

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360032

研究課題名(和文) 表面プラズモン支援型微小非線形光学素子の提案とナノフォトケミストリーへの応用

研究課題名(英文) Developing surface plasmon assisted nonlinear optical nanophotonics and its applications to nanophotochemistry

研究代表者

杉田 篤史 (Sugita, Atsushi)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20334956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,000,000円、(間接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非線形光学ポリマーと金属ナノ構造体から構成される表面プラズモン励起支援型非線形光学波長変換ナノフォトニクスのプロトタイプデバイスの開発とその性能評価を行った。金属ナノ構造体表面に発生する表面プラズモン増強光電場の周波数を、その上に積層した非線形光学ポリマーにより周波数変換することが提案するナノデバイスの基本動作原理である。研究の結果、非線形光学ポリマーの積層により、表面プラズモン共鳴条件下での金属ナノ構造体表面非線形光学波長変換効率を60%程度増強させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We built Surface Plasmon-assisted nonlinear optical wavelength converters, which consisted of metal nano-structures coated by nonlinear optical polymers. The nonlinear frequency conversions of Surface-Plasmon waves in nonlinear optical polymers are the operating principles of the proposed nano-optical systems. We recorded the 60% enhancements in nonlinear frequency conversions at the Surface Plasmon resonance by coating the nonlinear optical polymers on the metal nanostructures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：非線形光学 表面プラズモン 非線形光学ポリマー ナノフォトニクス

### 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの金属ナノ構造体の光学応答が大きな注目を集めている。金属ナノ構造体に光を照射すると、表面プラズモンと呼ばれる伝導電子の集団振動状態が励起され、その表面には局在した高密度光電場が発生する。この表面プラズモンに伴う高密度光電場の空間広がり、ナノメートルサイズであることから、これを微小光源として利用すると、従来の伝搬光では不可能な回折限界よりも微小な空間領域を照明する光源として利用することが可能である。この表面プラズモン増強光電場は、計測、加工、高密度・高速光情報処理等の幅広いフォトニクス分野での利用が検討されているが、今後この技術が更なる革新的な進歩を遂げるために、非線形光学への展開が欠かせない。非線形光学とは、複数の光波が同時に物質中で相互作用し、その結果相互作用に参与した光波間の和周波や差周波光の発生する現象で、現代のフォトニクスを構築する上で欠かすことのできない存在である。この点からもナノフォトニクス分野へ非線形光学およびその応用技術を導入することが、いかに重要であるかは明らかである。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、表面プラズモン増強光電場の実現する高密度な光電場の非線形光学について検討した。これまでも表面プラズモン増強光電場の非線形光学への応用について多数の検討がなされている。これらの先行研究では、表面プラズモンを励起するための金属表面の非線形性を利用したものがほとんどである。これに対して、本研究の特徴は、金属ナノ構造体表面に非線形性の大きな非線形光学(NLO)ポリマー材料を積層し、実効的な非線形性の増強を試みた点である。

図1に本研究の提案するNLOポリマー積層

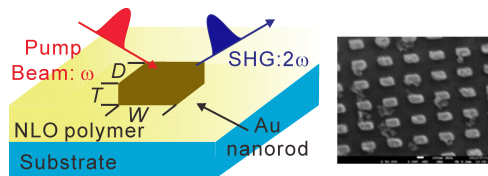


図1:(左) 本研究の提案するNLOポリマー積層型非線形光学波長変換ナノフォトニクス概念図。(右)研究で利用した金ナノロッドのSEM画像の例。

型非線形光学波長変換ナノフォトニクスの構成とその動作原理を示す。提案するNLOポリマー積層型金属ナノ構造体の非線形光学特性は、金属ナノ構造体の表面プラズモン共鳴条件とNLOポリマーの遷移周波数に依存する。本研究では、金属ナノ構造体の表面プラズモン共鳴条件は、金属ナノ構造体の形状を調整することにより、一方NLOポリマーの遷移周波数は、ポリマーを構成するゲスト色素の遷移周波数を調整することにより実現し

た。

### 3. 研究の方法

表面プラズモン励起のための金属ナノ構造体は、直方体型のロッド形状のものを利用した。また、金属材料は、金である。金ナノロッドの形状は、幅  $W$ 、奥行  $D$ 、厚さ  $T$  の3種類のパラメータによって指定されるが、その表面プラズモン共鳴周波数は、アスペクト比  $W/D$  を調整することにより制御することができる。本研究では、電子線ビームリソグラフィ法によりアスペクト比の異なる金ナノロッドを製作した。図1に本研究で用いた金属ナノ構造体のSEM画像の例を示す。

