

# 舛本単一量子点プロジェクトの研究成果

## 目次

1. 量子点の自己組織的次元配列	2
2. エリプソメトリによる量子点形成その場観察と分子層成長時の信号振動	4
3. InGaAs 量子点ペアの電子結合	6
4. 量子点の光学異方性	8
5. 量子点の明滅現象	10
6. 量子点中の多励起子状態	12
7. 量子点中のフォノンやフォノン緩和	14
8. ナノ結晶シリコンの電氣的・光学的性質	17
9. EuSiO ナノ結晶の白色電界発光	19
10. II-VI 族半導体ナノ結晶中の不純物イオンの発光特性	21

## 1. 量子点の自己組織的二次元配列

高指数面方位基板を用いて量子点の1次元配列の自己組織的形成を行う。

### 研究成果の概要

Stranski-Krastanovモードエピタキシャル成長による量子点形成には歪みの効果が強く反映される。すなわち、量子点は下地に形成された歪み場に沿って自己組織的に配列する。本研究では歪み場形成の目的から高指数面方位の(n11)(n=2-4)GaAs 基板上に InGaAs 量子点/GaAs バリア層の多重周期構造を MOVPE により作製し(図1)、量子点の1次元配列を実現した。図2に(311)基板上に成長した量子点の積層周期数依存性を示す。量子点が積層周期数の増加に伴い[011]方向(表面での原子列の配列方向に一致)へ自発的に配列していく様子がわかる。このような自然配列は(n11)基板上の量子点多層化によってのみ見られ、(n11)基板の結晶構造の非対称性が下地層からの蓄積歪みに異方性を与えることが契機になっていると考えられる。(411)及び(211)基板上成長ではステップの効果を反映してさらに直線性の良好な配列が形成される(図3)。

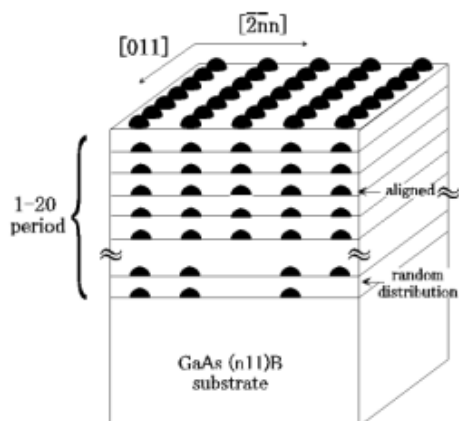


図1 (n11)基板上成長量子点列

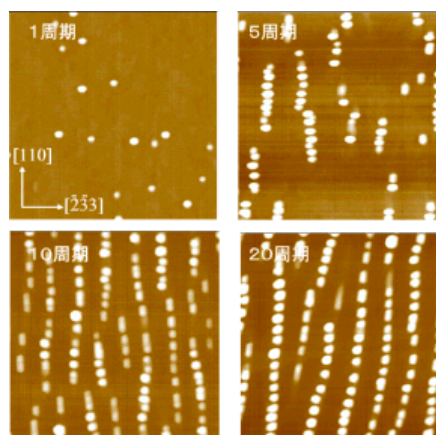


図2 (311)基板上成長 InGaAs/GaAs 多層周期量子点列の表面 AFM 像

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 偏光特性を利用した面型光デバイス
- 2) 非線形光デバイス

### 特許出願

なし

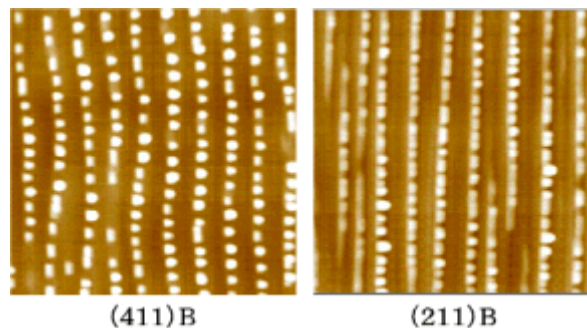


図3 (411),(211)B基板上成長量子点列

## 報告書他

- 1) Jeong-Sik Lee, Mitsuru Sugisaki, Hong-Wen Ren, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. Spontaneous lateral alignment of multistacked  $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$  quantum dots on GaAs (311)B substrate. *J. Cryst. Growth*, 200 (1999) 77.
- 2) Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. Spontaneous nanostructure formation on GaAs (211)B substrate. *J. Cryst. Growth*, 205 (1999) 467.
- 3) Jeong-Sik Lee, Mitsuru Sugisaki, Hong-Wen Ren, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. Spontaneous one-dimensional lateral alignment of multistacked InGaAs quantum dots on GaAs (n11)B substrates. *Physica E*, 7 (2000) 303.
- 4) Jeong-Sik Lee, Kenichi Nishi, and Yasuaki Masumoto. Low-index facet formation in InGaAs islands on GaAs (n11)B substrates. *J. Cryst. Growth*, in press.

〔研究者名〕 李 定植

## 2. エリプソメトリによる量子点形成その場観察と分子層成長時の信号振動

エリプソメトリ法を用いて、MOVPE 法による量子点成長の"その場"観察を行う。

### 研究成果の概略

MOVPE 成長においては、MBE 等における反射電子線回折のような電子線をプローブとしたその場観察手段が、雰囲気中の散乱のため使用できない。本研究では、MOVPE のその場観察手法としてエリプソメトリ法 (図 1) を採用し、量子点形成のその場観察への適用を研究した。光源のレーザー光の波長を材料の吸収特性に合わせる等の手段により、実用レベルの S/N 比で、その場観察を実現した。図 2 に InGaAs 薄膜成長及び量子点形成におけるエリプソメトリ信号軌跡を示す。2 次元成長時の成長軌跡は基板/成長膜界面と表面で反射したプローブ光の干渉から螺旋軌道を描く。これに対して InGaAs 量子点形成時には変曲点がある。図 1 を詳細に見ると量子点形成前の軌道に微細な振動が認められる。この振動はホモエピタキシャル成長中に明瞭に認められ (図 3)、振動の周期と成長後の膜厚測定から得られた成長速度との対応から 1 分子層毎の成長に対応していることが確認された。

