

解説

半導体微粒子分散ガラスの量子サイズ効果と光学非線形性

中村 新 男

名古屋大学工学部応用物理学教室 〒464-01 名古屋市千種区不老町

(1989年10月25日受理)

Quantum Size Effects and Optical Nonlinearity of Semiconductor-Doped Glasses

Arao NAKAMURA

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

1. はじめに

光学フィルターなどに使われる着色ガラスは、遷移金属、希土類などの有色イオンや元素、化合物のコロイドによって着色されていることは、古くからよく知られている。とくに、黄色～赤色のシャープカットフィルターでは、II-IV族化合物半導体であるCdSやCdS_xSe_{1-x}固溶体(混晶)が、コロイド状でガラス中に埋め込まれている¹⁾。

最近、このようなCdS_xSe_{1-x}コロイドが、直径10nm程度の大きさの超微粒子で、しかも微結晶であり、電子や励起子の量子サイズ効果が現れることがわかってきた。可視光領域で透明なガラスのマトリックスの中に埋め込まれた半導体の電子、正孔や、励起子は、ガラスの作る深いポテンシャルによって閉じ込められる。超薄膜多層構造をした多重量子井戸半導体では、一次元的な閉込め効果が現れるが、ガラス中の半導体超微粒子では、閉込め効果は三次元的になる。したがって、電子や励起子は“0次元”的な振舞いを示すであろう。

このような半導体微結晶は、光に対してバルク結晶とは異なる応答性を示すことが期待される。電子や正孔が狭い空間に閉じ込められるので、振動子強度や非線形感受率が增大することが予想される。1983年、Jainらは、色ガラスフィルターの3次非線形感受率がバルクCdS結晶のそれに比べ、増大することを報告した²⁾。それ以来、半導体微粒子分散ガラスが量子サイズ効果を示す非線形光学材料として注目されるようになった³⁾。

ここでは、ガラスマトリックス中に埋め込まれた半導体微粒子の構造、量子サイズ効果およびそれによる非線形感受率の増大効果の原理と応用について紹介したい。

2. 量子サイズ効果

バルク状結晶に、そのバンドギャップよりも大きいエネルギーをもつ光を照射した場合、伝導帯と価電子帯には電子と正孔がつくられる。低温では、このような電子と正孔はクーロン相互作用によって、水素原子型の複合粒子である励起子を形成する。結晶を微細化し、ガラスなどのマトリックスに埋め込んだ場合、光励起された電子、正孔や励起子は、マトリックスのつくる深いポテンシャルによって三次元的に閉じ込められる。微結晶の半径 R と励起子の有効ボーア半径 a_B との大小関係により、量子サイズ効果は、次の三つの場合に分類される。

(1) $R/a_B \leq 2$ の場合

励起子を形成する電子-正孔間のクーロンポテンシャルに比べて、閉込めポテンシャルが十分に大きいので、クーロン相互作用を無視することができる。したがって、伝導帯の電子と価電子帯の正孔は独立に量子化される。閉込めポテンシャルが球形の場合、電子-正孔対のエネルギーは次式で表される^{4,5)}。

$$E_{1n} = E_g + (\hbar^2/2\mu R^2)\Psi_{1n}^2 \quad (1)$$

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_{1n} はベッセル関数の根であり、最低状態では、 $\Psi_{01} = \pi$ となる。これは、量子力学の演習問題と

してよく知られた、無限大の高さをもつ球形ポテンシャル中の電子の問題である⁶⁾。しかし、電子と正孔が存在する場合、より正確には、クーロンポテンシャルの項も考慮すべきである。このとき、最低状態エネルギーは、

$$E = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1.786(e^2/\epsilon R) - 0.248 E_{ex} \quad (2)$$

で与えられる⁵⁾。ただし、 ϵ は半導体の誘電定数、 E_{ex} は励起子の結合エネルギーである。

(2) $R/a_B \geq 4$ の場合

この領域では、励起子が無限大の高さをもつ球形ポテンシャル中に閉じ込められたモデルで、量子サイズ効果を取り扱うことができる。励起子の最低エネルギーは、

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

で与えられる⁴⁾。ここで、 M は並進質量 ($M = m_e + m_h$) である。すなわち、励起子の並進運動が閉じ込められる。

(3) $2 \leq R/a_B \leq 4$ の場合

電子-正孔のクーロンポテンシャルと閉込めポテンシャルが同程度に寄与し、電子、正孔の独立な閉込めと励起子の閉込め効果の移り変わりが起こる。この領域のエネルギーは簡単な数式で表されないが、Ritzの変分法を用いた変分計算によって、この領域を含む全領域のエネルギーが求められている⁵⁾。

