

Dielectric- loaded surface plasmon polariton による

配向多結晶 ZnO 薄膜の SHG 増強

神戸大院工 北尾明大、今北 健二、Kang Byung Jun、藤原裕大、藤井 稔

Second harmonic generation

from preferentially c-axis oriented ZnO thin films enhanced by dielectric-loaded surface plasmon polariton

Kobe Univ. °Akihiro Kitao, Kenji Imakita, Kang Byung Jun, Yudai Fujiwara, Minoru Fujii

E-mail: imakita@eedept.kobe-u.ac.jp

Dielectric-loaded surface plasmon polariton (DLSPP) waveguides have proved to be an efficient mean to localize and guide photonic signals in a form of SPP waves. Although a number of passive components have been reported, there have been only a few studies on the active components such as optical switching devices, optical moderators and wavelength converters. We demonstrate the enhanced second harmonic generation from a Ag/ZnO DLSPP thin film and the enhancement factor of 3.3. This enhancement is due to the enhancement of the incident electric field coupled with SPP and TM waveguide modes.

1. はじめに

近年、表面プラズモンによるサブ波長領域への光の閉じ込め効果、電場増強効果を利用したナノ光集積デバイスの開発が盛んに行われている[1]。特に、プラズモニック導波路は光の回折限界の制約を受けず、波長以下の領域への光の集約が可能なることから、ナノメートルサイズの光導波路の実現が期待されている[2]。Dielectric-loaded surface plasmon polariton (DLSPP)導波路は、プラズモニック導波路の一種であり、金属薄膜とその上に形成された誘電体リッジ型導波路から構成される[3]。DLSPP導波路では金属/誘電体界面での光の増強効果、誘電体の屈折率が空気よりも高いことによる強い光の閉じ込め効果が期待できる。また、誘電体層の媒質を選択することで、熱光学効果、電気光学効果、非線形光学効果等の能動素子の実現も可能である[4]。しかし、これらの効果を利用したスイッチング素子、変調器、波長変換素子等の能動素子に関する報告は少ない。特に、波長変換素子については報告がない。

そこで、本研究では DLSPP を用いた波長変換素子の応用に向け、金属・誘電体多層膜構造における第二次高調波(SHG)について議論する。金属には Ag を、誘電体には、ZnO を用いた。ZnO 薄膜は、ゾルゲル法で作製することにより、c 軸に優先配向し、高い二次非線形光学定数を有することが知られている[5]。作製した試料に関して、表面プラズモンの分散関係、電場分布計算を行い DLSPP による SHG 増強のメカニズムを議論する。

2. 実験方法

基板には熔融石英を用い、蒸着よって銀薄膜を基板上に堆積する。酢酸亜鉛二水和物を 0.005M になるように 10ml のエタノールに溶解する。この溶媒を銀薄膜上にスピコーティングし、大気雰囲気下、350 度で加熱することにより Seed 層を作製した。さらに配向性を向上させるために、水熱合成法によって ZnO 層を成長させた。溶媒には硝酸亜鉛、ヘキサメチレンテトラアミンを 0.025M、クエン酸を

0.25mM の濃度になるように 50ml の蒸留水に溶解させたものを用いた。また、成長温度を 95°C、成長時間を 60 分とした。

DLSPP の励起には Kretzman 配置を用いた。SHG 測定系を図 1 に示す。光源には Mode-lock Ti sapphire laser-Tsunami を、検出器には光電子増倍管(PMT)を使用した。入射波の波長は 800nm とし、入射光強度を 100mW、パルス幅約 100fsec、繰り返し周波数を 80MHz に調節した。また、入射光の偏光は p 偏光に制御した。試料およびファイバーを自動回転ステージ上に配置し、入射角・検出角を制御可能にした。また、試料前方に $\lambda/2$ 板を設置し、入射光の偏光成分を制御可能にした。プリズムには BK7 を用いた。また、Attenuated total reflection (ATR) 測定には検出器としてフォトダイオードを用いた。

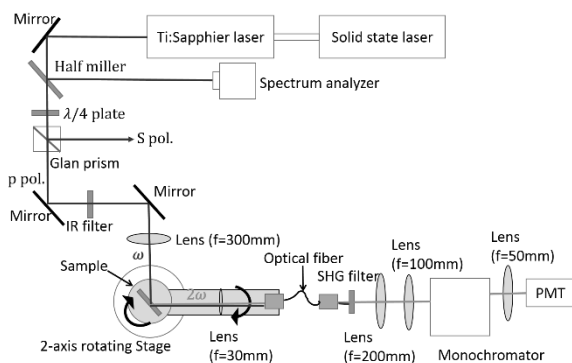


図 1. SHG 測定系図

3. 実験結果と考察

図 2 に Chance-Prock-Silbey (CPS)理論[6]を用いて導出したプラズモン分散関係を示す。CPS 理論とは薄膜内部に電気双極子を仮定し、放射された電場と薄膜の反射場との干渉効果を考慮に入れた上で双極子のエネルギー減衰を計算するものである。銀および ZnO 膜厚はそれぞれ 50nm、643nm とし、双極子の位置は ZnO 層の中心とした。複数の分散曲線が観測されている。

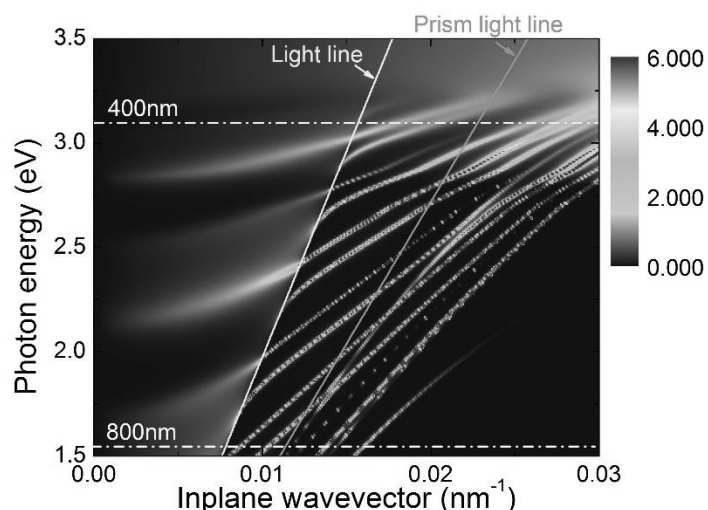


図 2. 表面プラズモンの分散関係

一般的に、金属-誘電体-空気からなる 3 層構造では、下式にしたがって、導波モードが出現する[7]。

(TM モード)

$$\tan \kappa t = \epsilon_1 \kappa (\epsilon_m \gamma + \epsilon_2 \delta) / (\epsilon_2 \epsilon_m \kappa^2 - \epsilon_1^2 \gamma \delta)$$

(TE モード)

$$\tan \kappa t = \kappa (\gamma + \delta) / (\kappa^2 - \gamma \delta)$$

$$\gamma = (\beta^2 - \epsilon_2 k_0^2)^{-1/2}, \quad \delta = (\beta^2 - \epsilon_m k_0^2)^{-1/2}$$

$$\kappa = (\epsilon_1 k_0^2 - \beta^2)^{-1/2}, \quad k_0 = \omega c / c$$

本研究の励起波長である 800nm では、真空中の Light line と Prism(BK7)中の Light line の間に 2 つのモードが存在することがわかる。これらのピークは低波数側からそれぞれ、3 次の TE モードと 3 次の TM モードである。一方、SHG 波長の 400nm においても、複数のモードが確認されているが、そのピーク強度は小さい。

図 3 に ATR シグナルを示す。入射角 66.1° にピークが観測された。上述の CPS 理論に基づく計算での 3 次の TM モードの共鳴角は 66.0° である。ピーク位置が一致することから、このピークの起源は 3 次の TM モードであると考えられる。一方、分散関係で観測された 3 次の TE モードは観測されなかった。このモードは s 偏向入射の場合に励起されるモードであるため、観測されていない。また、実験で得

られたピークの半値幅は、計算によって得られた値よりも大きい。実験結果では、ピークの半値幅は 2.44° であるが、計算では 0.57° である。また、反射率は全範囲で 0.75 程度と低くなっている。これらの実験値と計算値との誤差は ZnO 層の不均一性、及びそれに起因する光の散乱によるものであると考えられる。

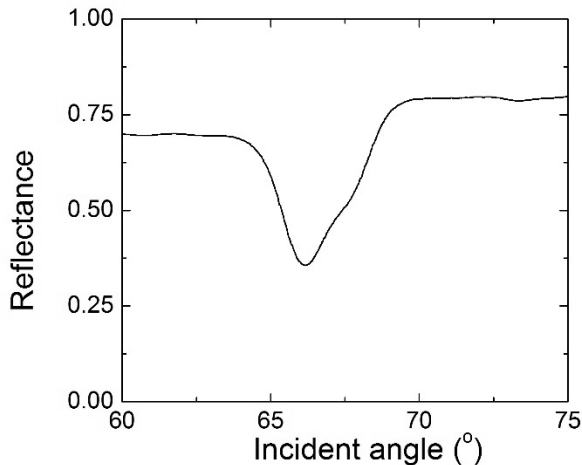


図 3. ATR シグナル

ZnO 薄膜は C 軸配向性があるため、 $\chi_{zzz}^{(2)}$ が主な二次非線形光学定数であると仮定すると、二次非線形光学分極は $P_{2\omega} = \epsilon_0 \chi_{zzz}^{(2)} E_z E_z$ と近似できる。よって、SHG 増強には E_z 成分の増強が必要である。

図 4 に 3 次の TM モードにおける、膜内電場強度を示す。ZnO 層において、界面に平行な電場成分 E_x 、および垂直な成分 E_z が周期構造をとっており、位相が反転していることから、このピークは導波モードであることが示唆される。また、節の数が 2 つであることから 3 次の導波モードであることが示唆される。また膜内の広い範囲において、入射電場強度 ($E=1$) よりも E_z のほうが大きい値であることがわかる。

ZnO 層の $|E_z|^2$ を積分したものを S 、ZnO 層内部で電場強度が 1 と仮定して積分したものを S_0 とする。この場合の二次非線形光学分極の比は $S/S_0=23.6$ となり、SHG 強度の増強度は ZnO

層内部で約 550 倍が期待される。

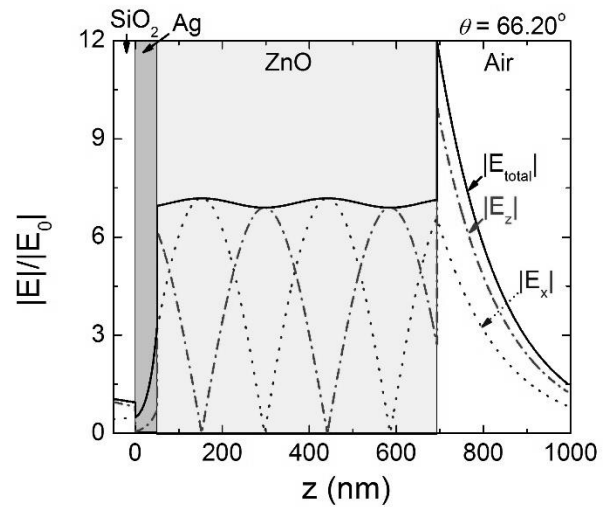
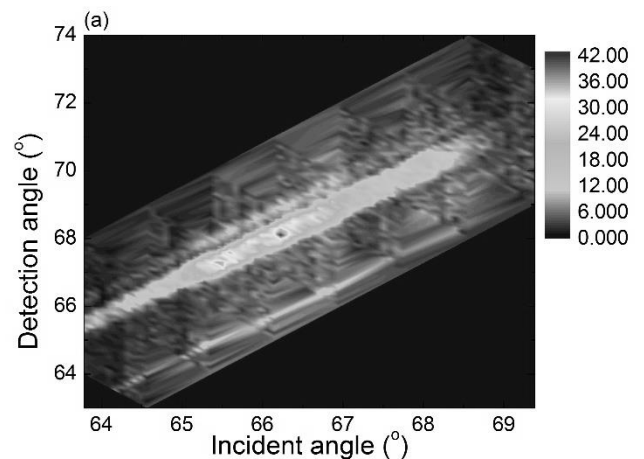


図 4. 3 次の TM モードにおける電場分布

図 5(a) に作製した試料の SHG シグナルを示す。横軸・縦軸はそれぞれサンプル角、SHG の検出角を示す。SHG 強度は角度が増加するに従って増加し、約 66° 付近で最大値を取り、その後減少した。図 5(b) に ATR シグナルと SHG シグナルを示す。ATR シグナルのピーク位置で SHG 強度が最大値を取った。このことから、SHG が表面プラズモンによって増強したことが示唆される。ATR のピークが観測されていない入射角 69° の SHG 強度で規格化すると、増強度は 3.3 倍であった。見積もった ZnO 層内部の SHG の増強度と比べ、非常に小さい原因としては、ZnO 層の散乱と SHG の取り出し効率が小さいことが考えられる。



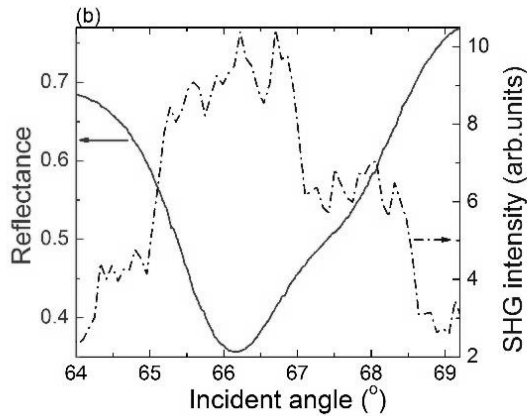


図 5. (a) SHG シグナルの入射・検出角依存性
(b) ATR シグナルと SHG 強度

4. まとめ

銀/ZnO の DLSPP 構造において、表面プラズモン共鳴による ATR シグナルを観測した。このモードは導波モードによるものであることを示した。ZnO 層内の電場増強度は約 3.3 倍の SHG 増強を観測した。この増強効果は、入射電場の増強効果が支配的であることを示した。また、この増強は SPP と導波モードとのカップリングであることを示した。

参考文献

- [1] D.K. Gramotnev and S.I. Bozhevolnyi, *Nat. Photonics* **4**, 83 (2010).
- [2] H. Choo, M.-K. Kim, M. Staffaroni, T.J. Seok, J. Bokor, S. Cabrini, P.J. Schuck, M.C. Wu, and E. Yablonovitch, *Nat. Photonics* **6**, 838 (2012).
- [3] Z. Han, I.P. Radko, N. Mazurski, B. Desiatov, J. Beermann, O. Albrechtsen, U. Levy, and S.I. Bozhevolnyi, *Nano Lett.* **15**, 476 (2015).
- [4] a. V. Krasavin and a. V. Zayats, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 041107 (2010).
- [5] H.Q. Le, G.K.L. Goh, and L.-L. Liew, *CrystEngComm* **16**, 69 (2014).
- [6] R.R. Chance, *J. Chem. Phys.* **62**, 2245 (1975).
- [7] W. Zhou, J.Y. Suh, Y. Hua, and T.W. Odom, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2541 (2013).