

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23760044

研究課題名（和文） 二光子蛍光顕微鏡法によるフェムト秒プラズモン波束の映像化

研究課題名（英文） Visualization of femtosecond plasmon wave-packet by two-photon fluorescence microscopy

研究代表者 久保 敦 (KUBO ATSUSHI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：10500283

研究成果の概要（和文）：

パルス幅 10 フェムト秒の近赤外超短パルスレーザーを励起光源に用いた時間分解二光子蛍光顕微鏡法を開発し、金属薄膜上を伝搬する表面プラズモンの波束の動きを、フェムト秒の時間分解能で動的に可視化することに成功した。波束の映像データの解析から、波束の群速度、位相速度、寿命、伝搬距離、並びに伝搬に伴う波束の変形を定量的に決定する手法を確立した。これらの値を多層膜における表面波の固有モード方程式解と比較し、妥当な結果である事を確認した。

研究成果の概要（英文）：

Motions of propagation of surface plasmon wave packets on metal films are visualized at a femtosecond time resolution by a newly developed time-resolved two-photon fluorescence microscopy using a 10 fs infrared pulse laser as the excitation source. Analyses of the time-resolved movies quantitatively determine the group velocity, the phase velocity, the lifetime, the propagation length, and the deformation of wave packets. These experimentally determined parameters are in good consistency with the values estimated from an eigenmode function of the multilayer system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用光学・量子光工学

キーワード：表面プラズモン、フェムト秒、時間分解、蛍光顕微鏡、微小光学、多光子励起

## 1. 研究開始当初の背景

表面プラズモン(SP)は金属-誘電体界面に沿って伝搬するコヒーレントな電子密度波である。ほぼ光速に等しい群速度をもち、かつ光の回折限界以下の微小領域を伝搬する事が可能である。デジタル情報を SP 波束の列に載せて情報処理を行う、「プラズモニック・デバイス」により、フォトリソの高速性とエレクトロニクスの高集積性を兼ね備えた、次世代デバイスが実現する。この様な「プラズモニック・デバイス」の回路は、SP 波束の伝搬・処理の為の微小導波路から構成される。導波路の具体例としては、金属-絶縁

体-金属(MIM)型、V字溝型、金属ストリップ型、などが既に報告されている。

プラズモニック・デバイス実用化の上で重要な特性は、1.SPの伝搬距離、2.モードの空間分布、3.周波数特性(分散)、の三点である。これらを実験的に決定するには、近接場光学顕微鏡(SNOM)や光電子顕微鏡(PEEM)など、顕微鏡による観察がたいへん有効である。レーザー光で導波路に SP を励起し、その空間的な形態を画像化する事が可能である。

ところで、これら SP の画像化には連続発振(cw)レーザーが用いられる場合がほとんどである。しかしながら、高速動作する SP 素

子の実証方法として、これだけでは不十分である。超短パルスレーザーを用いた、超短パルス SP 波束の実時間での伝搬特性解析が必要である。プラズモニック回路においては、プラズモン波束を 10 フェムト秒台まで短くすれば原理的に数 10 THz の信号バンド幅を得る事が可能である。この様な超高速回路の検証には、フェムト秒時間分解能を有する顕微鏡法を用いての、SP 波束の時間的・空間的な分散広がりや、導波路形状に伴う SP 減衰距離の変化の評価が欠かせないものとなる。

この様な時間分解顕微鏡は、フェムト秒レーザーを基にしたポンプ-プローブ法を顕微鏡と組み合わせる事で実現する。これまでに我々は、時間分解二光子光電子分光法を PEEM と組み合わせ、フェムト秒時間分解 PEEM を構築し、銀薄膜を伝搬する SP 波束の運動を時間分解能 10fs、空間分解能 50nm で映像化している。当手法は世界最高の時間分解能を有する顕微鏡法であるが、しかし、

- ・超高真空中での計測である
  - ・励起光波長が近紫外域に限定される
  - ・分光学的な情報の取得が困難である
- 等の不自由さがあった。SP の伝搬距離は近紫外領域では急速に減少し、銀-真空界面の場合  $4\mu\text{m}$  にまで短縮してしまう。

この様な計測の不自由さを緩和し、SP 伝搬距離の長い近赤外領域の利用を可能にすることを目的として、我々は「時間分解二光子蛍光顕微鏡法」による SP 波束イメージングの構築を行ってきた。当手法では、SP を光学顕微鏡で観測可能な伝搬光に変換するため、薄い色素層を金属膜表面に塗布する。SP 波束の励起にはフェムト秒チタン・サファイアレーザーを用いる。SP に由来する表面電場の二光子吸収により色素を励起し、発せられる蛍光を対物レンズと CCD カメラで画像化する。これまでに、フェムト秒レーザーの照射により、金属薄膜エッジから伝搬する SP のビート構造の観察に成功している。

