

ナノとマイクロのクロスオーバー領域における量子効果と超放射

—サーマルフリーフォトンクス—



研究ノート

芦田 昌明*, 石原 一**

Quantum effect and superradiance in nano-to-micro crossover size regime
— thermal-free photonics —

Key Words : superradiance, quantum confinement effect, semiconductor thin film

はじめに

発光素子の効率を上げるには、よく光る材料を開発し、また不純物や欠陥を除去して材料の純度を上げることが有効である。しかし一方で、同じ物質を用いても、試料のサイズを変えるだけで発光効率が劇的に向上する場合がある。超放射と呼ばれる現象が生じることにより、物質の発光確率が格段に向上するからである。我々は、このような高い発光確率の発現として、10 フェムト秒 ($10 \text{ fs} = 10^{-14} \text{ s}$) 程度の、通常の物質より3桁以上も速い発光現象 (超放射現象) を観測することに成功した。

本稿では、このような現象の背景にあるサブミクロン領域における量子力学的効果の説明と実験結果の紹介を行い、発熱を究極的に抑える光学技術 —サーマルフリーフォトンクス— に結びつく可能性を議論する。

超放射とは何か

光は電磁波の一種で、アンテナの役割をする原子から波として放出される。発光する原子が複数存在する場合、その確率 $1/\tau_R$ (τ_R は発光する平均時間に対応) は1個の原子から光が放出される確率 $1/\tau_0$ より大きくなることがある。例えば、発光波長より狭い範囲に原子が N 個並んでいる場合、最適条件下で $1/\tau_R = N/\tau_0$ となる。このような現象を超放射と呼ぶ。アンテナが N 倍の大きさを持つことで、発光の確率も N 倍になったと考えることができる。

この超放射現象は、理論的な予言に続いて半導体のナノ粒子において実際に観測され、そのサイズを増大すると、体積、すなわち原子数 N に反比例して τ_R が短くなることがわかった¹⁾。このような現象を理解するためには、次節で説明する、半導体ナノ構造における量子力学的効果を念頭におく必要がある。

量子閉じ込め効果

半導体ナノ粒子は、サイズによって色が変わる。すなわち、吸収したり発光したりする光のエネルギーが変化する。これは、ナノ粒子に閉じ込められた電子の量子力学的効果による。最近では、ナノ粒子のサイズを変えることで様々な色が自在に得られることを利用した高精彩のディスプレイが市販されるに至っている。

超放射において、原子が全体で1つのアンテナのようにはたらくには、原子同士に何らかのつながりが生じる必要がある。途中に欠陥があるなどの阻害要因でつながりが切られてしまうと、発光確率の増大は抑制される。原子同士のつながりがどのように生まれるのかを議論するには、量子力学が必要である。その要点は、原子や電子などの粒子が波として



* Masaaki ASHIDA

1964年5月生まれ
京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻博士後期課程中退 (1991年)
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授 博士(理学)
TEL : 06-6850-6506
E-mail : ashida@mp.es.osaka-u.ac.jp



** Hajime ISHIHARA

1959年12月生まれ
大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻博士後期課程 (1990年)
現在、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授 工学博士
TEL : 06-6850-6405
E-mail : ishi@mp.es.osaka-u.ac.jp

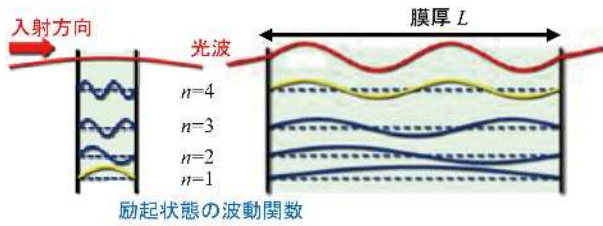


図1 左. 光の波長より膜厚が小さい(長波長近似が成り立つ)場合。右. 光の波長と閉じ込められた波動関数の波長が同程度の場合(膜厚がサブミクロンの領域)

の性質を有しているところにある。その様子は波動関数と呼ばれる位置と時間の関数で表され、その二乗が電子の存在確率に対応する。電子がつながりを持って集団で1つの波動関数で表される状態となり、抵抗のない電気伝導を生じるのが超伝導である。

