

光で探る半導体超微粒子の励起子物性

枝松 圭一 (東北大学大学院工学研究科 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 08 e-mail: eda@laser.apph.tohoku.ac.jp)

伊藤 正 (大阪大学大学院基礎工学研究科 560-8531 豊中市待兼山町 1-3 e-mail: itoh@mp.es.osaka-u.ac.jp)

ナノメートルサイズの半導体超微粒子においては、電子、正孔、励起子は大きな量子閉じ込め効果を受ける。さらに、体積に対する表面積の割合が通常の結晶に比べて桁外れに大きく、電子状態に対する表面・界面効果を見逃すことができない。このような特徴を持った半導体超微粒子の電子物性、特に励起電子物性に焦点を絞り、粒子波としてのコヒーレンスの顕在化、閉じ込められた有限個数の励起電子のカスケード緩和、統計平均されない個々の微粒子の励起電子物性の揺らぎ、界面を介した電荷やエネルギーの移動といった超微粒子特有の現象を探るために、光学的手段がいかに有効に活用されているかを紹介したい。

1. はじめに

近年、半導体や金属の超格子、超微粒子、表面超微細構造、クラスター結晶等のナノスケール構造を持つ物質群において、磁気・光・電気伝導の各現象に様々な新規物性が発見されている。これらは、固体と原子・分子の中間状態としてのメゾスコピック系の物理現象であり、多くの場合電子の波動性の顕在化と量子閉じ込め効果が新規現象に関与している。そこには、新機能性材料としての期待と共に、基礎物性に関して未知の興味ある問題が数多く存在している。

量子井戸に代表される量子閉じ込め効果は、電子の運動が薄膜中で一次元方向に制限を受けることによって生じる。一方、超微粒子(ナノ結晶、量子ドットとも呼ばれる)では、電子の運動は三次元全方向に制限を受けるので、量子閉じ込め効果が最も顕著に現れる。また、超微粒子が小さく半径が 1 nm 程度となると、構成する原子・分子の約半数が表面に露出し、表面・界面効果を見逃すことができない。

本解説では、このような性格を持った半導体の超微粒子に焦点を絞り、光学的手段を用いてその電子物性の特徴を探る研究を紹介したい。

2. 半導体超微粒子の電子状態と励起子

固体物理で取り扱う結晶中のバンド電子の波数は連続として取り扱われるが、超微粒子中では波数の離散性が重要である。いま、周囲(マトリクス)よりポテンシャルの低い超微粒子中の電子の運動を最も簡単に表すモデルとして、半径 a の三次元球形量子井戸中の質量 m を持つ大きさのない粒子の運動を考える。障壁の高さを無限大とすると、動径方向の波数 K を持つ粒子の波動関数は、極座標 (r, θ, φ) に関して球 Bessel 関数 $j_l(Kr)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ の積で表される。境界条件より、動径関数 $j_l(Kr)$ は障壁の位置 $r=a$ では 0 となるので、

$$K = K_{nl} = \frac{\phi_{nl}\pi}{a}, \quad (1)$$

ただし、

$$\phi_{10}=1; \phi_{11}\simeq 1.4; \phi_{12}\simeq 1.8; \phi_{20}=2; \dots \quad (2)$$

となる。 a が 10 nm 程度の大きさになると、波数 K_{10} は半導体のエネルギーバンドの第一 Brillouin ゾーン端の波数の大きさの数%にも達するので、波数の離散性が顕在化する。その結果、粒子の運動エネルギー

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\phi_{nl}\pi}{a} \right)^2 \quad (3)$$

も離散化し、状態密度は δ 関数的に先鋭なものとなる。さらに、量子井戸中の粒子の波動関数は定常波の状態、即ち超微粒子全体にわたってコヒーレントな状態となる。

さて、半導体のバンドギャップエネルギー付近の光学的吸収は、価電子帯の電子の伝導帯への遷移によって起る。しかし、同時に価電子帯には正孔が出現するので、電子-正孔間に Coulomb 引力が働き、水素原子中の電子-陽子間の束縛状態に類似した Rydberg 系列を持つ電子・正孔の束縛状態(励起子)が形成され、バンドギャップ E_g より少し低エネルギー側に鋭い吸収線系列が現れる。伝導帯、価電子帯の有効質量を各々 m_e , m_h とすると、波数 K 、主量子数 N を持つ励起子の生成エネルギーは

$$E_{ex,N}(K) = E_g - \frac{\hbar^2}{2\mu N^2 a_{ex}^2} + \frac{\hbar^2}{2M} K^2 \quad (4)$$

で与えられる。ここに $\mu \equiv (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ は還元質量、 $M \equiv m_e + m_h$ は並進質量である。また、 a_{ex} は励起子中の電子・正孔間の平均距離(励起子有効 Bohr 半径)で、半導体では 1~10 nm 程度の大きさである。(4) 式の第 2 項は励起子束縛エネルギー、第 3 項は励起子並進運動エネルギーである。マクロな大きさの結晶では、光で生成される励起子の波数 K は、運動量保存則のためほぼ 0 である。束縛エネルギーが熱エネルギーに比べて同程度または大きい温度領域でバンドギャップ付近の光学的性質を特徴づけるのは励起子状態である。

したがって、半導体超微粒子のバンド端領域で観測される量子閉じ込め効果はこの励起子状態に対して起こる。こ

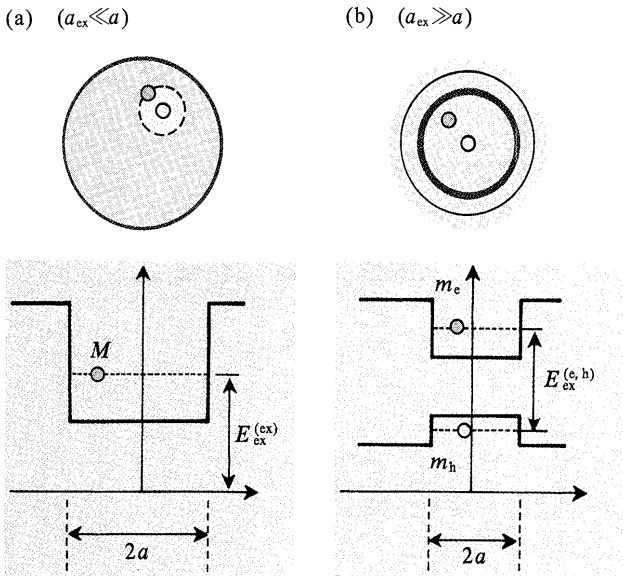


図1 半導体超微粒子における励起子閉じ込め (a), および電子・正孔個別閉じ込めモデル (b) の概念図。(a) は励起子半径 (a_{ex}) が微粒子サイズ (a) に比べて小さい場合, (b) は逆の場合により近似となる。

の閉じ込められた励起子の状態は, 超微粒子と励起子の半径の大小関係によって, 図1に示すように, 以下の二つのモデルに分類される。¹⁾

1) 励起子閉じ込めモデル: Coulomb 相互作用が強く, 励起子半径 a_{ex} が微粒子サイズ a に比べて十分小さい場合 (図1(a)) で, 励起子の並進運動が閉じ込めを受ける。最低励起子 ($N=1$) の生成エネルギーは,¹⁾

$$E_{ex,1}^{(ex)} = E_g - \frac{\hbar^2}{2\mu a_{ex}^2} + \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{a^*} \right)^2 \quad (5)$$

で与えられる。ただし, $a^* \equiv a - \eta a_{ex}$ は励起子が有限の大きさを持つことによる補正を含む微粒子有効半径である。 η は電子・正孔の質量比の関数であり, 1程度の大きさを持つ。

