Ⅸ—4　表面物性グループ

講師　東山和幸、久保　敦

大学院生　３名

【１】STMによるAl(111)酸化表面の観察（東山和幸）

Alの酸化に関する研究の歴史は古い。ただし、原子レベルで高い秩序をもった単結晶表面をその場（in situ）で作成できるようになったのは最近であるため、その微視的情報は少ない。室温のAl(111)表面を酸化させた場合、大きさも形もさまざまな２次元の島状酸化物が成長する事が知られている。この不規則な酸化がAl固有の特性なのかどうかを評価するには、酸素吸着を行う際に基板温度を変化させる必要がある。高温で酸化物を生成した表面の走査トンネル顕微鏡（STM）観察の結果を報告する。

実験装置は以前と同様である。純度6N、面精度0.5度以下のAl(111)試料を超高真空下でアルゴンイオン照射とアニールを繰り返して清浄化した。清浄度はSTM像とエネルギー損失（ELS）スペクトルから判断した。ELSスペクトルはLEEDの電子銃から放出された700eVのビームを試料に照射し、散乱された電子を分解能100の共軸円筒鏡型静電偏向エネルギー分析器で計測する事によって得た。計測はパルスカウント法を用いた。酸素吸着は260℃に保持した試料を1E-7Torr～1E-6Torrの酸素雰囲気中に一定時間さらす事によって行った（1L=1E-6Torr×sec）。STM観察はすべてバイアス電圧を試料に印加して定電流モードで行った。

図１に清浄および酸化表面のELSスペクトルを示す。689.5eVと684.7eVのピークはそれぞれ表面プラズモン（SP）とバルクプラズモン（BP）に由来する。損失エネルギー10.5eVと15.3eVは、Al原子１個あたり価電子３個とする自由電子近似の値11.2eVと15.8eVとよく一致する。680eV以下の３つのピークはSPの２重励起、SPとBPの同時励起、BPの２重励起に対応する。693eV付近のピークの起源ははっきりしないが、次に示すSTMのバイアス依存性をみる限り、酸化物のバンド間遷移に由来すると考えて良さそうである。

図２に酸化表面のSTM像を示す。酸化物は、テラスに対して(a)と(b)では-0.2nmのくぼみ、(c)では+0.2nmの盛り上がりとして観測される。(b)と(c)はほぼ同じ領域でバイアス電圧を変えて得た像である。この著しいバイアス依存性は酸化物の電子構造を反映しているためと考えられる。酸化物のサイズはまちまちであるが、すべて三角形状で、その方位が下地と整合しているのが特徴である。これは、酸素吸着がAl第１層のみに限定されるのではなく、２層以上に及んでいる事を示している。これは室温ではみられなかった特徴である。