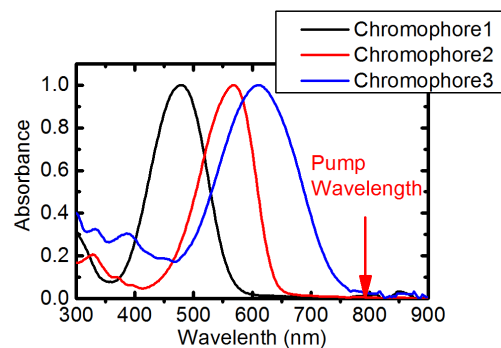
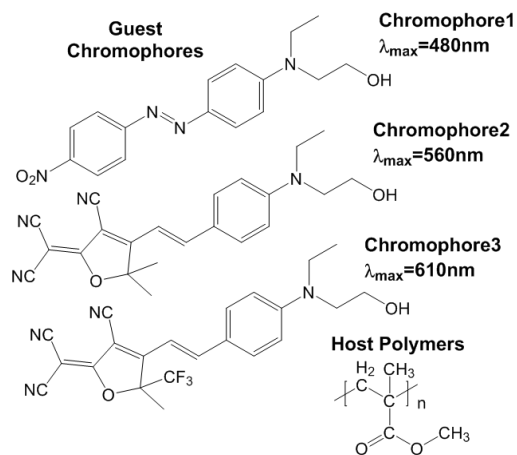


図2: 本研究で用いたNLOポリマーを構成するゲスト色素とホストポリマーの構造。また、これらの線形吸収スペクトルも示す。

一方、非線形光学ポリマーは、ゲストホスト型非線形光学ポリマーである。このポリマーは、光との非線形光学相互作用を担うゲスト色素分子とその位置を固定するためのホストポリマーより構成される複合構造体である。研究では、合成化学的手法を利用して遷移周波数の異なる色素材料を用意することにより、非線形光学ポリマーの遷移周波数を制御した。図2に本研究で合成したゲスト色素分子の線形吸収スペクトルを示す。非線形光学効果は、励起光の波長と物質の吸収波長が近ければ近いほど、大きくなることが知られている。図中の Chromophore1 は、市販

の色素の吸収スペクトルであり、Chromophore2および3は、本研究で合成したものである。合成された色素の吸収は、励起光として用いた800nmの光パルスのそれとより近く、市販の色素よりも大きな非線形性を示すことが期待される。金ナノロッドと非線形光学ポリマーの複合化はスピンコート法によって行った。

作製されたNLOポリマー積層型金ナノロッドの線形光学特性は、線形反射分光によって実施した。一方、試料の非線形光学特性については、第二高調波法によって行った。光源は、モードロックチタンサファイアレーザーより発振するフェムト秒光パルスである。この光パルスの発振波長は、800nm近傍であるため、金ナノロッドおよびNLOポリマーの遷移周波数は、この波長を基準に調整することになる。

#### 4. 研究成果

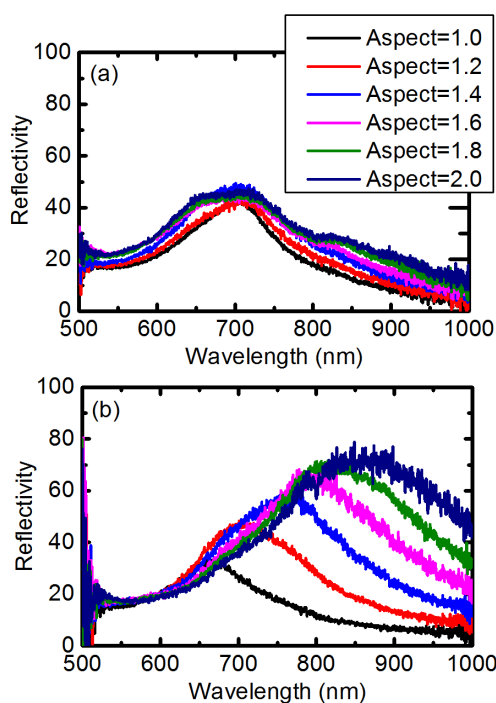


図 3: NLO ポリマーを積層した金ナノロッドの線形反射スペクトル。(a)および(b)は、それぞれ励起光の偏光が、ナノロッドの短軸および長軸に平行な場合に対応する。

