

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：10101
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2014～2015
課題番号：26870014
研究課題名(和文) Revealing the near-field properties of coupled plasmonic systems by photoemission electron microscopy
研究課題名(英文) Revealing the near-field properties of coupled plasmonic systems by photoemission electron microscopy
研究代表者
孫 泉(SUN, QUAN)
北海道大学・創成研究機構・特任助教
研究者番号：90727463
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光電子顕微鏡を用いて金ナノ構造に誘起される局在表面プラズモン共鳴の近接場分光特性(近接場強度分布や近接場でのスペクトル特性)について検討した。隣接した金ナノチェーン構造に誘起されるプラズモンカップリングやエネルギー伝達を観測することに成功した。また、金dolmen構造の近接場分光特性は、プラズモンハイブリダイゼーションに基づくことが明らかになった。さらに、局在表面プラズモン共鳴の位相緩和時間を追跡することができる時間分解光電子顕微鏡を用いることにより、四重極子プラズモン共鳴の位相緩和時間が双極子共鳴の位相緩和時間より長いことを実証した。

研究成果の概要(英文)：We investigated the near-field properties of several coupled plasmonic systems using photoemission electron microscopy (PEEM). The PEEM measurements allow to obtain near-field mapping and spectral response of plasmonic nanostructures. With this technique we revealed near-field plasmon coupling in one dimensional gold nanochains and observed the energy transport along the nanochains. We also explored plasmon hybridization in gold dolmen nanostructures. Especially, the hybridized bonding and anti-bonding plasmon modes were explored in near field, and the dramatic evolution of near field intensity distribution between bonding and anti-bonding modes was observed. Furthermore, we established a time-resolved PEEM setup to investigate the dynamics of plasmon resonances, and we experimentally demonstrated for the first time that the quadrupole mode in Au nanoblocks has longer dephasing time than that of the dipole mode.

研究分野：ナノフォトニクス, 非線形光学

キーワード：Surface plasmon Plasmon coupling Near field Dephasing time PEEM

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ微粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示し、金属ナノ微粒子表面において「ホットサイト」と呼ばれる局所的に高い光電場増強効果を示すことが知られており、プラズモンの光電場増強効果は、現在物理や化学など幅広い研究分野で注目されている。近年の合成技術やナノ加工技術の発展と相まって、シングルナノメートルの分解能で金属ナノ構造を作製することが可能となった。最近では、金属ナノ構造体同士がナノメートルの距離で隣接したナノギャップ金属ナノ構造体など複雑な設計も作製されている。複雑な設計の金属ナノ構造は、プラズモンハイブリダイゼーションなど構造間のカップリングを示し、高い光電場増強効果を示す。また、金属ナノ構造体の設計次第では Fano 共鳴、電磁誘導透明化やプラズモン導波モードなどユニークな光学特性を示すことが報告されている。金属ナノ構造の光学特性は、遠視野場での消光スペクトルや散乱スペクトル測定がよく用いられ、数値シミュレーションによる電磁場解析がこれまで主に行われてきた。

LSPR の物理やプラズモンによって誘起される種々の光学効果や現象を詳細に明らかにするために、近接場における実空間イメージングが極めて重要である。特に、上記のプラズモンハイブリダイゼーションや Fano 共鳴を理解するためには不可欠である。これまで、近接場光学顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、およびカソードルミネッセンスなどを用いて複雑な金属ナノ構造パターンの光学特性がいくつか調べられてきた。一方、本研究で着目するフェムト秒レーザー励起の光電子顕微鏡 (PEEM) は、空間分解能や時間分解能も高く、且つ探針を走査する必要もないことから金属ナノ構造の近接場の光学特性を明らかにする上で極めて有用な方法であると言える。実際に、研究代表者らはこれまで光電子強度のアクションスペクトルを測定することにより、シンプルな設計の金やアルミニウムのナノ構造体 (ナノロッド構造、ディスク構造、そしてナノギャップダイマー構造など) の近接場スペクトルの測定に成功した。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、複雑な設計の LSPR を示す金属ナノ構造の近接場特性を光電子顕微鏡計測により明らかにすることを目的とした。具体的には、二つの結合性プラズモニックナノ構造の近接場特性を検討した。一つは、一定の構造間距離を保ったまま多数の金ナノブロック構造を一次元に並べた金ナノチェーン構造、そしてもう一つは二つの金ナノロッド構造を基板上に平行に並べ、その上に近接するように金ナノロッド構造を二つの金ナノロッド構造に対して水平に配置した金

