

表面プラズモン励起に伴う電場増強の Hot Sites に関する調査研究

神戸大学 工学部

林 真至、小西 敏隆

1. はじめに

金属の2次元表面には、伝播型の表面プラズモンが存在する。また、金属微粒子には、局在型の表面プラズモンが存在する。これらのプラズモンが励起された際には、表面に局在し、しかも著しく増強された電磁場が誘起されることがよく知られている。しかし、従来の表面プラズモンの局在と増強に関する分光実験は、平均的な情報のみを含む巨視的な分光法によって行われてきており、例えば金属1個、金属表面の1つの凹凸などについての、真に局所的な情報が得られていないのが現状である。そこで本報告では、表面プラズモン励起に伴う局所場増強について、過去にどのような事が報告されているか、特に増強の Hot Site について文献調査を行った結果について述べる。さらに、Hot Site の一例として、金属薄膜のエッジを取り上げ、エッジ近傍のラマン散乱増強を近接場顕微鏡を用いて測定した結果について述べる。

2. Hot Sites に関する過去の報告

表面プラズモンによる電場の増強は、主に表面増強ラマン散乱に利用されてきた。その歴史は深く、1974年から1984年頃にかけて多くの報告がすでになされてきた。Fleischmann ら [1] は、粗さの存在する金属表面上の吸着分子からのラマン散乱強度が大きく増強されていることを発見した。この増強をもたらす要因の1つが、金属表面を伝播、あるいは表面の微細構造上に局在する表面プラズモンの励起であると考えられている。上記のような表面粗さの場合のみでなく、金属のアイランド状薄膜や、平坦な金属表面においても ATR 配置により励起された表面プラズモンを用いることで、表面増強効果が得られることが確認されている [2]。表面増強ラマン散乱の要因として、表面プラズモンによる電場増強の効果（電磁気的な効果）の他に、分子の化学吸着が関与した化学的な効果が考えられている。この場合、増強は化学吸着した分子と金属間にできる電荷移動状態を介した共鳴ラマン効果によるものと考えられる。

1970年代当時の研究では、表面増強の効果により、金属の存在しない場合と比較しておよそ $10^4 \sim 10^6$ 程度のラマン散乱の増強があると報告されてきた。その増強度を決定する最も大きな要因は表面プラズモンを生じる金属の表面構造であると指摘されている。表面粗さによる微細構造、あるいはアイランド薄膜の微粒子状金属に局在する表面プラズモンの励起がラマン散乱強度を増大させている。しかし、先に述べたように、ここで得られている $10^4 \sim 10^6$ という増強度はこれら微細構造の集合体からのものでしかない。すなわち、入射光が照射された領域内に存在する微細構造全体から得られた巨視的な平均的情報とい

うことになる。

近年、FDTD 法などを用いた理論計算で、構造の集合としての情報ではなく構造の1つ1つ、たとえば単一金属微粒子に対しての表面近傍の電場分布が解析されるようになった。それらの計算結果においても、金属の構造により表面の電場がさまざまに変化することが示されている。微粒子状の金属であればそのサイズや形に依存する。表面に突起などが存在すると電場はその部分に集中することが示されている。また、円筒のような構造であれば両端に集中することになる。このように金属のより細かい構造表面には局所的な強い電場が存在する。また、微粒子が単一でなく、複数存在する場合においては微粒子間の相互作用によってさらに強い電場が存在することが示唆されている。2つの微粒子が接触している場合、粒子の接点付近の電磁場は単一粒子のものよりも著しく大きいことが計算から求められている [3]。このような場所においてはラマン散乱の増強も著しい。この局所的に電場の集中した場所を Hot Site と呼ぶことにすれば、Hot Sites でのラマン散乱の増強度は $10^{10} \sim 10^{15}$ にも上るといわれている [4,5]。

約10年前に光の回折限界を打ち破る近接場光学顕微鏡が考案され、波長以下の微小領域の像観察とともに光学的情報の観測が可能となった。その後、技術的な改良も非常にスピードで進展し、空間分解能も著しく向上してきた。しかし、現在においてもナノ構造の像観察とその応用に関する研究は多く見られるものの、ナノ構造での光局在と分光特性に関して近接場光学顕微鏡の能力を最大限に生かした研究は非常に少ない。局在プラズモンへの近接場光学顕微鏡の適用例はいくつか報告されているが、ほとんどの場合が金属のアイランド薄膜に関するものであり、金属ナノ構造の形態やサイズなどさまざまなパラメータと電磁場の局在性と増強の度合いの相関を明らかにした例はない。Futamata ら [6]は近接場光学顕微鏡を用いて金属アイランド薄膜上に吸着した銅フタロシアニン分子からのラマンスペクトルを観測することに成功した。しかし、アイランド粒子のサイズを制御することで増強の度合いが変化することは観測されているが、ラマン散乱の増強が著しい場所、すなわちアイランド上の Hot Site を断定するには至っていない。このように、理論計算で示唆されているような Hot Site を直接的に観測したという報告は非常に少ない。近接場光学顕微鏡の特長を利用して Hot Site を直接的に観測し、金属ナノ構造において表面プラズモン励起による電磁場の局在性と増強の度合いを明らかにすることが今後の大きな課題となる。

