

## 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25年5月30日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20104006

研究課題名（和文）ナノ構造物質の高密度少数多体電子正孔系の顕微分光と光機能

研究課題名（英文）Space-time resolved spectroscopy of high-density electron-hole systems in nanomaterials and their optical functionalities

研究代表者

金光 義彦（KANEMITSU YOSHIHIKO）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30185954

研究成果の概要（和文）：

本研究では、カーボンナノチューブ、ナノ粒子、量子細線、酸化物半導体などを試料として用い、それらの光学特性・光機能の研究を行った。顕微発光分光と時間分解ポンプ・プローブ分光を用いる時空間分解分光により、ナノ構造半導体において複数の励起子・キャリアが関与した重要な基礎過程であるオージェ再結合過程およびマルチエキシトン生成・キャリア増幅過程の解明を行った。ナノ物質に固有な量子化再結合過程を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have studied the optical properties of semiconductor nanomaterials such as carbon nanotubes, nanoparticles, quantum wires and wide-gap oxides. Strong Coulomb interactions between excitons confined in these nanomaterials cause fast Auger recombination and multiple exciton generation. Unique quantized recombination processes of multiple excitons are clarified using space-time resolved optical spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	37,900,000	11,370,000	49,270,000
2009年度	25,400,000	7,620,000	33,020,000
2010年度	60,200,000	18,060,000	78,260,000
2011年度	30,000,000	9,000,000	39,000,000
2012年度	24,900,000	7,470,000	32,370,000
総計	178,400,000	53,520,000	231,920,000

研究分野：光物性物理学

科研費の分科・細目：物理学 物性 I, 応用物理学・工学基礎 応用光学・量子光工学

キーワード：ナノ材料, 光物性, 半導体材料, 励起子, キャリアダイナミクス, オージェ再結合, マルチエキシトン

## 1. 研究開始当初の背景

光科学の基礎および応用研究は、ナノテクノロジーや物質科学と融合することにより急速に進展し、国内外で非常に活性化している。光科学に関連した材料開発は非常に重要性を増している。特に、化学的手法を用いて様々なナノ材料・構造が作製されるようになり、カーボンナノ材料、半導体ナノ粒子など

の基礎物性評価が非常に活発に行われている。新しく開発された物質や未利用の材料は、多くの欠陥や不純物などを含むものも多く、低密度光励起領域での光学応答は外因的要素に影響されることが多い。しかし、高密度光励起領域では欠陥や不純物に起因する発光が飽和し光学特性に物質や構造に固有の性能が現れる利点がある。さらに、ナノ物質

では、複数の電子や正孔による特異的あるいは普遍的な動的電子相関による新しい現象の発現が期待できる。また、ナノ構造の電子正孔系のダイナミクスの理解は、ナノ構造を利用したレーザーや太陽電池などの高効率化を目指す上で必要不可欠である。基礎および応用の両面において、励起状態にある複数の電子が関与した光学過程の理解は重要となる。

## 2. 研究の目的

半導体ナノ物質の動的電子相関にもとづく光学現象を探求し、その活用に向けた道筋をつける研究を行う。時空間分解分光装置の開発を進め、顕微分光と2波長可変ポンプ・プローブ分光、可視および赤外域時間分解発光分光を融合した分光計測システムを活用した動的電子相関の探索研究を行う。ナノ物質固有の特異的な動的電子相関を見つけ出すとともに、物質によらない普遍的な動的電子相関を解明し、学理の構築を進める。特に、ナノ構造半導体のマルチエキシトンの緩和ダイナミクスの解明を目指す。カーボンナノチューブやナノ粒子などの特色あるナノ構造を研究対象として、単一分光などの顕微分光を駆使し、その動的電子相関効果の発現・解明を行う。新しい光デバイスの開発の道筋や従来の限界の突破口を見出す。さらに、新しいナノ構造の作製を行い、新しい物性の発現と機能の探索を行う。

