

# 直交プラズモン応答関数計測とベクトルプラズモンパルス制御

Control of Spatiotemporal Vector Plasmon Pulses Based on Response Functions for Orthogonally Polarized

Excitation by Dark-field Cross-correlation Microscope

草場 美幸 (M2)

Miyuki Kusaba

## Abstract

We experimentally confirm that the vector pulse of plasmon generated by femtosecond laser pulses can be predicted with the orthogonal plasmon response functions and vector excitation pulses using orthogonal plasmon response functions measured by fringe-resolved cross-correlation interferometer with dark-field microscope.

## 1. はじめに

ナノ構造を持つ金などの貴金属は、紫外から近赤外域において局在プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)を示す。超高速光パルスで励起された局在プラズモンの時空間特性に関しては、PEEMを用いて複素電界計測をした例や[1], 励起フェムト秒レーザーパルスのベクトル波形整形を用いて時空間制御する提案[2]などがこれまでに報告されている。近年、このようなフェムト秒レーザーパルスを金や銀などの微粒子やナノ構造に照射したときのプラズモン応答関数を測定あるいは計算するといった研究が行われている。我々はPEEMよりも簡便な相互相関暗視野顕微鏡を用いることで、CCDで計測した2次元面内の複数の位置において同時に異なったプラズモン応答関数を計測した。この手法を用いることで、PEEMと比較してとても短い測定時間でかつ大気中で相関波形を得ることが可能となった。

今回我々は改善した遅延光学系を用いて、金ナノ

構造の直交する偏光に対する応答関数を求めた。さらに、励起光に対して偏光波形整形することにより、任意のベクトルプラズモン場を励起可能であることを示した。

## 2. 実験セットアップと試料

実験はモード同期 Ti:Sapphire レーザ（波長 650~950 nm, パルス幅 10 fs, 繰り返し周波数 150 MHz, VENTEON）を用いた相互相関型暗視野顕微鏡による応答関数計測を行った。実験セットアップを Fig. 1 に示す。VENTEON のレーザーパルス光は半波長板によって偏光回転した後 signal 光と reference 光に分けられる。signal 光は試料に直径 150 $\mu$ m のスポットサイズで集光し、試料によって発生する散乱光を対物レンズ( $\times 10$ , NA=0.25)で集め CCD 面に入射させた。一方、reference 光は、走査型遅延光学系によって signal 光との間に遅延差をつけて直接 CCD 面に入射した。このとき、特定の偏光を持つ光のみを検光子で選択して計測している。CCD 画像上の任意の点の強度を遅延差をつけながら取得していくことにより、フリンジ分解相互相関波形を得た。応答関数は、相互相関スペクトルおよび励起光スペクトルを用いて以下のように記述できる。

$$R(r, \omega) = \frac{\tilde{M}(\omega)}{|\tilde{E}_{ref}(\omega)|^2} \quad (1)$$

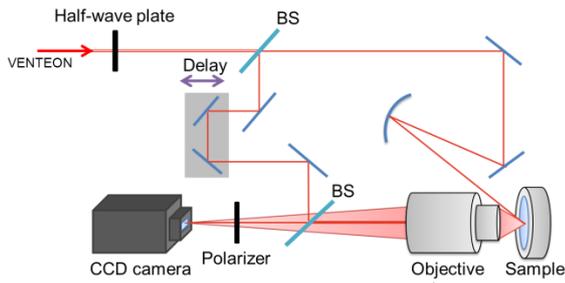


Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

本実験で測定した金ナノ構造は、NTT アドバンステクノロジー(株)で作製したもので、厚さ  $625 \mu\text{m}$  の石英基板上に電子ビームを用いて高さ  $30 \text{ nm}$  の Au パターンを形成したものである。このパターンは 8 行 2 列のナノ構造から成っており、二つのナノロッドをクロスさせた十字構造となっており、短いナノロッドの短軸は  $40 \text{ nm}$ 、長軸は  $100 \text{ nm}$  で設計した。長いナノロッドの短軸はすべて  $40 \text{ nm}$  であり、長軸は  $100 \text{ nm}$  から  $240 \text{ nm}$  の 8 種類となっている。また、2 行目の十字構造は 1 行目の十字構造を  $90$  度回転したものである(Fig. 2(a))。また、十字構造の SEM 画像を Fig. 2(b)に示す。

