

# 超高速ナノ集光表面プラズモンパルスを用いた非線形分光応用

## Nonlinear Spectroscopy Using Ultrafast Nanofocused Surface Plasmon Pulse

小島 康裕 (M2), 富田 恵多 (B4)

Yasuhiro Kojima, Keita Tomita

### Abstract

In this research, I focus on temporally and spatially localized ultrafast photoexcitation using SPP nano-focusing achieved with metal tapered tips and femtosecond laser excitation. First, the local nonlinear electronic response of nanomaterials is experimentally measured using SPP nano-focusing. In FWM measurements on a gold nanostructure, nonlinear electronic response is measured by acquiring FWM autocorrelation trace at different locations on the nanostructure. Second, the relationship between spectral resolution of CARS measurement and spectral phase modulation is studied. CARS measurement at a graphene surface shows that by applying a spectral phase modulation method, which induces spectral focusing, based on the measured spectral phase of the SPP pulse, it is possible to selectively excite two vibration modes of graphene. I clarify the relationship between anti-Stokes components and spectral phase modulation by measuring the CARS spectrum with various phase modulation patterns. As a result, linewidth of  $100\text{ cm}^{-1}$ ,  $140\text{ cm}^{-1}$  are acquired with a chirp amount of  $2000\text{ fs}^2$ ,  $1000\text{ fs}^2$ , respectively.

### 1. はじめに

金属・誘電体界面上に強く局在して伝播する表面プラズモンポラリトン(SPP)とフェムト秒レーザーを組み合わせることによってナノ空間における超高速光の励起と制御が可能になる[1]. 特に回折格子が刻まれたテーパ型の金属導波路によって実現さ

れるナノ集光は散乱型近接場走査型光学顕微鏡(NSOM)における柔軟性の高い励起源として注目されている. 本研究では, ナノ集光した超高速 SPP パルス[2]を励起源として, 二種の非線形分光を行った. 一つ目がナノ領域におけるスペクトラルフォーカシングの位相変調方式[2-5]を適用した選択的振動モード励起アンチストークスラマン散乱(CARS)である. ここでは, スペクトラルフォーカシングの位相変調方式をナノ集光光源に適用し, グラフェンの振動モード選択的励起を実証した. ナノ領域でスペクトラルフォーカシングを行った例は我々以外にはなく, それぞれのスペクトル成分の役割を明らかにする必要がある. 本研究ではこのような観点からナノ領域でスペクトラルフォーカシングのいくつかの励起光位相変調方式で CARS スペクトルを測定することで, アンチストークス光と位相変調方式の関係を示した. 二つ目は金ナノ構造における 4 波混合 (FWM) 計測である. ナノスケールではバルクの物性とは大きく異なるため, この分光法によってナノ構造において近接した異なる箇所 FWM 光を取得することにより非線形電子光学応答を計測し, 局所的な光学応答を明らかにした.

### 2. 実験セットアップ

相互相関暗視野顕微計測の実験セットアップを Fig. 1 に示す. 励起光が直接, 検出側の対物レンズに入射しないように, 励起方向と検出方向を  $90^\circ$  の位置関係にして暗視野計測を行っている. 光源から出射されたレーザー光をビームスプリッターで 2 つのパルスに分け, 一方のパルスは励起光として用いた. 4f 光学系を通過してから放物面鏡 (焦点距離

=20.3 mm) によって集光された励起光はチップの回折格子を照射し先端からの散乱光を長作動距離の対物レンズ ( $\times 50$ ,  $NA=0.55$ ) によってコリメート, 結像レンズとして  $f = 300$  mm のアクロマティックレンズを用いて CCD 結像させた. 励起光のスポットサイズは約  $8 \mu\text{m}$  である. このとき, チップをフーリエ眼界(FTL)パルスで励起できるように,  $4f$  光学系であらかじめ光学系に対応する分散を補償している. BS で分けたもう一方のパルスは, 参照光として遅延時間をつけて CCD に直接入射することで信号光と干渉させた. 信号光と参照光の重ね合わせは, CCD カメラを見ながらアライメントを行った. 遅延時間を走査させることでフリンジ分解電界相互相関関数を求めた. 遅延時間はピコモータを用いて分解能が約  $0.125$  fs の遅延時間差をつけている. この測定方法では CCD でイメージ面を取得し, イメージ面で被測定箇所を指定できるため, 位置に依存した位相を取得することができる. 本研究ではこのことを応用して, テーパの回折格子に入射する光と回折格子で結合, 伝搬し先端で散乱された SPP のスペクトル位相を別々に取得することで, その差分として金テーパチップの結合から先端までの伝搬に依るプラズモン応答関数を取得した.