## 2. 研究の目的

当研究では、二光子蛍光顕微鏡法による SP のフェムト秒時間分解映像化の研究を進展させ、金属表面を伝搬する波束状 SP のダイナミクスの時間分解映像化を実現する。フェムト秒パルスの時間幅を  $<10\text{fs}$  に圧縮し、時間分解能として 10fs 以上を達成する。

## 3. 研究の方法

### (1) 10 フェムト秒位相相関パルス対光源の最適化

お互いの相対的な位相関係が固定された「位相相関パルス対」を励起光源に用い、SP 波束の時間分解観察を行う。パルス幅 10 フェムト秒のチタン・サファイアレーザーからの出力を、マッハツェンダー干渉計(MZI)に

通す事により、同軸のパルス対に整形する。MZI の光路長はピエゾ素子でフィードバック制御されており、パルス対間の遅延時間( $\tau$ )を  $<1/50$  波長の精度で決定する。群速度分散補償の光学系により、試料表面上でパルス幅が最小化される様調整する。フェムト秒レーザーのスペクトルは広く 650~900nm に渡る為、波長板や大気等の影響でパルス幅が広がりやすい。負分散チャープミラー、およびプリズム対を用い、試料面上でパルス幅  $<10\text{fs}$  となる様に調整する。

(2) 蛍光薄膜コート付き金属薄膜試料の製作  
表面プラズモン波束を導波させ、その伝搬の様子を可視化するための試料を製作する。超高真空チャンバー内で表面を清浄化したシリコン基板に銀を角度蒸着する事で、プラズモン光学素子を製作する。さらに色素(dye)をドーブした PMMA をプラズモニック構造上にスピンコートし、プラズモン-伝搬光の変換を行う。

## 4. 研究成果

フェムト秒チタン・サファイアレーザーを励起光源とする二光子蛍光顕微鏡法を用い、銀 (Ag) 蒸着膜表面に励起された表面電磁場の空間的分布、およびその時間発展を、空間分解能  $0.5\mu\text{m}$ 、時間分解能 10 fs で可視化した。パルスレーザー光の照射に伴い、試料表面には SPP とレーザー光との干渉ビートが形成される。表面電磁場のビート強度の空間的なパターンが、Ag 表面に塗布した蛍光層によって伝搬光に変換され、光学顕微鏡により画像化される。入射光にフェムト秒位相相関ポンプ-プローブパルス対を用い、ポンプ-プローブ遅延時間  $\tau$  を増大させながら、順次表面電磁場の蛍光顕微像を取得していく事により、プラズモン波束の伝搬をビートパターンの空間的な変位として可視化する事が可能になる。

本装置の概略を Fig.1 に示す。試料は Si 基板に真空蒸着した Ag 薄膜であり、さらに表面に極薄の蛍光層を形成する目的で、色素をドーブした PMMA をコートしている。  $\tau$  を 0 から 100 fs まで増大するにつれ、波束が試料表面上を  $80\mu\text{m}$  程度伝搬する様子が可視化さ

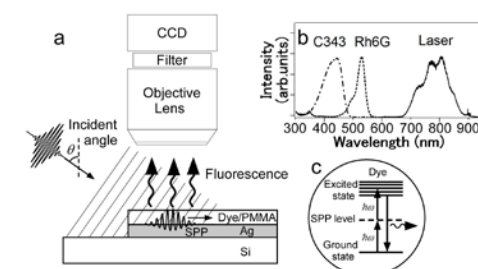


Fig.1 二光子蛍光顕微鏡法による表面プラズモン波束イメージングの実験法概略。

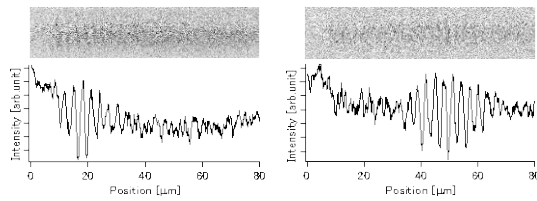


Fig.2 表面プラズモン波束の時間分解映像のスナップショット：(a)  $\tau=13.3$  fs、(b)同 53.2 fs。それぞれの像の断面を併せて示す。

れた。取得した SPP 波束の時間分解映像から代表的な 2 つのフレーム ( $\tau=13.3$  fs, 53.2 fs) を抜き出し、Fig.2 に示す。 $\tau$  の増大に伴いビートパターンが右方向に移動している。各スナップショットの断面図からビートの中心位置や振幅、空間広がりなどの  $\tau$  依存性を見積もることで、波束の群速度、寿命、および分散広がりなどを定量的に決定した。