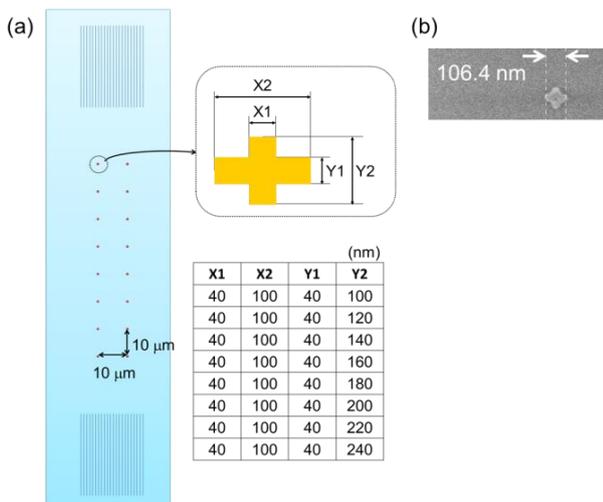


Fig. 2 (a)Sample model.

(b) SEM image of cruciform structure (Y2:100 nm).

これらの作製した試料について、FDTD シミュレ

ーションによって応答関数を計算した。シミュレーションモデルは、ガラス基板上に金ナノロッドを乗せ、上方から光を照射、電界は試料の中心で上方  $10 \text{ nm}$  の点で取得した。ガラス基板上の幅  $40 \text{ nm}$ 、高さ  $30 \text{ nm}$ 、長さが  $80\sim 180 \text{ nm}$  の金ナノロッドの試料の応答関数の計算結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、ロッドが長くなるにつれて応答関数の強度ピークはレッドシフトし、強度が大きくなる事が分かる。共鳴波長が実験に用いた励起光源の波長帯域と重なっている試料のみがプラズモン場の計測が可能であるため、本研究の応答関数測定には長軸の長さが  $100\sim 140 \text{ nm}$  の 3 つの金ナノ粒子を用いた。以降、長軸の長さが  $100 \text{ nm}$ 、 $120 \text{ nm}$ 、 $140 \text{ nm}$  の金ナノ構造をそれぞれ A1、A2、A3 とする。

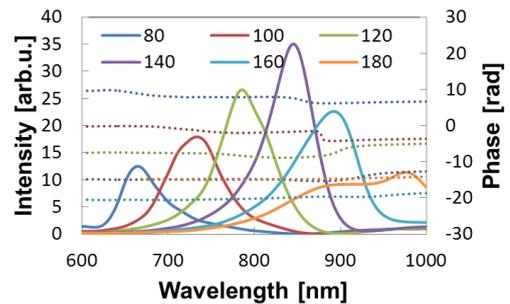


Fig. 3 Response function of Au nanorods.

### 3. 実験結果

#### A. p 偏光/s 偏光励起に対する応答関数計測

はじめに、十字構造の軸に励起光の偏光を合わせて応答関数の計測を行なった。このとき、測定したプラズモン場の偏光は励起光の偏光と平行な偏光を測定した。

A1、A2、A3 の応答関数を Fig. 4 に示す。Fig. 4 における青線は十字構造の長軸に、赤線は十字構造の短軸に対して励起光の偏光を平行にしたときの結果である。また、Fig. 4 の結果は全て励起光の強度で規格化した。Fig. 4 においてアスペクト比  $R=2.5$  の軸の 4 つ応答関数は、波長  $650 \text{ nm}$  から  $750 \text{ nm}$  の間に共鳴ピークを持っていることが分か

る。測定する軸によって共鳴のピーク波長が異なるのは、実際の試料においては設計値通りの形状ではなく、その大きさは5%程度の誤差があるためであると考えられる。一方、アスペクト比  $R=3.0$  の軸の応答関数については波長 800 nm 付近に鋭い共鳴を持ち、アスペクト比  $R=3.5$  の軸の応答関数は波長 830 nm 付近に緩やかな共鳴を持つことが分かる。アスペクト比が大きくなるとその共鳴波長はレッドシフトすることが一般に知られており、それと一致する結果が得られた。

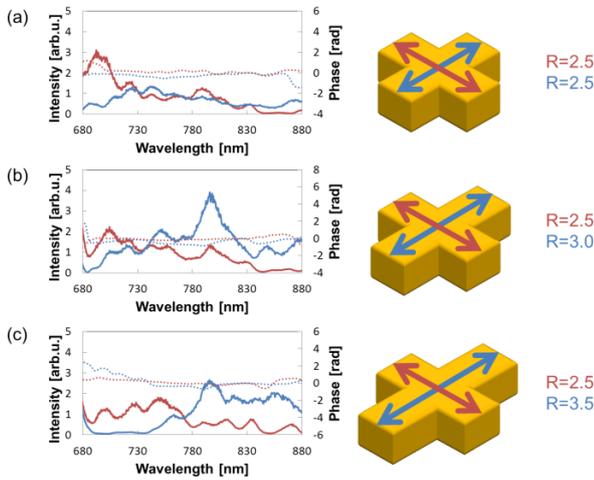


Fig. 4 Plasmon response function of (a) A1, (b) A2, and (c) A3.

