

量子ドット中の永続的ホールバーニング

舛本 泰章

Persistent Hole Burning In Quantum Dots

Yasuaki MASUMOTO

Persistent hole burning in semiconductor quantum dots is reviewed with emphasis on phenomena, mechanism and its application.

Key words: quantum dot, persistent hole burning, optical multiple memory

分子やイオンの集合をゲストとして含む結晶、ガラスやポリマーなどの吸収スペクトルは、ホスト中にドーブされた分子やイオンのそれぞれの環境が同じではないので不均一な広がりをもつが、光による選択励起により分子やイオンが化学的に変化したり、周囲の環境がわずかに変化すると、選択励起された分子やイオンによる吸収が部分的に消失して吸収スペクトル中に穴（ホール）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*1。永続的ホールバーニングは、1つの位置に波長を変えて多くの穴を開けたり情報を記録したり読み出したりできる光多重メモリーへの応用が可能なので、これを目指した数多くの研究がある。

半導体量子ドットは、半導体微結晶（半導体ナノ結晶）ともよばれ、数ナノメートルサイズ（ $1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$ ）で、 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る。数ナノメートルサイズの結晶中に電子・正孔や励起子が閉じ込められた結果、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）。量子ドット中の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

位のようにみえることから、人工原子とよばれることもある。量子ドットが、分子やイオンに比べてきわめて大きな系にもかかわらず、永続的ホールバーニング現象を示すことが1993年に明らかになった^{1,2), *2}。サイズ分布のある量子ドットの集合の光スペクトルは量子サイズ効果のために不均一に広がるが、これだけでは永続的ホールバーニング現象は起こらない。量子ドットの電子状態が、光励起により引き起こされる界面や周囲の状況の変化にきわめて敏感に影響されることが、永続的ホールバーニング現象を起こすために必要である。これは量子ドットの電子状態を、量子ドットだけを孤立して単独でとらえるべきではなく、界面や周囲のホストと一緒にとらえて初めて理解できるという量子ドットに対する概念的な変化を要請する。

本解説では、量子ドットが、なぜ永続的ホールバーニング現象を示すかという機構、現象の意味、永続的ホールバーニングの応用や応用の限界について解説する。

1. 量子サイズ効果

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三次元的に閉じ込められる。このとき電子・正孔や励起子の波動が狭い

筑波大学物理学系（〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1） E-mail: shoichi@sakura.cc.tsukuba.ac.jp

*1 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：“光化学ホールバーニングのダイナミクスとその応用”，*応用物理*, **63** (1994) 141-147 がある。

*2 研究の初期段階の解説として、舛本泰章：“半導体ナノクリスタルの永続的ホールバーニング”，*固体物理*, **29** (1994) 691-697 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: “Observation of persistent spectral hole-burning in semiconductor nanocrystals,” *J. Lumin.*, **64** (1995) 213-221 に詳しい。

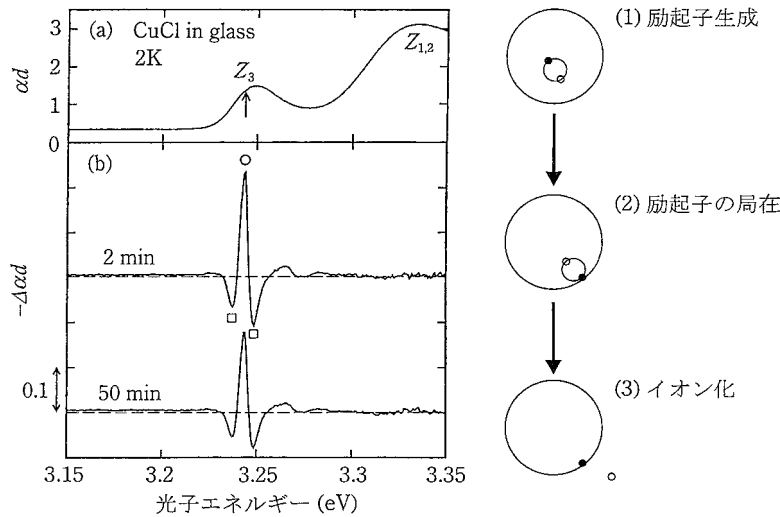


図1 ガラス中のCuCl量子ドット(平均半径=2.5 nm)の永続的ホールバーニングスペクトル(2K)。(a)は吸収スペクトルで、矢印の位置を励起後、2分経過後と50分経過後の吸収スペクトルの変化を(b)に示す。共鳴ホール(O)の両脇にアンチホールとよばれる吸収の増加(□)が観測される。右図は量子ドットが光励起され、イオン化されて永続的ホールバーニングに至る過程を示す。[文献7, 8), *4から転載]

