

レーザー、顕微、近接場分光で量子ドットを探る

大阪大学大学院基礎工学研究科
物質創成専攻未来物質領域
伊藤 正

1. 半導体量子ドットの光物性

半導体のナノメートルサイズの超微粒子には、透明な過飽和固溶体中から熱処理により析出させた半導体微結晶（CuCl in NaCl, CdS in Glass など）、溶液中の化学反応により生成したコロイド半導体超微粒子（CdSe など）、分子線エピタキシー法により格子不整合界面に自己組織化された半導体微小構造（InAs on GaAs など）等、様々な形態がある。

（図1 半導体量子構造（量子ドット）の例）

これらナノメートルサイズの半導体の超微粒子は、超微粒子中の電子の振る舞いが量子力学の教科書にある井戸型ポテンシャル中の粒子の運動でほぼ近似できるため、量子点（量子ドット）と呼ばれている。散乱体となる不純物が内部に存在しなければ、半導体量子ドット中の電子の波動関数は、微粒子界面が節となるような定在波となり、量子ドット全体で電子波としてのコヒーレンスが保たれる。このことが、半導体量子ドットの電子物性に関して様々な量子サイズ効果が現れる。例えば、半導体量子ドットにバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射して作られる電子正孔対（励起子）の光物性について考えると、閉じ込め励起子の生成エネルギー、量子ドット 1 個当たりの励起子輻射遷移確率、励起子光学非線形性などの物理量が、量子ドットサイズに敏感に依存するようになる。

（図2 球形量子ドット中の電子正孔対の閉じ込め効果）

ところが、形と大きさが完全にそろったナノスケールの量子ドットの集合体を作ることには一般には困難であるため、通常の分光測定法ではたくさんの異なる形、大きさをもった量子ドット集合を一度に観測することになり、その光スペクトル（吸収や発光）には、ドットサイズや形状分布に基づくエネルギー幅の広がり（不均一幅）や発光減衰時間の分布広がりが現れる。さらに、半導体量子ドットは、体積に比して表面積の占める割合が大きく、界面を介して外界と密接につながった開放系であり、外界とのエネルギーや電子の授受がきわめて容易に起こるために、通常の半導体バルク結晶では顕著に見られない様々な表面物性が発現するところにも特徴がある。これらの性質もドットサイズに敏感に依存している。従って、多くの量子ドットを一度に捉えるマクロな測定では、様々な不均一広がりの結果、個々の量子ドットの際立った性質が一般には隠されてしまうことになる。ここに、個々の量子ドットのサイズや形とその光学的性質を対比させながら測定することの最

大の意義がある。(図3 CuCl 量子ドット集合体の発光スペクトル(左)とドットサイズ分布による不均一幅と顕微分光(右))

そこで、本サブゼミでは、半導体量子ドットの励起子光物性研究に用いられる従来型のレーザー分光法と比較しつつ、顕微分光法、近接場顕微分光法、走査電子顕微鏡と組み合わせたカソードルミネッセンス法等について、その特徴と具体的測定装置、及びその測定例をいくつか紹介する。

2. サイズ選択励起分光法

まず、励起子吸収や発光スペクトルが半導体量子ドットサイズ分布による不均一幅を持つことの証拠を示した NaCl 単結晶中の CuCl 量子ドットの例を紹介する。Cu イオンを高濃度でドーピングした NaCl 単結晶をブリッジマン法で作製し、CuCl の融点以下の温度で熱処理すると、Cu イオンが凝集し、ナノメートルサイズの CuCl 立方体量子ドットが形成される。この試料に、色素レーザーやチタンサファイアレーザーのような波長可変でスペクトル幅の狭いレーザー光を照射し、CuCl 量子ドットの幅の広がった励起子吸収帯内を共鳴励起すると、非共鳴励起時の幅広い発光帯とは異なり、スペクトル幅の極めて狭い励起子発光線が新たに現れる。(文献1) そのピークエネルギー位置は、励起光エネルギーに依存して変化する。すなわち、非共鳴励起時に現れる幅広い発光帯は発光エネルギーの異なる多数の鋭い発光線の集まりであることが容易に知れる。1つ1つの鋭い発光線が個々の量子ドットの発光に対応しているように見える。しかし、この結果は必ずしも1つの量子ドットの性質を見ていることにはならない。すなわち、量子ドットには形や形状、その他の条件が違っても同じ励起子共鳴吸収エネルギーを持つ場合が多々あるためである。

(図4 CuCl 量子ドットのサイズ選択励起発光)

それでも、サイズをかなりの程度選別することが出来るので、ピコ秒パルスレーザー照射による鋭い励起子発光線強度の時間減衰の測定から、量子ドットの励起子輻射寿命はドット体積に反比例して短くなることが分かる。これは量子ドット中の構成分子の振動子強度が最低励起子状態に集中するためであり、励起子超放射現象と呼ばれる。(文献1) 一方、発光のスペクトル線幅も低温ほど鋭くなり、ついに原子分子のスペクトル幅にも類似した10 μ eV 程度にまで狭くなり、輻射寿命で決まる線幅に近づく。このことは、量子サイズ効果による励起子準位の離散性を如実に示すものであり、自由励起子がバルク結晶中で波数空間上で分布を示すこととは大きく異なっている。(文献2)

