

## IX-4. 表面物性グループ

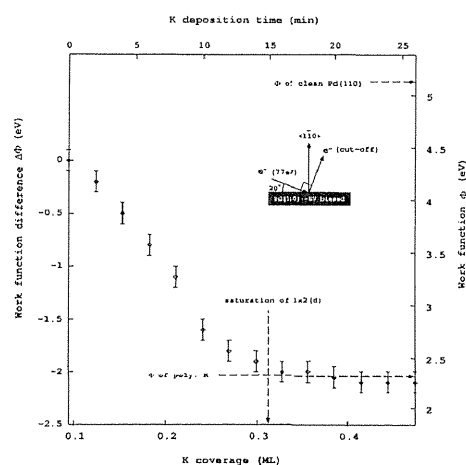
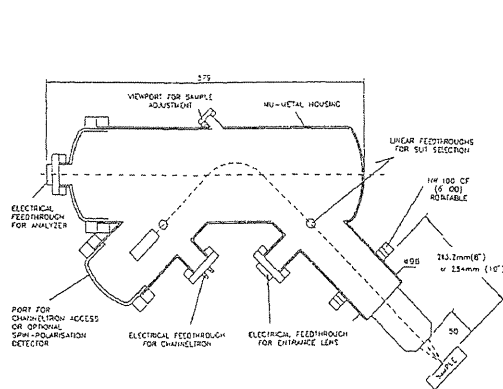
講師 東山和幸  
 助教 久保敦  
 大学院生 1名

超高真空技術の進歩によって今日では比較的容易に原子レベルで清浄な固体表面を得ることができるようになってきた。表面物性グループでは各種の分光法と顕微鏡を併用して固体表面の基礎物性（東山）と表面ダイナミクス（久保）の研究を行っている。

### 【1】固体表面における吸着の初期過程（東山）

#### (1) エネルギー損失分光法による仕事関数の測定

遷移金属表面にアルカリ金属を吸着させると劇的に仕事関数が減少することは古くから知られている。有名な例はフィラメント材料のタングステンへのセシウム吸着である。仕事関数は物質の電気陰性度と良く相関し、また表面付近の電子の真空側へのしみ出しによって形成される電気二重層の強さにも依存する。セシウムの吸着によって電気二重層の depolarization が生じて仕事関数が減少したと考えられる。仕事関数はマクロな量であるにもかかわらず、ミクロな原子構造と電子状態に密接に関係しており、表面系を特徴付ける重要なパラメーターである。仕事関数は電界放出法、ケルビン・プローブ法、光電子分光法などで測定できるが、それぞれ一長一短ある。研究室では、LEED 電子銃から放出される電子線を表面に照射し、散乱された電子を静電偏向型エネルギー分析器で検出する方法を用いている。分析器は図に示すようにエネルギー分解・掃引を行う同軸円筒鏡とチャンネルトロン検出器からなる。角度積分型であるため、微小な照射電流で十分な統計性をもった信号の検出が可能である。この点は電子照射による表面の改変を防ぐ上で重要である。この手法では非弾性散乱された電子のゼロエネルギーの変化から相対的な仕事関数の変化を求めることができる。図にパラジウム(110)1x2 表面の仕事関数のカリウム吸着量依存性を示す。吸着初期の仕事関数の減少は、また仕事関数だけではなく、プラズモン損失やバンド間遷移に由来する構造の検出も容易である。今後は炭素を含む高分子の吸着過程の研究を予定している。



#### (2) 極高真空電界放射顕微鏡の試作と局所仕事関数の測定

カーボンファイバーなどの針状物質ではパッチと呼ばれる微小領域ごとに仕事関数は異なる。その計測のため、極高真空 (10E-12 Torr 台) で動作する電界放射顕微鏡 (FEM) を試作している。

## 【2】表面プラズモンのフェムト秒ダイナミクス (久保敦)

### (1) フェムト秒時間分解二光子蛍光顕微鏡法による表面プラズモン波束の伝搬の映像化

コヒーレントな電荷密度波であり光に類似した性質を有する表面プラズモンポラリトンの「波束」をフェムト秒レーザーパルスにより励起し、その動的な挙動をフェムト秒の時間分解能で映像化する事に成功した。この方法により、プラズモン波束の伝搬、広がり、減衰、さらには干渉や反射といった動的な性質を解明する事が可能になる。

表面プラズモン(SP)は光の回折限界以下の微小領域を伝搬可能であるため、プラズモンの波で情報伝達を行う微小・高集積なプラズモニック素子の実現が期待されている。このような素子では情報はプラズモンの「波束列」で表される。しかしながら、現在のプラズモン研究は励起光に連続発振レーザーを用いたものが大部分であり、広いスペクトル成分を含む超短パルス波束の振る舞いについては殆ど研究がなされていない。

