

# 第二高調波共鳴プラズモニックメタ材料の第二高調波発生分光法

HEIKO LINNENBANK AND STEFAN LINDEN\*

Physikalisches Institut, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

\*Corresponding author: linden@physik.uni-bonn.de

Received 5 May 2015; revised 25 June 2015; accepted 27 June 2015 (Doc. ID 240329); published 4 August 2015

金属ナノ構造におけるプラズモニックモードの共鳴励起から生じる場の増強により、プラズモニックメタ材料における第二高調波発生などの非線形プロセスを増幅することができます。これまで、金属ナノ構造の非線形実験は、プラズモニックモードによるポンプ光の共鳴増強に依存していました。ここでは、ポンプ周波数の2倍でのみプラズモニック共鳴を示すプラズモニックメタ材料の第二高調波発生分光法について報告します。この場合、駆動ポンプ場が共鳴増強されない場合でも、第二高調波発生信号の強力な増強が観察されます。実験データは、非調和振動子モデルと非線形メタ材料に適用された古典的な対称性選択規則の観点から説明できます。私たちの発見は、プラズモニックメタ材料の非線形応答のさらなる最適化への道を開きます。 © 2015 Optical Society of America

OCIS codes: (160.3918) Metamaterials; (160.4330) Nonlinear optical materials; (190.2620) Harmonic generation and mixing; (310.6628) Subwavelength structures, nanostructures.  
<http://dx.doi.org/10.1364/OPTICA.2.000698>

第二高調波発生 (SHG) は、反転対称性のない材料内で強いポンプ波が2倍の周波数の新しい波に瞬時に変換する現象で、レーザーが初めて実証されてからおよそ1年後に観測された最初の非線形光学プロセスでした[1]。圧電結晶におけるSHGに関する初期の研究で、R.C.Millerは、異なる結晶の二次分極係数が数桁異なるにもかかわらず、ポンプ周波数と第二高調波 (SH) 周波数における同じ材料のそれぞれの非線形係数と一次感受率の積の比がほぼ一定であるという予期せぬ結果を発見しました[2]。この経験的相関はその後、非調和振動子モデルの枠組みの中で理論的に正当化され、現在ではミラーの法則として知られています[3]。

この相関関係の興味深い結果は、線形感受率がポンプ周波数またはSH周波数のいずれかで共鳴を示す場合の2次非線形感受率の増強である[4]。もちろん、2次非線形感受率の増強は高い変換効率を達成するために望ましいが、ポンプまたは生成されたSH光場のいずれかの関連

する強い吸収のため、両方の効果はバルク材料では一般的に使用されていない[5,6]。

しかし、薄膜や表面からのSHGの場合は状況が異なり、これらの場合、伝播効果は小さな役割を果たします。たとえば、プラズモニックメタ材料からのSHGについては、驚くほど多くの研究が行われています。プラズモニックメタ材料は、カスタマイズされた局在プラズモンモードを持つ貴金属ナノ構造で構成される人工の有効材料です[7,8]。ここでは、局在プラズモンモードの共鳴励起により、金属ナノ構造の近傍に入射電磁場が集中します。その結果、局所的な強度は入射強度を数桁超える可能性があります。この入射場、つまりポンプ場の集中により、SHGなどの非線形光学プロセスが大幅に強化されます。このアプローチに基づいて、さまざまなプラズモニックナノ構造からのSHGが実験的に研究されています[9-13]。プラズモニックメタ材料のSHG効率は、例えば、メタ材料に受動プラズモニック要素を追加することによって[14]、またはメタ材料内のプラズモニックナノ構造の密度を最適化することによってさらに向上させることができる[15]。

もう一つの有望なアプローチは、駆動ポンプ場とSH信号の両方に共鳴するプラズモニックナノ構造を採用した二重共鳴構成に基づいています[16-18]。この方式では、ポンプ場に共鳴するプラズモニックモードが非線形変換を増幅し(上記参照)、SHG信号に共鳴するプラズモニックモードは、生成された光を遠方場に効率的に放射すると想定されています。これとは対照的に、二重共鳴スプリットリング共振器アレイのSHG分光法は、SH周波数での共鳴が潜在的に損失チャンネルとしても機能する可能性があることを示しました[19]。

