

凝縮系物理学 特別講義

Advanced Lecture on Condensed Matter Physics

人工原子, 量子ドットとは何か

筑波大学物理学系

舛本泰章

1 はじめに

数ナノメートルサイズ ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) の半導体微結晶 (半導体ナノ結晶) は 10^3 から 10^6 個程度の原子から構成され、バルク結晶と分子・クラスターの中間的な系であり、興味深い物性と応用への可能性から盛んに研究されている。ナノ結晶中に電子・正孔や励起子が閉じこめられた結果、それらのエネルギー状態は離散的となりサイズに依存してエネルギーシフトする (量子サイズ効果) ため、ナノ結晶は量子ドットとも呼ばれ、量子井戸と量子細線の延長線上で語られることが多い。量子井戸では1次元方向への量子閉じ込め、量子細線では2次元方向への量子閉じ込め、量子ドットでは3次元方向への量子閉じ込めがおこるからである¹⁻⁶⁾。離散的なエネルギー状態はあたかも原子のエネルギー準位のように見えることから、人工原子と呼ばれることもある。

こうした量子ドットのもつエネルギースペクトルのバルク結晶からの劇的な変化は、電子・正孔や励起子の位相緩和やエネルギー緩和にも大きな影響を及ぼす。すなわち、離散性が位相緩和を制限し離散的なエネルギースペクトルの均一幅を狭いものにしていく。この過程では、量子ドットに閉じ込められエネルギーが離散化したフォノンも一役かっている。狭い線幅は電子・正孔対や励起子がつくる振動子のコヒーレンスが長時間保たれることを意味し、長時間コヒーレントに振動する振動子を用いて新しいコヒーレント光素子を作る方策の模索も始まっている。離散性はフォノンの吸収や放出を伴う電子・正孔や励起子のエネルギー緩和にも大きな影響を及ぼす。エネルギー緩和の速度はレーザーや超高速光素子への応用上重要な意味を持っている。

量子ドットのもつエネルギースペクトルの離散性と均一幅は、光非線形性にも大きな影響を及ぼす。1個の量子状態にはスピン自由度まで入れて2個の電子が入ると状態は飽和し、強い光非線形性を示す。また、1個の量子ドット中に励起された複数の電子・正孔対は狭い空間内に閉じ込められ極めて強く相互作用する結果、2体の電子・正孔対のエネルギースペクトルは1体の電子・正孔対のエネルギースペクトルから変化し強い光非線形性を示す。こうした量子ドットの強い光非線形性を利用した波長可変の光スイッチが可能である。

一方、量子ドットが量子井戸や量子細線よりはるかに少数の原子から構成され、表面や界面を構成する原子数は全体の数 数十パーセントにも達する為、ドット中の電子状態は、表面や周囲の状況に極めて敏感に影響される。例えば、量子ドットでは表面状態により発光効率が変わる他、光を吸収して量子ドットのエネルギーが変わり、吸収スペクトルが消失したり、間欠的に発光する現象が観測されている。前者は、永続的ホールバーニングとして吸収スペクトル中に穴が開きこれが長時間保持される現象として、後者は発光がランダムにオンとオフになるテレグラムノイズの様なふるまいとして現れる。固体中に埋めこまれた分子の分光において知られてきたこうした現象が量子ドットでも起こることは、量子ドットが分子と同様に極めて外界の影響を受け易い事を端的に示している。

最近発見されたこれらの量子ドットの不思議なふるまいは、量子ドットのイオン化と周囲への

キャリアのトラップにより説明できるが、根本にあるのは量子ドット周辺と量子ドットという狭い空間に閉じ込められた少数電子・正孔間に大きな相互作用が働くことである。そのため、2ペア状態（2励起子状態）、3ペア状態（3励起子状態）、マルチペア状態（マルチ励起子状態）、イオン化励起子状態等が存在し、これらの状態が量子ドットの光非線形性やレーザー作用を支配する。

量子ドットは、種々の応用をめざして研究されており、その代表的なものは、半導体レーザー、発光素子、光非線形スイッチ、メモリー、量子コンピューター素子などである。本書では、量子ドットの形成と基礎的な側面から応用的な側面まで幅広く量子ドットの光学的性質について解説する。

2 量子ドットの形成

この半導体ナノ結晶、量子ドットは様々な方法で作製される。分類すると、結晶基板上に歪みを利用して自己形成させるエピタクシー成長法、場所を指定して選択エピタクシー成長させる方法、固体中に原子やイオンを凝集させ微結晶を析出させる方法、コロイドとして溶液中に結晶成長させる方法、低いガス圧の希ガスのもとで原料を加熱して蒸発させる方法（ガス中蒸発法）などがある。

ここでは、結晶基板上に歪みを利用して量子ドットを自己形成させるエピタクシー成長法と固体中に原子やイオンを凝集させ量子ドットを析出させる方法について紹介する。

結晶のヘテロエピタクシーには、図 1 に示すように 3 つの成長モードがある⁴⁾。1 つ目は Frank-van der Merwe (FvdW) 成長と呼ばれ、結晶基板の格子定数とその上に成長される結晶がほぼ同じ格子定数を持ち、スムーズな層状成長が維持される場合である。この成長が起こるのは、格子定数がほぼ一致し、かつ上に堆積する結晶が基板結晶をぬらす場合すなわちエピタキシャル層の表面エネルギーと層間の界面エネルギーの和が基板結晶の表面エネルギーより小さい場合である。格子定数のよく一致している例は GaAs-AlAs の系であり、この場合、GaAs も AlAs も同じ閃亜鉛鉱型の結晶構造を持ち格子定数の不一致はわずか 0.1% 程である。もし逆に上に堆積する結晶が基板結晶からはじかれる場合には、2 つ目の Volmer-Weber (VW) 成長と呼ばれる島状成長が起こる。

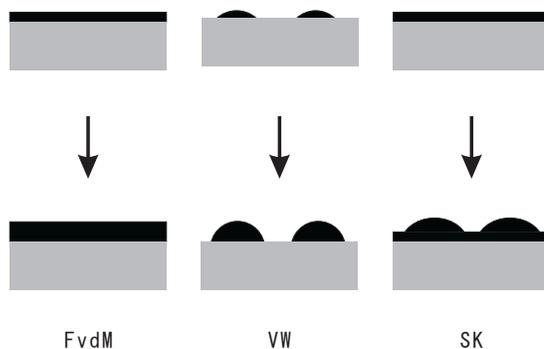


図 1 結晶の 3 つのヘテロエピタキシー成長モード。スムーズな層状成長が維持される フランク - ファン・デル・メルベ (FvdM) 成長、島状成長が起こるボルマー - ウェーバー (VW) 成長とぬれ層と呼ばれるエピタキシャル層の上に島状の量子ドットが成長する ストランスキ - クラスタノフ (SK) 成長。

一方、結晶基板上に基板結晶の格子定数より大きな格子定数をもつ結晶が成長する場合には、成長の初期には層状成長が起こるが、エピタキシャル層が厚くなると歪みエネルギーが大きくなり層が島状に断裂した方が歪みエネルギーを軽減できる。この成長は 3 つ目の Stranski-Krastanow (SK) 成長と呼ばれ、基板結晶上にぬれ層と呼ばれるエピタキシャル層の上に島状の

量子ドットが成長することとなる。InAs-GaAs の系がこの場合の代表例で、InAs の格子定数は GaAs の格子定数に比べ 7.2% 大きい。半導体のエピタキシャル成長は、分子線エピタキシー法や有機金属気相成長法が使われるが、前者では高真空下での成長なので反射型高エネルギー電子線回折による表面のその場観測がよいモニターとなり、後者では光をプローブとしたエリプソメトリーによる表面のその場観測がよいモニターとなることが知られている。いずれの場合も図 2 に示されるような 1 原子層の成長毎に信号の振動が観測され、ぬれ層の成長から島状成長に転移する過程もその場観測できる⁷⁻⁹⁾。

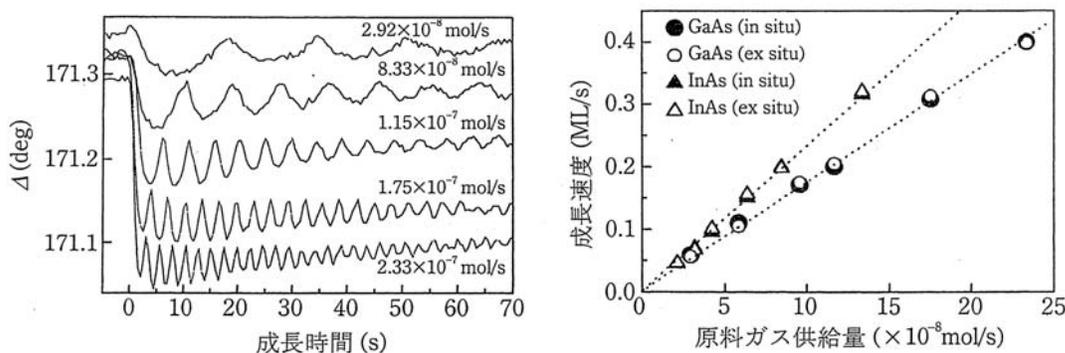


図 2 有機金属気相成長法による GaAs エピタキシャル成長時に、光プローブとしたエリプソメトリーにより表面のその場観測を行った例。1 原子層の成長毎にエリプソメトリー信号の振動が観測される（左図）。GaAs エピタキシャル成長速度の供給ガス量依存性（右図）。その場観測 (in situ) はエリプソメトリー信号の振動の数から求め、成長後の X 線回折による膜厚測定 (ex situ) から求められている。[文献 7,8) から]

Stranski-Krastanow (SK) 成長で形成された自己生成量子ドットの面密度が増加すると 2 次元の面内で周期的に配列されて成長することがある。これは、ドットの面密度が増加すると、ドット間の弾性的相互作用が大きくなり、弾性エネルギーを最小化する周期的な構造が有利になるからである。面密度を増加すると量子ドット同士の結合がおこることもあるので、量子ドットの 2 次元面内で周期的配列制御をめざして、様々な試みが行われている。高指数面の結晶基板の利用も代表的な手法で、GaAs の (311) 面上に InGaAs 量子ドットが正方格子を組んで高密度に成長させたり GaAs の (n11) 面上の巨大ステップの位置に配置制御されて量子ドットの一次元列を成長することもできる。このように、自己生成量子ドットの Stranski-Krastanow (SK) 成長での配列制御には、高指数面の結晶基板の利用が有効であることが知られており、高密度で空間的な配列・配置制御を狙った様々な試みが行われている⁵⁾。

Stranski-Krastanow (SK) 成長での自己生成量子ドットは歪によって生成されるが、量子ドットの周囲には大きな歪が分布を持って存在する。この自己生成量子ドットを埋め込みさらにその上に自己生成量子ドットを成長させると歪みの分布のために自己生成量子ドットの真上に自己生成量子ドットが成長する。GaAs 結晶上に InAs 自己生成量子ドットを成長させる場合を例にとって、この成長の仕組みを少し詳しく説明する。

図3に示すように、GaAs 結晶上に InAs 量子ドットが1層成長されると、歪み場が形成される。InAs 量子ドットを埋め込むため、この上にさらに GaAs を堆積されるとき、歪み場と表面の局所的曲率が新たに堆積される Ga 原子の表面化学ポテンシャルを増加させ、新たに堆積される Ga 原子がまず表面化学ポテンシャルの低い自己生成量子ドットのない平坦な表面に移動し、GaAs 層は InAs 量子ドットの周囲の表面に堆積していく。つぎにもう一度、InAs 層を堆積させ始めると、In 原子の表面化学ポテンシャルは、GaAs 層の上にぬれ層を形成したほうが InAs 層の上に形成するよりエネルギーが低く、また GaAs 層の上にぬれ層を形成する In 原子の表面化学ポテンシャルは、大きい歪みを有する InAs 量子ドットの頂点付近にある In 原子の表面化学ポテンシャルに比べて低いので、InAs 量子ドットの頂点付近の再蒸発、GaAs 層の上にぬれ層としての堆積が同時進行する。

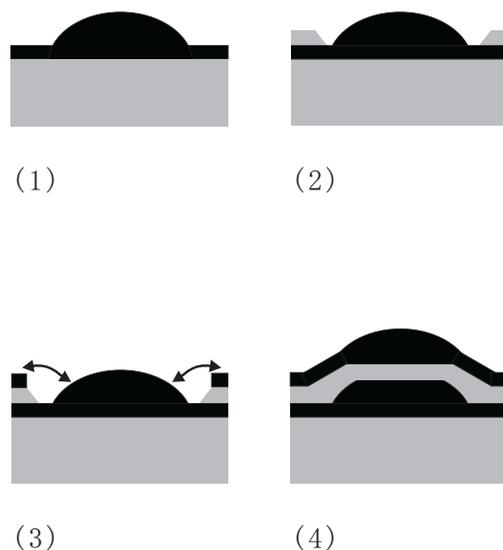


図3 GaAs 結晶上で InAs 自己生成量子ドットの真上に InAs 自己生成量子ドットが成長する機構。GaAs 層を灰色で InAs 層を黒色で表す。

この過程が十分に進行すると、InAs 量子ドットの上部は平坦になり、面全体が GaAs ぬれ層で覆われる。続いて InAs 分子が供給されると、InAs 分子は下部の InAs 量子ドットにより平面方向に拡げられた格子をもつ GaAs 層の上に堆積し、2層目の InAs 量子ドット層を形成することとなる。こうして上下方向に作成された、InAs 量子ドット間の距離が近いと電子的な結合がおこるので、新たな光電子素子として可能性が考えられ活発な研究対象となっている。

ガラス中にイオンを凝集させドットを析出させる方法も量子ドットの形成法としてよく使われている。イオン結合性の強い I-VII 族や II-VI 族の半導体材料をシリケートガラスなどのガラスの原料に混入し、熔融させ急冷すると I-VII 族や II-VI 族の半導体を構成する原子がイオンの状態となってドーピングされたガラスが得られる。このガラスをアニールすると、一様にイオンが凝集して核を形成し、さらにこの核に周囲のイオンが凝集してナノメートルサイズの半導体ナノクリスタル(量子ドット)が成長する。熱処理の温度や時間で作製できる量子ドットのサイズが決

定される。量子ドットを構成するイオンで過飽和になったガラス中には、核形成がおこり、やがてドットが形成されていく。過飽和になったガラス中でドットのサイズは、ガラス中のイオンのドットへの凝縮とイオンのドットからガラス中への蒸発のバランスで決定される。

Lifshitz-Slezov モデルによれば¹⁰⁾、量子ドットの形状を球としその半径を R とすると、半径 R の時間変化は

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R}{D} \left[\Delta - \frac{\alpha}{R} \right] \quad (1)$$

で表される。ここで、 D はイオンの拡散係数、過飽和度 $\Delta = C - C_\infty$ はイオン濃度 C と飽和イオン濃度 C_∞ から定義される。また $\alpha = (2\sigma/k_B T)vC_\infty$ は表面エネルギー σ 、絶対温度 T 、イオンの体積 v で定義される。この式から過飽和度 Δ が与えられると臨界半径 R_{cr} は $R_{cr} = \alpha/\Delta$ で与えられ、図4に示すようにこのサイズより小さいドットは蒸発し大きいドットは成長する。一方、ガラス中のイオン濃度は臨界半径より大きく成長するドットの周辺は小さくなり臨界半径より小さく蒸発するドットの周辺は高くなる。このイオンの濃度勾配はイオンの拡散をうながし、ガラス中のドットは臨界半径以上のサイズに互いに競争しながら成長することになる。ドットの体積は時間 t に比例して成長するので平均半径 R_{av} は

$$R_{av} = \left(\frac{4\alpha D}{9} t \right)^{1/3} \quad (2)$$

で表される成長をする。

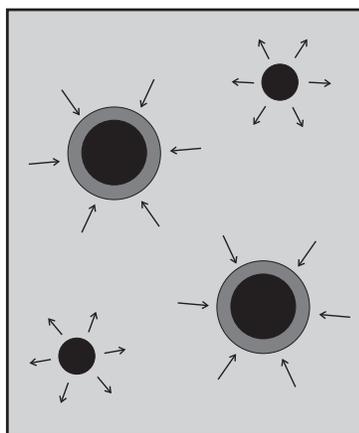


図4 イオンで過飽和になったガラス中でのドット形成の模式図。臨界半径 R_{cr} より小さいドットは蒸発し大きいドットは成長する。

Lifshitz と Slezov によって求められたドットのサイズ分布を表す Lifshitz-Slezov 分布は、平均半径 R_{av} は R_{cr} より大きく $1.5R_{cr}$ にカットオフがあり、小さい方に広い裾をもった

$$P(u) = \begin{cases} 3^4 2^{-5/3} e u^2 (u+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-11/3} \exp \left[\left(\frac{2u}{3} - 1\right)^{-1} \right] & \text{for } u < 1.5 \\ 0 & \text{for } u > 1.5 \end{cases} \quad (3)$$

なる分布で表されるが、こうした作製法で作られた量子ドットのサイズ分布を実際に調べてみると、Lifshitz-Slezov 分布で表されることもあるが、単純な正規（ガウス）分布で表されたり、正規対数分布で表されることも多い。

3 量子サイズ効果 人工原子

量子ドット中の電子・正孔や励起子は、ドットとマトリックスがつくる深いポテンシャルによって3次元的に閉じ込められる。このとき電子の波動が狭い空間に閉じ込められ、波長が特定のものに制限されるので運動エネルギーは離散的な値を持つようになる。従って、電子・正孔や励起子の最低エネルギー状態はバルク結晶のバンドギャップエネルギーよりドットのサイズに依存して高くなる。ドットのサイズが励起子のボーア半径と同程度のときに起こるこれらの現象は量子サイズ効果と呼ばれる。

量子ドットが球状の場合と立方体の場合を考えてみよう。量子ドットが半径 $R = a$ の球状の場合にドットの周りが無限に高いポテンシャルで囲まれているときには、量子力学の中心対称場中のポテンシャル問題に帰着し、ドット中に閉じ込められた質量 m の粒子のみたすシュレディンガー方程式は図5に示すようにドットの中心を原点にした球座標を用いて記述するのが便利である。

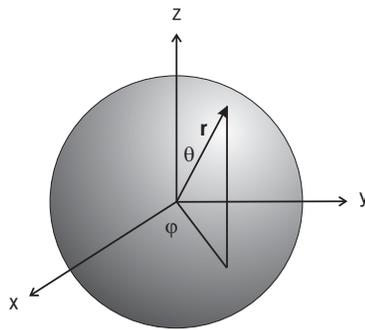


図5 球状の量子ドットと球座標。

量子ドット中に閉じ込められた粒子の波動関数は球対称性から、

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (4)$$

と動径成分と角度成分に分けた変数分離形で書ける。ここで、 Y_{lm} は球面調和関数で、ポテンシャルエネルギーを $U(r)$ で表すと、 $u(r)$ は次の動径部分のシュレディンガー方程式を満足する。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \right] u = Eu \quad (5)$$

従って、量子ドットが球状の場合、ドット中に閉じ込められた粒子を記述するシュレディンガー方程式を解くことは、結局、動径部分の1次元シュレディンガー方程式を解くことに帰着する。このことから固有関数、固有値は主量子数 n 、軌道角運動量量子数 l 、磁気角運動量量子数 m の3つの量子数で規定されることになる。軌道角運動量 L は

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

で与えられる。また磁気角運動量は軌道角運動量の z 成分 L_z で与えられる。

$$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (7)$$

軌道角運動量量子数 l をもつ量子状態は磁気角運動量量子数がもつ値の自由度の数 $2l+1$ だけの縮重度をもつ。軌道角運動量量子数 l の値により、 s 状態 ($l=0$)、 p 状態 ($l=1$)、 d 状態 ($l=2$)、 f 状態 ($l=3$)、 g 状態 ($l=4$) と呼ばれる。ドットの周りは無限に高いポテンシャルで囲まれているので

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r \leq a \\ \infty & \text{for } r > a \end{cases} \quad (8)$$

と書ける。このとき動径部分の 1 次元シュレディンガー方程式を解いて、

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2ma^2} \quad (9)$$

がエネルギー固有値として得られる。ここで、 ξ_{nl} は 1 次の球ベッセル関数の n 番目の根である。特に $l=0$ のときには $\xi_{n0} = n\pi$ となり、固有関数、エネルギー固有値とも 1 次元のポテンシャル井戸の場合と一致する。

エネルギー固有値を図 6 に示す。このように量子ドットのエネルギースペクトルは原子のように離散的になり、角運動量をもつようになる。また、半径によりエネルギーを変えられる。人工原子と呼ばれるゆえんである。

次に、量子ドットが一辺 a の立方体の場合を考えてみよう。やはりドットの周りが無限に高いポテンシャルで囲まれているときには、ドット中に閉じ込められた質量 m の粒子のみたすシュレディンガー方程式を立方体の各辺に平行なデカルト座標 x, y, z を用いて書くと便利である。このとき、ポテンシャルエネルギーは

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{for } 0 \leq x, y, z \leq a \\ \infty & \text{for } x, y, \text{ or } z > a \end{cases} \quad (10)$$

と書け、固有関数を変数分離形

$$u_x(x)u_y(y)u_z(z) \quad (11)$$

に書いて、シュレディンガー方程式は x, y, z 方向の 3 つの独立な 1 次元シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_x}{dx^2} = E_{n_x} u_x \quad (12)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_y}{dy^2} = E_{n_y} u_y$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_z}{dz^2} = E_{n_z} u_z$$

に帰結し、全エネルギーは x, y, z 方向の3つの独立な1次元シュレディンガー方程式の固有エネルギーの和

$$E = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n_x^2}{2ma^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_y^2}{2ma^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n_z^2}{2ma^2} \quad (13)$$

となる。

ここで、 $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$ はそれぞれ x, y, z 方向の1次元シュレディンガー方程式の固有関数を規定する量子数である。

図6には、立方体の量子ドットの離散的なエネルギースペクトルも示すが、球状の量子ドットのエネルギースペクトルと比較すると一番低いエネルギーを含めて球状の場合の s 状態の固有エネルギーとは一致するが、それ以外は異なるエネルギースペクトルをもつことになる。

