

4B13

金薄膜上のナノヴォイドにおける光電場の可視化

(早稲田大¹, JST さきがけ², 北大電子研³, 分子研⁴)井村考平^{1,2}, 上野貢生^{2,3}, 三澤弘明³, ○岡本裕巳⁴

【序】 貴金属ナノ構造体に励起されるプラズモン共鳴は、光電場をナノメートルの空間に閉じ込め増強する¹⁾。増強光電場は、近接して存在する分子のラマン散乱や蛍光を、また光化学反応の効率を増大することから、高感度センサーの開発や新しい化学反応場として注目されている。プラズモン共鳴は、自由電子の集団電子運動であるため、従来の研究では、貴金属ナノ粒子を用いた研究がほとんどである¹⁾。我々は、光学の定理(バビネの原理)より、貴金属ナノ構造体の金属部分と空間部分とが反転したヴォイド構造においても光電場の局在・増強が起こりうることに注目した。しかし、これまでにナノヴォイドに立つ電磁波空間モードを可視化した例はなく、ヴォイドにおいて光電場の局在・増強が起こるか明らかではない。本研究では、近接場光学顕微鏡を用いて、ナノワイヤの反転構造に対応する長方形ヴォイドにおいて光電場の空間構造を可視化し電場増強の起源を検証することを目的とする。

【実験】 金ナノヴォイド構造は、電子線リソグラフィ・リフトオフ法によりガラス基板上に作製した。試料の形態は、走査型電子顕微鏡や近接場光学顕微鏡のトポグラフィ測定により明らかにした。試料の光学特性は、近接場光学顕微鏡を用いて観察した。また、光電場の可視化には金からの二光子誘起発光による二光子励起イメージングを用いた。近接場観察では、モードロックチタンサファイアレーザーを光源として近接場プローブ開口部より試料を照射し、試料からの発光を対物レンズで集光後、分光し検出した。二光子誘起発光の励起には、モードロックチタンサファイアレーザーを光源として用いた。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御した。

【結果及び考察】 図1に金ワイヤと金ナノヴォイドの模式図を示す。金ワイヤとナノヴォイドの形状は、相補的である。相補的な構造の示す光学特性は、バビネの原理より相互に関連づけられる。それによれば、導体板に作製した開口による散乱場は、開口と相補的な構造をもつ金属板の散乱場と等価である。つまり、この原理に従えば、ナノワイヤにおいて散乱場の局在・増強が起これば、ヴォイドでも同様に散乱場の局在・増強が起こることになる。

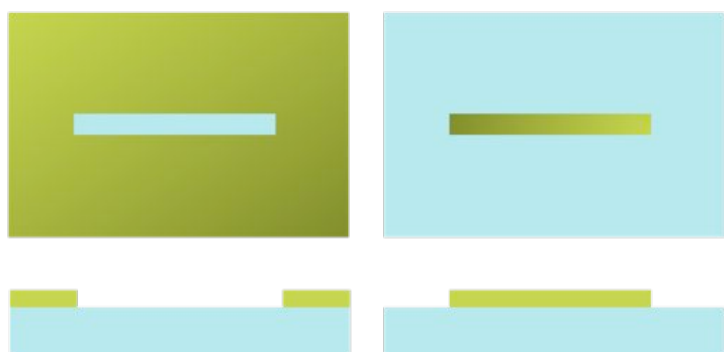


図1. 金ナノヴォイド(左)と金ナノワイヤ(右)の模式図。上:上面図, 下:断面図。

図2に、作製したナノヴォイドの電子顕微鏡写真を示す。図中の明部は金薄膜部分, 暗部は、(ガラス部分がむき出しになった)ヴォイド部分に対応する。図から、高い精度でヴォイド

