

## 2光子フォトダイオード上でのフェムト秒励起銀微粒子プラズモン観測

### Plasmon SNOM Imaging of Ag-Nanoparticle Excited by Femtosecond Laser Pulses On a Two-Photon Diode

寺田有里(M1), 田村剛一(M2), 関口哲史(B4)

Y. Terada, K. Tamura and T. Sekiguchi

#### Abstract

We proved that a two-photon diode can play dual roles as a sample stage and a detector of auto-correlation measurement of femtosecond near-field laser pulses. Home made nanoparticles were spin-coated on the diode to detect plasmon generated at Ag-nanoparticles.

#### 1 はじめに

散乱型のフェムト秒近接場光学顕微鏡(SNOM: Scanning Near-field Optical Microscopy)は, ナノレベルの分解能で非線形光学現象を捉えることが出来る。しかし, 開口プローブのように, 近接場パルスのみを観察試料に照射することが出来ないで, 試料表面やプローブのシャフトからの反射といった背景光との分離がS/N比を左右する。プローブの共振周波数の高次成分でロックイン検出するとS/N比を稼ぐことが出来るが[1], 我々は, Two-Photon ダイオードを試料台かつ検出器とし, 発生した近接場信号を2光子電流でダイレクト検出をすることにより, 散乱型SNOMに新しい検出法を生み出した。

現在, 貴金属ナノ微粒子の持つプラズモン増強特性が注目されているが, 観察手段となる近接場光はプローブ直下の微粒子情報のみしか明らかにされていない。我々は, 試料台ともなる Two-Photon ダイオード表面に, ナノ微粒子をスピンコートして, いずれは励起されたプラズモンモードの光伝播をフェムト秒偏光整形技術により観測したいと考えている。

その前に明らかにすべきことは, 分散補償されたP偏光のフェムト秒近接場パルスで, Two-Photon ダイオード表面をマッピングし, 半導体欠陥を捕えられているか SEM 画像と照らし合わせることで, ナノ微粒子をスピンコートし, 同様の実験をすることである。フェムト秒近接場パルスの自己相関計測からも, この

検出法が有効であることを示したが, のマッピング画像からも, 高いレベルの分解能が証明された。

#### 2 実験

光源に用いた Ti:sapphire レーザ(Spectra Physics 社製, MaiTai)の仕様は, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 86 MHz, フーリエ限界パルス幅 100 fs, 平均出力 860 mW である。自作の SNOM システムは, 先端径 50 nm の金コートファイバプローブ(フリーダム社製)を用い, Share-Force 制御により試料表面 プローブ間を 1 nm に保っている。試料台である Two-Photon ダイオード(浜松ホトニクス社製 G1115,G1117)のバンドギャップは 1.82 eV なので, 680 nm 以下の光しか検出できないが, 超短パルスの高い光子密度性が引き起こす多光子吸収により 2光子電流として検出できる。

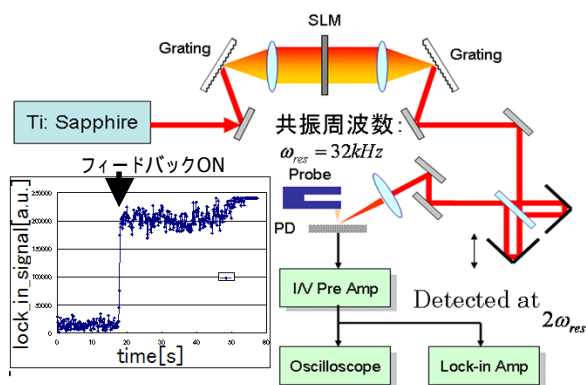


Fig.1: Experimental setup

##### (1) フェムト秒 SNOM 実験

Fig.1 に実験セットアップを示す。光源から出た光は, 液晶空間位相変調器(LC-SLM)を用いた 4-f システム波整形器により分散補償され, マイケルソン干渉計を通した後, Two-Photon ダイオード表面にスポット 2 μm で集光される。プローブは固定されているので, 対物レンズに取り付けたピコモータを動かして, 表面から

の散乱光を CCD で観測しながら 2 光子電流が大きくなるポイントを見つけ、フィードバックをかけた際に、Fig.1 のような近接場信号が観測できるようにアライメントをした。

マッピング計測には、受光面を銀微粒子でスピコートをする為、G1115 と同じ仕様ではあるが面積の広い Two-Photon ダイオード (浜松ホトニクス社製 G1117, 5 mm × 5 mm) を試料台に用い、系の安定性を図るために 5 分待ってから測定を開始した。プロット面積は  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  で、 piezo の X 軸方向へ 1 ラインスキャンした後、Y 軸方向へ 20 nm 動かすという動作を繰り返した。分解能は両軸 20 nm である (51 plot × 51 plot)。比較の為、スピコートをする前にもトポグラフィと SNOM マッピングを行った。マッピング計測をする時は、ダブルパルスにならないよう、干渉計の片腕を塞いでいる。

