

## ORIGINAL ARTICLE

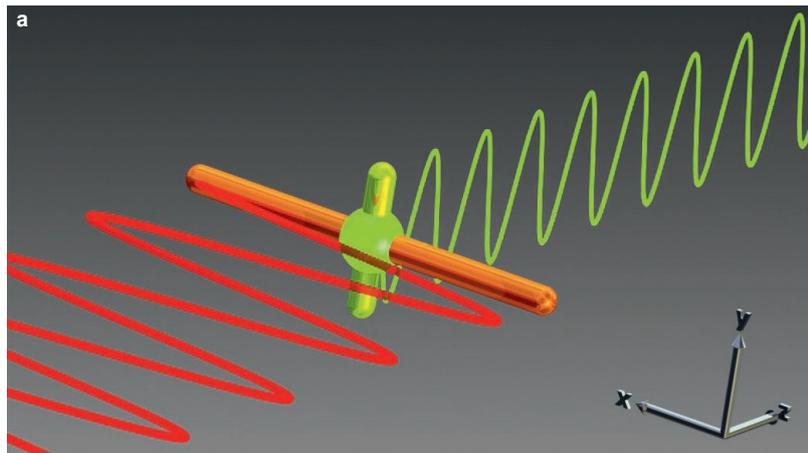
# ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナにおける第二高調波発生分光法

Heiko Linnenbank<sup>1</sup>, Yevgen Grynkov<sup>2</sup>, Jens Förstner<sup>2</sup> and Stefan Linden<sup>1</sup>

プラズモニックナノアンテナは、光場を波長以下の体積に集中させる前例のない機会を提供します。このようなホットスポットに非線形誘電体ナノ粒子を配置することで、ナノアンテナが提供する場の強化と誘電体ナノ粒子の大きな非線形光感受性の両方を活用できます。この概念をテストするために、金ギャップナノアンテナを二次非線形硫化亜鉛ナノ粒子と組み合わせ、複合ハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナと個々の構成要素に対して第二高調波発生(SHG)分光法を実行します。対称性の理由から禁止されているはずの裸の金ナノアンテナからの SHG は、裸の硫化亜鉛ナノ粒子よりも数桁大きいことがわかりました。ハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナでは、さらに強力な第二高調波信号が生成されます。線形フッ化ランタンナノ粒子を含むナノアンテナを使用した制御実験では、次のことが明らかになりました。しかし、ハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナの SHG 効率の向上は、誘電体ナノ粒子の非線形光学感受性に依存するのではなく、誘電体環境の変更による効果です。入射ポンプ光場に対してのみ共鳴するハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナと、生成された第2高調波光に対して共鳴する第2のナノアンテナを組み合わせると、SHGの効率をさらに高めることができます。第2のナノアンテナが第2高調波光と遠方場の結合を仲介するため、この二重共鳴アプローチにより、生成された光の偏光を制御することもできます。

Light:Science&amp;Applications(2016)5、e16013;doi:10.1038/lisa.2016.13;2016年1月15日にオンラインで公開

キーワード:ナノアンテナ、プラズモニクス、第二高調波発生



<sup>1</sup>Physikalisches Institut, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, Bonn 53115, Germany and <sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Universität Paderborn, Paderborn 33102, Germany

Correspondence: H.Linnenbank, Email: linnenbank@physik.uni-bonn.de

Received 20 April 2015; revised 19 August 2015; accepted 19 August 2015; accepted article preview online 23 August 2015

## はじめに

H.Hertz と G.Marcone の先駆的な実験以来、アンテナは電磁波を操作するための不可欠なツールとなっています<sup>1,2</sup>。これまで、アンテナは主に無線およびマイクロ波の用途、たとえば無線通信システムのコンポーネントとして、または物体の検出と測距に使用されてきました<sup>3</sup>。高精度ナノ製造技術の開発により、光領域におけるアンテナの有望な可能性も明らかになりました。たとえば、今日では、近赤外線、さらには可視スペクトル領域で共鳴を示すナノメートルサイズの金属ナノ構造を製造できます<sup>4-6</sup>。無線またはマイクロ波領域の対応するアンテナと同様に、これらのいわゆるプラズモニックナノアンテナを使用して、回折限界よりもはるかに小さい体積に自由に伝播する波を集中させることができ、その逆も可能です<sup>4,7</sup>。これにより、共鳴する入射光場の強度が大幅に増強され、ナノスケールの光源の遠距離場結合が強化されます。

高強度が強く求められる光学プロセスの1つのクラスは、非線形光周波数変換プロセスです<sup>5,8</sup>。その中で最も有名なのは、非中心対称バルク結晶における第二高調波発生(SHG)とパラメトリックダウンコンバージョンです(非中心対称性は、電気双極子が許容する二次非線形光学プロセスに必要な条件です。たとえば、Boyd<sup>8</sup>を参照)。これらは両方とも、紫外線から中赤外線の範囲<sup>9-11</sup>までの高出力でコヒーレントな調整可能な放射の生成に広く使用されています。サブ波長コヒーレント光源の需要の増加により、サブ波長周波数変換方式への関心も高まっています<sup>12-19</sup>。単純なアプローチとしては、周波数変換アプリケーションにナノメートルサイズの非線形誘電体結晶を直接使用することが考えられます。しかし、これらのプロセスの効率は、使用される結晶の体積の超線形関数です<sup>20</sup>。したがって、このような非線形誘電体ナノ結晶に基づく非線形周波数変換プロセスは、本質的に非常に弱いです。

