

ドレスト光子による金属微粒子配列の 空間構造とその制御

中央大学 学部4年
香取研究室 橋本裕太

目次

1. ドレスト光子についての説明
2. 金属微粒子配列のモデルについて
3. まとめ

* 1. ドレスト光子についての説明

ドレスト光子について

ドレスト光子(DP)とはナノ寸法領域において光子と電子(または電子・正孔対)とが結合した状態を表す準粒子である。

二つのナノ物質を考えこれらに光が照射された時に両者の間でエネルギーが移動する。二つのナノ物質の距離は光の波長よりずっと小さいが、電子のトンネル効果が起こらない程度に離れているとする。従って電子がナノ物質間を移動するのではなく、光子の媒介によりエネルギーが移動すると考えられる。このエネルギーの正体がドレスト光子(DP)である。ナノ寸法領域において時間的にも空間的にも変調されている。DPの場は二つのナノ物質の間でのエネルギーの移動は、第一のナノ物質に発生したDPが消滅し、第二のナノ物質に発生するという描写により、DPの放出、吸収により可能になっている。

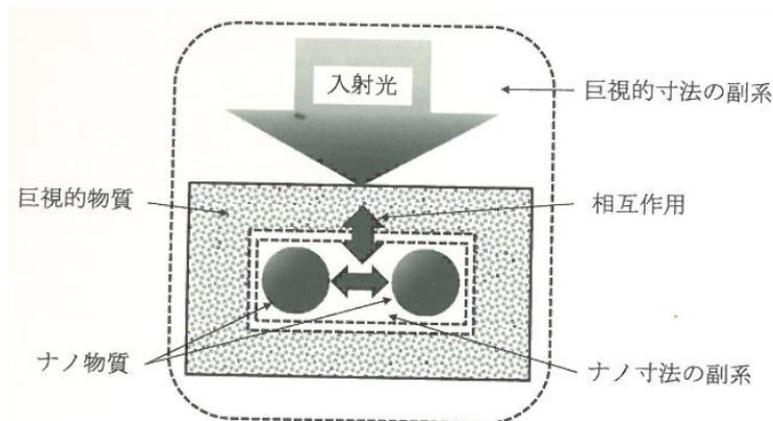
ドレスト光子の空間的広がりについて

実際のナノ物質は結晶基盤に埋め込まれていたり、それに伝搬光が照射されたりしている。すなわちナノ物質は巨視的な物質・電磁場に囲まれているので、巨視系に囲まれたナノ物質の間での電磁相互作用について考える必要がある。入射光と巨視的な物質と電磁場とに囲まれたナノ物質の間には近接場光相互作用が働いている。二つのナノ物質間の近接場光相互作用のポテンシャルエネルギーは湯川関数で与えられる。

$$\text{湯川関数} \quad V_{\text{eff}} = \frac{e^{-r/a}}{r}$$

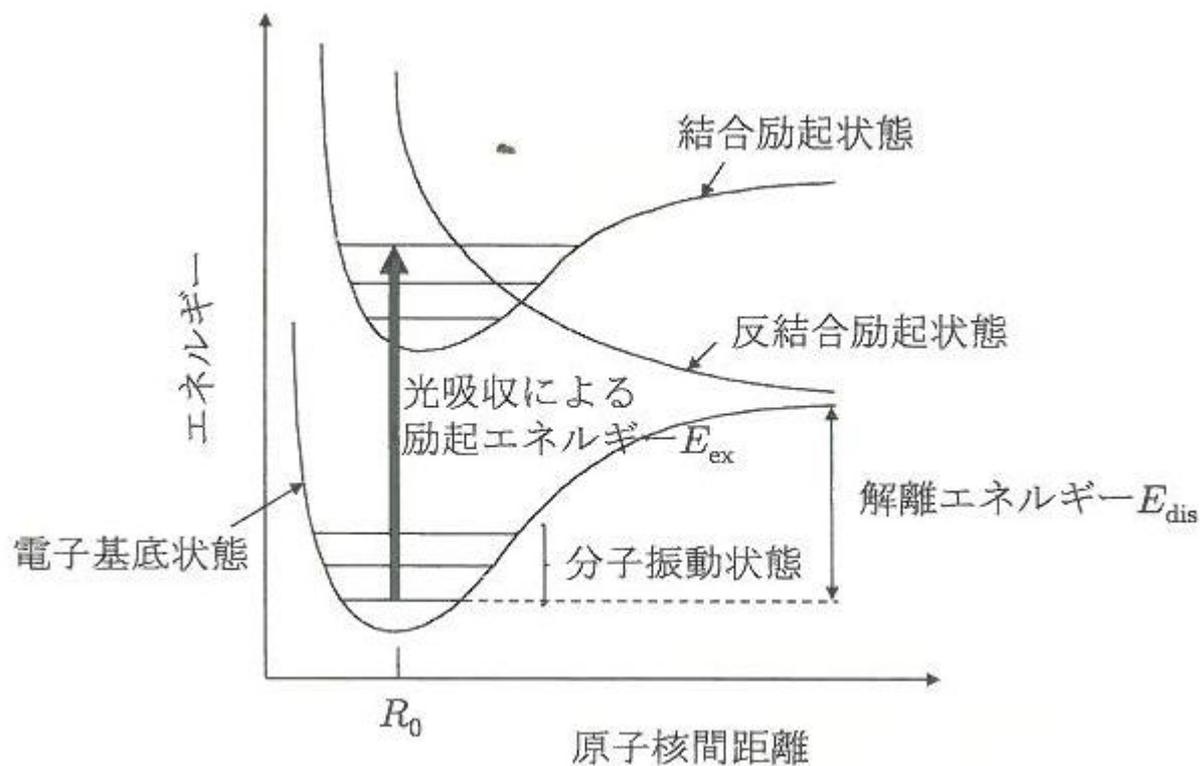
V_{eff} ：近接場光相互作用ポテンシャル、 r ：ナノ物質間の距離、 a ：ナノ物質の寸法

