

2P106

金ナノ構造体の近接場分光

(分子研¹, 北大電子研²) 井村考平¹, ○岡本裕巳¹, 上野貢生², 三澤弘明²

【序】金属ナノ微粒体に光を照射すると局在表面プラズモンが励起され、光電場をナノスケールの空間領域に効率的に閉じ込める。微粒体近傍の光電場の分布は、微粒体の形状、光の振動数等によって特徴的なものになる。空間分解能を高めれば、この局所電場やそこに介在するプラズモンモード（波動関数）の空間特性を直接観察することができる。我々はこれまでに、近接場光学顕微鏡の高い空間分解能を利用して、化学的に合成した金ナノ微粒体とその集合体における光電場の空間分布、或いはプラズモンの波動関数が近接場顕微分光（透過イメージ、二光子励起イメージ、蛍光/ラマンイメージ）によって可視化されることを報告してきた^{1, 2, 3)}。本研究ではこれをさらに発展させ、化学的合成法では作製困難な金ナノ構造体（角ワイヤ形、円形、二等右辺三角形等）を電子線リソグラフィ法で作製し、近接場顕微分光による光電場・プラズモンの可視化を行なった。

【実験】金ナノ構造体（サイズ数 10～数 100 nm）は、ガラス基板上に電子線リソグラフィとリフトオフ技術を用いることにより作製した⁴⁾。構造体は、1 μm ごとに配置し、ナノ構造それぞれに励起されるプラズモン間の相互作用が起こらない設計とした（図 1）。本研究に用いた近接場光学顕微鏡は、開口型ファイバプローブを用いるもので、閉回路ピエゾステージと短パルス光源とを組み合わせ、高い位置再現性と高い時間分解能を達成している³⁾。空間分解能は、開口径程度（数十 nm）である。

近接場透過像の測定にはキセノンランプ光源を、また二光子励起測定用の光源にはフェムト秒チタンサファイアレーザー（ $\lambda = 780\text{-}920\text{ nm}$ ）を用いた。測定は照射モードで行い、発光を対物レンズで集光・分光後、検出する。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御可能である。また、検出光の偏光方向は検光子で識別する。

【結果及び考察】図 1 に作製した金ナノ構造体（円形ナノプレート）の走査電子顕微鏡像を示す。観測されるナノ構造（設計寸法：直径 400 nm）の形状から、電子線描画の分解能（5 nm）程度の高い精度でナノ構造体を作製可能であることが分かる。円形ナノプレートの高さは、原子間力顕微鏡により決定した。図 2 に、円

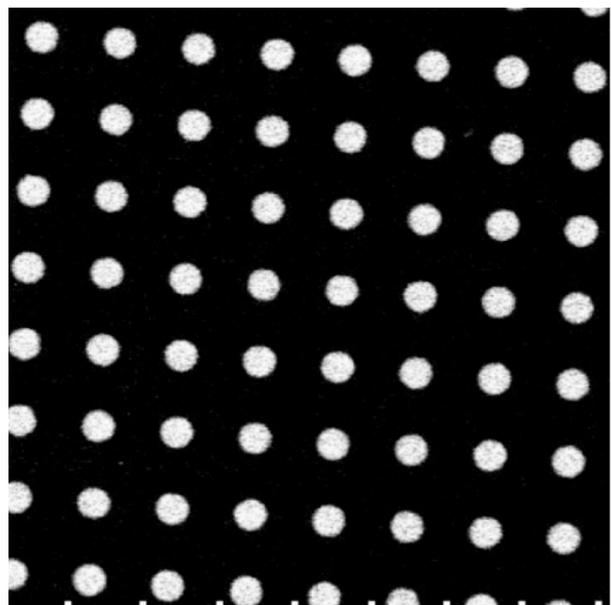


図 1 円形金ナノプレート（直径 400 nm × 高さ 35 nm）の走査電子顕微鏡イメージ。イメージサイズ：8 μm × 8 μm 。

形ナノプレートの近接場透過イメージ（観測波長 780 nm）を示す。図中の明部は、透過光の減少（吸収）部分に相当する。走査範囲は、電子顕微鏡観察（図 1）と同様、 $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ である。作製した構造物の均一性を反映し、比較的均一な像が得られている。透過像における、微粒子ごとの微小な相違は、微粒子周囲の環境や電子線描画の分解能以下の微粒子形状の不均一性に起因する。

