

金属表面粗さによる局在化および、 非線形光学効果に関する調査研究

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
物理情報システム創造専攻 梶川浩太郎

1. 緒言

次世代の光情報デバイスの基盤技術としてナノフォトニクスに関する研究が精力的に行われている。中でもAuやAgをはじめとする貴金属中の微細構造で発生する表面プラズモンは、ナノメートルサイズの領域へ光を強く閉じこめることができるため、ナノフォトニクスの基盤技術として期待されている[1,2]。表面プラズモン共鳴のナノ領域への閉じこめは、金属のナノクラスターやナノ微粒子、ランダムな表面荒さ、サーフェスレリーフグレーティング構造、表面フラクタル構造などで生じる。これらの局所的な電場の増強や光の閉じこめ効果は、誘電体や半導体にはみられない現象である。近い将来における応用例としては、非線形光学効果や光ナノ導波路、ナノバイオセンシングデバイスなどが期待される。本研究では、これらのナノメートルサイズの金属表面粗さによる光の局在化、および、それを利用した非線形光学効果に関する調査研究を行ったので、その報告を行う。

2. 金属表面における光第2次高調波発生

媒質に強い光が入射したとき、分極と入射光電場の線形性が崩れる。これが非線形光学効果である[3,4]。分極Pと入射光電場の間には

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} : E + \chi^{(2)} : E E + \chi^{(3)} : E E E + \dots) \quad (1)$$

の関係があり、 $\chi^{(n)}$ をn次の非線形感受率という。電気双極子近似のもとでは、偶数次の非線形光学効果は反転中心を持つ系では禁制である。そのため、本質的に反転中心を欠く表面や界面近傍を観察する分光学的手段として、2次の非線形光学効果(Second-Harmonic Generation: SHG)の一種である光第2次高調波発生がよく用いられる。

金属表面にパルスレーザー光等の強い尖頭値を持つ光を入射すると強いSHGが起こる。これは、金属中の自由電子の密度分布が表面や界面近傍で反転中心を欠くために生じる表面SHGの寄与と入射光とその電場の勾配の積により生じる高次の寄与(4重極子)とに分けることができる。後者はバルクの寄与であり、反転中心を持

つ系でも生じる。金属表面で生じるSHGの研究は1965年のJhaの自由電子ガス理論[5-7]やBrownら[8,9]によるAg表面におけるSHG測定のみでさかのぼる。世界で初めてルビーレーザーを用いた石英結晶からのSHGの実験が行われたのが1961年であるから[10]、その後すぐに金属表面におけるSHGが研究対象となっていたことがわかる。その後、10年程この理論的には多くの改良がなされ、実験的にもAg以外にもAuやCu、それらの合金の表面におけるSHGの研究も進められてきた[11-12]。これらの研究は、自由電子ガスモデルの限界を示し、貴金属ではバンド間遷移の影響がSHG応答に重要な影響を与えることを示唆した。1971年にRudnickとSternは表面電流が金属の表面近傍の真空側に存在すると結論して解析を進め、表面電流についての実験的パラメータである a および b に関する考察を行った[13]。70年代にはこれに続くいくつかの研究例が報告されたが、1980年代に入り、Sipeらが電子の流体力学モデルを提案した[14,15]。この取り扱いでは、媒質の非線形分極 P_{NL} は

$$P_{NL} = \alpha (E \times B) + \beta E (\nabla \cdot E) \quad (2)$$

と表される。 α の項は磁気ダイポールに関連する量であり、 β の項は電気四重極子に関連する量である。単純な反射ではないときには $(E \cdot \nabla) E \neq 0$ となり

$$P_{NL} = \gamma \nabla (E \cdot E) + \beta E (\nabla \cdot E) \quad (3)$$

と書くことができる。 γ の成分はバルクに関連する項であり、 β の項はバルクでは現れない。これを用いてパラメータ a および b に関する理論的な記述を行い、Simonらの実験結果[16]との比較を行い一定の成果を納めた。これ以外の様々な研究成果[17-22]は、Sipeらの解説に詳細が述べられている[23]。80年代に入ってから金属表面におけるSHGの理論的な研究はなされてきたが[24-36]、研究の中心は表面荒さをもつ金属表面や金属表面レリーフグレーティングにおける表面プラズモンや散乱問題へと移っていった。これらの研究はvan Drielによる文献33の前半部分に詳しく記載されている。

