フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡法を用いた 表面プラズモンポラリトンのイメージング

服部 竜己^{1,†}, 久保 敦¹, 小栗 克弥², 中野 秀俊², 宮崎 英樹³

¹筑波大学大学院 数理物質科学研究科 (〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1)

²NTT物性科学基礎研究所 (〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1)

³物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)

Imaging of Surface Plasmon Polaritons Using Femtosecond Laser Excited Two-Photon Fluorescence Microscopy

Tatsumi HATTORI,^{1,†} Atsushi KUBO,¹ Katsuya OGURI,² Hidetoshi NAKANO,²
and Hideki T. MIYAZAKI³

¹Institute of Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571

²NTT Basic Research Labs., NTT Corporation, 3-1 Morinosato, Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

³National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

(Received May 18, 2012)

We demonstrate imaging of surface plasmon polaritons (SPPs) on a silver film using a two-photon fluorescence microscopy technique. Surface plasmon waves launched from an edge of a silver film under a light irradiation of 11-fs near-infrared laser pulses promote formation of intensity beats in near-fields through SPP-light interference. Dye molecules embedded in a thin PMMA layer on a silver film up-convert the near-infrared surface fields to propagating lights in visible range through a two-photon excitation, which enables to image the near-fields with using a conventional optical microscope. The wavelength of SPP determined from the beat wavelength of near-fields agrees well with an evaluation using dielectric properties of sample materials and the dispersion relation of SPP.

Key Words: Surface plasmon, Femtosecond, Ultrafast laser, Fluorescence microscopy, Imaging

1. はじめに

金属-誘電体界面を伝搬する電子密度のコヒーレントな振動である表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton: SPP) を情報伝達に用いるサブ波長スケール, ワイドバンドの超高速光素子の実現を目指し¹⁾, 近年SPP素子の開発に関する研究が活発に進められている。その結果, 金属細線型, 金属ドット配列型, V字溝型など様々なタイプのSPP導波路や, SPPの集光器, 共鳴器, 反射構造, 干渉構造などの光学素子^{2,3)}, またSPPエミッター⁴⁾やディテクター⁵⁾などの機能素子の開発が急速に進んでいる。これらSPP素子の開発・評価を行う上で重要な役割を担っているのが, 種々の顕微鏡法によるSPPの画像化技術である。顕微鏡法としては近接場光学顕微鏡法 (Nearfield Scanning Optical Microscopy: NSOM)⁶⁾, 光電子顕微鏡法 (Photoemission Electron Mi-

croscopy: PEEM)⁷⁻¹¹⁾, および蛍光顕微鏡法¹²⁻¹⁵⁾や漏れ出し顕微鏡法¹⁶⁾などの光学顕微鏡法が代表的である。

ところで, これらの顕微鏡法で可視化されているのは励起光源に連続発振 (cw) レーザーを用いたSPPの「静的」な強度分布である場合がほとんどであり, 将来デバイスとして期待されるSPP超高速素子の開発のために重要な, SPP波の「動的」なダイナミクスに関しては, ごく限られた研究しかなされていないのが現状である。SPPダイナミクスの解明のためには, 超高速時間分解分光法の技術を顕微鏡法と組み合わせた「時間分解顕微鏡法」により, SPPの動きを直接可視化する方法が有効である。SPPのコヒーレント寿命が10-100 fs程度であることを考えれば, このような時間分解顕微鏡のもつ時間分解能はコヒーレント寿命と同等かそれ以下であることが要求され, 10 fs程度である事が求められる。しかし, 10 fsの時間分解能を有する顕微鏡法の報告はほとんどない。こ

[†] 現在の住所: 日立ハイテクノロジーズ (〒369-0395 埼玉県児玉郡上里町嘉美1600)

Present address: Hitachi High-Technologies Corporation (1600 Kami, Kamisato, Kodama, Saitama 369-0395)

のような超高速時間分解能を実現した報告のひとつはPEEMを用いたものであり、Kubo, Petekらは近紫外フェムト秒レーザーを用い、10 fsの時間分解能での銀(Ag)SPP波の伝搬の動画像化について報告している^{7,8)}。ただし、近紫外光を利用しているためSPPは金属中で強いohmic損失を生じ、SPPの伝搬長は数 μm 程度に限られている。

