

近接場反射・透過分光測定による 金属ナノ構造体の光吸収と散乱特性の評価

¹早大院先進理工

溝端秀聡¹, 長谷川誠樹¹, ○井村考平¹

Absorption and Scattering Characteristics of Metal Nanoparticles Revealed by Near-Field Transmission and Reflection Spectroscopy

Hidetoshi Mizobata,¹ Seiju Hasegawa,¹ ○Kohei Imura¹

¹ Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

【Abstract】 Optical properties of metal nanoparticles are determined by both absorption and scattering characteristics. Near-field transmission spectroscopy allows us to study extinction characteristics of the metal nanoparticle. Recently, we have developed near-field reflection spectroscopy under an illumination-collection mode, and reported that the method reveals scattering characteristics of the metal nanoparticle. In this study, we developed novel method to reveal near-field absorption and scattering characteristics of the metal nanoparticle by combining the near-field transmission with the reflection spectroscopy.

【序】 近接場光学顕微鏡は、光の回折限界を超える高空間分解能を達成する顕微分光手法である。これを利用することで、金属ナノ構造に励起されるプラズモンの分光および空間特性の評価が可能である。これまでの研究では、近接場透過測定により消衰特性の評価が行われてきたため、試料の吸収と散乱特性を別々に評価することが困難であった。我々は、最近、近接場反射分光装置を開発し、これによりプラズモンの散乱特性の評価が可能であることを明らかにした [1]。本研究では、近接場透過分光法と反射分光法を組み合わせることにより、プラズモンの光吸収および散乱特性を別々に評価可能な手法に展開することを目的とした。

【実験】 化学合成した三角形銀ナノプレート (edge length ~ 800 nm, height ~ 20 nm) をガラス基板上に分散し、測定試料とした。測定には、開口型近接場ファイバースコープ (開口径: 約 100 nm) を利用した自作の近接場光学顕微鏡を用いた。光源には、キセノンランプを用いた。白色光をファイバーに入射し、プローブの開口部から試料を局所的に照明した。透過測定では、試料からの透過光を対物レンズで集光し、CCD 検出器でスペクトル測定した。一方、反射測定では、試料からの反射光を同じプローブ開口から集光し、CCD 検出器でスペクトル測定した。同一の測定試料に対して行った透過ならびに反射スペクトル測定から、試料の吸収と散乱特性を評価した。

【結果・考察】 図 1 (a,b) に、三角形プレートの近接場透過スペクトルと近接場反射スペクトルをそれぞれ示す。透過および反射効率は、試料上で観測した光強度とガラス基板上で観測した光強度の比から算出した。両スペクトルにおいて、波長 650 nm および 900 nm 近傍に共鳴ピークが観測された。反射スペクトルにおいて観測される負のピークは、ガラス基板上よりも反射率が低いこと、つまり試料による吸収が大きいことを示す。観測されたスペクトルの特徴は、電磁気学計算によりシミュレートしたスペクトルの特性とよく一致する。このことは、観測されたピークがプレートに励起されるプラズモン共鳴に帰属されることを示す。

波長 870 nm および 1020 nm における近接場透過像と近接場反射像をそれぞれ図 2 (a,b) と図 2 (c,d) にそれぞれ示す。これらの図から、波長 1020 nm では 3 つ、波長 870 nm では 4 つのスポットが三角形の辺に沿って観測されることがわかる。これらスポットの数は、観測波長が短くなるにつれて増加する。これらの結果は、観測された像の空間特性がプレートに励起されるプラズモンの空間特性を反映していることを示唆する。

透過像と反射像において観測される像のコントラストに着目すると、波長 870 nm では透過イメージと反射イメージのコントラストが反転

しているのに対し、波長 1020 nm ではこれが一致していることがわかる。波長によりコントラストが変化するのは、観測量に対する光吸収と散乱の相対的な寄与の違いに起因するためであると考えられる。波長 870 nm では、透過像、反射像ともに吸収よりも散乱の寄与が大きいことから、コントラストが反転すると解釈される一方、波長 1020 nm では、吸収の寄与が大きいことから、透過像と反射像のコントラストが一致すると解釈される。これらの結果は、近接場透過分光と反射分光の測定結果の比較から、光吸収と散乱特性を別々に取得・評価できることを示唆する。

近接場消衰スペクトルと近接場反射スペクトルから算出した近接場吸収と散乱スペクトルは、電磁気学シミュレーションの結果と定性的に一致する。また、実測と計算結果との比較から、近接場光照射によってのみ励起可能なプラズモン共鳴が存在することも明らかとなった。平面波で励起困難なプラズモンは、一般に位相緩和時間が長く、強い光電場増強効果を示すことから、応用において注目されている一方、その研究がこれまで困難であった。本研究で開発した分光手法は、従来困難であったプラズモンモードの分光および空間特性について研究を可能とすることから、プラズモンの理解をさらに深化させる強力な手法となることが期待される。

【参考文献】

[1] H. Mizobata, S. Hasegawa, K. Imura, *J. Phys. Chem. C* **121**, 11733 (2017).

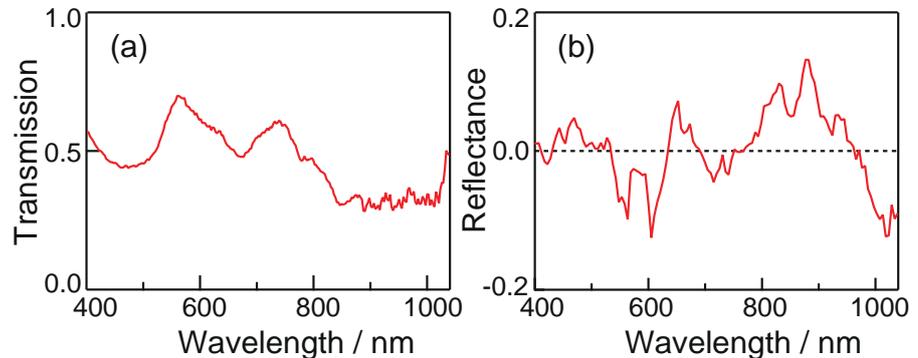


Fig. 1. Near-field transmission (a) and reflection (b) spectra observed on a silver triangle (edge length: 800 nm, height: 20 nm).

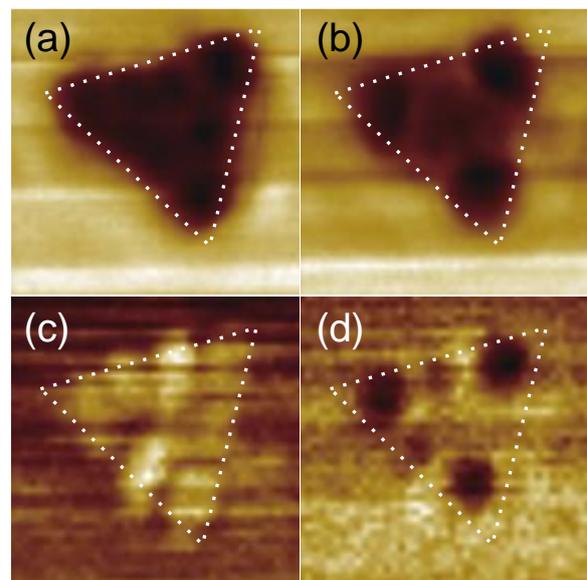


Fig. 2. Near-field transmission (a,b) and reflection images (c,d) of the single silver triangle. Observation: (a,c) 870 nm, (b,d) 1020 nm. Dotted lines: approximate shape of the triangle.