## 3. 研究の方法

顕微分光と2波長可変ポンプ・プローブ分光、可視および赤外域時間分解発光分光を融合した分光計測システムの開発を行う。それらの時空間分解分光システムを活用し、ナノ構造半導体のマルチエキシトン状態の解明を行う。特に顕微分光では、安定性の高い低強度レーザーを用いて多数の励起子・キャリアをナノ構造体に生成することが可能であり、精密光学計測が行える利点がある。光励起キャリア間の強いクーロン相互作用が支配的な役割をするカーボンナノチューブ、ナノ粒子、酸化物・窒化物半導体などを試料として用いた。特に、化学的な手法を中心に用いて、試料を作製した。特色ある試料と構築した精密計測システムを用い、動的電子相関が重要な役割をする光学過程を研究した。研究代表者と研究分担者がお互いに密接に連携し、研究を推進した。

## 4. 研究成果

ナノ構造物質において複数の励起子・キャリアが関与した重要な基礎過程であるオージェ再結合過程およびマルチエキシトン生成・キャリア増幅過程の解明に取り組んだ。ナノ物質に固有な量子化オージェ再結合過

程の詳細を解明した。主な成果を以下にまとめた。

(1) 単層カーボンナノチューブの励起子ダイナミクスを解明した。カーボンナノチューブでは、従来の物質にはない巨大な束縛エネルギーを持つ安定な励起子が存在するため、励起子が光学応答を支配する。単一のカーボンナノチューブに対する磁場中顕微分光測定を行い、光学禁制な(ダーク)励起子の発光特性を明らかにした。励起子発光強度の温度及び磁場依存性を調べることにより、ブライト-ダーク準位間において励起子が非平衡に分布していることを見出した。ブライト励起子準位、ダーク励起子準位および基底状態からなる単純な3準位モデルを用いることにより、発光の実験結果を上手く説明することができた。特に低温で励起子が非平衡に分布していることがわかった。これは、ブライト励起子状態とダーク励起子状態のパリティの違いを反映し、フォノンによる2準位間の励起子散乱が抑制されていることに起因する。磁場中ではフォノンによる散乱が促進され、これらの励起子間の分布は熱平衡に近づくことを明らかにした。さらに、単層カーボンナノチューブの顕微分光によりプラズモンによる発光増強を発見し、時間分解分光によりブライト励起子のコヒーレント長を決定した。

(2) カーボンナノチューブの荷電励起子(トリオン)を発見した。カーボンナノチューブに正孔ドーピングを行った結果、励起子よりも低エネルギー側において新しい励起状態の吸収と発光を観測することに成功した。励起子の吸収・発光強度が減少するとともに、この新しい状態の吸収・発光強度は増大した。この新しい励起状態のエネルギーはドーパントの種類に依存しない。また、ブライト励起子とのエネルギー差はカーボンナノチューブ特有の「ファミリーパターン」を示した。この新しい励起状態は、励起子とホールが結びついた荷電励起子(トリオン:一つの電子と二つの正孔が束縛した状態)であると結論した。その束縛エネルギーは非常に大きく、荷電励起子は室温でも安定に存在する。クーロン相互作用の短距離成分である交換相互作用が荷電励起子のエネルギー準位に極めて大きな影響を与えることがわかった。

(3) 正孔や電子を化学ドーピングしたカーボンナノチューブを光励起することにより、一次元的な励起子-キャリア散乱を研究した。ナノチューブに正孔をドーピングすることにより励起子の再結合寿命は短くなった。これは、励起子-正孔散乱によるオージェ再結合および荷電励起子形成による励起子の新しい

緩和過程の出現による。また、ドーピングした正孔の数によって励起子寿命が決まり、正孔の数に対して離散的な寿命を示した。単層カーボンナノチューブの一次元性を反映して、1個または2個の正孔ドーピングにより励起子ダイナミクスが大きく影響されることを明らかにした。正孔の数によって決まる離散的な緩和寿命を考えることにより（量子化再結合過程）、過渡吸収緩和曲線の正孔ドーピング依存性を説明することに成功した。また、正孔1個がドーピングされたナノチューブ、2個ドーピングされたナノチューブなどの分布数は、ポアソン分布で記述できることを明らかにした。