本研究では、自作の10フェムト秒チタン・サファイアレーザーを励起光源に用いた二光子蛍光顕微鏡法を開発し、近赤外領域の表面プラズモン波束の時間分解映像化に世界で初めて成功した。実験の概略を図.1に示す。試料はエッジ端を有する銀蒸着膜であり、その上に蛍光薄膜を形成している。フェムト秒パルス(ポンプパルス)は銀エッジ端でSPモードに結合し、励起されたSP波束が銀表面に沿って伝搬を開始する。この波束を、遅延時間 $\tau$ で照射したプローブパルスと干渉させ、銀表面に分極ビートを形成する。この分極ビートの強度分布を蛍光膜からの発光強度の分布として写し取り、対物レンズとCCDカメラによって画像化する。

図.2(a)に得られた画像の代表的なスナップショット、図.2(b)にその断面(プロファイル)を示す。遅延時間 $\tau$ : 0~100 fsにおいて、画面左側のエッジ端から右方向へ向かってSP波束が伝搬している様子が明瞭に観察されている。これより、波束の群速度が $0.91c$  ( $c$ :光速)と決定された。他に、位相速度、伝搬距離、寿命等を本実験結果から決定する事が原理的に可能である。

表面プラズモン波束の時間分解映像化の第一報告は、久保、Pontius, Petekらによる時間分解二光子光電子顕微鏡法によるものである(Nano Lett. 7, 470 (2007))。しかしその実験では近紫外レーザーを用いており、光子エネルギーが比較的高いために波束の寿命がたいへん短く(12fs)、波束の伝搬距離は $4\mu\text{m}$ にすぎなかった。今回は新規な実験手法の開発により近赤外領域の波束の画像化を可能にし、電子-電子散乱による位相緩和を低減することにより、 $80\mu\text{m}$ 以上に渡る波束伝搬を観察した。このような近赤外領域の長いSP伝搬はプラズモニック素子研究の分野では特に重要視されている。またプラズモニクスと関連の強いフォトンクスにおいても、通信帯と呼ばれる近赤外光の重要性が高い。本研究の成果はこの様な観点から見ても実際的な要請に合致し、プラズモニック素子やデバイスにおける波束ダイナミクスの解明・評価に用いる事ができると考えられる。

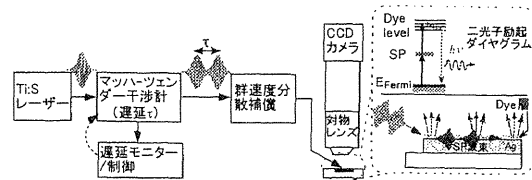


図.1: フェムト秒二光子蛍光顕微鏡法による表面プラズモン波束の映像化の概略

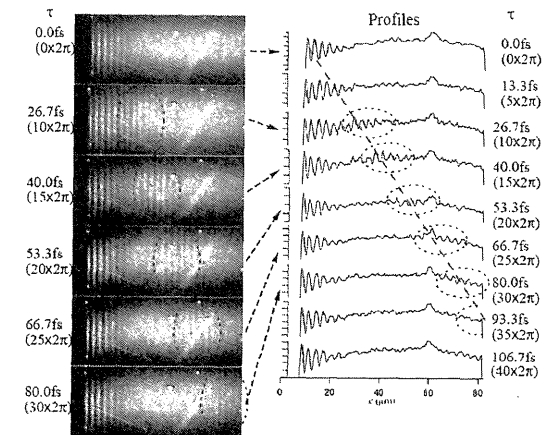


図.2: (a) 表面プラズモン波束伝搬映像のスナップショット。(b)同プロファイル

(2) フェムト秒時間分解全反射顕微鏡法による単一金ナノ粒子の表面プラズモン寿命の計測  
 単一の金 (Au) ナノ粒子に担持される局在型表面プラズモン(Mie プラズモン)のコヒーレント寿命を、フェムト秒時間分解全反射顕微鏡を構築し測定することに成功した。

