

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286059

研究課題名(和文) 表面プラズモン励起支援型超高速全光操作ナノ光スイッチシステムの提案

研究課題名(英文) Development of Surface plasmon excitation assisted ultrafast all optical nanoswitching system

研究代表者

杉田 篤史 (Sugita, Atsushi)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：20334956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：表面プラズモン共鳴励起した三角柱状金ナノ粒子の超高速非線形光学現象について研究した。偏光分散乱及び第二高調波分光より、金ナノ三角柱の線形及び二次非線形光学応答は等方的であることを示した。この結果は系の対称性に課せられた要請を満たすものであった。また、粒子表面に非線形光学ポリマーを積層し、非線形性を増強することにも成功した。更に周波数分解時間ゲート法により時定数 ~ 10 fsのプラズモン分極の位相緩和を実時間分解した。この研究で開発した非線形光学ポリマー/金属ナノ三角柱複合システムは、将来サブ波長空間で全光操作可能な超高速非線形ナノ光子へと技術展開可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Linear and second-order nonlinear optical properties were examined for Au nanoprisms at localized surface plasmon (LSP) resonances. The scattering and second harmonic (SH) spectroscopies demonstrated that the linear and second-order nonlinear optical (NLO) susceptibilities of the Au nanoprisms (AuNP) were independent of the polarization direction of the excitation light wave. The isotropic behaviors were consistent with the demands imposed from the C_{3v} -point symmetry of the systems. The SH spectroscopies were also performed for the AuNP coated with NLO polymer thin films. The SH intensities from the NLO polymer coated AuNP were approximately 5 times as high as those of the polymer-noncoated ones. The nonlinearities of the AuNP were successfully enhanced with polymeric materials rich in nonlinearities. Finally, frequency-resolved optical gating spectroscopy were performed and the ultrafast dynamics of the LSP polarizations with ~ 10 fs dephasing times were resolved.

研究分野：光物性物理学

キーワード：非線形光学 金属ナノ粒子 表面プラズモン 非線形光学ポリマー

1. 研究開始当初の背景

“金属光沢”という言葉が差し示すように、一般的な金属物質は広範な波長帯の光に対して一様に高い反射特性を示す。ところが金属物質をナノサイズの粒子に縮小すると、ある特定の波長に対してのみ対して光学応答し、しかもその振る舞いは粒子形状やサイズに依存した着色を呈する。この特異な光物性効果は、表面プラズモンと呼ばれる伝導電子の集団振動の光励起現象に起因するものである。表面プラズモン効果は、他の物質系にはないユニークな光物性現象を示すが、金属ナノ粒子表面に入射光電場と比較して数桁高い光電場状態を形成することはその中で最も重要なものである。このナノ空間に凝縮された表面プラズモン増強光電場を微小光源として利用すると、一般的の光工学にて利用される伝搬光では不可能な回折限界を切る微小空間での光操作を可能とする。また、粒子サイズや形状の制御により、共鳴周波数を制御でき、テラヘルズに光源や検出器に合わせた波長帯で動作させることのできる点も表面プラズモン応用技術の高い関心を集める理由である。

現在、多角的に表面プラズモン効果のナノ光操作技術への応用について検討がなされているが、非線形光学への展開は最も重要なものの一つである。非線形光学効果とは複数の光波が物質中で同時に相互作用し、相互作用に参与した光波同士の和周波もしくは差周波を発生する現象である。非線形光学は、相互作用に参与する光波の波形の組み合わせにより多彩な光制御技術を演じ、その各種応用技術は現代の光工学を実現する上で欠かすことのできない基盤技術の一つである。近年、表面プラズモンを取り入れたナノスケールでの光源技術、導波技術、光検出技術が急ピッチで進められており、これらを融合した次世代の高密度高速光情報処理のための光集積回路技術が着実に実用化へと近づいている。非線形光学効果の重要な応用技術である光スイッチ、光変調素子、光整流素子等をナノレベルで動作させるための微小光学素子を開発することは、この次世代の光集積回路技術の完成に不可欠なものであり、その開発は緊急を要するものであった。

