

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560042

研究課題名(和文)エバネッセント波の金属コート極細糸による散乱 - プラズモン効果の理論的実験的解明

研究課題名(英文) Scattering of evanescent wave by Pt-coated thin fiber-Theoretical experimental elucidation of plasmon effect

研究代表者

但馬 文昭 (TAJIMA, Fumiaki)

横浜国立大学・教育人間科学部・教授

研究者番号：10236523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：プリズム上の12nm程度の膜厚の白金薄膜近傍に白金を被覆した345nm程度の太さの糸を配置し、レーザー光を当ててできる散乱光強度の角度分布を測定した。得られたデータについて、対応する理論を構築し、計算により当該角度分布に当てはめて白金の屈折率を求めた結果、白金薄膜の複素屈折率が変化する現象を見出した。これは、これまでに知られているサイズ効果とは異なり、プラズモン効果を理解する上での新たな知見となると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have measured scattering patterns of a Pt-coated cylinder, Pt cylindrical metal with subwavelength diameter and nm-thickness, and a configuration of the metal above a nm-thickness Pt-film. The patterns are investigated analytically by the coaxial cylinder model and by modifying the double cylinder model, respectively. The experimental data have quantitatively corresponded to the model calculations. The optical properties of the Pt cylindrical metal and the Pt-film have been different from bulk values of Pt and they depend on their configuration and the direction of the polarization and propagation of the light wave. This proves experimentally that there exists a transition effect of optical properties of nm-structured cylindrical metal depending on its configuration and polarization direction for the first time.

研究分野：近接場光学

キーワード：プラズモン 白金被覆極細糸 白金薄膜 複素屈折率

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 金属ナノ粒子、ナノ構造による局在プラズモン共鳴に伴う様々な物理化学現象やそれらの応用が近年盛んに研究されている。これらの研究では、主としてその共鳴によって生ずる近接場の強度や分布、近接した他の物体との相互作用や物体表面のごく近傍の電磁場の挙動などに焦点が当てられている。そこでは、多くの場合、SNOM ( Scanning Near-field Optical Microscopy )、PSTM ( Photon Scanning Tunneling Microscopy ) 等により実験的に調べられている。しかし、このような方法では定量的に意味のある結果を出すには至っていない。その理由は、それらで使用されるプローブによる散乱が最も大きな擾乱となって、肝心の近接場からの信号を覆い隠してしまうからである。このため、FDTD 法などの数値計算法による解析も利用されている。しかし、計算により得られた微視的な電磁場の振る舞いは前述の理由で検証することは容易でない。ところが、計算によって得られた遠方界は、容易に実験により検証できる。そして、遠方界の振る舞いは微視的な電磁場に大いに影響されるので、遠方界を測定することにより、近接場の定量的な評価が可能となる。ただし、これを正確に行うには、我々のこれまでの研究結果から、近接場の存在が波長以下の極狭い所であり、その検出に用いるべきプローブは、波長よりずっと小さくかつ物性的に明確に定義できるものである必要がある。更にプローブ自体も近接場を生ずるので、これをナノスケールレベルで正確に規定できないと元の測定対象の近接場がどのようになっているかが判別出来ない。つまり、正確に変換された散乱波を測定し、求める近接場を定量的に定義できると近接場の存在意義と定量的利用に道が開ける筈である。

(2) 我々は、蜘蛛からナノスケールの太さの糸を取り出し、正確に太さと屈折率を測定する方法を確立した。そして、蜘蛛の糸はほとんど理想的な円柱状極細糸であり、cm オーダーの十分長さのサンプルを容易に採取でき、近接場を正確に散乱波に変換できる良質のプローブとして利用できることを見出した。実用性の観点からは、例えば金などで 100 nm 程度より細い、cm オーダーの十分な長さで真っ直ぐな単一の細線のサンプルを作成し、所望の位置に固定して実験出来ることが望まれるが、これを実現するには高価な装置や熟練技術が必要と考えられ、現時点では相当困難である。