一方、固体が何らかの過程でエネルギーを得ると、固体中の電子が激しく揺すられ、正電荷と電子が分離した分極状態が波動として運動する。このような励起状態も波動関数で表すことができる。その様子を図1に示す。ここでは、固体は厚さ L の薄膜であるとする。分極の波は薄膜の外には存在できないので、薄膜表面で波動関数の値は0となる。従って、固定端の音波の振動と同様、波長は離散的な値しか取れず、薄膜の厚さを L とすると、 $\lambda_n = (2L/n)$ となる。高校の物理で習う De Broglie の関係式で運動量 $pn = h/\lambda$ (h は Planck 定数) と書けるので、分極の波が閉じ込められることによる運動エネルギー $E_n = pn^2/2M = h^2n^2/8ML^2$ (M は分極を形成する電子と正電荷粒子の質量の和) となる。この式は、膜厚 L が小さくなる(分極波がより強く閉じ込められる)と運動エネルギーが増加することを示しており、これを量子閉じ込め効果と呼ぶ。この様子をワイドギャップ半導体である CuCl に対して6番目の準位まで計算したものが図2である。ナノ粒子で超放射が確認されたのも、この CuCl に対してであった¹⁾。

長波長近似を超えた量子閉じ込め効果

次に、光との相互作用を考えよう。サイズが数 nm 程度の微粒子の場合、図1左の様に光の波長は分極の波動関数の波長より桁違いに長いので、光(電場)の強度が場所に依存しないとする「長波長近似」が良い近似になる(ここでは、400-700nm 付近の可視光を考えている)。量子力学における光と物質の

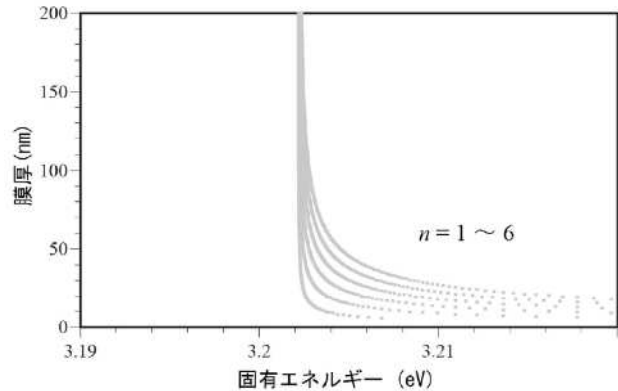


図2 励起状態のエネルギーの膜厚依存性。膜厚の大きなバルク極限では物質によって決まる値となるが、膜厚が小さくなると n によって異なる閉じ込めエネルギーが増大する。

相互作用の研究では、通常この長波長近似が用いられ、量子力学の教科書でもほとんどの場合この近似が採用されている²⁾。しかし、物質のサイズが百 nm 程度を超えると、実際は長波長近似が成り立たなくなる。図1右の様に、光波と分極の波動関数の波長が同程度の長さになると、光と物質の相互作用においてこれら両方の波の空間構造を考える必要がある。 L を大きくしていくと、光の半波長の自然数倍に至る毎に、光波と波動関数が重なる状況が生まれる。図1右は、光の波長と $n=4$ の分極波が一致した場合である。こういった状況では、波同士がうまく重ならない場合と比較して、光と物質の相互作用は大きくなるものと期待できる。さらに、 L が光波の半波長の5倍、6倍と増大すると、相互作用も強くなっていくであろう。この相互作用によって分極波のエネルギーにはずれが生じるが、その符号は両者の波の位相の関係によってプラスにもマイナスにもなる(なお、振動数とエネルギーは比例関係にある)。長波長近似を超えて光と物質の相互作用を一般的に扱える、非局所応答理論³⁾によって計算された CuCl 薄膜のエネルギー準位の膜厚依存性を図3に示す。図2と比べ、膜厚の変化に対応して、エネルギーの値は大きく増減している。この振舞は予想通り、膜厚が光の(屈折率を取り入れた物質内の)半波長分増加する毎に生じ、膜厚の増加と共にずれの大きさが増大している。これは発光スペクトル形状が、膜厚の変化と共に大きく変化することを意味しており、超放射にもこのことが反映される。