doImen 型構造である。金ナノチェーン構造では、遠視野場での消光スペクトルで計測されるスペクトルの波長シフトが、近接場における双極子-双極子相互作用に由来することを実証する。一方、doImen 型構造では、近接場スペクトルを明らかにするとともに、異なるプラズモン結合モードに由来する光電場増強分布を計測することによって近接場における光学特性を明らかにすることを計画した。

(2) 本研究では、さらに LSPR の位相緩和時間を追跡可能な時間分解光電子顕微鏡を構築し、異なるプラズモンのモードが異なる位相緩和時間であることを実験的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

酸化チタンやITOなどの導電性基板上に、電子ビームリソグラフィ/リフトオフ法により金ナノブロック、ナノチェーン、およびdoImen型構造など様々な設計の金ナノ構造を作製した。なお、金属の成膜には、スパッタリング法を用い、ヘリコンスパッタ装置を用いて厚さ30 nmの金を成膜した(接着層:クロム2 nm)。近赤外波長域に中心波長を有するフェムト秒レーザービームを励起光源として用いたPEEMにより金ナノ構造の近接場特性を検討した。もし、LSPRの波長とレーザー波長が同一になれば、光電場増強効果に基づいて多光子励起が誘起され、金ナノ構造から光電子が放出される。したがって、プラズモン増強場が多光子光電子顕微鏡により可視化される。つまり、得られるPEEM像は、金属ナノ構造の近接場分布に対応する。

研究代表者らは、これらのPEEM計測を様々なレーザー波長で行い、各波長での光電子強度を積算することにより近接場スペクトルを測定する方法論を提案した。この方法を用いて、本研究では金ナノチェーン構造とdoImen型金ナノ構造の近接場分光特性を明らかにするとともに、LSPRの位相緩和時間を追跡するために、干渉型ポンプ&プローブ法を用いた時間分解光電子顕微鏡計測システムを構築した。

4. 研究成果

(1) 近接場特性により解明される金ナノチェーンのプラズモンカップリング

本研究において検討した最初のプラズモンカップリング系は、異なるチェーン長 (M) やギャップ幅を有する一次元金ナノチェーン構造である。図1(a)に、それぞれ100 nmの構造間距離を有して七つの金ナノブロック構造を一行に配置した金ナノチェーン構造の電子顕微鏡写真を示す。また、図1(c)に、フェムト秒レーザーを励起光源に用いたときの金ナノチェーン構造のPEEM像を示す。光電子強度は構造のエッジで強く増強されて観測されることがわかる。入射波長はプラズモン共鳴波長の800 nmであり、入射光偏光はチェーン

構造に水平な直線偏光 (L-mode) であることから、得られたPEEM像は金ナノチェーン構造のL-modeにおける光電場強度分布に対応していると考えられる。一方、金ナノチェーン構造に対して垂直な偏光照射条件 (T-mode) では、T-modeの光電場強度分布が観測された。