3. 顕微蛍光分光

次に、物体の像を拡大して眺められる通常の光学顕微鏡を用いて、個々の超微粒子をどこまで区別して捉えることができるかを考えてみよう。いくら倍率の大きな顕微鏡対物レンズを用いようとも、像を鮮明に捉えられるのには限界がある。これは光の波の性質のた

めに、回折限界を超えた空間分解能を得ることはできないためである。可視域では数百ナノメートル（用いる波長の約半分程度）が限界である。従って、数十ナノメートル以下の量子ドットにおいては、その形を正確に捉えることはできない。また、量子ドット間の間隔も1ミクロン程度以上離れていないと個々のドットを区別して捉えることはできない。

それでも、これらの条件を上手く満足できる希薄分散試料を準備すれば、単一半導体量子ドットからの鋭い発光線を観測できるようになる。M.G. Bawendi 先生のグループは ZnS でコーティングされた CdSe ナノ結晶（量子ドット）をポリマーPMMA 溶液、または溶媒中に分散させてから、スピコート法により基板上に希薄に分散配置させた。顕微鏡の対物レンズを通してレーザー光を試料に照射し、試料からの発光を再び同じ対物レンズを用いて集光し、イメージ面にスリット又はピンホールを置くことによって、単量子ドットからの蛍光の測定に成功した。（文献3） その結果、単一ドットからの励起子発光の線幅は低温で異常に狭くなること、単一量子ドットからの発光が時間経過とともにオン・オフやスペクトル拡散（発光波長がふらつくこと）を繰り返す明滅現象を発見している。

ここでは、高指数面(411)GaAs 基板上に自己成長した AlGaAs-GaAs ナノ構造体の光物性を紹介する。（文献4） 原子間力顕微鏡(AFM)の観察で分かる通り、As 不足の条件で GaAs 上に成長したピット状の AlGaAs ナノ構造に沿って靴べら状の GaAs ナノ構造が表面に成長する。大きさはサブミクロンで間隔は数ミクロン離れているので、容易に1つのナノ構造のみを顕微鏡で捉えることができる。通常の集光レンズ系を用いて多くの量子構造からの発光線をまとめて観測した場合は幅広い発光帯を示すが、顕微蛍光装置で1個のナノ構造上に励起スポットを絞り込むと、数本の鋭い発光線からなる発光スペクトルへと劇的に変化する。励起スペクトルの観察から、これらの発光線は各々同一の吸収スペクトルからなるいくつかのグループに分類される。このことは、各々のグループがナノ構造体中の異なる特定部位における量子構造（量子ドット）の光物性を代表していると考えられる。励起密度を上げると新たな発光線が順次入れ替わって現れるとともに、各発光線のスペクトル幅が広がってしまうなど、1つの量子構造内に閉じ込められた複数の電子正孔対間の相関効果が顕著となり、大きな非線形光学効果を示すようになることが分かる。

（図5 GaAs ナノ構造の発光スペクトル（左：マクロ、右：顕微））

（図6 GaAs 単一量子構造からの発光の励起強度依存性）

このように、顕微蛍光法は単一量子ドット分光として個々の量子ドットの光物性を知る上で威力を発揮するが、発光を観測しているサブミクロン以下のサイズを持った量子構造の形状観察や、発光が量子構造のどの部分から光っているかなどの空間分解能に欠ける。形状観察と空間分解能の向上を可能とするのが、走査近接場顕微分光(SNOM)と走査電子顕微鏡カソードルミネッセンス分光(SEM-CL)である。

4. 近接場顕微分光法

一般の光学顕微鏡は、試料からの距離が波長に比べてはるかに大きい距離に集光レンズを置いて試料からの伝播する光を遠視野で観測しており、光に対して球面波または平面波近似が成り立つ場合を取り扱っている。一方、微小な集光レンズを試料から光波長以下の距離に置けば、伝播しない近接場光（試料表面の法線方向外側に減衰波となるため、接線方向の波長は伝播波に比べてかなり短くなる）を捉えられるので、これを用いると接線方向に沿って通常の光の回折限界を超えた解像度で微小領域の光の性質を探ることができる。このために用いる走査近接場光学顕微鏡(SNOM)はプローブ顕微鏡の一種であり、AFM（原子間力）用カンチレバーの代わりに光ファイバースプローブを用いる。光ファイバーの先端は熱による引き延ばし、または化学エッチングにより 100nm 以下の細さに先端を加工して、光が漏れないように通常はアルミや金で側面をコーティングしてある。原子間力を検知してフィードバックを掛けて、ファイバースプローブの先端（微小点光源、または微小集光レンズの役割をする）と試料との間の距離を 10 nm 程度に一定に保ちながら試料表面を X Y 走査し、試料表面の凸凹像（トポ像）と反射、透過、発光の光学強度分布を同時に測定できる。この装置を用いると、100 ナノメートル以下の空間分解能でナノ構造がどのように分布しているか、あるいは 1 つのナノ構造の凸凹像とそこでの発光分布像を一对一对応させながら測定できるところに最大のメリットがある。