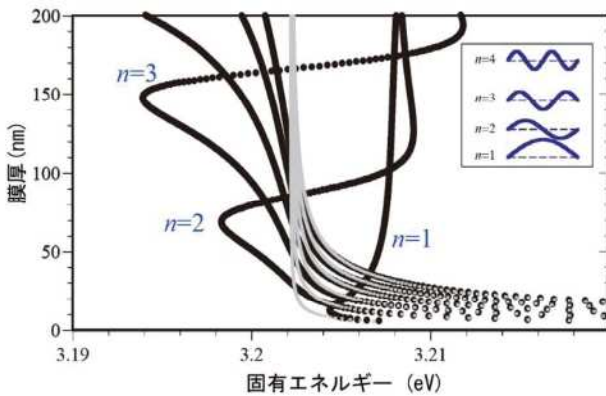


図3 光と物質の相互作用を取り入れた励起状態のエネルギーの膜厚依存性(黒丸による線) 灰色丸による線は図2と同じ。非単調な振舞を示しているが、エネルギーの極大値、極小値のバルク値からのずれは、膜厚と共に増大する。挿入図には、光と相互作用していない分極の波動関数の様子を示す。

クロスオーバー領域での量子閉じ込め効果の観測

膜厚の減少に伴って量子閉じ込めエネルギーが増大する現象は半導体ナノ粒子などで広く知られているが、複数の閉じ込め準位がエネルギー位置を非単調に大きく変えるような振舞は知られていなかった。これを明らかにした先駆的な実験はCuCl薄膜に対して行われたが⁴⁾、本稿では発光スペクトルの形状変化からその様子を説明する。我々は分子線エピタキシー法をCuClに適用して高品質薄膜を作製し⁵⁾、

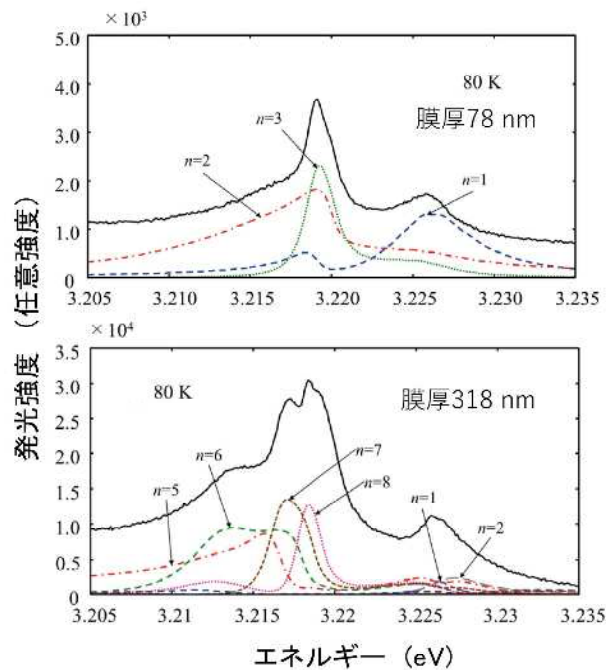


図4 CuCl薄膜の発光スペクトル
上は膜厚78 nm、下は318 nmの場合である。

その光学応答を測定してきた⁶⁾。発光スペクトルを測定した結果を図4に示す^{7,8)}。膜厚は78 nm, 318 nmの2種類を比較している。黒実線のデータを各準位の計算結果に対応する色付きの破線、一点鎖線、破線等で当てはめた。その結果、光と物質の相互作用を無視した図2では最も低エネルギー側に位置すべきn=1の状態が、実際にはより高エネルギー側に存在することがわかった。そして、最も低エネルギー側に位置する準位は、膜厚の増加に伴ってn=2からn=5へと変わっている。このように、クロスオーバー領域特有の量子閉じ込め効果を発光スペクトルにより観測することに成功した。

クロスオーバー領域における超放射

図4において、膜厚78 nmのn=2, 318 nmのn=5の準位は、その幅が広すぎてピーク構造が見られていない。発光スペクトルの線幅は、その準位の寿命(発光する平均時間)に反比例する(量子力学におけるエネルギーと時間の不確定性原理)。図5に非局所応答理論による発光線幅の膜厚依存性を示す。確かに、2つの準位は大きな線幅を有することが確認できる。実験の詳細は省略するが、我々は時間分解分光測定によって、発光寿命が100 fsを切る、CuClのナノ粒子より3桁以上高速な超放射が生じていることを確認した⁸⁾。最近になり、同様の超放射は、化粧品などへの使用で比較的馴染みある材料のZnOでも観測された⁹⁾。ZnOでは2つのエネルギー準位構造が隣接するため、閉じ込め効果によるエネルギー準位のずれの直接観測は難しいものの、両準位の光を介した相互作用によってアンテナ効果がさらに増大し、より高速な超放射が起こる。図6は膜厚289 nmのZnO薄膜におけるn=5準位の発光