これまでの二重共鳴金属ナノ構造の実験では、非線形応答はポンプ波のプラズモン共鳴によって支配されてきた。このため、SH周波数でのプラズモン共鳴がSHG効率の分散に与える影響を正確に特定することは困難である。固定ポンプ周波数を使用したさまざまな体積の銀ナノアイランドフィルムからのSHGに関する以前の研究では、SH周波数でのプラズモン共鳴による増強のみが達成可能であることが示された[20]。

しかし、プラズモン共鳴周波数の変化に関連する効果と銀アイランドフィルムの形態の変化から生じる効果は、その研究では明確に区別されておらず、これらのデータの解釈を妨げている。さらに、固定ポンプ周波数を使用したため、SHG 効率の分散を決定できなかった。

この論文では、SH 周波数でのみ共鳴するリソグラフィで定義された非中心対称金ナノ構造からなるメタマテリアルの SHG 分光法を実施し、SH 周波数でのプラズモニックモードが SHG 効率の分散に与える影響を明確に特定します。入射ポンプフィールドが共鳴的に増強されない場合でも、プラズモニック共鳴周波数で SHG 信号が大幅に増強されることが観察されます。SHG スペクトルの分散と偏光特性は、非調和振動子モデル[21]と測定された線形消光スペクトルを双極子 SHG の古典的な対称選択規則と組み合わせることで説明できます。この発見は、SH 周波数でのプラズモニックモードが 2 次非線形感受率を共鳴的に増強し、したがって SHG プロセスで積極的な役割を果たしていることを強く示唆しています。

研究では、それぞれ 90nm と 140nm の 2 つの異なるアーム長を持つ V 字型の金ナノ構造を使用しました。すべてのナノ構造のアーム幅と高さは 40nm で、フットプリントが  $70\mu\text{m} \times 70\mu\text{m}$  の  $300\text{nm} \times 300\text{nm}$  の正方格子に配置されています。金ナノ構造は、標準的な電子ビームリソグラフィとリフトオフ技術を使用して、伝導層および接着層として 10nm のインジウムスズ酸化物(ITO)薄膜で覆われた同じ 0.5mm 厚のホウケイ酸ガラス基板上に製造されました。両方のアレイの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 1 に示します。このタイプのナノ構造を研究に選択したのは、中心対称ではなく、したがって双極子 SHG が可能になると考えられるためです[21]。さらに、V 字型ナノ構造の線形光学特性は十分に理解されています[14]。これらは、異なる偏光に対して異なる波長でプラズモン共鳴を示します。

ナノ構造アレイの線形消光 (1 マイナス透過) スペクトルは、モノクロメータに接続されたサンドイッチ Si/InGaAs フォトダイオードを使用して、ハロゲンランプからナノ構造アレイに垂直入射で照射された偏光白色光の透過強度を記録することによって測定されました。すべてのスペクトルは、裸の ITO で覆われたガラス基板で取得された参照スペクトルに対して正規化されました。

SHG 分光法のポンプ光源として、長さ 200~300fs (スペクトル FWHM:8~40nm) のパルスを 42MHz の繰り返し周波数で発生し、1400~1680nm の範囲で調整可能なダブルパス光パラメトリック発生器 (OPG) を使用しました[22]。ポンプビームの平均出力は 50mW に減衰され、直線偏光は偏光子とアクロマティック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、 $f=50\text{mm}$  平凸レンズを使用して垂直入射で約  $30\mu\text{m}$  のスポット径に焦点を絞られ、有効開口数は 0.1 未満になりました。ガラス基板を透過した SHG 信号は同様のレンズで収集され、ダイクロイックミラーで残留ポンプ光から分離され、約 10nm のステップで異なるポンプ波長について CCD 分光計で記録されました。さらに、取り外し可能な偏光子を使用して、SH 光の偏光を特性評価することもできます。OPG を調整する際にパルス形状やビーム発散の変化によ

る寄生効果を排除するために、信頼性の高い参照が必要でした。取り外し可能なミラーを介してアクセスできる参照アームでは、測定アームと同じ条件下で、p 偏光ポンプビームが  $45^\circ$  入射の z カット石英板の表面に焦点を合わせます。集光レンズの前の開口部は、石英板の体積から発生するすべての SH 光を遮断し、表面 SHG 信号のみを記録します。表面 SHG 信号の効率は、この調整範囲では波長に依存しません[19]。各ポンプ波長について、ナノ構造アレイからのスペクトル統合 SHG 信号は、参照アームからのスペクトル統合 SHG 信号を基準としました。両方のアームで同様のポンプ出力と光学系が使用されているため、ナノ構造アレイからの特定の参照 SHG 信号を互いに直接比較できます。

