



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。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏 名 _____ 本倉 健吾 _____

専 攻 _____ 電気電子工学専攻 _____

論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

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

指導教員 _____ 藤井 稔 _____

(注) 2, 000 字~4, 000 字でまとめること。

厚さ 10 nm から 100 nm オーダーの金属薄膜や誘電体薄膜には、表面プラズモンポラリトン (SPP) モードや導波モードが存在し、これらの電磁気モードは全反射減衰 (ATR) 法によって光の波長で共鳴的に励起することが可能である。また、金属薄膜や誘電体薄膜を積層した多層膜構造では、ATR 法によって複数の電磁気モードが同時に励起でき、それらが空間的に重なることで、電磁気モード間の結合が可能である。結合電磁気モードは、Fano 共鳴やモード分裂といった、単一の電磁気モードでは見られない現象を示す。Fano 共鳴とは、線幅の狭い電磁気モードと広い電磁気モードが干渉することで、非対称なスペクトル線を生じる現象であり、急峻なスペクトル線を伴うことから、屈折率センサーの高感度化や光スイッチの高速化に繋がることを期待されている。

さらに、最近の研究で、多層膜構造の導波路層に光機能性色素をドーブすることで、結合電磁気モードに様々な光機能を付与できることが示された。例えば、蛍光色素をドーブすると、通常は実験的観測が難しい特定の層の局所電場挙動が蛍光を通して観測できるようになる。また、フォトクロミック色素をドーブすると、Fano 共鳴の共鳴角を光信号によって制御 (動的制御) できることが報告されている。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際の局所電場の振る舞いを詳細に調べた研究例はない。また、Fano 共鳴線の非対称度や線幅といったスペクトル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。

本論文の目的は、光機能性色素をドーブ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。前者については、多層膜構造が示す ATR スペクトルの振る舞いは構造内部に作られる局所電場に起源を持つため、その起源に関する知見を得ることは、結合導波モードが示す光学応答の理解に繋がる。後者については、多層膜構造の ATR スペクトル線の形状はセンサーや光スイッチなどに応用した場合の性能に直結することから、構造作製後のスペクトル線の調整を可能にする動的制御性を実証することは、応用上重要である。本論文で主に扱う構造体は、2つの導波路層がスペーサー層で隔てられた誘電体多層膜構造である。このような多層膜構造では、各導波路層に存在する導波モードがエバネッセント波によって結合し、結合導波モードが作られる。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ブする。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 スペクトルまたは蛍光スペクトルの光学応答を調べる。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、同構造の導波モードの共鳴波長がフォトクロミック色素により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 1 章は序論である。前半では、フォトニクス技術にお

ける基盤としての電磁気モードの重要性について述べたうえで、適切に設計された構造体において複数の電磁気モードを結合させると、特異な光学応答が現れ、様々な応用が期待できることを説明した。フォトンクス分野において電磁気モードの結合によって生じる代表的な現象として、**Fano 共鳴**、**Electromagnetically induced transparency (EIT)**、**Electromagnetically induced absorption (EIA)**、モード分裂の原理と研究例をまとめた。後半では、本論文で扱う平面構造が有する電磁気モードとして、**SPP モード**と**導波モード**の原理や光学特性、それらのモードを光励起する際に一般に用いられる**ATR 法**について述べた。最後に、本論文で対象とする系である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た。

第 2 章では、蛍光色素を用いて、2 つの導波路層における局所電場の詳細な実験的観測を行った。試料構造として、ポリビニルアルコール (PVA) 薄膜のスペーサー層とポリスチレン (PS) 薄膜の導波路層を交互に積層させた誘電体 5 層構造を設計した。本構造に含まれる 2 つの PS 導波路層に発光波長の異なる蛍光色素 (DCM, Coumarin314) をそれぞれドープした。この試料に対して、単色の励起光で角度スキャン ATR 測定を行い、同時に空気側に放射される発光強度を取得することで、各導波路層からの蛍光スペクトルを測定した。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積分強度を反映することを明らかにし、この方法が局所電場観測に有効であることを実証した。この観測方法をスペーサー膜厚が異なる試料に対して適用することで、結合強度の変化に対する局所電場の振る舞いを系統的に調べた。スペーサー膜厚が比較的高い場合には、Fano 共鳴的な局所電場挙動を示すが、スペーサー膜厚が低く結合が強くなると、局所電場の応答は Fano 共鳴からモード分裂へと移り変わり、結合系における 2 つの固有モード (対称モード、反対称モード) に分裂する様子を実験的に観測した。このことは ATR スペクトル観測のみでは明らかにできないため、本論文で提案した局所電場観測手法の重要性を示す結果の一つと言える。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、スペクトル形状、強度ともに局所電場の振る舞いを再現できることを示した。構築した結合調和振動子モデルを用いて、結合導波モードの詳細な解析を行った。

