

結晶やガラス中の半導体ナノクリスタルの 光物性と新機能性

筑波大学物理学系 舩 本 泰 章

Optical Properties and New Functionalities of Semiconductor Nanocrystals Embedded in Host Crystals and Glass

Yasuaki Masumoto

Institute of Physics, University of Tsukuba

Abstract

Optical properties of semiconductor nanocrystals embedded in host crystals and glass were investigated. New functionalities, lasing and persistent spectral-hole-burning phenomena, were found for the first time in semiconductor nanocrystals embedded in host crystals and glass.

(1) はじめに

電子や正孔を数ナノメートル程度の狭い空間に閉じ込めた時に観測される量子サイズ効果は1980年代の爆発的な半導体量子井戸研究により繰り返し実証されてきた。応用面に目を転ずると半導体量子井戸研究は具体的には低しきい値の半導体量子井戸レーザーに実用化されてきた。三次元から二次元、更に一次元、ゼロ次元と低次元化していくと、量子サイズ効果のため、状態密度スペクトルが大きく変化する。このことが、更に新現象や、新機能性の発現につながる可能性がある。低次元の極限としてゼロ次元の量子ドットはこの様に多くの可能性を持っているが、ハイテクノロジーを駆使しても半導体量子ドットを制御性良く作成するのは極めて困難である。一方、ナノメートルサイズの半導体微結晶（ナノクリスタル）は窯業的あるいは化学的手法により比較的簡単に作成することがで

きる。特にこうして作成された半導体ナノクリスタルの光スペクトルに、電子・正孔や励起子のゼロ次元量子サイズ効果が観測されて以来、物理、化学や電子工学の広い分野で精力的な研究が行われ、基礎から応用まで極めて多様な広がりをみせている。

本小論では、多様な広がりの一例として、私達の研究グループが最近初めて観測した結晶やガラス中の半導体ナノクリスタルのレーザー発振¹⁾と永続的ホールバーニング²⁾の研究を紹介する。

(2) 半導体ナノクリスタルを創る

半導体ナノクリスタルは半導体材料をイオンとしてドーブした結晶やガラスを適当な熱処理によりイオンを凝集させて作成することができる。ドーブされる半導体材料と母体の結晶やガラスの組合せは種々に考えられる。母体が結晶の場合には、固液体の相図に基づいて熱処理温

度を決定し、時間をパラメーターとしてサイズの異なるナノクリスタルを成長させる事ができる。成長されたナノクリスタルのサイズは薄片化した試料を透過型電子顕微鏡による観察により決定する事もよく行われているが、厚さ 0.1mm～0.4mm程度の試料を用いて強力なシンクロトン放射光を用いたX線小角散乱によって決定する方がはるかに簡便である。図1はNaCl母結晶中にCuClナノクリスタルを含む試料に対してつくばの高エネルギー物理学研究所のシンクロトン放射光を用いたX線小角散乱の例である。1つの試料に対し、測定に要する時間は10分間程度である。小角領域の散乱光強度を $I \propto \exp[-(2\pi SR_s)^2/3]$ 、

ただし $S = 2 \sin \theta / \lambda$

とプロット（ギニエ・プロット）することにより、この傾きから、ナノクリスタルの平均サイズを決定することができる。ここで λ はX線の波長、 R_s はナノクリスタルの平均半径 a^* と関係し、 $a^* = (5/3)^{1/2} R_s$ と表わすことができる。この図1の場合は、#1の試料では $a^* = 9.5\text{nm}$ 、#2の試料では $a^* = 3.7\text{nm}$ と求める事ができる。低温で、CuClナノクリスタルの光吸収スペクトルを測定すると、励起子の量子サイズ効果を反映して、バルク結晶の

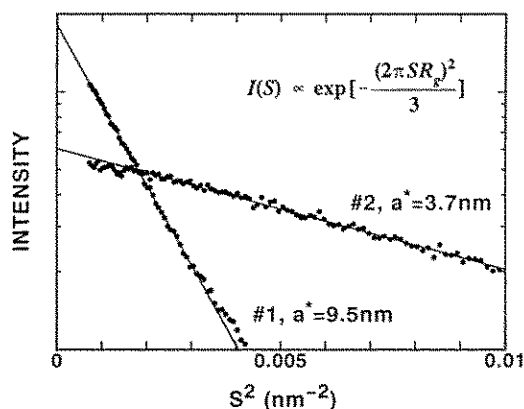


図1 CuClナノクリスタルを含むNaCl結晶試料（#1、#2）のX線小角散乱データのギニエ・プロット。プロットから平均半径として#1では9.5nm、#2では3.7nmと求まる。

