

## 1B19

### 金ナノヴォイド構造の近接場顕微分光

(分子研<sup>1</sup>, 韓国科学技術院<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>) ○岡本裕巳<sup>1</sup>, 井村考平<sup>1</sup>, キム スイル<sup>1,2</sup>, 上野貢生<sup>3</sup>, 三澤弘明<sup>3</sup>

【序】金属ナノ構造に励起される局在表面プラズモンは、光電場の増強と局在を同時に実現するため、超高感度センサーや次世代のナノ光学デバイスの先進材料として注目を浴びている。通常、プラズモンは、金属と誘電体の界面近傍で励起されるため、微小な誘電体の周囲を金属で囲んだナノヴォイド（ホール）構造においても、同様にプラズモンの励起が期待される。しかし、これまでナノヴォイド構造の作製が困難であったことなどから、ナノヴォイドにおけるプラズモンの研究はあまり進展していない。本研究では、電子線リソグラフィ法や、ポリスチレン球をテンプレートとする方法でナノヴォイド構造を作製し、その光学特性や光電場の空間特性を近接場光学顕微鏡により評価した。また、ナノヴォイドにおけるプラズモン励起の効果について検討した。

【実験】本研究に用いた近接場光学顕微鏡は、開口型ファイバークローブを用いるもので、駆動系に閉回路ピエゾステージを用い、高い位置再現性を達成している。空間分解能は、プローブの開口径程度（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。プローブ開口部から空間選択的にナノヴォイド構造を照射し、透過光／発光を対物レンズで集光後、分光検出した。入射光の偏光は波長板で、また、検出光の偏光方向は検光子で制御した。

【結果及び考察】図1に作製した金ナノヴォイド構造（設計寸法：幅 40 nm，長さ 500 nm）の走査電子顕微鏡像を示す。図中の明部と暗部は、それぞれ金の薄膜部分とガラス

