半導体ナノ結晶の非線形光学効果と 励起電子ダイナミクス

後 藤 武 生*

1. 序

半導体の非線形光学効果は、半導体がナノメートルのスケールになるとその大きさに依存し、バルク結晶と比べて非常に大きな非線形光学定数を示すことが理論的に予測されている。実際にも各種半導体のナノメートルサイズの超微結晶中で大きな3次の非線形光学感受率が求められている。本論では、半導体ナノ結晶の非線形光学効果がどんな物理的機構で起こるのかをダイナミカルな立場から研究した結果を報告する。

ナノ結晶のサイズが励起子半径に比べて大きな場合は、光吸収によってナノ結晶中に励起子が発生し、その重心運動がナノ結晶中に閉じ込められる。その結果、運動エネルギーが増大し、重心の運動量がサイズ量子化のため離散化する。そのためエネルギーも離散化するとともに、最低エネルギー準位も高くなる。このような状態になる場合を、励起子閉じ込めの状態という。反対にナノ結晶のサイズが励起子半径に比べて小さな場合は、光吸収によってナノ結晶中に電子と正孔がほぼ独立な状態で発生し、電子と正孔の運動量がそれぞれ量子化され、その結果電子のエネルギーも正孔のエネルギーも個別に離散化する。このような状態を電子・正孔の個別閉じ込め状態という。ここでは両者の典型的な場合にあたるCuCl₂(¹)-(³)とCdTe(⁴)(⁵)ナノ結晶についてその非線形光学機構を報告する。

2. フェムト秒非線形光学測定装置

この研究で用いられた主要装置であるフェムト秒ポンプ・

プローブ分光測定装置について述べる。

CW モードロック Nd : YAG レーザーの光をパルス圧縮して再生増幅し、パルス幅約 300 fs (300×10^{-15} s), 1 パルス当たりのエネルギー 30 μ J, 繰り返し 1 kHz, 波長 608 nm のレーザー光, またはその第 2 高調波をポンプ光とし、残りを純水に集光して白色光を得、それをプローブ光とする。

図 1 に分光測定系を示してある。プローブ光は、試料を通過した後、分光器 1 を通り、ダイオードアレイ (DA) により試料の透過光強度として検出する。プローブ光の 1 部を試料の直前で分岐し、分光器 2 を通した後、ダイオードアレイにより検出することによって入射光強度とする。

図 1 フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定系のブロックダイアグラムを示す。

* 東北大学教授；大学院理学研究科物理学専攻(〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

Nonlinear Optical Effect and Excited Electron Dynamics of Semiconductor Nanocrystals; Takenari Goto (Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai)

Keywords: nanometer size, semiconductor, fine particle, nonlinear optics, excited electron, electron dynamics

1996年4月19日受理

以上2つの信号をパーソナルコンピュータにより受けて、光学密度スペクトルの時間応答を計算する。このような測定系を用いると、従来の10 Hz程度の繰り返しに比べて高繰り返しなので、S/N比が改善され、光学密度の微小変化も検出できるようになった。なお、試料は通常、クライオスタットを用いて2 Kまでの低温に冷却して使用している。

3. 実験結果

(i) CuCl ナノ結晶

(i) 試料の作製

塩素ガス処理を施したNaCl粉末に1 mol%のCuCl粉末を混ぜ、約34 kPaのアルゴンガス、または水素ガスを入れ、石英管に封じる。これを横形ブリッジマン炉で1日当たり約2 cm (0.23 $\mu\text{m/s}$)の速度で結晶化させる。できた単結晶をへき開し、アルゴンガス中で熱処理することによってCuCl微結晶のサイズを制御する⁽⁶⁾。ナノ結晶の平均サイズは球形としたときの半径で表し、その値は励起子吸収帯のエネルギーのバルクの値からの差より計算して求めることができる。なぜなら序論で述べたようにこの場合には励起子の重心運動がナノ結晶中に閉じ込められるため、励起子の形成エネルギーが増大し、その量はナノ結晶の半径の2乗に逆比例するからである。使用したナノ結晶の半径は2.1 nmから6.8 nmまでであり、いずれの半径も励起子の半径0.7 nmに比べて大きくなっている。

(ii) 実験結果と考察

図2に、平均有効半径4 nmのナノ結晶のポンプ光(波長

図2 NaCl中のCuCl超微粒子の77 Kでの励起子帯近くにおける吸収と発光スペクトルを示す。実線はポンプ光を照射していないときの吸収スペクトル、破線はポンプ光を照射して10 ps経過した後の吸収スペクトル、点線はポンプ光と同じレーザー光を照射したときの時間積分発光スペクトルを示す。

