

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21740227

研究課題名（和文） 高密度電子正孔系のオージェ再結合と熱化ダイナミクス

研究課題名（英文） Thermalization dynamics of high-density electron-hole systems involving Auger recombination processes

研究代表者

中 暢子 (NAKA NOBUKO)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10292830

研究成果の概要（和文）：

高密度の電子正孔系がつくる多様な量子物質相においては、オージェ再結合と呼ばれる無輻射崩壊を伴う多体衝突など、粒子間の相互作用がそのダイナミクスに重要な役割を担っている。本課題では、広範な波長領域をカバーするレーザー分光法を駆使して、オージェ再結合に伴う自由キャリアの発生と励起子の熱化過程のダイナミクスを実験的に追跡し、多体量子系の学理を深めることを目的とした。酸化物半導体において、オージェ再結合に伴い発生したイオン化キャリアをナノ秒時間分解サイクロトロン共鳴という新たなスキームで光学検出することに成功するとともに、励起子寿命と欠陥発光の減衰時間に相補的な温度依存性があることを見出し、励起子と自由キャリアが関係する多体効果について定量的な議論を行った。

研究成果の概要（英文）：

In high-density electron-hole systems, many-body interactions such as an Auger recombination process which accompanies non-radiative recombination play an essential role in determining the carrier dynamics. We experimentally pursued thermalization dynamics of excitons and free carriers by using spectroscopic methods covering a wide spectral range. We have succeeded in establishing the nanosecond time-resolved cyclotron resonance method which probes free carriers produced by optically excited excitons in an oxide semiconductor, and find out correlation between the free and trapped excitons at the vacancy state. This made it possible to quantitatively discuss formation dynamics of free carriers via two-body collisions of excitons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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

### 1. 研究開始当初の背景

物理学のさまざまな舞台において、多体衝突過程は重要な役割を果たしている。例えば、水素原子のトラップでは三体衝突による熱化が長年の懸案となっており、これを解決することがボース凝縮体の生成を初めて可能にする鍵となった。一方、固体中でもキャリア間の衝突は様々な特性に影響を与えている。半導体中に光励起される励起子などの準粒子も例外ではなく、バルク半導体、量子ドットやカーボンナノチューブ等、数多くの物質においてオージェ再結合過程が存在することが知られている。これらは近年、国内外で精力的に研究されている。

申請者らはこれまで、主に半導体中の高密度電子正孔系の相転移や相制御に関する研究を行ってきた。教科書的なワニア励起子が見られるモデル物質として知られる亜酸化銅では、理論で予測されるよりも数桁大きい励起子の衝突レートが測定されており、この衝突過程が液体ヘリウム温度でのボース凝縮体生成を阻んでいるとされる。この過程は一般には二体衝突によるオージェ再結合であると考えられている。しかし、ポテンシャル勾配を使って励起子のトラップを行うと、必ずしもイオン化を伴わない衝突が起きることも明らかになってきている (N. Naka ら、*Phys. Rev. B* **65** (2002) 245203)。また、励起子の内部遷移を使った検出法により、二体衝突の際にスピン緩和が高速に起きることを示唆する結果も得られている (M. Kubouchi ら、*Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 016403)。従って、イオン化を伴うオージェ再結合と、イオン化を伴わない衝突過程とを区分し、それぞれの寄与を定量する必要性が生じている。

一方、間接型半導体であるシリコンやダイヤモンドでは、バンド縮重によって電子

正孔液滴が励起子よりも安定な状態となる。特にダイヤモンドの液滴中では、ナノ秒の尺度でオージェ再結合によりキャリアが消滅していき、残ったキャリアと励起子との熱のやりとりによって励起子温度が上昇しているものと見られる。ダイヤモンドにおけるオージェ過程は三体衝突によるものと広く受け入れられているが、この衝突と励起子温度上昇の相関については研究例がない。電子正孔系の相制御に向けて励起子の低温化と長寿命化を実現するためには、液滴内でのオージェ再結合をより良く理解し、それを防ぐ手段を開拓することが必要である。

### 2. 研究の目的

半導体試料を対象として、オージェ再結合過程における励起子のイオン化に伴う自由キャリアの生成と消滅を、遠赤外域の分光法により追跡する。紫外域や可視光領域に現れる励起子発光も同時に測定し、励起子密度や温度の時間変化を追う。両者を比較することにより、キャリア-励起子-格子間の熱緩和の時間尺度を抽出する。さらに、励起子の内部スピン自由度に着目して、多体衝突によるスピン緩和のメカニズム、不純物や欠陥の影響についての知見と理解を深める。直接遷移型、間接遷移型のバンド構造を持つ物質双方をとり上げ、オージェ再結合とキャリアや励起子の熱化のダイナミクスを比較することによって、バンドパラメータが異なる場合の衝突機構の違いを理解することを目指す。