非線形誘電体ナノ結晶の低い変換効率を克服する戦略としては、プラズモニックナノアンテナのホットスポットにナノ結晶を配置し、プラズモニック場増強効果と誘電体ナノ粒子の大きな非線形光学感受率の両方を利用できるようにすることが考えられます。このようなハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナからのSHG<sup>21-23</sup>および第三高調波発生(THG)<sup>24,25</sup>に関するいくつかの実験では、ハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナの非線形効率が、対応する裸の非線形誘電体ナノ結晶と比較して実際に増強されていることが観察されました。これらの知見は、前述の戦略の背後にある考え方、つまり非線形信号の増加はプラズモニック場増強と大きな誘電体非線形感受率の組み合わせによって引き起こされるという考えを明らかに裏付けています。しかし、インジウムスズ酸化物(ITO)ナノ粒子を含むギャップナノアンテナからのTHGに関する最近の実験的研究は、この解釈に重大な疑問を投げかけています<sup>25</sup>。Metzgerらは、異なるサイズのギャップナノアンテナに対してTHG分光法を実施することで、調査対象のハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナの非線形増強は、ナノ粒子の3次非線形性ではなく、ITOナノ粒子の存在によるギャップナノアンテナ共鳴の線形光学特性の変化に主に関係しているという強力な証拠を発見しました。さらに、彼らは金ナノアンテナがTHG放出の主な発生源であることを確認しました。

プラズモニックナノアンテナは、非線形ナノ結晶の位置で入射ポンプ場を小さな体積に集中させるだけでなく、生成された第2高調波(SH)光の遠方場への結合を制御するのにも役立ちます。両方の効果を1つのナノ構造で組み合わせるには、

プラズモニックナノアンテナを、入射ポンプ光場と局所的に生成されたSH光場の両方に共鳴するように設計する必要があります<sup>26-28</sup>。これは、たとえば、図1aに示すように、2つの異なるサイズのプラズモニックナノアンテナと非線形誘電体ナノ粒子を組み合わせ、二重共鳴ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナシステムを作成することによって実現できます。古典的な共振器の図では、この形状は、ポンプ光またはSH光のみが共鳴強化される場合よりも高い変換効率を示すことが知られており、キャビティ内SHGに使用される二重共鳴キャビティの小型バージョンと見なすことができます<sup>29-32</sup>。

本研究では、ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナにおけるSHG増強の原因を研究します。この目的のために、金製のギャップナノアンテナを非線形硫化亜鉛ナノ粒子または線形(この文脈では、線形とは対称性の理由により2次非線形感受率が消失することを意味します)フッ化ランタンナノ粒子と組み合わせ、ハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナと個々の構成要素に対して線形消衰測定とSHG分光法を実行します。裸の金ナノアンテナのSHG効率は、硫化亜鉛ナノ粒子よりも数桁高いことがわかりました。2種類のハイブリッドナノアンテナのSHG効率を比較すると、このプロセスはナノアンテナの環境の変化に非常に敏感ですが、誘電体ナノ粒子の非線形特性とは無関係であることがわかります。さらに、2つのプラズモニックナノアンテナを組み合わせ、1つのナノアンテナがポンプ場に対して共鳴し、もう1つのナノアンテナが生成されたSH光に対して共鳴するようにします。このアプローチにより、より高い変換効率を実現できるだけでなく、生成されたSH光の偏光状態を制御することもできます。

