

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

ナノ光学素子中のプラズモンダイナミクスのフェムト秒映像化

### 2. 氏名

久保 敦

### 3. 研究のねらい

表面プラズモン(SP)は金属自由電子のコヒーレントな集団振動であり、金属-誘電体界面に沿って伝搬する。SP を情報伝達の担い手とすることでサブ波長サイズの超高速・小型集積素子が実現すると目されている。SP 導波路、SP ミラー、SP レンズ、SP ビームスプリッター、SP 共鳴器等々の SP 光学素子類が、近年急速に開発されつつある。

本研究では、そのような素子中を伝搬する表面プラズモン波束を映像化する。SP のダイナミクスは時空間的に微細な領域で進行する。フェムト秒オーダーの時間分解能、100nm 以下の空間分解能が、計測法に要求される。本研究では、フェムト秒干渉型時間分解2光子光電子分光法(ITR-2PP)と光電子顕微鏡法(PEEM)の2技法を融合させた、干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)により、この課題にあたる。

加えて、得られた時間分解映像から、SP の伝搬長、分散特性等を決定し、SP 波束の運動を再現するための解析手法を開発する。

また、SP 光学素子類の製作手法を確立し、計測手法に適合する試料製作を行う。

表面プラズモンは位相緩和、エネルギー緩和を経て、コヒーレンスを失ったホットエレクトロンへ崩壊すると考えられている。緩和ダイナミクスの解明のためには、SP/ホットエレクトロンのスペクトル(エネルギー)情報をも計測する必要がある。この目的のために、上記の ITR-PEEM に光電子スペクトル分解能を付与する改造を施し、空間分解光電子分光を行い、SP 励起サイトの局所光電子スペクトルを検討する。

また、位相緩和時間(10-100 fs 程度)の間、SP はいわば”光”の特殊状態とみなせ、外部光とコヒーレントに相互作用(干渉)する。この効果を用い、光位相による SP のコヒーレントコントロールを試みる。

### 4. 研究成果

#### i. 干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)による表面プラズモンの顕微映像化

10fs, 400nm パルスレーザーを励起光源とする干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)により、銀表面を伝搬する表面プラズモンの動画化に世界で初めて成功した。映像の時間分解能は10fs、コマ間隔 0.33fs(400nm 光の 1/4 周期)、空間分解能 50nm であり、凝縮系素励起の映像として最速の時間分解能である。

図.1 に銀薄膜のスリット端から伝搬するSPの映像から代表的なコマを抜き出して示す。ポンプ-

プローブ遅延( $\tau_d$ )の増大に伴い、波状の濃淡として見える空間パターンの突端(波面)が右方向に伸展している。波面の前進速度は光速の約 60%であり、表面プラズモン波束の群速度に一致する。また $\tau_d$ がSPの寿命を大きく超える領域( $\tau_d = 46.7\text{fs}$ )では、コヒーレンスの喪失に伴い、波状パターンの振幅の減衰が生じている。

後述の様にシミュレーションとの比較から、観察される波状パターンは、励起光による局所分極と表面プラズモンとの干渉で形成される、分極ビートである事が示される。ポンプ光励起のSP波束とプローブ光の局所分極との干渉に由来する成分が $\tau_d$ に伴い変化し、そのためITR-PEEM像が $\tau_d$ -依存性を示すことを明らかにした。

