

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32657

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820092

研究課題名(和文) 白色光励起表面プラズモンによる流体センシング

研究課題名(英文) Medium sensor using surface plasmon polaritons excited by white light

研究代表者

小崎 美勇(Ozaki, Miyu)

東京電機大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80550590

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)：本研究では金属表面に光で励起する表面プラズモンポラリトン(SPP)の波長分散等を用いて、流体の観察および分析を行う手法の研究を行った。ハロゲンランプからの光をレンズ等で平行光化し銀薄膜に照射し、その時のSPPの発色で銀表面に接する媒質を判別した。銀薄膜表面の表面粗さによりSPPを放射させるので遠視野での直接観察が可能である。また、奥行き方向に関する流体分布に関する研究も行っており、今後、各条件と感度の関係等と合わせて研究を推進すれば、微細な流路内の顕微鏡による直接観察など応用が広がると期待している。

研究成果の概要(英文)：Observation and analysis of fluids were studied using surface plasmon polaritons and its color dispersion. Silver film was illuminated with light waves, which was collimated by lenses. Color of excited SPPs was varied with sample fluids or its concentration. The color can be observed in far field because SPPs are radiated by surface roughness of the silver film. The analysis was studied in terms of the fluid distribution, which can be applied to microscopic observation.

研究分野：Measurement

キーワード：表面プラズモンポラリトン 流体 センサ

1. 研究開始当初の背景

通常、貴金属に光を照射すると、光は反射する。ところが、一定の条件を満たすと、光は反射せずに金属表面に蓄積される。光は電磁波でありその振動と金属表面の自由電子の集団振動が共鳴結合するからである。その金属表面の自由電子の集団振動とそれに伴う電磁場は表面プラズモンポラリトン（以降 SPP）と呼ばれている。SPP の励起条件の一つに金属表面に接する媒質の屈折率がある。これは SPP の励起可否に強い関わりがあるので、媒質センサに利用されている。クレッチマン配置を用いたセンサはその代表的なものである。単一波長タイプでは励起光を入射角度走査させて SPP 励起による吸収角度を調べる。試料の屈折率に応じた角度で SPP が励起するので、吸収角度によって媒質の屈折率を知ることができる。単純に SPP の励起の有無で賠償媒質の判別をすることもできる。一方で、SPP 励起は波長にも影響されるため白色光のような光源を使用し、その吸収波長スペクトルから屈折率を推定することもできる。いずれの場合も、SPP 励起に伴う光の吸収を計測機器で測定して SPP の励起を間接的に検出する。これは SPP が非放射であるため遠視野で観察することができないからである。また、一般的に、本原理を用いた方法での計測範囲は銀に接する部分のみでの 2 次元計測にとどまり、奥行き方向の解析は困難である。

2. 研究の目的

本研究では SPP センサを簡便安価に利用すること、応用の幅を広げることが目的に、銀薄膜の表面を粗くして SPP となって銀表面に閉じ込められた光エネルギーを再放射させて観察し、試料媒質の濃度や種類等を解析・推定することを目的とする。また、SPP の励起状態を反映して変化する反射率から、流体の状態、特に銀薄膜に対して奥行き方向の流体の分布を推定することも目的とする。

3. 研究の方法

(1) まず、本研究で利用する SPP 励起条件の波長分散について検討する。SPP の励起は、図 1(a)に示すようにガラス表面に成膜した銀薄膜を用いる。光はガラス内部から銀薄膜に入射され、その波数の銀薄膜表面方向成分と SPP の波数が一致したときに SPP が励起する。波数の一致を視覚的に表したのが図 1(b)である。実線の直線が入射光の表面成分で曲線の実線が SPP の波数である。縦軸は光周波数 $\omega = 2\pi c/\lambda$ （ただし、 c は真空中の光速、 λ は真空中の光波長）であり、特定の周波数で両者が交わる。つまり波数が一致して SPP が励起しうることがわかる。そして、試料媒質の屈折率が上下に変化した場合の SPP の波数がそれぞれ点線で示した曲線である。波数が一致する光周波数がシフトしていることが分かる。つまり、試料媒質の種類や濃度が

