

2P090

近接場光学顕微鏡による金ナノ構造体の一光子発光特性の究明

(早稲田大学) ○今枝佳祐, 井村考平

Photoluminescence from single gold nanostructures studied by near-field optical microscopy

(Waseda university) ○Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】金ナノ構造体は、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、バルクとは異なる特異な光学特性を示す。特に、プラズモン共鳴による光電場増強効果は、光化学反応場や高感度センサー、生体イメージングなどに応用できることから注目を浴びている。金ナノ構造体を新規光科学材料として応用する上で、その発光特性について知見を得ることは重要である。これまでに、金ナノ構造体が近赤外光パルスにより可視域に強い二光子発光を示し、その発光が電子-ホール対の再結合に起因することが報告されている。一方、金ナノ構造体の一光子発光については報告例が少なく、幾つかの発光メカニズムが提唱されているがその詳細は不明である。この発光メカニズムについて知見を得るためには、高空間分解能で単一金ナノ構造体の一光子発光を測定することが有効であると考えられる。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡を用いて金ナノ構造体の一光子発光特性を可視化し、その空間特性から発光起源を評価することを目的とした。

【実験】塩化金酸、クエン酸ナトリウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリドを含む水溶液を加熱することにより、金ナノプレートを化学的に合成した。ガラス基板上に金ナノプレートを分散して測定試料として用いた。開口型近接場光学顕微鏡（開口径 < 100 nm）を用いて試料の光学測定を行った。光源にハロゲンランプを用いてナノプレートの表面形態を測定しながら近接場透過測定を行った。また、連続波レーザー（励起波長 532, 633, 785 nm）を用いて試料を励起し、試料からの一光子発光を測定した。さらに、モードロックチタンサファイヤレーザー（中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz, パルス幅 < 20 fs）を用いて二光子発光測定を行った。

【結果と考察】図 1 に測定した金三角形ナノプレート二量体の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示す。SEM 像および表面形態像から、ナノプレートの一辺が約 500 および 750 nm, 厚み約 25 nm であることがわかった。金ナノプレート上で近接場透過スペクトルを測定した結果、可視から近赤外域に複数の吸収ピークを示すことがわかった。図 2(a)に吸収ピーク波長 770 nm で観測した近接場透過イメージを示す。図中の暗部は、ナノプレートの吸収および散乱により透過光強度が減少している部位である。図から、プレート面内に周期的な空間構造が可視化されていることがわかる。この空間構造は、プレートに励起されるプラズモンの空間特性を反映していると考えられる。また、観測波長に依存して近接場透過像が顕著に変化することも確認した。これらの結果から、透過スペクトルで観測される複数の吸収ピークは、モードの次数が異なるプラズモン共鳴に帰属されると考えられる。

励起波長 532 nm で同一のナノプレート二量体を測定した結果、波長 630 nm にピークを持つブロードな一光子発光が観測されることがわかった。波長 532 nm で金のバンド間遷移を励起できることや発光ピークがフェルミ面近傍の金のバンド間エネルギー (~650 nm) と概ね一致することから、発光が金のバンド間遷移に起因すると予想される。発光波長で観測した一光子発光イメージを図 2(b)に示す。図から、プレートの頂点で発光強度が増大していることがわかる。これは、アンテナ効果によって頂点に形成される増強光電場により発光が増強していることを示している。また、プレートの内部では発光が観測されず、ガラス基板に比べて信号強度が減少している。これは、バックグラウ

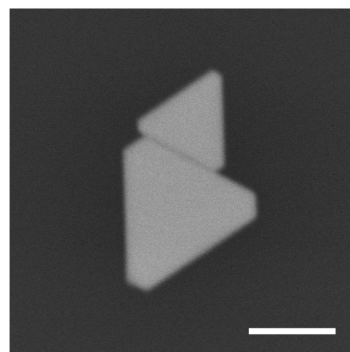


図 1. 金ナノプレート二量体（一辺：500 および 750 nm、厚み 25 nm）の走査型電子顕微鏡像。スケールバー：500 nm。

ンドとして観測される近接場プローブからの散乱光がプレートにより吸収されたためだと考えられる。励起波長 633 nm で同様の測定を行った結果、波長 670-800 nm にブロードな発光が観測された。図 2(c)に、発光波長で観測した一光子発光イメージを示す。図 2(b)とは異なり、プレートの辺縁部および内部で強い発光が周期的に観測され。この空間構造は、図 2(a)よりも空間パターンの周期が短いことから、波長 633 nm で共鳴励起されるプラズモンの空間特性を反映していると考えられる。この結果は、図 2(b)の結果とは異なり、励起波長 633 nm ではプラズモンの共鳴効果により発光が増強していることを表している。励起波長 633 nm では金のバンド間遷移を励起できないことから、観測された発光はプラズモンもしくはバンド内遷移に起因すると予想される。

図 2(d)にナノプレート二量体の二光子励起イメージを示す。図からナノプレート内に周期的な空間構造が可視化されていることがわかる。また、プレート間のギャップで非常に強い二光子発光が観測されている。これは、二光子発光がナノプレートに励起されるプラズモン共鳴だけでなく、ギャップにおいて形成される増強光電場により増大したことを示している。

以上のように、励起波長に依存してナノプレートで観測される発光波長および近接場励起イメージが顕著に変化することが明らかとなった。今後、様々な形状の金ナノ構造体に関して研究を行うことで、一光子発光の起源を解明できると期待される。

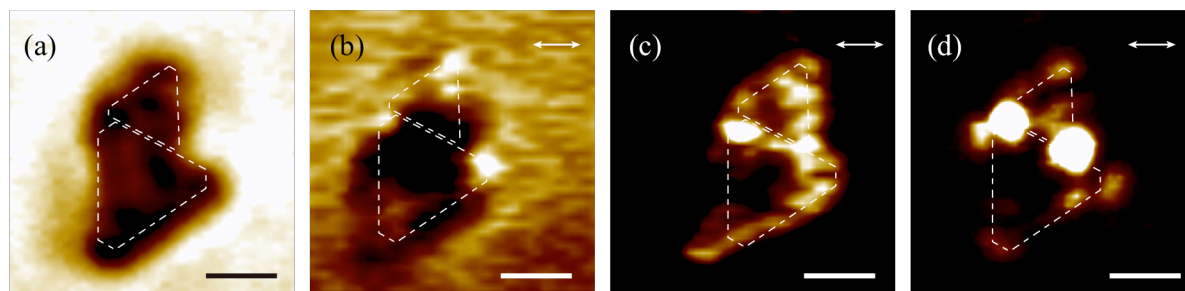


図 2. 金ナノプレート二量体の(a)近接場透過イメージ（観測波長 770 nm）、(b, c)近接場一光子発光イメージ（励起波長：(b) 532 nm, (c) 633 nm）、(d)近接場二光子発光イメージ（励起波長 800 nm）。図中の白点線および白矢印は、ナノプレートの概形と入射偏光を表す。スケールバー：500 nm。