金ナノ粒子を用いたマルチモード干渉に基づく光ファイバー屈折率センサーの感度強化

Shuji Taue, Hiroyuki Daitoh, and Hideki Fukano

1 イントロダクション

光ファイバーの表面上のエバネッセント波は周囲の材料の吸収と屈折率と温度を測るのに用いることが出来る。光ファイバーセンサーはコンパクトなサイズ、高感度、容易な製作性、携帯性の良さで注目を集めた。高感度測定の要因はクラッドのないマルチモードファイバー内のモード間の光干渉から生じるマルチモード干渉である。マルチモード干渉センサーはその干渉スペクトルの変化で非常に正確にセンサー付近の屈折率変化を感知することが出来る。このセンサーは生体適合性と感度がよいため、バイオセンシングアプリケーションに金ナノ粒子が用いられる。金ナノ粒子に密接した部分の屈折率が変化した時、このセンサーは可視の波長範囲の共鳴特性の変化を感知する。共鳴波長は可視の領域だけでなく近赤外領域にも現れる。局在表面プラズモン共鳴の波長領域は金ナノ粒子のサイズと形と密度に依存する。センサー部分である金ナノ粒子付近での屈折率変化は干渉スペクトルの変化として現れる。この研究では金ナノ粒子をマルチモード干渉センサーに取り付けてセンシング能力を測った。マルチモード干渉センサーはその干渉スペクトルの変化として金ナノ粒子での電界強化により引き起こされる電気光学効果から屈折率変化を感知できる。マルチモード干渉センサーの感度はサンプルの屈折率が変わる時の伝搬スペクトルを測ることで評価された。



図1　金ナノ粒子を用いたマルチモード干渉構造

2　金ナノ粒子を用いたマルチモード干渉の動作原理

マルチモードファイバーはマルチモード干渉として知られている現象によって周期的に集束点が現れる。クラッドのないマルチモードファイバーは入出力ファイバーとして二つのシングルモードファイバーに挟まれている。図1に示すように金ナノ粒子はマルチモードファイバーの表面に蒸着されている。入力側のシングルモードファイバーからの光は回折してマルチモードファイバーの中の伝搬モード（マルチモード）に分けられた。マルチモード光の全反射によって発生するエバネッセント波によって、蒸着された金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴が引き起こされる。局在表面プラズモン共鳴の共鳴波長は周囲の媒体、ナノ粒子のサイズと形、粒子間の距離やその他の要因に依存する。出力ファイバー（シングルモードファイバー）の中で結合する光はモード分散の結果として干渉される。マルチモード干渉構造を通して出力光から得られた干渉スペクトルはマルチモードファイバーの周囲のサンプルによって影響を受ける。マルチモードファイバーの周囲のサンプルがクラッド層の働きをするので金ナノ粒子の屈折率を含む屈折率の変化は干渉信号の変化として全反射領域においてグースヘンシェンシフトを示す。

  

図2　異なる三つのタイプの溶液から合成された金ナノ粒子のSEMイメージ

3　実験方法

我々は入出力ファイバーとして使われるコア径8.2µmのシングルモードファイバーの間に直径125µmで長さ80mmの純粋なシリカのクラッドのないマルチモードファイバーを使った。光干渉のスペクトルを評価するために入力側のシングルモードファイバーは白色光源か拡大自然光源に、出力側のシングルモードファイバーは光スペアナに接続された。金ナノ粒子のサイズと分散をコントロールするために我々は濃度0.01％のテトラクロロ金酸四水和物に濃度0.4、0.07、0.03％のクエン酸三ナトリウムを加えることで三つのタイプの金ナノ粒子を作った。クエン酸三ナトリウムはナノ粒子を保護するためにも使われた。図2は上記の三つの条件で合成される金ナノ粒子のSEMイメージを示す。SEMイメージから合成された金ナノ粒子の平均直径はそれぞれ15、37、53nmであり、それぞれa、b、cで示す。直径15,37,53nmのナノ粒子が蒸着された時の吸収はそれぞれABCである。図3は同じ手順によってヘテロコアファイバー構造に蒸着される金ナノ粒子の三つの条件の吸収スペクトルを示す。ヘテロコアファイバー構造からの出力信号は干渉なしで吸収スペクトルだけを示す。条件がAの場合、吸収特性が波長550nm付近に現れた。一方でより長い波長の広帯域での吸収は条件BとCで起きた。これらの吸収スペクトルから吸収スペクトルはマルチモードファイバーに蒸着された金ナノ粒子のサイズや形に依存していることが分かった。よりブロードでより長い波長スペクトル吸収はより大きなサイズで密度の高い金ナノ粒子によって引き起こされる。凝集ナノ粒子の電気気体は遠隔通信波長で励起されると考えられた。そしてナノ粒子の電気気体は屈折率に影響を与えると考えられた。