304 nm, パルスエネルギー 30 μJ , パルス幅 500 fs, プローブ光のポンプ光に対する時間遅れ 10 ps (10×10^{-12} s))を照射したときと照射しないときの77 Kにおける吸収スペクトルを破線と実線で示す。また、同じポンプ光を照射したときの77 Kでの発光スペクトルを点線で示してある。2つの励起子吸収帯 Z_3 と $Z_{1,2}$ はそれぞれCuClの価電子帯がスピン軌道相互作用によって分裂した $j=1/2, 3/2$ の2準位に対応している。発光スペクトルにみられる E_x とM帯はそれぞれ Z_3 励起子の消滅に伴う発光と Z_3 励起子分子が Z_3 励起子を放出して消滅するときの発光によるものである。ポンプ光照射によって Z_3 と $Z_{1,2}$ 吸収帯はともに高エネルギー側へ移動し幅も広がる。更に吸収のないM帯領域では吸収の減少すなわち光学利得がみられる。

図3には、種々の遅延時間における光学密度の減少分($-\Delta OD$)のスペクトルを示してある。ポンプ光照射後の時間経過につれ、 Z_3 と $Z_{1,2}$ 吸収帯はともに減少し、4 ps経過後再び回復にむかう。またM発光帯のエネルギー域では、時間経過につれて吸収の増加から減少に転じ、減少量は6.7 psで最大となり、再び元の状態に戻ってゆく。このようなスペクトル形状についてモーメント解析⁽⁷⁾を行う。

その1例として、1次のモーメントすなわち Z_3 と $Z_{1,2}$ 吸収帯のピークのエネルギーずれ ΔM_1 をポンプ光照射後の時間遅れの関数として図4(a), (b)に記号で示す。図4の(a)と(b)ではそれぞれ時間遅れをpsと数百psの時間領域で示してある。

図4(a)には吸収変化のスペクトルにおいてM発光帯のエネルギー位置に現れる光学利得または光学損失(光吸収)の時間依存も一緒に示してある。また、図4(c)には励起子発光と励起子分子発光の時間依存を実線を使って数百psの時間域で示してある。

図3 ポンプ光に対する種々の遅延時間における吸収スペクトルの変化を示す。縦軸には光学密度の減少分を示してある。

図4 1次のモーメント、光学利得、発光強度の時間依存性を示す。
(a)は Z_3 , $Z_{1,2}$ 励起子吸収帯の1次のモーメントすなわち吸収帯のピークエネルギーのずれと光学利得を数 ps の時間域で示す。(b)は(a)と同じく Z_3 , $Z_{1,2}$ 励起子吸収帯の1次のモーメントを示すが、遅延時間を数百 ps の時間域で示してある。(c)は自由励起子(E_x)と励起子分子(M)の発光強度の時間依存性を数百 ps の時間域で示してある。

エネルギーのずれ ΔM_1 は量子点の中での励起子間相互作用によって起こると考えられており、量子点の有効半径の3乗に逆比例する⁽⁸⁾⁽⁹⁾。ここで、 ΔM_1 が励起子、励起子分子、電子・正孔対の密度に比例すると仮定する。励起された電子・正孔対から $Z_{1,2}$ 励起子への緩和時間と $Z_{1,2}$ 励起子から

Z_3 励起子への緩和時間を 1 ps、励起子分子の励起子への緩和時間を 60 ps としたとき期待される Z_3 と $Z_{1,2}$ 吸収帯での ΔM_1 の時間変化を図4(a)に実線で示してある。M 帯域での光学利得と光学損失が励起子と励起子分子間の遷移に起因すると仮定すれば、予想される時間応答は実線のようなになる。図4(b)には励起子の寿命を 380 ps、励起子分子の寿命を 60 ps としたときの ΔM_1 の時間変化を Z_3 と $Z_{1,2}$ 吸収帯について点線で示してある。図4(c)では自由励起子の寿命を同じく 380 ps、励起子分子の寿命を 65 ps としたときの励起子と励起子分子の発光の時間減衰の様子を破線で示してある。これらの図で実験値と計算曲線とが一致することから、1 個のナノ結晶中に 1 個のフォトンが吸収された場合には、電子・正孔対、 $Z_{1,2}$ 励起子、 Z_3 励起子へカスケード緩和すること、1 個のナノ結晶中に 2 個のフォトンが吸収された場合には電子・正孔対、 $Z_{1,2}$ 励起子、 Z_3 励起子を経て Z_3 励起子分子ができることが判明した。

このように光学非線形性は 1 個のナノ結晶中に 2 個以上のフォトンが吸収された場合に起こり、励起子間相互作用と励起子分子の形成がその物理的原因であることが分かる。

