

相互相関型暗視野顕微計測を用いた金 bow-tie ナノ構造の応答関数計測と 2 光子励起場制御

Measurement of Response Function of Gold Bow-tie Nano Structure using Dark-field

Cross-correlation Microscopy and Controlling of Two-photon Excitation.

草場 美幸 (B4), 大井 潤 (M1)

Miyuki Kusaba, and Oi Jun

Abstract

We report the experimental results of response functions of gold bow-tie nano structures measured by dark-field cross-correlation microscopy. The response functions varies by size of gap in the bow-tie structure. We theoretically confirmed that two-photon excitation can be shaped based on the plasmon response function at each nano-structure.

1. はじめに

ナノ構造を持つ金などの貴金属は、紫外から近赤外域において局在プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) という現象を発生する。超高速光パルスで励起された局在プラズモンの時空間特性に関しては、PEEM を用いて複素電界計測をした例や[1], 励起フェムト秒レーザーパルスのベクトル波形整形を用いて時空間制御する提案[2]などがこれまでに報告されている。我々は広帯域なフェムト秒レーザーパルスで励起されたプラズモン場の時空間特性を計測・制御するために、周波数応答関数を求め決定論的に制御する手法の研究を行っている。今回、暗視野顕微鏡を電界相互相関計測に用い、ギャップ構造を持つ金 bow-tie ナノ構造の応答関数を求めた。また、応答関数から計算される二光子励起に対応した第 2 高調波 (SH) 光スペクトルを計算によって求め、ナノ構造に依存した 2 光子励起を実現できることを示

した。

2. シミュレーションおよび実験

試料は NTT-AT に外注して作製したもので、厚さ $625 \mu\text{m}$ のガラス基板上に高さ 30 nm の金ナノ構造が配置されている。金ナノ構造の設計形状と実際の形状の SEM 写真は、Fig. 1 に示したような三角および四角の bow-tie 構造である。ギャップはそれぞれ $10\sim 40 \text{ nm}$ で設計を行ったが、三角 bow-tie 構造ではギャップがつぶれているとの報告があった。

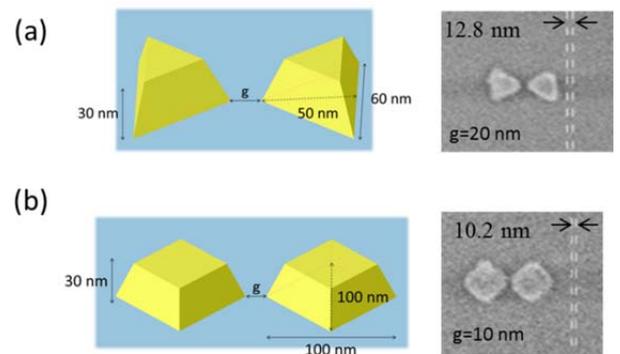


Fig. 1. Designed Au nanostructures and SEM images: (a) square structure (b) triangular structure.

まずはじめに、富士通の Poynting for Optics という FDTD モデルを用いてシミュレーションを行い、金ナノ構造の電界分布図および応答関数を取得した。シミュレーションを行うにあたり、試料が存在しない領域で 10 nm 、試料が存在する領域で 1 nm 間隔でメッシュを設定した。励起光は波長 500

～1000 nm のパルス光で、また、ガラスの屈折率を 1.45, 導電率を 0, 比透磁率を 1 とし、金の波長 775 nm における屈折率を 0.17, 消衰係数を 4.86, 瞬間比透磁率を 12 のドルーデモデルとして計算を行った。

実験はモード同期 Ti:Sapphire レーザ（波長 650～1050 nm, パルス幅 10 fs, 繰り返し周波数 150 MHz, VENTEON）を用いた相互相関型暗視野顕微鏡による応答関数計測を行った。実験セットアップを Fig. 2 に示す。VENTEON を出射した光は signal 光と reference 光に分けられ, signal 光は SLM によって変調され試料に直径 150 μ m のスポットサイズで集光し, 試料によって発生する散乱光を対物レンズ($\times 10$, NA=0.25)で CCD に入射した。一方, reference 光は, ピコモーターによって signal 光との約 0.15 fs の分解能を持つ遅延差をつけて直接 CCD に入射した。CCD 画像上の任意の点の強度を遅延差をつけながら取得していくことにより, 相互相関波形を得た。応答関数は, 相互相関スペクトルおよび励起光スペクトルを用いて以下のように記述できる。

$$R(r, \omega) = \frac{\tilde{M}(\omega)}{|\tilde{E}_{ref}(\omega)|^2} \quad (1)$$