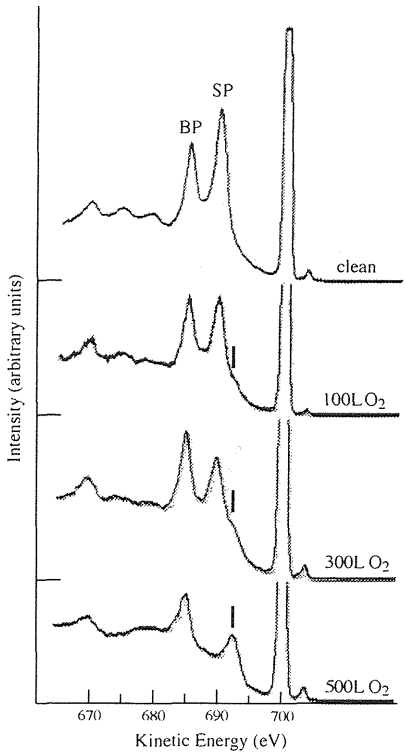

図１：清浄および酸化表面のELSスペクトル。SP、BPはそれぞれ表面プラズモン、バルクプラズモン。実線は酸化物由来のピーク。

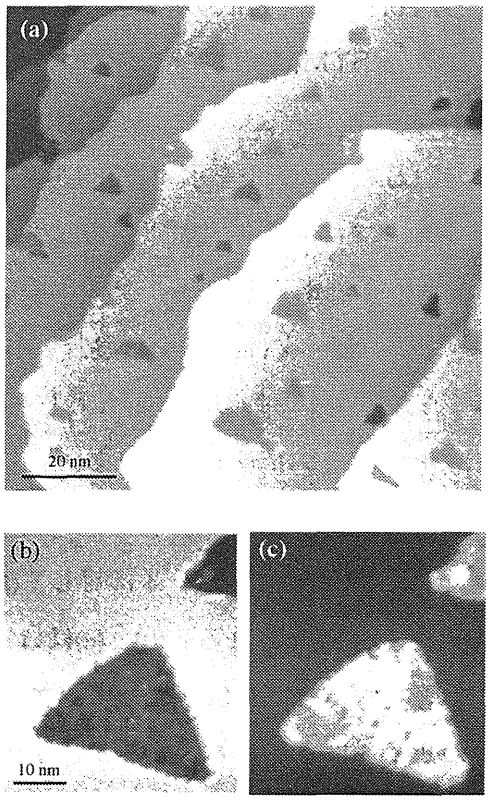

図２：酸化表面（100L）のSTM像。バイアス電圧（a）50mV、（b）30mV、（c）3V。

【2】表面プラズモンのフェムト秒ダイナミクス

(1) ナノリッジ構造を用いた伝搬型表面プラズモン波束のブラッグ反射（軽部、福田、久保）

金属-誘電体界面に光励起される電子密度波である表面プラズモン(Surface Plasmon; SP)は、光波と類似する可干渉性や直進性を有し、導波路やミラーなどの基本的な光学素子を用いる事で、伝搬の空間的な広がりや方向を人為的に規定し、制御する事が可能である。SP を 2 次元面内で反射する機構としては、金属表面に形成した周期構造によるブラッグミラーが報告されている。このような構造が、幅広いスペクトル成分を持つ超短パルス状の SP 波束に対しても有効に働くかどうかは興味深い問題である。そこで本研究では、まず Au 表面における SP 波束の動的性質を時間分解観察により調べ、次いで、ナノリッジから構成されるグレーティング構造による波束の反射を時間分解観察し、ブラッグ反射における SP 波束の振舞いの解明を行った。

Si 基板上に Au 蒸着膜を形成し、その上に電子ビーム(EB)リソグラフィー法を用いて Au ナノリッジからなるカップラー、ならびにグレーティング構造を作製した。試料の顕微像を図.1 に示す。グレーティングは高さ 70nm、幅 150nm のナノリッジを格子間隔 500nm で 10 本並べたものである。ブラッグミラーによる SP 反射の入射角(θ)依存性を調べるため、θを 22～54 度の範囲で変化させた。更に色素ドープ PMMA をスピンコートし、蛍光層を形成した。パルス幅 9fs、搬送波長 820nm のフェムト秒チタンサファイアレーザーを試料に照射し、カップラーから伝搬する SP 波束を励起し、時間分解二光子蛍光顕微鏡法を用いて波束の挙動を動画像化した。

