

Ⅵ-2 半導体物性グループ

教授 舛本泰章
 講師 金光義彦
 助手 鈴木隆司
 助手 三品具文
 助手 山田陽一
 外国人教師 Lev Zimin
 日本学術振興会特別研究員 山本愛士
 大学院生 (8人)

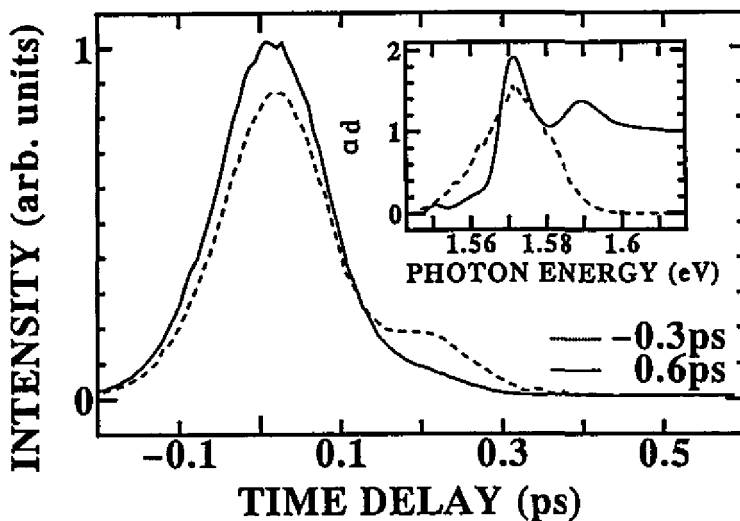
【1】半導体の超高速レーザー分光

超高速レーザー分光、フェムト秒分光は100フェムト秒前後の極めて安定なフェムト秒光出力光パルスが1kHz~250kHzの高繰り返しで生成できる再生増幅器を含むTiサファイアレーザーシステムの開発、普及により、新たに第4世代を迎えた。現代の高度に洗練された超高速レーザー分光の最も魅力的なターゲットは、新しい現象の発見や解明である。

(1) 半導体中励起子における超高速コヒーレント効果 (三品具文・舛本泰章)

従来、半導体中の励起子における超高速時間分光に関して様々な研究が行われてきたが、それらの研究では励起子の波動関数についての関心が先行しすぎた結果として光の役割がほとんど考慮されていなかった。そのため、超短時間パルスに対する単一吸収線の応答は暗黙のうちに単調減少と信じられてきた。しかし、ZnP₂半導体結晶中の極めて鋭い励起子吸収線のフェムト秒光パルスに対する応答を調べた結果、単純な考察からは予想されないコヒーレントディップとポラリトンビートという現象が明らかとなった。(報文1,2)

これらの現象は、フェムト秒の光パルスが共鳴媒質中をコヒーレントに伝搬していくために生じる一般的なもので、GaAs/AlAs 半導体量子井戸サンプルにおいても同様の信号が観測されている。この事は、これまでに行われてきたポンプ・プローブやフォトン・エコーなどの超高速分光実験一



GaAs/AlAs 超格子におけるポンプ光照射前 (-0.3ps: 点線) と照射後 (0.6ps: 実線) における自由誘導緩和信号。ポンプ光照射後には、振動子強度ならびに位相緩和時間の減少を反映してピーク値の増加並びに裾野部分の減少が見られる。小枠中には、GaAs/AlAs 超格子の吸収スペクトル (実線) とレーザーパルスのスペクトル (点線) を示す。

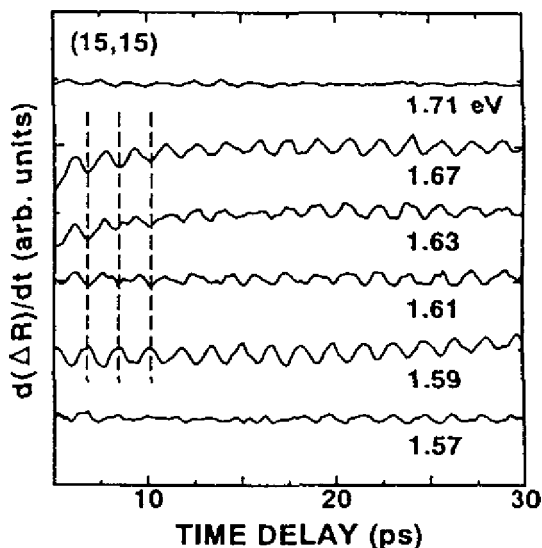
般においても励起子と光を対等に考慮し、その実験結果を再考する必要がある事を意味している。

(2) 半導体超格子におけるコヒーレントフォノン (舛本泰章・三品具文)

結晶格子を構成する原子が、平衡点位置付近で時間的に振動する様子は、その周期がピコ秒からフェムト秒の時間領域にあり、振動周期より十分に時間幅の短いフェムト秒レーザーパルスを用いると、格子振動を励起し、その変化を時間を追って測定することが可能となる。超短光パルスによって励起された格子振動は格子全体が位相をそろえて振動することから、コヒーレントフォノンと呼ばれる。

半導体超格子において反射型のポンプ・プローブ実験を行い、音響フォノンの折り返しモードに対応するコヒーレントフォノンを測定した。サンプルとしては、15層-15層、80周期および18層-18層、60周期の GaAs/AlAs 超格子を用いた。コヒーレントフォノン信号はそれぞれの超格子の周期構造に応じて異なった時間周期を示した。

超格子構造においては、電子状態だけでなく音響フォノンモードにおいてもブリルアンゾーンの折り返しが起こり $k \sim 0$ 付近に新しいモードが発生する。この際、超格子構造と振動の節との関係で B_2 と A_1 の2つのモードに分類され、モードの方が少し大きなエネルギーを持っている。実験では、GaAs層のみが励起子遷移を通じて励起されているので同じ空間的対称性を持つ B_2 モードが選択的に生成されていることが分かった。



15層-15層 GaAs/AlAs 超格子におけるコヒーレントフォノン信号のレーザー光子エネルギー依存性。1.6 eV付近で位相の反転が起こっているが、これは超格子層がエタロンを構成するため生じた効果である。

また、レーザーの波長を変えると信号の位相が反転する現象が観測されたが、これはコヒーレントフォノンが屈折率を介して検出されることと超格子薄膜においてエタロンが形成されていると考えることにより説明された。(報文3,4)

(3) 電子や正孔のスピン緩和 (舛本泰章・三品具文)