2. 研究の目的

研究代表者らはこれまで表面プラズモン励起した金属ナノ粒子系の非線形光学現象に関する研究に取り組んできた。一連の研究では直方体ロッド形状の金ナノ粒子を選択し、最も基本的な非線形光学効果である第二高調波現象、すなわち入射光中の二光子が結合し、二倍のエネルギーを持つ一光子に変換される現象、を観測することにより、この課題の解決に挑戦した。様々な表面プラズモン共鳴波長をもつ金ナノロッドに対して実験を行ったが、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴波長が励起光波長に一致すると、高効率な

第二高調波発生現象を観測し、表面プラズモン共鳴効果は金ナノ粒子の非線形性を増強する上で有効に作用することを実証した。研究では、ナノ粒子表面に非線形光学特性の大きなポリマー薄膜を積層することにより、更なる非線形性の増大効果に挑戦した。研究の結果、表面プラズモン共鳴励起条件下での第二高調波発生強度は 25 倍も増強し、この手法が有効であることを確認した。

一般的に非線形光学効果は物質構造の対称性に依存することが知られ、第二高調波現象を含む二次の非線形光学効果は、反転中心の破れた系のみで許容となる。ところが、先行研究で選択した金ナノロッドは反転中心を持つため、この要請を満たさない。そのため、研究では粒子表面に対して有限の角度で励起し、高次の非線形光学効果を利用して波長変換させたため、得られる信号は必ずしも大きなものではなかった。そこで、本研究ではこの問題を解決するために正三角形形状の金ナノ粒子を新たに用意し、その第二高調波発生現象を観測することに挑戦した。さらにその表面に非線形光学ポリマー薄膜を積層し、金ナノ粒子表面の非線形性を増強し、第二高調波変換効率を増強させることに挑戦した。そして、得られた第二高調波信号を利用して、系のフェムト秒オーダーで推移する表面プラズモン分極の時間応答性の解明を試みた。そして、これらの成果を将来の超高速全光走査型ナノ光スイッチシステムへ展開する上での課題について検討し、研究を総括することとした。

3. 研究の方法

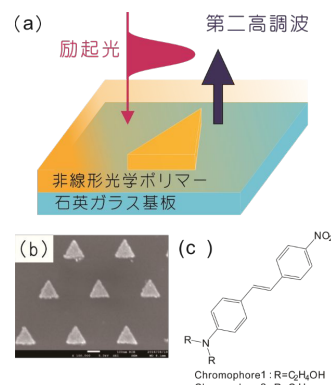


図 1(a) 非線形光学ポリマー/金ナノ三角柱複合系の構成。(b)金ナノ三角柱の SEM 像。(c)非線形光学ポリマーを構成するゲスト色素の構造。

図 1 に検討した非線形光学ポリマー/金ナノ三角柱複合系の構成を示す。金ナノ三角柱は、電子線リソグラフィ法で石英ガラス基板上に製作した。金ナノ三角柱の表面プラズモン共鳴波長は、正三角柱の HL に対する正三角形の底辺の長さ L の比に依存する。研究では高さ $H=30\text{nm}$ を一定とし、底辺の長さ $L(=100\text{-}200\text{nm})$ を調整することにより、表面

プラズモン共鳴波長を制御した。基板には同一の寸法サイズを持つ複数の金ナノ三角柱を一定の間隔で二次元的に配列し、分光実験ではこれらをまとめて励起し得られた信号は個々の粒子の集団平均と見なし、粒子一個当たりの光学的性質を決定した。