SPP減衰の強度は振動数に依存し、低振動数側ではより小さくなるという特徴をもつ。このため励起光に近赤外領域を用いれば、Ag-真空界面SPPの伝搬長は可視-近紫外領域の場合よりも長く、100 μm 以上に伸展する事が⁸⁾、Agの誘電関数を用いた見積もりから示唆される^{17,18)}。また、今日の情報通信を支えているのは通信帯を用いた光ファイバ網であり、そこで使用される光デバイスと整合させる上でも近赤外域のSPPに関する知見は重要である¹⁹⁾。このような光エネルギーの小さい近赤外光をSPP励起に用いる場合、可視化を行うには、試料表面からの光電子放出を要するPEEMでは高次の多光子光電子放出を誘起しなければならず技術的な困難さが増大する。このため近赤外SPPの画像化には光学的な顕微鏡法が有力な候補となる。ところが、表面波であるSPPは平坦平面上ではdark stateの一種と見なせ¹¹⁾、輻射場との結合がごく弱いことから、通常の光学顕微鏡法では明瞭に観察することができない。何らかの方法で近接場を輻射場に変換する必要がある。蛍光顕微鏡法はこのために有効な方法であり、Ditlbacher, Krennらは波長515 nm¹²⁾、および715 nm¹³⁾のレーザー光で励起したSPP波の空間分布を同手法により画像化している。金属膜上に色素分子を塗布して蛍光層とし、SPPの電場による励起で発せられる蛍光の強度分布を光学顕微鏡とCCDカメラにより得ている。光学顕微鏡を用いるため空間分解能は1 μm 程度に限られるものの、数秒程度のCCDカメラの露光によりSPPの2次元像が得られ有用な手法である。

多光子励起蛍光過程を用い、近赤外領域のSPPを可視領域の信号に変換する事も可能である。Wang, Aigouyらは蛍光ビーズを走査プローブに用い、近接場による二光子励起蛍光過程で放射される可視光を検出する事により、波長975 nmの近赤外レーザーで励起されたSPPの三次元的な強度分布の可視化を行っている¹⁴⁾。周波数のアップコンバージョンにより信号検出がより容易になり、また多光子励起過程を用いている事による空間分解能の向上も期待できるなど、興味深い技術となる。

本論文では、近赤外SPPの超高速ダイナミクスの解明を目的とし、フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡法を用いたSPPの画像化を行う。パルス幅11 fsのチタンサファイアレーザーの照射によりAg表面にSPPの波束を励起し、さらに励起パルスと干渉させることで試料表面に過渡的な近接場のビートを形成する。これによりAg薄膜上に形成した蛍光層を近接場の二光子励起過程により励起し、可視領域の伝搬光として放射される蛍光を対物レンズとCCDカメラで画像化する。一つのSPP像の取得に必要な時間は10秒程度と走査プローブ型顕微鏡法に比べ十分短く、多数の画像の連続取得が必要とされる時

間分解計測にも適応できる顕微鏡法となる。

2. フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡： 装置概要

SPPの可視化のために、チタンサファイアレーザーと蛍光顕微鏡法を組み合わせ、フェムト秒の時間分解能とマイクロメートルの空間分解能を有する顕微観察システムを構築した。Fig. 1に装置の概要を示す¹⁵⁾。光源はキャビティにチャープミラーによる群速度分散補償²⁰⁾を用いた自作のチタンサファイアレーザーオシレーターであり、フリンジ分解自己相関法によるパルス波形の評価から、パルス幅11 fs、搬送波波長820 nmと見積もった。繰返し周波数と平均出力はそれぞれ、90 MHz、400 mWである。これに加え、パルス幅20 fs、繰返し周波数75 MHz、平均出力300 mWのチタンサファイアレーザーも併せて用いた。

試料はSi基板に真空蒸着したAg薄膜であり、その上に色素分子をドーブしたPolymethyl Metacrylate (PMMA) をスピンコートし蛍光層を形成する。色素にはRhodamine6G (Rh6G) およびCoumarin343 (C343) を用いた。本報告ではRh6Gドーブ試料1つ、C343ドーブ試料2つの、計3つの試料を用いた。それぞれの試料のPMMA膜厚、およびAg膜厚は、Rh6Gドーブ試料に対してPMMA:100 nm/Ag:40 nm、C343ドーブ試料に対してPMMA:100 nm/Ag:40 nm、およびPMMA:20 nm/Ag:100 nmである。Ag膜厚は波長800 nmの光で励起されるSPPのAg側への侵入長(11 nm)よりも十分厚い。用いた2種類の色素の吸収スペクトルを、チタンサファイアレーザーのスペクトルと併せてFig. 1の挿入図に示す。吸収スペクトルのピーク波長は異なるが、両者ともチタンサファイアレーザーの二光子吸収により可視域に蛍光を発する。Rh6G、およびC343の蛍光波長は、それぞれ約550 nm、460 nmである。試料には、PMMA膜の形成のち一部をAg膜とともに除去することで、一次元のエッジ構造を形成した。レーザーパルス光はこのエッジ構造を照射領域内に含むように、直径約100 μm のス