さらに、それらの値の妥当性を評価するため、試料の多層膜モデル構造の電磁場固有値方程式を解き、表面プラズモンの複素分散曲線を算出した (Fig.3)。これにより Ag 表面への極薄の PMMA 層の存在による屈折率変調が、SPP の群速度や波長に与える影響を定量的に評価する事が可能になる。

実験結果から導いた波束の群速度、寿命、

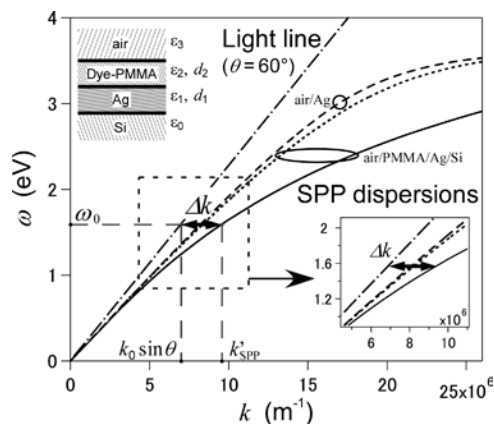


Fig.3 大気/Ag (破線)、大気/PMMA(20 nm)/Ag/Si 界面、および大気/PMMA(100 nm)/Ag/Si (実線) に対する SPP 分散曲線を、ライト・ライン (入射角  $60^\circ$ 、一点鎖線) と共に示す。

分散などの動的な物理量は、上述の分散曲線から計算される値と良い一致を示した。この結果は、当手法が SP 波束の可視化法として正しく機能しており、高速で運動する波束の動的な物理量を実験的に直接決定する方法として有用である事を示すものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

(1) T. Hattori, A. Kubo, K. Oguri, H. Nakano, H. T. Miyazaki, “Imaging of Surface Plasmon Polaritons Using Femtosecond Laser Excited Two-Photon Fluorescence Microscopy”, The Review of Laser Engineering, 査読有, Vol.40, 2012, p.603, [http://www.lsj.or.jp/laser/11\\_2.html](http://www.lsj.or.jp/laser/11_2.html)

(2) A. Kubo, “Ultrafast Dynamics of Photo-Excited Nano-Structured Metal Surfaces by Femtosecond Time-Resolved Photoemission Electron Microscopy”, The Review of Laser Engineering, 査読有, Vol.40, 2012, p.570 [http://www.lsj.or.jp/laser/11\\_2.html](http://www.lsj.or.jp/laser/11_2.html)

(3) T. Hattori, A. Kubo, K. Oguri, H. Nakano, H. T. Miyazaki, “Femtosecond Laser-Excited Two-Photon Fluorescence Microscopy of Surface Plasmon Polariton”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.51, 2012, p.04DG03-1-4, DOI: 10.1143/JJAP.51.04DG03

(4) A. Kubo, “Imaging and characterization of femtosecond surface plasmon wave packets on a silver film”, IEEE Conference Publications, 14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Vol.1, 2012, p.1-4, 査読無, DOI: 10.1109/ICTON.2012.6254496

(5) A. Kubo, H. Petek, “Imaging of Surface Plasmon Polariton Fields by Femtosecond Laser Excited Photoemission Electron Microscopy”, Journal of The Surface Science Society of Japan, 査読有, Vol.33, 2012, p.235-241 DOI: 10.1380/jsssj.33.235

(6) I. Katayama, S. Koga, K. Shudo, J. Takeda, T. Shimada, A. Kubo, S. Hishita, D. Fujita, M. Kitajima, “Ultrafast Dynamics of Surface-Enhanced Raman Scattering Due to Au Nanostructures”, Nano Letters, 査読有, Vol.11, 2011, p. 2648-2654, DOI: 10.1021/nl200667t

(7) L. Zhang, A. Kubo, L. Wang, H. Petek, T. Seideman, “Imaging of surface plasmon polariton fields excited at a nanometer-scale slit”, Physical Review B, 査読有, Vol.84, 2011, p. 245442-1-10, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245442

[学会発表] (計 19 件)

(1) 諸徳寺 匠、久保 敦、江口 美陽、笠谷 岳士、宮崎 英樹、“マイクロマニピュレーション

法により製作した金ナノ粒子配列構造のプラズマ共鳴散乱とフェムト秒時間分解相関測定”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 28 日, 神奈川工科大学, 神奈川

(2) Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, “Near-field properties of plasmonic nanostructures probed by nonlinear photoemission electron microscopy”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 03 月 27 日, 神奈川工科大学, 神奈川

(3) 諸徳寺 匠, 久保 敦, 江口 美陽, 笠谷 岳士, 宮崎 英樹, “金ナノ粒子配列構造の局在型表面プラズモン共鳴散乱とフェムト秒時間分解相関測定”, 第 10 回プラズモニクスシンポジウム, 2013 年 01 月 26 日, 神戸大学, 兵庫