3. 金属エッジでの増強ラマン散乱

近接場光学顕微鏡を用いたラマン分光法が確立されればナノメートルの領域における有用な分析手段となる。しかし、ラマン散乱は入射光子と散乱光子の2つの光子が関係する2光子過程であるために、ラマン散乱の起こる確率は吸収や発光に比べて著しく低く、その散乱断面積は $\sim 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ と非常に小さい。さらに、近接場光学顕微鏡で、非常に微小な領域からの光を収集することを考えれば、ラマン散乱光を検出す

るのは容易ではない。そのため、表面プラズモンによる増強効果を利用することは不可欠である。本実験では、金属のエッジ構造を持った試料を作成し、近接場光学顕微鏡を用いてラマン分光測定を行った。さらに、ラマン散乱強度の空間的な分布を解析し、Hot Sites の直接的な観測を試みた。

測定に用いた試料は、図 1 に示すように、ガラス基板の上に Ag 薄膜 50nm を部分的に真空蒸着して段差上の構造を形成し、その構造上に銅フタロシアニン(CuPc: 図 2)を 5nm 堆積させたものである。作製した試料をプリズムに貼り付け、近接場光学顕微鏡で分光測定を行った。そのシステムを図 3 に示す。励起光源には Ar⁺レーザの波長 488.0nm の発振線を用い、プリズムに全反射角度以上で入射させる。プリズム上の Ag 薄膜に表面プラズモンを誘起するためにレーザは p 偏光で入射させる。試料表面に発生したエヴァネッセント場をファイバプローブで集光する。得られた信号はロックイン

アンプを通して、試料の表面像を形成する。また、ビームスプリッタからノッチフィルタを通して分光器でラマンスペクトルを得る。

ラマン散乱の増強には、表面プラズモンによる電磁場の増大が関与している。そのため、表面プラズモンを効率的に励起することがラマン散乱のより大きな増強につながることになる。表面プラズモンは直接光を当てても励起できない非放射的なモードであるために、ATR 配置で全反射角度以上の角度で光を入射するなどの特殊な方法が必要となる。ここで、全反射角度以上の入射角度において、表面プラズモンの位相速度と、プリズム底面から発生したエヴァネッセント波の位相速度が一致するような入射角度のときに表面プラズモンが共鳴励起される。このため、適切な入射角度を選択することで、表面の電磁場を大幅に増大させることが可能となる。表面プラズモンが励起されると、入射光のエネルギーがその励起に奪われて、反射光強度が減少する。入射角度に対して反射率を測定し、表面プラズモンの励起角度を 47° と見積もって測定を行った。