図3にNLOポリマーを積層した金ナノロッドの線形反射スペクトルを示す。図3(a)は、金ナノロッドの短軸が光の偏光と平行な場合、図3(b)は、金ナノロッドの長軸が光の偏光と平行な場合の結果である。偏光が短軸と平行な場合の反射スペクトルは、アスペクト比にほとんど依存せず、ピーク反射率は700nm付近である。これに対して、偏光が長軸と平行な場合の反射スペクトルは、アスペクト比が大きくなるのに従い、反射ピークとなる波長が、長波長側へシフトする様子が観

測された。反射ピークは、表面プラズモン励起と関係する。この結果は、金ナノロッドの長軸方向に振動する表面プラズモンの共鳴波長は、アスペクト比によって制御できることを示すものである。

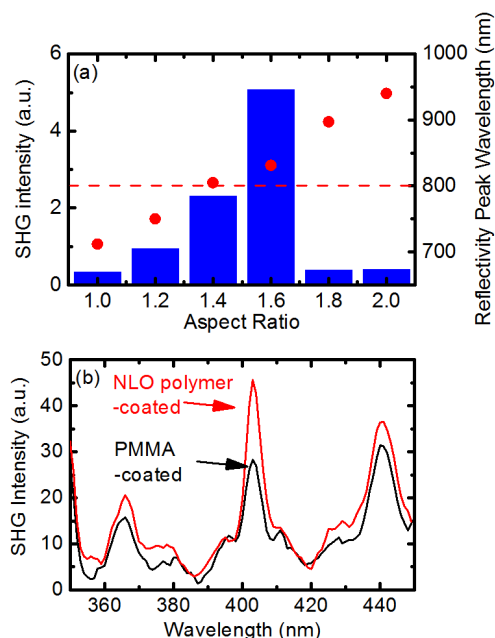


図 4: NLO ポリマーを積層した金ナノロッドの放射する第二高調波光スペクトル。ゲスト色素として図2の3の色素をドーピングしている。比較のためにゲスト色素をドーピングしていないPMMAをコートした金ナノロッドからのSHG光スペクトルも示す。

図4(a)にNLOポリマーを積層した金ナノロッドの放射する第二高調波光強度を金ナノロッドのアスペクト比の比として示す。また、金ナノロッドの長軸方向に偏光する光が入射した場合の反射ピーク波長も示す。アスペクト比が1.6の場合、強い第二高調波発生が観測された。この結果は、金ナノロッドが共鳴励起された場合に大きな非線形光学相互作用が誘起されたことを示すものである。アスペクト比が1.6の場合の反射率のピーク波長は、830nmであり、励起光波長の800nmよりも少し長波長側である。これは、クラマース・クロニッヒ変換に見られるように反射ピークが、吸収ピークよりも少し長波長側に現れる傾向があることによるものであり、実際の表面プラズモン共鳴は、800nm近傍で生じたものと考えている。

先行研究によると、金ナノ構造体自身も強い第二高調波発生を示すことが報告されている。すなわち、上記の実験結果のみでは、第二高調波発生が金ナノ構造体自身の非線形性によるものか、NLOポリマーの非線形性によるものかは区別できない。この点について明らかにするため、ゲスト色素をドーピングしていないポリマーを積層した金属ナノ構造体も用意し、色素ドーピング系とドーピング

いない系からの第二高調波発生の観測を行った(図 4(b))。いずれの測定も金ナノロッドのアスペクト比が、1.6 の系に対して実施した。色素をドープした系から放射された第二高調波強度は、色素ドープしていない系のそれと比較して 60%程度強いことが分かる。この結果は、非線形性が金ナノロッド由来の成分のみの寄与によるものではなく、NLO ポリマー由来の成分による寄与も含まれていることを示すものである。従って、この事実は、金属ナノ構造体の非線形性を NLO ポリマーにより増強するという本研究の提案が実証されたことを意味する。

図 4 の実験は、Chromophore2 により示した色素を含む系に関するものである。研究では、Chromophore1 により表されたより非線形性の小さな色素を含む系についても実施している。観測された第二高調波強度は、Chromophore2 を含む系の方が、Chromophore1 を含む系のそれよりも大きいことが確認された。また、十分な定量性のある議論はできないが、別の実験より Chromophore2 を含む系の方が、Chromophore1 を含む系よりも大きな非線形性を示すことを確認している。すなわち、非線形性の増強効果は、より大きな非線形性を持つ NLO ポリマーを利用した方が有利であると言える。Chromophore3 については、現時点では高い収率での合成できていない。しかし、非線形性自体は、Chromophore2 を含む系よりも 2 倍程度大きな値を示すことが確認されている。現在、この色素を大量に合成するためのルートを見直している。高い収率での合成が進めば、表面プラズモン共鳴時においてより高い変換効率での波長変換動作を実現することが可能となることであろう。

