

第一原理計算による半導体ナノ構造の 非線形光学効果のシミュレーション

木原康輝¹, 松浦豪介¹, 山田俊介², 植本光治¹

¹ 神戸大学大学院工学研究科

² 量子科学技術研究開発機構

First-principles simulation of nonlinear optical properties of nanostructured semiconductors

K. Kihara¹, G. Matsuura¹, S. Yamada² and M. Uemoto¹

¹ Graduate School of Engineering, Kobe Univ

² National Institutes for Quantum Science and Technology (QST)

In this work, we present first-principles predictions of light propagation processes and harmonic generation by semiconductor nanostructures using the multiscale computational method combining electromagnetics and quantum mechanics (electron dynamics) simulations; we employ the first-principles time-dependent density functional theory (TDDFT) and the semiconductor Bloch equation (SBE). The comparison of TDDFT and SBE methods for the light propagation calculations in silicon nanofilms shows good agreement and successfully describes the harmonic generation. In addition, to demonstrate two-dimensional space calculation, we investigate the enhancement of harmonic generations in the silicon nanostructures (nanocylinder array) and analyze the influence on the geometrical parameters; we find the optimal radius of nanocylinder $R = 20$ nm at $\omega = 1.55$ eV incident. Furthermore, the enhancement mechanism is investigated by the spatial and frequency domain analysis.

1 はじめに

高強度レーザー下で物質のみせる様々な非線形光学現象は、基礎科学から工学的応用に至るまで多大な関心を持たれている。特に、高次高調波発生 (High Harmonic Generation: HHG) を利用した数十アト (10^{-18}) 秒オーダーの超短パルス生成技術は、最新の光科学分野において特筆すべき進展を遂げており、「アト秒科学」と呼ばれる超高速光学の新たなトピックとして注目されている。同時に、ナノスケールの微粒子やそれらの周期的配列による人工材料 (メタ表面) の光学デバイスへの応用もナノフォトニクス (Nanophotonics) として盛んに研究される分野である。最近では誘電体 (半導体) の構造の共鳴効果を利用した全誘電体メタ表面 (All-dielectric metasurface) が関心を集めている。従来の金属材料で問題となっていた抵抗損失を軽減できるほか、ナノ構造により材料の非線形性をバルクより増強し高変換効率を実現する非線形ナノフォトニクスへの応用、さらにはその発展形としてナノ構造と固体 HHG を組み合わせた「アト

秒ナノフォトニクス (Attosecond nanophotonics)[1] の実現の可能性も期待されている。

メタ表面などのナノフォトニクスデバイス設計においてコンピュータによる電磁界シミュレーションは不可欠なツールであり、従来、時間領域有限差分法 (Finite-Difference Time-Domain: FDTD) といった Maxwell 方程式の数値解法が主に用いられてきた。しかしながら、強レーザー場下での非線形性応答や電子ダイナミクスが重要となるケースでは、シミュレーション中に電子系の量子力学的記述を組み込むことが不可欠となる。我々は、時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TDDFT) をもちいた第一原理に基づく電子ダイナミクス計算手法を開発し、高強度レーザーパルスでの光学応答の理論予測に適用してきた [2]。また、実時間実空間 TDDFT 計算と FDTD による電磁界解析を結合させた、巨視的な物質中の光伝搬解析の手法「Maxwell+TDDFT マルチスケールシミュレーション」の開発を行っている [3]。最近、我々はこれらを実装した計算コードパッケージ: SALMON (Scalable

Ab-initio Light-Matter interaction for Optics and Nanoscience) を開発し、オープンソースプログラムとして公開 (<https://salmon-tddft.jp>) している [4]. これまでも、分子系や固体系における線形光学応答や非線形光学応答光-物質間エネルギー移動過程といった対象へ適用され、多くの成功を収めている [5].

そこで我々は、第一原理電子ダイナミクス計算プログラム SALMON を用いて、マルチスケール計算手法による半導体ナノ構造による光の伝搬過程及び高調波発生の第一原理予測を行う。本研究では半導体ナノ構造として Si ナノ薄膜と Si ナノ円柱を計算対象とした。まず、一次元構造である Si ナノ薄膜において第一原理予測を行うことで、マルチスケール法が高調波発生に対して有効であるかを確認する。その後、計算対象を二次元構造である Si ナノ円柱へと拡張することで、半導体ナノ構造による二次元空間における高調波発生シミュレーションのデモンストレーションを試みる。

2 理論

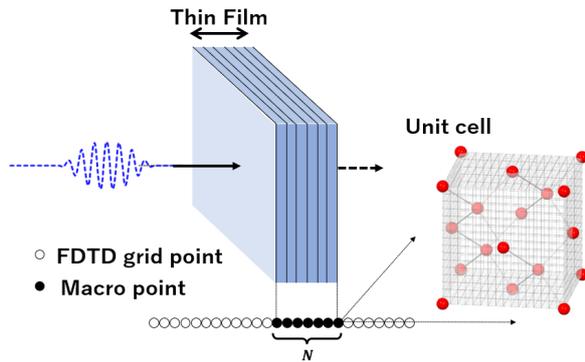


図 1: マルチスケール計算の概念図。

Maxwell+TDDFT マルチスケール手法の概念を図 1 に示す。マルチスケール計算の基本的なアイデアは、巨視的な電磁界と微視的な電子ダイナミクスの空間的スケールの違いを反映した二種類のグリッドを使用する点である。光波長スケールの巨視的な電磁場に対しては、荒いグリッドをもちいた Maxwell 波動方程式

$$-\nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_{\mathbf{R}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}_{\mathbf{R}} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{J}_{\mathbf{R}}(t) \quad (1)$$

の時間発展を FDTD 法により計算する。 $\mathbf{A}_{\mathbf{R}}(t)$ は巨視的座標 \mathbf{R} (「マクロ点」) におけるベクトルポテンシャル場であり、 $\mathbf{J}_{\mathbf{R}}(t)$ は各点の物質中の電子ダイナミクスに由来する誘起電流密度をあらわす。各

マクロ点は独立した周期系固体と結び付けられ、それらの電子ダイナミクスは時間依存コーン・シャム (Time-dependent Kohn-Sham: TDKS) 方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} u_{b\mathbf{k}}(\mathbf{r}; t) = \left[\frac{1}{2} (-i\nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{k} + \mathbf{A}_{\mathbf{R}})^2 + V_{\text{ion}} + V_{\text{H}} + V_{xc} \right] u_{b\mathbf{k}}(\mathbf{r}; t) \quad (2)$$

により時間発展する。 $u_{b\mathbf{k}}$ はブロッホ軌道をあらわし、 V_{ion} , V_{H} , V_{xc} は原子ポテンシャル、電子間静電ポテンシャル、交換相関ポテンシャルをあらわす。Maxwell+TDDFT マルチスケール法では、上記の式 (1) と式 (2) を連立させ同時に発展させることで、電子ダイナミクスを取り入れた非線形光学応答の計算が可能となる。ただし、TDDFT 計算コストは非常に大きく、現実的なスケールの全誘電体ナノ光学デバイスのシミュレーションへの適用は難しい。そこで、本研究ではより高速な計算方法として、現象論的な半導体ブロッホ方程式 (Semiconductor Bloch equation: SBE):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rho_{bb'}^{(\mathbf{k}, \mathbf{R})}(t) = [\epsilon_b - \epsilon_{b'}] \rho_{bb'}^{(\mathbf{k}, \mathbf{R})}(t) + \frac{1}{c} \mathbf{A}_{\mathbf{R}}(t) \times \left[\sum_j \left\{ \mathbf{p}_{bj}(\mathbf{k}) \rho_{j'b'}^{(\mathbf{k}, \mathbf{R})}(t) - \rho_{bj}^{(\mathbf{k}, \mathbf{R})}(t) \mathbf{p}_{j'b'}(\mathbf{k}) \right\} \right] \quad (3)$$

による電子ダイナミクス計算も使用する。なお、上記の ρ , ϵ , \mathbf{p} は基底状態計算から得られる密度行列、固有エネルギー、遷移双極子モーメントである。以降では、Maxwell+TDDFT と Maxwell+SBE の双方の計算結果の比較について紹介する。

3 計算条件

本研究において、シリコン (Si) を計算対象に選んだ。ナノ薄膜及びナノ円柱における光伝搬・光散乱計算では、中心周波数 $\omega = 1.55$ eV (波長 $\lambda = 800$ nm), 入射光として電場が [001] 方向となる直線偏光のフェムト秒パルスを設定する。パルス幅は、ナノ薄膜計算の場合は 20 [fsec], ナノ円柱の場合は 80 [fsec] を用いる。入射光の光強度は $I = 10^{12}$ [W/cm²] とする。時間発展のための離散化パラメータとして時間刻みを $\Delta t = 0.07$ [a.u.] (1.7 [asec]) とする。有限差分法計算のために、Si のユニットセルを実空間で $16 \times 16 \times 16$ グリッドに分割する。また、 \mathbf{k} 点はブリルアンゾーンを $12 \times 12 \times 12$ に分割してサンプリングする。SBE 計算では、基底状態における占有軌道 (16 個) と非占