空間に閉じ込められ、これらの物質波の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もち量子化される。したがって、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。ドットのサイズが電子・正孔や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、量子サイズ効果とよばれる。運動エネルギーが量子化されるだけでなく、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。

三次元の閉じ込めは、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、3つのモデルa, b, cに分けて考えることができる^{3-5), *3}。モデルaは、 $R \gg a_B$ (弱い閉じ込め; 励起子閉じ込め)の場合、励起子の並進運動が量子化される。モデルbは、 $R \ll a_B$ (強い閉じ込め; 電子・正孔個別閉じ込め)の場合、電子と正孔の運動エネルギーが別々に量子化され、電子・正孔間のクーロンエネルギーの変化は小さな補正項となる。モデルcは、 $R \sim a_B$ (中間的閉じ込め)の場合、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。実際、これらの分類は実験で観測される量子ドットの吸収スペクトルの高エネルギーシフトをよく説明する⁶⁾。

2. 量子ドットの永続的ホールバーニング現象とその機構と応用

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周囲にトラップされ、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うので、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1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^{7, 8)}。

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量子ドットのような弱い閉じ込め系だけでなく、CdTe,⁹⁾ CdSe,⁷⁾ CdS¹⁰⁻¹²⁾ やCuI¹³⁾の量子ドットのような強い閉じ込め系やCuBr量子ドット^{14, 15)}のような強い閉じ込めと弱い閉じ込めの中間に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*4。したがって、周囲にトラップのあるよう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ときに一般的に観測される過渡的ホールバーニングで

*3 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：“光で探る半導体超微粒子の励起子物性”，日本物理学会誌，53 (1998) 412-421を参照されたい。

*4 総説論文としてY. Masumoto: “Persistent hole burning in semiconductor nanocrystals,” J. Lumin., 70 (1996) 386-399, Y. Masumoto: “Persistent spectral-hole-burning in semiconductor quantum dots and its application to spectroscopy,” Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 570-576, および、舩本泰章: “分子のようにふるまう半導体量子点—永続的ホールバーニングと間欠的発光現象—”，日本物理学会誌，54 (1999) 431-439を参照。

は、ホールの深さが励起状態の占有確率に比例しているの
 で、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
 外の不均一な広がりの原因が確かに存在することを示して
 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^{7,14,*4}。このこ
 とは、減衰定数が何桁にもわたって連続的に広く分布して
 いることを意味しており、高さや厚みが広く分布している
 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。このと
 き、量子ドットはイオン化することとなる。

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体の励起トリオンが生成される。この
 3体の励起トリオンが生成されていることは、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が観測されることにより確
 かめられた^{16,17}。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2にみられるように、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個の電子と2個の正孔から
 構成され、これらはトリオンともよばれる。あらかじめ紫

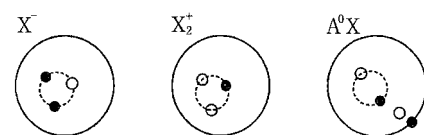
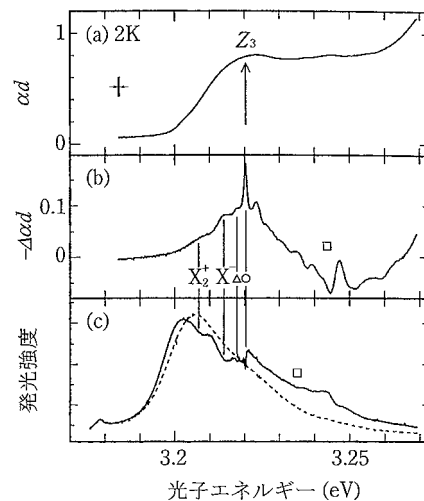