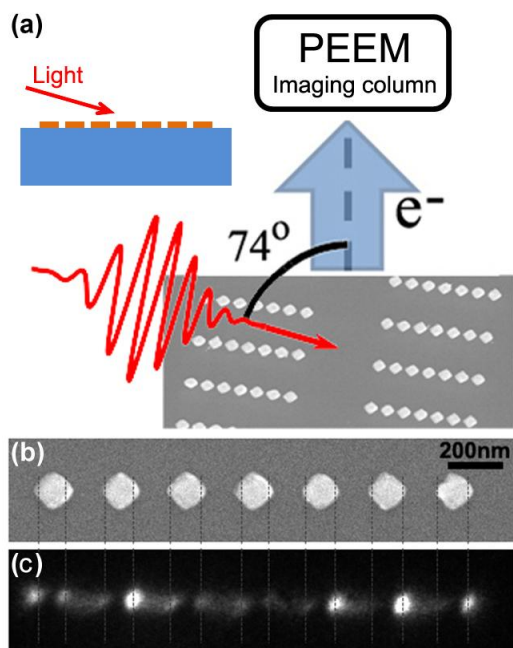


図 1 (a) PEEM 測定における光照射の略図、(b)それぞれ 100 nm の構造間距離を有して七個の金ナノブロック構造を一行に配置した金ナノチェーン構造の電子顕微鏡写真、(c)フェムト秒レーザービームを励起光源とした金ナノチェーン構造の PEEM 像 (入射光偏光はチェーンに対して平行な直線偏光)

励起波長を変化させて構造体から放出された光電子強度を積算し、金ナノチェーン構造の近接場スペクトルを測定した。なお、測定フィールドから観測された複数の構造体からのシグナルを積算した。本測定では、特にチェーン長やギャップ幅依存性に着目した。近接場スペクトルのピーク波長のチェーン長依存性やギャップ幅依存性を図2(a)、および図2(b)に示す。ギャップ幅を変化させないで、チェーン長を長くするとL-modeのピーク波長が長波長シフトすることが明らかになった。一方、チェーン長を一定とし、ギャップ幅を短くすると同様にL-modeのピーク波長が長波長シフトすることが示された。また、チェーン長を長くしてもT-modeのピーク波長は若干短波長シフトするものの、T-modeピーク波長のギャップ幅依存性に関してはほとんど見られなかった。これらのLSPRピークのチェーン長依存性やギャップ幅依存性は遠視野場での消光スペクトルとほぼ同じ分光特性であることがわかった。これは、ナノチェーンのプラズモンカップリングがプラズモンの双極子-双極子相互作用に基づいて誘起されていることを近接場スペクトル測定から明らかにすることに成功したことを意味している。

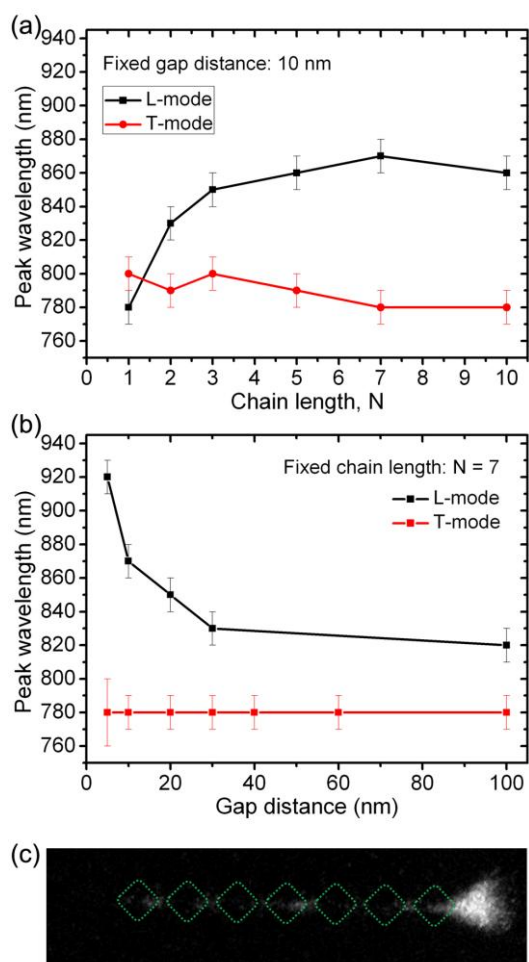


図 2. 近接場スペクトルにおけるピーク波長のチェーン長依存性 (a)、ギャップ幅依存性 (b)、および 20 nm のギャップ幅で作製した金ナノチェーン構造の PEEM 像 (L-mode) (c)。