図3 ヘテロコアファイバー構造に蒸着された金ナノ粒子の三つのタイプの吸収スペクトル



図4　各条件におけるマルチモード干渉の伝達スペクトル

4 結果と考察

周囲のサンプルの様々な屈折率による伝達スペクトルシフトは波長範囲が1520～1620nmのASE（増幅自然放出光）光源を使って測定された。図４はサンプルが水かエタノールである時のABCの条件の金ナノ粒子もしくは金ナノ粒子なしの場合のマルチモード干渉の伝達スペクトルを表す。サンプルの屈折率変化に起因される波長シフトは1540～1550nm付近で観測されるスペクトルディップから測定された。ピークとディップから成る干渉パターンはほとんど不変であった。波長シフトはナノ粒子の粘着力によって変化した。特にBCの条件でマルチモードファイバーに蒸着された金ナノ粒子は波長シフトに明らかな増加を示した。しかし伝達強さのわずかな減少とより幅広くてより段階的な干渉ディップ信号はナノ粒子によって拡散される光により観察された。ナノ粒子がない場合とナノ粒子の三つの条件でのマルチモード構造から測定されるように図5は水からエタノールに移行する間の様々な屈折率での波長シフトを示す。



図5　各条件におけるマルチモード干渉構造から得られた

エタノール/水の比率と波長シフトの関係

マルチモード干渉構造の全ての波長シフトはエタノール/水の比率で80～90％の時に同じ特性ピークを持っている。条件A の金ナノ粒子とナノ粒子無しの場合のマルチモード干渉の結果は似ている。しかし条件Bのナノ粒子と条件Cのナノ粒子のマルチモード干渉センサーでは大きな違いが見られる。金ナノ粒子無しの場合と条件Cのナノ粒子のマルチモード干渉センサーの水からエタノールまでの屈折率変化による波長シフトはそれぞれ3.75nmと8.00nmである。図3に示すようにセンサー部分に蒸着されたナノ粒子のそれぞれの条件での波長シフトは1400～1600nmの波長範囲での吸収の量に一致していると思われる。前述の通り、全反射領域の光学位相シフトは干渉信号が変化する要因となる。この干渉信号のシフトは光学位相シフトが界面でのナノ粒子のサイズと粘着力に関連しているということを十分に示している。マルチモードファイバーに蒸着された、より多くの数のサイズの大きいナノ粒子は屈折率と干渉スペクトルシフトのより大きな変化を感知する。

屈折率範囲が1.31535から1.35199での条件ABCのナノ粒子とナノ粒子無しの場合でのマルチモード干渉センサーで得られた感度はそれぞれ98.23、130.97、218.28、102.32nm/RIUであった。金ナノ粒子無しの場合と比較して条件Cでの金ナノ粒子と使った時、マルチモード干渉屈折率センサーの感度はおよそ二倍であった。金ナノ粒子による感度強化を考えるため、我々はナノ粒子の屈折率を含んだ有効な屈折率の値を推定した。図6は参照として実験で得られた水の屈折率変化に対する波長シフトを示す。赤い点と青い点はそれぞれナノ粒子無しの場合と条件Cでのナノ粒子の場合のマルチモード干渉の結果を示す。ナノ粒子無しの場合のマルチモード干渉センサーから得られた屈折率1.35199の波長シフト3.8nmは条件Cでのナノ粒子のマルチモード干渉センサーの屈折率1.33730と一致する。この結果はナノ粒子の存在によって0.01469の屈折率差が生じることを示す。この屈折率差はナノ粒子の電界強化による電気光学効果によるものであると考えられる。図6に示す屈折率の差は感度の向上を意味する。結果として金ナノ粒子の蒸着によっておよそ二倍の感度が得られた。



