

2 光子フォトダイオード上でのフェムト秒励起銀ナノ粒子プラズモンの時間波形計測

Spatio-Temporal Measurements of Femtosecond Near-Field Generated by a Metal Probe and Silver Nano-particles

寺田有里(M2), 杉浦直子(B4)

Y. Terada and N. Sugiura

Abstract

Spatio-temporal distribution of the near-field excited in asymmetric nano-structures could be controlled by parameters of femtosecond laser pulses, such as their spectral phase (frequency chirp) or temporal polarization. In order to measure the dependence of femtosecond near-field pulse on those excitation laser parameters and position in nano-structures, intensity autocorrelation measurements were employed using two-photon excited photocurrent of a GaAsP diode, which also acts as a substrate of nano silver particles sample. The autocorrelation waveforms measured at different positions, which were specified by a SNOM probe, were compared.

1 はじめに

貴金属ナノ粒子を光励起した際に自由電子が集団励起される“プラズモン”は、バルクには無い多くの特質を示す。特にその超高速応答性や高い非線形光学性による電場増強は、高速大容量伝送や、表面増強ラマン散乱による顕微鏡、あるいは近接場光のエネルギー移動によるバイオセンシングなど様々な分野で注目を集めている。近年は、ナノ構造を作る技術に加えその特性を調べる電磁波シミュレーション技術が確立されつつあり、局在プラズモンの特性を本質的に理解しようという結果が数多く報告されている。入射偏光やプラズモンモードにより、ある粒子配置に励起されるプラズモンは増強度が大きく異なる。そこで、固定されたナノ粒子に最も効率よくプラズモンをフェムト秒レーザで励起させるには、マクロサイズの分光において用いられてきた、時間、周波数、位相、偏光など励起光のパラメータに可変性を持たせることが有効であることを Brixner[1]が示した。

一方で、非開口型近接場光学システムは空間分解能や非線形光学効果を起こしうるスループットが得られ

るなど開口型よりも勝る点が多い反面、ナノスケールの近接場信号が励起光に埋もれて検出が難しいという欠点がある。そこで我々は従来の近接場光学顕微鏡で行われているような散乱光検出ではなく、2光子光電面を試料台かつ検出器とする新しい手法を用いた。励起光との分離はプローブの高次共振周波数でロックイン検出することで行い、高い感度とSNでフェムト秒近接場光パルスを測定できることを示した。

この2つの着想は、今までにない新しい近接場顕微鏡の機能化と、さらには局所プラズモンに関する時空間ナノフォトニクスが展開できる可能性を秘めている。本論文においてはまず、貴金属ナノ構造にフェムト秒レーザ励起される近接場光を時空間的に外部制御できる手法を構築することを目標とし、自作の銀ナノ粒子をスピコートした2光子光電面上において、サブ波長構造のナノ粒子とプローブから散乱されベクトル干渉することで形成される、異なる場所の近接場光パルスフリンジ分解自己相関計測を行って比較を行った。

2 理論

フェムト秒レーザによるナノ構造近接場の時空間制御の原理は大きく分けて2つある。1つはCWの単色光でも現れる偏光依存特性と、フェムト秒など広帯域なレーザを励起光とした際の帯域効果である。ただし、2つの効果は協同的に現れるので独立ではない。Brixner[1]によると、ある偏光状態の励起光がナノ構造空間のある場所に作る近接場光はナノ構造自体に依存し、励起光と同じ偏光を維持しない。従って、ある向きの直線偏光で励起した場合には、式

$$E_{local}(r, \omega) = \sum_{i=1}^2 \begin{pmatrix} A_x^i(r, \omega) \\ A_y^i(r, \omega) \\ A_z^i(r, \omega) \end{pmatrix} \sqrt{I_i(\omega)} \exp(i\phi_i) \quad (2.1)$$

で記述され Fig.1 に示すように各々P偏光励起、S偏光励起時の近接場光のベクトルの重ね合わせによる項が

検出される。ベクトル干渉は場所によって異なるので、結果的に振幅も偏光も異なる近接場光が形成されるはずである。帯域効果の中には更に2つの増強効果がある。1つはナノ粒子をプラズモン増強させる帯域を占めているかであって、粒子のサイズ・形状・材質に大きく依存し共鳴周波数近傍では大きく変化する。もう1つは各々の波長がナノ構造に形成する近接場が異なるかどうかということで、入射光のスペクトル強度や位相による差が(2.1)式のエンハンスメントファクター A_j^i にどの程度影響するかである。