しかし、蜘蛛の糸ならナノ精度の透明な十分な長さの良質で丈夫な円柱状の極細糸が容易に採取出来るだけでなく、これに金属コーティングすることにより、金属コート極細糸も比較的容易に作製できることが我々には既知である。これは、透明なコア・クラッドを有する 2 重円

柱について、理論 (モデル) を構築し、実験により検証した研究に基づいている。さらに、近接した 2 本の平行な極細糸にレーザー光を垂直に当てる系 (2 円柱) について多重散乱を考慮した理論を構築し、実験によりその検証を行っている。そして、この理論を基礎として、2 円柱モデル (2 円柱の一方を極細糸とし、もう一方をプリズムに対応させ、極細糸にエバネッセント波を当てる系) の理論を構築し、これを実験により検証しつつあった。この理論を基礎として、その一方の極細い円柱を金属コーティングした糸に置き換え、これにエバネッセント波を当てる系 (2 円柱 - 2 重円柱モデル) を用いてプラズモンにより生ずる散乱波の遠方界を測定することによりプラズモン効果を定量的に解析することを着想した。

## 2. 研究の目的

(1) 近接場光 (ここではエバネッセント光をさす) をごく細いプローブに当てて変換した散乱波を測定することにより、プラズモンを定量的かつ統一的に理解できるようにすることを最終目的としている。この研究では、プローブとして物性的に明確に定義できる太さ 100 nm 程度の円柱を使い、プローブ自体の近接場も含む近接場を正確に散乱波に変換する系の理論 (モデル) を構築して実験により検証する。さらに、金属をコーティングした 2 重円柱プローブをプリズム平面の近傍に配置する系において、近接場により当該プローブ周囲の近傍に誘起される表面プラズモンが散乱波に与える寄与を理論的かつ実験的に明らかにすることを目的とする。

(2) 2 円柱モデルとそれを基礎とした 2 円柱 - 2 重円柱モデルの理論解析を行い、実験により検証することで、エバネッセント波を定量的に利用するとともに、系のパラメータ (コーティングした金属の厚み、屈折率、極細糸の太さ、屈折率、プリズム面と糸の間隔) を決定できることを示すことを目的とする。さらに、その結果として、極細の 2 重円柱の近傍に誘起される表面プラズモンが散乱波に寄与する効果を定量的に明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 2 円柱モデル、2 円柱 - 2 重円柱モデルの散乱微分断面積を求める。それに基づいて解析ソフトを作成する。

(2) 散乱光強度の角度分布を測定するために、図 1 の自動測定装置を構築する。これは、次のような仕組みである。レーザー光をプリズムに全反射角度で入射させ、プリズム上の試料にエバネッセント波を照射する。それにより生じた散乱光強度を広角度で自動的に測定するために、受光器を回転台により回転させる。

(3) 金属コート極細糸の作製方法は、コーティング装置により、100 nm 程度の太さの 1 本

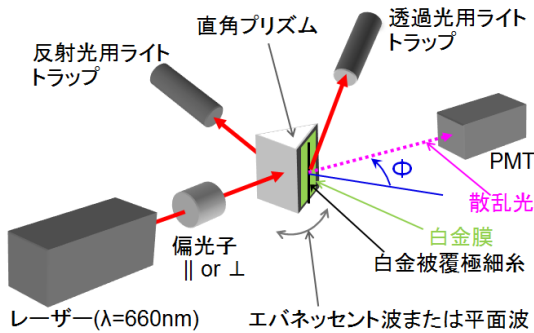


図1 自動測定装置

の極細系に、良質の膜を比較的容易に作成できることから白金をコーティングし、2重円柱を作製する。2重円柱の散乱光強度を図2の測定装置により測定し、理論に基づいて計算した結果と実験データを対照して2重円柱の理論の検証を行うとともに、良質な2重円柱が作製できることなど、顕微鏡用デジタルカメラで金属コートした系の観察面の評価を行う。

