

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04986

研究課題名（和文）表面プラズモンによる非弾性光散乱の研究

研究課題名（英文）Inelastic light scattering by surface plasmon resonance

研究代表者

岡本 隆之（Okamoto, Takayuki）

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・特別嘱託研究員

研究者番号：40185476

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：硫化亜鉛基板上に電子ビームリソグラフィにより作製した長さ2 μmの金ナノロッドを用いて実験を行った。赤外吸収スペクトルから、本ナノロッドに担持される表面プラズモンの共鳴周波数は1100 cm⁻¹であった。本試料に対して波長632.8 nmのレーザーを励起光として非弾性散乱光の観測を試みた。得られたスペクトルにおいて基板である硫化亜鉛のラマン散乱光に加えて波数1500 cm⁻¹だけシフトした位置になだらかなピークを有する金ナノロッドからの広帯域の電子ラマン散乱光を確認した。しかし、表面プラズモン共鳴による波数1100 cm⁻¹だけシフトした位置におけるピークは観測できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面プラズモン共鳴のモード分布を得る方法として、これまでに近接場走査型光学顕微鏡法、電子エネルギー損失分光法、およびカソードルミネッセンス顕微鏡法が知られている。本研究では第4の手法として非弾性光散乱分光法を提案した。しかし、残念ながら表面プラズモン共鳴による非弾性散乱光は検出できなかった。その理由として次の2点が考えられる。1つは、実験で使用した金ナノロッドの表面プラズモン共鳴による散乱断面積が非常に小さく観測にかからなかったためである。もう1つは、理論的に表面プラズモン共鳴による非弾性散乱光は発生しないためである。

研究成果の概要（英文）：Experiments were performed using 2 x 0.1 x 0.042 μm gold nanorods fabricated by electron beam lithography on a ZnS substrate. From the infrared absorption spectrum, the resonance frequency of the surface plasmon supported on this nanorod was found to be 1100 cm⁻¹. Inelastic scattered light was observed by using a 532 nm, 632.8 nm, or 1064 nm laser as the excitation light. In the obtained spectra, broadband electron Raman scattering from gold nanorods with a broad peak at a wavenumber shift of 1500 cm⁻¹ was observed in addition to Raman scattering from the ZnS substrate. However, the peak at a wavenumber shifted by 1100 cm⁻¹ due to the surface plasmon resonance could not be observed.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：非弾性光散乱 ラマン散乱 表面プラズモン共鳴 硫化亜鉛 金ナノロッド 電子ラマン散乱

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、種々のデバイスの効率を表面プラズモン共鳴を活用して向上することを目的とした研究がなされている。これらの研究においては表面プラズモン共鳴による電場増強効果が直接的あるいは間接的に用いられている。ただし、電場増強度は金属と誘電体との界面の位置に大きく依存する。したがって、デバイスの効率のさらなる向上には電場増強度の位置依存性、すなわちモード分布を知ることが非常に重要である。これまでモード分布を測定する方法として、近接場走査型光学顕微鏡法(NSOM: Near-field Scanning Optical Microscopy)と電子エネルギー損失分光法(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)が使われてきた。NSOMは大気雰囲気中での測定や偏光方向の測定も可能であるという利点を持つが、空間分解能やSN比が低いという欠点を有している。一方で、EELSは非常に高い空間分解能を持つが、大気雰囲気中での測定が不可能で装置が大掛かりとなる欠点を有している。また、偏光の測定も不可能である。電子ビームと光を組み合わせたカソードルミネッセンス顕微鏡法(CLM: Cathode Luminescence Microscopy)も提案されている。この方法では高い空間分解能で発光の偏光方向と角度分布の測定が可能という利点を持つが、EELSと同様、大気中での測定が不可能で、装置が大掛かりとなる欠点を持つ。