2) 電子・正孔個別閉じ込めモデル: 電子・正孔間のCoulomb 相互作用が弱く, a_{ex} が a に比べて大きい場合 (図1(b)) で, 電子・正孔は主に個別に量子閉じ込めを受け, Coulomb 相互作用は補正項として取り扱える。この場合, 最低電子励起状態の生成エネルギーは,¹⁾

$$E_{ex,1}^{(e,h)} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu a_{ex}^2} \left[3.572 \left(\frac{a_{ex}}{a} \right) + 0.248 \right] \quad (6)$$

となる。(6) 式の第3項はCoulomb力による補正項に相当し, 第2項に比べれば小さいが, $a \approx a_{ex}$ で既にバルク結晶の4倍近い大きさを持つ。したがって, この状態も強いCoulomb相互作用(励起子効果)を受けた閉じ込め状態と言える。

励起子エネルギーの主要項はいずれのモデルでもサイズの2乗にほぼ反比例して変化するが, a と a_{ex} の大小関係に

よって関与する質量が M または μ でほぼ1桁異なる(一般の半導体では m_e は m_h に比べてほぼ1桁小さい)。このため, 励起子エネルギーの変化量は両モデルで大きく異なる。量子閉じ込め効果はII-VI族 CdSe や III-V 族 GaAs のように a_{ex} が数 nm ~ 十数 nm と大きい方が顕著に現れるが, マクロ結晶に近い励起子状態を維持しながらコヒーレント励起子波の量子サイズ効果を観測できるのは, I-VII 族 CuCl のように a_{ex} が 1 nm 以下と十分小さい「励起子閉じ込め」モデルが成立する場合に限られる。

半導体超微粒子の物性を述べる前に, 簡単にその作製法に触れる。三次元量子構造(微結晶, 島状構造, 量子ドット等)の作製法は, a) マクロからの微細加工によるスケールダウン, b) MBE, MOCVD 法による選択結晶成長, c) 分子・イオンからのスケールアップ等が代表的なものである。a) では超格子構造の二次元面に垂直に紫外線や電子線等によるリソグラフィやイオンビームエッチングで微細パターンを刻むことにより, 量子構造を作るものである。²⁾ 自由な形状の構造が作れる点では他の方法に比べて有利であるが, nm オーダーのスケールでの加工には散乱や二次粒子線の広がり, 表面付近の欠陥形成が問題となる。b) は SiO_2 によるマスク成長, 微傾斜基板上的ステップ成長, ファセット成長等により界面ダメージのない良質の三次元微細構造が作製できる。²⁾ さらに, 歪誘起自己組織化による島状微粒子成長法 (Stranski-Krastanov 法) の利用³⁾ により, 量子サイズ効果の顕著な量子ドットの作製と物性測定が III-V, II-VI 族半導体を中心にここ 1~2 年盛んになってきた。c) の方法は, 熱処理による固体媒質中の分子・イオンの凝集成長,^{4,5)} 溶液反応による液体媒質中でのコロイド成長,⁶⁾ ガス中蒸発法, スパッター法等, 微粒子成長法としては歴史的にもっとも古い。赤~黄色の短波長シャープカット色ガラスフィルターは, ガラス中に析出した CdS-CdSe 系の半導体微粒子のサイズと成分比による吸収端の変化を利用している。媒質や表面処理を工夫すると発光効率の極めて高い良質な超微粒子の作製も可能である。コロイド法を除き, 正確なサイズ制御は困難で, 通常は数10%の広い微粒子サイズ分布を持つ。コロイド法では, 微粒子表面を他の分子で修飾したり溶媒から取り出してポリマー表面に埋め込むことも可能であり, 後述する単一微粒子分光や微粒子結晶作製に適している。本稿ではc)の方法によるアルカリハライド結晶やガラス媒質中の CuCl, CdS 微粒子, コロイド CdSe 微粒子, b) の方法による ZnCdSe 超微粒子の研究を中心に紹介する。

図2に 77 K における (a) NaCl 中の CuCl 超微粒子の励起子発光,³⁾ (b) ガラス中の CdS 超微粒子の励起子吸収⁴⁾ の微粒子サイズ依存性を示す。形状を球形と考えて, X線小角散乱法により平均微粒子半径 a を決定している。いず

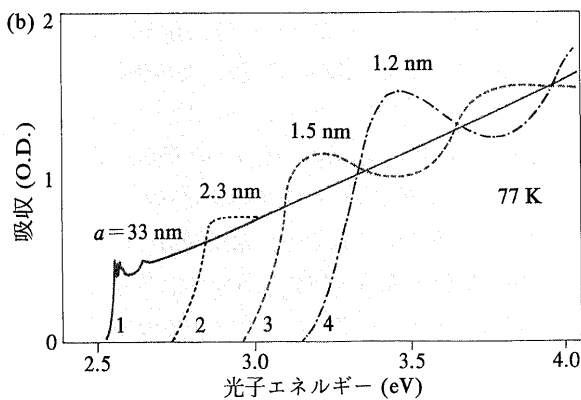
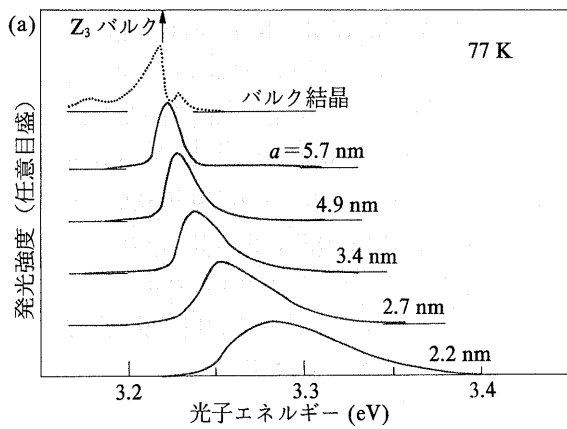


図2 (a) NaCl中のCuCl超微粒子(a :平均微粒子半径, 点線はバルク結晶)の励起子発光スペクトル。(b) ガラス中のCdS超微粒子の吸収スペクトル。いずれも測定温度は77 K。

れも微粒子サイズの減少とともに発光または吸収のピークが高エネルギーシフトを起しているが、そのシフト量はCdSの方が1桁大きい。CuCl, CdSは励起子 Bohr 半径 a_{ex} が各々0.7 nm, 3 nmであり、バルク結晶に近いものを除いて図中の微粒子半径の範囲における量子閉じ込め効果はCuClでは励起子閉じ込め、CdSでは電子・正孔個別閉じ込めモデルで良く近似される。

3. サイズ選択励起分光法で探る励起子物性

一般に、半導体超微粒子系では個々の微粒子のサイズを正確に制御することが困難であり、超微粒子の集合体は広いサイズ分布をもって存在する。そのため、その励起子吸収・発光帯は、個々のサイズでの量子サイズ効果によるシフト量が異なるために、数10~数100 meVにおよぶ広いスペクトル幅を示す。この幅はサイズ分布に伴う不均一幅と呼ばれる。これに対して、1個のサイズの決まった微粒子のスペクトルが示すであろう狭い幅のことを均一幅と呼び、超微粒子内部での励起子の位相およびエネルギー緩和過程の情報を含む量である。そこで、サイズに依存した種々の光物性現象をより正確に捉えるためには、単一の超微粒子を他と区別して観測するか、あるいは、何らかの方法で特定のサイズをもつ超微粒子の光学的性質を際立たせる必要