その値はナノ物質表面から遠ざかるにつれ急激に減少し、ナノ物質の寸法程度以上の距離では非常に小さい。すなわちDPの場の空間的広がり範囲は物質の寸法程度である。DPの空間的の変調はこの湯川関数により表される。そしてこの物質寸法依存性により相互作用において独特の空間的性質が現れ、それは「階層性」と呼ばれる。



分子の解離現象

光を用いて分子を解離する場合、断熱過程が成立する。すなわち原子核は光に反応しない。従って解離エネルギーに相当するエネルギーを持つ光を入射しても分子は解離しない。解離させるにはより大きな光エネルギーを分子に与える必要がある。分子がこの光エネルギーを吸収すると電子基底状態から電子が励起され、さらに反結合励起状態になる。そうすると原子間距離が無限大に離れた場合が最も安定なので分子はエネルギーを失い原子間距離が増大し無限になり分子は解離する。



次にDPを用いた分子の解離現象

解離エネルギーよりも低い光子エネルギーを用いても解離現象が起きることが分かっている。解離エネルギーよりも低い光子エネルギーの伝搬光では分子を解離することはできないが、プローブ後端から光を入射させた場合、プローブ先端に発生するDPのエネルギーとともにフォノンのエネルギーも分子に吸収される。すなわち分子はフォノンから振動エネルギーを受け取り、電子は基底状態に留まったまま分子振動が励起される。このため分子には吸収したフォノンのエネルギー分だけのエネルギーが付加されるので、小さい光子エネルギーを持つ光をプローブ後端に入射させてもポテンシャル障壁を越える事が可能になる。

さらに電子は基底状態のまま複数のフォノンを吸収し、フォノンのエネルギーだけを使って解離する過程が可能になっている。

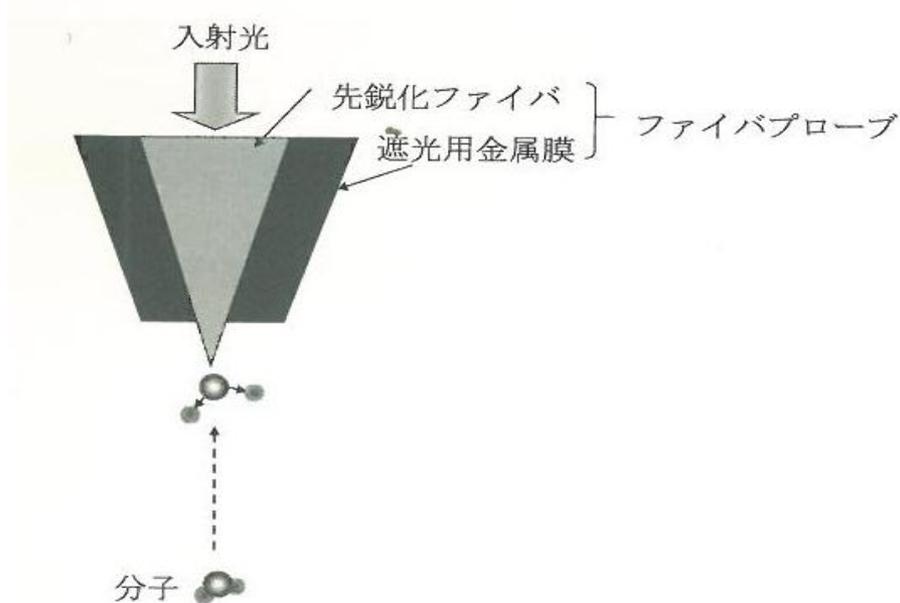
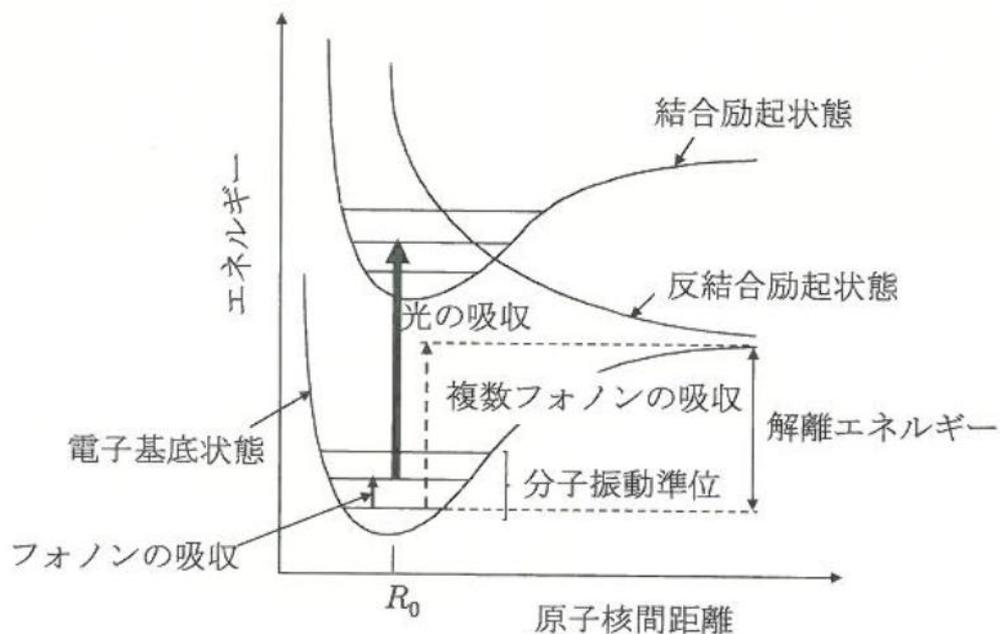


図 1.1 可視光とファイバプローブを使った分子の解離の実験

前のページに書かれているように分子はDPの他にフォノンとも相互作用していると考えられる。すなわちプローブ先端にはDPとフォノンが一体となった準粒子が発生しており、分子はプローブとの間でこの準粒子のエネルギーをやりとりしている。そしてこの準粒子をドレスト光子フォノン(DPP)と言う。プローブ先端に存在する不純物、または有限寸法効果によってDPがプローブ先端に停留するとき、プローブの外側までDPPの場がしみ出している。この場合のしみ出しの大きさはプローブ先端の曲率半径と同程度である。このしみ出しの範囲内に気体分子が飛来すると、DPPのエネルギーがこの分子に移動し、その結果分子はDPに付随する多数のフォノンを介して振動励起され、引き続き電子励起される。これにより、光源の光子エネルギーが解離エネルギー低くともこの分子は解離されることになる。



