

平成 22 年 5 月 12 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008 ～ 2009

課題番号：20740175

研究課題名（和文） 励起子閉じ込め系量子ドットにおける光シュタルク効果

研究課題名（英文） Optical Stark Effect in Quantum Dots for Exciton Confinement Regime

研究代表者

宮島 顕祐（MIYAJIMA KENSUKE）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：20397764

研究成果の概要（和文）：

本研究では、励起子閉じ込め系量子ドットにおいて、励起子 Rydberg 状態間の遷移過程を利用した光シュタルク効果を捉える事を目的とした。その前段階として、CuCl バルク結晶及び量子ドットにおける励起子及び励起子分子のリュドベリ励起状態を測定した。本研究にて、半導体バルク結晶において初めて、1s, 2p 励起子からなる励起子分子励起状態への遷移過程を捉えた。また、CuCl ドット中の励起子、励起子分子における同過程の遷移エネルギーがバルク結晶中と比較して高くなると結論付けた。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research is to observe an optical Stark effect in a quantum dots for exciton confinement regime by utilizing a transition between exciton Rydberg states. I measured Rydberg excited states of excitons and biexcitons in CuCl bulk and quantum dots. The excited biexciton state composed of 1s and 2p excitons was observed for the first time for a semiconductor bulk crystal. In addition, the transient absorption energies for the same transition processes in CuCl quantum dots are higher than those in the bulk crystals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅰ

キーワード：光物性・量子ドット

## 1. 研究開始当初の背景

物質中に高強度の光を照射した場合に、電子が光子を纏った dressed state と呼ばれる

状態が形成されエネルギーシフトを起こす。この現象は光シュタルク効果と呼ばれ、光スイッチなどに有効な光学現象である。その中

で、励起子が安定な物質では励起子分子状態への二光子過程の寄与や、励起子リードベリ  $1s - 2p$  準位の共鳴効果によるシュタルク効果が報告されている。しかし、これらの励起子 dressed state について量子ドット中での効果はこれまでに報告されていない。一方、励起子の結合エネルギーが小さい「個別閉じ込め系」の量子井戸や量子ドットでは光シュタルク効果は観測されているが、励起子効果は顕著に現れていなかった。

そこで、本研究では励起子が安定して存在する「励起子閉じ込め系」量子ドットについて、励起子効果を利用した光シュタルク効果について注目した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

- (1) 量子ドット中では、励起子振動子強度の増大やエネルギー状態の量子化などにより顕著な励起子コヒーレンスが現れるため、この効果を利用した巨大光シュタルク効果を捉え、その増強メカニズムを明らかにする。
- (2) 量子ドット中ではキャリア間の強い相互作用により特異な励起子多体系や励起状態が存在する。それらを利用した量子ドット特有の励起子 dressed state が形成され、新奇なシュタルク効果のメカニズムやコヒーレントな光学現象を探求する。

## 3. 研究の方法

研究の方法について、以下に列挙する

### (1) 試料作製

試料は、励起子結合エネルギーの大きい塩化第一銅 ( $\text{CuCl}$ ) を用いる。気相成長法による  $\text{CuCl}$  単結晶作製、横型ブリッジマン法による  $\text{NaCl}$  単結晶中の  $\text{CuCl}$  量子ドットの作製を行う。

### (2) 紫外ポンプ 赤外プローブ分光

$1s-2p$  準位間の共鳴効果による光シュタルクシフトを捉えるには、まずその遷移エネルギーを明らかにすることが重要である。そのため、紫外光で励起子および励起子分子を生成し、中赤外光でその最低状態から励起状態への遷移エネルギーを捉えるポンプ プローブ分光を行う(図1)。

