

4P034

動的近接場分光法による凹凸金薄膜プラズモンの位相緩和測定

(早稲田大学) ○今枝佳祐, 井村考平

Observation of plasmonic dephasing time on rough gold film by ultrafast near-field optical microscope

(Waseda University) ○Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ構造体は、自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴が光励起されるため、特異な光学特性を示す。特に、プラズモン共鳴に起因する電場増強効果は、高感度センサーや光化学反応場などの応用において注目されている。電場増強効果は、プラズモンによる光電磁場の時間的空間的閉じ込め効果に由来している。このため、電場増強効果の応用においては、プラズモンの時空間特性について理解することが重要である。プラズモン増強光電場の空間特性について知見を得るためには、高空間分解能での観察が必要である。また、プラズモンの寿命は、数フェムト秒と非常に短いため¹⁾、これを動的に測定するためには、高時間分解能が必要である。本研究では、近接場光学顕微鏡に超短パルスレーザーを組み合わせ、高時間分解能と高空間分解能を同時に達成し、凹凸金薄膜に光励起されるプラズモンの位相緩和過程について、周波数領域および時間領域から評価することを目的とした。

【実験】開口型近接場光学顕微鏡（開口径 < 100 nm）を用いて、スパッタリング法により作製した金薄膜（厚さ 20 nm）の光学測定を行った。光源にキセノンランプを用いて、金薄膜の表面形態を測定しながら近接場透過スペクトルの測定を行い、スペクトル幅からプラズモン位相緩和時間の見積を行った。また、モードロックチタンサファイヤレーザー（中心波長 800 nm, パルス幅 < 20 fs）を用いて試料からの二光子発光を測定した。二光子発光を効率的に励起しプラズモンの時間特性について知見を得るためには、短い時間幅のパルス光を用いることが不可欠である。光ファイバーを用いる開口型近接場光学顕微鏡では、群速度分散によりパルス幅が広がるため、プリズムペアとチャープミラー、空間光変調器を用いて群速度分散の補償を行った。補償後の光パルスの評価は、光学系にマイケルソン干渉計を構築し、BBO 結晶を用いた第二高調波自己相関測定により行った。さらに、試料上の各測定位置において二光子発光の時間相関波形を測定し、相関幅の広がりからプラズモンの位相緩和時間についての知見を得た。

【結果と考察】金薄膜の表面形態測定から、薄膜表面にはナノサイズの凹凸構造が存在することが分かった。また、近接場透過イメージから、試料上で透過光強度が変化することが分かった。これは、試料上の凹凸構造を反映して光学特性が変化することを表している。金薄膜凸部の近接場透過スペクトルを測定した結果、近赤外域（650-850 nm）において広い吸収バンドが存在することが分かった。電磁気学シミュレーションにより、この吸収バンドがプラズモン共鳴に帰属できることが明らかとなった。図 1 に近接場透過スペクトルより見積も

ったプラズモン位相緩和時間のヒストグラムを示す。図より試料の測定位置によりプラズモンの位相緩和時間が 2-17 fs の間で変化することが分かった。これは、試料の構造を反映してプラズモンの寿命が変化することを示唆している。

二光子発光像は、金薄膜における増強光電場の空間分布を反映する。二光子発光像と表面形態像を比較したところ、試料の凸部において局所的な電場増強が起こることが分かった。この結果は、試料凸部においてプラズモン共鳴が近赤外域に存在することと整合する。また、二光子発光スペクトルを測定した結果、550 nm 付近と 630 nm 付近にショルダーをも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、金ナノロッドの発光スペクトル²⁾と酷似しており、金のバンド構造におけるフェルミ面近傍の sp 励起電子と d ホールの再結合に帰属できることを示している。また、二光子発光スペクトルの強度が、長波長側に近づくにつれて強くなる傾向が観測された。これは、発光スペクトルの長波長側が、プラズモン共鳴により増強されていることを示唆している。

図 2 に金薄膜上で測定した二光子発光の時間相関波形を示す。BBO 結晶を用いて測定した第二高調波の相関波形と比較したところ、二光子発光において相関幅が数フェムト秒広がることが分かった。図 3 に金薄膜における二光子発光相関幅の変化量ヒストグラムを示す。図から測定位置により相関幅が最大で約 15 fs 変化することが明らかとなった。これは、既報のプラズモンの位相緩和時間のスケール¹⁾と酷似していることから、プラズモンの寿命／位相緩和時間を反映していると推測される。図 3 の結果は、近接場透過スペクトルより得たプラズモン位相緩和時間の分布と時間スケールを含め概ね一致することが分かった。

【参考文献】

- 1) C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, P. Mulvaney. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 077402 (2002).
- 2) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

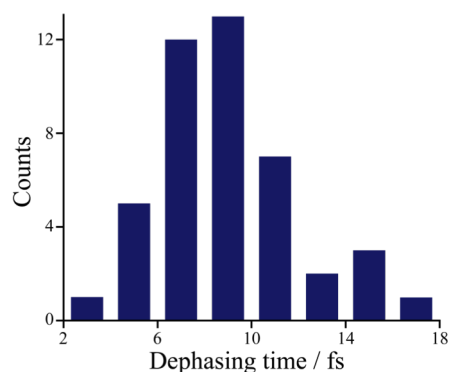


図 1 凹凸金薄膜の近接場透過スペクトルより得たプラズモン位相緩和時間ヒストグラム。

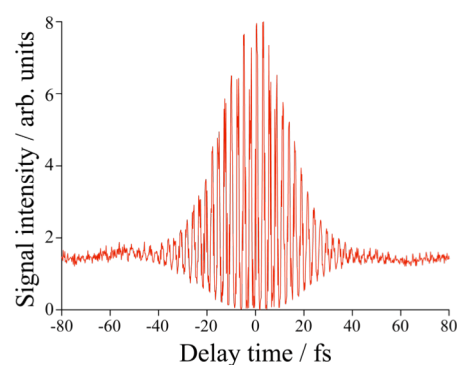


図 2 凹凸金薄膜における二光子発光の時間相関波形。

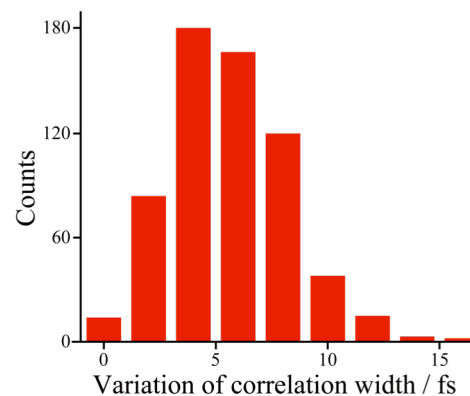


図 3 凹凸金薄膜における二光子発光の時間相関幅変化量ヒストグラム。