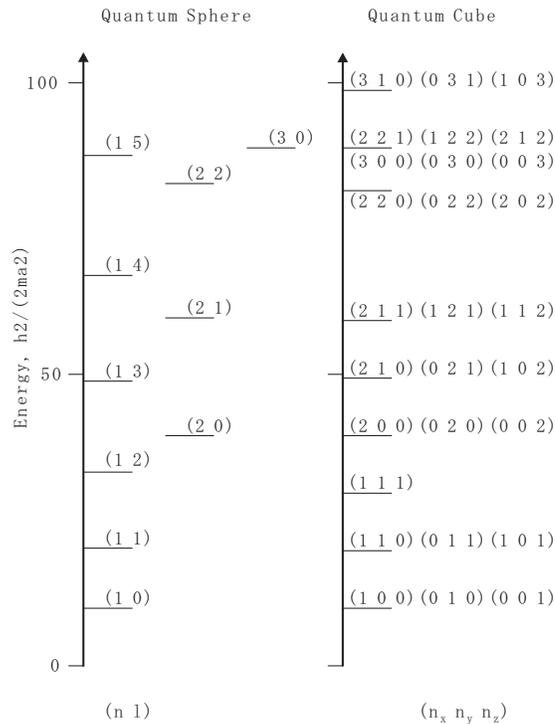


図6 半径 a の球状の量子ドットと一辺 a の立方体量子ドット中の量子準位。球状の量子ドット中の量子準位は、主量子数 n と角運動量子数 l を使って量子数 (nl) で表し、立方体量子ドット中の量子準位は x, y, z 方向の量子数 n_x, n_y, n_z を使って量子数 $(n_x n_y n_z)$ で表す。縦軸は共通のエネルギー $\hbar^2/(2ma^2)$ で規格化されている。

現実の半導体量子ドットの場合を考えると、半導体中の電子・正孔はそれぞれ真空中の裸の質量とは異なる有効質量を持ち、また電子と正孔の間に働くクーロン相互作用のため、励起子を構成する。さらに、閉じ込めにより電子と正孔の間に働くクーロン相互作用も強く影響を受ける。電子と正孔が無限に深い閉じ込めポテンシャル中に存在するときのハミルトニアンは、有効質量近似により、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + V(\mathbf{r}_e) + V(\mathbf{r}_h) \quad (14)$$

と表わされる。ここで、 m_e^* (m_h^*) は電子 (正孔) の有効質量、 \mathbf{r}_e (\mathbf{r}_h) は電子 (正孔) の原点からの位置、 ϵ は半導体ナノ結晶の誘電率を表わす。式 (4) の右辺の第 1, 2 項はそれぞれ電子, 正孔の運動エネルギーを表わし、第 3 項は電子と正孔の間に働くクーロンエネルギーを表わす。

3次元の閉じ込めは、ナノ結晶の半径 R と励起子のボーア半径 a_B との大小関係により、次のような 3 つのモデルに分けて考えることができる^{1,11-13})。実際、これらの分類は実際の実験で観測されるエネルギーシフトをよく説明する (図 7)⁴)。

a. $R \gg a_B$ (弱い閉じ込め)

この領域では励起子が狭い空間に閉じこめられ、励起子の並進運動が量子化されるので励起子閉じ込めともいわれる。この場合の励起子の最低エネルギー状態は、

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M (R - \eta a_B)^2} - E_R \quad (15)$$

と表わされる。ここで、 E_g はバルク結晶のバンドギャップエネルギー、 E_R は励起子のリュードベリエネルギーを表わす。右辺の第 2 項の分母は、励起子の重心が $R - \eta a_B$ の半径中に閉じ込められることによる励起子の有限サイズの補正をしたもので、 $\eta = 0.5$ がよく用いられる¹⁵)。このモデルの典型例としては励起子のボーア半径が 0.68nm の CuCl ナノ結晶が挙げられる (図 7)。

b. $R \ll a_B$ (強い閉じ込め)

この領域では、電子と正孔がナノ結晶中に別々に閉じ込められ量子化されるので電子・正孔個別閉じ込めともいわれる。この場合、電子・正孔間のクーロンエネルギーに比べて電子と正孔の運動エネルギーが支配的になる。このときの励起子の最低エネルギー状態は、

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_R \quad (16)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (17)$$

と表わされる。ここで、(16) 式の右辺の第 3 項は閉じ込めにより電子・正孔間の距離が近づくことによって生じるクーロンエネルギーであり、第 4 項は相関エネルギーである。 R が小さくなると他に比べて第 2 項が大きく変化するので、バルク結晶のバンドギャップからのエネルギーシフト

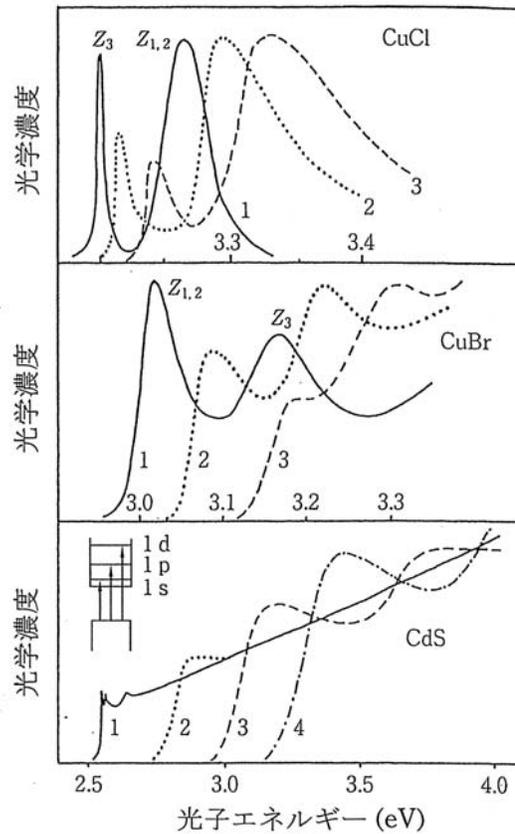


図7 CuCl, CuBr, CdS 量子ドットの吸収スペクトル (4.2K)。量子サイズ効果により、サイズの減少とともに吸収スペクトルが高エネルギーシフトする。CuCl 量子ドットでは、1, 2, 3の吸収スペクトルはそれぞれ $R = 31\text{nm}, 2.9\text{nm}, 2.0\text{nm}$, CuBr 量子ドットでは、1, 2, 3の吸収スペクトルはそれぞれ $R = 24\text{nm}, 3.6\text{nm}, 2.3\text{nm}$, CdS 量子ドットでは、1, 2, 3, 4の吸収スペクトルはそれぞれ $R = 33\text{nm}, 2.3\text{nm}, 1.5\text{nm}, 1.2\text{nm}$ の試料に対応している。[文献14) から]

トは R^2 にほぼ逆比例することが予想される。このモデルの典型例として、励起子のボーア半径が 4.4nm の CdSe ナノ結晶が挙げられる (図7)。

c. $R \sim a_B$ (中間的閉じ込め)

励起子の構成する電子・正孔のうち、外側を回っている軽い方 (通常は電子) の運動が制限を受け、他方はそれが作るポテンシャルに閉じ込められる。このモデルの例として、励起子のボーア半径が 1.25nm の CuBr ナノ結晶が挙げられる (図7)。

4 量子ドットの光スペクトルの均一幅 位相緩和時間

量子ドットは様々な方法で作成されるが、いずれの方法でもドットのサイズを完全に制御するのは難しく、サイズ分布や形状分布が存在する。量子サイズ効果のために、量子ドット中の量子化エネルギー準位はサイズに依存したブルーシフトを示す。量子化エネルギー準位は、量子ドットの原子様の性質を反映して（デルタ）関数状の狭いスペクトルを示すが、量子ドットの集合はサイズや形状の分布のために不均一広がりによる広い光スペクトルを示すと考えられている。他にもスペクトルの不均一広がり原因として、歪み、界面の様子だけでなくマトリックスの影響も考えられる。このような不均一幅の原因をすべて取り除いた量子ドットの光学スペクトルの幅を均一幅と呼ぶ。

量子ドットの光学スペクトルの均一幅は 関数の様にゼロであるだろうか？ 現実の量子ドットでは光スペクトルの均一幅は、 関数の様にゼロであるわけではなく、量子ドット特有の位相緩和による有限の幅を持ち、バルク結晶の光スペクトルの均一幅に比べて広い場合もある。励起子の位相緩和時間は、輻射寿命、不純物や欠陥による散乱時間、量子ドットの表面や界面での散乱時間、フォノンによる散乱時間、励起子相互間や励起子と電子や正孔との間の散乱時間によって決められる。

量子ドットのフォノンによる位相緩和は、均一幅の温度依存性を与える。小さな量子ドットでは、電子、励起子ばかりでなくフォノンもサイズ量子化されるので、電子 フォノン、励起子 フォノン相互作用は特異なものとなる。したがって量子ドットの光スペクトルの均一幅は、量子ドットの性質を理解する上で基礎的に最も重要な性質であるばかりでなく、応用的にも逆数に比例して光非線形性の増大をもたらす他、極めて狭い均一幅は長い位相緩和時間を意味するので、量子計算に必要な量子状態の多様なコヒーレント制御を可能にするので大変に重要な情報である。

量子ドットの光スペクトルの均一幅を求めるためには、量子ドットの集合が示す不均一広がりを持つ光スペクトルからホールバーニングやフルオレッセンス・ラインナローイング (Fluorescence Line Narrowing: FLN) などのサイト選択分光、単一の量子ドットの光スペクトルを調べる単一量子ドット分光、また、時間領域から量子ドットの位相緩和時間を測定するフォトンエコーに代表されるコヒーレント分光がある。本節では、量子ドットの光スペクトルの均一幅を測定する手法を紹介し、低温極限まで均一幅の温度依存性を研究した例を詳しく解説する。

量子ドットの光スペクトルの均一幅は、ガラス、結晶やポリマー中に成長された量子ドットにおいて初期には、ホールバーニングおよび FLN で研究されてきた。ホールバーニング分光法は、不均一に広がった吸収スペクトルに線幅の狭いレーザー光を照射すると図 8 に示す様に吸収飽和によりスペクトラル・ホールと呼ばれる吸収の減少が得られ、この幅から不均一広がりの中に隠れていた均一幅を求めることが出来る。

量子ドットの不均一幅の主な原因は量子ドットのサイズ分布なので、ホールバーニング分光

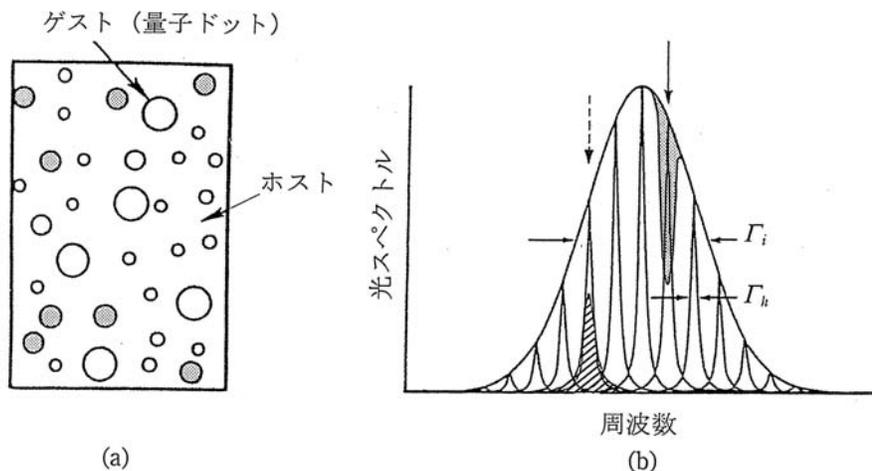


図8 (a) サイズの分布のある量子ドットを狭い線幅のレーザーで励起すると、特定のサイズのドットのみが励起される。(b) サイズの分布のある量子ドットの光スペクトルは不均一広がり Γ_i を示し、均一幅より狭い線幅のレーザーで光スペクトル中の下向きの実線および破線の矢印の位置を励起すると、均一幅 Γ_h の2倍の幅をもつホールバーニング(シャドウで表示)が吸収スペクトル中に、フルオレッセンス・ラインナローイング(斜線で表示)が発光スペクトル中にそれぞれ観測される。

により特定のサイズをもつ量子ドット中の電子・正孔や励起子を選択的に共鳴励起することが出来る¹⁶⁾。FLN 分光法によっても、図8に示す様に線幅の狭いレーザー光を吸収帯に照射したときの発光スペクトルのスペクトル幅から均一幅を求めることが出来る。量子ドットの場合には、不均一広がりの中から、レーザー光で共鳴励起されたドットからの発光を観測することになる¹⁷⁾。ホールバーニング分光法、FLN 分光法いずれの場合も観測されたスペクトル幅の半分がほぼ、均一幅を与えらる。

顕微分光の技術を用いて単一量子ドットの電子状態をレーザー分光法で詳しく研究する事が可能になっている。図9に単一量子ドットの分光に用いられた計測システムの1例を示す¹⁸⁾。試料は自己生成型のInP量子ドットでヘリウム温度まで冷却できるクライオスタット中に保持され、アルゴンレーザーで励起されて量子ドットが示す発光を長距離作動型の顕微鏡対物レンズで集光される。

顕微発光イメージは干渉フィルターや色ガラスフィルターを通して電子冷却型電荷結合素子(CCD)カメラで観測される。顕微鏡は共焦点型になっており、顕微鏡内に結像面(イメージ面)が存在し、この面上でピンホールを置くと顕微発光イメージのうちピンホールで切り取られた部分の発光を取り出して分光することができる。つまり、ピンホールをはずせば顕微発光イメージを観測することができ、量子ドットの濃度が十分低ければ単一量子ドットをピンホールでとりだして発光スペクトルを観測できる。

単一量子ドットを光学的に観測するために重要な事は、量子ドットを含む試料中の光照射される体積または受光される体積を小さくしてこの体積中の量子ドットの数に1個あるいは数個か

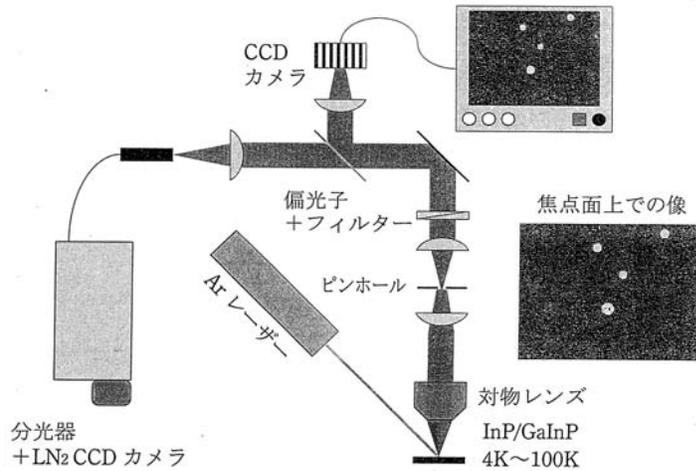


図9 共焦点顕微鏡を用いた量子ドットの顕微分光の模式図。[文献 18) から]

ら数十個程度の数に低減することである。空間的に必ずしも1個の量子ドットを選ばなくてもよいのは、干渉フィルターでスペクトル分解することができるからである。

単一量子ドットの分光のためには、このような顕微分光で十分でより空間分解能の高い近接場顕微分光の手法を必ずしも使う必要はない。他に、金属膜に細孔を開けたマスクを用いて場所を小さく選ぶ手法や量子ドットを含む小さな領域をリソグラフィーにより微細加工してメサとして残す手法がある。低密度の量子ドットの例としては、半導体基板上に歪みを介して自然にエピタクシャル成長する自己形成量子ドットやリソグラフィーにより微細加工された半導体基板上に選択成長された量子ドットが挙げられる。

単一の量子ドットのルミネッセンススペクトルが 0.1meV 程度またはこれより狭い線幅を持つ例が自己生成型 InAs 量子ドットや化学的に成長された CdSe 量子ドットで見出されている^{19,20)}。 0.1meV よりも狭い線幅の均一幅の測定には、上述のスペクトル領域の測定よりは、フォトンエコーを用いた時間領域の測定が有効である場合もある。実際、単一量子ドット分光で、 0.1meV より狭い光スペクトルがあいついで報告されてから、より狭い線幅(より長いコヒーレント時間)を持つ量子ドットの研究に中心が移ってきている。

表1に、文献で発表されてきた量子ドットの種類、測定法、測定された均一幅またはその上限の値を示す。この表から読みとれることは、同じ CdSe 量子ドットでも、 100meV から $32\mu\text{eV}$ まで分布しており、母体に代表される量子ドットの作成条件により均一幅は大きく異なる点である。また、単一量子ドットの分光において、均一幅の上限のみしか得られないケースが多い点である。これは、均一幅が分光器のスペクトル分解能より狭い場合であり、単一の量子ドットを計測して不均一広がりを排除してもスペクトル領域で測定するには、分解能を上げなければならないという自明の事実に基づいている。

表 1. 位相緩和時間の表

量子ドット	半径 R	手法	均一幅 (全幅) $2\hbar/T_2$	温度	T_2	年/文献
CdSeQD/glass		HB	50meV	10K	25fs	1989/ [I -1]
CdSe QDs/organics	R=2.25nm	HB	15meV	7 K		1988/ [I -2]
CdSe QDs/organics	R=1.6nm	HB	8meV			1990/ [I -3]
Ir.-CdSe QDs/glass	R=2.0nm	HB	5meV			1993/ [I -4]
CdSe/ZnS QDs	R=4.5nm	HB	32 μ eV	2K		2001/ [I -5]
CuCl QDs/NaCl	R=6.1nm	Saturation	0.18meV	77K		1989/ [I -6]
CuCl QDs/NaCl	R=4.1nm	HB	0.30meV	2K		1991/ [I -7]
CuCl QDs/NaCl	R=3.5nm	PSHB	70 μ eV	2K		1998/ [I-8]
CuCl QDs/NaCl	R=5.7nm	FLN	0.2 meV	4.2K		1991/ [I-9]
CuCl QDs/NaCl	R=3.2nm	FLN	50 μ eV	10K		2001/ [I-10]
CuCl QDs/glass	R=2.4nm		50 μ eV	10K		2001/ [I-11]
QD in GaAs QW		SQDS	<0.1meV	5 K		1994/ [I-12]
QD in GaAs QW		SQDS	23 \pm 10 μ eV	<10K		1996/ [I-13]
QD in GaAs QW		SQDS	0.9meV	15K		1995/ [I-14]
SK - InAs QD		SQDS	<0.1meV	10K		1994/ [I-15]
SK - InAs QD		Catholum.	<0.15meV	<50K		1995/ [I-16]
SK - InP QD		SQDS	<40 μ eV	5K		1995/ [I-17]
CdSe/ZnS QD		SQDS	<0.12meV	10K		1996/ [I-18]
CdSe QDs/polymer	R=1.1nm	PE	31meV	15K	85fs	1993/ [I-19]
CdSe QDs/polymer	R=2nm	PE	1/R dep.	15K	270fs	1994/ [I-20]
InP QDs/polymer	R=1.5nm	PE	9.4meV	20K		1997/ [I-21]
SK - InGaAs QDs		PE	2 μ eV	7K	630ps	2001/ [I-22]
SK - InAlGaAs QDs		PE	3.5 μ eV	5K	372ps	2001/ [I-23]
CuCl QDs/glass		APE	10 μ eV	2K	130ps	1998/ [I-24]
CuCl QDs/NaCl	R=2nm	APE	1 μ eV	1K	1.3ns	2000/ [I-25]
CuCl QDs/glass	R=2nm		2 μ eV	0.7K	650ps	
CdSe QDs/glass	R=3.6nm	APE	0.34meV	2K	3.8ps	2000/ [I-26]
CuBr QDs/glass	R=6.5nm	APE	23 μ eV	0.6K	61ps	2000/ [I-27]
						2001/ [I-28]
QD in GaAs QW		DFWM	40 μ eV	6K	32ps	1998/ [I-29]
QD in GaAs QW		CI	34 μ eV	6K	40ps	1998/ [I-30]
SI - InGaAs QDs		CI	72 μ eV	2K	18.5ps	2001/ [I-31]

Ir.-: Photoirradiated (光照射された), SK-: Stranski-Krastanow grown (ストランスキ-クラスタノフ成長), SI-: Stress-Induced (歪み誘起), HB: Hole Burning (ホールバーニング), Saturation: Saturation Spectroscopy (飽和分光), PSHB: Persistent Spectral Hole Burning (永続的ホールバーニング), FLN: Fluorescence Line Narrowing (フルオレッセンス・ラインナローイング), SQDS: Single Quantum Dot Spectroscopy (単一量子ドット分光), Cathodelum: Cathodeluminescence (カソードルミネッセンス), PE: Photon Echo (フォトンエコー), APE: Accumulated Photon Echo (蓄積フォトンエコー), DFWM: Degenerate Four Wave Mixing (縮退4光波混合), CI: Coherence Interference (コヒーレンス干渉)

参考文献

- [I-1] N. Peyghambarian, B. Fluegel, D. Hulin, A. Migus, M. Joffre, A. Antonetti, S.W. Koch, M. Lindberg, *IEEE J. Quant. Electron.* 25, 2516 (1989).
- [I-2] A.P. Alivisatos, A.L. Harris, N.J. Levinos, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 89, 4001 (1988).
- [I-3] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1623 (1990).
- [I-4] U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig, C. Klingshirn, *Phys. Rev. B* 47, 3684 (1993).
- [I-5] P. Palinginis, H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1541 (2001).
- [I-6] Y. Masumoto, T. Wamura, A. Iwaki, *Appl. Phys. Lett.* 55, 2535 (1989).
- [I-7] T. Wamura, Y. Masumoto, T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1758 (1991).
- [I-8] Y. Masumoto, T. Kawazoe, N. Matsuura, *J. Lumin.* 7677, 189 (1998).
- [I-9] T. Itoh, M. Furumiya, *J. Lumin.* 4849, 704 (1991).
- [I-10] K. Edamatsu, T. Itoh, K. Matsuda, S. Saikan, *phys. stat. sol. (b)* 224, 629 (2001).
- [I-11] K. Edamatsu, T. Itoh, K. Matsuda, S. Saikan, *Phys. Rev. B* 64, 195317 (2001).
- [I-12] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle, G. Weimann, *Appl. Phys. Lett.* 64, 3320 (1994).
- [I-13] D. Gammon, E.S. Snow, B.V. Shanabrook, D.S. Katzer, D. Park, *Science* 273, 87 (1996).
- [I-14] Y. Nagamune, H. Watabe, M. Nishioka, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* 67, 3257 (1995).
- [I-15] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* 73, 716 (1994).
- [I-16] M. Grundmann, J. Christen, N.N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4043 (1995).
- [I-17] L. Samuelson, N. Carlsson, P. Castrillo, A. Gustafsson, D. Hessman, J. Lindahl, L. Montelius, A. Petersson, M.-E. Pstol, W. Seifert, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, 4392 (1995).
- [I-18] S.A. Empedocles, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3873 (1996).
- [I-19] R.W. Schoenlein, D.M. Mittleman, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos, C.V. Shank; *Phys. Rev. Lett.* 70, 1014 (1993).
- [I-20] D.M. Mittleman, R.W. Schoenlein, J.J. Shiang, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, C.V. Shank, *Phys. Rev. B* 49, 14435 (1994).
- [I-21] U. Banin, G. Cerullo, A.A. Guzelian, C.J. Bardeen, A.P. Alivisatos, C.V. Shank, *Phys. Rev. B* 55, 7059 (1997).
- [I-22] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R.L. Sellin, D. Ouyang, D. Bimberg, *Phys.*

Rev. Lett. 87, 157401 (2001).