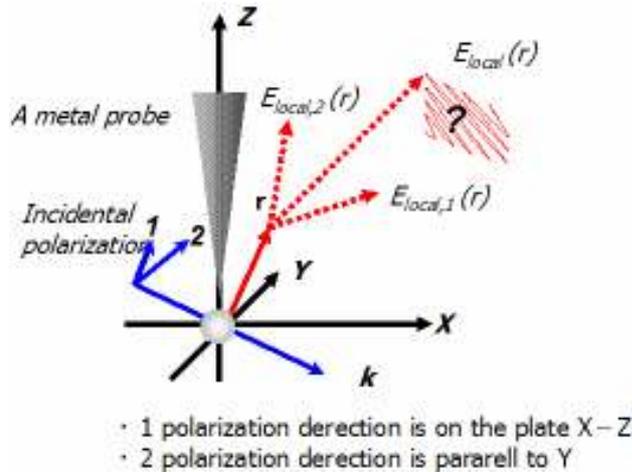


Fig.1 Local interference scheme. The local fields $E_{local,1}$ and $E_{local,2}$ excited by the orthogonal external fields E_1 and E_2 are in general not orthogonal and interfere.

PEEM(光電子顕微鏡)であればイメージングできるので、2光子励起光電子を自己相関計測すればよいが、測定環境は真空中に限られ装置も高価である。そこで、フェムト秒レーザーを入射して強度自己相関波形を測定した際に、プローブの位置や入射偏光を変えたときに変化が現れるかどうかを調べることとした。我々が用いる Ti:Sapphire レーザのスペクトル幅は半値で 10 nm 程しかないので、それでも変化が生じるかを測定する。

3 実験

光源に用いた Ti:sapphire レーザ(Spectra Physics 社製, MaiTai)の仕様は、中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 86 MHz, フーリエ限界パルス幅 100 fs, 平均出力 860 mW である。自作の SNOM システムは、先端径 50 nm の金コートファイバースプローブ(フリーダム社製)を用

い, Share-Force 制御により試料表面-プローブ間を 1 nm に保っている。試料台である 2 光子光電面 (浜松ホトニクス社製 G1117)のバンドギャップは 1.82 eV なので、680 nm 以下の光しか検出できないが、超短パルスが引き起こす多光子吸収により 2 光子電流として検出できる。光電面単体の動作確認が為された後、この光電面上に直接銀ナノ粒子をスピコートした。

Fig.2 に実験セットアップを示す。光源から出た光はマイケルソン干渉計を通した後、2 光子光電面にスポット 1.8 μm で集光される。干渉計の片腕を塞ぎ、オシロスコープを見ながら試料台を焦点に合わせ、プローブのアライメントに移る。試料台から 1 μm 上空の高さ方向まで近づけたプローブは X-Y 面に固定された状態なので、対物レンズの X-Y 面に取り付けたピコモータを動かして焦点位置を微調整することでアライメントをした。近接場信号を検出できる状態にあることの確認は、試料表面-プローブ間を近づけて取得する距離依存性を用いた。Fig.3 のように、ピエゾが伸びる前に比較して、伸びた瞬間の散乱光との S/N 比が高いほど近接場信号として信頼性が高い。

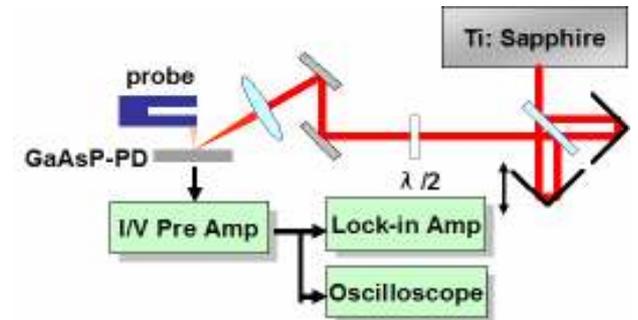


Fig.2 Experimental setup.

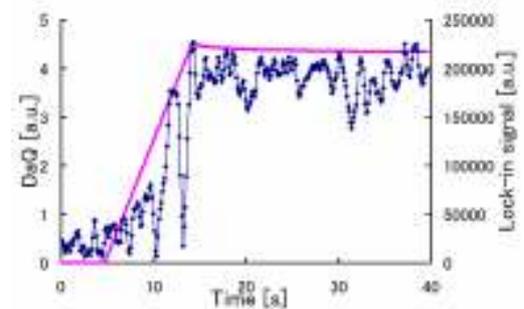


Fig.3 Distance dependence. (dot: lock-in signal, line: DAQ signal.)