（図 7 近接場光学顕微鏡におけるファイバースプローブの役割）

最近、松田一成先生達は、プローブ先端を改良し、30nm という高空間分解能を実現し、SNOM 観察の醍醐味である単一量子ドット中の発光分布の観測から、半導体量子ドット中の電子励起状態の実空間広がりに関して興味ある結果を得ている。（文献 5） 彼らは、AlAs と AlGaAs の薄膜の間に挟まれた 100nm 程度のサイズを持った GaAs 量子ドットにおいて観測される励起子と励起子分子（2 励起子）発光強度のドット内空間分布を観測したところ、励起子よりも励起子分子の方が発光の空間的広がりが小さいことを発見した。励起子の大きさ（約 14nm）はドットサイズに比べてまだ小さいため、発光の広がり励起子又は励起子分子の重心運動を表す波動関数の空間的広がりを示していると考えられる。走査トンネル顕微鏡(STM)で電子や正孔の波動関数の広がりを観測した例はあるが、光で直接観測したのはこれが初めてである。

（図 8 GaAs 量子ドットの走査近接場顕微分光（強度分布広がり））

SNOM 以外の光学測定のできるプローブ顕微鏡として、走査トンネル顕微鏡(STM)がある。これは金属探針を介して試料に荷電粒子注入ができるため、半導体ナノ構造の電子正孔再結合による発光(STM-LE)を観測できる。潮田資勝先生達は p-AlGaAs 上の p-GaAs 量子井戸構造からの発光測定に成功している。（文献 6）

5. 走査電子顕微鏡によるカソードルミネッセンス分光

走査電子顕微鏡（SEM）を用いて蛍光顕微分光が行える。走査電子顕微鏡は、集束電子線を試料に照射し、試料からの2次電子線の強度を観測して、位置に関してナノメートルの分解能で微細構造や表面形状を知ることができる。同時に電子線を照射した際に発生する蛍光X線の分析により局所部分の元素組成を知ることができることや、構成原子の電子密度に依存する反射1次電子線強度の測定により埋め込まれた異種ナノ構造でも捉えられるところに通常の顕微鏡と違った特徴がある。さらに、試料に電子線を照射すると、電子間衝突によって内部電子が励起され、その結果として、物質固有の発光が生じる。この現象はカソードルミネッセンス（CL）と呼ばれるが、試料の直近に集光鏡を設置し、電子線が照射された局所部分からの発光のみを集光できれば、微小領域からの蛍光スペクトルを高位置分解能で捉えることができると期待される。ここではCLの位置分解能、SEM-CLの応用例を関口隆史先生達の研究を紹介する形で述べたい。（文献7）

CLの位置分解能はSEMのナノスケールの分解能より、一般にかなり劣る。これは、1次電子線が試料に入射してから、物質の内部電子が励起されて光を放つまでの機構に問題がある。1次電子線は物質内部で散乱されつつ、物質から2次電子を生み出す。これらの電子からエネルギーを供給されて、物質内部に電子正孔対ができるのであるが、そこからの発光は必然的に1次電子の照射領域よりも空間的に広がることとなる。この電子の広がり程度は、大雑把に言って単位体積あたりの構成原子内の総電子数に反比例し、同時に1次電子線の運動エネルギーのほぼ $5/3$ 乗に比例する。従って、電子の加速電圧をできるだけ下げることがCLの解像度の向上につながるという、電子顕微鏡そのものの解像度とは逆の傾向を示す。熱電界放出電子銃を用いて大電流で加速電圧を1 kVまで下げると、CLにおいて100nm以下の分解能を得ることができる。これ以外にCLの空間分解能を劣化させる要素としては生成された電子正孔の拡散運動がある。絶縁体で囲まれたナノ構造の場合は電子の拡散は防げるが、ポテンシャル障壁が低い半導体量子ドットの場合は周りに拡散して広がってしまい、電子線照射場所以外の発光が混じってくる場合も考えられる。

（図9 走査電子顕微鏡によるカソードルミネッセンス（SEM-CL））

ここでは、MBE法で作製したAlGaAsにはさまれたGaAs量子ドット試料を観測した例を紹介する。10nmのAlGaAsキャップ層の下に、平均30nmのGaAs量子ドットが200nm程度の間隔でランダムに平面的に分布した構造をしている。SEMの2次電子像では個々の量子ドットは空間的に十分区別できるが、CLスペクトルには期待されるような鋭い線スペクトル構造にはならず、離散的ではあるが互いに重なった幅広いピーク構造を示す。観測位置を変えるとピーク構造の位置が変化するので、少数のドットからの発光を観測していることは間違いない。電子線照射位置の変化に対する強度変化からCLの空間分解能が100nm（加速電圧は3kV）程度と分かる。スペクトル的な広がり原因は、3 kV