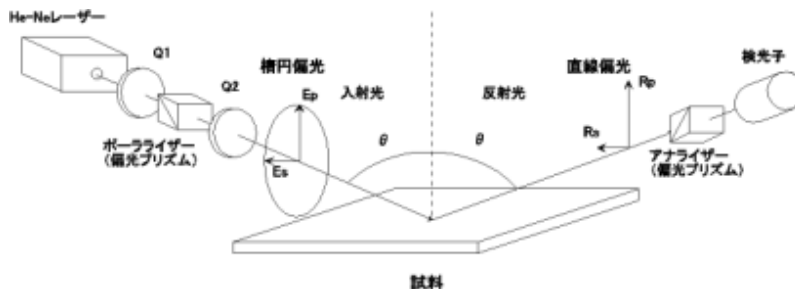


図 1 エリプソメーターの概略

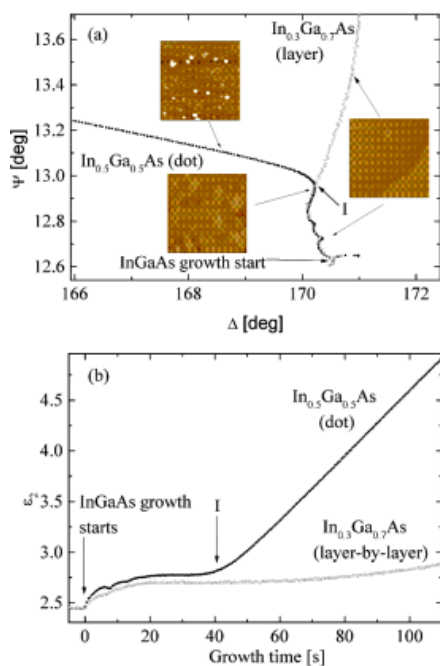


図 2 量子点形成時とホモレイヤー成長時のエリプソメトリ信号の軌跡

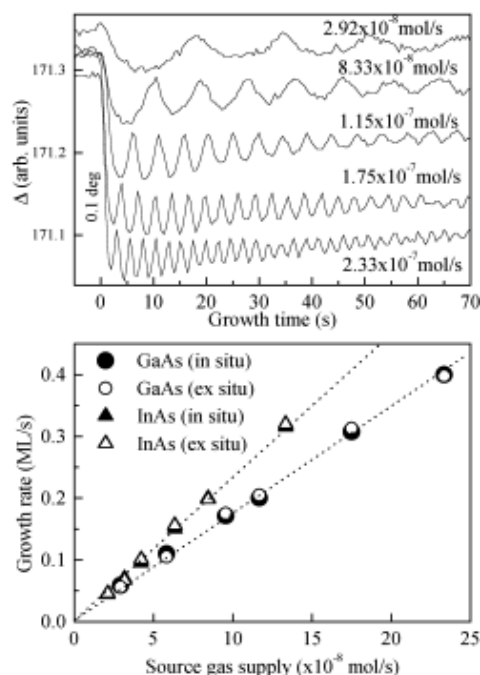


図 3 GaAs 成長中のエリプソ信号軌跡及び成長速度と振動周期の関係

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 気相薄膜成長の実時間観測装置
- 2) 原子層成長の実時間観測
- 3) 量子点成長の実時間観測

### 特許出願

なし

### 報告書他

- 1) Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, Hong-Wen Ren, Yasuaki Masumoto and Kaori Kurihara In-situ monitoring of  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  quantum dot formation during metalorganic vapor phase epitaxy by fast-nulling ellipsometry. *Applied Surface Science*, 141 (1999)114.
- 2) Jeong-Sik Lee, Hong-Wen Ren, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. In situ ellipsometric study of the formation process of metalorganic vapor-phase epitaxy-grown quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (1999) 1341.
- 3) Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. Real-time observation of ellipsometry oscillation during GaAs layer by layer growth by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* 38 (1999) L614.
- 4) Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. In situ observation of ellipsometry monolayer oscillations of metalorganic vapor-phase epitaxy-grown III-V compound materials. *J. Cryst. Growth*, 209 (2000) 614.
- 5) Jeong-Sik Lee, Shigeo Sugou, and Yasuaki Masumoto. Mechanism of ellipsometry monolayer oscillations during metalorganic vapor-phase epitaxy. *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 196.
- 6) Jeong-Sik Lee and Yasuaki Masumoto. Real time monitoring of Real time monitoring of ellipsometry monolayer oscillations during metalorganic vapor-phase epitaxy. *J. Cryst. Growth*, in press.

〔研究者名〕 李 定植

### 3. InGaAs 量子点ペアの電子結合

InGaAs ペア量子点を InP ストレッサーを利用して形成し、量子点間の電子の結合を調べる。

#### 研究成果の概要

InGaAs/GaAs 量子井戸層の表面に島状の InP を設け、歪みによりバンド構造を局所的に変化させることによって量子点を形成することが出来る (図 1)。二重量子井戸構造にこの方法を適用して、量子点ペアを作製した。量子点ペアにおいては、片方の量子点の電子が他方の量子点の電子と結合することが可能である。本研究においては、電子の結合の強さを量子井戸のバリア層の厚さ、(片方の量子井戸の) In 組成を変えて詳細に調べた。バリア層の厚みが 4nm 以下のとき、強い結合を観測した (図 2、3)。基底状態と励起状態の結合、及び 2 つの基底状態の反結合の様子をフォトルミネッセンススペクトル中のバンドフィリングにより明確に示した。また、同様の方法により作製した GaAs/AlGaAs 量子点ペアにおいても電子の結合を観測した。

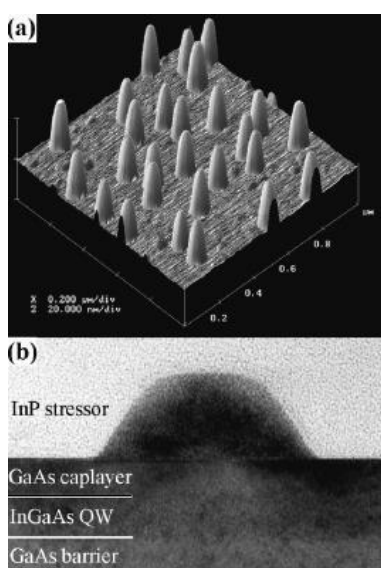


図 1  
(a) GaAs 表面上に形成した島状 InP の AFM 像。サイズは 1 μm × 1 μm。  
(b) (110)GaAs/InGaAs 量子井戸上の InP ストレッサーの断面 TEM 写真。

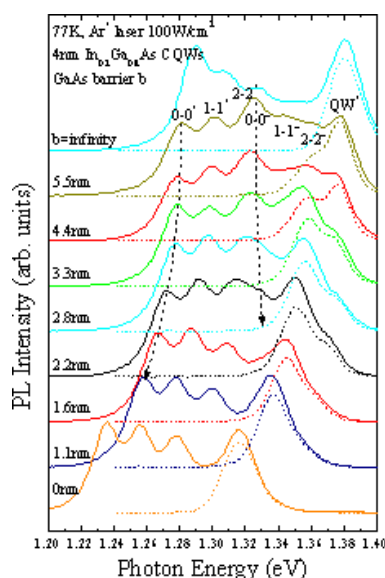


図 2 二重量子井戸に局所歪みを導入して作製した InGaAs 量子点ペアの 77K フォトルミネッセンススペクトル。GaAs キャップ層の厚みは 7nm。点線は歪みを入れない試料のスペクトル。

