

アルミニウムテーパチップを用いた 400 nm と 800 nm における 超高速プラズモンパルスナノ集光

Grating-Coupled Nanofocusing of Ultrafast Surface Plasmon Pulses at 400 and 800 nm
using an Aluminum Tapered Tip.

富田恵多 (B4), 小島 康裕 (M2)
Keita Tomita, Yasuhiro Kojima

Abstract

We achieve nanofocusing of ultrafast surface plasmon polariton (SPP) pulses simultaneously at 800 and 400 nm using an aluminum tapered tip formed through electro-chemical etching for the first time. We measure the SPP intensity and phase at the tip apex and obtain plasmon response functions for the both wavelengths, which represent the SPP propagation along the aluminum tapered tip.

1. はじめに

表面プラズモンポラリトン (SPP) は、電磁波を金属-誘電体界面に光の回折限界を超えて閉じ込めることができるため、サブ波長域の光デバイスへの応用が注目を集めている。SPP とは、金属表面における電磁波と自由電子の集団的な振動が結合したモードである[1]。特に、フェムト秒レーザパルス励起によるサブ波長領域への超高 SPP ナノ集光を用いれば、時間および空間的に局在した光励起が可能となる。手法の一つとして、2007年に Ropers は回折格子構造を有す金属テーパチップへフェムト秒レーザパルス励起の SPP を結合させることでチップ先端へのナノ集光を実現した[2]。

SPP を励起するには、金属の複素誘電率の実部

が -1 より小さく、虚部がより小さいことが必要である。可視領域のプラズモニック材料として使用されている金や銀は紫外領域ではこの必要条件を満たさないが、アルミニウム(Al)は紫外領域でもこの必要条件を満たす[3]。したがって、Al は SPP を紫外領域で励起するのに適した材料である。我々は、これまで金を用いて波長 800 nm で実現してきた SPP ナノ集光[2,4]を波長 400 nm で実現すべく、フェムト秒レーザを Al テーパ構造に刻んだ回折格子を介して SPP パルスを励起し、波長 400 nm と 800 nm の SPP ナノ集光を実現した。

本研究では、フェムト秒レーザパルスで励起された Al テーパ先端の SPP 特性を解析するために、相互関連暗視野顕微鏡を用いた。

2. FDTD シミュレーション

最初に、本研究に用いた Al テーパチップを用いた 800 および 400 nm における SPP パルスのナノ集光についてのシミュレーション結果を述べる。Al テーパチップの形状は、断熱的集光伝播が起きるよう先端角 15° 、全長 $10 \mu\text{m}$ 、底面の半径 $1.3 \mu\text{m}$ である。Fig.1 にそのシミュレーションモデルを示す。励起には CW 光をチップの底面から垂直方向に入射させた。また、CW 光の波長は 800 と 400 nm、偏光は y 方向の直線偏光と設定した。

Fig.2にそのシミュレーション結果を示す. Fig.2より, 800 と 400 nm のどちらの場合においても, 先端でナノ集光が生じていることが確認できた.

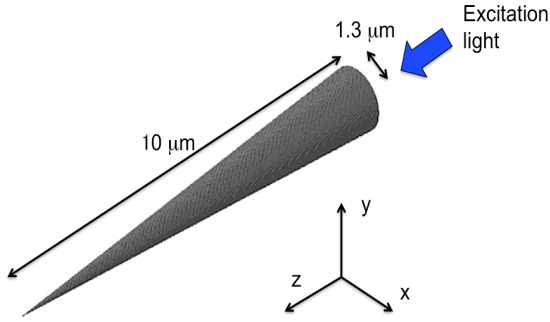


Fig. 1 Simulation model.

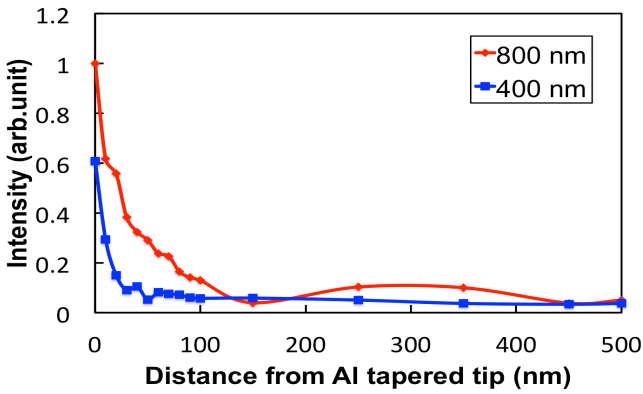


Fig. 2 SPP intensity at a tapered waveguide surface calculated by FDTD simulation at 800 and 400 nm.

