

金ナノ構造体における動的空間特性の可視化

(早稲田大学) ○今枝佳祐, 井村考平

Visualization of spatio-temporal features excited in gold nanostructures

(Waseda University) ○Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ構造体に光励起されるプラズモン共鳴は、光電磁場を時間的・空間的に閉じ込め、増強光電場を形成する。増強光電場は、表面増強ラマン散乱や蛍光増強、光化学反応場など様々な分野でその応用が期待されている。プラズモンについて理解し応用するためには、その時空間特性を理解することが重要であり、プラズモンの動的空間特性を可視化することが本質的である。プラズモン光電場の空間スケールは非常に小さく、詳細な考察をするためには回折限界を超えた高い空間分解能が必要である。また、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¹⁾、これを測定するためには高い時間分解能が必要である。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡と超短パルスレーザーを組み合わせ、高い時空間分解能を達成し、金ナノ構造体の動的空間特性を可視化・評価することを目的とした。

【実験】スパッタリング法によりガラス基板の上に金薄膜（厚さ 20 nm）を作製し、開口型近接場光学顕微鏡を用いて光学特性を評価した。光源にキセノンランプを用いて、近接場透過測定を行った。また、光源にモードロックチタンサファイヤレーザー（波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, パルス幅 < 15 fs）を用いて、金薄膜の二光子発光（TPI-PL）と第二高調波（SHG）をそれぞれ測定した。これらの非線形光学測定には、時間幅の短い光パルスを用いることが本質的であるため、プリズムペアと空間光変調器を組み合わせ、パルス波形整形装置を構築し、励起パルスの圧縮を行った。パルス圧縮には、金薄膜の SHG をフィードバック信号とした遺伝的アルゴリズムによるフィードバック制御法を用いた。また、マイケルソン干渉計を構築し、SHG 自己相関測定により圧縮した光パルスの評価を行った。さらに、圧縮した光パルスを用いて TPI-PL と SHG の時間相関波形を試料の各位置で測定・評価し、金薄膜の相関幅マッピングを作成した。

【結果と考察】金薄膜の表面形態像から、試料表面にはナノスケールの凹凸構造が存在することが分かった。また、金薄膜の近接場透過像から、試料の測定位置に依存して透過光強度が変化することが分かった。これは、ナノスケールの凹凸構造により試料の光学特性が変化することを示している。近接場透過スペクトルから、金薄膜の凸部には近赤外域（700-900 nm）に広い吸収バンドが存在することが明らかとなった。古典電磁気モデル計算との比較から、観測した吸収バンドがプラズモン共鳴に帰属されることが分かった。また、近接場透過スペクトルからプラズモンの寿命（位相緩和時間）を見積もった結果、試料位置により寿命が 2-15 fs と変化することが分かった。

図 1(a, b) に金薄膜の TPI-PL 像と SHG 像をそれぞれ示す。また、図 1(c)に図 1(a, b)中の白破線

部のラインプロファイルを示す。TPI-PL 像と SHG 像は、金薄膜の光電場分布を反映する。これらの光学像の比較から、金薄膜上の同一位置において励起確率が增大していること、TPI-PL 像の方が SHG 像よりも空間的に広がった空間構造が可視化されることが明らかとなった。また、表面形態像との比較から、金薄膜の凸部に増強光電場が形成されていることが分かった。二光子発光スペクトルを測定した結果、550 nm 付近と 660 nm 付近にショルダーを持つ広い発光スペクトルが得られた。これらのスペクトルの特徴は金ナノロッドの二光子発光スペクトル²⁾と酷似しており、金薄膜の二光子発光がフェルミ面近傍の sp 軌道励起電子と d 軌道ホールの再結合発光に帰属できることを示している。

パルス圧縮前後の SHG 自己相関波形測定から、相関幅が 55 fs から 15 fs まで圧縮されたことが分かった。この結果は、パルス波形整形装置の群速度分散補償により、レーザー光源のパルス幅が光ファイバプローブ先端において回復されていることを表している。また、金薄膜の同一位置で測定した SHG と TPI-PL の自己相関波形を比較した結果、TPI-PL の相関幅の方が SHG に比べて 5-10 fs ほど広がることが分かった。この結果は TPI-PL と SHG の励起過程の違いを反映していると考えられる。SHG の励起過程は、中間状態を経由しない同時二光子励起過程である。一方、金ナノ構造体における TPI-PL 励起過程は、中間状態を経由する逐次励起過程であることが知られている²⁾。つまり、TPI-PL 相関幅の広がりには中間状態（プラズモン共鳴）の寿命を反映していると考えられる。金薄膜の各位置で測定した TPI-PL 相関幅のヒストグラムを作成した結果、測定位置により相関幅が数フェムト秒から最大で 15 fs ほど変化することが分かった。この時間スケールが、透過スペクトル幅から見積もられるプラズモンの寿命と酷似していることから、相関幅の広がりには励起されるプラズモンの寿命を反映していると考えられる。この結果から、TPI-PL 時間相関幅マップは金薄膜に励起されたプラズモンの寿命分布を表していることが示唆される。

現在、金薄膜以外の金ナノ構造体についてもプラズモンの動的空間特性の可視化を行っている。この結果から、プラズモン時空間特性のナノ構造依存性がより明確に解明できると期待される。

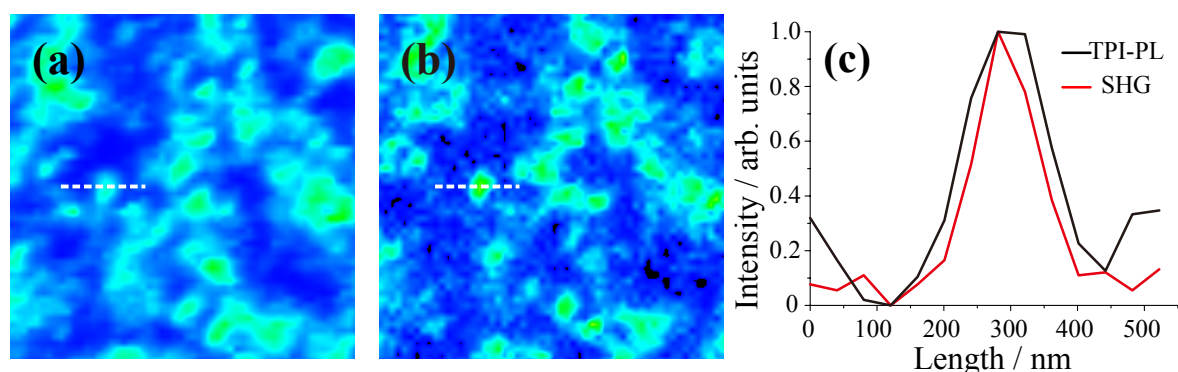


図1 凹凸構造を持つ金薄膜の (a) TPI-PL 像, (b) SHG 像 (走査範囲: 約 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)。 (c) (a), (b) の白破線のラインプロファイル。

【参考文献】

- 1) C. Sönnichsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).