

3D13

金ナノ構造体のコヒーレント音響フォノンとプラズモンカップリング

(関学大理工・北大電子研*・九大院工[‡]) ○玉井尚登・王 莉・西島喜明*・上野貢生*・三澤弘明*・新留康朗[‡]

【はじめに】金や銀などの貴金属ナノ構造体の局在プラズモンは、表面増強ラマンやバイオセンシング、バイオイメージングなど様々な応用に適用されつつあり、多くの研究がなされてきた。特に局在プラズモンの共鳴周波数は、ナノ構造体同士の相互作用（プラズモンカップリング）によってシフトすることが知られており、Schultz らや Alivisatos らのグループは、金ナノ微粒子対のプラズモンバンドが孤立微粒子に対して示す共鳴周波数シフトをスケールリング因子（ギャップ間隔/微粒子の長さ）でプロットすると、微粒子サイズに関係無く指数関数的減衰を示すことを明らかにした[1,2]。一方 El-Sayed らは、電子ビームリソグラフィでギャップ間隔を制御した金ナノ微粒子を作製し、プラズモン共鳴周波数シフトおよび光励起によって生じたコヒーレント音響フォノンがユニバーサルなスケールリング則を示すことを示した[3]。しかしながら、コヒーレント音響フォノンに関してはスペクトル測定をしておらず、1点波長のみでのポンプ-プローブ測定であり、測定精度に問題が残っている。本研究では、種々の金ナノプレートを電子ビームリソグラフィで作製し、ギャップ間隔をナノメートル程度の間隔で制御すると共に、プラズモン同士のカップリングがプラズモン周波数とコヒーレント音響フォノンに及ぼす効果を、近赤外過渡吸収分光によりスペクトル変化として詳細に解析した。さらに、パルス間隔をコントロールしたダブルパルス励起により、コヒーレント音響フォノンの制御を試みたので報告する。

【実験】周期構造を持った金ナノ構造体は、石英基板上に電子ビームリソグラフィにより作製した。金の密着性を上げるために、あらかじめ石英基板上にクロムを蒸着した。一つのナノ構造が $150 \times 150 \times 15 \text{ nm}$ (Group I)、ないし $150 \times 150 \times 20 \text{ nm}$ のものをギャップ間隔が 0 nm から 11 nm 程度まで変化させたものでペア間の距離が 600 nm のもの (Group II)、ギャップ間隔が 20 nm でペア間の距離を 400 nm から 700 nm まで変化させたもの (Group III) を作製した。図1に典型的な金ナノ構造体の AFM 像を示す。各ペアは $30 \mu\text{m}$ の領域内に配置しており、全ての測定を顕微分光学的に行った。フェムト秒近赤外過渡吸収分光は、増幅した Ti:Sapphire レーザーを用いて行った。プラズモンバンドのスペクトルは、偏光した近赤外白色光を用いて測定した。また、近赤外過渡吸収スペクトルから、ブリーチングのピーク波長シフトを時間の関数として解析した。

【結果と考察】金ナノプレートの対角線方向 ($+45^\circ$) で測定したプラズモンスペクトルは、プラズモン同士のカップリングにより single に比べペアの方が長波長側にバンドをもつ。図2に金ナノ構造体 (Group II) のプラズモンバンドがギャップ間隔の短縮と共に長波長シフトする様子を示す。このスペクトル変化の解析から、プラズモンの共鳴周波数はユニバーサルなスケールリング則が成立していることがわかった。一方、Group III の金ナノ構造体は、ペア間の相互作用により複雑なプラズモンバンドの変化を示した。

これらの金ナノ構造体を光励起すると、電子-電子散乱、電子-フォノンカップリングを通じコヒーレント音響フォノンが励起され、過渡吸収ダイナミクスに振動構造が観測される。近

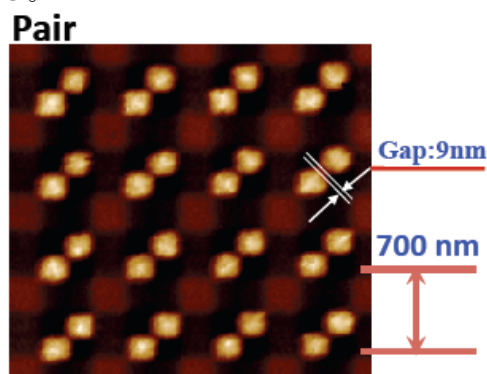


Fig. 1. AFM image of gold nano-plates (single; $150 \times 150 \times 15 \text{ nm}$) prepared by electron-beam lithography (Group I).

