半導体単一微粒子の光物性と微粒子素子を目指して

伊藤 正

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 (〒980-77 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉)

Optical Properties of Single Nano Particles of Semiconductors and Their Potentialities for Application to Devices

Tadashi ITOH

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai Miyagi 980-77

(Received September 16, 1997)

Optical properties of semiconductor nano particles are reviewed, especially on I-VII and II-VI compounds from the view points of fundamental photophysics brought about by quantum size effects on three-dimensionally confined excitonic systems and also of new prospective functional photonic materials. Various kinds of size-dependent excitonic properties in nano particles of individual sizes or individual nano particles are found by means of size-selective excitation and microspectroscopic photo-luminescence measurements. Near-field optical responses in assembled nano particles are also discussed. Their potentialities for application to nano opto-electronic devices are briefly mentioned.

Key Words: Quantum size effect, Semiconductor nanocrystal, Single quantum dot, Size-selective excitation, Microspectroscopy

1. はじめに

近年、半導体や金属のメゾスコピック系(ナノスケール積層薄膜、超微粒子、表面超微細構造、クラスター結晶等)において、電気伝導、磁気、光に関する様々な新規物性が注目されている¹⁾。これらは、電子準位の離散化が引き起こす様々な基礎物性の変化(量子サイズ効果)への興味と共に、新機能性材料としての応用への期待が強いからである。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空間的制限を受けるので量子サイズ効果が最も顕著に現れる。久保効果²⁾と呼ばれる超微粒子の電気伝導、比熱、帯磁率などの特異なふるまいは、この量子サイズ効果の現れである。また、超微粒子では半径が1nm程度となると構成する原子・分子の約半数が表面に露出するので、表面構造、表面準位、表面を介した電荷やエネルギーの移動などの表面効果も無視できなくなるのも特徴である。

半導体は発光ダイオード、レーザー、光電変換、光変調、光スイッチ等に利用できる各種の光機能性を有している。そこで、本総説では、比較的研究の進んでいるI-VII, II-VI族半導体超微粒子を取り上げ、電子準位の離散化がいかに起るか、そのことがマクロサイズの半導体結晶とは異なる新光機能性にいかにか結びつくかに的を絞る、2で量子閉じ込

めと励起子、3で超微粒子の作成と励起子スペクトルの変化、4で励起子の諸物性のサイズ依存、5で単一微粒子分光の必要性、6で微粒子配列集合系と近接場分光の興味について述べ、7で半導体超微粒子素子への展望に触れたい。

2. 量子閉じ込めと半導体超微粒子の励起子

普段、我々は結晶中の電子の波数(運動量)は連続的な値をとると考えている。しかし、これは結晶サイズが電子のフェルミー波長よりも十分大きいとの前提に立った話である。超微粒子ではこの前提が成り立たず、波数の離散性が無視できないため電子物性に重要な影響を与える。今、超微粒子中に閉じ込められた電子状態(量子閉じ込め)のモデルとして、Fig.1の挿入図に示すような半径 a の球形の井戸型ポテンシャル中の質量 m を持った電子の運動を考えよう。簡単のため井戸の高さを無限大とする。これは電子が超微粒子から全く外へ飛び出せないことを意味し、後で述べる現実の系とは少し異なるが、定性的には良い結果を与える。その答えの詳しい導き方は量子力学の教科書に譲るとして、電子の波数 K は

$$K = K_n = \phi_n \pi / a \quad (1)$$

と離散的値をとる。ただし、 $\phi_{10} = 1$; $\phi_{11} = \sim 1.4$; $\phi_{12} = \sim 1.8$;

Fig.1 Exciton luminescence spectra measured at 77K for CuCl nano particles with different sizes embedded in NaCl single crystals. The sizes a were determined by small angle x-ray scattering. The uppermost curve is for CuCl bulk crystal.