(4) A. Kubo, “Ultrafast Dynamics of Surface Plasmon Wave Packet”, The 72nd Okazaki Conference (招待講演), 2013 年 01 月 09 日, 分子科学研究所, 愛知

(5) 久保 敦, “プラズモニックデバイス開発に向けて: プラズモン波の可視化・映像化”, 光エレクトロニクス研究会 第 285 回研究会 (招待講演), 2012 年 12 月 16 日, 東京理科大学森戸記念館, 東京

(6) 久保 敦, “波束運動の動的パラメータの実験的決定”, 分子研研究会「新しい光の創成と物質科学-精密計測と操作への展開」, 2012 年 10 月 11 日, 分子科学研究所, 愛知

(7) A. Kubo, T. Hattori, T. Shotokuji, H. T. Miyazaki, Visualization and Characterization of Surface Plasmon Wave Packet by Femtosecond Laser Excited Two-Photon Fluorescence Microscopy, Tsukuba Nanotechnology Symposium, 2012 年 07 月 27 日, Tsukuba, Japan

(8) A. Kubo, “Imaging and characterization of femtosecond surface plasmon wave packets on a silver film”, International Conference on Transparent Optical Networks 2012 (招待講演), 2012 年 7 月 3 日, Coventry, UK

(9) A. Kubo, T. Hattori, H. T. Miyazaki, K. Oguri, H. Nakano, “Femtosecond imaging of near-infrared surface plasmon polariton wave packet”, Yamada Conference LXVI, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 2012 年 06 月 02 日, Miraikan, Tokyo, Japan

(10) Q. Sun, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, “Probing femtosecond plasmon

dynamics in gold nanostructures by time-resolved multi-photon photoemission microscopy”, Yamada Conference LXVI, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 2012 年 06 月 02 日, Miraikan, Tokyo, Japan

(11) 久保 敦, 服部 竜己, 小栗 克弥, 中野 秀俊, 宮崎 英樹, “フェムト秒表面プラズモン波束の時間分解ダイナミクス”, 2012 年春季日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, 関西学院大学, 兵庫

(12) 服部 竜己, 久保 敦, 小栗 克弥, 中野 秀俊, 宮崎 英樹, “Ag 表面プラズモンポラリトンの伝搬特性の実験的評価”, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学, 東京

(13) A. Kubo, T. Hattori, H. T. Miyazaki, K. Oguri, H. Nakano, “Femtosecond Microscopy of Surface Plasmon Polariton”, 2011 Tsukuba Nanotechnology Symposium, 2011 年 12 月 16 日, Tsukuba, Japan

(14) 久保敦, “電子・光学顕微鏡のフェムト秒時間分解化とプラズモン波束の可視化”, 日本分光学会ナノ分光部会シンポジウム「ナノで分光してはじめて観えてきたこと」(招待講演), 2011 年 12 月 16 日, 理化学研究所, 埼玉

(15) 服部 竜己, 久保 敦, “Ag 薄膜の表面プラズモンポラリトン波束の伝搬特性”, 表面・界面スペクトロスコーピー2011, 2011 年 12 月 2 日, マホロバ・ツインズ三浦, 神奈川

(16) 久保敦, “フェムト秒時間分解光電子顕微鏡/蛍光顕微鏡法による表面励起現象の可視化”, ナノプローブテクノロジー第 167 委員会 第 64 回研究会 (招待講演), 2011 年 11 月 24 日, 慶応大学 日吉キャンパス, 神奈川

(17) T. Hattori, A. Kubo, K. Oguri, H. Nakano, H. T. Miyazaki, “Femtosecond Two-photon Fluorescence Microscopy of Surface Plasmon Polariton”, SSDM2011, 2011 年 9 月 29 日, 愛知県産業労働センター, 愛知

(18) 服部 竜己, 久保 敦, 小栗 克弥, 中野 秀俊, 宮崎 英樹, “フェムト秒時間分解蛍光顕微鏡法による銀表面プラズモン波束の観察と評価”, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 30 日, 山形大学, 山形

〔図書〕（計 1 件）

(1) H. Petek, A. Kubo, “Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization”, World Scientific, 2012, p.183-210

〔産業財産権〕

○取得状況（計 1 件）

名称：Ultrafast Microscopy of Surface Electromagnetic Fields

発明者：H. Petek, A. Kubo, N. Pontius

権利者：H. Petek, A. Kubo, N. Pontius

種類：United States Patent

番号：8, 085, 406

取得年月日：2011 年 12 月 27 日

国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

筑波大学数理物質科学研究科 久保研究室

<http://www.u.tsukuba.ac.jp/~kubo.atsushi.ka/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久保 敦 (KUBO ATSUSHI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：10500283