* 2. 金属微粒子配列
のモデルについて

金属微粒子の配列制御とは？

SiO₂基盤に溝を作っておき、その上にスパッタリングによりアルミニウム (Al) の微粒子を堆積させる。その際、基盤表面に光子エネルギー 2.33eV (波長532nm)、光パワー50mWの光を照射するとほぼ等しい寸法 (平均間隔28nm) で溝の角部に配列する。この現象は基盤表面に発生するドレスト光子フォノン(DPP)とAlとの相互作用により自律的な物質形成・配列により起こっている。

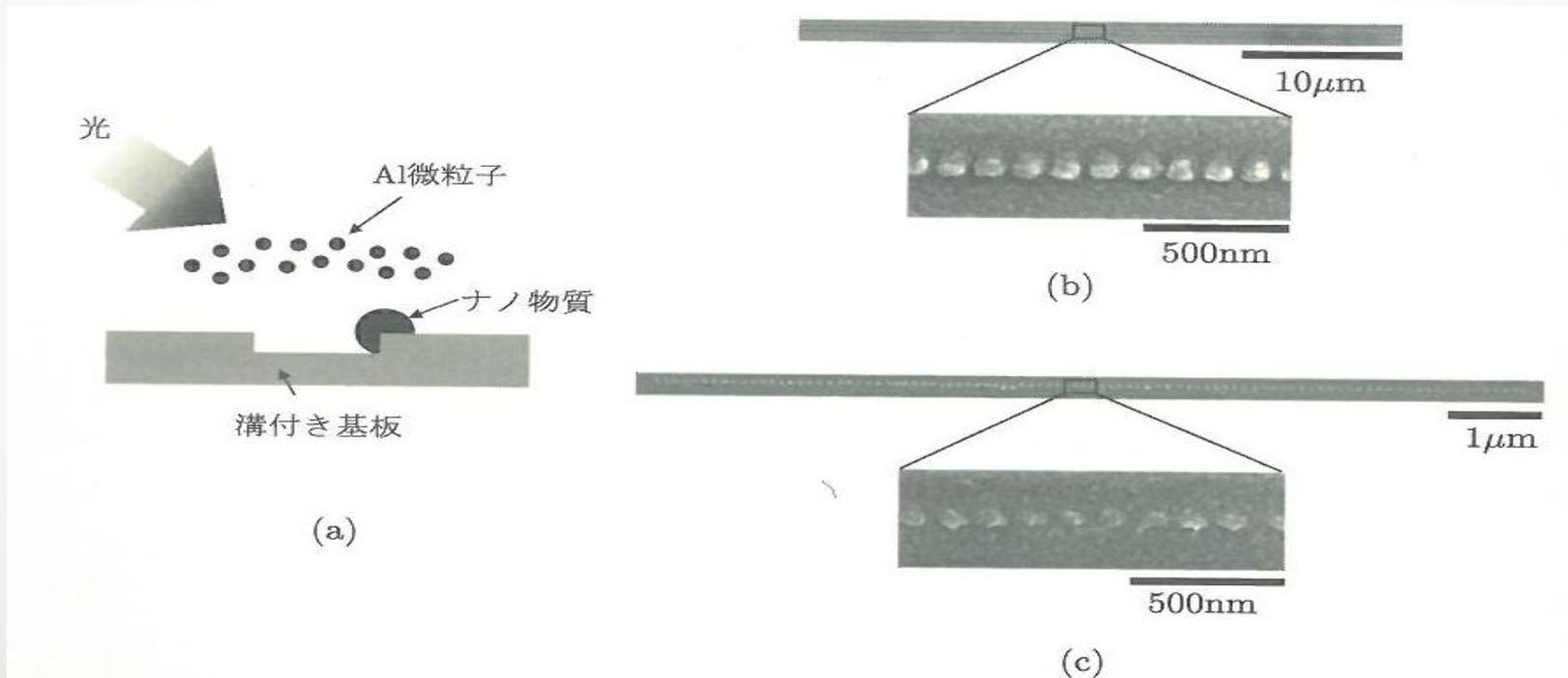
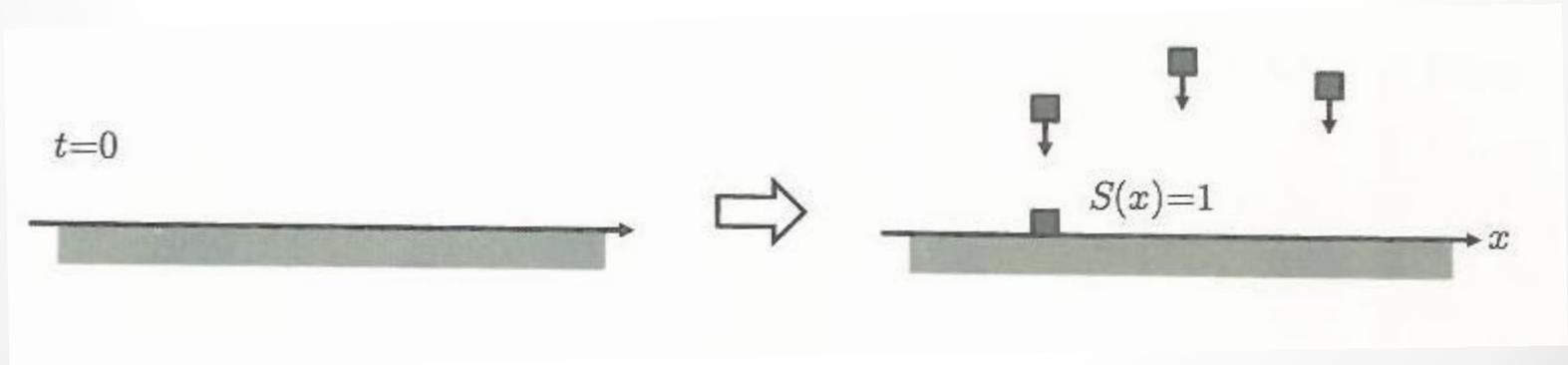


図 8.17 溝付き基板上への微粒子の堆積

(a) 基板の断面形状. (b), (c) は堆積された Al ナノ物質の配列の走査型電子顕微鏡像. 使用した光の光子エネルギーは各々 2.33 eV, 2.62 eV.