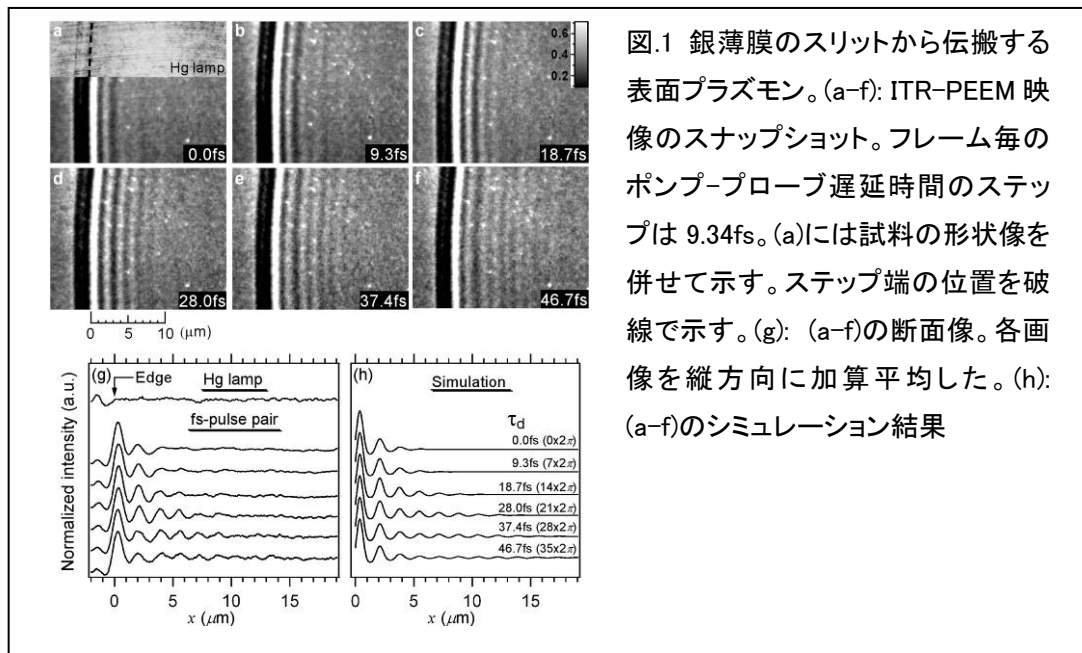


図.1 銀薄膜のスリットから伝搬する表面プラズモン。(a-f): ITR-PEEM 映像のスナップショット。フレーム毎のポンプ-プローブ遅延時間のステップは 9.34fs。(a)には試料の形状像を併せて示す。ステップ端の位置を破線で示す。(g): (a-f)の断面像。各画像を縦方向に加算平均した。(h): (a-f)のシミュレーション結果

## ii. 表面プラズモン映像解析シミュレーションの開発

表面プラズモン波束のダイナミクスを規定する主要な物理パラメーターである、寿命、群速度、位相速度、分散特性を決定するためのシミュレーション方法を開発した。金属構造物の電磁波応答シミュレーション法として広く用いられている FDTD 法は、金属の誘電特性の表現に Drude モデルを使用しており、本研究で用いた銀の近紫外領域では誤差が大きくなる他、超短パルスの時間応答シミュレーションには必ずしも向かない面がある。

本研究では、光-SP結合が生じるポイント・ソースにおけるSPP波束をフーリエ変換し、各平面波成分の位相速度と減衰長、すなわち複素波数ベクトルの値を制御パラメーターとする事で、任意の分散特性を取り込めるようにした。その結果、Johnson & Christyの報告による銀の光学定数から導出される表面プラズモン複素波数ベクトルにより、SP波束の伝搬のダイナミクスが良く再現できることを示した。また、金属表面の分極をSP由来のものと光の局所分極場由来のものに分け、時空間座標におけるそれらの発展を検討することにより、実際のSP波束運動と観測されるITR-PEEM像との間の物理的対応関係を明確にした。図.1(h)はその様にして得られたSPの1次元伝搬のシミュレーションであり、実験結果を良く再現している。図.2に、 $\tau_d$ が 29.3fs (400nm光の

22.0x2π位相)、および 30.0fs (同 22.5x2π位相)の 2 つのケースについて、励起光による局所分極、表面プラズモン、そして両者の和である全分極、それぞれの時空間座標上での発展のシミュレーション結果を示す。局所分極とSPが時空間座標上で重なる領域に、分極のビートが生じている。2次元に拡張したシミュレーションにおいても、SP波同士の間干渉や集光など実験結果を良く再現する事を確認している。