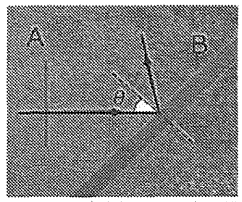

図.1: 試料の光学顕微鏡写真。A.カップラー　B.グレーティング　θ.入射角

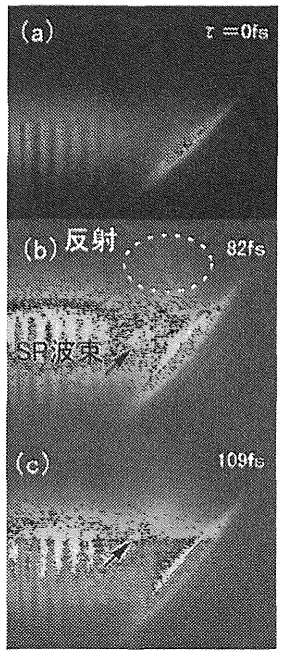

図 3: SP 波束のブラッグ反射顕微像

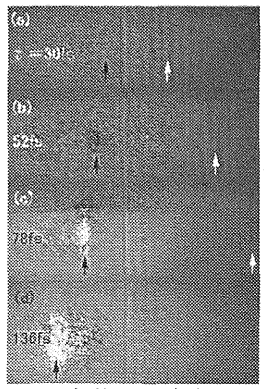

図.2: 伝搬 SP 波束顕微像。白矢印：前進側 黒矢印：後進側

図.2 に、単一のカップラー構造から伝搬する SP 波束について、ポンプ-プローブ遅延時間(τ): 30 -136 fs の範囲の代表的な顕微像を抜き出して示す。パルス光は画面左方向より入射角 50°で入射され、カップラーの前方（右）、後方（左）、両方向に伝搬する SP 波束を励起する。両者のプローブパルスとの干渉の非対称性を反映し、前進側の SP 波束は空間的に広がったビートとして、後進側の波束は空間的により局在した帯状の明領域として可視化される。解析の結果、SP 波束の群速度、減衰時間、伝搬長は、前進側、後進側でほぼ等しく、それぞれ 2.2×10^8 m/s、120 fs、27 μm と求められた。

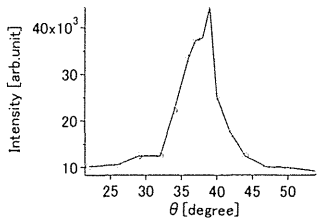

図.4: ブラッグ反射強度の入射角依存性

図.3 に、SP 波束のブラッグ反射について、代表的な顕微像を示す。τ: 35-93 fs の領域で、鏡面反射方向に伸びる筋状の電場分布が認められた図.3(b)。この鏡面反射成分の信号強度は、SP のブラッグミラーへの入射角θがブラッグ反射条件を満たす角度で急峻なピークを有し、ピークの半値全幅は 5°となり敏感なθ–依存性を示した(図.4)。ブラッグミラーが高い反射率を有する SP 波長帯域は狭く、ブラッグ反射により SP 波束の時間幅は 30 fs 以上に延展すると見積もられた。図.3(b, c)では、ブラッグミラー端で励起されたのち左上方向に進行する SP 波束が帯状に画像化されており、進行方向に対して伸びた分布を示す反射 SP 波と対比をなす。この事からも、鏡面反射方向に現れる強度分布は、ブラッグ反射により引き伸ばされた SP 波束を

可視化したものである事が示唆された。

(2) 落射型フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡の開発（加藤、久保）

近年注目されている。SP の導波路や分波路、変調器など、種々の素子からなる SP 回路内を伝播する SP 波束を可視化し解析するためには、回路の SP 発生部にフェムト秒パルス光をピンポイントで正確に照射する必要がある。そこで本研究では、フェムト秒レーザーを対物レンズに通し微小領域に集光させ、SP の局所的な励起を可能とする落射型二光子蛍光顕微鏡の開発と、それを用いた伝搬型 SP の可視化、および時間分解観察を行うためのパルス圧縮光学系の構築を行った。

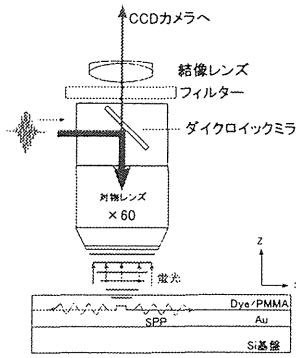

図.5: 落射型フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡の概略

図.5 に開発した光学系の概略を示す。用いた対物レンズは倍率 60 倍、NA 値 0.95 であり、可視から近赤外に渡る広い波長域で高い透過率を持つ。また、対物レンズへの入射の前にビーム径拡大光学系を有し、レーザービーム径を自由に調節する事ができる。光源にはパルス幅 9 fs のフェムト秒チタンサファイアレーザーを用い、チャープミラー、およびプリズムペアにより対物レンズを含む各光学素子に対する分散捕補償を行い、パルス幅を27fs まで圧縮した。また、試料表面上でのビームスポット径は直径 5 μm 以下を達成した。