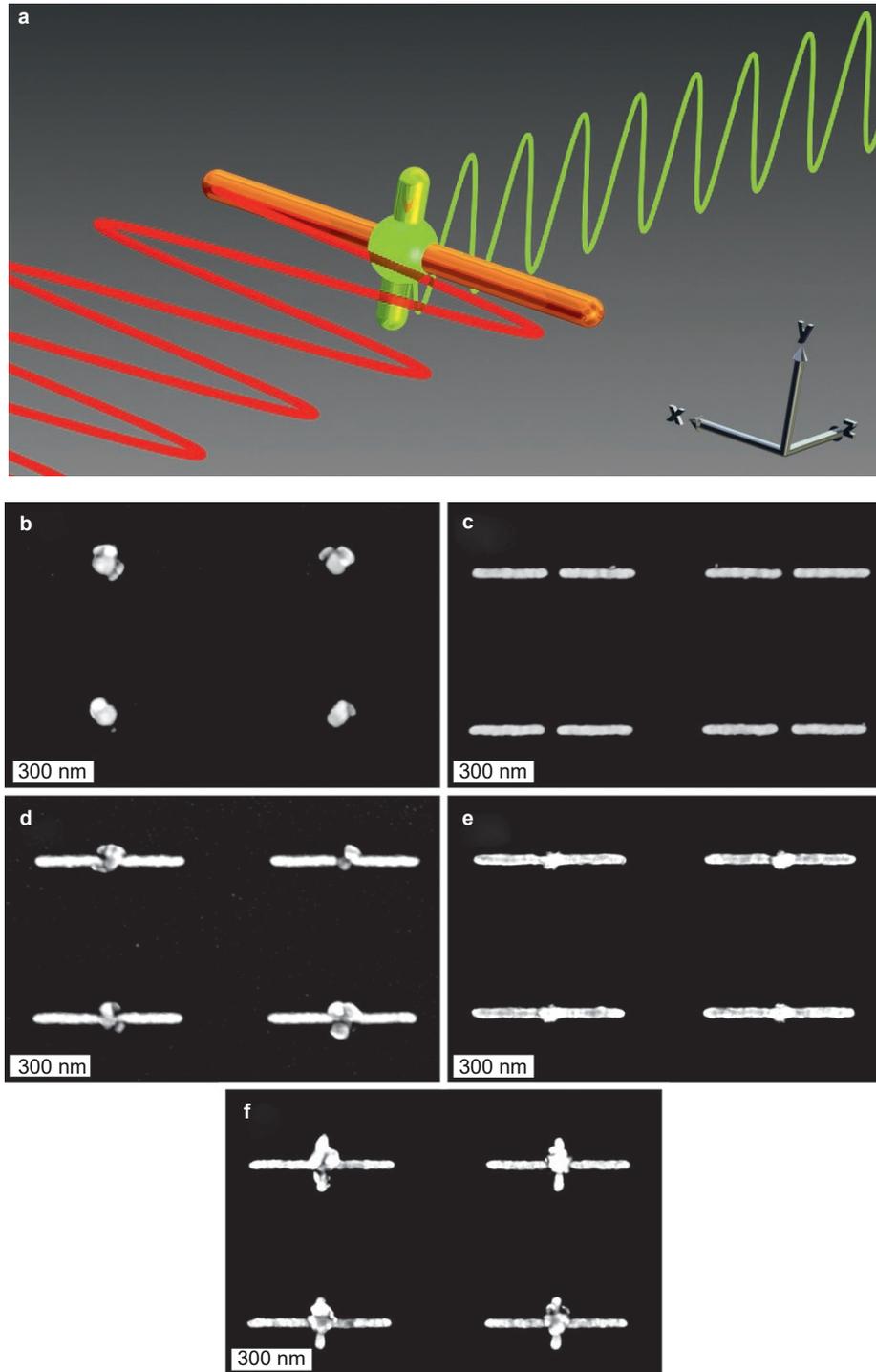


図 1(a)二重共鳴ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナシステムの概略図と本研究で使用した座標系。(b)~(f)調査した ZnS ナノ構造、裸の金ナノアンテナ、ZnS ナノ粒子を含むナノアンテナ、LaF<sub>3</sub> ナノ粒子を含むナノアンテナ、および ZnS ナノ粒子を含む二重共鳴ナノアンテナシステムの上面 SEM 顕微鏡写真。

## 材料と方法

ナノアンテナの準備は、2段階の電子ビームリソグラフィプロセスによって行われました。最初の電子ビームリソグラフィーステップでは、金ナノアンテナのアレイと追加の位置合わせマークをいくつか製造しました。2番目のリソグラフィーステップでは、露光前にそれらのマークの位置を検出して、ナノアンテナの位置を決定しました。次に、電子ビームレジストをアンテナのギャップ領域で選択的に露光しました。現像後、高真空熱蒸着によって60nmの薄い誘電体層を堆積し、リフトオフプロセスを実行しました。1つのサンプル(サンプル1)では、バンドギャップが広く中心対称でない半導体である硫化亜鉛(ZnS)を誘電体として使用しましたが、2番目のサンプル(サンプル2)では、代わりにZnSと同等の屈折率を持ちながら中心対称の結晶構造を持つフッ化ランタン(LaF<sub>3</sub>)を使用しました。我々の実験では、弱い固有SHG効率<sup>33-35</sup>のみを示すことが知られているギャップナノアンテナ設計を選択しました。ナノアンテナの幅と高さは40nm、ギャップ幅は50nmで、40 μm×40 μmのサイズの900nm×600nmの格子の上に配置されました。ナノアンテナの長さ(アンテナアームあたり約300nm)は、線形消光が約1500nmの波長で最大になるように選択されました。さらに、アンテナなしで、ナノアンテナギャップにあるものと同等のサイズの誘電体ナノ粒子を900nm×600nmの格子の上に配置し、第2リソグラフィーステップで薄い誘電体フィルムを製造しました。図1には、調査した(b)ZnSナノ構造、(c)裸の金ナノアンテナ、(d)ZnSナノ粒子を含むナノアンテナ、(e)LaF<sub>3</sub>ナノ粒子を含むナノアンテナ、(f)ZnSナノ粒子を含む二重共鳴ナノアンテナシステムのSEM顕微鏡写真が示されています。SEM顕微鏡写真は、ZnSが結晶状態にあることを示しています。

ナノアンテナアレイの線形応答は、偏光選択性、垂直入射、白色光透過分光法を用いて、600nm~1700nmの波長範囲で測定されました。SHG分光測定では、ポンプ光源<sup>36</sup>として、長さ200~300fs(スペクトルの半値全幅8~40nm)のパルスを42MHzの繰り返し周波数で供給するダブルパス光パラメトリック発生器(OPG)を使用しました。これは、1400nm~1650nmの範囲で調整可能です。ポンプビームの平均出力は10mW未満に減衰しました。この値を超えると、ナノアンテナアレイの非線形応答は時間とともに低下し始め、光誘起損傷を示します。ポンプビームのx方向(図1aの座標系を参照)の線形偏光は、偏光子と半波長板の組み合わせによって制御されました。ポンプ光は、垂直入射(z方向)で約30 μmのスポット径に集束されました。SHG信号は、約10nmのステップで異なるポンプ波長について電荷結合素子分光計で透過的に記録されました。さらに、偏光子を使用してSH光の偏光を特徴付けることができます。特に明記しない限り、SHG信号は偏光非選択的に記録されました。OPGを調整するときパルス形状とビーム発散の変化による寄生効果を排除するために、ナノアンテナとナノ粒子アレイからのSHG信号はスペクトル的に統合され、ITOで覆われた基板表面から得られた弱いSHG信号を基準としました。集束レンズの前にある誘電体OD4ロングパスフィルターは、OPGまたは使用済み光学系からの寄生生成SH光をブロックするために使用されました。さらに、記録されたSHG信号が調査対象の構造から実際に生じたものであることを確認するために、各測定後に、実際の測定で使用されたのと同じ条件下で、サンプルなしのスペクトルとITOなしのガラス基板を使用したスペクトルを記録しました。

## 結果と考察

まず、熱蒸着誘電体の非線形特性を評価するために、ZnSおよびLaF<sub>3</sub>から作られたナノ粒子アレイと薄膜のSHG効率を、固定波長1480nmにおける下層のITOで覆われた基板表面のSHG効率と比較しました(図2を参照)。LaF<sub>3</sub>ナノ粒子アレイ/薄膜の場合、SHG効率は下層のITO表面のSHG効率よりも弱かったです。

