

GeSbTe 基板の相変化によるプラズモン応答複素関数の変化

Change Plasmon Response Function depending on phase of GeSbTe substrate.

草場 美幸 (M2)

Miyuki Kusaba

Abstract

We experimentally confirm that plasmon response functions are strongly influenced by a substrate property even at the same nanostructure. Using a GeSbTe phase variable material as a substrate, a clear change in the response function of an Au nano rod is obtained.

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。局在プラズモン共鳴の共鳴波長は、金属の種類や形状によって異なることが知られている。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手法[2]などがこれまでに報告されている。また、プラズモンは金属の種類や形状だけでなく周囲の媒質の屈折率によって異なることが知られている[2]。

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。さらに、基板に相変化材料を用いることで、周囲の媒質の屈折率によるプラズモン場の依存性を確認した。

2. 実験セットアップ

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 signal 光と reference 光に分けられ、signal 光は試料に直径 150 μm 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。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。

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

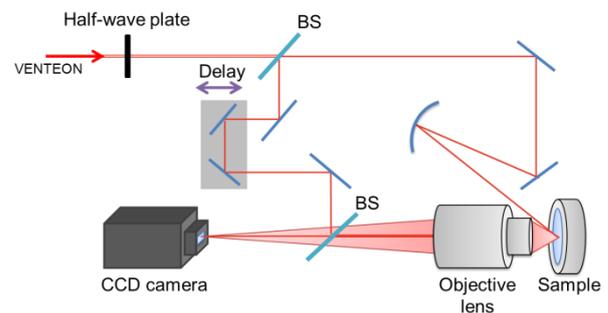


Fig. 1 Schematic of the experimental setup.

試料の基板は、厚さ 1500 nm の石英板上に厚さ 50 nm の Au 薄膜を形成し、さらにその上に厚さ 20 nm の Ge₂Sb₂Te₅(GST)薄膜を形成したもので、この

GST 薄膜は結晶化処理されている。Nanopartz から購入した金ナノロッドを希薄した後、基板の上に散布した。Fig. 2 に作製した試料の概略図を示す。

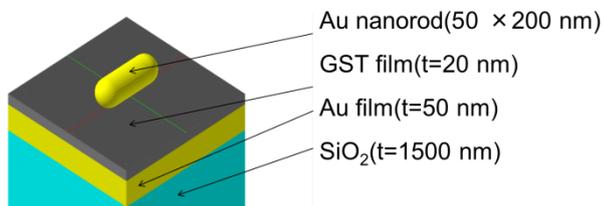


Fig. 2 Schematic of Au nanorod on GST film.

GST は二つの安定な相状態を持ち、それらの複素屈折率は Fig. 3 に示すように、二つの相状態間において大きく異なる。プラズモン場は周囲の環境に依存するため、相状態を変えることによりプラズモン場を変化させることが可能である。FDTD シミュレーションによって計算した試料の応答関数を Fig. 4 に示す。このシミュレーションは、試料の上方から照射し、金ナノロッドの中心の 10 nm 上方で電界波形を取得している。

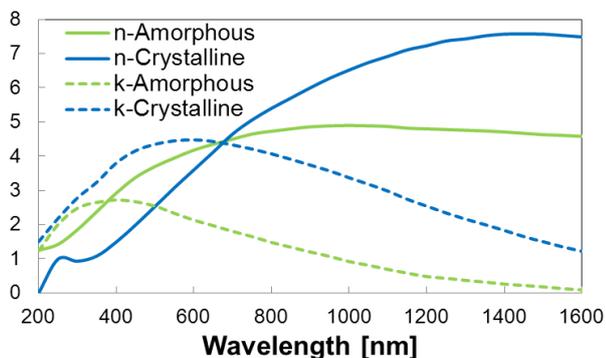


Fig. 3 Complex refractive index of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [3].

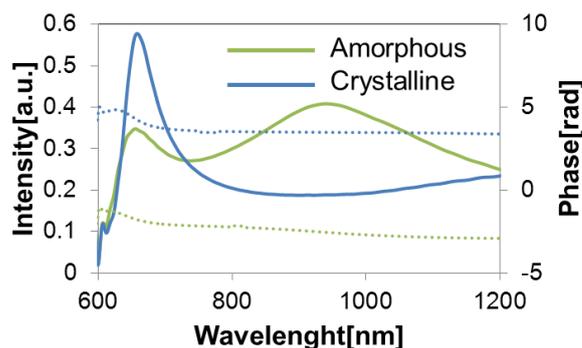


Fig. 4 Response function of Au nanorod on GST film calculated by FDTD model.