[I-23] D. Birkedal, K. Leosson, J.M. Hvam, Phys. Rev. Lett. 87, 227401 (2001).

[I-24] R. Kuribayashi, K. Inoue, K. Sakoda, V.A. Tsekhomskii, A.V. Baranov, Phys. Rev. B 57, R15084 (1998).

[I-25] M. Ikezawa, Y. Masumoto, Phys. Rev. B 61, 12662 (2000).

[I-26] K. Takemoto, B.-R. Hyun, Y. Masumoto, Solid State Commun. 114, 521 (2000).

[I-27] B.-R. Hyun, M. Furuya, K. Takemoto, Y. Masumoto, J. Lumin. 87-89, 302 (2000).

[I-28] Y. Masumoto, M. Ikezawa, B.-R. Hyun, K. Takemoto, M. Furuya, Phys. status solidi (b) 224, 613 (2001).

[I-29] N.H. Bonadeo, G. Chen, D. Gammon, D.S. Katzer, D. Park, D.G. Steel, Phys. Rev. Lett. 81, 2759 (1998).

[I-30] N.H. Bonadeo, J. Erland, D. Gammon, D. Park, D.S. Katzer, D.G. Steel, Science 282, 1473 (1998).

[I-31] A.V. Baranov, V. Davydov, A.V. Fedorov, H.-W. Ren, S. Sugou, Y. Masumoto, phys. status solidi (b) 224, 461 (2001).

量子ドットの光スペクトルの均一幅が 0.1meV 以下のときスペクトル領域で、分解能に余裕をもって測定した例としては、化学的に合成され、ZnSe で表面をおおわれた CdSe 量子ドットを $0.4\mu\text{eV}$ の 2 台の波長可変ダイオードレーザーを用いてホールバーニングにより求めた $32\mu\text{eV}$ (2K) がある²¹⁾。

スペクトル領域で狭い線幅の均一幅は、時間領域では長い時間の位相緩和時間を意味し、むしろ測定しやすい。フォトンエコーは、時間領域で位相緩和時間を測定する一般的な方法で、第 1 の光パルスが不均一に広がった周波数をもつ光遷移双極子を位相をそろえて励起し、それらが位相緩和時間 T_2 で緩和した後、第 2 の光パルスが不均一広がりにより時間的にばらばらになった遷移双極子を時間反転することで位相をそろえる (rephase と呼ぶ)。

第 1 光パルスと第 2 光パルスの時間差を t_{12} とすると、第 2 光パルスの照射の後 t_{12} の時間を経て、不均一広がりで広がった遷移双極子の位相差が再び 0 に収束し、位相のそろった遷移双極子はマクロな電気分極を作ることによって光エコーが放出されることとなる。このとき、電気分極は、位相緩和を受けていない遷移双極子の大きさに比例するので、 t_{12} を大きくするとき光エコーの大きさの減衰時間が遷移双極子の位相緩和時間と相関することとなる。

フォトンエコーとして広く使われてきた物質中の遷移双極子の位相緩和時間測定法²²⁾が、量子ドットの光スペクトルの均一幅の測定に使われている。横緩和時間 T_2 が求まると、均一幅 (半値全幅) は与えられる。この方法により、ポリマー中に化学的に合成された CdSe や InP 量子ドットの均一幅の温度依存性や自己形成量子ドット InGaAs の均一幅の温度依存性が測定されて

いる²³⁻²⁶⁾。

5章で量子ドットの永続的ホールバーニングについて解説するが、永続的ホールバーニングがおこると、蓄積フォトンエコーの測定が可能となる²⁷⁻²⁹⁾。蓄積フォトンエコーの長所は繰り返し光パルス対による蓄積効果のために、微弱光を用いてもフォトンエコー信号を捕えることができることで、フォトンエコーでしばしば問題になる励起キャリア間の衝突による位相緩和が全く問題にならない強度でのフォトンエコー測定が可能である点にある。

図10を使って、直観的に蓄積フォトンエコーで何故、光スペクトルの均一幅が測定できるか説明しよう。図中に、実線で示す不均一に広がっている幅の広いガウス型の吸収スペクトルと破線で示す幅の狭い均一広がりスペクトルが表わされている。今、同じコヒーレントな光パルス対 P_1 と P_2 が時間差 T_{12} で、図の光スペクトルを励起したとすると、 P_1 で励起された遷移双極子は横位相緩和時間 T_2 の間はコヒーレントに（位相を保ったまま）振動を継続し、第2パルス P_2 と干渉することとなる。このとき、スペクトル中に $1/t_{12}$ の振動数間隔で、干渉で濃淡ができることとなる。

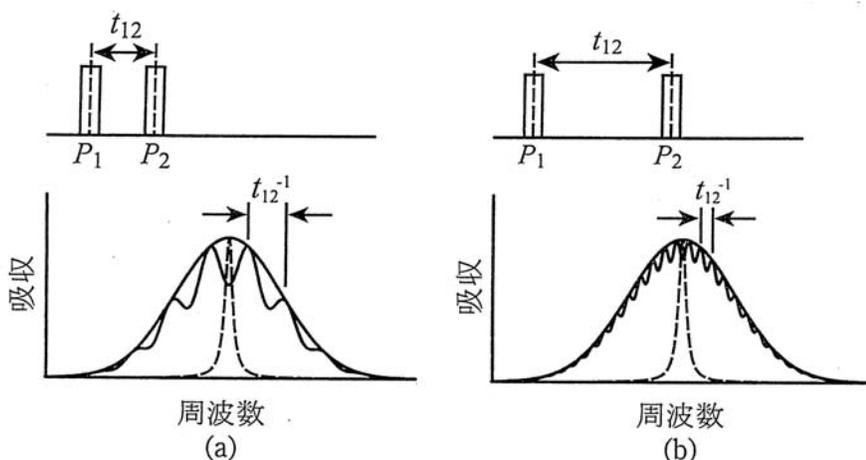


図10 試料に続いて照射される2つの同じコヒーレント光パルスにより作られた不均一広がりをもつスペクトル中の干渉パターン。(a)は光パルス間の時間差 t_{12} が短い場合で、(b)は光パルス間の時間差 t_{12} が長い場合。破線は不均一広がりをもつスペクトル中の均一幅をもつスペクトル。

単色光を不均一に広がりをもつ光スペクトルに照射したとき光の吸収でできる幅は均一幅で決められるので、スペクトル中にできる濃淡の振動数間隔が均一幅より狭いときには、この均一幅で平滑化されてしまうことになる。したがって、スペクトル中の濃淡の変調振幅は、濃淡の周波数間隔と均一幅の大小関係により支配される。この結果蓄積フォトンエコー信号は分極の位相緩和時間すなわち均一幅の逆数で減衰することになる。

フォトンエコーの測定には、励起光、エコー信号光の間に位相整合条件が満足される必要がある。3本の励起光の波数を k_1, k_2, k_3 エコーパルスの波数を k_e とすると、蓄積フォトンエコー測定では、同軸でない配置 ($k_1, k_2, k_3 = k_1$) でエコーの観測方向として $k_e = k_2$ の条件はしばし

ば用いられる。この場合、エコーパルス k_e はプローブパルス k_2 と干渉することになる。

プローブパルス k_2 の電場とこれに比べずっと弱いエコーパルス k_e の電場の和の 2 乗に比例する光強度を受ける検出器は、プローブパルス k_2 の電場とエコーパルス k_e の電場の積に比例し、エコー強度は $\exp(-2t_{12}/T_2)$ に比例して減衰することになる²⁸⁾。この指数関数で表される減衰と半値全幅 $2\hbar/T_2$ をもつローレンツ関数は図 11 に示す様に、互いにフーリエ変換の関係にあり、位相緩和時間 T_2 から均一幅として半値全幅 $2\hbar/T_2$ が得られる。

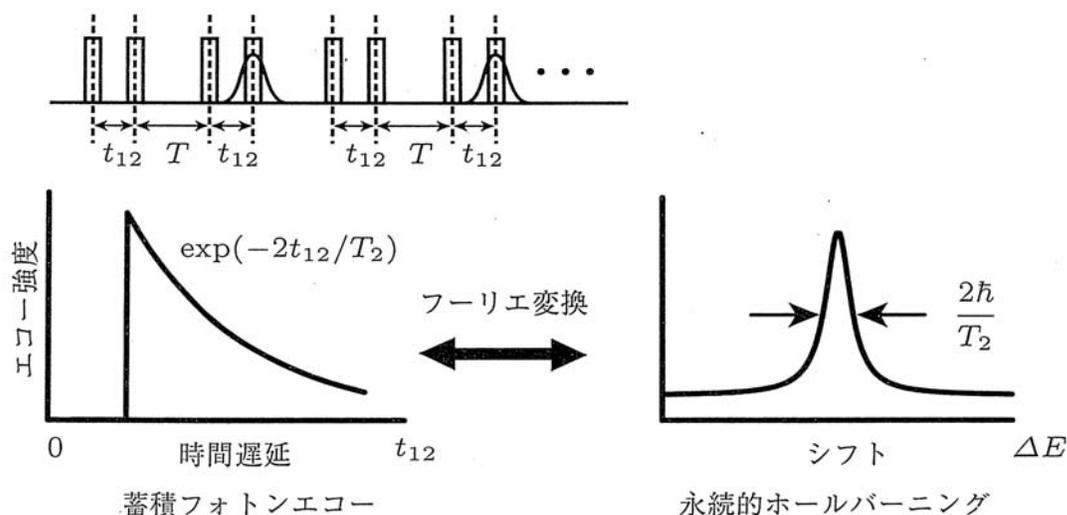


図 11 ヘテロダイン検波蓄積フォトンエコーで観測された時間波形のフーリエ・コサイン変換は永続的ホールバーニングスペクトルを与え、逆に永続的ホールバーニングスペクトルのフーリエ・コサイン変換は蓄積フォトンエコーの時間波形を与える。

試料に当たった励起光やプローブ光の散乱に隠されやすいエコー信号を感度良く検出するのに用いられる、蓄積フォトンエコー測定で使われた位相変調法による実験配置を説明しよう³⁰⁾。図 12 に示すようにピコ秒あるいはフェムト秒光パルスをビームスプリッターで 2 つに分け、それぞれを光学遅延上の反射鏡と圧電素子付の反射鏡により反射した後に k_1, k_2 の波数をもって試料に集光し、 k_2 方向からエコー信号を検出する。この時、 k_2 は圧電素子により、光路長を半波長程度変調しておく、エコー信号強度もこの周波数で変調されるのでロックイン増幅器で強度が変調されない k_2 から分離されて検出できることになる。

永続的ホールバーニングがおきると蓄積フォトンエコーは観測されるはずであるが、実際には量子ドットにおける蓄積フォトンエコーはガラス中の CuCl 量子ドットと CuBr 量子ドットにおいて見いだされた^{31,32)}。弱い閉じ込め量子ドットの典型例である NaCl 結晶およびガラス中の CuCl 量子ドットにおける蓄積フォトンエコーの精密な測定が行われてきている。その測定例を図 13 に示す³³⁾。エコーの減衰は 2 K、4 K の低温では母体の違いにより異なるが、10 K まで温度が上がると母体によらなくなる。低温では減衰は 2 成分からなり、速い減衰成分はスペクトル中の幅の広い閉じ込めを受けた音響型フォノンのサイドバンド成分を反映し、遅い減衰成分がゼ

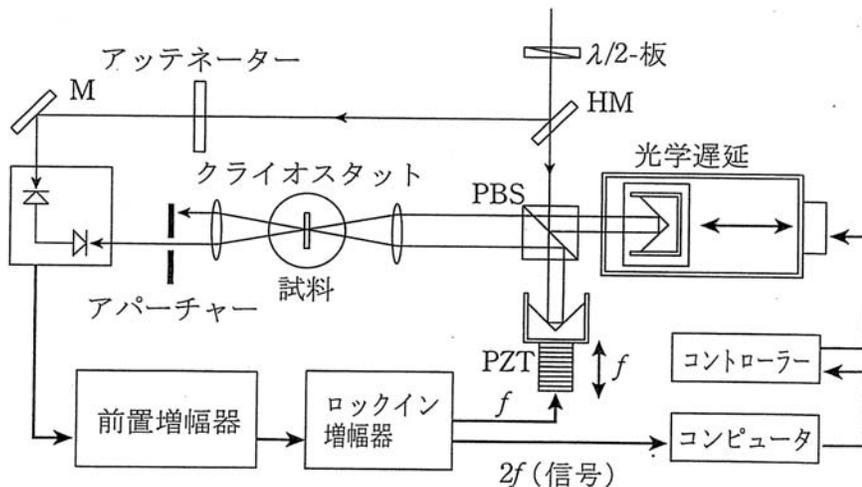


図 12 ヘテロダイン検波蓄積フォトンエコーの実験配置図。[文献 38) から]

ロフォノン線のスペクトル幅を表す。遅い減衰の時定数の 2 倍が位相緩和時間 T_2 を表し、1 K では NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの T_2 は 1.3 ns にも達する。同様に異なる試料であるガラス中の CuCl 量子ドットで蓄積フォトンエコーにより 2K で 130ps と長い T_2 が求められている³⁴⁾。

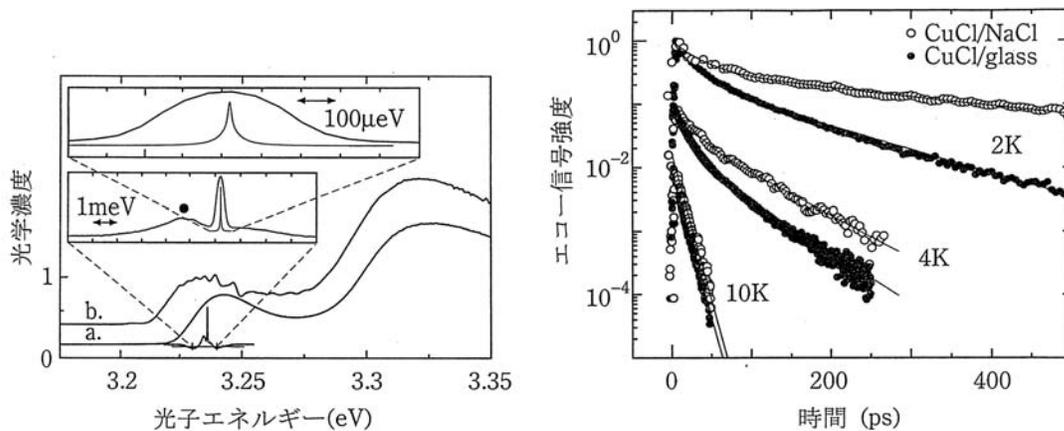


図 13 (左図) ガラス a および NaCl 結晶 b 中の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル (2K)。挿入図はガラス中の CuCl 量子ドットの永続的ホールバーニングスペクトルでゼロフォノンホールと黒丸で示されたドットに閉じ込められた音響型フォノンによるサイドバンドホールからなる。挿入図は順々に横軸を拡大され、細かい実線は蓄積フォトンエコーの減衰から求められたゼロフォノン線をローレンツ関数で示す。(右図) 3つの温度におけるガラス (黒丸) および NaCl 結晶 (白丸) 中の CuCl 量子ドットにおける蓄積フォトンエコーの精密な測定。10K では 2種類の量子ドットの蓄積フォトンエコーは単一指数関数で減衰しその減衰は互いに重なるが、2K では明確な差が現れ、2成分の指数関数で減衰する。遅い指数関数の減衰成分は上から 310ps、117ps、65ps、55ps、9.5ps、9.5ps である。[文献 33) から]

NaCl 結晶およびガラス中の CuCl 量子ドットの蓄積フォトンエコーにより求めた励起子の均一幅の温度依存性の測定結果を図 14 に示す³³⁾。CuCl 量子ドットにおいて 0.7 K で $1\mu\text{eV}$ に達するほどの極めて狭い均一幅は量子ドットの特異性を物語っている。 $1\mu\text{eV}$ は発光寿命による自然幅に比べわずかに広い。この図に示すような低温領域での特異な温度依存性は閉じ込められた音響フォノン (エネルギー: $\hbar\omega$) との相互作用の寄与 $\sinh^{-2}(\hbar\omega/2kT)$ を考慮するだけでは説明できず、極低温領域でのさらに小さいエネルギー励起 (エネルギー: $\hbar\omega'$) である二準位系 (TLS: Two Level System) の寄与 $\cosh^{-2}(\hbar\omega'/2kT)$ の存在を示す³⁵⁾。一方、母体をガラスにすると極低温領域で均一幅の温度依存性は異なり、異なった TLS のエネルギースペクトルを示唆する。実際、低温でガラス中の CuCl 量子ドットでは TLS の寄与から予想される T の温度依存性が得られている。

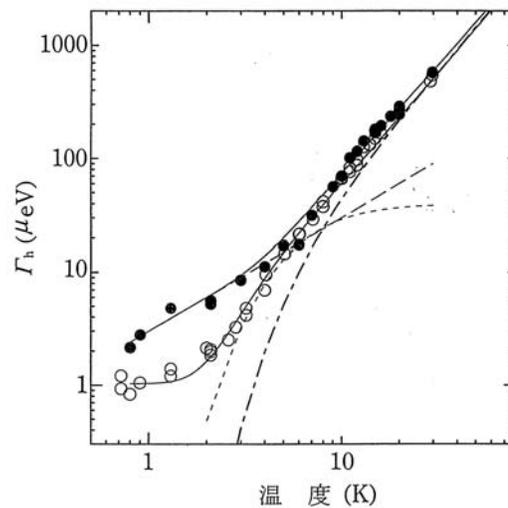


図 14 NaCl 結晶およびガラス中の CuCl 量子ドットの蓄積フォトンエコーにより求めた励起子の均一幅の温度依存性の測定結果。白丸は NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの蓄積フォトンエコーから求められた励起子均一幅の温度依存性で、黒丸はガラス中の CuCl 量子ドットの蓄積フォトンエコーから求められた励起子均一幅の温度依存性である。5K 以上では 2 種類の CuCl 量子ドットの均一幅の温度依存性は一致するが、5K 以下では明確な違いが見られる。一点鎖線はドットに閉じ込められた音響型フォノンによる線幅の温度依存性で、長い破線と点線はそれぞれ、ガラスと NaCl 結晶中の二準位系からの寄与を表す。[文献 33) から]

CdSe 量子ドットは強い閉じ込め系で、この系の典型例として電子準位の均一幅の温度依存性を明らかにする意義がある。CdSe 量子ドットで蓄積フォトンエコーのフーリエコサイン変換が求めた均一幅は、ホールバーニングで測定したスペクトルよりはるかに狭い線幅を示し、単一量子ドット分光とほぼ同等の結果となる。またこのように鋭い均一幅は温度の上昇とともに広がっていき、閉じこめ音響フォノンの寄与として説明されている³⁶⁾。この様に、発光寿命に加えて、量子ドット中に閉じ込めを受けた音響型フォノンと量子ドットとこれを含む母体がなす系中の微小なエネルギー励起が低温での均一幅を決定する因子となる例は CuCl 量子ドット以外で

は、ガラス中の CuBr 量子ドットにも見いだされている³⁷⁾。NaCl 結晶およびガラス中の CuCl 量子ドットを含めて、ガラス中の CuBr 量子ドット、ガラス中の CdSe 量子ドットに関する蓄積フォトンエコーにより求められた励起子の均一幅の温度依存性を図 15 に示す³⁸⁾。

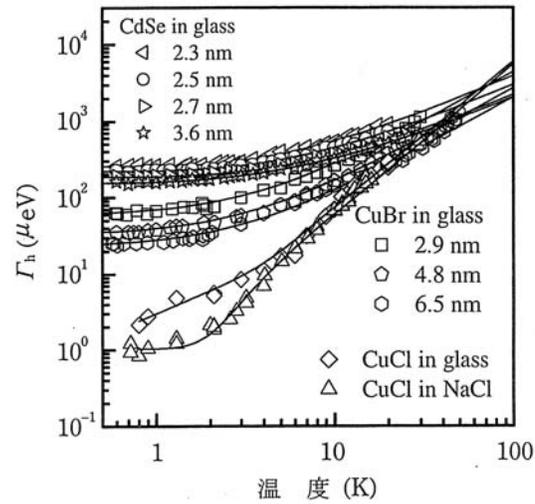


図 15 NaCl 結晶およびガラス中の CuCl 量子ドット、ガラス中の CuBr 量子ドット、ガラス中の CdSe 量子ドットの光スペクトル均一幅の温度依存性。[文献 38) から]