(4) キャリアドーピングによりカーボンナノチューブのバンドギャップエネルギーが変化することを見出した。一次元的なナノチューブでは振動子強度が励起子の基底準位に集中するために、線形吸収測定によりバンドギャップエネルギーを測定する事は困難である。そこで、2光子励起分光法および1光子吸収分光法により、励起子の基底準位(1u準位)および第一励起準位(2g準位)を決定し、それらからバンドギャップエネルギーを決定した。正孔ドーピングにより1u準位はブルーシフト、2g準位はレッドシフトを示した。これは、正孔をドーピングすることによりカーボンナノチューブのバンドギャップエネルギーは減少することを示している。少数のキャリアドーピングによる動的遮蔽効果により、バンドギャップが収縮することを発見した。

(5) CdSe、CdSなどの半導体ナノ粒子における支配的な再結合過程であるオージェ再結合過程のダイナミクスを解明した。半導体ナノ粒子における再結合ダイナミクスの励起光強度依存性が、3体キャリア衝突の量子化オージェ再結合過程で定量的に説明できることを示した。さらに、CdSナノ粒子に磁性Mnイオンをドーピングした試料におけるオージェ再結合速度を測定した。低強度の光励起ではナノ粒子内のキャリア数の減少はMnイオンへのエネルギー移動により決まるが、高強度光励起ではオージェ再結合によりキャリア数が減少する。オージェ再結合速度と比較することにより、ナノ粒子から不純物イオンへのエネルギー移動速度を決定することができることを示した。このキャリア多体効果を利用したエネルギー移動速度の決定方法は、今後多くの材料で利用されるものと期待している。

(6) オージェ再結合過程における表面効果を明らかにするために、形状を制御したCdSeナノ粒子試料（球状CdSeナノ粒子および細

長いCdSeナノロッド）の励起子分子の緩和速度を評価した。同じ体積を有する球状のナノ粒子と比較して、ナノロッドではオージェ再結合速度が大きくなることがわかった。表面トラップが支配する発光減衰速度とオージェ再結合確率（オージェ再結合係数）の間に比例関係があることを見出した。オージェ過程における終状態の増加（表面準位への遷移）により、ナノロッドのオージェ再結合速度が大きくなることを示している。オージェ再結合係数は、ナノ粒子のサイズと形状に依存することを明らかにした。

(7) 間接遷移型半導体Siおよび $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶のナノ粒子について、量子化オージェ再結合過程におけるフォノンの役割を明らかにした。間接遷移型半導体ナノ粒子の発光過程においては、波数保存則によるフォノンが関与した輻射再結合過程が支配的となる。一方、オージェ再結合過程およびマルチエキシトン生成過程は、温度依存性よりフォノンの関与のない3体衝突であることを明らかにした。さらに、Si結晶ナノ粒子に比べ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 混晶ナノ粒子においてはオージェ再結合寿命が短くなり、3体衝突過程が促進されることが分かった。これは、混晶のalloy disorderによる波数保存則のさらなる緩和によるものと結論した。

(8) Si中の低温高密度電子正孔系（電子正孔液滴、電子正孔プラズマ）に対するナノ構造・フォトニック結晶構造の影響を、顕微時間分解発光分光測定により調べた。Siのような間接遷移型半導体では、低温において電子と正孔が凝縮した液滴が形成され、励起子発光よりも低エネルギー側に発光バンドが現れる。フォトニック結晶構造では共振モードによって、高密度電子正孔系からの発光強度が増大し発光寿命が減少することがわかった。間接遷移型半導体の電子正孔系のダイナミクスを、ナノ構造フォトニック結晶を用いて制御できる可能性を明らかにした。

(9) ナノ構造半導体の量子化オージェ再結合過程をより深く理解するために、間接遷移型半導体混晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の量子井戸におけるオージェ再結合速度のサイズ依存性や温度依存性を研究した。井戸サイズや井戸間の結合などのナノ構造形状の制御によってオージェ再結合を抑制できる可能性を見出した。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の量子井戸、超格子、量子ドットと比較することにより、ナノ構造体におけるオージェ再結合速度は、キャリアの局在・非局在に大きく依存していることを明らかにした。