$\phi_{20} = 2; \dots$ である。その結果、電子の運動エネルギーは

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

と与えられ、電子準位の離散化が起る。半径10nmの超微粒子中の電子の最低エネルギー $\Delta E = E_{10}$ は自由空間の場合に比べて約4meV上昇するが、これは分光学的に十分検知可能な量である。量子閉じ込めでもう一つ重要なことは、電子波のコヒーレンス状態が実現していることである。超微粒子中で電子の波数が離散的になることと電子の波動関数がつながりの定常波となることとが同等であることを考えれば直感的に理解できる。

以上の結果は無限サイズから有限微小サイズへと結晶の大きさを小さくした場合に固体物理の考えによって得られた。一方、分子を周期的に並べた系に対して分子数を増やしながら分子軌道の線形結合で電子状態を計算すると縮退が解けて多数の電子準位が出現することは量子化学の考えでよく知られている。これらは本来等価な現象のはずであり、ここに超微粒子と分子集合体の接点、即ち物理と化学との学際領域の研究対象が存在する。

さて、光吸収により半導体のバンドギャップを越えて電荷 $-e$ を持った電子が伝導帯に励起されると価電子帯には電荷 $+e$ を持った正孔が生じる。異符号の電荷を持つ電子-正孔間には静電引力が働くため、水素原子中の電子状態に類似した励起子と呼ばれる電子・正孔の束縛状態が形成される。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 を持つ最低励起子(1S)状態の生成エネルギーは水素原子の場合と同様にして

$$E_{ex}(K) = E_g - \frac{\hbar^2}{2\mu a_{ex}^2} + \frac{\hbar^2}{2M} K^2 \quad (3)$$

と与えられる。ここに E_g はバンドギャップ、 $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$ は還元質量、 $M = m_e + m_h$ は並進質量である。 a_{ex} は励起子中の電子・正孔間の平均距離で励起子有効ボーア半径と呼ばれ、 μ が小さく誘電率 ϵ が大きい(クーロン力が弱い)ほど大きくなる。(3)式の右辺第2, 第3項は各々励起子

の束縛(安定化)エネルギーおよび重心運動のエネルギーである。正孔の質量が陽子に比べて遥かに軽く、クーロン力が物質の誘電率によってスクリーニングされるため、励起子の有効ボーア半径は凡そ1~10nm程度となり、ここで考える超微粒子のサイズと比較できる大きさとなる。安定化エネルギーが熱エネルギーに比べて大きい温度領域では、バンドギャップ付近の光学的性質は励起子によって特徴付けられると考えてよい。

励起子の量子閉じ込めは微粒子半径 a と励起子半径 a_{ex} の大小関係により以下の2つのモデルに大別される³⁾。1) $a > a_{ex}$, 励起子閉じ込め: 励起子は微粒子中にすっぽり納まるので励起子の重心運動が閉じ込めを受ける。この場合、(2)式の m は並進質量 M となる。2) $a \leq a_{ex}$, 電子・正孔個別閉じ込め: 通常の励起子は納まらないので主に電子・正孔が個別に量子閉じ込めを受け、それらの和として(2)式の m は μ となる。クーロン相互作用は補正項ではあるが、 a に逆比例して増大するので励起子状態は形成されている。どちらの場合も励起子準位の離散化が起り、それに伴う量子サイズ効果が励起子物性に現れる。一般の半導体では m_e は m_h に比べてほぼ一桁小さいため、 ΔE は電子・正孔個別閉じ込めの方が顕著となるが、励起子のコヒーレンスが寄与する量子サイズ効果が現れるのは励起子閉じ込めの場合に限られる。

3. 超微粒子の作成と励起子スペクトル

半導体超微粒子、島状構造等の作製法には、a) 薄膜・超格子の微細加工によるスケールダウン⁴⁾、b) MBE, MOCVD法による選択結晶成長^{4,6)}、c) 分子・イオンからのスケールアップがある。ここでは現在まで最も研究結果の豊富なc)に属するアルカリハライドやガラス媒質中での熱処理による分子・イオンの凝集成長(物理的手法)を使ったCuCl⁷⁾, CdS⁸⁾超微粒子、溶液反応による液体媒質中でのコロイド成長(化学的手法)を使ったCdSe超微粒子⁹⁾、およびb)に属する荒れた表面へのMBE結晶成長によるZnCdSe量子ドット⁶⁾の研究を紹介する。これらは媒質や表面処理を工夫すると光学的に良質な超微粒子の作製が可能であるが、熱力学的確率分布のために正確な微粒子サイズの制御は困難であり、一般に数10%以上のサイズ分布を持つ。このことが超微粒子のサイズに依存した物性変化をばかす原因になっている。しかし、コロイド法ではサイズ分布を減らす、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膜に埋め込むことなどの技術開発がかなり進んでいる。その他の成長法については各々の文献を参照されたい。

