

金属ナノ粒子 /SiO₂/Si 型非線形ナノ光素子の 開発に関する研究

静岡大学 工学部化学バイオ工学科 杉田篤史

Developments of Nonlinear Optical Nanophotonic Devices based on Metal Nanoparticle/
SiO₂/Si Structure

Atsushi Sugita

Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Shizuoka University

要旨

この論文では、金ナノ粒子 (AuNP)/SiO₂/Si 構造の非線形光学現象について研究した結果を報告する。ナノサイズの金属粒子に光を照射すると、表面プラズモン (SP) と呼ばれる伝導電子の集団振動状態が発生し、それに伴い粒子表面に高密度な増強光電場を発生する。この SP 増強光電場を利用すると様々な光反応の効率を増大でき、その応用技術について多方面より検討がなされてきたが、非線形光学への展開は最も重要なものの一つである。本研究では、AuNP の成長する Si 基板表面に SiO₂ 光学干渉膜を導入することで、通常の SP 共鳴時よりも大きな非線形光学効果を得ることに挑戦した。研究は最も基本的な非線形光学効果である第二高調波 (SHG) 現象について着目して進めた。適切な膜厚の光学薄膜を導入すると、標準とする AuNP/SiO₂ 構造と比較して 6 倍も高強度な SHG 信号を得ることに成功した。数値解析の結果、最適な SHG 発生効率、試料を励起した光の波長のみならず、SHG 波長での光学干渉効果によって決定されることが明らかとなった。

Abstract

The paper reports nonlinear optical responses of Au nanoparticle (AuNP)/SiO₂/Si structure. It is well known that surface plasmons (SP's), collective oscillation of conducting electrons, are generated on surfaces of metal nanoparticles under irradiations of lights. The generations of SP accompany the intense optical fields on the surfaces of the metal nanoparticles, and they are useful for increasing the efficiencies of the light-matter interactions. The numerous researches and developments have been conducted for the applications of the SP in the field of the optics, and the usage for the nonlinear optics is one of the most important ones among them. In the present study, we tried boosting the efficiencies of the nonlinear wave mixing on the AuNP at the SP resonance by introducing SiO₂ optical interference layer on the surface of the Si substrate. The experiments were performed by examining second harmonic generations (SHG). We successfully obtained approximately 6 times higher SHG signals from the structure with the appropriate SiO₂ layer thickness than those from the reference AuNP/SiO₂ structure. The numerical analysis revealed that the optimal conditions for the SHG conversions were determined by the optical interference not only at the excitation light wavelength but at the SHG wavelength.

1. はじめに

近年、光の波長よりも微小なナノサイズの金属粒子の光学的性質が大きな注目を集めている^{1,2,3)}。金属ナノ粒子に光を照射すると、粒子表面に表面プラズモン (SP) と呼ばれる伝導電子の集団振動を生じる。SP 共鳴励起された金属ナノ粒子は様々なユニークな光応答性を示すが、その一つとして粒子表面に局在した高強度な光電場の発生することが挙げられる。SP 増強光電場の発生する空間領域は金属ナノ粒子のサイズ以下のナノスケールレベルの微小空間に限定され、その強度は入射した光電場のそれと比較して、数桁も高強度である。

この SP 増強光電場は、通常の伝搬光では不可能なナノレベルで光操作するための微小光源として利用されてきた。数々の応用技術の中で非線形光学への展開は特に重要なものの一つである⁴⁾。非線形光学とは複数の光波が物質中で同時に相互作用し、相互作用に関与した光波どうしの和周波光、差周波光へ変換される現象である。非線形光学効果のお各種応用技術は、現代の光工学を支える基盤技術の一つであり、波長変換素子、光変調素子等へ実用化されている。SP 効果を取り入れ、非線形光学素子のサイズを大幅にダウンスケール化することは、今後の光情報処理技術を更に発展させる上で重要な課題である。実際に SP 励起された金属ナノ粒子表面において、入射光が和周波、差周波変換される現象が報告されている (図 1 (a))^{5,6)}。