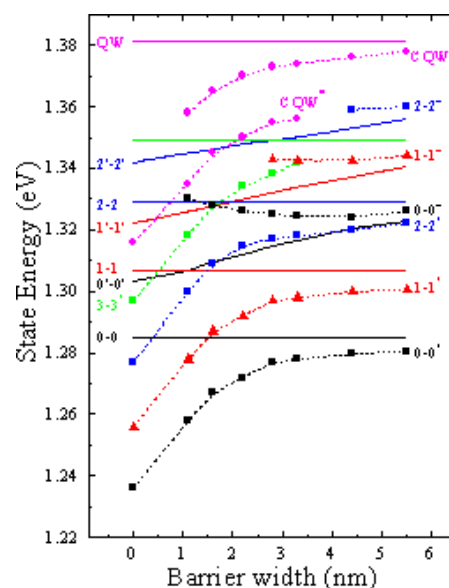


図 3 上部の量子点と下部の量子点の固有の (結合がない場合の) エネルギー準位 (直線)、及び結合状態のエネルギー準位 (記号点と点線)。結合、反結合状態が表れている。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 量子井戸発光の波長制御
- 2) 波長可変半導体レーザー

### 特許出願

なし

### 報告書他

- 1) Hon-Wen REN, Selvakumar NAIR, Jeong-Sig LEE, Shigeo SUGOU and Yasuaki MASUMOTO. Photoluminescence of strain-induced coupled InGaAs/GaAs quantum-dot pairs. *Journal of Electronic Materials*. 29, 520-524(2000).
- 2) Hon-Wen REN, Selvakumar NAIR, Takeshi OKUNO, Kazuhiro NISHIBAYASHI, Jeong-Sig LEE, Shigeo SUGOU and Yasuaki MASUMOTO. Confinement effect in strain-induced InGaAs/GaAs quantum dots. *Physica E* 7, 403-407(2000).

〔研究者名〕 任 紅文

#### 4. 量子点の光学異方性

自己形成 InP 量子点の光学異方性を、マトリックスの結晶構造に注目して研究する。

##### 研究成果の概要

GaInP マトリックスで囲まれた InP 量子点の発光に強い光学異方性を見出した。単一量子点の顕微発光スペクトルにおいて、発光線は僅か数百  $\mu\text{eV}$  間隔の 2 本の線から成る微細構造 (ダブルット構造) を持つことを明らかにした。各線は偏光子によって選択可能である。光学異方性は量子点の形状によるのではなく、GaInP マトリックスの組成変調に基づく結晶構造の対称性の低下により、InP に加わる非等方的ストレスによって引き起こされると考えられる。(図 1、2、3)

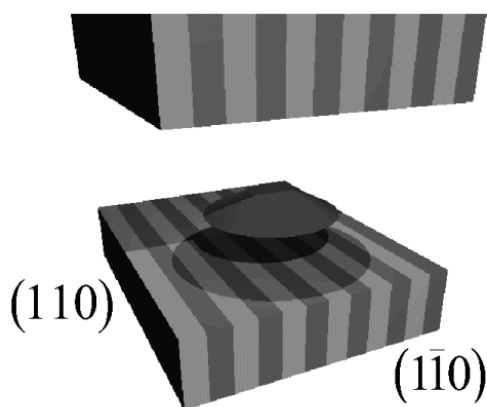


図1 組成変調を示す GaInP マトリックスによって囲まれた InP 量子点構造の模式図。マトリックスの超格子的な構造が(110)面と平行に形成されている。

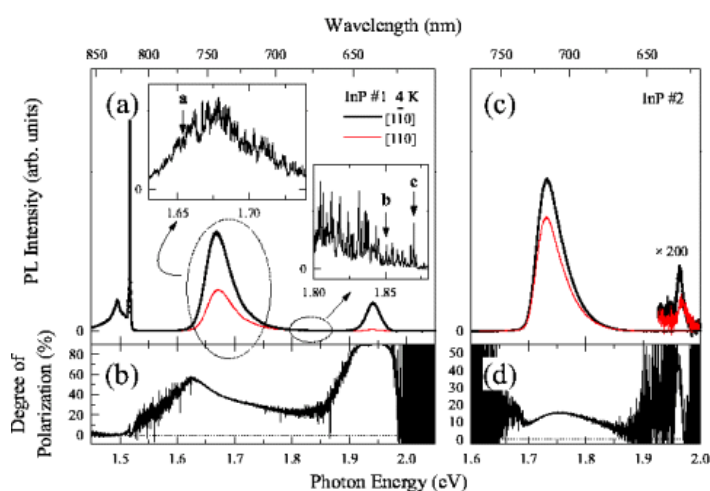


図2

- (a) 温度 4 K における InP 量子点の発光スペクトルの偏光依存性。試料の成長温度は 480°C。1.52 eV : GaAs の発光、1.67 eV : InP 量子点の発光、1.93 eV : GaInP マトリックスの発光。挿入図 : 顕微発光スペクトル、各 1 本の発光線が 1 つの量子点の発光に対応する。
- (b) 発光スペクトル(a)の偏光度。
- (c) InP 量子点の発光スペクトル。成長温度は 500°C。
- (d) 発光スペクトル(c)の偏光度。

##### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 偏光制御の量子点光デバイス
- 2) 低雑音面発光レーザ

##### 特許出願

- 1) 面発光レーザ装置

特 願 : H10-307167

出 願 人 : 科学技術振興事業団

請求の概要 : 量子点の光学異方性を利用した偏光制御面発光レーザ装置



## 報告書等

- 1) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Sugou, S.; Okuno, T.; Masumoto, Y. Magnetic field effects in InP self-assembled quantum dots. *Physica B* 256-258, 169-172 (1998).
- 2) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nair, S.V.; Nishi, K.; Sugou, S.; Okuno, T.; Masumoto, Y. Optical anisotropy in self-assembled InP quantum dots. *Phys. Rev. B* 59, 5300-5303 (1999).
- 3) Ren, H.-W.; Sugisaki, M.; Sugou, S.; Nishi, K.; Gomyo, A; Masumoto, Y. Lateral composition modulation induced optical anisotropy in InP/GaInP quantum dot system. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 2438-2441 (1999).
- 4) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nair, S.V.; Sugou, S.; Okuno, T.; Masumoto, Y. Imaging and single dot spectroscopy of InP self-assembled quantum dots. *J. Lumin.* 87-89, 40-45 (2000).
- 5) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Sugou, S.; Masumoto, Y. Excitons at a single localized center induced by a natural composition modulation in bulk  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ . *Phys. Rev. B* 61, 16040-16044 (2000).
- 6) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Photoluminescence and micro-imaging study of optically anisotropic InP self-assembled quantum dots. *Solid State Commun.* in press.
- 7) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Excitons in InP self-assembled quantum dots: Imaging and single dot spectroscopy. *Phys. Rev. B.* submitted.