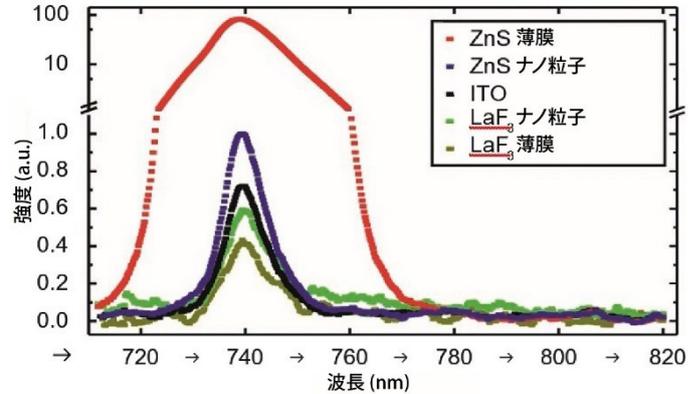


図2 固定ポンプ波長1480nm、一定ポンプ強度でZnS薄膜(赤)、ZnSナノ粒子アレイ(青)、LaF<sub>3</sub>ナノ粒子アレイ(緑)、およびLaF<sub>3</sub>薄膜(濃い黄色)から得られたSHG信号。すべてのナノ粒子アレイと薄膜は、ITOの薄層で覆われたガラス基板上に堆積されました。ITOで覆われた基板表面からのSHG信号は黒で示されています。

この観察の最も可能性の高い理由は、入射ポンプ光の散乱/反射です。ZnSナノ粒子アレイ/薄膜の場合、SHG効率は、下にあるITO表面の1.4/115倍大きくなっていました。さらに、ZnSナノ粒子アレイと薄膜のSHG効率の比率は、それらの体積を考慮に入れたランダム擬似位相整合の理論と非常によく一致しています<sup>37-40</sup>。したがって、この予備実験は、ZnSナノ粒子が実際に2次非線形応答を示すのに対し、LaF<sub>3</sub>ナノ粒子からは予想どおり2次非線形効果が観察されないことを示しています。

次に、ナノアンテナのプラズモニック共鳴の中心波長で、ZnSナノ粒子を含むナノアンテナアレイのSHG効率を、裸のZnSナノ粒子のアレイのSHG効率と比較しました(図1bおよび1dを参照)。ここで、ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナアレイのSHG信号は、ZnSナノ粒子アレイのSHG信号よりも500,000倍大きいことがわかりました。

ハイブリッドプラズモニック/誘電体ナノアンテナの非線形信号の主な発生源を特定するために、サンプル1に配置された裸の金ナノアンテナのアレイとZnSナノ粒子を含むナノアンテナのアレイの線形および非線形スペクトルを比較しました。金ナノアンテナのギャップに高屈折率材料を組み込むと、通常、プラズモニック共鳴の赤方偏移<sup>25</sup>が生じ、直接比較できなくなります。この赤方偏移を補正するため、つまり一致するプラズモニック共鳴を得るために、裸の金ナノアンテナよりも約10%短いハイブリッドナノアンテナを比較用を選択しました。x偏光垂直入射光に対する対応する消光(測定透過率の1マイナス)スペクトルは、図3aに実線で示されています。接続されたシンボルは、裸の金ナノアンテナの最大SHG信号に正規化された測定SHGスペクトルを表しています。両方のアンテナアレイにおいて、SHG効率は線形消光に密接に従っており、SHGが実際にナノアンテナのプラズモニック共鳴によって制御されていることを示しています。両方のアンテナアレイのSHG効率を比較すると、ZnSナノ粒子の組み込みによりナノアンテナのSHG効率が2倍になっていることがわかります。

SHG効率の向上が本当にZnSの非線形特性によるものかどうかをテストするために、サンプル2に配置された裸の金ナノア

ンテナのアレイと LaF<sub>3</sub> ナノ粒子を含むナノアンテナアレイを、前と同じ方法と比較しました(図 3b を参照)。ここでも、誘電体の組み込みにより SHG 効率が 2 倍になっていることがわかります。

提示された実験結果を調査することで、いくつかの結論を導き出すことができます。(i)線形 LaF<sub>3</sub> ナノ粒子を使用したか非線形 ZnS ナノ粒子を使用したかに関係なく、同じ効率向上が得られたことから、誘電体ナノ粒子の組み込みによるプラズモニックナノアンテナの SHG 効率向上は、プラズモニック場増強効果と誘電体ナノ粒子の非線形光学特性との相互作用から生じたものではないと結論付けています。(ii)LaF<sub>3</sub> ナノ粒子は測定可能な 2 次非線形性を示さないため、金ナノアンテナが SH 信号の主な発生源です。(iii)プラズモニックナノアンテナの SHG 効率は、誘電体環境を変更することで向上できます。この効果は、裸の金ナノアンテナと比較して、ハイブリッドナノアンテナの共鳴線幅がわずかながら測定可能なほど狭くなることによるものと考えています。これは品質係数 Q の増加と同義であり、プラズモニックナノ構造の非線形性能に大きな影響を与えます<sup>25,41</sup>。