最近、量子ドットのもつ長いコヒーレンス保持時間を利用して量子コンピューター素子を含むコヒーレンス利用素子への夢が広がっている³⁹⁾。

5 分子のようにふるまう量子ドット 量子ドットの永続的ホールバーニング

量子ドットよりずっと小さなイオンや分子を含むガラスや結晶中の吸収スペクトルはイオンや分子をとりまく周囲の環境の違いが影響して不均一広がりを示す。したがって周囲の環境がわずかに変化してもイオンや分子の光遷移エネルギーが変化する。このことはイオンや分子の光遷移エネルギーが周囲の環境に極めて敏感であることを示している。このような不均一に広がった吸収スペクトル帯の中を狭い線幅のレーザーで励起すると吸収スペクトル中に穴が開き、この状態が永続的に（励起状態の寿命よりも長時間）続くことがある。この現象が永続的ホールバーニングである⁴⁰⁾。

永続的ホールバーニングがなぜ起こるかという、不均一広がりを示す吸収スペクトル帯の中を同様な環境下にあると思われる同一の光遷移エネルギーを示すイオンや分子の集合を光により共鳴的に（サイト選択励起という）励起すると、励起されたイオンの価数が変わったり分子の構造がわずかに変わったり、これらのサイトの近くの母体や界面の構造や電荷分布が変わったりして光遷移エネルギー変化するからである。一方、イオンや分子に比べてはるかに大きな系である量子ドットでも永続的ホールバーニング現象が見出された⁴¹⁻⁴³⁾。

量子ドットの周囲に電子や正孔のトラップがあると、サイト選択励起された量子ドット中の電子または正孔が有限の確率でトラップされ、量子ドットの界面や周辺に局在した電子や正孔と量子ドット中に創られる電子・正孔対や励起子とが互いにクーロン相互作用を及ぼしあい、何もトラップされていない状態に比べエネルギーが変化してしまう。こうした状況が、低温で保たれると吸収スペクトル中に永続的なホールが開くこととなる。図 16 にこの光イオン化機構の概念図と実験で観測された永続的ホールバーニングスペクトルの例を示す⁴⁴⁾。

この例はスペクトルが最も単純に見えるシリケートガラス中の CuCl 量子ドットの場合であるが、CuCl 量子ドットの様な弱い閉じ込め系だけでなく CdTe⁴⁵⁾, CdSe⁴⁴⁾, CdS⁴⁶⁻⁴⁸⁾ や CuI⁴⁹⁾ の量子ドットの様な強い閉じ込め系や CuBr^{50,51)} 量子ドットの様な強い閉じ込めと弱い閉じ込めの間位置する系においても、永続的ホールバーニングは観測される⁵²⁾。従って、周囲にトラップのある様な量子ドットでは普遍的に観測できる現象である。

不均一広がりを示す吸収スペクトル帯の中の一部を励起した時に一般的に観測される過渡的ホールバーニングでは、大きさが励起状態の占有に比例している、その寿命は光励起状態の寿命によって決まる。したがって直接許容遷移型の半導体結晶においては、寿命はナノ秒程度となる。“永続的”ホールバーニングとは、励起状態の寿命よりも寿命が長いという意味で、CuCl 量子ドットの発光の寿命を測ってみると数百ピコ秒なので液体ヘリウム温度で数時間以上持続するホールは確かに“永続的”なのである。これは、励起状態からの緩和が始状態とは別の準安定な基底状態へ起こり、この基底状態が低温においては永続的に保たれることで一般的に説明され

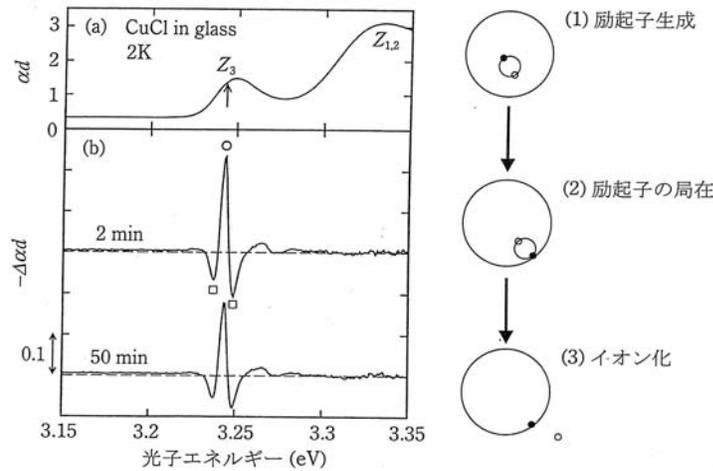


図 16 ガラス中の CuCl 量子ドット (平均半径 = 2.5nm) の永続的ホールバーニングスペクトル (2K)。(a) は吸収スペクトルで、矢印の位置を励起後、2 分経過後と 50 分経過後の吸収スペクトルの変化を (b) に示す。共鳴ホール () の両脇にアンチホールと呼ばれる吸収の増加 () が観測される。右図は量子ドットが光励起され、イオン化されて永続的ホールバーニングに至る過程を示す。[文献 44,52) から]

る。もし、サイズ以外の不均一広がりの原因がなければ、量子ドットで過渡的ホールバーニングは起こっても、“永続的”ホールバーニングは起こらない。

量子ドットの“永続的”ホールバーニングは、サイズ以外の不均一広がりの原因が確かに存在する事を示している。これは、具体的には量子ドットの界面や周辺に局在した電子や正孔の空間分布の自由度である。低温で永続的ホールは時間の対数に比例した減衰を示す。この事は、減衰定数が何桁にもわたって連続的に広く分布している事を意味しており、高さや厚みが分布している障壁のトンネル効果により説明できる。具体的に起こっている現象は、量子ドット中の電子や正孔が周囲の母体が構成するポテンシャル障壁をトンネル効果により通り抜け母体のトラップに捕獲されることが考えられる。この時、量子ドットはイオン化することとなる⁵³⁾。

光イオン化した量子ドット中には、次の光励起により電子・正孔からなる 3 体の励起が生成される。この 3 体の励起は、ルミネセンスホールバーニングにより量子サイズ効果を受けたイオン化励起子やイオン化励起子分子として確かめられた^{54,55)}。ルミネセンスホールバーニングとは、狭い線幅のレーザーで励起すると、別の光の励起で発生した発光スペクトルの一部が減少し、ホールが形成される現象である。

図 17 に見られる様に、NaCl 結晶中に成長させた CuCl 量子ドットにおいて、レーザー励起エネルギー位置に発光スペクトルの鋭いホールと低エネルギー側にいくつかの構造が確認された。励起波長依存性からこれらの構造の中に、並進運動エネルギーが量子化された束縛励起子 (A^0X)、イオン化励起子 (X^-)、およびイオン化励起子分子 (X_2^+) の構造があると同定された。

イオン化励起子は 2 個の電子と 1 個の正孔によって構成され、イオン化励起子分子は 1 個の

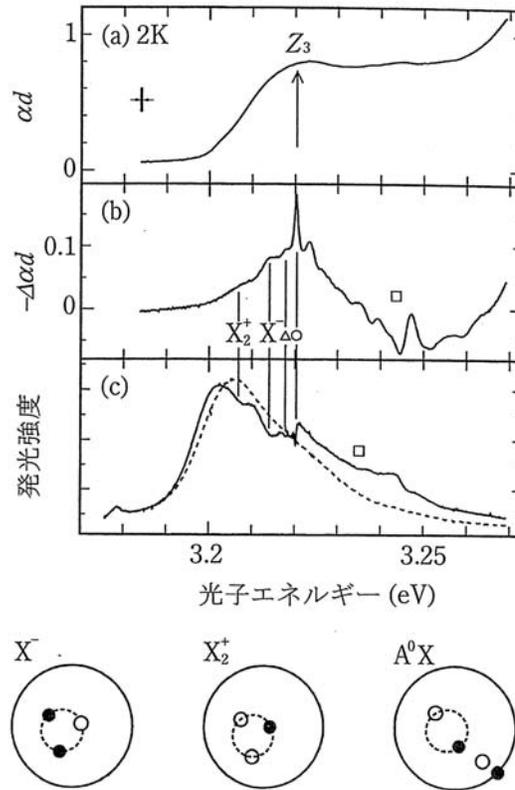


図 17 (a) NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル。(b) 矢印の位置を色素レーザーで照射後の吸収スペクトルの変化と、(c) ルミネッセンスの変化。図中の記号はそれぞれ、共鳴ホール ()、閉じ込められた音響フォノンのサイドバンド ()、吸収の増大 ()、イオン化励起子 (X^-)、イオン化励起子分子 (X_2^+) を表す。下図はイオン化励起子 (X^-)、イオン化励起子分子 (X_2^+)、中性アクセプターに束縛された励起子 (A^0X) の模式図。中性アクセプターに束縛された励起子のルミネッセンス構造は色素レーザーの光子エネルギーが 3.23eV より高エネルギー側にあるとき見えてくる。[文献 55,52] から]

電子と 2 個の正孔から構成される。あらかじめ紫外光で励起されて光イオン化した量子ドットは次の光励起によりイオン化励起子やイオン化励起子分子が形成され発光するが、共鳴的に量子ドットに永続的ホールバーニングを起こしエネルギーが変わると、ルミネッセンスに共鳴ホールができるほか、この量子ドットが示していたイオン化励起子やイオン化励起子分子の発光が減少すると考えられる。

イオン化励起子やイオン化励起子分子の発光強度が紫外光の積算励起強度の増加に従って増加することや、温度に対する依存性が、永続的ホールバーニングの温度依存性と類似することから、量子ドットのイオン化が永続的ホールバーニング現象において、重要な役割を担っている証拠を与えている。また量子ドット中のイオン化励起子やイオン化励起子分子の存在は、1 個の量子ドットに 1 個の電子または正孔を注入すると、励起子のエネルギーを変えうることを、すなわち量子ドットの光学遷移エネルギーを変えうる事を意味しており、一つの光子による量子ドットの

エネルギー制御の可能性を示したものである。

同様なルミネッセンスの永続的ホールバーニング現象は、ポーラス Si⁵⁶⁾、アルミナ細孔中に成長された InP 量子細線⁵⁷⁾、SiO₂ ガラス中にイオン打ち込みで形成された GaAs 量子ドット⁵⁸⁾でも観測されている。

量子ドットの永続的ホールバーニング現象は、ゲストとホスト両者に依存しており、多様であり、ホールバーニングの機構も光イオン化機構が唯一のものではないかもしれない。しかし、光イオン化機構では、図 16 の右側に示す様な過程で永続的ホールバーニングが出現すると考えられる。すなわち、吸収スペクトルに比べ、発光スペクトルはストークスシフトを示すので光励起された量子ドット中に生成された励起子は量子ドット表面に局在化すると考えられ、更に電子（正孔）が表面にトラップされる。

正孔（電子）は、量子ドットと母体が構成するポテンシャル障壁をトンネル過程により透過して結晶やガラスの母体中のトラップ準位へ捕獲される。この量子ドットの光イオン化過程により、量子ドット中に残った電子（正孔）と近い距離に新たに作られる電子・正孔対は相互作用し、量子ドットのエネルギーは光イオン化前のエネルギーと異なる事となり、スペクトルホールが開く事となる。時間分解分光によっても、励起子局在と電子・正孔への分解へのふるまいが明らかにされた⁵⁹⁾。

この様に量子ドットの永続的ホールバーニング現象とは、量子ドットの界面に 1 電子（正孔）がトラップするだけで、1 電子励起のエネルギーが大きく変化する現象であり、量子ドットでこの現象がおこるためには、量子ドット周辺と量子ドットという狭い空間に閉じ込められた少数電子・正孔間の大きな相互作用が重要なのである。

量子ドットの永続的ホールバーニングの形成効率は何の程度だろうか？永続的ホールバーニングは空間の一箇所にエネルギー軸上に何箇所も穴をあけることができるために、光多重メモリーに応用が期待されている。光多重メモリーに応用するとき、高いホールの形成効率を持つ材料が求められる。ガラスや結晶中に分子やイオンを分散させた試料についてのホールの形成効率は、1 つの光子を吸収することによって生じるホールの面積を 1 つの分子やイオンの吸収面積で規格化した値を量子効率として評価される。

同様に、量子ドットのホールの形成効率の量子効率としては、1 つの光子の吸収によって、生じるホールの大きさを 1 つの量子ドットの吸収で規格化した値を用いると、CuCl 量子ドットのホールの形成効率について、低温でガラス中の CuCl 量子ドットにおいて最大 0.097 という大きな値が得られている。この結果は、これまで報告されている永続的ホールバーニングの量子効率としては最大である⁶⁰⁾。

光メモリーへの応用では、情報は、スペクトルホールとして記録される。読み出される信号の大きさは、記録されたスペクトルホールの大きさに比例する。すなわち、記録に用いる光の強さが同じならば、記録され読み出される信号の大きさは、量子効率と 1 個あたりの分子、イオンあるいは、量子ドットの光吸収の面積に比例する。10³ - 10⁶ 個の原子で構成される 1 個の量子

ドットの吸収面積は1個の分子やイオンの吸収面積より桁違いに大きい。この事実は、量子ドットが有望な光多重メモリー材料であることを示している。光多重メモリーへの応用の可能性を示す一例として CuCl 量子ドットを用いて 29 個のスペクトルホールが記録された例を挙げておく (図 18)。

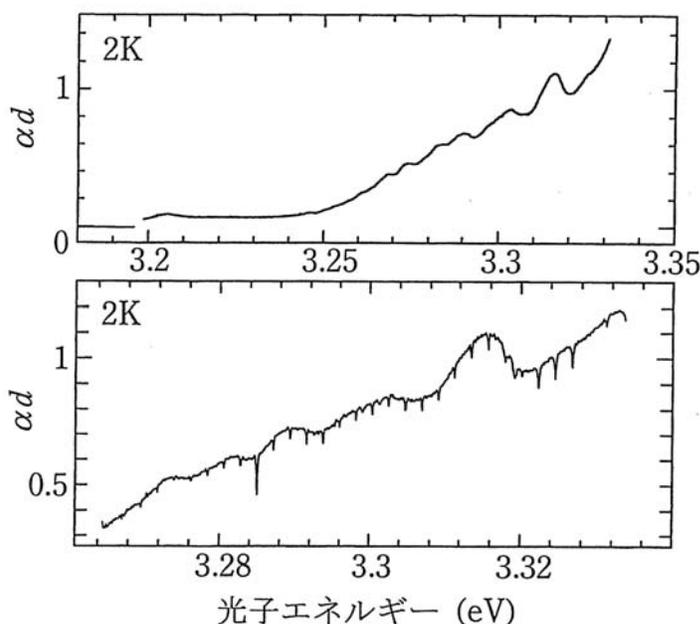


図 18 光多重永続的ホールバーニングの実例。NaCl 結晶中の立方体形状の CuCl 量子ドットの吸収スペクトルと 3.268eV から 3.33eV までのエネルギー範囲を 29 箇所、等間隔に色素レーザーを照射後に測定した吸収スペクトル。3.283eV の位置は 3 倍の積算励起強度で照射し、3.328eV の位置は打ち洩らしている。こうしたホールバーニングの痕跡は低温で数時間以上保たれる。[文献 52) から]

量子ドットの光イオン化と界面や周囲へのキャリアのトラップが起こると、図 19 に示すようにトラップされたキャリアを光励起により母体の伝導帯に上げると再び量子ドットに帰って、量子ドットに残されていたキャリアと再結合して発光するというシナリオが描ける。この過程が起こるとトラップされたキャリアを光励起により母体の伝導帯に上げる光よりもエネルギーの高い発光が起こる事になる。

長波長の光励起により、短波長の光を発する現象を輝尽発光と呼ばれている⁶¹⁾。実際、NaCl 結晶中に成長された CuCl 量子ドットにおいて、初めて輝尽発光現象が見出されている⁶²⁾。輝尽発光は低温で CuCl 量子ドットを HeCd レーザー (325nm) で励起して、量子ドットの界面や周囲にキャリアをトラップさせた後、半導体レーザー (670nm) 等で輝尽励起する事で観測された。次に輝尽発光強度の励起光強度依存性、時間発展、温度依存性、波長依存性に、量子ドットにおける輝尽性発光特性と永続的ホールバーニング特性との類似性が見られ、同じ機構が働いていると結論された。輝尽発光の効率と Cu⁺ ダイマーの濃度が強い正の相関を示すことが示され、

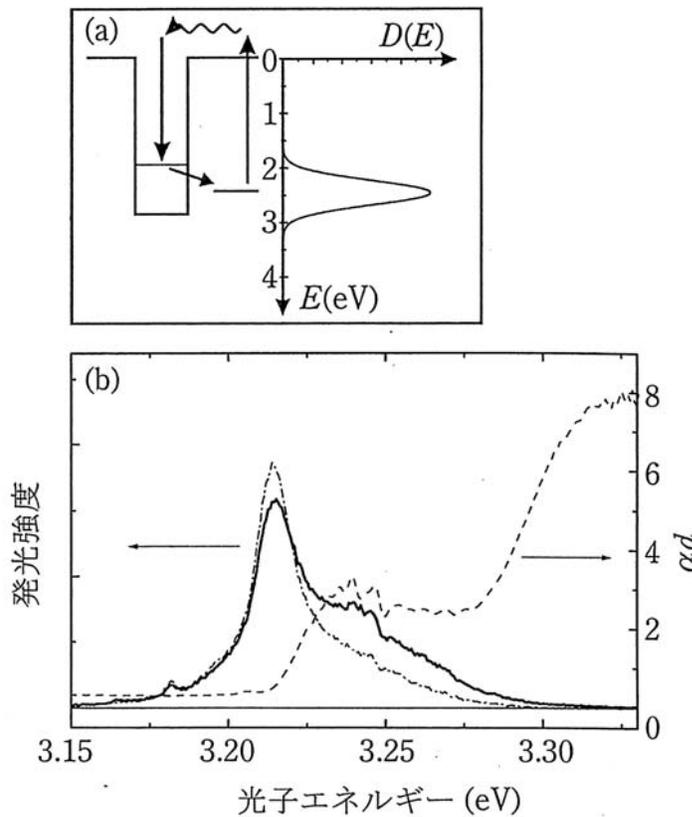


図 19 (a) 量子ドットにおける輝尽発光の機構。量子ドットの光イオン化で界面や周囲へのキャリアのトラップが起き、トラップされたキャリアを光励起により母体の伝導帯に上げると再び量子ドットに帰って、量子ドットに残されていたキャリアと再結合して発光する。実験的に求められたトラップの状態密度分布を右側に示す。(b) 2K における NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル(破線)、発光スペクトル(一点鎖線)と輝尽発光スペクトル(実線)。[文献 62) から]

NaCl 結晶中に含まれる一価の Cu イオン (Cu^+) のモノマーが正孔 (または電子) のトラップとして働き、短波長励起された量子ドットから放出された正孔 (または電子) が Cu^+ に捉えられ Cu^{2+} (または Cu^0) を経由して再び、長波長光の照射により量子ドットに残された電子 (または正孔) と再結合発光するとして機構が解明されている。

量子ドットを用いた輝尽性発光素子の応用として、赤外から可視、紫外の広い領域にわたった特定の波長の励起光に対し応答する低雑音高感度イメージングプレートが作成できる可能性がある。

6 永続的ホールバーニングのサイト選択分光としての応用

量子ドットの永続的ホールバーニング現象にはサイト（サイズ）選択分光という精密分光への応用もある。粒径分布のため不均一に広がった量子ドットの吸収スペクトルの一部を選択的（波長選択 = 粒径選択）に励起することによってスペクトルホールを作り、量子ドット中の電子・正孔、励起子の量子状態やフォノンのエネルギーのサイズ依存性を詳細に調べる研究が可能である。その一例として量子ドット中に閉じ込められた音響型フォノンのサイズ効果の観測^{63,64}、量子化された励起状態の観測、特に、立方体形状の CuCl 量子箱に閉じ込められた高次励起子量子数状態の観測^{65,66}、および励起子存在下での量子ドット中の縦波光学フォノンのソフト化の観測などがある^{67,68}。

NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットは励起子吸収スペクトル中に振動構造を示すことがあり、この振動構造は立方体形状の量子箱中に励起子が閉じ込められるとして説明される⁶⁹。低温において、スペクトル幅の狭いレーザー光で励起子吸収帯内を励起すると、共鳴エネルギー位置にシャープな永続的ホールバーニングが観測される他、量子箱に閉じ込められた量子数 n_x, n_y, n_z の励起子準位 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (2, 2, 1), (3, 1, 1)$ または $(2, 2, 2)$ で光吸収をおこし、 $(1, 1, 1)$ の状態に緩和した励起子が永続的ホールバーニングになる様子が観測されている（図 20）^{65,66}。量子箱に閉じ込められた高次量子数の状態が観測された例である。

固体中の分子やイオンの電子励起状態の振動エネルギーが電子基底状態の振動エネルギーと異なることは、ボルン・オッペンハイマー近似の結果として広く知られている。吸収と発光スペクトルに観測されるフォノン構造のエネルギーは断熱ポテンシャルの曲率の違いを反映して鏡像対称とはならない。これは、電子状態の違いで格子振動が変調を受けることを意味しているので、分子やイオンのように極めて小さな系で初めて観測される現象である。量子ドットで電子励起状態にある時、基底状態にある時と比べて、縦波光学フォノンのエネルギーが 10% のソフトニングを起こしたということは（図 21）、小さな量子ドット中の 1 励起子ですらフレーリッヒ相互作用を通じて縦波光学フォノンのエネルギーを変えてしまうという分子的ふるまいを意味している^{67,68}。

永続的ホールバーニングは量子ドットのスペクトル均一幅を求める際にも利用できる。永続的ホールバーニングにより、CuCl 量子ドット中の量子化された励起子準位の均一幅を温度の関数として研究し、量子化された励起子と量子化された音響型フォノンとの相互作用が研究できる⁷⁰。低温で、CuCl 量子ドットの励起子吸収帯中に微弱光で共鳴ホールを注意深く掘ると、その半値幅は極めて狭く 0.14 meV であり、量子ドット中に閉じ込められた音響型フォノンが、サイドバンドホールとして十分分離して観測される。温度を上げて測ると、共鳴ホールに比べ、その閉じ込められた音響型フォノンによるサイドバンドホールは大きくなり、ついには、お互いに融合し、分離不能なバンドとなり、更に幅が広がっていく。共鳴ホールの半値幅の温度依存性は、励起子の線幅の温度依存性がバルク半導体で観測される温度リニアの依存性 ($\Gamma = \Gamma(0K) + AT$)