実験結果について説明する前に、SHG 信号の予想される偏光特性について説明したいと思います。励起は垂直入射で、焦点を弱くして行うため、z 方向のポンプ光の偏光成分は無視できます。V 字型ナノ構造の対称性により、SHG の 2 次非線形感受率  $\chi_{ijk}^{SHG}$  の次の 5 つの要素は、双極子近似でゼロにならないはずで[23]:  $\chi_{xxy}^{SHG} = \chi_{xyx}^{SHG}$ ,  $\chi_{yxx}^{SHG}$ ,  $\chi_{yyy}^{SHG}$  および  $\chi_{zxx}^{SHG}$ 。ここで、インデックス  $x$ ,  $y$ , および  $z$  は、直交座標を指します(図 1 を参照)。私たちの実験条件では、対応する SHG 信号が順方向に放射されないため、最後の要素は無視できます。SHG 信号をポンプ光の偏光と SH 光の偏光の両方の関数として評価することによって、異なるテンソル要素を分離することができる[23]。

個々のテンソル要素  $\chi_{ijk}^{SHG}$  の分散は次のように理解できます。非調和振動子モデルによれば、SHG の 2 次非線形感受率  $\chi_{ijk}^{SHG}$  は、周波数  $\omega$  と  $2\omega$  における線形感受率  $\chi_{ii}$  で表すことができます。

$$\frac{\chi_{ijk}^{SHG}(2\omega, \omega, \omega)}{\chi_{ii}(2\omega)\chi_{jj}(\omega)\chi_{kk}(\omega)} = \frac{m\epsilon_0^2 a_{ijk}}{N^2 e^3}. \quad (1)$$

ここで、 $m$  は電子質量、 $N$  は電子数密度を表す。非線形復元力は  $a_{ijk}$ [21]によって特徴付けられる。さらに、座標系は線形磁化率が対角テンソルとなるように選択された。

図 2(a)は、x 偏光と y 偏光(黒の曲線)の小さな V 字型構造のアレイの測定された線形光減衰スペクトルを示しています。小さな V は、約 800nm の波長を中心とする x 偏光に対して強いプラズモニック共鳴を示しますが、この研究に関連するスペクトル範囲(700~1680nm)内では y 偏光に対して共鳴は観察されません。

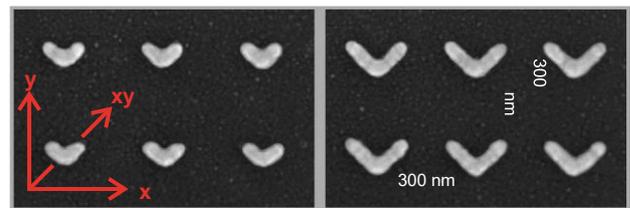


図 1: 2 つの異なるサイズの V 字型ナノ構造のアレイから  $90\text{nm} \times 600\text{nm}$  セクションを上から見た SEM 顕微鏡写真。赤い矢印は、この論文で使用されている異なる直線偏光を示しています。

明らかに、 $V_s$  はポンプ光源の同調範囲(1400~1680nm)内でプラズモニック共鳴を示していない。したがって、式(1)によれば、ポンプ光周波数での線形感受率の共鳴増強により、SHGの2次非線形感受率が増強されるとは予想されない。対照的に、約800nm波長でのプラズモニック共鳴は、SH周波数での線形感受率の共鳴増強により、 $\chi_{xxy}^{SHG} = \chi_{xyx}^{SHG}$ 要素の増強につながるはずである。この予想をテストするために、1600nmのポンプ波長で線形ポンプ偏光方向の関数として合計(つまり、偏光非選択検出)SHG信号を測定した[図2(b)を参照]。予想どおり、SHG信号はxy偏光およびyx偏光ポンプ光で最も強くなった。わずかな非対称性は、おそらく製造上の欠陥に関連している。図2(c)は、1600nmのポンプ波長でのxy偏光ポンプ光に対するSH光の偏光を示しています。SHG信号は明らかにx軸に沿って偏光していることがわかります。これにより、 $\chi_{xxy}^{SHG}$ 要素が2次非線形性の主な寄与であることが特定されます。小さな $V_s$ のアレイ(図2(a)の灰色の点)に対してxy偏光ポンプ光によるSHG分光法を実行すると、予想どおり、SHG効率は800nmの波長を中心とするプラズモニック共鳴に密接に従うことがわかります。