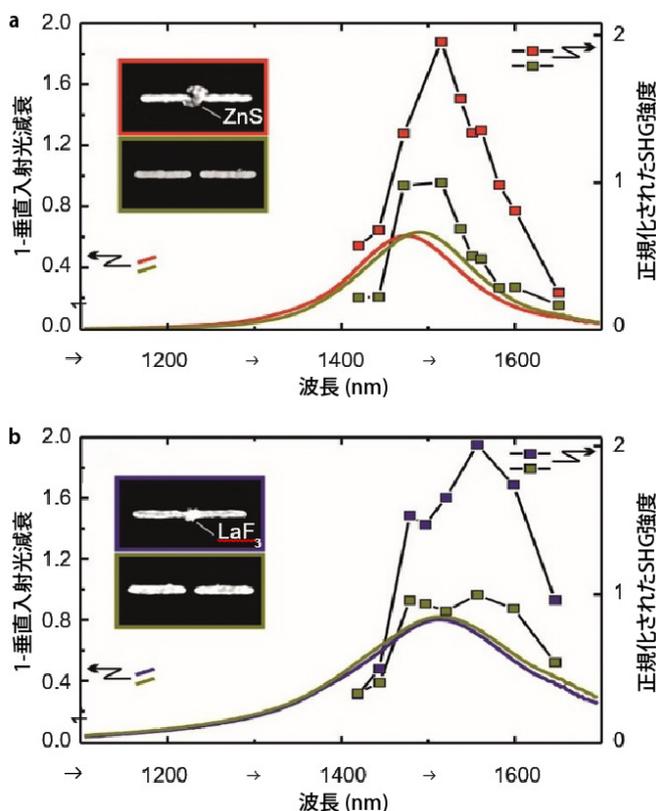


図 3(a)サンプル 1 にある裸の金ナノアンテナアレイ(濃い黄色)と ZnS ナノ粒子を含むナノアンテナアレイ(赤色)の x 偏光に対する垂直入射光減衰(測定された強度透過率から 1 を引いたもの)スペクトル(左軸、実線)および SHG 強度(右軸、接続されたデータポイント)。(b)(a)と同じですが、サンプル 2 にある裸の金ナノアンテナアレイ(濃い黄色)と LaF<sub>3</sub> ナノ粒子を含むナノアンテナアレイ(青色)です。SHG 強度スペクトルは、どちらの場合も、対応する裸の金ナノアンテナアレイの最大値に正規化されています。

この定性的な推論を定量的にテストし、実験によるアーティファクトを排除するために、我々は、裸の金ナノアンテナアレイと線形誘電体を備えたナノアンテナアレイに対して、不連続ガラーキン時間領域法<sup>42,43</sup>を使用して数値計算を実行しました。私たちのアプローチは、SH 周波数での光伝搬を自己無撞着に考慮するため、SHG 再吸収、発光成形、および近距離場から遠距離場への遷移が含まれます。金属の光応答は、表面とバルクの両方の寄与を考慮した最先端の流体力学的マクスウェル-ブラソフ理論<sup>44,45</sup>によって説明しました。その線形限界はドルー

デ自由電子モデルに対応し、プラズマ周波数  $\omega_{pl}=1.33 \times 10^{16} \text{rads}^{-1}$ 、衝突周波数  $\omega_{col}=8 \times 10^{13} \text{rads}^{-1}$ 、および背景誘電率  $\epsilon_x=9.84$  を選択しました。ガラス基板の屈折率は  $n=1.46$  としました。ナノアンテナの幾何学的パラメータは、それぞれ図 1c および 1d に示す SEM 顕微鏡写真から採用しました。ナノアンテナの長さは、裸の金ナノアンテナの場合はアームあたり 350nm、ハイブリッドナノアンテナの場合は 325nm でした。幅と高さは約 40nm でした。ギャップの幅は 60nm であり、誘電体ナノ粒子のサイズはナノアンテナアームにほとんど触れないように選択されました。ナノアンテナと誘電体ナノ粒子は、使用したメッシュ内のジオメトリの表面を定義する頂点をランダムに変位させることにより、約 3nm の二乗平均平方根の表面粗さでモデル化されました。これは実験条件を模倣し、顕著な SHG 信号が観測されました。誘電体ナノ粒子の屈折率は、ハイブリッドおよび裸の金ナノアンテナ間の共鳴が重なり合うように変化させ、屈折率  $n \approx 3$  となりました。ナノアンテナの誘電環境の変化が SHG 効率に与える影響を検証するため、誘電体ナノ粒子の 2 次非線形係数はゼロに設定されました。線形消光計算および非線形 SHG シミュレーションは、実験結果の前と同じように図 4 に示しています。裸の金ナノアンテナと比較したハイブリッドナノアンテナの SHG 効率の向上と共鳴線幅のわずかな狭まりは、どちらもうまく再現されています。計算と実験の場合の SHG 向上の間のわずかな定量的偏差は、実験および数値の不確実性に起因する可能性があります。数値計算は、誘電体ナノ粒子が多結晶 ZnS ナノ粒子の有効値に似た  $2 \text{pmV}^{-1}$  の等方性 2 次感受率を持つと仮定して繰り返されました。結果は、誘電体ナノ粒子に非線形性がないものと仮定した場合の結果と同一です。全体的に、数値結果は、SHG 信号が誘電体環境の変更によって大きく影響されるという上記の定性的な推論を強く支持しています。