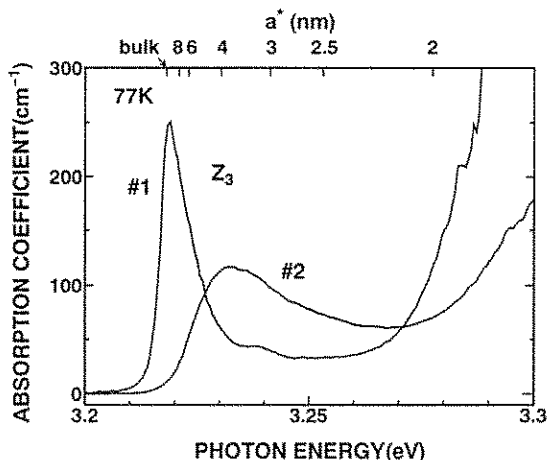


図2 平均半径 9.5nmおよび 3.7nmのCuClナノクリスタルの77Kでの光吸収スペクトル。

エネルギーに比べ高エネルギーシフトを示す（図2）。

(3) レーザー発振する半導体ナノクリスタル

X線小角散乱法で 5.0nmと決定された粒径のCuClナノクリスタルでは励起子エネルギーはバルク結晶中のエネルギーに比べて6meV程の高エネルギーシフトを示す。CuClナノクリスタルを多数NaCl結晶中に埋め込んだ材料は大変ユニークな系である。CuClナノクリスタル中に閉じ込められた励起子は量子サイズ効果を示す事が知られている。この意味で量子点と呼ぶ事ができる。77Kでこの試料を窒素レーザーやエキシマーレーザーを用いて、強励起すると、励起子分子発光が観測できる様になる。励起子分子発光は励起子発光の励起子強度依存性の丁度2乗に比例して強度が増大し、2～3 MW/cm²で励起子分子発光が励起子発光より強くなる。励起子の数密度より励起子分子の数密度が大きくなると、励起子分子と励起子との準位間に反転分布ができたと考えられる。実際、90%の反射率をもつ2枚の誘電体ミラーで共振器を構成すると 391nmの励起子分子発光のエネルギー位置にレーザー発振がおこる。¹⁾ 図3はレーザー発振前後の発光スペクトルを示す。レ

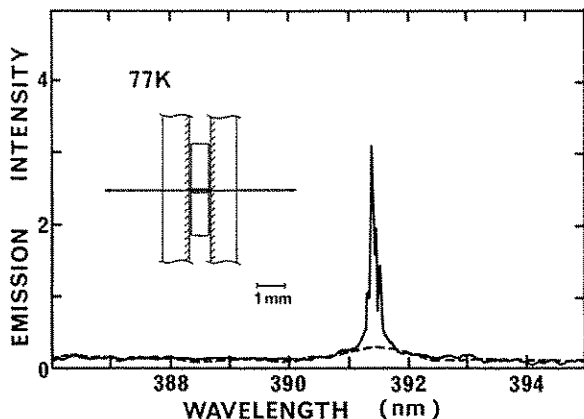


図3 レーザー発振前後の誘導体ミラー共振器中に置かれたCuClナノクリスタルの発光スペクトル。発振しきい値 I_{th} は $2.1\text{MW}/\text{cm}^2$ で、実線は $1.081I_{th}$ 、破線は $0.861I_{th}$ の励起強度での発光スペクトル。

レーザー発振時のスペクトル中の構造は共振器中に立つ縦モードに対応する。この様にCuCl量子点の励起分子を用いてレーザー発振がおこっている事は明らかである。CuClの量子点の場合、光学利得はバルク結晶の場合と比べ数百倍になっている。これは以下に述べるような実験により確かめる事ができる。この実験方法はShakleeの方法と呼ばれているが、励起長を変化させて誘導放出光の強度を測定し、光学利得を測定する方法である。図4はバルク結晶とナノクリスタルを含む結晶の光学利得の比較を行った例である。この二つの例は光学利得は、ほぼ同じであった。ナノクリスタルはバルク結晶に比べ700倍以上もレーザー媒質であるCuClの濃度が希薄な系であるので、ナノクリスタルの方がレーザー媒質の単位体積当りの光学利得が数百倍も大きいことを物語っている。