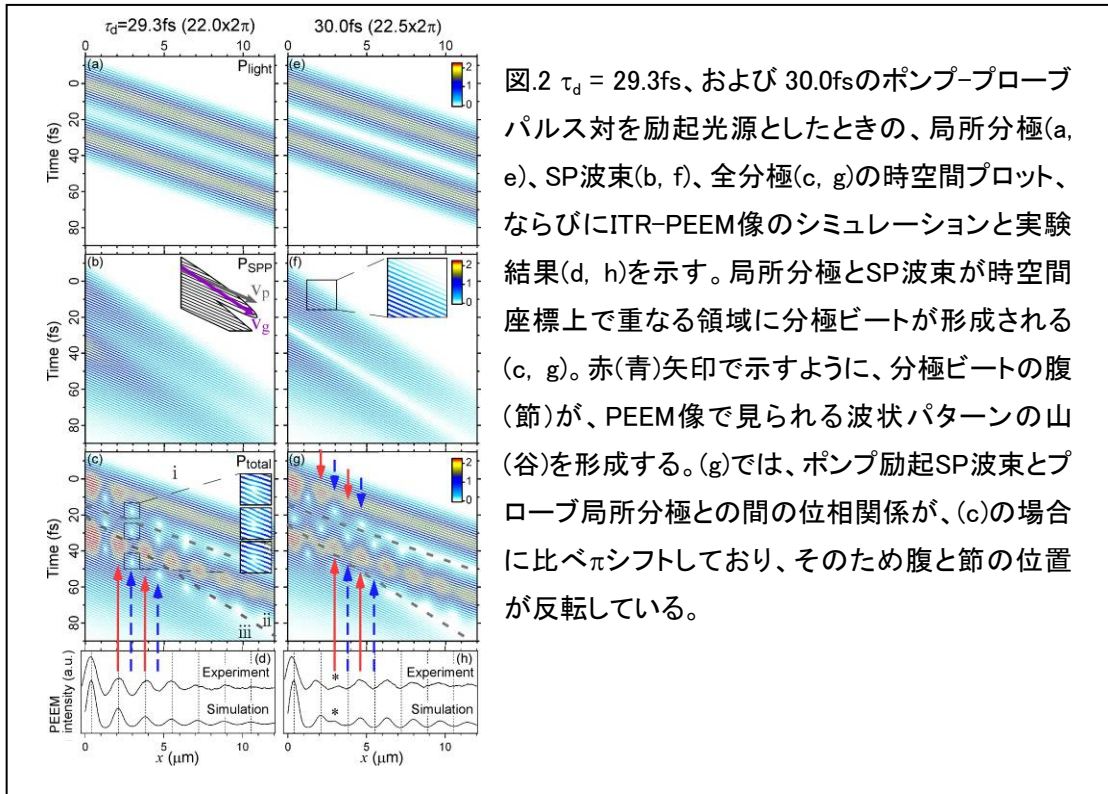


図.2  $\tau_d = 29.3\text{fs}$ 、および  $30.0\text{fs}$ のポンプ-プローブパルス対を励起光源としたときの、局所分極(a, e)、SP波束(b, f)、全分極(c, g)の時空間プロット、ならびにITR-PEEM像のシミュレーションと実験結果(d, h)を示す。局所分極とSP波束が時空間座標上で重なる領域に分極ビートが形成される(c, g)。赤(青)矢印で示すように、分極ビートの腹(節)が、PEEM像で見られる波状パターンの山(谷)を形成する。(g)では、ポンプ励起SP波束とプローブ局所分極との間の位相関係が、(c)の場合に比べπシフトしており、そのため腹と節の位置が反転している。

### iii. SP 光学素子の開発

光-SP 結合は、金属膜表面に設けられた微細構造上で生じる。SP の集光レンズなど、SP 波干渉を利用した機能性構造を製作するには、光学パターンを 10nm 程度の精度で描く必要がある。また、パターン描画部以外の表面は荒さ数 nm 以下に抑える必要がある。しかしながら、最も長い SP 寿命を有する銀で試料を製作する場合、通常の蒸着装置等で成膜すると粒径 100nm 程度の多結晶膜となり平滑な表面が得られない。

本研究では、収束イオンビームにより高精度にパターンニングした半導体基板に、超高真空環境下で、基板温度・蒸着速度等の最適化により銀を擬エピタキシャル成長させ、上述の条件を満足する試料を製作した。