次に、互いに垂直に配向された 2 つのギャップナノアンテナで構成される二重共鳴ナノアンテナシステムを研究しました(図 1a および 1f を参照)。1 つのナノアンテナはポンプ場に対して共鳴するように設計され(長い水平配向ナノアンテナ)、もう 1 つのナノアンテナは生成された SH 光に対して共鳴するように設計されました(短い垂直配向ナノアンテナ)。ZnS ナノ粒子を使用した二重共鳴ナノアンテナシステムのアレイに対して、線形消光および SHG 分光測定を実行しました。参考までに、ZnS ナノ粒子を使用したポンプ共鳴ナノアンテナのみのアレイを使用しました(図 5 を参照)。ポンプ共鳴ナノアンテナと二重共鳴ナノアンテナシステムの長いナノアンテナは、どちらも名目上同じ長さでした。二重共鳴ナノアンテナシステムの場合、短いナノアンテナの存在により、y 偏光入射光に対して約 780nm 波長で消費スペクトルに共鳴が見られました。これは、ポンプ共鳴ナノアンテナのみの場合には見られませんでした。長いナノアンテナの共鳴は x 偏光入射光に対してのみ見られ、わずかに赤方偏移し、二重共鳴システムの場合、ポンプ共鳴ナノアンテナのみの場合と比較して、その線幅はわずかに増加しました。赤方偏移と線幅の増加は、短いナノアンテナと長いナノアンテナ間の結合に起因しています。いくつかの異なる二重共鳴ナノアンテナシステムの線形消光スペクトルの調査により、赤方偏移と線幅の増加は実際のナノアンテナの長さとは無関係であることが明らかになりました(図示せず)。両方の構造の SHG 分光データを比較すると(図 5 を参照)、前述の線幅の増加が逆効果になるはずであるにもかかわらず、追加の短いナノアンテナによって提供されるフィードバックによってハイブリッドナノアン

テナシステムの SHG 効率が大幅に向上することがわかります (25.41)。

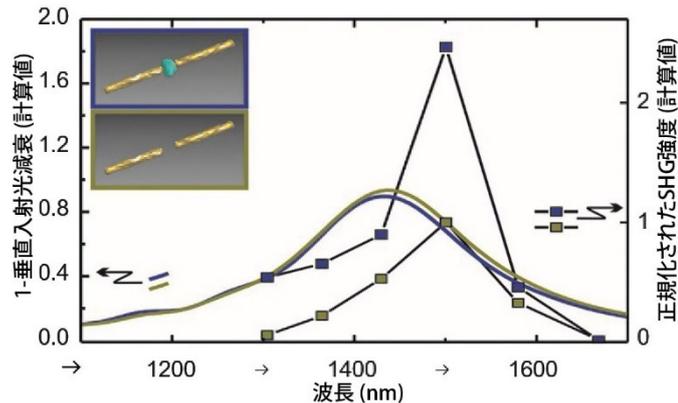


図4 裸の金ナノアンテナアレイ(濃い黄色)と誘電体ナノ粒子を含むナノアンテナアレイ(青)の  $x$  偏光(左軸、実線)の計算された垂直入射光減衰(計算された強度透過率の1を引いたもの)スペクトルと計算された SHG 強度(右軸、接続されたデータポイント)。SHG 強度スペクトルは、対応する裸の金ナノアンテナアレイの最大値に正規化されています。

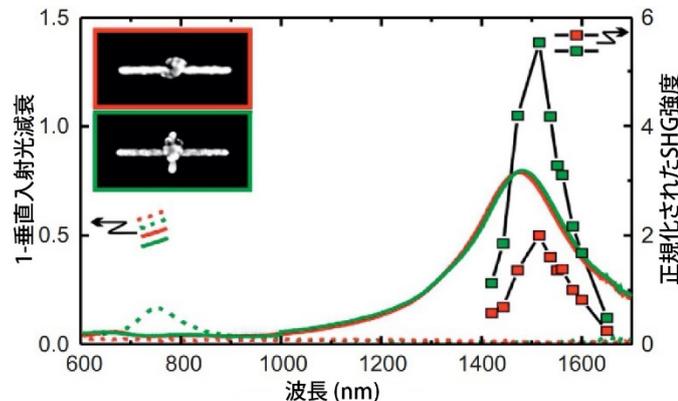


図5 ZnS ナノ粒子を含む ZnS ナノアンテナアレイ(赤)と ZnS ナノ粒子を含む二重共鳴ナノアンテナシステムアレイ(緑)の  $x$  偏光(左軸、実線)と  $y$  偏光(左軸、破線)の垂直入射光減衰(測定された強度透過率の1を引いた値)スペクトルと SHG 強度(右軸、接続されたデータポイント)。SHG 強度スペクトルは両方とも、対応する裸の金ナノアンテナアレイの最大値に正規化されています(図3aを参照)。

二重共鳴ナノアンテナシステムの場合、追加の短いナノアンテナは、SHG 効率を高めるだけでなく、生成された SH 光の遠距離場への結合を仲介します。これは、ZnS ナノ粒子を使用した唯一のポンプ共鳴ナノアンテナと、ZnS ナノ粒子を使用した二重共鳴ナノアンテナシステムによって生成された SH 光の偏光特性を調べると明らかになります。結果は、図6の極図に示されています。唯一のポンプ共鳴ナノアンテナの場合、SH 光は長いナノアンテナ軸に沿って弱く偏光していました( $x$  偏光)。一方、二重共鳴ナノアンテナシステムの場合、今回は短いナノアンテナの軸に沿って( $y$  偏光)、かなり大きな偏光度が観測されました。私たちの結果は、二重共鳴ナノアンテナシステムが、生成された SH 光の遠距離場特性に影響を与える機会を提供することを示しています。

完全性を期すために、 $y$  偏光ポンプ光に対する両方のナノアンテナ形状の SHG 効率をチェックしました。ただし、どちらの場合も、測定分解能内で SHG 信号を測定することはできませんでした。

## 結論

本研究では、非線形誘電体ナノ粒子の SHG 効率をプラズモニックナノアンテナ、および線形または非線形誘電体ナノ粒子の

いずれかを含むハイブリッド誘電体/プラズモニックナノアンテナと比較しました。線形消光測定と SHG 分光法の結果を組み合わせることで、誘電体ナノ粒子でフィードギャップを埋めることによって得られるプラズモニックナノアンテナの SHG 効率の増加は、誘電体の非線形特性とは無関係であると結論付けることができます。さらに、私たちの実験では、プラズモニックナノアンテナの SHG 効率は、非線形誘電体ナノ粒子の SHG 効率よりも数桁高いことが示されました。より高い2次非線形係数を持つ非線形誘電体、または結晶軸が局所場分布に揃った単結晶非線形誘電体を使用できれば、状況は異なる可能性があります。