Fig. 1 Schematic of the experimental setup.¹⁵⁾

ポットサイズに入射角度 θ で集光する。試料面上での照射光のピーク強度は、パルス幅11 fsおよび20 fsのレーザーに対し、それぞれ5 GW/cm²および2.5 GW/cm²である。

平坦な金属表面上では、波数の不一致のために伝搬光はSPPを励起することなくほぼ全ての成分が反射する。しかし、金属表面にエッジやスリット、微小な凹凸などのナノ構造がある場合、回折による波数の補償が生じ、入射光の一部がSPPに結合する¹⁷⁾。本報告の試料では、入射光の照射領域内に位置する金属膜エッジが一次元的な光-SPP結合部として機能する。グレーティングのように固有の波数を有する構造が特定の波長、入射角の光に対し共鳴的に応答するのにに対し、単一のエッジ構造は光に対し幅広い波数補償を与え、際立った共鳴を示さない。この特性はフェムト秒レーザーのようにスペクトル幅の広い光をSPPに結合する場合には利点となり、エッジ部では入射パルスの電場波形を反映した超短パルス状のSPP波束が励起される。励起されたSPP波束はAg-PMMA界面に沿って固有の群速度 v_{SPP} で伝搬し、一方、SPP波束を励起したパルス光の波面も入射角に対し $c/\sin \theta$ の関係で決まる速度で試料表面を前進する。このように、一般にパルス光の波面がSPPの群速度よりも速い速度で前進するため、時間の経過とともに両者の位置は離れていく。しかしエッジの近傍では両者は空間的に重なり、干渉による近接場のビートを形成する。試料表面の蛍光分子は主にこの表面場の二光子過程によって励起されるため、近接場のビートが蛍光強度のビートとして写し取られ、光学顕微鏡で観察する事が可能になる。

このように、SPPを励起光と干渉させてできるビート構造を観察する方法には、干渉を用いずSPPのみに由来する信号を観察する場合と比べ、次のような利点がある。第一に、顕微像からSPPの波長を決定する事ができる。ビート波長 λ_{beat} とSPP波長 λ_{SPP} との関係は、SPPの波数と入射光の表面平行成分の波数との差、 Δk を用いて次式で表される。

$$\lambda_{beat} = 2\pi/\Delta k = 2\pi/(k'_{SPP} - k_0 \sin \theta), \quad k_0 = 2\pi/\lambda_0, \quad (1)$$

ここで、 k'_{SPP} はSPPの複素波数ベクトル($k_{SPP} = k'_{SPP} + ik''_{SPP}$)の実部、 k_0 は入射光の波数ベクトル($k_0 = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 : 光波長)である。Eq. (1)が示すように、入射角 θ の取り方により λ_{beat} は λ_{SPP} よりも長く、数 μm 程度に引き伸ばすことができるため^{6,14)}、通常の光学顕微鏡の空間分解能によりビート構造を解像し、節・腹の空間的な位置やビート波長を決定する事が十分可能になる。第二に、ポンプ・プローブ法と組み合わせる事により、プラズモン波束の伝搬の様子を「遅延時間の増大に伴うビートパターンの変位」として可視化する事ができる⁸⁾。第三に、ビートの空間的なパターンからSPPの位相に関する情報をも得る事が可能である²¹⁾。これらの性質は入射光の照射範囲を微小領域に限定し、SPP波の成分のみを顕微観察する方法^{12,13)}では得られないものであり、当顕微鏡法の特徴である。

3. 表面プラズモンポラリトン波の蛍光顕微観察： 顕微像とその解析

本顕微鏡法では、Ag薄膜のエッジ部で励起されたSPP波は励起光と干渉し、その結果生じる表面場のビートは、エッジ部を起点としそこから連なる減衰的な振動パターンとして可視化される。そのため、ビートパターンの波長や強度はSPP波の特性を反映したものとなる。この章では、ビート強度の励起光偏光依存性、ビート波長の蛍光波長依存性、励起光入射角度依存性、PMMA膜厚依存性について議論し、それらが実際にSPP-光干渉から予測される特徴を満足している事を示す。ビート強度の偏光依存性からは、蛍光色素の励起が二光子過程であることも確認する事ができる。さらに、試料をair/PMMA/Ag/Siの4層構造と見なした固有値方程式の解からSPPの分散曲線が得られ、ビート波長の定量的な解析が可能である事を示す。

Fig. 2にRh6G(a, b)、およびC343(c, d)をそれぞれ蛍光層に用いた試料の二光子蛍光顕微鏡像を示す。励起光にはパルス幅11 fsのレーザーを用いた。両者ともAg層、PMMA層の厚みはPMMA:100 nm/Ag:40 nmであり、SPP波長を決定する界面領域の誘電率分布は同じである。顕微像の左端付近に位置するAg膜のエッジ部に対し画面左方向から入射角 $\theta = 60^\circ$ でフェムト秒パルス光を入射し

