ナノスケール材料における電子ダイナミクスの観察：ナノメートル空間分解/フェムト秒時間分解ムービー

Charge Carrier Dynamics in Nano-scale Materials: Movie with Nano-meter Spatial & Femto-second Time Resolution.

筑波大学 数理物質科学研究科　久保　敦

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

派遣期間：2003 年 4 月 1 日～2007 年 12 月 31 日

April 1, 2003 – December 31, 2007

研究機関：Department of Physics and Astronomy, University of Pittsburgh,

G-01 Allen Hall, 3941 O'Hara St., Pittsburgh, PA 15260 USA

研究指導者：Prof. Hrvoje Petek

Light interacting with nano-structured metals or rough metal surfaces can interact with free electrons to excite collective density excitations known as surface plasmons (SPs). Recently, SPs have attracted much interest in subwavelength optics where they facilitate applications in ultra broad band communications, computations, and fabrications of integrated optical circuits. Frequencies and dynamical properties of SPs are determined by the dielectric properties of metal interfaces, the shapes of metal structures, and the inter-structure coupling. SPs are confined to surface structures with dimensions of subwavelength order, and the dynamical energy transfer between the material polarization and propagating electromagnetic fields takes place at the surface plasma frequency.

We combine the interferometric time-resolved two-photon photoemission (TR-2PP) technique with the photoelectron emission microscopy (PEEM) to image the spatio-temporal dynamics of localized surface plasmons. Employing this time-resolved PEEM (TR-PEEM) method, we generate movies and measure interferometric two-pulse correlations of individual plasmon resonances with <10-fs time and <50-nm spatial resolution.

研究目的

より'強力'な計算機能力への飽くなき要請により、情報処理素子の高速化・小型化は急ピッチで進んできた。その結果、今日のエレクトロニクスの動作速度は、配線接合の抵抗と静電容量により制限される物理的限界に達しつつある。エレクトロニクスよりも広い情報バンド幅を得るための手法の一つは光を情報伝達に用いるフォトニクスの利用であるが、光の回折限界のため小型・高集積化に対する不利がある。理想的な解決方法とは、ナノサイズでありながら光学的・電気的両方のシグナルを伝搬し得る、ハイブリッド型素子の開発であろう。 金属・誘電体界面に局在する電磁波モ

ード、「表面プラズモン (SP)」を情報伝達の担い手とするアイディアは、それを実現するための最有力候補である。近年発達したナノ構造製作技術やナノ領域分析法により、人工ナノ構造物の光学、“プラズモニクス”の端緒が開かれた。

本研究では、プラズモン素子を伝搬する SP の時間分解映像化を行う。SP の運動の様子を実際に映画のように見ることができたならば、高性能な素子開発のため極めて有用である。SP のダイナミクスは時空間的に微細な領域で進行するため、フェムト秒オーダーの時間分解能、および数十ナノメートル以下の空間分解能が計測法に要求される。本研究では、フェムト秒時間分解二光子光電子分光法(TR-2PP)と光電子顕微鏡法(PEEM)の２技法を融合させた、時間分解光電子顕微鏡法(TR-PEEM)を開発し、この課題にあたる。

研究経過

時間分解光電子顕微鏡の開発

近紫外フェムト秒レーザーを励起光源とし 10 フェムト秒の時間分解能を有する時間分解二光子光電子分光法、および光学顕微鏡を凌ぐ数十ナノメートルスケールの空間分解能を有する光電子顕微鏡法を組み合わせた時間分解光電子顕微鏡法（TR-PEEM）を開発した。これにより、固体の光-電子応答、特に局小領域における光による電子励起現象のフェムト秒時間分解映像化を可能にした。空間分解能 50nm、時間分解能 10fs、映像コマ間隔 0.33fs を達成したが、これは電子顕微鏡の時間分解能を一挙に 12 桁引き上げたものであり、凝縮系素励起の映像として世界最速である。

表面プラズモンのフェムト秒時間分解映像

上述の TR-PEEM 法を用い、特に金属系材料からなる微細構造の光-電子応答において重要な、表面プラズモン(SP)を世界で初めてフェムト秒時間分解映像化した。具体的な成果を以下に挙げる。

1. 微小領域に閉じ込められ、数 100 テラヘルツで振動する SP の周波数ゆらぎや減衰の様子の映像化。
2. 光速に近い速度で運動するプラズモン波束の伝搬の映像化。波束の群速度，および寿命の実験的決定。SPP 伝搬における波束の分散的性質が金属の複素誘電関数で決定される事の理論的解明。
3. 金属グレーティングに励起される 2 種類の表面プラズモンモードである、伝搬型 SP と局在型 SP とのカップリング現象の発見。
4. 収束イオンビーム刻印法、および分子ビームエピタキシー法を用いたナノスケールの SP 素子の製作、ならびに SP 波のレンズ集光や干渉現象の映像化。
5. SP 波束運動のシミュレーターの開発。

