

称号及び氏名 博士（工学） 木下 岳

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「Radiative coupling of elementary excitations in nanostructures」

(ナノ構造における素励起間の光結合)

論文審査委員 主査 石原 一

副査 平井 義彦

副査 石田 武和

論文要旨

1957 年、物質の波動性に由来する量子トンネル効果が固体において観測されたことを嚆矢(こうし)として、量子力学に基づいて動作する固体電子デバイス実現への道が大きく拓かれた。特に構造やサイズを人工的に制御し、精密に組み上げることで物性定数やその機能性をデザインし得るという意識変革が、ナノテクノロジーを大きく発展させた。一方、物質の励起状態を探索するツールとして、光は古くから用いられてきた。光が波動性を備えることも古くから認識されていた一方で、光と物質の相互作用において、双方の波動性が反映されることが認識され始めたのは比較的最近のことである。本研究では、波動性が顕在化するナノ構造における光と物質の相互作用を微視的観点から考察することで、その特異な物理の全貌解明を目指した。また本機構に基づく光機能性を考察し、それらを能動的にデザインするための理論的指針の構築を図った。

光物性の黎明期、フレンケルは光が物質に照射されてから光吸収を通して熱に変換される過程を考察し、局所的な励起エネルギーが結晶を伝搬する機構を‘‘励起波’’として記述した。これが後に、半導体における代表的な素励起の一種である励起子の概念に結びつく。ナノ構造における光と物質の共鳴相互作用を扱う際、光の空間構造を無視する長波長近似を採用する機会が多い。これは物質中に広がる励起波が光波長に比べて十分に局在しているという仮定によるものである。一方、結晶成長技術の進展に伴って高品質なナノ結晶の作製が可能となり、長波長近似が破綻するサイズ領域における光物性の探索が進んだ。この系では、励起波に対して光電場が空間的に不均一となり、光と物質双方の空間構造を反映した“非局所”応答が顕在化する。特にナノとバルクの中間的なサイズ領域では、エネルギーの共鳴と空間構造の整合が二重増大機構となり、光と物質の相互作用が著しく増強されることが明らかになっている。通常、励起子の放射寿命はバルクにおいて 0.1-1 ナノ秒程度であるが、膜厚数百ナノメートルの高品質薄膜を用いた実験において、この値よりも 3、4 桁短い 100 フェムト秒

級の放射寿命が観測されて注目を集めた。理論的にはさらに 2 桁短い値が実現可能であることが示されている。

このような長波長近似を超えたサイズ領域における特異な光・物質相互作用は、見方を変えれば、励起波どうしの光を介した結合として理解することができる。この観点から視野を広げると、ナノ構造を対象とする多くの系において素励起間の光結合が現れる可能性があることに気付く。半導体においては、複数のバンド間遷移が光学応答に寄与する縮退価電子帯系がその一例である。特に、価電子帯の頂上において複数バンドが近縮退している酸化亜鉛 (**ZnO**) は光学素子材料としても優れた特性を備えているため、応用を見据えた研究対象として非常に適している。特に、上述した励起子光学応答に対する多成分の光結合効果を解明することは、励起子放射を利用した高速光制御デバイスの実現に向けて重要な意味を持つ。また、欠陥や不純物に補足された束縛励起子をはじめとする局在状態も、光を介して非局在状態と結合すると期待される。従来、アクセスが困難だった個々の局在状態に対する光制御性の向上を通して、単一光子光源など光量子情報分野への貢献が期待される。さらに金属においては、急峻な光電場勾配を反映して電子正孔(キャリア)励起が強く光結合すると予想される。近年、金属ナノ構造における光キャリア生成を用いた光検出や光触媒、人工光合成などの光電変換技術が精力的に研究されているが、その微視的な発生機構に対して未だ統一的な理解がなされておらず、光キャリアの生成・制御指針の確立が急務となっている。

このように励起波間の光を介した相互作用は、ナノ構造の光機能性にも関わる問題であるため、基礎的観点のみならず応用的観点からも極めて重要な研究対象と言える。しかし、これまでナノ系に対する研究の多くが単一の量子状態に注目したものであり、複数の素励起が光を介して結合する機構が意識されることは稀であった。そこで本研究では、非局所応答の一貫した理論構成によって、ナノ構造における素励起間の光結合の微視的メカニズムを明らかにし、その機能性を考察した。得られた成果は、物質の波動性に基づく特異な光機能を具現化するための有効な設計指針として期待される。

本論文では、これらの研究成果を、以下の 5 章にまとめた。

第 1 章では本研究の歴史的背景と動機及び目的をまとめた。

第 2 章では、対象材料として **ZnO** に着目し、複数のバンド間遷移に由来する多成分 (**A, B**) 励起子の寄与を考慮して非局所光学応答を調べた。その結果、サイズ量子化による励起子の非局所効果と価電子帯の近縮退効果によって、励起子の輻射補正(光との結合による準位や幅のシフト)が相乗的に増強されることが明らかになった。大きく補正を受けた光・励起子結合モードには **A, B** 励起子が強く混成しており、観測信号から単純には成分帰属を決めることはできないという重要な知見を得た。これは、信号のエネルギー位置から励起子の成分同定を行ってきた従来手法が適用できないことを意味しており、励起子系と観測量との関係の抜本的見直しを迫る結果である。また、励起子放射を利用した室温における高速光制御の実現を目指し、非線形光学効果の一種である光カー応答の具体的なデザインを試みた。解析の結果、試料サイズに依存する放射寿命と入射光パルス幅を整合させることにより、信号効率が大幅に増強されることが明らかになった。従来、非線形応答に対する試料サイズと光パルス幅の相関についてはほとんど意識されてこなかったが、本成果によりその重要性が浮き彫りとなった。そして両者の統合的設計を通して、室温領域でも低温に匹敵する非線形強度が得られることを理論実証した。続いて、上記機構の妥当性評価に向けて実験解析を行った。観測された反射スペクトル及び過渡回折 (**TG**) 信号の結果を説明するために、量子マスター方程式を用いて非輻射緩和の試料位置依存性を導入した。反射スペクトルのフィッティングから物質パラメータを決定し、これらを用いて **TG** 信号の解析を行った。そして、実験結果と理論との整合から、観測された特徴的な **TG** スペクトル構造及