次に, 本研究に用いた Al テーパーチップの回折格子パラメータの最適値を求めるために行ったシミュレーションについて述べる. アルミニウムプローブの先端角は 15° , 先端から最初の溝までの距離は $10 \mu\text{m}$, 最後の溝から終端までの距離は $3 \mu\text{m}$ である. 励起光の中心波長は 800 と 400 nm, パルス幅 10 fs とし, プローブの長軸方向に対して垂直にコリニアに入射させた. 集光スポットサイズは $8 \mu\text{m}$ であった. Fig.3に回折格子を刻んだ Al プローブの構造を示す. 回折格子の溝の周期, 幅, 深さ,

本数について順に述べる.

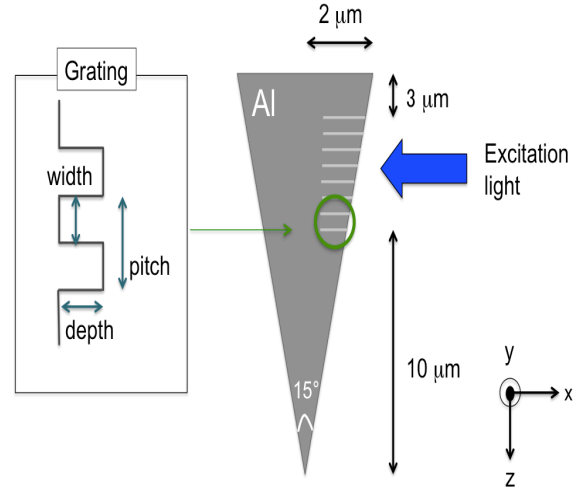


Fig. 3 Structure of Al tapered tip.

(i) 回折格子の周期の決定 [1]

回折格子の周期は, Bragg の回折条件より以下の式で表される. 左辺の第 1 項が伝搬する表面プラズモンの項, 右辺の第 1 項が回折格子に関する項, 第 2 項は入射光の表面プラズモンの伝搬軸方向への波数ベクトルである. ここで, k_{SPP} は表面プラズモンの波数, k_0 と θ は入射光の波数と入射角, 次数 m は自然数である.

$$k_{SPP} = k_0 \sin \theta + m \frac{2\pi}{P}$$

上式は以下のように変形できる.

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_{r1} \epsilon_{r2}}{\epsilon_{r1} + \epsilon_{r2}}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta + m \frac{2\pi}{P}$$

ϵ_{r1} は金属の比誘電率, ϵ_{r2} は誘電体の比誘電率, c は光速, λ は入射光の波長である. 今回は, 同一の回折格子パラメータで 800 nm と 400 nm の光パルスを伝搬させるため, $\lambda = 800 \text{ nm}$ と 400 nm において周期 P は同一である. よって, $\lambda = 800 \text{ nm}$ において次数 $m = 1$ で, $\theta = 7.5^\circ$ とすると, 周期は 911 nm と求まる. また, 周期が 911 nm のとき, $\lambda = 400 \text{ nm}$ において次数 $m = 2$ とすると, $\theta = 8.38^\circ$ と

計算できる. ここで, $\lambda = 800, 400 \text{ nm}$ において, 入射角の差が 1° 以下なので, 同軸で 400 nm と 800 nm の光パルスを入射することとする.

(ii) 回折格子の溝幅の決定

(i)から, 回折格子の周期 P は 911 nm と決定した. 回折格子の溝幅 w は周期に対して $1/6, 1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 4/5$ 倍の値を用い, 溝の深さ d は 200 nm , 溝の本数 n は 6 本を用い, それぞれモデルを作成し, 先端におけるパワー密度を計算した結果を Fig. 4 に示す. Fig.4 より, 溝幅 w はパワー密度が最大となる 300 nm と決定した.

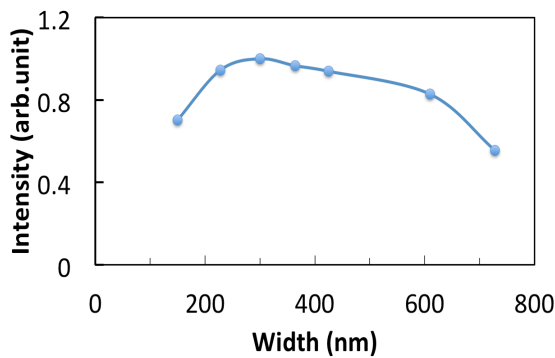


Fig. 4 Dependence of coupled SPP intensity on width of groove

(iii) 回折格子の溝の深さの決定

(i)と(ii)から, 回折格子の溝の周期 P は 911 nm , 溝幅 w は 300 nm と決定した. 回折格子の溝の深さ d を $50, 100, 150, 200, 300, 400 \text{ nm}$ と変化させ, 溝の本数 n は 6 本を用い, それぞれモデルを作成し, 先端におけるパワー密度を計算した結果を Fig.5 に示す. Fig.4.7 より, 溝の深さ d はパワー密度が最大となる 100 nm と決定した.