SP 効果は本質的に発熱を伴う現象であり、この発熱により金属ナノ粒子が損傷、破壊してしまうことが問題である。非線形光学効果の動作効率、相互作用に関与した光子数のべき乗に比例して増大するため、高効率に非線形光学動作を行うためには、より高強度な光を照射することが望ましい。そのため、SP 効果の非線形光学応用ではこの発熱の問題は特に深刻な課題として課せられる。より微弱な光を用いて、より高効率な非線形光学動作することを可能にする突破口を見出すことはこの技術を実用化する上で重要な課題である。

本研究では、この問題を解決するために金属ナノ粒子を成長する基板表面に光学干渉膜構造を導入することに着目した。薄膜中での光学的干渉効果を利用して、金属ナノ粒子近傍の光電場強度を増大し、実効的な SP 分極の励起光率を増大化することが狙いである。金属ナノ粒子によって波長変換された光波は、励起光の伝搬方向に前方散乱するのみならず、伝搬方向とは逆方向に後方散乱する。光学干渉効果を利用して、両者を重ね合わせることができれば、外部での変換光の取り出し効率を増大できる。

ここでは、この構想を実現するために AuNP/SiO₂/Si 構造の第二高調波 (SHG) 現象について検討した (図 1)。SHG 現象は、最も基本的な非線形光学効果であり、入射光中の

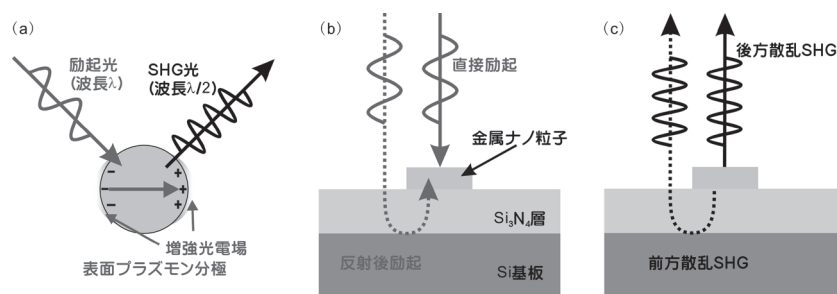


図 1 (a) 表面プラズモン共鳴励起された金属ナノ粒子の第二高調波現象に関する概念図。(b) 金ナノ粒子/SiO₂/Si 基板構造における光学干渉効果による SP 励起効率の増大化機構。(c) 前方散乱および後方散乱 SHG 光の光学干渉効果。

二光子が結合し、二倍の光子エネルギーの一光子へ変換される現象である。AuNP/SiO₂/Si 構造ではシリコン基板上に SiO₂ 石英ガラス薄膜層を成長し、さらにその上に AuNP を成長した。光学干渉効果は SiO₂/Si 界面での高い反射特性を利用して得た。Si の屈折率は可視から近赤外光領域において 3.5~5 という極めて大きな値をとる⁷⁾。屈折率~1.5 の SiO₂ に対し、その大きな屈折率差から大きなフレネル反射効果を示す^{8,9)}。確かにこの界面での振幅反射率は 0.4~0.5 と、金属界面でのそれには及ばない。しかし、熱酸化という簡便な手法により高品質な SiO₂ 層を導入できる点は本計画の特長である。実際、先行研究では同様の AuNP/SiO₂/Si 構造から得られる表面増強ラマン散乱信号量が通常の AuNP/SiO₂ 構造より得られる値よりも一桁程度増大することが報告されている¹⁰⁾。本研究では、様々な膜厚の SiO₂ 層を成長した Si 基板を用意した。そして、提案する光学干渉効果により通常の金属ナノ粒子系よりも大きな非線形性の増大効果の得られることを実証するとともに、高効率な SHG 信号を取り出すための最適条件について検討した。

2. 実験方法

AuNP/SiO₂/Si 構造は、次の手順により製作した(図2)。最初に熱酸化法により Si 基板表面に SiO₂ 薄膜層を導入した。Si 基板を水蒸気雰囲気下、1000℃ の条件で熱処理するだけで、その表面に SiO₂ 層が成長する。SiO₂ 層の膜厚は、熱酸化時間に比例して厚くなる。熱酸化時間の調節により、 $d=100\text{-}400\text{nm}$ の異なる膜厚の SiO₂ 層を成長した。