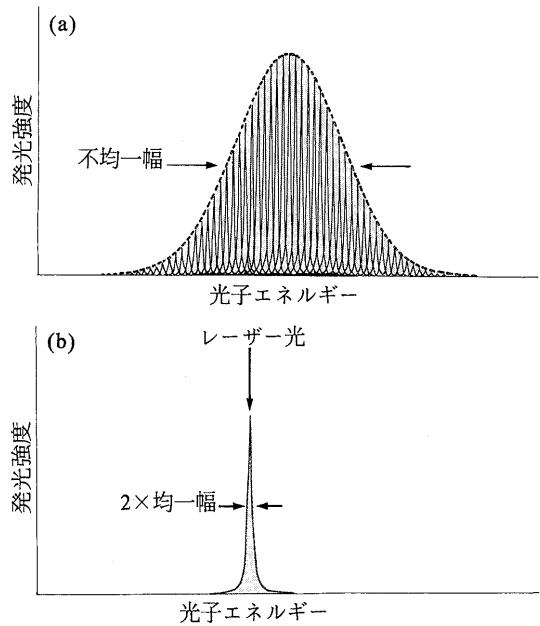


図3 サイズ選択励起分光法概念図。(a) サイズ選択をしない通常の励起の場合の発光スペクトル。個々の超微粒子からの発光は、サイズ分布による広い不均一幅の中で重なり合って分離できない。(b) 狭いスペクトル幅をもつレーザー光を用いて、特定のサイズをもつ超微粒子を選択的に励起したときに観測される発光スペクトル。吸収と発光の両方の過程に励起子の均一幅が関与するため、観測される発光スペクトルは均一幅のほぼ2倍の幅を持つ。

がある。前者は最近活発な研究が始まりつつある「単一超微粒子分光」と呼ばれるもので、後程5節で詳しく述べる。後者は、図3に示すように、個々の微粒子の均一幅が不均一幅に比べて十分狭いことを利用し、十分に幅の狭いレーザー光で特定サイズの超微粒子のみを選択的に励起するもので、「サイズ選択励起分光法」と呼ばれる。本節ではこの方法による研究結果の典型例をいくつか紹介する。

図4のA, Bは、NaClマトリクス中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=3.8$ nm)の77 Kにおけるバンド間励起での励起子発光(実線)と吸収スペクトル(点線)を比較したものである。⁷⁾ 両スペクトルとも数10 meV程度のサイズ分布による不均一幅をもっている。この試料を、波長可変レーザー光を用いて吸収帯内の特定光子エネルギーで励起すると、そのエネルギーに共鳴する励起子吸収をもつ、特定のサイズの超微粒子が選択的に強く励起され、発光する。図4の1~5はこのようにして得られた発光スペクトルである。図の下向き矢印が励起光子エネルギー位置であり、その位置に狭いバンド幅を持った共鳴発光が観測される。その幅はバンド間励起による発光帯幅(図4のA)に比べて数10分の1程度の狭いものとなり(“fluorescence line narrowing”と呼ばれる)、励起子の均一幅を反映する。

このような超微粒子のサイズ選択励起分光法を用いると、特定のサイズをもつ超微粒子の励起子状態の均一幅や寿命の微粒子サイズ依存性、温度依存性を求めることができ、

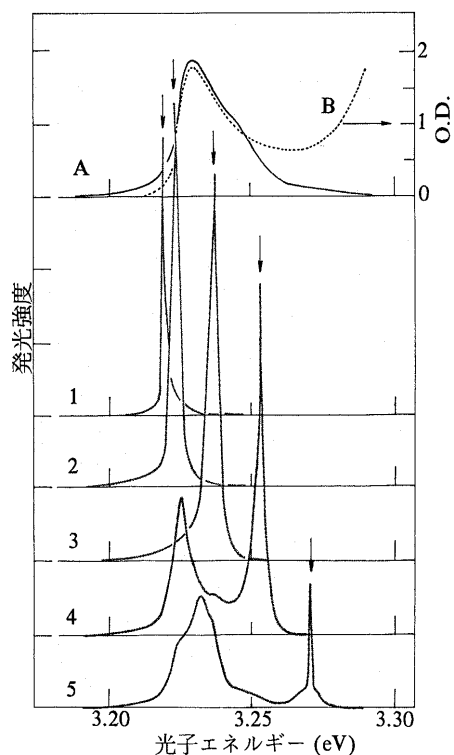


図4 NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=3.8$ nm)のバンド間励起による励起発光スペクトル(A), 吸収スペクトル(B), およびサイズ選択励起による発光スペクトル(1-5). いずれも測定温度は77K. 1, 4, 5の励起エネルギー位置(下向き矢印)に見られる極めて幅の狭いスペクトル成分は, 励起レーザー光のRayleigh散乱である.

半導体超微粒子における種々の励起電子物性を研究する上で多くの情報をもたらす. 上述のCuCl超微粒子についての研究例では, 励起子の均一幅はサイズの減少とともに増大する傾向を示し, その温度依存性から励起子-格子相互作用のサイズ依存性が議論できる.⁷⁾ 一方, 励起子寿命には, 発光を伴って励起子が消滅する輻射寿命と, 発光を伴わない無輻射寿命の双方が関わるため, その挙動はやや複雑である. 図5はNaCl中のCuCl超微粒子について観測された輻射寿命を, 微粒子サイズに対してプロットしたものである.⁸⁾ 微粒子サイズがあまり大きくない範囲内(有効半径で約6 nm以下)では, 輻射寿命は微粒子半径の3乗にほぼ反比例して減少していることがわかる. これは, 励起子波のコヒーレンスが微粒子全体で保たれるために, 微粒子体積に比例した振動子強度が最低励起子状態に集中して巨大化する「励起子超放射」現象⁹⁾として解釈されている. しかし, サイズが大きくなると輻射寿命のサイズ依存性が小さくなり, 10 Kでは50 ps, 77 Kでは130 ps程度の下限が存在する. これは, 微粒子サイズの増大に伴い離散化した他の励起子準位との間隔が狭くなり, 上位状態への熱分布, 微粒子内部での格子振動による散乱により励起子コヒーレンスが乱されること等が原因として考えられている. このような挙動は, 微粒子サイズが大きくなった極限ではバルク結晶における励起子ポラリトン描像と連続的につながる

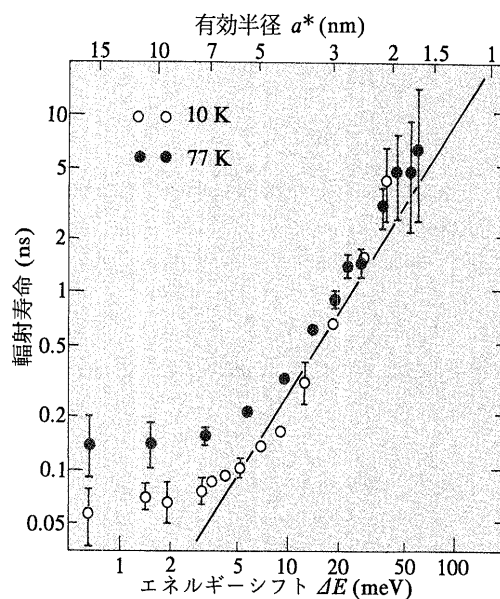


図5 NaCl中のCuCl超微粒子の励起子輻射寿命の微粒子サイズ依存性. 横軸は観測している励起子発光エネルギーのバルク結晶からのシフト量(ΔE) (下), またはそれに対応する微粒子有効半径(a^*) (上)である.