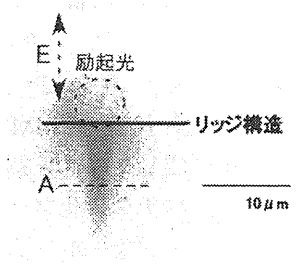

図.6: SP ジェットの顕微像

ナノスケールのリッジ構造を有する Au 薄膜にレーザー光を集光し、リッジからジェット状に射出される SP を二光子蛍光顕微鏡法により可視化した例を図.6 に示す。SP ジェットの強度は、励起レーザーの電場ベクトルの方位がリッジに対して垂直（平行）の時に最大（ゼロ）となり、SP 励起の偏光選択則と一致することから、実際に SP のピンポイント励起が実現されている事が確認される（図.7）。

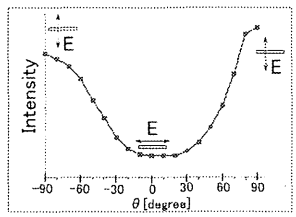

図.7: SP ジェット励起強度の偏光依存性

また、SP 伝搬を時間分解可視化するためには、励起レーザーが対物レンズ集光下で 10 fs の時間幅を保つ必要がある。対物レンズを透過する事で生じる強い群速度分散は、チャープミラーとプリズムペアのみでは完全に補償する事ができない。このため、空間光変調素子を用いた4f光学系と MIIPS アルゴリズムを用いたパルス圧縮法の開発を行っている。

(3) 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（諸徳寺、小林、久保）

SP は金属ナノ粒子やナノドット、表面の欠陥などにおいてナノスケールの光の局在化を可能とし、局所的に大きな場の増強を生じる。これを特に局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)という。また、金属ナノ粒子を並べた構造では、SP の相互作用により、構造全体に広がる新たなプラズモンモードの生成や粒子間でのエネルギー移動が生じる。本研究では、金ナノ粒子構造における LSPR の顕微散乱スペクトル測定、自己相関スペクトル測定、時間分解可視化を行い、併せて時間領域差分法（Finite difference time domain; FDTD）による解析を行った。

金ナノ粒子配列構造は FE-SEM 観察下でのナノマニピュレーションにより製作した。図 8 に、粒径 100 nm のナノ粒子からなる配列構造で、粒子間の距離が 0nm の 3 連球である構造 A と、10～20nm である構造 B の SEM 像、およびそれらの顕微散乱スペクトルを、単一粒子によるものと合わせて示す。一般に金属ナノ粒子配列構造の散乱スペクトルは、単一粒子の場合は単一のピークを示し、

配列の数が増えると粒子間相互作用のため複数のピークに分裂する。粒子間距離の大きな構造 B では 574nm と 640nm に 2 つのピークが見られ、距離の小さな構造 A ではより大きく分裂した 2 つのピークが 590nm と 813nm に見られる。また、構造 A で観察された 813nm のピークは、所有のフェムト秒レーザーのスペクトル幅（680nm～880nm）の範囲内に存在するため、共鳴的にプラズモンを励起することが可能である。

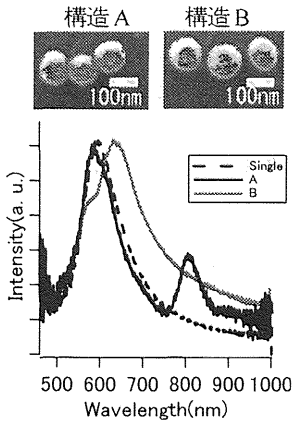

図.8: 構造 A(黒), B(灰)および単一球(破線)の散乱スペクトル

図 9 に、構造 A、B のフェムト秒時間分解プラズマ散乱自己相関測定の結果を示す。構造 A の自己相関幅は B に比べ有意に広い。振動子モデルによるフィッティングから、A、B のコヒーレント寿命はそれぞれ 10fs、3 fs と見積もられた。10 fs のコヒーレント寿命は球状の単一粒子 Mie プラズモンでは得られないほど長い寿命である。ナノマニピュレーション法により配列構造を作成することで、プラズモンモードの固有値に加え、コヒーレント寿命も制御し、寿命を長くすることが可能であることが示された。FDTD シミュレーションによるプラズモンモード解析より、粒子の配列化による寿命の伸びはモードが四重極子的な電磁場分布を有する事による輻射減衰の抑制のためであると結論付けられた。