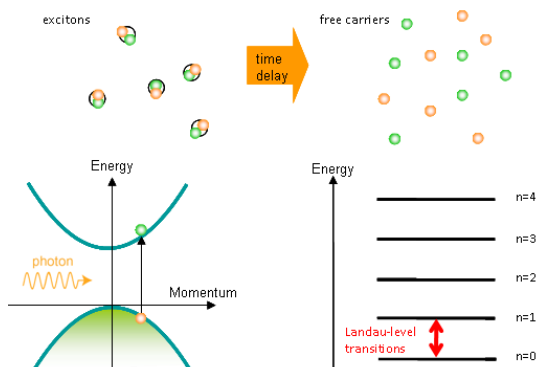
### 3. 研究の方法

直接遷移型、間接遷移型の半導体を対象として、光励起される励起子や多体衝突に伴い発生するキャリアの密度、温度のダイナミクスを分光学的に追跡する。主に亜酸化銅とダイヤモンドなど、これまでの研究 (J. Brandt

ら、Phys.Rev.Lett. 99 (2007) 217403、N. Naka ら、Phys. Rev. B 76 (2007) 193202) によって物性パラメータが明らかになっている物質を用い、励起子の微細構造を考慮に入れたダイナミクスのモデル化やオージェ再結合に伴うスピン緩和の検出を試み、欠陥準位による影響を探る。

#### 4. 研究成果

(1) ナノ秒光励起サイクロトロン共鳴法の開拓：オージェ再結合に伴うイオン化により発生する自由キャリアの光学検出手法を確立するための研究を行った。直接遷移型酸化銅半導体である亜酸化銅の光励起の下で、自由キャリアによるマイクロ波の吸収を、誘電体共振器を内蔵する時間分解電子スピン共鳴装置を用いて検出することに初めて成功した。時間分解能は 15 ナノ秒であり、従来のサイクロトロン共鳴で可能であったピコ秒とマイクロ秒の二つの領域を補間する実験技術を確立することができた。さらに、自由キャリアの生成の起源を明らかにするため、励起波長を励起子共鳴近傍で掃引しながらマイクロ波吸収強度の変化を測定する”サイクロトロン共鳴の励起スペクトル”の測定を詳細に行った。通常、自由キャリアは発生しないと考えられる励起子の共鳴励起下でも相当量の吸収が見られ、励起子の共鳴的な生成とキャリア生成との間に明らかな相関があることから、励起子のオージェ再結合に伴ってイオン化キャリアが発生していると結論付けられた (下図)。



図：励起子から自由キャリアが生成される過程の概念図

(2) 励起子と欠陥サイトとの相互作用のダイナミクスの解明：結晶品位の異なる亜酸化銅単結晶を複数用意し、欠陥密度の違いによって励起子発光の強度やダイナミクスがどのように異なるかを時間分解発光分光の手法を用いて詳細に調べた。スピン三重項状態の励起子の安定性に関して、寿命の温度依存性と欠陥含有量依存性を詳しく調べた結果、自由励起子の寿命と欠陥発光の減衰時間に相補的な温度依存性があることを見出した。この結果をレート方程式を用いて説明し、励起子の欠陥準位への捕捉とイオン化の機構を議論した。スピン三重項励起子の寿命の制御に向けて、有効な道筋への手がかりが得られたと考えている。

(3) 励起子および自由キャリア密度の定量評価：光励起下の亜酸化銅結晶において、サイクロトロン共鳴による吸収信号が励起光強度の 2 乗に比例して増加することを見出し、イオン化には 2 体の励起子の衝突が関与していることを突き止めた。すなわち、励起子の 2 体衝突によってオージェ再結合が起き、それに伴い自由キャリアが生成されていることが分かった。さらに、光励起パルスからの遅延時間に依存して変化するサイクロトロン共鳴ピークのスペクトル解析によって、オージェ再結合により生じていると見られるキャリアの数密度の時間的変化を定量的に評価し、キャリアの緩和に関する情報を得た。また、共鳴幅から自由キャリア密度と散乱レートとの関係を調べ、散乱レートは、密度に依存しない音響光学フォノンによる成分と、密度に線形に比例して増加する成分から成ることが分かった。後者は励起子とキャリアの相互作用によるものであると結論され、初期密度が  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  の励起子から、その約 1/10000 の密度の自由電子が生成される過程であることが分かった。加えて、吸収信号の遅延時間依存性からオージェ崩壊に伴う励起子のイオン化に要する時間を求め、励起子間の衝突断面積に相当するオージェ係数を見積もることにも成功した。