非調和振動子モデルは、SHG信号の分散を計算するために使用できます。この目的のために、 $i$ 軸に沿った直線偏光の線形消光は  $1 - T_i(\omega) \approx \frac{\omega}{c} \Im[\chi_{ii}(\omega)]$ と記述でき、線形感受率  $\chi_{ii}(\omega)$ は単一の調和振動子でモデル化できると仮定します[21]。調和振動子を記述するパラメータ、つまり共振周波数、減衰、振幅、および線形感受率  $\chi_{ii}(\omega)$ は、 $\Im[\chi_{ii}(\omega)]$ にローレンツ関数を当てはめることによって得られます。式(1)を使用すると、 $\chi_{ijk}^{SHG}(2\omega; \omega, \omega) \propto \chi_{ii}(2\omega) \chi_{ij}(\omega) \chi_{kk}(\omega)$ であることがわかります。与えられた偏光の組み合わせ  $ijk$  に対して、 $|\chi_{ijk}^{SHG}(2\omega, \omega, \omega)|^2$  は対応する参照SHG信号に比例します。 $V_s$ が小さい場合、比例定数は、計算された  $|\chi_{xxy}^{SHG}(2\omega, \omega, \omega)|^2$  の最大値が測定された参照SHG信号の最大値と一致するように選択されます[図2(a)の緑の曲線を参照]。明らかに、測定されたSHG信号の分散は、非調和振動子モデルでうまく説明できます。

大きなV字型構造のアレイのx偏光およびy偏光に対する測定された線形光消光スペクトルを図3(a) (黒の曲線)に示します。小さなVと比較すると、x偏光に対する大きなVのプラズモン共鳴は1100nmの波長にシフトしています。さらに、y偏光に対するプラズモン共鳴は740nmの波長に現れます。式(1)によれば、y偏光対

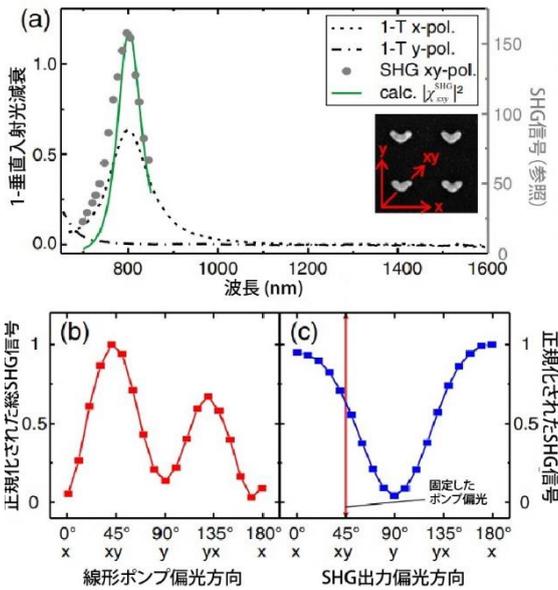


図2。(a)左軸x方向(破線-点線)およびy方向(破線)の入射偏光に対する、小さなV字型プラズモニックナノ構造のアレイの垂直入射光消光スペクトル。右軸:xy偏光ポンプ光で得られた測定された参照SHG信号(点)とSH波長の関数として計算された $|\chi_{xxy}^{SHG}|^2$ (緑の実線)。(b)直線偏光入射ポンプビームの偏光角の関数としての対応する総SHG信号、および(c)ポンプ波長1600nmでの直線出力偏光子の関数としての対応するSHG信号。赤い縦線は、ポンプ光の固定直線偏光を示しています。(b)および(c)のすべてのデータポイントは、各測定の最大値[(b)石英参照からの157倍および(c)135倍SHG信号]に正規化され、目のガイドとして接続されています。