さらに、研究代表者らはギャップ幅が小さいとき、図2(c)のPEEM像に示すようにナノチェーンに沿ったエネルギー移動を計測することに成功した。本測定結果では、最も強い光電子強度 (最大の光電場増強) がチェーン構造の右端で誘起された。これは、金ナノチェーン構造の強いプラズモンカップリングに基づいて、エネルギーが左から右に移動したことを意味している。この発見は、プラズモニック導波路やセンサーの設計指針となり、今後の応用が期待される。

(2) 金dolphin型構造におけるプラズモンハイブリダイゼーション

二つ目の結合性プラズモニックナノ構造は、金dolphin型構造である。励起光源に波長可変のフェムト秒レーザーを用いることによって、各励起波長における光電子強度の分布と近接場スペクトルが同時に測定可能になる。研究代表者らは、遠視野場での消光スペクトルと同様に、金dolphin型構造の近接場スペクトルが二つの明瞭なピークを有することを明らかにした。なお、入射光偏光は上のロッドに対して水平な直線偏光条件である。これらの二

つのピークは、結合性と反結合性のプラズモンハイブリダイゼーションに基づくピークであることが明らかになった。さらに、各波長における光電場強度分布を高分解能で観察したところ、PEEM像においてもこれら二つのピーク波長における光電場強度分布は結合性と反結合性からなるプラズモンハイブリダイゼーションに基づくことが明らかになった。

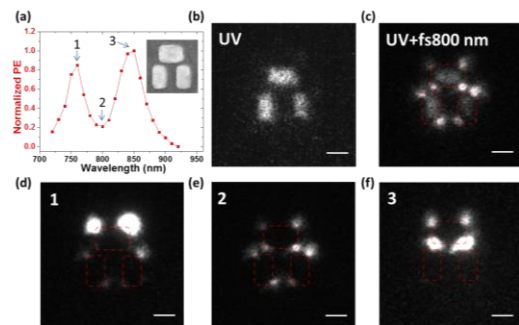


図 3 (a) 金 dolmen 型構造の近接場スペクトル (図中に示した 1 は反結合性プラズモンハイブリダイゼーション、3 は結合性プラズモンハイブリダイゼーションが誘起される波長域、そして 2 は位相が反転する境界の波長域)、(b) 水銀ランプを用いて紫外光を照射したときに得られた金 dolmen 型構造の PEEM 像、(c) 紫外光と 2 の波長に調整したフェムト秒レーザーを同時に照射した場合の金 dolmen 型構造の PEEM 像、およびフェムト秒レーザーを照射したときの各波長における金 dolmen 型構造の PEEM 像; 1 の波長 (d), 2 の波長 (e), 3 の波長 (f)

これまでの結合性プラズモニック構造の研究例では、プラズモンハイブリダイゼーションと Fano 共鳴が明瞭に区別されてこなかった。なぜなら、これまでの研究では、遠視野場での消光スペクトルや散乱スペクトル測定により検討されてきたため、それらを区別することができなかったためである。本研究では、近接場スペクトルや光電場強度分布を計測することで、プラズモンハイブリダイゼーションと Fano 共鳴を明確に区別できることを明らかにした。通常の Fano 共鳴を示すプラズモニック構造の場合、線幅の小さい消光スペクトルや散乱スペクトルのディップの波長で高い光電場増強を示す。しかし、本研究の dolmen 型構造ではスペクトルのディップ波長での著しい光電場増強は観測されなかった。その代わりに、結合性、および反結合性のプラズモンハイブリダイゼーションに基づく波長での著しい光電場増強が誘起され、金 dolmen 型構造では、Fano 共鳴ではなく、プラズモンハイブリダイゼーションが主要なカップリングのモードであると結論した。