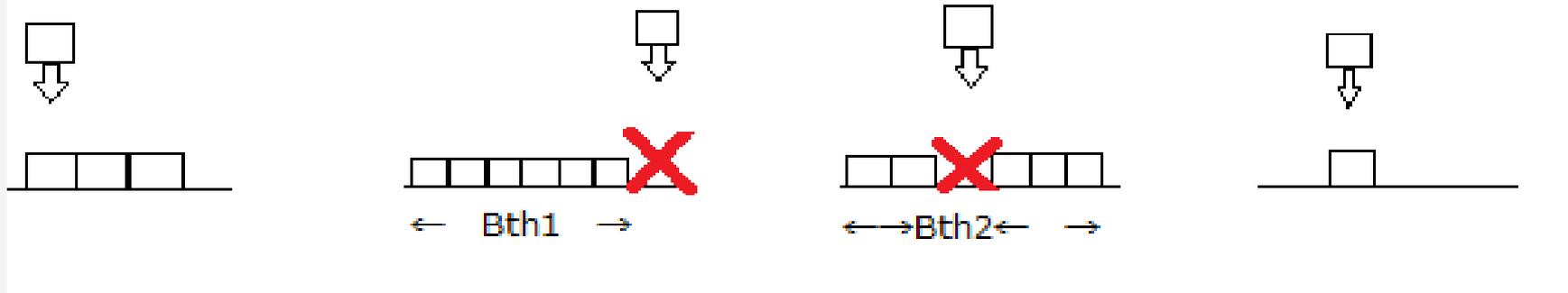
使用する1次元モデルとは？

AI微粒子の配列について解析する。そのために基盤の溝をN個のピクセルの配列で表す。基盤に堆積する微粒子は各ピクセル上の立方体で表す。初期状態では立方体はなく、堆積の各段階において立方体が積み上げる位置は任意に選ばれるので、その位置を x と表す。 x の位置で積み上げるか否かを定めるため、溝の位置 x が立方体で占められている現象を $S(x)$ で表す。溝に沿って途切れなく配列された複数の立方体をクラスターと呼ぶ。孤立した一つの立方体もクラスターと呼ぶ。ここで以下の規則を仮定する。



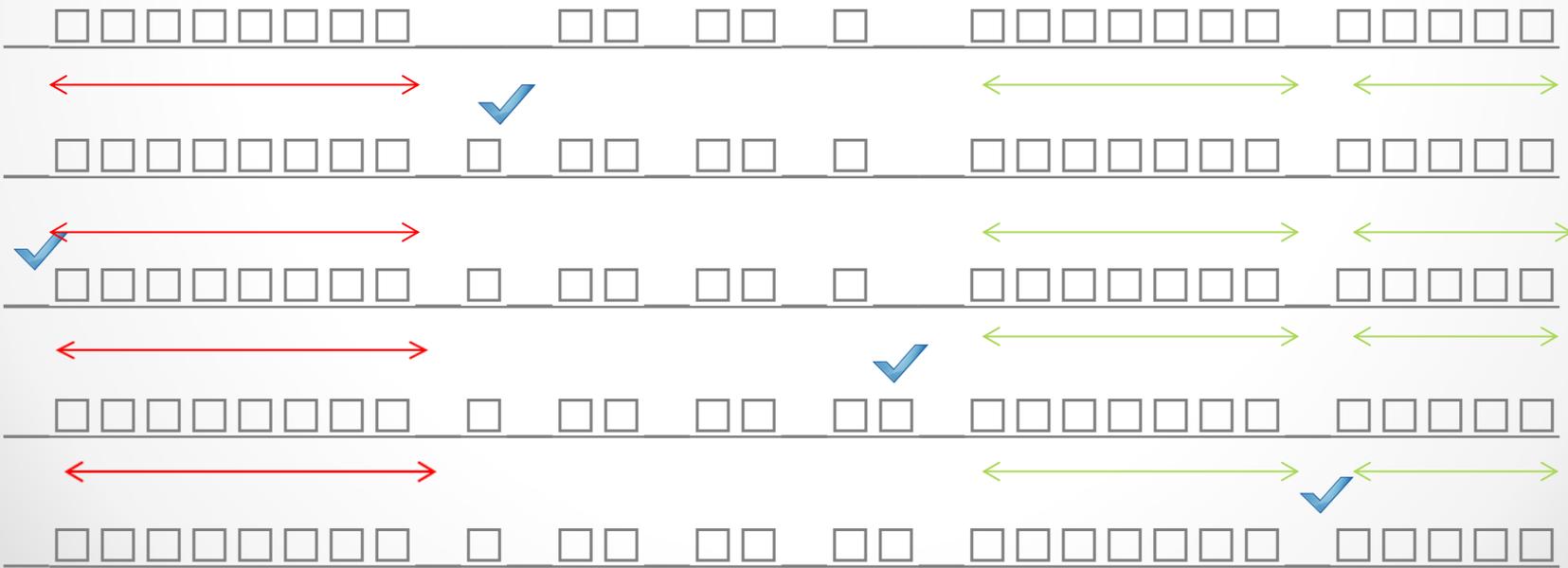
$S(x)$ のとりうる値は二つのみである。すなわち占拠されている場合 $S(x)=1$ 、占拠されていない場合 $S(x)=0$ とする。さらに、

- (i) 任意に選んだ位置 x がクラスターの内部($S(x)=1$)であれば、 $S(x)=1$ のままにする。
- (ii) $S(x)=0$ の場合、選んだ位置 x がある値 B_{th1} 以上の長さのクラスターの隣であれば、堆積は禁止する。すなわち $S(x)=0$ のままとする。
- (iii) $S(x)=0$ の場合でも、選んだ位置の左右に立方体があり、クラスターの長さが B_{th2} 以上であれば、堆積は禁止される。すなわち $S(x)=0$ のままにする。
- (iv) 以上の3つの場合以外は、位置 x での堆積は続くので $S(x)=1$ とする。