3. 実験結果

A. 偏光特性

GST 基板の上に散布した金ナノロッドの向きはそれぞれ違う向きを向いており、本実験の CCD の空間分解能ではその向きを直接判別することはできない。そこで、半波長板によって励起光の偏光を回転させながら、金ナノロッドの強度をプロットして偏光特性を取得した。測定した金ナノロッドの CCD 画像と偏光特性をそれぞれ Fig. 5(a), Fig. 5(b)に示す。

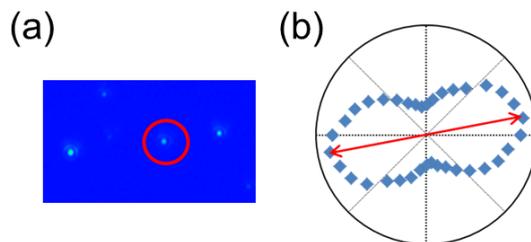


Fig. 5 (a)CCD image. (b)Polarization property

Fig. 5(b)より、金ナノロッドは赤い矢印で示した方向に長軸を持つことが分かる。以降の応答関数の実験においては、この赤い矢印の方向に励起光の偏光を設定して計測した。

B. 結晶基板の上の金ナノロッド応答関数計測

はじめに金ナノロッドの結晶基板上での応答関数を計測した。遅延をつけながら CCD で取得した相互相関波形を Fig. 6(a)に、相互相関波形をフーリエ変換することによって得られた相互相関スペクトルを Fig. 6(b)に示す。

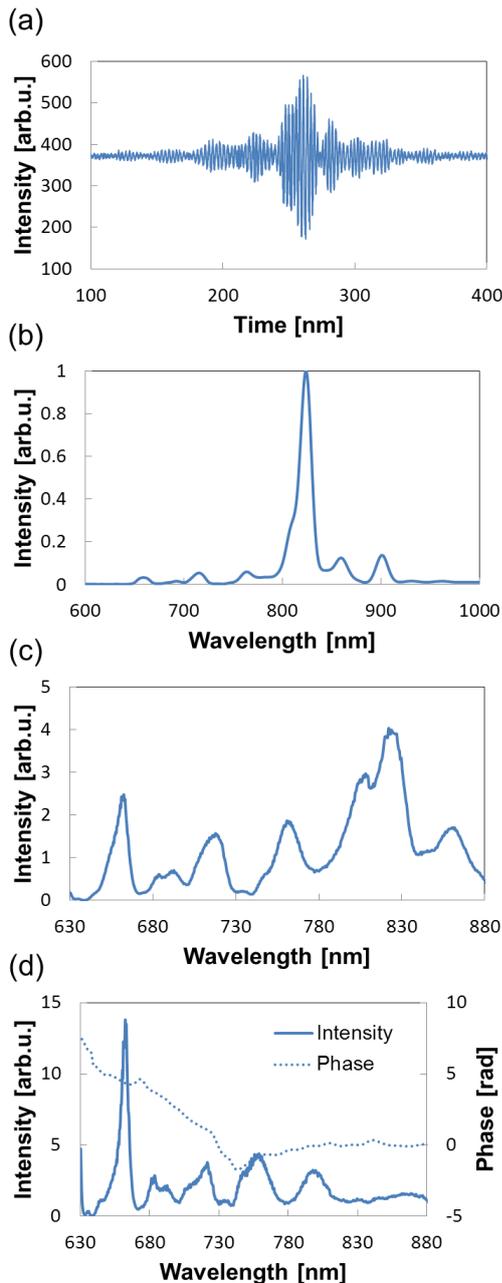


Fig. 6 (a)Cross-correlation waveform, (b) cross-correlation spectrum, (c) plasmon spectrum, and

(d) response function of Au nanorod on GeSbTe(crystalline phase).

この相互相関スペクトルの強度は、signal 光と reference 光の強度の積を示している。この相互相関スペクトルを励起光のスペクトルで割ることにより、プラズモンスペクトルが得られる(Fig. 6(c))。プラズモンスペクトルとは、金ナノロッド周辺のプラズモン場の様子を表しており、励起光に依存するものである。このプラズモンスペクトルを励起光で割ると、位相特性を含む複素応答関数が得られる(Fig. 6(d))。応答関数とは、励起光には依存せず、金ナノロッドの形状や周囲の媒質によって一意的に決まるものである。

Fig. 6(d)に示すように、結晶基板上の金ナノロッドは波長 650 nm 付近に強い共鳴を持ち、そこから波長 800 nm 付近まで弱い共鳴を持つことが分かった。

C. アモルファス基板上の金ナノロッド応答関数計測

次に、結晶基板のアモルファス化を齋木研究室の勝又洋介さんの協力の下に行なった。アモルファス化には fs レーザの数パルスを用いた。Fig. 7 に結晶基板をアモルファス化したアモルファスマークのデジタル顕微鏡画像を示す。

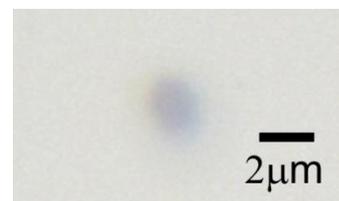


Fig. 7 Digital microscope image.

