

センシングのためのプラズモン増強場形成

栗 津 浩 一

Enhancement of Electromagnetic Field Near Noble Metals Nano Structures toward Single Molecule Sensing

Koichi AWAZU

Here I review recent works on properties of nanostructure of noble metals. The interaction of light with free electrons in noble metals such as gold and silver introduces excitations of surface plasmon. Red-shift of absorption maximum of the plasmon resonance was found with increasing of the mean aspect ratio of noble metals nanorods. A metallic core with a dielectric shell of nanometer thickness introduces tunable optical resonances in noble metal nanoparticles. The largest electric field was reported between metal dimers. An important contribution to the enhancement of surface enhanced Raman spectroscopy signals comes from the electromagnetic enhancement.

Key words: plasmonics, metal nano particles, surface enhanced Raman spectroscopy

ステンドグラスに代表される鮮やかな色調の制御は、金属ナノ粒子表面で可視光の光電場とプラズモンがカップリングして光吸収が起こることに起因している。古代より知られているこの物理現象が今なお最先端の研究を理解するうえでの基礎知識となっていることは痛快であり、それゆえに多くの研究者がプラズモニクスを語る時、ステンドグラスの紹介から入る。理論的な考察は1908年のミー(Mie)の論文によってなされ、その後均一なナノ粒子の形成、ナノ粒子の形状の制御、ナノ粒子を配列することによって、光学特性をさらに自在に操れることが理論的に証明されてきた^{1,2)}。プラズモニクスで次に続くマイルストーンは、1974年のsurface enhanced Raman spectroscopy (SERS)の発見であろう³⁾。SERSによるラマン増強の最大の因子は電場強度の増大であることが明らかになり、一方で再現性の問題等から商業ベースには乗らないことも指摘されてきた⁴⁾。しかし、逆説的にいえば、理論どおりに設計したナノ構造体を形成でき、ナノ領域の物性を実測できれば、新たな展開がみえてくる。実際に近年、ナノテク技術の飛躍的な進歩から、所望する貴金属ナノ粒子を基板

表面に形成することが容易となり、またナノ領域の測定方法に関しても、多くの手法が研究されたことから、プラズモン増強場の制御やプラズモン増強場を利用した光学素子の研究、センシングの研究が飛躍的に進展した。プラズモン増強場の制御の手法には、①粒形の制御、②金属コア、誘電体殻構造の設計、③金属ナノ粒子間ギャップの制御が重要である。SERSを用いて1分子の検出が可能となった最大の要因は、電場増強を最大に引き出すナノ構造体の設計・作製、そして実測が可能となったことによる。そこで、本稿では、プラズモン増強場の形成に関する研究とSERSへの応用の現状を最新の論文を中心にまとめてみた。

1. プラズモン増強場の形成

プラズモン増強場を形成するためには、金属ナノ粒子の形成が不可欠となる。実際には環境的に安定なナノ粒子を形成することが重要であるために、金、銀、白金を中心に研究が進められている。粒子安定の設計には理論計算が不可欠であるが、表面プラズモン共鳴波長(λ_{peak})は

表1 金, 銀の周波数が無限大のときの誘電率 (ϵ^∞) とバルク金属プラズモン波長 (λ_p).

	ϵ^∞	λ_p (nm)
金	12.2	131
銀	4.7~5.3	136.3

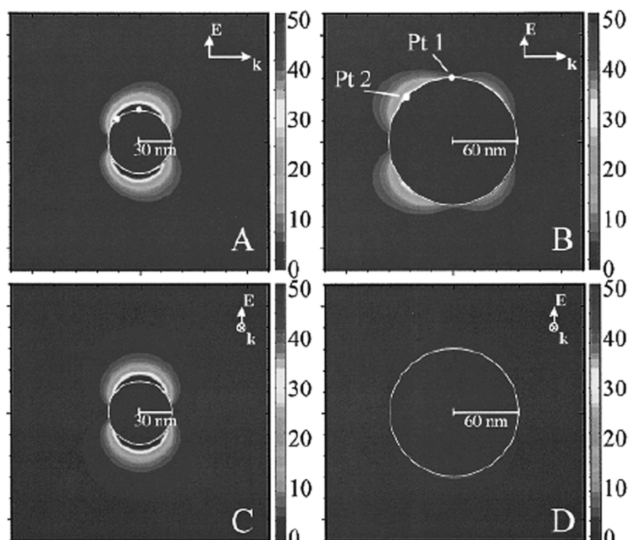


図1 ミー理論を用いて計算した半径 30 nm, 60 nm の銀ナノ粒子の電場強度の増大. 光の入射方向と偏光方向は図中に示したとおり. (文献7, p. 671, Fig. 3よりそのまま引用)