2. 研究の目的

本研究では表面プラズモンの共鳴モードのモード分布を測定するための第4の手法として非弾性光散乱を用いる方法を新たに提案し、その可能性について研究を行なう。表面プラズモンは伝搬型と局在型に分類できるが、本研究での対象は金属微粒子に担持される局在型の表面プラズモンに限る。提案する方法はEELSの電子ビームの代わりにレーザービームを用いるものである。すなわちレーザー光を絞り、金属微粒子に照射し、そこからの散乱光を分光し、そのエネルギー損失から金属微粒子における表面プラズモンの共鳴周波数を得るものである。この方法は基本的にはラマン分光法と同じである。通常のラマン分光法では分子の振動モードがストークスシフトを与えるが、本手法では金属微粒子に担持される表面プラズモンモードがストークスシフトを与える。もう1つの大きな違いは、従来のラマン分光法では対象物が分子であり、その大きさが入射レーザー光のスポット径に比べて圧倒的に小さいのに対して、本分光法では対象となる金属微粒子は入射レーザー光のスポット径と比較して十分大きい場合があり得ることである。特に中赤外やテラヘルツ域に共鳴周波数を持つ微粒子を可視光で観測する場合、構造の大きさはスポット径の数倍から数10倍となりえる。金属微粒子とスポット径との大きさの比を利用すれば、表面プラズモンの共鳴モードのモード分布、すなわち光に対する局所状態密度(LDOS: Local Density Of State)を測定することが可能となる。具体的には入射レーザーを顕微鏡対物レンズで絞り込み、そのスポットを金属微粒子に対して2次元走査し、共鳴周波数だけストークスシフトした周波数を持つ散乱光強度をマッピングすればよい。さらに、LDOSはベクトル関数であるが、直交した2つの直線偏光を用い、それぞれを励起光としてマッピングを行なうことでベクトルLDOSが得られる。

共鳴周波数の測定だけが目的であれば、平面波入射による吸収スペクトルのピーク周波数から簡単に求めることができる。しかしながら、この方法で測定可能なモードは放射モードだけであり、四重極子モードなどの非放射モード(ダークモード)の共鳴周波数は測定することができない。平面波を用いず、入射光を絞って微細構造の対称中心から外れた位置に局所的に照射すれば、非放射モードも励起することができ、共鳴周波数が得られる。しかし一般にプラズモンクスで用いられる金属微粒子の大きさはその共鳴波長よりも小さい。そのため、回折限界による制限により、伝搬光を顕微鏡対物レンズで絞っても微粒子を局所的に照明することはできず、非放射モードを励起することは困難である(NSOMを用いれば可能)。本手法においては、金属微粒子の共鳴周波数よりも1桁以上周波数の高い周波数の光を用いるため、粒子の一部を局所的に照明することが可能であり、非放射モードの測定も可能となる。

3. 研究の方法

上述のように、対象とする表面プラズモンは伝搬型ではなく局在型の表面プラズモンである。中赤外域に共鳴周波数を持つ金属微粒子を試料として用いた。共鳴周波数をこの領域に設定する理由は粒子の大きさがマイクロメートルのオーダーとなるためである。その結果、可視光を励起光とした場合、それを顕微鏡対物レンズで収束し試料に照射することで試料表面の特定の場所を選択的に励起でき、散乱光強度のマッピングが可能となる。さらに、ストークスシフト量が励起光の周波数に対して小さくなり散乱光スペクトルの測定が容易となる。

実験に用いた試料は芦原聡教授(東大)に提供いただいた硫化亜鉛基板上に電子ビームリソグラフィとリフトオフにより作製された金ナノロッドである。ナノロッドの大きさは $2 \times 0.1 \times 0.042 \mu\text{m}^3$ で周期 $5 \mu\text{m}$ の正方格子状に並べられている。図1はフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により測定したこの試料の透過スペクトルである。入射光の偏光方向はナノロッドと並行である。図には試料の光学顕微鏡像も示した。下に示した対物スケールの1目盛は $10 \mu\text{m}$ である。

波数 1100 cm^{-1} におけるディップが表面プラズモン共鳴によるものである。

非弾性散乱光のスペクトル測定には通常のラマン散乱光の測定と同様の光学系を用いた。励起光として、波長 532 nm 、 632.8 nm 、または 1064 nm のレーザーを用い、緩く絞って試料に照射した。試料からの散乱光はローパスフィルタを通してレーリ光を除去したのち、光ファイバを用いてマルチチャンネル・アナライザへ導いた。

図2は測定した散乱光の典型的なスペクトルを示す。高いS/N比で測定が行われていることがわかる。励起光として波長 632.8 nm のレーザーを、検出器には電子増倍型 CCD を用いた結果である。