#### B. 45 度偏光励起に対するプラズモン場計測

次に、励起光の偏光を十字構造の軸に対して 45 度傾け、一方の軸方向のみのプラズモン場を検光子で選択し計測した。結果として得られたプラズモンスペクトルを Fig. 5 に示す。Fig. 5 において、励起光の偏光方向を紫の矢印で、長軸に平行なプラズモン場を青線で、短軸に平行なプラズモン場を赤線で示した。p 偏光と s 偏光に対する十字構造の応答関数を計測した際と同様に、Fig. 5 の結果は全て励起光の強度で規格化した。

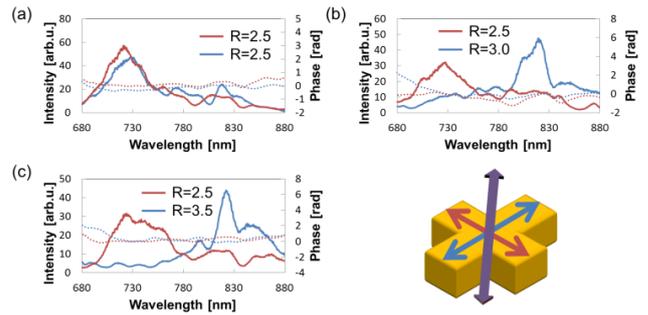


Fig. 5 Plasmon spectra of (a) A1, (b) A2, and (c) A3.

Fig. 5 を計測する際に用いた励起光のスペクトルは、p 偏光と s 偏光に対する十字構造の応答関数を計測した際の励起光のスペクトルとは異なる。そこで、Fig. 4 と Fig. 5 の結果の比較のために、p 偏光と s 偏光に対する十字構造の応答関수에 45 度偏光の測定の際の励起光のスペクトルをかけたプラズモンスペクトルを計算した。このとき、励起光の位相は 0 として計算し、その結果を Fig. 6 に示す。

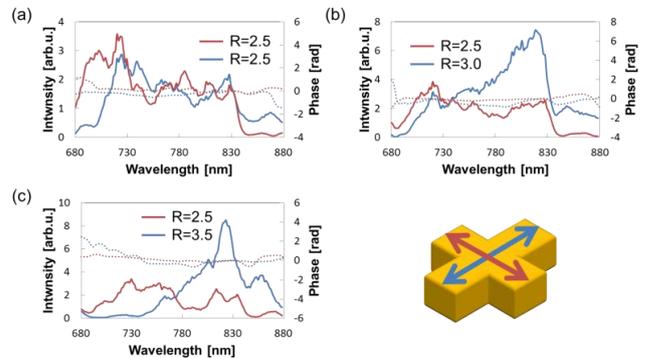


Fig. 6 Calculated Plasmon spectra of (a) A1, (b) A2, and (c) A3.

理論的には、試料のプラズモン場は s 偏光の応答関数と p 偏光の応答関数で表すことができ、励起光の偏光には依らない。つまり、Fig. 5 と Fig. 6 は同じスペクトルになるはずである。Fig. 5 の実験結果と Fig. 6 の計算結果を比較すると、アスペクト比  $R=3.0$ 、 $R=3.5$  のスペクトル形状は相似している。

次に、アスペクト比  $R=2.5$  の4つのスペクトルについて考える。Fig. 5の実験結果においては、波長 700 nm 付近のみでピークを持ち、それよりも長波長側ではなだらかに強度が下がっていくことが分かる。一方、p 偏光と s 偏光に対する十字構造の応答関数から計算した Fig. 6 においては、波長 700 nm 付近で最も強度が強くなっているが、それよりも長波長側でも強度はあまり下がらず、波長 800 nm 付近で再び強度が強くなっている。

さらに、励起光の偏光を十字構造の軸に対して 45 度傾け、励起光の偏光と同じ方向の偏光のみを検光子で選択し計測した。測定したプラズモンスペクトルをそれぞれ Fig. 7 に示す。