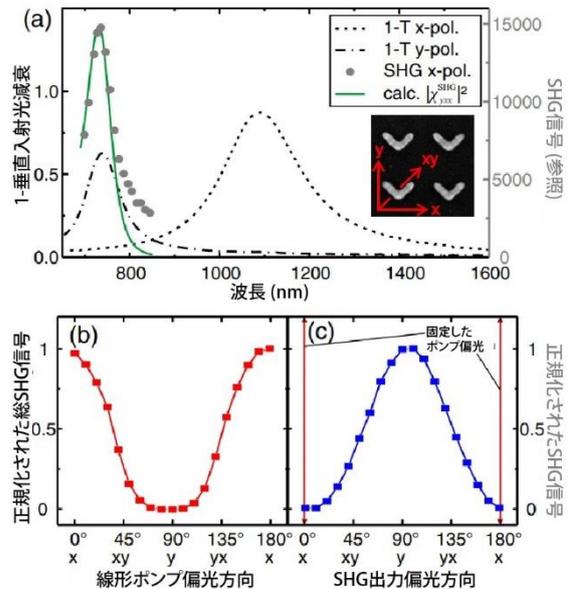


図3。(a)左軸:x偏光(破線-点線)およびy偏光(点線)入射の場合の大きなV字型プラズモニックナノ構造のアレイの垂直入射光消光スペクトル。右軸:x偏光ポンプ光で得られた測定された参照SHG信号(点)とSH波長の関数として計算された $|\chi_{yxx}^{SHG}|^2$ (緑の実線)。(b)直線偏光入射ポンプビームの偏光角の関数としての対応する総SHG信号、および(c)ポンプ波長1480nmでの直線出力偏光子の関数としての対応するSHG信号。赤い縦線はポンプ光の固定直線偏光を示します。(b)および(c)のすべてのデータポイントは、各測定の最大値[(b)14763×および(c)13405×石英参照からのSHG信号]に正規化され、目のガイドとして接続されています。

する SH 周波数でのプラズモン共鳴により、 $\chi_{yxx}^{SHG}$  と  $\chi_{yyy}^{SHG}$  の両方の要素が増強されると予想されます。対照的に、大きな  $V$  は  $x$  偏光のポンプ周波数または SH 周波数のどちらでもプラズモン共鳴を起こさないため、要素  $\chi_{xxy}^{SHG} = \chi_{xyx}^{SHG}$  の増強は予想されません。1480nm のポンプ波長で直線ポンプ偏光方向の関数として合計 SHG 信号を測定すると[図 3(b)を参照]、 $x$  偏光ポンプ光に対してのみ強い SHG 信号が生成されます。図 3(c)は、ポンプ光の偏光が  $x$  方向で固定され、ポンプ波長が 1480nm の場合、SH 光が  $y$  方向に直線偏光していることを示しています。これらの実験は、大きな  $V$  の場合、要素  $\chi_{yxx}^{SHG}$  が 2 次非線形性に最も大きく寄与するのに対し、対称性が許容される要素  $\chi_{yyy}^{SHG}$  は重要な役割を果たしていないことを示しています。この結果は、1100nm の波長を中心とするプラズモニック共鳴の裾の影響によって説明できます。この裾は、ポンプ周波数での線形感受率  $\chi_{xx}(\omega)$  に共鳴外の寄与をもたらします。 $x$  偏光ポンプ光で測定された SHG 分光データ[図 3(a)の灰色の点]は、SHG 効率が  $y$  偏光光のプラズモニック共鳴に密接に従うことを示しています。これは、SH 周波数でのプラズモニック共鳴が 2 次非線形感受率の分散を支配していることを示しています。最後に、上記の手順を使用して、測定された SHG 信号と計算された  $|\chi_{yxx}^{SHG}|^2$  を比較します。対応するデータは、図 3(a)(緑の曲線)に示されています。ここでも、実験データと理論が非常によく一致していることがわかります。

2 つの異なる  $V$  アレイの SHG 信号の最大値を比較することは興味深いことです。図 2(a)と 3(a)を見ると、大きな  $V$  の最大 SHG 信号は小さな  $V$  のそれよりも約 2 桁大きいことがわかります。これは、電子数密度  $N$  を介して式(1)に入る金の量が多いだけでは説明できません。むしろ、大きな  $V$  の場合、波長 1100nm でのプラズモニック共鳴がポンプ周波数での線形感受率に顕著なオフ共鳴寄与を示すのに対し(図 3 の説明を参照)、小さな  $V$  の場合、2 次非線形感受率は SH 周波数のプラズモニック共鳴によってのみ増強されることに留意する必要があります。