3. ガラス中半導体超微粒子の成長過程と形態

半導体超微粒子を分散させたガラスは、ガラス原料の溶融と着色過程の2段階のプロセスを経て作製される。ガラス原料と半導体材料を高温で溶融させた後、急冷してガラスをつくる。次に、ガラスの軟化温度近傍で再熱処理を行い、半導体を構成する原子イオンの拡散と再凝縮によって微結晶を成長させる。このような微結晶の大きさは、再熱処理温度と処理時間に依存する。

半導体を含むガラスを過飽和固溶体とみなすならば、結晶成長に対する Lifshitz-Slezov の式に従って、微結晶が成長することが期待される。平均半径 R 、拡散係数 D 、熱処理時間 t との間には、次の関係式が成り立つ⁷⁾。

$$R = (4\alpha D t / 9)^{1/3} \quad (4)$$

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x \sim 0.06$) 微粒子を含むガラスの約 100 万倍に拡大した透過電子顕微鏡写真には、ガラスの不均一な像と微結晶の像とが観測される。これらの微結晶の像は、ほぼ球形をしている。熱処理温度を 670°C とし、処理時間を 4 分、16 分、60 分と変えて作製した試料の微粒子サイズ分布を図 1 に示す⁸⁾。平均半径は、それぞ

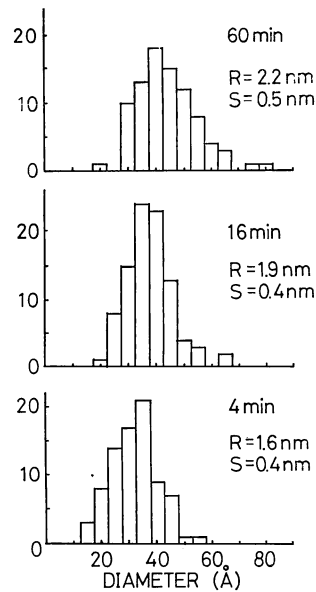


図 1 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x \sim 0.06$) 微粒子の粒径分布 R は平均半径、 S は標準偏差を示す⁸⁾。

れ、1.6 nm、1.9 nm、2.2 nm であり、処理時間の増加とともに、半径は増加する。

図 2 は、5 種類の試料の平均半径と処理時間との関係を示す⁸⁾。実験は図中の直線に一致することから、粒径が処理時間の 1/3 乗に従って増大することがわかる。同様の依存性は、 CdS や CuCl 分散ガラスでも報告されている⁹⁾。

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微結晶の結晶構造は、X線回折によれば安定なバルク結晶と同様にウルツ鉱型である。化学的な方法で溶液中にコロイド析出させた微結晶では、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型の両者が見られるが、熱処理によってガラス中に析出させた微結晶は、ほぼ全てがウルツ鉱型になると思われる。

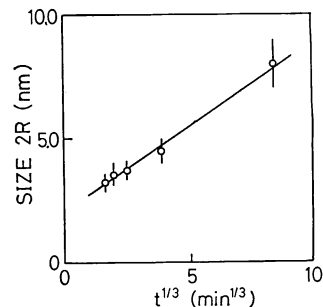


図 2 平均半径の熱処理時間依存性 ($\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: $x \sim 0.06$)⁸⁾

4. 光学スペクトルに見られる量子サイズ効果

4.1 吸収スペクトル

2章で述べた2種類の量子サイズ効果が、ガラス中に埋め込まれたような半導体で、どのように現れるかを調べてみよう。CdS_xSe_{1-x} ($x \sim 0.06$) を分散させたガラスの200 Kにおける吸収スペクトルを図3に示す⁸⁾。粒径が1.6~2.2 nmの範囲にある試料では、二つの吸収ピークが観測される。吸収ピークエネルギーは、バルク結晶のバンドギャップエネルギーよりも短波長側に位置し、粒径の減少とともに、短波長側にシフトする。これらのエネルギーを微粒子半径 R の-2乗でプロットした結果が図4である⁹⁾。第1(○印)、第2(△印)吸収ピークの値は、 R^{-2} にほぼ比例している。