透過像と同時に測定した表面形態像との比較から、円形ナノプレートでは、微粒子の中心部分ではなく、縁の部分で強い吸収が起ることが明らかとなった。さらに、入射偏光に直交する方向において吸収（励起）確率が変動する特徴的な空間構造を示すことが明らかとなった。

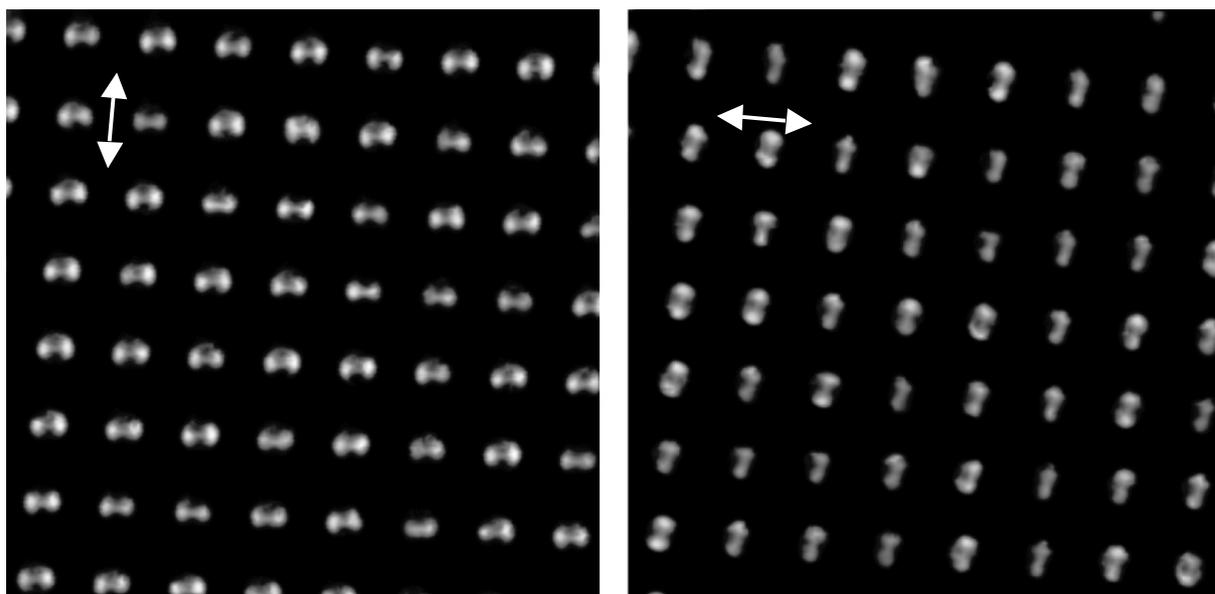


図 2 近接場透過イメージ（波長 780 nm，明部：透過光の減少した部分）。矢印は、入射偏光方向を示す。走査範囲は、 $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ 。

円形ナノプレートは、チタンサファイアレーザーの発振波長近傍で強い吸収を示すことから、パルス光により二光子発光を誘起することが可能である。近接場二光子励起（励起波長 780 nm）により測定した励起像においても、透過測定同様、入射偏光に直交するナノプレートの縁の部分で強い（発光）励起確率が観測された。これらの結果は、ナノロッド長軸方向で観察される空間的振動構造（プラズモンの波動関数）がロッド長軸に平行な入射光においてのみ励起可能であることと対照的である。観測された像とナノプレートプラズモン波動関数との関係や、観測波長依存性、形状依存性等の結果については、発表当日議論する。

【参考文献】

- 1) 井村考平, 分子科学会誌 (Mol. Sci.), **1**, A0006 (2007).
- 2) 井村考平, 岡本裕巳, 分光研究. **55**, 161 (2006).
- 3) H. Okamoto, K. Imura, J. Mater. Chem. **16**, 3920 (2006).
- 4) K. Ueno, S. Juodkazis, M. Mino, V. Mizeikis, H. Misawa, J. Phys. Chem. **C111**, 4180 (2007).