AuNP は、電子線リソグラフィ法により製作した。基板上に塗布したレジストに対して電子線を照射し、そのパターンをリフトオフ法によりターゲットである金薄膜に転写した。金ナノ粒子の形状は正三角柱状とした。これは、二次非線形光学効果が反転中心の破れた物質構造のみに対して許容になるという要請に基づくものである。ここでは正三角形一辺の長さを $L=180\text{nm}$ 、厚さを $T=30\text{nm}$ としたが、これは後述する光源の励起波長でちょうど SP 共鳴効果を得るための設計である。基板上には複数の同一の寸法を持つ AuNP を一定の間隔で二次元六方格子状に配置した。分光光学実験では、試料中の AuNP の集合体に一括して光を照射し、得られた信号をこれらの集団平均と仮定し、粒子一個当たりの光学的性質を算出した。比較試料として、AuNP/SiO₂ 構造、即ち、SiO₂ 石英ガラス基板上に直接 AuNP を成長した試料、も用意した。この構造は、光学干渉効果の影響を受けず、通常の SP 共鳴効果を示す。

試料の SP 共鳴特性は、散乱分光によって評価した。SP 共鳴効果は、散乱強度が増大することから判断することができる。タングステンランプより発生する白色光を光源として用い、後方散乱光を検出した。比較のために、基板上的 AuNP を成長していない領域の反射光も測定することにより、SiO₂/Si 基板構造自身の光学的干渉効果も試験した。

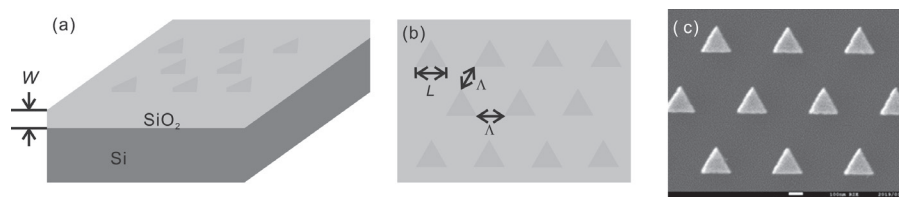


図2 (a) 金ナノ粒子/SiO₂/Si 基板構造の構成、(b) 基板表面での金ナノ粒子の配列方法、(c) 製作した金ナノ粒子の SEM 画像。

試料の非線形光学特性は、第二高調波 (SHG) 分光法、即ち、入射光中の二光子が結合し、二倍のエネルギーの一光子へ変換する過程、を観測することによって評価した。すなわち、励起光波長 λ_{ex} に対してその半分の波長 $\lambda_{SHG} = \lambda_{ex}/2$ を持つ光の量を測定する。励起光源はモードロック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。このレーザーは、 $\lambda_{ex} = 730\text{-}920\text{ nm}$ の領域でその発振波長可変である。発振波長を変えながら信号を記録することにより、SHG 信号の励起スペクトルを観測した。

3. 結果と考察

図3に AuNP/SiO₂/Si 構造の散乱スペクトルおよび SHG 信号を図3に示す。ここでは SiO₂ 層の膜厚が $d = 100\text{-}400\text{ nm}$ の試料に関する結果を示す。比較のための AuNP/SiO₂ 構造の結果も示した。また、それぞれの膜厚における光学干渉効果の影響を示すために、AuNP を成長していない平坦な SiO₂/Si 構造の反射スペクトルも示した。各反射スペクトルには、SiO₂ 層の膜厚に応じて異なる干渉パターンが表れ、SiO₂ 層中で光波が多重干渉したことが確認できる^[11]。

最初に比較試料である AuNP/SiO₂ 構造の光学スペクトルに注目する。この構造の散乱スペクトルでは、 $\lambda_{SP} \sim 810\text{ nm}$ 付近に SP 共鳴によるピークを示した。スペクトルは、ピークに対して比較的対称な形状であり、これは典型的な金属ナノ粒子系の SP 共鳴の関与する線形光学応答を示すものである。また、SHG 励起スペクトルは、散乱スペクトルによく対応していた。すなわち、SHG 励起スペクトルは、 λ_{SP} 付近でピークをとり、しかもスペクトル形状はピークに対して対称であった。この結果は、SP 共鳴効果により AuNP 表面の非線形光学感受率が增大したことを示すものであった。