Figure1はNaCl単結晶中に成長させたCuCl超微粒子の77Kにおける励起子発光スペクトルである⁷⁾。平均微粒子半径 a はX線小角散乱法で求め、各スペクトルの横に示した。微粒子サイズの減少とともに発光ピークは高エネルギーシフトし、励起子の量子閉じ込めが起っていることが分る。このふるまいはCuClの励起子ボーア半径 a_{ex} が ≈ 0.7 nmなので励起子閉じ込めモデル($M = 2.3m_0$)でほぼうまく説明される⁷⁾。このことは、後で述べるコヒーレントな励起

子状態の絡んだ現象が出現するために重要である。なお、CuClでは(2)式を使って励起子エネルギーのシフト量 ΔE から求めた半径を超微粒子の平均有効半径 a^* と定義することにする。一方、CdS,Seでは励起子ボーア半径が3nmと大きいので、数nm以下の微粒子サイズでは電子・正孔個別閉じ込めが実現している⁸⁾。この場合の特徴はサイズ変化によりエネルギーの可視域全体にわたる大幅な制御が可能なことである。

ところで、超微粒子試料に大きなサイズ分布があると個々のサイズの微粒子のエネルギーシフト量 ΔE が異なるために、励起子吸収・発光帯は数10～数100meVに及ぶ広いスペクトル幅を示す。この幅はサイズ分布による不均一幅と呼ばれ、サイズの決った超微粒子の励起子が示すもっと狭い状態幅(均一幅)と区別される。そこで、サイズに依存した種々の光物性現象を正確に捉えるためには、なんらかの方法で単一サイズの微粒子の光学的性質を際立たせるか、あるいは単一微粒子を他と区別して観測しなければならない。前者は個々の微粒子中の励起子状態幅が十分狭いことを利用したサイズ選択励起分光法、後者は単一微粒子を直接捉えるために観察イメージを拡大するかマイクロプローブで観測する顕微分光法が用いられる。後者の場合、単一微粒子のみならず、微粒子間に相互作用を持つ微粒子配列集合体の物性にも迫れる。以下これら分光法による測定結果の典型例とその特徴について我々の研究を中心にその幾つかを紹介する。

4. サイズ選択励起分光法による研究

Figure 2の(f), (g)はNaCl中のCuCl超微粒子(平均有効半

Fig.2 Exciton luminescence spectra of CuCl nano particles under size-selective resonant excitation at different energies indicated by downward arrows (a-e), and under non-resonant excitation (f). The absorption spectrum is shown by (g).

径 $a^* = 3.3\text{nm}$)の3.5eV励起下での励起子発光(実線)と吸収(破線)スペクトルを77Kと比較したものである。光エネルギー3.5eVは励起子には共鳴していないので、大きさの異なる全ての微粒子の励起子が一様に励起されている。両スペクトルはピークがほぼ重なるが、ともにサイズ分布による数10meVの不均一幅を示している。そこで、同期励起psパルス色素レーザー(Pyridine2)の二倍波を用いて吸収帯内の特定エネルギー位置を励起すると、丁度励起子エネルギーが一致する特定サイズの超微粒子が共鳴的に強く選択励起される¹⁰⁾。(a)～(e)は下向き矢印位置でサイズ選択励起して得られた発光スペクトルであり、発光(f)の数10分の1のバンド幅を持つ鋭い発光線となっている。これは、fluorescence line narrowingと呼ばれ、溶液や固体中で様々な環境の違いで生じる不均一幅を示す異種分子の発光スペクトルでも同様の現象が観測されている。この鋭い発光線の性質を調べると、微粒子の励起子状態幅、寿命、光学非線形性等のサイズ依存性が求められる。一例としてFig.3(a)に10K(○)と77K(●)での励起子状態幅 Γ_h のサイズ依存性を示すが、幅はサイズの減少とともに増大しており、温度依存性も存在している。状態幅は不確定性関係で励起子の位相緩和時間と結び付いており、その原因となる励起子・格子相互作用はサイズ減少と共に増大している¹⁰⁾。超微粒子化により相互作用が強くなると、励起子遷移は自由励起子の二準位系から格子緩和を含む四準位系に変化するので、励起子状態を使ったレーザー発振にとって有利に働く。