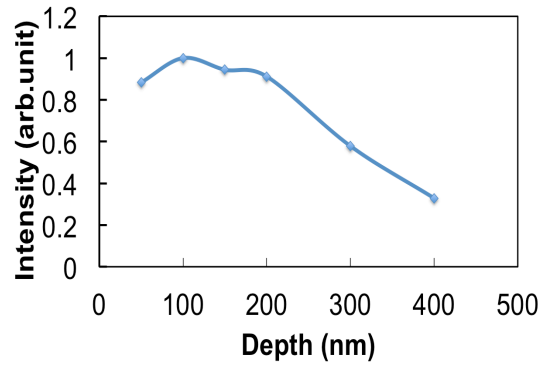


Fig. 5 Dependence of coupled SPP intensity on depth of groove

(iv) 回折格子の溝の本数の決定

(i)~(iii)から, 回折格子の溝の周期 P は 911 nm , 溝幅 w は 300 nm , 溝の深さ d は 100 nm と決定した. 回折格子の溝の本数 n を $1\sim 8$ 本まで一本ずつ増やしたモデルをそれぞれ作成した. 結合効率とスペクトル幅を Fig.6 に示す.

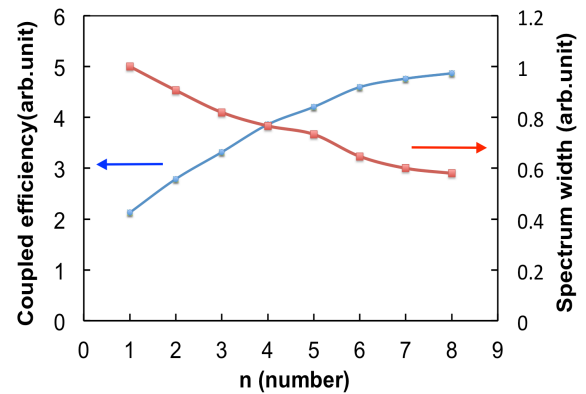


Fig. 6 Coupled efficiency and spectrum of width

Fig.6 より, 結合効率は回折格子の溝の本数が増えるにしたがって線形に増加し, スペクトル幅は溝の本数が増えるにしたがって線形に減少することがわかった. 今回, 溝の本数は結合効率が最大となる 8 本と決定した. 以上より, 回折格子のパラメータを決定した.

3. アルミニウムテーパチップの作成 及び回折格子加工

最初に、電解研磨法による Al テーパチップの作成について述べる。電解研磨法は主に STM(scanning tunneling microscope)や NSOM(Near field scanning optical microscopy)において用いられる金属プローブを簡便に作成する方法として頻繁に用いられる手法である[5].

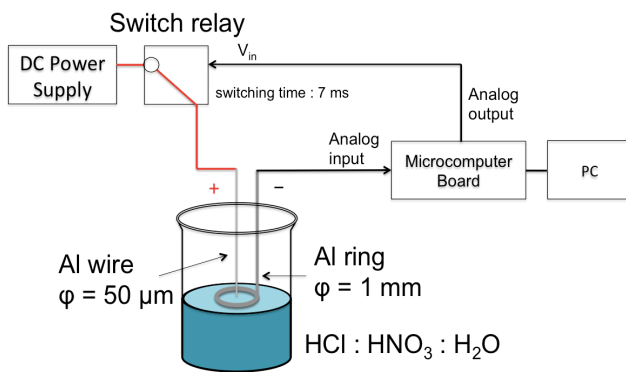
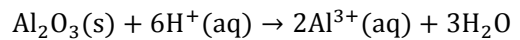
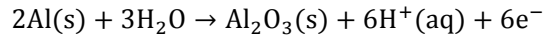


Fig. 7 Experimental setup for electrochemical etching.

