

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310071
 研究課題名（和文） 光カー媒質をコートしたナノサイズ金属球・ロッドの
 プラズモニック非線形光学効果
 研究課題名（英文） Plasmonic nonlinear effect of metal sphere / metal rod coated with
 optical Kerr medium
 研究代表者
 福井 萬壽夫（MASUO FUKUI）
 徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授
 研究者番号：70035632

研究成果の概要：銀に光カー媒質の硫化カドミウムをコートした数 10nm サイズの微粒子を製作し、微粒子 1 個の散乱光強度が入射光強度に依存して変化する非線形光学応答の実験観測に成功した。この構造に対する計算機シミュレーション手法を開発し、実験結果と比較することで非線形光学現象の起源を明らかにした。この研究結果から、光情報処理システムの小型化・省エネルギー化に必要とされるナノサイズ光変調デバイスが実現可能であることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2007 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：光物性，プラズモニクス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ構造科学

キーワード：局在表面プラズモン

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の特色・意義

局在表面プラズモン（LSP）は金属微粒子に存在する電磁共鳴モードであり、金属微粒子の近辺に入射電場に比し増大した電場を伴うモードである。条件を選べば、数百倍の増大度を得ることができ、光強度の増大度は極めて大きなものとなる。このような LSP を用いれば、弱い光強度で周辺に配置した非線形光学媒質で非線形光学応答を発生させることができ、非線形光学応答に基づく光デバイスの開発のためのナノフォトニクス技術を確立することができると思われる。しか

し、LSP が関与した単一のナノサイズ球やロッドの三次非線形光学効果は、理論的にも実験的にも殆ど研究がされていない。近い将来に、光ナノテクノロジーの重要な材料である金属微粒子の応用を考える際に、単一または僅少の金属微粒子の LSP 特性を利用した非線形光学効果を明確にして置くことが必要不可欠と考えられる。

(2) 研究の位置付け

ナノサイズ半導体微粒子の非線形光学応答は、光スイッチ開発など広く研究がされている。しかしこれらの研究は、極低温が必要であったり、マトリックス中の多数のナノサ

イゾ半導体微粒子の平均的な非線形光学応答であったり、さらにこれらを応用する視点からのものではなく、物性解明に重点を置いた研究が殆どである。また、ナノサイズ半導体微粒子中に入射した光の強度を微粒子中で増強する機構はなく、そのために多数のナノサイズ半導体微粒子が必要である状態で研究は進められているのが現状である。

本研究は、金属微粒子に存在する局在表面プラズモンの光の局在性と電場増強効果を積極的に活用して、非線形光学媒質と金属微粒子からなるナノサイズの単一または僅少の構造に着目し、非線形光学効果を理論と実験から明瞭にする世界で初めての研究である。

2. 研究の目的

非線形光学媒質と金属微粒子からなるナノサイズの単一または僅少の構造に着目し、LSP を利用した三次非線形光学応答について、理論的および実験的に明らかにすることを主目的とし、次の3つのことを行う。

(1) LSP に伴う光の局在性と電場増強効果を利用して、ナノサイズの金属球・ロッドが三次非線形光学効果である光カー効果の大きな媒質でコートされた場合のコート媒質の三次非線形光学定数を決定する。

(2) それを基に、スイッチングや光双安定性の非線形光学効果が効率良く生じる非線形光学球・ロッドの最適設計を行う。

(3) 非線形光学球・ロッドの合成・加工を行い、非線形光学効果の発生を実証する。

3. 研究の方法

本研究で対象とした試料構造を図1に示す。

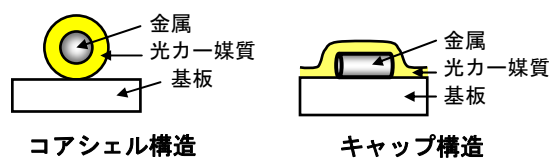


図1 試料構造

(1) 三次非線形光学媒質と金属微粒子からなるナノサイズの単一または僅少の構造で生じる非線形光学応答のシミュレーション手法の開発

複雑な構造や時間変化のシミュレーション

ンが可能な有限差分時間領域(FDTD)法に、誘電率が光強度に依存する3次非線形光学効果である光カー効果を導入する。Mie理論との比較を容易にするために、コアシェル球を計算する。FDTD法では、計算領域をYeeメッシュと呼ばれる微小領域に区切って電磁界を求めるため、直交座標系を用いたのでは、完全な球とならない。そこで、極座標系を用いたプログラムを開発する。

この計算手法を用いたシミュレーション結果から、光カー媒質をコートした金属微小球の近接場光強度の入射光強度依存性について、特に時間応答特性を調べることで、この構造で生じる非線形光学応答のメカニズムを明らかにする。

(2) 光カー媒質コート金属微小球(コアシェル構造)の作製

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を用いて、CdS をコートした銀ナノ微粒子を作製する。シクロヘキサンと界面活性剤 Igepal® C0-520 の混合液を作り、Ag(NO₃)₃ 水溶液を混ぜ、素早く攪拌して、逆ミセル内に直径 40nm 程度の銀微粒子を作る。さらにこの溶液に Cd(NO₃)₂ 水溶液を混合して攪拌、その後 Na₂S 水溶液をさらに混合して攪拌して CdS コーティング膜を形成し、CdS コート銀微粒子を作製する。CdS のコーティング条件を最適化して、所望のサイズの微粒子が作製できる技術を確認する。

(3) 光強度増強効果の高い金属ロッド、ギャップ構造の作製

銀蒸着膜を、集束イオンビーム(FIB)加工装置で削り、任意形状の金属構造を任意の場所に作製する技術を確認する。形状は、LSP による光強度増強効果が高いロッド形状や、2つの三角形の角を向かい合わせた蝶ネクタイ構造、分割リング構造を作製する。

(4) 単一微粒子における非線形光学現象の観測

数 10nm 程度の微粒子は、光の波長より十分小さいので、光学顕微鏡で見ることが通常できない。しかし、銀や金の金属ナノ微粒子は、LSP 励起によって非常に強い散乱が生じるので、暗視野照明下で微粒子の存在が確認できる。単一微粒子の非線形光学現象を観測するために、顕微分光光学系で単一微粒子からの散乱光強度を観測する。入射光は、微粒子の LSP 励起波長に応じた波長で、且つ光強度の大きい波長可変のパルスレーザー光を用いる。微粒子をプリズム底面に配置し、レーザー光はプリズム側から全反射条件で入射する。プリズム底面側から散乱光を検出することで、S/N の高い暗視野照明下で測定を行う。

(5) コート媒質の三次非線形光学定数の評価

実験結果と非線形光学応答シミュレーションとの比較から、光カー媒質として用いたコート媒質の三次非線形光学定数を決定する手法を確立し、実験結果を評価する。

4. 研究成果

(1) 三次非線形光学媒質と金属微粒子からなるナノサイズの単一または僅少の構造で生じる非線形光学応答のシミュレーション手法の開発

光カー効果を考慮した FDTD (有限差分時間領域) 法による計算機シミュレーションプログラムを開発した。従来の FDTD 法で用いられる直行座標系では曲面を完全に表現することができず、計算誤差を生じ、非線形応答計算において発散する問題があった。これを解決するために、光カー効果を考慮した球座標系の FDTD プログラムを作製した。直径 40nm の銀に 20nm 厚の CdS をコートした微粒子に対する計算では、光カー効果を考慮した Mie 理論計算結果と近い特性が得られることが確認された。(図 2)

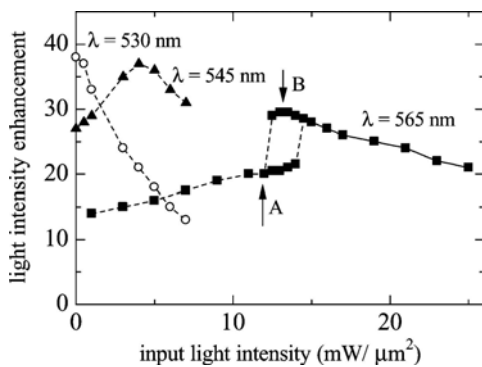


図 2 CdS コート銀微小球における光強度増強度の入射光強度依存性
λは入射光波長を表す

この計算手法を用いて、非線形光学応答時の CdS コート銀微小球内の光強度分布の時間変化を調べた。その結果、微小球内部の光強度の空間分布は、Mie 理論で計算した分布とは異なること、しかし微小球外側の近接場光強度の入射光強度依存性は Mie 理論計算で求められる振る舞いとほぼ同じになることが明らかになった。