(4) ダイヤモンドにおけるスピン状態の緩

和ダイナミクス：間接遷移型のバンド構造を持つダイヤモンドにおいては、スピン状態の異なる微細構造準位間の緩和が約5ナノ秒で起きることを時間分解発光分光により明らかにした。これは、微細構造準位の基底状態と第一励起状態がそれぞれスピン三重項とスピン一重項を基底としながら有限波数においては波動関数の混合がおきていることを示唆している。今後は、上述のサイクロトロン共鳴法を適用し、自由キャリアの発生の有無やそれらのダイナミクスとの関係性を探っていきたい。

(5) まとめと展望：以上のように、本研究課題では、新しい光学的実験手法を構築し、励起子と自由キャリアが関係する多体効果について新たな知見が得られた。今後の展望としては、光励起時間分解サイクロトロン共鳴法を他物質へ適用し、その応用範囲を実証することが急務であると考えている。特に、間接遷移型半導体の多くは多谷構造や非等方なバンドを持つため、結晶角度に依存してバンド形状やキャリアの相互作用に変化が現れることが期待される。本研究課題で構築した誘電体共振器中での光励起サイクロトロン共鳴の手法を用いると、非ドーパ半導体における真性状態でのバンドパラメータの測定およびキャリアと励起子との相互作用の解明が可能である。一方、マイクロ波の周波数を異なるものによって、実験可能な温度範囲を広げるなどの展開も重要であるとする。

#### 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4件)

- ① Nobuko Naka, Ikuko Akimoto, Masanobu Shirai, and Ken-ich Kan'no, Time-resolved cyclotron resonance in Cu<sub>2</sub>O, Phys. Rev. B, 査読有, 85 巻, 2012, 035209-1-6, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035209
- ② R. Schwartz, N. Naka, F. Kieseling,

and H. Stolz, Dynamics of excitons in a potential trap at ultra-low temperatures: Paraexcitons in Cu<sub>2</sub>O, New Journal of Physics, 査読有, 14 巻, 2012, 023054-1-28, DOI: 10.1088/1367-2630/14/2/023054

- ③ Ch. Sandfort, J. Brandt, C. Finke, D. Froehlich, M. Bayer, H. Stolz and N. Naka, Paraexcitons of Cu<sub>2</sub>O confined by a strain trap and high magnetic fields, Phys. Rev. B, 査読有, 84 巻, 2011, 165215-1-7, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165215
- ④ 中暢子、秋元郁子、白井正伸、神野賢一、亜酸化銅の時間分解サイクロトロン共鳴、第20回光物性研究会論文集、査読無、2009、pp. 281-284

[学会発表] (計22件)

- ① 中暢子、虎井真司、秋元郁子、白井正伸、亜酸化銅の励起子生成に伴う自由キャリア発生、日本物理学会第67回年次大会関西学院大学(西宮上ヶ原キャンパス) 2012. 3. 25
- ② Sandhaya Koirala, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka, Correlation between free-exciton life time and oxygen vacancy concentration in cuprous oxide natural crystals, GCOE symposium "Links among hierarchies" (Kyoto, Japan) 2012. 2. 13
- ③ 挾間優治、中暢子、田中耕一郎、五神真、ダイヤモンドの励起子準位間緩和における波長選択励起の効果、第22回光物性研究会(熊本大学) 2011. 12. 10
- ④ Sandhaya Koirala, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka, Comparative study on temperature-dependent lifetimes of free and trapped excitons in cuprous oxide, 第22回光物性研究会(熊本大学) 2011. 12. 10
- ⑤ 虎井真司、秋元郁子、中暢子、白井正伸、亜酸化銅結晶の時間分解サイクロトロン