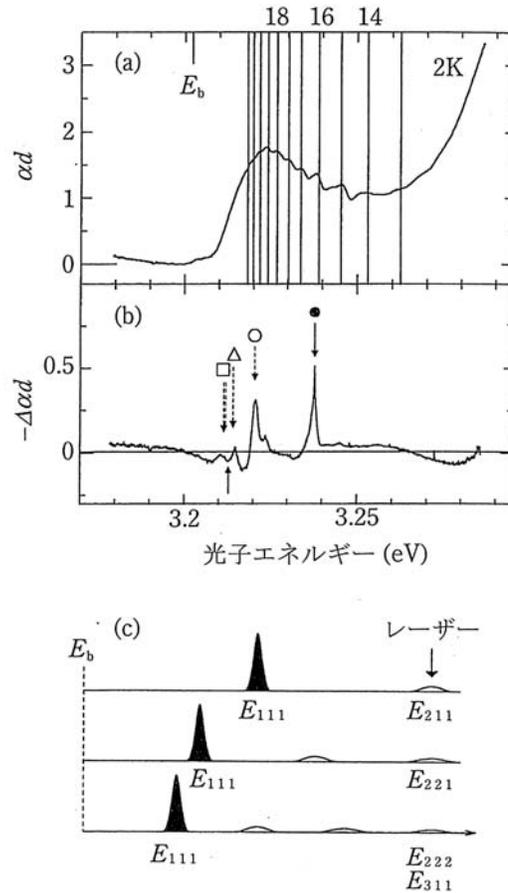


図 20 (a) NaCl 結晶中の立方体形状の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル。縦線は立方体形状を仮定して励起子閉じ込めモデルにより計算された量子準位を表す。(b) 黒丸の位置を色素レーザーで照射後の吸収スペクトルの変化。照射位置に永続的ホールバーニングによる共鳴ホールと、低エネルギー側に、 $E = E_b + (E_l - E_b)/i$ の位置にサイドバンドホールが開く。ただし、 i は 2 (), 3 (), 3.67 または 4 () で、 E_l は色素レーザーのエネルギー、 E_b はバルク結晶のエネルギーである。(c) 永続的ホールバーニングスペクトルは量子箱中で励起子の運動量が量子化された励起状態 E_{211} 、 E_{221} 、 E_{222} 、 E_{311} で光吸収が起こり、 E_{111} に緩和して永続的ホールが開くとすると解釈できる。[文献 52,66) から]

ではなく、量子化されたフォノンがボーズ分布を反映して活性化され、励起子の均一幅に寄与できる様になり、均一幅が広がり始める。

ホールバーニングのようなスペクトル領域からの研究はゼロフォノン線やフォノンサイドバンドの形状を見るには適しているが、0.1 meV をきるような極めて狭いゼロフォノン線の線幅は通常の回折格子分光器がもつスペクトル分解能の限界に近い。分光器によるスペクトル分解能に制限されない時間領域からの均一幅を測定する方法としてフォトンエコーがあり、励起子の位相緩和時間を求め、その逆数から均一幅を得ることができる。特に低温で永続的ホールバーニングを示す量子ドットでは、第 4 節で述べたように、その寿命の長い準位を使って信号を蓄積する ”蓄積フォトンエコー法” をもちいて微弱光により位相緩和時間を測定することが出来る⁷¹⁾。蓄

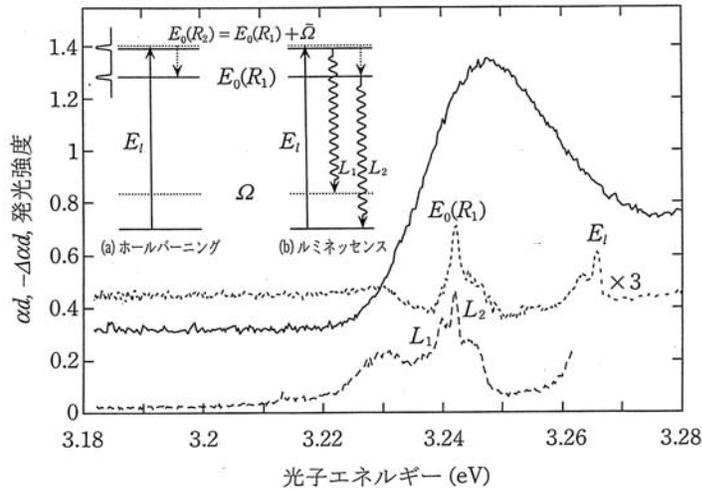


図 21 CuCl 量子ドットの吸収スペクトル（実線）、共鳴発光スペクトル（破線）および永続的ホールバーニングスペクトル（点線）。縦波光学フォノンのフォノンサイドバンドは、 E_1 の同じエネルギーを励起して、共鳴発光のフォノンサイドバンドで観測した場合と、永続的ホールバーニングの擬フォノンサイドバンドでみた場合で異なる。これは、電子基底状態にある場合と励起状態にある場合で縦波光学フォノンのエネルギーが異なり、永続的ホールバーニングが後者を観測するのに対して、共鳴発光が前者、後者両方を観測しているとして理解できる。
[文献 52) から]

積フォトンエコーの時間波形は永続的ホールバーニングスペクトルと互いにフーリエコサイン変換の関係にあり、微弱光を用いることで励起キャリア間の散乱による均一幅の広がりを避けることができる。

7 分子のようにふるまう量子ドット 単一量子ドット分光で観測される間欠的発光現象とスペクトル拡散

単一分子分光で単一分子のホールバーニングが観測されている⁷²⁾。ホールバーニングとはいつでも吸収帯の中に穴が開くのではなく、発光の励起スペクトルを測定すると単一分子の吸収線が観測しているエネルギー領域から消える現象が観測される。時間が経つとまた吸収線が前と同じエネルギーに現れるので、この位置の吸収を観測していると、吸収が間欠的に起こる様に見える。

量子ドットは分子に比べてはるかに大きいので、単一量子ドットの発光を捉えるのは単一分子の発光を捉えるのに比べ容易で、量子ドットの密度を低減しさえすれば、近接場光学顕微分光システムを使うまでもなく、図9に示すような通常の光学顕微分光システムあるいはマクロ分光システムによっても可能である。半導体結晶基板上に1層だけ形成された量子ドットや、化学的にコロイドとして形成され更に希釈された量子ドットは格好の対象になる。有効的に量子ドットの密度を低減するため試料のメサ加工やサブミクロンサイズの窓が開いた金属マスクも使われている。

単一量子ドット分光は、大きさ、形状、周囲の環境などでもたらされる不均一広がりを除くための決定版的方法であり、1個の量子ドットが光子を吸収し、発光する過程を追跡して量子ドットの比較的ゆっくりしたスペクトル拡散(量子ドットのエネルギーが時間とともにゆらいでいる様子)を実際に観測できることがある。一方、ホールバーニングや共鳴発光などのサイト選択分光は、単一のエネルギーをもつ量子ドットの集団のふるまいを見ていて、個々の量子ドットがスペクトル拡散した総和もスペクトルに入り込むので、均一幅に対するスペクトル拡散の寄与の可能性をなかなか拭いさることが難しい。

単一分子分光に続いて、最近の、単一量子ドット分光で見い出された、スペクトル・ジャンプ、スペクトル拡散やランダム・テレグラム・ノイズは単一量子ドット分光の面白さ、有効性の実証である。この現象は化学的に成長されたCdSe量子ドット⁷³⁻⁷⁵⁾だけでなく自己形成InPの量子ドット⁷⁶⁻⁷⁹⁾、自己形成CdSe量子ドット⁸⁰⁾、自己形成InAlAs量子ドット⁸¹⁾でも観測されており、かなりの一般性がある。しかし、半導体結晶基板上に歪により形成された自己形成型量子ドットでは、間欠的発光を示すのは、ほんの一部である。また、CdSe量子ドットでは表面をよりエネルギーギャップの高いZnSで覆うと、間欠的発光を示す割合が激減することが確かめられている⁷³⁾。

これらの特徴や、励起強度依存性から量子ドットの周囲の欠陥に光励起キャリアーがトラップされ⁷⁶⁾、この状況下でイオン化した量子ドット中ではオージェ非輻射過程により発光しなくなるとして説明する説^{73,82)}がある。間欠的発光の機構は、量子ドットの中だけで起きている現象ではなく、周囲の欠陥との間の光励起キャリアーのやりとりで間欠的発光が出現すると考えら

れる。

自己形成型の InP の量子ドットにおいて、間欠的発光の機構が解明された研究を紹介しよう⁷⁸⁻⁷⁹⁾。図 22 は明滅している InP の量子ドットの顕微発光画像を示す。試料中の同じ場所を観測した 2 枚の画像は点線で囲まれた量子ドットが光っているときと暗いときを示しているが、これ以外の量子ドットは全く同じ発光強度である。点線で囲まれた量子ドットは明滅を数百ミリ秒から数秒間隔でいったりきたりするが、その時間間隔は図 23 に示す様にまったくランダムである。

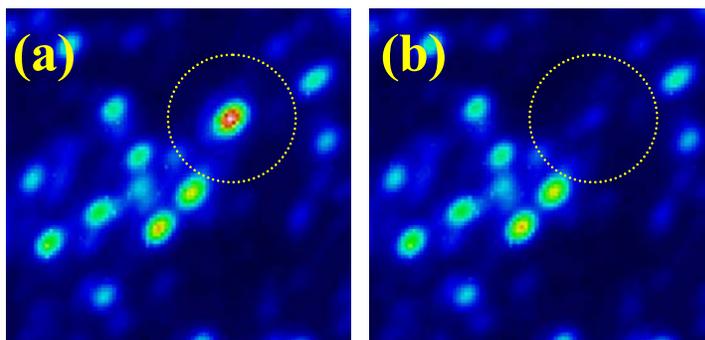


図 22 明滅現象を示す InP 量子ドットの顕微発光像。点線で囲まれた量子ドット以外の発光強度は、変化していない。 $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ のレーザーを照射すると、(a) と (b) の状態を数百ミリ秒から数秒の間隔でランダムに行き来する様子が観測される。測定温度は 6K、表示領域のサイズは $18\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$ 。[文献 18) から]

この明滅現象はいくつの特徴が観測された。明滅とはいつでも発光強度が数個の値の間をデジタルに変化する現象である。明滅は温度が高いと頻度が高く、励起レーザー強度が高いと頻度が高く、発光波長より長波長で 1.5 eV より短波長の近赤外の光を照射すると著しく増加する。また試料の表面にひっかき傷をつけるとその近くに明滅する量子ドットが生まれることが確認された。さらに明滅するドットの発光スペクトルを調べると、図 24 に示す様に明のときの発光スペクトルに比べ滅のときには発光スペクトルが長波長側にシフトし、かつ滅のときの発光スペクトルがこの量子ドットに電場をかけたときの発光スペクトルと一致することが示された。

このような特徴は、明滅する InP 量子ドットの近傍に浅い欠陥が存在し、光励起に伴い量子ドット中に生成されたキャリアがこの欠陥に捕捉され、量子ドットに電場がかかり滅の状態になると考えて説明できることを示している。1.5 eV より短波長の近赤外の光を照射すると著しく明滅が増加することから 1.5 eV に関連した欠陥の存在は示唆される。量子ドット近傍の 1.5 eV に関連した浅い欠陥の存在は同じように作製された InP 量子ドットで 1.5 eV の近赤外光の照射でアンチストークス発光が観測されることから支持されている⁸³⁾。

量子ドットに局所電場がかかることで電子・正孔の波動関数の重なりが減少し、量子ドット

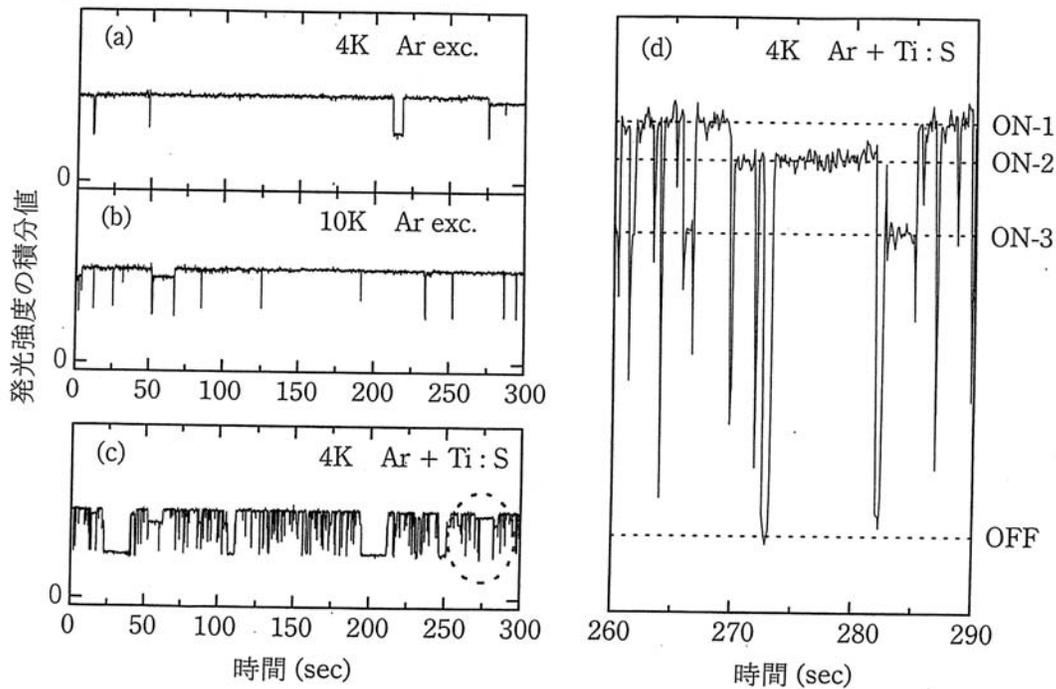


図 23 温度 (a) 4 K, および (b) 10 K における, 明滅現象を示す単一量子ドットの積分発光強度の時間変化。(c) アルゴンレーザーに加え, 近赤外光を同時照射すると, 明滅間隔が狭くなる。(d) 図 (c) の点線で示した領域の拡大図。複数の ON 状態が存在する。[文献 18,78] から]

からの発光が減少するのである。明滅現象を示す量子ドットの発光強度が数個のデジタル値の間を変化するのは、キャリア捕捉に関わる欠陥が量子ドット周辺に複数個存在していることを示している。明滅現象の現象とその機構を調べる上で単一量子ドット分光が決定的な役割を果たした事実は、単一量子ドット分光の有効性を示している。

不均一に広がったスペクトル中の一部を励起するとき、その周りの部分に励起が広がる現象をスペクトル拡散と呼んでいる。スピンの共鳴吸収線でも分子の光スペクトルでも局所場が時間的にゆらぐと、このスペクトル拡散がおこることが知られている。単一分子分光で p-ターフェニル中にドーブされたペンタセン分子の共鳴吸収線のエネルギーが時間的にゆらぐ様子が観測されている⁸⁴⁾。共鳴吸収線のエネルギーの変動はゆっくりと連続的に変化するのではなく、時間的にジャンプを起こし、この頻度は温度の上昇とともに、高くなる。単一ペンタセン分子の共鳴吸収線のエネルギーは母体結晶中の局所場の変動を受けて変化していくこととなる。

CdSe 量子ドットでも単一量子ドット分光により、スペクトル拡散が観測されている⁷⁴⁾。単一分子と同様に単一量子ドットの発光スペクトルは時間的にジャンプを起こす。更に、外部電場を印加すると、単一量子ドットの発光スペクトルは $\Delta E = \alpha(F_{\text{int}} + F_{\text{applied}})^2$ でよく記述できるエネルギーシフトを示す。ここで α は比例係数、 F_{applied} は外部電場、 F_{int} は内部電場とも見なせるフィッティングパラメーター、 F_{applied} は外部電場である。このことから、量子ドットの界面や周囲に捕らえられた電子・正孔が局在電場を作り出し、これが量子ドットに量子閉じ込めシタルク

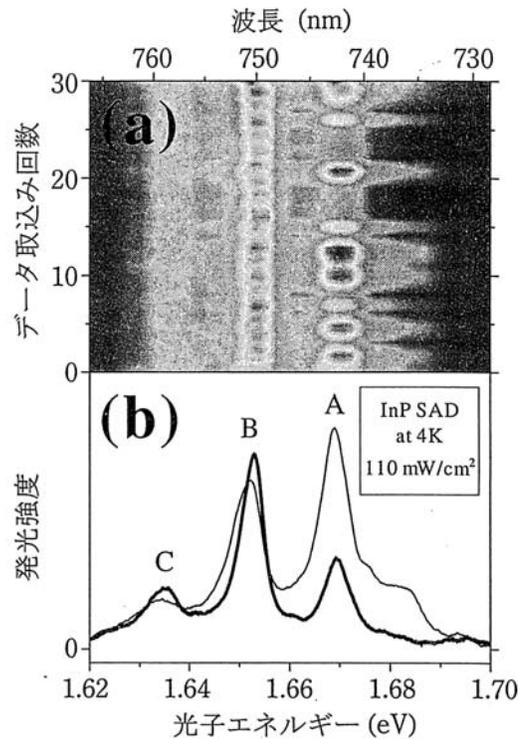


図 24 (a) 明滅現象を示す量子ドットの顕微発光スペクトルをシャッター速度 1 s で 30 回連続測定し、発光強度を等高線表示した画像。(b) ON 状態 (細い実線), および OFF 状態 (太い実線) になったときの顕微発光スペクトル。量子ドットにかかる電場を変えても ON 状態, および OFF 状態に対応する顕微発光スペクトルを再現することができる。[文献 18,79) から]

効果を及ぼし、また、量子ドットが光吸収を起こすと有限の確率で励起された電子・正孔が、周りの捕らえられた電子・正孔の配置を時間的に変えることで、局在内部電場の大きさや向きを変化させて、量子ドットの共鳴エネルギーが変化すると考えられる。この現象も、分子と同様に量子ドットの共鳴エネルギーが周囲の影響を極めて強く受けて変動していることを示している。スペクトル拡散の存在は、単一量子ドット分光で観測したスペクトル幅にも、量子ドットの短時間でのスペクトル拡散が含まれるので、これを均一幅とするには問題があり得ることを示している。

8 電子・正孔のフォノン放出を伴うエネルギー緩和

半導体中で、高いエネルギーを持つ電子が伝導帯内でエネルギーを失っていく過程は数十フェムト秒から数ピコ秒でおこなっていることが知られている。こうした高速のエネルギー緩和過程は、電子濃度が充分低く、電子 - 電子散乱が問題にならない場合には、電子がブリルアンゾーン中の分散曲線上で、まず縦波光学型フォノンを放出することでおこり、次により遅い過程である音響型フォノンを放出することでおこると理解されている。

電子濃度が高く、電子 - 電子散乱がフォノン放出よりも速い場合には、電子は電子系でまず平衡に達し、電子系の有効温度が低下していくというモードでエネルギー緩和がおきる。

半導体が低次元化して量子ドットとなると、上述した半導体中の電子のエネルギー緩和のシナリオは異なったものとなると考えられている。量子ドットでは、電子のエネルギー準位は、離散的となり、バルク結晶で分散を形成するように連続的ではないからである。縦波光学型フォノンはエネルギー分散が小さく事実上単一のエネルギーを持つので、図 25 に示すように、電子の離散的となった量子準位間のエネルギー差と一致しないと（量子準位間のエネルギーは量子ドットのサイズに依存しているので、特定のサイズの場合を除き、縦波光学型フォノンのエネルギーと一致しない。）縦波光学型フォノンは電子のエネルギー緩和に寄与しないという事となる。こうなると縦波光学型フォノンによる緩和に比べて、2, 3 桁遅い音響型フォノンが関与する緩和しか量子ドットでは電子のエネルギー緩和にきかない事となる。

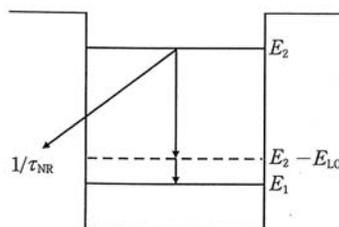


図 25 一般に $E_2 - E_1 = E_{LO}$ （縦波光学フォノンのエネルギー）が成立しないので $1/\tau_{LO}$ （電子の縦波光学型フォノンによる緩和速度）よりはるかに遅い $1/\tau_A$ （電子の音響型フォノンによる緩和速度）と $1/\tau_{NR}$ （非輻射緩和速度）の競合が起こり、 $1/\tau_{LO} > 1/\tau_{NR} > 1/\tau_A$ ならば発光効率が下がる。

電子のエネルギー緩和が遅くなると発光デバイスとして量子ドットを利用する際に、致命的なことになる可能性がある。なぜなら、電流注入された半導体の発光効率は、電子のエネルギー緩和を経て輻射緩和する速度と非輻射緩和する速度との競争で決まっています、エネルギー緩和に時間がかかって前者が遅くなると大部分の電子が非輻射緩和してしまい、光らなくなるからである。こうした量子ドットを発光デバイスに用いる際の致命的とも思われるシナリオが、1990年代の初めに提案され、量子ドットにおけるフォノンボトルネック効果と呼ばれている^{85,86}。問題

の重要性ゆえに、この提案の真偽について実験、理論両面からの研究が行われてきたが、相矛盾した研究が報告されており、明快に理解されてこなかった。

最近、この問題に答える極めて明快な実験データが報告されている⁸⁷⁻⁸⁹⁾。従来の相矛盾した実験データの多くは光励起電子数が多い点に問題があった。電子 - 電子散乱が無視できるようにするためには、量子ドット中に、電子 1 個以下という弱励起下で時間分解発光スペクトルを得る実験を行う事が重要である。このため以下に述べる様な新たな実験的アプローチがとられた。

InP 自己形成量子ドットに負のバイアスをかけ、量子ドットから光励起された正孔を抜き取る事で非輻射緩和速度を制御し、量子ドット中の離散的なエネルギー準位間の電子の光学型、音響型フォノンを伴うエネルギー緩和と競合させる事で、フォノン緩和を定常のルミネッセンススペクトルおよびその励起スペクトル上にフォノン構造として明瞭に観測することが可能である。

