

サブピコ秒時間分解 X 線回折法と過渡吸収分光法による
金島状膜の光励起電子-格子ダイナミクスの観測

(東北大院・理¹, 東北大学・理²)○五月女光¹, 東遥介¹, 朝見翔², 梶本真司¹, 福村裕史¹

Photoexcited electron-lattice dynamics in gold island films observed by
sub-picosecond X-ray diffraction and transient absorption spectroscopy

(Tohoku Univ.¹)○Hikaru SOTOME¹, Yosuke AZUMA¹, Sho ASAMI¹, Shinji KAJIMOTO¹, Hiroshi FUKUMURA¹

【序】金属ナノ構造体は表面プラズモン共鳴に由来する特異な光学的性質を示す。このようなナノ構造体における光励起ダイナミクスはこれまで主に過渡吸収分光法により調べられてきた[1][2]。これらの先行研究では光励起によって生成した”hot electron”及び格子へのエネルギーの緩和を吸光度変化から議論している。しかし、分光学的手法で観測しているのは電子状態の変化であり、格子の過渡的变化まで含めたダイナミクスを議論するには十分とは言えない。そこで本研究では電子状態の変化だけでなく格子の変化も直接的に観測するため、金ナノ構造体に対して従来の過渡吸収分光に加えサブピコ秒時間分解 X 線回折法を適用して興味深い結果を得たので、その成果について報告する。

【実験】真空蒸着法によりマイカ上に作製した島状構造を持つ金薄膜を試料とした。この金島状膜の定常 X 線回折像、原子間力顕微鏡像及び消衰スペクトルを測定した結果、表面に(200)面を持ち、直径 20 nm、高さ 1-2 nm の凹凸構造を有することが確認できた。また、590 nm 付近にプラズモン吸収を示した。過渡吸収分光(Tr. Abs.)では Ti : Sapphire 再生増幅器の基本波(800 nm, 150 fs)を 2 つに分け、一方を第 2 次高調波(400 nm)に変換し励起光とした。もう一方を循環水セル中に集光することにより発生させたフェムト秒白色光を観測光とした。時間分解 X 線回折法(TR-XRD)では、Tr. Abs.と同様に 2 つに分けた基本波のうち一方を第 2 次高調波に変換しポンプ光とした。もう一方を対物レンズ(Mitsutoyo, M Plan Apo 20x)を用い鉄柱ターゲットに集光照射することによりレーザープラズマを形成し X 線を発生させた。対物レンズの焦点付近にヘリウムガス流を導入することで X 線発光強度を増加させた[3]。レーザープラズマより発生した X 線の一部を X 線レンズ(IFG, elliptical capillary)を用い試料に照射し、回折された X 線を X 線 CCD(Andor, DY420-FI-DD-9FZ)を用いて検出した。相互相関を測定することが困難なポンプ光とプローブ X 線の時間原点は、TR-XRD 光学系においてプローブ X 線の代わりに鉄柱ターゲットからの散乱光と 400 nm の励起光との相互相関をとることにより決定した。この方法により ±1.7 ps の精度で時間原点が決定できる。

【結果と考察】図 1 に 400 nm 励起による金島状膜の過渡吸収スペクトルを示す。400 nm における光励起は金のバンド間遷移(5d → 6sp)に相当する。この過渡吸収スペクトルには、560 nm 付近のプラズモンバンドのブリーチング及び 480 nm と 650 nm 付近の過渡吸収が確認できる。480 nm の過渡吸収は光励起直後に現れ、その後 12 ps の時定数で減衰した。560 nm のブリーチング信号も同様の時定数で回復する様子が見られる。それに対して、650 nm の過渡吸収は 7 ps で立ち上がり 50 ps で減衰した。480 nm における過渡吸収は光励起により 6sp バンドに生成した”hot

electron”の過渡吸収であり、その減衰は光励起後の高い電子温度が電子-フォノン相互作用により冷えていく過程に対応すると考えられる[1]。650 nm の過渡吸収の立ち上がり時間と減衰時間は既報に報告例はないが、プラズモンバンドのブリーチング信号が観測された領域の長波長側にプラズモンに起因する過渡吸収が示唆されている[2]。そのため、この過渡吸収は高温の電子に由来するプラズモンの吸収と考えられる。次に光励起に伴う格子ダイナミクスを直接観測するため、TR-XRD 測定を行った。図 2 に金島状膜の時間分解 X 線回折像を示す。光励起後、数ピコ秒の時間スケールで(200)面の回折ピークの低角度シフトが観測された。その大きさは約 0.006 deg.であり、これは 20 fm の微小な面間隔の膨張に相当する。図 3 に 560 nm, 480 nm, 650 nm における吸光度変化と回折ピーク位置の時間変化を示す。Tr. Abs.測定では、高い電子温度が格子温度との間で平衡に至るまでにかかる時間は 12 ps と見積もられるのに対して、TR-XRD 測定では 6 ps の時定数で回折ピークのシフトが観測された。この結果は Tr. Abs.測定で観測されたよりも速く電子から格子へエネルギーが緩和し格子の膨張が起こっていることを意味している。発表ではこれらの Tr. Abs.測定と TR-XRD 測定の結果に基づいて、金島状膜の電子-格子ダイナミクスについて詳細に議論する。

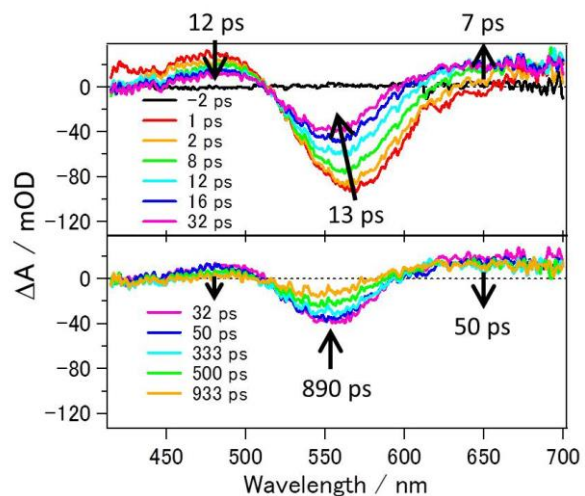


図 1. 金島状膜の過渡吸収スペクトル

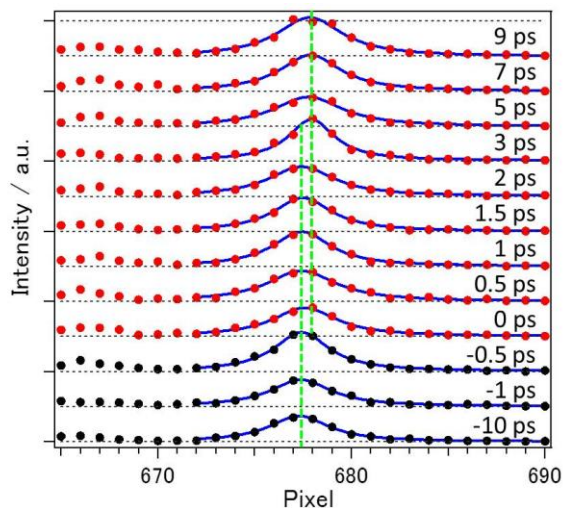


図 2. 金島状膜の時間分解 X 線回折像

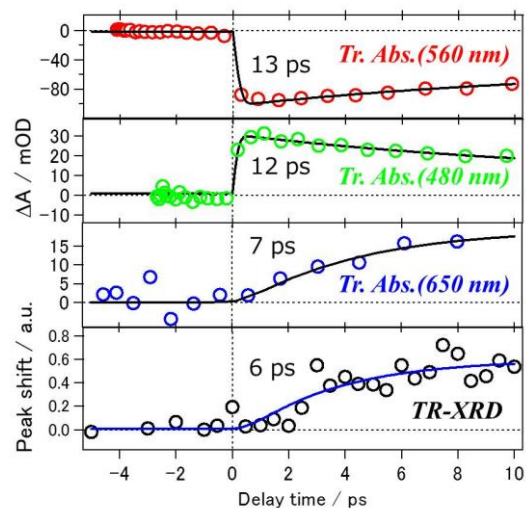


図 3. 吸光度変化と回折ピーク位置の時間変化

【参考文献】

- [1] S. Link, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, **103**, 8410(1999).
- [2] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, M. A. El-sayed, J. Chem. Phys., **111**, 1255(1999).
- [3] M. Hada, J. Matsuo, Appl. Phys. B, **99**, 173(2010.)