

4P086 金ナノロッドのプラズモンモードマッピングと時間分解近接場分光

(分子研) 井村考平, 永原哲彦, 岡本裕巳

【序】金などの貴金属微粒子は高速の時間応答性や非線形性を持つことが知られており、次世代の大容量通信システムの核となる超高速全光スイッチにおいても重要な役割を担う可能性がある。ナノメートルサイズの領域へ閉じ込められた光子が微粒子とどのような相互作用をするか、また局在した光エネルギーの伝播・散逸過程が微粒子の内部位置や形状、表面粗さなどにどのように依存するかを理解することは、基礎及び応用の両面で重要である。

本研究では、金ナノロッド(棒状金微粒子)に励起可能なプラズモンモードの空間的形狀を高空間分解可能な近接場顕微鏡を用いて光学的にイメージングし、またその時間・空間分解分光を行いナノメートルスケールでの光子-微粒子相互作用や光エネルギーの散逸過程(電子-電子や電子-格子散乱緩和過程)について検討を行った。

【実験】直径 15-40 nm の金ナノロッドは、界面活性剤存在下で結晶化させることで溶液中に作成した。溶液中に存在する界面活性剤や球形の微粒子を遠心分離した後、カバーガラス上にスピコートし試料とした。シリコン基板上で試料を風乾後、電子顕微鏡で観察した結果、長さ 200-1000 nm 程度のロッドが生成していることを確認した。

本研究に用いた開口型近接場光学顕微鏡は、閉回路ピエゾステージと超短パルス光源を組み合わせて、高い位置再現性と高い時間分解能を達成できるのが特徴である。透過スペクトル測定にはキセノンランプを、時間分解ポンプ-プローブ測定にはチタンサファイアレーザーを光源として用いる。ポンプ-プローブ測定では、レーザーからの出力パルス(780 nm)をビームスプリッターで二分し、片側を遅延ステージに通すことにより二つのパルス(ポンプ-プローブ光)間に遅延時間を設ける。この時、光ファイバプローブで生じる群速度分散をあらかじめ分散補償して、高い時間分解能を確保する。入射光の偏光は、半波長板及び四分の一波長板で制御する。

【結果及び考察】単一金ナノロッドのシアフォーストポグラフを図 1(a)に示す。このように比較的大きいロッドであれば長軸・短軸を区別して観測することができる。ロッド端での透過スペクトルは、約 530 及び 830 nm 近傍に吸収バンドが存在する。それぞれ、吸収の入射偏光依存性測定から、ロッドの短軸及び長軸方向に分極したプラズモンモードに帰属することができる。これら吸収バンドで観察される近接場透過イメージを図 1(b,c)に示す。明部は、透過光の減少を示し吸収に対応する。

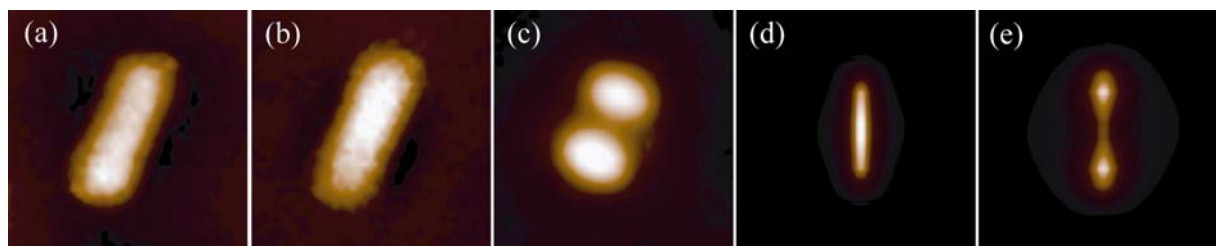


図 1 : (a) 金ナノロッドのトポグラフ像(長さ: 180 nm, 直径: 30 nm)。 (b), (c) それぞれ 530, 780 nm 近傍での透過像。 (d), (e) それぞれ(b), (c)に対応する状態密度図(計算)。イメージサイズ: 480 nm × 480 nm.