〔研究者名〕 杉崎 満、任 紅文

## 5. 量子点の明滅現象

InP 量子点の明滅現象を顕微イメージ・顕微分光法により調べ、ホストとの関係を明確にする。

### 研究成果の概略

自己形成型 InP 量子点の中に、連続光照射下で発光の明滅現象を示すものが存在することを顕微分光法により見出した(図 1,2)。明滅は規則性を持たないランダムな現象であり、量子点近傍の欠陥準位における光励起されたキャリアの捕獲、緩和過程を反映し、特に強い発光状態と微弱状態との遷移には、励起子間相互作用が大きな役割を演じていることが分かった(図 3)。この欠陥準位の存在は、明滅頻度の温度特性により証明され、1.5eV という深い準位であることも分かった。また、明滅する量子点の発光スペクトルと電場をかけた(明滅現象を示さない)通常の量子点の発光スペクトルとの、形状や発光強度を比較し、明滅現象における発光強度の大きな変化は、欠陥準位に捕えられたキャリアが作る局所的な電場に起因することを明らかにした。こうした結果と InP 量子点の発光線が、ホストの GaInP 結晶の結晶軸に依存した偏光光学異方性を示すことから、「量子点が埋め込まれているホストと強く相互作用する量子点」という量子点を理解する視点が確立された。

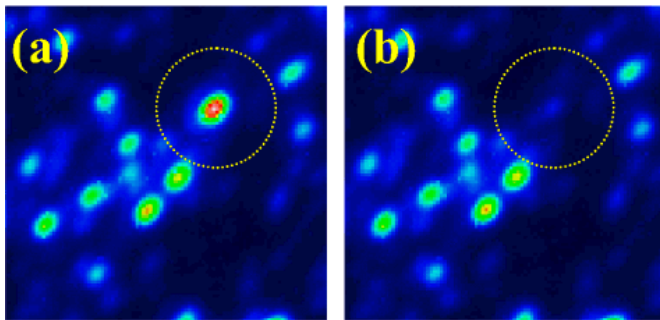


図 1 量子点の発光の明滅現象、測定温度 6K。(a)における量子点の発光(点線で囲まれた領域)[on 状態]が、(b)では観測されない[off 状態]。(a)と(b)の間を数百ミリ秒から数秒の間隔で行き来する。

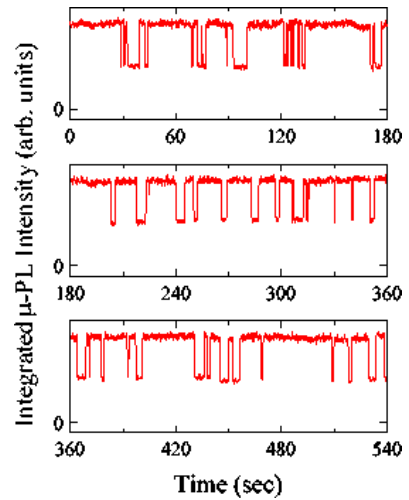


図 2 明滅量子点における発光強度の時間変化。on 状態と off 状態の様子が分かる。

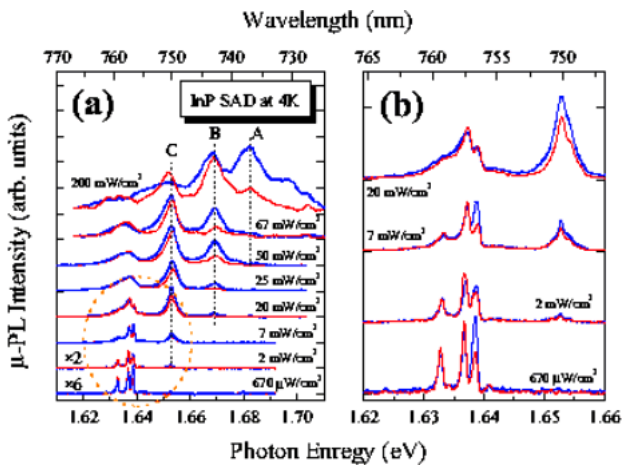


図 3  
(a) : InP 量子点の発光スペクトルの励起強度依存性。青線が on 状態、赤線が off 状態に対応している。  
(b) : 図(a)の点線だ囲んだ領域の拡大図。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ホストのトラップ制御による半導体量子点発光の明滅操作
- 2) 明滅抑制による半導体量子点光デバイスの低雑音化

### 特許出願

なし

### 報告書他

- 1) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nair, S.V.; Sugou, S.; Okuno, T.; Masumoto, Y. Imaging and single dot spectroscopy of InP self-assembled quantum dots. *J. Lumin.* 87-89, 40-45 (2000).
- 2) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Osad'ko, I.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Origin of the fluorescence intermittency in InP self-assembled quantum dots. *Physica Status solidi*. in press.
- 3) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Origin of fluorescence intermittency in self-assembled InP quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* submitted.

〔研究者名〕 杉崎 満

## 6. 量子点中の多励起子状態

量子点中では形成されやすいと考えられる多励起子状態をレーザー分光法により調べる。

### 研究成果の概要

弱い閉じ込めの典型例として CuCl 量子点を取り上げ、励起子分子 (2 励起子状態) の基底状態、励起状態、3 励起子状態 (図 1) の計算を行い、吸収スペクトルの実験結果を理論的に説明づけた。また、CuCl 結晶において、励起子の励起状態 (高次励起子) の発光、励起子分子から高次励起子の光学遷移による励起子逆系列発光を観測した (図 2)。CuCl 量子点とは逆の強い閉じ込めの例として InP 量子点を取り上げ、その励起子の状態を顕微発光スペクトル測定により調べた。単一 InP 量子点の発光スペクトルにおいて、極めて弱い励起下で 1 励起子の非常に細い線幅のピークと、それより数 meV 低エネルギー側にあり、励起強度の二乗で強くなる励起子分子の発光線を見出した (図 3)。理論計算との比較から 3 励起子状態と考えられる発光帯も観測された。InP 量子点中の励起子分子の結合エネルギーは平均して約 3meV の値となり、バルク結晶のおよそ 3 倍になることが分かった。このような量子点中の多励起子状態の総合的な理解は、極微弱光による光非線形デバイスの基礎を与えるものである。

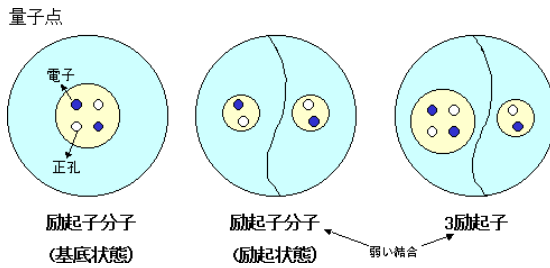


図 1 量子点中の多励起子の概念図

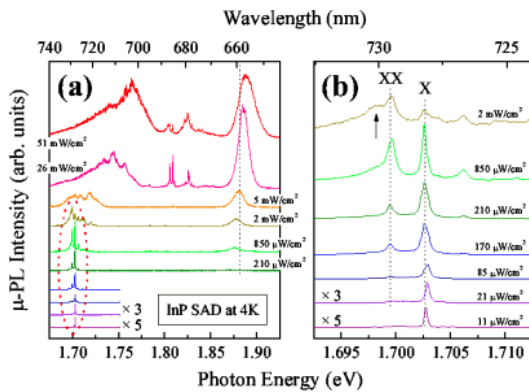


図 3

- (a): 単一量子点の顕微発光スペクトルの励起強度依存性  
 (b): 図(a)の点線で囲んだ領域の拡大図、X は 1 励起子の発光、XX は励起子分子の発光。