### (3) 赤外ポンプ 紫外プローブ分光

上記の方法で得られた  $1s - 2p$  遷移エネルギーに強い赤外共鳴光を照射し、励起子吸収帯のエネルギーシフトを観測するポンプ - プローブ分光を行う。

## 4. 研究成果

### (1) 試料作製の成果

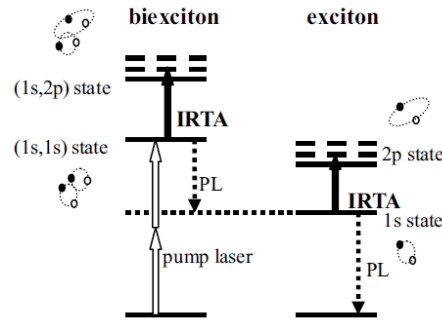


図1. 紫外ポンプ - 赤外プローブ分光によるリードベリ励起状態測定概念図。ポンプ光により励起子分子最低( $1s, 1s$ )状態を生成し、励起状態( $1s, 2p$ )状態への遷移過程を捉える。一方、励起子が緩和した後に生成された励起子による過渡吸収過程も捉える。

真空蒸留及びゾーンメルティング法を行い、 $\text{CuCl}$  純化のプロセスを確立した。気相成長によるバルク結晶作製は、光学測定を行えるほど大きな結晶を得ることができなかった。圧力や温度に調整により適切な成長レートを見出すことが今後の課題である。一方、 $\text{NaCl}$  単結晶中の  $\text{CuCl}$  量子ドットについては、横型ブリッジマン法の作製手法を確立した。

### (2) 紫外ポンプ - 赤外プローブ分光

#### バルク結晶中の励起状態

気相成長による  $\text{CuCl}$  バルク結晶の作製は成功しなかったため、分子線エピタキシー法によって作製した  $\text{CaF}_2$  基板中の  $\text{CuCl}$  膜 (厚さ  $3\mu\text{m}$ ) を用いて研究を行った。その結果、励起子分子二光子共鳴励起下において、赤外誘起吸収の2つの時間減衰成分を観測し、それらを励起子分子及び励起子からの寄与に分け、赤外誘起吸収スペクトルを得た(図2)。 $\text{CuCl}$  バルク結晶においては、一光子吸収過程による励起子  $s$  状態、二光子吸収過程による励起子  $p$  状態への吸収が観測されているが、赤外誘起吸収による  $1s - 2p$  準位間の遷移の測定は本研究が初めてである。また、励起子分子による誘起吸収ピークもその高エネルギーに観測された。これは2つの  $1s$  励起子が結合した状態から  $1s, 2p$  励起子による励起子分子励起状態への遷移に対応すると考えられる。半導体バルク結晶において、このような励起子分子励起状態が観測されたのは本研究が初めてである。励起子分子励起状態の研究は、実験・理論両面においてほとんど無いが、水素分子様と予想される励起子分子エネルギー構造の詳細を明らかにしていくことが今後の課題である。

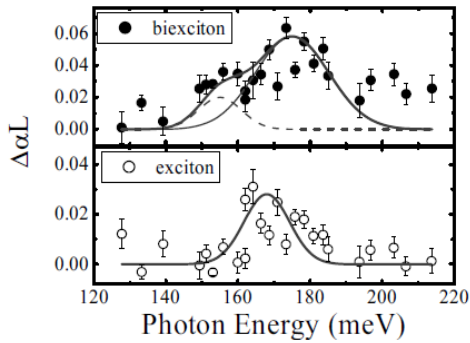


図2 . CuCl バルク結晶における励起子 (下) 及び励起子分子 (上) による赤外誘起吸収スペクトル。●、○ はそれぞれ実験値を示し、実線はフィッティングして得られてスペクトルを示す。励起子分子の破線で示した吸収バンドの起源は分かっていない。

#### 量子ドット中の励起状態

過去に、CuCl 量子ドット中での励起子及び励起子分子の励起状態を観測してきたが、それらは温度 70K にて行って来た。一方、バルク結晶での実験は温度 4K にて行ったため、比較のために同じ 4K にて実験を行った。その結果、低温においては、励起子による  $1s - 2p$  遷移エネルギーが高温時と大きく異なることがわかった (図3)。低温下では束縛励起子が支配的になるため、この結果は束縛励起子の  $1s - 2p$  遷移エネルギーが自由励起子の場合と異なることを示唆している。

