

半導体ナノ結晶分散ガラスの光学非線形性と その発現機構

名古屋大学理工科学総合研究センター

中 村 新 男

Third-order optical nonlinearity in semiconductor nanocrystals embedded in glass

Arao Nakamura

Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University

1. はじめに

CdSSe の超微粒子を分散させた色ガラスが高い光学非線形を示した¹⁾ことから始まった非線形光学材料としての微粒子分散系材料の研究は、いろいろな半導体や金属を分散させた材料の開発とその非線形光学特性の評価へと発展した。この特集号の他の解説にあるように、 10^{-6} esu 程度の大きな非線形感受率とピコ秒領域の速い時間応答を示す非線形光学材料が開発されている。その結果、現在の電子デバイスを凌駕するフォトニクスデバイスや光スイッチを展望することが可能になりつつある。分散系材料では、半導体や金属がナノスケールの結晶としてマトリックス中に析出しているが、その濃度を変えることによってデバイスの損失を決める吸収係数や非線形感受率の大きさを制御することができる。分散系材料がバルクの半導体材料の特性を単に濃度あるいは体積占有率でスケールしただけの特性を示すのであるならば、

非線形光学材料として特別な価値はほとんどないであろう。しかし、この約 10 年間の研究から分散系材料がバルク材料とは異なるメカニズムで大きな非線形性を発現させることがわかってきた。

金属と半導体とでは非線形性の増大化をもたらすメカニズムが異なる。金、銀、銅などの貴金属のナノ結晶を分散させたガラスでは、金属とガラスの誘電率の大きさと分散の違いから生ずる、電磁気学的な局所電場効果が非線形光学応答を増大させるのに対して、半導体では量子力学的なサイズ効果が増大化に重要な役割を演じている。即ち、前者は古典論的效果、後者は量子論的效果として理解されとも言える。ここでは、励起子の閉じ込め効果が現れるハロゲン化銅のナノ結晶を分散させたガラスに見られる非線形性増大効果の起源と半導体ナノ結晶分散系材料の設計指針について述べる。金属ナノ結晶分散ガラスの発現機構については、文献 2 を参照されたい。

2. 理論的背景

2.1 量子サイズ効果

バンドギャップの大きな物質中や真空中に置かれた半導体に光を照射すると電子と正孔が励起されるが、これらの電子と正孔はマトリックスのつくる深いポテンシャルに閉じ込められる。光励起された電子と正孔に対するハミルトニアンは、次式で書かれる³⁾。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\kappa_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + V_e(\mathbf{r}_e) + V_h(\mathbf{r}_h) \quad (1)$$

ここで、 m_e , m_h , $\mathbf{r}_e$, $\mathbf{r}_h$ は、電子、正孔の有効質量と座標を表し、 $V_e(\mathbf{r}_e)$, $V_h(\mathbf{r}_h)$ は、電子と正孔に対する閉じ込めポテンシャルである。 κ_0 は静的誘電定数を示し、第3項は電子と正孔間のクーロン相互作用を表す。閉じ込めポテンシャルがゼロの場合、上式は励起子のハミルトニアンに相当し、光励起された電子と正孔は水素原子様の束縛状態を形成する。閉じ込めポテンシャルが球形で、無限大である場合には、(1)式のハミルトニアンに対するシュレーディンガー方程式からナノ結晶の半径 R と励起子の有効ボーア半径 a_B との大小関係により、次のようなエネルギー固有値が求められる。

(1) $R/a_B < 2$ の場合

励起子を形成する電子と正孔間クーロンポテンシャルに比べて、閉じ込めエネルギーが十分に大きくなるので、クーロン相互作用を無視することができる。従って、伝導帯の電子と価電子帯の正孔は独立に閉じ込められるので、電子—正孔対のエネルギーは、次式で表される。

$$E_{in} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Psi_{in}^2 \quad (2)$$

ここで、 E_g はバルク結晶のバンドギャップエネルギー、 $\hbar$ はプランク定数、 μ は還元質量 ($\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$) である。また、 Ψ_{in} はベッセル関数の根であり、最低状態では、 $\Psi_{01} = \pi$ となる。