規則 (ii)、(iii) は光と物質の共鳴相互作用に対応し、これにより脱離が起こる。相互作用エネルギーは湯川関数で与えられ、物質寸法に依存するので、DPは脱離を促進し、従って堆積を阻害し規則 (ii) で表されるように物質がある程度以上の寸法となることを阻害する。さらに単一のクラスターの寸法は小さく、その表面でのDPの空間的広がりが小さい場合でも、もしいくつかのクラスターが近傍にあれば、脱離効果が生ずる。この効果は規則(iii)により表されている。注意すべき点は、ここでは単一の位置 x のところに二個以上の立方体を積み上げていない事。

Bth1=8 (←————→) 、 Bth2=12 (<————> <————>)

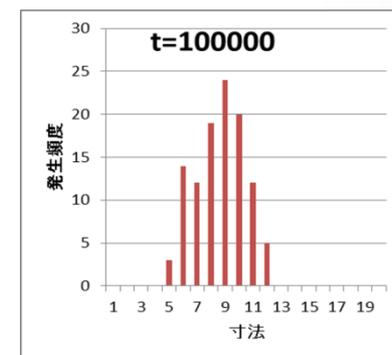
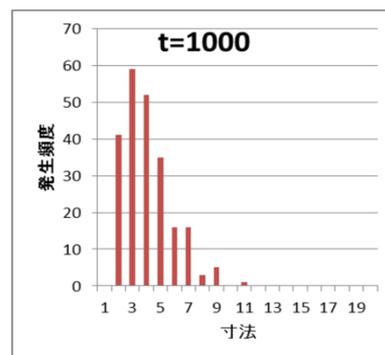
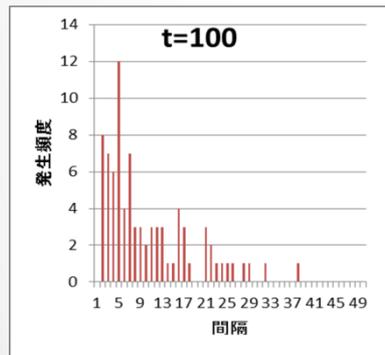
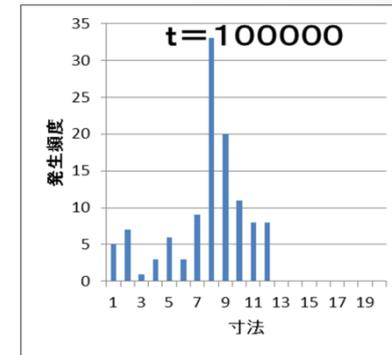
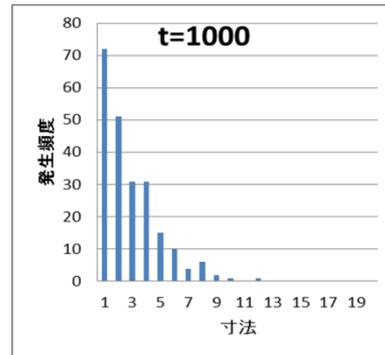
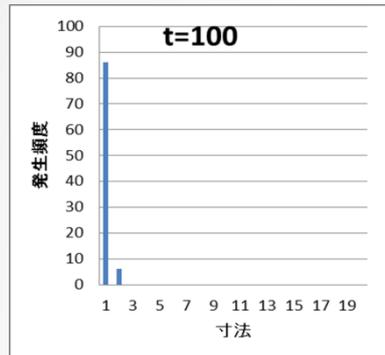


• ✓ ...任意に選ぶ堆積の場所

(1)時間的な変化による特徴

ピクセル数 $N=1000$ 、 $B_{th1}=8$ 、 $B_{th2}=12$

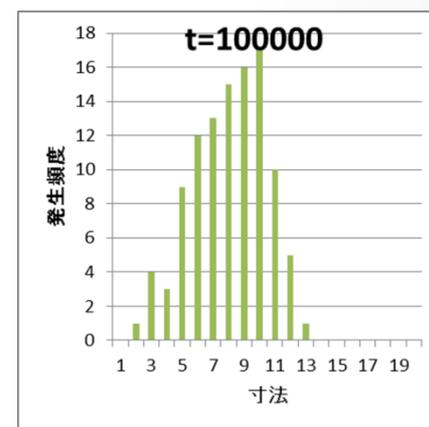
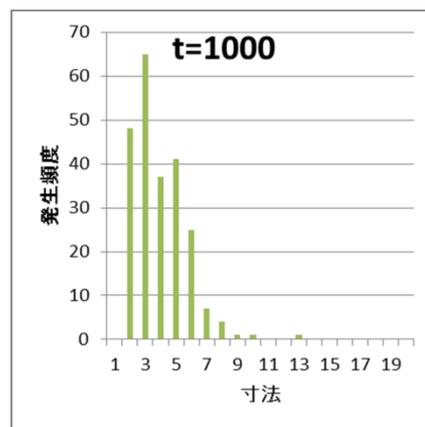
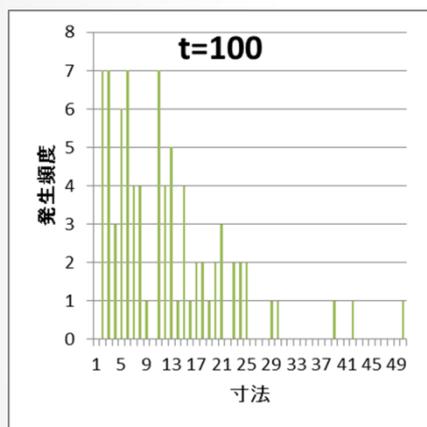
時間発展は $t=100$ 、 $t=1000$ 、 $t=100000$ として考察する。



教科者に書かれているように寸法、隣り合うクラスターの中心間隔はある値に収束している結果が表れた。また時間が進むにつれ、収束する値は大きくなっている。これは時間発展により落ちてくるクラスターの数が増えるためであると推測される。