非線形性を増強するために用いた非線形光学ポリマーの構造を図1(c)に示す。非線形光学ポリマーはゲスト色素とホスト高分子からなる複合物系であり、ゲスト色素分子が光との相互作用を担う。ゲスト色素の側鎖部分にエチル基もしくはヒドロキシルエチル基の導入した二種類の化合物を用意した。非線形光学ポリマー薄膜は、スピンコート法により金ナノ三角柱表面に積層し、その膜厚は50nmとした。

試料の線形及び非線形光学応答は、散乱分光及び第二高調波分光によって試験した。散乱分光のためのプローブ光源は、フォトニックファイバー中で生成したフェムト秒白色光であり、その励起光源はモードロックタンサファイアレーザー(発振波長800nm、パルス幅100fs、繰り返し周波数80MHz)より発振するフェムト秒光パルスである。一方、第二高調波分光のための励起光源もまたモードロックタンサファイアレーザーから発振するフェムト秒光パルスである。いずれの分光測定でも基板に対して垂直方向で光照射し、反射配置で信号検出を行った。

表面プラズモン分極の時間応答性は、周波数分解時間ゲート(FROG: Frequency Resolved Optical Gating)法によって試みた。FROG法は、もともとフェムト秒光パルスの波形を決定するために考案された分光法である。測定対象の光パルスを二分割し、両者の間に光学的遅延をおいた後に再合成し、発生する相関信号を計測する。通常、相関信号は非線形光学効果によって得られた波長変換光である。波長変換光は、光学的遅延時間を変えながらスペクトル分解して計測する。遅延時間軸および周波数軸に対して二次元的に分解した相関信号の波形は、再帰プログラムによって再構築することにより、測定対象の光パルスの波形を決定する。

研究では、金ナノ三角柱より発生する第二高調波の二次元スペクトルを測定する。再帰プログラムによって決定された電場波形は、プラズモン分極と相互作用した入射光電場波形と仮定する。あらかじめ測定しておいた励起光パルスの電場波形と比較することにより、プラズモン分極に関する応答関数が決定される。なお、FROG法のために用いられた広帯域な発振したフェムト秒光パルス(発振波長帯750-850nm、パルス幅18fs)を用いた。

4. 研究成果

図2に様々な偏光方向のプローブ光を用いて測定した金ナノ三角柱の散乱スペクトルを示す。ここでは正三角形の底辺方向をx軸、高さ方向をy軸と定義し、偏光方向はy

軸からの角度として定義した。散乱スペクトル形状は、プローブ光の偏光方向に依存せず、等方的な振る舞いを示した(図2(a))。800nm付近の散乱ピークは、表面プラズモン共鳴によるものである。更に他の偏光方向でも同様の測定を行い、プローブ光の偏光に対するピーク散乱強度を図2(b)に示した。このグラフからも、散乱特性は、プローブ光の偏光に依存せず、等方的であることが確認された。金ナノ三角柱の幾何構造は、 C_{3v} 点群で記述される。この点群に属する物質系の線形光学テンソルは、 $\chi_{xx}=\chi_{yy}$ 、 $\chi_{xy}=\chi_{yx}=0$ の関係を満たし、偏光方向に依存しない等方的な振る舞いをすることが求められる。観測結果はこの系の対称性により課された要請を満たすものであった。

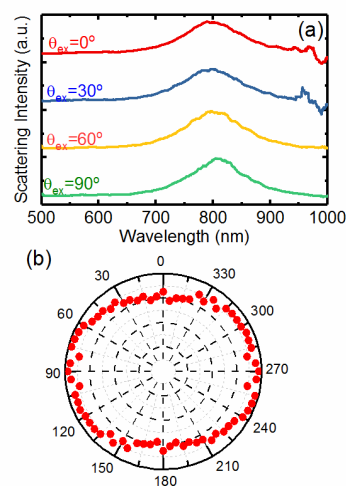


図2 (a) 様々なプローブ光で測定した金ナノ三角柱の散乱スペクトル。(b)散乱強度のプローブ偏光方向に対する依存性。

続いて、金ナノ三角柱の二次非線形光学応答について第二高調波分光法によって検討した。励起波長は、表面プラズモン共鳴とほぼ一致する800nmとし、1/2波長板により励起光の偏光方向を変えながら実施した。図3に異なる三種類の励起高強度の実験で実施した結果を示す。最も低い励起光強度である20mWの条件で実施した場合、第二高調波の発生量はほぼ励起光の偏光方向に依存せず、等方的な振る舞いをした。