この半導体の励起子半径は4.5 nmであるのに対して、微結晶半径が1.6~2.2 nmであるので、粒径と有効

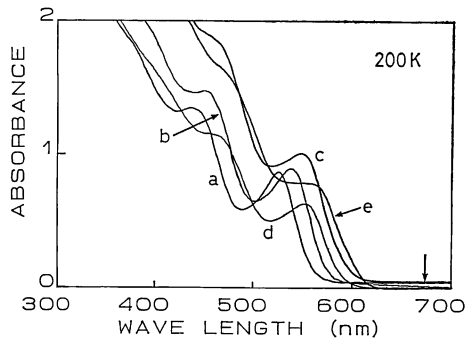


図3 CdS_xSe_{1-x} ($x \sim 0.06$) 微粒子分散ガラスの吸収スペクトル⁸⁾
平均半径は、(a) 1.6 nm, (b) 1.8 nm, (c) 1.9 nm, (d) 2.1 nm, (e) 2.2 nm である。↓印はバルク結晶の吸収端を示す。

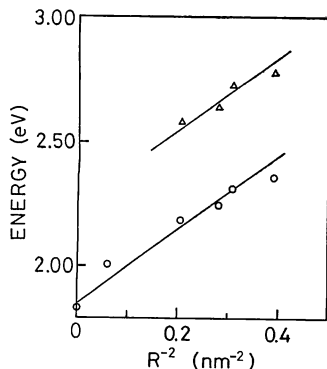


図4 吸収ピークエネルギーの平均半径依存性⁹⁾
○印は第1吸収ピーク、△印は第2吸収ピークを示す。

ボーア半径の比は、 $R/a_B < 0.5$ となる。したがって、電子と正孔が独立に閉込め効果を受けることが期待される。図4の直線の傾きから求められる質量は $0.25 m_0$ である。一方、CdS_xSe_{1-x} ($x \sim 0.06$) の電子と正孔の有効質量 m_e, m_h はそれぞれ、 $m_e = 0.14 m_0, m_h = 0.65 m_0$ であるので、還元質量は $\mu = 0.12 m_0$ となる。電子、正孔の独立な閉込めの場合には、閉込めエネルギーは還元質量に依存することが期待されるが、実験で求められた質量は、その約2倍の値である。CdSe 微粒子分散ガラスの場合も、同様の不一致が観測される¹⁰⁾。 $R/a_B \leq 2$ の場合でも、電子-正孔間のクーロン相互作用が無視できないので、それを考慮した萱沼の計算値⁵⁾と比較する必要があるが、それとの一致も完全ではない。微結晶では、有効質量がバルク結晶のそれとは異なる可能性¹¹⁾も含めて、これは、今後の課題である。

有効ボーア半径の大きい CdS^{9,12)}, CdS_xSe_{1-x}, CdSe¹³⁾では、電子、正孔の独立な閉込め効果が観測されるが、 $a_B = 0.68$ nm である CuCl 分散ガラスでは、励起子の並進運動の閉込め効果が現れる。図5は、CuCl 微結晶が埋め込まれたガラスの77 Kにおける吸収スペクトルである¹⁴⁾。この結晶では、 Γ_7 と Γ_8 の価電子帯と Γ_6 の伝導帯の電子から成る2種類の励起子が存在し、バルク結晶におけるそれらのエネルギーを Z_3, Z_{12} で示す。二つの吸収ピークは、それぞれ Z_3, Z_{12} 励起子に起因し、サイズが7.7 nm から3.3 nm に減少するのに従い、高エネルギー側に移動する。この振舞いは、Ekimovらの結果⁹⁾と同様に(3)式に従っており、並進運動の閉込め効果を示している。

