

博士学位論文審査要旨

2020年1月25日

論文題目： Studies on optical spectroscopy techniques with surface plasmon resonance
(表面プラズモン共鳴を用いた光学スペクトロスコピー技術に関する研究)

学位申請者： 市橋 隼人

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授	松川 真美
副査： 静岡大学 学術院工学領域 教授	近藤 淳
副査： 理工学研究科 教授	戸田 裕之

要 旨：

本研究では表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance: SPR) を利用したクレッチマン型センサを超音波センサとして利用するための基礎的な検討を行っている。クレッチマン型センサではエバネセント波と表面プラズモン波が結合する SPR 条件で、金属薄膜からの反射光が急激に減衰する。圧力や温度により SPR 条件も変化するため、反射光変化の検出により超音波センサとしての動作が期待できる。そこで本研究では、まずサブナノ秒のポンププローブ法を用いて、センサの基礎特性を評価している。具体的にはパルスポンプ光照射による薄膜の熱・弾性的な過渡応答を、パルスプローブ光の反射率変化として計測するシステムを構築した。プローブ光の偏光を p 偏光あるいは s 偏光とし、SPR 条件である p 偏光でのみ過渡応答が観測できることを示した。プローブ光を微小径の平行ビームとし、効率よく過渡応答の時間変化の観測に成功するとともに、ポンプ光照射による反射率変化が共鳴角のシフトと SPR カーブの高帯域化に起因することを見出した。

また、本研究では熱弾性的な過渡応答のメカニズムを理論的に検討している。まず照射するポンプ光の時間波形をガウス型と仮定し、金属薄膜でのポンプ光の光吸収と温度上昇を熱拡散方程式で記述した。次に熱弾性基礎方程式を用いて、温度上昇により生じた薄膜中の熱弾性応力を推定し、それに伴う誘電率変化を Drude パラメータの変化として記述した。最後に誘電率変化を考慮して薄膜での反射光強度を算出し、プローブ光パルスの畳み込み積分を考慮して、観測される反射光の過渡応答を推定した。実験結果と比較したところ、過渡応答の時間波形は良い一致を示し、構築した理論の妥当性を確認できた。

本研究では実験と理論の両アプローチによって、SPR 条件下の熱弾性過渡応答のメカニズムを明らかにし、高周波の圧力変化である超音波センサ応用への端緒を開いた。SPR センサはケーブルレスの新規超音波センサとして、また高周波帯で非共振型の光音響顕微鏡用のセンサとして幅広い応用が期待できる。よって、本論文は、博士 (工学) (同志社大学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2020年1月25日

論文題目： Studies on optical spectroscopy techniques with surface plasmon resonance
(表面プラズモン共鳴を用いた光学スペクトロスコピー技術に関する研究)

学位申請者： 市橋 隼人

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授	松川 真美
副査： 静岡大学 学術院工学領域 教授	近藤 淳
副査： 理工学研究科 教授	戸田 裕之

要 旨：

本論文の提出者は同志社大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士課程前期課程を2015年3月に修了し、2017年4月に本学理工学研究科電気電子工学専攻博士課程後期課程に入学し、現在在籍中である。

本論文の主たる内容は IEEE Transactions of Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, Vol. 61, No. 8, pp.1307-1313 (2014)と Proceedings of The 7th Asia-Pacific Optical Sensors Conference (2018)および AIP Advances Vol.8, art no.105102 (2018) に掲載済みであり、すでに十分な評価を得ている。2020年1月25日午後2時より2時間にわたり、提出論文に関する博士論文公聴会が開かれた。講演後種々の質疑が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。公聴会終了後、審査委員による学力確認のための口頭試験を実施したところ、論文提出者の十分な学力を確認することができた。また、提出者は第一著者として国際会議で4件の英語の発表を行ったほか、上述の論文に加えて第一著者として IEEE Transactions of Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control 誌にも英文論文を掲載しているうえ、語学試験にも合格しており、高い英語能力を有するものと認められる。以上より、論文提出者の専門分野における学力ならびに語学力は十分であることが確認された。よって総合試験の結果は合格と認める。

博士學位論文要旨

論文題目： Studies on optical spectroscopy techniques with surface plasmon resonance
(表面プラズモン共鳴を用いた光学スペクトロスコピー技術に関する研究)