次に、励起子輻射寿命もサイズに依存する。ストリークカメラを使って鋭い発光線の減衰時間を測定し励起子輻射寿命を求めると、10Kにおいてはサイズ1.6nmで約6nsであるが、サイズの増大とともに微粒子体積にほぼ反比例して減少し、サイズ6nmで50ps程度の超高速応答を示す¹¹⁾。

Fig.3 Size-dependencies of (a) homogeneous width at 10K and 77K and (b) luminescence quantum yield at 77K for excitons in CuCl nano particles in NaCl. Effective radius a^* and the corresponding exciton energy shift ΔE are indicated on the upper and lower abscissas, respectively.

これは超微粒子中で励起子のコヒーレンスが保たれることが原因である。励起子状態は全構成分子の励起状態の重ね合わせで表されるが、コヒーレンスが保たれていると、最低励起子状態(定常波の波動関数が半波長の波に相当)では全ての励起状態をほぼ同位相で重ね合わせることであり、輻射寿命の逆数に比例する励起子の振動子強度は分子の総数(あるいは微粒子の体積)に比例することになる。この現象はPIC(pseudo-isocyanine)分子会合体のJバンド励起子に対しても観測されている¹²⁾。ここにも微粒子と分子集合体とのつながりがある。これに対して無輻射寿命は微粒子サイズ2nm付近でも2~3nsであり、この場合、微粒子表面準位や内部の不純物・格子欠陥の無輻射過程への寄与はそれほど小さくなく、輻射寿命が短いことと相まって、励起子発光の量子効率も極めて高くなる。Figure 3 (b)に示す77Kでの単一微粒子発光の量子効率は5~10nmのサイズで90%, 2nmでも50%に達する¹¹⁾。CdSeでも同様の高い発光効率が観測されており、サイズにより発光波長を制御できる高輝度発光材料として利用できる。

光学非線形性のうち変調やスイッチングに関わる三次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は励起子吸収飽和を引き起こす。nsパルス色素レーザー(B-PBD, 最大励起密度1MW/cm²)を用いてサイズ選択励起法で励起子吸収帯の透過率を測定すると、励起強度の増大とともに透過率が増大する。変化の midpointでの励起強度から求めた $\chi^{(3)}$ はほぼ体積に比例して増大する¹³⁾。この結果は超微粒子中に励起子を一個作ると二個目の励起子を作る際のエネルギーが大きく違うことを意味しており、マクロ結晶の場合とは異なり光学非線形性が極めて効率良く生じることを強く示唆している。これも励起子コヒーレンスが原因として考えられている¹³⁾。なお、現存する光学非線形材料の中で $\chi^{(3)}$ の大きさと応答速度の積(性能指数)を比較するとCuCl超微粒子はほぼトップクラスに入る¹⁴⁾。

超微粒子のもう一つの特徴はレーザー光照射によって吸収や発光の永続的变化(光黒化, 光疲労現象)が誘起されることである。Figure 4にNaCl中のCuCl超微粒子の発光の光疲労効果の一例を示す¹⁵⁾。実線1~3は77K, 140K, 180Kの各温度で同期励起ピコ秒色素レーザー(Pyridine 2)の2倍波(3.35eV, 200mW/cm²)を10分間照射した後77Kで発光を測定したものである。破線の照射前の発光に比べると、77Kでは僅かな変化しか認められないが、高温では高エネルギー側成分(小さな微粒子からの発光)の強度が著しく減少している。一方、ガラス中のCuClでは77Kでも1分程度で発光強度が半減する。挿入図は発光ピーク強度が半減するまでの時間 $\tau_{50\%}$ と励起強度 P との関係を180KのNaCl中(●), 77Kのガラス中(○)のCuCl超微粒子, 77Kのガラス中のCdS超微粒子(△)¹⁶⁾に対して示したものである。CuClはNaCl中で $P^{-0.5}$, ガラス中で $P^{-0.9}$ の強度依存性を持ち、CdSの $P^{-1.8}$ とも異なっている。担持媒質と半導体の違いが大きく影響していることから、これらの現象は光励起で生成された電子, 正孔や励起子の界面準位への捕獲, または電子・正孔のいずれかの界面からの流出によるイオン化¹⁶⁾等が原因として考えられている。なお、サイズ選択励起を用いると励起子吸収・発光帯の特定エネルギー成分のみに光

