

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286008

研究課題名(和文)ハイブリッドプラズモンによる近接場ラマン顕微鏡の高感度高帯域化

研究課題名(英文)Plasmon hybridization near-field Raman microscopy

研究代表者

VERMA Prabhath (Verma, Prabhath)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60362662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：金属探針のプラズモン共鳴波長制御は、近接場光学顕微鏡の実用性を大きく向上する為に極めて重要な研究課題である。本研究でプラズモンハイブリダイゼーションを近接場光学顕微鏡に応用することにより広帯域なプラズモン共鳴波長制御技術を開発した。金属探針と金属薄膜のプラズモンハイブリダイゼーションは、薄膜の膜厚を変えるだけで広帯域に共鳴波長を調整できる。FDTD計算を用いて探針先端径や薄膜の膜厚などを様々に検証し、プラズモンハイブリダイゼーションによる共鳴波長制御性の最適条件を見出した。実験的にも450-650 nmの範囲で、プラズモンハイブリダイゼーションによるプラズモン共鳴波長制御を行うことに成功した。

研究成果の概要(英文)： Tuning of plasmon resonant wavelength of a metallic tip in near-field scanning optical microscopy is highly important to make it more practical and reliable. In this research, we applied plasmon hybridization in near-field scanning optical microscopy for wide-range tuning of plasmon resonance. Plasmon hybridization between a metallic tip and a thin metallic substrate allows to tune plasmon resonant wavelength over wide frequency range, just by changing metal thickness. We have performed FDTD simulation to optimize controllability of plasmon resonance, where kind of material, apex size, and metal thickness were investigated. Also, we have found out an optical conditions to fabricate extremely smooth metal film on a glass substrate, by adjusting evaporation conditions such as evaporation angle and rate. We have controlled plasmon resonant wavelength from 450 nm to 650 nm through the plasmon hybridization technique.

研究分野：ナノ分光学

キーワード：ナノプローブ 近接場光学顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近接場光学顕微鏡は、金属探針先端で発生する近接場光をナノサイズの光源として用いることで、ナノスケール空間分解能での光学分析を可能にする顕微鏡法である。近接場光は、金属探針先端で電子集団を共鳴的に振動させることによって生成される(局在プラズモン共鳴)。従って、プラズモン共鳴波長と同一波長のレーザーで金属探針を照射する必要があり、これが試料に合わせた波長の選択など測定自由度を低下させていた。様々な波長で自在にナノ光学分析ができるようになれば、近接場光学顕微鏡の強力なナノ分析を様々な研究分野へ応用できるようになる。

プラズモンの共鳴波長は、金属探針のサイズ・形状に依存するため、これらを変化させることによって共鳴波長を制御しようという研究が多く行われてきた。しかし、そもそもサイズ・形状による共鳴波長変調の原理的制約や、金属探針作製精度の技術的な問題などのため、自在な共鳴波長制御というレベルには至っていない。自在な共鳴波長制御による波長を選ばない近接場光学顕微鏡の実現には、異なる視点からのブレイクスルーが必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、2つのプラズモン共鳴振動系を混成させる(プラズモンハイブリダイゼーション)ことによって、プラズモン共鳴波長を広帯域で自在に制御することを目的とする。従来の金属ナノ構造のサイズ・形状を制御する手法では、金属探針の1つのプラズモンポラリトンを用いていたため、共鳴波長の変調範囲や精度が限られていた。本研究では、基板にプラズモン共鳴モードを有する金属薄膜を作製し、基板と金属探針、2つのプラズモンポラリトンをハイブリダイゼーションすることによって、広範な波長域でのプラズモン共鳴制御を行う。基板と金属探針でのプラズモンハイブリダイゼーションは、**virtual state** モードという基板上の金属薄膜の膜厚によって、鋭敏に共鳴波長を変化させる共鳴振動モードを有することが知られている。基板の膜厚を変化させるだけで、共鳴波長を制御できるため、金属探針側に特別な加工を必要としない実用性の極めて高い共鳴波長制御法である。

3. 研究の方法

以下の手順で、本研究課題を実施する。

(1) 有限差分時間領域法による金属構造の最適化

まず、有限差分時間領域(FDTD)法によって、金属膜厚や金属探針径を様々な変化させてプラズモン共鳴波長をシミュレーションする。空間分解能などの光学特性も考慮しながら、入射波長を広範かつ高精度に制御できる

パラメータを見積もる。また、興味のある波長域に応じて、金属の種類も変える。銀は、可視光域でプラズモン材料として機能するが、バイオ試料などに好ましい近赤外領域は金の方が得意である。

