

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560059

研究課題名(和文)単一ナノ粒子によるフォトニックスイッチ

研究課題名(英文)A photonics switch by a single nanoparticle

研究代表者

武田 良彦 (Takeda, Yoshihiko)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・グループリーダー

研究者番号：90354357

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、負イオン注入法により石英ガラス中に作製した様々な粒子径のAgナノ粒子材料について、分光エリプソメトリーとフェムト秒パルスによるポンプ・プローブ分光計測を用いて評価解析を行い、3次光学感受率の波長分散について実験的に明らかとした。3次光学感受率は粒子径に非常に敏感で、粒子径15nm以下では量子サイズ効果が支配的となり級数的に増大すること、波長分散は発現する離散的準位の遷移エネルギー変化に対応することを明らかとした。さらに3次の非線形項によるナノ粒子内の局所電場強度の変調を実験的に確認することに成功した。また局所場因子の分散は、入射光強度とともにシフトすることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated on third-order optical nonlinearity of Ag nanoparticles. Ag nanoparticles were fabricated in silica glass by negative ion implantation. The third-order optical susceptibility of Ag nanoparticles with various sizes was evaluated with spectroscopic ellipsometry and femto-second-pulse pump-probe spectroscopy. The third-order optical susceptibility is sensitive for the particle size and exponentially increases with the decrease in the size smaller than 15 nm due to dominance of a quantum size effect. The dispersion and the amplitude reflect the change on transition energy between quantum discrete levels. We have experimentally demonstrated a modulation of the local electric field in a Ag nanoparticles with the third-order optical nonlinearity. The dispersion of the local field factor is also shifted with applied light intensity.

研究分野：光物性、ナノ材料、超高速分光、イオンビーム

キーワード：金属ナノ粒子 非線形光学 3次光学感受率 フェムト秒ポンププローブ分光 分光エリプソメトリー  
プラズモニクス フォトニックスイッチ 光双安定性

1. 研究開始当初の背景

(1) 光の波長と比べて十分小さい nm サイズの金属材料では、自由電子の集団的励起振動である局在型表面プラズモンが光励起され、近赤外～可視光域で共鳴吸収（表面プラズモン共鳴：SPR）を持つため、バルク材料とは異なる特徴的な光学的性質を有する。3次光学感受率 $\chi^{(3)}$ で定義される非線形性も表面プラズモン共鳴により増強され、ピコ秒レベルの超高速応答性を有することから1980年代後半より注目されてきた。

$\chi^{(3)}$  (実数部・虚数部) の評価には、従来から Z-scan 法が広く利用されてきた。この従来手法は基本的に使用するレーザー波長における評価である。しかしながら、金属ナノ粒子材料は、各々共鳴波長が異なるため、特定波長のみでの評価では強度の比較も難しく、非線形性の物理的起源に関して詳細な研究がほとんど進展していなかった[①]。

(2) 非線形光学効果は、波長変換、光スイッチなど光学分野において重要な一要素であるが、ナノフォトニクス分野においてもその機能性が期待され、ナノ非線形光学材料の開発は非線形デバイスの劇的なスケールダウンをもたらす[②]。ナノフォトニクスにおいて非線形光学効果は、直接入射光強度を反映するのではなく、ナノ構造の局所場を介して発現する。このナノ構造の局所場は材料の非線形項を含んだ光学定数に依存し、またナノ材料の光学定数はナノ構造の寸法や形状を非常に敏感に反映する。

すなわち、ナノ構造材料の巨視的な非線形光学効果は構造因子である局所場による増強効果と材料因子であるナノ材料の非線形特性を含むことになり、それぞれの影響を分離して詳細に解析することが重要となる。

2. 研究の目的

本研究課題は、光制御による単一ナノ粒子の光スイッチングを実現することを最終目的としている。金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴とナノ粒子自身の内在する3次の光学非線形性を利用することにより、局所電場（内部電場）を変調し、光双安定性機能を発現させる。そのためには、まず物理的性質を理解するため非線形光学定数である3次光学感受率の波長分散評価並びにナノ材料の光学非線形性の物理的起源に関して明らかにすることが必要となる。次に局所場の入射光強度依存性に関して上記の評価結果とともに実験的に検証することが必要である。