(2) CdTe ナノ結晶

(i) 試料の作製と評価

10^{-7} Pa の真空中で、CdTe ターゲットに最大 $500 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の KrF レーザー光(波長 240 nm, パルス幅 10 ns)を照射し、そのとき発生する CdTe クラスタを 573 K に保った CaF_2 単結晶に蒸着させた。同時に CaF_2 を電子ビームにより融解して蒸着させ、結果として CaF_2 中に CdTe ナノ結晶を埋め込んだ。成長速度は 1.0 nm/s 、膜厚は $1 \mu\text{m}$ であった。X 線回折写真から CaF_2 蒸着膜もそこに埋め込まれた CdTe ナノ結晶とともに単結晶であることを確かめてある。

図5 CaF_2 単結晶中に埋め込まれた CdTe 超微粒子の 77 K での吸収スペクトルを示す。 E_g で示した矢印は、バルク CdTe のバンドギャップのエネルギー位置を示す。

このようにして作製した試料の 77 K における吸収スペクトルを図 5 に示す。バルク結晶のバンドギャップの位置を E_g と矢印で示してある。明らかに吸収端が短波長側に移動しており、1.68 eV[†] と 1.91 eV 付近に幅の広い 2 つの吸収帯がみられる。これらのエネルギー位置から約 5.0 nm と約 20.0 nm の直径を持つ 2 種類のナノ結晶群の存在が示唆され、カーボンメッシュに同時蒸着した試料の透過電子顕微鏡写真からもそれが裏付けられている。

(ii) 実験結果と考察

図 6(a) に 77 K でのポンプ・プローブ実験により得られた

図 6 ポンプ光に対する種々の遅延時間での光学密度の変化(ΔOD)のスペクトルを示す。上部の横軸にはサイズ量子化された準位間の遷移エネルギー位置を示してある。(a)図は 77 K で測定した ΔOD のスペクトルであり、(b)図はポンプ光によって作られた電子と正孔がサイズ量子化された準位間に熱分布した時に予想される ΔOD のスペクトルを示す。各曲線は、種々の電子系の温度におけるスペクトルである。

光学密度の変化 ΔOD のスペクトルを示す。4 つの曲線はポンプ光照射後 0, 1, 7, 35 ps 経過した後の吸収スペクトルの変化分を表している。長波長程 ΔOD は長く残っていることが分かる。もしサイズ量子化された離散準位にポンプ光の吸収により一時的に電子や正孔が発生し、それらがプローブ光を吸収するならば、 ΔOD に構造が現れるであろう。図 6(b) には電子と正孔が離散化した準位 1s, 1p, 1d, 2s, 1f に熱分布したとき、期待される吸収の変化(ΔOD)のスペクトルを示す。曲線 1, 2, 3, 4 は各々電子系の温度が 700, 600, 300, 200 K であるときのものである。(a)の実験曲線と(b)の計算曲線とはよく似ているので、レーザー光で生成された電子と正孔がサイズ量子化した離散準位間に瞬間的に分布し、電子系の温度が時間の経過とともに低下してゆくことを示すものと思われる。図中の N_{eh} の数値はレーザー光によって発生した 1 粒子当たりの電子・正孔対の数である。図 6(a) から分かるように、吸収変化は 300 fs のパルス光に追従して起こるので、非常に高速な現象である。この吸収は 10 ps 程度の寿命をもつので、この間にプローブ光で信号の変化を読み取れば、このような材料は、非常に応答速度の速い演算素子として活用できるかも知れない。更に波長によって ΔOD が変化し、ナノメートルサイズの超微小空間で起こるため、スペクトル的にも場所的にも精密に区別することが可能となるので、演算素子の高密度化にも役立つ可能性があることを付け加えたい。

なお、この報告に関する研究は、東北大学大学院工学研究科の伊藤 正教授、枝松圭一博士、同理学研究科、申 猛 燕博士、矢野 聡氏、東北大学科学計測研究所、田中通義教授等と共同で行われたものである。

文 献

- (1) T. Itoh, S. Iwai, K. Edamatsu, S. Yano and T. Goto: Jpn. J. Appl. Phys., **34**(1995), 1.
- (2) S. Yano, T. Goto, S. Iwai, K. Edamatsu and T. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys., **34**(1995), 140.
- (3) K. Edamatsu, S. Iwai, T. Itoh, S. Yano and T. Goto: Phys. Rev., **51**(1995), 11205.
- (4) M. Shen, M. Saito, T. Goto, F. Sato and M. Tanaka: J. Phys.: Condens. Matter., **6**(1994), 8479.
- (5) M. Shen, S. Yano, T. Goto, F. Sato and M. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **34**(1995), 134.
- (6) T. Itoh, Y. Iwabuchi and M. Kataoka: Phys. Stat. Sol. (b), **145**(1988), 567.
- (7) B. Henderson and G. F. Imbusch: *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford, (1989), 285.
- (8) E. Hanamura: Phys. Rev. B, **37**(1987), 1273.
- (9) L. Belleguie and L. Banyai: Phys. Rev. B, **44**(1991), 8785.

[†] 1 eV $\approx$ 1.6 $\times 10^{-9}$ J