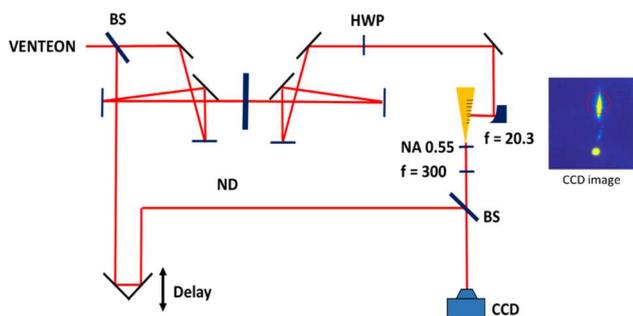


Fig. 1 Experimental setup of cross-correlation dark-field imaging.

また, 非線形分光においては検出する非線形光が非常に微弱であるためにアバランシェフォトダイ

オードを用いたフォトンカウンティング法を採用した. この実験セットアップを下図に示す.

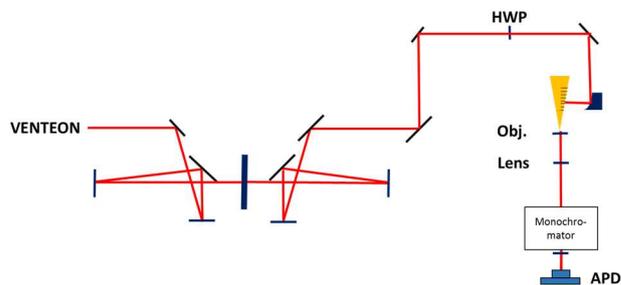


Fig. 2 Experimental setup for nonlinear spectroscopy.

### 3. 実験結果

#### 3.1. ナノ集光 SPP パルス制御

相互相関暗視野顕微計測により実験的に求めたナノ集光 SPP の結合・伝播・再放射のプラズモン応答関数を Fig. 3 に示す.

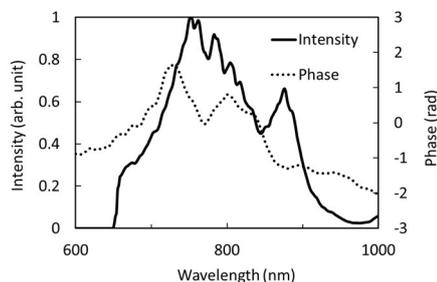
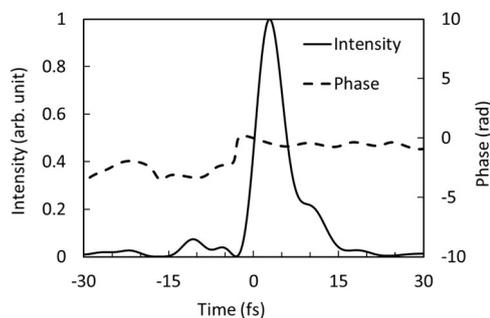


Fig. 3 Plasmon response function at the apex.



(a)

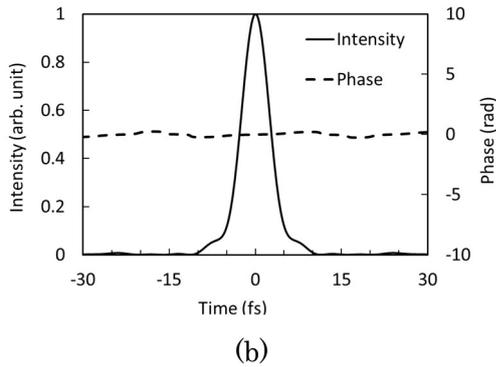


Fig. 4 Time history of SPP at the apex obtained by Fourier transform of the product of the plasmon response function spectrum and the incident laser pulse spectrum of ( the FTL laser pulse (a), and the laser pulse to generate FTL SPP pulse (b).

FTL パルス励起時の SPP パルスを Fig. 4 (a)に示す。さらに、Fig. 3 のプラズモン応答関数に基づいて、励起フェムト秒レーザーパルスを波形整形することでチップ先端のナノ集光 SPP パルスの制御を行った。プラズモン応答関数の逆位相を加えることによって SPP パルスの FTL 化を行った結果を Fig. 4 (b)に示す。プラズモン応答関数に基づいて SPP パルスを制御し FTL SPP パルスの発生ができる。

### 3.2. スペクトラルフォーカシングを用いたナノ集光 SPP パルス励起 nano-CARS 計測

スペクトラルフォーカシング方式による選択的 CARS 計測の機能性を証明するため、スペクトラルフォーカシングと FTL 励起の場合の CARS スペクトルの違いを測定した。最初に FTL 励起の CARS 信号を Fig. 5 に示す。FTL 励起でサンプル-プローブ間の距離  $d$  が  $1 \mu\text{m}$  以上離れているときを点線で、FTL 励起でサンプル-プローブ間の距離  $d$  が  $20 \text{ nm}$  以下のときを実線で示している。FTL 励起であるため Fig. 5 左図に示すように同一時間にすべての周波数成分がサンプルを励起しているためエネルギー

保存則を満たすような周波数の組み合わせが複数存在する。

また 2 つのバンドの区別ができないために得られる CARS スペクトルは 2 つのラマンシフトを反映して、 $600 \text{ nm}$  以下の成分が検出されている。サンプル-プローブ間の距離  $d$  が  $20 \text{ nm}$  以下のときのスペクトルを測定した。FTL 励起でサンプル-プローブ間の距離  $d$  が  $1 \mu\text{m}$  以上離れている場合は、励起 SPP スペクトルより短波長側にあらわれる CARS スペクトルは当然ながら計測されない。

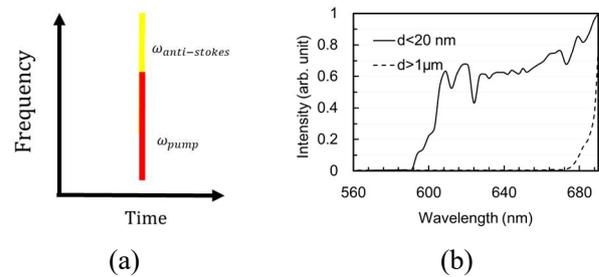


Fig. 5 (a) Time-spectral distribution of excitation pulse (FTL) and (b) CARS spectrum of graphene.

次に目的とする振動モードは、Graphene の G バンド ( $1592 \text{ cm}^{-1}$ ) とした。スペクトラルフォーカシング方式では、Fig. 6 左図に示すようになっており、CARS スペクトルが励起 SPP スペクトルと重ならないように、励起 SPP パルスの高周波側と低周波側の分岐角周波数は  $\omega_b = 2.60 \times 10^{15} \text{ rad/s}$  (波長  $725 \text{ nm}$ ) とした。  $\omega_0 = 2.39 \times 10^{15} \text{ rad/s}$  (中心波長  $787 \text{ nm}$ ),  $\omega_{max} = 2.77 \times 10^{15} \text{ rad/s}$  (波長  $680 \text{ nm}$ ),  $\phi'' = 2000 \text{ fs}^2$ ,  $\Omega_R = 1592 \text{ cm}^{-1}$  としている。この位相変調方式を SF1 とする。得られた CARS スペクトルを Fig. 6 右図に示す。FTL 励起時と比較すると明らかに CARS スペクトルが狭帯域化していることが分かる。これは目的とした G バンドのみを励起しているためにより短波長側に出現すると思われる 2D バンド起因のラマン散乱光が抑えられているためである。短波長側のラマン散乱光が強いのはラマン散乱光強度が

周波数の4乗に比例するためである。特に高強度を得た610 nmから650 nmのラマン散乱光は励起光高周波側のアンチストークス光に相当するものである。このときの差周波で励起している時間幅(FWHM)はおおよそ160 fs程度である。Grapheneの振動モードの緩和時間は~100 fsであることを考えると、差周波励起の影響をより強く受けているのは610 nmから650 nmのアンチストークス光であり、このことも高周波成分が比較的強く表れている要因であろう。