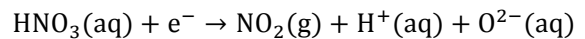
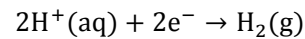
電解研磨法は金属ワイヤと金属の対極を酸や塩基を含む電解溶液に浸し、このワイヤと対極の間に電圧を印可することによって、金属ワイヤを電解溶液中で電気分解によって徐々に削り、ワイヤの先端をナノオーダーの細さまで研磨していく手法である。実験セットアップは Fig.7 のように濃塩酸 (35%)と濃硝酸(70%)と純水の混合溶液を電解溶液として使用した。Al テーパチップを作成する素材として、陽極には純度 99.95%の $\phi = 50 \mu\text{m}$ の Al ワイヤ(株式会社ニラコ製)を使用した。また、陰極には、 $\phi = 1 \text{mm}$ の Al ワイヤを折り曲げ、半径 10 mm のリング状にしたものを使用した。陰極側の Al リングは、3/4 だけ沈むように配置し、Al ワイヤは液面から 2~3 mm だけ沈むように配置した。研磨の際には、陽極と陰極に電圧を印可する必要があるが、この直流電源によって印可電圧を供給した。

電解研磨中は、溶液と Al ワイヤの間で以下のような反応が生じている。

(anode)



(cathode)



このとき研磨は Al ワイヤと接している部分で行われるが、先端形状が数十 nm のテーパチップを得るためには、電解研磨の終了と同時に印可電圧をすばやく切断する必要がある。これは、研磨終了時に余計な電圧をかかり続けると、作成したテーパチップがさらに研磨されてしまい、先端の形状を変化させてしまう可能性があるからである。今回の電解研磨システムでは、研磨終了と同時に電圧を切断するために陰極からの電流を Microcomputer Board を用いて計測し、電流値が 0 になった瞬間、スイッチリレーに電圧を印可して回路を短絡させることで、Al ワイヤの陽極の印可電圧を 0 V にした。作成した Al テーパチップは精製水を用いて洗浄し、SEM(Scanning Electron Microscope : TM3030, HITACHI)を用いて観察した。なお、数十 V 等の高電圧で電解研磨を行うと副次的な電気分解反応として塩素や酸素が電極で泡となってしまい、表面が非常に汚くなるため数 V 等の低電圧で行う必要がある。さらに、金ワイヤの電解研磨とは異なり、Al の場合は、イオン化傾向が水素より高いために、電解研磨の際、過剰な水素の泡が発生し、テーパチップ先端を揺らすため、先端曲率半径が数十 nm のテーパチップを作成するのは困難であると言われている。

(i) 薬品混合比を変化させたときのアルミニウムワイヤ電解研磨特性

Alテーパチップの先端曲率半径が最小で、表面形状が滑らかなものを得るために、まずの濃塩酸、濃硝酸と純粋の薬品混合比の最適化を行った。印可電圧は6 Vで固定した。濃硝酸と純粋の混合比を変化させたときのSEM画像をFig.8に示した。スケールバーは100 μm である。体積比を $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = a:b:c$ と定めて、この結果から傾向を見ると、以下の結論が得られた。

- $b(\text{HNO}_3)$ が増加するごとに、先端曲率半径は小さくなっていき、テーパ部は長くなっていく。
- $c(\text{H}_2\text{O})$ が増加するごとに、先端曲率半径は大きくなっている。 $a < b$ のときは $a = b$ より先端曲率半径の増加率は小さい。また、 c が増加するごとにテーパ部は短くなっていく。
- $a = c < b$ かつ $b = 3a$ のとき、先端曲率半径は最小になっている。また、 $a = c$ のときはどの場合でも、先端曲率半径は200 nmより小さい値となっている。

電解研磨終了時間は、数百 msから数 sであった。濃硝酸を増加させると、不動態である酸化Alの膜厚が増加し、電解研磨終了するまでの濃塩酸と酸化Alの反応時間が長くなる。これにより先端曲率半径が小さくなるように作用しているのだと考えられる。以上より、体積比 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:1$ で印加電圧6 Vのとき、先端曲率半径150 nmのAlテーパチップが得られた。

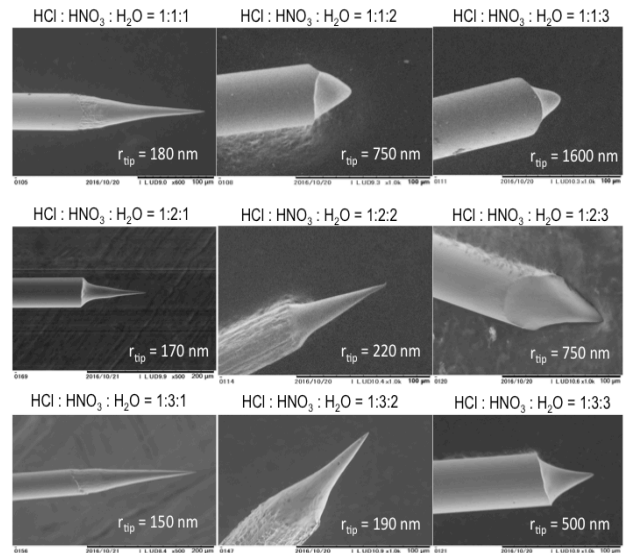


Fig. 8 SEM image of Al tapered tips when changing chemical mixture ratio.