3. 研究の方法

本研究課題で用いた Ag ナノ粒子材料は、負イオン注入法で石英ガラス基板中に作製された。注入された Ag イオンは過飽和状態となり析出し、照射誘起拡散効果によりオストワルド成長し、ナノサイズの球状粒子が形

成される。注入イオンの加速エネルギーは 60keV で、形成されたナノ粒子は、透過電子顕微鏡観察により基板表面下およそ 50nm に 2 次元的に分布している。平均粒子径については小角 X 線回折計測より Guinier 近似を用いて解析評価した。粒子径はイオン注入量により 3-16 nm に制御した。

線形光学特性は分光エリプソメーターにより計測し、ナノ粒子分散層の光学特性は Maxwell-Garnett 近似を適用し解析を行った。非線形過渡光学応答スペクトルは繰り返し周波数 1 kHz、パルス幅 130 フェムト秒のレーザーを用いたポンプ・プローブ分光法により評価を行った。本条件では、非線形効果に対する熱的効果は無視できる。非線形応答を微量変化として、エリプソメーター分光解析を行い、3次光学感受率の波長分散特性、励起光強度変化を評価した。なお、3次の光学感受率は励起光強度に比例する領域で評価を行っている。

4. 研究成果

(1) Ag ナノ分散粒子材料の線形光吸収スペクトルは、その粒子径に非常に敏感である。粒子径の増大とともに表面プラズモン共鳴の強度は大きく増加し、ピークエネルギーも低エネルギー側（長波長側）にシフトする。図1に本研究で得られた Ag ナノ粒子分散石英ガラス材料の有効3次光学感受率の粒子径依存性（実数部、虚数部）を示す[③]。線形の光学特性と同様にその大きさは、粒子径増大とともに増加し、波長分散も低エネルギー側にシフトする。線形光吸収は局所場因子（構造因子）の2乗に比例するが、3次の非線形特

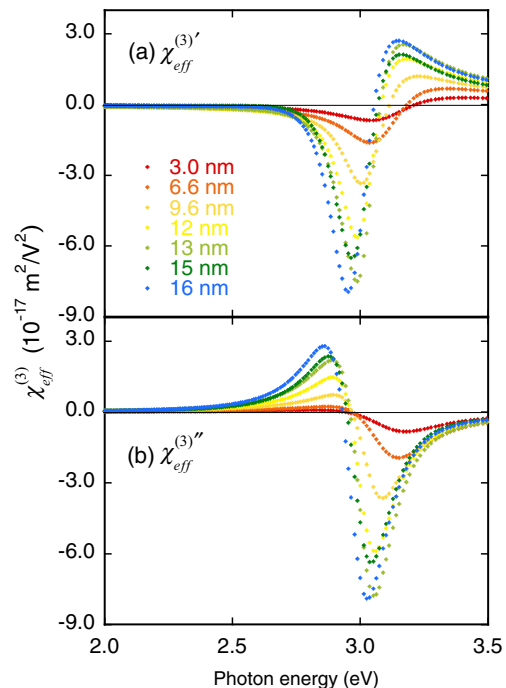


図1 Ag ナノ粒子分散石英ガラス材料の有効3次光学感受率の粒子径依存性（実数部、虚数部） [③]

性は局所場因子の4乗に比例する。しかしながら、実験で得られた結果では、4乗に比例する大きな増加は見られなかった。また、波長分散は、おおむね局所場因子の波長分散を反映していることが明らかとなった。

(2) Ag ナノ粒子自身の3次光学感受率の評価を行うため、ナノ粒子分散材料の有効誘電関数に Maxwell-Garnett 近似を適用し解析を行った。図2に実験結果から得られた Ag ナノ粒子の3次光学感受率の粒子径依存性(絶対値、実数部、虚数部)を示す [③]。Ag ナノ粒子自身の3次光学感受率は、粒子径 15nm で極小を示し、その径以下で級数的に増大することが明らかとなった。波長分散特性も大きくシフトしていくことがわかった。金属ナノ粒子の光学的性質は、Drude モデルで記述される自由電子の集団運動が粒子径で制限される古典的なサイズ効果から、粒子径縮小とともに現れる離散的な電子準位間の遷移(量子サイズ効果)に移行していく [④]。本研究結果から、Ag ナノ粒子では粒子径 15nm 以下で量子サイズ効果が支配的になることが明らかとなった。この粒子径は、線形光吸