(2) プラズモンハイブリダイゼーションに適した金属薄膜作製技術の確立

金属薄膜の表面が荒いとプラズモンの振動モードに大きく影響するため、原子レベルに滑らかな金属薄膜の作製は極めて重要である。蒸着速度や蒸着角度、チャンバー内気圧などを検証し、表面粗さの最適化を測る。また、アニーリング法や研磨技術なども検討し、理想的な基板を作製する。

また、プラズモンハイブリダイゼーションは2つのプラズモンがナノスケールに近接するときに発生するが、接触してしまうとこのモードは消失する。実験的には金属探針を原子間力顕微鏡制御で基板にアプローチ・接触させるため、金属薄膜との物理接触を避けるためナノサイズに薄いスペーサーを作製する必要がある。ポリビニルピロリドンなど種々のポリマーなどを用いて、スピコート速度や溶液量を調整することによって、ナノスペーサーを作製する。

(3) プラズモンハイブリダイゼーションを用いたプラズモン共鳴波長の広帯域制御

シミュレーションによって見出した条件を基に、プラズモン共鳴波長制御を行う。作製した基板を倒立型光学顕微鏡に設置し、その上に原子間力顕微鏡制御によって金属探針をアプローチする。顕微鏡底部から、金属探針と基板に白色光を証明することによってプラズモンを励起する。プラズモンハイブリダイゼーションの共鳴モードによって発生する散乱光は、探針に対して垂直方向に放射されるため、横に検出系を導入し、光ファイバーを用いて分光器に散乱光をガイドする。散乱光のピーク位置からプラズモン共鳴波長を同定できるため、様々な膜厚で散乱スペクトルを測定することによって、プラズモン共鳴波長の制御性を評価する。

4. 研究成果

FDTDシミュレーションにより、ハイブリッドプラズモン共鳴波長の金属探針先端系と金属膜厚依存性を検証した。図1は、探針先端径30nmの時に膜厚を10(青)、14(緑)、18(赤)nmと変化させた時の近接場スペクトルである。2つの特徴的なピークを見ることができ、低波長側のピークは探針独自のモード **localized state (LS) mode** であった。金属薄膜とのハイブリッドモードではないために、膜厚に対してほとんど共鳴波長が変化しない。一方、超波長側にみられるピークは **virtual state (VS) mode** であり、金属薄膜とのハイブリダイゼーションにより僅かな膜厚の変化により大幅に共鳴波長を変化させられるこ

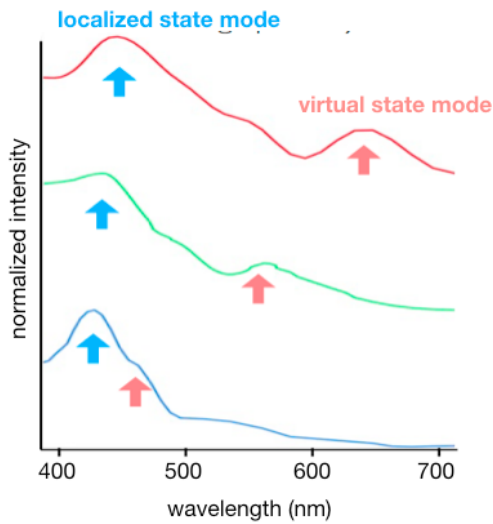


図1. 有限差分時間領域法により計算した金属膜厚に対するプラズモン混成モードの共鳴波長依存性

とが分かった。420 nm - 650nm にわたる波長域を金属膜厚を変化させるだけで変調させることができることを示唆する結果である。

次に、プラズモン共鳴波長測定のための金属薄膜作製を行った。蒸着角度と蒸着速度に依存して表面粗さが鋭敏に変化することがわかった(図2(a),(b))。具体的には、蒸着角度が蒸着面に対して垂直な時、また蒸着速度が速ければ速いほど、滑らかな銀薄膜を得ることが分かった。垂直蒸着、3.0 nm/sの蒸着速度という条件で5Åの原子レベルに滑らかな金属薄膜を作製することに成功した。2.0