(4) 光学利得と励起子、励起子分子間の分布ダイナミクス

ここで次の問題が浮かんてくる。すなわち、量子点になったことが実際に半導体レーザー低しきい値化にとって本質的な役割を演じているかどうか？

半導体量子点は半導体レーザーに要求される

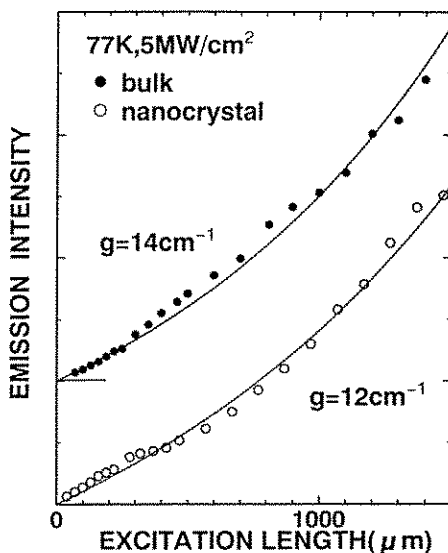


図4 CuClバルク結晶およびCuClナノクリスタルを含むNaCl結晶試料の誘導発光強度の励起長依存性(Shakleeの方法)。gは求められた光学利得を表わす。

高い光学利得にとって最も理想的な状況—状態密度が可能な限り、単一の状態に集中させる状況—が実現された系と考えられてきたが、本当にそうであろうか？ サイズのばらつきは光学遷移の不均一広がりをもたらし、理想的にはならないはずである。むしろ、量子井戸レーザーで知られているようにキャリアの空間閉じ込めこそが重要ではないだろうか？ これらの問題を考える為に、励起分子と励起子の時間分解発光の実験を行った。励起子、励起子分子間の分布ダイナミクスを時間分解発光の方法により研究した。^{31), 41)} 一例を等高線図として図5に示す。

その結果いくつかの特徴が観測された。

- 励起子分子の寿命は80ps、励起子の寿命は1.6nsである。
- 励起子分子の減衰には80ps以外に第2成分があり、それは励起子の寿命の半分の0.8nsである。
- 励起子の発光は、時間の初期、明確な立ち上がりを示し、これは励起子分子の発光に伴う励起子の分布の増加である。
- 時間の初期、励起子分子の発光は極めて線

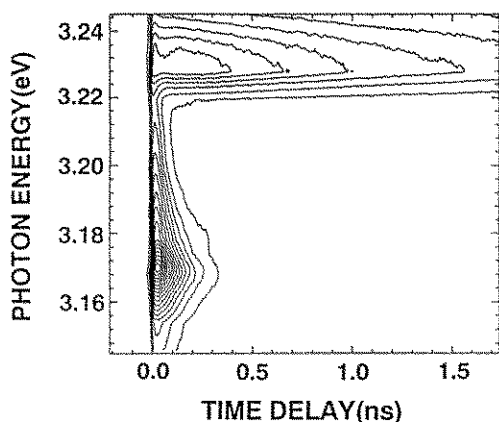


図5 CuCl微結晶（平均半径 2.4nm）のエネルギー時間分解発光（等高線図）。温度は77K、励起エネルギーは 3.282eV、励起密度は5.4mJ/cm²。

幅が広く励起子のエネルギー位置まで広がっている。これは、励起子分子間の強い相互作用を示している。

このうち(b)、(c)、(d)の特徴はバルク結晶では見られない特徴で、ナノメートルCuCl微結晶中での励起子および励起子分子の間の盛んな相互作用を示している。これらの特徴は、空間的に閉じ込められた励起子および励起子分子の特徴であり、これがバルクCuClと比べて高い光学利得の原因になっている。この研究により、少なくとも、CuClの量子点の場合に、光学利得がバルク結晶の場合と比べて高い理由として、励起子分子と励起子の空間閉じ込めこそが本質的である事がわかった。

(5) 半導体ナノクリスタルの永続的ホールバーニング

すでに述べてきた様に、半導体ナノクリスタルは他の結晶やガラスを母体（ホスト）として成長される事が多い。この中でゲストである半導体ナノクリスタルは量子サイズ効果を示し、またサイズ分布がある為に、この光スペクトルは不均一に広がっている。サイズ分布のある半導体ナノクリスタルの集合中から特定のサイズのナノクリスタルを取り出して観測するには、

