

プラズモン結晶における表面プラズモンとエキシトンとの強結合の観測

Exciton-Surface Plasmon Strong Coupling in Plasmonic Crystalsts

岡本 隆之¹、鷹取 賢太郎²、及川 虎太郎²、ルジェロ・ミケレット²

¹ 理化学研究所 石橋極微デバイス工学研究室、² 横浜市立大学大学院 生命ナノシステム科学研究科

Takayuki Okamoto¹, Kentaro Takatori², Kotaro Oikawa², and Ruggero Micheletto²

¹Advanced Device Lab., RIKEN and ²Graduate School in Nanobioscience, Yokohama City Univ

Abstract

複数の共鳴モード間の結合は、各モードの共鳴周波数や損失およびそれらのモード間の結合の強さにより、ファノ共鳴、電磁波誘起透明化 (EIT)、ラビ分裂などの様々な現象を引き起こす。表面プラズモンモードは金属表面における局所状態密度が非常に大きいので、その表面に堆積された分子における励起子と容易に強い結合を起こす。我々は、プラズモン結晶表面に有機分子の J 会合体薄膜を堆積した系において、励起子と表面プラズモンとの強結合による真空ラビ分裂を観測したので報告する。

表面プラズモン共鳴における種々の結合

2つの共振器の結合を重りとバネでモデル化すると Fig. 1 のようになる。重り 1 と重り 2 がバネと減衰器で壁に固定されており、2つの重りの間は別のバネで連結されている。これらの重りの平均からの変位をそれぞれ x_1, x_2 とすると、その変位がしたがう方程式は次式のようになる。

$$\begin{bmatrix} \omega_1 - \omega - i\gamma_1 & -\kappa \\ -\kappa & \omega_2 - \omega - i\gamma_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} gE \\ 0 \end{bmatrix}$$

ただし、 ω_1 および ω_2 は結合がない場合の重りの共振周波数で、減衰と結合定数は共鳴周波数と比較して十分小さいと仮定した。Normal mode splitting (ラビ分裂)、EIT、および、ファノ共鳴は上式に現れるパラメータを適当に選ぶことで表現できる。Fig. 2 はそのようにして選んだパラメータを持つ系における重り 1 のエネルギー散逸 ($\text{Im}(x_1)$) に比例した種々の結合定数 κ に対してプロットしたものである。

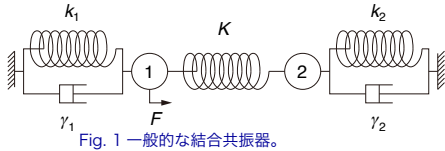


Fig. 1 一般的な結合共振器。

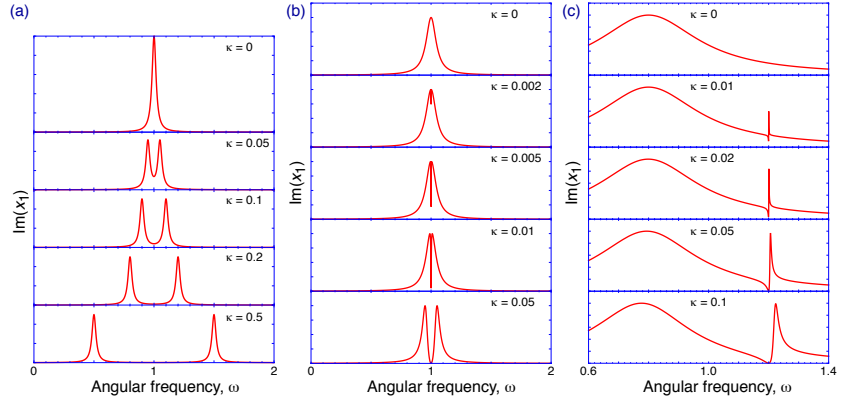


Fig. 2 (a) Normal mode splitting (ラビ分裂)。 $\omega_1 = \omega_2 = 1, \gamma_1 = \gamma_2 = 0.02$ 。 (b) EIT。 $\omega_1 = \omega_2 = 1, \gamma_1 = 0.05, \gamma_2 = 0.0001$ 。 (c) ファノ共鳴。 $\omega_1 = 0.8, \omega_2 = 1.2, \gamma_1 = 0.2, \gamma_2 = 0.001$ 。

1次元プラズモン結晶における励起子と表面プラズモンの強結合の観測

1次元プラズモン結晶はシリカ基板上的フォトレジストに干渉露光法で1次元格子を作製し、さらにそれをマスクにRIEにより基板をエッチングして作製した、作製した格子のピッチは $\Lambda = 504 \text{ nm}$ と $\Lambda = 620 \text{ nm}$ の2種類である。その上に厚さ数10 nmの銀薄膜を堆積した (Fig. 3 参照)。用いた色素は TDBC で、高濃度水溶液中で容易に J 会合体を形成するものである。J 会合体の特徴は Fig. 4 に示すようにスペクトル線幅が狭いことである。TDBC は水:

エタノール=3:1の混合溶媒に溶かし (3, 5, 10 mM) プラズモン結晶上にスピコートした。色素層の厚さはそれぞれ 2.5-3.0 nm (3 mM)、5.0 nm (5 mM)、7.2 nm (10 mM) である。

作製した試料の透過および反射スペクトルの入射角依存性を測定した結果を Fig. 5-8 に示す。表面プラズモン共鳴周波数と色素の吸収周波数が一致する入射角において、両者の強結合により、真空ラビ分裂が生じていることが分かる。分裂の大きさは色素の膜厚が大きくなるにしたがって大きくなっていることが分かる。