3. ATRジオメトリにおける表面プラズモンとSHG

全反射減衰法(attenuated total reflection: ATR)ジオメトリにおける表面プラズモン増強SHGの研究は1974年にSimonらがAg薄膜において30倍の増強を報告したのが最初である[37,38]。その後、Chenら[39]やDeMartiniら[40-42]がアルカリ金属や半導体での実験を報告した。ATRジオメトリは、SHGだけでなくCARS (Coherent Anti Stokes Raman Spectroscopy)にも応用されている[43]。また、金

属表面上への吸着薄膜の電気光学の高感度の手法としても利用されている[44]。

4. 金属ラフサーフェスにおけるSHG

ランダムな荒さを持つ金属表面は、多重散乱や表面プラズモン共鳴などの興味深い現象が観測される。特に多重散乱が無視できるような弱いラフネスを持つ表面では、後方散乱の増強や表面プラズモン共鳴による電場の増強効果が現れ[45-47]、強いラフネスを持つ表面では多重散乱が観測される[48,49]。これらの研究手段として、表面におけるSHG測定が理論と実験の両面で検討されてきた。まず、理論面では、放射SH光の角度依存性が、逆反射方向だけでなく、(平均的な)表面に対して垂直方向にもピークを持つことが導かれた[50]。また、境界条件によっては、逆反射がピークだけでなくディップを持つ可能性も示唆された[51]。しかしながら、O'Donnellらの実験結果[52,53]では、入射角を変えてもディップのみが観測されるだけであった。一方、強いラフネスを持つ表面では、SH光は逆反射方向に大きなディップをもたらすことが理論的にも実験的にも検証されている[54,55]。

信号強度の増大をはかるため、これらの実験は単純な反射ジオメトリではなく、表面プラズモンを起こすような薄い金属薄膜(Agなど)をプリズム底面に堆積し、そこにおけるATRジオメトリを用いることによって観察がおこなわれてきた。[56-62]これを利用すると、反射光を高感度で測定できるため、弱いラフネスを持つAg表面におけるSHGの散乱光を検出する実験が可能である。さらに、プリズムと反対側の媒質に非線形光学媒質である α -石英結晶を用いた実験例もある[60]。これらの実験の結果、表面に対して垂直方向に鋭いコーン状の指向性をもつSHGが観測された例[56,60]、および、観測されない場合[61,62]などがすでに報告された。近年、これらを解釈する理論計算の報告等もあるが[63]、依然として最終的な解釈までは至っていないようである。その他にも多数の報告例[64-76]およびそれらのまとめは文献[76]のイントロダクションに詳しい。

また、ミクロスコピックな考察例としては、Shalaevらが誘電体表面上に疑似連続金属薄膜の(金属クラスタの疑似連続膜)が存在する場合に、局所的に不均一なホットスポット(表面電場が数桁以上激増している場所)が生じることを計算機シミュレーションで示している。これに対応する結果も報告されている[77]。また、金属クラスタのフラクタル形状表面における不均一ホットスポットに関する研究も行われている[78,79]。

5. 金属微粒子による非線形光学効果の増強

金属微粒子を非線形媒質中に分散させ、プラズモン共鳴を利用して実効的な非線形感受率の増加を検討する研究例や微粒子自身の非線形光学特性を利用する例が80年代から特に3次の非線形光学媒質で行われてきた[80-89]。ゾルーゲルガラス

中に分散させた例や高分子薄膜中に分散させた例等である[86]。

2次の非線形光学効果の報告例としては、反転中心を欠くAuナノクラスタからのSHGの報告[90]や水素化終端シリコン表面上へのAuナノ微粒子の堆積をSHGにより追跡した例がある[91]。また、近年、Agナノフラクタルクラスタ上の色素の2光子吸収の数桁におよぶ増加例が報告されている[92]。近接場光学顕微鏡用の探針にAuナノ微粒子を取り付け、それを試料に近づけることによりSHGの増強を示した研究例も報告されている[93]。

6. まとめ

AuやAgを中心に金属ナノ構造中の局在した表面プラズモン共鳴を利用した非線形光学効果の増強に関する調査研究を示した。理論的にもわかっていない部分が多く、実験に至ってはまだはじまったばかりである。この分野における近年の研究手法の進歩はめざましく、継続的な調査研究が必要である。これらの知見をもとに、局在した表面プラズモン共鳴のナノフォトニクスへの展開が期待される。

