

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19540336
研究課題名（和文） 金属ナノ粒子を用いたナノコンポジットの空間制御による非線形光学応答の増大化
研究課題名（英文） Enhancement of nonlinear optical response in metal-nanoparticle composites with spatially controlled nanostructures
研究代表者
濱中 泰 (HAMANAKA YASUSHI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20280703

研究成果の概要：金属ナノ粒子を分散した誘電体は、可視光領域の光を高速でスイッチングする光デバイス材料として有力な特性を備えている。本研究では、このような特性をさらに向上させる手法として、金属ナノ粒子の分布状態をナノメートルオーダーで制御した構造を構築することを提案した。このようなナノ構造の作製手法を開発し、その特性評価をおこなった。フォトニック結晶構造を採用することにより特性を向上することができた。また、その機構を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：ナノ粒子、非線形光学材料、局在プラズモン、プラズモニクス、フォトニック結晶、ナノコンポジット材料、電場増強効果

1. 研究開始当初の背景

屈折率に光波長程度の変調を付加した物質はフォトニック結晶として知られている。フォトニック結晶の光学特性はこのような変調から生じる光波の干渉効果に起因し、それゆえ光にとって物質が均一でないことが必要条件である。一方、このような空間的な変調が光波長よりも小さい場合、光に対して物質は均一とみなせる。このとき物質は有効誘電率をもつ一様な媒質として振舞い、その光学応答は有効媒質理論 (effective medium theory) により記述される。(例えば金属

ナノ粒子を分散したガラスの光学応答はMaxwell-Garnett理論でよく説明できる。) この場合、光から見た物質は一様な有効誘電率を持つ媒質であるが、その有効誘電率は加えられた変調のスケールやコントラストの大きさによって変化すると考えられる。したがってこのようなナノ構造をうまく制御すれば線形・非線形な光学応答が増大することが期待される。このような物質は、金属ナノ粒子を分散した複合系を用いれば比較的容易に実現できる。

金属ナノ粒子を透明絶縁体に分散した複合

系では、ナノ粒子と絶縁体の誘電率の違いのため印加された光電場が増強される局所電場効果による大きな光学非線形性が、局在プラズモン共鳴の波長において発現する。金属ナノ粒子が絶縁体マトリックスに均一に低密度で分散している場合は、3次の非線形感受率はナノ粒子の密度に比例して増大する。ナノ粒子の密度が系全体の10%を越えるとナノ粒子間の相互作用が増大し、線形光学スペクトルが大きく変化すると同時に、非線形感受率が急激に増大する。すなわち、このような複合系においては、金属ナノ粒子の分布密度をパラメータとして操作し、線形・非線形光学特性を大きく変化させることができる。

したがって、金属ナノ粒子の分布密度を空間的に変調すれば、有効誘電率の異なる領域を1つの試料の中に作りこむことができ、上記のような構造を得ることができる。これは見方を変えると、従来から研究されてきた金属ナノ粒子個々に働く局所電場効果だけでなく、試料中に作りこまれたナノスケールの金属ナノ粒子複合系からなる有効誘電率の異なる領域に働く局所電場効果も利用しようという発想である。

すでに金属ナノ粒子のサイズ・形状・分布密度といった1次構造と非線形光学応答の関係はほぼ解明された。さらにナノ粒子の分布密度のナノ空間での変調という2次構造の制御をコンポジット化により実現し、巨大な線形・非線形光学応答を発現させることを着想した。

2. 研究の目的

本研究では誘電関数に光波長以下の空間的な変調を加えたナノ構造に着目する。このような構造を、金属ナノ粒子を透明絶縁体に分散した複合系において、ナノ粒子の空間的な分布密度を制御したナノコンポジットを作製することによって実現し、非線形光学応答の増大化とその発現メカニズムの解明をめざす。具体的な目的を以下に記す。

(1) ナノ構造の空間制御により局所電場効果をコントロールできることを示す。

(2) ナノコンポジットの精密な構造制御によって、金属ナノ粒子複合系の非線形光学応答のさらなる増大化とそのメカニズムを明らかにする。

(3) ナノ複合構造の2次構造の制御により、その1次構造である物質単体よりも非線形光学特性を飛躍的に増大できることを示し、そのメカニズムを明らかにする。

(4) ナノ空間構造の制御により高い非線形光学特性を生み出すための材料設計の指針を確立する。

(5) 応用上重要な非線形感受率の実部と虚部を区別して評価し、フォトニクスデバイス材料への応用に対する展望を示す。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノ粒子コンポジット構造の作製