(2) 光カー媒質コート金属微小球 (コアシェル構造) の作製

作製した微粒子の透過電子顕微鏡像を図 3 に示す。球形のコアシェル型微粒子ができていることがわかる。顕微分光システムを用いて、作製した微粒子 1 個あたりの散乱スペクトルを観察したところ、微粒子毎にばらつきがあるが、非線形光学応答が発生しやすいと予想されるサイズ (銀: 直径 40nm、CdS 膜厚 20nm) 程度の微粒子も存在していることがわかった。

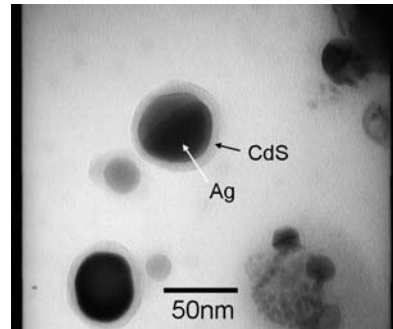


図 3 逆ミセル法で作製した CdS コート銀微粒子の透過電子顕微鏡像

(3) 光強度増強効果の高い金属ロッド、ギャップ構造の作製

FIB(集束イオンビーム)装置による銀膜の加工で微細構造作製を試み、約 100nm 程度の大きさのプリズム型孤立金属微粒子、及び 2 つの三角形の角を向かい合わせた蝶ネクタイ構造が作製可能になった。作製した銀プリズムの電子顕微鏡像と散乱光スペクトル測定結果を図 4 に示す。FDTD 計算機シミュレーションで求めた散乱光スペクトル形状と似た特性が得られていることがわかる。

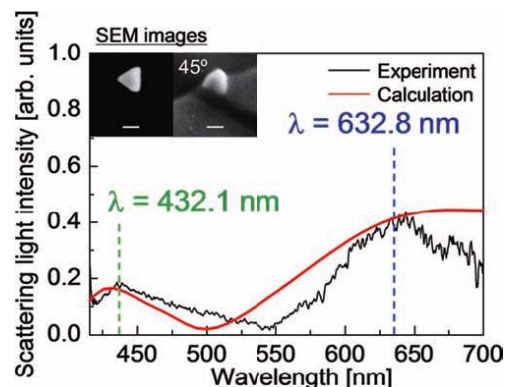


図 4 FIB 加工で作製した銀プリズムの電子顕微鏡像と散乱スペクトル

また、作製した蝶ネクタイ型の銀プリズム構造の電子顕微鏡像と散乱光スペクトル測定結果を図5に示す。ギャップ幅が20nmの構造ができていことがわかる。しかし、イオンビームの広がりなどが原因で、角の先鋭化の加工には限界があり、約10nmの曲率ができってしまうことが明らかになった。また、ギャップ部分の光強度増強効果を大きくするためには、ギャップ幅を数nm程度まで小さくする必要があるが、FIB加工では約10nmよりも小さなギャップを安定して作製することは不可能であることが明らかになった。

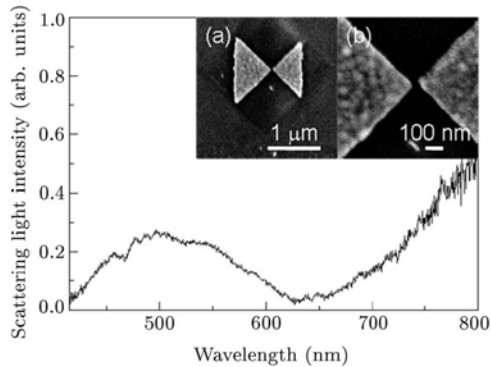


図5 FIB加工で作製した蝶ネクタイ型銀プリズムの電子顕微鏡像と散乱スペクトル

コアシェル微粒子よりも高い光強度増強効果が近赤外波長域で期待できる銀の分割リング構造に注目し、FIB加工による作製を試みた。また、ガラス基板上に配置したポリスチレン微小球に銀を真空蒸着し、アルゴンイオンスパッタによるドライエッチングを施す手法を用いて直径100nm程度の分割リング構造作製に成功した。

(4) 単一微粒子における非線形光学現象の観測

図6に示す測定系を構築し、CdS コート銀ナノ微粒子1個で生じる散乱光の非線形光学応答の観測を行った。

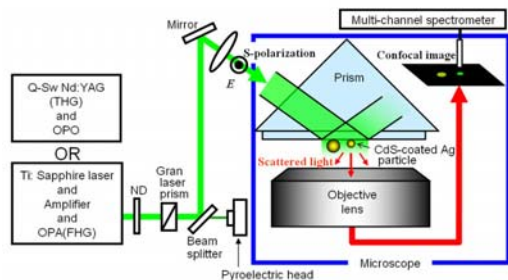


図6 単一微粒子で生じる非線形光学応答観測のための実験配置

① ナノ秒パルス光応答

パルス幅3nsのレーザー光(入射光子エネルギー $\hbar\omega=2.43\text{eV}$)を入射光とし、銀コア直径が30nm、CdSシェル厚さが6.3nmの微粒子1個の散乱光強度の入射光強度依存性を測定した。その結果を図7に示す。実線は線形応答を仮定した特性で、ドットが実験値である。入射光強度 I_i を増加させると、 $I_i=0.11\text{mW/mm}^2$ のとき、光スイッチ特性のような I_{sca}/I_i の急激な増加が見られた。さらに I_i を増加させると、 I_{sca}/I_i は減少することがわかった。実験結果と拡張Mie理論計算の比較により、この実験で生じた屈折率変化の起源は熱のような非局所的な現象でなければ説明できないことが分かった。照射で微粒子に生じた熱によって、光スイッチ現象や不可逆的な変化が生じたものと考えられる。