文献

1. S. Kawata ed., "Near-field optics and surface plasmon polaritons", Springer-Verlag, Berlin, (2001).
2. S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie eds. "Nano-Optics" Springer-Verlag, Berlin, (2002).
3. N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", Benjamin, New York (1965).
4. Y. R. Shen, "The principles of nonlinear optics", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1984).
5. S. S. Jha, "Theory of Optical Harmonic Generation at a Metal Surface," Phys. Rev. 140, 2020-2030 (1965).
6. S. S. Jha, "Nonlinear Optical Reflection from a Metal Surface," Phys. Rev. Lett. 15, 412-414 (1965).
7. S. S. Jha, " Second-Order Optical Processes and Harmonic Fields in Solids", Phys. Rev. 145 (1966) 500-506.
8. F. Brown, R. E. Parks, A. M. Sleeper, "Nonlinear Optical Reflection from a Metallic Boundary ", Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 1029-1031.
9. F. Brown and R. E. Parks, "Magnetic-Dipole Contribution to Optical Harmonics in Silver", Phys. Rev. Lett. 16 (1966) 507-509.
10. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics", Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118-119.
11. N. Bloembergen, R. K. Chang, and C. H. Lee, "Second-Harmonic

- Generation of Light in Reflection from Media with Inversion Symmetry ",
Phys. Rev. Lett. 16 (1966) 986-989.
12. H. Sonnenberg and H. Heffner, J. Opt. Soc. Am. 58 (1968) 209-
 13. J. Rudnick and E. A. Stern, "Second-Harmonic Radiation from Metal Surfaces," Phys. Rev. B 4, 4274-4290 (1971).
 14. J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui and G. I. Stegeman, "Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces" Phys. Rev. B 21 (1980) 4389-4402.
 15. J. E. Sipe, V. C. Y. So, M. Fukui and G. I. Stegeman, Solid State Commun 34 (1980) 523.
 16. H. J. Simon, R. E. Benner, J. G. Rako, Opt. Commun. 23 (1977) 245.
 17. N. Bloembergen and Y. R. Shen, "Optical Nonlinearities of a Plasma," Phys. Rev. 141, 298-305 (1966).
 18. S. S. Jha and C. S. Warke, "Interband Contributions to Optical Harmonic Generation at a Metal Surface," Phys. Rev. 153, 751-759 (1967).
 19. N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha and C. H. Lee, "Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry", Phys. Rev. 174 (1968) 813-822.
 20. G. V. Krivoshechekov and V. I. Stroganov, Sov. Phys. Solid State 11 (1970) 2151.
 21. C. S. Wang, J. M. Chen, and J. R. Bower, "Second Harmonic Generation from Alkali Metals," Opt. Commun. 8, 275-279 (1973).
 22. M. Fukui and G. I. Stegeman, Solid State Commun. 26 (1978) 239.
 23. J. E. Sipe, G. I. Stegman, "Surface Polaritons" V. M. Agranovich and D. K. Mills eds (North Holland, Amsterdam 1982).
 24. V. M. Agranovich and S. A. Darmanyan, "Theory of second harmonic generation upon reflection of light from a medium with a center of inversion", JETP Lett. 35 (1982) 80-82.
 25. G. T. Boyd, T. Rasing, J. R. R. Leite, and Y. R. Shen, "Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation," Phys. Rev. B 30, 1984 (1984).
 26. M. Corvi and W. L. Schaich, "Hydrodynamic-model calculation of second-harmonic generation at a metal surface," Phys. Rev. B 33(6), 3688 (1986).
 27. D. Maystre, M. Neviere and R. Reinisch, "Optical second harmonic