(2)光子エネルギーが高くなった場合

光子エネルギーが高くなるとさらに顕著な光と物質との間により強い相互作用が誘起され、隣接するクラスターにおける脱離をより促進し、堆積を阻害する。これを1次元モデルの条件に加える。規則(ii)を修正するとクラスターの寸法がBth1以上ある場合、そのクラスターの左右3つずつの位置での堆積を阻害するようになる。ピクセル数、Bth1、Bth2の値は前の場合と同じとしクラスターの間隔を比較する。



$t=100000$ の時の2つのグラフを比較すると(1)の場合はクラスター間隔が8に収束しているが、光子エネルギーを強くした場合は10に収束している。教科書に書かれている通り、光子エネルギーが強くなると間隔が増加しているとわかる。以上2つの結果から教科書にある数理モデルが正しいかどうか検証することが出来た。

この1次元モデルでの改良が必要な点

1. 配列制御のためBth 1、Bth 2など初期条件を設定したモデルで自律的な部分（自律的な物質形成・配列制御）を正確に表していない。
2. AI物質の阻害の部分では初期条件により決定されており、ドレスト光子が持つ物質寸法に依存し力が影響するという事が表されていない。

以上この2点を改善し新しくモデルを考える必要がある。

改善モデル(1)

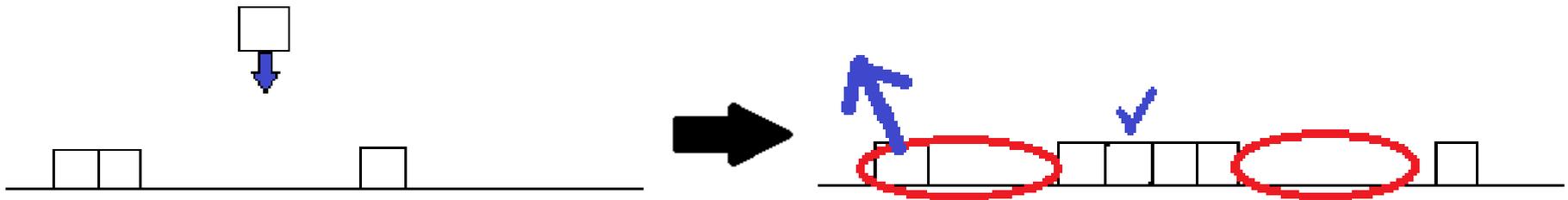
$S(x)$ のとりうる値は二つのみである。すなわち占拠されている場合 $S(x)=1$ 、占拠されていない場合 $S(x)=0$ とする。さらに

(i) 任意に選んだ位置 x がクラスターの内部($S(x)=1$)であれば、 $S(x)=1$ のままにする。

(ii) 任意に選んだ位置 y が $S(y)=1$ ならその位置でのクラスターサイズを数え、そのクラスターサイズ分クラスターの端から脱離させる。

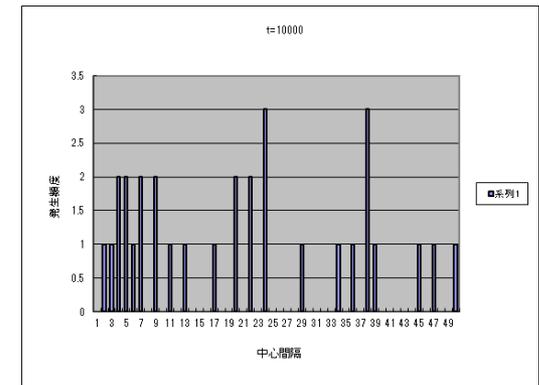
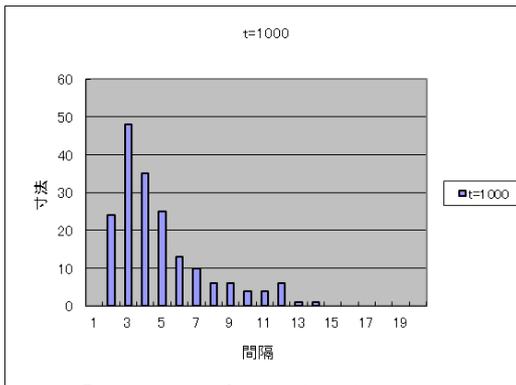
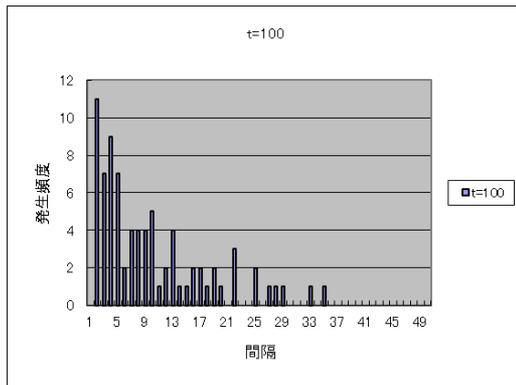
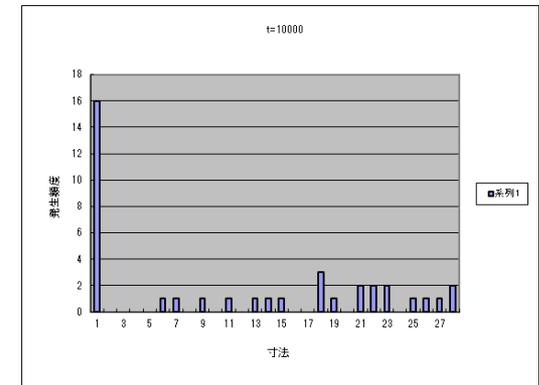
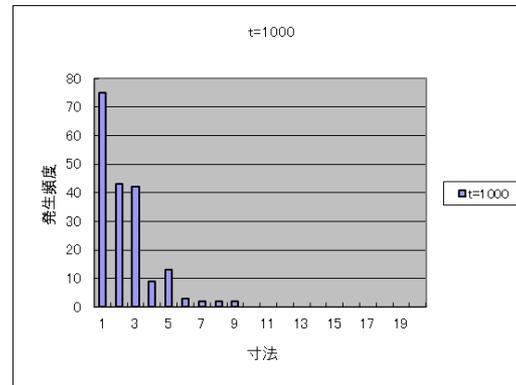
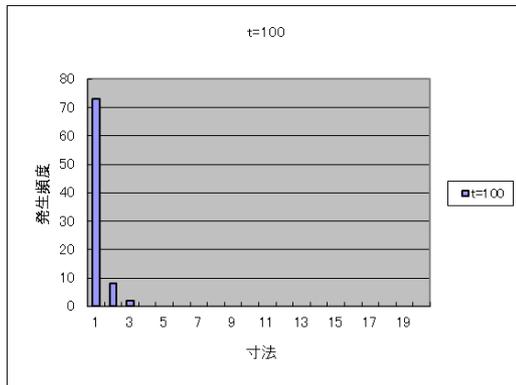
例