図6　屈折率変化と波長シフトの関係

5　結論

この研究で我々はマルチモード干渉センサーと金ナノ粒子の関係を調べた。ナノ粒子を用いたマルチモード干渉を用いると伝達パワーは減少したがセンサー部分のサンプルの屈折率変化によるスペクトルシフトは増加した。条件Cのナノ粒子を用いたマルチモード干渉シフトはナノ粒子を用いなかったマルチモード干渉の場合と比べて感度が約二倍であった。この結果からスペクトルシフトの増加は伝達パワーの減少と関係があると思われる。屈折率範囲が1.31535～1.35199のナノ粒子を用いたマルチモード干渉の感度はおよそ218.28nm/RIUであった。金ナノ粒子の粘着力を正確にコントロールすることでマルチモード干渉構造を用いた屈折率センサーの感度は簡単に向上できた。更にマルチモード干渉センサーは金ナノ粒子とシリカ光ファイバーは良い生体適合性を持っている為バイオセンシングアプリケーションの可能性を持っている。

参考文献

1) P. H. Paul and G. Kychakoff, Appl. Phys. Lett. 51, 12 (1987).

2) H. Tai, H. Tanaka, and T. Yoshino, Opt. Lett. 12, 437 (1987).

3) M. D. DeGrandpre and L. W. Burgess, Anal. Chem. 60, 2582 (1988).

4) B. D. Gupta, H. Dodeja, and A. K. Tomar, Opt. Quantum Electron. 28,

1629 (1996).

5) P. Polynkin, A. Polynkin, N. Peyghambarian, and M. Mansuripur, Opt.

Lett. 30, 1273 (2005).

6) W. Liang, Y. Huang, Y. X. Reginald, K. Lee, and A. Yariv, Appl. Phys.

Lett. 86, 151122 (2005).

7) J. Villatoro and D. M. Hernandez, J. Lightwave Technol. 24, 1409 (2006).

8) C. M. B. Cordeiro, M. A. R. Franco, G. Chesini, E. C. S. Barretto, R. Lwin,

C. H. B. Cruz, and M. C. J. Large, Opt. Express 14, 13056 (2006).

9) R. Jha, J. Villatoro, G. Badenes, and V. Pruneri, Opt. Lett. 34, 617 (2009).

10) Y. Jung, S. Kim, D. Lee, and K. Oh, Meas. Sci. Technol. 17, 1129 (2006).

11) Q. Wang and G. Farrell, Opt. Lett. 31, 317 (2006).

12) S. Taue, Y. Matsumoto, H. Fukano, and K. Tsuruta, Jpn. J. Appl. Phys. 51,

04DG14 (2012).

13) H. Fukano, Y. Matsumoto, and S. Taue, IEICE Electron. Express 9, 302

(2012).

14) R. X. Gao, Q. Wang, F. Zhao, B. Meng, and S. L. Qu, Opt. Commun. 283,

3149 (2010).

15) H. Fukano, Y. Kushida, and S. Taue, IEICE Electron. Express 10,

20130812 (2013).

16) Y. Li, H. J. Schluesener, and S. Xu, Gold Bull. 43, 29 (2010).

17) S. Underwood and P. Mulvaney, Langmuir 10, 3427 (1994).

18) K. Mitsui, Y. Handa, and K. Kajikawa, Appl. Phys. Lett. 85, 4231 (2004).

19) S. F. Cheng and L. K. Chau, Anal. Chem. 75, 16 (2003).

20) M. Baia, F. Toderas, L. Baia, J. Popp, and S. Astilean, Chem. Phys. Lett.

422, 127 (2006).

21) V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov, and V. A. Markel, Phys. Rev. B 53, 2437

(1996).

22) Y. T. Tseng, Y. J. Chuang, Y. C. Wu, C. S. Yang, M. C. Wang, and F. G.

Tseng, Nanotechnology 19, 345501 (2008).

23) S. Taue, H. Daito, and H. Fukano, Ext. Abstr. Int. Conf. Solid State Devices

and Materials, 2014, p. 296.

24) L. B. Soldano and E. C. M. Pennings, J. Lightwave Technol. 13, 615 (1995).

25) A. W. Snyder and J. D. Love, Appl. Opt. 15, 236 (1976).

26) G. Frens, Nature 241, 20 (1973).

27) S. Taue, K. Nishida, H. Sakaue, and T. Takahagi, e-J. Surf. Sci.

Nanotechnol. 5, 74 (2007).

28) M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, Sens. Actuators B 106, 363 (2005).

29) G. Liu, Y. Wu, K. Li, P. Hao, and M. Xuan, Appl. Opt. 52, 775 (2013).

30) T. A. Scott, Jr., J. Phys. Chem. 50, 406 (1946).