本研究では、銀ナノ粒子を透明高分子層に分散したコンポジット構造を作製した。銀ナノ粒子は酢酸銀を還元して合成した。反応条件を探索することにより、平均直径2.8 nmの銀ナノ粒子を合成することに成功した。透明高分子としては、ポリビニルカルバゾール(PVK)およびセルロースアセテート(CA)を用いた。銀ナノ粒子を任意の濃度で分散したPVK薄膜層と、分散しないCA薄膜層を様々な厚さで交互に積層した多層構造を作製した。製膜にはスピコート法を採用した。この手法により、銀ナノ粒子の空間分布を制御したナノコンポジット構造を得ることができる。

(2) ナノコンポジットの構造の評価

合成した銀ナノ粒子は透過型電子顕微鏡により観測し、その平均粒子サイズを求めた。ナノコンポジット中での銀ナノ粒子の分布密度や分散状態は、銀ナノ粒子の光散乱像を暗視野顕微鏡により観測して推定した。また、銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴による光吸収特性の測定結果も併用した。

多層構造における各層の厚さの評価と周期構造を有する場合の周期の平均値の決定には、次の3種のデータを用いた。①触針式の表面粗さ計を用いて測定した、基板表面から試料表面までの距離、②近紫外線領域に存在するPVKとCAに特有の光吸収帯の吸光度、③反射スペクトルにおいて観測される回折光(ブラッグ反射)の波長とPVK・CAの屈折率データ

(3) 理論計算による光学特性の予測

ナノコンポジットへの入射光の透過特性と反射特性を評価するために、伝達マトリクス法により透過・反射スペクトルの計算をおこなった。また、ナノコンポジット中での光電場の大きさと光電場が局在する部位を確認するために、ナノコンポジット中での入射光電場の分布を計算した。

(4) 線形・非線形光学特性の評価

角度分解反射・透過スペクトル測定により線形光学特性の評価をおこなった。また、非線形光学特性の評価には、zスキャン法を採用した。本研究では、パルス幅~10 nsの色素レーザーを光源に用いたzスキャン法の測定システムを構築した。入射レーザー光により生成される3次の非線形分極による試料の透過率変化およびその波長依存性を測定し、ナノコンポジットの非線形光学特性を評価した。

4. 研究成果

ナノコンポジットの基本構造である銀ナノ粒子を分散したPVK薄膜の作製条件を

探索した。図1にスピコート法で作製したPVK薄膜とCA薄膜の膜厚と、スピナー回転数および高分子溶液の濃度との関係を示す。溶液の濃度とスピナー回転数を選択することにより膜厚がうまく制御でき、数100 nmから200 nmの範囲で所望の厚さの高分子層を堆積可能である。

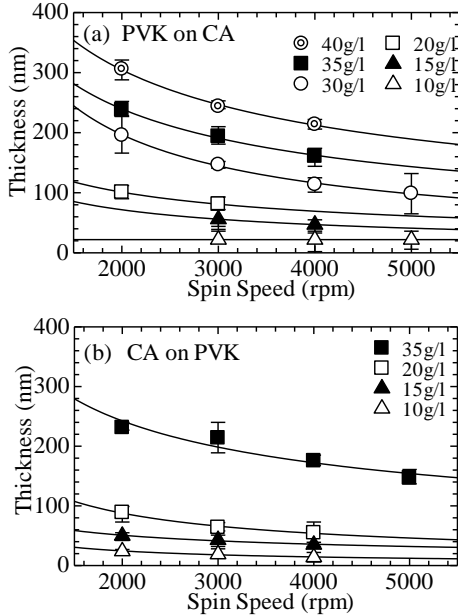


図1 (a) PVKと(b) CA単層膜の膜厚

次に、粒径2.8 nmの銀ナノ粒子をPVKの溶液に分散させ、スピコート法により製膜をおこない、製膜条件と膜厚・銀ナノ粒子の分布密度・吸光度の関係調べた。最小で約50 nmまでの膜厚の銀ナノ粒子を分散したPVK薄膜を作製できることがわかった。これにより、銀ナノ粒子の分布を制御したナノコンポジットの基本単位構造を作製する手法を確立され、ナノコンポジットを実際に作製する準備が整った。