Fig. 2 Fluorescence micrographs of samples using Rh6G (a, b) and C343 (c, d) as the dye molecule. The fs-laser pulses irradiate samples from the left of images at the incident angle of 60° . For both Rh6G and C343, beat patterns appear for excitations with P-polarized light (a, c), but do not for S-pol. light (b, d). Intensity profiles of images are also shown (e, f). The wavelength of beat is $\lambda_{beat} = 2.2 \mu m$ for both Rh6G and C343.¹⁵⁾

ている。それぞれの試料について、同一の領域をp偏光(a, c), およびs偏光(b, d)で励起した結果を示す。また、各顕微像を画面縦方向に加算平均して得られた断面図を(e, f)に示す。Rh6G, C343両方の試料とも、p偏光の場合のみ、エッジ部から+x軸方向(画面右方向)に向かって減衰しながら振動するビートパターンが明瞭に視認される。s偏光ではこのようなビート構造は見られず、顕微像は一様な強度分布を示している。この偏光依存性はSPPがTM波であることに由来しており、光の入射面に平行な電場成分を有するp偏光の場合にのみ光-SPP結合が生じる事を示している¹⁴⁾。

ビート波長はFig. 2 (e)に見られるようにRh6G, C343ともに同一であり2.2 μm であった。前節で述べたように2つの色素はチタンサファイアレーザーで2光子励起されるものの、蛍光波長が異なるため、Rh6Gでは約550 nm, C343では約450 nmの波長帯域をそれぞれバンドパスフィルタで切り出し、画像化している。ビート波長が検出する光波長に依存せず一定である事は、ビートがSPP-励起光の干渉に由来する事を裏付ける証拠のひとつになる。なお、顕微像から得られたビート波長より、Eq. (1)を用い λ_{SPP} は635 nmと求められるが、これはAg-大気界面でのSPP波長807 nmと、Ag-PMMA界面での波長547 nmとの中間的な値である。PMMA薄膜が塗布されたことによりAg表面の実効的な屈折率が高くなり、SPP波長の短縮が生じている。ビート波長、あるいはSPP波長の定量的な評価については後に述べる。

SPP波長は励起光の波長と試料表面領域の誘電率により一意に決定されるが、Eq. (1)より、ビート波長は励起光の入射角 θ に依存して変化する。これは励起光の波数ベクトルの表面平行成分の大きさが $k_0 \sin \theta$ となるため、SPPと光との波数の差 Δk が入射角の増大とともに減少するからであり、これに伴いビート波長は伸展する。このようにビート波長が θ に依存した変化を示すことは、観察されるビート構造がSPP-光干渉に起因する事を確認する根拠になる。Fig. 3 (a)に、Rh6G試料について $\theta = 45^\circ, 60^\circ$, および 75° で観察した顕微像を、(b)にそれらの断面図を示す。ビート波長は θ が大きくなるとともに1.5 μm から3.7 μm まで伸長しており、Eq. (1)から予想される傾向と一致する。 θ に対する λ_{beat} の変化のグラフをFig. 3 (c)に示す。前述のように、試料表面に存在するPMMA薄膜のため λ_{SPP} はAg-大気界面よりも短縮し、これにより Δk は増大するため、どの入射角に対しても λ_{beat} の値はAg-大気界面における値(Fig. 3 (c)点線)よりも短くなっている。 λ_{beat} の θ 依存性は、後に述べる有限厚さのPMMAとAg膜の効果を取り入れたモデル(Fig. 3 (c)実線)により良く説明できる。

また、顕微鏡下でビートパターンがコントラスト良く観察されることから、蛍光層の励起には、入射光電場ならびにSPP電場が同程度の割合で寄与していることが推察される。フェムト秒レーザー励起PEEMによる研究で、SPP-光干渉ビートの形状は、SPPと励起光との相対的な強度比によって変化する事が、実験とシミュレーションとの比較から示されている¹⁰⁾。Fig. 3 (b)において

Fig. 3 Light incident angle dependence of the beat wavelength. Fluorescence micrographs of the sample taken at the incident angle of 45° , 60° and 75° (a), and corresponding intensity profiles (b). The thickness of PMMA and Ag films are 100 nm and 40 nm, respectively. (c) Beat wavelengths (λ_{beat}) of micrographs (open circle) and calculated ones using SPP wavelengths determined from the two-layer model (air/Ag, dashed line) and from the four-layer model (air/PMMA/Ag/Si, solid line).¹⁵⁾