有軌道 (16 個) をあわせた 32 個の軌道を基底として採用する。

二次元型 (ナノ円柱) の計算モデルを図 2 に示す。1つのナノ円柱を囲うように計算領域を定め、上下 (y 軸) 方向に周期境界条件を課すことで、ナノ円柱が周期的に配列される状況を設定する。ナノ円柱間の距離は y 方向の領域幅を変化させることによって調整する。ナノ円柱中の各グリッド点は、独立した電子ダイナミクスの時間発展計算と結び付けられる。

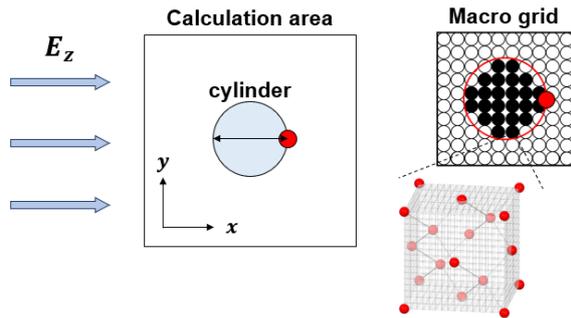


図 2: 二次元型 (ナノ円柱) の計算モデル. 赤色の点は観測点を表している。

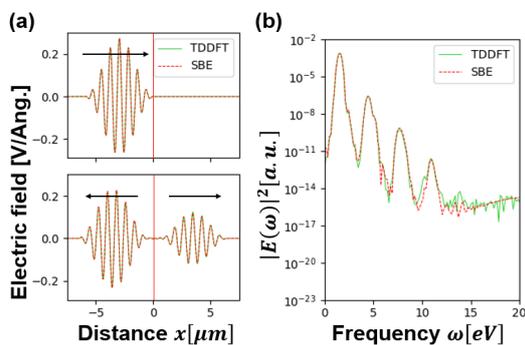


図 3: Maxwell+TDDFT と Maxwell+SBE の計算結果の比較. (a) 光伝搬の様子. 中央の赤線はナノ薄膜が存在する場所を示している. (b) 透過波のパワースペクトル.

4 計算結果

4.1 ナノ薄膜におけるマルチスケール法を用いた光伝搬計算

ナノ薄膜における光伝搬計算では Si ナノ薄膜を対象とし、Maxwell+TDDFT と Maxwell+SBE マルチスケール法を用いて解析を行い、双方の計算結果を比較した。ここで、薄膜の厚さは 50 nm と設定した。

図 3(a) に、双方の計算による光伝搬の様子を示す。この図から、Maxwell+TDDFT と Maxwell+SBE どちらも入射光の反射透過現象が再現されていることが確認できる。また、図 3(b) に透過波に含まれる周波数成分を解析した結果を示す。ここで Maxwell+SBE の周波数成分を見ると、9 次の高調波までは奇数倍の高調波発生を確認でき、Maxwell+TDDFT と近い計算結果となっているが、11 次以降の高周波成分については、SBE 計算にもちいた 32 個の基底関数系で高調波に寄与する電子状態を記述できないため不正確となるが、低次の高調波に対して Maxwell+SBE マルチスケール法は有効であると考えられる。

4.2 ナノ円柱における光伝搬計算

4.2.1 二次元空間における光伝搬

ナノ円柱における光伝搬計算では、Si ナノ円柱に対して Maxwell+SBE マルチスケール法を用いて解析を行った。ここで、円柱の半径 200 nm, ナノ円柱間の距離を 800 nm に固定して光学応答の円柱半径依存性を調査した。図 4 に二次元空間における光伝搬の様子を示すが、ナノ円柱に入射した光が円柱の中心に向かって集光していく過程が観測できた。これより、マルチスケール法を用いることによって、二次元空間における光伝搬を再現することが可能であることがわかった。

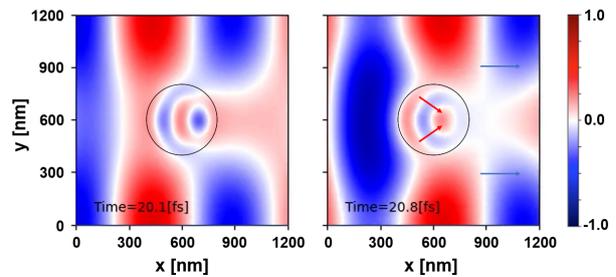


図 4: Si ナノ円柱近傍の電場分布. 黒線はナノ円柱の位置を表す. (左) 時刻 $t = 20.1$ [fsec], (右) 20.8 [fsec].