4.2 発光スペクトル

フォトルミネッセンススペクトルは、量子サイズ効果によるバンドギャップの変化ばかりでなく、不純物や欠陥

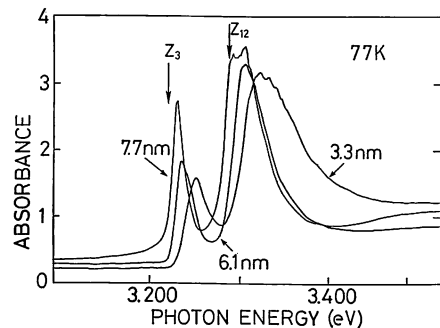


図5 CuCl 微粒子分散ガラスの吸収スペクトル (77 K)¹⁴⁾
 Z_3, Z_{12} はバルク結晶の励起子エネルギーを示す。

中心の存在にも敏感であるので、微結晶の評価に有効である。CdSe 微粒子分散ガラスの発光スペクトルと吸収スペクトルの関係を図 6 に示す¹⁰⁾。およそ 850 nm にピ

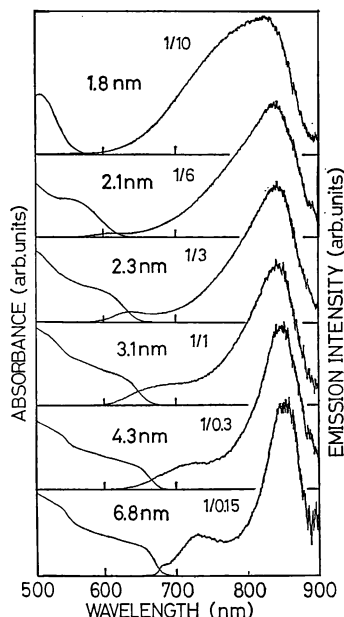


図 6 CdSe 微粒子分散ガラスの吸収と発光スペクトル (77 K)¹⁰⁾

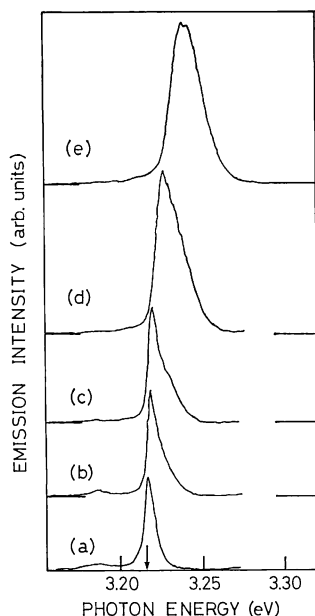


図 7 CuCl 微粒子分散ガラスの発光スペクトル (77 K)^{14,16)}
平均半径は, (a) 7.7 nm, (b) 6.1 nm, (c) 5.1 nm, (d) 3.3 nm, (e) 2.5 nm である。

ークをもつ強い発光帯と吸収端近傍に弱い発光帯が観測され, 吸収と発光のピークは一致しない。発光寿命は, 数十ピコ秒から数百ナノ秒にわたって複雑な減衰挙動を示し, この振舞いは, 微結晶半径によらない。長波長側の発光ほど, 発光寿命が長くなることから, 短波長側の発光帯は, ドナー・アクセプター対型の発光, 長波長側の発光帯は深い準位に起因する発光であると思われる。これらの寿命の長いトラップ準位が存在することによって, 非線形光学応答の高速性が損なわれるので¹⁵⁾, これらの準位の同定とその除去が, 今後の課題となろう。

一方, 励起子の並進運動の閉込め効果が現れる CuCl 微粒子分散ガラスの発光スペクトルを図 7 に示す^{14,16)}。これらの発光帯は Z_0 励起子に起因し, 吸収スペクトルと同様に, 閉込め効果によってピークエネルギーは高エネルギー側に移動する。このような発光の寿命は, 微結晶に特異な振舞いをする。閉込め効果を受けた励起子は, 微結晶全体でコヒーレントな状態になることができるので, 輻射寿命は微結晶の体積に依存する。この励起子超放射現象の詳細は文献 14, 16) を参照されたい。

5. 3 次の光学非線形性

5.1 量子サイズ効果による光学非線形性

半導体や誘電体などの物質に電場を印加すると, プラス電荷はマイナス電極側に, マイナス電荷はプラス電極側に移動し, 電気分極 P が生ずる。このとき, 分極 P は,

$$P = \alpha E + \chi^{(2)} : E \cdot E + \chi^{(3)} : E \cdot E \cdot E + \dots \quad (5)$$