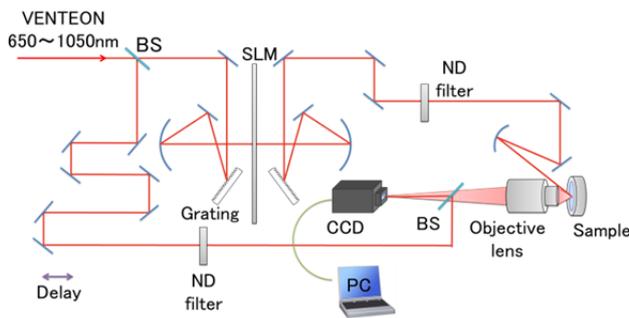


Fig. 2. Schematic of the experimental

3. 実験結果

A. シミュレーション結果

三角 bow-tie および四角 bow-tie 構造における電

界分布図を Fig. 3 に示す。どちらの構造においても, ギャップにおいて電界増強が最も大きく, ギャップが狭いほうが電界増強が大きいことが確認できた。

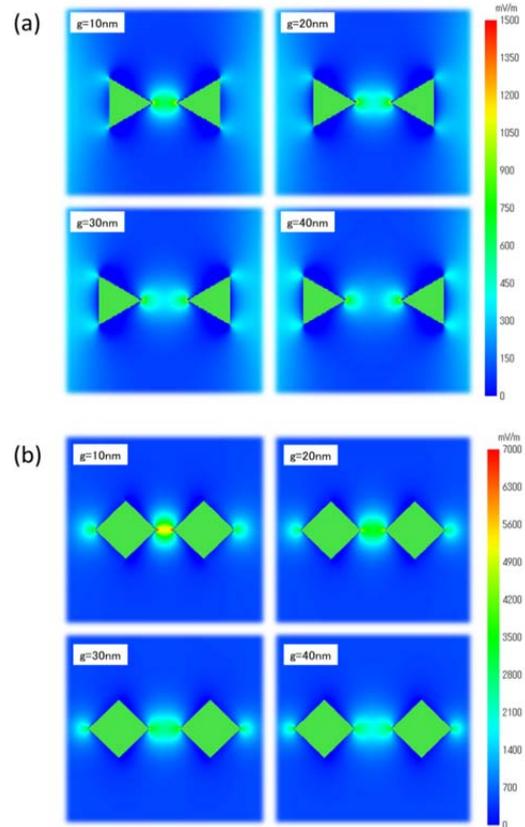


Fig. 3. Electric field distribution

(a) triangular structure (b) square structure

また, シミュレーションによって得られた三角 bow-tie 構造および四角 bow-tie 構造の応答関数をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。

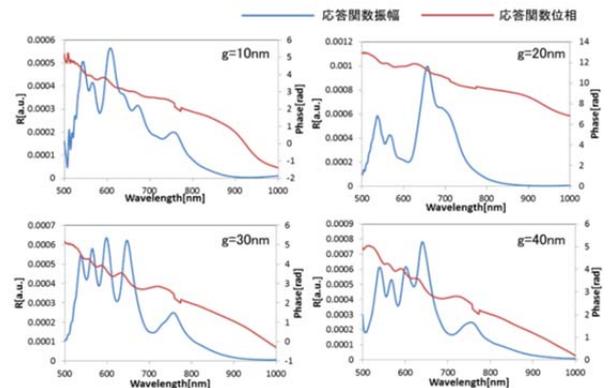


Fig. 4. Response functions of triangular

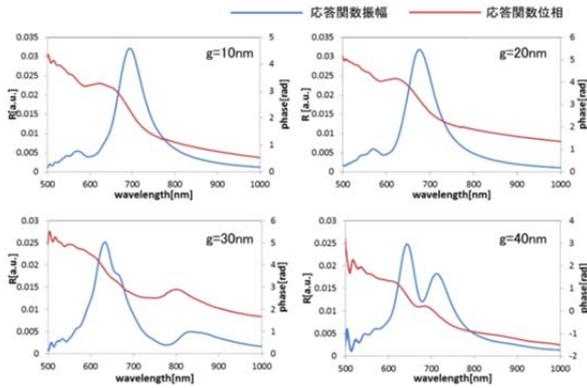


Fig. 5. Response functions of square structures.