べきものであるが, 観測されている輻射寿命の下限の解釈やポラリトン描像における輻射寿命(結晶サイズが大きくなると増大する)¹⁰⁾との接続については, 明確な解答は得られていない.

ところで, CuClの結晶構造は閃亜鉛鉱型であり, 反転対称性を持たない. さらに, 価電子帯はClのp状態とCuのd状態が強く混合しており, それらと伝導帯のCuのs状態から構成される最低励起子状態は, 一光子・二光子ともに電気双極子遷移が許容される. したがって, 励起子エネルギーの半分の光子エネルギーをもつ入射光を照射すると, 二光子吸収により一光子の場合と同じようにサイズ選択励起された励起子二光子共鳴発光を観測することができる. この二光子励起分光法の特徴の一つは, 二光子吸収強度が入射光の偏光方向と超微粒子の結晶方位の関わりに強く依存することである. Fröhlichらは, NaCl中のCuCl超微粒子の励起子二光子共鳴発光を観測し, 入射光の偏光方向とマトリクス物質であるNaClの結晶方位との間に強い偏光相関があることを見出している.¹¹⁾ この結果と一光子吸収に現れる微細構造の解析から, NaCl中のCuCl超微粒子は球形よりもむしろ立方体的形状を持ち, NaClマトリクスに結晶方位を揃えて成長していることがわかった. 二光子励起分光法のもう一つの特徴は, 一光子励起とは異なる選択則による遷移で励起状態を生成できる点である. 前述したように, CuCl等の反転対称性を持たない物質においては, 一光子および二光子励起における選択則は排他的なものではないが, 各々の励起子状態への遷移確率は一光子励起と二光子励起とは異なる. また, 励起光子エネルギーが大きくなるにつれ, 最低励起子状態だけではなく, 上

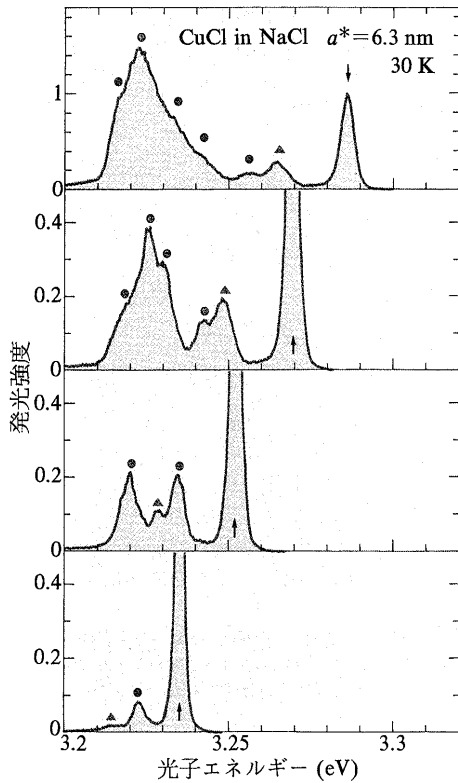


図6 NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=6.3$ nm)の二光子励起による発光スペクトル。温度は30 K。矢印は励起光子エネルギーの2倍の位置を示す。その低エネルギー側に観測される●, ▲を付した構造については本文参照。

位の閉じ込め量子化状態や上位のCoulomb量子化状態も励起可能となる¹²⁾ほか、励起子とフォノンを同時に生成する吸収帯(フォノンサイドバンド)も現れてくる。したがって、一光子および二光子励起下における発光スペクトルの微細構造を観測することにより、超微粒子における上位の励起子状態や、励起子-格子相互作用についての様々な情報を得ることができる。図6は、一例として、赤外の波長可変レーザーを用いてCuCl超微粒子を二光子励起した際に生じる発光スペクトルを、いくつかの励起エネルギーについて示したものである。¹³⁾ 図の矢印が励起光子エネルギーの2倍の位置であり、その位置に現れる発光(あるいは光散乱)は、励起位置が励起子吸収帯の内部にある時には二光子共鳴発光、吸収帯の外ではハイパーRayleigh散乱が主成分となることがわかっている。¹²⁾ その低エネルギー側にはいくつかの構造が観測されるが、それらは、はじめ上位の閉じ込め量子化状態に生成された励起子が最低励起子状態に緩和した後に発光したことによる構造(●)と、励起子生成時に格子フォノンの発生を伴うサイドバンド構造(▲)とを含んでいる。図7に示すように、これらの発光構造のStokesシフト(励起光子エネルギーの2倍と発光光子エネルギーとの差)を発光光子エネルギーに対してプロットすることにより、これらが2種類の傾向をもつグループに分けられることがわかる。第一のグループは、発光エネ

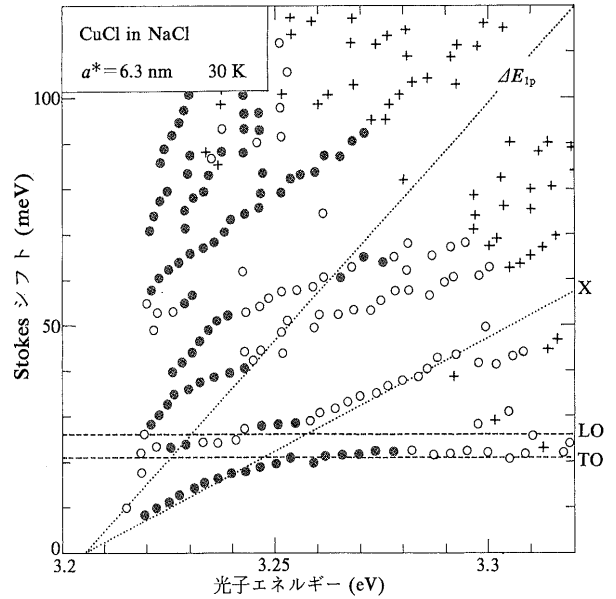


図7 NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=6.3$ nm)の二光子励起による発光スペクトルの発光構造のStokesシフトと発光光子エネルギーの関係。●は顕著な構造, ○は中程度の構造, +は微弱な構造を示す。

ルギーの変化に対してStokesシフトが殆ど変化しないものであり、これらは格子フォノンの生成に伴うサイドバンド構造に対応する。そのStokesシフト量はほぼバルクCuCl結晶の光学(TOあるいはLO)フォノンのエネルギーに近い。これに対し、発光エネルギーに対してほぼ直線的にStokesシフトを変化させるいくつかのグループが存在するが、これらが上位の閉じ込め状態を経由した発光と考えられる。このうち一番小さなStokesシフトを持つ、図中の‘X’で示した顕著な構造は、閉じ込め量子化状態のうち最低励起子状態の次にエネルギーが低い状態(第二励起状態)が関わっているものと考えられるが、それを球形超微粒子での「励起子閉じ込め」の第二励起状態(1p状態)を経由した発光とみなしたときの理論値(ΔE_{1p})とは定量的に大きく異なるStokesシフト量を示している。この食い違いの原因についてはいくつかの提案^{13,14)}がなされているが、未だ明確な解釈は与えられていない。さらに面白いことは、励起光子エネルギーを変化させたとき、この構造とフォノンサイドバンド構造が接近して入れ替わる付近で、明らかな反交差現象が観測されることである。これらの詳しい解析により、超微粒子中の励起子が、フォノンと強く結びついた励起子-フォノン複合体を構成していることがわかってきた。^{13,15-16)} さらに、超微粒子系が発(ルミネッセンス)と散乱とが関わる共鳴二次放出過程についての典型例を与えることや、電子および格子系の自由度の減少に伴う超微粒子系特有の熱浴の効果(non-Markoff過程)等の興味ある現象も議論され始めている。また、超微粒子中に閉じ込められた励起子の上位のCoulomb量子化状態についての情報を得るために、サイズ選択励起と赤外過渡吸収分光を組み