と書かれる。 $\chi^{(2)}$: $E \cdot E$ 以下の項を, 非線形分極の項と呼び, α は分極率, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ は, 2次, 3次の非線形感受率である。外部電場が光電場の場合, 分極率や非線形感受率は光領域の振動数の関数となる。光論理素子などの応用として注目されている非線形性は, 屈折率や吸収係数が光強度に依存する 3 次の非線形性である。三つの入射光の角振動数が ω に等しい場合は, とくに, 縮退 4 光波混合と呼ばれ, 分極 $P^{(3)}$ は次式で書かれる。

$$P^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) E E^* E \quad (6)$$

次に, 閉込め効果を受けた励起子による非線形分極に関する理論を紹介しよう¹⁷⁻¹⁹⁾。入射光のエネルギーが最低励起子準位 $\hbar\omega_x$ にほぼ共鳴するとき, 微結晶当りの $\chi^{(3)}$ は次式で与えられる^{17,18)}。

$$\chi^{(3)} = \frac{N_c |P|^4 \gamma'}{\hbar^3 (\omega - \omega_x)^3 \gamma} + \frac{N_c |P|^4 \omega_{int}}{\hbar^3 (\omega - \omega_x)^3 (\omega_x - \omega + \omega_{int})} \quad (7)$$

ここで, P は遷移の双極子モーメント, γ' は位相緩和レ

ト、 2γ は励起子の輻射減衰レート、 $\Gamma = \gamma' + \gamma$ である。また、 $\hbar\omega_{int}$ は2個の励起子の相互作用エネルギー、 N_c は微結晶の数密度である。入射光と励起子のエネルギー差を非共鳴エネルギー $\Delta = \hbar|\omega - \omega_x|$ としたとき、 $\Delta > \hbar\omega_{int}$ および Γ 、 γ'/γ が十分に小さいときには、 $\chi^{(3)}$ は0となり、非線形性は現れない。励起子自身は調和振動子であるので、その相互作用によって非調和性が生ずる場合のみ、非線形応答が現れる。

球形微結晶中で励起子の並進運動が閉じ込められる場合、単位体積当りの $\chi^{(3)}$ は、

$$\chi^{(3)} = (2\sqrt{2/\pi})^4 \frac{|P_{cv}|^4 |\phi(0)|^4 r R^3}{\hbar^3(\omega - \omega_x)^3} \quad (8)$$

で与えられる^{17,18)}。ここで、 P_{cv} はバンド間の遷移双極子モーメント、 $\phi(0)$ は原点における励起子波動関数、 r は全体積中に微結晶が占める割合である。上式が成り立ち、 $\chi^{(3)}$ の増大効果が現れるためには、励起子間の相互作用エネルギー $\hbar\omega_{int}$ が Δ と $\hbar\Gamma$ より大きいこと、および閉込めの最低状態の励起子が励起されることが条件となる。後者は、励起子閉込めエネルギーを

$$E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2MR^2) n^2, \quad n: \text{量子数} \quad (9)$$

として、 $E_2 - E_1 > \Delta$ と表される。

したがって、これらの条件が満たされるとき、(8)式で表されるように $\chi^{(3)}$ は、微結晶の体積に比例して増大する。しかし、サイズが増加した場合、閉込めエネルギーが減少する結果、量子サイズ効果そのものが消失するので、この増大効果が成り立つサイズには、制限がある。

一方、電子と正孔が独立に閉じ込められる極限では、単位体積当りの $\chi^{(3)}$ は、

$$\chi^{(3)} = \frac{3r |P_{cv}|^4}{4\pi R^3 \hbar^3 (\omega - \omega_1)^3} \quad (10)$$

で与えられる²⁰⁾。

ただし、上式は、入射光が閉込め効果を受けた電子と正孔の最低準位に共鳴している場合に成り立ち、 $\hbar\omega_1$ は最低準位のエネルギーを示す。このように、電子、正孔の独立な閉込め効果が現れる場合には、状態の充填効果 (state filling)²¹⁾によって、 $\chi^{(3)}$ は増大し、サイズが小さくなるのに従って、その値は発散的に増加する。また、 $\chi^{(3)}$ は微結晶の体積比に比例するので、ガラスマトリックス中に微結晶の数密度を高くすることも、高い非線形性を得るためには重要であることがわかる。

$\chi^{(3)}$ の実部と虚部の分散は、CdS微結晶をモデルとして、高河原によって数値計算されている²²⁾、その振舞いは実験結果²³⁾とよく一致している。