Fig.4 Exciton luminescence spectra of CuCl nano particles in NaCl measured at 77K after 3.35eV laser irradiation for 10minutes at 1) 77K, 2) 140K and 3) 180K. A broken curve is the spectrum before irradiation. The inset shows the irradiation power dependence of the degradation time $\tau_{50\%}$ for CuCl in NaCl at 180K (●), in glass at 77K (○) and CdS in glass at 77K (△).¹⁶⁾

誘起変化が起こるので、狭い線幅の穴(ホール)がスペクトル中に生じる(ホールバーニング)。この現象は長時間持続し、別の波長の光照射で可逆的に穴を埋めて元に戻すこともできる(ホールフィリング)ので、(不均一幅/均一幅)の数だけのビットを読み書きできる多重光メモリーとしての利用が考えられる¹⁷⁾。

5. 単一微粒子の顕微分光

サイズ選択励起分光法では個々の単一微粒子の光物性を見ているわけではなく、観測される物理量はまだある種の時間・空間的平均値である。そこで、個々の単一超微粒子の光物性を顕微分光で区別して研究する必要性が生じる。例えば、薄い透明なポリマー膜に希薄に微粒子を分散させると、単一微粒子を高倍率の顕微鏡下で簡単に他と区別して観察できる。この方法でコロイドCdSe分散膜中の個々の超微粒子の発光スポットが空間的によく分離して観測されている¹⁸⁾。その特徴は後で触れる。

一方、NaCl中のCuCl超微粒子は0.1mol%以上と高濃度分散であるために、個々の微粒子を顕微鏡の回折限界内で分離して観察することはできない。しかし、励起レーザースポットを1 $\mu\text{m}\phi$ に絞り、厚さが0.1 μm の薄膜試料を用いれば、光スポット内の微粒子数を数百個に限定することができる。これらの微粒子もサイズ分布により発光エネルギーに分布を持つので、スペクトル的に個々の微粒子からの発光を分離して観測できる可能性がある。また、二光子励起を用いると励起スポットサイズをさらに小さくできるとともに励起光の散乱光を除去して微弱な発光の観測も可能となる。実験ではチタンサファイアレーザー(パルス幅100fs, 繰り返し82MHz, 線幅5nm, ピーク励起強度~1TW/cm²)の770nm付近の光を二光子励起に用い、無限焦点高倍率($\times 100$)の顕微鏡対物レンズを通して励起光と発光の集光を同時に行う。微弱発光のスペクトルは焦点距離50cmの分光器と高感度冷却CCDカメラの系で測定した。

温度5Kでの発光スペクトルを積算時間10sで次々と測定した結果をFig.5に示す¹⁹⁾。全データの測定に要する約2分間の間、励起光は照射し続けられている。励起光エネルギーは発光の約半分であるが、エネルギー幅が広いいため種々のサイズの微粒子が同時に励起されている。にも拘わらず通常のブロードな発光帯とは異なり、各スペクトルはスパイク状の多くの発光線からなる。各発光線の線幅は用いた分光器のバンド幅(約0.5meV)により制限されている。細かく見るとスパイク状構造はランダムではなく、図中に●, ○, ■印で示すようにほぼ同じ位置でピーク強度を次々と変えるので、個々の微粒子からの励起子発光線であると予想される。時間経過とともに全体として発光強度は減少して行く。ピーク強度が時間と共に揺らぐ原因として微弱発光による観測フォトン数の揺らぎも考えられるが、ここではむしろ可逆な光疲労現象が繰り返し起っている可能性の方が高い。先に述べたように77K以下の低温ではNaCl中のCuClの光疲労効果は顕著でないはずであるが、二光子分光では強い励起光を照射しているために、一旦励起子が生成されると励起子中の電子・正孔を解離させるようなさらに高励起状態への二段階吸収が効率よく起り、光疲労現象が引き起こされる。しかし、個々の超微粒子において光疲労は一度に起るのではなく、界面での電荷のやり取りを繰り返しながら徐々に進行していく。仮に、多くの微粒子を一度に観測していると、この可逆過程は時間的に平均化されてしまい直接には捉えられない。なお、線幅の狭い2psパルスレーザーに切り変えるとサイズ選択励起が可能となるが、試料上で励起光スポット