### iv. 飛行時間型光電子顕微鏡(TOF-PEEM)による表面プラズモンの空間分解光電子分光

表面プラズモンのデコヒーレンスのダイナミクスの解明に、光電子のエネルギースペクトルは重要な知見を与える。通常の光電子顕微鏡(PEEM)は光電子の電流強度のみを測定するものであり、エネルギースペクトルは得られない。

本研究では、PEEM の検出部に、飛行時間(TOF)チューブおよび 2 次元ディレイラインディテクター(DLD)を設置する改造を行った。これにより、検出する光電子一つ一つについて、位置および運動エネルギー( $x, y, E$ )の 3 次元データを取得することが可能になった。達成したエネルギー分解能は 100meV、空間分解能 80nm であり、( $x, y, E$ )3 次元データ 1 セットの取得に要する時間は 10 分である。従来型のイメージインテンシファイアと CCD カメラによる画像取得法(空間分解 40nm、画像取得時間 10 秒)と切り替え式で使用できる構造とした。

銀単結晶、Ag(111)を試料にし、伝搬型表面プラズモン(SPP)励起部、局在型表面プラズモン(LSP)励起部、およびプラズモン励起のない平坦部からの光電子スペクトルを比較した。その結果、SPP 部のスペクトルは平坦部に類似し銀のバルクバンド構造を保存しており、一方、LSP 部ではバンド構造は完全に消失し、低エネルギー側(真空準位カットオフ)から高エネルギー側(フェルミ準位)にかけて一過的に減衰する事が見出された。LSP はその場で完全にコヒーレンスを失いホットエレクトロンに崩壊する一方、SPP の場合は伝搬中エネルギー的にもコヒーレンスが保たれていることが判明した。

#### v. 光位相による表面プラズモンのコヒーレントコントロール

ITR-PEEM の光源に用いたフェムト秒ポンプ-プローブパルス対の遅延時間は 50as(アト秒)の精度で制御されている。これは 400nm 光の約 1/25 周期に相当し、パルス対の相対位相差を厳密に決定できる事を意味する。

本研究では、ポンプ-プローブ位相により、金属表面分極の空間分布の制御が可能であることを示した。上記 ii で示したように、試料表面には励起光による局所分極とSPとの干渉により分極ビートが形成されるが、ビートの腹・節の位置は両者の位相差によって決まる。従って、ポンプ光励起したSPを、それと任意の位相差をつけたプローブ光と干渉させることにより、その結果現れるビートの空間的なパターンを任意にコントロールする事が可能である。図.3 にポンプ-プローブ遅延 $\tau_d$ を、 $22 \times 2\pi$ 位相(29.3fs)から、 $23 \times 2\pi$ 位相(30.7fs)まで、 $1/4 \times 2\pi$ 位相ずつシフトさせて得られた結果、ならびにそのシミュレーションを示す。位相シフトのステップ毎に、 $x > 4\mu\text{m}$ の領域で、波パターンの山が 1 周期の  $1/4 (= 430\text{nm})$  ずつシフトしている。また、 $\tau_d$ をさらに大きくした  $35.5 \times 2\pi$ 位相(47.4fs)では、4-6  $\mu\text{m}$ の領域にプラトー領域が形成されている。このような表面分極の空間デザインは連続光では実現できない。位相変調超短パルス光を用いる事によりそれが可能になる事を初めて示した。