続いて、AuNP/SiO₂/Si 構造の散乱スペクトルについて議論する。AuNP/SiO₂ 構造と同様に、この構造でもまた SiO₂ 層の膜厚に依存せず、SP 共鳴によるピークを示した。しかし、共鳴ピーク位置は、AuNP/SiO₂ 構造のそれと比較すると、長波長側もしくは短波

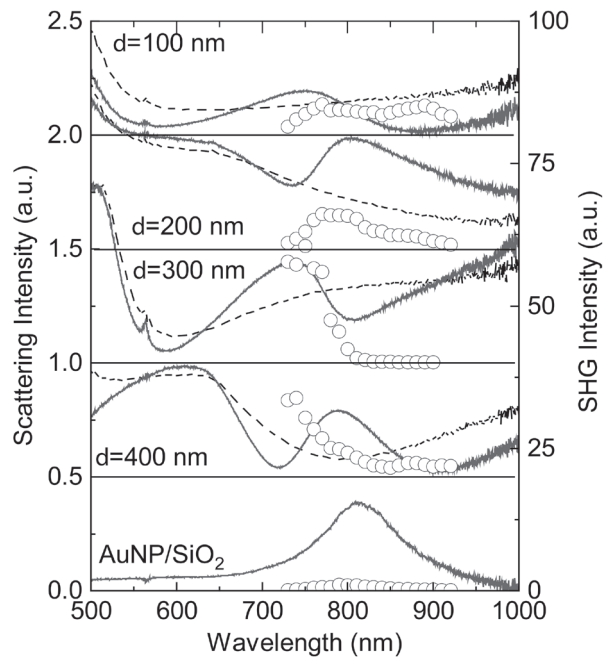


Fig.3 AuNP/SiO₂/Si 構造の散乱スペクトル (実線) および SHG 励起スペクトル (丸)。点線は、SiO₂/Si 構造の反射スペクトルを示す。AuNP/SiO₂ は金ナノ粒子/SiO₂ 構造のデータを示す。

長側であった。また、 $d=200$ および 300nm の構造に見られるように、スペクトルはピーク波長に対して非対称な形状であった。SiO₂/Si 構造の反射スペクトルには明確な干渉パターンが見られたことから、これは SP 励起効果が光学干渉の影響を受けたことを示すものであった。

一方、SHG 信号に関して、 $d=100, 200, 300\text{nm}$ の構造の場合、その励起スペクトルは散乱スペクトルの形状に対応していた。また、SHG 信号強度は膜厚 d に依存しているものの、概ね基準とする AuNP/SiO₂ 構造からの信号量よりも高かった。このことから、光学干渉効果を利用することにより非線形光学動作効率を増大させるという目標を達成することができた。 $d=200\text{nm}$ の構造の場合、 $\lambda_{\text{ex}}=800\text{nm}$ における SHG 信号強度は同じ波長での AuNP/SiO₂ 構造のその 6 倍にも及ぶものであった。

SiO₂ 層の膜厚によっては散乱スペクトルと SHG 励起スペクトルとがあまり一致しない場合も見られた。 $d=400\text{nm}$ の系では AuNP/SiO₂ 構造と同様に $\sim 800\text{nm}$ 付近に散乱ピーク波長を示した。ところが、この波長ではあまり高強度な SHG 信号が得られず、反対にこの波長よりも短波長になるのに従い、信号強度は増大した。つまり、SHG 変換効率は、励起波長 λ_{ex} に対する光学的干渉効果のみでは説明できないことが分かる。実験結果をより定量的に理解するために、SHG 波長 λ_{SHG} における光学的干渉効果も考慮した解析を行った。

光学的干渉効果による励起光による SP 励起効率および発生した SHG 波の取り出し効率は、AuNP が SiO₂ と接触する領域の電場強度を求めることによって見積もることができる。最初に基準となる AuNP/SiO₂ 構造について考える。実際には AuNP は入射光電場のみならず、空気/SiO₂ 界面でフレネル反射した光電場とも相互作用する。そのため、AuNP の相互作用する光電場強度は、入射光電場のそれと比べて係数 $[1-r_0(\lambda_{\text{ex}})]$ 分だけ異なる。ここで $r_0(\lambda_{\text{ex}})$ は空気/SiO₂ 基板の二層構造を仮定した場合の励起光波長 λ_{ex} での振幅反射率である。振幅反射率部分に (-1) を掛けてある理由は、表面反射の際の位相が反転したことによるものである。