#### (3) 赤外ポンプ 紫外プローブ分光

2009年4月に研究に使用する再生増幅器を入れ替えを行った。それまでのパフォーマンスと比べより狭いスペクトル幅 (約 2meV) を得ることができ、詳細な励起状態のサイズ依存性を測定することが可能となった。また、プローブ光として、蒸留水を用いた自己位相変調法で紫外域でのプローブ光を発生させられることを確認した。しかし、導入したレーザー装置が故障により長時間使用できなかった期間が長く、本研究期間内に測定に至ることができなかった。今後、継続していく予定である。

#### (4) その他の関連研究

量子ドット中の励起子エネルギー緩和過程には本来遷移禁制であるスピン三重項状

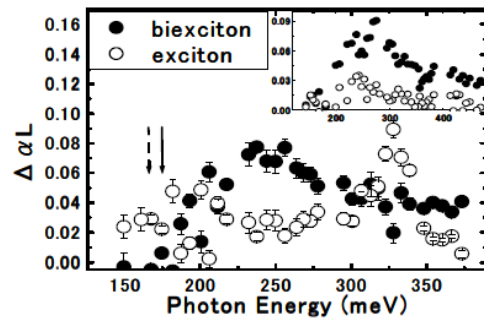


図3 . CuCl 量子ドットにおける温度 4K での赤外誘起吸収スペクトル。●、○ はそれぞれ励起子分子及び励起子による寄与を示す。破線と点線の矢印はバルク結晶での吸収ピークを示す (図2 参照)。挿入図は温度 70K での誘起吸収スペクトル。励起子により吸収スペクトルが異なっていることがわかった。

態が大きく関わり、特に CdSe ナノ微粒子などでは、低温において三重項状態が支配的になることが報告されている。一方 CuCl 量子ドットにおいて、励起子三重項状態の研究は少ないが、本研究には密接に関わるため、その研究を行った。

外部磁場の下で発光スペクトルを測定した結果、低温において三重項状態が遷移許容となることによる発光強度の増大を観測し (図4) と、さらに発光の時間減衰測定によって三重項励起子成分の増大及び振動子強度の増大が確認された。また、一重項状態との混成効果はバルク結晶と比べて強いことが示唆され、また、外部磁場がない状態でも三重項励起子成分が関わっていることがわかった。

また、CuCl 量子ドットによる新しいコヒーレント現象として、ドット間の相関から生じる超蛍光の研究を行った。本研究でも行っている励起子分子二光子共鳴励起下において、励起子分子状態から超蛍光的パルス発光が観測されたことを報告した。

その他、新しいナノ構造体でのエネルギー準位の探求として、SiC ナノチューブ及びポーラス SiC 薄膜の光学測定を試みた。ポーラス SiC アモルファス膜については、紫外 - 可視域にかけて発光が観測され、さらに光照射下において発光が弱くなっていく現象が観測された。

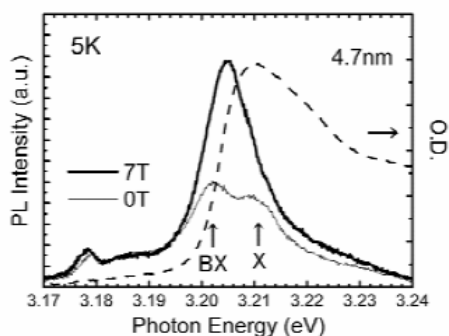


図4. 吸収スペクトル(破線)と外部磁場 0T 及び 7T での発光スペクトル(実線)。束縛励起子(BX)及び自由励起子(X)の発光が三重項状態が一部遷移許容となることによって増大する。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh, Superfluorescent Pulsed Emission from Biexcitons in an Ensemble of CuCl Quantum Dots, 査読有 Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 1208E, 2010, 1208-009-21 .

土岐貴弘、宮島顕祐、伊藤正、D. T. Cao、C. Tuan-Anh、L. T. Quynh-Ngan、N. T. Thu-Ha, 多孔質アモルファスSiCの発光スペクトル, 第20回光物性研究会論文集, 査読無, 2009年, p229-232.

角野翼、宮島顕祐、齋藤伸吾、芦田昌明、伊藤正, CuCl量子ドットにおける特異な励起子分子発光, 第20回光物性研究会論文集, 査読無, 2009年, p397-400.

吉岡貴章、宮島顕祐, Le Quang Phuong, 芦田昌明, 伊藤正, CuCl量子ドットにおける励起子及び励起子分子励起状態の閉じ込め効果, 第19回光物性研究会論文集, 査読無, 2009年, p134-134.

K. Miyajima, Y. Kagotani, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh, "Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots," J. Phys.: Condensed Matter **21**, 査読有, 2009, 195802(1-8).

T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida, and T. Itoh, Infrared transient

absorption spectra for excited transition of excitons and biexcitons in CuCl, 査読有, physica status solidi (c) **6**, 2009, 296 – 299.

K. Miyajima, Y. Umemura, K. Katayama, M. Ashida, and T. Itoh, Magnetic-field induced mixing of singlet and triplet excitons confined in CuCl quantum, 査読有, physica status solidi (c) **6**, 2009, 53-59.

[学会発表](計13件)

① 角野翼、宮島顕祐、齋藤伸吾、芦田昌明、伊藤正、CuCl量子ドットにおける特異な励起子分子発光, 第20回光物性研究会, 2009年12月12日、大阪市立大学.

土岐貴弘、宮島顕祐、伊藤正、D. T. Cao、C. Tuan-Anh、L. T. Quynh-Ngan、N. T. Thu-Ha, 多孔質アモルファスSiCの発光スペクトル, 第20回光物性研究会, 2009年12月12日、大阪市立大学.

③ K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh, Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots, Materials Research Society(MRS) Fall Meeting, 2009年12月1日、米国 ボストン .

④ D. Ueda, K. Miyajima, M. Ashida and T. Itoh, Exciton lifetime in CuCl quantum dots embedded in NaCl matrix under external magnetic field, International Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2009, 2009年11月24日、ベトナム ハノイ.

⑤ T. Doki, K. Miyajima, M. Ashida and T. Itoh, Cathodoluminescence of SiC Nanotubes, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2009年9月2日、大阪大学.

吉岡貴章、宮島顕祐, Le Quang Phuong, 芦田昌明, 伊藤正, CuCl量子ドットにおける励起子及び励起子分子励起状態の閉じ込め効果, 第19回光物性研究会, 2008年12月5日、大阪市立大学.

⑦ T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida and T. Itoh, Infrared Transient Absorption Spectra for Excited State Transition of Excitons and Biexcitons in CuCl, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2008年9月29日、大阪大学.

⑧ F. Yamada, K. Miyajima, K. Katayama, M. Ashida, T. Itoh, Large Exciton g-factor of CuCl Quantum Dots Embedded in NaCl crystal, 4th Handai Nanoscience and

Nanotechnology International Symposium,  
2008年9月29日、大阪大学.

吉岡貴章、宮島顕祐、芦田昌明、伊藤正、  
CuCl 量子ドットにおける励起子及び励起子分子励起状態の閉じ込め効果、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学 .

- ⑩ K. Miyajima, Y. Kagotani, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh, Superfluorescence of biexcitons confined in CuCl quantum dots, the 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2008年7月10日、フランス リヨン.
- ⑪ T. Yoshioka, K. Miyajima, M. Ashida, and T. Itoh, Infrared transient absorption spectra for excited transition of excitons and biexcitons in CuCl, the 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, 2008年6月26日、京都大学、ポスター賞受賞.
- ⑫ K. Miyajima, Y. Umemura, K. Katayama, M. Ashida, and T. Itoh, Magnetic-field induced mixing of singlet and triplet excitons confined in CuCl quantum, the 8th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, 2008年6月24日、京都大学.
- ⑬ K. Miyajima, Y. Umemura, K. Katayama, M. Ashida, and T. Itoh, Triplet states of free and bound excitons confined in CuCl quantum dots, the 5th International Conference on Semiconductor Quantum Dots, 2008年5月13日、韓国 慶州.

〔その他〕

ホームページ等

<http://laser.mp.es.osaka-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

宮島 顕祐 (MIYAJIMA KENSUKE)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号：20397764

### (2)研究分担者

( )

研究者番号：

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：