図2 (a) 結晶中のCuCl量子ドットの吸収スペクトル、(b) 矢印の位置を色素レーザーで照射後の吸収スペクトルの変化、(c) ルミネセンスの変化。図中の記号はそれぞれ、共鳴ホール (○)、閉じ込められた音響フォノンのサイドバンド (Δ)、吸収の増大 (\square)、イオン化励起子 (X^-)、イオン化励起子分子 (X_2^+)、中性アクセプターに束縛された励起子 (A^0X) の模式図。中性アクセプターに束縛された励起子のルミネセンス構造は色素レーザーの光子エネルギーが3.23 eVより高エネルギー側にあるとき見えてくる。
 [文献8, 17), *4から転載]

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意味しており、1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。

同様なルミネセンスの永続的ホールバーニング現象は、

ポーラス Si¹⁸⁾, アルミナ細孔中に成長された InP 量子細線¹⁹⁾, 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²⁰⁾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、ゲストと宿主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1の右側に示すよう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、次に電子（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こととなり、スペクトルホールが開くこととなる。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²¹⁾。

このよう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起こるためには、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ほどの程度だろうか。永続的ホールバーニングは空間の一か所に何か所もエネルギー軸上に穴をあけることができるために、光多重メモリーへの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も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が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²²⁾。

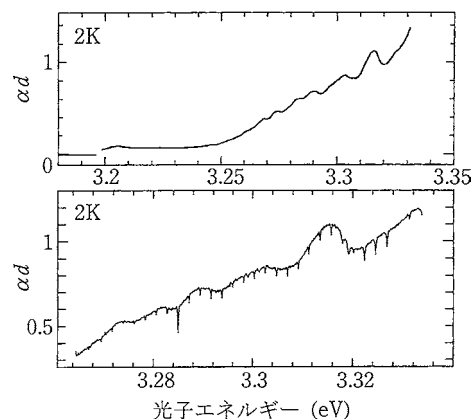


図3 光多重永続的ホールバーニングの実例. NaCl結晶中の立方体形状の CuCl 量子ドットの吸収スペクトルと 3.268 eV から 3.33 eV までのエネルギー範囲を 29 か所、等間隔に色素レーザーを照射後に測定した吸収スペクトル. 3.283 eV の位置は 3 倍の積算励起強度で照射し、3.328 eV の位置は撃ち渡らしている. こうしたホールバーニングの痕跡は低温で数時間以上保たれる. [文献 8), *4 から転載]

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 3)。

光多重メモリーへの応用上最も障害になるのは、量子ドットの永続的ホールバーニングが室温では観測されないことである。低温で量子ドットの吸収スペクトルにホールを開け、これが温度上昇とともに何度まで保たれているかを調べた例を図 4 に示す。この例ではガラスにドーブされた CuBr 量子ドットのホールバーニングを 15K で行い、その後温度を $T (< 225\text{K})$ まで上昇させ、再び 15K まで下げて観測するとホールが残っているが、225K 以上に上昇させ、再び 15K まで下げて観測すると開いたホールの痕跡が消えてしまうことを示している。永続的ホールの安定性の温度上限は 225K と評価される。温度上昇とともに永続的ホールの痕跡が消えるのは、トラップされた電子または正孔が熱的にポテンシャルを超えて再結合して永続的ホールバーニングが解消されることで説明される。また、電子・正孔対とフォノンとの相互作用のため、温度上昇は均一幅を広げ、ホールの幅も広げることにもなるので波長多重度

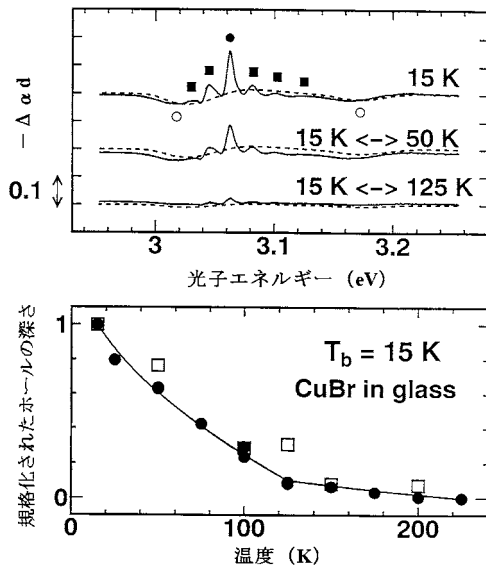


図4 ガラスにドーパされたCuBr量子ドットの永続的ホールバーニングの温度サイクルとサイクル温度安定性。15Kでホールバーニングを行い、その後温度をT(K)まで上昇させ、再び15Kまで下げてホールを観測。[文献7,17], *4から転載]