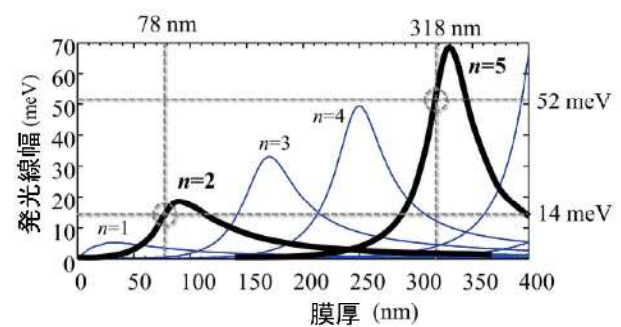


図5 CuCl薄膜における発光線幅の膜厚依存性 周期的に増減を繰り返すが、ピーク値は膜厚と共に増大する。

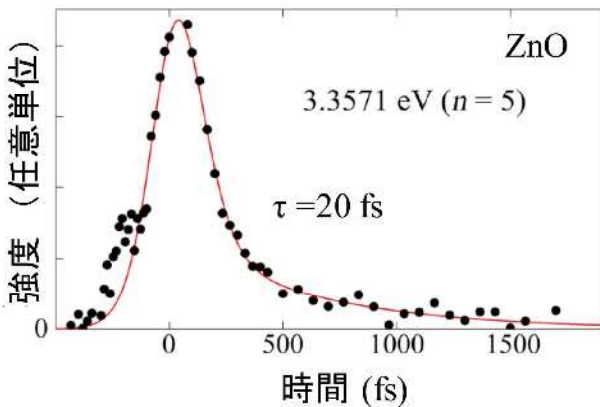


図6 ZnO 薄膜における $n=5$ 準位の発光の時間応答
赤線は減衰時定数 20 fs を仮定したフィッティング曲線である。

の時間応答である。減衰時定数が 20 fs 程度の、CuCl を凌ぐ高速な超放射が観測された。

サーマルフリーフォトニクス

CuCl における電子励起状態は格子振動との結合が強く、室温では熱の影響で通常は発光がほとんど見られない。しかしながら、図4下の膜厚の試料では、 $n=5$ 準位の発光が室温においても観測された⁸⁾。これは発光寿命が非常に速く、熱擾乱の影響を受ける前に発光してしまうためである。高温では性能が劣化することが多い光学素子において、熱の影響が生じる前に光学応答を完了できるサブミクロンサイズ領域の超放射現象は、能動的光学素子の熱損失を究極的に低減する新たな光学技術、すなわちサーマルフリーフォトニクスを拓くものであると期待される。

謝辞

本研究は、大阪大学基礎工学研究科招へい准教授の滋賀県立大学一宮正義准教授や大阪市立大学中山正昭教授、及び筆者らの研究室の学生ら、多くの方々との共同研究によるものである。ここに共同研究者への謝意を示す。

参考文献

- 1) T. Itoh, *et al.*, *Solid State Commun.* **73**, 271 (1990).
- 2) 例えば、J. J. サクライ、現代の量子力学 (吉岡書店) (1987).
- 3) 張 紀久夫、ナノ構造物質の光学応答 (シュプリンガー・ジャパン) (2004).
- 4) A. Syouji, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257401 (2004).
- 5) M. Ichimiya, *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2357(2012).
- 6) M. Ichimiya, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257401, (2009).
- 7) L. Q. Phuong, M. Ichimiya, H. Ishihara, and M. Ashida, *Phys. Rev. B*, **86**, 235449 (2012).
- 8) T. Matsuda, M. Ichimiya, M. Ashida, and H. Ishihara, *Sci. Rep.* **9**, 8543 (2019).
- 9) T. Kinoshita, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 157401 (2019).