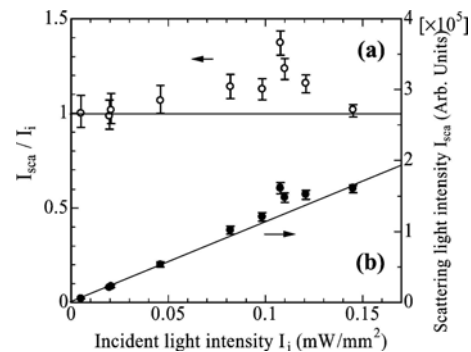


図7 ナノ秒パルス照射時の、CdS コート銀微粒子における散乱光強度の平均入射光強度依存性

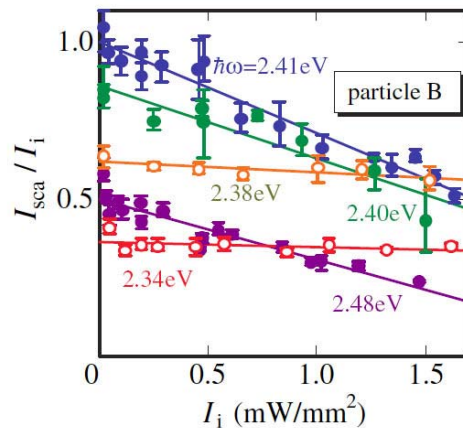


図8 サブピコ秒パルス照射時の、CdS コート銀微粒子における散乱光強度の平均入射光強度依存性

② サブピコ秒パルス光応答

より応答速度の速い非線形光学現象を観測するために、パルス幅 220fs のレーザー光を入射光とし、銀コア直径が 20nm、CdS シェル厚さが 8nm の微粒子 1 個の散乱光強度の入射光強度依存性を測定した。その結果を図 8 に示す。入射光強度 I_i に対する散乱する割合を表す I_{sca}/I_i が、 I_i の増加に対し減少する「光リミット特性」が観測された。減少の割合は入射光の光子エネルギー $\hbar\omega$ や、微粒子サイズによって大きく異なった。 $\hbar\omega$ に対する光学非線形性の大きさの違いを調べるために、図 8 の I_{sca}/I_i が 1/2 の値になるために必要な I_i の大きさを $I_{1/2}$ とおき、その逆数で比較した。サイズの異なる微粒子に対してその結果を図 9 に示す。図中の破線は CdS の吸収端を表す。 $I_{1/2}$ の逆数値が大きいほど、大きな光学非線形性が現れていると言える。 $\hbar\omega$ が室温における CdS の光学吸収端に相当する 2.4eV 以上であり、また LSP が励起される $\hbar\omega$ であるときに、非線形光学応答である光リミット特性が生じやすいことがわかった。

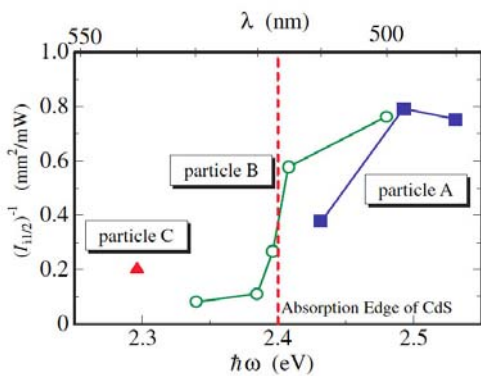


図 9 CdS コート銀微粒子における入射光子エネルギー $\hbar\omega$ に対する $I_{1/2}$ の逆数

光チョッパーを用いた応答速度の評価から、この光リミット特性は 220fs の光パルス 1 個でも生じる、非常に応答速度の速い現象であることがわかった。

また、非線形性の起源を確認するために、銀微粒子及び CdS 微粒子を逆ミセル法で作製し、2.4eV 付近に散乱スペクトルのピークを持つ微粒子をそれぞれ選定し、図 8 と同じ I_i の範囲で I_{sca}/I_i を測定した。銀微粒子では、 $\hbar\omega = \hbar\omega_{LSP} = 2.43\text{eV}$ であっても、非線形性は現れなかった。一方 CdS 微粒子では、 $\hbar\omega = 2.43\text{eV}$ のとき I_i 増加と共に規格化散乱光強度が増え、約 $I_i = 1.0\text{mW}/\text{mm}^2$ 以上でほぼ一定となった。これは、吸収端近傍のエネルギーを持つ入射光のみで生じていることから、CdS のバンド間遷移によるバンドフィリング効果が生じ

ていると考えられる。このように、銀もしくは CdS 単体では、2.4eV 以上の $\hbar\omega$ の光を入射しても CdS コート銀微粒子で見られた光リミット特性は現れないことがわかった。

(5) コート媒質の三次非線形光学定数評価

図 8 で示した実験結果と、電子非線形性による光カー効果仮定した Mie 理論計算シミュレーション結果を比較し、実験値と理論値が最も良く合うときの計算パラメータから、コート媒質 CdS の三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の分散関係を求めた。

$\hbar\omega \geq 2.396\text{eV}$ で $\chi^{(3)}$ の実部が正の値で大きくなり、支配的になることがわかった。このことから、強い入射光強度の下では、CdS のバンド間遷移で発生するキャリアが増大し、CdS の誘電率を増加させた結論づけられる。

(6) 連結金属微粒子のエネルギー伝達特性シミュレーション

光変調素子として微粒子を用いることを考えたとき、微粒子への光入出力特性を明らかにしておく必要がある。そこで、近接場光を介した銀微粒子間のエネルギー伝達特性のシミュレーションを行った。直進微粒子列、曲がり微粒子列での光エネルギー損失を評価し、損失低減のための構造を提案した。

(7) より高い光強度増強効果を持つ金属微小構造の提案とシミュレーション

非線形光学現象を低入力パワーで動作させるために、LSP 励起による光強度増強効果がより大きくなる構造を検討した。電磁メタ材料で用いられる金属分割リング構造では、構造で決まる LC 共振条件が成立すれば、分割リングのギャップ部分に非常に大きな近接場光強度が発生すると考えられる。直径 150nm の銀分割リング構造について FDTD 計算機シミュレーションを行ったところ、20nm 程度の間隔が広いギャップがあっても、銀微粒子より約 100 倍大きな近接場光強度増強度が得られることがわかった。

研究成果のまとめ

直径数 10nm の光カー媒質をコートした金属微小球で生じる光カー効果について、FDTD 法を用いた計算機シミュレーション手法を開発した。また実際に CdS コート銀微粒子を作製し、微粒子 1 個の散乱光強度が入射光強度に依存して非線形な応答を示す現象を世界で初めて観測した。実験とシミュレーションの比較から、非線形性の起源を明らかにした。この結果は、ナノサイズで高速動作の光変調デバイスが実現可能であることを意味している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Haraguchi, T. Okamoto, T. Inoue, M. Nakagaki, H. Koizumi, K. Yamaguchi, L. Cai, M. Fukui, M. Kamano and M. Fujii, “Linear and Nonlinear Optical Phenomena of Metallic Nanoparticles”, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol.14, pp.1540-1551, 2008. 査読有、招待論文
- ② L. Cai, M. Haraguchi, T. Okamoto and M. Fukui, “Characteristics of Surface Plasmons in Silver Nanorods”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47, pp.8659-8666, 2008. 査読有
- ③ T. Okamoto, H. Koizumi, M. Haraguchi, M. Fukui and A. Otomo, “Nonlinear Optical Response of a CdS-Coated Ag Particle”, Applied Physics Express, Vol.1, pp.062003-1-062003-3, 2008. 査読有
- ④ K. Yamaguchi, T. Inoue, M. Fujii, T. Ogawa, Y. Matsuzaki, T. Okamoto, M. Haraguchi and M. Fukui, “Characteristics of light intensity enhancement of a silver nanoprisim with rounded corners”, Journal of Microscopy, Vol.229, pp.545-550, 2008. 査読有
- ⑤ K. Yamaguchi, T. Inoue, M. Fujii, M. Haraguchi, T. Okamoto, M. Fukui, S. Seki and S. Tagawa, “Electric field enhancement effect of nano gap of silver prism”, Chinese Phys. Lett., Vol.24, pp.2934-2937, 2007. 査読有

[学会発表] (計 4 7 件)

- ① K. Yamaguchi, T. Inoue, M. Fujii, M. Haraguchi, T. Okamoto, M. Fukui, S. Seki and S. Tagawa, “Electric field enhancement effect of metallic nano bowtie”, The 6-th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNFO-6), Yellow Mountain, June 16, 2007.
- ② M. Haraguchi, T. Okamoto, M. Fukui and M. Fujii, “Nonlinear Characteristics of Optical Response of a Nano Metallic Sphere Coated by a Kerr Material”, The 6-th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNFO-6), Yellow Mountain, June 15, 2007
- ③ T. Okamoto, M. Nakanishi, K. Kamei, K. Yamaguchi, M. Haraguchi, M. Fukui and M. Kamano, “Nonlinear optical response of single Ag particle coated with CdS”, The 9-th international Conference on Near-field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO-9), Lausanne, Sep.11, 2006.

[図書] (計 1 件)

岡本敏弘, 原口雅宣, 福井萬壽夫, 「プラズモンナノ材料の最新動向」第 8 章光デバイス応用技術, 非線形光学効果を利用する光回路, 2009, 1-12 (印刷中)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福井 萬壽夫 (FUKUI MASUO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授
研究者番号：7 0 0 3 5 6 3 2

(2) 研究分担者

原口 雅宣 (HARAGUCHI MASANOBU)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授
研究者番号：2 0 1 9 8 9 0 6

岡本 敏弘 (OKAMOTO TOSHIHIRO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教
研究者番号：6 0 2 7 4 2 6 3