

非線形光学材料と金属からなるナノサイズ複合円柱の光学応答数値計算

原口 雅宣・岡本 敏弘・福井萬壽夫

Numerical Simulation of Optical Response for a Nano-Size Core-Shell Cylinder Consisting Silver and a Nonlinear Material

Masanobu HARAGUCHI, Toshihiro OKAMOTO and Masuo FUKUI

We show a serious problem on the finite-difference time-domain (FDTD) method for simulating nonlinear optical response of a nano metal sphere coated with a Kerr material which is related to localized surface plasmons. In order to overcome the problem, we have employed a two-dimensional FDTD program with the cylindrical coordinates as a first step. Finally, we have obtained an optical bistability of the field intensity at the nano Ag cylinder coated with CdS as a Kerr material.

Key words: localized plasmon, nano particle, nonlinear optical effect, electric field enhancement

ナノサイズ金属微粒子に存在する局在プラズモン（もしくは局在型表面プラズモン, localized surface plasmon: LSP）は、ナノ領域への電界閉じ込め効果と大きな電界増強効果をもつことにより、回折限界を超えた微小光学デバイスや表面増強ラマン効果による単分子検出等への応用が期待されている¹⁻³⁾。LSPの特性と非線形光学材料を組み合わせることで、ナノ領域にて大きな非線形光学効果を引き出し、サブミクロンサイズの光デバイスが実現できると期待される。しかしながら、そのような非線形応答を求める解析的手法はこれまで知られていなかった。

筆者らは、サブミクロンサイズの光情報処理デバイス実現を念頭におき、単一ナノサイズ金属微小球を光カー媒質でコートした構造について、非線形波動方程式から光学応答特性を求める手法を提案した⁴⁾。しかしながら、その手法は、電磁場分布が極座標表示で簡潔に表現できて、各電界成分の変数分離ができる等の場合に限られ、かつ定常状態の解しか取り扱うことができない欠点があった。今後の光デバイス開発へ向けた研究では、球以外の形状の微粒子や、微粒子間等のナノサイズのギャップで現れる非常に大きな電界増強効果⁵⁾を利用するような構造が考えられるが、その場合にわれわれの手法を用いることは簡単ではない。また、定常解しか扱えないため、光デバイスで重要な過渡応答特性を求めることができない。したがって、実際

のデバイスに近い構造での非線形光学現象についてシミュレーションを行うには、まだ隔りがある。

多くの読者は、数値計算的手法によりこのような問題に取り組むのは、比較的容易と推測されているであろう。例えば、非線形光学効果も扱える有限差分時間領域 (FDTD) 法⁶⁾は、すでに局在プラズモンの線形特性シミュレーションに実績がある⁷⁾ので、上記に述べた問題を比較的容易に解決できそうに思われる。しかしながら、そのような試みを行うと、FDTD法につきまとう問題のためそれほど簡単ではない。本稿は、(a) FDTD法で局在プラズモンと非線形光学媒質を組み合わせた場合の問題点と、(b) 球以外の形状をもつ微粒子を扱うための第一歩として円柱座標系表示の FDTD法による、ナノ金属円柱に光カー媒質をコートした構造の光応答特性の計算例を示す。

1. FDTD法の問題点

多くの FDTD プログラムでは、通常誘電体や金属の物体を直方体のメッシュにより表現している。このため、曲率のある界面を有する系での電磁界分布は、解析解によって得られる分布に比べると、界面から離れた地点ではよく一致するが、界面付近では電界強度も含め必ずしも一致せず、分布に乱れが生ずる。この傾向は、特に LSP についての計算で特に顕著となる。幸い、金属微粒子の散乱断面積を求めたり、微粒子近傍の局所的な電界強度スペクトル