続いてスペクトラルフォーカシングの機能性を確かめるために先ほどプローブとして機能していた725 nmから760 nmの周波数成分の位相をそろえ、Fig. 7左図に示すように同一時間内にこの成分がGrapheneを励起するような位相変調方式を適用した。これによってこの成分のピーク強度および差周波励起の振動が収まる前にGrapheneを励起できるためにこの成分のアンチストークス光が大きくなると予測できる。この位相変調方式を適用してCARSスペクトルを取得した結果がFig. 7右図中点線で示したものである。同図中実線で示したSF1の位相変調方式によるCARSスペクトルと比較すると位相をフラットにした成分に起因する。アンチストークス光である650 nmから680 nmの成分が大きくなっていることが分かる。以上よりこの位相変調方式での効果を確認できた。

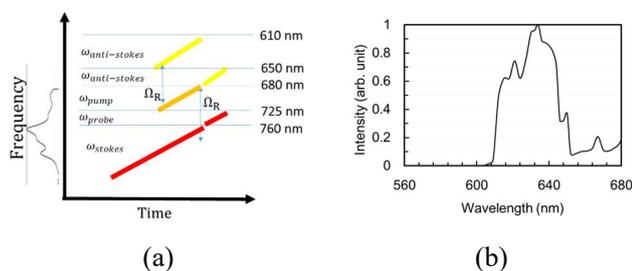


Fig. 6 Time-spectral distribution of excitation pulse and CARS spectrum of graphene.

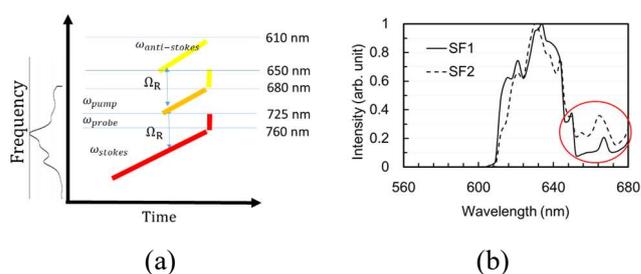


Fig. 7 Time-spectral distribution of excitation pulse and CARS spectrum of graphene.

次にスペクトラルフォーカシングの位相変調方式における振動モードに対応する $\Omega_R$ を $1000 \text{ cm}^{-1}$ から $3000 \text{ cm}^{-1}$ までスキャンした結果を示す。このとき位相変調方式のその他のパラメータは、 $\omega_0=2.39 \times 10^{-15} \text{ rad/s}$  (中心波長787 nm),  $\omega_{max}=2.77 \times 10^{-15} \text{ rad/s}$  (波長680 nm),  $\varphi''=1000 \text{ fs}^2$ ,  $2000 \text{ fs}^2$ とし、線形チャープ量の比較も行った。APDで測定した波長は、励起光の高周波側の中心周波数のアンチストークス光に対応する波長である。このとき、計測の波長幅は3 nm, スキャンの間隔は、 $1400 \text{ cm}^{-1}$ から $1700 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2500 \text{ cm}^{-1}$ から $2750 \text{ cm}^{-1}$ では $25 \text{ cm}^{-1}$ 、それ以外の区間では $50 \text{ cm}^{-1}$ で行った。

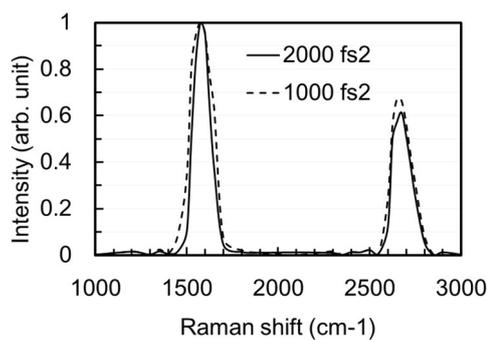


Fig. 8 CARS spectrum of graphene at different 2nd order dispersion.