(3) 時間分解計測による金ナノブロック構造における双極子と四重極子モードのプラ

ズモン位相緩和時間の解析

本研究では、複雑な構造設計を示す結合性プラズモニックナノ構造の近接場特性だけではなく、異なる LSPR モードのダイナミクスについても検討した。本研究項目を達成するために、干渉型ポンプ&プローブ法を用いた時間分解光電子顕微鏡を構築した。本研究項目では、図 4(b)の略図に示すようにパルス幅 7 fs の超短パルスフェムト秒レーザーを時間分解測定用の光源に使用した。

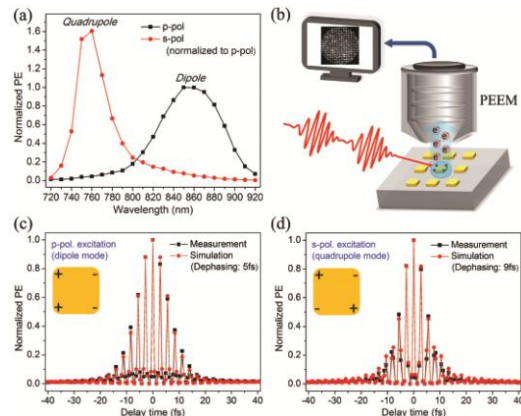


Fig. 4. (a) 基板に対して 74° の斜方から入射した際に測定された光電子強度のアクションスペクトル; 黒 TM 偏光, 赤 TE 偏光照射、(b) 時間分解光電子顕微鏡の測定系の略図、および双極子 (c)、および四重極子 (d) プラズモン共鳴モードの自己相関関数 (図中挿入図は、双極子、および四重極子プラズモンモードの電荷分布の略図)

本研究項目では、金ナノブロック構造 ($200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$) を用いた。はじめに、図 4(a)に示すように入射光の偏光により双極子と四重極子プラズモンを選択的に励起する方法を明らかにした。これにより、本研究ではそれぞれのプラズモン共鳴モードの位相緩和時間を比較することが可能になる。図 4(c)と(d)は、双極子および四重極子プラズモン共鳴モードの自己相関関数を計測した結果である。LSPR の位相緩和時間を求めるため、光電子強度の自己相関関を実験的な減衰項を考慮したプラズモン振動子モデルに基づいた数値シミュレーションにより解析した。解析結果から、双極子共鳴は 5 fs、四重極子共鳴は 9 fs の位相緩和時間で、四重極子共鳴モードは双極子共鳴モードに比べて約 2 倍位相緩和時間が長いことが明らかになった。四重極子モードは、非放射のモードであり、光散乱によるロスが小さい。したがって、プラズモンの位相緩和時間が四重極子の方が長くなったものと考えられる。本研究によって初めて非放射モードの位相緩和時間が長いことを実験的に明らかにすることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- 1) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Dissecting the Few-Femtosecond Dephasing Time of Dipole and Quadrupole Modes in Gold Nanoparticles Using Polarized Photoemission Electron Microscopy," *ACS Nano* 10, 3835-3842 (2016). 査読有
- 2) Olivier Lecarme, Quan Sun, Kosei Ueno, and H Misawa, "Robust and Versatile Light Absorption at Near-Infrared Wavelengths by Plasmonic Aluminum Nanorods," *ACS Photonics*, 1, 538-546 (2014). 査読有
- 3) 上野 貢生, 孫 泉, 三澤 弘明, "プラズモン誘起人工光合成の構築とPEEMによる緩和過程の追跡," *表面科学* 35, 668-673 (2014). 査読無

[学会発表] (計 14 件)