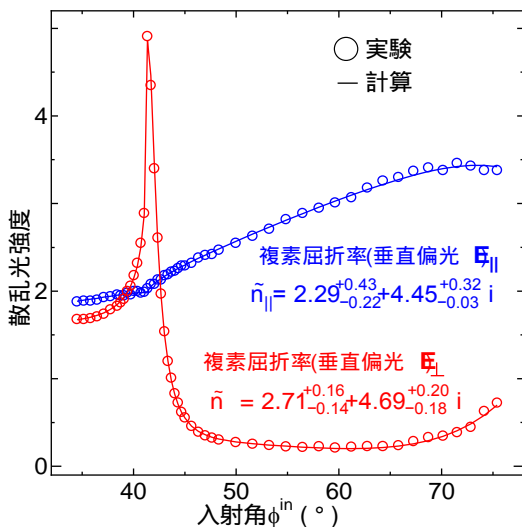


図2 白金薄膜 ATR 測定結果例

#### 4. 研究成果

(1) プリズム上にスパッタ法により白金膜を形成し、全反射減衰法(以下、ATR法)によりその膜厚と複素屈折率を測定した。その結果、膜厚が12nmであり、複素屈折率がすでに知られているバルク値 $2.4+4.3i$ と一致することを確認した。白金膜の場合のATR測定における角度分布は、臨界角近傍でピークを生ずることが明らかになった。金・銀等の金属膜の場合はディップが生ずることが知られており、白金の場合はこれらとは逆の挙動を示すことが明らかになった。また、白金についてもATR法により膜厚を測定できることが示された。図2にATR法による白金薄膜の測定結果例を示す。

(2) 280nm程度の直径の誘電体極細系に白金を被覆した白金被覆極細系を作成し、光散乱法によりその外径、白金部分の複素屈折率を測定した。その結果、外径が345nm、複素屈折率が $2.0+0.3i$ であることがわかり、複素屈折率がバルク値と大きく異なることを見出した。

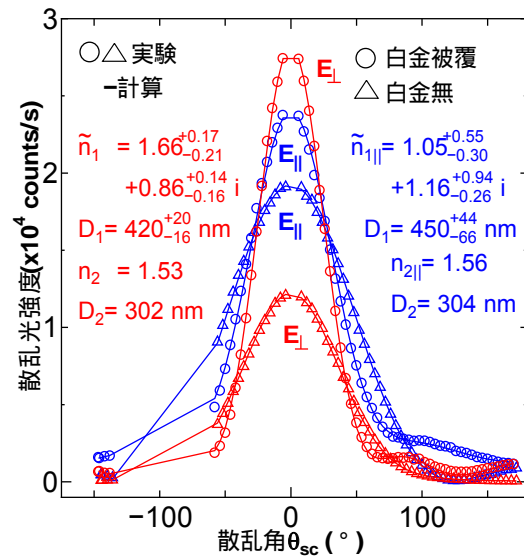


図3 白金被覆系測定結果例

( $\tilde{n}_1$ : 白金被覆部複素屈折率

$n_2$ : コア部屈折率

D1: 外径、D2: コア径

: 偏光、||: 平行偏光)

(3)(1)で形成した白金膜近傍に(2)の白金被覆系を配置した系のサンプルを複数作成し、エバネッセント波及び平面波による散乱光強度測定実験を行った。得られたデータについて、2円柱2重円柱モデルにより解析し、白金被覆系の被覆部分の外径と複素屈折率、白金薄膜の複素屈折率を求めた。その結果、2種のサンプルとも実験に計算を良好にフィットでき、モデルの妥当性が明らかになった。

(4)(3)の配置実験結果から、白金被覆系の場合の白金部分の複素屈折率が白金のバルク値と異なること、及び、白金被覆系を、白金膜を施したプリズムの白金膜近傍に配置すると、白金膜の複素屈折率がバルク値から大きくずれ、実部または虚部がかなり減少または増加することが明らかになった。また、白金被覆系の白金部複素屈折率もある程度変化することも明らかになった。図4に実験結果の一例を示す。これはレーザー光をプリズムに全反射入射させてできるエバネッセント光を、プリズム上にコーティングした白金薄膜近傍の白金被覆系に当ててできる散乱光を測定したものである。