Gバンド ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) と2Dバンド ( $2700 \text{ cm}^{-1}$ ) のCARS信号は確認できた。ここからも明らかにスペクトラルフォーカシングによる振動モードの選択的励起に対する有効性が示されている。得られ

た CARS 信号の線幅は、どちらのバンドも  $2000 \text{ fs}^2$  のチャープ量で  $100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ fs}^2$  のチャープ量で  $140 \text{ cm}^{-1}$  であった。これは示すような線幅とチャープ量の関係に従っている。すなわちチャープ量によって差周波成分で振動励起する時間幅に対応する周波数成分の帯域幅が変わる。このとき、高周波側のポンプ光として使用しているスペクトル成分から差周波励起に対応する時間幅(FWHM)を見積もると、 $1000 \text{ fs}^2$  の線形チャープ量の場合  $100 \text{ fs}$ ,  $2000 \text{ fs}^2$  の線形チャープ量の場合  $160 \text{ fs}$  である。それぞれガウシアン波形を想定したフーリエ変換の関係で対応するスペクトル幅は  $150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $80 \text{ cm}^{-1}$  程度であり、おおよそこの値に Fig.8 の CARS 線幅も対応している。

### 3.3. ナノ集光 SPP パルス励起 FWM 計測

金ナノ構造の FWM 信号を取得した。サンプルとした金ナノ構造は Fig. 9(a)に示すような十字型の構造である。まずトポグラフィ像を取得して金ナノ構造の位置を確認し、 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  の範囲でラスタースキャンによって像を取得した。走査方向は水平方向であり、 $15 \text{ nm}$  ごとに波長  $750 \text{ nm}$  における FWM 光強度、同時にトポグラフィを取得している Fig. 9(b), (c)。また比較のために NSOM 散乱光の基本波をマッピングしたものを示す Fig. 9(d)。

FWM のマッピング像は同時に取得したトポグラフィと比較すると、金ナノ構造のエッジ部分および中心部分で強度が大きくなっている。一般にエッジの部分では非線形効果が大きくなることが知られている[6,7]。これは表面やエッジの部分では光励起される電子の支配的なエネルギー準位が異なるためである。これらの理由から FWM によって取得した像は基本波と比較してエッジの部分鮮明に計測している。また中心付近で FWM の信号が強くなっているのは、今回の金構造の中心付近が高くなっているためエッジ部分と同じ効果を得たのでは

ないかと考えている。これはトポグラフィ像でナノ構造の中心が一番高くなっていることから推測できる。

次に位置に依存した電子の局所的な非線形応答を観測するために Fig. 9(c)上で A 点, B 点に当たる箇所を FWM スペクトルを取得した Fig.10。A 点, B 点は互いに  $200 \text{ nm}$  程度離れている。取得した FWM スペクトルは A 点と B 点で異なっていることが分かる。これはナノ構造ではその形状によって光学応答が異なることが起因している。得られた FWM 光の発生過程を Fig. 11 示す。金における FWM 発生過程は主に sp バンドが寄与するものと、sp バンド, d バンドどちらも寄与するものがある。前者はプラズモンによるホット電子注入によって発生する過程である。このとき波数空間においてホット電子の波数  $\delta k$  だけ FWM に寄与する波数が大きくなり、Fig. 11 中、左側のような発生過程をたどると考えられる。後者が、sp バンド, d バンドの 2 準位間でのバンド間遷移( $\sim 3.1 \text{ eV}$ )によるものである[8,9]。

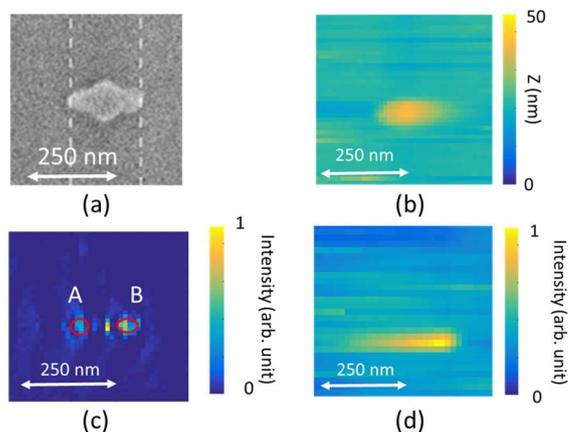


Fig. 9 (a) SEM image of Au nanostructure, (b) Topography, (c) FWM image at wavelength of  $750 \text{ nm}$ , (d) fundamental component of scattering light.