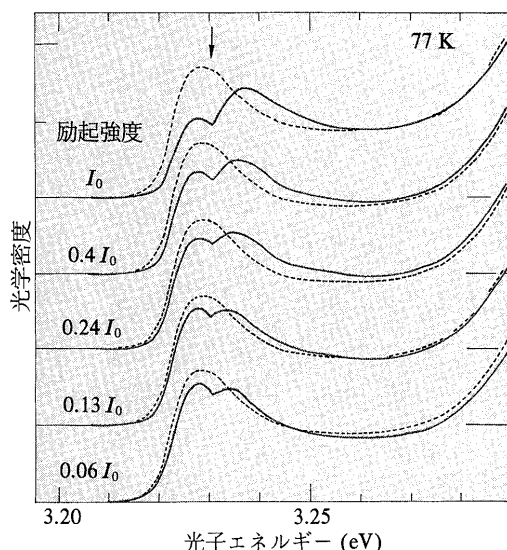


図8 NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=4.0$ nm)をナノ秒パルスレーザーで強励起したときの吸収スペクトルの変化。温度は77 K。破線は励起光がないときの吸収スペクトル、実線は各々示された励起強度におけるスペクトルで、励起光の光子エネルギー位置(矢印)付近で吸収が減少し、その高エネルギー側で吸収が増加している。励起光の最大強度(I_0)は約 400 kW/cm^2 である。

合わせた実験¹⁷⁾も行なわれている。

4. 光学非線形性と励起子ダイナミクス

半導体超微粒子では1個1個の励起子が顕著な量子サイズ効果を受けることは既に述べてきた通りであるが、1個の超微粒子に複数の励起子を生成した場合には、閉じ込めにより励起子間の距離が近接したままになるため、それらの間に強い相互作用が働くと期待される。励起子が理想的な Bose 粒子ならば多数の励起子が同時に一つの状態を占有し得るので、励起子を何個励起しても光学非線形性は陽に現れないことになる。ところが実際には、近接した二つの励起子間の相互作用はそれらの構成要素である二対の電子・正孔間の4体問題として扱う必要があり、Fermi 粒子としての性格が顕わになるのである。したがって、励起子を1個生成するための光学遷移エネルギーが微粒子中に既に生成されている励起子の数に応じて変化することになり、その結果として大きな光学非線形性が期待される。一方、巨視的な光学非線形性を表す量である非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は、前述した個々の励起子の巨大振動子強度によっても増大を受ける。この効果は、微粒子サイズがあまり大きくない範囲内では1微粒子あたり微粒子半径の6乗、単位体積あたりにすると微粒子半径の3乗に比例することが予想される。⁹⁾ 実験的には、ガラスマトリクスに分散したCuCl超微粒子の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の測定により、この予想がある程度裏付けられたとの報告がある。¹⁸⁾

さて、超微粒子中に2個以上の励起子を同時に生成するような強励起下においては、光学スペクトルにどのような

変化が現れるであろうか？ 超微粒子中においては励起子間相互作用により、 $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 遷移エネルギーと $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 遷移エネルギーとが異なり、その差は微粒子のサイズに依存する。(ここで、 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ は各々基底状態、一励起子状態、二励起子状態を表す。) 励起強度が弱い極限では $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 遷移しか観測されないが、励起強度の増大に伴い $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ 遷移、さらには $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ 遷移が観測されはじめ、それが光学吸収スペクトルの変化となって現れるはずである。このような現象は、はじめ、パルスあたりの光子数が大きなナノ秒パルスレーザーを用いて観測された。その結果を図8に示す。¹⁹⁾ ここでは、NaClマトリクス中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=4.0$ nm)を試料とし、サイズ分布により不均一広がりをうけた励起子吸収帯(破線)内の光子エネルギー(図中の下向き矢印、 $h\nu=3.2305$ eV、 $a^*=3.6$ nmに相当する)をもつレーザー光で試料を共鳴励起している。すると、実線のスペクトルで示すように、励起光子エネルギー付近では吸収量が減少し、それよりやや高エネルギー側で吸収量が増加していることがわかる。このことは、励起光子エネルギーと $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 遷移エネルギーとが共鳴したサイズをもつ超微粒子が選択的に数多く励起され、そのサイズの超微粒子における $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 遷移が飽和すると同時に、 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ や $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ 遷移に対応する新たな吸収が高エネルギー側に現れたものと理解できる。(後述するように、正確には上記の遷移は $|1\rangle \rightarrow |2^*\rangle$ および $|2_b\rangle \rightarrow |3\rangle$ と書くべきものである。ここで、 $|2^*\rangle$ は二励起子状態の反結合状態、 $|2_b\rangle$ は結合状態(励起子分子)を表す。三励起子状態の詳細については現時点では明らかではないので、ここでは単に $|3\rangle$ と記した。) このように、レーザー光を用いた強励起実験により、超微粒子中の励起子遷移エネルギーの変化を直接観測することが可能である。

さらに、近年のレーザー技術、特に超短パルスレーザーの飛躍的進歩は、この変化を時間を追って追跡することを可能としている。図9に、NaClマトリクス中のCuCl超微粒子(平均微粒子半径 $a^*=4.0$ nm)を約300 fsの時間幅を持つレーザーパルス($h\nu=4.1$ eV)で励起したときの、励起後10 psにおける吸収スペクトルの変化を示す。²⁰⁾ この実験では励起光子エネルギーがバルクCuCl結晶におけるバンド間励起にあたるため、サイズ選択励起ではなく、サイズ分布をもったすべての超微粒子をほぼ均等に励起している。図から、励起光を入射しないとき(破線)には3.23 eV付近にあった Z_3 帯と呼ばれる励起子吸収帯が、励起光を入射したとき(実線)には10 meVほど高エネルギー側に移動しているのがわかる。また、3.3 eV付近にある Z_{12} 帯と呼ばれる励起子吸収帯(価電子帯のスピンの軌道相互作用により Z_3 帯と分離したもの)でも同様の変化が見られる。さらに、励起子2個が結合した状態である励起子分子による

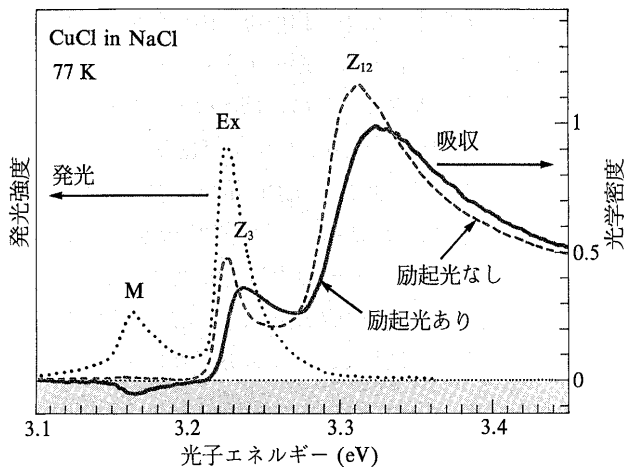


図9 NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=4.0$ nm)をサブピコ秒パルスレーザーでバンド間励起したときの吸収スペクトルの変化。温度は77 K。破線は励起光がないときの吸収スペクトル、実線は励起光入射後10 psにおけるスペクトルであり、励起光により励起子吸収帯(Z_3 , Z_{12})が高エネルギー側にシフトしている。点線は同じレーザーで励起したときの発光スペクトルで、ExおよびMは各々励起子および励起子分子による発光帯である。

発光帯(3.16 eV, 図中のM)付近では、励起光を入射したときに負の吸収すなわち発光の誘導放出が観測されているが、これについてはここでは触れない。 Z_3 帯と Z_{12} 帯における励起子吸収スペクトルの変化は、主にその高エネルギー側への移動(ブルーシフト)から成っている。これは、前述したように、強励起による $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ 遷移の飽和・消失と $|1\rangle \rightarrow |2^*\rangle$ 、さらには $|2_b\rangle \rightarrow |3\rangle$ 遷移の誘起によるものと考えられるが、この実験ではサイズ分布による広い不均一幅をもった超微粒子を均等に励起しているため、そのブルーシフト量はある時間において超微粒子中に生成されている励起子の平均個数に応じて時間的に連続に変化しているように見える。このような場合、吸収スペクトルのモーメント解析という手法により、吸収スペクトルの一次モーメントの変化(ΔM_1)からシフトの量を時間を追って半定量的に解析することが可能である。その結果を図10(a)に示す。これからわかることは、 Z_3 帯と Z_{12} 帯いずれにおいても、励起に伴うブルーシフトが約60 psと380 psの二つの時定数をもって減衰することである。図10(b)に示した同じ試料の発光寿命の解析により、これらの時定数は各々超微粒子内の励起子分子および励起子の寿命を反映したものであることがわかる。励起子の寿命を反映した成分は $|1\rangle \rightarrow |2^*\rangle$ 遷移の誘起によるもので、励起子分子の寿命を反映した成分は $|2_b\rangle \rightarrow |3\rangle$ 遷移に対応するものと考えられる。これらの結果により、強励起による励起子吸収スペクトルの変化(ブルーシフト)は、超微粒子内に生成された励起子ならびに励起子分子の存在によるものであることが、時間分解測定的面からも明らかとなった。さらに、この実験結果からわかるもう一つの面白い現象が、図10(b)の励起子発光寿命にみられる。すなわち、励起子の発光強度が励起子分子発

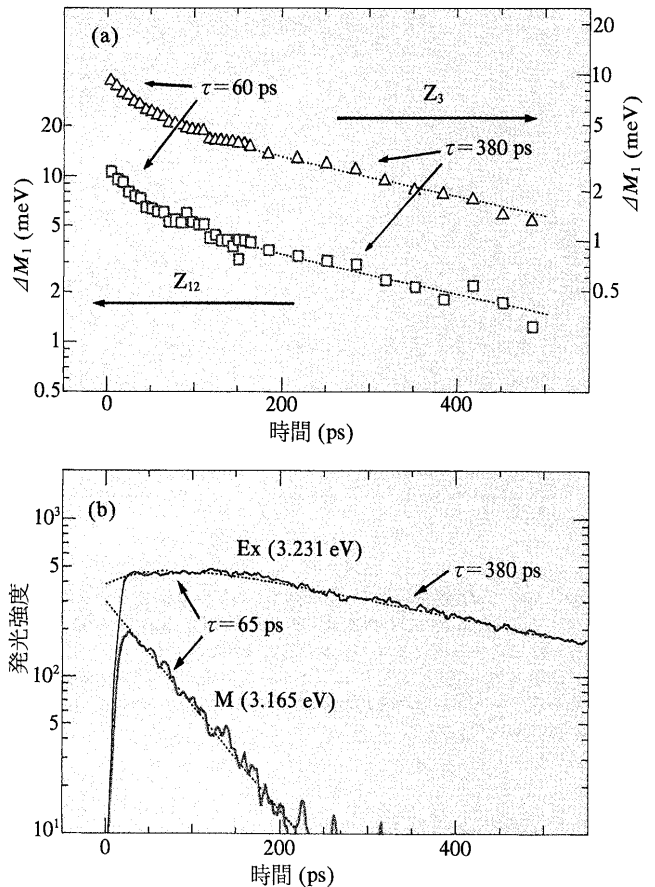


図10 (a) NaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半径 $a^*=4.0$ nm)をサブピコ秒パルスレーザーで励起したときの励起子吸収帯(Z_3 , Z_{12})の一次モーメント(ブルーシフト量)の時間変化。(b) 同じ試料を同じレーザーで励起したときの励起子(Ex)および励起子分子(M)による発光強度の時間変化。

光の減衰とともに一旦増大するという点である。このことは、一旦励起子分子が生成された超微粒子においては、発光による脱励起過程が $|2_b\rangle \rightarrow |1\rangle \rightarrow |0\rangle$ という単純なカスケード過程で表されるということを示している。一方、CuClのバルク結晶においては、励起子と励起子分子との間に頻繁な衝突・散乱がおき、それによって励起子および励起子分子の濃度間に平衡が保たれるため、励起子分子の寿命は励起子のその1/2程度になることが知られている。²¹⁾ところが、超微粒子においては、生成された励起子および励起子分子は各々の超微粒子内に留まり、他の超微粒子内に生成された励起子・励起子分子と衝突することがないため、上述したような単純なカスケード過程が実現されている。このような現象も超微粒子に特有の新たな現象と言えよう。

上に記したような実験結果に対して、最近、Nair・高河原により、超微粒子内の二励起子状態を励起子分子を含めて統一的に扱う理論が提唱された。²²⁾この理論によれば、いわゆる励起子分子状態 $|2_b\rangle$ は超微粒子中の二励起子状態の基底状態(結合状態)で、吸収のブルーシフトに関わる状態 $|2^*\rangle$ は二励起子状態の励起状態(反結合状態)にあると解釈される。彼らはこれらの二励起子状態のエネルギー

一単位や振動子強度の微粒子サイズ依存性を計算し、その値が上述の実験結果を定量的に説明できることを示した。さらに、池沢ら²³⁾は、CuCl 超微粒子の励起子吸収帯をサイズ選択励起した際に誘起される、吸収ピーク位置の微粒子サイズ依存性を詳細に調べ、この理論を裏付ける結果を得ているほか、励起子分子状態にさらに1個の励起子を付加した三励起子状態への遷移 ($|2_b\rangle \rightarrow |3\rangle$) によると解釈される誘起吸収帯も報告している。このように、超微粒子における光学非線形性とその起源に関する研究は実験・理論の両面でここ数年大きく進歩した。今後は二励起子状態だけでなく、超微粒子中にさらに多くの励起子を生成した場合や、超高速非線形分光法による多励起子状態の動的過程などについての研究の進展が期待される。

5. 単一超微粒子からの光を捉える

サイズ分布に伴う不均一幅の中から特定のサイズをもつ微粒子の物性を抽出するための手段としての、サイズ選択励起分光法については既に述べた。ところが、サイズ選択励起が額面通り特定のサイズのみを抽出しているかと言えば、必ずしもそうではない。例えば、サイズだけでなく超微粒子の形状にも分布がある場合や、超微粒子が置かれている環境の違いによる不均一分布が存在する場合などである。ところで、このような場合でも励起または観測する超微粒子の数を極少く制限することができれば、1個1個の微粒子からの信号を分離して観測することが可能になり、サイズだけでなく、すべての不均一幅を取り除いた分光観測ができるはずである(図11)。観測する超微粒子の数を制限するためには種々の方法が考案されているが、最も一般的なのは、レーザー顕微分光法により、励起光の到達する領域および観測する領域を光の回折限界近くまで絞り込む方法である。また、光の回折限界を超えた分解能を得る方法として最近注目されているのが、走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM または NSOM) と呼ばれるもので、これを用いた単一超微粒子分光の実験例も報告されはじめている。この分野の最近の進歩はめざましく、多くの精力的な研究が行なわれているが、今のところ、その多くは半導体表面に生成した島状超微粒子(この場合は量子ドットという用語が一般的)に関するものである。これらの物質系における島状超微粒子では、ポテンシャル障壁が低かったり、混晶効果により障壁の傾斜が緩いなど、典型的な「超微粒子」とは呼びにくい面があるが、その存在する領域を試料表面のみに限ることができるため、レーザー顕微分光などの方法によって比較的容易に個々の超微粒子からの発光を分離して観測することが可能となる。図12に、ZnSe の (110) 面上に生成した ZnCdSe 島状超微粒子に関するレーザー顕微分光の結果の一例²⁴⁾を示す。図で、2.70~2.75 eV 付近に多