M. Sugisaki et al.

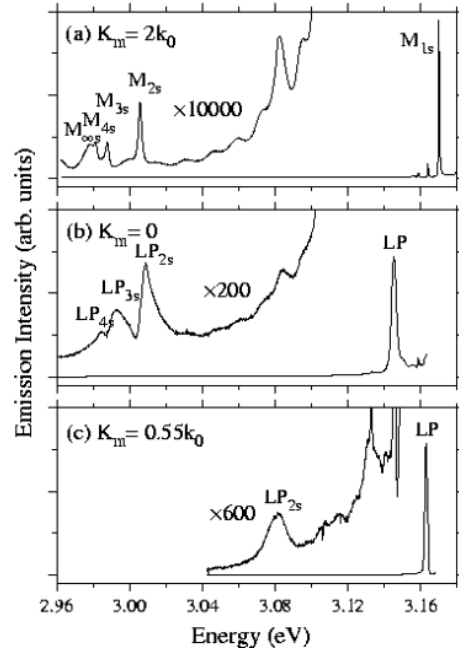


図 2

- (a) ピコ秒 Ti:S レーザーで二光子共鳴励起された波数  $K_m=2k_0$  の励起子分子からの励起子逆系列 M 発光  
 (b)(c) 2 色の同期ピコ秒レーザーで  $K_m=0$  付近に波選択された分子からのポラリトン逆系列 LP 発光

## 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 半導体励起子レーザー
- 2) 光非線形デバイス

## 特許出願

なし

## 報告書他

- 1) Ikezawa, M.; Masumoto, Y.; Takagahara, T.; Nair, S.V. Biexciton and triexciton states in quantum dots in the weak confinement regime. *Phys. Rev. Lett.* 79, 3522-3525 (1997).
- 2) Sugisaki, M.; Ren, H.; Sugou, S.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Sharp photoluminescence lines of InAs quantum dot embedded in GaAs mesa. *Solid State Electron.* 42, 1325-1330 (1998).
- 3) Tokunaga, E.; Ivanov, A.L.; Nair, S.V.; Masumoto, Y. Inverse exciton series in the optical decay of an excitonic molecule. *Phys. Rev. B* 59, 7837-7840 (1999).
- 4) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nair, S.V.; Sugou, S.; Okuno, T.; Masumoto, Y. Imaging and single dot spectroscopy of InP self-assembled quantum dots. *J. Lumin.* 87-89, 40-45 (2000).
- 5) Tokunaga, E.; Ivanov, A.L.; Nair, S.V.; Masumoto, Y. Inverse exciton series for observation of bipolariton coupling. *J. Lumin.* 87-89, 216-218 (2000).
- 6) Nair, S.V.; Masumoto, Y. Coulomb effects in the optical spectra of highly excited semiconductor quantum dots. *J. Lumin.* 87-89, 438-440 (2000).
- 7) Nair, S.V.; Masumoto, Y. Multi-exciton states in semiconductor quantum dots. *Physica Status solidi (a)* 178, 303-306 (2000).
- 8) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Sugou, S.; Masumoto, Y. Excitons at a single localized center induced by a natural composition modulation in bulk Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P. *Phys. Rev. B* 61, 16040-16044 (2000).
- 9) Tokunaga, E.; Ivanov, A.L.; Nair, S.V.; Masumoto, Y. Biexciton wavefunction in bulk CuCl probed by inverse polariton series. *Physica Status solidi B* 221, 000 (2000).
- 10) Nair, S.V.; Masumoto, Y. Multi-exciton states and many-body correlations in quantum dots. *Physica Status solidi*, in press.
- 11) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nair, S.V.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Many carrier effects in self-assembled InP quantum dots. *Solid State Commun.* in press.
- 12) Sugisaki, M.; Ren, H.-W.; Nishi, K.; Masumoto, Y. Excitons in InP self-assembled quantum dots: Imaging and single dot spectroscopy. *Phys. Rev. B*, submitted.
- 13) Tokunaga, E.; Ivanov, A.L.; Nair, S.V.; Masumoto, Y. Hopfield coefficients by inverse polariton series. *Phys. Rev. Lett.* submitted.

〔研究者名〕 杉崎 満、Selvakumar V. Nair、徳永 英司

## 7. 量子点中のフォノン及びフォノン緩和

量子点中に閉じ込められたフォノンの状態や励起電子のフォノン緩和の過程を明確にする。

### 研究成果の概略

量子点中に閉じ込められた LO フォノンはフレリッヒ相互作用により励起子の強い影響を受けることを CuCl 量子点について、永続的ホールバーニングによる実験および理論両面から明らかにした。表面を同位体終端したポーラス Si で見いだされた、表面振動モードと量子化電子状態の複合状態を、実験および理論両面から明らかにした。これら 2 件の研究は、小さな量子点、表面の寄与の大きい量子点のフォノンの特異性を示す。サイト選択発光スペクトルと時間分解発光を用いて、電場下の InP 量子点で、励起電子のフォノン緩和の実相を極めて精緻に観測できた。この結果はフォノンボトルネックの理論的予測を打ち消し、量子点のレーザーを含む光デバイスへの応用の原理的制約を取り払うものである。(図 1、2、3)