下の場合(ii)の段階では指定された位置のクラスターサイズが4つなので左右4つのクラスターを脱離させる。



ピクセル数 $N=1000$

時間発展は $T=100$ 、 $T=1000$ 、 $T=10000$ として考察する



■ 失敗 → 中心間隔 $t=10000$ でピークが現れなかった。

原因として考えられるのは1度大きなクラスターが出来てしまうと、1度に脱離させる範囲が大きくなってしまい、中心間隔が広がリクラスターサイズも1が多くなってしまっって良いモデルとは言えない。

さらにモデルに改良する必要がある。

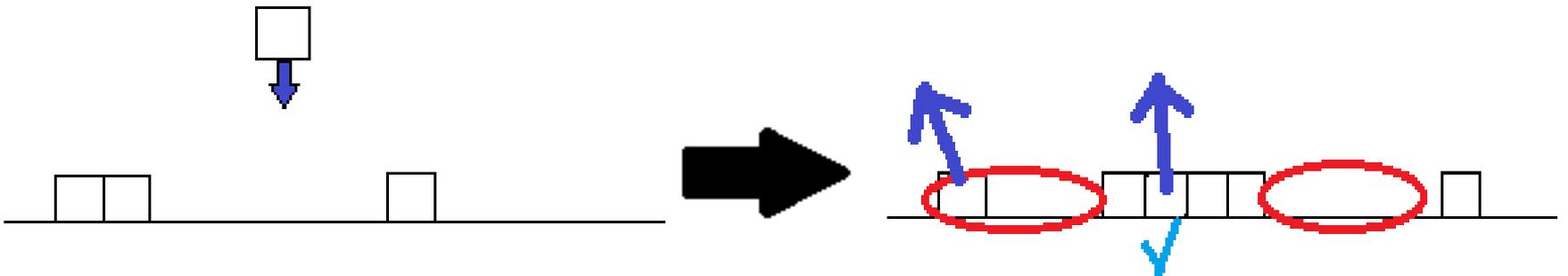
改善モデル(2)

改善モデル(1)では一つのクラスターサイズが大きくなってしまふのが原因となり失敗と考えられるためその部分に改善をしていく。

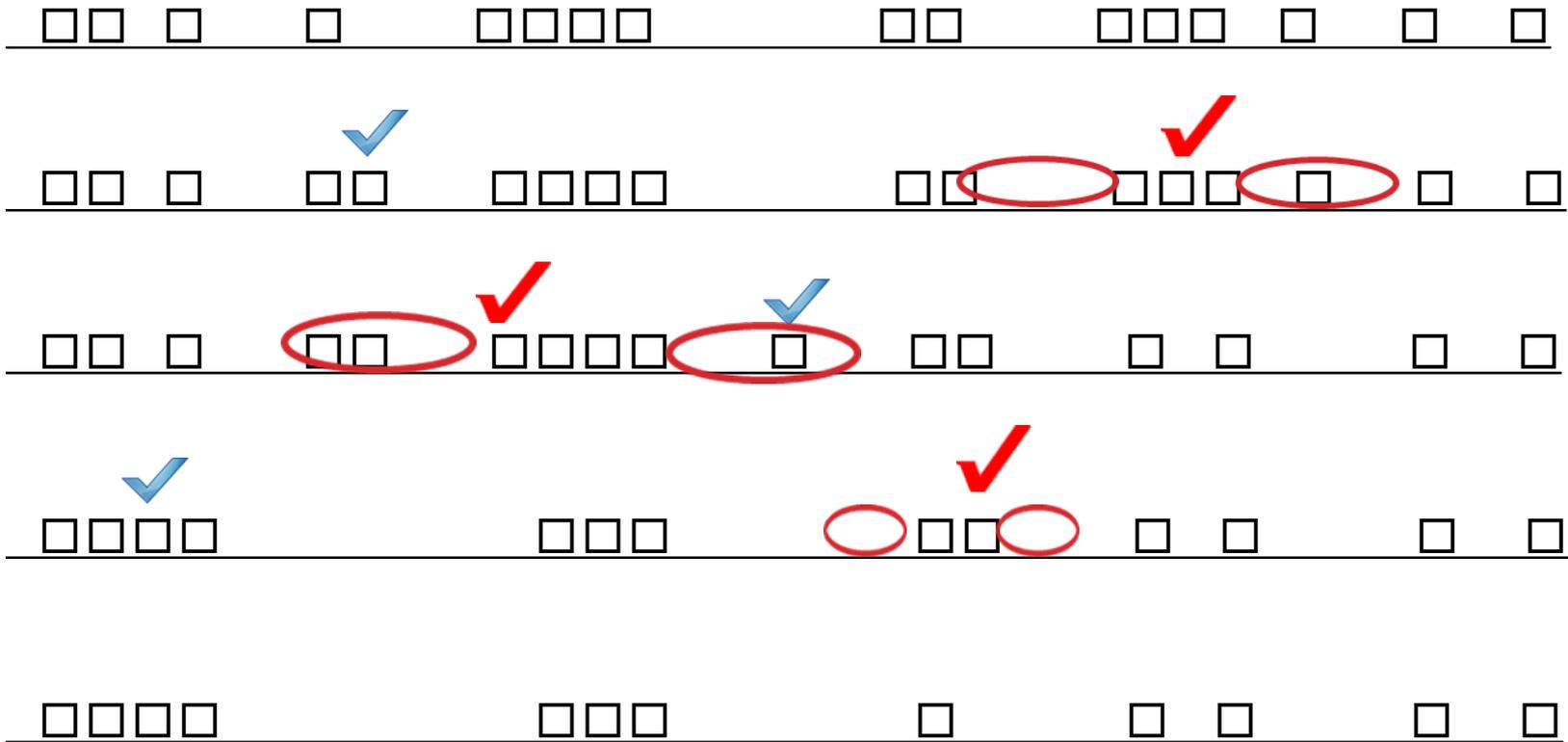
AI微粒子自身もクラスターサイズが大きくなるとDPのエネルギーにより、AI微粒子同士の結合が解離するとい考え、以下の条件を加える。