(ii) 印加電圧を変化させたときのアルミニウムワイヤ電解研磨特性

次に印可電圧値の最適化を行うために、2.0 Vから8.0 Vまで0.5 V間隔で電解研磨を行なっていく。体積比 $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:1$ と固定したときのSEM画像をFig.9に示した。これらの結果から傾向を見ると、以下のことが明らかとなった。

- 印加電圧2 V~3 Vのとき、テーパ部の長さが200 μm 程度であり、先端曲率半径は200 nm~300 nmである。
- 印加電圧3V~4.5 Vのとき、テーパ部の長さが100 μm 程度と短くなり、先端曲率半径は150 nm~200 nmである。
- 印加電圧4.5V以上のとき、印加電圧を大きくしていくと、テーパ部の長さが大きくなる。印加電圧が4.5 V~5.5 Vのとき先端曲率半径は減少する。また、印加電圧が5.5 V以上のとき、先端

曲率半径は増加する。

以上より、体積比HCl:HNO₃:H₂O = 1:3:1で印加電圧5.5 Vのとき、表面が十分滑らかな先端曲率半径120 nm, 先端角度15° のAlテーパチップが得られた。

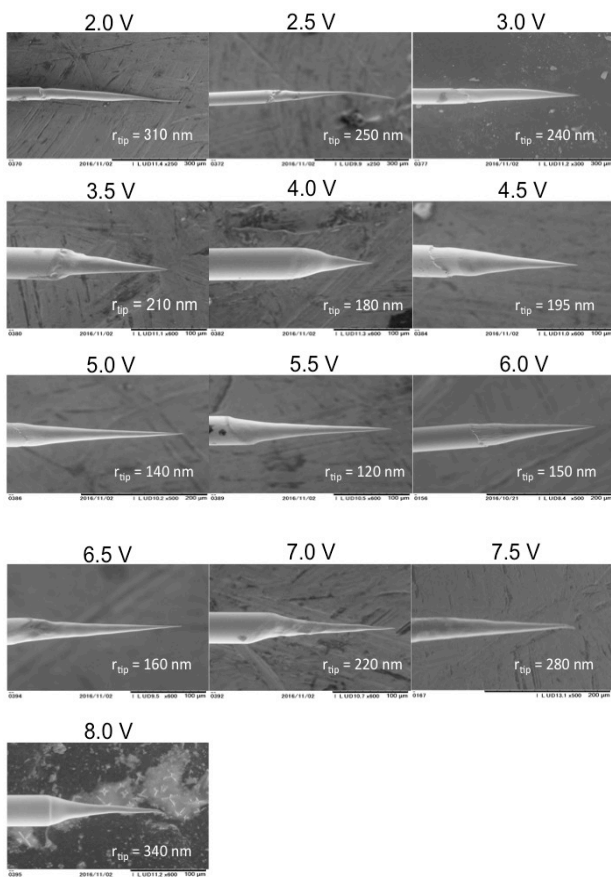


Fig. 9 SEM image of Al tapered tips when changing applied voltage.

次に、Al テーパチップの表面に回折格子を、FIB(Focused Ion Beam)加工装置(Quanta 3D 200i, FEI 株式会社製)を使用して刻んだ。回折格子のパラメータは、周期 911 nm, 幅 300 nm, 深さ 100 nm, 溝の本数 8 本とする。Fig.10 に、作成した回折格子が刻まれた Al テーパチップの SIM 画像を示した。

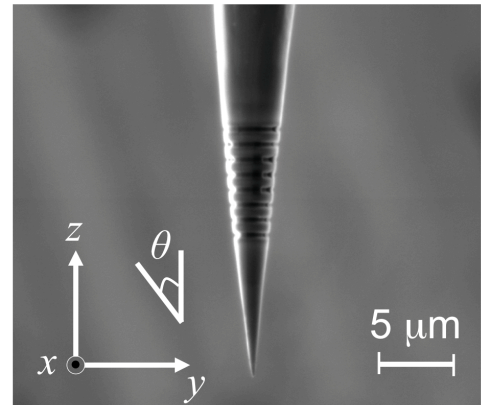


Fig. 10 SIM image of Al tapered tip with diffraction grating structure.