前述の通り、金ナノ三角柱の幾何構造は C_{3v} 点群によって記述される。励起光および非線形光学分極の振動方向を正三角形面内で限定して考察すると、6種類の独立なテンソル成分が二次非線形光学応答に関与するが、系の対称性からの要請により χ_{yyy} 、 $-\chi_{yxx}$ 、 $-2\chi_{xyx}$ の三個の成分のみがゼロでない値をとり、しかもこれらの間には $\chi_{yyy}=-\chi_{yxx}=-2\chi_{xyx}$ の関係が成り立つ。この関係に従うと、励起光の偏光方向に対して非線形光学分極の大きさは依存せず、線形光学と同様に等方的な振る舞いを示すことが示される。従って、励起光強度

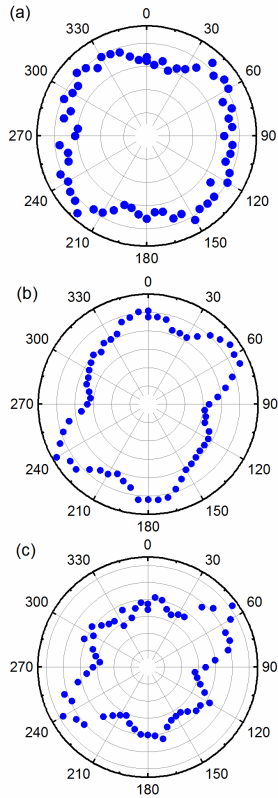


図 3：第二高調波の励起光の偏光に対する依存性。励起光強度(a)20mW、(b)40mW、(c)80mWの結果を示す。

が低い場合の第二高調波発生強度の偏光依存性は、やはり系の対称性より求められる要請を満たすものであった。

一方、励起光強度が強くなると第二高調波強度は励起光の偏光方向に依存し、30度ごとに強くなったり、弱くなったりする様子が見られた(図 3(b)および(c))。励起光の偏光が正三角形の高さ方向に一致した場合は、正三角形の底辺方向に一致した場合と比較して高い変換効率を示した。つまり、強励起条件下での二次非線形光学応答は系の対称性に求められる要請には従わなくなったものと言える。

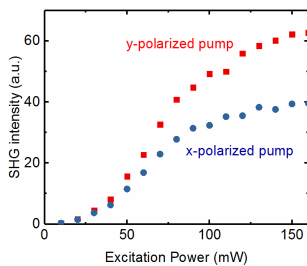


図 4：x および y 偏光励起光に対する第二高調波強度の励起強度依存性。

図 4 に x および y 偏光した励起光に対する励起光強度に対する第二高調波量の依存性も示す。いずれの偏光方向の場合でも高い励

起強度にしたが、第二高調波の変換効率は励起光強度の二乗に対する依存性では再現されず、飽和する振る舞いが見られた。x 偏光した場合が y 偏光した場合よりも低い励起強度で飽和した。