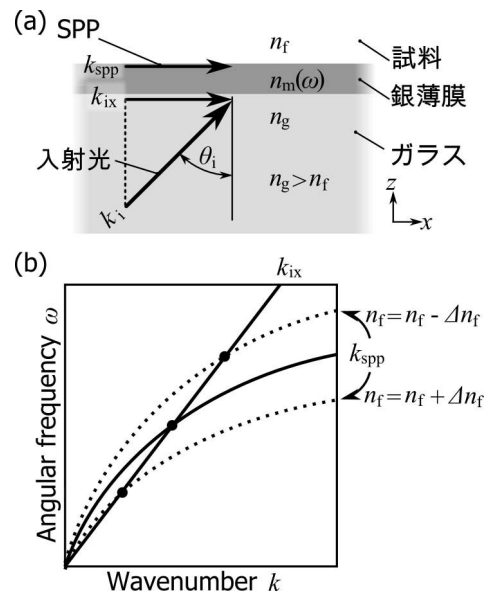


図 1 SPP の励起条件。(a) 光学系の断面での波数ベクトル。(b) SPP と入射光の分散関係

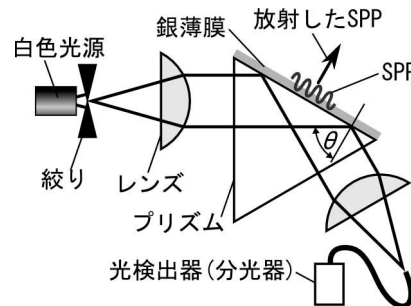


図 2 実験光学系 SPP の励起条件。

変化して屈折率が変わると、SPP の色が変化することが分かる（光周波数は波長と同じく光の色を決めるパラメータである）。本研究ではまず、この色の変化が、肉眼でもわかる程度であるかを SPP 励起のシミュレートにより検討する（再放射させたときに、もっとも簡便な計測手段が肉眼であるからである）。

(2) 次に、励起した SPP を放射させて遠視野で観察できるようにしなくてはならない。その方法として銀の表面を粗くする方法を採用することにする。まず、銀薄膜の基板となるガラス板表面を薬品で粗くする。その上に銀薄膜を成膜すればガラス表面とほぼ同等の表面粗さを持つ銀薄膜になる。薬品が作用する時間が長いほど粗さが大きくなるが、粗さの増加は SPP 励起の障害にもなう感度の低下を招くので、必要最低限に抑えなくてはならない。今回、いくつかの条件を実験的に試行する。

(3) 実際に、SPP を励起放射させて遠視野観察を行う。またその際に、一般的に行われる反射光からの SPP 励起スペクトルの間接計測も行う。図 2 にそのための光学系を示す。ハロゲン光源からの白色光を絞りを通して点

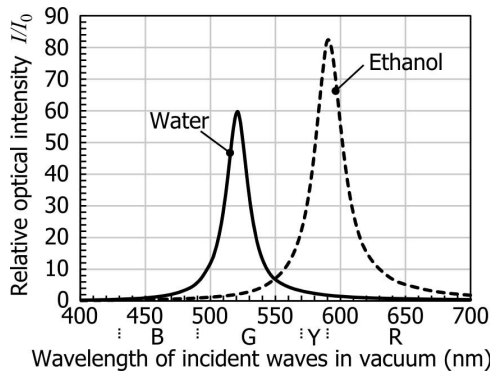


図 3 SPP 励起スペクトルの計算結果．値は銀表面の電場強度の相対値．図中の B, G, Y, R はそれぞれ青, 緑, 黄, 赤の波長域を示している．

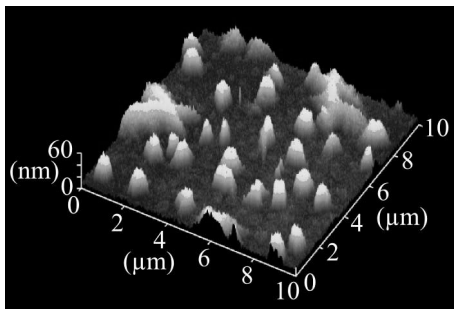


図 4 製作した粗い銀薄膜表面(原子間力顕微鏡像)．

光源にして、そこから拡がる光をレンズで平行にする．その後、プリズム表面に固定した表面粗さ付きの銀薄膜に照射する．銀薄膜表面には流路を設置しており、試料流体の流入と入れ替えが出来るようになっている．銀薄膜からの放射光は遠視野で目視またはカメラで観察し、補助的に反射光を分光器で分光する．

(4) 銀薄膜からの反射率から、銀薄膜表面に対して奥行き方向の媒質分布についての推測を行う．流路にエタノールを満たした状態を初期状態とし、層流になるような流速で純水を流入させれば、流路中央がもっとも流速が早く壁面に近づくほど流速が遅くなるので、純水の層が徐々に銀薄膜表面に近づいていくことが予想される．その時の銀薄膜からの反射率を計測して SPP 励起状態の推移を記録し、あらかじめ計算しておいた基板ガラス・銀薄膜・エタノール・純水の 4 層のモデルの反射率シミュレーションの結果と対応づけて比較し、エタノール層の厚みを推定する．

4. 研究成果

(1) 図 3 は、銀表面に接する媒質がエタノールまたは純水の時の銀薄膜表面の光電場の計算結果である．水とエタノールで異なる波長域で電場の増強、つまり SPP の励起がある．水では緑色、エタノールでは橙色の波長域であり、それぞれ肉眼で分別できると考えられ