は落ちてくる。このように、量子ドットの永続的ホールバーニングの光多重メモリーへの応用上最も問題になるのは、ホールの保存が室温までもたないことと、波長多重度が温度上昇で下がることである。

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5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ことになる。

長波長の光励起により短波長の光を発する現象は輝尽発光とよばれ、X線イメージングプレートに実用例がある^{*5}。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いだされている²³⁾。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)等で輝尽励起することで観測された。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

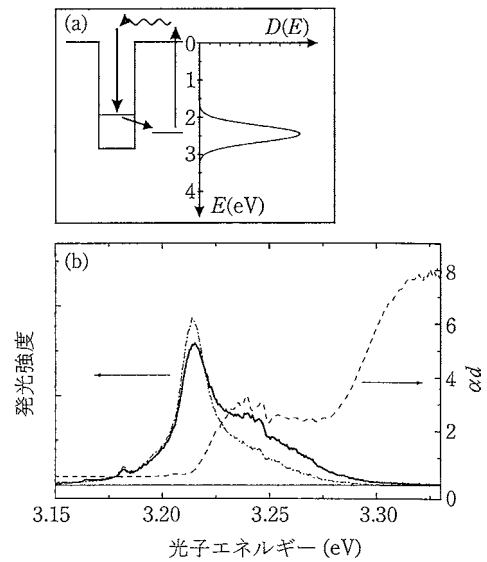


図5 (a) 量子ドットにおける輝尽発光の機構。量子ドットの光イオン化で界面や周囲へのキャリアのトラップが起こり、トラップされたキャリアを光励起により母体の伝導帯に上げると再び量子ドットに帰って、量子ドットに残されていたキャリアと再結合して発光する。実験的に求められたトラップの状態密度分布を右側に示す。(b) 2KにおけるNaCl結晶中のCuCl量子ドットの吸収スペクトル(破線)、発光スペクトル(一点鎖線)と輝尽発光スペクトル(実線)。[文献8,23]から転載]

類似性がみられ、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、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⁺にとらえられCu²⁺(またはCu⁰)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²⁴⁾。

3. 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

*5 輝尽発光についてはK. Takahashi: "Photostimulable phosphors for radiographic imaging," *Phosphor Handbook*, eds. S. Shionoya and W. M. Yen (CRC Press, Boca Raton, 1998) pp. 553-559を参照。

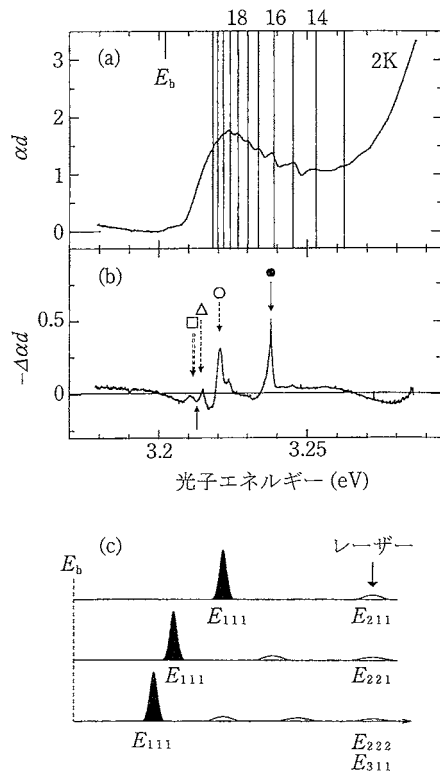


図6 (a) NaCl 結晶中の立方体形状の CuCl 量子ドットの吸収スペクトル。縦線は立方体形状を仮定して励起子閉じ込めモデルにより計算された量子準位を表す。(b) 黒丸の位置を色素レーザーで照射後の吸収スペクトルの変化。照射位置に永続的ホールバーニングによる共鳴ホールと、低エネルギー側に、 $E = E_b + (E_1 - E_b) / i$ の位置にサイドバンドホールが開く。ただし、 i は 2 (○), 3 (△), 3.67 または 4 (□) で、 E_1 は色素レーザーのエネルギー、 E_b はバルク結晶のエネルギーである。(c) 永続的ホールバーニングスペクトルは量子箱中で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 8, 27], *4 から転載]

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^{25, 26)}、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^{27, 28)}、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^{29, 30)}。