さらに、2つのナノアンテナを単純に組み合わせて二重共鳴ナノアンテナシステムを形成すると、SHG 効率が大幅に向上するだけでなく、生成された SH 信号の偏光特性も制御できることを示しました。これらの結果を踏まえると、2番目のナノアンテナによって媒介される生成された SH 光の方向性放射も考えられます。このシステムの共振は高度に調整可能であるため、この設計はさまざまな周波数変換プロセスに簡単に適応できます。

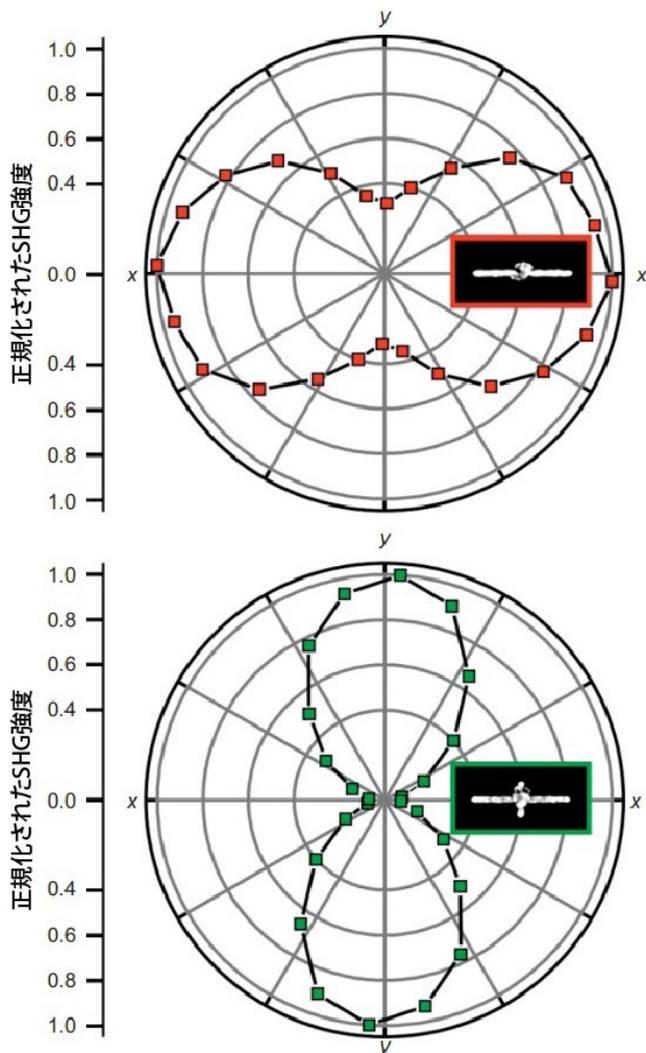


図 6 ZnS ナノ粒子を使用したナノアンテナアレイ(上図)と ZnS ナノ粒子を使用した二重共鳴ナノアンテナシステムアレイ(下図)から生成された SH 光の偏光状態の極図。どちらの場合も、ポンプ光は  $x$  偏光でした。すべてのデータポイントは、対応するデータセットの最大値に正規化されています。

### 競合する利益

著者らは、競合する経済的利益を一切主張しません。

### 謝辞

ドイツ研究振興協会(SPP1391 および SFBTRR142)からの財政的支援に感謝します。サンプルの準備に協力してくれたマックス・プランク関連研究センター caesar の Peter Holik 氏に感謝します。著者は Paderborn Center for Parallel Computing(PC2)から提供された計算時間に感謝の意を表します。

- Hertz H. Ueber sehr schnelle elektrische Schwingungen. *Ann der Phys* 1887; 267: 421–448.
- Guglielmo Marconi, Ferdinand Braun. Nobel Lecture: Wireless Telegraphic Communication. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1909/marconi-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1909/marconi-lecture.html), accessed on 10 March 2015.
- Volakis JL. *Antenna Engineering Handbook*. 4th ed. New York: McGraw-Hill Professional, Access Engineering, 2007.
- Bharadwaj P, Deutsch B, Novotny L. Optical antennas. *Adv Opt Photon* 2009; 1: 438–483.
- Chen PY, Argyropoulos C, Alu A. Enhanced nonlinearities using plasmonic nano antennas. *Nanophotonics* 2012; 1: 221–233.
- Biagioni P, Huang JS, Hecht B. Nano antennas for visible and infrared radiation. *Rep Prog Phys* 2012; 75: 024402.
- Hasan SB, Lederer F, Rockstuhl C. Nonlinear plasmonic antennas. *Mater Today* 2014; 17: 478–485.
- Boyd RW. *Nonlinear Optics*. 3rd ed. Burlington, MA: Academic Press, 2008.
- Fejer MM. Nonlinear optical frequency conversion. *Phys Today* 1994; 47: 25–32.