- generation from silver at 1.064mm pump wavelength" J. Appl. Phys. 62 (1987) 1529-1531.
28. M. Neviere, P. Vincent, D. Maystre, R. Reinsch and J. L. Coutaz, "Differential theory for metallic gratings in nonlinear optics: second harmonic generation" J. Opt. Soc. Am. B 5 (1988) 330-336.
 29. A. Liebsch, "Second-Harmonic Generation at Simple Metal Surfaces," Phys. Rev. Lett. 61, 1233-1236 (1988).
 30. P. G. Dzhavakhidze, A. A. Kornyshev, A. Liebsch, and M. I. Urbakh, "Theory of the Second Harmonic Generation at the Metal/Electrolyte Interface," Electrochimica Acta. 36, 1835-1838 (1991).
 31. D. A. Koos, V. L. Shannon, and G. L. Richmond, "Surface-dipole and electric-quadrupole contributions to anisotropic second-harmonic generation from noble-metal surface," Phys. Rev. B 47, 4730-4734 (1993).
 32. M. Kuchler and F. Rebenrost, "Effect of Adsorbates on Second-Harmonic Generation at Simple Metal Surfaces," Phys. Rev. Lett. 71, 2662-2665 (1993).
 33. H. M. van Driel, "Second-harmonic generation from metal surfaces: beyond jellium," Appl. Phys. A 59, 545 (1994).
 34. J. A. Maytorena, W. L. Mochan, and B. S. Mendoza, "Hydrodynamic model for second harmonic generation at conductor surfaces with continuous profiles", Phys Rev. B 51 (1995) 2556-2562.
 35. B. S. Mendoza and W. L. Mochan, "Exactly solvable model of surface second-harmonic generation", Phys. Rev. B 53 (1996) 4999-5006.
 36. H. R. Jensen, R. Raymond, and J. L. Coutaz, "Hydrodynamic study of surface plasmon enhanced non-local second-harmonic generation," Appl. Phys. B 64, 57-63 (1997).
 37. H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson, "Optical Second-Harmonic Generation with Surface Plasmons in Silver Films ", Phys. Rev. Lett. 33, (1974) 1531-1534.
 38. H. J. Simon, D. E. Mitchell, and J. G. Watson, "Optical Second-Harmonic Generation with Surface Plasmons in Silver Films ", Opt. Commun 13, (1975) 294.
 39. Y. J. Chen, W. P. Chen, and E. Burstein, "Surface-Electromagnetic-Wave-Enhanced Raman Scattering by Overlayers on Metals ", Phys. Rev.

- Lett. 36 (1976) 1207-1210.
40. F. DeMartini , G. Giuliani , P. Mataloni , and E. Palange, Y. R. Shen, "Study of Surface Polaritons in GaP by Optical Four-Wave Mixing ", Phys. Rev. Lett. 37, (1976) 440-443.
 41. F. De Martini and Y. R. Shen, "Nonlinear Excitation of Surface Polaritons", Phys. Rev. Lett. 36, (1976) 216-219.
 42. F. DeMartini, M. Colocci , S. E. Kohn, and Y. R. Shen, "Nonlinear Optical Excitation of Surface Exciton Polaritons in ZnO" Phys. Rev. Lett. 38 (1977)1223-1226.
 43. C. K. Chen, A. R. B. de Castro , Y. R. Shen, F. DeMartini "Surface Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy" Phys. Rev. Lett. 43, (1979)946-949 .
 44. I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, G. H. Cross, I. R. Peterson, "Surface plasmon enhanced SHG from a hemicyanine monolayer", J. Phys. D 19 (1986) 2065-2075.
 45. A. R. McGurn, A. A. Maradudin, V. Celli "Localization effects in the scattering of light from a randomly rough grating "Phys. Rev. B 31, (1985) 4866-4871.
 46. A. A. Maradudin, E. R. Mendez, "Enhanced backscattering of light from weakly rough, random metal surfaces", Appl. Opt. 32 (1994) 3335-3343.
 47. C. S. West, K. A. O'Donnell, "Observations of backscattering enhancement from polaritons on a rough metal surface" J. Opt. Soc. Am. A 12 (1995) 390-397.
 48. E. R. Mendez, K. A. O'Donnell, "Observation of depolarization and backscattering enhancement in light scattering from Gaussian random surfaces", Opt. Commun. 61 (1987) 91-95.
 49. K. A. O'Donnell, E. R. Mendez, "An experimental study of scattering from characterized random surfaces", J. Opt. Soc. Am. A 4 (1987) 1194-1205.
 50. A. R. McGurn, T. A. Leskova and V. M. Agranovich, " Weak-localization effects in the generation of second harmonics of light at a randomly rough vacuum-metal grating ", Phys. Rev. B 44 (1991) 11441-11456.
 51. M. Lyva-Lucero, E. R. Mendez, T. A. Leskova, A. A. Maradudin, Q. Lu Jun,"Multiple scattering effects in the second-harmonic generation of light in reflection from a randomly rough surface", Opt. Lett. 21 (1996)

1809-1811.