Fig.5 Microspectroscopic luminescence spectra of CuCl nano particles in a very thin film of NaCl measured at 5K under two-photon resonant excitation. Each spectrum was taken with an interval of about 20s. Fine structures indicated by different marks are probably from the same individual quantum dots, respectively.

位置を移動させると励起光の丁度2倍のエネルギー位置に現れる鋭い共鳴発光線の強度が著しく変化する¹⁹⁾。このことは、共鳴励起が可能なサイズの微粒子が空間的に飛び飛びに存在していることを示すものであり、単一あるいは極めて少数の微粒子を観測していることが強く支持される。

別の例として、Se過剰雰囲気で作成したZnSe(110)の荒れた表面上に成長させたZnCdSe量子ドットの7Kでの観測結果をFig.6に示す⁶⁾。ZnCdSe量子ドットは平均2.5nmの厚さの層で二次元的に分布して成長しているので、測定には2ps-チタンサファイアレーザーの二倍波(395nm)の一光子励起で十分である。最大励起強度 I_0 (ピーク強度約1GW/cm²)のスペクトルにおいて450nm付近にピークを持つ幅広い発光が量子ドットの発光であるが、励起強度を減少させるとCuClの場合と同様のスパイク状構造が出現する。個々のスパイク状発光の線幅は温度が50Kでも熱エネルギー4meVよりも十分狭い。このことは、量子ドット中で励起子状態エネルギーが離散化するために熱分布を実現するような連続バンド状態が存在しないことを示している。

先に述べたコロイドCdSe超微粒子の励起子発光の顕微観察でも、単一微粒子からの発光のピーク強度が室温では秒の単位で矩形波的にon-offすること(ランダムテレグラフ信号の発生)が報告されている¹⁸⁾。10Kでは分単位の変化となるが、off時の発光は完全に消えるのではなく、数10meVの低エネルギーシフトとピーク強度の著しい減少を起こすことが分った。このふるまいは電界をかけた際の微粒子中の励起子のシュタルク効果(電界による励起子エネルギーの変化)に類似しており、on時間は励起強度の増大

Fig.6 Microspectroscopic luminescence spectra of ZnCdSe quantum dot structures taken at 7K under different excitation power. The broad feature observed at high excitation was due to the overlapping of power-broadened lines of individual dots. E_x and I_1^d are free and bound excitons in ZnSe layers.

で短くなる。これらのことから、熱的あるいはAuger過程(2個の励起子が衝突して一方の励起子が無輻射的に消滅し他方の励起子が全てのエネルギーを担って高い励起状態に励起される過程)により励起子内で解離した電子・正孔のうちのどちらかが微粒子表面から媒質中へと流出して微粒子のイオン化を引き起こし、その結果局所電界が生じることが原因であると解釈されている。電荷の授受は触媒作用との関連でも興味深い。表面を安定化するためにZnSでオーバコートしたCdSe超微粒子において光疲労効果を抑えるために励起強度を十分に下げて観測した単一微粒子の均一幅は0.12meV以下となり、サイズ選択励起による発光線幅13meVに比べると遥かに狭い。ここにも平均化されない個々の超微粒子の電子状態の素顔が見えている。

以上のように、単一微粒子分光では通常分光法での多数の微粒子の同時観察による統計平均的な物理量とは違った個々の物理量が明確に現れる特徴があり、光誘起変化を利用すれば個々の微粒子の物性操作も可能となる。