$S(x)$ のとりうる値は二つのみである。すなわち占拠されている場合 $S(x)=1$ 、占拠されていない場合 $S(x)=0$ とする。さらに

- (i) 任意に選んだ位置 x がクラスターの内部($S(x)=1$)であれば、 $S(x)=1$ のままにする。
- (ii) 任意に選んだ位置 y が $S(y)=1$ ならその位置でのクラスターサイズを数え、そのクラスターサイズ分、クラスターの端から脱離させる。
- (iii) 任意に選んだ位置 y が $S(y)=1$ ならその位置 $S(y)=0$ とする



具体例

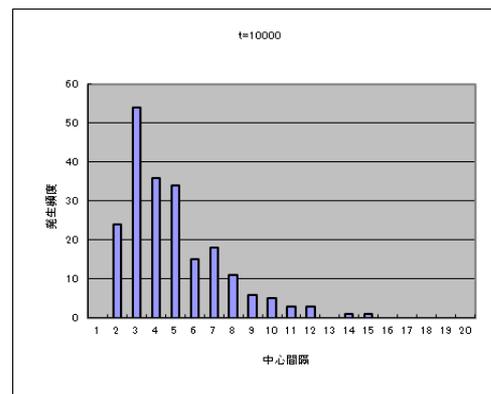
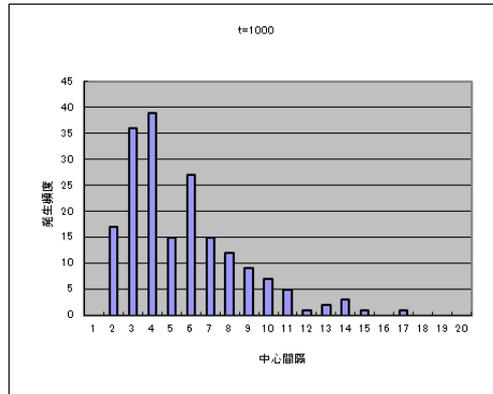
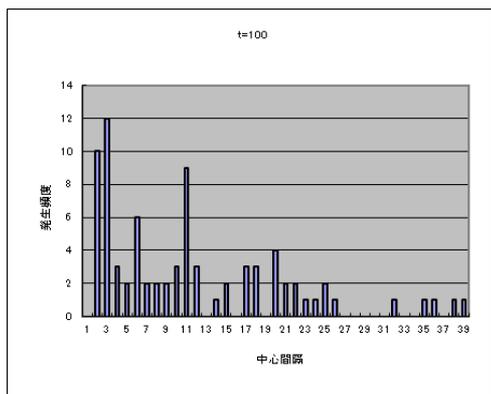
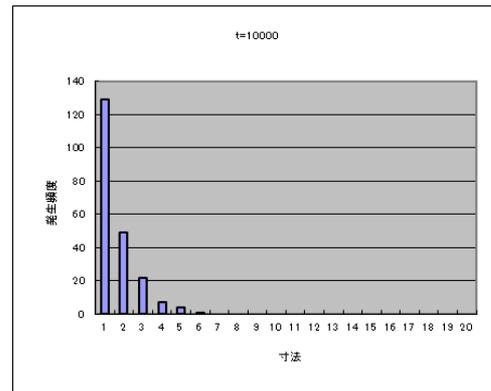
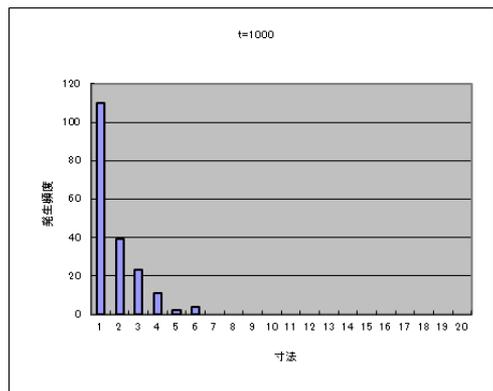
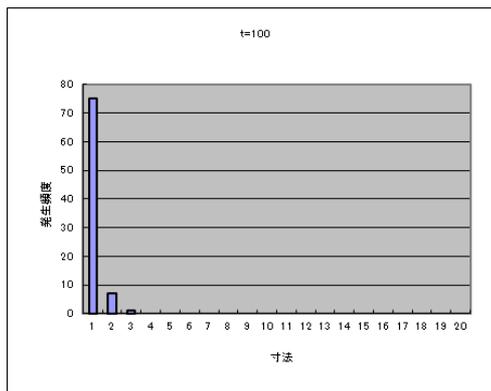


✓...任意に選ぶ堆積する場所

✓...任意に選ぶクラスターの場所

ピクセル数N=1000

時間発展は $t=100$ 、 $t=1000$ 、 $t=10000$ として考察する。



* 3. まとめ

まとめ

改善モデル(2)では発生頻度におけるグラフにおいて、クラスター寸法、中心間隔がある値に収束する結果となった。そのため金属微粒子の配列制御のモデルとして使えると考えられる。

さらに教科書に書かれているモデルに比べ、DPの空間的広がり(物質寸法に依存していること)を考慮したよりDPの効果を含んだモデルと言えるだろう。

参考文献

「ドレスト光子 光・物質融合工学の原理」 著者 大津元一
出版 朝倉書店(2013/03/20)