4. 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.11 に示す。光源は、Ti:Sapphire フェムト秒レーザー“VENTEON”を使用した。スペクトル帯域 600-1000 nm, パルス幅 < 8 fs (FWHM), 繰り返し周波数 150 MHz, 平均パワーは 150-180 mW である。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° 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、結晶長 2 mm の Type-I BBO 結晶に入射させることで第二高調波を発生させた。ビームスプリッターで信号光と参照光の 2 つのパルスに分け、信号光は半波長板で偏光方向を調整し、軸外し放物面鏡 (焦点距離=20.3 mm, NA=0.35) によって、テーパチップに対して垂直方向でチップ表面の回折格子に照射され SPP を励起する。励起光のスポットサイズは 800 nm では約 8 μm, 400 nm では約 4 μm である。ナノ集光した SPP はチップ先端で散乱し、その散乱光を対物レンズ (×40, NA=0.55, 作動距離=3.4 mm) を用いて入射方向と垂直方向の CCD カメラに入射させた。信号光は回折格子に照射し先端からのもう一方の参照光は遅延時間をつけて 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. CCD は露光面が 5.7 mm×4.3 mm で 650×480 pixel であり, イメージ分解能は 1pixel で約 1 μm の分解能をもつ.

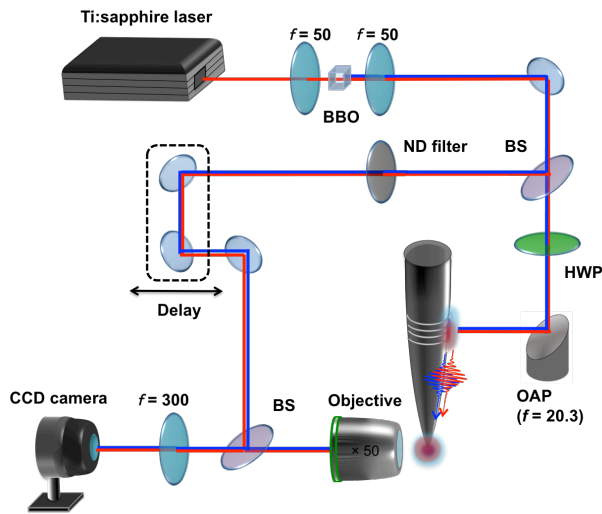


Fig. 11 Experimental setup of cross-correlation dark-field imaging.

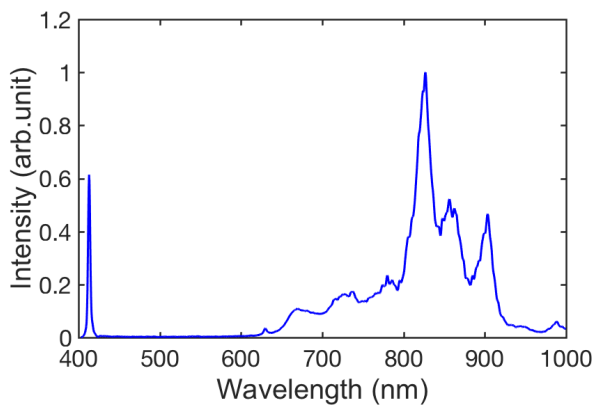
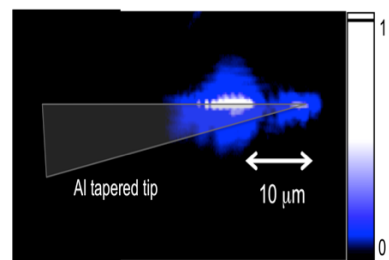


Fig. 12 Spectrum of VENTEON and second harmonic generation by a Type-I BBO crystal.

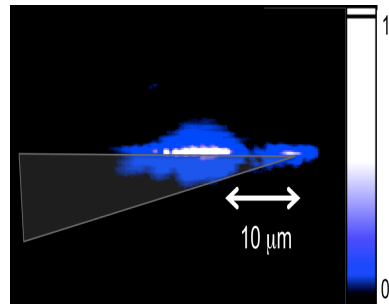
5. 実験結果

(i) ナノ集光イメージング

Fig. 13 に 800 nm と 400 nm で Al テーパーチップを励起したときの CCD イメージをそれぞれ示す. 回折格子は Fig. 10 で示したように先端から 10 μm の位置に刻まれている. 800 nm と 400 nm どちらの場合においても, 回折格子に照射した集光スポットサイズ約 8 μm と約 4 μm 光により, 表面プラズモンが励起され, 先端まで 10 μm 伝搬してナノ集光している様子がわかる.