表1 色ガラスフィルターの非線形感受率 $\chi^{(3)}$

| 色ガラスフィルター | 波長 (nm) | $\chi^{(3)}$ (esu) |
|---------------|---------|--------------------------------------|
| コーニング CS 3-68 | 532.0 | 1.3×10^{-8} ²⁾ |
| コーニング CS 2-73 | 580.0 | 5×10^{-9} ²⁾ |
| コーニング CS 2-73 | 575.0 | 2.6×10^{-10} ²⁶⁾ |
| ショット RG 695 | 694.0 | 3×10^{-9} ²⁾ |
| ショット OG 530 | 532.0 | $\sim 10^{-8}$ ²⁵⁾ |
| HOYA-Y 52 | 532.0 | 1.2×10^{-9} ²⁴⁾ |
| コーニング CS 3-66 | 575.0 | 2.3×10^{-10} ²⁶⁾ |
| コーニング CS 2-63 | 575.0 | 1.6×10^{-10} ²⁶⁾ |
| コーニング CS 2-62 | 575.0 | 7.8×10^{-11} ²⁶⁾ |

5.2 半導体微粒子分散ガラスの非線形感受率

半導体微結晶が高い非線形性を有することを初めて示した Jain と Lind の実験では、縮退4光波混合による位相共役光発生装置の配置を用いて、 $\chi^{(3)}$ の値が測定された²⁾。CdS:Se_{1-x}が埋め込まれた市販の色ガラスフィルターであるコーニング CS 3-62の場合、0.1 MW/cm²のQスイッチ YAG レーザー光をポンプ光として用いて、約1.5%の4光波混合反射率が得られる。このときの $\chi^{(3)}$ の値は $\sim 1.3 \times 10^{-8}$ esu となり、バルク CdS 結晶の値 ($\sim 3.4 \times 10^{-9}$ esu) に比べ、約4倍大きい値が得られている。この値は、微結晶を含むガラス全体の $\chi^{(3)}$ であるので、微結晶の占める体積比がおよそ1%であることを考慮するならば、微結晶自身の $\chi^{(3)}$ の値はさらに大きくなる。この色ガラス中の微結晶がその全体積を占めた場合、 $\chi^{(3)}$ の値はバルク結晶のそれに比べ、約400倍に増大していることになる。このフィルター中の微結晶半径はおおよそ5 nm であるので、 $R/a_B \sim 1$ となり、電子と正孔は独立に閉込め効果を受けている。この場合の $\chi^{(3)}$ の増大効果は、前節で紹介した理論から、状態の充填効果に起因すると思われる。

これまでに報告されている各種ガラスフィルターの $\chi^{(3)}$ の値を表1に示す。各フィルターにより $\chi^{(3)}$ の値は異なるが、これは、微結晶の体積比、半径、組成比 x の違いなどに起因すると思われる。また、このような非線形感受率の測定では、基礎吸収端近傍の波長をもつポンプ光が使われ、その透過率は10~50%である。したがって、これらの $\chi^{(3)}$ の値には、量子サイズ効果を受けた電子準位の共鳴効果も含まれている。

6. 半導体微粒子分散ガラスの超高速フォトリソ素子への応用

6.1 非線形屈折率とその超高速応答

非線形感受率を複素数で表したとき、その実部は光強

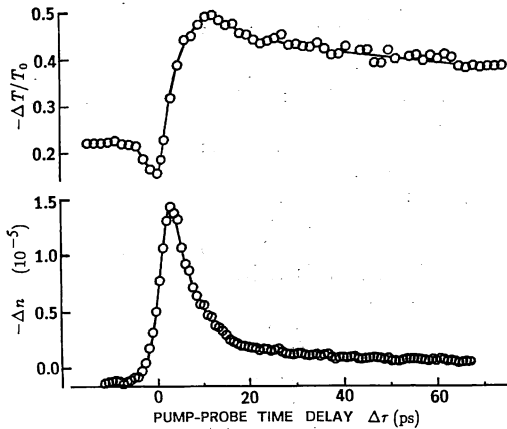


図 8 ピコ秒パルス光による透過率変化 ($\Delta T/T_0$) と屈折率変化 (Δn)²⁷⁾
10~20 ps の応答時間で吸収の飽和と屈折率の変化が起こる。

