interface Anal. **34**, 262 (2002).

研究業績

学術雑誌　（*博士論文に関係するもの）

[1]*　K. Motokura, B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, “Light-controllable Fano resonance in azo-dye-doped all-dielectric multilayer structure”, Journal of Applied Physics **125**, 223101 (2019).

[2]　B. Kang, K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, “Fano resonant behaviour of waveguide mode in all-dielectric multilayer structure directly monitored by fluorescence of embedded dye molecules”, Journal of Optics **21**, 105006 (2019).

[3]*　K. Motokura, B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, “Wide-range line shape control of Fano-like resonances in all-dielectric multilayer structures based on enhanced light absorption in photochromic waveguide layers”, Journal of Applied Physics **127**, 073103 (2020).

[4]　B. Kang, K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, “Observation of Fano line shape in directional fluorescence emission mediated by coupled planar waveguide modes and interpretation based on Lorentz reciprocity”, AIP Advances **10**, 075302 (2020).

[5]*　K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, “Coupling of Planar Waveguide Modes in All-Dielectric Multilayer Structures: Monitoring the Dependence of Local Electric Fields on the Coupling Strength”, Physical Review Applied **16**, 064065 (2021).

[6]　S. Hayashi, K. Motokura, M. Fujii, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, “Nested formation mechanisms of Fano line shape in far-field response of coupled waveguide multilayer structure revealed by analyses of local electric fields”, Journal of Applied Physics **132**, 163104 (2022).

国際学会発表

[1] K. Motokura, B. Kang, M. Fujii, and S. Hayashi, “Photochromic control of Fano resonance in multilayer structures”, JSAP-OSA Joint Symposia 2019, 20a-PA3-4, Sapporo, Japan, September, 2019.

[2] K. Motokura, B. Kang, M. Fujii, and S. Hayashi, “Photochromic response of Fano resonant multilayer structure containing a photochromic layer”, The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2019), P05, Kobe, Japan, November, 2019.

国内学会発表

[1] 本倉 健吾、Kang Byung Jun、藤井 稔、林 真至、“多層膜構造における Fano 共鳴形状の光制御”、若手フロンティア研究会 2018、B16、神戸、2018 年 12 月

[2] 本倉 健吾、Kang Byung Jun、藤井 稔、林 真至、“平面多層膜構造における Fano 共鳴の光制御”、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、10p-W621-1、東京、2019 年 3 月

[3] 本倉 健吾、Kang Byung Jun、藤井 稔、林 真至、“多層膜構造における Fano 共鳴形状の光制御”、第 16 回プラズモニクスシンポジウム、大阪、2019 年 6 月

[4] Kang Byung Jun、本倉 健吾、藤井 稔、林 真至、“蛍光による平面多層膜構造における局所電場 Fano 共鳴挙動の観測”、第 16 回プラズモニクスシンポジウム、大阪、2019 年 6 月

[5] 本倉 健吾、Kang Byung Jun、藤井 稔、林 真至、“フォトクロミック色素を含む多層膜系の Fano 共鳴”、若手フロンティア研究会 2019、B19、神戸、2019 年 12 月

[6] 本倉 健吾、藤井 稔、林 真至、“結合導波モード局所電場の蛍光を用いた直接観測”、第 68 回応用物理学会春季学術講演会、19a-Z08-10、オンライン、2021 年 3 月

謝辞

本研究を進めるにあたり、研究に対する姿勢や心構えをはじめ、様々な方面で的確な御指導、御助言をいただきました藤井稔教授に深く感謝いたします。

本研究の開始当初より、研究計画からデータの解釈、論文執筆に至るまで、研究全般において懇切に御指導、御助言いただきました林真至名誉教授に深く感謝いたします。

研究活動において、日頃から数々の有益な御助言、御指導をいただきました杉本泰准教授に深く感謝いたします。

研究活動において、装置の取り扱いや理論解析などで多くの御助言をいただきました Kang Byungjun 様に深く感謝いたします。

研究生活において、あらゆる面でお世話になりましたメゾスコピック材料学研究室の卒業生、在学生の皆様方に深く御礼申し上げます。

神戸大学博士論文「平面導波路系における結合電磁気モードの光機能性色素を用いた動的制御と局所電場観測」全 143 頁
提 出 日　2023 年 1 月 17 日
本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 本 倉 健 吾

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。