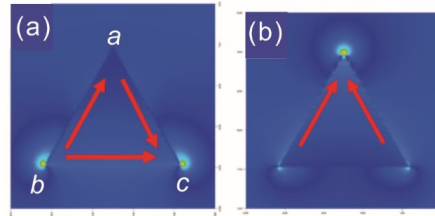


図 5：FDTD 法によって数値解析した光電場分布。(a)および(b)はそれぞれ x および y 偏光励起した場合に相当する。

この依存性について FDTD 数値シミュレーションによって解析した金ナノ三角柱近傍の電場分布を参考に考察した(図 5)。励起光が x 偏光の場合、三角形の二つの頂点 b、c において強い電場分布を示し、もう一つの頂点 a ではほとんど電場分布を示さない。励起光が y 偏光の場合には頂点 a で強い光電場の分布が、その他二つの頂点 b、c でも弱い電場分布が見られた。第二高調波発生はこれら 3 つの頂点付近の局在光電場によって励振された表面電子の非調和運動性に起因すると考えられる。あまり高強度な光電場下では高次の非線形光学効果も誘起されるため、相対的に二次非線形光学応答による寄与がむしろ減少するものと考えられる。y 偏光の場合は点 b、c において比較的低い電場分布を示している。そのため、これらの点では点 a や x 偏光の場合の点 b、c と比較して同じ励起強度でも相対的に低い電場強度を維持する。その結果、高次の非線形光学効果は表れず飽和現象を免れたものと考えている。

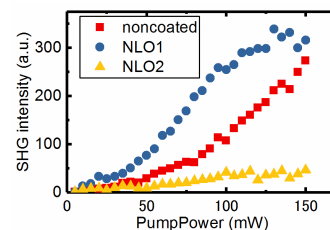


図 6：非線形光学ポリマーを積層した金ナノ三角柱の放射する第二高調波強度の励起強度依存性(青)。比較のために非線形光学ポリマーを積層していない金ナノ三角柱の結果も示す(赤)。

図 5 に非線形光学ポリマーを積層した金ナノ三角柱からの放射された第二高調波強度を励起光強度の関数として示した結果に示す。比較のために非線形光学ポリマーを積層していない純粋な金属ナノ三角柱に関する結果も示した。非線形光学ポリマーを積層した系は、比較系の 5 倍という高強度の第二高調波発生を示すことを確認した。これによ

り、金ナノロッド系と同様に非線形光学ポリマーは、局在表面プラズモン共鳴励起された金ナノ三角柱系に非線形性を増強する上で有効であることが示された。

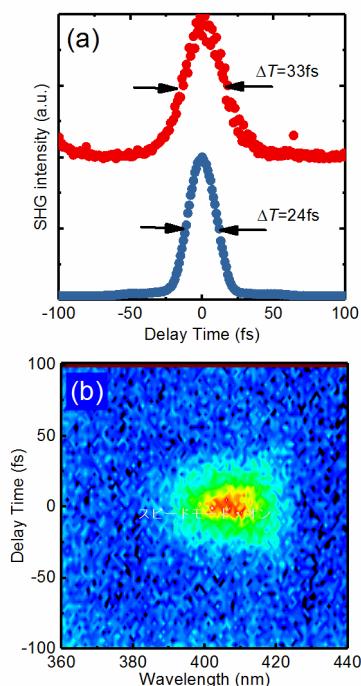


図 7: (a)金ナノ三角柱及び BBO 結晶より発生した第二高調波光を用いて測定した自己相関波形。上は金ナノ三角柱、下は BBO 結晶に関するものである。(b)時間周波数分解した第二高調波波系。

最後に表面プラズモン分極の時間応答性を試験するために第二高調波自己相関波形を計測した(図 7(a).)比較のために BBO 結晶中で発生した第二高調波光を利用した場合の自己相関波形も示す。金ナノ三角柱系で変換された第二高調波光を用いた場合の自己相関波形の半値全幅は 33fs であったのに対し、BBO 結晶中で変換された第二高調波を用いた場合の半値全幅は 24fs であった。BBO 結晶は波長 800nm の励起光に対して非共鳴であるため、その自己相関幅は光パルスのそのものの波形を反映したものである。これに対して、金ナノ三角柱は励起光に対して共鳴しているため、第二高調波光はプラズモン分極を介して生じたものである。プラズモン分極の位相緩和時間の分だけ相関幅が長くなったといえる。より詳しい調査は FROG 法により光電場の振幅と位相を同時に求める波形解析によって行った(図 5(b)). FROG 法によって再構築された光電場波形ではプラズモン共鳴ピーク波長付近で急激な位相変化が見られた。これは表面プラズモン共鳴ピークを境としてプラズモン分極の方向が反転したことに対応したものであると考えられる。また、BBO 結晶を用いて解析した入射光