び 100 フェムト秒に達する高速緩和の物理的起源が A, B 励起子の光結合によるものと結論づけた。

半導体における素励起間の光結合のもう一つの例として、第3章では非局在型励起子と束縛励起子に着目した。非局在型励起子が光との強い相互作用を反映して大幅に補正を受けることにより、特定の試料サイズにおいて束縛励起子と自発的に共鳴を起こすことが明らかになった。特にこれらのサイズ条件では、束縛状態と光の結合強度が極大化すると同時に、スペクトル幅の広い非局在状態との特異な量子干渉が起こることで、束縛準位の光吸収スペクトルの線幅とピーク値がともに増強されることを突き止めた。さらに束縛準位の光励起効率が增大するため、反射や透過スペクトルにも干渉効果を通して非対称構造が現れることを指摘した。このように素励起間の光結合効果は、光と強く相互作用する励起波を介して、特定の量子状態の光学活性を向上させる働きをもつ。ここで得た知見は、第4章で議論するナノ金属を用いた高効率光電変換の制御を目指す上で重要な動機付けとなった。

第4章では、金属における光キャリアの発生機構と制御性の解明を目指し、電子気体の非局所応答理論の構築を行った。ナノ金属において電子の集団運動による局在光電場が現れると、光の縦波・横波成分の混成だけでなく、生成されたキャリアどうしの光を介した結合が増大すると予想される。そこで本理論では、微視的に求めたキャリア励起による電流密度の式を、電磁場を記述するマクスウェル方程式と連立させることにより、双方の自己無撞着性を考慮した一般性の高い理論を構築した。具体的な系として金属ナノロッド構造を想定し、フェルミ準位近傍のキャリア励起に注目して理論解析を行った結果、特定の条件において高い運動量を持つキャリア(ホットキャリア)が効率的に生成されることが明らかになった。この条件では、軸方向に伝搬する集団励起が現れることにより、特定のキャリアと伝播型集団励起の間で二重の結合増大(エネルギーの共鳴と空間構造の整合)が発生することを突き止めた。上記ロッド構造に対する解析を通して本理論の有効性を証明し、光キャリア生成が入射光エネルギー、入射角、試料サイズによって制御可能であることを指摘した。特にホットキャリアの制御は、金属ナノ構造近傍で活性化する光電変換をデザインする上で極めて重要であり、本理論がその制御指針として威力を発揮すると考えられる。

第5章では、以上の成果を総括し、本研究の結論をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、ナノ構造における素励起間に働く光を介した相互作用を研究対象として、その物理機構を解明し、制御性及び光機能性を議論したものである。従来、ナノ系を対象とする研究の多くが単一の量子状態に注目したものであり、複数の素励起どうしの相関が意識されることは少なかった。これに対して申請者は、素励起間の光結合がナノ構造の光学応答を大きく変調させる可能性を指摘し、微視的な理論に基づいて考察を行っている。具体的には、(1) 半導体における多成分励起子、(2) 非局在励起子と(欠陥などに補足された)束縛励起子、(3) 金属における電子-正孔励起の光学応答についてそれぞれ議論している。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

1) 価電子帯頂上で縮退がある半導体において、縮退効果とサイズ量子化による非局所効果によって、励起子の輻射補正(光との結合による準位や幅のシフト)が相乗的に増強される。さらに、入射光パルスと励起子の放射寿命を整合することで、非線形応答が大幅に増強される。酸化亜鉛を用いた実験結果(反射率と過渡回折格子信号)の解析から、観測された特徴的なスペクトル構造及び、高速輻射緩和の起源が多成分励起子の光結合によるものと結論づけられる。

(2) 光との強い相互作用を反映して大幅に輻射補正を受ける非局在励起子は、特定の試料サイズにおいて束縛励起子と自発的に共鳴を起こす。特にこれらのサイズ条件では、束縛状態の光結合強度が極大化すると同時に、スペクトル幅の広い非局在状態との特異な量子干渉が起こることで、束縛準位の光吸収線幅とピーク値がともに増強される。

(3) 電子-正孔励起による電流密度の式とマクスウェルの波動方程式を連立して解くことにより、金属ナノ構造に閉じ込められた電子気体の光学応答理論が定式化された。本枠組みには縦波・横波両成分を含む光を介してキャリアどうしが結合することが微視的に取り込まれている。ロッド構造の場合、キャリア間の光を介した結合及び結合状態(集団・個別励起)間の特異な量子干渉を反映して、特定の条件において高い運動量を持つキャリアの生成が活性化される。

以上の成果は、物質の波動性に基づく特異な光機能を具現化するための有効な設計指針として期待される。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。