上記のうち、1、および 2 の詳細を以下に述べる。

1.の映像の、代表的なフレームを図.1 に示す。試料は銀蒸着膜であり、表面の微細な‘荒

れ’に局在する SP が 4 個観察されている。励起光は時間幅 10fs、波長 400nm のフェムト秒レーザーパルスであり、マッハ-ツェンダー干渉計に通すことにより遅延時間 τ_d を隔てた同軸のパルス対に整形している。TR-PEEM 動画の取得は、τ_d を $n\times\pi/2$ rd [n = 0, 1, 2, …]のように、400 nm 搬送波の $\pi/2$ rd (1/4 周期, 0.33 fs)のステップで増大させながら、PEEM 像を CCD カメラで撮影する事で行う。銀蒸着膜中の自由電子は、400nm 光の二光子吸収により真空中に放出される（二光子光電子）。この際に、400nm 光照射が共鳴的な SP 励起を伴う場合、SP 準位を実の中間状態とする二光子過程となるため光電子放出確率は著しく増大する。このため、光電子放出強度の顕微像を PEEM で観測すると個々の SP が明のコントラストとして画像化される。

ポンプパルス励起された個々の SP は、それぞれが固有の固有振動数を有する。それらの SP は、パルス光の時間幅内では搬送波の周波数に合わせて強制的に同一位相でドライブされるが（図.1 左上）、パルス光が過ぎ去ると共にドット固有の周波数へとシフトしていく。この周波数シフトは中間的な遅延領域（$10\times2\pi$ (13.3 fs) < τ_d < $30\times2\pi$ (40.0 fs)、図 1 下部）における SP 振動位相のばらつきとして観測される。図 1 では、搬送波位相に対して C のみが早まり、他(A, B, D)は遅れていくのが見て取れる。この結果から、表面プラズモン C の固有振動数は搬送波周期より僅かに高く、他は逆に低い事が分かる。長い遅延領域($\tau_d \geq 30 \times 2\pi$ (>40.0 fs)、図 1 右上)では τ_d が SP の寿命を大きく超えており、プローブパルス到達までにすっかりコヒーレンスを失ってしいるため、各 SP はもはや振動を示さない。なお、4 個の SP のコヒーレント寿命は 4.9-5.8 fs と求められた。

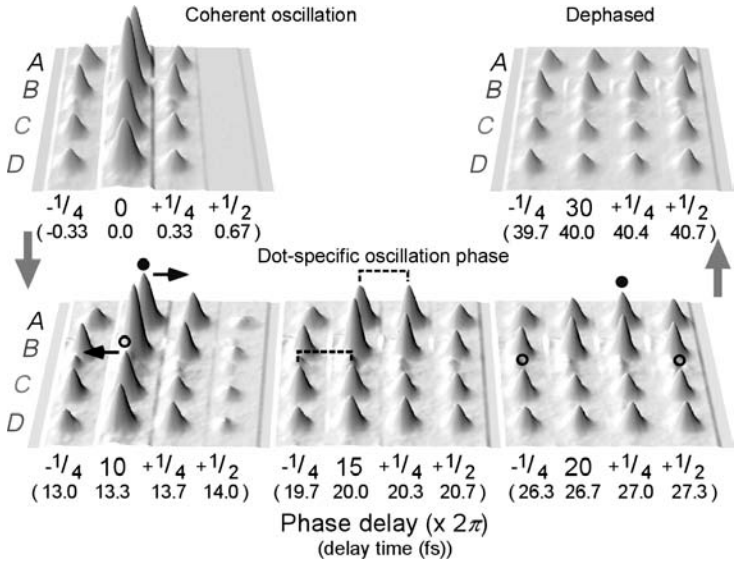

Fig.1: Selected frames of TR-PEEM movie of four localized plasmons. The delay time between pump and probe pulses (τ_d) is advanced from −0.33 fs to 40.69 fs or from −1/4 × 2π rd to (30+1/2) × 2π rd with an increment step of 0.33 fs or 1/2π rd. Phase forwarding of dot C and retarding of dots A are indicated with markers for the intermediate delay range (10–20 × 2π rd).