電場の波形と比較することにより、 ~ 10 fs の時定数を持つプラズモン分極の応答関数が決定された。

5. 主な発表論文等 (雑誌論文)(計 4 件)

1. Atsushi Sugita, Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Ryota Suzuki, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase, Yasushi Takano, Tomonori Matsushita, Shigeru Tasaka, Yoshimasa Kawata, “The role of chemisorption for push-pull chromophores on SiO_2 surfaces in non-electrically poling host-guest NLO polymers”, 査読有, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 340 (2017) 35-45.
doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.007
2. Atsushi Sugita, Shohta Masuji, Ryunosuke Yamaguchi, Atsushi Kubono and Shigeru Tasaka, “Melt-crystallizations of poly (L-lactic acid) under external DC electric fields”, 査読有, Polymer Vol. 84 (2016) 185-188.
doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.053
3. Taichi Furukawa, Satoshi Kanamori, Masahiro Fukuta, Yasunori Nawa, Hiroko Kominami, Yoichiro Nakanishi, Atsushi Sugita, Wataru Inami, and Yoshimasa Kawata, “Fabrication of bright and thin Zn_2SiO_4 luminescent film for electron beam excitation-assisted optical microscope”, 査読有, Optics Express Vol. 23 (2015) 18630-18637.
doi.org/10.1364/OE.23.018630
4. 古川太一、居波涉、守田知勇、杉田篤史、川田善正, “電子線励起アシスト光学顕微鏡のためのナノ光源の開発”, 査読有, レーザー研究 Vol43, (2015) 164-167.

(学会発表)(計 41 件)

1. Atsushi Sugita, Shunsuke Nihashi, Atsushi Ono, and Yoshimasa Kawata, “Second-order nonlinearities of 2D periodic arrays of Au nanorods at surface plasmon resonances”, SPIE.Optics+Photonics 2016 Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII, NanoScience + Engineering, 31 August 2016, San Diego, California U. S. A.
2. Atsushi Sugita, Takuma Hirabayashi, Shunsuke Nihashi, Atsushi Ono, and Yoshimasa Kawata, “Enhancing second-order nonlinearity on Au-nanorods at localized surface plasmon resonance with nonlinear optical polymers”, SPIE.Optics+Photonics 2015 Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII, NanoScience + Engineering, 10 August 2015, San Diego, California U. S. A.
3. Atsushi Sugita, Yasuaki Sato, Tatsuya Matsui, Yoshimasa Kawata, “Molecular

orientations of nonelectrically poled guest-host NLO polymers”, CE-8.4, CLEO/Europe-EQEC 2015, 23 June 2015, Munich, Germany.

4. Atsushi Sugita, Takuma Hirabayashi, Shunsuke Nihashi, Atsushi Ono, and Yoshimasa Kawata, “Highly efficient SHG in NLO polymer-coated Au nanoparticles by doubly resonant excitations”, CLEO:2015, 11 May, 2015, San Jose Convention Center, CA. U.S.A.

5. Atsushi Sugita, Takuma Hirabayashi, Atsushi Ono and Yoshimasa Kawata, “Second Harmonic Generations from Au Nanorods Coated with Nonelectrically Poled NLO polymer”, CLEO:2014, 12 June, 2014, San Jose Convention Center, U. S. A.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

杉田篤史 (Atsushi Sugita)
静岡大学・工学部・准教授
研究者番号：20334956

(2)研究分担者

間瀬暢之 (Nobuyuki Mase)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号：40313936

川田義正 (Yoshimasa Kawata)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：70221900