$$\lambda_{\text{peak}}^2 / \lambda_p^2 = \epsilon^\infty + 2\epsilon_m$$

で求めることができる⁵⁾. ここで, λ_{peak} , λ_p , ϵ^∞ , $2\epsilon_m$ はそれぞれ表面プラズモン共鳴ピーク波長, バルク金属プラズモン波長, 周波数が無限大のときの誘電率, 周囲の比誘電率である. 金, 銀のそれぞれの ϵ^∞ と λ_p を表1にまとめた^{6,7)}.

図1は, ミー理論を用いて計算した半径 30 nm, 60 nm の銀ナノ粒子の電場強度の増大である. 光の入射方向と偏光方向は図中に示したとおりである. 30 nm 粒子の場合, 光の入射方向に対して, 直交する方向に対称的な二重極の電場増大がみられるのに対して, 60 nm の場合は非対称で四重極の電場強度の増大となっている. 特に図1(D)には node が現れている. また, 電場強度に関しても 30 nm の場合 50 倍を超える増大であるのに対して, 60 nm の場合 25 倍程度となっていることもわかる. 共鳴波長については, 粒形のサイズの制御ではそれほど大きな変化は起こらないことが, 文献7に報告されている.

これに対して, 金属ナノ粒子の周囲の誘電率 (ϵ_s) が変化すると, 共鳴波長は以下の式に従い敏感に変化する⁵⁾.

$$\lambda_{\text{peak}}^2 / \lambda_p^2 = \epsilon^\infty + 2\epsilon_m + 2g(\epsilon_s - \epsilon_m) / 3$$

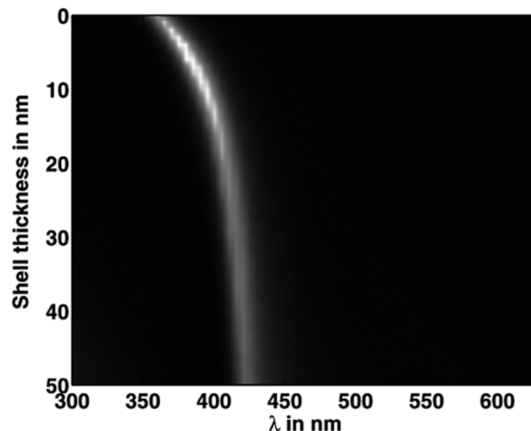


図2 コアである直径 40 nm の銀ナノ粒子のまわりがシェルであるシリカガラスで覆われたコア・シェル構造体に関して, プラズモン共鳴ピーク波長位置とシリカ膜厚の関係を finite-difference time-domain (FDTD) 法により計算した結果. シリカ層の厚さが厚くなるほど, 共鳴ピーク波長は長波長へとシフトしていく.