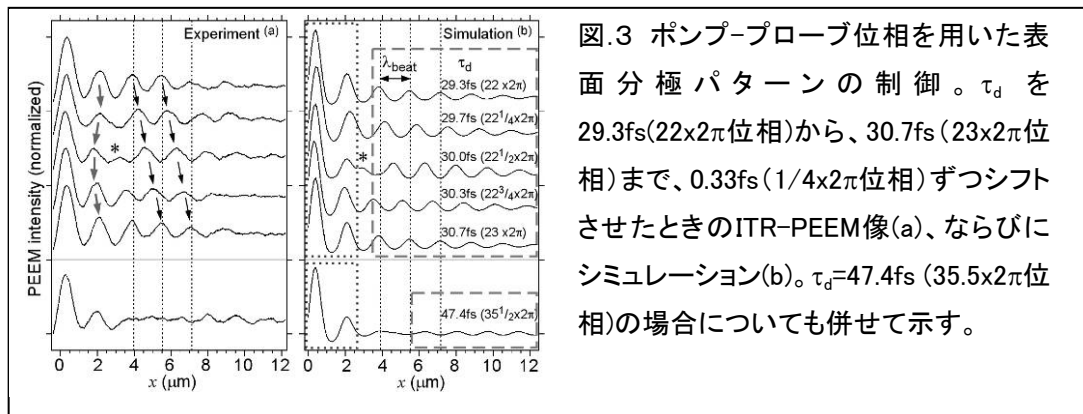


図.3 ポンプ-プローブ位相を用いた表面分極パターンの制御。 $\tau_d$  を 29.3fs( $22 \times 2\pi$ 位相)から、30.7fs ( $23 \times 2\pi$ 位相)まで、0.33fs( $1/4 \times 2\pi$ 位相)ずつシフトさせたときのITR-PEEM像(a)、ならびにシミュレーション(b)。 $\tau_d=47.4$ fs ( $35.5 \times 2\pi$ 位相)の場合についても併せて示す。

## 5. 自己評価

### i. 干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)による表面プラズモンの顕微映像化

本研究での中核となる実験技法であり、研究提案通り、表面プラズモン映像はすべてこの技法により取得された。

### ii. 表面プラズモン映像解析シミュレーションの開発

研究提案の時点では伝播型表面プラズモンのプレリミナリーなデータが得られた段階であり、十分な解釈には到っていなかった。この成果により、ITR-PEEM 像の物理的意味が明確になり、SP ダイナミクスの定量的な議論や、SP 光学素子形状の最適化の検討等が可能になった。FDTD 法など、定評のある既存のシミュレーション法との比較を行えばより完全である。

### iii. SP 光学素子の開発

伝播型 SP の光学素子に関しては well-defined な試料製作方法が確立し、ほぼ理想的なものを開発する事ができた。一方、同じく研究対象として計画していた局在型 SP については十分な進展に到らなかった。

### iv. 飛行時間型光電子顕微鏡による表面プラズモンの空間分解光電子分光

研究提案で見込んだ通りの装置を製作することができた。しかしながら装置製作に時間が掛かり、さきがけ期間内で得られたデータはプレリミナリーなものにとどまった。

### v. 光位相による表面プラズモンのコヒーレントコントロール

ポンプ-プローブパルス対の相対位相の制御による、空間的な分極パターンコントロールを実証する事ができた。一方、研究提案では、空間光変調素子による光パルス整形をも計画していたが、こちらについては研究を進めるに到らなかった。

## 6. 研究統括の見解

自ら考案した「干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)」により、素子中を伝搬する表面プラズモン(SP)波束を映像化し、SP の運動を再現するための解析手法開発、並びに、SP 光学素子類の製作手法確立に取り組んだ。主たる成果は下記 5 点である。

- ① 干渉型時間分解光電子顕微鏡法(ITR-PEEM)による表面プラズモンの顕微映像化
- ② 表面プラズモン映像解析シミュレーションの開発

- ③ SPの集光レンズなど、SP波干渉を利用した機能性構造を利用したSP光学素子の開発
- ④ 飛行時間型光電子顕微鏡(TOF-PEEM)による表面プラズモンの空間分解光電子分光
- ⑤ 光位相による表面プラズモンのコヒーレントコントロール

ITR-PEEMによる表面プラズモンの顕微映像化に成功し、表面プラズモン映像解析シミュレーションの開発に結びつけたことは大きな成果である。

研究成果は、6編の原著論文、15件の招待講演に纏められている。この研究結果に基づく特許1件を出願している。

SPの集光レンズなどSP光学素子の製作手法を確立し試料試作に結びつけたことは特筆すべきことである。また、飛行時間型光電子顕微鏡による表面プラズモンの空間分解光電子分光の実現、光位相による表面プラズモンのコヒーレントコントロールの実証、などその手法の応用も幅広く成果を得ている。中長期的な展望として、さらに時間分解能を高めた、SP波束そのものを観察する「アト秒PEEM」への展開を期待したい。