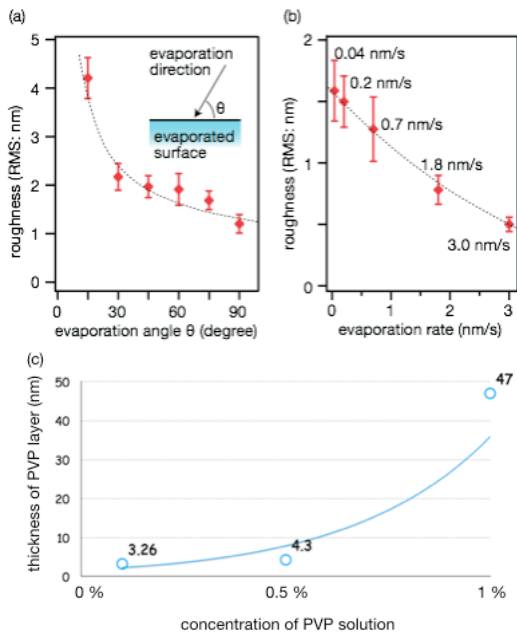


図2. (a)銀薄膜の表面粗さの蒸着角度依存性 (b) 銀薄膜の表面粗さの蒸着速度依存性 (c) PVP 薄膜の膜厚の溶液濃度依存性

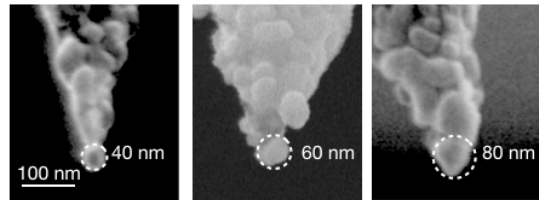


図3. 様々な先端径を有する金属探針の電子顕微鏡像

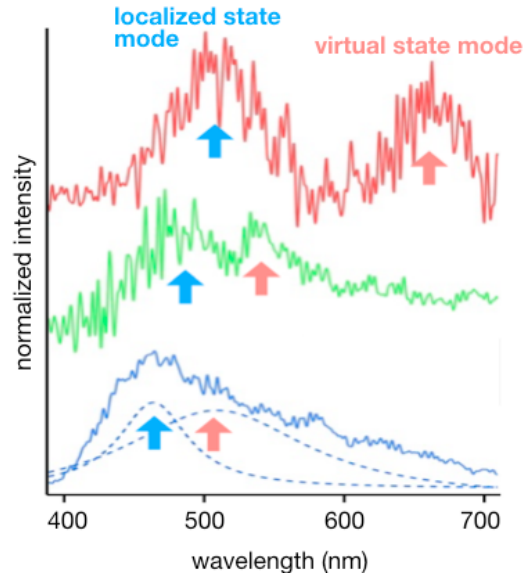


図4. 作製した金属薄膜と金属探針を用いて測定した散乱スペクトル。膜厚を10 nm(青)、14 nm(緑)、18 nm(赤)と変化させた。

nm以下の表面粗さであれば、プラズモンモードに大きな影響は与えないことが知られており、本実験で得られた表面粗さは十分滑らかであると考えられる。また、ナノスペーサーとしてのPVP薄膜作製方法も検討した(図2(c))。PVP溶液の濃度を変えることによって、膜厚を制御した。0.1-0.5%で3~4 nmの膜厚のスペーサーを作製できたため、この条件を薄膜作製に用いた。

また、金属探針の先端径は、蒸着量によって制御した。蒸着速度0.05 nm/sで様々な膜厚で銀を蒸着することによって、図3に示すように様々な先端径を持つ銀探針を作製することに成功した。ただし、これは銀のランダムな体積に依存した作製法であるため、先端径の制御性は高くない。ナノリソグラフィ法などによる精密な作製方法を検討する必要があると考えられる。

作製した金属薄膜と金属探針を用いて、プラズモン共鳴波長制御を行った。図4が、様々な膜厚で測定した散乱スペクトルである。先端系はシミュレーション結果と同じ30 nmで、膜厚も同じく10(青)、14(緑)、18(赤) nmのものを用いた。シミュレーションと同様に、特徴的な2つのピークが観察された。シミュレ

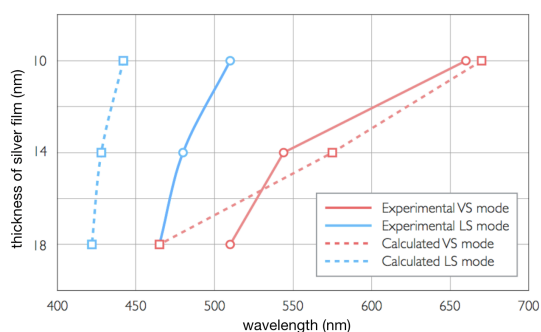


図 5. プラズモンハイブリダイゼーションによる共鳴波長のシミュレーション値と実験値の比較

ーション結果から、低波長側に位置し、膜厚に対するピークシフトの少ないピークが LS mode に対応すると予想される。一方、超波長側のピークは僅か 8 nm の膜厚の変化で、500 nm から 650 nm までピークシフトを起こした。この膜厚に鋭敏なプラズモン共鳴モードは VS モードであると予想される。実験的に、460~650 nm までプラズモン共鳴波長を制御できることを実証した。

