

光電子顕微鏡を用いた空間分解近接場スペクトル・位相緩和測定による プラズモンカップリングの解明

¹北大電子研, ²台湾国立交通大学

○三澤弘明^{1,2}

Spectral and Temporal Evolutions of Near Field on Coupled Plasmonic Nanostructures by Photoemission Electron Microscopy

○Hiroaki Misawa^{1,2}

¹ *Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan*

² *Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan*

【Abstract】 Plasmonic hybridization and Fano resonance are two important plasmon coupling properties, and they are sometimes mixed. Furthermore, they are hard to be distinguished from the far field extinction or scattering spectra. We propose that the near field spectral properties can be applied to distinguish the difference of the contribution to the near field enhancement between Fano resonance and plasmon hybridization. The near-field measurements were performed using photoemission electron microscopy (PEEM), which has been demonstrated as a promising approach in accessing the near field of plasmonic nanostructures. Gold heptamer and dolmen structures which have been previously reported to exhibit Fano resonance by far field measurements were chosen as two examples of coupled plasmonic systems. We demonstrated Fano resonance in gold heptamer structures and revealed plasmon hybridization in gold dolmen structures both spectrally and spatially.

【序】 金や銀などの金属ナノ微粒子が示す局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) により、微粒子に入射した光は近接場として微粒子の局所に時間・空間的に閉じ込められる。これによって大きな光電場増強が生じ、表面増強ラマン散乱、蛍光増強、非線形光化学反応などへ応用されている。近年、より多くの金属ナノ微粒子が近接すると、LSPR の相互作用により、Fano 共鳴 (弱結合)、またはプラズモン・ハイブリダイゼーション (強結合)、の二つの異なる結合が誘起されることが見出されている。どちらの結合が主に生じているかを実験的に明らかにすることは、金属ナノ構造による光電場増強を分光計測や光化学反応に展開する上で極めて重要となる。従来、これらの結合に関する研究は遠方場スペクトルを用いて行われており、計測に用いた金属ナノ構造の LSPR の結合が Fano 共鳴であるのか、プラズモン・ハイブリダイゼーションであるのかを明らかにすることは困難であった。我々は、これまでに光電子顕微鏡 (PEEM) を用いて単純な金ナノ構造の近接場スペクトルとその空間分布、さらには位相緩和時間を明らかにした[1-5]。今回、PEEM を用いて構造中に多数の金ナノ微粒子を含む heptamer 構造、および dolmen 構造のプラズモン結合について検証したところ、dolmen 構造はこれまでの報告とは異なるプラズモン・ハイブリダイゼーションが主となる結合を示すことを明らかにしたので報告する。

【方法 (実験・理論)】 金ナノ構造は、電子線リソグラフィとリフトオフを用いて ITO 基板上に heptamer 構造 (Fig. 1(a) SEM 像)、および dolmen 構造 (Fig. 1(b) SEM 像) を作製し測定に用いた。近接場特性は、PEEM (Elmitec 社、空間分解: 4 nm) にパルス

幅 100 fs, 繰り返し周波数 77 MHz, 波長可変 (720~920 nm) のチタンサファイヤレーザーを導入し, 近接場の空間分布とスペクトルを測定した. 位相緩和測定にはパルス幅 7 fs (スペクトル幅: 650 nm~1000 nm), 繰り返し周波数 77 MHz のチタンサファイヤレーザーを用いた. また, 遠方場スペクトルは顕微 FT-IR 分光測定器を用いて測定した.