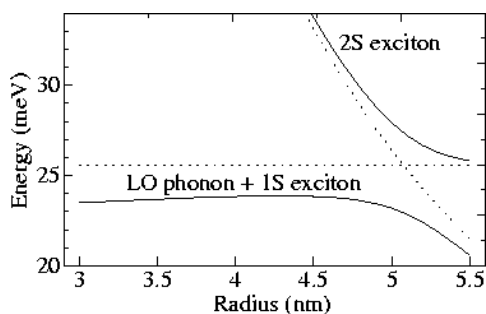


図 1 LO フォノン及び励起子のエネルギーと CuCl 量子点サイズとの関係 (理論計算結果)。

点線は LO フォノン-励起子との結合がない場合についての計算結果。

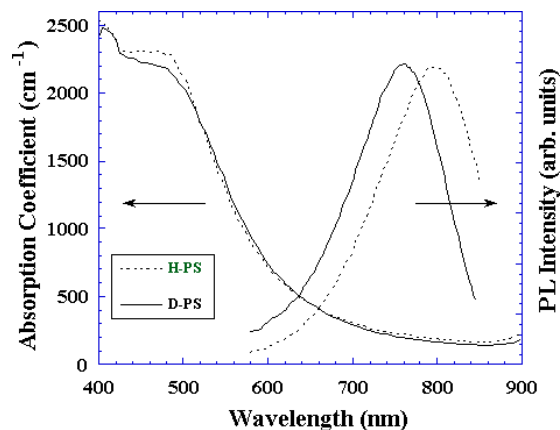


図 2 ポーラスシリコンの発光・吸収スペクトル。H-PS:水素終端、D-PS:重水素終端。

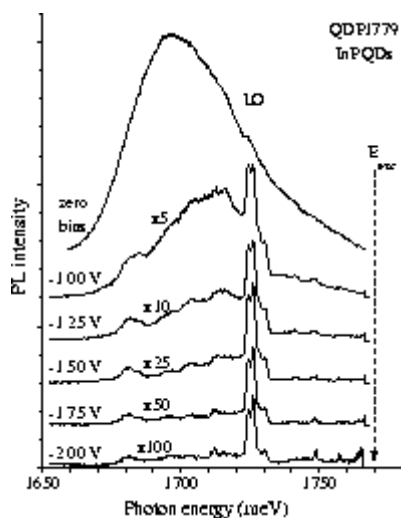


図 3 InP 量子点の発光スペクトルの電界依存性。励起レーザー光の波長は矢印で示されている。励起レーザーのエネルギーから丁度 LO フォノンのエネルギーだけシフトした共鳴発光線が LO として示されている。

## 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 半導体量子点レーザー
- 2) 量子点光デバイス

## 特許出願

- 1) 輝尽性発光素子及びその製造方法

特 願：H11-24578

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：ホストのトラップを介した量子点のアンチストークス発光を利用した、イメージングプレート等の輝尽性発光素子。量子点のサイズによるバンドギャップの制御性、吸収の波長選択性により低雑音、高感度が期待できる。

- 2) アップ・コンバージョン素子

特 願：2000-8029

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：量子点のアンチストーク発光により、長波長光を短波長光に変換するアップ・コンバージョン素子。

## 報告書他

- 1) Masumoto, Y. Persistent hole burning in semiconductor nanocrystals. *J. Lumin.* 70, 386-399 (1996).
- 2) Matsumoto, Y.; Masumoto, T.; Nakashima, S.; Mimura, H.; Koshida, N. Coupling effect of surface vibration and quantum confinement carriers in porous silicon. *Appl. Surf. Sci.* 113/114, 140-144 (1997).
- 3) Masumoto, Y.; Kawazoe, T.; Matsuura, N. Exciton-confined-phonon interaction in quantum dots. *J. Lumin.* 76&77, 189-192 (1998).
- 4) Zimin, L.; Nair, S.V.; Masumoto, Y. LO phonon renormalization in optically excited CuCl nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 80, 3105-3108 (1998).
- 5) Masumoto, Y. Persistent spectral-hole-burning in semiconductor quantum dots and its application to spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (Part1, No.1B), 570-576 (1999).
- 6) Nair, S.V.; Masumoto, Y. Exciton-phonon interaction and phonon frequency renormalization in semiconductor quantum dots. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (Part1, No.1B), 581-584 (1999).
- 7) Kozin, I.; Ignatiev, I.; Nair, S.V.; Ren, H.-W.; Sugou, S.; Masumoto, Y. LO phonon resonances in photoluminescence spectra of InP self assembled quantum dots in electric field. *J. Lumin.* 87-89, 441-443 (2000).
- 8) Baranov, A.V.; Yamauchi, S.; Masumoto, Y. Softening of the LO phonon in excited state of CuCl nanocrystals. *J. Lumin.* 87-89, 500-502 (2000).

- 9) Baranov, A.V.; Davydov, V.; Ren, H.-W.; Sugou, S.; Masumoto, Y. Phonon-enhanced intraband transitions in InAs self-assembled quantum dots. *J. Lumin.* 87-89, 503-505 (2000).
- 10) Ignatiev, I.; Kozin, I.; Nair, S.V.; Ren, H.-W.; Sugou, S.; Masumoto, Y. Carrier relaxation dynamics in InP quantum dots studied by artificial control of nonradiative losses. *Phys. Rev. B* 61, 15633-15636 (2000).
- 11) Ignatiev, I.; Kozin, I.; Davydov, V.; Nair, S.V.; Lee, J.S.; Ren, H.-W.; Sugou, S.; Masumoto, Y. Phonon resonances in photoluminescence spectra of self-assembled quantum dots in electric field. *Phys. Rev. B*. submitted.
- 12) Masumoto, Y.; Ignatiev, I.; Kozin, I.; Davydov, V.; Nair, S.V.; Ren, H.-W.; Lee, J.S.; Sugou, S. Breakdown of the phonon bottleneck effect in self-assembled quantum dots. *Jpn. J. Appl. Phys.* submitted.

〔研究者名〕 I. Ignatiev、I. Kozin、V. Davydov、S. V. Nair, 杉崎 満, 松本 貴裕, L. Zimin



## 8. ナノ結晶シリコンの電氣的・光学的性質

X線小角散乱法によりナノ結晶シリコンのサイズを精確に求め、これを基に、吸収スペクトルにより、ナノ結晶シリコンのバンド構造、発光過程を明らかにする。

### 研究成果の概要

電気化学的にシリコン基板をエッチングする方法で作製したナノ結晶シリコンのサイズ分布を、X線小角散乱法 (SAXS) によって求めた (図 1)。これらの値は、従来、透過電子顕微鏡観察や光学的ラマン散乱により求められていたサイズ (3nm) よりも非常に小さく、1.5 から 2nm のナノ結晶集合体であることが分かった。また、精密な吸収スペクトルの測定により、吸収端近傍に光学的フォノンの吸収・放出過程が関与したスペクトルピークを観測した (図 2)。このピークは、シリコンナノ結晶が量子サイズ効果を持つ間接型半導体である直接的証拠となると同時に、今まで曖昧に決定されていたシリコンナノ結晶のバンドギャップエネルギーを正確に決定する手法を与える。発光スペクトルと粒径の関係を調べ、1.6nm の粒径で発光の緩和過程が急激に変化することを見出した (図 3)。これは、発光過程が、量子サイズ効果を起因としたものから表面緩和状態を起源としたものに転移することを示す。