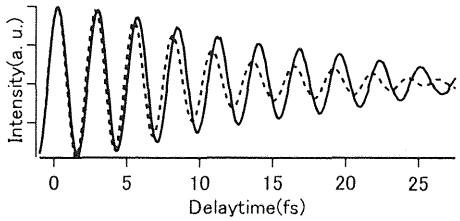

図.9: 構造 A(実線), B(破線)のフェムト秒時間分解プラズマ散乱相関

また、構造 A は構造 B よりも長波長側に共鳴波長を持つため、プラズモンのコヒーレント寿命の範囲内において、プラズモンとプローブ光の干渉に応じた自己相関位相のずれが生じる。この効果を用いると、励起レーザー光のポンプ-プローブ位相を用いたプラズモン励起強度の制御が可能となる。図.10 に、構造 A、B を同一視野内で観察した、ポンプ-プローブ遅延時間 a: τ=8.5 fs、および b: 10.0 fs における顕微像を示す。両者で、構造 A、B からの信号強度に逆転が生じ、選択的励起が実現している事が分かる。

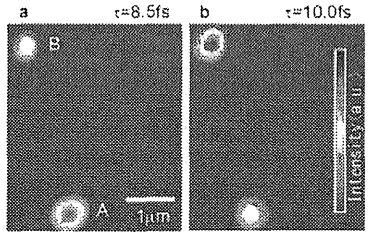

図.10: a) τ = 8.5 fs、および b)10.0 fs における構造 A、B の顕微像

【3】固体表面における反応ダイナミクス

（1）角度分解 REMPI-TOF 法による Si(100)表面 D_2 分子線散乱ダイナミクス（岡本、久保）

固体表面における分子の反応を理解するためには、表面に衝突する気体分子の持つ力学的エネルギーの運動自由度間での移行や散逸過程に関する詳細な理解が必要である。この目的のために分子線法を用いた表面散乱分子の並進速度分布測定や角度分布測定が数多く報告されているが、散乱ダイナミクスの詳細な解明のためには分子の重心系の運動計測だけでは不十分である。分子の振動や回転といった内部自由度をも含めた総合的な理解が必要となる。本研究では、我々が開発した角度分解共鳴多光子イオン化（Resonance enhanced multi-photon ionization; REMPI）-飛行時間測定法（Time-of-flight; TOF）を用い、Si(100)表面における重水素分子（D_2）散乱の、振動(v)・回転(J)状態を選別した角度分布の測定を行った。

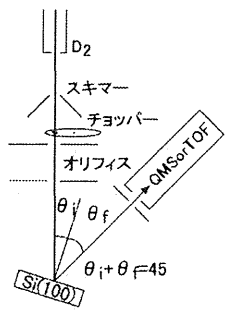

図.11:実験装置概略

図 11 に実験装置の概略を示す。分子の入射角(θ_i)と散乱角(θ_f)の和は 45°に固定されており、試料を回転させる事で散乱の角度分布を測定する。試料は清浄化ののち低速電子線回折(LEED)で Si(100)-2×1 構造を確認し、D_2

分子線を(1$\bar{1}$0)方位に沿って入射する。実験は室温(300 K)で行った。D_2分子線は、流れ温度: 160 K、シフト速度: 880 m/s の Shifted-Maxwell Boltzman 速度分布を有し、並進運動エネルギーの平均値は 53 meV である。

図 12 に、QMS で測定した D_2 の角度分布を示す。角度分布は $f(\theta_f) = A\cos^n(\theta_f - \theta_0)$ でフィッティングでき、最大散乱角度 θ_0 =12°、分布広がりの指標 n=2.4 となり、鏡面反射方向に散乱分布が少し傾いた、弱い相互作用のある非弾性散乱型の分布を示す。