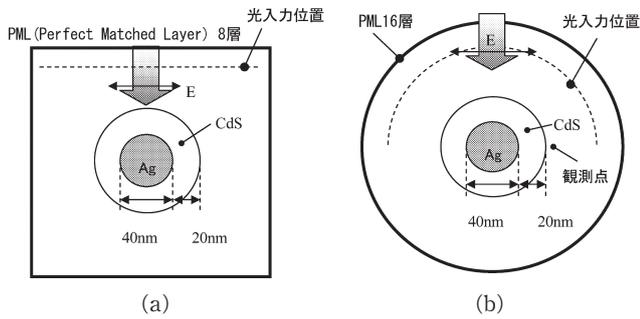


図1 計算構造。(a) 直交座標系での計算モデル(球), (b) 円柱座標系での計算モデル(円柱)。

を得たりといった線形現象については、このような不一致や分布の乱れは許容できるケースが多い。一方、LSPが絡む非線形光学効果では、その効果は電界強度の2乗、3乗に比例して現れるので、不一致や分布の乱れは許容できなくなってしまう。読者の中には、「誘電体導波路や共振器での非線形光学現象を扱う場合も同じ問題があるはずなのに、うまく計算できている^{8,9)}ではないか」とお考えの方もあろうかと思う。これは、LSP励起時の界面付近での電界強度分布にその違いの由来がある。光導波路や微小共振器のモード励起時の誘電体界面付近での電界強度の変化は、LSPの場合にくらべ緩やかで、電界強度分布の乱れが非線形光学現象の計算に与える影響は小さい。一方、LSP励起時は界面で電界強度が最大となりかつ界面に垂直な成分はその符号が反転する。また、界面から金属側、誘電体側どちらへも離れるにつれ急激に強度が減衰する。界面を挟んだLSP電界強度変化の様相が、非線形現象を取り扱う数値計算の誤差を拡大する方向に働くのである。

以前筆者らに取り上げた、図1(a)に示す直径40nmの球状ナノ銀微粒子に第三次非線形光学材料としてCdSを20nmコートした構造⁴⁾について、直交座標系のFDTD法を用いた場合に電界強度分布の乱れの問題が現れた計算例を、図2(a)(b)に示す。CdSの誘電率は、波長400nmから600nmにかけての誘電率分散特性¹⁰⁾を表現できるよう、パラメーターを選択したローレンツモデルで表現した。CdSの非線形分極は次の式⁶⁾で表現できるものと仮定した。

$$P^{NL}(x, y, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E(x, y, t) \int_{-\infty}^{\infty} g(t-\tau) [E(x, y, t)]^2 d\tau \quad (1)$$

$$g(t) = \alpha \delta(t) + (1-\alpha) \left(\frac{\tau_1^2 + \tau_2^2}{\tau_1 \tau_2} \right) e^{-t/\tau_2} \sin(t/\tau_1) U(t) \quad (2)$$

ただし、 $\delta(t)$ はデルタ関数、 $U(t)$ はステップ関数、 α

は非線形応答のうち時間遅れのない成分が占める割合である。 $1/\tau_1$ と $1/\tau_2$ はそれぞれ、非線形性がローレンツ型の波長分散をもつと仮定した場合の、中心周波数とバンド幅を表す。この計算では $\chi^{(3)} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ 、 $\alpha = 0.7$ 、 $\tau_1 = 1.62 \text{ fs}$ および $\tau_2 = 139 \text{ fs}$ とした。空間メッシュ間隔は1nmとした。この構造について、共鳴波長を求めたところ、530nmであった。図2(a)は、入射光強度が小さい場合の定常状態の電界強度分布である。この分布は、若干の乱れはあるものの、ミー散乱理論にて解析的に求められる分布とほぼ同一であった。一方、入射光強度が大きい場合(図2(b))は、Ag-CdS界面に入射方向に対して45度方向に電界が増強した部分が現れ、一見モードナンバー2のウィスパーングギャラリーモード(whispering gallery mode: WGM)が励起しているように見える。しかしながら、この現象は、電界強度分布の乱れによって引き起こされており、界面の凹凸によって局所的に電界強度分布が強い部分が現れると、非線形効果が誘起されその影響で光の自己収束効果が生じ、さらに非線形光学効果を引き起こすといったメカニズムで光局在が生じたのであり、実際の滑らかな表面には現れないはずである。このように直交座標系のFDTD法では、球状の金属微粒子の局在プラズモンが関与する非線形光学効果の解析は困難である。

2. 円柱座標系による非線形FDTD法

金属/誘電体界面を滑らかに表現したFDTD法を用いることにより、界面付近の電界強度分布の乱れの低減を期待できる⁶⁾。そこで、その場合にLSPが関与する非線形光学効果を計算可能であるかについて検証を行うため、最も単純な円柱座標系のFDTD法を用いて、ナノ銀円柱をCdSにてコートした構造を仮定して、数値計算シミュレーションを行った¹¹⁾。図1(b)にその構造を示す。ただし、この計算では、銀とCdSの間に、両者を結合させる厚さ1nmのカップリング剤(誘電体)の層を想定している¹²⁾。

まず、観測点での電界強度増倍率最大を与える波長を求めた。次に、その近傍波長で光双安定現象が生じるか否かを確認するため、入射光強度を変化させ、観測点での電界強度を求めた。図3は、増倍率が最大となった波長400nmより長波長の460nmを選択した場合の、観測点での電界強度増倍率である。入射光強度を増加させていくと、入射光強度 $5.9 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ になるまで増倍率はほとんど変化しないが、それを超えると、光強度増倍率が急激に上昇する光スイッチ現象が現れている。一方、入射光強度 $5.9 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ を超えた十分大きな入射光強度を与えた後、入射光強度を徐々に減少させると、 $4.0 \sim 5.9 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ の範囲で

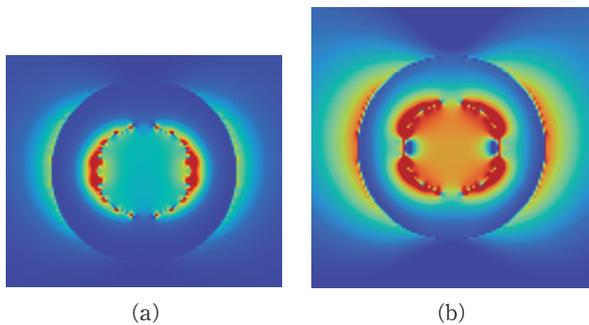


図2 CdS コート微粒子のLSP 励起時における電界強度分布。(a) 弱入射光強度 $4.90 \times 10^{-4} \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, (b) 強入射光強度 $7.84 \times 10^{-1} \text{ mW}/\mu\text{m}^2$.

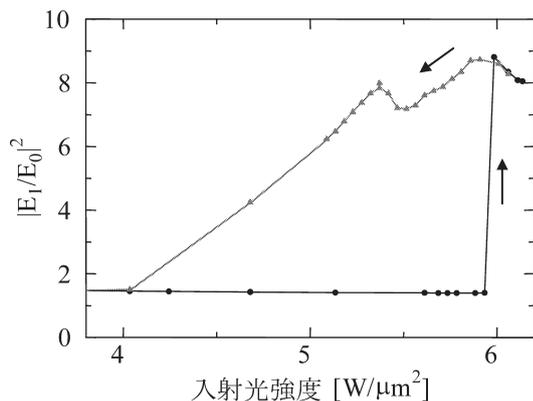


図3 観測点での電界強度の入射光強度依存性。

入射光強度を増加させる場合と異なる経路で増倍率が変化した。すなわち、 $4.0 \sim 5.9 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ の範囲で、2つの安定な状態がある光双安定現象が起こっている。