- ン共鳴II-サイクロトン質量の結晶軸依存性-、第22回光物性研究会(熊本大学) 2011.12.9
- ⑥ 秋元郁子、中暢子、白井正伸、時間分解ESR装置における光励起後早い時間の信号解析-光キャリアのサイクロトン共鳴観測から-、第50回電子スピンサイエンス学会年会(仙台国際センター) 2011.11.18
- ⑦ Sandhaya Koirala, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka, Temperature-dependent transients of free and trapped paraexcitons in cuprous oxide, 日本物理学会2011年秋季大会(富山大学五福キャンパス) 2011.9.23
- ⑧ 北村達矢、中暢子、田中耕一郎、亜酸化銅微結晶の励起子空間ダイナミクス、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学五福キャンパス) 2011.9.23
- ⑨ 挾間優治、中暢子、五神真、田中耕一郎、ダイヤモンドの励起子微細構造と準位間緩和、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学五福キャンパス) 2011.9.23
- ⑩ 秋元郁子、中暢子、白井正伸、亜酸化銅における光キャリアの時間分解サイクロトン共鳴-励起波長依存性-、日本物理学会2011年秋季大会(富山大学五福キャンパス) 2011.9.23
- ⑪ Yuji Hazama, Nobuko Naka, Makoto Kuwata-Gonokami, Koichiro Tanaka, Wave-vector-dependent intra-excitonic transition rate in diamond, International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany) 2011.9.13
- ⑫ R. Schwartz, D. Semkat, S. Sonkowiak, H. Stolz, N. Naka, J. Brandt, D. Froehlich, M. Bayer, Th. Koch, H. Fehske, Exciton dynamics in potential traps and the possibility of Bose-Einstein condensation, International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany) 2011.9.13
- ⑬ Nobuko Naka, Ikuko Akimoto, and Masanobu Shirai, Exciton-exciton scattering studied by time-resolved cyclotron resonance, International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany) 2011.9.12
- ⑭ Sandhaya Koirala, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka, Temperature dependent lifetimes of paraexcitons and excitons trapped at oxygen vacancies in cuprous oxide, International Conference on Luminescence (Ann Arbor, Michigan, USA) 2011.6.28
- ⑮ Rico Schwartz, Nobuko Naka, Dietmar Froehlich, Jan Brandt, Christian Sandfort, and Heinrich Stolz, Exciton dynamics in potential traps and the possibility of Bose-Einstein condensation, 75 Annual Meeting of the Deutsche Physikalische Gesellschaft (Dresden, Germany) 2011.3.18
- ⑯ Sandhaya Koirala, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka, Temperature dependence of decay time due to excitons bound by oxygen vacancy in Cu<sub>2</sub>O, GCOEシンポジウム「フロンティア開拓」(京都大学) 2011.2.23
- ⑰ 秋元郁子、中暢子、白井正伸、神野賢一、時間分解ESR装置を用いた光キャリアのサイクロトン共鳴観測、第49回電子スピンサイエンス学会年会(名古屋大学豊田講堂シンポジオンホール) 2010.11.11
- ⑱ Christoph Finke, Dietmar Froehlich, Jan Brandt, Christian Sandfort, Manfred Bayer, Heinrich Stolz and Nobuko Naka, High resolution spectroscopy of trapped 1S excitons in Cu<sub>2</sub>O at high magnetic fields, NOEKS10 (Paderborn, Germany) 2010.8.17
- ⑲ Rico Schwartz, Nobuko Naka, Dietmar

Froehlich, Jan Brandt, Christian Sandfort, and Heinrich Stolz, Ultra low temperature thermodynamics and spectroscopy of excitons in cuprous oxide confined in potential traps, NOEKS10 (Paderborn, Germany) 2010. 8. 16

- ⑳ N. Naka, I. Akimoto, M. Shirai, and K. Kan'no, Cyclotron resonance in cuprous oxide studied in a time-resolved regime, ICPS2010 (Seoul, Korea) 2010. 7. 30
- ㉑ 中暢子、秋元郁子、白井正伸、神野賢一、時間分解ESRによる亜酸化銅のサイクロトロン共鳴、日本物理学会第 65 回年次大会（岡山大学津島キャンパス）2010. 3. 21
- ㉒ 中暢子、秋元郁子、白井正伸、神野賢一、亜酸化銅の時間分解サイクロトロン共鳴、第 20 回光物性研究会（大阪市立大学）2009. 12. 12

[その他]

ホームページ等

<http://www.hikari.scphys.kyoto-u.ac.jp/jp/index.php?Nobuko%20Naka>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中 暢子 (NAKA NOBUKO)

研究者番号 : 10292830

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :