

CdS 膜でコーティングされた単一銀ナノ微粒子の非線形光学応答

岡本 敏弘・原口 雅宣・福井萬壽夫

Nonlinear Optical Response of Single Nano-Size Ag Spheres Coated by CdS Films

Toshihiro OKAMOTO, Masanobu HARAGUCHI and Masuo FUKUI

When localized surface plasmons are excited in metal particles coated by an optical Kerr medium, nonlinear optical effects, e.g. optical switching and optical bistability, are expected to occur with ease because of intensity enhancement. We have modified Mie's theory to evaluate such nonlinear optical effects. It has been found that an optical switching and an optical bistability are obtained for a Ag particle coated by a CdS film. Moreover, we have succeeded to fabricate a Ag particle with a radius of 15 nm, coated with a CdS film having a thickness of 30 nm.

Key words: localized surface polariton, optical Kerr effect, local field enhancement, Mie's theory

光の波長より十分小さな数十 nm 程度の金や銀などの金属微粒子において、局在表面プラズモン (localized surface plasmon: LSP) とよばれる共鳴状態を励起できることが知られている。この LSP が励起されると、金属微粒子近傍に非常に大きな光電場を発生できることから、LSP は将来的な光ナノテクノロジーに欠かせない重要な共鳴モードとして注目されている。近年では、LSP を利用したさまざまなナノセンサー、走査型近接場光学顕微鏡、ナノ光回路などの研究が行われている。

金属微粒子の光強度増強を利用して光カーメディアの屈折率を変化させれば、低入力パワーで動作するナノ-メゾサイズの光演算素子となりうる。光カーメディアをコートした金属微小球の非線形光学応答の計算機シミュレーション結果と、その実証実験のための半導体コート金属微粒子作製について紹介する。

1. 光カーメディアコート金属球における非線形光学効果の計算機シミュレーション

微粒子と光との相互作用に関する理論解析はミー理論として古くから知られており、線形の光学応答についてはベクトル球面波展開を使って解析解を得ることができる¹⁾。しかし、光カーメディア内のような非線形媒質が対象構造に入っていると、光強度によって非線形媒質の屈折率が変化するので、波動方程式が複雑化し、解析的に解くことができ

ない。それゆえ、これまで LSP の光強度増強を用いた非線形光学応答は不明であった。

筆者らは、光カーメディアが

$$k^2 = k_0^2 (\epsilon_i + \alpha |E|^2) \quad (1)$$

の形で波数 k に含まれるとし、式(1)を考慮したマクスウェル方程式をルンゲ-クッタ-ギル法を用いて数値的に解を求める方法を開発した²⁾。ここで、 k_0 は真空中の光の波数、 ϵ_i は線形比誘電率、 α は非線形係数、 E は電界である。簡単のために、LSP 励起によって特に電界増強される球の半径方向成分誘電率のみが非線形性をもつと仮定する。光カーメディア中の波動方程式の数値解と境界条件から、各位置における電界、磁界が得られる。その結果、コート球への入射光強度 I_i と各位置における光強度増強度 $|E|^2/|E_i|^2$ の関係を得ることができたようになつた。 E_i は入射光電界である。

Ag のまわりに光カーメディアとして CdS をコートした図 1 に示す構造に対して計算を行つた。Ag の比誘電率分散は、Johnson と Christy によるバルク値³⁾に Kreibig と Vollmer の方法⁴⁾による比誘電率の粒子サイズ依存性を導入することにより得られた。CdS の比誘電率 $\epsilon_{cds}(\omega)$ は Gottesman と Ferguson によるバルク値⁵⁾を用いた。非線形係数 α は、バルク半導体の一般的な値である $10^{-15} (m^2/V^2)$ と仮定した。Ag 球半径 $a=20$ nm, CdS 膜厚 $da=20$

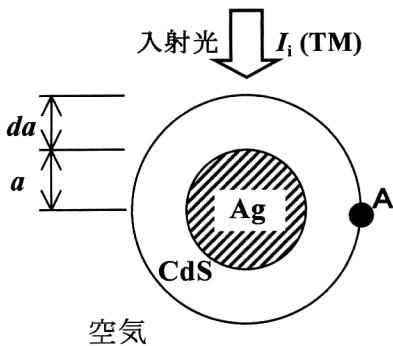


図1 計算構造。Ag半径を a , CdS膜厚を da とする。入射光電界は紙面に水平な偏波面をもつTM偏光の平面波とする。

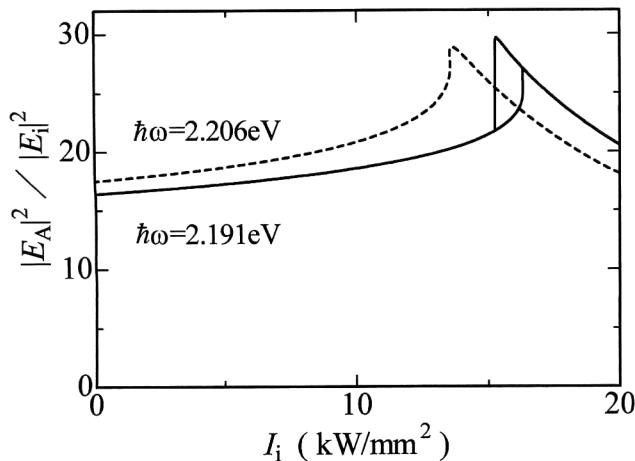


図2 図1中のA点における光強度増強度 $|E_A|^2/|E_i|^2$ の入射光強度 I_i 依存性。Ag半径 $a=20\text{ nm}$, CdS膜厚 $da=20\text{ nm}$ とした。実線、破線は入射フォトンエネルギーがそれぞれ 2.191 eV , 2.206 eV の場合である。

nmとすると、線形応答時の散乱断面積スペクトル計算より、入射フォトンエネルギーが約 2.3 eV でLSPが励起され、球の表面近傍では、入射光に対して 90° の位置(図1中のA点)で非常に強い電場増強が起こることがわかった。

図1中のA点における光強度増強度 $|E_A|^2/|E_i|^2$ の入射光強度 I_i 依存性を計算する。入射フォトンエネルギーが、線形応答時のLSP励起となるフォトンエネルギーより低い 2.191 eV に設定された場合、図2のように光双安定現象が現れる。フォトンエネルギーを高くすると、光双安定現象となる I_i を小さくできるが、双安定になっている I_i の範囲が狭くなり、 2.206 eV で光スイッチ現象になった。不連続に $|E_A|^2/|E_i|^2$ が変化する入射光強度を臨界入射光強度 I_c とすると、 I_c は約 13.5 kW/mm^2 となり、十分観測可能な入射光強度である。以上の結果は、光カーメディアとしてのCdSをコートした金属球を用いることで、ナノメソスコピックスケールの光情報処理デバイスが実現できることを示唆している。

金属ナノロッド等のLSPを用いれば、非線形光学応答

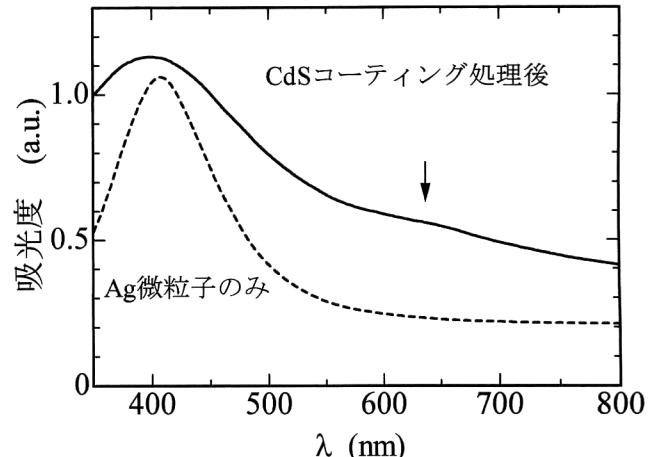


図3 CdSコート処理を行ったAgナノ微粒子吸光度スペクトル観測結果。実線はAg微粒子にCdSコーティング処理を行ったマイクロエマルジョン、破線はAg微粒子のみのマイクロエマルジョンの吸光度スペクトルである。なお、いずれも実験に用いたマイクロエマルジョンと同量のシクロヘキサン+Igepal CO-520の吸光度で規格化してある。

のさらなる低パワー動作の可能性があるが、構造が複雑になり、ミー理論を用いた計算では対応できない。現在、いかなる構造に対しても計算が可能な有限差分時間領域(finite difference time domain: FDTD)法による非線形光学応答計算手法を開発中である。

2. CdS コート Ag 微粒子の作製

数十nm程度の金属に光カーメディアとしての半導体をコートした微粒子作製の報告はない。そこで、粒径制御可能で、粒子同士の凝集を抑制できる逆ミセル法⁶⁾(マイクロエマルジョン法)を用いて、CdSをコートしたAg微粒子の作製を試みた。疎水性溶媒のシクロヘキサンと界面活性剤Igepal CO-520の混合液をつくり、 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を混ぜ、素早く攪拌すると、逆ミセル内のAgイオンは界面活性剤などによって還元されAg微粒子となる。さらに、この溶液に $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を混合して攪拌する。その後、 Na_2S 水溶液をさらに混合して攪拌する。この操作により、Ag微粒子のまわりにCdSをコートする。こうして得られたマイクロエマルジョンの吸光度測定結果を図3に示す。CdSコーティング処理前(Ag微粒子のみ)では、LSP励起による吸光度ピークが 407 nm に現れた。CdSコーティング処理後では、ピーク波長が 400 nm にシフトし、かつブロードになっており、また波長 630 nm 付近では吸光度の増加がみられる。 $a=15\text{ nm}$, $da=30\text{ nm}$ とすると、ミー理論による吸光度計算結果と図3の実線はピークの位置がほぼ一致する結果となる。それゆえ、AgにCdSがコーティングされた微粒子ができていると考えられる。ただし、図3の実線の2つのピークがブロードであることか

ら、Ag や CdS のサイズのばらつきや CdS 単体の微粒子の混在があると予想される。今後、粒子サイズの均一化を図り、所望の微粒子を作製できる技術を確立し、作製した微粒子のコロイドや単体の非線形光学応答特性を評価する予定である。

文 献

- 1) J. A. Stratton: *Electromagnetic Theory* (McGraw-Hill, New York, 1941).
- 2) T. Okamoto, M. Haraguchi and M. Fukui: "Numerical studies of optical switching and optical bistability phenomena of nano- or meso-size spheres," *J. Microsc.*, **210** (2003) 193-197.
- 3) P. B. Johnson and R. W. Christy: "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 4370-4379.
- 4) U. Kreibig and M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Crusters* (Springer, Berlin, 1995).
- 5) J. Gottesman and W. F. C. Ferguson: "Optical properties of thin films of cadmium sulfide," *J. Opt. Soc. Am.*, **44** (1954) 368-370.
- 6) J. H. Adair, T. Li, T. Kido, K. Havey, J. Moon, J. Mecholsky, A. Morrone, D. R. Talham, M. H. Ludwig and L. Wang: "Recent developments in the preparation and properties of nanometer-size spherical and platelet-shaped particles and composite particles," *Mater. Sci. Eng.*, **R23** (1998) 139-242.

(2003 年 10 月 10 日受稿)