

アキシコンプリズムを用いた表面プラズモンの局在化励起とその 単分子薄膜観察への応用

Localized surface plasmon resonance at the apex of axicon prism and its applications for
measurement of thin films

研究代表者 静岡大学工学部 助教授

川田善正

Shizuoka University, Department of Mechanical Engineering,

Yoshimasa Kawata

A new technique to produce the localized surface plasmon using an axicon prism has been developed. The axicon prism was designed. The localized surface plasmon was applied to high contrast optical microscope system. The prototype of the microscope was build and the advantages of the surface plasmon microscope using axicon prism was studied.

1 研究の目的

これまで光励起による表面プラズモンは、液体や薄膜、固体表面などの屈折率、吸収率を測定できる光センサーとして広く用いられてきた。このセンサーは、試薬を用いずに液体の濃度、薄膜中の蛍光分子の分布などを測定できるので、医療・生物応用のみならず、工業応用にも用いられてきた。

光による表面プラズモンの励起法としては、これまで、Kretschmannの配置(図1)やOttoの配置が用いられてきた。これらの配置では、高屈折率のプリズム上に金属薄膜を蒸着し、プリズム側から光を表面プラズモンの励起角で入射して、プラズモンを励起する。この方法では、表面プラズモンは、薄膜表面に均一に励起され空間的に一様であり、顕微光学系に応用することは困難であった。

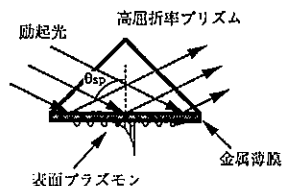


図1: Kretschmann 配置による表面プラズモンの励起

本研究では、アキシコンプリズムを用いた新しい表面プラズモンの励起法を提案すると共に、表面プラズモンを局在化させて、高い空間分解能を持つ表面プラズモン顕微鏡を実現し、その結像理論を解析することを目的とする。図2に円錐形状を持つアキシコンプリズムを用いた表面プラズモンの励起法の原理を示す。円錐形状のアキシコンプリズムの側面に一定膜厚の金属薄膜を蒸着する。円錐の頂角は、側面に入射した光が表面プラズモンの励起角になるよう適当に選ぶ。平面波を入射すると、プリズムの側面で光は表面プラズモンを励起する。表面プラズモンは電荷の疎密波としてプリズム側面を伝搬して、先端に届く。プリズム先端では、あらゆる方向から伝播してくる表面プラズモンが同位相で重ね合わされるので、非常に大きな電場が形成され、プリズム先端に局在化させることができる。

2 研究経過

2.1 表面プラズモンのシミュレーション

表面プラズモンと電磁波の結合は、多層膜構造中を伝搬する場合について、Maxwell方程式を解くことにより求めることができる。シミュレーションには3層モデルを用い、第1層目はプリズムで屈折率

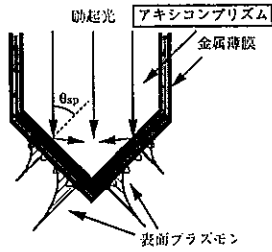


図 2: アキシコンプリズムを用いた表面プラズモンの局在化励起

n_0 , 第 2 層目は金属薄膜で屈折率 n_1 , 膜厚 d_1 , 第 3 層目は試料で屈折率を n_2 とした。

この多層構造中に入射角を変化させて光を入射すると、ある入射角で金属表面に表面プラズモンが励起され、反射光強度が大きく減少する。したがって、多層膜構造からの反射率を計算し、反射光強度が大きくかつ鋭い吸収ピークを示す条件を求めることにより、最適な多層膜構造の条件を決定することができる。多層膜からの反射率 $R(\theta)$ は、

$$R(\theta) = |r(\theta)|^2 = \left| \frac{r_{01} + r_{12}e^{2i\beta_1}}{1 + r_{01}r_{02}e^{2i\beta_1}} \right|^2, \quad (1)$$

ただし、ここで

$$\theta_0 = \theta, \quad \theta_1 = \cos^{-1} \sqrt{1 - \left(\frac{n_0 \sin \theta_0}{n_1} \right)^2},$$

$$\theta_2 = \cos^{-1} \sqrt{1 - \left(\frac{n_0 \sin \theta_0}{n_2} \right)^2},$$

$$r_{01} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1},$$

$$r_{12} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2},$$

$$\beta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1 \cos \theta_1}{\lambda}$$

である。1 層目と 2 層目の反射率 r_{01} 、2 層目と 3 層目の反射率 r_{12} では、それぞれ p 偏光の反射率をとった。これは表面プラズモンは p 偏光成分でのみ励起されるからである。式 (1) から入射角を変化させたときの反射率 ($R-\theta$ 曲線) を求め、鋭くかつ深い吸収ピークが発生する条件を求めることにより、パラメータを最適化することができる。