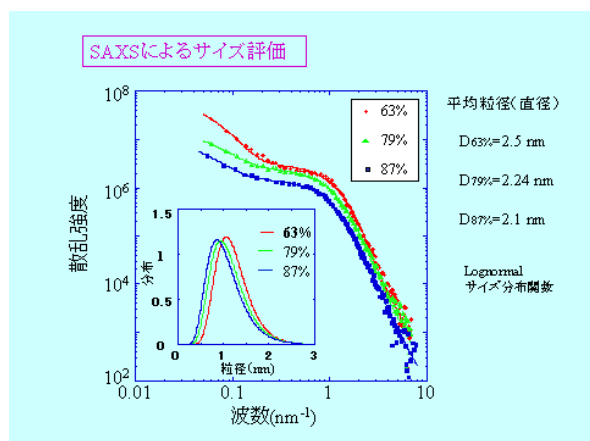


図 1 各試料に対する SAXS スペクトルと粒径分布

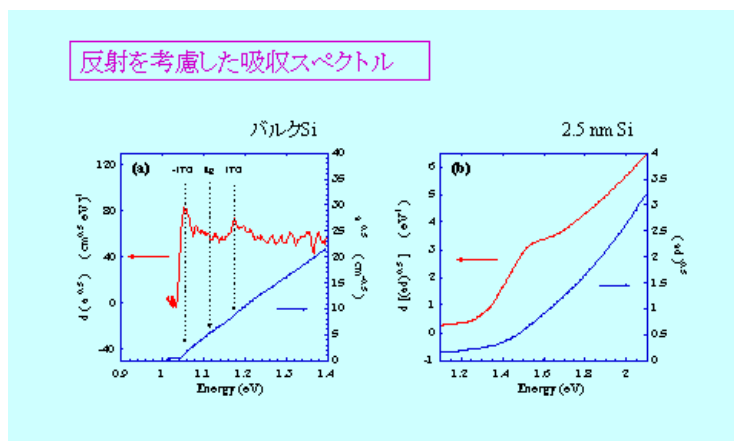


図 2

- (a)バルク Si の吸収・微分スペクトル
- (b)Si ナノ結晶の吸収・微分スペクトル

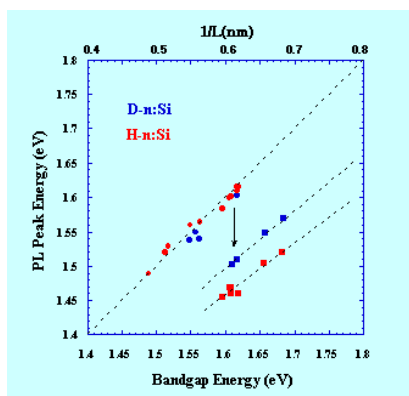


図 3 バンドギャップ・粒径(L)に対する Si ナノ結晶の発光ピークエネルギー。

赤丸は水素終端、青丸は重水素終端を表している。

## 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) シリコン発光デバイス
- 2) 光電子集積回路(OEIC)

## 特許出願

- 1) 薄膜基板の陽極化成処理方法及びフォトルミネッセンス特性をもつ半導体薄膜

特 願：H09-52903

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：重水素で基板表面を終端させることにより、安定した特性を呈する発光素子、冷陰極源、太陽電池薄膜等の機能素子を得る。

- 2) 発光素子材料の製造方法

特 願：H09-171327

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：電気化学エッチングにより Si 基板の表面に多数の細孔を形成し、Si 基板を陰極として希土類金属イオン含有電解液中で電解して細孔表面に希土類金属イオンを付着させ、付着した希土類金属をさせ、付着した希土類金属を酸化処理し、次いで多孔質構造を多結晶構造にするアニーリングを施す。

- 3) 発光素子材料の製造方法

特 願：H09-171328

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：電気化学エッチングにより Si 基板の表面に多数の細孔を形成し、希土類金属の酸化物をスパッタリングで付着させ、次いで多孔質構造を多結晶構造にするアニーリングを施す。

- 4) 薄膜素子及びその製造方法

特 願：H09-95620

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：同位体を用いた、格子ミスマッチがなく、界面欠陥のない超格子構造薄膜素子とその製造方法。

## 報告書他

- 1) T.Matsumoto, S.V.Nair and Y.Masumoto, Bull.Mater.Sci.22,369 (1999).

〔研究者名〕松本 貴裕、戚 継発

## 9. EuSiO ナノ結晶の白色電界発光

Eu 珪素酸化物ナノ結晶の発光の研究、及び素子化を行う。

### 研究成果の概要

ユーロピウムシリケート ( $\text{Eu}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ) を発光層とする、新しいタイプの、高輝度、面発光、白色、発光素子を開発した (図 1)。発光層はスパッタリング法で作製した膜を熱処理することによって得られた。X 線回折と透過電子顕微鏡観察の結果、ユーロピウムシリケートは  $\text{EuSiO}_3$ 、 $\text{EuSiO}_4$  等数種類の Eu 珪素酸化物の微粒子 (平均直径 9nm) によって構成されていることが分かった。EuSiO 層上に透明電極を蒸着し発光素子を作製した。この発光素子の外部量子効率<sup>0</sup>は 0.1%、輝度は  $100\text{Cd/m}^2$ 、閾値電圧は直流 6V、可能な変調周波数は 1MHz である。発光スペクトルは 400nm から 800nm の広い範囲にわたる (図 2, 3)。

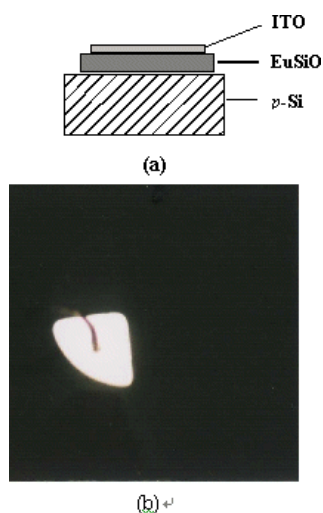


図1 EuSiO 電界発光素子構造(a)と 30 V 直流電圧時の発光(b)。EuSiO 発光層の厚さは  $2\mu\text{m}$ 、透明電極 ITO 層の厚さは  $0.1\mu\text{m}$  である。発光区の面積は  $4.9\text{mm}^2$ 。

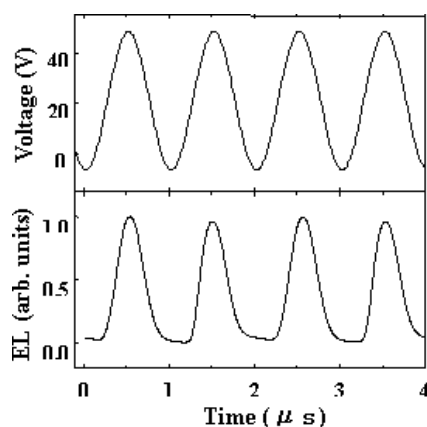


図2 EuSiO 電界発光素子が 1 MHz 変調電圧信号に対する応答。(上図) 20 V 直流バイアスかけた周波数 1 MHz 正弦変調電圧、振幅 27.5 V (下図) 電界発光強度。

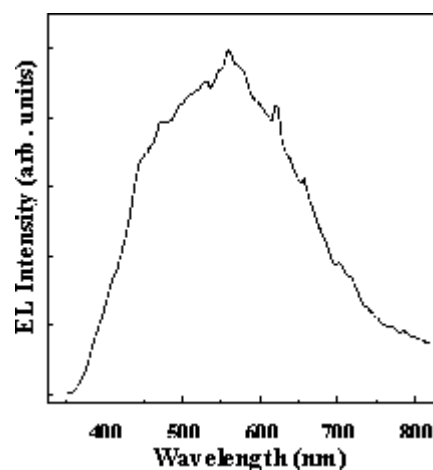


図3 EuSiO 電界発光素子の EL スペクトル。広い発光バンドは  $\text{Eu}^{2+}$  の  $(4f)^6(5d)-(4f)^7$  遷移により、その上にある小さなスペクトル構造は  $\text{Eu}^{3+}$  の  ${}^5\text{D}_J-{}^7\text{F}_J$  遷移によるものである。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 薄型ディスプレイ
- 2) 液晶のバックライト