金属ナノ粒子は形状やサイズに固有の表面プラズモン固有振動数を有しており、これら固有モードを共鳴的に励起することで金属表面における電場強度が外場にくらべ 100 倍以上増幅される。この電場増幅機構にはコヒーレント寿命内 (数フェムト秒程度) での局所的な分極と外場との干渉効果が重要な役割を果たしている。コヒーレント寿命の間、表面プラズモンはそれを励起したレーザー光のコヒーレンスを記憶し、金属自由電子が集団的に振舞うため、数 100 nm の領域に渡り波動関数的な性質が顕著に現れるという興味深い特徴がある。本研究では全反射顕微鏡法を用い、粒径約 200 nm の単一の Au ナノ粒子からの表面プラズモン散乱スペクトルの測定、ならびに自己相関法によるプラズモン寿命の時間分解測定を行った。図3(a)に測定の概略、3(b)にフェムト秒レーザーを励起光源に用いられた金ナノ粒子の全反射顕微鏡像を示す。プリズムの反射面にナノ粒子を分散した試料に対し励起光を全反射条件で入射することにより、反射面に染み出したエバネッセント光によるナノ粒子の表面プラズモン励起がなされる。散乱光を顕微観察することにより一つ一つのナノ粒子からの散乱光を高いコントラストで測定することが可能になった。図4に単一金ナノ粒子の自己相関スペクトルを示す。自己相関スペクトルの時間幅は、表面プラズモンのコヒーレント寿命のために、フェムト秒パルスレーザーの幅より少し広がっている。古典的振動子モデルを用い自己相関スペクトルのフィッティングを行った結果、表面プラズモンの寿命を 6 fs と決定した。

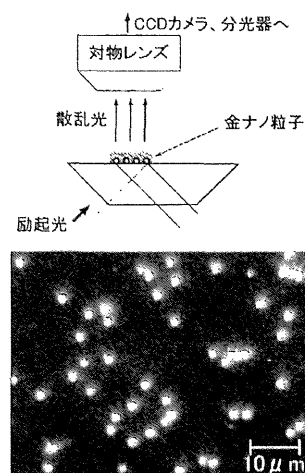


図3:(a)全反射顕微鏡による金ナノ粒子観察の概略。(b)同観察例

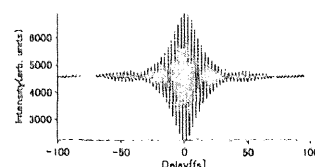


図4:単一金ナノ粒子の自己相関スペクトル

### (3) Finite differential time domain (FDTD)法による表面プラズモンの電磁場増強効果の解析

フェムト秒レーザー照射下における金属ナノ粒子表面での電場増強効果についてのシミュレーションを Au ナノ粒子/グラファイトの系に適用し、特に2つのナノ粒子が近接したダイマー構造において顕著な増強効果が見られることを確認した。グラファイト表面上に直径 10 nm の半球型ナノ構造が 1nm の距離を隔てて近接配置されている構造に、パルス幅 10fs、中心波長 800nm のフェムト秒パルスを入射した場合を Finite differential time domain (FDTD)法によりシミュレーションした。電場増強は2粒子の間隙において顕著であるほか、グラファイト表面から 1nm 程度のごく浅い領域に強い分極を生じることが明らかになった。

このような構造は、グラファイトに<数 ML 程度の金を蒸着した表面の良いモデル化になっている。Au 蒸着グラファイト (高配向熱分解グラファイト; HOPG) において時間分解反射率測定 (コヒーレントフォノン測定) を行うと、グラファイト層の面内振動である  $A_G$  モード、および面内欠陥の存在によって励起される D モードコヒーレントフォノンに顕著な振幅増大を見る。欠陥は表面層に高い密度で存在し、Au ナノ構造により電場増強が生じる深さ領域と符合することから、Au ナノ粒子の存在により増強された局所電場は格子系と相互作用し、強いフォノン励起を生じると結論付けられた。

### 【3】水素分子の振動・回転状態選別検出 (久保敦)

水素分子 ( $H_2$ ) は核部分の回転運動とスピン角運動量が強く結合しているため、核スピン—重項状態 (パラ水素) と三重項状態 (オルソ水素) がそれぞれ異なった分子の回転量子数  $J$  を取る。一方、異なる回転量子数  $J$ 、振動量子数  $v$  を持つ分子はボルン - オッペンハイマーポテンシャル内の異なったエネルギー状態を持つため、エネルギー選択性に優れた分光法を用いることにより、各  $(v, J)$  状態を選別して検出することができる。すなわち、 $J$  状態敏感な検出法により核スピン状態を選別した水素分子の検出が可能になり、核スピんに依存する分子の表面反応や散乱/脱離過程の研究に適用することができる。

装置の動作確認のための予備実験として、波長約 200 nm の波長可変ナノ秒紫外パルスレーザーを用いた共鳴多光子イオン化法 (REMPI) を用い、真空チャンバー内にリークした水素分子 ( $H_2$ ) とその同位体である重水素分子 ( $D_2$ ) の振動・回転状態選別検出を行った。図.5(a, b)は、それぞれ  $H_2$ 、 $D_2$  に対して取得された REMPI スペクトルである。それぞれ 5 つのピークが観測され、励起光エネルギーと多光子イオン化過程