ここで, g は体積分率である. コアである直径 40 nm の銀ナノ粒子のまわりがシェルであるシリカガラスで覆われたコア・シェル構造体に関して, プラズモン共鳴ピーク波長位置とシリカ膜厚の関係を finite-difference time-domain (FDTD) 法により計算した結果を図2に示した⁸⁾. 縦軸の shell thickness が 0 nm とはすなわち, 銀ナノ粒子のまわりがシリカガラスで覆われていない場合を意味する. このときピーク波長は 360 nm 付近に位置していることがわかる. 銀ナノ粒子のまわりのシリカガラス層が厚くなるのに従って, ピーク位置は長波長側へとシフトしていくことがわかる. したがって, コア・シェル構造の作製はプラズモン増強場の制御にとって重要な手法となる. このため, コア・シェル構造作製とその物性評価に関する論文も数多い. 最初の論文は, 1951年の理論計算の論文に遡るものと思われる³⁾. ナノ粒子の形成に関しては, 化学的手法により金ナノ粒子に関しては粒形の揃った, 均質なものの形成が可能となっている. 金ナノ粒子の作製方法にはいくつかの手法があるが, 一例は塩化金酸 (HAuCl_4) を原料として, シトラス酸を用いて還元を行う方法である⁹⁾. 一方, シリカコロイドの作製方法は, Stöberらにより開発された手法を基盤としていることが多い¹⁰⁾. Stöber法とは, 塩基性溶液中でのゾルゲル反応を行い, 極端に加水分解速度を速め, 均一系のナノコロイドを形成する手法である. 得られた金ゾルにシランカップリング剤を用いて金ナノ粒子表面をシラノール化した後, テトラエトキシシランを用いた Stöber法により金コア・シリカシェル構造を作製することが可能である. Liz-Marzánのグループ⁹⁾, W.

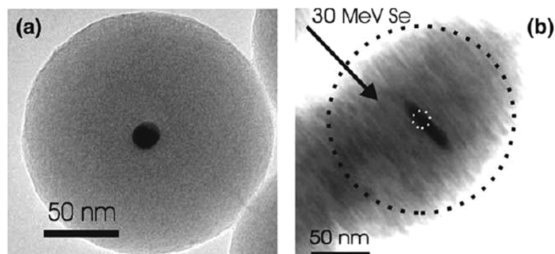


図3 金ナノ粒子をシリカコロイドで覆ったナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像。中央の黒い部分が金コロイド、まわりの部分がシリカコロイドである。(b) 30 MeV Se^{4+} イオンビームを矢印の方向より照射した後の TEM 観察画像。シリカコロイドはイオンビームに対して、ハンマーで打たれたかのように扁平になっているが (ion hammering effect), 金ナノ粒子は入射方向に伸長していることが確認された。(文献 12, p. 45, Fig. 6 よりそのまま引用)

Schärrtl のグループ¹¹⁾, Blaaderen のグループ¹²⁾等が、粒形の制御にそれぞれの手法で成功している。銀ナノ粒子に関しても同様の合成研究が行われているが、金ナノ粒子ほど精密な合成は現状できていない^{13,14)}。

シリカコロイドで覆われた金ナノ粒子を図3 (a) に示した。中央の黒い部分が金コロイド、まわりの部分がシリカコロイドである。この蛙の卵のようなナノ粒子に 30 MeV Se^{4+} イオンビームを照射した後の TEM 観察画像を図3 (b) に示した。矢印はイオンビーム入射方向を示している。シリカコロイドはイオンビームに対して、ハンマーで打たれたかのように扁平になっている。これは ion hammering effect とよばれている。一方、金ナノ粒子は入射方向に伸長していることが確認された。この技術は、新しい金ナノロッド作製手法として応用が可能である。

電子ビーム描画法を用いて金ナノ粒子を形成し、シリカガラス膜中に埋め込まれた構造体の作製を行った¹⁵⁾。この構造体に基板面に垂直方向に 110 MeV Br^{10+} のイオンビームを照射した。図4は収束イオンビーム (FIB) を用いて試料を切り出し、断面 TEM 観察を行ったものである。イオンビームを照射する前には、直径 40 nm ほどの金ナノドットのパア構造をみることができる。イオン照射後を見ると、シリカガラス中に埋め込まれた直径 40 nm 程度の金ナノ粒子をイオンビームに平行に金ナノロッド (ナノワイヤー) を形成することも可能であることを示している。リソグラフィーの手法では達成の難しい、膜内方向に長軸をもつ金ナノ粒子、金ナノワイヤー構造は、この手法を用いれば達成可能である。