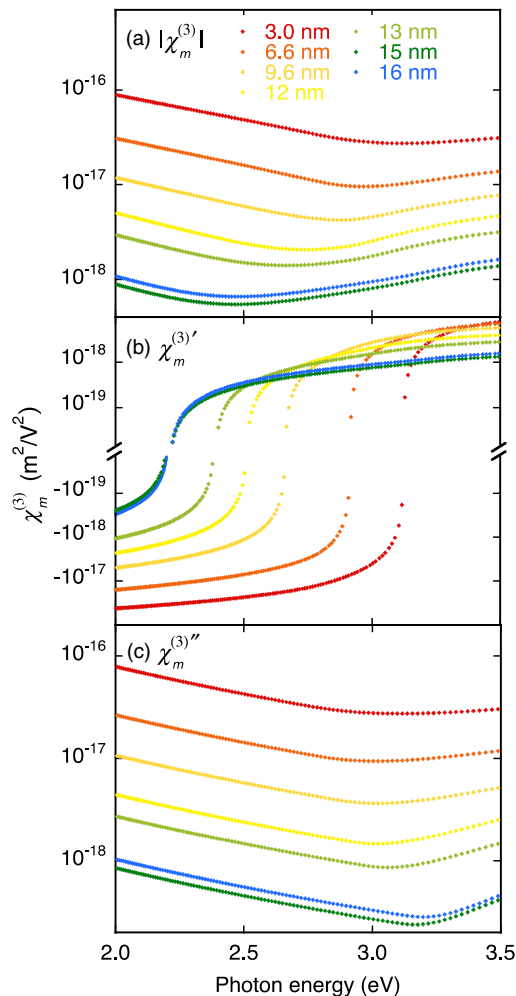


図2 Ag ナノ粒子の3次光学感受率の粒子径依存性(絶対値、実数部、虚数部) [③]

収スペクトルにおいて表面プラズモン共鳴のピークエネルギーの変化が古典的なサイズ効果によるモデルからずれる粒子径である。また波長分散は、量子サイズ効果で現れる準位間の遷移エネルギーの変化に対応しているものと考えられる。

(3) 前述のようにナノ構造材料の非線形光学特性は、構造因子(局所場因子)と材料因子から構成される。局所場因子は、形状に依存する反誘電係数と、ナノ構造材料と媒質の誘電率の関数となる。励起光強度が小さい場合、誘電率は線形項のみを考慮すればよいが、励起光強度が大きい場合、非線形項を無視できなくなる。すなわち、局所場因子の波長分散は、非線形光学効果により励起光強度に依存する。図3に Ag ナノ粒子のポンプ・プローブ法により測定した過渡的透過率変化の励起光強度依存性を示す [⑤]。励起光強度の増大とともにピーク強度は減少し、波長分散スペクトルは低エネルギー側にシフトする。この変化は、粒子径が大きい方が大きく、ナノ粒子自身の3次光学感受率の大きさより、表面プラズモン共鳴における局所場因子の増強効果を反映していることを明らかとした。

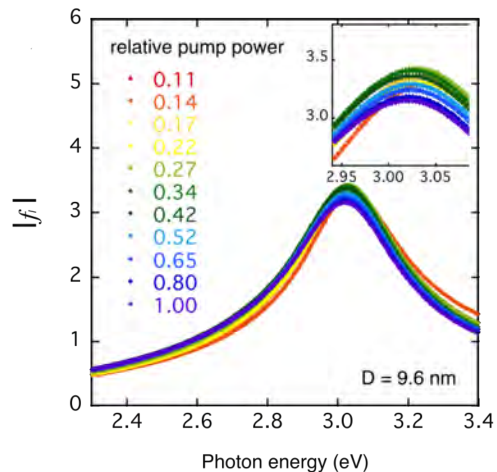


図3 Ag ナノ粒子の局所場因子の励起光強度依存性 [⑤]