一方、外部に取り出される SHG 信号は、AuNP より直接空気中に後方散乱する光電場成分に加え、前方散乱した後、空気/SiO₂ 界面で反射した光電場についても考慮しなくてはならない。前方散乱 SHG 波と後方散乱 SHG 波の強度が等しいものと仮定すると、外部で取り出すことのできる SHG 波の電場強度は、後方散乱 SHG 波のそれと比較して係数 $[1-r_0(\lambda_{\text{SHG}})]$ 分だけ異なる。ここで $r_0(\lambda_{\text{SHG}})$ は空気/SiO₂ 基板の二層構造を仮定した場合の SHG 波長 λ_{SHG} での振幅反射率である。

AuNP/SiO₂/Si 構造の場合も、SP 励起効率及び SHG 波の取り出し効率において表面反射効果の寄与について考慮する必要がある、それぞれ係数 $[1-r(\lambda_{\text{ex}}, d)]$ および $[1-r(\lambda_{\text{SHG}}, d)]$ を考慮する必要がある。ここで、 $r(\lambda_{\text{ex}}, d)$ および $r(\lambda_{\text{SHG}}, d)$ は、空気/SiO₂/Si 三層構造を仮定した場合の空気層側から入射した励起光及び SHG 光に対する振幅反射率である。二つの波長での干渉因子を考慮すると、AuNP/SiO₂/Si 構造から得られる SHG 信号量は、AuNP/SiO₂ 構造より発生する信号量と比較して、式 (1) によって記述される増大度 η_{IF} だけ高くなる。

$$\eta_{\text{IF}} = \frac{|1-r(\lambda_{\text{ex}}, d)|^4 |1-r(\lambda_{\text{SHG}}, d)|^2}{|1-r_0(\lambda_{\text{ex}})|^4 |1-r_0(\lambda_{\text{SHG}})|^2} \quad (1)$$

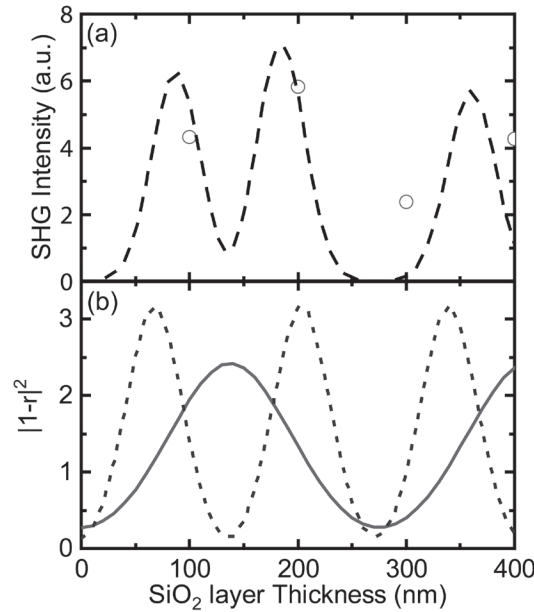


図4 (a) AuNP/SiO₂/Si 構造より発生した SHG 信号量の SiO₂ 層の膜厚依存性。点線は、式 (1) に基づくマトリックス法により数値シミュレーションの結果を示す。(b) SiO₂/Si 構造に対する励起波長 (実線) および SHG 波長 (点線) における電場増強度の数値シミュレーションの結果。

図 4 (a) に実験的に得られた SHG 信号量の SiO₂ 層の膜厚 d に対する依存性と式 (1) の数値計算結果を示す。ここでは $\lambda_{\text{ex}}=800\text{nm}$ 、 $\lambda_{\text{SHG}}=400\text{nm}$ の場合の結果を示す。振幅反射率 $r(\lambda_{\text{ex}}, d)$ および $r(\lambda_{\text{SHG}}, d)$ は、トランスフォーマトリクス法によって計算した¹²⁾。SiO₂ および Si の屈折率は文献に掲載されているデータを参考にした^{7,8)}。実験データ点は 4 点と少ないものの、数値計算結果をよく再現するものであった。