(a)



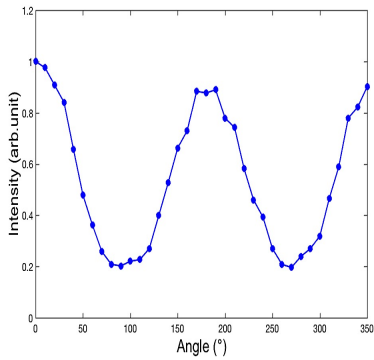
(b)

Fig. 13 CCD image of Al tapered tip (a) at 800 nm, and (b) at 400 nm.

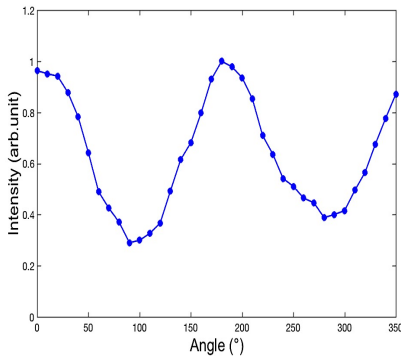
(ii) 偏光依存特性

チップ先端の SPP 散乱光強度を測定する. CCD の前に検光子を配置して測定した先端散乱光の偏光特性を Fig. 14 に示す. 座標系と角度は Fig. 10 に従う. 励起光は x 方向から入射され, 先端散乱光は y 方向から検出している. 先端散乱光の偏光方向はチップの軸方向に沿った偏光成分を持っていることがわかる. これは, SPP モードの偏光は導波路表面つまり伝播方向に対して垂直方向のみであるが,

先端部では SPP モードの偏光成分が足し合わされて、その結果として先端ではチップの軸方向の偏光成分が強くなるためである。



(a)



(b)

Fig. 14 Polarization characteristics of apex emitted light.

(a) at 800 nm, and (b) at 400 nm.

(iii) プラズモン応答関数計測 [6]

相互相関暗視野顕微計測により、Al テーパーチップの伝達関数であるプラズモン応答関数を求めた。信号光と参照光を重ね合わせ、遅延時間をピコメータで走査することでフリンジ分解電解相互相関計測を行った。スペクトル位相はプラズモンによるスペクトル位相変化のみを抽出する必要がある。そこで、回折格子励起位置の信号光と参照光の相互相関波形と、チップ先端位置の SPP パルスと参照光の相互相関波形を計測しフーリエ変換することによって求める。その 2 つの相互相関波形により、Al テーパーチップを伝搬する際に加わるスペク

トル位相のみを抽出することができる。測定した相互相関波形を Fig. 15 に、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. 16 に示す。

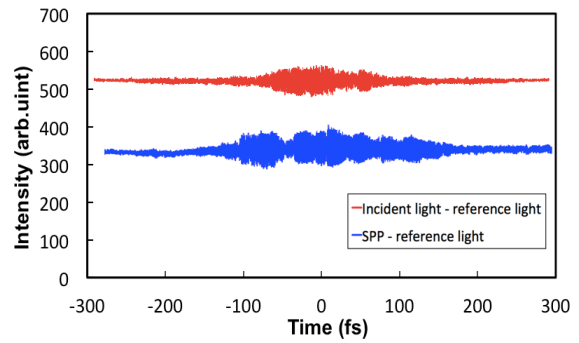
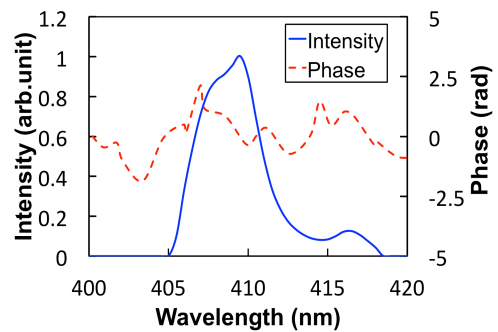
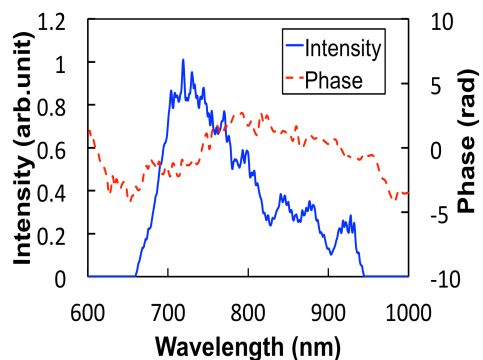


Fig. 15 Cross-correlation waveform.