構造が作製できていることが分かる。この試料の近接場透過分光特性を測定した結果、ヴォイドに起因すると推測される幾つかの共鳴波長があることが明らかとなった。ヴォイドの二光子励起で観測される発光スペクトルには、波長 550, 650 nm 近傍にそれぞれショルダーとピークが観測される。これは金ナノ微粒子において観測されるスペクトルの特徴²⁾と概ね一致することから、観測された発光は、金からの二光子発光に帰属される。

図 3 に金ナノヴォイドの励起波長 810 nm で観測した近接場二光子励起像を示す。図中の破線は、ヴォイドの概形を示す。図から、ヴォイドに隣接する金属膜部分、またヴォイド部分において空間的に局在した信号が観測されることが分かる。金属部において観測された空間パターンは、ナノワイヤ端においてしばしば観測される避雷針効果と類似の起源をもつと推測される。

特筆すべきは、ヴォイド内部において、二光子励起像に局在増強電場の空間構造が可視化されること、また金属が存在しないにも関わらず発光が観測されていることである。これはヴォイド内部において光励起される電磁場モードが空間的なコヒーレンスをもつこと、それによりプラズモン場がヴォイド内部に広がり、その結果、金属部分において二光子発光が誘起されることを示す。即ちヴォイド内部に可視化された空間構造は、プラズモン共鳴と結合した光電場の空間分布を反映していると考えられる。ヴォイド内部において観測された明部間の間隔は、約 370 ± 20 nm である。この距離は、同じ厚みをもつワイヤにおいて観測されるプラズモン波の周期 ($\lambda/2 = 150$ nm) とは単純に一致はせず、ヴォイド内部に励起されるモードとの関係は検討中である。一方、電磁気学シミュレーションにより、図 3 と類似した空間構造がヴォイド内部の電磁場に誘起されることを確認している。このことは、観測結果と同様、計算においても、ヴォイド内部においてプラズモン共鳴と結合した光電場モードが存在することを示す。現在、その起源を明らかにするために、電磁気学的状態密度計算を進めている。詳細については、発表当日に議論する。

【参考文献】

- 1) H. Okamoto, K. Imura, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199 (2009).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

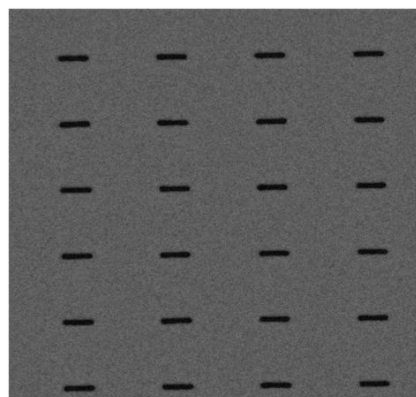


図 2. 金ナノヴォイド ($450 \text{ nm}^l \times 100 \text{ nm}^w \times 30 \text{ nm}^t$) の走査電子顕微鏡像。イメージサイズ: 約 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。

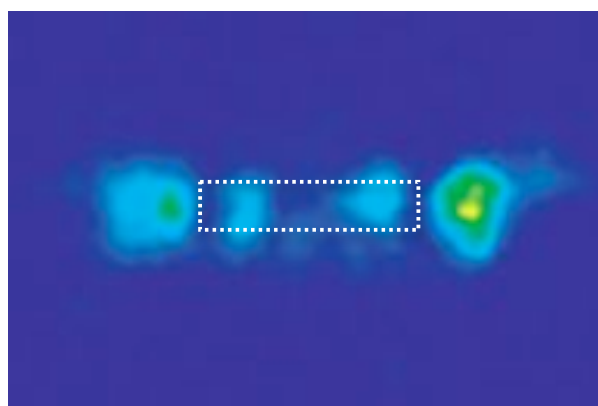


図 3. 単一金ナノヴォイドの近接場二光子励起像。励起波長: 810 nm。破線は、ヴォイドの概形 ($450 \text{ nm}^l \times 100 \text{ nm}^w \times 30 \text{ nm}^t$)。