AlGaAs/AlAsタイプII半導体量子井戸中のスピン緩和

ここ数年、量子井戸中の電子のスピン状態に関する研究が盛んに行われている。基礎的な側面か

らは、スピン緩和などの角運動量の異なる電子状態間の散乱過程の研究が面白い。光を用いた電子のスピン状態の研究により、偏光を用いる事により任意のエネルギー帯に選択的に従うスピン量子数を持つ電子、正孔を生成する事ができる。しかしながら、測定される結果は、電子、正孔の両方のスピン状態を反映してしまうため電子のみ、あるいは正孔のみのスピン状態を測定する事は、難しい。そこで、我々は、タイプII半導体量子井戸を用いた偏光ポンププローブ法により初めて正孔のみのスピン緩和を測定し、正孔の密度と正孔のスピン緩和時間との関係から、正孔-正孔散乱の散乱断面積を測定した。

本研究には、AlGaAs/AlAsタイプII半導体量子井戸を試料として用いた。この試料の井戸層の伝導帯の底と価電子帯頂上はブリルアンゾーンの Γ 点にある。この伝導帯は全角運動量 $1/2$ であり、この準位に励起される電子はスピン $1/2$ または $-1/2$ をもつ。また、価電子帯は全角運動量 $3/2$ であるが、量子井戸の次元性のため、この4重縮退は重い正孔と軽い正孔のバンドに分離し価電子帯頂上は重い正孔のバンドとなるため、ここに励起される正孔は、スピン $3/2$ または、 $-3/2$ をもつ。さらに研究に用いたタイプII量子井戸では、光励起された電子は約1ピコ秒で障壁層へ緩和するため井戸層には正孔のみが残った状態となる。つまり、正孔のみが井戸層に残るため正孔のみの緩和を選び出して測定する事ができるのである。実験では、偏光ポンププローブ法により、井戸層内に生成したスピン $-3/2$ の正孔がスピン $3/2$ の状態へどの様に緩和するのかを測定した。試料温度2Kに於いて得られた測定結果によると、スピン緩和時間は正孔密度依存性を持ち20ps~100psの時定数を持つ事が分かった。この密度依存性は、正孔のスピン緩和が正孔-正孔散乱によって起こっている事を示す。また、詳しい解析によって、正孔-正孔散乱の散乱断面積を $0.084 \times 10^{-10} \text{ps}^{-1} \text{cm}^{-2}$ と求める事ができた。(報文5)

〈AlGaAs/AlAsタイプII半導体量子井戸を用いた超高速スピン偏極光学スイッチの研究〉

近年、光コンピュータなどをめざした超高速光学スイッチの研究開発が盛んに行われている。これらの素子に求められる性能としては、スイッチング時間 1ps以下、スイッチングパワー $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下であり、かつ高い周波数で繰り返し動作が可能である事が要求される。この条件を満たすため、我々はAlGaAs/AlAsタイプII半導体量子井戸を用いた超高速光学スイッチの研究を行ってきた。タイプII半導体量子井戸のスピン緩和の研究により、スピン緩和時間は室温に於いて極めて速く1ps程度である事が偏光ポンププローブ法により判った。また、室温に於いては、光励起担体の寿命が短い事もあり、光励起担体の蓄積が小さい事も実験的に確認できた。そこで、このスピン緩和を光学スイッチに応用するための研究を行った。実験手法は、ポンプ光を制御光、プローブ光を被制御光に見立てた偏光ポンププローブ法を用い、繰り返し動作確認のため、ポンプ光は約10ps間隔のパルス列を用いた。この実験で、我々は、スイッチング時間 1ps、繰り返し周波数100GHz、スイッチングパワー $3 \text{nJ}/\text{cm}^2$ 、の結果を得た。この結果は、前述の条件を満たし、AlGaAs/AlAsタイプII半導体量子井戸が超高速光素子の材料として有望である事を示している。(報文6)

【2】半導体量子井戸・超格子の光物性

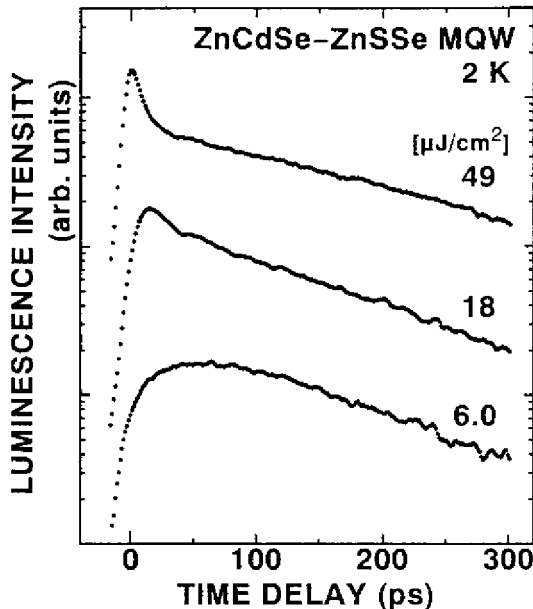
(1) ワイドギャップII-VI族半導体量子井戸構造のレーザ光物性(山田陽一・舛本泰章)

半導体中に高密度の励起子が生成されると、励起子間の相互作用が無視できなくなり、励起子分子や励起子-励起子間の非弾性散乱過程に伴った高密度励起下に特有の発光が観測される。ワイドギャップII-VI族半導体の場合、励起子のボーア半径が比較的小さく、かつ、束縛エネルギーが大きいために、高密度励起による励起子のスクリーニングが生じにくく、励起子は、より高密度の状

態まで安定に存在し、上述した発光が顕著に観測される。特に、この材料系においては、光学利得の生成機構への励起子の寄与が指摘されており、高密度励起子系のダイナミクスを研究することは基礎物性の評価に留まらず、応用上、非常に重要な知見を与えることが期待される。

<量子井戸内の励起子分子>

量子井戸内に形成される励起子分子は、励起子の場合と同様に、量子井戸層幅の減少に伴う量子閉じ込め効果を受けることが期待される。Kleinmanの計算によると、励起子分子に対するその効果は、励起子の場合と比較して非常に大きく、2次元、即ち、井戸層幅をゼロに近づけた極限では励起子分子の束縛エネルギーはバルクの値と比較して12-16倍になる（励起子の場合4倍）。このことは、励起子分子の方が励起子に比べて、空間的により大きな広がりをもっていることから理解される。我々は、MOMBE法により作製されたZnCdSe-ZnSSe多重量子井戸構造について、高密度励起下で観測される発光の時間分解分光を行うことにより、その量子井戸内に形成される励起子分子の示す基礎物性を評価した。その結果、井戸層幅(8 nm)が励起子ボア直径と同程度である試料に対して励起子分子の束縛エネルギーが15 meVに増大することを明らかにした。この値は、バルクZnSeにおける励起子分子の束縛エネルギー(3.5 meV)の約4.3倍である。また、この励起子分子の発光寿命は6 psであり、バルクZnSeの場合の40 psと比較して非常に早い値を示すことが明らかにされた。この実験結果は、励起子分子-励起子間の光学遷移に対する振動子強度が、量子井戸の場合、バルクと比較して約7倍増大していることを示している。