- 1) Han Yu, Quan Sun, Tomoya Oshikiri, Kosei Ueno, Yasutaka Matsuo, Atsushi Kubo and Hiroaki Misawa, "Spectral response and spatial evolution of plasmonic near field in coupled gold nanostructures," 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 27 日, 京都府京田辺市, 同志社大学京田辺キャンパス. 「学生講演賞」 (Han Yu)
- 2) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Exploring plasmonic hot spots and their dynamics by photoemission electron microscopy," The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 18 日, Honolulu, USA.
- 3) Han Yu, Quan Sun, Kosei Ueno, Yasutaka Matsuo, Atsushi Kubo, and Hiroaki Misawa, "Fano resonances on gold nano dolmen structures probed by photoemission electron microscopy," The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 18 日, Honolulu, USA.
- 4) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Time-resolved Photoemission Electron Microscopy: a Versatile Tool for Accessing the Near Field and Dynamics of Plasmonic Antennae," The 27th International Conference on Photo-chemistry (ICP 2015), 2015 年 7 月 2 日, Jeju, Korea.
- 5) Han Yu, Quan Sun, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Higher-order Localized

Surface Plasmon Resonances on Gold Nanostructures Probed by Photoemission Electron Microscopy," The 27th International Conference on Photo-chemistry (ICP 2015), 2015 年 7 月 2 日, Jeju, Korea.

- 6) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Near-field plasmon coupling in gold nanochains revealed by photoemission electron microscopy," The 7th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP7), 2015 年 6 月 4 日, Jerusalem, Israel.
- 7) Han Yu, Quan Sun, Kosei Ueno, Yasutaka Matsuo, Atsushi Kubo and Hiroaki Misawa, "Exploring the Fano resonance of dolmen structures in near field by PEEM," 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 13 日, 神奈川県平塚市, 東海大学湘南キャンパス.
- 8) Han Yu, Quan Sun, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, Kosei Ueno and Hiroaki Misawa, "Probing the near field of bright and dark surface plasmon modes in gold nanoparticles by photoemission electron microscopy," The 15th RIES-Hokudai International Symposium, 2014 年 12 月 16 日, 北海道札幌市, シヤトレーゼ ガトーキングダム.
- 9) Quan Sun, Takaya Tokiwa, Kosei Ueno, and Hiroaki Misawa, "Femtosecond laser direct writing of 3D photonic crystals with stop gaps in the visible regime," The 4th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 2014 年 10 月 30 日, Taipei, Taiwan. (Invited)
- 10) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Watching the near field of localized surface plasmon resonances and their dynamics by photoemission electron microscopy," Belgium and Japan Joint Symposium on Nanoplasmonics and Nanoimaging Chemistry, 2014 年 10 月 10 日, 北海道札幌市, 北海道大学.
- 11) Han Yu, Quan Sun, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, Kosei Ueno and Hiroaki Misawa, "Near field and dynamics of surface plasmon dark states in gold nanoblocks revealed by PEEM," 2014 年光化学討論会, 2014 年 10 月 12 日, 北海道札幌市, 北海道大学.
- 12) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, and Hiroaki Misawa, "Exploring quadrupole and higher order surface plasmon resonances in individual plasmonic

nanoantennas by PEEM," The 9th conference on LEEM/PEEM (LEEM/PEEM-9), 2014年9月18日, Berlin, Germany.

- 13) Han Yu, Quan Sun, Atsushi Kubo, Yasutaka Matsuo, Kosei Ueno and Hiroaki Misawa, "Near field and dynamics in gold nanoparticles probed by photoemission electron microscopy," The 1st Korea - Japan Bilateral Workshop on Functional Materials Science, 2014年 8月1日, 北海道札幌市, 北海道大学.
- 14) Quan Sun, Han Yu, Kosei Ueno and Hiroaki Misawa, "Applications of photoemission electron microscopy in plasmonics," Light Conference-Young Scientists Forum 2014, 2014年7月4日, Changchun, China. **(Invited)**

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

Press Release:

http://www.hokudai.ac.jp/news/160310_nano_pr.pdf (日本語)

<http://www.oia.hokudai.ac.jp/blog/34058/> (English)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

孫 泉 (SUN, Quan)

北海道大学・創成研究機構・特任助教

研究者番号: 90727463