

2P038

六角形銀マイクロプレートのプラズモンモードの可視化

(早大先進理工) ○溝端秀聡, 井村考平

Imaging of surface plasmon modes in a silver hexagonal microplate

(Waseda Univ.) ○Hidetoshi Mizobata, Kohei Imura

【序】金属微粒子を光励起すると、自由電子の集団振動であるプラズモンが励起される。プラズモンが励起されると粒子近傍に光電場が局在化し、著しく増強された光電場が発生する。この増強場は、新規の反応場やナノ光回路への応用が期待されている。プラズモン増強場を理解し制御するためには、プラズモンの空間モードについての知見を得ることが不可欠である。プラズモンの空間構造は光の回折限界より小さいため、これを可視化するためにはナノメートルの空間分解能を実現できる光学顕微鏡が不可欠である。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて六角形銀マイクロプレートに励起されるプラズモンモードの可視化を行った。

【実験】六角形銀マイクロプレートは、既報にしたがって化学的に調製した^{1,2)}。合成では、まず、クエン酸三ナトリウムと poly(sodium styrenesulfonate)と NaBH_4 を混合し、混合溶液に硝酸銀を加えて銀の種粒子を合成した。次に、種粒子とアスコルビン酸の混合溶液に硝酸銀を加えて三角形銀ナノプレートを作成した。さらに、三角形ナノプレートと PVP, アスコルビン酸の混合液に硝酸銀を滴下し六角形銀マイクロプレートを合成した。合成したプレート溶液をガラス基板上で乾燥させて測定試料とした。銀マイクロプレートの光学測定は開口型 SNOM を用いて行った。開口型近接場プローブは、光ファイバーを化学エッチングにより作製したものであり、開口径は約 100 nm である。SNOM の空間分解能は近接場プローブの開口径と同程度であることから、本実験における空間分解能は約 100 nm である。透過測定では、試料を近接場プローブ開口部より照射し、試料からの透過光を対物レンズで集光後、分光検出した。測定には、Xe ランプを光源として用いた。また、検出器手前に偏光板を挿入し、試料の偏光特性を評価した。さらに、DDA 計算による電磁気学シミュレーションを行い、消衰特性と電場イメージを計算し、測定結果との比較を行った。

【結果と考察】SNOM で測定した六角形銀マイクロプレートの表面形態像を図 1(a)に示す。図 1(a)および SEM 像から、六角形マイクロプレートは、外形約 2.5 μm , 高さ約 150 nm であることが分かる。図 1(b)に、六角形銀プレートの近接場透過スペクトルを示す。透過スペクトルは、マイクロプレート全体における透過光強度スペクトルを I_t , ガラス基板上で測定した透過光強度スペクトルを I_0 とし、 $-\log_{10}(I_t / I_0)$ により計算した。図 1(b)において、赤実線と青破線は、それぞれ水平方向, 垂直方向の偏光成分を検出して測定した透過スペクトルであ

る。図から、透過スペクトルは、波長 420 nm, 456 nm, 530 nm においてピークを示すことがわかる。また、波長 600 - 800 nm の領域に負の吸収ピークを示す。これは、近接場光のマイクロプレートによる散乱に由来する。さらに、赤実線と青破線の比較から、顕著な偏光依存性は存在しないことが分かる。図 2, 3 に、

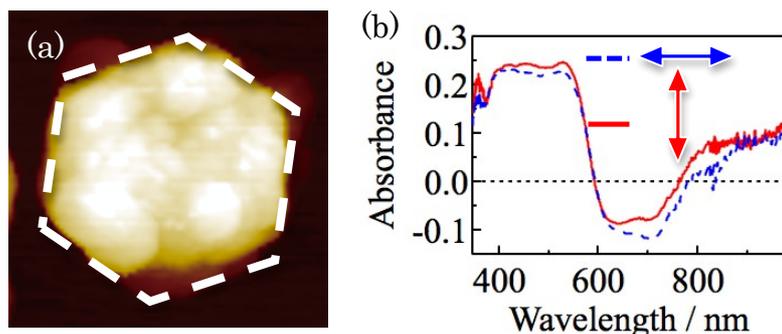
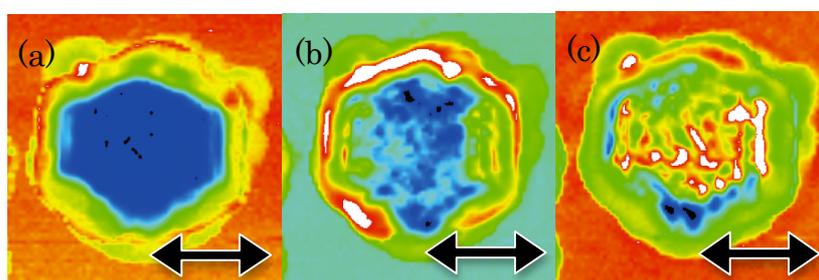


図 1. (a)六角形銀マイクロプレートの表面形態像。破線はプレートの概形を示す。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。(b)近接場透過スペクトル。赤実線は水平、青破線は垂直偏光を表す。

波長(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm で観測した六角形銀マイクロプレートの近接場透過像を示す。図中の



矢印は、観測した偏光方向を表す。図から、マイクロプレート内部に空間構造が観測され、また、その構造は観測波長により変化することが分かる。さらに、これらの図の比較から、プレート内部において観測される空間構造が偏光方向により変化することが分かる(図 2 では空

図 2. 六角形銀マイクロプレートの近接場透過像。観測波長は、(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。矢印は偏光方向。

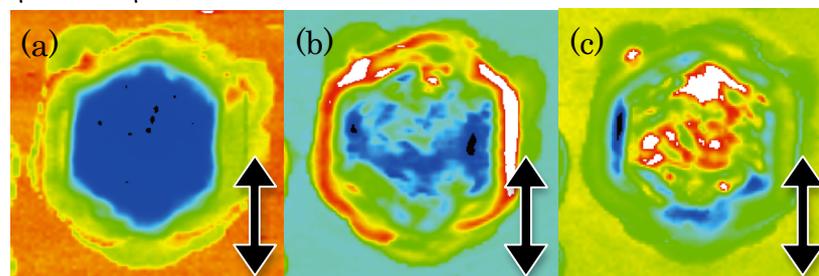


図 3. 六角形銀マイクロプレートの近接場透過像。観測波長は、(a) 440 nm, (b) 650 nm, (c) 850 nm。イメージサイズ：5.9 μm \times 5.9 μm 。矢印は偏光方向。

間的に振動する構造が横方向である一方、図 3 では縦方向である)。これらの結果は、観測される空間構造が、プレート内部に光励起されるプラズモンモードの空間形状を反映していることを示唆する。電磁場計算によりシミュレートした消衰スペクトルは、ピーク波長など観測結果を定性的に再現する。一方、計算で得られた電場イメージは、観測された空間特性をあまり良く再現しない。電磁場計算では、ガラス基板を考慮していないため、このことが可視化される空間構造に影響を与えている可能性がある。また、プレートに厚みがあるため、光電場を可視化する領域が実験と計算で整合していないなどの可能性もある。現在、実験および理論の両面から可視化される空間構造の起源の検討を進めている。

【参考文献】 1) D. Aherne *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2005 (2008)

2) J. Zeng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 244 (2011)