

ナノガラス研究の最新動向・成果

三重大学工学部

那須 弘行

State of Art of the Study of Nano-Glasses

Hiroyuki Nasu

Faculty of Engineering, Mie University

1. 半導体ドーパガラスの非線形光学効果

半導体は、pn接合を基本とする各種デバイスとして、エレクトロニクス時代をリードしてきた。その高度微細化技術や三次元化技術は現在の技術の最先端である。しかし、更なる超高速データ通信や超高速データ処理技術が画像転送や大容量情報処理に必要なってくる。そこで重要になってくるのが、光による光情報の処理である。現在、既に光によるデータ通信が行われているが、これは、信号処理に電気信号に変換する必要があり、光と電子を組み合わせたオプトエレクトロニクスの時代に突入したといえる。これからは、信号処理も光でおこなうフォトニクスの時代がやってくると考えられる。

そのようなフォトニクスの時代に対応する材料が、今、求められている。半導体エレクトロニクスの基本原理はpn接合にあると言っても過言ではない。そのpn接合を代替する、或いは超える光機能性の開発が必要である。今、非線形光学効果がその前面に出ようとしている。非線形光学効果とは、入射電場ベクトルの二

次、三次更にはもっと高次の項に依存する光機能性である。通常の光源では、屈折率や光吸収は、光源強度に依存しない。しかし、高出力レーザー等の光源を用いると、入射光強度に依存する屈折率や光吸収が現れる。更には、和、差周波発生や高調波発生、パラメトリック発振、光整流などの効果が現れる。

非線形材料の一つとして、半導体微粒子分散系ガラスが採り挙げられたのは、もう20年以上前のことである。半導体量子ガラス自体は、フィルターガラスとして、広く市販されていた。ところが、JainとRind¹⁾は、市販の $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微粒子ドーパガラスから大きな三次の非線形光学効果を見出した。その後、様々な半導体ナノ微粒子が、様々の手法でガラスや単結晶、ポリマーにドーパされた。半導体ナノ微粒子の三次の非線形光学効果はドーパントの励起子ボア半径と微粒子径によって二つに大別される。一つは励起子ボア半径が微粒子径より十分に小さい場合で、これは、励起子閉じ込め効果と呼ばれる。例えば、CuCl, CuBr等が挙げられる。一方、励起子ボア半径が微粒子径より大きくなった場合、励起子は生成せず、電子-正孔独立閉じ込め効果がおきる。この二つの効果は、吸収端の短波長遷移、いわゆるブルーシフト量の違いとして現される。何

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577
TEL 059-231-9435
FAX 059-231-9435
E-mail: nasu@chem.mie-u.ac.jp

故、ブルーシフトが現れるかということを経験結合近似で説明してみよう。荷電子帯と伝導帯のバンドは、バルクの場合、無数の原子の軌道の重なりで構成されている。それによってバンドギャップも決定されている。ところが、ナノ微粒子では、構成している原子に限りがある。従って、荷電子帯最上位のポテンシャルエネルギーがさがり、伝導帯最下位のポテンシャルエネルギーが上がる。これによって、バンドギャップが広がり、励起に必要なエネルギーが増加する。これが吸収端のブルーシフトの理由である。ついでながら、バルクのバンドが連続であるのに対し、同様の理由で、連続性が薄れ各バンドは、離散的になる。

さて、この大別される二つの量子閉じ込め効果は、理論的に、ブルーシフト量と粒径の関係から区別される。励起子閉じ込め効果の場合、ブルーシフト量 (ΔE) は

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MR^2} \quad (1)$$

で表される。ここで M は並進質量で $M = m_e + m_h$ で求められる。ここで m_e と m_h は、それぞれ電子と正孔の有効質量である。また、 R は、ナノ微粒子半径である。一方、電子-正孔閉じ込め効果のブルーシフト量は次式で表される。

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} \quad (2)$$

ここで、 μ は、換算質量といわれ、 $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ で与えられる。

我々は、高周波スパッタリング法を用いて、半導体ナノ微粒子を作製した。この手法の優れた点は、比較的低温で作製するため（たかだか高くても 200°C 程度）に、反応性や揮発性に富んだ半導体もドーブできること、結晶化の為に再加熱処理がいらぬこと、マトリックスに純粋なシリカガラスを含む様々の透明材料が使えること、高集積化のために有利な薄膜であること、高濃度の半導体ナノ微粒子がドーブできること等が挙げられる。実際、シリカガラス中に I-VII 族 (CuCl や CuBr)、II-VI 族

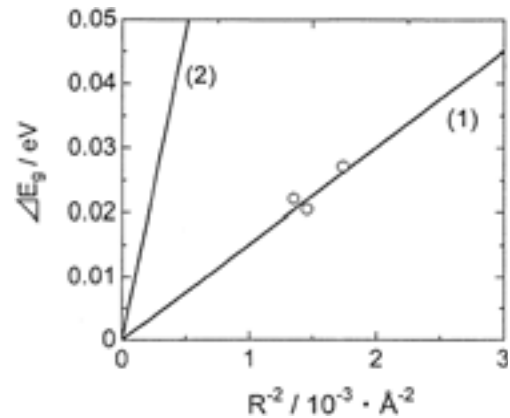


図1 CuClドーブシリカガラス薄膜のブルーシフト量と粒径の関係

(CdSe や ZnSe)、III-V 族 (GaAs) や IV 族 (Si や Ge) ナノ半導体をドーブし、吸収端のブルーシフトを確認し、量子閉じ込め効果の存在を証明した。加うるに、IV 族ナノ微粒子には、バルク半導体は間接遷移に拘わらず直接遷移と思われるフォトルミネッセンスが観測されているのを付記する。

さて、以上述べたようにブルーシフト量には、二つのケースが考えられる、量子閉じ込め効果が、いずれのケースに相当するのかは、実験結果が一番の証明である。図1に、CuClドーブシリカガラスのブルーシフト量と粒径の関係を示す。実験値は、励起子閉じ込め効果の理論値と極めて良い一致を示す。一方、電子-正孔独立閉じ込め効果を期待される CdSeドーブシリカガラスは図2のように、理論的には電子-正孔独立閉じ込め効果に依存することが期待されているのに理論値のどちらとも一致しない。これを説明するために、我々は、Kayanuma の電子と正孔のクーロン力を考慮することを考えた。これは、以下の式で示される。

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 R_y^* \quad (3)$$

ここで ϵ は誘電率、 R_y^* は有効リュードベリ定数である。これを用いると、実験値が幾分と

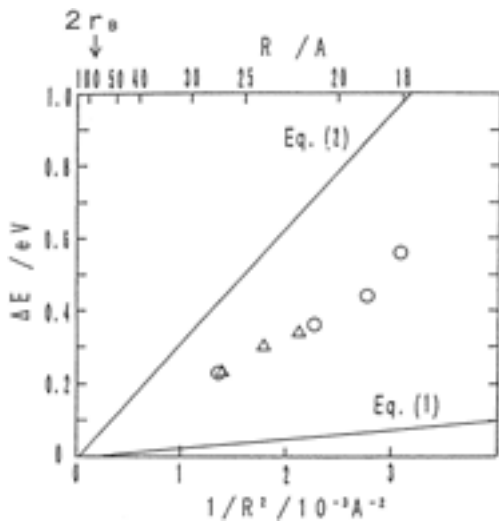


図2 CdSe ドープシリカガラス薄膜のブルーシフト量と粒径の関係

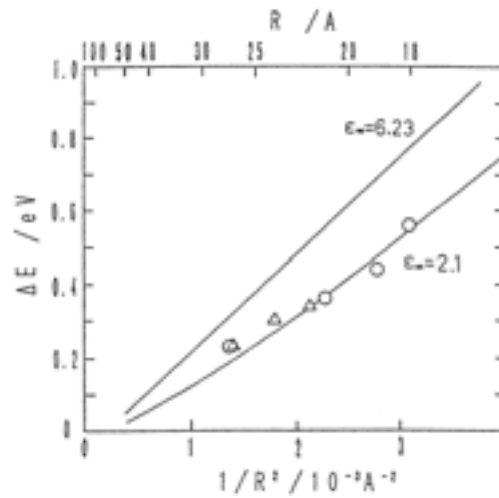


図4 式(3), (4)と実験値の関係

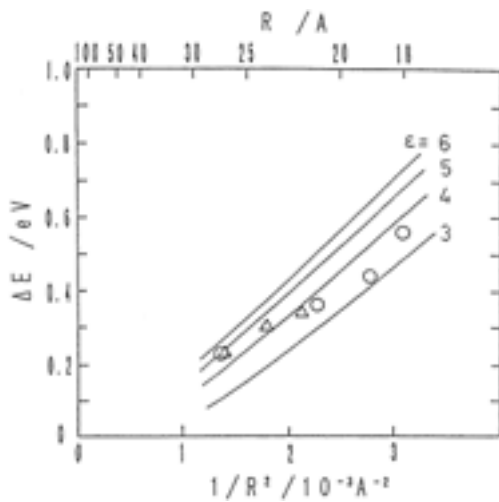


図3 式(3)と実験値の関係

理論値に近くなるが、誘電率の変動が大きい(図3)。そこで、誘電率が粒径とともに変わるHakenポテンシャルを導入する。これは、次式によって表される。

$$\frac{1}{\epsilon(r^*)} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

$$\times \left(1 - \frac{\exp(-r^*/\rho_1) + \exp(-r^*/\rho_2)}{2} \right) \quad (4)$$

ここで r^* は、電子と正孔の平均距離で、特別な力がないとすれば、 $r^* = 0.69932R$ 。 ρ_1 と ρ_2 は、それぞれ電子と正孔のポーラロン半径である。バルク CdSe の場合 ($R = \infty$)、 $\epsilon(r^*) = \epsilon_0$ となり、式(4)は 9.56 となる。 $\epsilon(r^*) = \epsilon_\infty$ つまり $R = 0$ となる時、 ϵ_∞ には、二つの可能性がある。一つは CdSe の ϵ_∞ であり、もう一つはマトリックスのシリカガラスの ϵ_∞ である。図4から明らかなように、マトリックスの値を使った場合、実験データを完全に説明することが出来る。このように、電子-正孔独立閉じ込め効果の場合、その量子閉じ込め効果にマトリックスが重要な働きをすることが分かった。これは、励起子閉じ込め効果とは、重要な違いである。

この違いは、三次の非線形光学効果にどのような違いをもたらすのであろうか? 半導体ナノ微粒子ドープガラスで、三次の非線形光学効果が大きくなる理由は、振動子強度の増加や光強度の集中が挙げられる。励起子閉じ込め効果の場合、振動子強度が高くなる最適値が存在し、

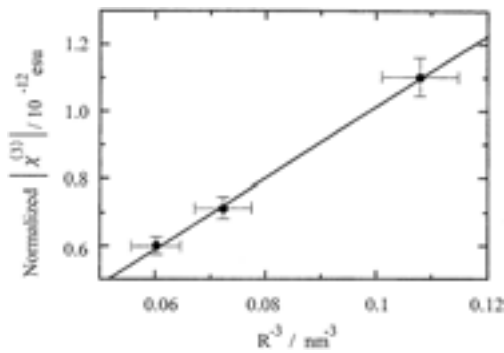


図5 粒径と三次の非線形光学効果の関係

粒径に対し極大値を持つ三次の非線形光学効果が報告された。これに対して我々は、電子-正孔独立閉じ込め効果に対するこの効果を知るため、ナノ微粒子の粒径を変えた CdSe ドープシリカガラスを作製し、粒径と三次の非線形光学効果の関係を Z-scan 法で調べた。Z-scan 法では、熱効果が問題となるが、我々は、先ず吸収端から十分に離れた波長で、フェムト秒レーザーの繰り返し速度を 10 Hz まで落とし、測定を行った。その結果を図 5 に示す。図に示されるように、粒径の減少に伴って、三次の非線形光学効果は増加している。これは、電子-正孔独立閉じ込め効果の場合、単にその閉じ込め効果が強いほど、振動子強度は強くなり、非線形光学効果を増加させると考えられる。

一方、マトリックスの影響であるが、式(3)、(4)、図 4 で示されるように、ナノ微粒子の誘電率は、量子閉じ込め効果に重要な役割を果たす。そこで、ブルーシフト量に対するマトリックスの影響を図 6 に示す。様々なマトリックスに於けるブルーシフト量の変化は図 6 で示されるように、マトリックスの誘電率(屈折率)に依存している。マトリックスの誘電率の違いによって、ブルーシフト量の変化は、説明される。それでは、三次の非線形光学効果はどうなるのかを調べてみた。マトリックスに用いたのは、90TeO₂-10TiO₂ ガラス (T-series) とオハラの SiO₂-TiO₂-RO-R₂O ガラス (S-TIH53 : H-

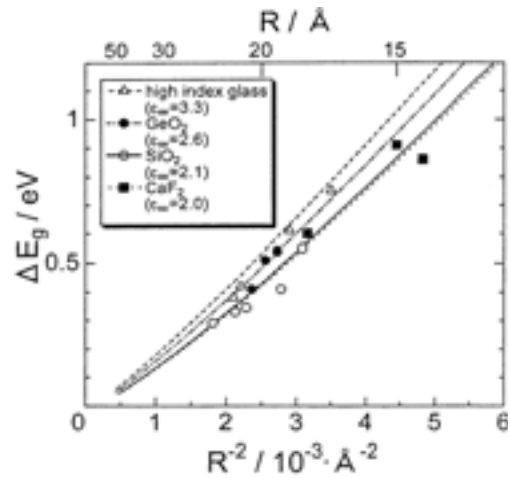


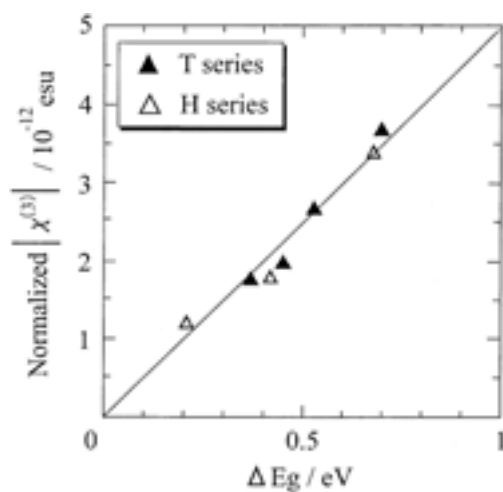
図6 ブルーシフト量とマトリックスの関係

series) ガラスとである。得られた $\chi^{(3)}$ と粒径の関係は、それぞれ、粒径の減少とともに三次の非線形感受率が大きくなっており、シリカガラスで示されたように、量子閉じ込め効果が大きくなるほど非線形光学効果も大きくなることが示された。

ここで、ブルーシフト量と三次の非線形光学効果との関係を調べてみる。図 7 のようにブルーシフト量と三次の非線形性は、良い直線性を示すことが分かる。これは、マトリックスの影響によって三次の非線形光学効果が決められていることを表す。

2. 半導体ドープガラス薄膜のエレクトロルミネッセンス特性

次に、半導体ナノ微粒子ドープ薄膜のエレクトロルミネッセンス (EL) 特性を示す。次世代ディスプレイ材料として EL は、広く注目を集めている。中心になっているのが、有機 EL 材料である。しかし、長寿命化、耐環境性を考えた場合、無機材料が用いることが出来れば、それは、有機 EL 材料を凌ぐ可能性がある。我々は、CdSe ナノ微粒子を用い、無機 EL 材料の可能性を確かめた。究極のマトリックスは、



Relationship between ΔE and $\chi^{(3)}$.

図7 ブルーシフト量と三次の非線形光学効果の関係

SiO₂ を用いた交流駆動型無機 EL デバイスであるが、手始めとして ITO をマトリックスに用いた直流駆動型 EL 材料の作製を目指した。

出来たデバイスの EL 発光特性を図 8 に示す。発光波長は、量子閉じ込め効果により、粒径に依存するものとなった。粒径が小さくなる

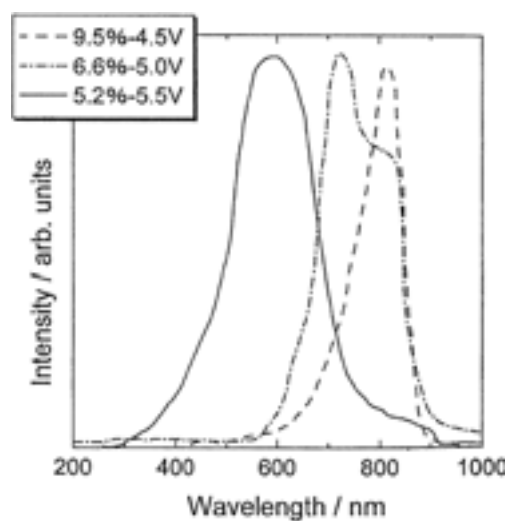


図8 CdSe ドープシリカガラス薄膜の EL 特性

ほど、短波長で発光し、赤色から黄色の発光が見られた。今後は、青色か緑色の発光を目指したい。

参考文献

- 1) R K. Jain and R. C. Lind, J. Opt. Soc. Am. 73 (1983) 647.