本研究では、NLO ポリマーを積層した金ナノロッドの非線形光学特性について検討した。研究の結果、研究計画にて期待した通り、NLO ポリマーにより表面プラズモン共鳴条件により金属ナノ構造体の非線形性を増強させることに成功した。NLO ポリマーの共鳴周波数が、励起光の周波数に近づくと、より大きな非線形性の実現される点についても確認した。今後の課題として、単一の金属ナノ構造体近傍での波長変換動作の検証、また、時間分解分光等の時間軸上のアプローチにより表面プラズモンを介した動力学現象の解明が挙げられる。本研究は、ナノフォトニクスのための非線形光学素子のプロトタイプデバイスの作成に成功しており、今後の当該分野の発展に大きく貢献するものと確信する。

##### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

1. K. Ito, Y. Sato, R. Takasu, N. Mase, Y. Kawata, S. Tasaka and A. Sugita, "Second order nonlinear optical susceptibilities in non-electrically poled guest-host polymers with novel

tricyanofuran chromophores", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 01AD09 (2014).

2. A. Sugita, M. Kamiya, C. Morita, A. Miyake, Y. Nawa, Y. Masuda, W. Inami, H. Kominami, Y. Nakanishi, and Y. Kawata, "Nanometric light spots of cathode luminescence in  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor thin films excited by focused electron beams as ultra-small illumination source for high-resolution optical microscope", Optical Materials Express Vol. 4(1), pp. 155-161 (2014).
3. A. Sugita, Y. Sato, K. Ito, K. Murakami, Y. Tamaki, N. Mase, Y. Kawata and S. Tasaka, "Second-order nonlinear optical susceptibilities of nonelectrically poled DR1-PMMA guest-host polymers", J. Phys. Chem. B Vol. 117 (47), pp.14857-14864 (2013).
4. A. Chiba, S. Tanaka, W. Inami, A. Sugita, K. Takada, Y. Kawata, "Amorphous silicon nitride thin films implanted with cerium ions for cathodoluminescent light source", Optical Materials, Vol. 35, No. 11, pp. 1887-1889 (2013).
5. W. Kong, A. Sugita, and Takunori Taira, "Generation of Hermite-Gaussian modes and vortex arrays based on 2D gain-distribution controlled microchip laser", Opt. Lett. Vol.37 (13), pp.2661-2663 (2012).
6. H. Fattahi, C. Y. Teisset, O. Pronin, A. Sugita, R. Graf, V. Pervak, X. Gu, T. Metzger, Z. Major, F. Krausz, and A. Apolonski, "Pump-seed synchronization for MHz repetition rate, high-power optical parametric chirped pulse amplification", Optics Express Vol. 20 (9), pp. 9833-9840 (2012).
7. K. Suto, A. Konno, Y. Kawata, S. Tasaka and A. Sugita "Adsorption dynamics of the N719 dye on nanoporous titanium oxides studied by Resonance Raman Scattering and Fourier Transform Infrared spectroscopy", Chemical Physics Letters, Vol. 536, pp42-45 (2012).
8. A. Sugita, M. Morimoto, Y. Tamaki, N. Mase, Y. Kawata, S. Tasaka, "Self-organizing second-order nonlinear susceptibility in NLO-chromophore doped amorphous ferroelectric polymers, poly(cyanophenylene sulfide)", Optical Material Express Vol2 (1), pp2-10 (2012).

9. Y. Matsuda, R. Hanamura, Y. Takemura, A. Sugita, S. Tasaka, "Formation of a Metastable Phase of Bisphenol-A Polycarbonate Induced by Mechanical Stress", Journal of Applied Polymer Science Vol. 126(S2), pp. E116-E122 (2012).