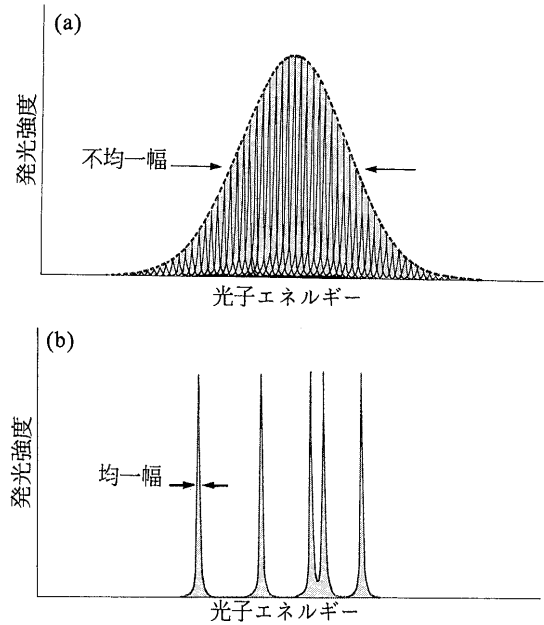


図11 単一超微粒子分光の概念図。(a)多数の超微粒子の集合体からの発光スペクトル。個々の超微粒子からの発光は、サイズ分布による広い不均一幅の中で重なり合って分離できない。(b)少数(図の場合は5個)の超微粒子のみを励起または観測した場合の発光スペクトル。個々の超微粒子からの発光は、各々の均一幅と発光効率(図では一定)を反映したスペクトルを持つ。

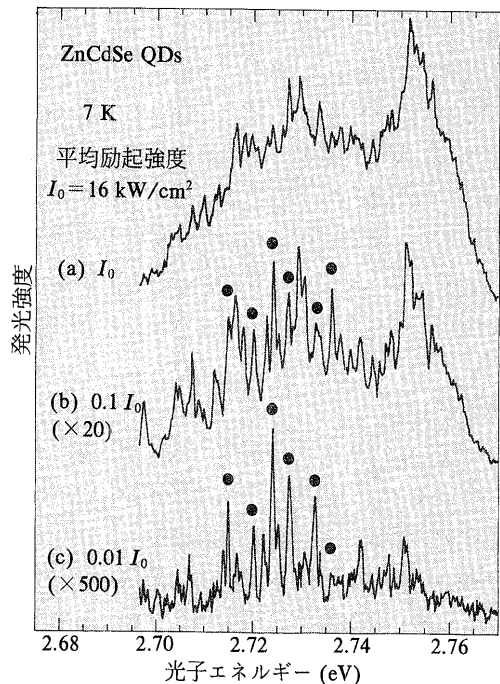


図12 顕微発光分光法により観測された、ZnSe の (110) 面上に生成した ZnCdSe 島状超微粒子の発光スペクトル。温度は 7 K。(b) および (c) に見られる鋭い発光帯の各々が、個々の超微粒子からの発光であり、特に顕著なピークを●で示す。

数存在する鋭い発光帯の各々が、個々の超微粒子からの発光である。これらの発光帯の幅は、7 K においては測定系の分解能 (0.5 meV) 以下であり、温度を 50 K に上昇してもその幅は $k_B T = 4.3$ meV よりも十分に狭い。このことは、超

微粒子における励起準位が離散的に量子化されたことにより、熱分布するような連続バンド状態が存在しないことの現われであり、超微粒子における励起状態がバルク結晶とは大きく異なることを示す一例である。なお、III-V族半導体の単一超微粒子からの発光線幅に関しては、数10 μeV といった非常に狭い発光帯幅も報告されている。

次に、単一超微粒子分光によって得られた、非常に興味ある実験結果について触れておく。Bawendiらのグループは、コロイド法とよばれる物理化学的成長法により生成したCdSe超微粒子を、PMMA膜上に非常に希薄に分散させた試料を用いることにより、個々の超微粒子からの発光を分離して観測した。²⁵⁾ 彼らの結果で最も特徴的なことは、個々の超微粒子からの発光強度が時間と共に明滅(on-off)するように変化することである。この明滅の時間スケールは温度と励起強度に依存するが、数秒から分の単位である。詳しい測定によると、“off”時には発光強度が著しく減小しているだけでなく、そのピーク位置も数10 meVほど低エネルギー側にシフトしている。これらの振舞が超微粒子に電界をかけた際のStark効果に類似していることから、この現象は励起子の熱的解離あるいは二励起子間のAuger過程による超微粒子のイオン化と、それに伴う局所電界の発生によるとするモデルが提案されている。²⁶⁾ なお、このような発光の明滅現象は、図12に示した個々のZnCdSe島状超微粒子からの発光においても観測されている。

このように、単一超微粒子分光は、通常のサイズ選択励起では得られない微粒子の揺らぎに関する新しい情報を与えることがわかってきた。また、例えば時間分解分光などと組み合わせることで、半導体超微粒子の励起電子物性に関するさらに多くの情報が明らかになるものと期待される。

6. おわりに

以上述べてきたように、半導体超微粒子は結晶と分子の中間に位置するメソスコピック系半導体の基礎的な励起電子物性の研究の対象として絶好の場を提供していることと、光学的手段がこの研究にいかにも有効であるかがお分かりいただけたと思う。最後に、紙面の都合で触れることの出来なかった超微粒子に関する重要な研究に触れておきたい。超微粒子は体積に対して表面積の割合がバルク結晶に比べて遙かに大きい。したがって、超微粒子の表面現象と表面・界面を介した電荷・エネルギーの移動が起こる。これらの現象に対して現在二つのアプローチがなされている。

一つは、レーザー光照射効果であり、永続的な吸収や発光の変化(光黒化,²⁷⁾ 光疲労,^{28,29)} ホールバーニング³⁰⁾等)をもたらす。前節のCdSeの単一超微粒子分光で観測された発光の明滅現象もその一種である。半導体材料、微粒子を分散保持する媒質(マトリクス)の違いにより様々な温

度依存、励起光強度依存を示すことから、界面への電荷の捕獲による界面構造変化や界面からの電荷の流出による微粒子のイオン化が原因として挙げられている。

もう一つのアプローチは個々の半導体微粒子の物性をサイズにより制御し、それらを配列集合させることによって、同じ材料によるマクロ結晶とは異なる性質を引きだそうとする試みである。³¹⁾ これは懸濁液中のコロイドCdSe微粒子の自己組織化を利用して三次元超格子化を試みるもので、「微粒子結晶」とも言うべきものである。この結晶は分散させた微粒子の場合よりも低エネルギー側に励起子発光ピークが観測されることから、微粒子間相互作用によって励起エネルギー移動を起していることが分かる。

このような電荷やエネルギーの移動現象は、表面における光化学反応とも密接に関連した現象である。超微粒子では、サイズによって内部の電子物性を制御できるとともに、表面を介して外部の電子物性へと結び付くのが大きな特徴である。半導体超微粒子の研究には、サイズ・形状のばらつきへの制御、表面の不活性化(パッシベーション)と表面層の形成による安定化、透明マトリクス中への高密度埋め込みや配列結晶(量子ドット超格子)の作成等、物性制御への課題は多いが、コロイドCdSe超微粒子における成功はこの方面の研究発展を大いに期待させている。

本稿で引用した我々の研究は、多数の大学院学生諸氏との共同研究である。また、一部はA. F. Ioffe Physico-Technical InstituteのA. I. Ekimov博士、理化学研究所フォトダイナミクス研究センターの張保平、安田隆、瀬川勇三郎各博士との共同研究として行われた。東北大学大学院理学研究科の後藤武生教授、東北大学大学院工学研究科の近藤泰洋助教授には折りに触れて有意義なご意見を頂いた。各氏にこの場をお借りして感謝申し上げたい。

参考文献

- 1) 萱沼洋輔: 固体物理 **24** (1989) 49.
- 2) 難波進編: 『メソスコピック現象の基礎』(オーム社, 1994).
- 3) M. Grundmann, N. N. Ledentsov, O. Stier, J. Boehrer, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev and Zh. I. Alferov: Phys. Rev. B **53** (1996) R10509.
- 4) A. I. Ekimov, A. L. Efros and A. A. Onushchenko: Solid State Commun. **56** (1985) 921. A. Ekimov: J. Lumin. **70** (1996) 1.
- 5) 伊藤 正: 固体物理 **23** (1989) 39.
- 6) C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi: J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 8706.
- 7) T. Itoh and M. Furumiya: J. Lumin. **48&49** (1991) 704.
- 8) T. Itoh and M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon: Solid State Commun. **73** (1990) 271.
- 9) 花村榮一: 応用物理 **59** (1990) 325.
- 10) T. Ikehara and T. Itoh: Phys. Rev. B **44** (1991) 9283.
- 11) D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reimann and T. Itoh: Solid State Commun. **94** (1995) 189.
- 12) K. Edamatsu, K. Hisakawa and T. Itoh: J. Lumin. **72-74** (1997) 329.
- 13) K. Edamatsu, M. Tsukii, K. Hayashibe, M. Nishijima, T. Itoh, B. P. Zhang, Y. Segawa and A. I. Ekimov: Nonlinear Optics **18** (1997) 295.

- 14) A. V. Baranov, Y. Masumoto, K. Inoue, A. V. Fedrov and A. A. Onushchenko: Phys. Rev. B **55** (1997) 15675.
- 15) T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, Al. L. Efros and M. Rosen: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1645.
- 16) K. Inoue, A. Yamanaka, K. Toba, A. V. Baranov, A. A. Onushchenko and A. V. Fedrov: Phys. Rev. B **54** (1996) R8321.
- 17) K. Yamanaka, K. Edamatsu and T. Itoh: Nonlinear Optics **18** (1997) 325.
- 18) T. Kataoka, T. Tokizaki and A. Nakamura: Phys. Rev. B **48** (1993) 2815.
- 19) T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara, Y. Iwabuchi and T. Kirihara: *Optical Properties of Solids—Proc. of the Taiwan-Japan Workshop on Solid State Optical Spectroscopy* (World Scientific, Singapore, 1991) p. 80.
- 20) K. Edamatsu, S. Iwai, T. Itoh, S. Yano and T. Goto: Phys. Rev. B **51** (1995) 11205.
- 21) E. Ostertag and J. B. Grun: Phys. Stat. Sol. (b) **82** (1977) 335.
- 22) S. V. Nair and T. Takagahara: Phys. Rev. B **55** (1997) 5153.
- 23) M. Ikezawa, Y. Masumoto, T. Takagahara and S. V. Nair: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3522.
- 24) B. P. Zhang, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Yaguchi, K. Onabe, K. Edamatsu and T. Itoh: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2413.
- 25) M. Nirmal, B. O. Dabbouski, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautmann, T. D. Harris and L. E. Brus: Nature **383** (1996) 802. S. A. Empedocles, D. J. Norris and M. G. Bawendi: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3873.
- 26) Al. L. Efros and M. Rosen: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1110.
- 27) P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik and C. Flytzanis: J. Opt. Soc. Am. B **4** (1987) 5.
- 28) D. I. Chepic, A. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, I. A. Kudriavtsev, V. A. Kharchenko and T. V. Yazeva: J. Lumin. **47** (1990) 113.
- 29) T. Itoh, S. Yano, N. Katagiri, Y. Iwabuchi, C. Gourdon and A. I. Ekimov: J. Lumin. **60&61** (1994) 396.
- 30) Y. Masumoto: J. Lumin. **70** (1996) 386.
- 31) C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi: Science **270** (1995) 1335.

(1997年11月28日原稿受付)



半導体表面上の原子サイズ細線

渡邊 聡

〈東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 e-mail: watanabe@cello.mm.t.u-tokyo.ac.jp〉

固体表面上に原子サイズの人工微細構造を作製する技術が最近進歩している。このような原子サイズ人工微細構造は、微小なセンサーやデバイスなどへの応用の可能性を秘めると共に、新奇な物理現象が見出される可能性や原子スケールでの様々な物理現象の解明に役立つ可能性を持つ点で興味深い。原子サイズ人工微細構造の物性研究はまだ萌芽的な段階であるが、比較的研究が進んでいる半導体表面(特に水素終端シリコン表面)上の原子サイズ細線について、筆者らの研究を中心に研究の現状を紹介したい。

1. はじめに

固体表面の高分解能局所観察に大きなブレイクスルーをもたらした走査型トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾ は、表面上での超微細加工にも新たな地平を切り開いた。Eigler らが Ni 表面上に吸着した Xe 原子を STM 探針で 1 個ずつ操作して文字を描いてみせた²⁾ のをかわきりに、様々な表面上で原子単位で原子を操作したり表面を加工することが可能になってきた。このような超微細加工技術は、これまでなかった人工的な構造の作製を可能にする点で大変興味深い。例えば、2 種類の半導体を交互に積み重ねた半導体超格子構造がそれを構成するどちらの半導体とも大きく異なる物性を示すように、既知の物質であっても、その原子配置を大きく変化させることによって、「新物質」といえるほど物性の異なるものを創製できる可能性がある。この意味で、STM を用いた超微細加工技術で作製される原子サイズ人工微細構造も大きな可能性を持っており、例えば従来みられなかった興味深い物理現象が見出されることや、既知の

物理現象を従来とは異なる側面から研究する場を提供してくれることなどが期待できる。さらに、各種デバイスや記憶媒体の一層の超高密度化・超微細化や超小型のセンサなどへの応用の可能性も秘めている。

既にこれまでも STM を用いて作製された超微細構造において興味深い現象がいくつか報告されている。例えば、Eigler らは Cu 表面上に Fe 原子 48 個を円周上に並べ、その内部に表面電子波の干渉による同心円状の定在波が形成されることを見出した³⁾。また、平家らは Si(111)7×7 表面から Si 原子を引き抜いて溝を作る方法で表面上に様々な図形を描いたが、閉じた図形を STM で観察するとその内部が外側より沈降して見えるのに対し、一部が開いている図形では両者は同じ高さに見えるという現象を見出し、これを手がかりに表面電気伝導について考察している⁴⁾。このような興味深い現象が見出される人工構造を探索し、また設計していく上では、様々な原子サイズ人工微細構造を作製することと共にその物性を解明することが大変重要で