$x < 0$ の領域は蛍光膜が除去されており、信号強度がゼロの基準になる。 $\theta = 75^\circ$ ではビートの谷の部分で信号強度がほぼゼロまで低下しており、入射光とSPPとがほとんど完全に相殺されている事から、入射電場とSPP電場がほぼ等しい強度を持つことが分かる。一方、入射角が表面垂直方向へシフトした $\theta = 45^\circ$ ではビートパターンの様相は異なり、一定の背景強度を基準に、相対的に小振幅のビートが上下に対照的な振動を示す。入射光による蛍光の直接励起の割合が大きくなったことが $x > 0$ の領域の背景強度を形成する要因となっている。

PMMA薄膜により生じる λ_{beat} の短縮の程度は、Ag膜の対面となる誘電体部の屈折率の増大に起因しておりPMMAの膜厚に依存する。励起光にパルス幅20 fsのレーザーを用い、PMMA薄膜の厚みが20 nmとより薄い試料(C343, PMMA:20 nm/Ag:100 nm)について、 λ_{beat} の θ 依存性を測定した。Fig. 4に代表的な顕微像(a)と、それらの断面図(b)を示す。PMMA膜厚が100 nmの場合(Fig. 3)と同様、Ag膜のエッジ部から+x方向に減衰的に振動するビートパターンが視認され、また θ の増大に伴うビート波長の伸展が見られる。パルスレーザーの時間幅が長くなったこと、ならびにPMMA膜厚が薄く均一

で表面荒れによる散乱が低減されたことにより, Fig. 3 に比較してビートの減衰距離が長くなっている. 入射角 $\theta: 45-75^\circ$ に対し, λ_{beat} の値は $2.6-11.1 \mu\text{m}$ となったが, この値は PMMA 膜厚 100 nm の場合に比べて長く, より Ag-大気界面における値 (Fig. 4 (c) 点線) に近づいている. このように λ_{SPP} は PMMA 膜厚に依存して繊細に変化するが, この性質は界面領域における SPP 電場の表面垂直方向の分布の様相を反映したものである. SPP の電場強度は金属 (Ag)-誘電体界面で最大でありそこから離れるにつれ指数関数的に減衰し, 誘電体が大気の場合約 300 nm の減衰長を有する. このため表面近傍の誘電率の変化に対し表面プラズモンの波長は敏感に影響を受け, かつその程度は $\sim$ 数 100 nm に至るまで膜厚に依存して変化する.

このような, 誘電体薄膜で被覆された金属表面における表面プラズモン波長を定量的に評価するには, 多層膜試料に対する表面電磁場モードを解析し表面プラズモン

Fig. 4 Light incident angle dependence of the beat wavelength. Selected fluorescence micrographs of the sample taken at the incident angle of $45^\circ-75^\circ$ (a), and corresponding intensity profiles (b). The thickness of PMMA and Ag films are 20 nm and 100 nm , respectively. (c) Beat wavelengths (λ_{beat}) of micrographs (open circle) and calculated ones using SPP wavelengths determined from the two-layer model (air/Ag, dashed line) and from the four-layer model (air/PMMA/Ag/Si, solid line).

の分散関係を導出すれば良い. これを行うため, 試料を大気 (air)/PMMA/Ag/基板 (Si) の 4 層構造でモデル化し, PMMA と Ag 膜の有限な膜厚の効果を取り入れる. 表面プラズモンの分散関係は多層膜に対する固有値方程式を解く事で得られ, 一般的には数値解法が必要であるが, 今回のような 4 層構造については Pockrandt により SPP の波数ベクトル k_{SPP} を物質の誘電関数の陽関数として解いた近似式が求められており, 以下の様に書ける^{22,23)}.

$$k_{\text{SPP}} = k_x^0 + k_x^{1C} + k_x^{1R} + k_x^{2C} + k_x^{2R} + k_x^{2CR} \quad (2)$$

$$k_x^0 = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$k_x^{1C} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_2 - \epsilon_3}{\epsilon'_2} \right) \left(\frac{\epsilon'_1 \epsilon_3}{\epsilon'_1 + \epsilon_3} \right)^2 \left(\frac{\epsilon'_2 - \epsilon'_1}{\epsilon_3 - \epsilon'_1} \right) (-\epsilon'_1 \epsilon_3)^{-1/2} \left(\frac{2\pi d_2}{\lambda_0} \right) \quad (4)$$

$$k_x^{1R} = \frac{\omega}{c} r_{01} \left(\frac{2}{\epsilon_3 - \epsilon'_1} \right) \left(\frac{\epsilon'_1 \epsilon_3}{\epsilon'_1 + \epsilon_3} \right)^{3/2} \exp \left(-2 \frac{2\pi d_1}{\lambda_0} \frac{-\epsilon'_1}{(-\epsilon'_1 - \epsilon'_3)^{1/2}} \right) \quad (5)$$