球状の金属ナノ粒子では、プラズモン共鳴波長領域を大きく変化させることは難しい。しかし長軸、短軸の比 (アスペクト比; R) が異なる楕円球やロッド形状では、プラズモン共鳴波長領域を変化させることが可能である。金属ナノロッドの形成は、例えばミセル中で電気化学的手法を用いて、基板の上に二次元でランダムに形成できる¹⁶⁾。図5は、金ナノロッドのアスペクト比; R による共鳴ピークの変化を示している。550 nm 付近の小さな吸収は、横モード、長波長側は縦モードに帰属される。アスペクト比が大きくなるにつれて、縦モードのピーク位置は長波長側へと大きくシフトしていく¹⁷⁾。したがって、金ナノ楕円球やロッドの形成によりプラズモン共鳴波長の制御は容易になる。

局在表面プラズモン共鳴の波長ピーク位置と他の楕円球以外の形状粒形との関係に関しても、文献で紹介されてい

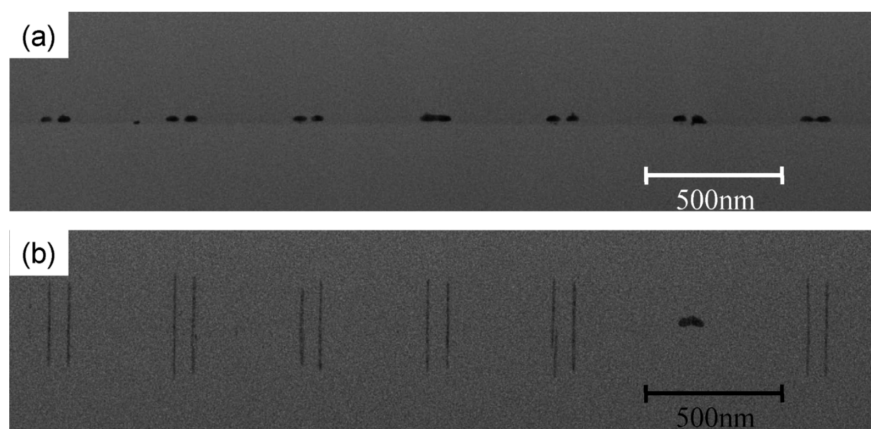


図4 レジストを電子ビームで描画し、現像後、金を蒸着させた。その後、リフトオフして、金ナノドットをシリコン酸化膜 (SiO_2) 上に形成させた。金ナノドットを埋め込む形でシリカガラス膜をスパッタリング法で堆積させた。こうしてできた構造体を収束イオンビーム (FIB) を用いて切り出し、断面 TEM 観察を行った。(a) イオンビームを照射する前。直径 40 nm ほどの金ナノドットのパア構造をみることができる。(b) イオン照射後、シリカガラス中に埋め込まれた直径 40 nm 程度の金ナノ粒子をイオンビームに平行に金ナノロッドに変形させることができた。

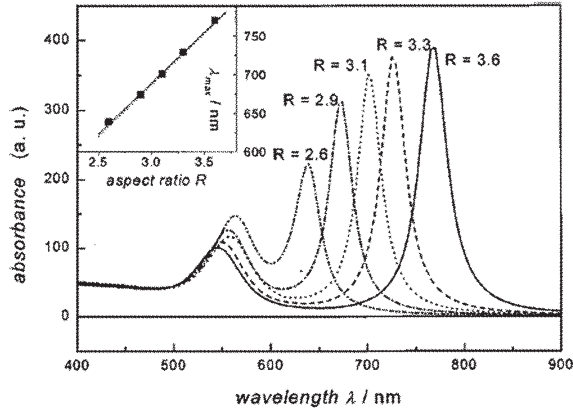


図5 金ナノロッドのアスペクト比; R による共鳴ピークの変化. (文献 17, p. 3075, Fig. 2 よりそのまま引用)

る。2004年の銀ナノ三角プリズム、ロッド、楕円形状の discrete dipole approximation (DDA) を用いた電場増強に関する計算結果がよくまとまっている¹⁸⁾。図6 (a), (b)の三角プリズムは、一辺が60 nm、厚さ18 nmで計算されている。光の入射方向および偏光方向は図中に示した。また、共鳴波長は700 nm付近である(より短波長側での電場強度増強はきわめて小さい)。電場強度 ($|E|^2$) は真球の場合100程度であるのに対して、三角プリズム (a),