### 特許出願

- 1) 発光薄膜及びその光デバイス

特 願 : 11-114747

出 願 人 : 科学技術振興事業団

請求の概要 : ユーロピウムシリケート発光薄膜とそのデバイス応用。

## 報告書他

- 1) Jifa Qi, T. Matsumoto, and M. Tanaka, Y. Masumoto, Electroluminescence of Europium Silicate Thin Film on Silicon, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3204 (1999).
- 2) Jifa Qi, Takahiro Matsumoto, Masanori Tanaka and Yasuaki Masumoto, Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by radio frequency sputtering method, *Journal of Physics D: Appl. Phys.* 33, 2074 (2000).
- 3) Jifa Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka and Y. Masumoto, Preparation of White Light Electroluminescent Europium Silicate Thin Films, *Electrochemical and Solid State Letters* 3, 239 (2000).
- 4) Jifa Qi, T. Masumoto, M. Tanaka and Y. Masumoto, Electroluminescence from thin film of europium silicates, *Physics and Chemistry of Luminescent Materials*, Edited by C. R. Ronda, L.E. Shea and A. M. Srivastava, (The Electrochemical Society, Inc. 2000).

## 10. II-VI 族半導体ナノ結晶中の不純物イオンの発光特性

II-VI 族半導体ナノ結晶中の不純物の発光特性をバルク結晶との違いに注目して調べる。

### 研究成果の概要

レーザー蒸発法で作製したナノサイズの ZnS:Cu,Al 超微粒子において、ドナー・アクセプター対発光の量子サイズ効果を観測した。また、Mn ドープの CdS や ZnS ナノ結晶では、Mn 発光の温度消光がバルク結晶と比べ著しく弱いことを見出した (図 1,2)。この違いは、主として、発光の起源である励起子がバルク結晶では熱により解離するのに対して、ナノ結晶では、熱解離が空間的閉じ込めにより起きにくいことによる。さらに、井戸層に希土類イオンをドープした ZnSSe:Sm/ZnS 多重量子井戸では、Sm<sup>3+</sup>の蛍光量子効率、バルク中にドープした試料と比べ、およそ 40 倍にも達することを見出した (図 3)。

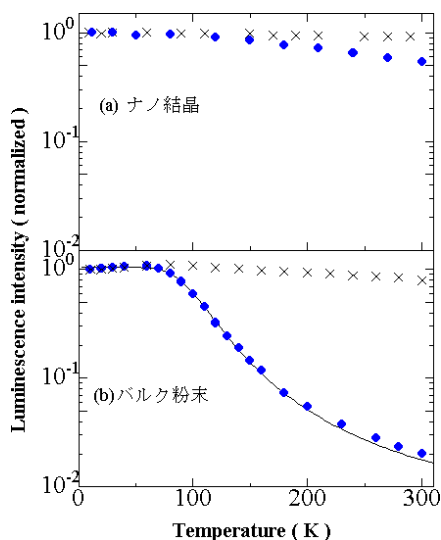


図 1 ZnS:Mn<sup>2+</sup>のバルクとナノ結晶の Mn<sup>2+</sup>発光強度の温度依存性。●はバンド間励起、×は d-d 遷移励起、実線は 57meV の活性化エネルギーの無輻射緩和過程を考慮した理論式によるフィッティング曲線。

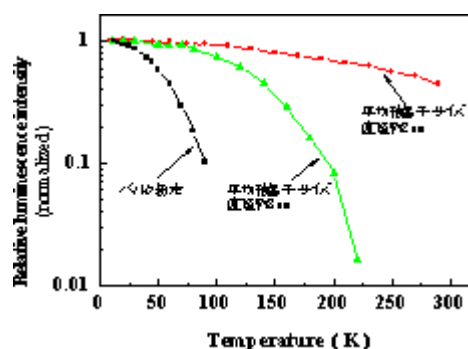


図 2 CdS:Mn<sup>2+</sup>のバルクと 2 種類の異なる平均結晶子サイズのナノ結晶試料における Mn<sup>2+</sup>発光強度の温度依存性

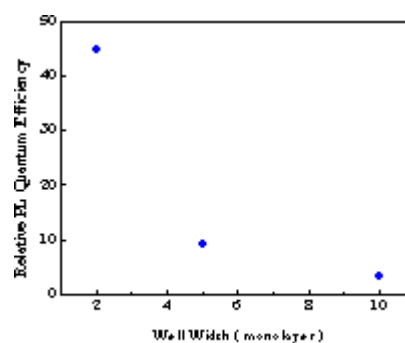


図 3 バルク ZnS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>:Sm<sup>3+</sup> に対する ZnS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>:Sm<sup>3+</sup>/ZnS 多重量子井戸の相対蛍光量子効率。

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高量子効率蛍光体
- 2) 高発光効率の光デバイス

### 特許出願

なし

## 報告書他

- 1) Tanaka, M.; Qi, J.; Masumoto, Y. Optical properties of undoped and  $Mn^{2+}$ -doped CdS nanocrystals in polymer. Proc. Ninth International Conference on II-VI Compounds. (1999).
- 2) Tanaka, M.; Masumoto, Y. Very weak temperature quenching in orange luminescence of ZnS :  $Mn^{2+}$  nanocrystals in polymer. Chem. Phys. Lett. 324, 249 (2000).
- 3) Tanaka, M.; Qi, J.; Masumoto, Y. Comparison of energy levels of  $Mn^{2+}$  in nanosized- and bulk-ZnS crystals. J. Lumin. 87-89, 472-474 (2000).
- 4) Tanaka, M.; Sawai, S.; Sengoku, M.; Kato, M.; Masumoto, Y. Luminescence properties of ZnS phosphor nanocrystals prepared by the laser-induced gas-evaporation method. J. Appl. Phys. 87, 8535-8540 (2000).
- 5) Yamada, H.; Tanaka, M.; Maruyama, T.; Masumoto, Y.; Yao, T.; Akimoto, K.. Efficient luminescence from Sm doped ZnSSe/undoped-ZnS multi-quantum wells. J. Cryst. Growth, 214-215, 935-938 (2000).
- 6) Tanaka, M.; Qi, J.; Masumoto, Y. Optical properties of undoped and  $Mn^{2+}$  doped nanocrystals in polymer. J. Cryst. Growth. in press.
- 7) Tanaka, M.; Qi, J.; Masumoto, Y. Electronic level structure of  $Mn^{2+}$  doped into ZnS nanocrystals. Phys. Rev. B. submitted.
- 8) Tanaka, M.; Masumoto, Y. Energy transfer mechanism of  $Mn^{2+}$  doped CdS nanocrystals. Physica E. submitted.

〔研究者名〕 田中 正規