ZnCdSe-ZnSSe量子井戸構造における励起子分子発光の時間変化。励起エネルギー密度の増加に伴い、励起子分子発光の立ち上がりが速くなりより速い減衰成分が現れる様子が見取れる。

<励起子が関与したレーザ発振機構>

現在実用化されているⅢ-V族半導体レーザにおいては、そのレーザ発振機構、即ち、光学利得の生成機構は、縮退した電子-正孔プラズマによる反転分布によって説明され、理解されている。しかしながら、ワイドギャップⅡ-VI族半導体量子井戸構造においては、その機構は異なる。我々は、半導体レーザ材料の中では最短波長領域（紫外波長領域）をカバーすることが可能な $Cd_xZn_{1-x}S$ -ZnS歪量子井戸構造を設計・作製し、光励起下ではあるが、室温において紫外レーザ発振

を初めて観測した。また、ナノ秒パルスを用いたポンププローブ分光法による光学利得スペクトルの測定を行った。その結果、光学利得の生成に励起子が寄与していることを明らかにした。この励起子が関与した光学利得の生成機構に関しては、不均一広がりの中における励起子の局在化と位相空間占有効果の概念を考慮した現象論的な解析によって良く説明されることが明らかにされた。即ち、混晶量子井戸層の膜厚や組成のゆらぎにより、励起子吸収は不均一な広がりを有し、生成された励起子は、より低エネルギー側の状態に局在化する。そして、その励起子吸収の低エネルギー側は状態密度が小さいために位相空間占有効果により容易にブリーチング（吸収飽和）し、その状態で光学利得が生成されるとして説明された。また、紫外レーザー素子への応用が模索された。（報文7, 8, 9, 10, 11）

【3】半導体量子ドットの光物性

物理、化学、電子工学の広い分野でナノメートルサイズの半導体微結晶が盛んに研究されている。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、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も大きく増大する。この量子現象および、全原子数の数%～数十%に達する原子が構成する表面に起因する現象が半導体微結晶（量子ドット）の本質である。本研究グループでは、CuCl, CuBr, CdS, CdSe, AgBr, Si, Geのナノメートル微結晶について新しい現象の発見と解明をめざして研究を進めている。

（1）CuCl, CuBr, CdS, CdSe量子ドット（舩本泰章）

ナノメートルCuCl微結晶のスペクトル領域、および時間領域のレーザー分光により新たに微結晶の振動モード（微結晶に閉じ込められた音響フォノン）が観測され、励起子分子の束縛エネルギーや励起子、励起子分子間の分布のダイナミクスが明らかになった。また永続的ホールバーニング現象が発見された。

<微結晶の振動モード>

NaCl結晶中に成長させたナノメートルCuCl微結晶はサイズに分布があるため励起子吸収帯が不均一に広がっている。この不均一広がりを持った励起子吸収帯を狭い線幅の波長可変レーザーで共鳴励起（サイト選択励起）すると、あるサイズのCuCl微結晶のみを選択的に励起でき励起子吸収帯の中に均一幅を持ったスペクトルホールを掘る事ができる（ホールバーニング）。実際、線幅の狭い（0.014meV）ナノ秒パルス光でホールバーニングの実験を行うと、スペクトルホールが観測され、しかもスペクトルホールのストークス、アンチストークス両側に、サイドバンドとして微結晶の振動モード（微結晶に閉じ込められた音響フォノン）を観測した。このサイドバンドとスペクトルホールのエネルギー差は、微結晶のサイズの逆数にほぼ比例して増加し、音速から求めた絶対値からも微結晶に閉じ込められた音響フォノンによる振動モード（Spherical Mode）と同定できる。このフォノンサイドバンドの発現には永続的ホールバーニング現象が深く関わっている事が明らかになった。（報文12）

<励起子分子の束縛エネルギー>

ナノメートルサイズの半導体微結晶中に閉じ込められた励起子分子はバルク結晶中とはかなり異なった環境下に置かれている。微結晶中の励起子分子の束縛エネルギーは既に数グループ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り、実験で求められるデータとの整合性を議論するには定量性が十分ではない。実験ではCuCl微結晶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から求められている。しかし、発

光スペクトルは時間的に異なる励起子や励起子分子の分布を反映している。こうした不確かさを排除するため、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を同時に観測し、励起子分子の束縛エネルギーを測定した。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。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た。

<光学利得と励起子、励起子分子間の分布ダイナミクス>

CuCl量子ドットのレーザー発振(報文13)については1992年度年次報告に既に報告した。ここで次の問題が浮かんでくる。すなわち、量子点になったことが実際に半導体レーザー低しきい値化にとって本質的な役割を演じているかどうか? 半導体量子点は半導体レーザーに要求される高い光学利得にとって最も理想的な状況—状態密度を可能な限り、単一の状態に集中させる状況—が実現された系と考えられてきたが、本当にそうであろうか? サイズのばらつきは光学遷移の不均一広がりをもたらし、理想的にはならないはずである。むしろ、量子井戸レーザーで知られているようにキャリアの空間閉じ込めこそが重要ではないだろうか? これらの問題を考える為に、励起子分子と励起子の時間分解発光の実験を行った。励起子、励起子分子間の分布ダイナミクスを時間分解発光の方法により研究した。