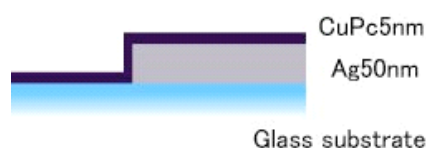


図 1. 試料の構造

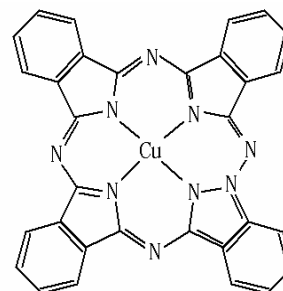


図 2. 銅フタロシアニン分子

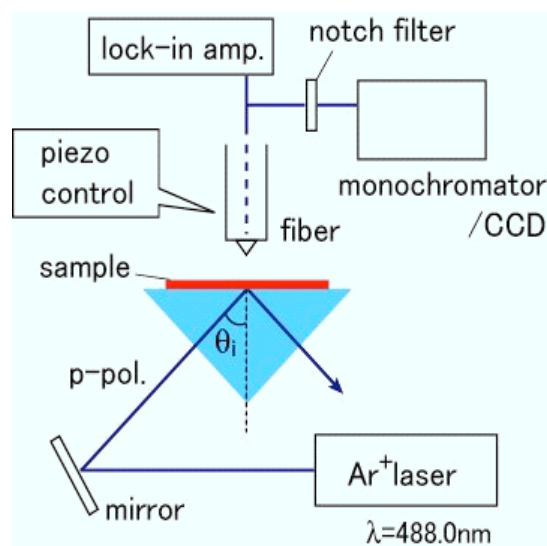


図 3. 近接場光学顕微鏡システム

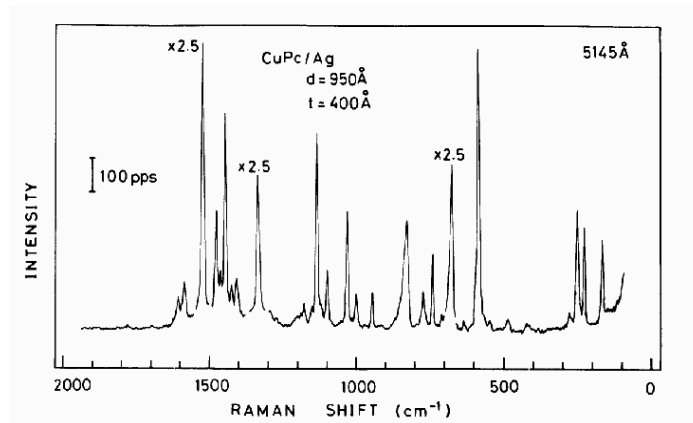


図 4. CuPc のラマンスペクトル

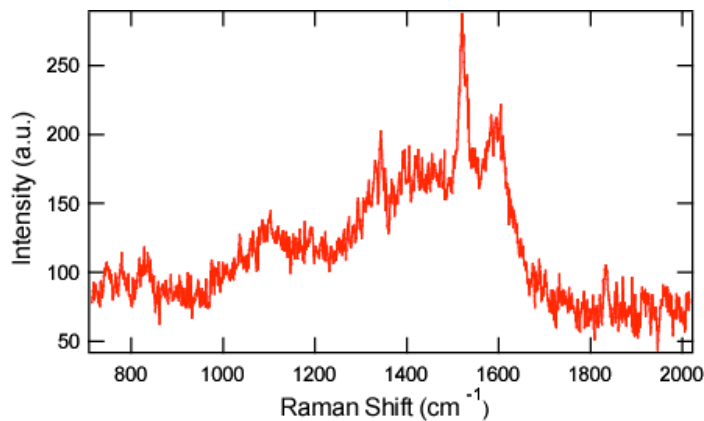


図 5. 近接場光学顕微鏡により
得られたラマンスペクトル

図 4 は、従来のラマン分光法によって得られた CuPc 分子のラマンスペクトルである[7]。鋭いピークがいくつか見られるが、 1530cm^{-1} 付近に大きなピークを持つ構造であることが分かる。これに対し、図 5 は近接場光学顕微鏡を用いて、図 1 に示した金属エッジ構造を持った試料から得られたラマンスペクトルである。スペクトルには、 1530cm^{-1} に大きなピークが見られることから、表面に吸着した CuPc 分子のラマン信号が得られていることが確認できる。

図 6 は、近接場光学顕微鏡のファイバプローブを走査させて得た試料表面の像である。金属エッジの存在により、付近の電場が増大されていることが確認できる。光の入射方向は図 1 および図 6 に対して右から左、段の高いほうから低いほうへエヴァネッセント波が進行する方向である。Fornel ら [8]は、入射方向がこの方向のときのみエッジ付近に局在した電磁場が発生し、逆方向ではそれが存在しないことを示した。同様のことが Salomon らの理論計算 [9] から求められている。

図 6 の中に示した線のように、エッジに対して垂直方向にプローブを走査しながらラマン分光測定を行った。それぞれの位置で得られたラマンスペクトルから、 1530cm^{-1} のピ

一ク強度をプロットすると図7のような結果が得られた。Agが存在する部分においては図5のようなCuPc分子の特徴的なラマンスペクトルが得られたが、ガラス基板の部分では金属による増強効果が得られないために、信号を得ることはできなかった。金属の存在しない場合には信号が得られなかったため、金属の存在による増強度を決定するための基準が不明となってしまった。そこで、過去にAgのアイランド薄膜を用いて、従来のラマン分光法で得られている増強度の値(文献[7])をまず用いた。CuPc5nm/Ag5nmの条件のアイランド薄膜における増強度はおよそ 7×10^2 であった。ここで、CuPc5nm/Ag5nmという同様の条件の試料を作成し、その試料とエッジ構造の試料とのラマン散乱強度を近接場光学顕微鏡による測定で比較した。図7に示された増強度の値は、アイランド薄膜の 7×10^2 という値を基準にそれぞれの位置での増強度を見積もった結果である。図7には、図6の像に描いた線の部分の断面も同時に示している。図7から、ラマン散乱の増強の最も顕著な場所 Hot Site はエッジ部分であるということが確認できる。