フェムト秒近接場パルスの自己相関計測方法の詳細は、2005 年度のアニュアルレポートを参照して頂きたい。ここで用いた TPD の仕様は、受光面積  $1.3 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$  の G1115 である。

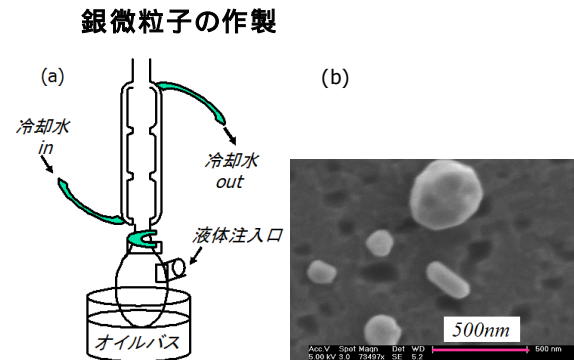


Fig.2: (a) Experimental setup of Ag-nanoparticle. (b) SEM image: Spin coated surface of two-photon diode.

Fig.2(a)のように、2 価のエチレンジアミン 5 ml をシリコンオイルが入ったオイルバスにて 1 時間温めた。続いて、PVP 0.153 g と硝酸銀 0.158 g をそれぞれ 0.125 M, 0.085 M ( $M = \text{mol/l}$ ) になるようにエチレンジアミンで調整し、8 分間かけてゆっくり流し入れ、1 時間温めた。出来た固形をアセトンに溶かし、遠心分離に 15 分間かけることでナノロッドを含む沈殿液と上澄み液に分け、その沈殿液を Two-Photon ダイオード表面にスピコートし SEM 観察した様子が Fig.2(b)で

あり、半導体欠陥とナノ微粒子が見える。この実験は、[2]を参考にして行った。

### 3 実験結果

#### 3.1 フェムト秒近接場パルスの自己相関計測

この実験は、序論にも記述したように、近接場光をより S/N 良く検出する為の手法として、Two-Photon ダイオードを試料台かつ検出器として用いることが出来ることを示す実験である。結果は Fig.3(a)で、そのポイントにおける強度依存は(b)である。

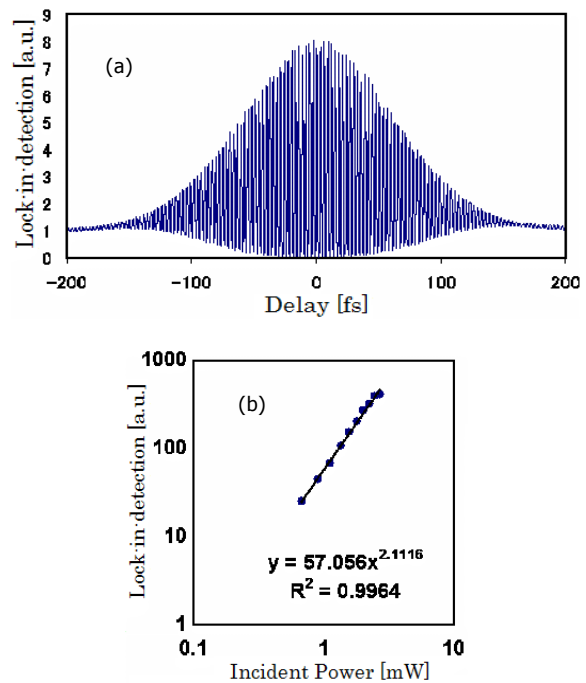


Fig.3: (a) Fringe resolved auto-correlation wave forms and (b) Power dependence in near-field. They are detected by a GaAsP photodiode with a lock-in amplifier.

(a)より、フェムト秒近接場パルスは入射パルスの波形に依存し、プラズモン励起に伴う非線形効果は関与しないことが分かった。ここには載せていないが、チャープパルス入射にしても同じことが言える。(b)は、(a)が近接場信号であることの証明になるグラフであるが、スロープが正確に 2 次になっていない。3 光子吸収が起きているとも考えられるが[3]、今のところ原因は不明である。