2.の映像の例として､銀薄膜のスリット端から伝搬する SP の代表的なコマを図.2 に示す。遅延時間 τ_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（図.2(a-e)）。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相当する。また τ_d が SP の寿命(12fs)を大きく超える領域（図.2(f)）では、SP のコヒーレンスの喪失のため、波状パターンの振幅が減衰している。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、銀表面領域におけ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を反映したものである事が示される。ポンプ光励起の SP 波束とプローブ光励起の局所分極との干渉に由来する分極ビートの空間パターンが τ_d の増大に伴い変化するため、ITR-PEEM 映像の τ_d -依存性から SP 波束のダイナミクスを読み取る事ができる。

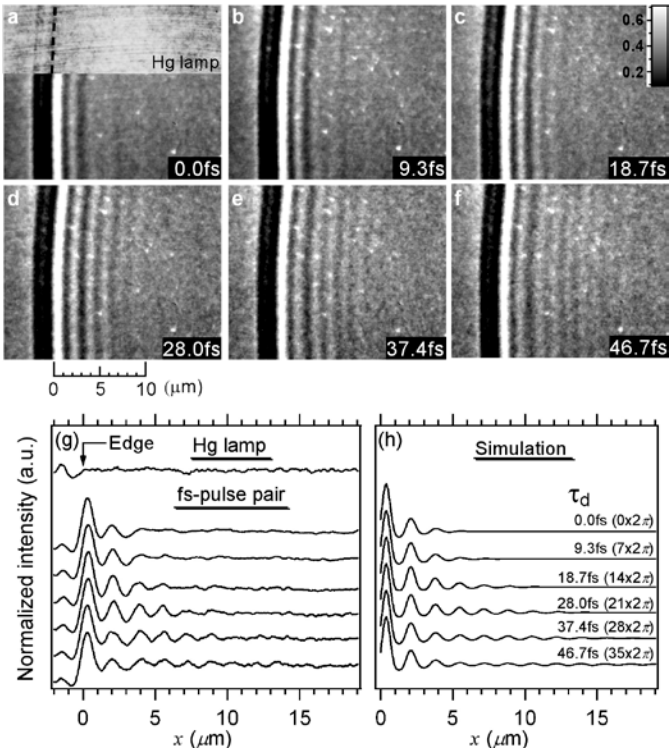

Fig.2: (a-f); TR-PEEM movie frames of the silver film. The delay time τ_d (phase) for each image is advanced from (a) 0.0 fs (0 $\times 2\pi$ rd), to (f) 46.7 fs ($35\times 2\pi$ rd) in steps of 9.3 fs ($7\times 2\pi$ rd). Inset of (a) shows the Ag film topography measured with a Hg lamp excitation. The broken line locates the edge of a groove. (g) Intensity profiles of (a-f) and (h) their simulation for the corresponding τ_d.

TR-PEEM 映像から、SP 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、シミュレーションによる解析を行った。金属構造物の電磁波応答解析には FDTD 法が広く用いられているが、多くの場合金属

の誘電特性に Drude モデルを使用しており、本研究で用いた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。そこで本研究では、光-SP 結合ポイントにおける SP 波束をフーリエ成分に分解し、各成分の位相速度と減衰長を制御パラメーターとする事で、任意の SP 分散を取り込めるシミュレーション法を開発した。その結果、分光学的手法により決定された銀の複素誘電関数から導出される SP の複素波数ベクトルにより、SP 伝搬のダイナミクスが良く説明できることを見出した。図.2(h)はその様にして得られた SP の 1 次元的な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。また、当手法を 2 次元に拡張したケースにおいても実験結果との良い一致を確認している。

考察

フェムト秒パルス対を光源とする時間分解光電子顕微鏡法(TR-PEEM)により、表面プラズモン (SP)のダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で顕微映像化する事ができる。シミュレーションによる映像解析の結果、SP 波束の特性の大枠は物質の誘電的性質により説明できる事が明らかになった。本研究で示したように、動く波束の映像を実際に提示する事は説得力があり意義があると考えられる。TR-PEEM は、

・サブ波長空間分解能
・超高速時間分解光電子分光法との親和性
・データ取得時間の短さ

の 3 点を備えており、ナノスケールでのフェムト秒時間分解映像を取得するために最も優れた方法のひとつである。これらの長所は、

・真空中での測定
・試料に伝導性を要する
・光電子放出を生じるだけのフォトンエネルギーが必要

といった制限を考慮しても十分魅力的である。PEEM は高性能化が進んでおり、数 nm を切る空間分解能が達成されている他、電子エネルギー分析器や電子スピン検出器等を組み込む事も可能になっている。これを例えばアト秒光パルスと組み合わせ、ナノメートル・サブフェムト秒領域のダイナミクス研究に適用する事も可能になって行くと思われる。金属/半導体複合材料からなるナノ構造の光-電子変換、エネルギー移動、励起の緩和過程の研究や、コヒーレント波で情報伝達を行う将来デバイスの設計・検証等への適用が期待できる。

