

金ナノ薄膜の動的近接場分光研究

(早大理工¹, JST さきがけ²) ○今枝 佳祐¹, 井村 考平^{1,2}

【序】ナノメートルスケールの粗さを有する金属薄膜は、プラズモン共鳴効果により増強光電場を形成し、近接して存在するラマン散乱を増強するため、表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性基板として注目されている¹⁾。SERS の増強メカニズムの解明や SERS 活性基板の構造最適化を目的に、これまで電磁場シミュレーションや通常の光学顕微鏡を用いた研究が行われている。しかしながら、SERS はナノスケールの金属構造に生じる増強光電場に起因するため、正確な考察を行うためには回折限界を超えた高い空間分解能での測定が必要不可欠である。また SERS は、試料の形状や光電場強度のみならず、光励起されるプラズモンの寿命の影響を受ける可能性が考えられる。プラズモンの寿命は、数フェムト秒と非常に短いことが知られており²⁾、これを測定するには、超短パルスを用いたポンプ・プローブ法などの高い時間分解能が必要となる。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡と超短パルスとを組み合わせることで、プラズモンの寿命を反映する二光子光学過程を高時間、高空間分解能で測定した。さらに試料に誘起される局所増強光電場、透過特性、ラマン散乱強度について高空間分解能で測定することにより、金ナノ薄膜の特異な光学特性について多方面から考察した。

【実験】スパッタリング法によりガラス基板上に、金薄膜 (厚さ 20 nm) を作製し、開口型近接場光学顕微鏡 (開口径 100 nm) を用いて観察した。光源にモードロックチタンサファイヤレーザー (中心波長 800 nm, 繰返し周波数 80 MHz, パルス幅 35 fs 以下) を用い、試料の形状を測定しながら同時に二光子発光励起像の測定を行った。また光学系にマイケルソン干渉計を構築し、二光子発光の時間相関波形の計測を行い、試料の各位置における相関波形幅と二光子発光強度との関係について評価した。二光子励起像や時間相関波形の測定においては、時間幅の短いパルスを用いることが本質的であるため、プリズム対による群速度分散補償を行った。さらに光源にキセノンランプを用いて、近接場透過像の測定を行った。また金薄膜にラマン活性色素 (ローダミン 6G) を吸着させた試料について、波長 785 nm の CW レーザーを用いてラマン散乱測定を行った。

【結果と考察】作製した金薄膜の表面形態測定から、ナノメートルサイズの凹凸が存在することが分かった。図 1 (a) に励起波長 800 nm で測定した試料の二光子励起像を示す。二光子励起像は、光電場強度分布を反映する。表面形態像との比較から、試料の突起間に局所的な光電場増強が生じていることが明らかとなった。また励起波長を変化させた結果、観察される二光子励起像が変化することがわかった。さらに二光子発光の時間相関波形幅をモニターしながら、近接場プローブを走査した結果、試料の位置により相関幅が変化することが明らかとなった。二光子励起には、逐次励起過程と同時励起過程とがあり³⁾、相関幅の変化は、これらの励起過程の差異を反映していると考えられる。逐次二光子励起の場合、中間状態の励起状態の寿命により相関波形幅が広がると考えられる。一方、同時二光子励起の場合、励起光のパルス幅を反映する相関幅が測定されると考えられる。つまり、時間相関幅

の広がり、近接場プローブ位置において一光子励起される中間状態（表面プラズモン）の寿命を反映すると考えられる。

図 1 (b) に図 1 (a) と同じ位置で測定した金ナノ薄膜の近接場透過像（観測波長 800-820 nm）を示す。図 1 (b) から試料の位置に依存して透過光強度が変化することがわかる。図中の暗部は吸収や散乱による透過光の減少部分に相当する。これはナノメートルサイズの凹凸により金ナノ薄膜上において光学特性が変化することを示している。また測定した透過スペクトルから、金ナノ薄膜には近赤外域（700~900 nm）において吸収バンドが存在することが分かった。近赤外光の励起により二光子発光が誘起されることから、この吸収バンドは、プラズモン共鳴に起因するものであると推測される。また異なる励起波長での二光子励起像の変化は、プラズモン共鳴波長の変化に起因すると考えられる。

図 1 (c) に金ナノ薄膜により増強されたローダミン 6G の近接場ラマン励起像を示す。図 1 (c) より SERS が金ナノ薄膜上において局所的に観測されることが分かる。また、増強光電場分布を示す二光子発光像と比べて、金薄膜上で SERS が観測される領域が少ないことも分かる。さらに、SERS が観測される位置において二光子相関幅を測定した結果、その周辺部と比べて相関幅が最大 10 fs 短くなるということが分かった。これは SERS が観測された位置において光励起されるプラズモンの寿命がそれ以外の部分と比べて短いことを示している。以上の実験から、SERS の増強には、プラズモン励起に加えて、プラズモンの寿命が重要であることが明らかとなった。

現在、金ナノ薄膜における二光子発光、近接場透過像、近接場ラマン励起像、二光子相関幅像について研究している。これらの結果から、金ナノ薄膜のプラズモン共鳴効果と SERS の相関関係がより明確に解明できると期待される。また、計算手法による評価も進めており、これら全体から、薄膜表面における表面ラマン増強散乱の増強メカニズムが明らかになると考えている。

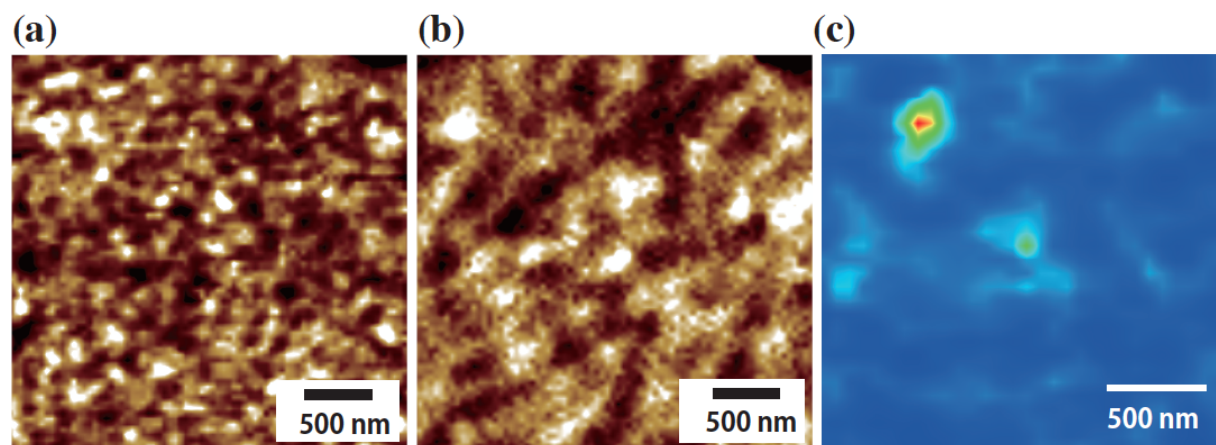


図 1 スパッタリング法で作製した金ナノ薄膜の近接場 (a) 二光子励起像 ($\lambda_{\text{ex}}=800$ nm), (b) 透過像 ($\lambda_{\text{obs}} \approx 810$ nm), (c) ラマン励起像 ($\lambda_{\text{ex}}=785$ nm)。

【文献】

- 1) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys : Condens. Matter.* **4**, 1143 (1992).
- 2) G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **111**, 3858 (2011).
- 3) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).