図 5 に膜厚に対するプラズモン共鳴波長のシミュレーションと実験結果の比較を示す。特に LS モードで 50 nm ほどの差異が見られるが、これは金属探針の形状によるものだと思う。

本研究では、銀を用いてプラズモンハイブリダイゼーションの効果を検証し、極めて有用なプラズモン共鳴波長制御性を得ることができた。将来的にアルミニウムや金などでもプラズモン共鳴制御を行うことにより、深紫外から近赤外域にわたる極めて広範なプラズモン共鳴制御を達成したい。

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 8 件)

1. R. Kato, Y. Saito, and P. Verma "Near-field absorption imaging by a Raman nano-light source", *RSC Adv.* **6**, 113139 (2016). (査読有)
2. T. Mino, Y. Saito, and P. Verma, "Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging", *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 041105 (2016). (査読有)
3. T. Umakoshi, Y. Saito, and P. Verma, "Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy", *Nanoscale* **8**, 5634 (2016). (査読有)
4. I. Maouli, A. Taguchi, Y. Saito, S. Kawata,

and P. Verma, "Optical Antennas for Tunable Enhancement in Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Imaging", *Appl. Phys. Exp.* **8**, 032401 (2015).

5. T. Mino, Y. Saito, and P. Verma, "Quantitative Analysis of Polarization-Controlled Tip-Enhanced Raman Imaging Through the Evaluation of Tip Dipole", *ACS Nano* **8**, 10187 (2014).
6. Y. Okuno, Y. Saito, S. Kawata, and P. Verma, "Tip-enhanced Raman investigation of extremely localized semiconductor-to-metal transition of carbon nanotube", *Phys. Rev. Lett.* **111**, 216101 (2013).
7. T. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara, F. H'Dhili, K. Uetsuki, Y. Okuno, P. Verma, and S. Kawata, "Tip-enhanced nano-Raman analytical imaging of locally-induced strain distribution in carbon nanotubes", *Nature Commun.* **4**, 2592 (2013).
8. J. Yu, Y. Saito, T. Ichimura, S. Kawata and P. Verma, "Far-field free tapping-mode tip-enhanced Raman microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **102**, 123110 (2013).

[学会発表] (計 10 件)

1. P. Verma, et al., "Broadband Nano-Light-Source through Plasmon Nanofocusing for Background-Free NSOM and TERS Imaging", The 6th International Multidisciplinary Conference on Optofluidics, Beijing, China, July 24-27, 2016. [keynote talk]
2. P. Verma, "White Nano-light-source through Plasmon Nano-focusing for TERS", International Conference on Electronic Materials 2016, Singapore, July 4-8, 2016. [invited]
3. P. Verma, "Optical Imaging at the Nanometer Scale: Seeing What Light Cannot See", 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale - 3M-NANO 2015, Changchun, China, Oct. 5-9, 2015. [invited]
4. P. Verma, "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Seeing at nano-scale with visible light", Plasmonic Nanogaps and Circuits: KITPC Program, Beijing, China, Oct. 12-30, 2015. [keynote talk]
5. P. Verma, "Controlling Nano-antennas In

- Tip-enhanced Raman Spectroscopy", International Conference on Electronic Materials 2015, Singapore, June 28-July 3, 2015. [invited]
6. P. Verma, "Nanoscale optical investigation of electronic properties of carbon nanotubes", SPIE Photonics Asia 2014 - Plasmonics, Beijing, China, Oct. 8-11, 2014. [invited]
 7. P. Verma, "Tip-enhanced Fluorescence imaging with nanometric control on tip-sample separation", The 9th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Singapore, July 3-6, 2013. [invited]
 8. P. Verma, "Nanometric control on tip-sample separation for TERS and tip-enhanced fluorescence imaging", The 3rd International Conference on Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, Zurich, Switzerland, Aug. 19-20, 2013. [invited]
 9. P. Verma, "Some improved techniques for better nanoimaging through tip-enhanced Raman scattering", SPIE Optics and Photonics, San Diego, USA, Aug. 25-31, 2013. [invited]
 10. P. Verma, "Tip-Enhanced Raman Investigation of the Localization of Electronic Properties in Carbon Nanotubes", META'14, The 5th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Singapore, May 20-23, 2014. [invited]

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

バルマ プラブハット (VERMA, Prabhat)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60362662

(2) 研究分担者

齊藤 結花 (SAITO, Yuika)

学習院大学・理学部化学科・教授

研究者番号：90373307