InP 量子ドット (サイズは円錐状で底辺の直径が 50 nm、高さが 10 nm) の発光スペクトル内をチタン・サファイアレーザーを用いて共鳴励起した場合には、レーザー光の低エネルギー側が発光するが、発光スペクトルは滑かである。この試料表面に負の電圧をかけると、全体として発光強度が減少し、縦波光学型フォノンによる構造が顕著になる (図 26)。

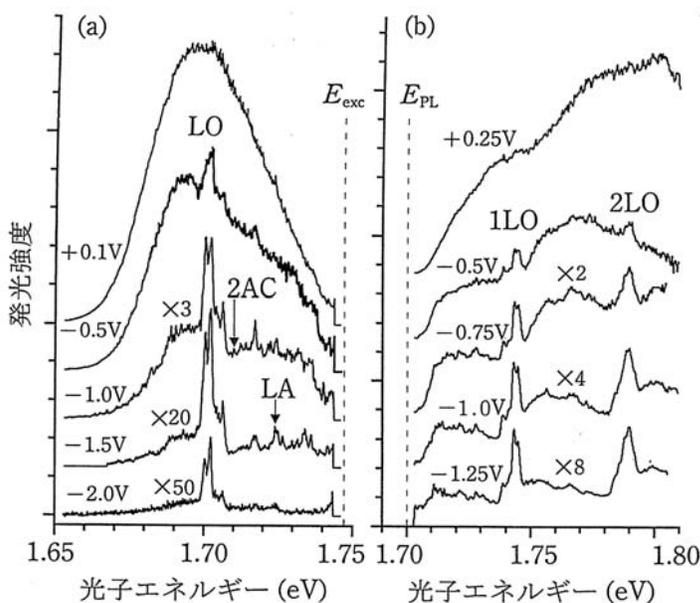


図 26 電場を加えた InP 量子ドットの発光スペクトル (a) と発光の励起スペクトル (b)。励起光のエネルギーが E_{exc} 、発光を観測したエネルギーが E_{PL} でそれぞれ破線で位置を表してある。LO は縦波光学型フォノンによる構造、LA は縦波音響型フォノンによる構造である。[文献 87) から]

この縦波光学型フォノン構造は、共鳴励起準位と最低エネルギーの量子準位のエネルギー差が縦波光学型フォノンのエネルギーにたまたま一致した量子ドット中で、共鳴励起された電子励起状態が縦波光学型フォノンを放出して低い電子状態に緩和し、音響型フォノン吸収・放出せ

ずに発光する過程に対応していると考えられる。一方、縦波光学型フォノン構造以外の発光部分は、音響型フォノンの吸収・放出を伴って緩和した電子が発光する過程に対応しており、縦波音響型フォノンや横波音響型フォノンの構造が発光スペクトル中に見えてくる。

電圧をかけると、発光が減少するのは、InP 量子ドットの浅い井戸にとらえられた正孔がトンネル過程で解離されることに対応していると考えられる。このことから電場によるポテンシャル井戸からの正孔のトンネル過程の速度（非輻射緩和速度）と発光の速度や音響型フォノンによる緩和速度の分岐比から発光スペクトル中の縦波光学型フォノン構造部の発光強度、縦波光学型フォノン構造以外の部分の発光強度が決まっていく。

図 27 に示すようにバイアスを増加させながら発光スペクトル中の各部をストリークカメラにより時間変化を調べると、縦波光学型フォノン構造の部分では減衰時間が速くなり、非輻射減衰にむかう様子がよく観測される。発光の立ち上がりの部分では、縦波光学型フォノン構造の部分ではストリークカメラシステムの時間分解能で制約される立ち上がりを示すが、音響型フォノンの構造部分では約 50ps の立ち上がり時間を示し、フォノンボトルネック効果を示す理論計算⁹⁰⁾ で予想される「縦波光学型フォノン緩和に比べ 3 桁も遅い緩和速度」にはなっていない。この実験結果は従来の量子ドット中のキャリアのフォノン緩和の理論的取り扱いには問題があることを示している。量子ドット中では電子の音響型フォノンによる緩和が、予想よりはるかに速くフォノンボトルネック効果はほとんど問題にならないのである。

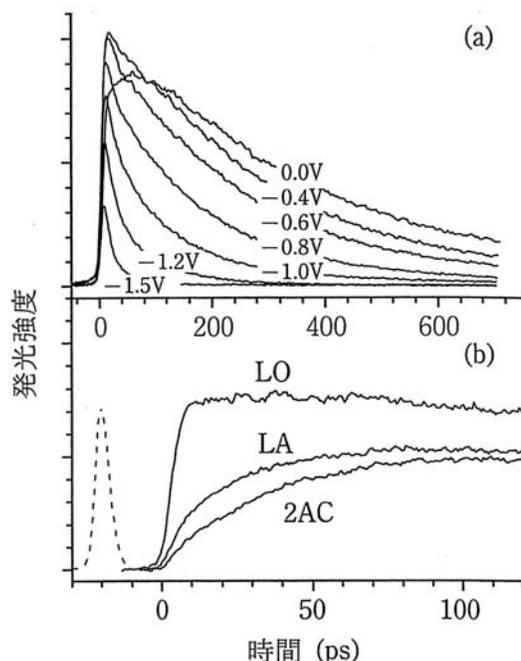


図 27 (a) InP 量子ドットの発光の時間変化。様々な電場下で、LO (縦波光学型) フォノン構造における時間変化。(b) ゼロ電場下で LO フォノン構造、LA (縦波音響型) フォノン構造および 2LA 構造での時間変化の立ち上がり部分。破線は装置全体の時間応答で、時間分解能 6 ps を表す。[文献 87) から]

9 量子ドットレーザー

半導体の低次元量子構造は、より高効率のレーザー素子として期待され、低次元化の流れの究極である量子ドットのレーザー素子への応用は活発に研究されている。期待される理由を以下に簡単に説明する。量子ドットでは、状態密度が一つの量子状態に集中し、温度が上昇しても光学利得を生み出すキャリアーの分布が広がらないと考えられている。

半導体レーザーに実用化されている3次元のバルク結晶や2次元の量子井戸におけるキャリアー分布の温度広がりには図28に模式的に示すようにそれぞれ、 $1.8k_B T$ 、 $0.7k_B T$ で表され、温度広がりにより光学利得が減少するが、0次元の量子ドットでは状態が広がりを持たないので光学利得が大きく、温度広がりが少ないので温度上昇により光学利得が減少することがないと考えられる。この結果、レーザー発振の閾値が低くなり、また温度に依存しない。このシナリオが成り立つための条件としては、量子ドットのサイズが十分小さく基底量子準位と第一励起準位間のエネルギー差が熱エネルギー $k_B T$ よりも大きくなければならないとされている。

しかし、この議論はキャリアー数の増加に際して、エネルギースペクトルが変化しないことを前提にしており、量子ドット中のキャリアー数が1個以下の場合にのみ成り立つ。量子ドット中のキャリアー数が2個以上になると、キャリアー間の相互作用によりエネルギースペクトルが大きく変化するので、変化したエネルギースペクトルのもとでのキャリアーの分布や光学利得のスペクトル幅が他の量子構造に比べて有利か不利かが問題となる。他方、量子井戸レーザーで実現されている様に、キャリアーや光を量子構造に閉じこめる事は、量子ドットでも確実にレーザーにとって有利となると思われる。

量子ドットレーザーへの実用を視野に入れて研究が進んでいるのはIn(Ga)As自己生成量子ドットについてである。これは、自己生成量子ドットが歪をもとに形成されているものの欠陥が少なく発光効率が高く、加工部分に欠陥が多く入るリソグラフィ法で量子ドットを形成するのに比べて圧倒的に有利であるからである。量子ドットレーザーの構成には量子ドット層と平行な方向に進む光に対し光学利得をもたせる導波路構造にして層の端からレーザー光を放出させる構成と量子ドット層に垂直な方向に進む光に対し光学利得をもたせて積層方向からレーザー光を放出させる構成とがある(図29)。

半導体レーザーに求められる特性としては、発振閾値電流が小さく、低消費電力で、温度依存性の小さく、変調周波数の高い等の性質である。3次元のバルク結晶や2次元の量子井戸におけるキャリアー分布の温度広がりを反映してこれらの半導体レーザーの温度特性を示すのによく使われる指標は特性温度 T_0 で半導体レーザーが発振するとき発振閾値電流 J_{th} を $\exp(T/T_0)$ に比例するとして表し、特性温度 T_0 が高いほど温度依存性がよいとされる。

量子ドットの離散的量子準位のエネルギー間隔が熱エネルギーに比べて大きくキャリアー系の温度が格子と熱平衡にあるときには、温度特性のない、すなわち T_0 として無限大の特性温度が報告され、温度特性の改善が実証されている。発振波長の制御も量子ドットレーザーの応用上

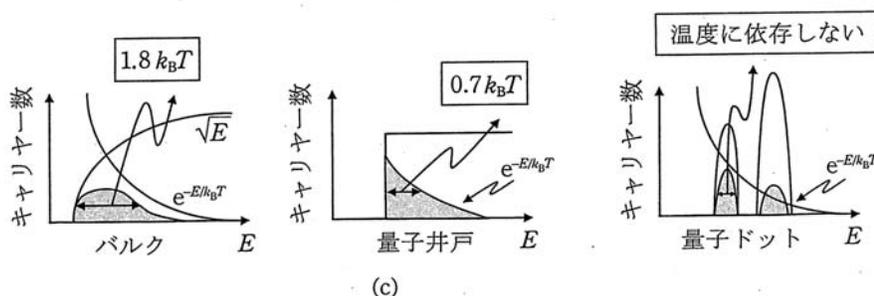
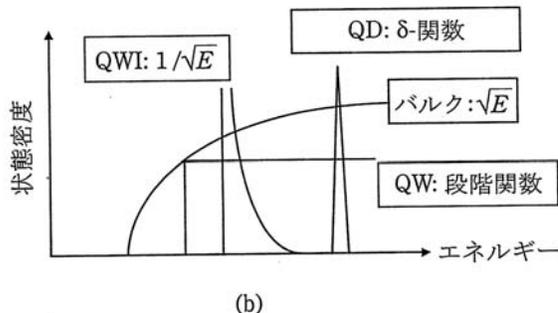
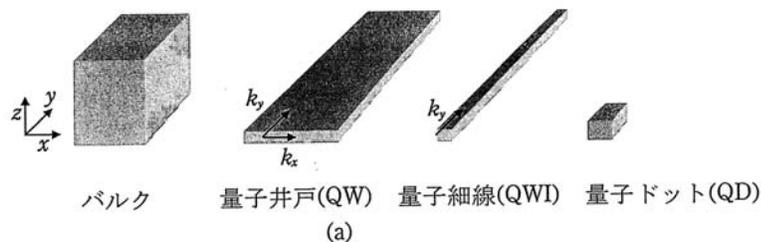


図 28 3次元のバルク結晶、2次元の量子井戸および0次元の量子ドットにおける状態密度とキャリア分布の温度広がりモード図。3次元のバルク結晶と2次元の量子井戸における温度広がり、 $1.8k_B T$, $0.7k_B T$ で表される。[文献5)から]

重要だが、In(Ga)As 自己生成量子ドットでは In と Ga の組成比、ドットのサイズ、歪の大きさが波長制御のパラメーターとなる。これらの制御により光ファイバーの波長分散のなくなる通信波長帯域の $1.3\mu\text{m}$ は In(Ga)As 自己生成量子ドットでカバーできる。発振閾値電流が小さく、低消費電力での発振への努力は不断に続けられてきている。

量子ドット層と平行な方向に進む光に対し光学利得をもたせる導波路構造にして層の端からレーザー光を放出させる構成では、1層の In(Ga)As 自己生成量子ドットが初期に研究され 77K で $120\text{A}/\text{cm}^2$ 室温で $950\text{A}/\text{cm}^2$ という発振閾値電流が報告されていたが^{91,92)}、光学利得をになう量子ドットの数不足と、発振閾値電流は量子井戸レーザーに比べて小さくならない。

図 30 に示されるように 1 面当たり $1.7 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ の高密度が実現されるようになって 3 層構造で室温で $76\text{A}/\text{cm}^2$ の発振閾値電流が実現され⁹³⁾、さらに単層構造でも InGaAs 量子井戸の中央に InAs 自己生成量子ドットの層を挿入することで面密度を増加させさらにサイズの均一化を図って室温で発振閾値電流 $26\text{A}/\text{cm}^2$ への低減が実現されている⁹⁴⁾。この発振閾値電流は典型的な量子井戸レーザーの発振閾値電流より 1 桁小さい値である。

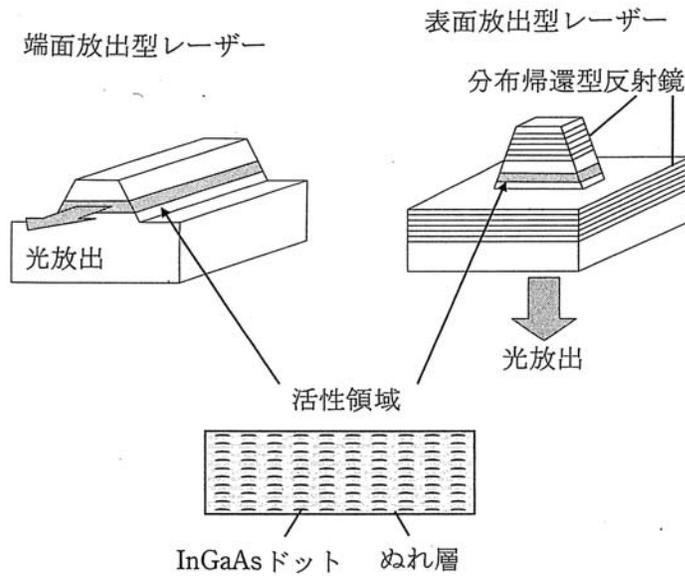


図 29 2 種類の量子ドットレーザーの構成：量子ドット層と平行な方向に進む光に対し光学利得をもたせる導波路構造にして層の端からレーザー光を放出させる構成と量子ドット層に垂直な方向に進む光に対し光学利得をもたせて積層方向からレーザー光を放出させる構成とがある。[文献 5) から]

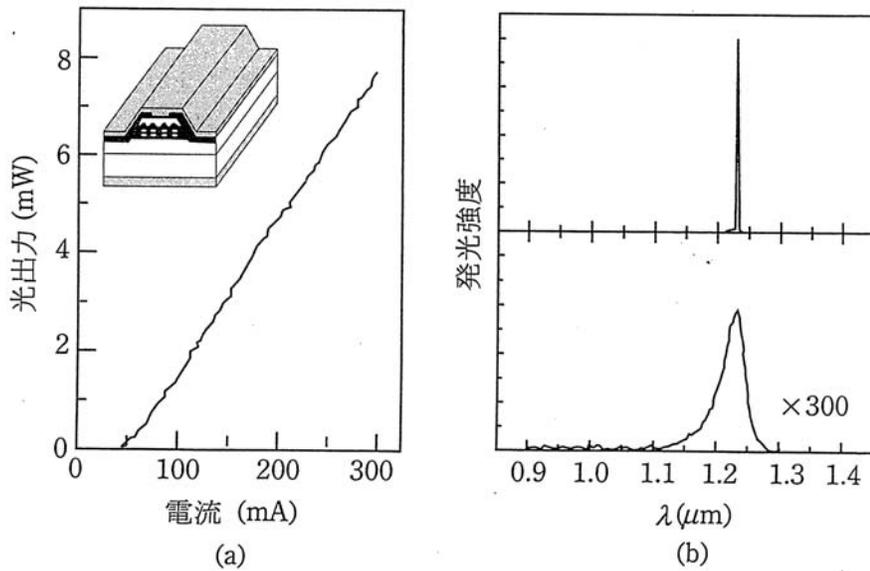


図 30 (a) 導波路構造自己生成 InGaAs 量子ドットレーザーの電流 - 光出力特性。InGaAs 量子ドットは 1 面当り $1.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ の高密度で 3 層構造。このレーザー構造は室温で 76 A/cm^2 の電流注入でレーザー発振する。(b) レーザー発振前後の光スペクトル。[文献 93) から]

量子ドット層に垂直な方向に進む光に対し光学利得をもたせて積層方向からレーザー光を放出させる構成では自己生成量子ドットが、単層だけでは光学利得が十分ではないので、In(Ga)As 自己生成量子ドットの積層構造を用いて量子ドットレーザーの活性層を構成することが行われている。この構成は縦型共振器表面発光レーザー (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser: VCSEL) と呼ばれているが、発振閾値電流が低くビームパターンが丸くてよいことが知られており、光通信の中継器に応用が期待されている。

縦型共振器は図 31 に示されているように GaAs と AlAs の多層膜からなるミラーで構成され、面密度 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ で 10 層積層された InGaAs 量子ドット層を活性層とした半導体レーザーでの作成例であるが、室温で約 5kA/cm^2 の注入電流でレーザー発振することが報告されている⁹⁵⁾。発振しきい値以下の励起密度が低いときには、一番低い量子準位間の遷移に対応する発光が観測されるが、レーザー発振しきい値程度の励起密度になると、高次の量子準位からの発光が支配的になるので、レーザー発振しているのは、高次の量子準位と考えられている。

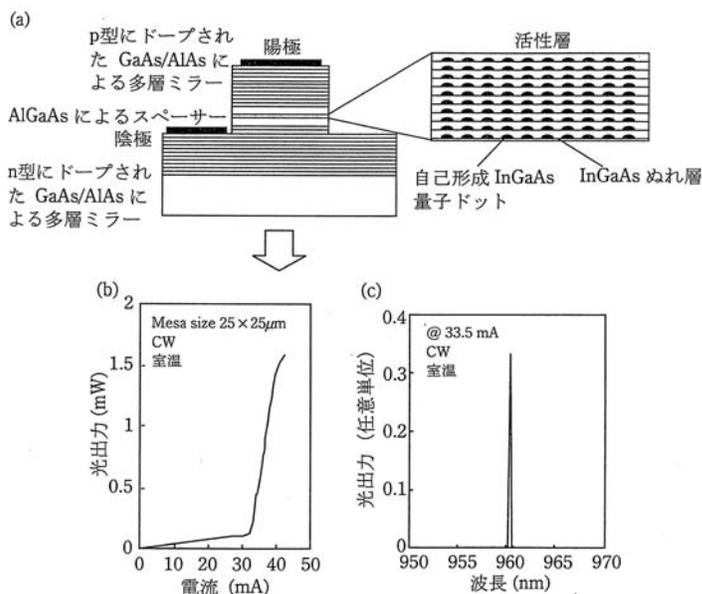


図 31 (a) 縦型共振器をもつ自己形成 InGaAs 量子ドットレーザー。縦型共振器は GaAs と AlAs の多層膜からなるミラーで構成され、面密度 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ で 10 層積層された InGaAs 量子ドット層を活性層とした半導体レーザーの作成例。このレーザー構造は室温で $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ の面積あたり 32mA の電流注入でレーザー発振する。(b) は電流 - 光強度特性 (c) はレーザー発振後の光スペクトルをあらわす。[文献 95) から]

量子ドットでレーザー発振の機構としては、レーザー発振する条件での量子ドット中のキャリアの状態を明らかにしなければならない。量子ドット中のキャリア数の増加に際して、キャリア間の相互作用によりエネルギースペクトルが大きく変化するので、量子準位の占有と反転分布による光学利得の生成と考えるのは単純化しすぎている。量子ドット中のプラズマ状態、励起分子状態、局在励起子状態などが励起キャリア数や温度などにより主役を変えなが

ら光学利得を与えていると考えられる。

量子ドットの励起子分子による光励起によるレーザー発振が機構の解明を伴って観測されている。平均半径が 5nm の CuCl 量子ドットを含む NaCl 結晶を 90 % の反射率のミラーで構成される共振器に挿入し、紫外光レーザーで光ポンプすると 77K で図 32 に示す様なレーザー発振をする⁹⁶⁾。

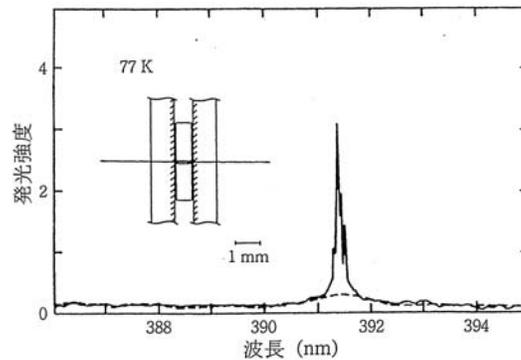


図 32 CuCl 量子ドットを含む NaCl 結晶を媒質とするレーザー発振のスペクトル (77K)。挿入図の様に、90 % の反射率をもつ誘電体ミラーで構成された共振器中に媒質を入れ、紫外光で強励起するとレーザー発振する。発振に要する紫外光の励起密度のしきい値 I_{th} は 2.1MW/cm^2 で実線、破線のスペクトルはそれぞれ、 $1.08I_{th}$ 、および $0.86I_{th}$ の場合に相当する。[文献 96) から]

共振器方向の発光強度の励起密度依存性を調べると、発光強度は、しきい値以下では、ほぼ 1 乗に比例した増加を示すが、しきい値を越えると、急激に非線形に増加する。しきい値前後の発光スペクトルを示す図 32 を見ると、しきい値以下では、CuCl 量子ドット中の励起子分子の幅広い発光バンドが観測されるが、しきい値以上では発光スペクトルは、共振器の縦モードからなる数本の鋭い線スペクトルの集合となる。発光は共振器方向に鋭い指向性を持ちレーザー発振している。このレーザー作用は、量子ドット中の励起子分子が励起子と光子に分かれ、これが増幅することによっておこっている。観測される光学利得は、バルク結晶で観測される光学利得に比べ数百倍で、この大きな光学利得の原因は、励起子および励起子分子が量子ドットという狭い空間に閉じこめられるために、拡散が押さえられ、密度が減少しにくいためだと考えられる。

量子ドットはサイズばらつきを小さくするのが難かしく、これが光学遷移の不均一広がりをもち、単一のエネルギーに状態密度を集中される状況には容易にはならない。むしろ、キャリアの空間閉じこめこそが、本質的で、光学利得を高くする理由となると考えられる。量子ドットでは励起子や励起子分子の数は整数値をとるが、離散的な数の励起子や励起子分子の数の時間変化は時間分解分光により調べる事で明らかにされている⁹⁷⁾。