(a)



(b)

Fig. 16 Plasmon response functions at the apex representing SPP coupling at the grating, propagating, and re-emission.

(a) at 400 nm, and (b) at 800 nm.

さらに、取得した Fig. 16 のプラズモン応答関数のスペクトル位相と SPP スペクトル強度より、本実験に用いた励起パルスの帯域で制限されたインパルス応答関数を Fig. 17 に示す。Fig. 17 より先端での SPP のパルス幅は、800 nm のとき 7.8 fs, 400 nm のとき 50.6 fs であった。400 nm でのインパルス応答時間幅が長いのは、本実験の 400 nm パルスが長いので、その帯域制限を受けている。本質的にはフェムト秒域の応答があるはずである。この結果より、アルミニウムテーパチップ表面を SPP が超高速性を保ったままナノ集光していることがわかる。

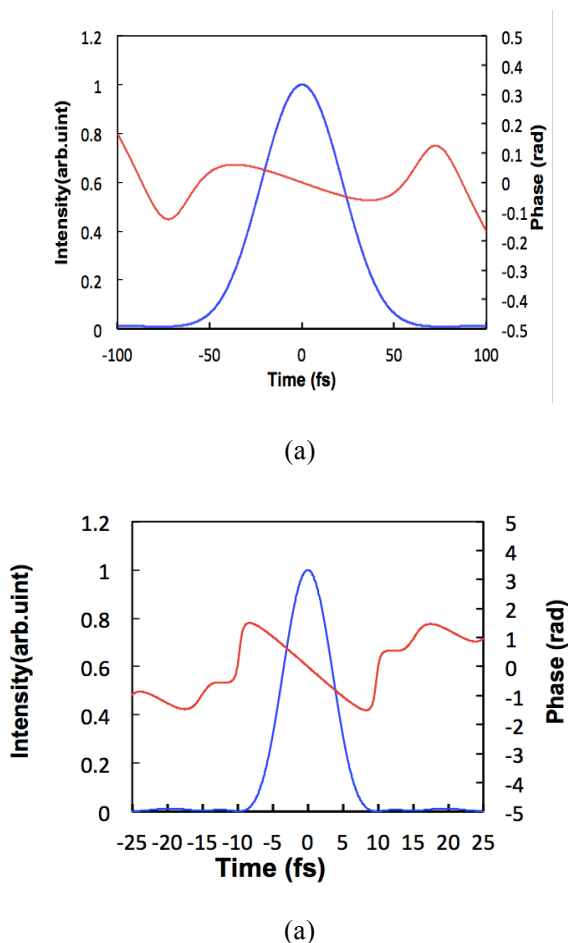


Fig. 17 Time waveforms at the apex with a FTL excitation pulse. (a) at 400 nm, and (b) at 800 nm.

6. まとめ

FDTD シミュレーションにより、Al テーパチップを用いた波長 800 と 400 nm での SPP ナノ集光を確認し、最も効率良く SPP が伝播する回折格子のパラメータを決定した。電解研磨法により、先端曲率半径 120 nm の Al テーパチップを作成し、FIB によってパラメータ通りの回折格子を刻んだ。フェムト秒レーザーパルス励起による Al テーパチップに結合した SPP ナノ集光を 800 nm と 400 nm において確認した。また、相互相関暗視野顕微計測によって、Al テーパチップの伝達関数であるプラズモン応答関数を求めた。今後、同一の Al テーパチップを使用した 800 nm と 400 nm の SPP ナノ集光を利用した新しいポンプ-プローブ法、二光子励起の可能性を示した。

Reference

- [1] H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and Grating (Springer, 1988).
- [2] C. Ropers, C.C. Neacsu, T. Elsaesser, M. Albrecht, M. B. Raschke and C. Lienau, Nano Lett. **7**, 2784 (2007).
- [3] A.D. Rakic, A.B. Djurusic, J.M. Elazar, and M.L. Majewski, Appl. Opt. **37**, 527 (1998).
- [4] K. Toma, Y. Masaki, M. Kusaba, K. Hirose and F. Kannari, J. Appl. Phys. **118**, 103102 (2015).
- [5] Ren, B., Picardi, G. & Pettinger, B, Rev. Sci. Instrum. **75**, 837–841 (2004).
- [6] S. Onishi, K. Matsuishi, J. Oi, T. Harada, M. Kusaba, K. Hirose, and F. Kannari, Opt. Express. **21**, 26631 (2013).