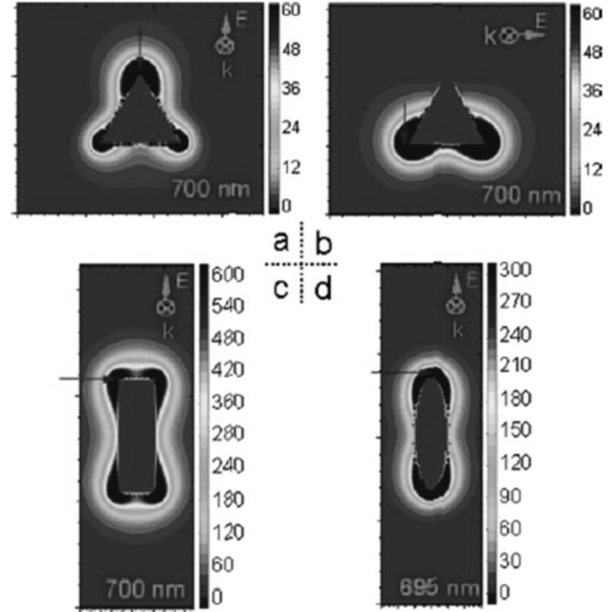


図6 (a), (b)の三角プリズムは、一辺が60 nm、厚さ18 nmで計算されている。光の入射方向および偏光方向は図中に示した。また、共鳴波長は700 nm付近である。電場強度最大となる部位を矢印で示してある。(c) ロッド、(d) 楕円形状に対する計算。(文献 18, p. 360, Fig. 3 よりそのまま引用)

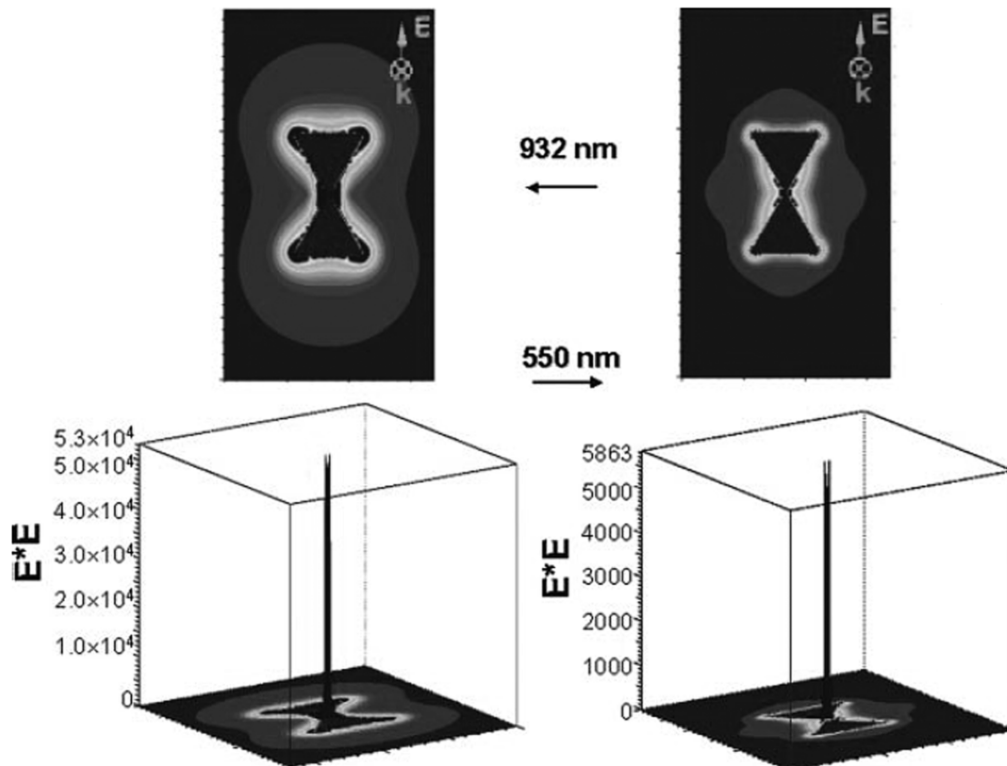


図7 一辺60 nmの銀の三角プリズムの二量体の間の距離を2 nmで計算。三角の先の部分は2 nmの面取り (snip) を行った形状となっている。左図は共鳴波長である932 nmでの結果。右図は共鳴波長から外れた550 nmの結果。狭いギャップ間に hot spot あるいは hot site とよばれる電場強度のきわめて強い部分が現れることがわかる。(文献 18, p. 363, Fig. 8 よりそのまま引用)