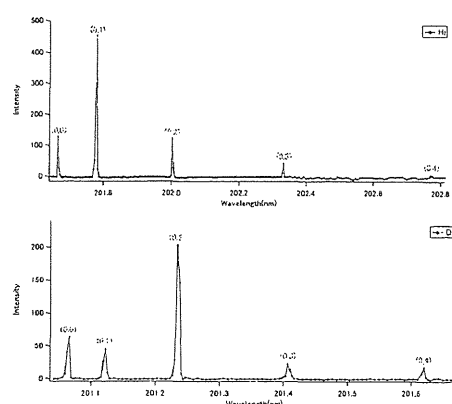


図.5 : (a)  $H_2$  の共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル。 (b) 同  $D_2$

の遷移則を検討することにより、これらは励起光波長の短波長側から長波長側にかけて、それぞれ、 $(v, J) = (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (0, 4)$  状態に帰属された。また、ボルツマンプロットにより  $H_2$ 、 $D_2$  の回転温度の決定を行い、双方において室温のマックスウェル - ボルツマン分布と矛盾しない結果を得た。

〈学位論文〉

1. 卒業論文 岡本大祐、「共鳴多光子イオン化法による水素分子の内部状態選別検出」
2. 卒業論文 諸徳寺匠、「金ナノ粒子表面プラズモンのフェムト秒時間分解顕微観察」

〈論文〉

1. 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 Lett. in printing*

〈著書〉

1. H. Petek, A. Kubo, “Ultrafast Microscopy of Plasmon Dynamics in Nanostructured Metal Surfaces”, a chapter of “Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization”, ed. by Richard Haight, World Scientific, *in printing*

〈国際会議〉

1. A. Kubo and T. Hattori, “Time-Resolved Imaging of 10-femtosecond Surface Plasmon Wave Packet”, The 3rd International Symposium on Interdisciplinary Materials Science 2011, Tsukuba, Japan, Mar. 9, 2011

〈講演〉

1. 久保敦、「ナノ領域の光-電子応答の超高速映像化—表面プラズモンを例にして—」、第 6 回 G R L 浜松セミナー、静岡大学、2010 年 5 月 28 日 (招待講演)
2. 久保敦、「レーザー励起光電子顕微鏡：光による光のイメージング」、日本放射光学会第 2 回若手研究会 顕微分光のフロンティア、東京大学本郷キャンパス、2010 年 8 月 4 日 (招待講演)

3. 片山郁文、古賀翔、首藤健一、武田淳、島田透、久保敦、菱田俊一、藤田大介、北島正弘、“グラファイト表面における D モード・コヒーレントフォノンの振幅増強”、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大学、2010 年 9 月 26 日
4. 服部 竜己、久保 敦、小栗 克弥、中野 秀俊、宮崎 英樹、“フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡法による表面プラズモンのイメージング”、表面・界面スペクトロスコーピー2010、筑波山京成ホテル、2010 年 12 月 3 日
5. 久保敦、“フェムト秒時間分解顕微鏡法による表面プラズモンの動的可視化”、第 4 回筑波大・NIMS 連係強化研究会、筑波大学、2010 年 12 月 9 日（招待講演）
6. 古賀 翔、片山郁文、武田 淳、首藤健一、島田 透、久保 敦、菱田俊一、藤田大介、北島正弘、“Au ナノ構造によるグラファイトのコヒーレント D-モードフォノンの振幅増強”、第 21 回光物性研究会、大阪市立大学 学術情報センター、2010 年 12 月 10 日
7. 久保敦、服部竜己、“表面プラズモンポラリトンの顕微的フェムト秒ダイナミクス”、「光-分子強結合場」第 8 回公開シンポジウム、日本科学未来館みらい CAN ホール、2011 年 1 月 28 日
8. 久保敦、“10 フェムト秒表面プラズモン波束の動的イメージング”、第 58 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「光科学の未来を拓く-10 年先の新規研究領域開拓のために-」、神奈川工科大学、2011 年 3 月 24 日
9. 服部 竜己、久保 敦、小栗 克弥、中野 秀俊、宮崎 英樹、“表面プラズモンポラリトンのフェムト秒時間分解蛍光顕微イメージング”、第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011 年 3 月 26 日

〈外部資金〉

1. 科研費 特定領域公募研究、「表面プラズモンポラリトンの顕微的フェムト秒ダイナミクス」(研究代表者:久保敦)

〈受賞〉

1. 久保敦、文部科学省若手研究者賞、「ナノスケール光-電子応答のフェムト秒映像化技術の研究」、2010 年 4 月
2. 久保敦、放射光 Most Voted Presenter 賞、「レーザー励起光電子顕微鏡：光による光のイメージング」、日本放射光学会第二回若手研究会「顕微分光のフロンティア」、2010 年 8 月 4 日