10 量子ドットの光非線形性 状態密度飽和

ナノ構造の究極的構造である量子ドットは、サイズを変えることで量子準位の共鳴エネルギーを変化でき、量子準位はエネルギー幅が狭く、狭い空間に閉じこめられた複数の電子・正孔系は極めて強く相互作用し微弱光によっても強い光非線形性を生み出す。これらの特徴は全て量子ドットを微弱光で働く光スイッチとして応用しようとするとき有利に働く。

光非線形性を生み出す一因に状態密度飽和がある。歪み誘起 GaAs 量子ドットの非線形発光を題材として、この状態密度飽和がどのように発光強度に影響するか述べよう⁹⁸⁾。半導体表面に自己形成型量子ドットを成長させたとき、図 33 に示すように歪みが伝播し、歪みにより膨張する部分のポテンシャルエネルギーは下がるので表面付近に成長された量子井戸内に三次元量子閉じ込め領域ができる。こうしてできた量子ドットを歪み誘起量子ドットと呼ぶ。

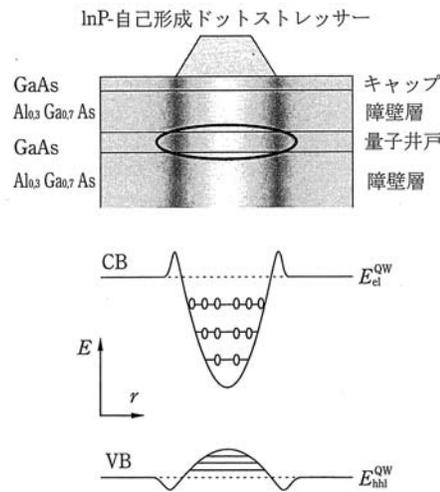


図 33 歪み誘起 GaAs 量子ドットのポテンシャルとエネルギー準位。

歪み誘起量子ドットの特徴は、欠陥がなく成長方向の長さは均一であり、井戸内の 2 次元方向には、調和関数型のポテンシャルをもつので等間隔に近い量子準位が発光スペクトル中に量子数とともに確定できることである。したがって確定した量子数をもつ量子準位の発光の非線形成分を測定し、個々の準位の光非線形的な振る舞いを調べることができる。2 次元の調和関数型のポテンシャル中には量子数 N の準位に取りうる電子の状態数はスピンの自由度を入れて $2N$ 個であり、この数以上の電子は入れることができない。光強度が増加しても、量子数 N の準位からの発光は $2N$ 個の状態数以上には増加せず飽和する。

実際 GaAs(3.9nm)/AlGaAs 量子井戸を含む試料の表面に InP 自己形成型量子ドットを成長させると GaAs 量子井戸に歪み誘起量子ドットができる。図 34 の実線がその発光スペクトルで、量子井戸からの発光の低エネルギー側に位置する発光領域が歪み誘起量子ドットからのものである。これに対して、その発光の非線形成分を抽出したものが点線である。測定は、励起光源の

Nd : YVO₄CW レーザーを一度二つに分け、異なる周波数(ω_1 および ω_2)をもつチョッパーを通した後に試料上で再び混合し、発光信号の和周波成分($\omega_1 + \omega_2$)をロックイン増幅器にかけて取り出すことで行われる。光の非線形成分の符号は、負においては励起光強度の増加に対して発光の飽和、正ならば線形以上の発光の増加を意味する。

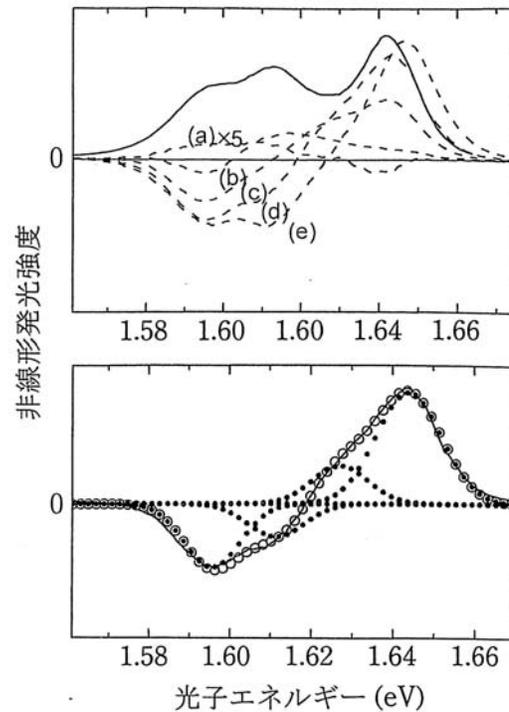


図 34 上図：歪み誘起 GaAs 量子ドットの発光（実線）と非線形発光（破線）。1.642eV のピークは量子井戸の発光で、1.594eV は量子ドットの発光。非線形発光の (a),(b),(c),(d),(e) はそれぞれ 2.5mW, 15mW, 30mW, 40mW, 80mW の励起に対応する。下図：40mW の励起時の非線形発光を量子ドットの第 1、第 2、第 3 準位、量子井戸に分けたフィッティングを黒丸で示す。これらの成分の総和を白丸で示す。[文献 98) から]

図 35 には量子ドットの各準位における非線形成分の強度依存が示されている。各準位が順次飽和していく様子がみえる。歪み誘起量子ドットの発光は、上準位からの電子正孔対の緩和による供給と、下の準位への緩和と再結合に寄る発光の度合いによって説明される。 N 番目の準位に取りうる電子の状態数は $2N$ 個であり、電子はこの量子状態の ” 空席 ” の状態に緩和する。即ち、歪み誘起量子ドットの非線形発光は電子正孔対の緩和時間、発光寿命、量子状態の飽和に起因するものと考えられる。それらを考慮したモデル計算を用いることで実験結果を説明することが出来、歪み誘起量子ドットの準位間の緩和時間を見積もることが出来る。

量子準位からのキャリアの緩和時間が速ければ、状態密度飽和による光非線形性を使って量子ドットの超高速光スイッチへの応用を考えることができる。超高速光スイッチに使う波長領域を通信波長帯の近赤外光領域へ拡大することは応用上重要であろう。

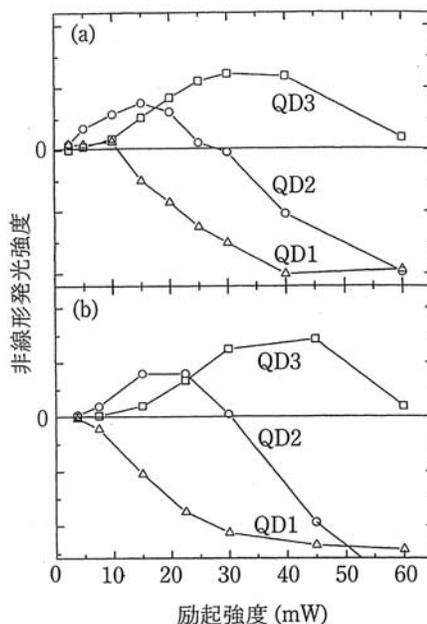


図 35 歪み誘起 GaAs 量子ドットの第 1、第 2、第 3 準位の非線形発光強度を励起光強度の関数として示す。上図は実験結果で、下図は準位間の緩和時間を 3 ps としたときの非線形発光強度の計算。[文献 98) から]

IV-VI 族半導体である PbSe は、電子と正孔の有効質量がほぼ同じで小さく、電子・正孔のボア半径がそれぞれ 23nm、励起子のボア半径は 46nm であり、極めて大きい。そのため、量子ドットにした場合、電子と正孔がそれぞれ個別に同じように強く閉じ込められ、強い閉じ込めを受ける量子ドットとして典型的である。粒径が小さくなると、量子準位の極めて大きな高エネルギーシフトが期待でき 1~2 μm の波長領域 (0.6 ~ 1.2eV) に吸収帯をもちうるため、波長拡大に適切な材料系である。単一の材料で量子ドットのサイズを変えるだけで近赤外光領域~可視光領域をカバーする高速光スイッチになる可能性を有する⁹⁹⁾。

図 36 は、リン酸ガラス中に成長させた PbSe 量子ドットの、室温における吸収スペクトルである。半径として 2.9nm から 1.4nm になるサイズ分布の小さい PbSe 量子ドット試料を作製することができた。これらの試料は 0.84eV から 1.47eV の近赤外光領域をカバーする明瞭な励起子吸収ピーク (図中の上向きの矢印) をもつので感度のいい光スイッチになりうる。

PbSe 量子ドットの光スイッチ特性を調べるため、2 波長のポンプ・プローブ法で透過率変化の時間発展が測定された。1 個の量子ドット中に複数の励起子が生成されることはないと思積もられる励起密度 (約 5μJ/cm²) でポンプし、励起子吸収ピークと一致するようにプローブ光を選び、室温における透過率変化の時間発展を調べると、PbSe 量子ドットの半径が小さいほど速い時間減衰が得られた (図 37)。各曲線は、2 成分の指数関数減衰でよく表せ、短い寿命成分は 25ps から 1ps にほぼ単調に減少し、長い寿命成分は 30ps から 1000ps 程度の値を示す短寿命成分は、局在発光準位への遷移および非輻射過程によって決まっていると考えられ、長寿命成分

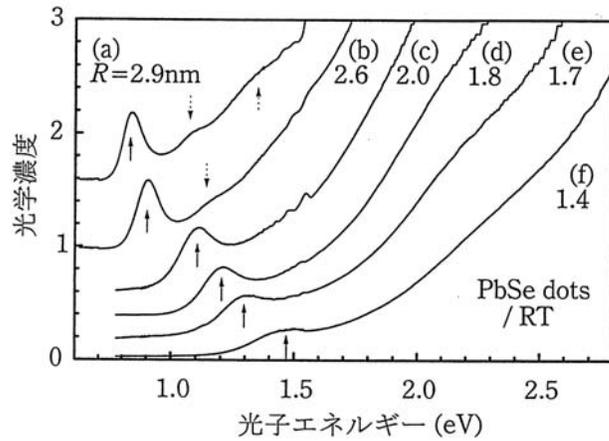


図 36 リン酸ガラス中に成長された PbSe 量子ドットの室温における吸収スペクトル。上向きの矢印は最も低いエネルギーの光学遷移で半径の減少とともに 0.84 eV から 1.47 eV まで大きく高エネルギーシフトする。下向きの矢印は 2 番目、3 番目の光学遷移に対応する。[文献 99) から]

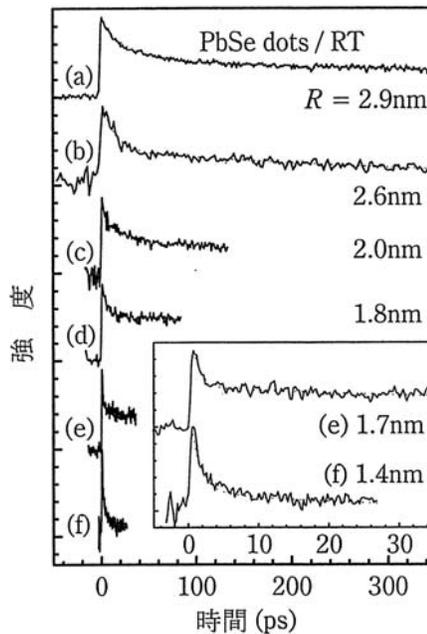


図 37 PbSe 量子ドットにおける過渡吸収の時間変化 (室温)。ポンプ光のエネルギーは 3.1 eV で、プローブ光はそれぞれの量子ドットの吸収スペクトル中の最も低いエネルギーの光学遷移に対応する。時間波形は 2 成分指数関数減衰で表され、速い成分の減衰時定数は (a) 25 ps、(b) 14 ps、(c) 11 ps、(d) 5 ps、(e) 1 ps、(f) 1 ps である。[文献 99) から]

は、局在準位の寿命であると考えられる。また、バンド内遷移を用いた光スイッチ特性も明らかにされている。図 36 の吸収スペクトルには、最も低いエネルギーの吸収ピークの高エネルギー側に、励起状態の吸収ピーク（下向き矢印）もみられている。バンド間を励起し、図中の上向きと下向きの矢印間のバンド内遷移をプローブ（ 0.84eV , $1.5\mu\text{m}$ ）しても透過率変化が観測でき、得られた減衰信号波形は、 36ps の単一指数関数減衰でフィットでき、長寿命成分は観測されない。これは、PbSe 量子ドットのバンド内遷移が、近赤外領域の光スイッチデバイスとして応用可能であることを示す。

11 量子ドットの光非線形性 多励起子状態

量子ドットの永続的ホールバーニング、間欠的発光現象、スペクトル拡散、いずれの場合も、現象の出現には、量子ドット周辺と量子ドットという狭い空間に閉じ込められた少数電子・正孔間の大きな相互作用が重要であることを述べた。また、量子ドット中に閉じ込められた新しい少数電子・正孔系の例としてイオン化励起子やイオン化励起子分子についても紹介した。これらの少数電子・正孔間の大きな相互作用は量子準位のエネルギーシフトを引き起こすので光非線形性の原因となる。

量子ドット中に閉じ込められた2励起子が結合した系 励起子分子はバルク結晶中とはかなり異なった束縛エネルギーを持つ。量子ドット中の励起子分子の束縛エネルギーは変分法やハミルトニアン行列の対角化法により理論的に計算されているが、それぞれの近似の適用範囲に限りがある¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾。実験ではCuCl量子ドット中の励起子分子の束縛エネルギーがサイト選択励起下で観測される発光スペクトルの小さな構造や、図38に示されるようにサイト選択励起下で励起子吸収帯中に掘れるホールと励起子から励起子分子に遷移する事で起きる誘導吸収構造の同時観測で、励起子分子の束縛エネルギーが測定されている¹⁰³⁾。

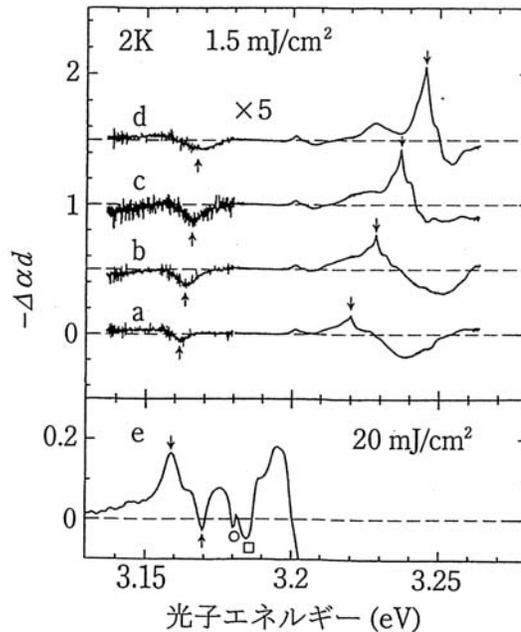


図38 ナノ秒ポンプ光照射時と非照射時のNaCl結晶中のCuCl量子ドットの吸収スペクトルの差分。十分に狭い線幅をもつナノ秒ポンプ光のエネルギー位置を下向きの矢印 (a: 3.2204 eV; b: 3.2288 eV; c: 3.2372 eV; d: 3.2457 eV) で示し、誘導吸収の位置を上向きの矢印で示す。eはバンド間遷移に相当するナノ秒ポンプ光照射時と非照射時の吸収スペクトルの差分で上向きの矢印が誘導吸収を表し、下向きの矢印が光学利得を表す。[文献103)から]

ポンプ光のエネルギーを変えて励起子のホールと励起子分子生成に伴う誘導吸収構造を同時にプロットすることで励起子分子の束縛エネルギーが求まる。図 39 に示されるように、励起子分子の束縛エネルギーはサイズの減少と共に単調に増大していることが明らかにされている。さらに、別の新しい少数電子・正孔系の例として、量子ドット中の多励起子状態（2 励起子状態、3 励起子状態）も過渡的ホールバーニングにより発見されている。

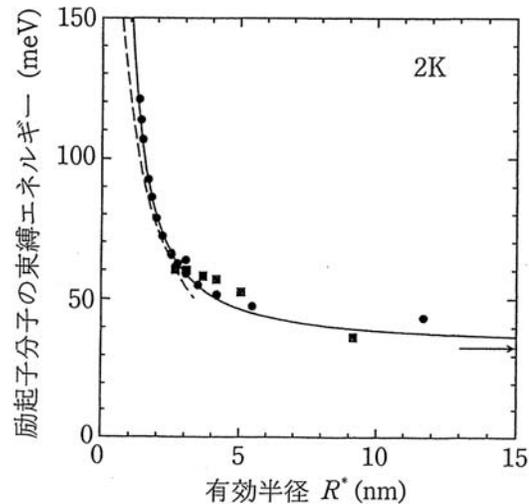


図 39 CuCl 量子ドットの有効半径に依存する励起子分子束縛エネルギー。有効半径は励起子の重心が $R^* = R - a_B/2$ の半径中に閉じ込められることによる励起子の有限サイズの補正をしたものである。実線のフィットは $A/R^{*2} + B/R^* + 33\text{meV}$ による現象論的フィットで、破線は理論計算¹⁰²⁾による。[文献 103] から]

実際、CuCl 量子ドットに関する励起子共鳴励起下におけるサイズ選択ピコ秒ポンプ・プローブ測定から、量子ドット中の反結合 2 励起子状態に起因する顕著な誘導吸収が見られる^{104,105)}。この反結合 2 励起子状態は 3 次元的な量子閉じ込めの起こる量子ドットに特有の状態であり、量子ドットの光学非線形性に重要な寄与があると考えられている^{104,106)}。強い閉じ込め領域に属する CdS 量子ドットにおいては、2 つの電子・正孔ペアー状態が見いだされている。

図 40 上図の実線は NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル、点線は励起後 10ps 後の吸収スペクトルである。励起パルスのエネルギーは Z_3 励起子を共鳴励起するように選び、粒径を選択して励起するためにサブピコ秒パルスのスペクトルのうち一部を切り出して（スペクトルフィルタリング）ピコ秒パルスとして使っている。図 40 下図では、上図に対応する差分吸収スペクトルを実線で、異なる励起エネルギーの場合の差分吸収スペクトルを点線で示されている。また、量子ドット中に閉じ込められた 2 励起子のエネルギーに関する理論計算と実験結果が比較されている。

ここで、プラス側の縦棒が吸収の減少を表わし、マイナス側が吸収の増加を表している。マイナス側の縦棒の位置は量子ドットの形状を球状と仮定して計算された量子ドット中の励起子が

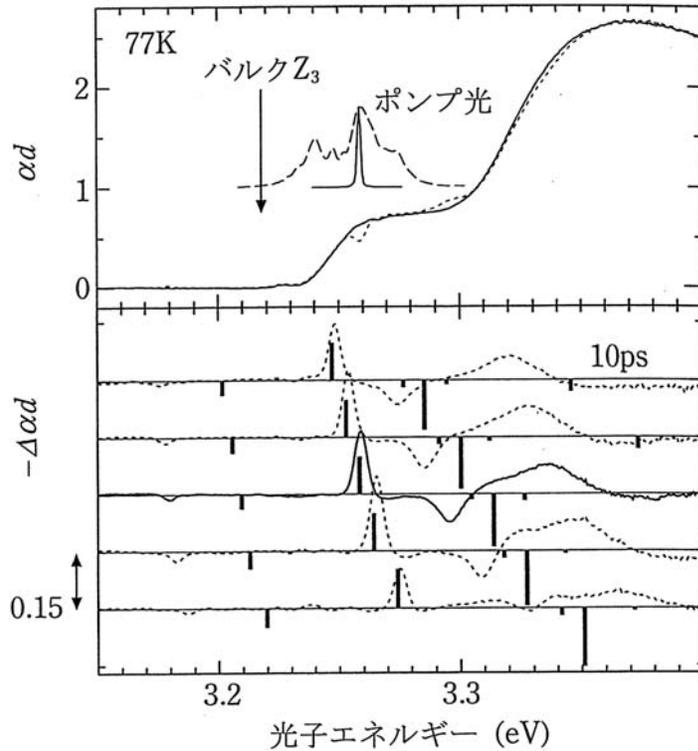


図 40 NaCl 結晶中の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル (上図) とサイト選択ポンプ・プローブ分光スペクトル (下図)。上図で実線は吸収スペクトル、破線はサイト選択ピコ秒ポンプ光励起後、10ps での吸収スペクトル。下図の実線は上図に対応する吸収変化、破線はピコ秒ポンプ光のエネルギーを変えた時の吸収変化で、5つの吸収変化スペクトルは上から下に、それぞれ 2.65、2.46、2.32、2.19 および 2.03nm の半径の CuCl 量子ドットを励起した事に対応する。太い縦棒は理論の計算結果で長さは遷移の振動子強度に対応する。上図の中の挿入図には、spectral filtering スペクトルフィルターリング後と前のポンプ光のスペクトルをそれぞれ実線と破線で示す。[文献 104,52] から]

ら 2 励起子状態への遷移のエネルギーを表し、縦棒の長さはそれぞれの遷移の振動子強度を表している。スペクトルホールの高エネルギー側に見られる大きなマイナス側の縦棒が量子ドット中の 1 励起子状態から反結合 2 励起子状態 (励起子が 2 つゆるく結合した励起子分子の励起状態) への遷移を表している。

観測されている遷移のエネルギーの実験値と理論値との一致は必ずしもよくないが、3.18eV 付近に見られる励起子分子基底状態 (結合 2 励起子状態) への誘導吸収に比べて、反結合 2 励起子状態への遷移が大きな振動子強度を持つ事、そのエネルギー変化が励起光エネルギー変化の 2 倍という依存性を持つという点について一致している。これらの特徴の一致から、量子ドット中に空間的な閉じこめ効果により反結合 2 励起子状態の存在が確認されている。更にこの解釈は、誘導吸収帯の時間変化のデータとも矛盾しない。

励起エネルギーの高エネルギー側に誘導吸収として現れる量子ドット中の反結合 2 励起子状

態の存在は、量子ドットに1つの励起子がある時に、さらに2つめの励起子を作るためにはより大きなエネルギーが必要になる事を示している。計算結果を直感的に理解するには、図41を見ながら次のように考えてみると良い。