詳細なメカニズムについて検討するために λ_{ex} および λ_{SHG} における電場増強度 $|1-r(\lambda_{\text{ex}}, d)|^2$ および $|1-r(\lambda_{\text{SHG}}, d)|^2$ を図 4 (b) に示した。 d に対して前者は 273 nm、後者は 133 nm 間隔ごとに周期的に増減した。このパターン間隔は、SiO₂ の屈折率によって決定するものである。 λ_{ex} での電場増強度は $d=140\text{nm}$ 付近で最大となり、最も効率的に SP 分極を共鳴励起できる。ところが、この膜厚での λ_{SHG} における電場増強度は最小であるため、最終的に外部に取り出される SHG 信号量は抑制される。一方、最も高い SHG 信号量の得られた膜厚 $d=200\text{nm}$ の構造では、 λ_{ex} では適度な増強度を示すものの、 λ_{SHG} の電場増強度はほぼ最大であった。その結果、外部で高い SHG 信号として取り出すことができたものと言える。以上より、AuNP/SiO₂/Si 構造より発生した SHG 信号は λ_{ex} および λ_{SHG} の双方の波長における干渉因子によって決定されることが分かった。

4. 結論

本研究では AuNP/SiO₂/Si 構造の SP 共鳴励起条件における SHG 発生現象について検討した。実験の結果、適切な SiO₂ 層の膜厚を設定すると、標準的な AuNP/SiO₂ 構造からよりも 6 倍も高強度な SHG 信号を取り出すことに成功した。一方、SiO₂ 層の膜厚によっては取り出すことのできる SHG 信号量が標準試料のそれよりも低い場合もあった。これらの SiO₂ 層の膜厚に依存した SHG 信号量は、SiO₂ 層中での励起光波長及び SHG 波長における光学干渉効果による電場増強度によって決定されることが分かった。詳細な数値解

析を実施したところ、実験的に求めた SHG 信号の SiO₂ 層の膜厚に対する依存性は数値計算によって再現された。以上より、金属ナノ粒子を成長する基板表面に光学干渉膜構造を導入することにより、SP 励起された金属ナノ粒子系における非線形光学波長変換効果を実効的に増強できることを実証した。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会からのご支援を受けて進めました。貴重なご支援を賜りました同助成会に深くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer (2007).
- 2) M. L. Brongersma and P. G. Kik ed., “Surface plasmon nanophotonics”, Springer (2008).
- 3) A. A. Maradudin, J. R. Sambles, and W. L. Barnes ed., “Modern Plasmonics”, Elsevier (2014).
- 4) R. W. Boyd, “Nonlinear optics 3rd ed.”, Academic Press (2008).
- 5) M. Kauranen and A. V. Zayats, “Nolinear plasmonics”, 6, 737 (2012).
- 6) J. Butet, P.-F. Brevet and O. J. F. Martin, “Optical second harmonic generation in plasmonic nanostructures: From fundamental principles to advanced applications”, *ACS Nano*, **9**, 10545 (2015).
- 7) D. E. Aspnes and A. A. Studna, “Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV”, *Phys. Rev. B* **27**, 985-1009 (1983)
- 8) I. H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica”, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1205-1208 (1965).
- 9) M. Born, and E. Wolf, “Principles of Optics, 7th ed.”, Cambridge (2001).
- 10) Y. Zheng, L. Rosa, T. Thai, S. H. Ng, and S. Juodkazis, “Phase controlled SERS enhancement”, *Sci. Rep.* **9**, 744 (2019).
- 11) S. Jayawardhana, L. Rosa, S. Juodkazis, and P. R. Stoddart, “Additional enhancement of electric field in surface-enhanced Raman scattering due to Fresnel mechanism”, *Sci. Rep.* **3**, 2335 (2013).
- 12) N. Hashizume, M. Ohashi, T. Kondo, and R. Ito, “Optical harmonic generation in multilayered structures: a comprehensive analysis”, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1894 (1995).