ナノ粒子はプローブと試料台を 1 nm に制御しながらプローブで試料形状をなぞるトポグラフにより発見

し、ピエゾによりプローブを近づけた。ここでも距離依存性を確認してから、干渉計によるダブルパルス入射にして自己相関実験に移った。測定条件は、入射強度 1.5 mW, プロット間隔 0.25 fs(ピコモータ 2 パルス), 時定数 100 ms であり, 入射パルスはオシロスコープで直接計測した。近接場光はロックイン計測を行う必要から, 1 plot の移動後に待ち時間 0.5 秒+積算時間 1.0 秒を設けた。また, 系を安定させるために部屋を無人にしてから 10 分後に計測を開始し, 約 1.5 時間後に測定が終了する。

4 実験結果

Fig.4 にトポグラフィの一例を示す。Z 軸の高さからこの領域には多くのナノ粒子が存在することが分かる。この図の(X,Y)=(200, 100),(600, 200)において自己相関計測を行った。試料への光入射は 60 度の角度を設けて P 偏光入射しているので, Fig.1 の座標系においては $E_x : E_y : E_z = 1 : 0 : \sqrt{3}$ の強度比になる。銀ナノ粒子のプラズモン共鳴が得られない分, ライトニングロッド効果を期待した。

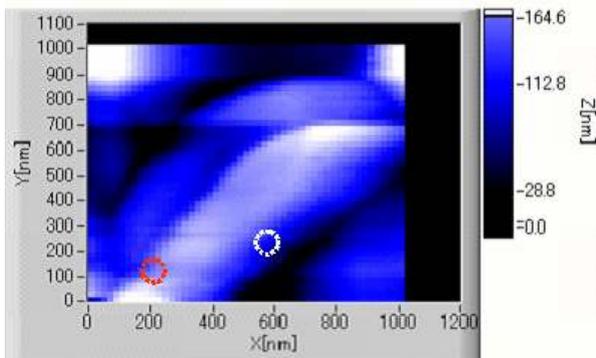


Fig.4 Topography. The mapping area is $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, and the resolution is $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$.

結果を Fig.5 に示す。(a)の時間波形においては励起光との違いは見られず, ほぼフーリエ限界パルス(FTL)である。スペクトル強度も銀ナノ粒子のプラズモン増強が得られる周波数帯域ではなく, この場所では近接場形成に周波数依存性は見られなかった。左右非対称であることの要因は測定前後の距離依存の結果から以下のように考えている。フィードバックがかかった瞬間, 測定前は近接場光が増強されているのに対し, 測定後はその瞬間急激に信号が落ちた。つまり, 金属がコートされたプローブが熱の影響で伸縮するために,

検出器となるプローブ直下が移動していると思われる。実際に測定後の Q 値は測定前より改善されていたので, Delay=0 を境に 1:8 の強度比に近づいている。測定中は距離依存性の測定ができないので測定前後の近接場光の確認しかできない。1 plot ずつロックインをかける必要性から時間の短縮は困難で, 試料の熱的なドリフト効果を制御するのは難しい。

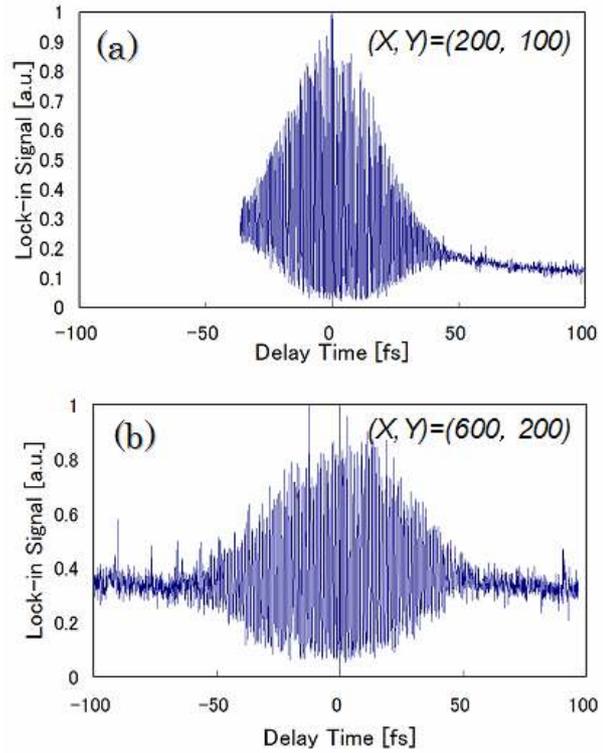


Fig.5 Fringe resolved autocorrelation of transform limited pulses of near-field (2ω) signal. An incidental polarization is parallel to the probe. (a): (X,Y)=(200, 100), (b): (X,Y)= (600, 200)

(b)の位置における自己相関波形の強度比は, FTL の 1:8 になっていない。測定後の距離依存性より後半の方が S/N 比が高いことから後半を優先して考察すれば, やはり励起光とほぼ同じ波形をとると思われる。従って, 測定した 2 点ではプローブの位置を変えたことによる近接場形成には変化が見られないといえる。

また, (b)の位置で入射偏光を 45 度(Fig.1 の座標系で $E_x : E_y : E_z = 1 : 2 : \sqrt{3}$ の強度比)で入射したときの自己相関波形が Fig.6 である。