## 7. 主な論文等

### (A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1) 論文(原著論文)発表

##### 論文 (国際)

- **A. Kubo**, Y. S. Jung, H. K. Kim, and H. Petek, “Femtosecond microscopy of localized and propagating surface plasmons in silver gratings”, *J. Phys. B*, **40**, p. S259–S272 (2007). *Invited paper*.
- **A. Kubo**, N. Pontius, and H. Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Wave Packet Evolution at the Silver/Vacuum Interface”, *Nano Lett.* **7**, p. 470–475 (2007).
- **A. Kubo**, N. Pontius, and H. Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Propagation in a Silver Film”, *Ultrafast Phenomena XV*, p. 636–638 (2006), Proceedings of the 15th international conference on Ultrafast Phenomena.

##### 論文 (国内)

- **久保敦**, ペテック・ハルヴォエ: “フェムト秒時間分解光電子顕微鏡による表面プラズモンダイナミクス研究”, *J. Vac. Soc. Jpn.(真空)*, **51**, (2008), p. 368–376. *invited paper*.

#### (2) 特許出願

累積件数: 1件

US Patent 1件(未公開)

#### (3) 著書

- **A. Kubo**, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, H. K. Kim: “Femtosecond imaging of surface plasmon dynamics”, SPIE Nanotechnology E-Newsletter, 8 December, p.3-4, (2005)

(4) 招待講演(国際会議)

- **A. Kubo** and H. Petek, “Control of surface plasmons with phase-correlated femtosecond light fields.”, SPIE Optics + Photonics, NanoScience + Engineering, San Diego Convention Center, USA, August 10, 2008
- **A. Kubo**, “Coherent manipulation of surface plasmon polaritons in nano-scale optics”, Workshop on PNU-UT Collaborated Research, Kyoto, Japan, June 21, 2008
- **A. Kubo**, “Femtosecond microscopic study of dynamics of surface plasmon polariton”, ISIMS-2008, Tsukuba, Japan, March 13, 2008
- **A. Kubo** and H. Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Dynamics”, 46th IUVESTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Abashiri, Japan, May 24, 2006
- **A. Kubo**, N. Pontius, and H. Petek, “Femtosecond microscopy of surface plasmons in a structured silver film”, JSPS-UNT Joint Symposium on Nanoscale Materials for Optoelectronics and Biotechnology, Denton, Texas, USA, February 2, 2006

(5) コロキウム講演(Invited lecture)

- **A. Kubo** and H. Petek, “Femtosecond time-resolved microscopy of surface plasmon polariton dynamics at the silver/vacuum interface.”, Condensed matter colloquium, West Virginia University, West Virginia, USA, December 6, 2007

(6) 国際会議(口頭発表)

- **Atsushi Kubo**, and Hrvoje Petek, “Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Polaritons by PEEM”, The 5th International Conference on LEEM/PEEM, Himeji, Japan, October 16, 2006.
- **Atsushi Kubo**, and Hrvoje Petek, “Femtosecond microscopy and coherent control of surface plasmon propagation”, SPIE Optics and Photonics, Plasmonics: Metallic Nanostructures and their Optical Properties IV, San Diego, USA, August 13, 2006
- **Atsushi Kubo**, N. Pontius, Hrvoje Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Propagation in a Silver Film”, 15th International Conference on Ultrafast Phenomena, Pacific Grove, California, USA, August 3, 2006
- **Atsushi Kubo**, N. Pontius, Hrvoje Petek, “Femtosecond microscopy of surface plasmon propagation on a silver film”, American Physical Society, March Meeting, Baltimore, USA, March 15, 2006

(B) その他の主な成果

(1) 論文 (原著論文) 発表

論文 (国際)

- A. Winkelmann, V. Sametoglu, J. Zhao, A. Kubo, and H. Petek, “Angle-dependent study of a direct optical transition in the  $sp$  bands of Ag(111) by one- and two-photon photoemission”, Phys. Rev. B 76, p. 195428-1 – 11 (2007).