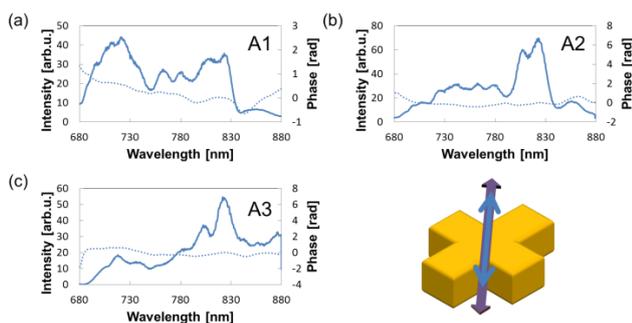


Fig. 7 Plasmon spectra of (a) A1, (b) A2, and (c) A3.

Fig. 7 において、励起光の偏光方向を紫の矢印で、測定した偏光方向を青い矢印で示した。理論的には、45 度で励起し 45 度のプラズモン場を測定したスペクトルは、45 度で励起し長軸と短軸のプラズモン場のベクトル和をとったスペクトルである。p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った応答関数結果から、45 度で励起した 45 度のプラズモン場を計算するには、複素計算を用いる必要がある。p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った計測および 45 度偏光に対する十字構造の軸に沿った計測結果から、45 度偏光に対する 45 度偏光の測定をした際の複素理論計算の結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8

において、赤線は p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った計測結果から計算したプラズモンスペクトルを示しており、青線は 45 度偏光に対する十字構造の軸に沿った計測結果から計算したプラズモンスペクトルを示している。

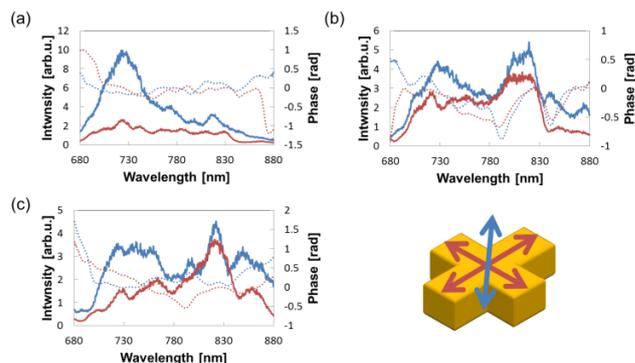


Fig. 8 Calculated Plasmon spectra of

(a) A1, (b) A2, and (c) A3.

Fig. 7 の実験結果と比較すると、A3 については Fig. 7 の結果は Fig. 8 の赤で示した p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った計測から計算されたスペクトル形状とほぼ一致している。一方、Fig. 8 の青で示した 45 度励起に対する十字構造の軸に沿った計測から計算したスペクトルと比較すると波長 700~750 nm において違いが見られる。これは、長軸と短軸の相対強度が異なるためである。Fig. 6(c)のプラズモンスペクトルは、長軸のピーク強度が短軸に比べて 2 倍以上ある。一方、Fig. 5(c)の 45 度励起に対する十字構造の軸に沿った計測におけるプラズモンスペクトルは、長軸のピーク強度が短軸のものに比べて 1.5 倍程度である。p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った計測および 45 度偏光に対する十字構造の軸に沿った計測結果から、45 度偏光に対する 45 度偏光の測定をした際の理論計算では長軸と短軸の強度を 1:1 でベクトル和しているため、スペクトル形状だけでなく長軸と短軸の強度比が大きく影響してくるためである。一方、A1 は Fig. 7(a)の実験結果と Fig. 8(a)の計算結果を見

ると、実験結果は Fig. 8(a)の赤で示した p 偏光と s 偏光に対する十字構造の軸に沿った計測から計算されたスペクトル形状と相似しており、Fig. 8(a)の青で示した 45 度偏光に対する 45 度偏光の測定から計算されたスペクトル形状とは異なる。励起光である VENTEON は波長 820 nm に最も強いピークを持ち、プラズモンスペクトルは励起光のスペクトルで除算する処理をするため、波長 820 nm 付近に大きな違いが出たことが考えられる。

#### 4. プラズモン場の波形整形制御

励起光の位相や偏光は波形整形技術を用いて任意に整形することができる。この波形整形技術を用いることで、応答関数を事前に計測することにより任意のプラズモン場を励起することが可能である。ここでは、アスペクト比によって共鳴波長がはっきりと分かれている 45 度励起に対する十字構造の軸に沿った計測の応答関数の結果を元にして、任意のプラズモン場を計算で示す。