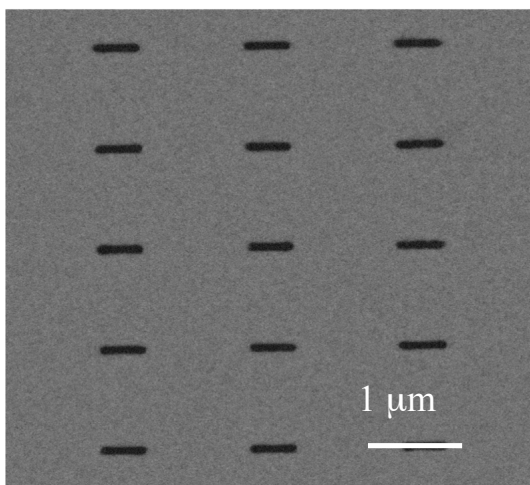


図1 金ナノヴォイド構造の走査型電子顕微鏡像（明部：金薄膜，暗部：ヴォイド，ガラス基板露出部分）。

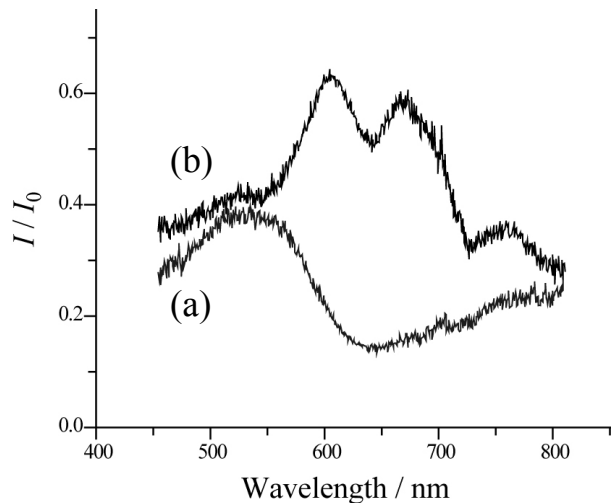


図2 近接場透過スペクトル (a) 金薄膜, (b) 金ナノヴォイド (幅 40 nm, 長さ 500 nm, 膜厚約 40 nm)。

ス基板が露出している（ヴォイド）部分に相当する。観測されるヴォイド構造の形状から、電子線描画装置の分解能（5 nm）程度の高い精度でヴォイドが作製されていることが分かる。薄膜の厚みは、約 40 nm である。図 2 に、金薄膜および金ナノヴォイド構造の近接場透過スペクトルを示す。縦軸は、透過率 ( $I/I_0$ ) である。ここで  $I$ ,  $I_0$  は、それぞれ薄膜／ヴォイド部分とガラス露出部分での透過光強度を示す。図から、薄膜上に比べて、ヴォイド構造において透過光強度が高くなることが分かる。特に、これが波長 600 nm 近傍で顕著であり、いくつかのピーク構造も見られ、この波長域においてプラズモンが関与していることが示唆される。

図 3 に、円型のナノヴォイドが鎖状に連結した一次元ナノヴォイド配列構造の近接場イメージ観察の結果を示す。図 3 (a) は、その走査電子顕微鏡像である。連結したヴォイド間の接合部位にはギャップ (<100 nm) が存在する。図 3 (b,c) は、図 3 (a) と同じ領域において観察した近接場二光子励起像である。二光子励起像は、光電場分布を鋭敏に反映し、図 3 において明るく観測される空間部位は、光電場の増強部分に相当する。図 3 (b) では、ギャップにおいて著しい光電場の増強が観測される。一方、図 3 (c) では、ヴォイド構造の辺縁部分（金属薄膜との境界）において、二光子発光の励起確率が高くなっているが、ギャップでは光電場の増強が観測されないことが分かる。一次元ヴォイド配列構造において観測される入射偏光依存性 (図 3 (b,c)) は、球形金微粒子二量体の偏光依存性<sup>1,2)</sup>と定性的に一致する。微粒子二量体の二光子励起には、プラズモンの共鳴効果が本質的であり、ヴォイド構造においても同様にプラズモンの共鳴効果が誘起されていると考えられる。観測される光電場の空間分布は、励起波長に共鳴するプラズモンの空間構造を反映していると考えられる。このように、ヴォイド構造で観測される光学特性や光電場の空間分布は、共にプラズモン共鳴が深く関与していることを示唆している。

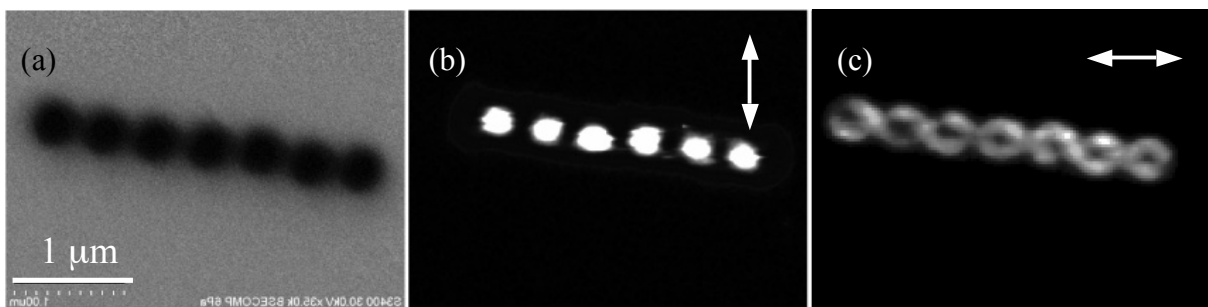


図 3 円型ヴォイド配列構造の (a) 走査型電子顕微鏡像（明部：金薄膜，暗部：ヴォイド，ガラス基板露出部分）と (b,c) 近接場二光子励起像。励起波長：780 nm。矢印：入射偏光方向。走査範囲：3.6  $\mu\text{m}$   $\times$  2.7  $\mu\text{m}$ 。

#### 【参考文献】

- 1) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, *Chem. Lett.* **35**, 78 (2006).
- 2) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, *Nano. Lett.* **6**, 2173 (2006).