2.1.1 波長依存性

図 3 に使用する光の波長を変化させたときの $R-\theta$ 曲線を示す。波長 488 nm, 514.5 nm, 632.8 nm, 670 nm の場合について、それぞれ計算した。金属薄膜としては銀を仮定し、膜厚は 50 nm とした。試料の屈折率は 1 とした。

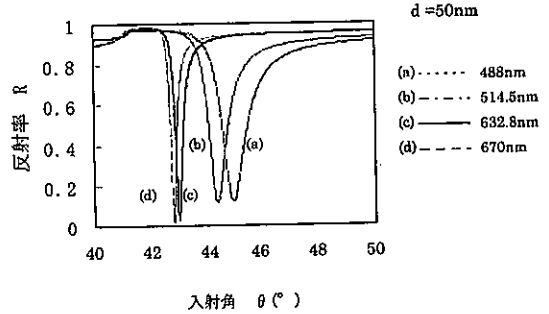


図 3: 表面プラズモン励起の波長依存性

入射光の波長によって、吸収ピークの位置と幅が異なり、波長が長ければ長いほど、吸収ピークの幅が狭く深くなっていることがわかる。したがって、波長が長いほど表面プラズモンを効率よく励起できることがわかる。

図 4 に銀の膜厚を変化させたときの $R-\theta$ 曲線のシミュレーション結果を示す。入射光の波長は 632.8 nm とした。銀の膜厚によって、表面プラズモンによる吸収ピークの幅が大きく変化していることがわかる。銀の膜厚が 50 nm のとき、鋭い吸収ピークが形成されていることがわかる。

これらのシミュレーション結果をもとに、円錐形状のプリズムを設計した。プリズムの材質は、一般的な BK-7 とした。表面プラズモンを励起するための金属材料として、銀や金が最も適しているが、銀はすぐに酸化され劣化してしまうために実用的に用いることはできない。そこで、金属材料として安定な金を用いることとした。また試料として蛍光試料を仮定し、励起波長はアルゴンレーザーの 514.5 nm とした。この条件のもとで金属薄膜の膜厚を変化させて、表面プラズモンの $R-\theta$ 曲線を求めた結果を図 5 に示す。この結果より、金の膜厚は 50 nm の時に、最も表面プラズモンが効率よく励起できてい

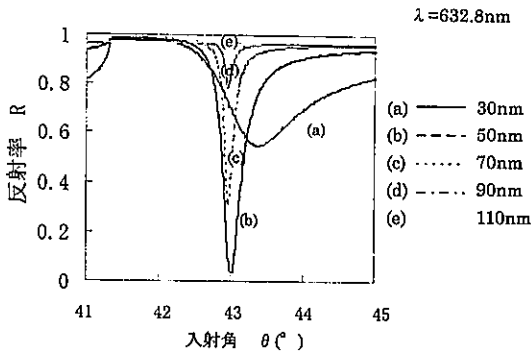


図 4: 金属膜の膜厚依存性

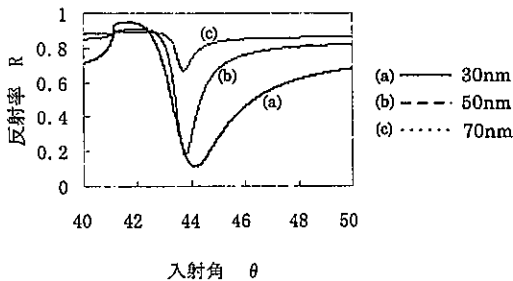


図 5: 円錐形状設計のためのシミュレーション

ることがわかる。また入射角が 43.8° のとき、表面プラズモンが励起されている。結果より、アキシコンプリズムの頂角は、 92.4° にすれば良いことがわかる。図 6 に設計したアキシコンプリズムを示す。

2.2 アキシコンプリズムによる表面プラズモンの励起

図 7 に、設計したプリズムによって表面プラズモンが励起される様子を確認した実験結果を示す。この実験では Ar+ レーザーからの光を直線偏光して、アキシコンプリズムに入射し、その反射光を観察したものである。図 7(a) は偏光方向が水平方向、図 7(b) は偏光方向が上下方向の場合の反射光である。表面プラズモンは、アキシコンプリズムの側面に入射する光のうち、p 偏光成分によってのみ励起