その結果いくつかの特徴が観測された。

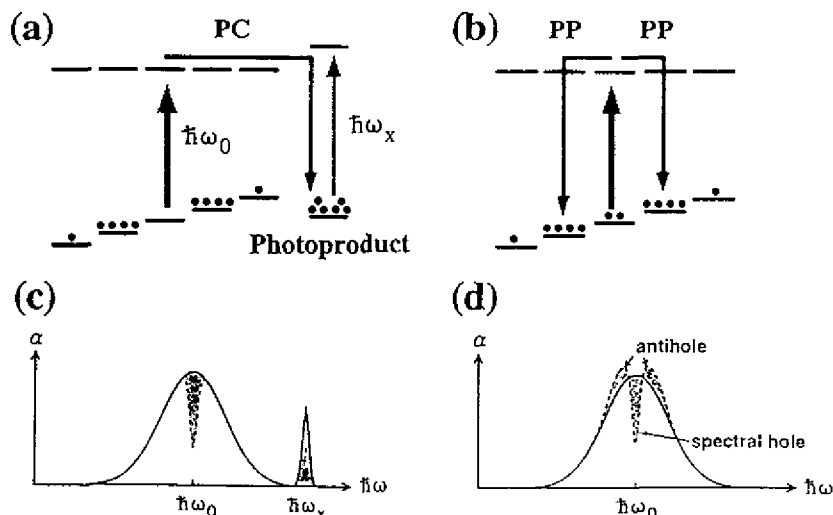
1. 励起子分子の寿命は80ps、励起子の寿命は1.6nsである。
2. 励起子分子の減衰には80ps以外に第2成分があり、それは励起子の寿命の半分の0.8nsである。
3. 励起子の発光は、時間の初期、明確な立ち上がりを示し、これは励起子分子の発光に伴う励起子の分布の増加である。
4. 時間の初期、励起子分子の発光は極めて線幅が広く励起子のエネルギー位置まで広がっている。これは、励起子分子間の強い相互作用を示している。

このうち2、3、4の特徴はバルク結晶では見られない特徴で、ナノメートルCuCl微結晶中での励起子および励起子分子の相互間の盛んな相互作用を示している。これらの特徴は、空間的に閉じ込められた励起子および励起子分子の特徴であり、これがバルクCuClと比べて高い光学利得の原因になっている。この研究により、少なくとも、CuClの量子点の場合に、光学利得がバルク結晶の場合と比べて高い理由として、励起子分子と励起子の空間閉じ込めこそが本質的である事がわかった。(報文14, 15, 16)

<半導体ナノクリスタルの永続的ホールバーニング>

半導体ナノクリスタルは他の結晶やガラスを母体(ホスト)として成長される事が多い。この中でゲストである半導体ナノクリスタルは量子サイズ効果を示し、またサイズ分布がある為に、この光スペクトルは不均一に広がっている。サイズ分布のある半導体ナノクリスタルの集合中から特定のサイズのナノクリスタルをとり出して観測するには、ホールバーニング分光とよばれる非線形レーザー分光法が有効である。不均一に広がった吸収スペクトルに単色のレーザーを照射すると、吸収スペクトル中にスペクトルホールが掘れ、均一幅を測定することで、電子・正孔や励起子の位相緩和の情報を得ることができる。スペクトルホールが掘れる理由は、特定のナノクリスタル中に電子・正孔や励起子が励起され、新たに同じ励起状態を創ることができなくなるからである。したがって半導体中のスペクトルホールは励起状態の占有されている時間だけあいていてと考えられてきた。しかしながら、私達はいくつかの半導体ナノクリスタルの系でこのスペクトルホールが永続的に掘れる事を発見した。永続的ホールバーニングとは、不均一に広がった吸収スペクトルの中に、スペクトルホールを作ると、これが励起状態の寿命よりも長い間、保たれる現象である。永続的ホ

ールバーニング現象を示す材料は、光多重メモリーという応用もあり活発に研究されてきている。ガラス、結晶、ポリマーをホストとし、分子、イオン、カラーセンターをゲストとする多くの系で、永続的ホールバーニング現象が観測されてきている。永続的ホールバーニング現象を示すには、いくつかの条件が必要である。これらを列挙すると（１）ホストの中にあるゲストの光吸収スペクトルは不均一に広がっている必要がある。（２）ゲストとホストからなる系の基底状態は複数個の準安定な状態からなっている必要がある。（３）準安定な複数個の基底状態間の緩和は、励起状態から基底状態への緩和に比べて遅い必要がある。

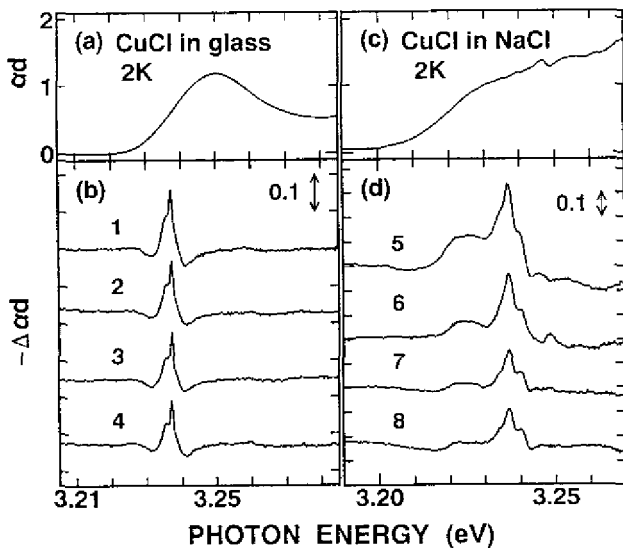


フォトケミカルホールバーニング(a)とフォトフィジカルホールバーニング(b)のエネルギー模式図。フォトケミカルホールバーニングの場合には、ポンプ光のエネルギーにホールが開き、フォトプロダクトに対応する吸収バンドが新たに出現する。一方、フォトフィジカルホールバーニングの場合には、ポンプ光のエネルギーに対応するホールとともに、アンチホールと呼ばれる吸収の増加がホールの近傍に現れ、ホールとアンチホールの面積が等しくなるのが特徴である。

準安定な複数個の基底状態の起源は、ゲストである分子の光異性化状態とか、イオン化状態、あるいは、ホストの中でのゲストの位置の変位、ガラスの様に構造的に自由度のきわめて大きなホストの構造変化である。要は、光励起によって、ホスト中で同じ環境にあるゲストが（広義の）化学変化したりそのゲストのまわりのホストが構造変化したりする事によって生ずるのである。前者は、フォトケミカルホールバーニングと呼ばれ、後者は、ノンフォトケミカルホールバーニングまたは、フォトフィジカルホールバーニングと呼ばれている。

図はこの現象が最も劇的に観測されるNaCl結晶やガラス中に埋めこまれたCuClナノクリスタルの例である。ホールは単色光で掘られ、2Kではこのホールが数時間にわたって存在する。このスペクトルホールは両側にアンチホールと呼ばれる吸収の増加成分を伴っている特徴を持っており、これは大部分フォトフィジカル（ノンフォトケミカル）な永続的ホールバーニング現象であることを示している。この様な永続的ホールバーニングの現象を説明するには、基底状態が単一の状態からではなく、局所的なポテンシャルミニマムからなる多数の状態からなる事が必要である。