[学会発表](計 15 件)

1. 杉田篤史「非線形光学高分子の無電界ポーリング現象と二次非線形光学への展開」レーザー学会創立 40 周年記念学術講演会 第 34 回年次大会 2014 年 1 月 21 日 北九州国際会議場
2. 杉田篤史「光パルスによる高分子表面の分子運動評価」特別討論会「高分子表面界面の構造と分子運動」2013 年 11 月 2 日 第 44 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 静岡大学
3. A. Sugita, Y. Sato, K. Ito, Y. Kawata, S. Tasaka, "Second-order nonlinear susceptibilities in nonelectrically poled DR1-PMMA guest-host polymers", Organic Photonic Materials and Devices XVI, 1 - 6 February 2014 in San Francisco, California USA.
4. A. Sugita, T. Sato, K. Suto, A. Ono, Y. Kawata, and S. Tasaka, "Second Harmonic Generations pumped by Surface Plasmon Enhanced Fields in Nonelectrically Poled NLO Polymers", CLEO 2013 - QTu2B4, 11 June, 2013, San Jose Convention Center, U. S. A.
5. A. Sugita, Y. Sato, K. Ito, K. Murakami, N. Mase, Y. Kawata, "Second order nonlinear optical susceptibility of nonelectrically poled DR1-doped PMMA host-guest polymers", CE-7.4, CLEO/Europe-IQEC 2013, 15 May, 2013, Munich, Germany.
6. Y. Masuda, Y. Nawa, M. Kamiya, W. Inami, A. Miyake, A. Sugita, Y. Kawata, and Y. Nakanishi, "High resolution imaging by electron-beam excitation assisted (EXA) optical microscope with Y2O3:Eu emission layer for the brighter nanometric light source", Focus On Microscopy 2013, 24-27 March 2013 in Maastricht, the Netherlands.
7. Y. Sato, K. Ito, K. Murakami, N. Mase, W. Inami, Y. Kawata, and A. Sugita, "Optimal conditions of nonelectrical poling procedure for second order susceptibilities in NLO polymers", Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 17-19 March 2013, Fukuoka International Congress Center.
8. K. Ito, Y. Sato, K. Murakami, N. Mase, W. Inami, Y. Kawata, and A. Sugita, "Nonelectrical poling behaviors of nonlinear optical chromophores with different electron accepting moieties", Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 17-19 March 2013, Fukuoka International Congress Center.
9. A. Sugita, K. Suto, T. Sato, A. Ono, W. Inami, Y. Kawata, S. Tasaka, "Second harmonic generation in non-electrically-poled NLO polymers excited by surface plasmon enhanced electric field", Organic Photonic Materials and Devices XV, 2 - 7 February 2013 in San Francisco, California USA.
10. A. Sugita, K. Suto, A. Ono, W. Inami, and Y. Kawata, "Second harmonic generation in NLO polymers excited by Surface Plasmon enhanced electric field induced by femtosecond optical pulses", 18th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2012), July 8-13, 2012, Lausanne, Switzerland.
11. A. Sugita, Y. Tamaki, N. Mase, W. Inami, Y. Kawata, and S. Tasaka "PMMA copolymerized with polyacrylonitrile as novel host material for host-guest type second-order NLO polymers", Conference on Lasers and Electro-Optics 2012, 6-11 May 2012, San Jose McEnery Convention Center in San Jose, California, U.S.A.
12. A. Sugita, Y. Tamaki, N. Mase, Y. Kawata, and S. Tasaka "Poly (cyanophenylene sulfide) as new host materials of second order nonlinear optical polymers", Organic Photonic Materials and Devices XIV, 26-31 January, San Francisco, California, U.S.A.
13. A. Sugita, M. Morimoto, Y. Tamaki, N. Mase, K. Yoshimasa, and S. Tasaka, "Second-order NLO of non-electrically-poled chromophore-doped amorphous ferroelectric polymers", Nonlinear Optics, 17-22 July, 2011, Hawaii U.S.A.
14. A. Sugita, T. Kato, M. Morimoto, Y. Tamaki, Y. Kawata, S. Tasaka, "Acrylonitrile-Containing Methyl Methacrylate Polymers as New Host Materials for second-order NLO polymers", CLEO/Europe-EQEC Conference, 22-26 May 2011 International Congress Centre, Munich,

Germany.

A. Sugita, M. Morimoto, N. Mase, Y. Kawata, and S. Tasaka, "Nonelectrical Poling Procedure for ordering NLO dyes in novel host amorphous ferroelectric polymer", Conference on Lasers and Electro-Optics 2011, 1-6 May 2011, Baltimore Convention Center, Maryland, U.S.A.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉田篤史 (SUGITA ATSUSHI)  
静岡大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：20334956

### (2) 研究分担者

間瀬暢之 (MASE NOBUYUKI)  
静岡大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：40313936

川田善正 (KAWATA YOSHIMASA)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：70221900

### (3) 連携研究者

該当なし