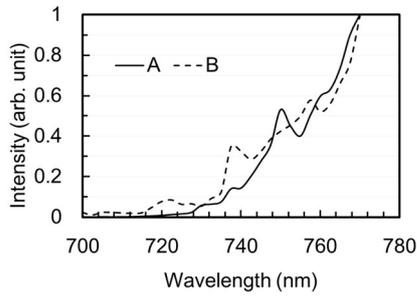


Fig. 10 FWM spectra at point A and B.

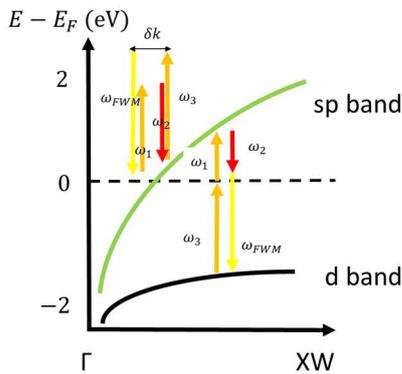


Fig. 11 illustration of possible mechanisms of FWM for the generation of blue-shifted  $\omega_{FWM}$  emission within the band diagram of Au (where  $E_F$  indicates Fermi energy)[8,9].

#### 4. まとめ

フェムト秒レーザーパルス励起による金テーパチップに結合した SPP パルスのナノ集光特性を相互相関暗視野顕微計測によって取得した。測定したプラズモン応答関数に基づいたフェムト秒レーザー波形整形により SPP パルスの制御を達成した。ナノ集光 SPP を局在ポンプ光として、二つの非線形分光を行った。

ナノ領域での CARS 計測におけるスペクトラルフォーカシングの位相変調方式とスペクトル分解能の関係を明らかにすることを目的として、Graphene の CARS スペクトルを取得した。プローブとして機能していた波長成分の位相をフラットにすることによってこの周波数成分起因のアン

チストークス光の増幅を実現した。また、チャープ量を変化させて CARS 信号を取得した。その結果 2000 fs<sup>2</sup> のチャープ量で 100 cm<sup>-1</sup>, 1000 fs<sup>2</sup> のチャープ量で 140 cm<sup>-1</sup> の線幅を持つスペクトルが得られた。金ナノクロスを試料とした FWM 計測では、基本波信号、トポグラフィで得られた像と比較して、エッジ部分に強い電子分極励起が起きていることが分かった。

超高速ナノ集光表面プラズモンパルスを用いた非線形分光は、空間分解能だけでなく時間分解能も高く、電子応答などの高速応答も観測しうる。このような非線形分光法は Graphene や MoS<sub>2</sub> などのナノマテリアルの物性をはじめとした未知の物性を解明する一助となることが期待される。

#### References

1. S. Onishi, K. Matsuishi, J. Oi, T. Harada, M. Kusaba, K. Hirose, and F. Kannari, "Spatiotemporal control of femtosecond plasmon using plasmon response functions measured by near-field scanning optical microscopy (NSOM)," *Opt. Express* **21**, 26631 (2013).
2. K. Toma, Y. Masaki, M. Kusaba, K. Hirose, and F. Kannari, "Control of grating-coupled ultrafast surface plasmon pulse and its nonlinear emission by shaping femtosecond laser pulse," *J. Appl. Phys.* **118**, 103102 (2015).
3. K. Isobe, A. Suda, M. Tanaka, H. Hashimoto, F. Kannari, H. Kawano, H. Mizuno, A. Miyawaki, and K. Midorikawa, *Opt. Express* **17**, 11259 (2009)
4. L. Brückner, T. Buckup, and M. Motzkus, "Exploring the potential of tailored spectral focusing," *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, 1482 (2016).
5. L. Brückner, T. Buckup, and M. Motzkus, "Enhancement of coherent anti-Stokes Raman

- signal via tailored probing in spectral focusing,"  
Opt. Lett. **40**, 5204 (2015).
6. Palomba, S. & Novotny, L. Nano Lett. **9**, 3801–3804 (2009).
  7. Jung, Y., Chen, H., Tong, L. & Cheng, J. Phys. Chem. C **113**, 2657 (2009).
  8. V. Kravtsov, R. Ulbricht, J. M. Atkin, and M. B. Raschke, Nat. Nanotechnol. **11**, 459 (2016).
  9. Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C. & Kreibig, Appl. Phys. A **47**, 347 (1988)