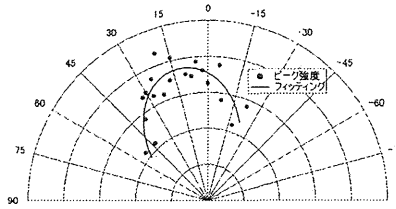

図.12: QMS 測定による D_2 の散乱角度分布。角度は散乱角 θ_f

次に、図 13 に REMPI-TOF 法で測定した D_2 の回転準位(v = 0, J = 0〜4)ごとの散乱角度分布を示す。最大散乱角度、分布広がりの形状は各々の回転準位ごとに異なり、分子の内部状態によって固有の非弾性散乱過程を経る事を明瞭に示す。J = 0〜4 の角度分布の和は QMS 測定の結果(図 12)と良い一致を示す。

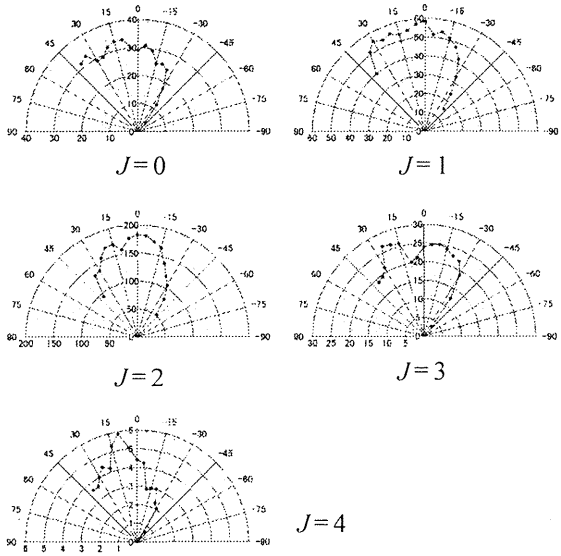

図.13: 角度分解 REMPI-TOF による D_2 の回転状態(v = 0, J = 0〜4)を選別した散乱角度分布

表面散乱におけるエネルギー保存則、表面平行方向の運動量保存則、周期的表面ポテンシャルによる回折効果、および、分子の並進ー回転運動間のエネルギー移行を考慮した、回転回折散乱モデルで散乱角度分布を評価した。その結果、J = 0, 1 の始状態で入射した分子は、高い確率で J = 0→2、J = 1→3 への回転励起が生じると結論付けられた。また、さらに高い励起エネルギーが必要な J = 2→4 の遷移過程には、基板のフォノンによる援用を伴うと推察された。

〈学位論文〉

1. 修士論文　諸徳寺 匠、「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」
2. 修士論文　岡本 大佑、「Si(100)表面における D_2 分子線散乱ダイナミクス」
3. 卒業論文　加藤 佳祐、「サブ 10fs レーザーを用いた落射型二光子蛍光顕微鏡の開発と伝播型表面プラズモンの可視化」
4. 卒業論文　小林 研人、「金ナノ粒子配列構造による共鳴光散乱の FDTD シミュレーション」
5. 卒業論文　福田 成穂、「ナノリッジ構造による伝搬型表面プラズモンのブラッグミラー反射の観察」

〈論文〉

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, **40**, 603 (2012)
2. A. Kubo, "Ultrafast Dynamics of Photo-Excited Nano-Structured Metal Surfaces by Femtosecond Time-Resolved Photoemission Electron Microscopy", The Review of Laser Engineering, **40**, 570 (2012)

3. 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), **1**, 1-4 (2012)

〈国際会議〉

1. A. Kubo, "Ultrafast Dynamics of Surface Plasmon Wave Packet", The 72nd Okazaki Conference（招待講演）, 2013 年 01 月 09 日, Okazaki, Japan
2. 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
3. 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
4. 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
5. 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

〈国内会議〉

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. 岡本 大佑、久保 敦、近藤 剛弘、"Si(100)表面における D_2 分子線散乱の角度分解 REMPI 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
3. 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
4. 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
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ーの実験的決定", 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

〈外部資金〉

1. 科研費　若手 B、「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」（研究代表者：久保敦）

〈表彰〉

1. 諸徳寺匠、数理物質科学研究科長表彰（修士論文）、2013 年 3 月