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 共鳴線の形状を光信号によって動的制御する方法を提案した。試料構造として、SF11 ガラス上に PS 導波路層と PVA スペーサー層を交互に積層させた 3 層構造を設計した。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 の導波路には、SF11 ガラス側に放射を伴う Half-leaky guided (HLG)モードが存在する。HLG モードが第 2 の導波路における Planar waveguide (PWG)モードと干渉することで、Fano 共鳴が生じる。この構造において、フォトクロミック色素である Disperse red 1 (DR1)色素を第 1 の導波路層にドープした。DR1 色素は、青色の光照射によって分子構造が変化し、可視域の光吸収量が変化する。こ

の反応に伴う第1の導波路層 (DR1-PS層) の光吸収変化をATRスペクトルの形状制御に利用した。作製した試料に対してポンプ-プローブATR測定を行い、ATRスペクトルにおけるFano共鳴線の形状がポンプ光強度に応じて変化する結果を得た。得られたATRスペクトルを一般化Fano関数でフィッティングすることで、スペクトル線の変化を定量的に示した。また、電磁気解析を通して、ATRスペクトルにおけるFano共鳴線の形状は、第1の導波路層の光吸収を変化させることで制御可能であることを明らかにした。

第4章では、第3章の内容を進展させ、ATRスペクトル線の形状をEIT-likeからFano-likeを経てEIA-likeに至るまで広範囲に動的制御することに成功した。フォトクロミック色素として、吸収変化のダイナミックレンジが非常に大きいスピロピラン (SP) 色素を用いた。試料構造は、第3章と同じくSF11ガラス上にPS導波路層とPVAスペーサー層を交互に積層させた誘電体3層構造である。第1の導波路層または第2の導波路層の片方にSP色素をドーブした2種類の試料を用意し、フォトクロミック反応に基づく導波路層の光吸収変化を用いてATRスペクトルの形状制御を行った。紫外光照射により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化させながらATR測定を行うと、ATRスペクトル線がEIT-likeからFano-likeを経てEIA-likeに至るまで広範囲に変化した。また、電磁気解析により広範囲な動的制御性の機構を考察した。本試料構造のATRスペクトル形状は、EIT-likeな導波路1の吸収スペクトルとLorentzian-likeな導波路2の吸収スペクトルの相対比によって決定付けられることを明らかにした。さらに、多層膜構造では、導波モード励起による電場増強効果によって、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2桁程度増強されることを示した。

第5章では、フォトクロミック色素による動的制御性を、グレーティング結合型の平面導波路に展開した。試料構造として、酸化チタン (TiO_2) のディスク型ナノ粒子の周期配列構造 (メタサーフェス構造) の直上に単層のPS平面導波路を複合した構造を設計した。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も導波モードを光励起できるため、プリズム結合型の平面構造に比べて薄型の素子とすることができる。導波路層にSP色素をドーブし、フォトクロミック反応に基づく屈折率変化を共鳴波長の動的制御に利用した。前半ではFDTDによる電磁気解析を行い、複合構造における導波モードの基本的な光学特性、導波路層の屈折率応答、構造パラメータに対する依存性を明らかにした。その結果、本構造の導波モードが導波路層の屈折率変化に対して300 nm/RIU程度の感度を持ち、共鳴波長の動的制御に有用な構造であることが分かった。後半では試料構造を作製し、動的制御の実証実験を行った。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した。最後に、今後の展望として、本構造の多層膜構造への展開について述べた。