Fig. 7 で示すように、アモルファスマークの大きさは直径 2 μm 弱である。このアモルファス化を金ナ

ノロッド直下に行なった後、結晶基板の際と同じ金ナノロッドの応答関数の計測を行なった。アモルファス化基板の上の金ナノロッドの応答関数を Fig. 8 に示す。Fig. 6(d)と Fig. 8 の応答関数を比較すると、形状が全く異なることが分かる。これは、金ナノロッド直下の GST 基板の相状態が結晶相からアモルファス相へ変化したため、プラズモン場が変化するためである。Fig. 8 のアモルファス基板の上での金ノロッドの応答関数は、結晶基板の上のものとは異なり、波長 630 nm から 800 nm 付近まで弱いピークがいくつかあるのみで、強い共鳴ピークは見られない。このように、周囲の媒質が変化することによって、プラズモン場を変化させることが可能である。

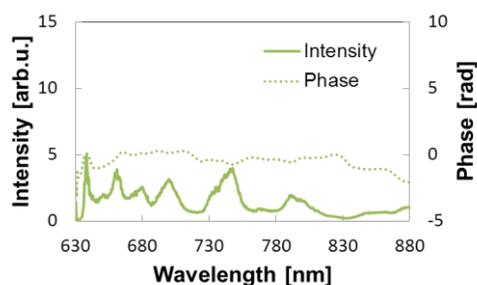


Fig. 8 Response function of Au nanorod on GeSbTe(amorphous phase)

D. 再結晶化基板の上の金ナノロッド応答関数計測

さらに、アモルファス化した GST 基板の再結晶化を齋木研究室の勝又洋介さんの協力の下に行なった。再結晶化の処理にはヒータを用いて、基板全体をあたため、空気中で冷やすことにより再結晶化した。一度 GST が溶融され凝固するため、この再結晶化の処理によってわずかに基板に凹凸が見られた。その凹凸による散乱光と試料からの散乱光強度を比較すると 1:30 程度であった。これは、計測

の際には CCD の暗電流と同程度の強度であり、応答関数計測にはほとんど影響を及ぼさないため、結晶基板やアモルファス基板の際と同じ金ナノロッドの応答関数の計測を行なった。

再結晶化基板の上の金ナノロッドの応答関数を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の再結晶化基板の上の金ナノロッドの応答関数は、アモルファス化前の結晶基板の上の結果と相似していることが分かる。再結晶化した基板の上の金ナノロッドは波長 640 nm 付近に強い共鳴を持ち、波長 700 nm 以上で弱い共鳴を持つことが分かる。これは元の結晶基板と似た形状であるが、ピーク波長が異なる。この原因としては再結晶化の熱処理により、GST と金ナノロッドの接面積やその状態が変わったことであると考えられる。プラズモン応答関数は試料の形状だけでなく、周囲の媒質によっても大きく変化する。GST の溶解、凝固によって、高い屈折率を持つ GST と金ナノロッドの接面状態が変化したことにより、このような共鳴波長のシフトが生じたのだと考えられる。

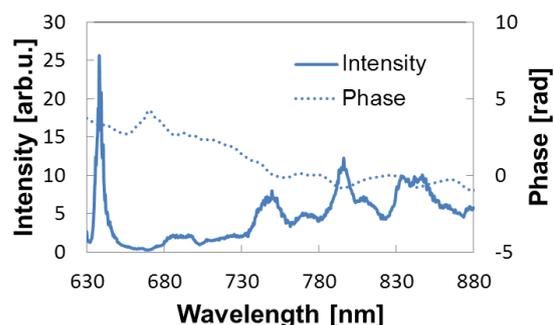


Fig. 9 Response function of Au nanorod on GeSbTe(re-crystalline phase)

4. まとめ

相互相関暗視野顕微鏡を用いて広帯域パルスレー

ザの帯域における金ナノ構造の応答関数を計測し、周囲の媒質によってプラズモン応答関数が異なること実証した。相変化材料をプラズモン導波路に用いることで、導波路のスイッチングが可能となることが予想できる。

References

- [1] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, Z. Sun, Y. S. Jung, and H. K. Kim, *Nano Lett.*, **5**, 1123 (2005)
- [2] Z. Jian, D. Xing-chun, Li. Jian-jun, Z. Jun-wu, J. *Nanopart. Res.*, **13**, 953 (2011)
- [3] S. Raoux, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**, 25 (2009)