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³¹⁾。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ほか、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

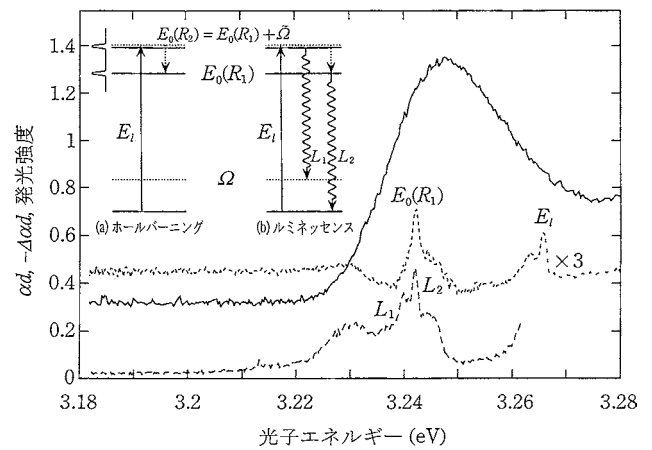


図7 CuCl 量子ドットの吸収スペクトル (実線)、共鳴発光スペクトル (破線) および永続的ホールバーニングスペクトル (点線)。縦波光学フォノンのフォノンサイドバンドは、 E_1 の同じエネルギーを励起して、共鳴発光のフォノンサイドバンドで観測した場合と、永続的ホールバーニングの擬フォノンサイドバンドでみた場合で異なる。これは、電子基底状態にある場合と励起状態にある場合で縦波光学フォノンのエネルギーが異なり、永続的ホールバーニングが後者を観測するのに対して、共鳴発光が前者、後者両方を観測しているとして理解できる。[文献 8], *4 から転載]

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 6)^{27, 28)}。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きわめて小さな系ではじ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とき、基底状態にあるときと比べて、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 7)、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^{29, 30)}。

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性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性を温度の関数として測定し、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³²⁾。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、その半値幅はきわめて狭く

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に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、さら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 ($\Gamma = \Gamma(0K) + AT$) 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ようになり、均一幅が広がり始める。

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時間領域から求める際にも利用できる。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みるには適しているが、0.1 meVをきるようなきわ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。特に永続的ホールバーニングを示す量子ドットでは、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”を用いて微弱光により位相緩和時間を測定することができる^{*6}。蓄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、蓄積フォトンエコーを用いた量子ドットのスペクトル均一幅の測定に応用されている⁸⁾。