<引用文献>

- ① A. L. Stepanov, Reviews on Advanced Materials Science, Vol.27, 2011, pp. 115-145.
- ② M. Kauranen, A. V. Zayats, Nature Photonics, Vol.6, 2012, pp. 737-748.
- ③ R. Sato, M. Ohnuma, K. Oyoshi, Y. Takeda, Physical Review B, Vol.90, 2014, pp. 125417-1-6.
- ④ A. A. Govyadinov, G. Y. Panasyuk, J. C. Schotland, V. A. Markel, Physical Review B, Vol. 84, 2011, pp. 155461-1-12.
- ⑤ R. Sato, M. Ohnuma, K. Oyoshi, Y. Takeda, Journal of Applied Physics, Vol. 117, 2015, pp. 113101-1-6.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

① Rodrigo Sato, Masato Ohnuma, Keiji Oyoshi, Yoshihiko Takeda, Spectral investigation of nonlinear local field effects in Ag nanoparticles, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 117, 2015, pp. 113101-1-6, DOI:10.1063/1.4914907

② Rodrigo Sato, Masato Ohnuma, Keiji Oyoshi, Yoshihiko Takeda, Experimental investigation of nonlinear optical properties of Ag nanoparticles: Effects of size quantization, Physical Review B, 査読有, Vol. 90, 2014, pp. 125417-1-6, DOI:10.1103/PhysRevB.90.125417

③ 武田良彦、ナノ粒子材料の非線形光学定数の波長分散特性評価、Materials Integration, 査読無, Vol. 25, No. 11, 2012, pp. 7-12  
[http://www.tic-mi.com/publ/mi\\_new.html](http://www.tic-mi.com/publ/mi_new.html)

④ Rodrigo Sato, Hiroyoshi Momida, Masato Ohnuma, Masato Sasase, Takahisa Ohno, Naoki Kishimoto, Yoshihiko Takeda, Experimental dispersion of the third order optical susceptibility of Ag nanoparticles, Journal of Optical Society of America B, 査読有, Vol. 29, No. 9, 2012, pp. 2410-2413,  
<http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.29.002410>

[学会発表] (計17件)

① Yoshihiko Takeda, Rodrigo Sato, Masato Ohnuma, Keiji Oyoshi, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Third-order optical nonlinearity of nanomaterials evaluated with fs pump-probe spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, The AMN-7 conference, 2015年2月9日, ネルソン(ニュージーランド)

② Rodrigo Sato, Masato Ohnuma, Keiji Oyoshi, Yoshihiko Takeda, Quantum size effects in the intrinsic third order nonlinear optical susceptibility of metal clusters: Ag nanospheres-silica glass composites, JSAP-OSA Joint Symposia 2014, 2014年9月18日, 北海道大学(北海道・札幌市)

③ Yoshihiko Takeda, Rodrigo Sato, Hiroyoshi Momida, Masato Ohnuma, Masato Sasase, Tsunenobu Onodera, Takahisa Ohno, Hidetoshi Oikawa, Wavelength dispersions of third-order optical susceptibility of nanoparticles evaluated with fs

pump-probe spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 2013年5月30日, 京都リサーチパーク(京都府・京都市)

④ Yoshihiko Takeda, Rodrigo Sato, Hiroyoshi Momida, Masato Ohnuma, Masato Sasase, Takahisa Ohno, Naoki Kishimoto, Photonic switch of a single nanoparticle with third-order optical nonlinearity, The XXI International Materials Research Congress, 2012年8月14日, カンクン(メキシコ)

⑤ Yoshihiko Takeda, Rodrigo Sato, Hiroyoshi Momida, Masato Ohnuma, Takahisa Ohno, Naoki Kishimoto, Control of local field in a metal nanoparticle with third-order optical susceptibility, The international conference on nanophotonics 2012, 2012年5月30日, 北京(中国)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 良彦 (TAKEDA, Yoshihiko)  
独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・グループリーダー  
研究者番号: 90354357

### (2) 研究協力者

Rodrigo Sato (SATO, Rodrigo)