上記の作製技術と得られた製膜条件に基づき、空間制御構造を有するナノコンポジットの第1段階として、銀ナノ粒子を非線形光学媒質とする1次元フォトニック結晶構造を設計・製作した。構造および光学特性の評価をおこない、設計した構造を有し、光学応答を示す構造体であることを確認した。

1次元フォトニック結晶においては、フォトニックバンドの端に相当する周波数の光は低在波となる。1次のフォトニックバンドの高周波数端の光波は、屈折率の大きい層に電場の腹がかかるような電場分布を示す。そのため、屈折率の大きい層に光学非線形性の大きい媒質を導入すれば、光電場の局在効果により、実効的に大きな光電場が作用し、非線形性が増強されると考えられる。本研究では屈折率の大きいPVK層に銀ナノ粒子を分散した構造の1次元フォトニック結晶を

作製した。積層の周期は、フォトニックバンド付近に銀ナノ粒子の局在プラズモン共鳴バンドと重なるように設計した。

図2に1次元フォトニック結晶の構造の模式図を示す。また、図3(a)に作製したフォトニック結晶の透過(T)、反射(R)スペクトルを示す。フォトニック結晶は86 nmのPVK層と55 nmのCA層を計13層交互に積層した構造とした。反射スペクトルには400~500 nm付近に反射率の高い波長帯が存在する。これはフォトニックバンドギャップに対応する。透過スペクトルに見られるブロードな透過率の減少は、高い反射率と銀ナノ粒子の局在プラズモンによる光吸収のためである。図中には、フォトニック結晶を構成しているPVK層に相当する厚さの、銀ナノ粒子を分散したPVK単層膜の透過スペクトルを同時に示した。

一方、図3(b)には、作製した構造に対して計算した透過、反射スペクトルを示す。計算においては、銀ナノ粒子を分散したPVK層の複素誘電率をMaxwell-Garnett理論により与えた。計算結果は実測したスペクトルの特徴を良く再現している。これより、本研究で作製したフォトニック結晶が高い周期性を有していることがわかる。実測スペクトルには計算結果に存在するような透過率、反射率の振動構造が明瞭には見られないが、これはナノ粒子による光散乱等による光波の位相の乱れや、光の損失のためと考えられる。

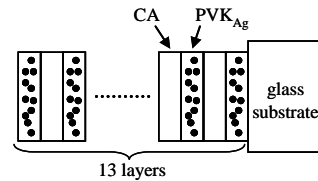


図2 1次元フォトニック結晶の構造

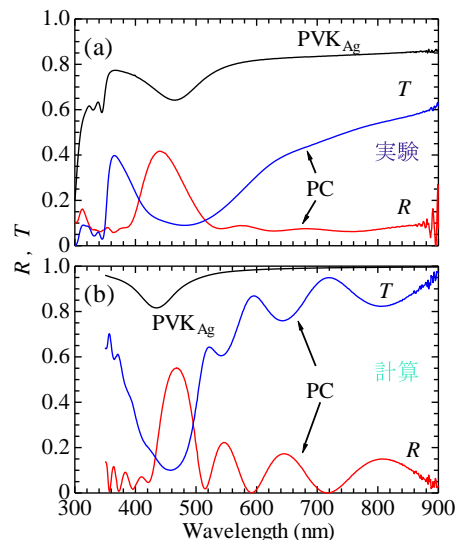


図3 銀ナノ粒子を分散したフォトニック結晶の反射・透過スペクトル

次に図3に示した試料の3次光学非線形性の評価をおこなった。また、比較のために銀ナノ粒子を分散したPVK単層膜の非線形性も評価した。測定は1次のフォトニックバンド端を含む波長範囲(455~570nm)でおこなった。この領域には銀ナノ粒子の局在プラズモンバンドが存在する。そのため、フォトニックバンド端の光局在効果と銀ナノ粒子の局所電場効果のオーバーラップにより増強された光学非線形性が観測されると期待できる。

非線形透過率の測定結果をまとめて図4に示す。図の縦軸は、透過率変化を入射光強度と線形透過率で規格化した値(C)である。単層試料は、局在プラズモン共鳴のピークにおいて最も大きい非線形透過率を示した。これは金属ナノ粒子の局所電場効果に由来する。その値は、非線形吸収係数(β)に換算して $3.0 \times 10^{-6} \text{ m/W}$ であった。一方、フォトニック結晶では、異なる波長依存性が観測された。非線形透過率は局在プラズモン共鳴からずれた519nmで最大となった。この波長はフォトニックバンド端(540nm)に近く、光電場の局在効果により光学非線形性の増大が発現したことを示唆している。