##### A. 特定の試料のプラズモン場励起

空間光変調器は、励起光の波長ごとに偏光の変調が可能である。ここでは、A1 のプラズモン場のみを選択的に励起するための光変調を行なう。すなわち、フーリエ変換限界パルスを発生させるときの励起光を Fig. 9 に、プラズモン時間波形を Fig. 10 に示す。

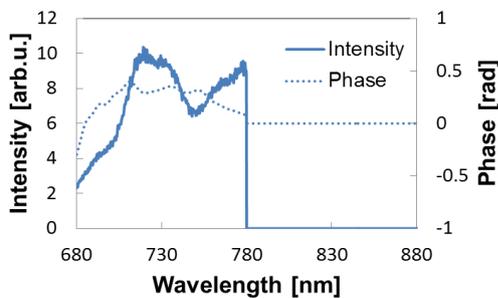


Fig. 9 Modulated VENTEON spectrum.

A1 は短軸・長軸ともに短波長側にのみ共鳴を持つが、A2 および A3 の長軸は長波長側に強い共鳴を持ち、短波長成分の光とは結合しにくい。長軸のみを励起するため、励起光の偏光は長軸に合わせ、位相は A1 の短軸の逆位相をかけた。

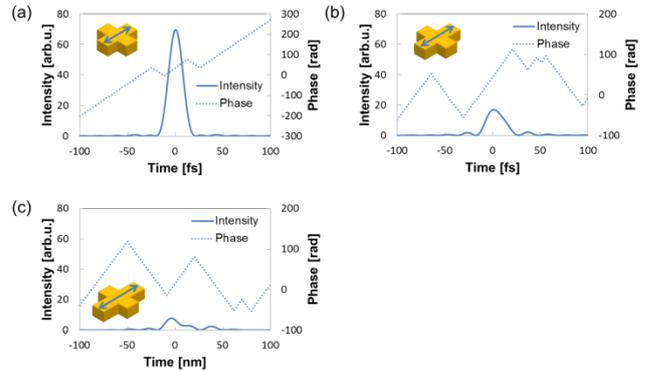


Fig. 10 Plasmon Waveform excited with modulated VENTEON of (a) A1, (b) A2, and (c) A3.

この時の A1、A2、A3 のピーク強度の比は、70:17:8 となり、A1 のピーク強度が他の 2 つの試料と比較して 4~8 倍の差がある。このように応答関数の共鳴波長のみで励起し、応答関数の逆位相をかけることにより、A1 のみを励起することが可能である。

##### B. 特定の試料のプラズモン場励起

十字構造においては、直交する偏光のプラズモン場をそれぞれ FTL になるように励起しても、強度が対称ではないので全体のプラズモン場は直線偏光でなく複雑な楕円偏光となる。ここでは、45 度と円偏光の FTL プラズモン場を励起するための波形整形について考える。

A1 から発生する 45 度偏光 FTL プラズモンを励起するための励起光波形整形について考える。全体のプラズモン場を 45 度偏光の FTL とするためには、直交する軸のプラズモン場をそれぞれ FTL とし、スペクトル強度を一致させる必要がある。FTL プラズモンは応答関数の逆位相を励起光にかけることによって励起できるが、プラズモン場のスペクトル

強度は励起光の強度変調を行なう必要がある。

励起光を VETNEON として A1 の応答関数を用いると、変調した VENTEON のスペクトルは Fig. 11 のようになる。Fig. 11 では、励起光のスペクトルを直交する偏光でそれぞれ記述しているが、励起光の偏光方向はベクトル和であるため、時間によって複雑に変化する楕円偏光となる。また、十字構造の短軸に平行な方向を x 方向、長軸に平行な方向を y 方向とした。

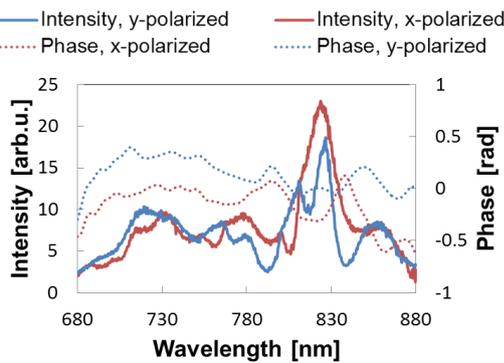


Fig. 11 Modulated VENTEON spectrum.