研究発表

誌上発表

1. 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” **Physical Review** B 76, 195428-1 - 11 (2007)

2. A. Kubo, Y. S. Jung, H. K. Kim, and H. Petek, “Femtosecond microscopy of localized and propagating surface plasmons in silver gratings”, **Journal of Physics B** 40, S259-S272 (2007)
3. A. Kubo, N. Pontius, and H. Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Wave Packet Evolution at the Silver/Vacuum Interface”, **Nano Letters** 7, 470-475 (2007)
4. A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, H. K. Kim, “Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Dynamics in a Nanostructured Silver Film”, **Nano Letters** 5, 1123-1127 (2005)
5. A. Kubo, N. Pontius, and H. Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Propagation in a Silver Film”, **Springer Series in Chemical Physics 88**, **Ultrafast Phenomena XV**, 636-638 (2007)
6. H. Petek, V. Sametoglu, N. Pontius, and A. Kubo, “Imaging of surface plasmon dynamics in nanostructured silver films”, **IQEC,** 2005, 112 (2005)
7. A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, H. K. Kim, “Imaging of localized silver plasmon dynamics with sub-fs time and nano-meter spatial resolution”, **Springer Series in Chemical Physics 79**, **Ultrafast Phenomena XIV**, 645-649 (2005) ***(invited)***
8. 久保　敦、ハルヴォエ　ペテック, “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”, **Journal of the Vacuum Society of Japan**, 51, 368-376 (2008)
9. 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)
10. A. Kubo and H. Petek, “Hybrid Microscopy Reveals Surface Plasmon Dynamics”, **PHOTONICS SPECTRA**, September, p.104 (2005)

口頭発表

1. Atsushi Kubo and Hrvoje Petek, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton Dynamics”, **46th IUVSTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics**, Abashiri, Japan, May 24, (2006) ***(invited)***
2. Atsushi Kubo, Niko Pontius, and Hrvoje Petek, “Femtosecond microscopy of surface plasmons in a structured silver film”, **JSPS–UNT Joint Symposium on Nanoscale Materials for Optoelectronics and Biotechnology**, Denton, Texus, USA, February 2, (2006) ***(invited)***
3. Atsushi Kubo, Niko Pontius, and Hrvoje Petek, “Femtosecond microscopy and coherent control of surface plasmons on a silver film”, **36th Winter Colloquium on The Physics of Quantum Electronics**, Snowbird, Utah, USA, January 3, (2006). ***(invited)***
4. Atsushi Kubo, Ken Onda, Hrvoje Petek, Zhijun Sun, Yun Suk Jung, Hong Koo Kim, ”Imaging of localized silver plasmon dynamics with sub-fs time and nano-meter spatial resolution”, **14th International Conference on Ultrafast Phenomena**, Niigata, Japan, July 25, (2004) ***(invited)***
5. 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).

6. 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)
7. 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)
8. 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)
9. Atsushi Kubo, Ken Onda, Hrvoje Petek, Zhijun Sun, Yun Suk Jung, Hong Koo Kim “Femtosecond Imaging of Surface Plasmon Dynamics on a Nano-Structured Silver film”, **Surface Plasmon Photonics 2**, Graz, Austria, May, 22, (2005)
10. 久保敦、“銀ナノ構造における表面プラズモンダイナミクスのフェムト秒顕微観察とコヒーレントコントロール”、第 3 回光－分子強結合反応場研究講演会、北海道大学、2006 年 2 月 20 日***(invited)***
11. 久保敦，Niko Pontius，Hrvoje Petek、「干渉型時間分解光電子顕微鏡による銀表面プラズモン伝播の観察」日本物理学会　第 61 回年次大会　2006 年 3 月 27 日　於　松山大学
12. ○久保敦，恩田健，Hrvoje Petek，Zhijun Sun，Yun Suk Jung，Hong Koo Kim、「時間分解二光子光電子顕微鏡法による銀グレーティング上局在プラズモン振動の 0.3fs時間・50nm空間分解イメージング」　第 65 回応用物理学会学術講演会　2005 年 3 月 29 日　於　埼玉大学
13. ○久保敦，恩田健，Hrvoje Petek，Zhijun Sun，Yun Suk Jung，Hong Koo Kim、「時間分解二光子光電子顕微鏡法(TR-PEEM)による、銀グレーティング上局在プラズモンのサブフェムト秒時間・ナノメートル空間分解イメージング」　第 5 回表面エレクトロニクス研究会　2004 年 8 月 2 日　於　東大物性研