白金被覆系における複素屈折率の変化は一種のサイズ効果によるものと考えられるが、白金膜の複素屈折率の大きな変化はそれとは異なる、

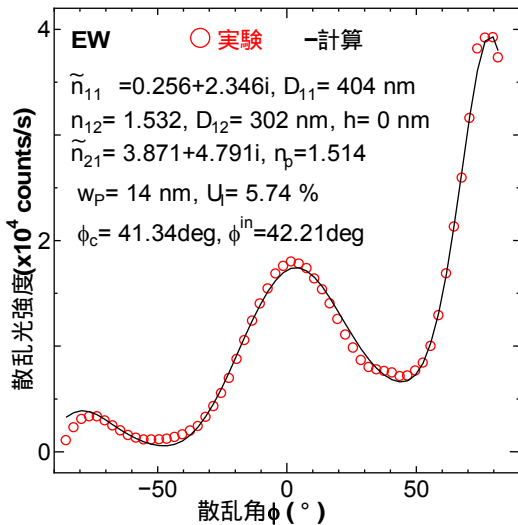


図4 白金被覆系を白金膜近傍に配置した実験における測定結果例

( $\tilde{n}_{11}$ : 白金被覆部複素屈折率、  
 $n_{12}$ : コア部屈折率、  
 $\tilde{n}_{21}$ : 白金膜複素屈折率、  
 $n_p$ : プリズム屈折率、  
 $D_{11}$ : 外径、 $D_{12}$ : コア径、  
: 偏光、||: 平行偏光、  
 $W_p$ : 白金膜厚、 $U$ : 不確かさ指標、  
 $c$ : 臨界角、 $i_n$ : 入射角)

これまでに知られていない新規の現象である。これは、白金被覆系と白金膜の間に生ずる多重散乱による相互作用により、白金部の電子の挙動が変化したことによるものと考えられる。このような白金の局所的な屈折率変化は、一種のプラズモン効果によるものと考えられ、プラズモン効果を定量的に理解する上での一歩が示されたと考えられる。これにより、本研究の当初の目的は達せられたと考えている。

#### <引用文献>

山田淳監修：プラズモンナノ材料の設計と応用技術、シーエムシー出版、2006。

田丸、宮野：金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴：数値計算と実験的検証、光学、33、3、2004。

田丸、桑田、宮野：金属ナノ粒子の共鳴光散乱、応用物理、73、6、2004。

O.V. Belai, et al: Scattering of evanescent electromagnetic waves by a cylinder near the flat boundary:

the Green function and fast numerical method, Opt. Lett. 36, 6, 2011.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には

下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

F. Tajima and Y. Nishiyama, Scattering of a light wave by a thin fiber on or near a prism: experiment and analytical theory, J. Opt. Soc. Am, 査読有, A29, 2012, 869-876.

〔学会発表〕(計 6 件)

但馬文昭、西山善郎、Pt 薄膜上への Pt コート極細系の配置による Pt 複素屈折率の変化の可能性、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、13p-P3-11、2015。

但馬文昭、西山善郎、Pt 薄膜と Pt コート極細系における Pt の複素屈折率、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、18p-PB11-2、2014。

但馬文昭、西山善郎、Pt 薄膜上の Pt コート極細系によるエバネッセント波と平面波の散乱波の測定と解析、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19a-PA2-6、2014。

但馬文昭、西山善郎、Pt 薄膜上の極細系によるエバネッセント波と平面波の散乱波の測定と解析(2)、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、17a-P12-5、2013。

但馬文昭、西山善郎、Pt 薄膜上の極細系によるエバネッセント波と平面波の散乱波の測定と解析、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、29a-PA3-6、2013。

但馬文昭、西山善郎、プリズム近傍の銀コーティング極細系によるエバネッセント波と平面波の散乱波の測定と解析、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、13a-PA4-2、2012。

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

但馬 文昭 (TAJIMA, Fumiaki)

横浜国立大学・教育人間科学部・教授

研究者番号：10236523

(2) 連携研究者

西山 善郎 (NISHIYAMA, Yoshio)

横浜国立大学・教育人間科学部・名誉教授

研究者番号：10017783