結論として、SH 光に対してのみ共鳴を示すナノ構造を利用することで、メタマテリアルの SHG 効率を向上できることを実証しました。SHG 分光法を使用して、SH 周波数でのプラズモニック共鳴が SHG 効率の分散に与える影響を解明しました。私たちの研究結果は、プラズモニックメタマテリアルの SHG 応答は、非調和振動子モデルと線形消光スペクトルの知識の助けを借りて十分に理解できることを示しています。このモデルでは、SH 周波数でのプラズモニック共鳴は、SH 光を遠方場に効率的に放射するのに役立つ受動要素として機能するだけでなく、SHG プロセスで積極的な役割も果たします。さらに、私たちの実験は、双極子 SHG の古典的な対称性選択規則がプラズモニックナノ構造に有効であることを強く示唆しています。私たちは、私た

ちの研究結果を使用して、プラズモニックメタマテリアルの非線形応答をさらに最適化できると確信しています。

**注:**最近、アルミニウムナノアンテナのプラズモニック共鳴による第二高調波波長での第二高調波放射の増強に関する関連研究が判明した[24]。

**Funding.** Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (SPP1391).

## REFERENCES

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
2. R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 17 (1964).
3. C. Garrett and F. Robinson, *IEEE J. Quantum Electron.* **2**, 328 (1966).
4. W. Ettoumi, Y. Petit, J. Kasparian, and J.-P. Wolf, *Opt. Express* **18**, 6613 (2010).
5. R. Chang, J. Ducuing, and N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 415 (1965).
6. R. L. Byer, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **4**, 147 (1974).
7. P.-Y. Chen, C. Argyropoulos, and A. Alù, *Nanophotonics* **1**, 221 (2012).
8. M. Kauranen and A. V. Zayats, *Nat. Photonics* **6**, 737 (2012).
9. B. Lambrecht, A. Leitner, and F. Aussenegg, *Appl. Phys. B* **64**, 269 (1997).
10. B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen, *Nano Lett.* **7**, 1251 (2007).
11. M. W. Klein, M. Wegener, N. Feth, and S. Linden, *Opt. Express* **15**, 5238 (2007).
12. F. B. Niesler, N. Feth, S. Linden, J. Niegemann, J. Gieseler, K. Busch, and M. Wegener, *Opt. Lett.* **34**, 1997 (2009).
13. M. J. Huttunen, G. Bautista, M. Decker, S. Linden, M. Wegener, and M. Kauranen, *Opt. Mater. Express* **1**, 46 (2011).
14. R. Czaplicki, H. Husu, R. Siikanen, J. Mäkitalo, M. Kauranen, J. Laukkanen, J. Lehtolahti, and M. Kuittinen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 093902 (2013).
15. S. Linden, F. B. P. Niesler, J. Förstner, Y. Grynkó, T. Meier, and M. Wegener, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 015502 (2012).
16. K. Thyagarajan, S. Rivier, A. Lovera, and O. J. Martin, *Opt. Express* **20**, 12860 (2012).
17. M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli, S. Grossmann, P. Biagioni, A. Locatelli, C. De Angelis, G. Cerullo, R. Osellame, B. Hecht, F. Ciccacci, and M. Finazzi, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 412 (2015).
18. H. Aouani, M. Navarro-Cia, M. Rahmani, T. P. H. Sidiropoulos, M. Hong, R. F. Oulton, and S. A. Maier, *Nano Lett.* **12**, 4997 (2012).
19. F. B. P. Niesler, N. Feth, S. Linden, and M. Wegener, *Opt. Lett.* **36**, 1533 (2011).
20. A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage, A. M. Glass, P. F. Liao, and D. H. Olson, *Phys. Rev. B* **24**, 849 (1981).
21. F. Hopf and G. Stegeman, *Applied Classical Electrodynamics, Volume II: Nonlinear Optics* (Wiley, 1986).
22. H. Linnenbank and S. Linden, *Opt. Express* **22**, 18072 (2014).
23. Y. Zeng, W. Hoyer, J. Liu, S. Koch, and J. Moloney, *Phys. Rev. B* **79**, 235109 (2009).
24. B. Metzger, L. Gui, J. Fuchs, D. Floess, M. Hentschel, and H. Giessen, *Nano Lett.* **15**, 3917 (2015).