ホールバーニング分光とよばれる非線形レーザー分光法が有効である。³⁾ 不均一に広がった吸収スペクトルに単色のレーザーを照射すると、吸収スペクトル中にスペクトルホールが掘れ、均一幅を測定することで、電子・正孔や励起子の位相緩和の情報を得ることができる。スペクトルホールが掘れる理由は、特定のナノクリスタル中に電子・正孔や励起子が励起され、新たに同じ励起状態を創ることができなくなるからである。したがって半導体中のスペクトルホールは励起状態の占有されている時間だけあいていと考えられてきた。しかしながら、私達はいくつかの半導体ナノクリスタルの系でこのスペクトルホールが永続的に掘れる事を発見した。²⁾ 図6はこの現象が最も劇的に観測されるNaCl結晶やガラス中に埋めこまれたCuClナノクリスタルの例である。ホールは単色光で掘られ、2Kではこのホールが数時間にわたって存在する。このスペクトルホールは両側にアンチホールと呼ばれる吸収の増加成分を伴っ

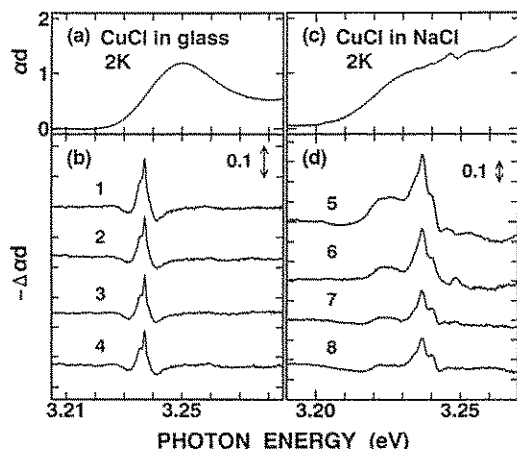


図6 (a)、(c)はそれぞれガラスおよびNaCl結晶中に成長されたCuClナノクリスタルの吸収スペクトルで、(a)は 2.5nm、(c)は 2.7nmの半径のナノクリスタルである。(b)、(d)はポンプ・プローブスペクトルでポンプ光は 3.237eVである。励起密度は(b)の場合、1.0mJ/cm²、(d)の場合1.5mJ/cm²である。1(5)、2(6)、3(7)、4(8)は0s、0.1s、0.5s、1.4s経過した時の吸収スペクトルの変化分を表わし、スペクトルホールの永続性を示している。

ている特徴を持っており、これは大部分フォトフィジカル（ノンフォトケミカル）な永続的ホールバーニング現象であることを示している。この様な永続的ホールバーニングの現象を説明するには、ナノクリスタルと母材からなる系の基底状態が単一の状態からではなく、局所的なポテンシャルミニマムからなる多数の状態からなる事を示している。

永続的ホールバーニングは従来、ガラスや結晶をホストとし、イオン、分子、カラーセンターをゲストとする、すなわち分子サイズのゲストに対してのみ観測されており、半導体ナノクリスタルをゲストとしたシステムで永続的ホールバーニングが観測されたのは最初の例である。半導体ナノメートル結晶は $10^3 \sim 10^6$ 個の原子で構成され、ホストの中でのゲストであるメソスコピック結晶やホストのわずかな変位や変形が永続的ホールバーニングという劇的な現象の発現につながっている。

参考文献

- 1) Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era, Appl. Phys. Lett. 62, 225 (1993).
- 2) Y. Masumoto, L. G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto and T. Arai, Submitted to Solid state Commun.
- 3) Y. Masumoto, To be published in J. Lumin (1994).
- 4) Y. Masumoto, S. Katayanagi and T. Mishina, Phys. Rev. B49 April 15(1994) [inPress].
- 5) T. Wamura, Y. Masumoto and T. Kawamura, Appl. Phys. Lett. 59, 1758 (1991).

舛本泰章（ますもと やすあき）

- 1977年 東京大学大学院理学系研究科物理学専門課程修了（理学博士）
 1977年 東京大学物性研究所助手
 1986年 筑波大学物理学系助教授
 1992年 筑波大学物理学系教授