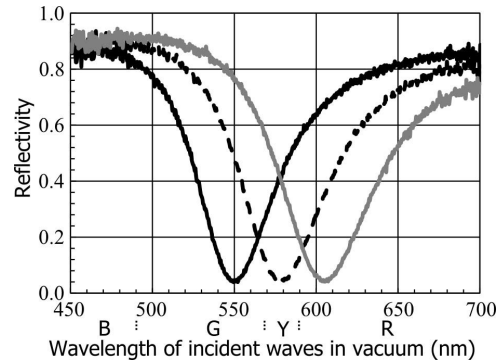


図 5 反射スペクトルの実験値．黒い実線，黒い波線，灰の実線はそれぞれ、試料が水，エタノール水溶液，エタノールの時の結果である．SPP 図中の B, G, Y, R はそれぞれ青, 緑, 黄, 赤の波長域を示している．

る波長域である．また、両者の間は黄色の波長域も存在するような色の変化が出やすい領域でもあるので濃度による発色の変化も直接観察できる可能性が見出された．ただし、図 3 からは、波長の違いによる電場増強度の違いも読み取れるので、センサの(肉眼で観察するのであれば眼の)分光感度と合わせてバランスする必要があることが分かった．また、実際の実験では、銀薄膜の表面粗さの影響で波長域が広がることが予想される．したがって、実験ではこのことも考慮しなくてはならないが、今回のシミュレートで粗さが無いときのスペクトルの拡がりの参考値が分かった．

(2) 図 4 はすでに示した手順で製作した銀薄膜の表面の原子力顕微鏡像である．数十ナノメートルの高さの凸形状がいくつか見られるが、算術平均粗さとしては 7.7 nm であった(薬品で粗さを作らなかった場合は 1.3 nm であった)．次項に示すように、この面で SPP を散乱させて放射させた場合、肉眼でも溶媒の違いを見分けることができた．感度の低下、つまり粗さによる SPP 励起効率の低下と吸収スペクトル幅の広がり、放射スペクトルで媒質を見分けることを妨げるほどではなかったと言える．今後、粗さがもたらす感度の低下については、詳細に検討する必要がある．

(3) SPP を前述の銀薄膜の表面粗さで放射させた光を視認することによって、水、エタノール、それら混合物を見分けることができた．それぞれ、緑、黄、赤の発色であった．ただし、その分解能等の詳細な検討は今後行う必要がある．図 5 に示したのは、流路内がそれぞれの媒質で満たされた時の反射スペクトルである．反射率の低下部はその波長で SPP が励起していることを示唆しており、各媒質で観察できた放射光色と一致しているため、今回得られた結果は SPP によるものであることが確かめられた．なお、これら媒質以外の

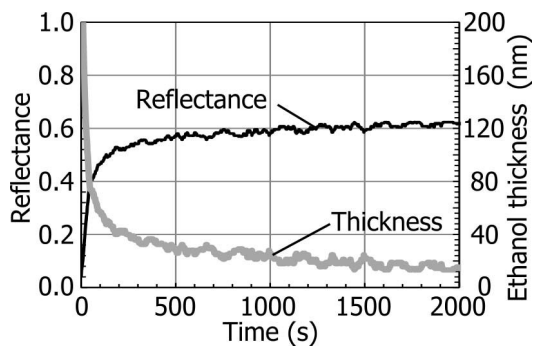


図 6 SPP の励起状態を示す反射率とその時のエタノール層厚さの推定値。

屈折率の媒質でも，計算による検討によれば，光の入射角度を入れ替えれば今回と同じ波長域（色の変化が分かりやすい）で SPP を励起させることは可能である。

(4) 図 6 はエタノールで満たされた流路に純水を層流となる条件で流入させた時に，SPP の励起状態からエタノール層の厚みを推定した結果である。徐々にエタノール層が減っている，つまり純水に押し出されていることが分かる。また，エタノール層が薄くなるにしたがって，その減少割合が小さくなっている。これは，壁面に近づくにしたがって流速が遅くなっていることを示していると考えられ，これは流体のせん断応力による速度勾配と定性的に一致していると考えられる。

<引用文献>

H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer-Verlag, 1988).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Miyu OZAKI, Tomohisa SAKAI, Hiromichi MURATA, and Ryoshu FURUTANI, Identification of fluids by the color of surface plasmon polaritons, Key Engineering Materials 625, 2015, 316-321

〔学会発表〕(計 3 件)

Hiromichi MURATA, Tatsuya OKU, Ryohei SEYA, Miyu OZAKI, and Ryoshu FURUTANI: Visualization and analysis of a flow-rate distribution in a liquid-liquid two-phase fluid using surface plasmon polaritons, 11th IMEKO Symposium Laser Metrology for Precision Measurement and Inspection in Industry (Tsukuba, Japan, 4 September, 2014).

Hiromichi MURATA, Tatsuya OKU, Ryohei SEYA, Miyu OZAKI, and Ryoshu FURUTANI, Visualization and analysis of a liquid-liquid two-phase flow using

surface plasmon polaritons, The 15th International Conference on Precision Engineering (Kanazawa, Japan, 25 July, 2014).

Miyu OZAKI, Tomohisa SAKAI, Hiromichi MURATA, and Ryoshu FURUTANI: Identification of fluids by the color of surface plasmon polaritons, Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology 2013 (Taipei, Taiwan, 13 November, 2013).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

小崎 美勇 (OZAKI, Miyu)

東京電機大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80550590