Fig. 4 では、はっきりとしたピークの移動というの
は見られないが、応答関数はギャップによって異なる
ことがわかった。Fig. 5 では、応答関数のピーク
は波長 700 nm 付近にあり、ギャップが小さくなる
と応答関数のピークが長波長側に移動していくの
がわかった。

B. 応答関数計測

三角 bow-tie 構造および四角 bow-tie 構造の相互
相関波形をそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に、三角 bow-tie
構造および四角 bow-tie 構造の周波数域応答関数
をそれぞれ Fig. 8 から Fig. 11 に示す。

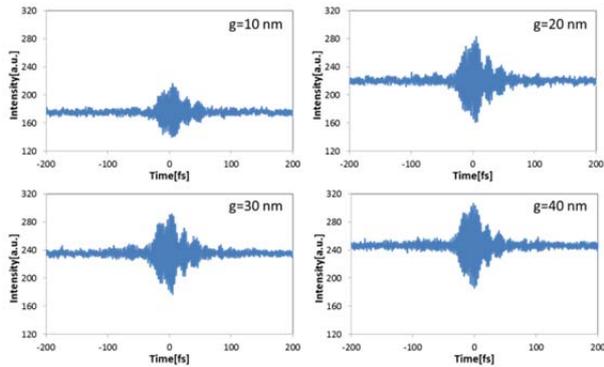


Fig. 6. Cross-correlation Waveform of triangular structures.

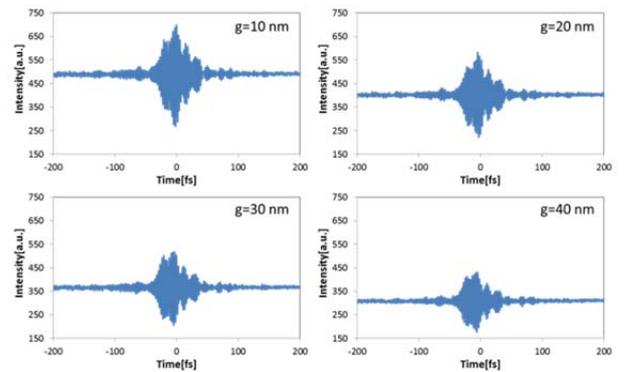


Fig. 7. Cross-correlation waveforms of square structures.

四角 bow-tie 構造の応答関数は、波長 670~760 nm
においてピークが見られた。三角 bow-tie 構造と同
様にギャップによってスペクトルの形状が異なり、
ギャップが小さいほどピークが長波長側に移動し
ており、前節で行ったシミュレーションの結果と近
い値が得られた。このことから、本研究で用いた四
角構造についても、波長 670~760 nm の帯域にお
いてプラズモン共鳴があり、その共鳴波長はギャ
ップの大きさによって変化することがわかった。

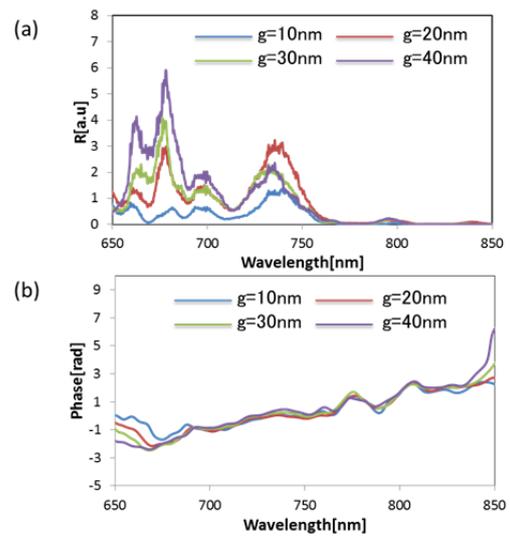


Fig. 8. Spectral response functions of triangular structures.

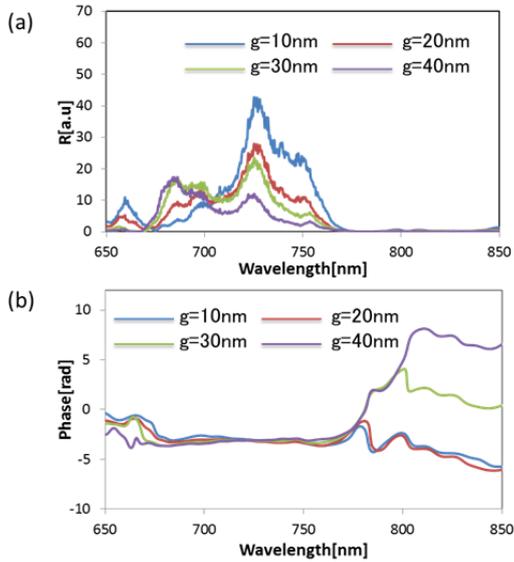


Fig. 9. Spectral response functions of square structures.