フォトニック結晶中にはPVK層が7層含まれる。この点を考慮してフォトニック結晶と単層試料の比較をおこなった。その結果、光学非線形性の増強の大きさは、519nmにおいて最大であり、約7倍と見積もられた。1次のフォトニックバンドの上端に対応する波長の光波は、PC中では高屈折率層に光電場の腹が集中するような定在波となる。銀ナノ粒子を含む高屈折率層に光の定在波の腹が合ったことにより、非線形な透過率変化が単層試料よりも大きく現れたものと考えられる。本研究では、定在波の効果を利用した非線形性の増大化を、実験的に初めて確認した。

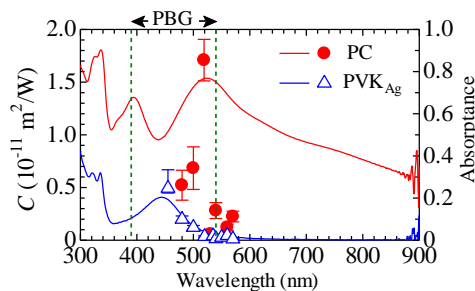


図4 1次元フォトニック結晶の非線形透過率

また、図中に実線で示したのは、試料の吸収率スペクトル($A=1-T-R$)である。フォトニック結晶の吸収率スペクトルはバンド端付近で極大値をとる。この特徴も、銀ナノ粒子を含むPVK層に、バンド端の周波数の強い

光電場が印加されるためと考えられる。

次に、1次元フォトニック結晶に周期性を乱す欠陥を導入した構造を試作した。1次元フォトニック結晶に周期層の2倍の厚さの層を挿入すると欠陥となり、この欠陥層に電場が集中する光波モード(欠陥モード)が出現することが知られている。本研究では、このような欠陥層を有するフォトニック結晶において、欠陥層に銀ナノ粒子を分散させ実効的に光学非線形性を増大させることを試みた。図5に試作した試料の構造の模式図を示す。銀ナノ粒子をPVKに分散した薄膜層を1次元フォトニック結晶で両側から挟んだ構造を有する多層構造である。

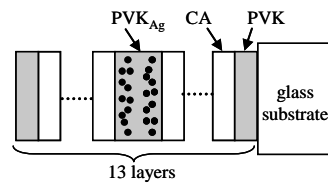


図5 欠陥に銀ナノ粒子を導入した1次元フォトニック結晶の構造

このような構造を作製するには、欠陥層の厚さを精密に制御しなければならない。本研究では、欠陥層の製膜時に高分子溶液に溶媒を適宜添加し、粘性を変えることにより欠陥層の厚さを細かく変化させる手法をとった。

図6に作製した試料の反射スペクトルを示す。図中、下から順に欠陥層の製膜時に溶媒を120 μl ずつ加えて作製した試料のスペクトルを示している。400~550nm付近にフォトニックバンドギャップに対応する反射率の高い波長帯が存在し、その中に▼で示したディップが見られる。このディップは欠陥モードを示している。

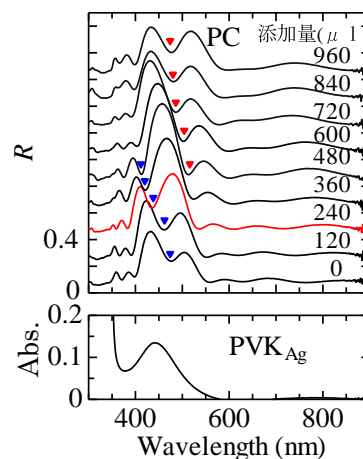


図6 欠陥層に銀ナノ粒子を導入した1次元フォトニック結晶の反射スペクトル

それぞれの試料の構造を解析した結果、欠陥層の厚さは、溶媒の添加とともに280nmから129nmまで減少していることがわかった。図6下に示した単層試料の吸収スペクトルと比較すると、240 μ 1の溶媒を添加して作製した試料(図6赤線のスペクトル)において、欠陥モードの波長が局在プラズモン共鳴とほぼ一致している。したがって、欠陥層への光電場の局在効果による光学非線形性の増大は、この試料に対して最も期待できる。