永続的ホールバーニングは従来、ガラスや結晶をホストとし、イオン、分子、カラーセンターを



(a), (c) はそれぞれガラスおよびNaCl結晶中に成長されたCuClナノクリスタルの吸収スペクトルで、(a) は2.5nm、(c) は2.7nmの半径のナノクリスタルである。(b), (d)はポンプ・プローブスペクトルでポンプ光は3.237eVである。励起密度は(b)の場合、 $1.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、(d)の場合 $1.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。1(5), 2(6), 3(7), 4(8)は0s, 0.1s, 0.5s, 1.4s経過した時の吸収スペクトルの変化分を表わし、スペクトルホールの永続性を示している。

ゲストとする、すなわち分子サイズのゲストに対してのみ観測されており、半導体ナノクリスタルをゲストとしたシステムで永続的ホールバーニングが観測されたのは最初の例である。半導体ナノメートル結晶は $10^3 \sim 10^6$ 個の原子で構成され、ホストの中でのゲストであるメソスコピック結晶やホストのわずかな変位や変形、あるいは光イオン化が永続的ホールバーニングという劇的な現象の発現につながっている。(報文17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25)

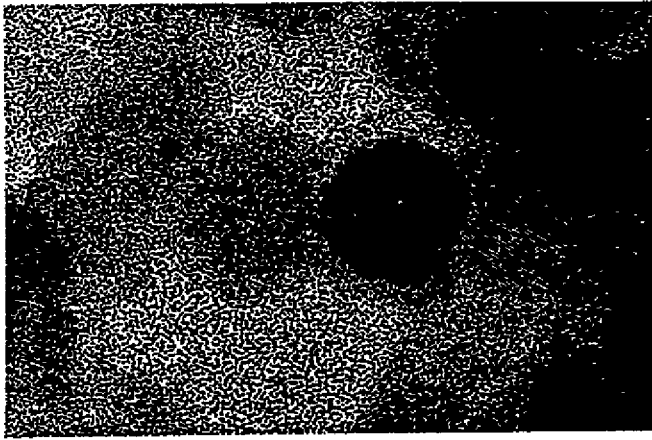
(2) Siクラスター (金光義彦)

固体物理的に興味のある種々の新物質の開発とその電子構造・光物性に関する実験的研究を行っている。研究対象としては、量子サイズ効果の発現が期待されるメソスコピック系である。

〈Siナノメートル微結晶の電子構造〉

大きな半導体結晶を分割していくと、原子や分子になる前に、固体と分子の中間的な奇妙な特性を持つ新しい物質相が現れる。これらはクラスター、超微粒子あるいは微結晶などと呼ばれ活発に研究されている。物質の大きさを変化させるだけおもしろい現象や物性が発現するのであれば一つの物質からいろいろな特性を示すデバイスが作製でき、大きな技術革新をもたらすものと期待される。Siは、電子デバイス材料として広く利用されているが、バンドギャップの小さな間接半導体であるために発光材料にならなかった。しかしサイズを小さくすることにより、バンドギャップの大きさを変化させることが可能となり、新しい発光する材料としてSiナノメートル微結晶が注目を集めるようになった。我々は、サイズの異なる微結晶を作製し、さらにその表面構造を制御することにより、Siナノメートル微結晶の電子構造と可視発光メカニズムを研究している。これまでに得られた実験的結果は以下のようにまとめられる。(報文24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 47, 48)

- (1) Si微結晶のバンドギャップは量子サイズ効果により大きくブルーシフトする。
- (2) 表面は強い赤色発光をする。
- (3) 表面構造を制御することにより赤、緑、青色発光を得た。
- (4) Si微結晶コアも弱く青-緑色に発光する。

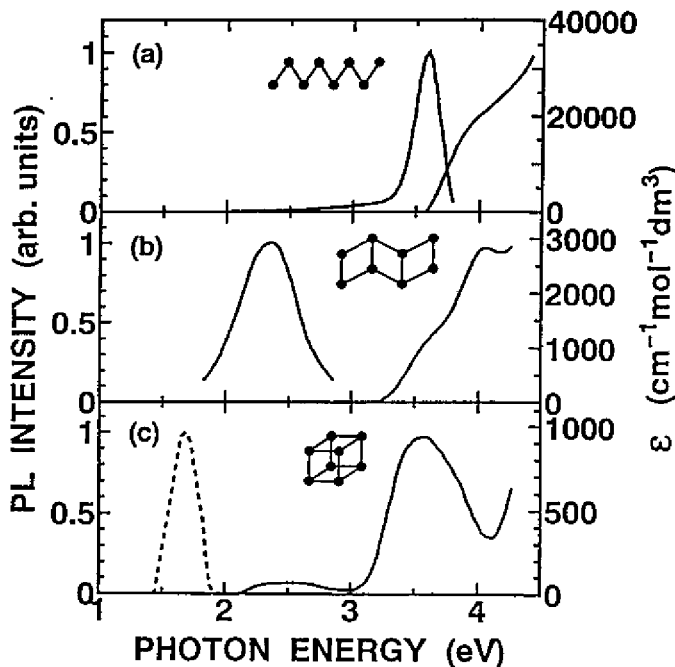


シリコン微結晶の電子顕微鏡写真。
この微結晶は赤く発光する。

〈Siクラスターおよびポリマーの光物性〉

Si原子数が10個程度のSiクラスターの電子構造は理論的に活発に行われてきたが、実験的には全く研究が行われていないのが現状である。我々は、化学的に合成したクラスターを用いて、クラスターのサイズと形状に注目して、光学的特性を明らかにしてきた。また局所構造を制御したポリマーを用いて、その発光特性を研究した。主なポイントは次のとおりである。（報文31, 40, 45）

- (1)立方体Siクラスターは、他の形状のクラスターと電子構造が大きく異なる。
- (2)立方体クラスターは三重項励起子からの弱い発光のみが観測され(3) 3配位Si原子が存在するポリマーの分岐点上に、励起子は局在する。



8個のSi原子からなるクラスターの光吸収スペクトルと発光スペクトル。形状によってその光学特性が大きく変化する。

〈共役系高分子の量子サイズ効果〉

非局所的な共役電子をもつ有機半導体や高分子は、天然の量子細線や量子箱とみなすことができる。さらに、局所的な構造を制御できるため、無機半導体にはない細かな研究が可能であり、アトムミクスケールからの物理現象の解明を試みることができる。 σ 共役系ポリシランと π 共役系ポリチオフェンの擬一次元共役系高分子の光学特性の量子サイズ効果の研究を行った。励起子の振動子強度のサイズ依存性をレーザー分光により明らかにしたが、これらの基礎的な研究成果から波長可変の有機発光デバイスの設計指針を得ることができた。すなわち、copolymerの作製により共役長を制御し、任意の発光波長を得ることが可能になった。(報文32)

【4】層状化合物磁性体の中性子回折(鈴木隆司)

層状化合物に遷移金属をインターカレートした磁性体の結晶構造及び磁気構造を中性子回折で測定し、その結果を解析した。 $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ について、結晶構造はほぼ同じであるにもかかわらず、前者者と異なる磁気構造を見いだした。その構造は交換相互作用 $J_1 \sim J_4$ を考えると、第3、第4近接相互作用エネルギーが異なる。この構造は1st Kindと呼ばれるものであり、定性的には分子場近似で理解出来る。即ちFe原子の空孔の存在によって、 J_3 、 J_4 の相互作用が磁気構造の決定により重要な働きをしてる為である。同型の他の磁性体が多様な磁性を示す原因は、上記の理由によるものと考えられる。

<論文>

1) T. Mishina and Y. Masumoto:

"Coherent Propagation of Femtosecond Optical Pulses in a Monoclinic ZnP_2 Single Crystal"

Physical Review Letters, Vol. 71, pp. 2785-2788 (1994).

2) T. Mishina and Y. Masumoto:

"Quantum Beats in Monoclinic ZnP_2 crystals"

Journal of Luminescence, Vol. 58, pp. 82-84 (1994).

3) A. Yamamoto, T. Mishina, Y. Masumoto and M. Nakayama:

"Coherent Oscillation of Zone-Folded Phonon Modes in GaAs-AlAs Superlattices"

Physical Review Letters, Vol. 73, pp. 740-743 (1994).

4) A. Yamamoto, T. Mishina, Y. Masumoto, and M. Nakayama:

"Coherent Oscillation of Zone-Folded Phonons in GaAs-AlAs Superlattices"

Journal of Luminescence, Vol. 58, pp. 265-267 (1994).

5) T. Kawazoe, Y. Masumoto and T. Mishina:

"Spin-Relaxation Process of Holes in Type-II $\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.66}\text{As}/\text{AlAs}$ Multiple Quantum Wells"

Physical Review B, Vol. 47, No. 16, pp. 10452-10455 (1993).

6) T. Kawazoe, T. Mishina and Y. Masumoto:

"Highly Repetitive Picosecond Polarization Switching in Type-II $\text{AlGaAs}/\text{AlAs}$ Multiple Quantum Well Structures"

Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 12A, pp. L1756-L1759 (1993).

- 7) Y. Yamada, Y. Masumoto and T. Taguchi:
"Formation of Optical Gain due to Exciton Localization in $Cd_xZn_{1-x}S$ -ZnS Strained-Layer Quantum Wells"
Physica B, Vol. 191, pp. 83-89 (1993).
- 8) T. Taguchi, Y. Kawakami and Y. Yamada:
"Interface Properties and the Effect of Strain of ZnSe-ZnS Strained-Layer Superlattices"
Physica B, Vol. 191, pp. 23-44 (1993).
- 9) T. Taguchi, Y. Yamada, T. Ohno, J. T. Mullins and Y. Masumoto:
"Ultraviolet Laser and Photodetector of CdZnS-ZnS Multiple Quantum Wells"
Physica B, Vol. 191, pp. 136-139 (1993).
- 10) T. Taguchi, C. Onodera, Y. Yamada and Y. Masumoto:
"Band Offsets in CdZnS-ZnS Strained-Layer Quantum Well and Its Application to UV Laser Diode"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 9B, pp. L1308-L1311 (1993).
- 11) Y. Yamada, Y. Masumoto and T. Taguchi:
"Ultraviolet Lasing and Excitonic Gain in $Cd_xZn_{1-x}S$ -ZnS Strained-Layer Quantum Wells"
Journal of Crystal Growth, Vol. 138, pp. 570-574 (1994).
- 12) S. Okamoto and Y. Masumoto:
"Observation of Confined Acoustic Phonons in Semiconductor Nanocrystals by Means of the Persistent Spectral Hole-Burning Spectroscopy"
to be published in Journal of Luminescence.
- 13) Y. Masumoto, T. Kawamura and K. Era:
"Biexciton Lasing in CuCl Quantum Dots"
Applied Physics Letters, Vol. 62, No. 3, pp. 225-227 (1993).
- 14) Y. Masumoto:
"Luminescence and Lasing of CuCl Nanocrystals"
Journal of Luminescence, Vol. 60&61, pp. 256-261 (1994).
- 15) Y. Masumoto, S. Katayanagi and T. Mishina:
"Time-resolved Luminescence Study of Biexcitons in CuCl Quantum Dots"
Physical Review B, Vol. 49, No. 15, pp. 10782-10785 (1994).
- 16) Y. Masumoto:
"Dynamical Processes of Lasing in CuCl Nanocrystals"
to be published in Proceedings JRDC International Symposium on Nanostructures & Quantum Effects, (1993).
- 17) Y. Masumoto, L. G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto and T. Arai:
"Persistent Spectral Hole-Burning in Semiconductor Microcrystals"
to be published in Material Sciences and Engineering B.
- 18) Y. Masumoto:
"Persistent Spectral Hole-Burning Phenomenon of Semiconductor Nanocrystals"
to be published in Proceedings of the 22nd International Conference on Physics of Semiconductors (Vancouver, August, 1994).
- 19) Y. Masumoto, Lev G. Zimin, K. Naoe, S. Okamoto, T. Kawazoe and T. Yamamoto:

- "Observation of Persistent Spectral Hole-Burning in Semiconductor Nanocrystals"
 Proceedings of Spectral Hole-Burning and Related Spectroscopies: Science and
 Applications (Tokyo, August, 1994). To be published in Journal of Luminescence.
- 20) S. Okamoto and Y. Masumoto:
 "Observation of Confined Acoustic Phonons in Semiconductor Nanocrystals by Means of
 the Persistent Spectral Hole-Burning Spectroscopy"
 to be published in Journal of Luminescence.
- 21) Y. Masumoto:
 "Persistent Spectral Hole-Burning in Semiconductor Quantum Dots"
 Proceedings of the 7th International Symposium on Small Particles and Inorganic
 Clusters (Kobe, September, 1994). //INVITED PAPER// To be published in Surface
 Review Letters.
- 22) Y. Masumoto:
 "Persistent Spectral Hole Burning Phenomenon of Semiconductor Nanocrystals:
 Observation, Mechanism and Application"
 Proceedings of the International Conference on Optical Properties of Nanostructures
 (Sendai, September, 1994); to be published in Japanese Journal of Applied Physics.
- 23) S. Okamoto and Y. Masumoto:
 "Persistent Spectral Hole-Burning in CuCl Nanocrystals; Demonstration of Optical
 Data Storage"
 Proceedings of the International Conference on Optical Properties of Nanostructures
 (Sendai, September, 1994); to be published in Japanese Journal of Applied Physics.
- 24) H. Mimura, T. Futagi, T. Matsumoto, T. Nakamura and Y. Kanemitsu:
 "Blue Light Emission from Rapid-Thermal-Oxidized Porous Silicon"
 Japanese Journal of Applied Physics Vol. 33, pp.570-573 (1994).
- 25) T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Blue-Green Luminescence from Porous Silicon Carbide"
 Applied Physics Letters Vol. 64, pp.226-228 (1994).
- 26) T. Matsumoto, N. Hasegawa, T. Tamaki, K. Ueda, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Large Induced Absorption Change in Porous Silicon and Its Application to Optical
 Logic Gates"
 Japanese Journal of Applied Physics Letters Vol. 33, pp.L35-L36 (1994).
- 27) Y. Kanemitsu:
 "Slow Decay Dynamics of Visible Luminescence in Porous Silicon: Hopping of
 Carriers Confined on a Shell Region in Nanometer-Size Si Crystallites"
 Physical Review B Vol. 48, pp.12357-12360 (1993).
- 28) Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi and K. Takeda:
 "Visible Photoluminescence from Oxidized Si Nanometer-Sized Spheres: Exciton
 Confinement on a Spherical Shell"
 Physical Review B Vol. 48, pp.4883-4885 (1993).
- 29) Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura:
 "Microstructure and Optical Properties of Free-Standing Porous Silicon Films: Size
 Dependence of Absorption Spectra in Si Nanometer-Sized Crystallites"
 Physical Review B Vol. 48, pp.2827-2830 (1993).

- 30) T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Ultrafast Decay Dynamics of Luminescence in Porous Silicon"
 Physical Review B Vol. 47, pp. 13876-13879 (1993).
- 31) Y. Kanemitsu:
 "Photoluminescence from Silicon Polymers with Different Backbone Structures"
 Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 164-166 pp. 1279-1282 (1993).
- 32) Y. Kanemitsu:
 "Microscopic Nature of Hopping Charge Transport in Disordered Molecular Solids"
 Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 164-166, pp. 1271-1274 (1993).
- 33) T. Matsumoto, O. B. Wright, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Ultrafast Electronic Relaxation Processes in Porous Silicon"
 Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 164-166, pp. 953-956 (1993).
- 34) H. Mimura, T. Futagi, T. Matsumoto and Y. Kanemitsu:
 "A Visible-Light Emitting Diode Using a PN Junction of Porous Silicon and
 Microcrystalline Silicon Carbide"
 Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 164-166, pp. 949-952 (1993).
- 35) H. Mimura, T. Futagi, T. Matsumoto, S. Takayama, M. Ktsuno, Y. Ohta, K. Kitamura and
 Y. Kanemitsu:
 "Electroluminescence from c -SiC/Porous Si PN junctions"
 Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 298, pp. 385-390 (1993).
- 36) T. Matsumoto, T. Tamaki, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Visible Photoluminescence from Porous Silicon Carbide"
 Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 298, pp. 355-359 (1993).
- 37) Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura:
 "Optical Properties of Free-Standing Porous Silicon"
 Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 298, pp. 265-270 (1993).
- 38) Y. Kanemitsu, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura:
 "Visible Photoluminescence from Rapid-Thermal-Oxidized Porous Silicon"
 Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 298, pp. 205-210 (1993).
- 39) T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
 "Initial Stage Carrier Dynamics in Porous Silicon Using Ultrafast Spectroscopy"
 Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 298, pp. 199-203 (1993).
- 40) Y. Kanemitsu, K. Suzuki, Y. Masumoto, K. Sato, T. Komatsu, S. Kyushin and
 H. Matsumoto:
 "Optical Properties of Small Si-Skeleton Sheets: Ladder Polysilanes"
 Solid State Communications, Vol. 86, pp. 545-548 (1993).
- 41) Y. Kanemitsu, T. Matsumoto, T. Futagi and H. Mimura:
 "Hydrogen Termination and Optical Properties of Porous Silicon: Photochemical
 Etching Effect"
 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp. 411-414 (1993).
- 42) Y. Kanemitsu, K. Suzuki, H. Uto, Y. Masumoto and H. Matsumoto:
 "Optical Properties of Porous Silicon and Small Silicon Clusters: Search for the
 Origin of Visible Photoluminescence of Porous Silicon"
 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, pp. 408-410 (1993).

- 43) Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Masumoto, T. Futagi and H. Mimura:
"Photochemical Etching Effects on Optical Properties of Porous Silicon"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 283, pp. 221-226 (1993).
- 44) T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura and Y. Kanemitsu:
"Picosecond Decay Dynamics in Porous Silicon"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 283, pp. 149-154 (1993).
- 45) Y. Kanemitsu, K. Suzuki, Y. Masumoto and H. Matsumoto:
"Optical Properties of Quasi-One-Dimensional Silicon Polymers with Different
Backbone Structures"
Journal of Luminescence, Vol. 60&61, pp. 462-464.
- 46) A. Yamamoto, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto:
"Structural Characteristics and Higher-Order Zone-Folded Phonon Modes in ZnSe-ZnS
Strained-Layer Superlattices"
Journal of Crystal Growth, Vol. 138, pp. 643-646 (1994).
- 47) T. Matsumoto, T. Futagi, J. Mimura and Y. Kanemitsu:
"Visible Luminescence from Porous Silicon Carbide"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 298, pp. 255-259 (1993).
- 48) H. Mimura, T. Matsumoto, T. Futagi and Y. Kanemitsu:
"Electroluminescence from SiC/Porous Silicon PN Junctions"
Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 298, pp. 285-290 (1993).
- 49) 鈴木 隆司: $Fe_{1-x}Nb_x$ (X=S, Se)の低温中性子回折
「東北大学金属材料研究所共同研究報告」(1993年度)