度に依存した屈折率変化を示し、虚部は光強度に依存した吸収変化を示す。3次の非線形光学効果を考慮した吸収係数と屈折率は、

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\omega \text{Im} \chi^{(3)}}{\epsilon_0 n_0 c} |E(\omega)|^2 \quad (11)$$

$$n = n_0 + \frac{\text{Re} \chi^{(3)}}{2\epsilon_0 n_0} |E(\omega)|^2 \quad (12)$$

と書かれる。ここで、 $\chi^{(3)}$ の実部と虚部を $\text{Re} \chi^{(3)}$ 、 $\text{Im} \chi^{(3)}$ で表し、 α_0 、 n_0 は線形の吸収係数と屈折率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光強度である。このように、吸収係数や屈折率が、光の強度によって変化することを利用して、光で光自身を制御する光スイッチング素子や光双安定素子をつくることができる。

Cotter らは、半導体微粒子分散ガラスから長さ 10 mm のファイバーを作製し、その透過率変化と屈折率変化を測定している²⁷⁾。図 8 に示されるように、パルス幅 4 ps、パルスエネルギー 40 pJ のレーザー光に対して、 $-\Delta T/T_0$ 、 Δn は、10~20 ps の応答時間で変化した。屈折率変化の最大値は、 -1.5×10^{-5} である。これは、1/12 波長の光路長変化に相当し、光スイッチング素子に必要な光路長変化の 1/6 である。 $\chi^{(3)}$ の値がさらに大きくなるならば、さらに弱い光によって、スイッチング動作を行うことができるはずである。

6.2 超高速フォトニクス素子の基礎実験

大きな $\chi^{(3)}$ の値を示す色ガラスフィルターで光双安定素子を構成するならば、光自身による屈折率の変化によって、双安定応答を示すはずである。湯本らは、HOYA の色ガラスフィルターを用いて、ファブリー・ペロー共

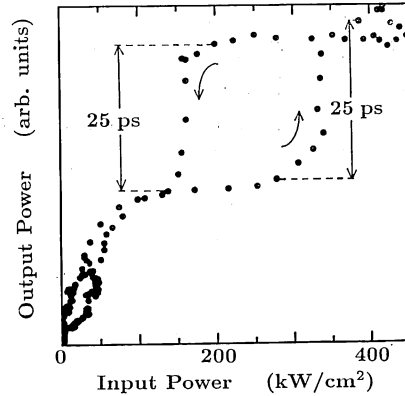


図 9 ファブリー・ペロー共振器の入力-出力特性²⁴⁾
25 ps のスイッチング時間で光双安定応答を示す。

振器を構成して、光双安定動作の実験を行った²⁴⁾。図 9 に入射光強度と透過光強度の関係を示す。約 350 kW/cm² のパルス光に対して、双安定動作が見られる。このときのスイッチング時間は、およそ 25 ps、スイッチングエネルギーは 10 pJ である。

非線形方向性結合器によるピコ秒の光スイッチング動作の報告も行われている²⁸⁾。

Finlayson らは、色ガラスを K⁺/Na⁺ のイオン交換することによって、導波路を作製し、方向性結合器とした。2 ps のパルス光を用い、0.14 mJ/cm² から 6 mJ/cm² に入力光強度を変えることによって、出力側における二つのパルスの強度比が、1.22 から 2.0 に変化することを観測した。また、導波路構造を利用したデバイスのその他の応用例として、低い入力パワーによって位相共役光を発生させた実験の報告がある²⁹⁾。これらの研究は、いずれも、純光学的な超高速フォトニクス素子の基礎実験として注目される。

7. ま と め

ガラスマトリックス中に埋め込まれた半導体微結晶に見られる量子サイズ効果と光学非線形性に関する最近の理論と実験の成果を紹介した。半導体を含むガラスを再熱処理することによって、1~10 nm の範囲で微結晶サイズを比較的容易に制御できるので、特徴的な励起子半径をもつ半導体で、2種類の量子サイズ効果を実現することができる。

励起子半径の大きい CdS、CdS_{1-x}Se_x、CdSe では、電子と正孔の独立な閉込め効果が現れる。励起子の広がりよりも結晶サイズが小さくなった場合、電子状態は微結晶表面や欠陥の影響を強く受けることが発光の実験から