C. 二光子励起に対応した SH 光計算

ここでは応答関数の結果から得られる各金ナノ構造での二光子励起に対応した SH 光スペクトルを考える。SH 光スペクトルはプラズモン強度、プラズモン位相を用いて以下の式によって与えられる。励起光のスペクトルを Fig. 10 に示す。

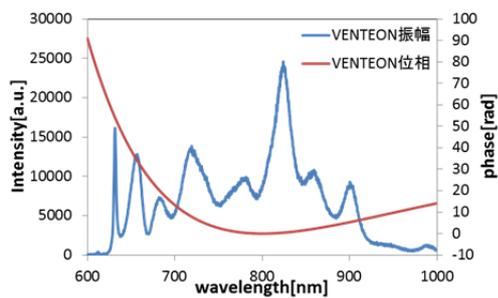


Fig. 10. VENTEON spectrum (190fs2+400fs3).

励起光の位相が 0 のとき、三角および四角の bow-tie 構造の SH 光スペクトルの計算結果を Fig. 11 に示す。また、それぞれの応答関数の位相を SLM によって補償し、さらに励起光に二次分散を 190 fs,

三次分散を 400 fs かけたときの SH 光スペクトルの結果を Fig. 12 に示す。

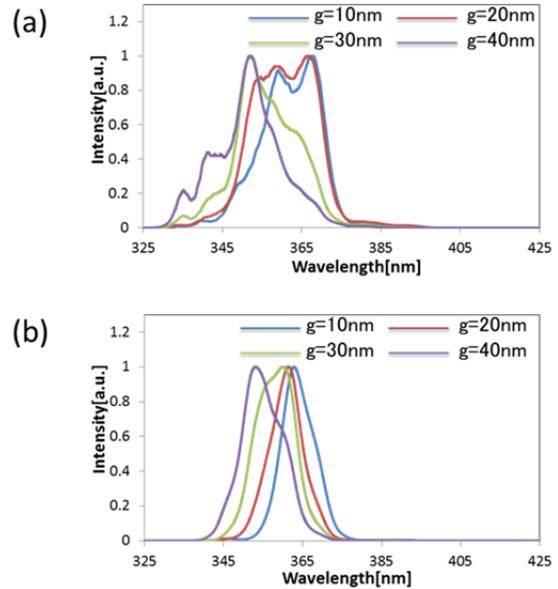


Fig. 11. Second harmonic spectrum

(a) triangular structures (b) square structures

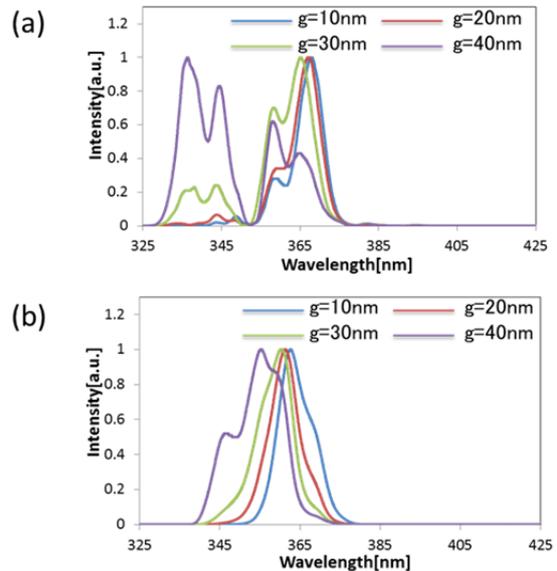


Fig. 12. Second harmonic spectrum (190fs2+400fs3)

(a) triangular structures (b) square structures

四角 bow-tie 構造は応答関数において 1つのピー

クしか持たないため、位相変調による SH スペクトルの変化はわずかであった。

一方、三角 bow-tie 構造は応答関数の中でいくつかのピークを持つ。そのため位相変調を与えると、任意のピーク波長間での SH 光を強くすることができ、励起するパルスの分散によって SH スペクトルが大きく変化することが確認できた。これによって、選択的二光子励起を行うことが可能であることが示された。

4. まとめ

相互相関暗視野顕微鏡を用いて広帯域パルスレーザーの帯域における金ナノ構造の応答関数を計測することにより、粒子の形状および 2 粒子間の距離によって応答関数が異なることが示された。また、励起光の位相を変調することにより、二光子励起に対応した SH 光のスペクトルが変化することが確認できた。このことにより、選択的二光子励起が可能であることが示された。

References

- [1] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim, *Nano Lett.*, 5, 1123 (2005)
- [2] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. Javier Garcia de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler and F. Steeb, *Nature*, 446, 301 (2007)