$$k_x^{2C} = k_x^{1C} \left[\frac{1}{2} \frac{k_x^{1C}}{\text{Re}[k_x^0]} \left(2 \frac{2\epsilon_3^2 - \epsilon_2'^2}{\epsilon_3(\epsilon_3 - \epsilon'_2)} + \frac{\epsilon'_1 + \epsilon_3}{-\epsilon_3} - i \frac{\epsilon_1''}{2\epsilon'_1} \right) \right] \quad (6)$$

$$k_x^{2R} = k_x^{1R} \left[\frac{1}{2} \frac{k_x^{1R}}{\text{Re}[k_x^0]} \left(\frac{2\epsilon'_1 + \epsilon_3}{-\epsilon_3} \right) - i \frac{\epsilon_1''}{\epsilon'_1 - \epsilon_3} \right] \quad (7)$$

$$k_x^{2CR} = \frac{k_x^{1R} k_x^{1C}}{\text{Re}[k_x^0]} \left[-\frac{\epsilon'_1}{\epsilon_3} + \frac{2\epsilon_3}{\epsilon_3 - \epsilon'_2} + \frac{\epsilon'_2}{2\epsilon_3} \right] \quad (8)$$

$$r_{01} = \left(\frac{k_{1z}}{\epsilon_1} - \frac{k_{0z}}{\epsilon_0} \right) / \left(\frac{k_{1z}}{\epsilon_1} + \frac{k_{0z}}{\epsilon_0} \right) \quad (9)$$

$$k_{iz} = \left[\epsilon_i (\omega/c)^2 - k_x^2 \right]^{1/2} \quad (i=0, 1) \quad (10)$$

但し, 式中の下付き添え字 0, 1, 2, 3 はそれぞれ Si, Ag, PMMA, air を指し, $\epsilon_0 = \epsilon'_0 + i\epsilon''_0$, $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$, $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + i\epsilon''_2$, $\epsilon_3 (=1)$ はそれぞれ Si, Ag, PMMA, air の誘電関数である. また, d_i は i 層の膜厚, r_{01} は Si/Ag 界面での複素反射係数である.

k_{SPP} は Eq. (2) に示すように 6 個の要素で表されるが, そのうち第一項 (Eq. (3)) はよく知られる金属-誘電体 2 層界面における SPP の分散関係であり, 今回の場合 Ag-大気界面における SPP に相当する. これに対し, Ag 表面にコートされた誘電体層の効果 (Eq. (4)), Ag 膜厚が薄い場合に現れる放射結合の効果 (Eq. (5)), およびそれらの高次項 (Eq. (6-8)) が補正項として加わっている.

Fig. 5 に, Ag¹⁸⁾ および Si²⁴⁾ の誘電関数に文献値を, PMMA の誘電関数に分光エリプソメトリーにより実験的に決定した値 ($\lambda_0 = 800 \text{ nm}$ に対し $\epsilon_2 = 2.1$) をそれぞれ用い, 表面層の膜厚が PMMA: 20 nm /Ag: 100 nm (Fig. 5 点

線), およびPMMA:100 nm/Ag:40 nm (Fig. 5実線)の2事例についてEq. (2)により導出したSPPの分散曲線を示す. 比較のため, Eq. (3)を用いたAg-大気界面SPPの分散曲線 (Fig. 5破線), および $\theta = 60^\circ$ のライトライン (Fig. 5一点鎖線)を併せて示す. また, 挿入図に励起パルスの搬送波周波数(ω_0)付近における拡大図を示す. 2事例ともSPPの分散曲線はAg-大気界面SPPに比べ高波数側に傾いており, その程度はPMMA膜厚が厚い試料に対してより大きい. Ag膜厚は金属側へのSPP侵入長(11 nm)より十分厚いためSi基板の影響は小さく, 分散曲線に生じた変化はAg表面のPMMA層により誘起されたものと解釈できる. 先に論じたように, PMMA膜のコートによりAg表面領域の実効的な誘電率は膜厚に応じた上昇を呈する. SPP分散曲線の高波数側への変位はこれにより生じたものであり, その結果ライトラインとの波数の差 Δk の増大とビート波長 λ_{beat} の短縮がもたらされる.