に加速された 1 個の 1 次電子は約 100nm の広がり空間中に約 600 個の電子正孔対を生成する。従って、第 3 章の顕微蛍光分光の項で述べたように、1 個の量子ドット中には複数の電子正孔対が生成される高密度励起の条件に相当するために、スペクトル幅が広がる事が分かる。(図 10 GaAs 量子ドットの SEM-CL 分光像)

6. おわりに

本サブゼミでは、量子ドットの光物性を調べる顕微分光に焦点を当てて、いくつかの例を紹介した。様々な分光手法の開発がナノ構造物質の研究のブレークスルーをもたらしたといえる。ここでは述べなかったが、2 光子吸収、ポンププローブ分光、4 光波混合などの各種の非線形レーザー分光を駆使して、量子ドットの更なる特徴が解き明かされている。

さらに、このサブゼミを通じて、量子ドットの物性研究を無機半導体の研究としてのみ捉えるのではなく、化学や生命科学で取り扱う高分子やたんぱく質にも量子ドットと共通の、あるいは極めて類似した現象があること、量子ドットのレーザー・顕微分光研究がそれら異分野の接点に位置すること、このことが学際融合領域であるナノサイエンスの意外な方向への発展につながるなど興味と期待を持っていただければ幸いである。

参考文献

- 1) T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara and C. Gourdon: Size-dependent Radiative Decay Time of Confined Excitons in CuCl Microcrystals, *Solid State Commun.* 73, 271 (1990).
- 2) K. Edamatsu, T. Itoh, K. Matsuda and S. Saikan: Homogeneous linewidths and confined-phonon sidebands of the resonant exciton luminescence of CuCl quantum dots, *Phys. Rev. B* 64, 195317 (2001).
- 3) S.A. Empedocles, D.J. Norris and M.G. Bawendi, Photoluminescence spectroscopy of single CdSe Nanocrystallite quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3873 (1996).
- 4) C. Watatani, K. Edamatsu, T. Itoh, H. Hayashi, S. Shimomura and S. Hiyamizu: Confined multiexciton states of GaAs/AlGaAs quantum dots on a (411)A GaAs surface, *phys. stat. sol. (b)* 224, 353 (2001).
- 5) K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. V. Nair and T. Takagahara, Near-field optical mapping of exciton wave function in GaAs quantum dot, *Phys. Rev. Lett.* in press (2003).
- 6) T. Tsuruoka, R. Tanimoto, Y. Ohizumi, R. Arafune and S. Ushioda, Electron transport in the barriers of AlGaAs/GaAs quantum well structures observed by scanning-tunneling-microscope light-emission spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3748 (2002).
- 7) T. Sekiguchi, Development of CL for semiconductor research, Part II: Cathodoluminescence study of semiconductor nanoparticles and nanostructures using low electron beam energies, in *Nanoscale Spectroscopy and Its Applications to Semiconductor Research*, ed. By Y. Watanabe, S. Heun, G. Salvati and N. Yamamoto (Springer, 2002) pp.52-60.

これ以外に一般的な参考文献として、

- a) 伊藤正:「半導体単一微粒子の光物性と微粒子素子を目指して」レーザー研究 25, 738-744 (1997).
- b) 枝松圭一、伊藤正:「光で調べる半導体超微粒子の励起子光物性」日本物理学会誌 53, 412-421 (1998).
- c) 藤村徹、伊藤正:「フォトリック結晶と近接場分光」光学 28, 491-495 (1999).
- d) 伊藤正:「レーザー分光の基礎Ⅱ - 蛍光分光 -」レーザー研究 28, 54-59 (2000).
- e) 中島信一、伊藤正「レーザー分光の基礎 - 吸収・反射分光 -」レーザー研究 28, 121-126 (2000).

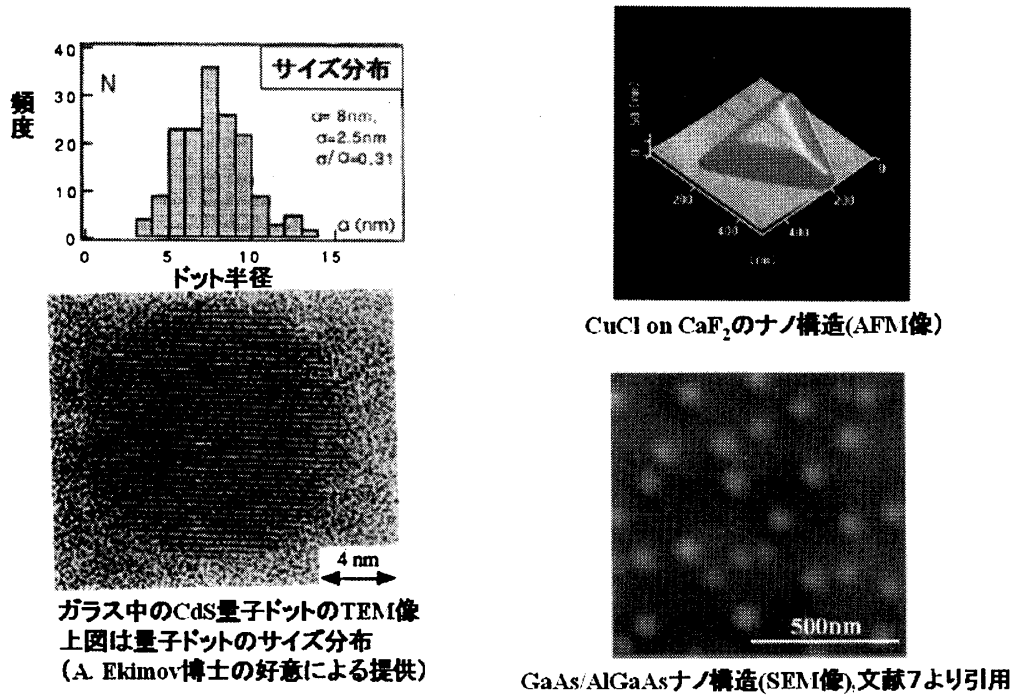
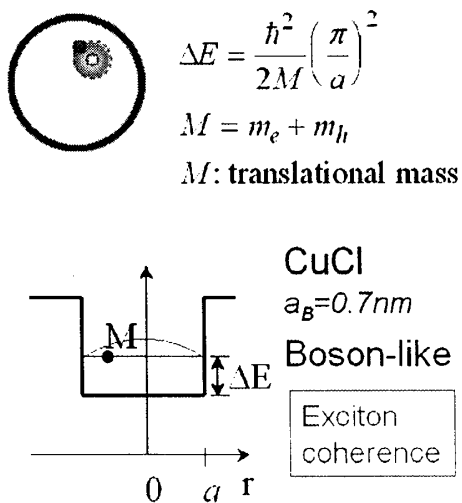


図1 半導体量子構造(量子ドット)の例

a_B : exciton Bohr radius

a : quantum dot radius

・励起子閉じ込め ($a_B < a$)



・電子正孔個別閉じ込め ($a_B > a$)

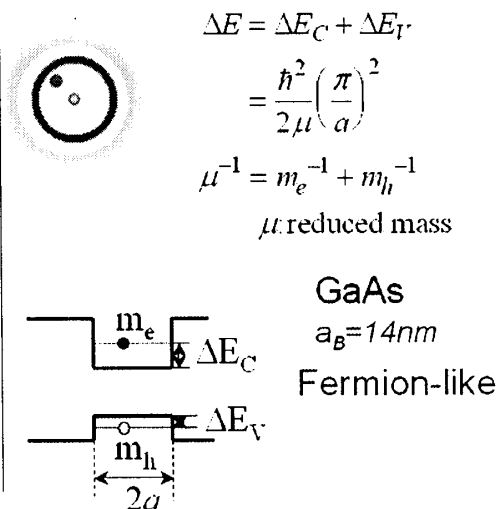
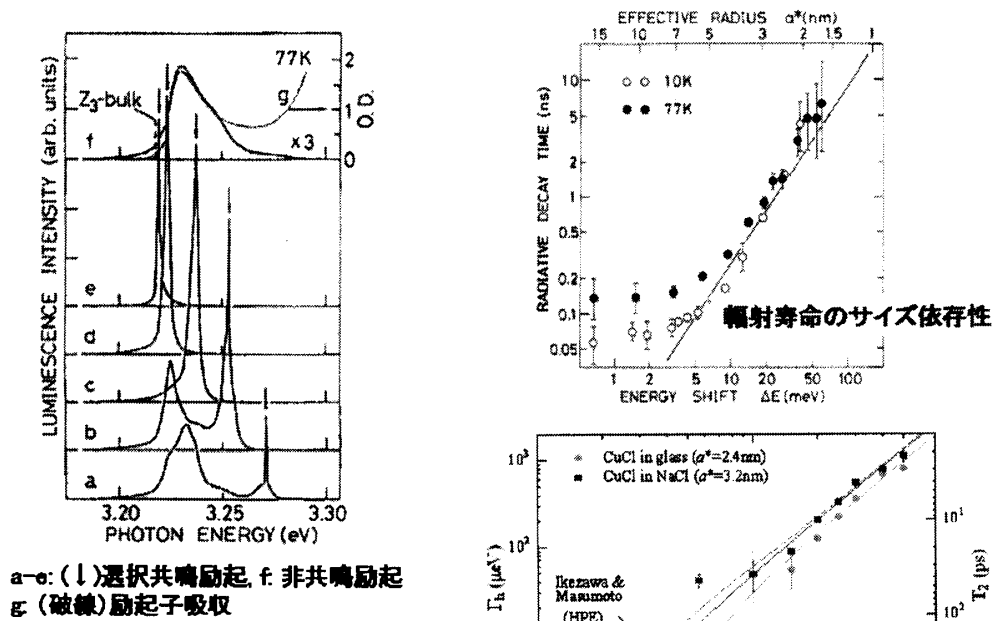
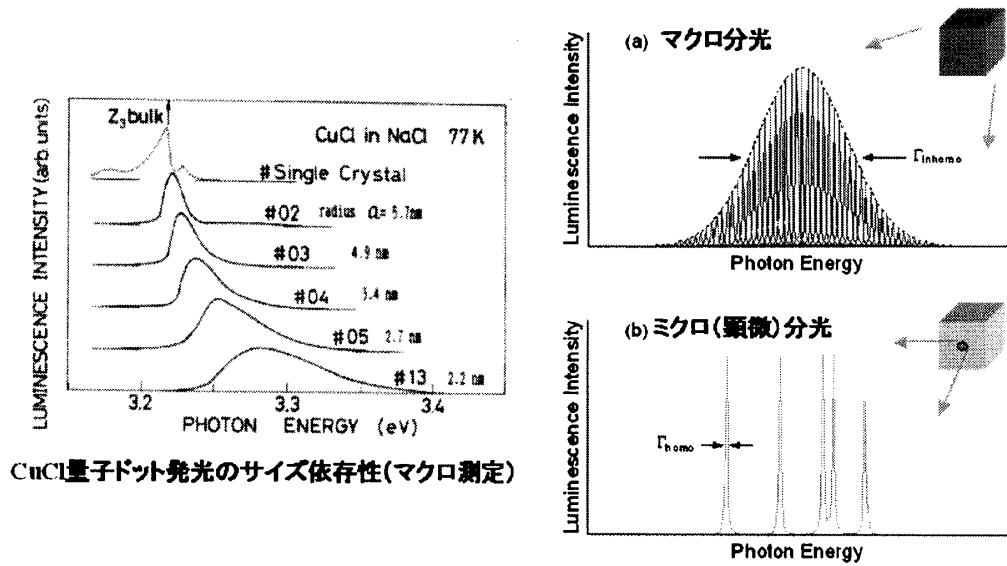


図2 球形量子ドット中の電子正孔対の閉じ込め効果



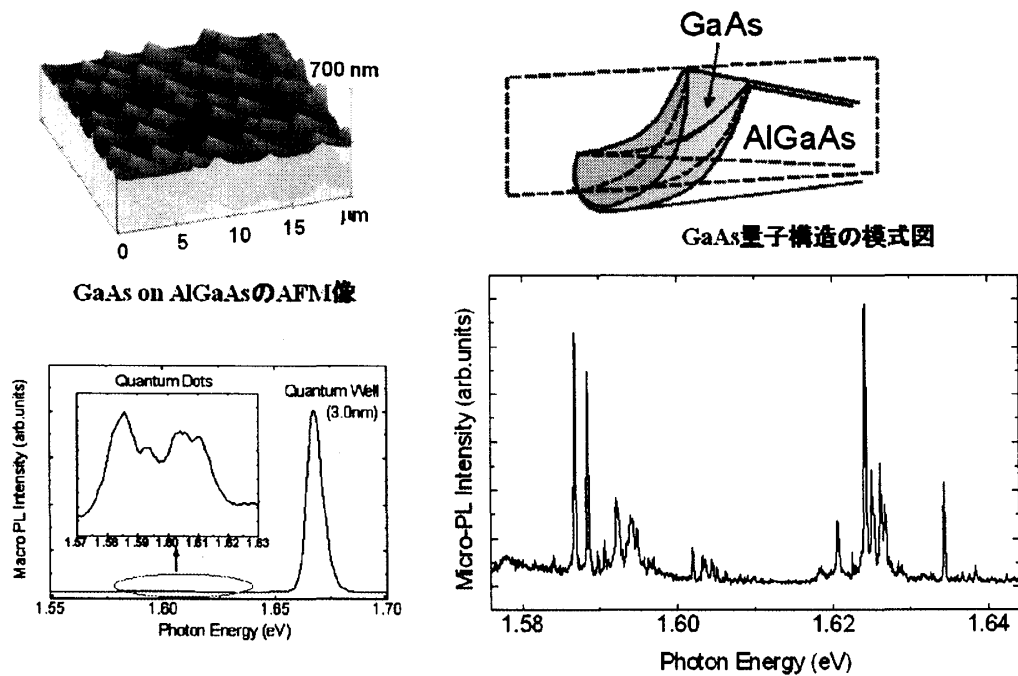


図5 GaAsナノ構造の発光スペクトル(左:マクロ、右:顕微)