6. 微粒子配列集合系の光物性

個々の半導体微粒子の物性を微粒子サイズにより制御し、さらにそれらを集合させることによって、マクロ結晶とは異なる性質を引きだそうとする試みも行われ始めている。サイズ分布を4%以下に抑えた半径1~3nmのコロイドCdSe超微粒子では、基板上での有機溶媒の蒸発による自己組織化を利用して超微粒子配列(量子ドット三次元超格子)が作成されており、通常のポリマー膜中にランダムに分散させた試料に比べて発光ピークの低エネルギーシフトが観測されている²⁰⁾。この現象は励起子エネルギーがフェルスタタイプの双極子間相互作用を通じて超微粒子間を伝播し、励起子エネルギーの僅かに低い(サイズの少し大きな)微粒子に至って局在化してから発光していることを示している。一方、理論的には同じ大きさの微粒子を接近させて等間隔に並べると輻射幅(輻射寿命の逆数)が微粒子数と共に増大するとの予測もなされている²¹⁾。また、微粒子配列結晶内に閉じ込められた導波路モードの電磁波と微粒子間を伝搬する励起子波とのコヒーレントな相互作用も期待される。

微粒子配列中にどのような電磁波が分布しているかを知るには走査型近接場顕微鏡(SNOM、またはNSOMと呼ばれる)が利用できると考えられる。これは、光ファイバーの先端を鋭く尖らせたマイクロプローブを原子間力を利用して微粒子試料に数nm~数10nmの距離まで近づけて微粒子配列内またはその極近傍に広がる電磁波を観測するものである。近接場光は局在化した光であるため大きな波数成分を持ち、回折限界(半波長程度)を越えた空間分解能を実現できるとともに、双極子遷移とは違った電子励起も可能である。しかし、通常のマイクロプローブの空間分解能は現在のところ~100nmのため、我々は微粒子結晶のモデルとして0.3~1μmのサイズの揃ったポリスチレン球(LATEX)を自己組織化により六方稠密二次元配列結晶化したものを用いて、プローブから供給した近接場光がどの

ように配列結晶内を伝播するかを調べている²²⁾。半導体微粒子配列結晶への適用には1桁以上高い空間分解能達成への努力が要求されるが、ナノスケール領域における電子と光の相互作用の新しい側面を知る上では極めて有効な手段であると言える。さらに、一次元配列が近接場光波回路として働けば、各超微粒子の持つ変調、スイッチング等の光機能性と組み合わせたナノスケール光演算・伝送素子の研究も夢ではない。

7. 微粒子素子を目指して

以上のように半導体単一超微粒子・微粒子集合系はメゾスコピック系の基礎物性研究とナノ光学の対象としての絶好の場を提供しているのみならず、短波長高効率発光、超高速巨大非線形光学応答¹⁴⁾、光誘起メモリー等の機能性光学材料としても有望な光物性を有している。ただし、素子への応用を考える際には、各種半導体材料で微粒子サイズ・形状の制御、安定な表面層の形成、透明媒質中への高密度埋め込みや配列結晶(量子ドット超格子)の作成等を行なえるようにするなど、物理と化学の学際的な研究課題は多い。しかし、コロイドCdSeでの成功や、b)の作成方法のうち極く最近盛んになりつつある歪誘起自己組織化(Stranski-Krastanow法)⁵⁾による量子ドットの作成等により材料面での実験研究も急速に進展し始めている。

さらに、ここで述べた微粒子配列結晶の新規光物性の利用、微粒子中に一個のみドーブした異種分子・イオンへの高効率エネルギー伝達²³⁾、エレクトロルミネッセンス²⁴⁾、超微粒子レーザーでの低電流発振しきい値の実現、超微粒子の光イオン化を利用した単一電子トンネル現象の光制御、近接場光を用いたナノスケール光波回路の可能性など、様々なナノオプトエレクトロニクスへの応用の夢は大きく広がる。今後の半導体単一微粒子・微粒子集合系の研究が、微粒子素子による21世紀のナノスケール電子波・電磁波融合デバイスの実現へ向けての大きな飛躍をもたらすことを期待したい。