導出したSPP分散曲線から ω_0 におけるSPP波長を見積もり, Eq. (1)を用いてPMMA:100 nm/Ag:40 nmおよびPMMA:20 nm/Ag:100 nmの各試料について λ_{beat} の θ 依存性を計算した結果が, それぞれFig. 3 (c)およびFig. 4 (c)の実線である. 双方とも実験値の傾向を良く再現しており, このことから4層モデルを用いてのSPP波長の定量的な算出が可能であることが分かる. また, SPPの励起光はフェムト秒レーザーであり100 nm以上のスペクトル幅を有するが, 励起されるSPP波長の導出には搬送波振動数 ω_0 における値を引用すれば良いことが分かる. 今回の試料における光-SPP結合部は構造が単純なAg薄膜エッジであり, 共鳴的な構造を特に持たないため, レーザーのスペクトル成分の光-SPPの結合強度や両者間の位相関係はスペクトル領域(700–900 nm)に渡りそれ程

Fig. 5 Dispersion curves of SPPs for air/PMMA(100 nm)/Ag(40 nm)/Si layers (solid line), air/PMMA(20 nm)/Ag(100 nm)/Si layers (dotted line), and air/Ag layers (dashed line). A light-line for the incident angle at 60° is also shown (dashed-dotted line). The inset is a magnification of dispersions near the carrier-wave frequency of the fs laser.

変化しないと考えられる. そのため, 励起されるSPP波束の形状は励起パルスの搬送波の振動形状を反映した, 励起パルス同様のフェムト秒時間幅の波束になる. 従って励起パルスにチャープや位相変調がなければ, 励起光とSPPとの干渉ビートは試料表面上で一定のピッチで現れ, Fig. 4, 5に見られるように顕微像からビート波長を確定する事が可能になる.

フェムト秒レーザーの利用は, 多光子励起過程による表面場のアップコンバージョンをより容易にする. 一般に多光子過程の次数は励起光強度に対する信号強度の変化から判断されるが, SPPはTM波でのみ励起されるという選択性を利用し, 信号強度の偏光依存性から次数を決定する事が可能である. Fig. 6 (a)に, C343蛍光膜試料 (PMMA:20 nm/Ag:100 nm) に対し励起光の入射角を $\theta = 75^\circ$ に固定し, 偏光面の角度(ϕ)に対するビート信号強度の依存性を計測した結果を示す. ビートパターンの振幅はP-偏光($\phi = 0^\circ$)で最大であり, s偏光($\phi = 90^\circ$)に近づくにつれ減衰し, 平坦な背景強度へと収束する. Fig. 6 (b)に, エッジ部に最も近いビートのピーク強度 (Fig. 6 (a)点線)の偏光依存性を示す. 信号強度の ϕ 依存性は, $\cos^2 \phi$ (Fig. 6 (b)点線)とは有意な差があり, $\cos^4 \phi$ (実線)に良く従う事から, Ag表面の蛍光層の発光は実際に表面場の2光子吸収によるものである事が確認できる.

Fig. 6 (a) Intensity profiles of beat patterns taken with the polarization angle ϕ at 0° (p pol.), 30° , 60° , and 90° (s pol.). The light incident angle θ is fixed at 75° . The sample used is same as that shown in Fig. 4 (b). (b) Polarization angle dependence of the beat intensity (open circle) measured at the position indicated by the dashed line in (a). Functions of $\cos^2 \phi$ (dashed line) and $\cos^4 \phi$ (solid line) are also shown to guide eyes.

フェムト秒レーザーを励起光に用いた事による, cwレーザー励起の場合との違いは, 特にビートの減衰距離に顕著に表れる. Fig. 4 (b)に示すビートパターンは, $\theta = 45^\circ$ では $x \sim 20 \mu\text{m}$ でほぼ振動が消失しているが, この長さはSPP波数ベクトルの虚部から予測されるSPPの伝搬距離($\sim 200 \mu\text{m}$)に較べ有意に短い. 加えて, ビートの減衰距離は θ の増大とともに伸び, $\theta = 62^\circ$ では $x \sim 30 \mu\text{m}$, 75° では $70 \mu\text{m}$ まで振動パターンが明瞭に確認される. これらの特徴は, SPP-励起光干渉の生じる領域の空間的な広がり, 励起光パルスの時間幅と入射角によって制限される事を反映したものである. Fig. 5に示したように, SPPの分散曲線はライトラインに較べ高波数側へカーブした形状をしており, 群速度($v_{\text{SPP}} = d\omega/dk$)は光速より遅く, Fig. 4に示す試料では $v_{\text{SPP}} = 0.97c$ (c : 光速)と見積もられる. 一方, 励起パルスの波面が試料表面を前進する速度は $c/\sin \theta$ で与えられるため, この角度においてもSPPの群速度よりも高速となる. このため, エッジ部から進行するにつれSPP波束と励起パルスとの距離は開いていき, それに伴い干渉ビートの振幅は減衰する. 加えて, 励起パルス波面の前進速度は θ が減少するにつれて増大するため, 干渉ビートの減衰は入射角が小さいほどより強調されたものになる. Fig. 4 (b)に見られるビートの減衰距離は, このようにフェムト秒レーザーを用いたことによるSPP-励起光干渉領域の空間的な制限を反映したものであり, 同じくフェムト秒パルスを光源に用いたPEEMによるSPP観察の報告と類似する^{7,21)}. この結果は, cwレーザー励起の場合にビートの減衰距離はSPPの伝搬距離を直接反映するものである事と, 強い対比をなす^{6,14)}. ダブルパルス化した励起光を用いるフェムト秒時間分解法を適用する事で, 本報告で示した二光子蛍光顕微鏡法によるSPP波束伝搬の映像化が可能である事が示唆される.

4. まとめ

フェムト秒レーザー励起二光子蛍光顕微鏡法によりAg膜表面に励起されたSPPの画像化を行った. Ag膜のエッジ部で励起されたSPPは励起光と干渉し, 表面場のビートを形成する. Ag表面に形成した蛍光薄膜が表面場の二光子過程により励起される結果, ビートの強度分布を光学顕微鏡により画像化する事が可能となる. 観測したビートパターンが実際にSPP-光干渉に由来するものである事は, ビート強度が励起光の偏光に対して予測される依存性を示すこと, ビート波長は蛍光分子の種類・蛍光波長に依らず表面層の誘電率分布が同じならば同一であること, ビート波長が表面プラズモン波長と光の入射角から予測される値と定量的に一致することから確認した. 当手法はポンププローブ法と組み合わせる事によりSPP波束ダイナミクスの動的な映像化に適用でき, 特に従来有効な方法のなかった近赤外領域のSPP波

束の映像化を可能にすることから, 複雑な導波路構造を有するプラズモニクデバイスの評価や, 能動素子の基礎となるプラズモン-多準位系相互作用ダイナミクス観測を行うための有用な手段を提供するものと考えられる.

謝 辞

本研究は科学技術振興機構さきがけ, 科研費(21020006, 23760044)の支援を受けて行われた.

参考文献

- 1) W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen: *Nature* **424** (2003) 824.
- 2) S. A. Maier: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer, 2007).
- 3) D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi: *Nature Photon.* **4** (2010) 83.
- 4) D. M. Koller, A. Hohenau, H. Ditlbacher, N. Galler, N. Reil, F. R. Aussenegg, A. Leitner, E. J. W. List, and J. R. Krenn: *Nature Photon.* **2** (2008) 684.
- 5) A. L. Falk, F. H. L. Koppens, C. L. Yu, K. Kang, N. de Leon Snapp, A. V. Akimov, M.-H. Jo, M. D. Lukin, and H. Park: *Nature Phys.* **5** (2009) 475.
- 6) L. Yin, V. K. Vlasko-Vlasov, A. Rydh, J. Pearson, U. Welp, S.-H. Chang, S. K. Gray, G. C. Schatz, D. B. Brown, and C. W. Kimball: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 467.
- 7) A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim: *Nano Lett.* **5** (2005) 1123.
- 8) A. Kubo, N. Pontius, and H. Petek: *Nano Lett.* **7** (2007) 470.
- 9) A. Kubo, Y. S. Jung, H. K. Kim, and H. Petek: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) S259.
- 10) L. Zhang, A. Kubo, L. Wang, H. Petek, and T. Seideman: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 245442.
- 11) M. Aeschlimann, T. Brixner, A. Fischer, C. Kramer, P. Melchior, W. Pfeiffer, C. Schneider, C. Strüber, P. Tuchscherer, and D. V. Voronine: *Science* **333** (2011) 1723.
- 12) H. Ditlbacher, J. R. Krenn, N. Felidj, B. Lamprecht, G. Schider, M. Salerno, A. Leitner, and F. R. Aussenegg: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 404.
- 13) H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1762.
- 14) B. Wang, L. Aigouy, E. Bourhis, J. Gierak, J. P. Hugonin, and P. Lalanne: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 011114.
- 15) T. Hattori, A. Kubo, K. Oguri, H. Nakano, and H. T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 04DG03.
- 16) B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. Felidj, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and J. C. Weeber: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 51.
- 17) H. Raether: *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer, Berlin, 1988).
- 18) P. B. Johnson and R. W. Christy: *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370.
- 19) P. Berini, R. Charbonneau, N. Lahoud, and G. Mattiussi: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 043109.
- 20) A. Stingle, G. Spielmann, F. Krausz, and R. Szipöcs: *Opt. Lett.* **19** (1994) 204.
- 21) L. Zhang, A. Kubo, L. Wang, H. Petek, and T. Seideman: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 245422.
- 22) I. Pockrand: *Surf. Sci.* **72** (1978) 577.
- 23) 岡本 隆之, 梶川 浩太郎: プラズモニクス 基礎と応用 (講談社, 2010).
- 24) Palik: *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1998).