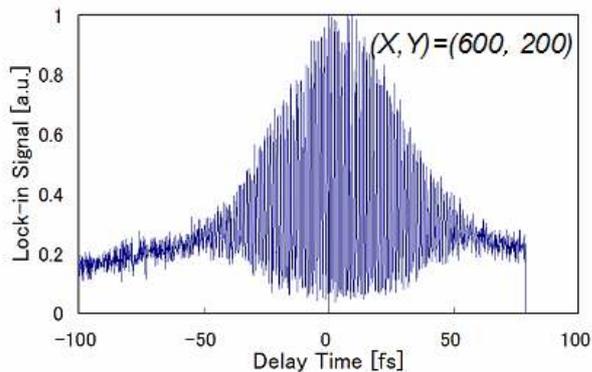


Fig.6 Fringe resolved autocorrelation of transform limited pulses of near-field (2ω) signal. The position is $(X, Y) = (600, 200)$. An incidental polarization is 45° .

実験の前後で高い距離依存性がとれたことから Delay の全域に渡って信憑性が高い。このプローブ配置では実験時間は同じく 90 分であるが、ドリフトの影響が無視できるほど小さかったと思われ、測定後の Q 値も測定前とほぼ変わらなかったことが近接場光のロックを保ったといえる。相関波形は背景光も近接場光も Delay=0 を境に左右対称で、励起光である FTL との 1 フリンジ間隔がほぼ同じことから時間波形に偏光依存性は現れなかったといえる。とプローブにより局在した光を励起する Fig.5(b)の近接場信号のピーク値 243.095 が Fig.6 のピーク値 289.8 より低いのは、前後の距離依存性から明らかなように S/N 比の問題である。Fig.5(b)のように、フィードバック開始時点で大きな干渉の影響がある場合には、対物操作によりその効果を減らすようにより一層努力すべきであった。

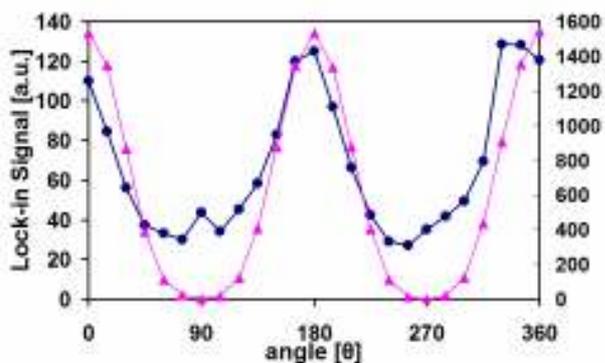


Fig.7 Polarization dependence incidented with transform limited pulses. (○: near-field 2ω signal. △: far-field signal.)

プローブのようにアスペクト比が高い円柱形状は Fig.1 の X,Y 軸方向へは反電界係数が大きい為、我々は Z 軸方向で最も効率よく測定されると予測していた。しかし、シャフトへの影響が最も大きい P 偏光 (0, 180, 360 度) 入射のときに注目して近接場光の結果をみると、ピークがずれているプロットが多く、それらの偏向角において特に鋭いピークが観測されたわけでもないで、光の閉じ込め具合も格別よくない(ライトニングロッド効果は無いように見える)。なぜずれているかは今のところ不明である。推測としては、①金属プローブではなく金コートなので、十分な電場増強ができる環境にないこと、あるいは検出器側の問題で、②増強効果が見込める偏光で励起しても、プローブ先端に局在した近接場光はその偏光方向ではなく Fig.7 に示す感度特性を持った PD 表面から検出されるためかもしれない。言い換えれば、増強されても球形の先端では半分は S 偏光励起の感度特性(90 や 270 度)で検出されることで相殺されたということである。従って、S 偏光励起にしても PD の透過特性より近接場光を検出可能であり、より複雑な偏光整形パルス励起により励起光と異なる自己相関波形が検出されうるといことになる。

4 結論

粒子がコートされた 2 光子光電面における近接場光の自己相関波形測定技術を確立した。しかし、測定時間が 90 分と長いので、プローブの Q 値を一定に保つことが難しいことから、必ずしも左右対称な波形を測定できたわけではない。しかし、前後の距離依存性から我々の使用した近赤外域超短パルスレーザー励起における、ある 2 点間の位置依存性は無かったと言える。検出器である 2 光子光電面自身が偏光依存性を持つ為に解析が難しいが、銀ナノ粒子のプラズモン共鳴波長帯を含む広帯域のレーザーを用いることで、それらの依存性はより顕著なものとして観測できるであろう。

References

- [1] T. Brixner, G. Krampert, P. Niklaus, G. Gerber, Appl. Phys. B 74[Suppl.], S133 (2002)