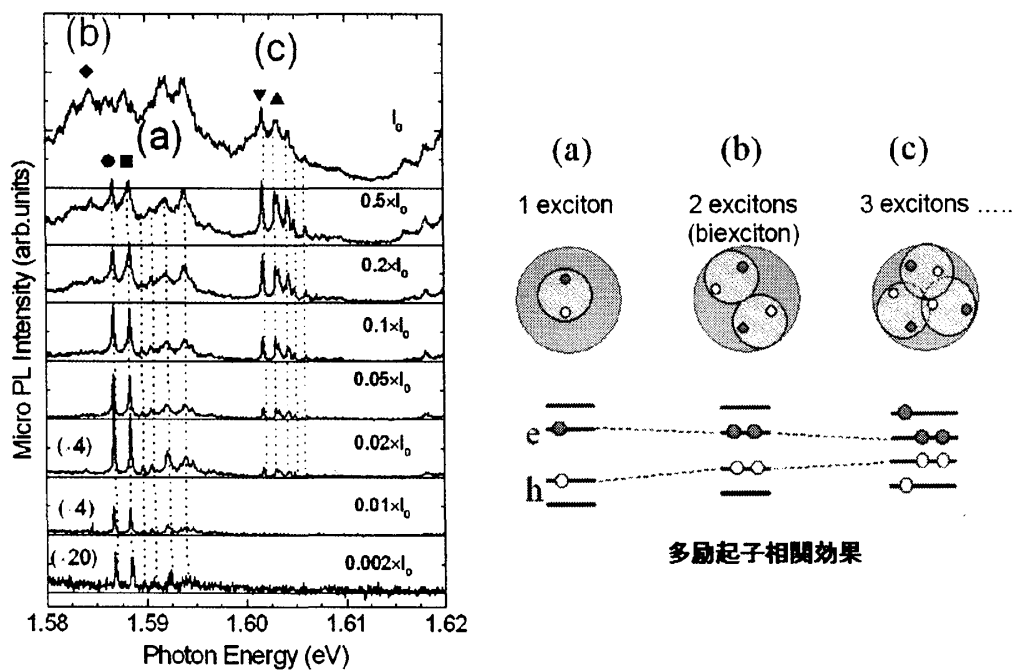


図6 GaAs単一量子構造からの発光の励起強度依存性

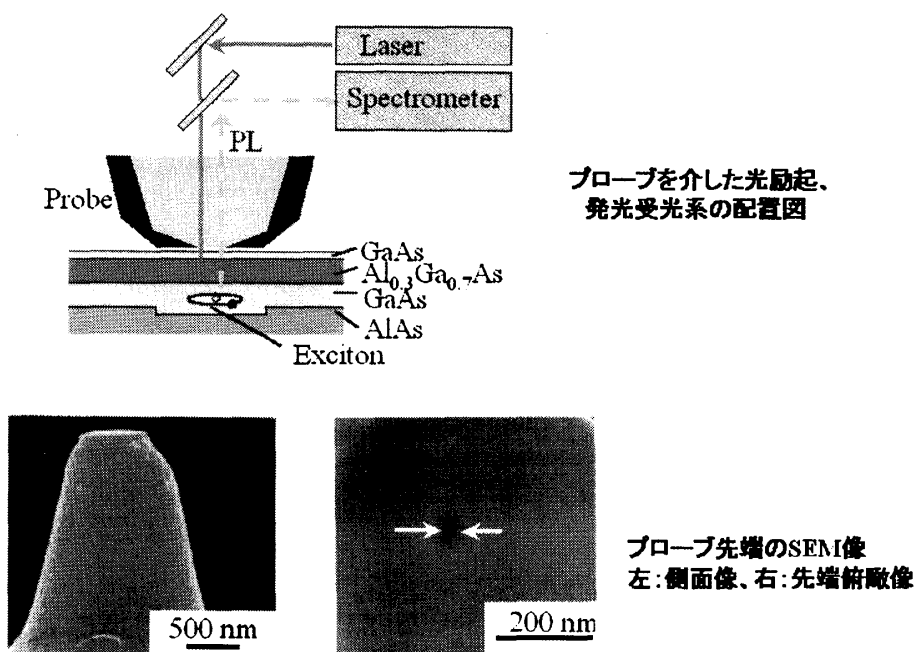


図7 近接場光学顕微鏡におけるファイバープローブの役割
(松田一成氏の好意による提供)

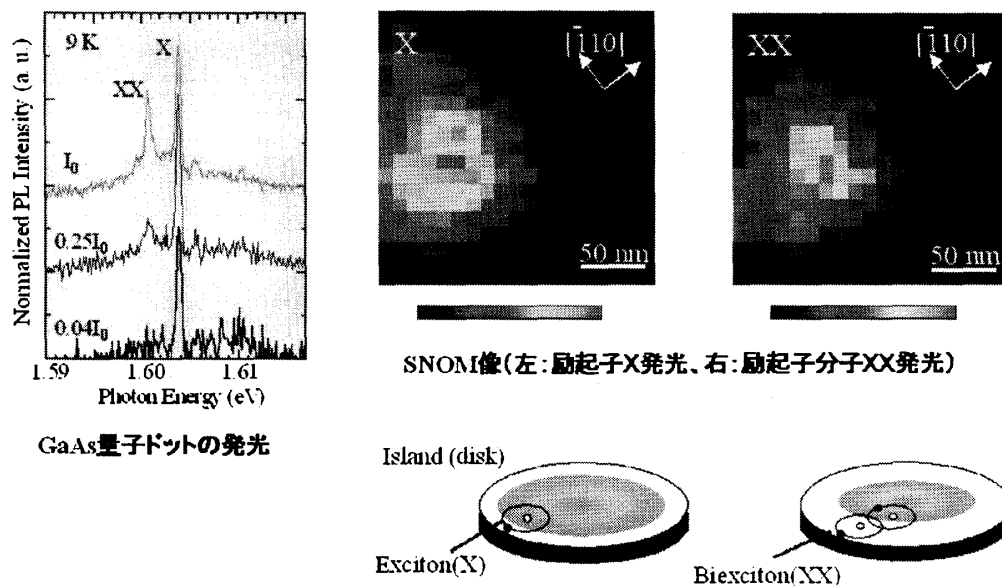
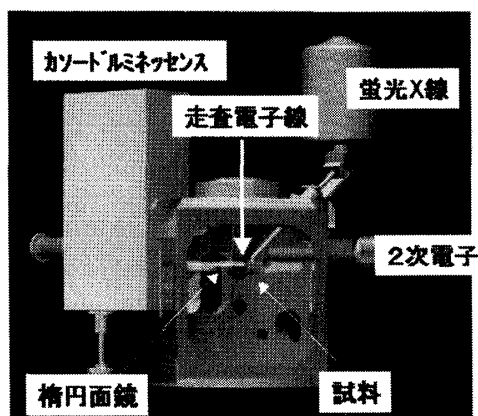
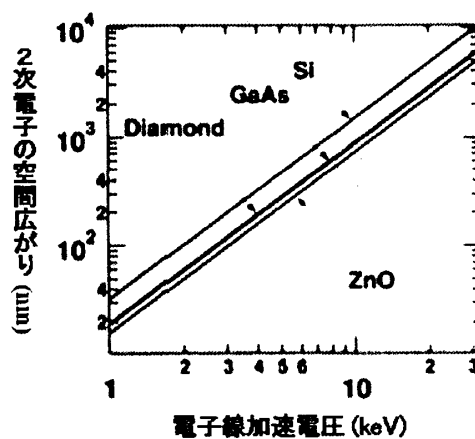


図8 GaAs量子ドットの走査近接場顕微分光(強度分布広がり)
(松田一成氏の好意による提供)

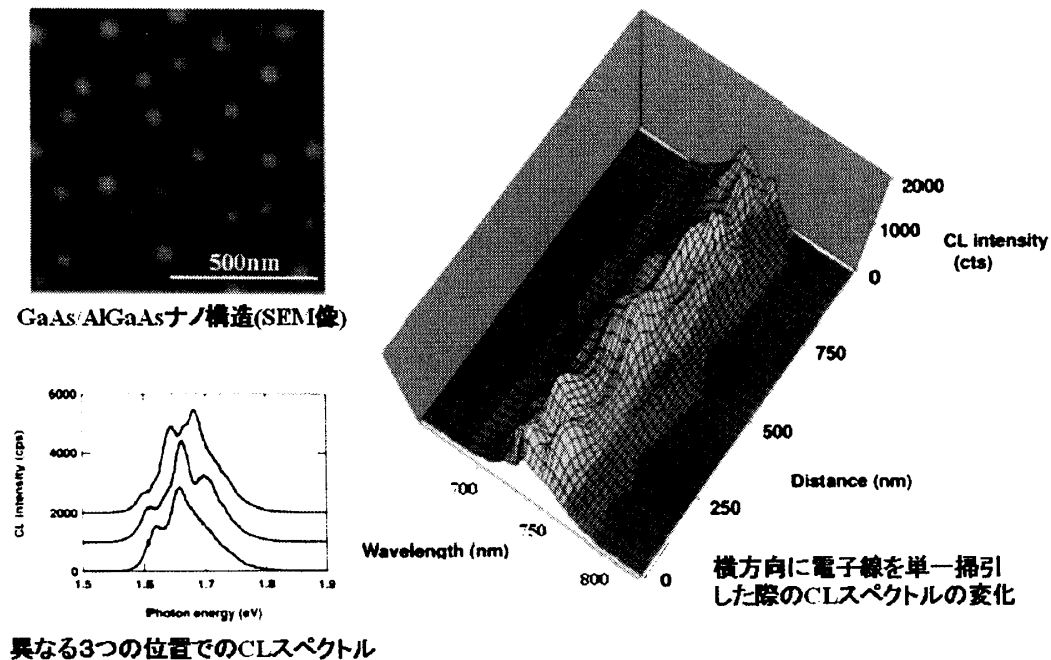


走査電子顕微鏡模式図



2次電子の空間広がりの加速電圧依存性
(関口隆史氏の好意による提供)

図9 走査電子顕微鏡によるカソードルミネッセンス(SEM-CL)



異なる3つの位置でのCLスペクトル

図10 GaAs量子ドットのSEM-CL分光像

(関口隆史氏の好意による提供)