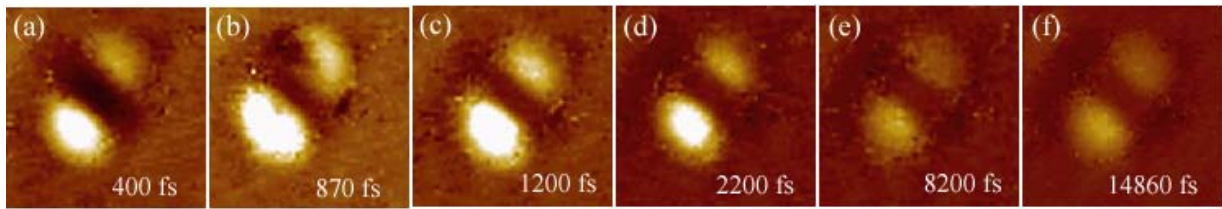


図 2 : (a-f) 種々のポンプ - プローブ遅延時間における金ナノロッドの過渡応答透過像 (遅延時間は右下に記載)。イメージサイズ : 600 nm × 600 nm.

図 1(d,e)は計算で得られた状態密度マップで、観察図 1(b,c)とそれぞれ良く対応する。図 1(c,e)は特定のプラズモンモードを反映した空間形状を示しており、この波長では局所的な励起によりこのプラズモンモードを優位に励起できることを示している。

次に、近接場分光法に時間分解分光法を組み合わせた測定について述べる。時間分解測定では、ポンププローブ法を用いて、まずチタンサファイアレーザーの出力光(ポンプ光 780 nm)で伝導電子のエネルギー状態に摂動を加える。引き続き起こるエネルギー散逸過程をプローブ光(780 nm)でモニターする手法を用いた。ポンプ光とプローブ光の時間遅延を変化させながら、ポンプ光で誘起される過渡変化をイメージングすると図 2 のようになる。

図から明らかなように、ロッドの中心部分と両端部分では異なった過渡応答を示す。明暗は、それぞれ吸収ブリーチと誘起吸収に対応する。図 2 の測定より得られるナノロッドの過渡応答を、図 3(a)で示される 3 つの位置で過渡応答時間プロファイルに変換した図を、図 3(b)に示す。位置 1,3 及び位置 2 の時間プロファイルはそれぞれ、二重(時定数 0.6 ps 及び 2.8 ps)及び単一(時定数 0.6 ps)の指数関数でフィットすることができる。

得られる時定数は、過去の金属膜及び微粒子の研究との比較から、それぞれ電子 - 電子、電子 - 格子緩和過程に帰属することができる。位置 2 での長時間成分の欠落の理由やロッド両端でのさらに詳細な解析結果等の議論は発表当日行う予定である。

【まとめ】単一金ナノロッドの定常および過渡応答測定を行った。定常観測される透過像は、計算で得られる状態密度マップと定性的に一致する。ナノロッドの過渡応答は明らかに位置依存性を示す。このことは、従来アンサンブル実験では考慮されてこなかった微粒子内部の空間位置が散逸過程

において重要な役割を果たすことを示す。エネルギー散逸過程における微粒子形状依存性についても再検討する必要がある事を示唆している。また、本研究結果は局所励起によるナノロッドのプラズモン状態の空間的・時間的に制御可能性を示唆している。

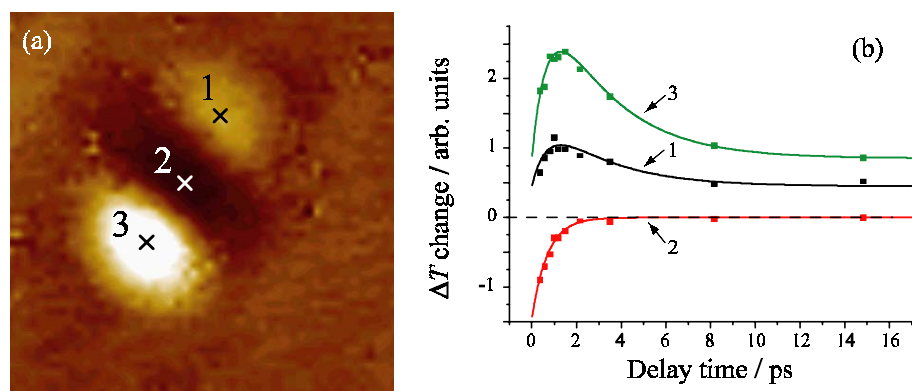


図 3: (a) 金ナノロッドの過渡応答透過像 [図 2(a)と同一] (b) 図 2 から得られる過渡透過率の遅延時間依存性。