<著書・総説等>

- 1) Y. Masumoto: "Laser Spectroscopy of II-VI Compound Semiconductors" in New
Functionality Materials" vol. A ed. T. Tsuruta, M. Doyama, M. Seno and S. Fujita, pp. 293
-298 (Elsevier Science Publishers, 1993).
- 2) 舛本泰章: "結晶とガラス中の半導体ナノクリスタルの光物性と新機能性", ニューガラス
Vol. 9, pp. 6-10 (1994).
- 3) 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, Vol. 29, pp. 691-
697 (1994).
- 4) 金光義彦: "SiおよびGeのナノメートル量子構造の物質科学: 物理と化学の接点", 化学と工業,
Vol. 47, pp. 104-107 (1994).
- 5) 金光義彦: "共役系高分子の量子サイズ効果", Molecular Electronics and Bioelectronics,
Vol. 4, No. 3, pp. 226-231 (1993).
- 6) 金光義彦: "クラスターから固体へ: 光学的特性を中心としたSiとGeのサイズ効果", 応用物理,
Vol. 62, No. 10, pp. 994-997 (1993).
- 7) 金光義彦, 二木登史郎, 松本貴裕, 三村秀典: "ポーラスシリコン: 赤色から青色発光へ"
固体物理, Vol. 28, pp. 598-604 (1993).
- 8) 金光義彦: "青く光るシリコン", パリティ, Vol. 8, No. 8, pp. 42-44 (1993).
- 9) 金光義彦: "光伝導性ポリマーのキャリア輸送", 電子写真, Vol. 32, No. 2, pp. 60-71 (1993).
- 10) 金光義彦, 舛本泰章: "ナノメートルGe微結晶の光物性", 表面科学, vol. 14, No. 2, pp. 119-
123 (1993).

11) 三品具文: "半導体の中のコヒーレントフォノン", *O plus E*, No.176, pp.93-97.

<学位論文>

修士論文

- 1) 宇都 裕士: "Optical Properties of Si Nanocrystals"
- 2) 岡本 慎二: "Nanosecond Pump-and-Probe Spectroscopy of CuCl Nanocrystals"
- 3) 片柳 智志: "Optical Properties of Highly-Excited CuCl Nanocrystals"
- 4) 鈴木 克紀: "Optical Properties of Si-Based Clusters and Polymers"
- 5) 直江 和彦: "Persistent Spectral Hole-Burning of Semiconductor Nanocrystals"

<講演>

- 1) 川添 忠、舛本泰章、三品具文:
"AlGaAs/AlAsタイプII型量子井戸を用いた円偏光光スイッチ"
応用物理学会 (1993年4月)
- 2) 田口常正、小野寺力、山田陽一、舛本泰章:
"CdZnS歪量子井戸の量子光物性とUVレーザー",
応用物理学会 (1993年9月).
- 3) 金光義彦:
"Siナノメートル構造の光物性"
日本物理学会 (1993年10月)
- 4) 山田陽一、三品具文、舛本泰章、田口常正:
"ZnSeバルク単結晶及びZnSe-ZnS歪超格子のフェムト秒非線形分光",
日本物理学会 (1993年10月).
- 5) 三品具文、舛本泰章:
"ZnP₂ におけるフェムト秒時間分解分光II"
日本物理学会 (1993年10月)
- 6) 山本愛士、三品具文、舛本泰章、中山正昭:
"GaAs-AlAs 超格子におけるコヒーレントフォノン"
日本物理学会 (1993年10月)
- 7) 宇都裕士、金光義彦、舛本泰章、松本貴裕、二木登史郎、三村秀典:
"ポーラスシリコンの時間分解発光-微結晶サイズと発光減衰の関係"
日本物理学会 (1993年10月)
- 8) 舛本泰章、片柳智、岡本慎二:
"CuCl微結晶中の励起子分子"
日本物理学会 (1993年10月)
- 9) 岡本慎二、舛本泰章:
"CuCl微結晶中の閉じ込めを受けた音響フォノンの観測"
日本物理学会 (1993年10月)
- 10) 片柳智志、三品具文、舛本泰章:
"CuCl微結晶における励起子分子発光の時間分解測定II"

- 日本物理学会 (1993年10月)
- 11) 鈴木克紀、金光義彦、舛本泰章、白石洋太郎、富内芳昌、黒田昌美：
“擬一次元共役系高分子の光物性：チオフェンのサイズの依存性”
日本物理学会 (1993年10月)
- 12) 金光義彦、鈴木克紀、舛本泰章、近藤道雄、久新莊一郎、松本英之：
“オクタシラキューバンの光物性”
日本物理学会 (1993年10月)
- 13) 金光義彦：
“Siナノメートル微結晶からの可視発光”
日本化学会 (1994年3月)
- 14) 金光義彦：
“シリコンのクラスター・ポリシランの光物性”
日本物理学会 (1994年3月)
- 15) 山本愛士、三品具文、舛本泰章、中山正昭：
“GaAs-AlAs 超格子におけるコヒーレントフォノンⅡ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 16) Lev Zimin, 直江和彦、岡本慎二、川添忠、舛本泰章：
“半導体ナノメートル微結晶における永続的ホールバーニングⅠ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 17) 直江和彦、岡本慎二、Lev Zimin、舛本泰章、新井敏弘：
“半導体ナノメートル微結晶における永続的ホールバーニングⅡ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 18) 山本哲也、川添忠、直江和彦、Lev Zimin：
“半導体ナノメートル微結晶における永続的ホールバーニングⅢ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 19) 岡本慎二、Lev Zimin、舛本泰章：
“CuCl微結晶中の閉じ込めを受けた音響フォノンの観測Ⅱ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 20) 舛本泰章、片柳智志、岡本慎二：
“CuCl微結晶中の励起子分子Ⅱ”
日本物理学会 (1994年3月)
- 21) 川添忠、山本哲也、Lev Zimin、舛本泰章：
“CuBr微結晶のナノ秒ポンプ・プローブ分光”
日本物理学会 (1994年3月)
- 22) 川畑香苗、石井稔浩、舛本泰章：
“ゼオライト細孔中のAgBr微結晶の発光スペクトル”
日本物理学会 (1994年3月)
- 23) 山田陽一、宮嶋宏、舛本泰章、山口栄雄、川上養一、藤田静雄、藤田茂夫：
“Ⅱ-VI族量子井戸構造の高密度励起下における時間分解分光”，
日本物理学会 (1994年3月)。
- 24) 舛本泰章：
“半導体ナノクリスタルの光物性”
日本物理学会 (1994年3月)
- 25) 金光義彦：

“Siナノ結晶：量子サイズ効果”

応用物理学会 （1994年3月）

26) 川上養一、山口栄雄、市野邦男、藤田静雄、藤田茂夫、山田陽一、舛本泰章：

“ZnCdSe-ZnSSe多重量子井戸構造の高励起下における時間分解分光”，

応用物理学会 （1994年3月）.