氏名： 市橋 隼人

要旨：

近年、表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance: SPR) を利用したクレッチマン型センサ (以下 SPR センサ) を非共振型の広帯域な超音波センサとして応用する試みが報告されている。特に本 SPR センサは高い中心周波数を有するパルス音波の観測に適していることから、生体表層部の機能性 3D イメージングを数 10 μm の高分解能で可能とする光音響顕微鏡の超音波センサとしての応用が期待されている。クレッチマン型の SPR センサは数 10 nm 膜厚の金属薄膜をプリズム上に成膜した構造をしている。また、SPR はレーザ光が金属薄膜とプリズムの間で全反射した際に生じるエバネセント波と金属薄膜の表面プラズモン波がエネルギー・運動量的かつ空間的に結合することで生じる。その際、入射したレーザ光のエネルギーは表面プラズモン波の励起に供給されるため、その反射光強度は急激に減衰する。SPR センサは音波や熱等の外因によって生じる共鳴条件の変化を光反射率の変化として検出することでセンサとして機能する。そのため、SPR センサを広帯域超音波センサとして応用するためには、熱・弾性的な過渡応答に対する SPR 条件下の光学応答を理解することが重要である。

熱や弾性の物性評価には Brillouin 光散乱法が広く利用されているが、本手法は周波数空間のスペクトロスコピー技術であるため熱・弾性的な過渡応答を時間応答として測定することができない。そこで、高感度かつ高時間分解能な時間分解スペクトロスコピー技術であるポンププローブ法に着目した。本手法ではパルスレーザを利用しており、ポンプ光照射による熱・弾性的な過渡応答をプローブ光の反射率変化として光学応答を測定することができる。特に、高解像度の超音波顕微鏡で利用される数 100 MHz 域の応答を測定するためにサブナノ秒パルスレーザを実装したポンププローブ法 (サブナノ秒ポンププローブ法) に着目した。しかし、サブナノ秒ポンププローブ法に関する報告は稀であり、SPR 条件下の光学応答のメカニズムに関する報告例はない。

本研究ではサブナノ秒ポンププローブ法による SPR 条件下の過渡応答に関するメカニズムを理解するために実験と理論の両アプローチで基礎的な検討を行った。以下に本論文の構成について述べる。

第一章では導入として本研究の背景や目的について紹介する。また、本論文を構成する各章の概要を記載する。

第二章では従来の熱・弾性的な物性評価法として周波数領域のスペクトロスコピー技術である Brillouin 光散乱法を簡単に紹介する。加えて、ここでは本手法の原理や測定方法に加え、評価事例として窒化ガリウム単結晶の弾性における温度依存性の分析結果について紹介する。

第三章では第一章の内容を補足するために光音響顕微鏡、表面プラズモン共鳴、また広義のポンププローブ法について詳述する。また、SPR センサの超音波センサとしての応用例やピコ秒・フェムト秒の時間領域における SPR 条件下のポンププローブ法の報告例についても紹介する。

第四章では構築したサブナノ秒ポンププローブ測定システムについて記載する。本章では特にシステム内の各光学機能に焦点を当てて詳述している。構築したサブナノ秒ポンププローブシステムは 3 往復遅延路により 3.0 m の機械掃引を可能にしており、これにより最大 10 ns の長時間測定を実現した。また、プローブ光の光学検出に差分検出システムを組み込むことで高 S/N 比の

