

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	材料工学専攻
研究者 (ふりがな)	三宮 工 (さんのみや たくみ)
タイトル	短範囲規則を持つ Au ナノホール・ナノポアの光学共鳴の研究
助 成 名	工系若手奨励賞
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

金属ナノホールからなる薄膜では、表面を 2 次元に伝播する表面プラズモンによりナノホール同士が干渉を起こし、光学共鳴をおこす事が知られている。ナノホールの光学共鳴は表面屈折率に敏感であることから、癌の早期発見を実現する腫瘍マーカーを検出するバイオセンシングや、有害物質の検出、腐食のモニタリングなどに応用が可能である。短範囲秩序ナノホールは、長範囲秩序構造にくらべ、製造方法が極めて容易で、大量生産が可能であるが、その光学共鳴は完全には明らかにされていない。本研究ではその光学共鳴の詳細を調査した。

結果と考察

ー共鳴における位相変化ー

ナノホールの共鳴ではナノホールとプラズモンのカップリングにより、いわゆる Fano 共鳴といわれる非対称な共鳴スペクトルを示す。通常の光学測定では位相は測定できないが、ファブリ・ペロ干渉膜を用いて、この非対称な共鳴の位相変化をとらえることで、短範囲秩序をもつナノホールの共鳴を明らかにした。図 1 a に示すような、酸化ケイ素の干渉層、アルミの反射層をもつ干渉膜基板に、短範囲規則をもつ金ナノホール (図 1 b, c) を作製し、透過率測定を行った。

透過率は、図 1 d に示すような干渉パターンを示した。金ナノホールの存在により、位相・振幅パターンが変調していることが分かる。(干渉の色次数を強めあう干渉ピークに表示) この反射位相・振幅値を定量的に抽出するために、今回新たに計算手法を確立した。

反射位相・振幅の抽出結果が図 2 a, b に示されている。比較のため連続膜の計算値を点線で示している。反射振幅は、干渉膜のない通常のガラス基板上的ナノホールの反射スペクトル (図 2 c 赤線) とよく一致しており、反射振幅が正しく再生できたことを示している。反射位相は 600-700nm 付近で反転しており、この波長は反射振幅が最小になる波長にほぼ一致している。これは、一般の単一振動子による共鳴現象と同じであり、ナノホール自身とホール間干渉の 2 つの振動子からなる Fano 共鳴タイプの短範囲規則ナノホールも同様の扱いをしてよいことを示している。これらの結果は、Multiple Multipole Program により求められた長範囲規則をもつナノホールの数値計算結果とも整合している。

さらに、周囲の屈折率変化に伴う共鳴シフトが起きた際に、位相・振幅がどのように変化するかを測定した。位相変化は共鳴波長よりも長波長側でしか観察されず、共鳴での位相反転を裏付けた。一方振幅は共鳴波長前後で変化量が符号反転しており、ピークがシフトしたことと一致した。

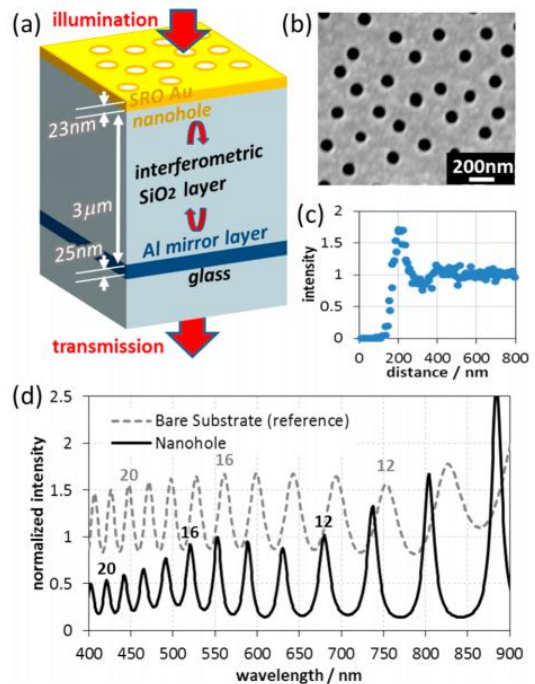


図 1 (a)干渉膜を用いた位相測定システム模式図、(b)ナノホール SEM 像、(c)動径分布関数、(d)透過スペクトル。
J. Phys. Chem. Lett., 5 (1), 247-252, 2014.

一局所電場観察

短範囲規則を持つナノホールの電場が局所的にどのように分布しているかを明らかにするため、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によるカソードルミネッセンス (CL) 測定を行った。

STEM 測定を可能にするために、試料は新たに基盤のないナノホール、すなわちナノポア膜を作製した。柔軟かく不安定な金を安定化させるため AlN でサンドイッチした構造を作製し、犠牲膜を用いた手法で基盤から剥離した。剥離されたナノポア膜は TEM メッシュ上に転送し、TEM 観察可能にした。(ACS Appl. Mater. Interfaces, DOI: 10.1021/am405443y) 光学測定は、TEM メッシュの開口部 30um 程度の測定領域であるため、顕微分光装置を新たに組み上げて測定した。CL 測定は東工大物理学科山本研究室の装置を使って測定した。

光学消衰スペクトルと CL スペクトルはよく一致しており、光学共鳴が CL により測定できていることを確認した。STEM-CL による電場分布マッピングによると、短範囲規則ナノホールによる共鳴は局所的にバラバラであり、局所的なナノホール間距離に依存していた。単一のナノホールが、左右の隣接するナノホールとの距離によって、異なる共鳴波長を示しており、ナノホールカップリングは局所的なものであることが示された。

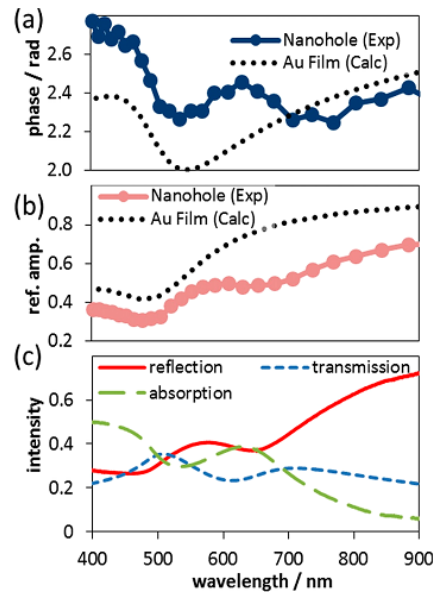


図2 (a)測定された位相スペクトル、(b)振幅スペクトル。点線は連続膜の計算値。(c)干渉膜のない通常ガラス基盤上ナノホールの反射・透過・吸収スペクトル
 J. Phys. Chem. Lett., 5 (1), 247-252, 2014.

結論と今後の課題

今回の研究により、短範囲規則をもつナノホールの基本的な共鳴現象は明らかにすることができた。しかし STEM-CL 測定により明らかにされた局所電場分布からは、ナノホール間のカップリングが、反転構造のナノ粒子のカップリングとは異なることを示唆しており、これを明らかにするためには、数値計算等さらなる調査の必要性がある。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	落射蛍光顕微鏡	997,500
備品2		0
消耗品	試料作成用薬品等	2,500
旅費		0
その他		0
合計		1,000,000

記入上の注意:

備品は、品名ごとに記入。
 差額が生じた場合は、消耗品で調整。
 消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。