(b), ロッド (c), 楕円 (d) 形状でそれぞれ 3500, 4500, 4700 となっている。電場強度最大となる部位を矢印で示してある。先の尖っている部分に高い電場増強がみられることが特徴である。

次に、一辺 60 nm の銀の三角プリズムの二量体の間の距離を 2 nm で計算を行い、その結果を図 7 に示した。三角の先の部分は 2 nm の面取り (snip) を行った形状となっている。図 7 左は、共鳴波長である 932 nm での結果である。右図は共鳴波長から外れた 550 nm の結果を示している。狭いギャップ間に、hot spot あるいは hot site とよばれる電場強度のきわめて強い部分が現れる^{2,19)}。その強度 ($|E|^2$) は、共鳴波長 932 nm で 5.3×10^4 に達する。SERS による 1 分子検出のメカニズムは、この hot spot

が最も大きく寄与している。

2. SERS への展開

理論的に予測されている hot spot を実際に観察することは容易ではなかったが、近接場二光子励起イメージングにより、金ナノ粒子からの蛍光を観察することで達成されている²⁰⁾。図 8 (a) の AFM 像より、金ナノ粒子の二量体、三量体の存在する位置が確認できる。金粒子間のギャップ長は 1~10 nm 程度と実測された。(b), (c) はラマンスペクトルである。まず、孤立した粒子からはラマンシグナルは得られなかった。二量体 1 と 2 のラマンスペクトルを図 8 (b) と (c) に示してある。二量体と平行する偏光で観測を行った場合、強いラマン散乱がみられる。これに対し