【結果・考察】 heptamer 構造に関する遠方場, および近接場スペクトルを Fig. 1(a)に示した. 遠方場スペクトルは非常にブロードであり波長 830 nm 付近にこれまでの報告と同様に消光率の落ち込みが観測された. 一方, 各波長のレーザー照射によって観測される光電子強度をそれぞれの波長に対してプロットして得られる近接場スペクトル (最大強度を示す波長における値を 1 として規格化) は, 遠方場スペクトルとは異なり, 波長 790 nm 付近に単一のシャープなピークが存在することが明らかとなった. これまで遠方場スペクトルで観測される消光率の落ち込みは, スペクトル幅の広い双極子モード (superradiant mode) と狭い四重極子モード (subradiant mode) とが重なって弱め合う干渉が起きる Fano 共鳴が生じるためであると報告されてきた[6]. 観測された近接場スペクトルは, この解釈を支持するように Fano 共鳴波長付近に四重極子による強い近接場増強が存在することを示している[3].

dolmen 構造に関する遠方場, および近接場スペクトルを Fig. 1(b)に示した. heptamer 構造とは異なり, 遠方場, 並びに近接場スペクトルにおいて, それぞれほぼ同じ波長に二つのピークが観測された. 従来の遠方場スペクトルのみによる観測からは, heptamer 構造と同様に Fano 共鳴が生じているため消光率が低下する波長領域が存在するとされてきた. しかし, 近接場スペクトルより, heptamer 構造とは対照的に近接場増強の波長依存性が遠方場スペクトルと一致することが明らかとなった. これは, 遠方場スペクトルに現れる消光率の低下が Fano 共鳴によるものではなく, プラズモン・ハイブリダイゼーションによって結合性と反結合性の二つのプラズモンの固有モードが生じているためであることを強く示唆している. この解釈は, 近接場の空間分布や, 有限差分時間ドメイン法によるシミュレーションからも指示された[4,5]. 講演においては, 異なるモードの位相緩和時間測定についても紹介する.

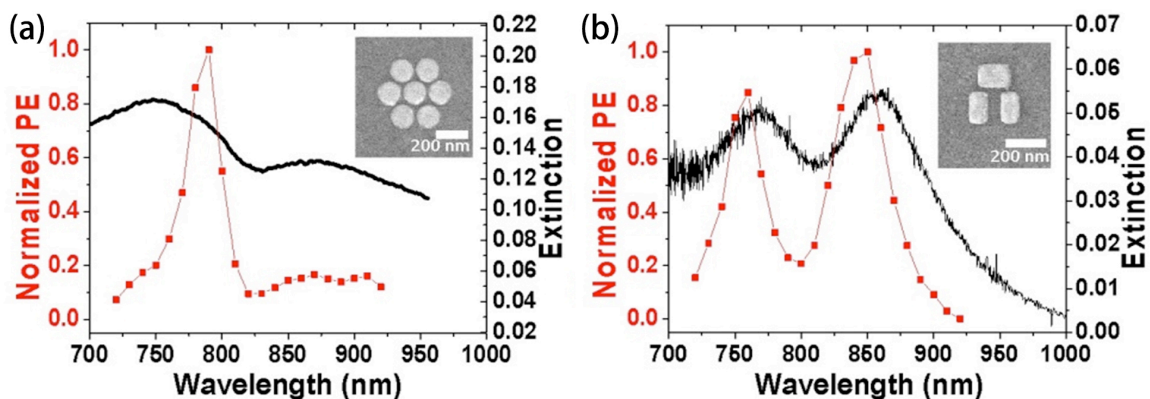


Fig. 1 Comparison between far field extinction spectra and near field spectra of two different coupled plasmonic systems on ITO-coated glass substrates: (a) Au heptamer, (b) Au dolmen. The inserts show the SEM images of the structures.

【参考文献】

[1] Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, *Light: Sci. Appl.* **2**, e118 (2013).
 [2] Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, *ACS Nano* **10**, 3835 (2016).
 [3] H. Yu et al., *Opt. Express* **25**, 6883 (2017).
 [4] H. Yu, Q. Sun, K. Ueno, T. Oshikiri, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, *ACS Nano* **10**, 10373 (2016).
 [5] J. Yang, Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, H. Misawa, Q. Gong, *Photon. Res.* **5**, 187 (2017).
 [6] M. Hentschel et al., *Nano Lett.* **10**, 2721 (2010).