第6章では、本論文で得られた結果に基づいて、結論を述べた。

氏名	本倉 健吾		
論文 題目	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		
審査 委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	藤井 稔
	副査	教授	喜多 隆
	副査	教授	北村 雅季
	副査		
	副査		
要 旨			
<p>金属薄膜や誘電体薄膜を積層した多層膜構造では、各層の表面プラズモンポラリトン (SPP) モードや導波モードが結合し Fano 共鳴やモード分裂が生じる。Fano 共鳴とは、線幅の狭い電磁気モードと広い電磁気モードが干渉することで非対称なスペクトル線を生じる現象であり、急峻なスペクトル線を伴うことから、屈折率センサーの高感度化や光スイッチの高速化への応用が期待されている。さらに、最近の研究では、多層膜構造の導波路層に光機能性色素をドーピングすることにより、様々な光機能を持つ結合電磁気モードを実現できることが示されている。また、フォトクロミック色素をドーピングすると、全反射減衰 (ATR) スペクトルに現れる Fano 共鳴の共鳴角度を光信号によって動的に制御できることが報告されている。一方、多層膜構造において電磁気モード間の結合強度を系統的に変化させた際の局所電場の振る舞いを詳細に調べた研究例はない。また、Fano 共鳴に伴うスペクトル線の非対称度や線幅を光信号により動的に制御した例はない。</p> <p>本論文の目的は、光機能性色素をドーピング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実験的観測および ATR スペクトル形状の動的制御を実証することである。前者については、多層膜構造が示す ATR スペクトルの振る舞いは構造内部に作られる局所電場に起源を持つため、その起源に関する知見を得ることは、結合導波モードが示す光学応答の理解に繋がる。後者については、多層膜構造の ATR スペクトル線の形状はセンサーや光スイッチなどに応用した場合の性能に直結することから、構造作製後のスペクトル線の調整を可能にする動的制御を実現することは応用上重要である。本論文で主に扱う構造は、導波路層がスペーサー層で隔てられた誘電体多層膜構造である。このような多層膜構造では、各導波路層に存在する導波モードがエバネッセント波によって結合し、結合導波モードが形成される。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ピングする。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 スペクトルまたは蛍光スペクトルを測定する。さらに、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、同構造の導波モードの共鳴波長がフォトクロミック色素により動的に制御可能であることを示す。</p> <p>本論文は全 6 章で構成されている。</p> <p>第 1 章では、フォトニクス技術における電磁気モードの重要性について述べたうえで、適切に設計された構造において複数の電磁気モードを結合させると、特異な光学応答が現れ、様々な応用が期待できることを示す。特に、フォトニクス分野において電磁気モードの結合によって生じる代表的な現象として、Fano 共鳴、Electromagnetically induced transparency (EIT)、Electromagnetically induced absorption (EIA)、モード分裂の原理と研究例をまとめる。また、本論文で扱う平面構造が有する電磁気モードとして、SPP モードと導波モードの原理や光学特性、それらのモードを光励起する際に一般に用いられる ATR 法について述べる。最後に、本論文で対象とする系である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のサマリーを示す。</p> <p>第 2 章では、誘電体多層膜導波路の局所電場を蛍光色素を用いて観測する方法の開発を行った。試料構造として、ポリビニルアルコール (PVA) 薄膜のスペーサー層とポリスチレン (PS) 薄膜の導波路層を交互に積層させた誘電体 5 層構造を設計した。PS 導波路層に発光波長の異なる蛍光色素 (DCM、Coumarin314) をドーピングした試料に対して、単色の励起光で角度スキャン ATR 測定を行い、同時に空気側に放射される発光強度を取得することで、各導波路層からの励起蛍光スペクトルを測定した。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積分強度を反映することを明らかにし、この方法が局所電場観測に有効であることを実証した。この観測方法をスペーサー</p>			