(2) $R/a_B > 4$ の場合

この領域では、閉じ込めエネルギーが電子—正孔間のクーロンエネルギーに比べて小さくなるので、励起子の重心運動が閉じ込められる。

励起子の最低エネルギーは、

$$E_1 = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 E_{ex} は励起子の結合エネルギー、 M は並進質量 ($M = m_e + m_h$) である。

2.2 巨大振動子強度

半導体のバンド間遷移の確率は、摂動論を用いて計算することができる。フェルミの黄金律により、遷移レートは

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,i} |\langle f | H_I | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (4)$$

である。ここで、 i, f はエネルギー E_i と E_f をもつ遷移の始状態と終状態であり、 H_I は相互作用ハミルトニアンである。電気双極子遷移の場合には、光の電場を $\mathbf{E}$ 、電子の変位を $\mathbf{r}$ として $H_I = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$ である。光学遷移の強さは、次式で定義される振動子強度で表される。

$$f = \frac{2m\omega}{\hbar} |\langle f | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (5)$$

ここで、 $\boldsymbol{\eta}$ は入射した光の偏光ベクトルである。

光励起された電子と正孔は水素原子的な束縛状態である励起子をつくる。バルク結晶の場合、単位胞あたりの励起子振動子強度 f_0 は、単位胞の体積を v 、 $|\langle u_c | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | u_v \rangle|$ を伝導帯と価電子帯の遷移行列要素として次式で与えられる⁴⁾。

$$f_0 = \frac{2m\omega}{\hbar} |\langle u_c | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | u_v \rangle|^2 \times \frac{v}{\pi a_B^3} \quad (6)$$

この振動子強度は、励起子のボーア半径の3乗、即ち、励起子が広がっている領域の体積に逆比例しているので、ボーア半径の小さい励起子ほど振動子強度は大きくなる。これは、同じ位置で電子と正孔を見出す確率が高いからであ

る。

ナノ結晶や量子ドットに閉じ込められた励起子の場合、励起子はその空間的に制限された領域全体でコヒーレントな状態になれるので、電子分極のコヒーレントな振動がその領域に生ずる結果、振動子強度は閉じ込めのサイズに依存する。 μ_{CV} を価電子帯と伝導帯間の遷移の双極子モーメント、 $\phi_{1s}(0)$ を励起子波動関数の原点における値とすると、ナノ結晶あたりの振動子強度 f_x は次式のように書かれる⁵⁾。

$$f_x = \frac{2m\omega}{\hbar} |\mu_{CV}\phi_{1s}(0)|^2 \frac{8}{\pi} R^3 = \frac{8}{\pi} \frac{R^3}{v} f_0 \quad (7)$$

ナノ結晶あたりの振動子強度はナノ結晶半径 R の3乗、即ち、体積に比例して増大することになる。このような励起子の広がり体積に依存した振動子強度を巨大振動子強度と呼び、半導体中の不純物に捕らえられた束縛励起子の振動子強度の増大効果を説明するために、1962年に Rashba らによって提唱された概念である⁶⁾。

2.3 3次の非線形光学応答

閉じ込め効果を受けた最低状態の励起子は、あるサイズ以下の領域では二準位から成る原子系と見なすことができる。二準位モデルにおける非線形感受率は摂動論を用いて求められる。二準位間の縦緩和と位相緩和を考慮して、 $\chi^{(3)}(\omega)$ は次式で与えられる^{5),7)}。

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{i|\mu_{eg}|^4 N}{2\hbar^3} \frac{T_1}{i(\omega_0 - \omega) + T_2^{-1}} \times \left[\frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + T_2^{-1}} + \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + T_2^{-1}} \right] \quad (8)$$

ここで、 T_1 は縦緩和時間（励起状態の寿命）、 T_2 は位相緩和時間、 N は二準位系の密度、 ω_0 は二準位の遷移周波数である。上式から、光の振動数が励起子準位に近づいたときに非線形感受率が共鳴的に増大することが分かる。また、遷移の双極子モーメントが大きい、即ち振動子強度が大きい場合に、非線形感受率