52. K. A. O'Donnell, R. Torre, C. S. West, "Observations of backscattering effects in second-harmonic generation from a weakly rough metal surface", *Opt. Lett.* 21 (1996) 1738-1740.
53. K. A. O'Donnell, R. Torre, C. S. West, " Observations of second-harmonic generation from randomly rough metal surface" *Phys. Rev. B* 55 (1997) 7985-7992.
54. K A. O'Donnell, and R. Torre, "Second-harmonic generation from a strongly rough metal surface" *Opt. Commun.* 138 (1997) 341-344.
55. M. Leyva-Lucero, E. R. Mendez, T. A. Leskova, and A. A. Maradudin, "Destructive interference effects in the second harmonic light generated at randomly rough metal surfaces" *Opt. Commun.* 161 (1999)79-94.
56. O. A. Aktsipetrov, A. A. Nikulin, V. I. Panov, S. I. Vasil'ev, A. V. Petukhov, "Electromagnetic mechanism of surface enhanced second harmonic generation by 'smooth' silver electrodes and scanning tunneling microscopy" *Solid State Commun.* 76 (1990) 55-59.
57. O A. Aktsipetrov, A A. Nikulin, V I. Panov, S I. Vasil'ev, "Surface enhanced second harmonic generation in cold deposited silver films and scanning tunneling microscopy." *Solid State Commun.* 73 (1990) 411-415.
58. O. A. Aktsipetrov, E. M. Dubinina, S. S. Elovikov, E. D. Mishina, A. A. Nikulin, A. A. Novikova, M. S. Strebkov, "Electromagnetic (classical) mechanism of surface enhanced second harmonic generation and Raman scattering in island films." *Solid State Commun.* 70 (1989)1021-1024.
58. X. Wang, H. J. Simon, "Directionally scattered optical second-harmonic generation with surface plasmons", *Opt. Lett.* 16 (1991) 1475-1477.
59. H. J. Simon, Yu Wang, L.-B. Zhou, Z. Chen, "Coherent backscattering of optical second-harmonic generation with long-range surface plasmons", *Opt. Lett.* 17 (1992) 1268-1270.
60. Yu, Wang, H. J. Simon, "Coherent backscattering of optical second-harmonic generation in silver films" *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13695-13699.
61. L. Kuang, H. J. Simon, "Diffusely scattered second harmonic generation from a silver film due to surface plasmons", *Phys. Lett. A* 197 (1995)

257-261.

62. S. I. Bozhevolnyi, and K. Pedersen, "Second harmonic generation due to surface plasmon localization", *Surf. Sci.* 377-379 (1997) 384-387.
63. T. A. Leskova, M. Leyca-Lucero, E. R. Mendez, A. A. Maradudin, I. V. Novilov, "The surface enhanced second harmonic generation of light from a randomly rough metal surface in the Kretschmann geometry", *Opt. Commun.* 183 (2000) 529-545.
64. I A. Kudelina, T V. Murzina, B V. Mchedlishvili, V A. Oleinikov, A V. Petukhov, K V. Sokolov, "Local plasmon resonances of hollow metal cylinders used on surface enhanced Raman scattering and surface enhanced second harmonic generation." *Physics, Chemistry, & Mechanics of Surfaces.* 7 (1992) 2474-2480.
65. Max E. Lippitsch, "Optical effects near metallic surfaces with submicroscopic roughness." *Vakuum-Technik.* 37 (1988) 226-230.
66. K. Pedersen, O. Keller, "Nonlinear optical methods in the nondestructive testing of metal surfaces" *NDT & e International.* 21 (1988) 411-414.
67. M. L. Lucero, R. G. Llamas, J. M. Siqueiros, L. E. Regalado, "Resonant amplification in thin-metallic gratings deposited onto non-linear materials", *Proceedings of SPIE v 1983 pt 2* (1993)808-809.
68. E. Popov, M. Neviere, "Surface-enhanced second-harmonic generation in nonlinear corrugated dielectrics: new theoretical approaches", *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994) 1555-1564.
69. S. Enoch, "Second-harmonic scattered light from one-dimensional rough thin films". *Opt. Commun.* 148 (1998) 137-143.
70. E. Y. Poliakov, V. A. Markel, V. M. Shalaev, and R. Botet, "Nonlinear optical phenomena on rough surfaces of metal thin films," *Phys. Rev. B* 57, 14901-14913 (1998).
71. K. A. O'Donnell, "Surface plasmon polaritons on metal surfaces with nanometer-scaled roughness" *Proceedings of Spie - the International Society for Optical Engineering.* v 3790 (1999) 84-92.
72. T. Bornemann, A. Otto, W. Heuer, and H. Zacharias, "Second harmonic generation by cold-deposited silver films" *Surf. Sci.* 420 (1999) 224-232
73. Kh V. Nerkararyan, A. A. Lalayan, "Superfocusing of plasmon polariton on rough surface of metal: Theory and experiment" *IQEC, International Quantum Electronics Conference Proceedings* (2000) p 194 QThD118.