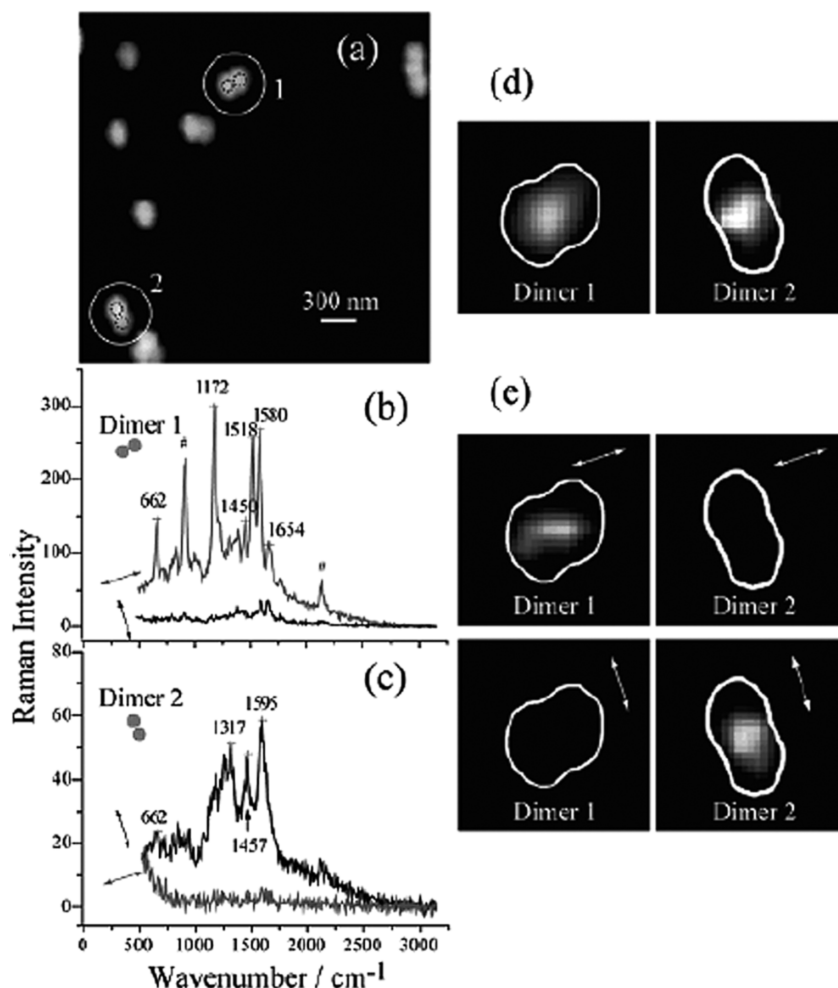


図 8 金ナノ粒子の観察。(a) AFM 像。金ナノ粒子の二量体、三量体の存在する位置が確認できる。金粒子間のギャップ長は 1~10 nm 程度とみられる。(b), (c) 二量体 1 と 2 のラマンスペクトル。孤立した粒子からはラマンシグナルは得られなかった。二量体と平行する偏光で観測を行った場合、強いラマン散乱がみられる。それに対して、直交する場合、ラマン散乱のシグナルは観察されなかった。(d) 二光子励起による蛍光イメージ ($\lambda = 650$ nm)。2 つの粒子間の hot spot 部分の電場強度が強くなっていることが確認できる。(e) ラマン散乱ピーク 1600 cm^{-1} 強度を視覚化。(b), (c) のラマン散乱スペクトルと同様、二量体の粒子に対して偏光方向が平行である場合に、hot spot 部分のラマンシグナル強度が強くなっていることがわかる。(文献 20, p. 2174, Fig. 1 よりそのまま引用)

て、直交する場合、ラマン散乱のシグナルは観察されなかった。ラマン散乱スペクトル (b) と (c) で少し線形が異なるのは、時間とともに変動がみられるためである。この blinking は SERS ではよく知られた現象で、単分子レベルでの光刺激とその後の再吸着の繰り返しによる説²¹⁾と熱活性化過程であるという説²²⁾が提案されている。(d) は二光子励起による蛍光イメージ ($\lambda=650$ nm) である。2つの粒子間の hot spot 部分の電場強度が強くなっていることが確認できる。先の理論計算を実験的に裏付けている結果といえる。(e) はラマン散乱ピーク 1600 cm^{-1} 強度を視覚化したものである。(b), (c) のラマン散乱スペクトルと同様、二量体の粒子に対して偏光方向が平行である場合に、hot spot 部分のラマンシグナル強度が強くなっていることがわかる。すなわち、これも SERS シグナルは hot spot で増強されることを実験的に示している。

したがって、SERS による単分子検出のメカニズムが明らかになってきた今日、貴金属ナノパターンの制御を行い、実用ベースへと発展させる動きも出てきている。例えば、光ファイバーのコア部分に銀ナノ粒子を析出させる方法、フォトニック結晶ファイバー内に銀ナノ粒子を析出させる方法がある²³⁾。これは自己組織化による方法である。ポリスチレンあるいはシリカの均一な粒子を基板上に自己組織化による手法で整然と並べてマスクとし、上から銀を蒸着してナノ粒子を除去するという方法で、ピラミッド型の銀ナノパターンを形成する方法が Van Duyn のグループにより提案されている。さらに商業ベースでは、インフォニクス社[†]、オクソニカ社^{**} から SERS 用ナノ粒子が販売されている。

1974 年の発見以来、商業化とは無縁にみえた SERS も新たな展開に入ってきているのではないかと考えている。光学分野をみても、例えば Veselago の負の屈折率 (LHM) の理論的予測 (1968 年)²⁴⁾ から Pendry のパーフェクトレンズ²⁵⁾ の提案 (1996 年) まで 28 年、Hill らのファイバースラッググレーティング (FBG) の発見 (1978 年)²⁶⁾ から、位相マスクを用いた FBG の形成法²⁷⁾ が発明されるまで 11 年かかっている。その後、実用化されるまではわずか数年であった。その間、SERS のように地道な基礎研究の積み重ねがあったもの、ほとんど忘れられていたもの (LHM, FBG) と経緯はさまざまであるが、いずれにせよ、発見から数十年が必要という事例として記憶にとどめ