わかってきた。このような半導体微結晶の与える $\chi^{(3)}$ の値は、バルク結晶のそれに比べ100~400倍に増大することが実験的に示されている。この増大効果は、閉込め効果によって電子状態が離散化し、状態飽和が起こることに主として起因すると思われる。しかし、 $\chi^{(3)}$ と微結晶サイズ、体積比および非共鳴エネルギーとの関係などは、まだ十分に明らかにされていないのが現状である。

一方、励起子半径が小さいCuClでは、励起子の並進運動の閉込め効果が、吸収と発光スペクトルの両者で観測される。このような閉込め効果がある場合、励起子の遷移双極子モーメントと調和振動子からのずれがサイズに依存することによって、 $\chi^{(3)}$ は R^3 に比例して増大することが理論的に示されている。遷移双極子モーメントは $R^{3/2}$ に比例し、サイズの増加とともに増加するが、非調和性を示す κ_{int} は R^{-3} に依存して減少する。さらに、励起子が最低準位に十分に閉じ込められていることも必要条件であるので、 $\chi^{(3)}$ の増大には、最適サイズが存在することになる。したがって、半導体の微結晶化によって非線形性が増大する機構を解明し、高い非線形性を有する材料を開発するためには、微結晶サイズ、光の波長に対する $\chi^{(3)}$ の依存性などを明らかにすることが不可欠であろう。

また、非線形光学材料の性能を評価する場合には、その $\chi^{(3)}$ 値ばかりではなく、非線形性から生ずる吸収係数と屈折率の変化量に関係した特性指数も重要であることが、最近、高河原によって指摘されている³⁰⁾。このような考察も含めて、新しい非線形光学材料創製の研究が今後、大いに発展することを期待したい。

文 献

- 1) W. A. Woldemar: *Colored Glasses* (The Society of Glass Technology, Sheffield, 1951).
- 2) R. K. Jain and R. C. Lind: *J. Opt. Soc. Am.*, **73** (1983) 647-653.
- 3) 中村新男: 応用物理, **57** (1988) 1433-1434.
- 4) Al. Efros and A. L. Efros: *Sov. Phys. Semicond.*, **16** (1982) 772-778.
- 5) Y. Kayanuma: *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 9797-9805.
- 6) たとえば, 小出昭一郎: 量子力学(I) (裳華房, 東京, 1969).
- 7) I. M. Lifshits and V. V. Slezov: *Sov. Phys. JETP*, **8** (1959) 331-339.
- 8) 中村新男: 豊田研究報告, No. 42 (1989) 111-115.
- 9) A. I. Ekimov, Al. L. Efros and A. A. Onushchenko: *Solid State Commun.*, **56** (1985) 921-924.
- 10) 立道英俊, 中村新男: 日本物理学会年会講演予稿集 (1989) p. 273.
- 11) Y. Wang, N. Herron, W. Mahler and A. Suma: *J. Opt. Soc. Am. B*, **6** (1989) 808-813.
- 12) B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons: *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 10838-10845.
- 13) N. F. Borreli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 5399-5409.
- 14) 中村新男, 時崎高志: 固体物理, **24** (1989) 931-936.
- 15) D. Cotter: *Electron. Lett.*, **22** (1986) 693.
- 16) A. Nakamura, H. Yamada and T. Tokizaki: *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 8585-8588.
- 17) 花村榮一: 応用物理, **56** (1987) 1348-1352.
- 18) E. Hanamura: *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 1273-1279.
- 19) L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg and S. W. Koch: *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 8142-8153.
- 20) 廣島哲也, 花村榮一: 固体物理, **24** (1989) 839-845.
- 21) S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemla: *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 8113-8125.
- 22) T. Takagahara: *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 9293-9296.
- 23) G. R. Olbright and N. Peyghambarian: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 1184-1186.
- 24) J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera: *Opt. Lett.*, **12** (1987) 832-834.
- 25) P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik and C. Flytzanis: *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 5-13.
- 26) L. H. Acioli, A. S. L. Gomes and J. R. Rios Leite: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1788-1790.
- 27) D. Cotter: *Ultra Fast Phenomena VI*, eds. T. Yajima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988) pp. 369-371.
- 28) N. Finlayson, W. C. Banyai, E. M. Wright, C. T. Seaton and G. I. Stegeman: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1144-1146.
- 29) A. Gabel, K. W. DeLong, C. T. Seaton and G. I. Stegeman: *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1987) 1682-1684.
- 30) T. Takagahara: *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 10206-10231.