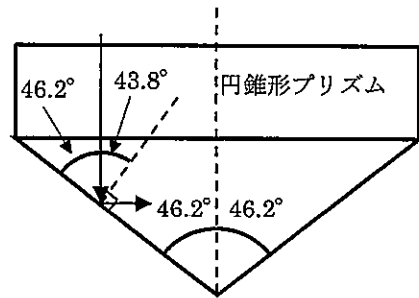


図 6: 設計したアキシコンプリズムの形状

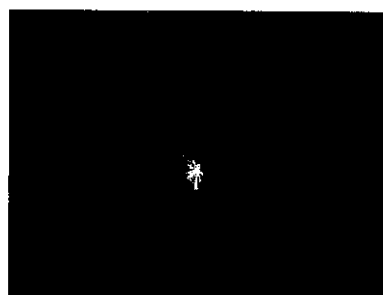
されるため、(a) では水平方向の反射光強度が小さく、(b) では上下方向の反射光強度が小さくなっている。これらの結果から、設計・試作したアキシコンプリズムによって表面プラズモンが励起できていることがわかる。

2.3 表面プラズモン顕微鏡の試作

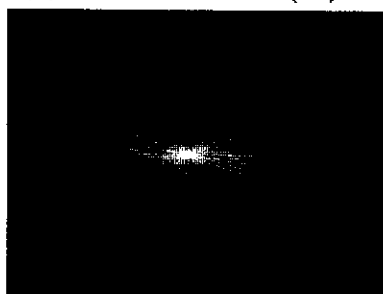
図 8 に試作した表面プラズモン顕微鏡の構成を示す。光源には波長 514.5 nm の空冷アルゴンレーザーを用いた。試料はピエゾ駆動ステージとモーター駆動ステージを用いて、微動と粗動がそれぞれ独立に行なえる構成とした。また試料として、蛍光薄膜を用い、試料からの光を高開口数の対物レンズで集光し、光電子増倍管で検出した。励起光は、色ガラスフィルターでカットした。

2.4 蛍光薄膜試料の観察

試作した表面プラズモン顕微鏡 (図 8) を用いて、実際に蛍光薄膜試料の観察を行なった。図 9 に蛍光薄膜の観察結果を示す。薄膜上に存在する蛍光物質の不均一性が、図 9 からコントラスト良く確認できることがわかる。この実験結果より、試作した表面プラズモン顕微鏡が、高いコントラストで試料を観察可能であることがわかる。



(a) 水平方向の偏光



(b) 上下方向の偏光

図 7: アキシコンプリズムによる励起の確認

3 研究成果

表面プラズモンを局在化するためのアキシコンプリズムの設計を行ない、プリズムを試作することによって、実際に表面プラズモンを励起可能であることを確認した。表面プラズモン顕微鏡システムを試作し、実際に試料を高コントラストで観察可能であることを示した。アキシコンプリズムを用いて、表面プラズモンを局在化させる方法は、はじめての試みであり、また局在化された表面プラズモンを用いることによって、高コントラストの顕微鏡を実現できることを示した。

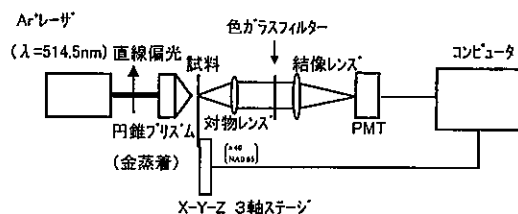


図 8: 表面プラズモン顕微鏡の構成

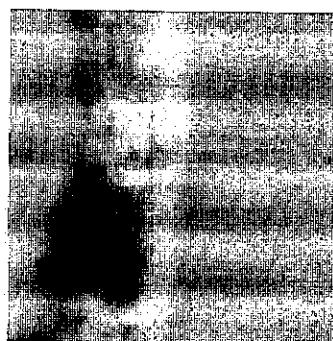


図 9: 蛍光薄膜試料の観察

4 今後の課題と発展

本研究で開発した表面プラズモン顕微鏡をいろいろな分野への応用を試みることである。単分子薄膜の観察、バイオロジー試料の観察、高感度な光リンググラフィ、光メモリーなど多くの応用に展開可能であり、様々な分野での実用化が期待できる。また2光子吸収などの非線形効果との組み合わせについても検討していく。2光子吸収過程を用いれば、光源には近赤外光を用いることができる。図3に示したように、表面プラズモンは近赤外光でより、励起されやすいため、より高い増強効果、共鳴効果を実現することができ、コントラストが高くなる。

参考文献

- S. Kawata and Y. Kawata, Chem. Rev. **100**, 1777 (2000); C. Egami, Y. Kawata, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1558 (2000); Y. Kawata, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 1829 (1999).