4.2.2 ナノ円柱における半径依存性

粒子間距離を 600 nm に固定して、円柱の半径を変化させた。計算領域内において、円柱後方における電場に含まれる 3 次高調波および 5 次高調波成分の強度を短時間フーリエ変換 (下式) から求め、強度の半径依存性を図 5 に示す。

$$\vec{E}(\vec{r}; \omega) = \int dt e^{i\omega t} \vec{E}(\vec{r}; t) \omega(t) \quad (4)$$

半径 20 nm の以上の範囲では、高調波成分の強度はサイズ増加に伴い低下する様子が観察される。これは、Si による高調波の吸収が現れると考えられる。一方で、20 nm 以下の領域でもサイズの減少による強度減少が現れる。強度を最大化するための最適値が入射周波数 $\omega = 1.55$ eV の場合は半径 20 nm となる。

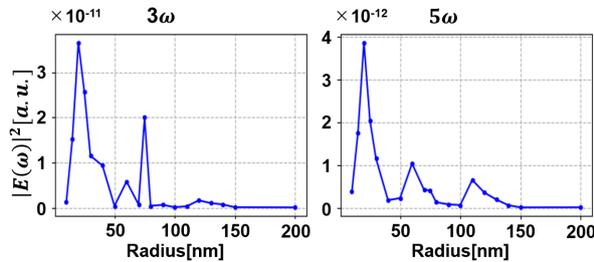


図 5: 円柱後方における高調波強度の円柱半径依存性。なお、電場強度は計算領域内の円柱後方の $\delta x = 600$ nm の領域で平均化している。(左) 3 次高調波成分, (右) 5 次高調波成分。

4.2.3 各高調波の強度分布

円柱間距離 800 nm, 半径 200 nm 条件下における電場分布を、式 (4) により周波数成分別に分解し、二次元強度分布 (図 6) を可視化した。図より、高調波発生はナノ円柱の前方表面と中心付近の二箇所に集中する様子が見られる。先行研究 [6] の Si ナノ薄膜の場合は、高調波は薄膜表面 (または裏面) 反射時に強く現れることが報告されており、今回のケースにも類似した振る舞いが見られている。さらにナノ円柱の場合は、レンズ効果による焦点集光やミー共鳴的な光閉じ込めによる強い電場が存在することで、中心付近でも高調波発生が引き起こされるものと推測される。

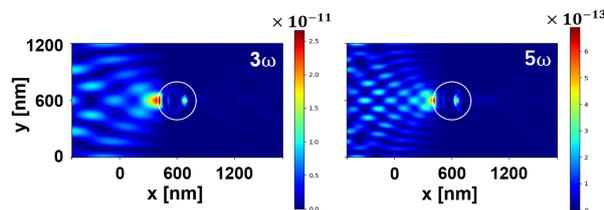


図 6: 周波数成分別の電場強度分布。白線は円柱の位置を表す。(上) 3 次高調波成分, (下) 5 次高調波成分。

5 まとめ

本研究では、第一原理電子ダイナミクス計算による半導体ナノ構造を対象とした光伝搬計算を行った。

ナノ薄膜を対象とした光伝搬計算では、Maxwell+TDDFT と Maxwell+SBE マルチスケール法の双方の計算結果を比較し、双方の計算において入射光の反射透過現象を再現し、低次の高調波に対しては Maxwell+SBE は有効であることがわかった。ナノ円柱に対する光伝搬計算では、二次元系へと拡張させた Maxwell+SBE マルチスケール法を使用し、二次元空間において光の反射透過現象を再現することが可能であることを確認した。ナノ構造の形状パラメータ変化による高調波発生の影響を調査した。各高調波の強度空間分布と周波数成分の解析により、ナノ構造中の表面および焦点近傍の空間的領域が増強された非線形効果の起源となることを見出した。なお、本計算は筑波大学グループで開発中の第一原理電子ダイナミクス計算パッケージ SALMON[4] を使用した。

6 謝辞

本研究に関連し、貴重なご意見やご助言をいただいた神戸大学の小野倫也教授、筑波大学の矢花一浩教授に感謝いたします。また、本成果の一部は科学研究費補助金 (20K15194, 20H02649) の助成のもと行われました。

参考文献

- [1] G. Vampa *et al.*, Nature Photonics **11**, 210-212 (2017).
- [2] K. Yabana *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 7, 4484(1996).
- [3] K. Yabana *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 4, 045134(2012).
- [4] M. Noda *et al.* Comm. Compt. Phys. **235**, 356-365 (2019).
- [5] M. Uemoto *et al.*, J. Chem. Phys. **150**, 094101 (2019).
- [6] S. Yamada *et al.*, Phys. Rev. B **107**, 035132 (2023)