測定を可能にした。加えて、本システムを用いて圧電薄膜部品の下地電極として広く利用されている Au/Cr 薄膜の熱弾性過渡応答の観測を行った。

第五章では第四章で構築したシステムを改良することで SPR 条件下の熱弾性過渡応答を実験的に観測した結果を記載する。本実験では、SPR 励起試料として BK7 ガラスプリズム上に電子線蒸着法で Ag 金属薄膜を膜厚 56 nm で成膜することでクレッチマン型 SPR 励起試料を準備した。CW レーザを用いて本試料の SPR カーブを確認したところ、入射角 43.7° で反射率が 0.04 まで減衰し、半値幅 0.46° となる鋭いピークが確認された。SPR 条件下の過渡応答を観測するために集光型もしくは直進型のプローブ光を備えた二通りの光学システムを用いて実験を実施した。両実験共に SPR 条件下と非 SPR 条件下の過渡応答の違いを確認するためにプローブ光の偏光を SPR の発生する p 偏光と発生しない s 偏光に半波長板で切り替えて比較実験を行った。まずは、SPR が生じる入射角の全領域を捉えて簡易的に過渡応答を観測するために、集光型プローブ光を備えたポンププローブシステムを構築して実験を行った。観測結果として、非 SPR 条件である s 偏光のプローブ光ではポンプ光による過渡応答を観測することができなかったが、SPR 条件となる p 偏光のプローブ光では明らかな過渡応答を観測することができた。これは、SPR を利用しない一般的なポンププローブ計測に対して、SPR 条件下ではプローブ光の大きな反射率変化が生じることを意味している。続いて、SPR 条件下の過渡応答の発生メカニズムを詳細に調査するために直進型プローブ光を備えたポンププローブシステムを構築して実験を行った。本実験では集光型と比べて明確な過渡応答の時間波形を観測することに成功した。また、プローブ光の入射角を掃引しながら過渡応答を観測した結果、入射角が共鳴角 θ 近傍では反射率変化量が小さく、共鳴角から離れた $\theta + 0.18^\circ$ と $\theta - 0.06^\circ$ で約 0.018 の反射率変化が観測された。また、厳密には共鳴角ではなく $\theta + 0.04^\circ$ で最も低い反射率変化量となることが確認された。このことから、ポンプ光照射による反射率変化は共鳴角のシフトと SPR カーブの広帯域化に起因していることが確認された。

第六章では SPR 条件下の熱弾性的な過渡応答のメカニズムを理解するために理論の構築を試みた。本理論は 6 つのステップで構成した。1 ステップ目では照射するポンプ光の時間波形をガウス関数で定義した。2 ステップ目では金属薄膜におけるポンプ光の光吸収と、それに伴う温度上昇について表面波近似を用いた熱拡散方程式で記述した。3 ステップ目では温度上昇に起因した金属薄膜の熱弾性応力を熱弾性基礎方程式に則って記述した。4 ステップ目では金属薄膜の誘電率を拡張した Drude モデルで記述し、温度上昇と熱弾性応力による金属薄膜の誘電率変化を Drude パラメータ (ϵ_∞ , ω_p , Γ) の変化として記述した。5 ステップ目では金属薄膜の誘電率変化による反射率の変化を多重反射モデルを用いて記述した。最後に 6 ステップ目では、ポンププローブ法ではプローブ光パルスの畳み込み積分の結果として過渡応答が観測されることから、畳み込み積分処理を行うことで観測される過渡応答を推定した。

第七章では第五章の実験結果と第六章で構築した理論モデルによる推定結果を比較することで構築した理論モデルの妥当性を検証した。比較の際は両アプローチで得た過渡応答の入射角依存性を利用した。結果として両アプローチで得た入射角依存性は良い一致を示した。また、各入射角で測定した過渡応答の時間波形も理論による推定結果と良い一致を示した。以上より、構築した理論モデルの妥当性が確認された。本実験結果から、サブナノ秒域のポンプ光照射による過渡応答は SPR 共鳴角のシフトと SPR カーブの広帯域化に起因することが考察される。また構築した理論モデルから、共鳴角のシフトは熱弾性応力によるプラズマ周波数の変化に起因した誘電率実部の変化が要因であり、広帯域化は温度上昇による電子・格子散乱率の変化に起因した誘電率虚部の変化が要因であると考えられる。特に、サブナノ秒ポンププローブ法で観測される反射率変化は熱弾性応力による金属薄膜のプラズマ周波数の変化が主要因であることがわかった。本章では最後にサブナノ秒ポンププローブ法において、SPR センサの金属薄膜の熱・弾性物性評価法としての応用可能性について検討した。

第八章では各章の総括と今後の展望について述べた。

本研究では実験と理論の両アプローチによって、時間分解スペクトロスコピー技術であるサブナノ秒ポンププローブ法での SPR 条件下の熱弾性過渡応答のメカニズムを明らかにした。また、サブナノ秒ポンププローブシステムと構築した理論モデルによるフィッティングを用いることで、サブナノ秒域における熱・弾性物性の評価法としての可能性を示した。今後は本手法を含め、分析手法の発展に伴い SPR センサの広帯域超音波センサとしての研究開発が加速することを期待する。