Fig. 11 に示した励起光によって励起された A1 のプラズモン場は、直交する偏光で同じ強度スペクトルであり、時間波形も同じである。励起された A1 のプラズモンスペクトルと時間波形を Fig. 12 に示す。ただし、Fig. 12(a)、Fig. 12(b)はそれぞれ直交する偏光のプラズモンを表しており、ベクトル和ではない。

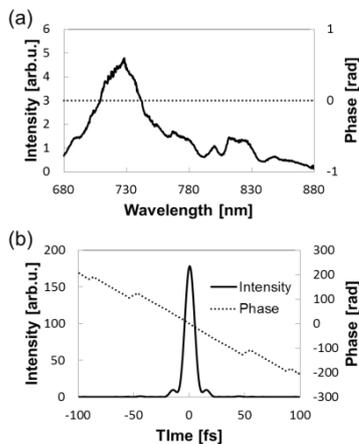


Fig. 12 (a) Plasmon spectrum and (b) plasmon waveform excited with modulated VENTEON.

さらに、中心波長を 800 nm として直交する偏光のプラズモン電界波形を計算し、ベクトル和で記述される A1 で発生する電界を Fig. 13 に示す。Fig. 13 において、黒線が A1 から発生するプラズモン波形であり、x-y 平面、t-x 平面、t-y 平面への射影を灰色線で示した。x-y 平面への射影をみると、完全な直線偏光となっていることが分かる。

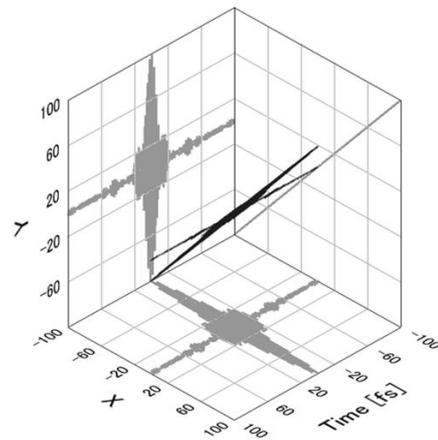


Fig. 13 Plasmon waveform.

次に、A1 から発生するプラズモン場を円偏光にするための励起光波形整形について考える。A1 から発生するプラズモン場を円偏光にするためには、全体のプラズモン場を 45 度偏光の FTL とし、さらに直交する偏光の位相を  $\pi/4$  だけずらす必要がある。つまり、励起光は Fig. 11 と同様の強度スペクトルであり、x 偏光と y 偏光の位相のみを  $\pi/4$  だけずらせばよい。その結果、A1 において発生するプラズモン場は、Fig. 12 と同様で、一方の偏光の位相のみが  $\pi/4$  だけずれたものとなる。その結果、A1 で発生する電界を Fig. 14 に示す。t-x 平面、t-y 平面への射影をみると、Fig. 13 と同じ波形であるが、x-y 平面への射影をみると、円偏光となっていることが分か

る。

このように、直交する偏光に対する応答関数を用いることで、任意の偏光を持つプラズモン場を励起することが可能である。

Brixner, F. Javier Garcia de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler and F. Steeb, *Nature*, 446, 301 (2007)

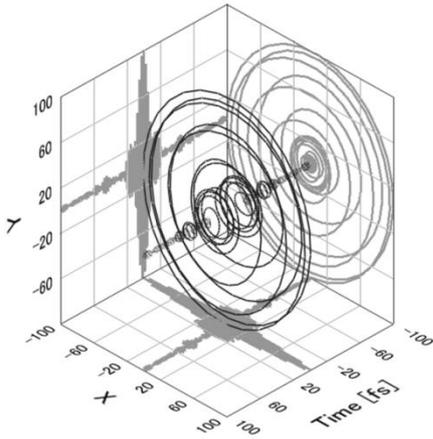


Fig. 14 Plasmon waveform.

## 5. まとめ

十字構造を持つ金ナノ粒子の、直交する偏光の応答関数を計測し、アスペクト比によって応答関数が異なり、直交する偏光の応答関数を用いて 45 度で励起した場合のプラズモン場を記述できることを実証した。すなわち、直交する偏光以外の励起光に対するプラズモン場は直交する偏光の応答関数で記述できることを示している。

また、励起光の波形整形をすることにより、プラズモン場を選択的に励起し、時間域のみではなく偏光を含めた制御が可能であることが示された。直交する偏光の応答関数を用いることで、偏光の回転にも応用が可能である。

## References

- [1] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim, *Nano Lett.*, 5, 1123 (2005)
- [2] M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T.