謝 辞

共同研究者の理化学研究所フォトダイナミクス研究センターの瀬川 勇三郎、張 保平両博士、サンクトペテルブルグのヨッフェ物理工学研究所のA. Ekimov博士に感謝する。なお、ここで紹介したCuClの研究は枝松 圭一氏と多数の大学院生の努力に負うところが大きい。本研究は文部省科学研究費補助金、財団法人三菱財団の援助の下に行なわれている。

参考文献

- 1) 小野 嘉之：メゾスコピック系の不思議, Science Break 2 (丸善, 1995)。
- 2) 川村 清：超微粒子とは何か (丸善, 1987)。
- 3) Al. L. Efros and A. L. Efros: Sov. Phys. -Semicond. **16** (1982) 772.
- 4) 難波 進編：メゾスコピック現象の基礎 (オーム社, 1994)。
- 5) 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.
- 6) B. P. Zhang, T. Yasuda, Y. Segawa, H. Yaguchi, K. Onabe, K. Edamatsu, and T. Itoh: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 2413.
  - 7) T. Itoh, Y. Iwabuchi, and M. Kataoka: Phys. Stat. Sol. (b) **145** (1988) 567.
  - 8) A. I. Ekimov: J. Lumines. **70** (1996) 1.
  - 9) C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi: J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 8706, and references cited therein.
  - 10) T. Itoh and M. Furumiya: J. Lumin. **48, 49** (1991) 704.
  - 11) T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara, and C. Gourdon: Solid State Commun. **73** (1990) 271.
  - 12) S. de Boer, K. J. Vink, and D. A. Wiersma: Chem Phys. Lett. **137** (1987) 99.
  - 13) S. Yano, T. Goto, and T. Itoh: J. Appl. Phys. **79** (1996) 8216.
  - 14) T. Kataoka, T. Tokizaki, and A. Nakamura: Phys. Rev. B **48** (1993) 2815.
  - 15) T. Itoh, S. Yano, N. Katagiri, Y. Iwabuchi, C. Gourdon, and A. I. Ekimov: J. Lumin. **60, 61** (1994) 396.
  - 16) D. I. Chepic, Al. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, I. A. Kudriavtsev, V. A. Kharchenko, and T. V. Yazeva: J. Lumin. **47** (1990) 113.
  - 17) Y. Masumoto: J. Lumin. **70** (1996) 386.
  - 18) S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3873.
  - 19) K. Edamatsu, M. Tsukii, K. Hayashibe, T. Itoh, B. P. Zhang, Y. Segawa, and S. Hashimoto: Meeting Abstracts of the Phys. Soc. Jpn. **52**, Issue 1, Part 2 (1997, Meijo Univ.) p.196.
  - 20) C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi: Science **270** (1995) 1335.
  - 21) Y. Ohfuti and K. Cho: Phys. Rev. B **51** (1995) 14379.
  - 22) T. Fujimura, K. Edamatsu, T. Itoh, R. Shimada, A. Imada, T. Koda, N. Chiba, H. Muramatsu, and T. Ataka: Opt. Lett. **22** (1997) 489.
  - 23) R. N. Bhargava: J. Lumin. **70** (1996) 85.
  - 24) B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner: Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1316.

レーザーワード

量子サイズ効果(quantum size effect)

物質の少なくとも一方向の長さが電子のフェルミ波長と同程度(ナノメートルサイズ)となった際に現れる物理現象。微粒子では久保効果と呼ばれる。この程度の大きさでは、電子のエネルギー状態は自由電子の場合の連続帯から離散準位へと変化し、電子波のコヒーレンスが保たれる。閉じ込め電子が定常波となることでも説明できるが、量子力学の井戸型ポテンシャル中の粒子運動と同じであることから、これら物質系の光物性、電気伝導、比熱、帯磁

率などの様々な物性に現れるサイズに依存した変化は総称して量子サイズ効果と呼ばれている。なお、超微粒子では静電容量が極めて小さく、一個の電子の授受で静電エネルギーが大きく変化するので電子は容易に動けない。これにも量子サイズ効果が表れる。半導体では原子層レベルでの薄膜・微粒子成長技術やヘテロ接合技術が進歩しており、量子サイズ効果を利用した電子波・光波デバイスの研究の発展が注目される。(伊藤 正)