次に、光スイッチ現象が生じる前後での電界強度分布を図4に示す。図4 (a) と (b) は、それぞれ $5.88 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ と $5.98 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ の光入射強度における定常状態での分布である。図4 (a) では、銀とCdSとの境界を縁取るように電界強度が強い部分が現れている。これは、銀やCdSに比べカップリング剤の比誘電率の絶対値が小さいことを反映しているもので、電束密度連続の条件から生じている。同図 (b) では、CdSの誘電率変化が引き金となり光の自己収束効果が生じたため、銀表面に極度の光局在が生じている。筆者らの計算モデルでは、入射光強度 $5.90 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ の光を入射させると、CdSの誘電率は2%程度変化する。光スイッチ現象や光双安定現象は、入射光によるCdSの誘電率変化が大きく関与していると考えられる。

金属/誘電体界面を滑らかに表現したFDTD法は、LSPが関与する非線形光学現象に適用できることを示したが、今後、光デバイスに関するさまざまな検討を行うには、球

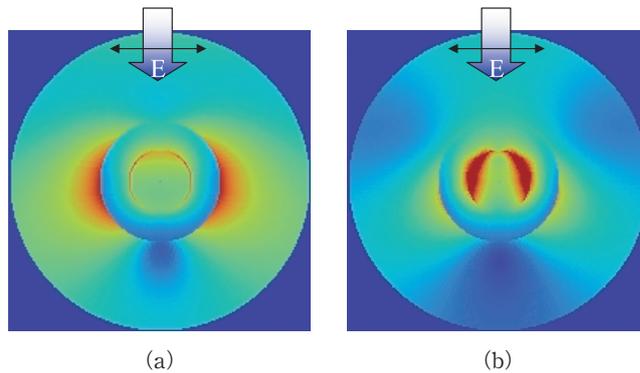


図4 光スイッチング現象が生じる前後での電界強度分布。(a) $5.88 \text{ W}/\mu\text{m}^2$, (b) $5.98 \text{ W}/\mu\text{m}^2$.

座標系や界面を滑らかに表現する手法を取り入れた三次元FDTD法により、単独あるいは複数のナノ金属微粒子によるLSPを用いた非線形光学現象の解析を行う必要がある。

文 献

- 1) W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen: "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, **424** (2003) 824-830.
- 2) 大津元一, 小林 潔: 近接場光学の基礎 (オーム社, 2003).
- 3) 福井萬壽夫, 原口雅宣, 岡本敏弘: "表面プラズモンポラリトンの伝搬と制御", *応用物理*, **73** (2004) 1275-1286.
- 4) T. Okamoto, M. Haraguchi and M. Fukui: "Numerical studies of optical switching and optical bistability phenomena of nano- or mezo-size spheres," *J. Microsc.*, **210** (2003) 193-197.
- 5) 岡本隆之: "局在プラズモン共鳴", *光学*, **33** (2004) 152-158.
- 6) A. Taflov and H. Susan: *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*, 3rd Ed. (Artech House, 2005).
- 7) 田丸博晴, 宮野健次郎: "金属ナノ微粒子の局在プラズモン共鳴: 数値計算と実験的検証", *光学*, **33** (2004) 165-170.
- 8) M. Fujii, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui and S. J. Al-Bader: "Finite-difference time-domain analysis on nonlinear Fabry-Perot resonator in optical waveguide geometry," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 2259-2263.
- 9) M. Haraguchi, T. Okamoto and M. Fukui: "Optical switching phenomena of Kerr nonlinear micro-sphere due to near-field coupling: Numerical analysis," *IEICE Trans. Electron.*, **E85-C** (2002) 2059-2064.
- 10) J. Gottesman and W. F. C. Ferguson: "Optical properties of thin films of cadmium sulfide," *J. Opt. Soc. Am.*, **44** (1954) 368-370.
- 11) M. Haraguchi, M. Fujii, M. Noguchi, T. Okamoto and M. Fukui: "Nonlinear optical response of a metal circular cylinder coated with a Kerr material: Numerical simulations," *J. Korean Phys. Soc.*, **47** (2005) S33-S37.
- 12) V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos: "Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces using self assembled monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 5221-5230.

(2006年3月22日受理)