赤外過渡吸収スペクトルの詳細な解析から、ブリーチングピーク波長が±5~10nm 程度振動しており、格子の伸縮によるナノプレートサイズの变化が、スペクトル変化とダイナミクスの振動の要因である。さらに、スペクトルシフトから、格子の伸縮は±1%程度であることがわかった[4]。さらにこれらの振動周期は、ペアのギャップ間隔に依存せず全て同じであり、プラズモン同士のカップリングはコヒーレント音響フォノンに何ら影響を与えていないことが明らかとなった。El-Sayed らは、プラズモンカップリングによって格子の軟化が起こっていると解釈したが、その容様な事は起こっていない事を実験的に示した。

一方、発生したコヒーレント音響フォノンを、第2のパルスによって誘起された音響フォノンにより destructive な干渉を起こしてやれば、音響フォノンを制御する事が可能である(図3)。図4は $\Delta\tau$ だけダブルパルスの時間差を制御した場合にブリーチング波長の振動が変化の様子を示す。 $\Delta\tau = 40$ ps の場合にコヒーレント音響フォノンの振動振幅をほぼゼロとすることが可能であり、音響フォノンをダブルパルスで制御することができた(図4)。

【参考文献】

- 1) K.-H. Su, Q.-H. Wei, and X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1087.
- 2) Björn M. Reinhard, Merek Siu, Harish Agarwal, A. Paul Alivisatos, and Jan Liphardt, *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 2246.
- 3) Prashant K. Jain, Wenyu Huang, and Mostafa A. El-Sayed, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2080; Wenyu Huang, Wei Qian, Prashant K. Jain, and Mostafa A. El-Sayed., *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 3227.
- 4) L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa, and N. Tamai, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 53116.

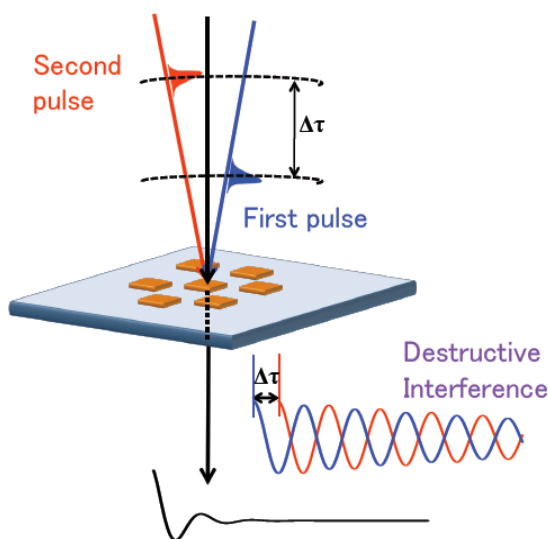


Fig. 3. Schematic illustration of the control of coherent acoustic phonon vibration.

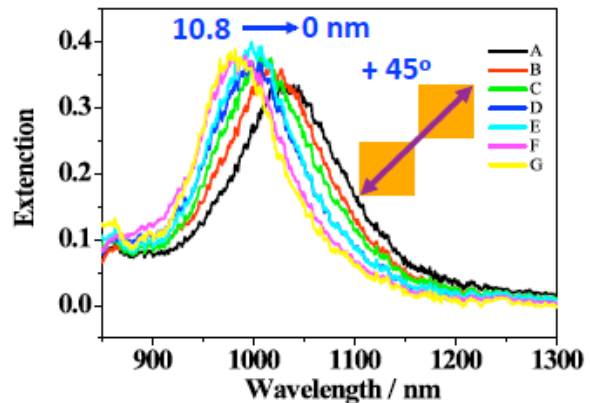


Fig. 2. Extinction spectra of plasmonic gold nanoplate pairs (Group I).

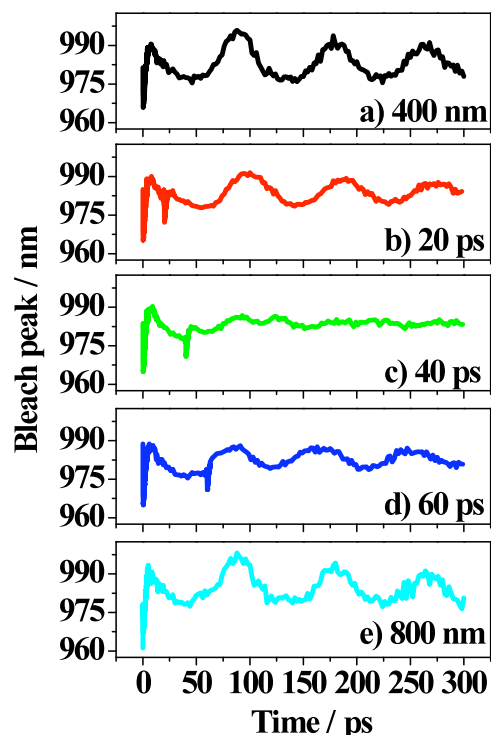


Fig. 4. Oscillation of bleaching peaks of periodic pair gold nanoplates with 10 nm nanogap and 600 nm separation by the excitation of only one pulse (a) 400 nm and (e) 800 nm, and two pulses with different delays (b) 20 ps, (c) 40 ps, and (d) 60 ps.