課題番号	:	F-13-HK-0031
利用形態	:	機器利用
利用課題名(日本語)	:	光電子顕微鏡による積層型ナノギャップ金構造の光学特性評価
Program Title (English)	:	Optical properties of stacked nanogap gold structures by photoemission
		electron microscopy
利用者名(日本語)	:	松塚祐貴
Username (English)	:	Yuki Matsuzuka
所属名(日本語)	:	北海道大学大学院情報科学研究科
Affiliation (English)	:	Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University

## <u>1. 概要(Summary)</u>

金属ナノ構造は、可視または近赤外波長域において 局在表面プラズモン共鳴を示し、構造体近傍において 光電場増強効果を示す。ナノギャップ構造においては、 入射光電場によって誘起されるプラズモンのブライ トモード(同位相のモード)と構造間の電磁的な相互 作用、あるいは光軸方向に配列した構造では入射光の 位相のずれによって励起されるダークモード(逆位相 モード)の二つのモードが励起される。特に、ダーク モードは通常の遠視野場では観測できないため、光学 特性や光電場増強効果に関して明らかになっていな い点が多い。本研究では、単結晶酸化チタン基板上に 金/誘電体/金の3層からなるナノギャップ金(MIM) 構造を作製し、フェムト秒レーザー励起の光電子顕微 鏡測定により、構造の光電場増強効果やダークモード のスペクトル特性について検討した。

## <u>2. 実験(Experimental)</u>

酸化チタン単結晶基板上に、厚さ 30 nm の金薄膜、 任意の厚みのアルミナ薄膜、および厚さ 30 nm の金薄 膜をスパッタリング装置(金成膜)と原子層堆積装置 (アルミナ成膜)により積層した。また、金と基板、 金とアルミナ薄膜の間に厚さ 2 nm のチタンを接着層 として成膜した。金/アルミナ/金を積層した基板上 に電子ビーム露光用のレジストをスピンコートによ り成膜し、電子ビームリソグラフィー/ドライエッチ ング法により積層型金ナノ構造体を作製した。また、 遠視野場における積層型ナノギャップ金構造の分光 特性は、FT-IR 測定により検討した。光電場増強効果 は、フェムト秒レーザー( $\lambda_p$ : 800 nm,  $\tau_p$ : 100 fs, f: 80 MHz)励起の光電子顕微鏡(PEEM)を用いて近接場 の空間分布と光電子強度のアクションスペクトルを 測定した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Fig. 1 (a)に、中間のアルミナ層を 20 nm の厚みにな るように作製した積層型ナノギャップ金構造体の電 子顕微鏡写真を示す。基板に対して垂直方向に 20 nm のギャップを有する積層型金構造体が作製できてい ることを確認した。Fig. 1 (b)に、積層型ナノギャップ 金構造の反射スペクトル(赤)と構造において観測さ れた光電子強度を入射波長に対してプロットした光 電子強度のアクションスペクトル(黒)を示す。Fig.1(b) の反射スペクトルより、積層型ナノギャップ金構造体 由来のブライトモードとダークモードの干渉により、 ファノ共鳴と呼ばれる反射スペクトルにディップが 観測された。また、光電子強度のアクションスペクト ルでは、反射スペクトルのディップが観測された波長 付近においてシャープなピークが観測され、電磁場解 析結果から、本ピークはダークモードプラズモンであ ると考察された。本結果から、ダークモードプラズモ ンの光電場増強効果を光電子顕微鏡により実験的に 明らかにすることに成功した。



Fig. 1(a) SEM image of MIM structures. (b) Reflection spectrum (red line) and photoemission electron intensities (black line) plotted against excitation wavelengths of the MIM structures shown in (a).

## 4. その他・特記事項 (Others)

なし。

5. 論文·学会発表(Publication/Presentation)

(1) Y. Matsuzuka et al., The 26th International Conference on Photochemistry, KU Leuven, Leuven, Belgium, July (2013).

(2) 松塚祐貴 他、2013 年光化学討論会、愛媛大学、9月 (2013).

<u>6. 関連特許(Patent)</u>

なし。