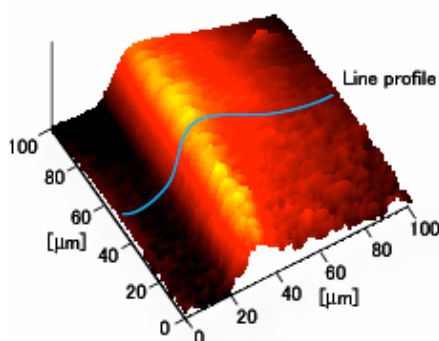


図6. 近接場光学顕微鏡

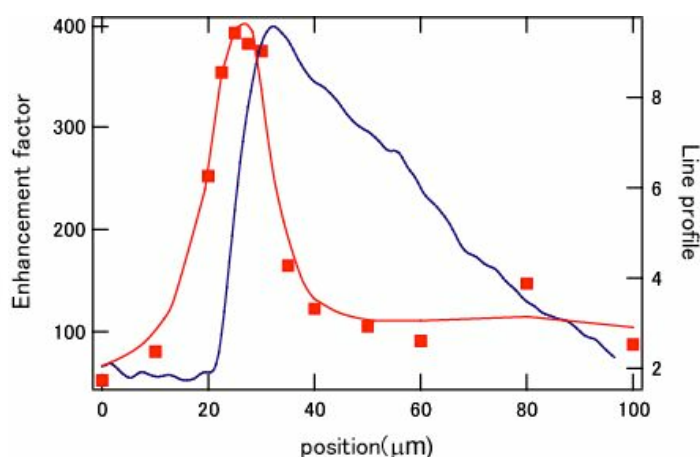


図7. エッジによるラマン散乱の増強度

ここで得られた金属エッジによる増強度はおよそ 4×10^2 と、比較的小さい値であった。しかし、近接場光学顕微鏡により Hot Site の一例である金属薄膜のエッジでのラマン増強を直接的にとらえることに成功した。

4. おわりに

本報告では、表面プラズモン励起に伴う電場増強の Hot Site に関する過去の研究の状況と、我々自身が行った金属エッジでのラマン増強に関する実験の結果を紹介した。今後はさらに実験を拡大し、近接場光学顕微鏡を使用して、金属ナノ粒子1個、あるいは2個の連結体、さらには金属表面上のナノ構造などをターゲットとして、広範な分光測定を行う必要がある。このことにより、表面プラズモン励起による真の局在および増強効果を直

接的に観測し、ナノメートル領域への光制御に対する基礎を作ることが必要である。ナノメートル領域の光局在と増強は、種々のバイオ分子のその場観察、バイオセンサーの開発、ナノ構造光素子の開発など様々な応用と直結しているため、単に現象の理解だけにとどまらず、有用な素子開発に導く新しい分野の創造が期待できる。

References

- [1] M.Fleischmann, P.J.Hendra and A.J.McQuillan, Chem. Phys. Lett **26**, 123, (1974).
- [2] A.Otto, in *Light Scattering in Solids IV, Topics in Applied Physics*, Vol.54 ed. M.Cardona and G.Güntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1984) pp.289-418.
- [3] H. Xu, J. Aizpurua, M. Käll and P. Apell, Phys. Rev. E **62**, 4318, (2000).
- [4] S.Nie and S.R.Emory, Science, **275**, 1102 (1997).
- [5] K.Kneipp, Y.Wang, H.Kneipp, L.T.Perelman, I.Itzkan, R.R.Dasari and M.S.Feld, Phys. Rev. Lett., **78**, 1667 (1997).
- [6] M.Futamata and A.Bruckbauer, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001).
- [7] S.Hayashi and M.Samejima, Surf. Sci., **137**, 442 (1984).
- [8] F.de Fornel, E.Bourillot, P.Adam, L.Salomon, G.Chabrier and J.P.Goudonnet, in *Near Field Optics*, ed. D.W.Pohl and D.Courjon (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993) pp.59-70.
- [9] L.Salomon, H.Aourag, J.P.Dufour, and F.de Fornel, Phys. Rev., B **65** 125409(5) (2002)