ておきたい。そうすれば、プロジェクト終了直後の評価や終了後 10 年間行われるフォローアップ調査などは、あまりにも短期間過ぎることを科学的観点から説明できると考えている。

文 献

- 1) A. L. Aden and M. Kerker: "Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres," *J. Appl. Phys.*, **22** (1951) 1242-1246.
- 2) J. I. Gersten and A. Nitzan: "Photophysics and photochemistry near surfaces and small particles," *Surf. Sci.*, **158** (1985) 165-189.
- 3) M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan: "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chem. Phys. Lett.*, **26** (1974) 163-166.
- 4) 例えば A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn and W. Akemann: "Surface-enhanced Raman scattering," *J. Phys.: Condens. Mat.*, **4** (1992) 1143-1212.
- 5) A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray and P. Mulvaney: "Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer-protected gold clusters," *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 564-570.
- 6) P. Mulvaney: "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles," *Langmuir*, **12** (1996) 788-800.
- 7) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz: "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 668-677.
- 8) K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida and T. Watanabe: "A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2007) 1676-1680.
- 9) L. M. Liz-Marzán, M. Giersig and P. Mulvaney: "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles," *Langmuir*, **12** (1996) 4329-4335.
- 10) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn: "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1968) 62-69.
- 11) W. Schärtl: "Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology," *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1899-1908.
- 12) S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen and B. J. Kooi: "Aligned gold nanorods in silica made by ion irradiation of core-shell colloidal particles," *Adv. Mater.*, **16** (2004) 235-237.
- 13) T. Hirakawa and P. V. Kamat: "Photoinduced electron storage and surface plasmon modulation in Ag@TiO₂ clusters," *Langmuir*, **20** (2004) 5645-5647.
- 14) K. Nomura, S. Fujii, Y. Ohki, K. Awazu, M. Fujimaki, J. Tominaga, N. Fukuda, T. Hirakawa and C. Rockstuhl: "Fabrication of inert silver nanoparticles with a thin silica coating," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 8641-8643.
- 15) K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki and T. Komatsubara: "Elongation of gold nanoparticles in silica glass by irradiation with swift heavy ions," *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 054102-1-054102-8.
- 16) C. J. Murphy, T. K. Sau, A. Gole and C. J. Orendorff: "Surfactant directed synthesis and optical properties of one dimensional plasmonic metallic nanostructures," *MRS Bull.*, **30** (2005) 349-355.

[†] <http://www.ramansystems.com/>

^{**} <http://www.oxonica.com/>

- 17) S. Link, M. B. Mohamed and M. A. El-Sayed: "Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant," *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3073-3077.
- 18) E. Hao and G. C. Schatz: "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 357-366.
- 19) J. Kundu, F. Le, P. Nordlander and N. J. Halas: "Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates," *Chem. Phys. Lett.*, **452** (2008) 115-119.
- 20) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain and M. Kitajima: "Visualization of localized intense optical fields in single gold-nanoparticle assemblies and ultrasensitive Raman active sites," *Nano Lett.*, **6** (2006) 2173-2176.
- 21) A. Weiss and G. Haran: "Time-dependent single-molecule Raman scattering as a probe of surface dynamics," *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 12348-12354.
- 22) Y. Maruyama, M. Ishikawa and M. Futamata: "Thermal activation of blinking in SERS signal," *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 673-678.
- 23) C. Shi, C. Lu, C. Gu, L. Tian, R. Newhouse, S. Chen and J. Z. Zhang: "Inner wall coated hollow core waveguide sensor based on double substrate surface enhanced Raman scattering," *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 153101-01-153101-03.
- 24) V. G. Veselago: "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ," *Sov. Phys. Uspekhi*, **10** (1968) 509-514.
- 25) J. B. Pendry, A. J. Holden and W. J. Stewart: "Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures," *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 4773-4776.
- 26) I. Youngs, K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson and B. S. Kawasaki: "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication," *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 647-649.
- 27) G. Meltz, W. W. Morey and W. H. Glenn: "Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method," *Opt. Lett.*, **14** (1989) 823-825.

(2009年4月16日受理)