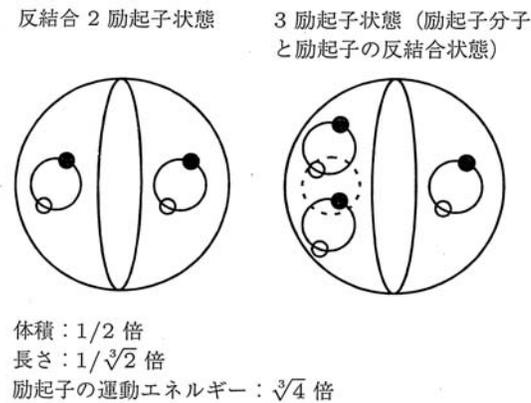


図 41 弱い閉じ込め領域の量子ドット中の反結合 2 励起子、3 励起子状態の模式図。[文献 52] から]

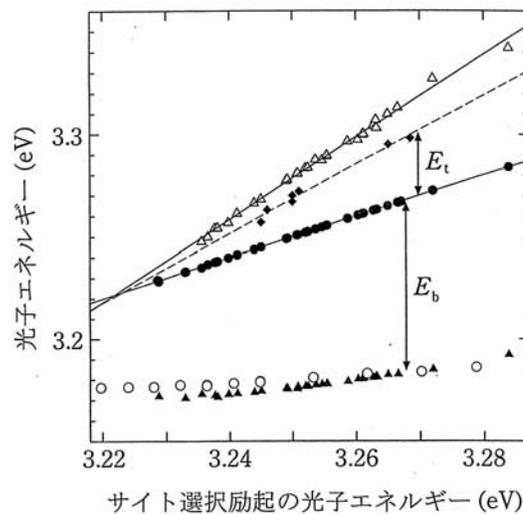


図 42 サイト選択励起光の光子エネルギーを変えたとき、差分吸収スペクトル中に見える構造の光子エネルギー。黒丸はポンプ光のエネルギーにスペクトルホールができたことを表す。白三角はポンプ光の高エネルギー側に見える誘導吸収帯、黒三角はポンプ光の低エネルギー側に見える誘導吸収帯を表し、それぞれ1励起子から励起子分子(2励起子)の反結合励起状態、結合基底状態への光学遷移に対応する。白丸は文献 103) により求められた励起子分子の結合基底状態による誘導吸収帯を表す。黒ダイヤモンドは高密度励起下で観測される結合 2 励起子基底状態から 3 励起子状態への光学遷移による誘導吸収帯に対応する。[文献 104] から]

この状態は2個の励起子の反結合状態だから、そのエネルギーは量子ドットの体積を2つに分割して、その1つずつに励起子を1つ閉じ込めると考えると、 $E_{X_{22}} = 2E_{bk} + 2\sqrt[3]{4}(E_X - E_{bk})$ で表され、よって量子ドット中で1励起子から反結合2励起子への遷移は $E_{X_{22}} - E_X = E_{bk} +$

$(2\sqrt[3]{4} - 1)(E_X - E_{bk})$ のエネルギーで起こると予想できる。ここで、 $E_{X_{22}}$ は量子ドット中の反結合 2 励起子のエネルギー、 E_{bk} はバルク結晶中の励起子エネルギー、 E_X は量子ドット中の励起子のエネルギーである。この係数 $2\sqrt[3]{4} - 1 = 2.2$ は実験値 2 と比較的よい一致を示す。

2 励起子以上の励起子が閉じ込められた状態のエネルギーはどのようになるかという事についても興味を持たれるが、例えば 3 励起子状態も、図 43 に示されるように強励起下での誘導吸収スペクトル、および 2 色のエネルギーの異なる励起パルスを用いた 2 段階の選択励起下の誘導吸収スペクトルに現れてくる。3 励起子状態を 1 つの励起子分子(結合 2 励起子状態)と 1 つの励起子の反結合状態で、それぞれを量子ドットの体積の半分に閉じ込めると、励起子分子基底状態(結合 2 励起子状態)から 3 励起子状態の遷移のエネルギーは $E_{X_3} - E_{X_{2g}} = E_{bk} + \sqrt[3]{4}(E_X - E_{bk}) + E_{bk}$ と予想でき、この係数 $\sqrt[3]{4} = 1.6$ と実験値 1.6 の一致は良い。

同様に強い閉じ込めを示す量子ドット中に閉じ込められた離散数の励起キャリアーの問題、例えば、2 ペア状態(2 励起子状態)、3 ペア状態(3 励起子状態)、マルチペア状態(マルチ励起子状態)、イオン化励起子状態、・・・、は面白い問題でホールバーニングだけでなく、単一量子ドット分光での研究も始まっている^{107,108)}。

図 43 に 3 個の InP 量子ドット発光が示されている¹⁰⁹⁾。励起強度を上げると低エネルギー側の発光ピークが非線形に大きくなり、逆に高エネルギー側の発光ピークは飽和していく。高エネルギー側の発光ピークは InP 量子ドット中に閉じ込められた励起子、低エネルギー側の発光ピークは励起子分子に対応しており、励起子分子束縛エネルギーが量子ドットごとに異なり、平均値 3meV はバルク InP 結晶中の励起子分子束縛エネルギーの約 3 倍であることが明らかになっている。低次元化に伴って励起子分子束縛エネルギーが増加することを示している。

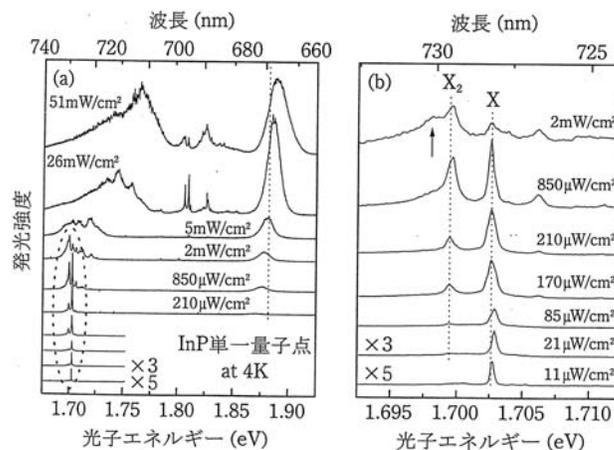


図 43 (a) InP 単一量子ドットからの 4K での顕微発光スペクトルの励起強度依存性。下から上に行くに従って、励起強度を上げている。(b) (a) 図の点線で囲んだ領域の拡大図。X, X₂ は、それぞれ、量子ドットに閉じ込められた 1 励起子、および励起子分子(2 励起子)状態からの発光である。上向き矢印で示された構造は 3 励起子状態からの発光である。[文献 18,109) から]

12 おわりに

ナノメートルサイズになると電子、正孔や励起子が狭い空間に閉じ込められ、その結果、運動エネルギーが量子化され、電子・正孔間に働くクーロンエネルギーが大きく増大する。この量子現象、多体効果および、全原子数の数%から数十%に達する原子が構成する表面に起因する現象が量子ドットの本質である。量子ドットの研究は1980年代にガラス中のドットやコロイドの光学的研究により口火が切られ、1990年代になって自己形成量子ドットが作製されるようになって爆発的に研究が広がり今日に至っている。

筆者は幸運にも、1980年代の終わり頃から量子ドットの研究の研究に手を染め、ガラス、結晶、ポリマー中の量子ドットから自己形成量子ドットまで研究を展開してきたが、様々な種類のドットに共通の量子ドットの本質を上述のように考えている。研究のフロンティアは極めて速くかつ広く展開されているので全容を完全に把握するのは不可能な状態が続いているが、上述の量子ドットの本質は共通で、一見異なる言葉で語られていても同じことであることが多いように思う。この本質のため、量子ドットが光イオン化してわずか1個の電子や正孔が量子ドットの周りに捉えられるだけで、敏感に量子ドットのエネルギーは変化してしまう現象だと永続的ホールバーニング現象を発見して考察したが、その現象がスペクトル拡散として単一量子ドット分光により実際に見えて感激した。

量子ドットは分子のようにふるまう、かくも周囲との相互作用の強い系だという概念が、今後も量子ドットの多様性を理解する上で有用であるに違いない。その際、単一量子ドット分光、あるいはホールバーニングや共鳴発光などのサイト選択分光、更にフォトンエコーは互いに相補的な役割を果たしていくと考える。また、量子コンピューターを念頭においたコヒーレント制御の研究も進んでいくであろう。

これまでの基礎的研究や今後の研究を踏まえて、量子ドットのレーザー、光スイッチ、光メモリー、コヒーレント光素子、量子コンピューター素子などへの応用が急速に広がっていくと思われる。

本書で引用した筆者のグループの研究は、筑波大学物理学系および科学技術振興事業団「単一量子点プロジェクト」での研究である。筑波大学物理学系での多数の大学院学生諸氏や、池沼道男、奥野剛史、李定植、任紅文、菅生繁男、西研一、杉崎満、高河原俊秀、S.V. Nair、L. Zimin、I. Ignatiev 各博士との共同研究として行われた。これらの各氏の協力について感謝いたしたい。

参考文献

- 1) A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
- 2) U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer-Verlag, Berlin (1997).
- 3) S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge Univ. Press (1998).
- 4) D. Bimberg, M. Grundmann and N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley Sons (1999).
- 5) *Semiconductor Quantum Dots - Physics, Spectroscopy and Applications*, ed. by Y. Masumoto and T. Takagahara, Springer (2002).
- 6) L. Bányai and S.W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific (1993).
- 7) J.-S. Lee, S. Sugou and Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L614 (1999).
- 8) J.-S. Lee, S. Sugou and Y. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 88, 196 (2000).
- 9) J.-S. Lee, S. Sugou, H.-W. Ren and Y. Masumoto, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, 1341 (1999).
- 10) I.M. Lifshitz and V.V. Slezov, *J. Phys. Chem. Solids* 19, 35 (1961).
- 11) A.I. Ekimov, Al.L. Efros and A.A. Onushchenko, *Solid State Commun.* 56, 921 (1985).
- 12) Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* 38, 9797 (1988).
- 13) 弱い閉じ込め、強い閉じ込めの概念や量子ドット、特に CuCl 量子ドットの優れた解説として、枝松圭一、伊藤正：日本物理学会誌 53, 412 (1998) を参照されたい。
- 14) A.I. Ekimov, *Physica Scripta T* 39, 217 (1991).
- 15) T. Itoh, Y. Iwabuchi and M. Kataoka, *phys. stat. solidi (b)* 145, 567 (1988).
- 16) T. Wamura, Y. Masumoto and T. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1758 (1991).
- 17) T. Itoh and M. Furumiya, *J. Lumin.* 4849, 704 (1991).
- 18) 杉崎満、任紅文、舛本泰章：固体物理 35, 335 (2000).
- 19) T.-Y. Marzin, J.M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier and G. Bastard, *Phys. Rev. Lett.* 73, 716 (1994).
- 20) S.A. Empedocles, D.J. Norris and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3873 (1996).
- 21) P. Palinginis and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1541 (2001).
- 22) T. Yajima and Y. Taira, *J. Phys. Soc. Jpn.* 47, 1620 (1979).
- 23) R.W. Schoenlein, D.M. Mittleman, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos and C.V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1014 (1993).
- 24) D.M. Mittleman, R.W. Schoenlein, J.J. Shiang, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos and C.V. Shank, *Phys. Rev. B* 49, 14435 (1994).

- 25) U. Banin, G. Cerullo, A.A. Guzelian, C.J. Bardeen, A.P. Alivisatos and C.V. Shank, *Phys. Rev. B* 55, 7059 (1997).
- 26) P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R.L. Sellin, D. Ouyang and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* 87, 157401 (2001).
- 27) 蓄積フォトンエコーについては齋官清四郎、三上充：非線形光学計測（小林孝嘉編、学会出版センター、1996）p.55 光エコー（蓄積光エコー）の節や齋官清四郎：実験物理学講座9「レーザー測定」（櫛田孝司編、丸善、2000）p151, 4-5 非線形過渡分光（蓄積フォトンエコー）の節を参照。
- 28) W. H. Hesselink and D. A. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1991 (1979).
- 29) S. Saikan, H. Miyamoto, Y. Tosaki and A. Fujiwara, *Phys. Rev. B* 36, 5074 (1987).
- 30) S. Saikan, K. Uchikawa and H. Ohsawa, *Opt. Lett.* 16, 10 (1991).
- 31) T. Kuroda, F. Minami, K. Inoue and A.V. Baranov, *Phys. Rev. B* 57, 2077 (1998).
- 32) T. Kuroda, F. Minami, K. Inoue and A.V. Baranov, *phys. status solidi (b)* 164, 287 (1997).
- 33) M. Ikezawa and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 61, 12662 (2000).
- 34) R. Kuribayashi, K. Inoue, K. Sakoda, V.A. Tsekhomskii and A.V. Baranov, *Phys. Rev. B* 57, R15084 (1998).
- 35) ガラス中の二準位系（TLS: Two Level System）の均一幅への寄与については、総説 R. M. Macfarlane and R. M. Shelby, *J. Lumin.* 36, 179 (1987) を参照。
- 36) K. Takemoto, B.-R. Hyun and Y. Masumoto, *Solid State Commun.* 114, 521 (2000).
- 37) B.-R. Hyun, M. Furuya, K. Takemoto and Y. Masumoto, *J. Lumin.* 87-89, 302 (2000).
- 38) Y. Masumoto, M. Ikezawa, B.-R. Hyun, K. Takemoto and M. Furuya, *phys. status solidi (b)* 224, 613 (2001).
- 39) N.H. Bonadeo, J. Erland, D. Gammon, D. Park, D.S. Katzer and D.G. Steel, *Science* 282, 1473 (1998).
- 40) 永続的ホールバーニング現象の説明としては、*Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, ed. W. E. Moerner (Springer-Verlag, Berlin, 1988) が詳しい。日本語の解説としては、中塚宏樹：応用物理 63, 141 (1994) がある。
- 41) Y. Masumoto, L.G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto and T. Arai, *Mater. Sci. Eng. B* 27, L5 (1994).
- 42) K. Naoe, L.G. Zimin and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 50, 18200 (1994).
- 43) 研究の初期段階の解説として、舛本泰章：固体物理 29, 691 (1994) がある。また、量子ドットの永続的ホールバーニング現象発見前後の事情については、Y. Masumoto, L.G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto, *J. Lumin.* 64, 213 (1995) に詳しい。
- 44) Y. Masumoto, S. Okamoto, T. Yamamoto and T. Kawazoe, *phys. stat. solidi (b)* 188, 209 (1995).

- 45) Y. Masumoto and K. Sonobe, Phys. Rev. B 56, 9734 (1997).
- 46) J. Qi and Y. Masumoto, Solid State Commun. 99, 467 (1996).
- 47) M.V. Artemyev, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko and A.M. Kapitonov, Chem. Phys. Lett. 243, 450 (1995).
- 48) S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov and M.V. Artemyev, J. Appl. Phys. 79, 7139 (1996).
- 49) Y. Masumoto, K. Kawabata and T. Kawazoe, Phys. Rev. B 52, 7834 (1995).
- 50) Y. Masumoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto, Phys. Rev. B 52, 4688 (1995).
- 51) J. Valenta, J. Moniatte, P. Gilliot, B. Hönerlage, J.B. Grun, R. Levy and A.I. Ekimov, Phys. Rev. B 57, 1774 (1998).
- 52) 総説論文として Y. Masumoto, J. Lumin. 70, 386 (1996)、Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 570 (1999) および、舛本泰章：日本物理学会誌 54, 431 (1999) を参照。
- 53) 量子ドットの光イオン化として、他にオージェ過程による光イオン化がガラス中の CdS 量子ドットで提唱されている (D. I. Chepic, Al. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev and T. V. Yazeva, J. Lumin. 47, 113 (1990))。
- 54) Y. Masumoto and T. Kawazoe, J. Lumin. 6667, 142 (1996).
- 55) T. Kawazoe and Y. Masumoto, Phys. Rev. Lett. 77, 4942 (1996).
- 56) D. Kovalev, H. Heckler, B. Averboukh, M. Ben-Chorin, M. Schwartzkopff and F. Koch, Phys. Rev. B 57, 3741 (1998).
- 57) E.A. Zhukov, Y. Masumoto, E.A. Muljarov and S.G. Romanov, Solid State Commun. 112, 575 (1998).
- 58) Y. Kanemitsu, H. Tanaka, Y. Fukunishi, T. Kushida, K.S. Min and H.A. Atwater, Phys. Rev. B 62, 5100 (2000).
- 59) T. Okuno, H. Miyajima, A. Satake and Y. Masumoto, Phys. Rev. B 54, 16952 (1996).
- 60) T. Kawazoe and Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L394 (1998).
- 61) 輝尽発光については K. Takahashi: in Phosphor Handbook ed. by S. Shionoya and W.M. Yen (CRC Press, Boca Raton, 1998) p.553 を参照。
- 62) Y. Masumoto and S. Ogasawara, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L623 (1999).
- 63) S. Okamoto and Y. Masumoto, J. Lumin. 64, 253 (1995).
- 64) J. Zhao and Y. Masumoto, Phys. Rev. B 60, 4481 (1999).
- 65) N. Sakakura and Y. Masumoto, Phys. Rev. B 56, 4051 (1997).
- 66) N. Sakakura and Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4212 (1997).
- 67) L.G. Zimin, S.V. Nair and Y. Masumoto, Phys. Rev. Lett. 80, 3105 (1998).
- 68) J. Zhao, S.V. Nair and Y. Masumoto, Phys. Rev. B 63, 33307 (2001).
- 69) T. Itoh, S. Yano, N. Katagiri, Y. Iwabuchi, C. Gourdon and A.L. Ekimov, J. Lumin. 6061, 396

(1994).

70) Y. Masumoto, T. Kawazoe and N. Matsuura, *J. Lumin.* 7677 (1998) 189.

71) S. Saikan, T. Nakabayashi, Y. Kanematsu and N. Tato, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 7777.

72) 単一分子分光の総説として W.E. Moerner and T. Basché, *Angew. Chem.* 32 (1993) 457 を参照。

73) M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris and L.E. Brus, *Nature* 383, 802 (1996).

74) S.A. Empedocles and M.G. Bawendi, *Science* 278, 2114 (1997).

75) S.A. Blanton, M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3905 (1996).

76) P. Castrillo, D. Hessman, M.-E. Pistol, J.A. Prieto, C. Pryor and L. Samuelson, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 4188 (1997).

77) M.-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J.A. Prieto and L. Samuelson, *Phys. Rev. B* 59, 10725 (1999).

78) M. Sugisaki, H.-R. Ren, S.V. Nair, J.-S. Lee, S. Sugou, T. Okuno and Y. Masumoto, *J. Lumin.* 87-89, 40 (2000).

79) M. Sugisaki, H.-W. Ren, K. Nishi and Y. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4883 (2001).

80) V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U.W. Pohl, D. Bimberg and R. Steingrüber, *Phys. Rev. B* 61, 9944 (2000).

81) H.D. Robinson and B.B. Goldberg, *Phys. Rev. B* 61, R5086 (2000).

82) A.I.L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1110 (1997).

83) I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, H.-W. Ren, S. Sugou and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 60, 14001 (1999).

84) W.E. Moerner, *Science* 265, 46 (1994).

85) U. Bockelmann and G. Bastard, *Phys. Rev. B* 42, 8947 (1990).

86) H. Benisty, C.M. Sotomayor-Torrés, and C. Weisbuch, *Phys. Rev. B* 44, 10945 (1991).

87) I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, S.V. Nair, H.-W. Ren, S. Sugou and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 61, 15633 (2000).

88) Y. Masumoto, I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, V.G. Davydov, S.V. Nair, H.-W. Ren and S. Sugou, *Jap. J. Appl. Phys.* 40, 1947 (2001).

89) I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, V.G. Davydov, S.V. Nair, J.-S. Lee, H.-W. Ren, S. Sugou and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 63, 75316 (2001).

90) T. Inoshita and H. Sakaki, *Phys. Rev. B* 46, 7260 (1992).

91) N. Kirstaedter, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, D. Bimberg, V.M. Ustinov, S.S. Ruvimov, M.V. Maximov, P.K. Kop'ev, Z.I. Alferov, U. Richter, P. Werner, U. Gosele and J. Heydenreich, *Electron. Lett.* 30, 1416 (1994).

- 92) D. Bimberg, N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O.G. Schmidt, M.H. Mao, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kopev, Zh.I. Alferov, S.S. Ruvimov, U.Gösele and J.Heydenreich, *phys. stat. sol. (b)* 194, 159 (1996). 93) H. Saito, K. Nishi, Y. Sugimoto and S. Sugou, *Electron. Lett.* 35, 1561 (1999).
- 94) G.T. Liu, A. Stintz, H. Li, K.J. Malloy and L.F. Fester, *Electron. Lett.* 35, 1163 (1999).
- 95) H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou and Y. Sugimoto, *Appl Phys. Lett.* 69, 3140 (1996).
- 96) Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* 62, 225 (1993).
- 97) M. Ikezawa and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 53, 13694 (1996).
- 98) K. Nishibayashi, T. Okuno, T. Mishina, S. Sugou, H.-W. Ren and Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 2084 (2001).
- 99) T. Okuno, Y. Masumoto, M. Ikezawa, T. Ogawa and A.A. Lipovskii, *Appl. Phys. Lett.* 77, 504 (2000).
- 100) T. Takagahara, *Phys. Rev. B* 39, 10206 (1989).
- 101) Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch, N. Peyghambarian, E.L. Pollock and F.F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1805 (1990).
- 102) Y.Z. Hu, M. Lindberg and S.W. Koch, *Phys. Rev. B* 42, 1713 (1990).
- 103) Y. Masumoto, S. Okamoto and S. Katayanagi, *Phys. Rev. B* 50, 18658 (1994).
- 104) M. Ikezawa, Y. Masumoto, T. Takagahara and S. Nair, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3522 (1997).
- 105) M. Ikezawa and Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, 4191 (1997).
- 106) S. Nair and T. Takagahara, *Phys. Rev. B* 55, 5153 (1997).
- 107) L. Landin, M.S. Miller, M.-E. Pistol, C.E. Pryor and L. Samuelson, *Science* 280, 262 (1998).
- 108) E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J.M. Garcia and P.M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4991 (1998).
- 109) M. Sugisaki, H.-R. Ren, S.V. Nair, K. Nishi and Y. Masumoto, *Solid State Commun.* 117, 435 (2001).