も大きくなる。従って、巨大振動子強度効果によって量子サイズ効果を受けた励起子の振動子強度が増大する場合には、 $\chi^{(3)}(\omega)$ が増大することが期待される。入射光が閉じ込め励起子の準位に共鳴している場合、 $\chi^{(3)}(\omega)$ は虚部のみとなり、

$$\text{Im } \chi^{(3)} = |\chi^{(3)}| \propto \frac{|\mu_{eg}|^4 N T_1}{T_2^{-2}} \propto \frac{f_x^2 N T_1}{\Gamma_h^2} \quad (9)$$

と書かれる。ここで、均一幅 Γ_h は T_2 の逆数である。さらに、ナノ結晶のサイズ分布に基づく不均一広がりがある場合、縮退4光波混合の測定におけるポンプ光によって、特定サイズのナノ結晶が選択的に励起されると考えてよい。このとき、ポンプ光に対する吸収係数を α として、 $\alpha \Gamma_h \propto f_x N$ の関係があるので、 $|\chi^{(3)}|$ は、

$$|\chi^{(3)}| \propto \frac{f_x \alpha T_1}{\Gamma_h} \quad (10)$$

となる。また、応答時間と吸収係数を考慮した性能指数は、

$$|\chi^{(3)}| / \alpha T_1 \propto \frac{f_x}{\Gamma_h} \quad (11)$$

と書かれ、振動子強度に比例、均一幅に逆比例する。

3. ハロゲン化銅ナノ結晶のサイズに依存した非線形感受率

ハロゲン化銅結晶では励起子のボーア半径が1 nm程度であるので、半径が数 nm のナノ結晶中で励起子の重心運動が閉じ込められる。このような閉じ込め効果の場合、励起子のエネルギーは(3)式にしたがってサイズに依存することが期待される。

図1の実線は、CuCl, CuBr およびそれらの混晶のナノ結晶における吸収スペクトルである⁸⁾。組成比が0.26以下では価電子帯の構造がCuClと同じであるので、低エネルギー側の吸収ピークが Z_3 励起子、高エネルギー側のそれが Z_{12} 励起子である。0.26以上では、価電子

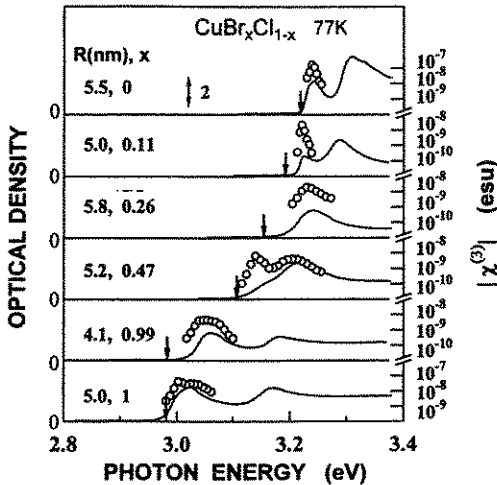


図1 $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ ナノ結晶分散ガラスの吸収スペクトルと $\chi^{(3)}$ の光子エネルギー依存性 (77 K)。矢印はバルク結晶の励起子エネルギーを示す。

帯の構造が入れ替り、 Z_{12} 励起子が低エネルギー側、 Z_3 励起子が高エネルギー側に位置する。各組成比におけるバルク結晶の励起子エネルギーが矢印で示されているが、それぞれのピークエネルギーは高エネルギー側にシフトしており、閉じ込め効果が現れていることがわかる。混晶の組成比、ナノ結晶サイズは、軌道放射光などの X 線源を用いた精密な X 線回折から決められている。図1の丸印は $\chi^{(3)}$ の光子エネルギー依存性を示す⁸⁾。ここで示された $\chi^{(3)}$ は、ナノ秒パルスレーザーを用いた2ビーム入射型4光波混合法によって測定された絶対値である。 $\chi^{(3)}$ はそれぞれの励起子エネルギーでピークを示し、(8)式から予想されるように閉じ込め励起子準位に共鳴して増大することがわかる。

次に、性能指数のサイズ依存性を議論するために、低エネルギー側の励起子準位に共鳴した $\chi^{(3)}$ を各試料で測定し、吸収係数と寿命で規格化した性能指数 $\chi^{(3)}/\alpha T_1$ のサイズ依存性を調べた^{8)~10)}。発光寿命の測定から分布緩和時間(縦緩和時間) T_1 、共鳴発光測定から均一幅 Γ_h (位相緩和時間: 横緩和時間の逆数) を求めた。

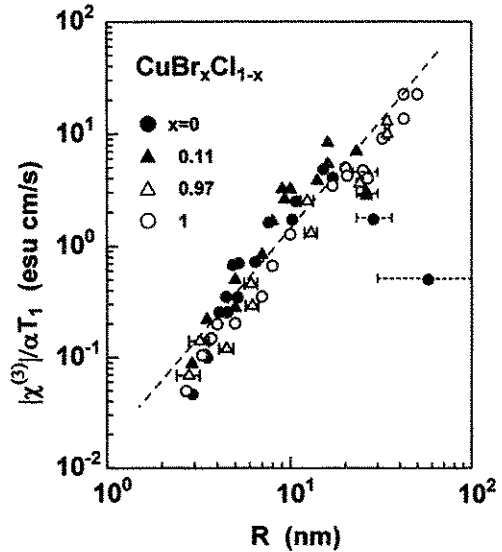


図2 $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ ナノ結晶分散ガラスの性能指数 $\chi^{(3)}/\alpha T_1$ の半径依存性。破線は $R^{2.1}$ の依存性を示す。

図2に示されるように、半径が20 nm 以下の場合、 $\chi^{(3)}/\alpha T_1$ の値は組成によらずほぼ同一の直線上にのり、その依存性は $R^{2.1}$ である。このサイズ領域では、 $\chi^{(3)}$ と応答時間が trade-off でないことをこの結果は意味し、20 nm における性能指数の値は約 5 esu·cm/s である。即ち、(11)式から予想されるように、性能指数は振動子強度に比例し、その振動子強度が巨大振動子強度効果 ((7)式) によってサイズに依存する結果、性能指数がサイズに対して増大効果を示すことになる。

一方、半径が20 nm 以上では、CuCl 型のバンド構造を持つ $x=0$ と 0.11 の混晶の場合には、性能指数は飽和・減少傾向を示すが、CuBr 型の場合には、約 50 nm まで増加し続けることが図2からわかる。このような振舞いは、Nair と Takagahara の最近の理論計算に基づいて次のように理解される¹¹⁾。彼らは $\chi^{(3)}$ に対する励起子状態と2-励起子状態の寄与を考慮して、励起子共鳴近傍における $\chi^{(3)}/\alpha$ のサイズ依存性を計算した。2-励起子状態というのは2個の励起子が励起された状態で、束

縛状態をつくった場合は励起子分子となる。CuCl の場合、半径の大きい領域では $\chi^{(3)}/\alpha$ は飽和・減少傾向を示し、その半径は均一幅と不均一幅に依存することが理論的に示された。これは、相関のある2個の励起子から成る2-励起子状態に基づく感受率の項が励起子による項と打ち消し合って感受率の増大効果が減少することによる。CuCl 型混晶で見られたサイズ依存性はこのモデルで説明できることがわかる。しかし、CuBr 型混晶の場合にはこのような相殺効果が見られないので、 $\chi^{(3)}/\alpha$ の振舞いをより詳しく調べるために、均一幅 Γ_h と不均一幅 Γ_{ih} の大小関係を比較した。表1に示されるように、CuBr 型の Γ_h と Γ_{ih} は CuCl 型のそれより大きい⁸⁾。 Γ_h と Γ_{ih} が大きい場合、飽和・現象を示す半径は小さくなることが理論から予測されるので、CuBr 型の場合の方がより小さい半径で飽和・減少を示すはずであるが、実験結果はそれとは反対の傾向を示している。したがって、均一幅と不均一幅は、この振舞いを決めているパラメーターではないことがわかった。CuCl 型と CuBr 型のバンド構造にサイズ依存性が依存していることから、この異なる振舞いは価電子帯の構造に起因すると考えるのが妥当である。すなわち、CuBr 型バンド構造では、 Γ_8 価電子帯が重い正孔と軽い正孔から成ること及び波数線形項の寄与があることから、励起子は多成分構造になっている。2-励起子状態も同様の多成分であるので、このような多成分励起子状態による非線形項間の相殺効果が消滅することが予想される。価電子帯構造に由来する多成分励起子を考慮したより詳細な理論計算が必要であるが、上記の実験結果からサイズの大きい領域では、2-励起子状態の寄与が非線形

性に重要にあるが、同時に、バンド構造もサイズ依存性を決める重要な役割を演じていることがわかった。

次に、均一幅のサイズ依存性を考慮して、性能指数から巨大振動子強度のサイズ依存性を求めよう。(11)式に示されるように、性能指数と均一幅の積は振動子強度に比例した量になる。図3は $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ ($x=0, 0.11, 0.97, 1$) における $|\chi^{(3)}|/\Gamma_h/\alpha T_1$ 、即ち、振動子強度のサイズ依存性である。縦軸はバルク結晶の振動子強度に対するナノ結晶のその比、横軸は対応する組成比のバルク結晶の励起子ボーア半径で規格化されたナノ結晶半径である。 $2.2 < R/a_B < 20$ では、組成比によらず同一のサイズ依存性 $(R/a_B)^{2.1}$ を示し、振動子強度の増強因子は3~2000となる。図中の点線は、理論計算であるが、 $R/a_B < 10$ では絶対値が非常に良く一致する。この計算では、無限大の球形ポテンシャルに閉じ込められた励起子を仮定しているが、フィッティングパラメータを用いずに計算と実験が非常に良く一致している。このように、励起子の重心運動閉じ込め効果を示す半導

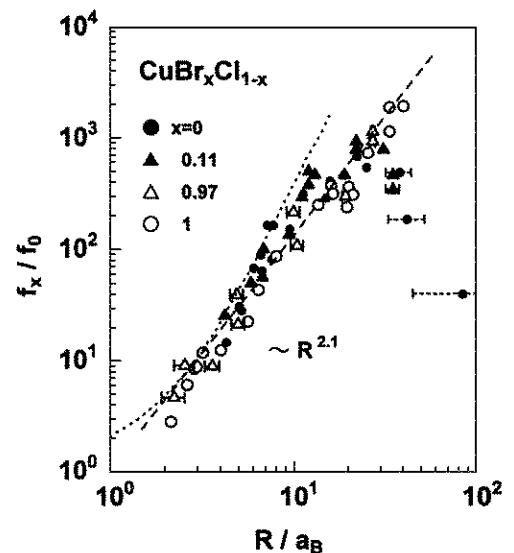


図3 励起子振動子強度の増大因子の半径依存性。破線は $R^{2.1}$ の依存性、点線は理論結果を示す。

表1 CuCl 型と CuBr バンド構造をもつナノ結晶の均一幅と不均一幅の関係。

Width (meV)	CuBr type	CuCl type
Γ_h	3-4	0.9-1.5
Γ_{ih}	8-10	5-6

体ナノ結晶分散系材料では、巨大振動子強度の効果が現れ、それがサイズに依存することによって非線形感受率および性能指数が増大することが明らかになった。

最後に、半導体ナノ結晶を分散させた材料系で現れる閉じ込め効果と $\chi^{(3)}$ の増大効果との関係をまとめ、材料設計の指針について考察しよう。図4に模式的に示されるように、 $R/a_B < 4$ の励起子閉じ込めの領域では、理論的には R^3 に比例して $\chi^{(3)}$ は増大するが、サイズの大きい領域で、2-励起子状態の寄与によって増大効果が抑えられる場合がある。一方、サイズを小さくすると、 $1 < R/a_B < 4$ の領域では振動子強度のサイズ依存性が R^3 より小さくなるので $\chi^{(3)}$ の依存性も小さくなり、やがてサイズに依存しなくなる。しかし、電子と正孔が独立に閉じ込められる $1 < R/a_B$ の領域になると、振動子強度がサイズに依らず一定になるので、 $\chi^{(3)}$ は R^{-3} に比例することになり、サイズの減少とともに $\chi^{(3)}$ は増大する。従って、励起子の重心運動が閉じ込められるハロゲン化銅などの半導体の場合には、ナノ結晶サイズを大きくする方が非線形感受率と性能指数は増大するが、2-励起子による相殺効果が現れるサイズ領域では、価電子帯のバンド構造により多成分励起子が形成される半導体を選ぶのがよい。一

方、励起子ボーア半径が比較的大きいCdSeなどの半導体の場合には、ナノ結晶サイズをより小さくする方がより大きな非線形性が得られることになる。

4. おわりに

半導体のナノ結晶を分散させたガラスに見られる3次の光学非線形性の発現機構に関する理論と実験を紹介した。電子、正孔および励起子に対する閉じ込め効果は、励起子のボーア半径と結晶サイズの比によって2つの領域が現れるが、非線形感受率のサイズ依存性の振舞いはそれぞれの領域に対応して異なる。いずれの場合でも、バルク結晶では有効質量やバンド間遷移の双極子モーメントなど物質固有のパラメーターで決まる振動子強度が、ナノ結晶では励起状態の広がりやの体積で決まるという巨大振動子強度によって「非線形性のサイズ増大効果」が現われる。さらに、縮重したバンド構造から励起子と2-励起子状態が多成分構造となり、その多準位構造により「サイズ増大効果」はより複雑になる。現実の半導体のバンド構造を考慮することによって、より適切な材料設計が可能になるであろう。

この研究は、名古屋大学の時崎高志氏（現電子技術総合研究所）、李穎力氏、太田学氏をはじめとする多くの共同研究者および旭硝子㈱中央研究所の伊藤節郎氏、真鍋恒夫氏、杉本直樹氏、近藤裕巳氏、黒岩裕氏との共同研究によって行われたものである。共同研究者の方々に感謝する。

参考文献

- 1) R. K. Jain and R. C. Linde: J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 647.
- 2) 中村新男, 濱中 泰, 近江成明, Bull. Cluster Sci. Tech. 2 (1999) 19.
- 3) Y. Kayanuma: Phys. Rev. B38, (1988) 9797.
- 4) R. S. Knox: "Theory of Excitons" Solid State Physics, Suppl. 5. Academic Press, New York,

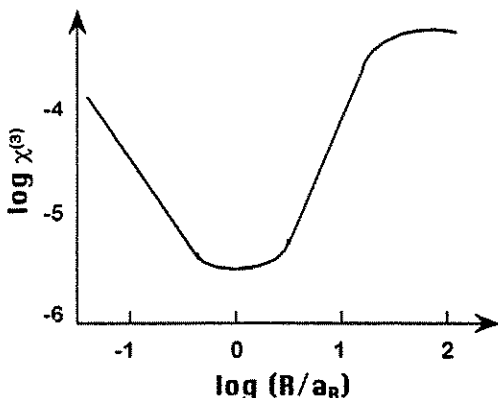


図4 量子サイズ効果による $\chi^{(3)}$ 増大効果のサイズ依存性（模式図）。

- 1963.
- 5) E. Hanamura: Phys. Rev. **B37** (1988) 1273.
 - 6) E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili: Sov. Phys. Solid State **4** (1962) 759.
 - 7) T. Takagahara: Phys. Rev. **B36** (1987) 9293.
 - 8) Y. Li, M. Ohta, and A. Nakamura: Phys. Rev. B. **57** (1998) R12673.
 - 9) Y. Li, M. Ohata, S. Sasaki, and A. Nakamura:, Jpn J. Appl. Phys., **37** (1998) L33.
 - 10) Y. Li, M. Takata, and A. Nakamura: Phys. Rev. **B57** (1998) 9193.
 - 11) S. V. Nair and T. Takagahara: Phys. Rev. **B55** (1997) 5153.