一方、欠陥モードの波長は溶媒の添加とともに(欠陥層厚さの減少とともに)短波長になるが、添加量480 μ 1で波長の飛びが見られる。これは、欠陥層が薄くなったことにより、欠陥層に閉じ込められる光波のモードが変化するためと考えられる。そこで、欠陥モードの波長 λ_{def} と欠陥層の厚さ d_{def} の関係を解析した。

図7に $(\lambda_{def}/2)n_{def}$ と d_{def} の関係を示す。この図より、観測された欠陥モードは青赤で示した2種類存在することがわかる。青で示したデータはほぼ0.5の傾きを持つ直線上に分布し、赤で示したデータはほぼ1.0の傾きを持つ直線上に分布する。この結果は、これらの2種類のモードが、それぞれ欠陥層の光学的な厚さが欠陥モードの波長とほぼ等しい場合と、欠陥モードの半波長にほぼ等しい場合に対応することを意味している。したがって、観測された欠陥モードは、欠陥層が厚い場合は欠陥層中に一波長が閉じ込められるモードであり、欠陥層の厚さが減少すると半波長が閉じ込められるモードに移り変わったことがわかる。

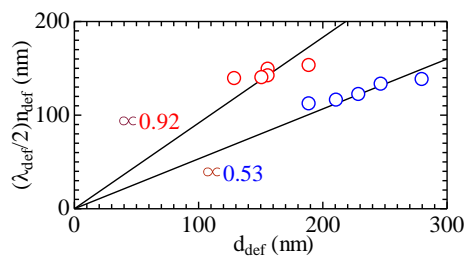


図7 欠陥モードの波長と欠陥層の厚さの関係

欠陥に銀ナノ粒子を導入した1次元フォトンニック結晶についても非線形透過率の評価をおこなった。その結果、欠陥モードが局在プラズモン共鳴に一致する場合において、1.3倍程度の光学非線形性の増強が発現することを見出した。

本研究においては、金属ナノ粒子の特徴であるプラズモン共鳴と、ナノ構造を制御した構造体であるフォトンニック結晶の光学特性を組み合わせ、光の局所増強効果によって光学非線形性が増大されることを実証した。

ここで得られた成果は、非線形光学材料に限らず、ナノ構造の制御により光を効率よく利用する手法として今後発展させていきたい。

また、本研究では、高分子を母体とするナノコンポジットを作製する手法を開発した。近年、高分子材料は反射防止膜やDBRレーザーなど、安価で大量生産が容易なフォトンクス材料として注目されている。産業応用の面にも、本研究は重要な貢献をなし得るものと考えられる。

当初の最終目標であった光波長以下で屈折率に変調を加えた構造における非線形光学特性の向上に関する研究にまでは研究期間内に到達することができなかった。しかし、このような構造を実現するには、本研究でいった手法とは異なる高度なナノ加工技術が必要になると考えられる。しかし、既存の技術を組み合わせることで実現可能と考えられ、新たな研究計画の実施が望まれる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

① Y. Hamanaka, T. Kuzuya, T. Sofue, T. Kino, K. Itoh and K. Sumiyama, "Defect-induced photoluminescence and third-order nonlinear optical response of chemically synthesized chalcopyrite $CuInS_2$ nanoparticles", *Chemical Physics Letters*, 466 巻, pp.176 - 180, 2008年, 査読有

〔学会発表〕(計5件)

① 青山貴征、永野雅裕、濱中 泰、「金属ナノ粒子を分散させた高分子多層膜の作製と光学特性の評価」、日本物理学会第62回年次大会、2007年9月23日、北海道大学

② 濱中 泰、「金属ナノ粒子複合系の光学非線形性」、レーザー学会学術講演会第28回年次大会、2008年1月31日、名古屋国際会議場

③ 青山貴征、永野雅裕、濱中 泰、「金属ナノ粒子分散系フォトンニック結晶の光学非線形性」、日本物理学会第63回年次大会、2008年3月26日(近畿大学)

④ 岩本祐典、青山貴征、安藤圭佑、瀬古貴史、濱中 泰、「銀ナノ粒子を分散した1次元フォトンニック結晶の光学非線形性」、日本物理学会2008年秋季大会、2008年9月22日、岩手大学

⑤ 岩本祐典、青山貴征、瀬古貴史、安藤圭佑、濱中 泰、「1次元フォトンニック結晶に埋め込んだ銀ナノ粒子の3次光学非線形性」、第56回応用物理学関係連合討論会、2009年4月1日、筑波大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

濱中 泰

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20280703

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし