

局在表面プラズモン共鳴によるガラスの複屈折現象の 増強

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

村井 俊介・藤田 晃司・田中 勝久

Enhanced Birefringence in Glasses Mediated by Localized Surface Plasmon Resonance

Shunsuke Murai, Koji Fujita, Katsuhisa Tanaka

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

シリカガラスに代表される無機ガラスは長距離秩序がないランダムな構造を持つため、典型的な光学的等方材料として知られている。したがって、たとえば、光第二高調波発生などの2次非線形光学効果は観測されない。製造過程で生じる熱歪みにより光弾性効果が現れ、複屈折性が与えられることがあるものの、その効果は一般的に小さく、光ファイバーのように光と長距離にわたって相互作用するガラスでなければ光弾性効果による複屈折現象が意識されることは少ない。著者らは最近、銀微粒子が析出したガラスにおいて熱歪みに起因するガラスの複屈折が波長選択的に増強されることを偶然見出した¹⁾。本稿では、この普段意識されることの少ない効果が、金属微粒子の局在表面プラズモン

共鳴を通じて顕になる事例を発見のエピソードを交え紹介したい。

2. 局在表面プラズモン共鳴

本題に入る前に、局在表面プラズモン共鳴現象について簡単に説明したい。金属の伝導電子は特定の陽イオンに束縛されていないので、外部電場に応答して金属中を自由に動くことができる。これが金属の高い電気伝導の理由である。電磁波に対してもプラズマ周波数以下の周波数であれば電子は交流電場に追随可能であり、これが金属の遮蔽効果を生む。ここで、可視域の光が波長程度あるいはそれ以下の大きさの金属微粒子に照射される場合を考えてみる。この場合、伝導電子はどこまでも動けるわけではなく、光電場による静電引力の他に全体の正電荷（陽イオン）と負電荷（伝導電子雲）の中心のずれによって生じる静電引力を拘束力として受けることになる。この拘束力は陽イオンと電子雲を結ぶバネのように働く。バネには固有振動数があり、特定の周波数を持つ外場に対し

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
TEL 075-383-2422
FAX 075-383-2420
E-mail: murai@dipole.7.kuic.kyoto-u.ac.jp

て共鳴を起こす。これが局在表面プラズモン共鳴である。金や銀の微粒子はこの固有振動を可視域に持つため、呈色する。

共鳴周波数に等しい周波数を持つ電磁波を照射することで、金属微粒子表面の伝導電子の集団振動が生じる。これは、電磁波のエネルギーが微小領域に集中することを意味する。回折限界以下にエネルギーを集中させることが可能となるため、これを用いたナノ分光法や超小型情報処理回路などが活発に研究されている。また、周囲の屈折率に対して鋭敏に共鳴波長がシフトすることを利用したセンサーへの応用研究も盛んである。

3. 研究の経緯

著者らはここ数年局在表面プラズモン共鳴の特異な光学特性に興味を持ち研究を進めてきた。2007年に銀イオンを含むテルライトガラスに熱ポーリング（熱と直流電場を同時に印加する技術）を施すとアノード側ガラス表面に銀微粒子が析出する現象を見出した²⁾ので、その試料を用いて局在表面プラズモン共鳴による磁気光学効果の増強を観察することを試みた。具体的にはファラデー効果に着目し、磁場（15 kOe）を印加したガラスに磁場と平行に直線偏光を入射し偏光面の回転を観察した。光吸収スペクトルにおいて、熱ポーリングにより銀微粒子が析出したテルライトガラス（熱ポーリングガラス）では局在表面プラズモン共鳴ピークが480 nm付近に見られた〔図1 (a)〕。熱ポーリング前のテルライトガラス〔図1 (b)、点線〕が反磁性に起因する偏光面の回転を示す一方、銀微粒子が析出したガラス（実線）では目論見どおりに局在表面プラズモン共鳴波長において回転角の変化が見られた。当初はテルライトガラスの反磁性に起因するファラデー回転が局在表面プラズモン共鳴を通じて増強されたのだと考えたが、研究を進めるうちに、光の入射方向によって回転角の符号が変わる現象が見られ、また磁場をかけなくても偏光面が回転している

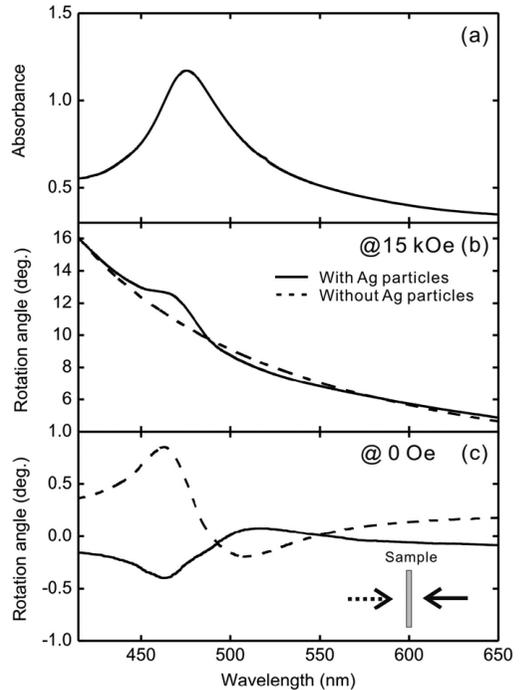


図1 (a) 熱ポーリングを施したガラスの光吸収スペクトル。(b) 磁場（15 kOe）を印加して測定した入射直線偏光の偏光面の回転。（実線）熱ポーリング後、（破線）熱ポーリング前。(c) 熱ポーリングを施したガラスに対して磁場を印加せずに測定した入射直線偏光の偏光面の回転。実線と破線では光の入射方向が 180° 異なる。

ことが分かった〔図1 (c)〕。さらに熱ポーリングを使わず、単に熱処理により銀微粒子を析出させたテルライトガラス（熱処理ガラス）においても、回転角は小さいものの同様の現象が見られた（図2）。

入射偏光面が外部磁場なしに回転する場合、以下の3つの可能性が考えられる。

1. 試料が磁性体である。
2. 試料が光学活性である。
3. 試料が複屈折性である。

まず1について、金のコロイド粒子が磁性体となった報告がある³⁾ので、可能性が無きにしもあらずと考えたが、超伝導量子干渉計（SQUID）を用いた磁化測定により否定された。2と3であるが、光学活性であれば偏光面の回転は入射方向に依存しないので、光の入射

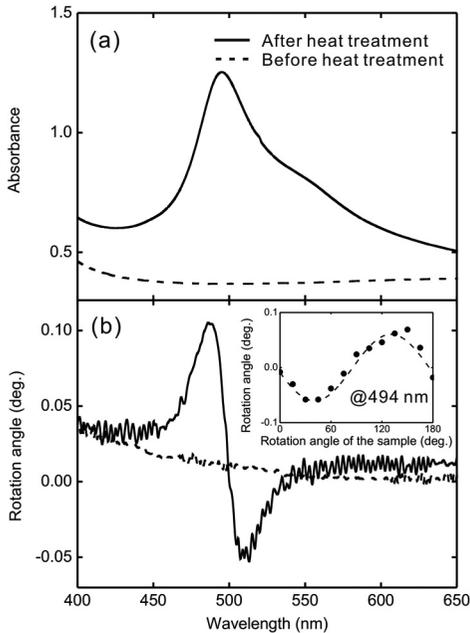


図2 (a) 熱処理前後のガラスの光吸収スペクトル。(実線) 熱処理後、(破線) 熱処理前。(b) 熱処理前後のガラスに対する入射直線偏光の偏光面の回転。(実線) 熱処理後、(破線) 熱処理前。印加磁場=0 Oe。挿入図は波長494 nmにおける偏光面の回転角と試料の回転角との関係。試料を入射光に平行な軸の周りに回転させて測定した。

方向によって回転の向きが変わる時点で3の可能性が高い。これを確認するために試料を入射光に平行な軸に沿って回転させて測定を行なった。複屈折現象であれば試料の光学軸と入射偏光面の関係に応じて偏光面の回転角が変わるはずである。測定の結果、偏光面の回転角は試料の回転角に対して正弦波を描き、 90° ごとに偏光面が回転しなくなることが分かった [図2挿入図]。これは試料内に直交する複屈折の軸が存在することを示している。偏光面が回転しなくなるのは入射偏光面がどちらかの軸に平行になっている場合である。以上の結果より、偏光面の回転が試料の複屈折に起因することが分かった。

4. 波長選択的な複屈折の発現機構

なぜ銀微粒子の析出したガラスで波長選択的な複屈折が見られるのであろうか。まず考えら

れるのは銀微粒子が特定の方向に配向していることである。たしかに熱処理の際に一軸応力をかけると応力軸に沿って銀微粒子が配向することが知られており⁴⁾、その技術に基づく偏光板も開発されている。しかしながら、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をする限り熱ポーリングガラス、熱処理ガラスのいずれにおいてもそのような異方性や周期配列は見られない。したがって、銀微粒子自身の異方性あるいは異方的配向があるという仮定は可能性が低い。

銀微粒子に異方性がないのであれば、残された可能性はガラスマトリクスの異方性である。まず熱ポーリングガラスに対しては、熱と直流電場をガラスに印加する際に電場方向に沿ったイオンの移動による異方性が誘起されると考えられる。試料中の複屈折の軸の方向を詳しく調べたところ、予想通り複屈折の軸が電場の向きと一致することが分かった⁵⁾、熱ポーリングにより電場方向に沿った異方性が誘起され複屈折を生じていることが示された。次に熱処理ガラスに対しては、冒頭に触れたガラスの熱歪みが考えられる。歪みが入射光と直交する成分を持てば、光弾性効果により複屈折が生じる。熱歪みの影響を見積もるために、融液を流し出す際にステンレス平板に挟み込んで急冷することで面内方向の異方的な熱歪みの発生を抑制したガラス試料を作製し、熱処理により銀微粒子を析出させた後に偏光角を測定したところ、徐冷した試料に比べ偏光面の回転角が20分の1以下に減少した。この結果は徐冷試料ではガラス融液が冷え固まる際に面内に熱歪みが発生し、それが加熱後までガラス内に残っていることを示唆している。

さて、ガラスマトリクスが複屈折性を有しているのであれば、銀微粒子の役割は何であらうか。ここで、球状の(等方的な)銀微粒子が複屈折性のマトリクスに埋め込まれた系の光学応答について考えてみる。複屈折性のマトリクスなので縦偏光と横偏光に対する屈折率が異なる。ここで銀微粒子の局在表面プラズモンの共

鳴条件が周囲の屈折率に非常に敏感であることを思い出そう。複屈折性のマトリクスに埋め込まれた影響で、縦偏光と横偏光に対する局在表面プラズモンの共鳴波長にずれが生じる。局在表面プラズモン共鳴に由来する光吸収の違い(=屈折率の虚部の違い)はKramers-Kronigの関係より屈折率の実部の違いとなるため、局在表面プラズモンの共鳴波長付近で縦偏光と横偏光に対する屈折率にずれが生じ、波長選択的に複屈折が誘起されることになる。上記のガラスでは、熱ポーリングや熱歪みにより生じたわずかな複屈折が局在表面プラズモン共鳴によって増幅され観測されたと考えられる。

5. 他の系への拡張

これまで熱ポーリングガラスおよび熱処理ガラスにおける複屈折の波長選択的な増強現象について考察してきた。これらの系で観察される縦偏光と横偏光に対する屈折率差 Δn は、マトリクスの複屈折が小さいために最大でも 10^{-4} 程度である。そこで、 Δn を大きくするために、等方的な銀微粒子が複屈折性の大きなマトリクスに埋め込まれている系の作製を試みた⁶⁾。まず、 SiO_2 ガラス基板に銀薄膜を堆積させた後に熱処理を施すことで銀微粒子を作製し、その

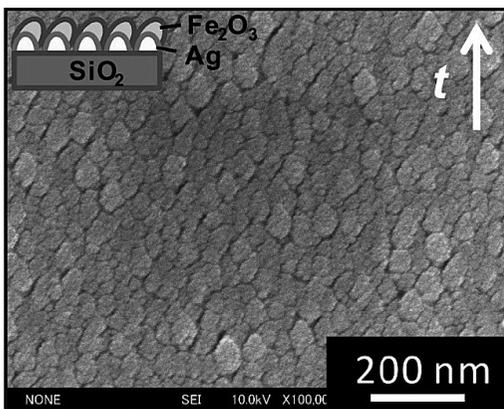


図3 銀微粒子上に蒸着した薄膜試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像。矢印は酸化鉄を斜め蒸着した際の蒸着種の入射方向を表す。挿入図は試料断面の模式図。

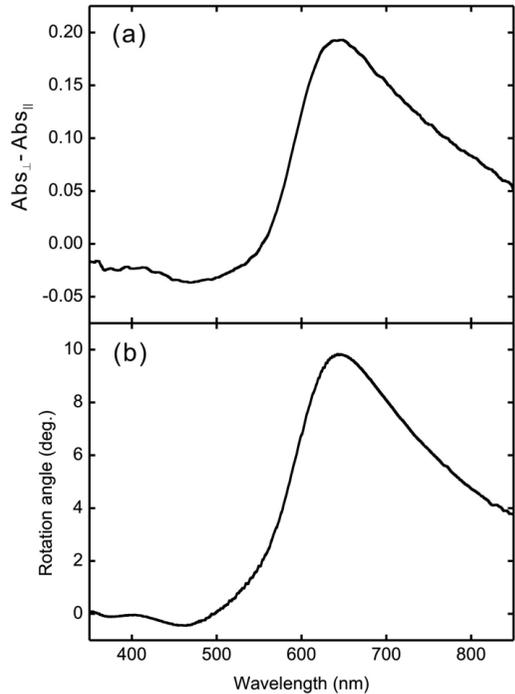


図4(a) 横偏光(図3の矢印に垂直な直線偏光)と縦偏光(平行)に対する吸光度の差。(b) 薄膜試料に対する入射直線偏光の偏光面の回転。印加磁場=0 Oe。

上に酸化物(酸化鉄)を斜め蒸着することで異方性のある薄膜試料を得た(図3)。直線偏光を薄膜に入射すると、偏光面は共鳴波長付近で大きく回転し、複屈折の軸は酸化物薄膜の微構造における異方性の方向と一致した。横偏光と縦偏光に対する光吸収スペクトルの差をとったところ[図4(a)], その差が極大を迎える波長で偏光面の回転が極大を示すことが分かった[図4(b)]。これは吸収の差により複屈折が起こっていることの直接的な証拠である。偏光面の回転角と試料厚さから見積もった Δn は最大で0.34となり、典型的な複屈折物質であるカルサイト(CaCO_3 , $\Delta n \sim 0.17$)を上回る値が得られた。

6. おわりに

ガラスの複屈折が金属微粒子の局在表面プラズモン共鳴により増強される事例を紹介した。

マトリクスの複屈折により局在表面プラズモン共鳴波長が偏光依存性を持ち、それがKramers-Kronig の関係を通じ屈折率の偏光依存性として観察されることをいくつかの系における実験結果とともに示した。

金属微粒子の局在表面プラズモン共鳴は他の材料では得られない特異な光学現象を発現する一方、金属の光吸収に起因する損失を伴う。実際の応用まで考える際に問題となるのはこの光吸収である。ここで紹介した事例においても、複屈折が最も大きい波長での透過率は10%程度であり、多くの光が微粒子により吸収される。今後は、局在表面プラズモンのさらなる光学応用に向けて、光損失を避けつつ特異な光物

性を得る戦略が必要である。

参考文献

1. S. Murai, R. Hattori, K. Fujita, and K. Tanaka, Appl. Phys. Express 2 (2009) 102001.
2. S. Murai, K. Fujita, S. Kawase, S. Ukon, and K. Tanaka, J. Appl. Phys. 102 (2007) 073515.
3. P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 087204.
4. S. D. Stookey and R. J. Arauji, Appl. Opt. 7 (1968) 777.
5. S. Murai, R. Hattori, T. Matoba, K. Fujita, and K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids. 357 (2011) 2259.
6. S. Murai, T. Tsujiguchi, K. Fujita and K. Tanaka, Opt. Express 19 (2011) 23581.

日本の大学のガラス研究者地図