- 74 G. Tessier, P. Beauvillain, "Nonlinear optics and magneto-optics in ultrathin metallic films", *Appl. Surf. Sci.* 164 (2000) 175-185.
- 75 K. A. O'Donnell, "High-order effects in the scattering of light due to plasmon polariton excitation on metal surfaces", *Proceedings of SPIE* 4467(2001)47-55.
- 76 I V. Novikov, A A. Maradudin, T A. Leskova, E R. Mendez, M. Leyva-Lucero, "Second harmonic generation of light in the Kretschmann attenuated total reflection geometry in the presence of surface roughness" *Waves in Random Media*. v 11 n 3 July 2001. p 183-23.
- 77 V. M. Shalaev, A. K. Sarychev, "Nonlinear optics of random metal-dielectric films", *Phys. Rev. B* 57 (1998) 13265-13288.
- 78 V. P. Safonov, V. M. Shalaev, V. A. Markel, Y. E. Danilova, N. N. Lepeshkin, W. Kim, S. G. Rautian, R. L. Armstrong, "Spectral Dependence of Selective Photomodification in Fractal Aggregates of Colloidal Particles", *Phys Rev. Lett.* 80 (1998) 1102-1105.
- 79 V. M. Shalaev, "Fractal-surface-enhanced optical nonlinearities" *Conference on Quantum Electronics and Laser Science (QELS) - Technical Digest Series*. v.12 (1997)p 88-89.
80. D. Ricard, P. Roussingnol, C. Franis, " Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids " *Opt. Lett.* 10 (1985) 511-513.
81. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, K. Kreibig, *Appl. Phys. A* 47 (1988) 347.
82. N. J. Bloemer, J. W. Haus, P. R. Ashley, "Degenerate four-wave mixing in colloidal gold as a function of particle size ", *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (1990) 790.
83. K. Fukumi, A. Chayahara, K. kadono, T. Sakaguchi, Y. Horio, M. Miya, J. Hayakawa, M. Satou, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L742.
84. K. Uchida, S. Kaneko, S. Ohmi, T Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, A. Makamura, "Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles ", *J. Opt. Soc. Am* 11 (1994) 1237-1242.
85. S. Ogawa, Y. Hayashi, N. Kobayashi, T. Tokizaki, A. Nakamura, "Novel preparation of metal particles dispersed in polymer films and they third order nonlinearities", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L331-L333.
- 86 D. D. Smith, L. A. Snow, L A., L. Sibille, E. Ignont, "Tunable optical

- properties of metal nanoparticle sol-gel composites", *J. Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 256-263
- 87 C. R. Schwarze, D. A. Pommet, G. Flynn, and M. A. Fiddy, "Enhancement of χ^3 in nanoparticle composite media exhibiting electrostriction and quantum confinement" *Waves in Random Media* 10 (2000) 43-52.
- 88 T. M. Brown, D. K. Vinson, G. Mark, M. P. Andrews, "Fractal metal cluster formation in polymers" *Proceedings of SPIE v 2527* (1995) 41-48.
- 89 D. D. Smith, Y. Yoon, R. W. Boyd, C. Banks, Curtis and M. S. Paley, "Transmission measurements of the third-order susceptibility of gold", *Proceedings of Spie v 3793* (1999) 74-83.
- 90 M. L. Sandrock, C. D. Pibel, F. M. Geiger, C. A Foss Jr., "Synthesis and second-harmonic generation studies of noncentrosymmetric gold nanostructures", *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2668-2673.
- 91 R. Srinivasan, Y. Tian, I. I. Suni, "Surface plasmon effects on surface second harmonic generation during Au nanoparticle deposition onto H-Si(111)", *Surf. Sci.* 490 (2001) 308-314.
- 92 W. Wenseleers, F. Stellacci, T. Meyer-Friedrichsen, T Mangel, C. A. Bauer, S. J. K. Pond, S. R. Marder and J. W. Perry, "Five orders-of-magnitude enhancement of two-photon absorption for dyes on silver nanoparticle fractal clusters", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6853-6863.
- 93 I. Barsegova, A. Lewis, A. Khatchouriants, A Manevitch, A Ignatov, N. Axelrod, C. Sukenik, "Controlled fabrication of silver or gold nanoparticle near- field optical atomic force probes: Enhancement of second-harmonic generation", *Appl. Phys Lett.* 81 (2002) 3461-3463.