測定されたスペクトルにおいて、低波数側3本の鋭いピークは基板として用いた硫化亜鉛結晶のラマン散乱光である。波数 1500 cm^{-1} にピークをもつ広帯域の散乱光は硫化亜鉛基板のみを測定したときには観測されなかった。したがって、この成分が金ナノロッドからの非弾性散乱光と考えられる。しかし、ピークの波数は表面プラズモン共鳴の波数である 1100 cm^{-1} からはずれており、またピークの幅もそれと比較して著しく広い。そのため、このピークは表面プラズモン共鳴に由来するものではないと考えられる。文献を調べた結果、このピークは金属の電子-正孔対の生成による電子ラマン散乱光であることが分かった。

表面プラズモン共鳴による非弾性散乱のピークが上記の電子ラマン散乱のピークに重畳している可能性があるため、ナノロッドと並行な偏光と直交する偏光を用いて散乱光の観測を行った。散乱光が表面プラズモン共鳴によるものであれば、両偏光による観測結果に差異が生じるはずである。しかしながら、両偏光に対する観測結果には有意な差は見られなかった。また、試料の対称性が観測できなかったことの原因であることも考えられるため、励起光の入射角をさまざまに変化させて測定を行ったが、結果は変わらなかった。

励起光の波長を 532 nm とした場合も、ほぼ同様の結果が得られた。また、励起光の波長を 1064 nm とした場合は、電子ラマン散乱光も観測できなかった。散乱光の強度は一般に周波数の4乗に比例し、強度が小さいことによると考えられる。

4. 研究成果

本研究では表面プラズモン共鳴による非弾性散乱光は検出できなかった。その理由として次の2点が考えられる。1つは、金ナノロッドの表面プラズモン共鳴による散乱断面積が非常に小さく観測にかからなかったためである。もう1つは、理論的に表面プラズモン共鳴による非弾性散乱光は発生しないためである。後者に関しては今後の理論的検討が必要である。

以上のように、本研究では残念ながら発表できるような当初期待していた研究成果は得られなかった。

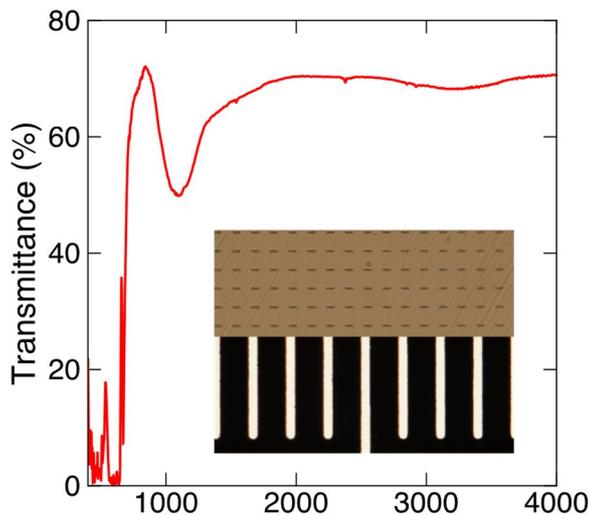


図1、金ナノロッドの赤外透過スペクトル。挿入図は金ナノロッド(上)と対物スケール(下)の光学顕微鏡写真。対物スケールの1目盛は $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

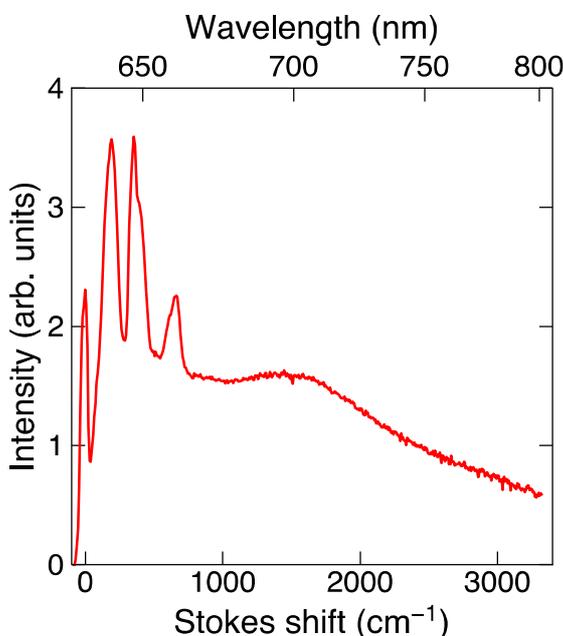


図2、測定した金ナノロッドの非弾性散乱スペクトルの例。低波数側の3つのピークは硫化亜鉛のラマン散乱。 1500 cm^{-1} にピークを持つブロードな散乱光は金ナノロッドによるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------