### 3.2 トポグラフィ・SNOM マッピング実験

開口型の SNOM システムで同タイプの Two-Photon ダイオードをマッピングした結果、半導体欠陥上では非線形よりも線形効果の方が強いという報告[4]があり、同様の結果が得られるか実験をした。Fig.4(a)のトポグラフィ観察の際の留意点としては、トポグラフィが、ピエゾのZ軸方向の伸びで計測しているため、表面の数10nmの凹凸がかき消されないように、ハイパスフィルタを通されている点である。その理由は、ピエゾが3軸方向1体型でかつプローブが固定されているので、X,Y方向に歪むとピエゾがshare-force制御の為にZ軸方向にも伸びてくる為である。更に、セットアップ上、欠陥の位置でピエゾが伸びてくるようになっているが、Fig.2(b)のSEM画像より、欠陥は表面より凹んだ位置にあることが分かったので、値を反転させている。

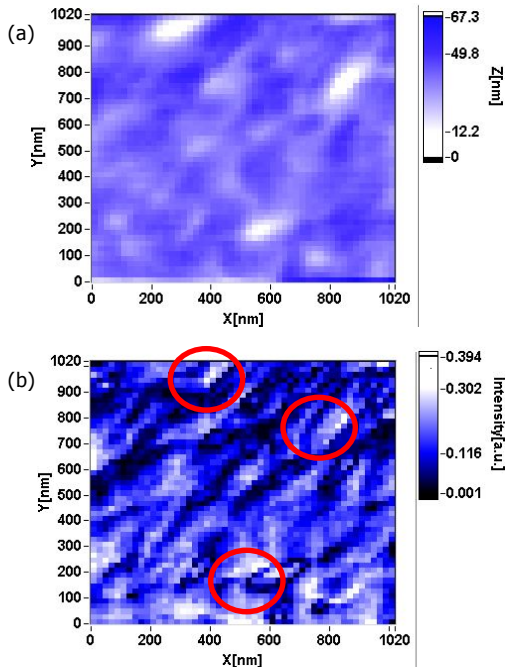


Fig.4: (a) Topography and (b) SNOM image. They are surfaces of a two-photon diode detected with a lock-in amplifier.

Fig.4(a)において白く凹んでいる3箇所は、その大きさからSEM画像と対応させると半導体欠陥であると考えられ、それらの位置におけるSNOM信号は強くなっている。X軸方向に0-1000nmと動かして行ったの

で、欠陥から抜け出す時に、プローブ-試料間距離が1nmより近くなった為か、SNOM信号が強くなっているのが分かる。いずれにせよ、論文[4]と同様の結果が得られたので、次に取得するナノロッドを乗せた実験の信頼性を保証していると言える。

### 3.3 ナノロッドのトポグラフィマッピング実験

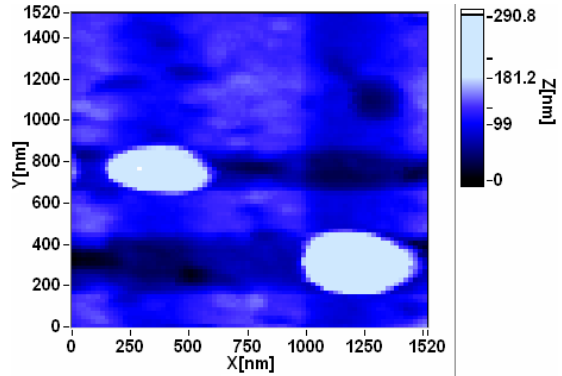


Fig.5: Topography image. The surface of two-photon diode was spin-coated by Ag-nanoparticles, and the near-field signal was detected with a lock-in amplifier.

Fig.5のイメージには、SEMイメージと照らし合わせて、大きさから見ても、ナノロッドが2つ写っていると言える。ナノロッドがあるX軸、Y軸ライン上は黒ずんで見えるが、これは3.2節で説明したハイパスフィルタリングの影響であり、実際このようになっている訳ではない。

ただし、現時点では残念ながら、SNOM信号の取得には至っていない。

## 4 結論

散乱型のSNOMにおいて、試料からの反射をCCDやPMTで観測するという一般的な方法ではなく、Two-Photonダイオードを試料台かつ検出器として用いるという新しい観測スタイルを確立した。違いとしては、近接場信号を伝搬させるか否かという点であるが、ロックイン検出されてしまうシャフトからの反射光を大幅にカット出来ているので、よりS/N比が高く信号を得られている。

## 5 謝辞

本研究に用いたナノロッドの作製に当たっては、同大学応用化学科の今井宏明助教授に多大なるアドバイスを頂き、また同大学物理情報工学科佐藤徹哉教授の研究室にて実験させて頂きました。末筆ながら、感謝の意を表します。ありがとうございました。

## References

- [1] F. Formanek, Y. De Welde, and L. Aigouy: Ultramicroscopy, 103, 133 (2005)
- [2] Yugang Sun: Chem. Mater. 14 (2002)
- [3] Jinendra K Ranka: Opt. Lett. 22, 17 (1997)
- [4] D.L.Osborn: J. Appl. Phys. 89, 1 (2001)