

1P052

シリコンナノドットの非線形光学物性の

電荷依存性に関する理論的研究

(阪大院基礎工) 桑原弘幸, 乾智也, 奥野克樹, 福田幸太郎
馬場剛史, 重田育照, 中野雅由

Theoretical study on charge-dependence of nonlinear optical properties of Si nanodots

(Osaka University) Hiroyuki Kuwabara, Tomoya Inui, Katsuki Okuno, Kotaro Fukuda
Takeshi Baba, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】現代の高度情報化社会を支える基盤の一つはシリコンであり、その微細化技術の進展により、ナノサイズのシリコン結晶を合成できるようになってきた。その中でも半導体の超微粒子であるシリコンナノドットはサイズなどに依存して性質が著しく変化し、分子や固体とは異なる光学特性、電子特性を示すため、固体発光素子や高効率太陽電池の材料として注目されている。一方、物質にレーザー光のような強い光が照射されると、光の電場強度に対して非線形に応答する分極が観測される。この非線形光学現象の利用により、入力した光の周波数や屈折率、および波数ベクトルを変化させることができる。この非線形光学現象のなかでも分極が光電場の三次に比例する三次非線形光学物性に優れた材料は超高速スイッチや大容量記憶装置等の光デバイスに利用される材料として大変重要である。本研究では、分子レベルでの三次非線形光学効果の起源である第二超分極率 (γ) について、シリコンナノドットの荷電量との関係を明らかにすることで、荷電状態による制御が可能な新規三次非線形光学物質の設計を目指す。

【計算】本研究ではシリコンナノドットのモデルとして、図 1 に示す水素終端した $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ を採用した。中性、負電荷(-1,-2)及び正電荷(+1,+2)の系の五つの系に対して、密度汎関数法に基づく電子状態計算から第二超分極率 γ を算出し、 γ の電荷依存性を検討した。系の構造最適化には UB3LYP 汎関数を、有限場法による γ の計算には LC-UBLYP 汎関数 ($\mu=0.33$) を用いた。また、基底関数依存性を検討するため、6-31G*及び 6-31+G*の 2 種類を比較した。全ての電子状態計算は Gaussian09 により行った。

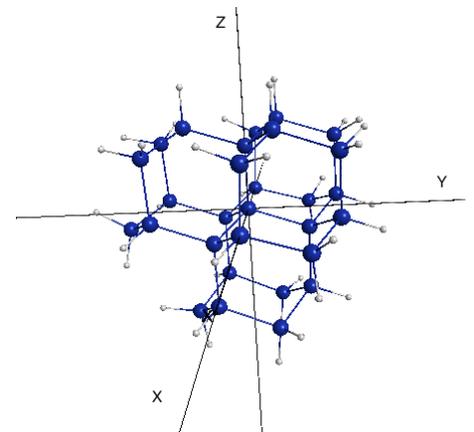


図 1 $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ の化学構造

【結果】 γ_{zzzz} の計算値を表 1 に示した。なお、 γ_{xxxx} 、 γ_{yyyy} も γ_{zzzz} と電荷依存性は殆ど同じであった。表中、A 及び B は構造最適化と有限場法に用いた基底関数の組み合わせを表している。A 系列において(-1)で、B 系列において(-2)と(-1)で中性の系と比べて γ が大きく増大することが分かる。逆に(+2)において A,B の両系列で γ が減少していることが分かる。また荷電量ごとに見ると、中性とカチオンの系では基底関数に diffuse 関数を入れることで 1.5 - 2 倍程度 γ が増大した。(-2)の系では diffuse 関数加えると γ は 600 倍になるが、逆に(-1)の系では小さくなった。以上のことからこれらの系の γ を正しく見積もるためには、diffuse 関数を加えた十分大きな基底関数が必要であることがわかる。これらの結果をサポートするために、分子サイズのシリコン系（シラン SiH_4 、2,2-ジシリルトリシラン Si_5H_{12} ）についても同様の計算を行い、 Si_5H_{12} についての値を表 2 に示した。 Si_5H_{12} でも、大小関係や増減の幅に違いはあるが、特に B 系列での(-2),(-1)での顕著な増大を再現でき、おおむね同じ傾向の結果を得ることができた。これらの結果より、アニオンやジアニオンの場合は、空間的にも広がった過剰電子が外場に対して揺らぎやすく三次非線形光学効果を著しく増大させたものと推測できる。一方のカチオンやジカチオンの場合の増大は、電子欠損により生じた不對電子やホール（空間的広がり小さい）が引き起こす外場に対する他の価電子の揺らぎやすさの増大に起因していると予想される。Si ナノドットでは電子及びホールのドーパ量の調整は容易であり、三次非線形光学物性の制御可能な実在モデル物質として期待される。詳細及び他の結果は当日報告する。

表 1. $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$ の γ_{zzzz} [$\times 10^4 \text{a.u.}$]の電荷依存性、基底関数依存性

charge	-2	-1	0	+1	+2
A ^a	1.58	6.61×10^2	1.37	2.64	1.22
B ^a	1.06×10^3	5.02×10^2	3.61	4.16	2.44

^a A = (optimize/FF = 6-31G*/6-31G*), B = (optimize/FF = 6-31+G*/6-31+G*).

表 2. Si_5H_{12} の γ_{zzzz} [$\times 10^3 \text{a.u.}$]の電荷依存性、基底関数依存性

charge	-2	-1	0	+1	+2
A ^a	0.12	4.52	3.11	3.54	2.93
B ^a	1.89×10^4	3.61×10^2	7.89	7.09	5.32

^a A = (optimize/FF = 6-31G*/6-31G*), B = (optimize/FF = 6-31+G*/6-31+G*).