氏名	本倉・健吾
----	-------

膜厚が異なる試料に対して適用することで、局所電場の振る舞いを系統的に調べた。スペーサー膜厚が比較的高い場合には、Fano 共鳴的な局所電場挙動を示すが、スペーサー膜厚が低く結合が強くなると、局所電場の応答は Fano 共鳴からモード分裂へと移り変わり、結合系における 2 つの固有モード（対称モード、反対称モード）に分裂する様子を実験的に観測した。このことは ATR スペクトル観測のみでは明らかにできないため、本論文で開発した局所電場観測手法の重要性を示す結果の一つと言える。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、スペクトル形状、強度ともに局所電場の振る舞いを再現できることを示した。構築した結合調和振動子モデルを用いて、結合導波モードの詳細な解析を行った。

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 共鳴線の形状を光信号によって動的に制御する方法を提案した。試料構造として、SF11 ガラス上に PS 導波路層と PVA スペーサー層を交互に積層させた 3 層構造を設計した。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 の導波路には SF11 ガラス側に放射を伴う Half leaky guided (HLG) モードが存在する。HLG モードが第 2 の導波路における Planar waveguide (PWG) モードと干渉することで、Fano 共鳴が生じる。この構造において、フォトクロミック色素である DR1 色素を第 1 の導波路層にドーブした。DR1 色素は、青色の光照射によって分子構造が変化し、可視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した。作製した試料に対してポンプ・プローブ ATR 測定を行い、ATR スペクトルにおける Fano 共鳴線の形状がポンプ光強度に応じて変化する結果を得た。得られた ATR スペクトルを一般化 Fano 関数でフィッティングすることで、スペクトル線の変化を定量的に調べた。また、電磁気解析を通して、ATR スペクトルにおける Fano 共鳴線の形状は、第 1 の導波路層の光吸収を変化させることで制御可能であることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章の内容を発展させ、ATR スペクトル線の形状を EIT-like から Fano-like を経て EIA-like に至るまで広範囲に動的制御することを試みた。フォトクロミック色素として、吸収変化のダイナミックレンジが非常に大きいスピロピラン (SP) 色素を用いた。試料構造は、第 3 章と同じく SF11 ガラス上に PS 導波路層と PVA スペーサー層を交互に積層させた誘電体 3 層構造である。第 1 の導波路層または第 2 の導波路層の片方に SP 色素をドーブした 2 種類の試料を用意し、フォトクロミック反応に基づく導波路層の光吸収変化を用いて ATR スペクトルの動的制御を行った。紫外光照射により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化させながら ATR 測定を行うと、いずれの試料についても、ATR スペクトル線が EIT-like から Fano-like を経て EIA-like に至るまで広範囲に変化した。また、電磁気解析により広範囲な動的制御性の機構を考察し、本試料構造の ATR スペクトル形状は、EIT-like な導波路 1 の吸収スペクトルと Lorentzian-like な導波路 2 の吸収スペクトルの相対比によって決定付けられることを明らかにした。さらに、多層膜構造では、導波モード励起による電場増強効果によって、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 2 桁程度増強されることを示した。

第 5 章では、フォトクロミック色素による動的制御性を、グレーティング結合型の平面導波路に展開した。試料構造として、酸化チタン (TiO_2) のディスク型ナノ粒子の周期配列構造 (メタサーフェス構造) の直上に単層の PS 平面導波路を複合した構造を設計した。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も導波モードを光励起できるため、プリズム結合型の平面構造に比べて薄型の素子とすることができる。導波路層に SP 色素をドーブし、フォトクロミック反応に基づく屈折率変化を共鳴波長の動的制御に利用した。前半では FDTD による電磁気解析を行い、複合構造における導波モードの基本的な光学特性、導波路層の屈折率応答、構造パラメータに対する依存性を明らかにした。その結果、本構造の導波モードが導波路の屈折率変化に対して 300 nm/RIU 程度の感度を持ち、共鳴波長の動的制御に有用な構造であることが分かった。後半では設計した構造を作製し、動的制御の実証実験を行った。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した。

第 6 章では、本論文で得られた結果に基づいて、結論を述べている。

以上の様に、本研究は誘電体多層膜構造のモード間の結合を実験的に調べる手法を開発するとともに、モード間の結合を動的に制御する方法を提案し、それを実験的に示している。研究成果は、国際的に評価の高い学術雑誌に掲載されるなど高い評価を得ている。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の本倉健吾は、博士 (工学) の学位を得る資格があると認める。