文 献

- 1) Y. Masumoto, L. G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto and T. Arai: "Persistent spectral hole burning in semiconductor microcrystals," *Mater. Sci. Eng. B.*, **27** (1994) L5-L9.
- 2) K. Naoe, L. G. Zimin and Y. Masumoto: "Persistent spectral hole burning in semiconductor nanocrystals," *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 18200-18210.
- 3) A. D. Yoffe: "Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems," *Adv. Phys.*, **42** (1993) 173-262.
- 4) A. I. Ekimov, Al. L. Efros and A. A. Onushchenko: "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Commun.*, **56** (1985) 921-924.
- 5) Y. Kayanuma: "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape," *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 9797-9805.
- 6) A. I. Ekimov: "Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix," *Phys. Scr.*, T, **39** (1991) 217-222.
- 7) Y. Masumoto, S. Okamoto, T. Yamamoto and T. Kawazoe: "Persistent spectral hole-burning phenomenon of semiconductor quantum dots," *Phys. Stat. Solidi (b)*, **188** (1995) 209-219.
- 8) 舛本泰章: 人工原子, 量子ドットとは何か. 大槻義彦編, 現代物理最前線 6 (共立出版, 2002).
- 9) Y. Masumoto and K. Sonobe: "Size-dependent energy levels of CdTe quantum dots," *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 9734-9737.
- 10) J. Qi and Y. Masumoto: "Spectral hole burning in CdS nanocrystals embedded in polyvinyl alcohol," *Solid State Commun.*, **99** (1996) 467-472.
- 11) M. V. Artemyev, S. V. Gaponenko, I. N. Germanenko and A. M. Kapitonov: "Irreversible photochemical spectral hole burning in quantum-sized CdS nanocrystals embedded in a polymeric film," *Chem. Phys. Lett.*, **243** (1995) 450-455.
- 12) S. V. Gaponenko, I. N. Germanenko, A. M. Kapitonov and M. V. Artemyev: "Permanent spectral hole-burning in semiconductor quantum dots," *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 7139-7142.
- 13) Y. Masumoto, K. Kawabata and T. Kawazoe: "Quantum size effect and persistent hole burning of CuI nanocrystals," *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 7834-7837.
- 14) Y. Masumoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto: "Observation of persistent spectral hole burning in CuBr quantum dots," *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 4688-4691.
- 15) J. Valenta, J. Moniatte, P. Gilliot, B. Hönerlage, J. B. Grun, R. Levy and A. I. Ekimov: "Dynamics of excitons in CuBr nanocrystals: Spectral-hole burning and transient four-wave-mixing measurements," *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 1774-1783.
- 16) Y. Masumoto and T. Kawazoe: "Luminescence hole burning in semiconductor quantum dots," *J. Lumin.*, **66-67** (1996) 142-145.
- 17) T. Kawazoe and Y. Masumoto: "Luminescence hole burning and quantum size effect of charged excitons in CuCl quantum dots," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 4942-4945.
- 18) D. Kovalev, H. Heckler, B. Averboukh, M. Ben-Chorin, M. Schwartzkopff and F. Koch: "Hole burning spectroscopy of porous silicon," *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 3741-3744.
- 19) E. A. Zhukov, Y. Masumoto, E. A. Muljarov and S. G. Romanov: "Pump-probe studies of photoluminescence of InP quantum wires embedded in dielectric matrix," *Solid State Commun.*, **112** (1998) 575-580.
- 20) Y. Kanemitsu, H. Tanaka, Y. Fukunishi, T. Kushida, K. S. Min and H. A. Atwater: "Visible light emission from GaAs nanocrystals in SiO₂ films fabricated by sequential ion implantation," *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 5100-5108.
- 21) T. Okuno, H. Miyajima, A. Satake and Y. Masumoto: "Exciton localization and decomposition dynamics in cuprous halide nanocrystals," *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 16952-16957.
- 22) T. Kawazoe and Y. Masumoto: "Exciton localization and decomposition dynamics in cuprous halide nanocrystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L394-L397.
- 23) Y. Masumoto and S. Ogasawara: "Photostimulated Luminescence of CuCl Quantum dots in NaCl crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) L623-L625.
- 24) 舛本泰章: 日本国特許第 3529654 (2004. 3. 5).
- 25) S. Okamoto and Y. Masumoto: "Observation of confined acoustic phonons in semiconductor nanocrystals by means of the

^{*6}蓄積フォトンエコーについては、齋官清四郎, 三上 充: "光エコー (蓄積光エコー)", 非線形光学計測, 小林孝嘉編 (学会出版センター, 1996) pp. 55-73 や, 齋官清四郎: "非線形過渡分光 (蓄積フォトンエコー)", 櫛田孝司編, 実験物理学講座 9 レーザー測定 (丸善, 2000) pp. 151-166 を参照。

- persistent spectral hole-burning spectroscopy," *J. Lumin.*, **64** (1995) 253-258.
- 26) J. Zhao and Y. Masumoto: "Size dependence of confined acoustic phonons in CuCl nanocrystals," *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 4481-4484.
- 27) N. Sakakura and Y. Masumoto: "Persistent spectral-hole-burning spectroscopy of CuCl quantum cubes," *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 4051-4055.
- 28) N. Sakakura and Y. Masumoto: "Observation of Excited State Excitons in CuCl Quantum Cubes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 4212-4215.
- 29) L. G. Zimin, S. V. Nair and Y. Masumoto: "LO phonon renormalization in optically excited CuCl nanocrystals," *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 3105-3108.
- 30) J. Zhao, S. V. Nair and Y. Masumoto: "Exciton-phonon coupled states in CuCl quantum cubes," *Phys. Rev. B*, **63** (2000) 033307.
- 31) T. Itoh, S. Yano, N. Katagiri, Y. Iwabuchi, C. Gourdon and A. L. Ekimov: "Interface effects on the properties of confined excitons in CuCl microcrystals," *J. Lumin.*, **60-61** (1994) 396-399.
- 32) Y. Masumoto, T. Kawazoe and N. Matsuura: "Exciton-confined-phonon interaction in quantum dots," *J. Lumin.*, **76-77** (1998) 189-192.

(2010年4月15日受理)