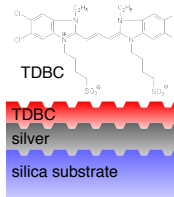


Fig. 3 素子の構造と TDBC の構造式。

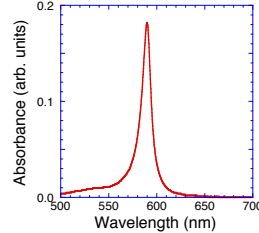


Fig. 4 TDBC (PVA マトリックス) 吸収スペクトル。

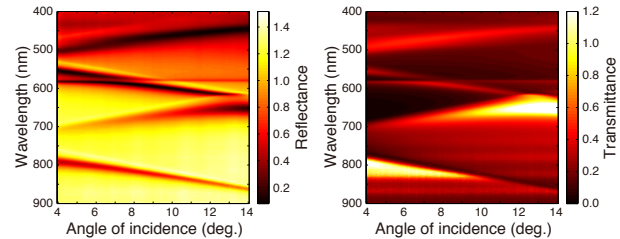


Fig. 5 TDBC 薄膜を堆積した1次元プラズモン結晶 ($\Lambda = 504 \text{ nm}$) の反射率 (左) と透過率 (右) の波長-入射角空間へのマッピング。

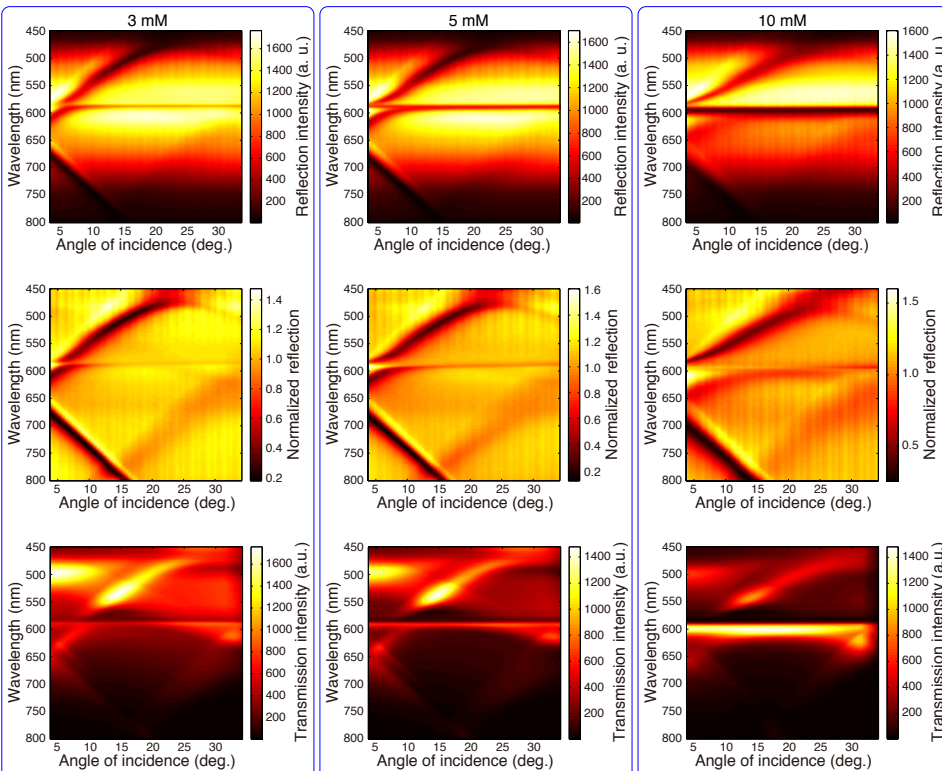


Fig. 6

TDBC 薄膜を堆積した1次元プラズモン結晶 ($\Lambda = 620 \text{ nm}$) に対する反射強度の入射角と波長に対する依存性。

Fig. 7

Fig. 6 の反射強度を入射角に関して平均したもので規格化したもの。

Fig. 8

透過強度の入射角と波長に対する依存性。

Absorption induced transparency

透過強度のマップ (Fig. 8) を見ると、色素の濃度が高い場合、色素の吸収ピークの長波長側で透過率が大きく増大している。同様の現象は Hutchison ら [3] がホールアレーにおいて観測している。しかし、我々の観測結果から、この透過増強は格子による表面プラズモン共鳴とは関係がない条件で生じているように見える。そこで、構造のない銀薄膜上に色素を堆積し、垂直入射で透過スペクトルを測定した。その結果を Fig. 9 に示す。透過スペクトルは典型的なファノ共鳴を示していることが分かる。共鳴の長波長側では透過率は大きく増大しており、濃度 10 mM の色素では色素のない場合と比較して、透過率は約2倍となっている。

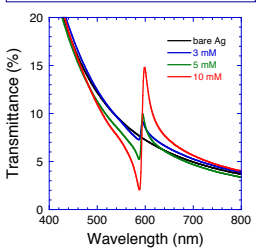
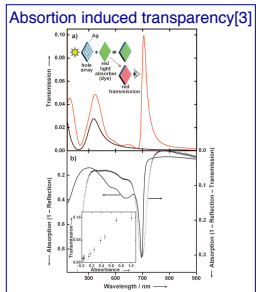


Fig. 9 色素薄膜を堆積した構造のない銀薄膜の透過スペクトル。