- Petrov V, Ghotbi M, Kokabee O, Esteban-Martin A, Noack F et al. Femtosecond nonlinear frequency conversion based on  $\text{BiB}_3\text{O}_6$ . *Laser Photon Rev* 2010; 4: 53–98.
- Sowade R, Kiebling J, Breunigl CW. Laserlight tunable to red: OPO spavethe way. *Photonik Int* 2013; 1: 63–65.
- Nakayama Y, Pauzuskie PJ, Radenovic A, Onorato RM, Saykally RJ et al. Tunable narrow nonlinear optical probe. *Nature* 2007; 447: 1098–1101.
- Zielinski M, Oron D, Chauvat D, Zyss J. Second-harmonic generation from a single core/shell quantum dot. *Small* 2009; 5: 2835–2840.
- Vance FW, Lemon BI, Hupp JT. Enormous hyper-Rayleigh scattering from nanocrystalline gold particle suspensions. *J Phys Chem B* 1998; 102: 10091–10093.
- Bonacina L, Mugnier Y, Courvoisier F, Le Dantec R, Extermann J et al. Polar  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. *Appl Phys B* 2007; 87: 399–403.
- Hsieh CL, Grange R, Pu Y, Psaltis D. Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging. *Opt Express* 2009; 17: 2880–2891.
- Le Xuan L, Brasselet S, Treussart F, Roch JF, Marquier F et al. Balanced homodyne detection of second-harmonic generation from isolated subwavelength emitters. *Appl Phys Lett* 2006; 89: 121118.
- Djuris'ic AB, Leung YH. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* 2006; 2: 944–961.
- Danckwerts M, Novotny L. Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles. *Phys Rev Lett* 2007; 98: 026104.
- Staedler D, Magouroux T, Hadji R, Joulaud C, Extermann J et al. Harmonic nanocrystals for biolabeling: a survey of optical properties and biocompatibility. *ACS Nano* 2012; 6: 2542–2549.
- Pu Y, Grange R, Hsieh CL, Psaltis D. Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation. *Phys Rev Lett* 2010; 104: 207402.
- Jais PM, von Bilderling C, Bragas AV. Plasmon-enhanced second harmonic generation in semiconductor quantum dots close to metal nanoparticles. *Papers Phys* 2011; 3: 030002.
- Grinblat G, Rahmani M, Cortes E, Caldarola M, Comedi D et al. High-efficiency second harmonic generation from a single hybrid ZnO nanowire/au plasmonic nano-oligomer. *Nano Lett* 2014; 14: 6660–6665.
- Aouani H, Rahmani M, Navarro-Ci'a M, Maier SA. Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna. *Nat Nanotechnol* 2014; 9: 290–294.
- Metzger B, Hentschel M, Schumacher T, Lippitz M, Ye X et al. Doubling the efficiency of third harmonic generation by positioning ITO nanocrystals into the hot-spot of plasmonic gap-antennas. *Nano Lett* 2014; 14: 2867–2872.
- Thyagarajan K, Rivier S, Lovera A, Martin OJ. Enhanced second-harmonic generation from double resonant plasmonic antennae. *Opt Express* 2012; 20: 12860–12865.
- Harutyunyan H, Volpe G, Quidant R, Novotny L. Enhancing the nonlinear optical response using multifrequency gold-nanowire antennae. *Phys Rev Lett* 2012; 108: 217403.
- Chettiar UK, Engheta N. Optical frequency mixing through nanoantenna enhanced difference frequency generation: metatronic mixer. *Phys Rev B* 2012; 86: 075405.
- Ashkin A, Boyd GD, Dziedzic JM. Resonant optical second harmonic generation and mixing. *IEEE J Quantum Electron* 1966; QE2: 109–124.
- Kozlovsky W, Nabors C, Byer R. Efficient second harmonic generation of a diode-laser pumped CW Nd:YAG laser using monolithic  $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$  external resonant cavities. *IEEE J Quantum Electron* 1988; 24: 913–919.
- Zimmermann C, Kallenbach R, Ha'n'sch T, Sandberg J. Doubly-resonant second harmonic generation in beta-barium-borate. *Opt Comm* 1989; 71: 229–234.
- Fiedler K, Schiller S, Paschotta R, Ku'rz P, Mlynek J. Highly efficient frequency doubling with a doubly resonant monolithic total-internal-reflection ring-resonator. *Opt Lett* 1993; 18: 1786–1788.
- Jin R, Jureller JE, Kim HY, Scherer NF. Correlating second harmonic optical responses of single Ag nanoparticles with morphology. *J Am Chem Soc* 2005; 127: 12482–12483.
- Butet J, Duboisset J, Bachelier G, Russier-Antoine, Benichou E et al. Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano Lett* 2010; 10: 1717–1721.
- Accanto N, Piatkowski L, Renger J, van Hulst NF. Capturing the optical phase response of nano antennas by coherent second-harmonic microscopy. *Nano Lett* 2014; 14: 4078–4082.
- Linnenbank H, Linden S. High repetition rate femtosecond double pass optical parametric generator with more than 2 W tunable output in the NIR. *Opt Express* 2014; 22: 18072–18077.
- Baudrier-Raybaut M, Hai'dar R, Kupecek P, Lemasson P, Rosencher E. Random quasiphase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials. *Nature* 2004; 432: 374–376.
- Skipetrov SE. Nonlinear optics: disorder is the new order. *Nature* 2004; 432: 285–286.
- Morozov E, Kaminskii A, Chirkin A, Yusupov D. Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure. *J Exp Theor Phys* 2001; 73: 647–650.
- Vidal X, Martorell J. Generation of light in media with a random distribution of nonlinear domains. *Phys Rev Lett* 2006; 97: 013902.
- Linden S, Niesler FB, Forstner J, Grynkov Y, Meier T et al. Collective effects in second harmonic generation from split-ring-resonator arrays. *Phys Rev Lett* 2012; 109: 015502.
- Hesthaven JS, Warburton T. *Nodal Discontinuous Galerkin Methods: Algorithms, Analysis, and Applications*. New York: Springer, 2008.
- Stannigel K, Ko'nig M, Niegemann J, Busch K. Discontinuous Galerkin time-domain computations of metallic nanostructures. *Opt Express* 2009; 17: 14934–14947.
- Akhiezer A. *Plasma Electrodynamics: Nonlinear Theory and Fluctuations*, Vol. 2. New York: Pergamon Press, 1975.
- Zeng Y, Hoyer W, Liu J, Koch SW, Moloney JV. Classical theory for second-harmonic generation from metallic nanoparticles. *Phys Rev B* 2009; 79: 235109.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 Unported License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons

license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>