(10) ナノ構造界面の形状がオージェ再結合効率に及ぼす影響を明らかにするために、熱

アニール処理を行った結晶 Si 中の Ge 量子ドットにおけるオージェ再結合速度について調べた。熱アニールにより Ge/Si 量子ドット界面では混晶化が起り、量子ドットの閉じ込めポテンシャル形状が緩やかな形状となる。時間分解発光測定により、異なる温度で熱アニールした量子ドット試料についてオージェ再結合効率を調べた。その結果、熱アニール温度の上昇によって、オージェ再結合速度は、一旦減少し、再び増大するという特異な振る舞いが観測された。これは、熱アニールによる正孔閉じ込めポテンシャル形状の変化によって正孔波動関数の形状が変化し、電子と正孔の重なりが一旦小さくなった後に、再び大きくなると考えることで理解できる。量子ドット界面形状の制御によって、オージェ再結合効率が大きく変化することがわかった。

(11) 一次元励起子構造および励起子の高リドベルグ状態を解明するために、高品質 GaAs 半導体 T 型量子細線に対して磁場中で発光励起測定を行った。励起子の基底状態および励起状態のエネルギー位置及び振動子強度に関して定量的な議論を行った。磁場依存性から、励起子励起状態の振動子強度は、基底状態に比べて二桁程小さい値であることがわかった。高リドベルグ状態の励起子は、非常に弱く束縛されていることを明らかにした。これらは、励起子基底状態に振動子強度が集中するという一次元系の特徴を強く反映しており、カーボンナノチューブの実験結果と比較することにより、一次元系の特徴を解明した。

(12) 酸化物ワイドギャップ半導体におけるオージェ再結合過程を明らかにした。高密度励起された SrTiO<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub> などの酸化物半導体において、発光のダイナミクスはキャリアトラップ過程と 2 体衝突による輻射再結合、非輻射オージェ再結合を取り入れた単純なモデルによって説明できることを示した。オージェ再結合係数を決定し、その温度依存性を明らかにした。さらに、低温で高密度励起された SrTiO<sub>3</sub> および電子ドープ SrTiO<sub>3</sub> におけるバンド間発光を発見した。この発見により、誘電率が大きな SrTiO<sub>3</sub> では低温においても励起子は観測されず、バンド間発光のみが観測されることがわかった。さらに、バンドギャップエネルギーを正確に評価することができた。高密度光励起領域では、発光に物質固有の性能が現れることを示すことができた。また、SrTiO<sub>3</sub> ナノ構造のキャリア緩和過程の解析に発光分光が有用であることを示した。

(13) ナノ構造の揺らぎを持つ窒化物混晶半

導体 (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N, Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N) の発光ダイナミクスから励起子分子の生成・緩和過程を明らかにした。これまでに電子正孔のペアである励起子の局在準位への緩和過程は明らかになっているが、2 個の電子と 2 個の正孔からなるバイエキシトンの緩和過程は理解されていなかった。時間分解発光スペクトルの解析により、バンド端から局在準位への緩和ダイナミクスを明らかにした。高密度励起状態での励起子オージェ再結合、励起子-励起子消滅過程、および励起子ポラリトン伝搬における混晶効果を明らかにした。

## 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 47 件)

① K. Ueda, T. Tayagaki, M. Fukuda, M. Fujii, and Y. Kanemitsu, Breakdown of the k-conservation rule in quantized Auger recombination in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> nanocrystals, Phys. Rev. B. 86, 155316/1-155316/5 (2012). 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevB.86.155316).

<http://hdl.handle.net/2433/173933>

② T. Nishihara, Y. Yamada, and Y. Kanemitsu, Dynamics of exciton-hole recombination in hole-doped single-walled carbon nanotubes, Phys. Rev. B 86, 075449/1-075449/5 (2012). 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevB.86.075449).

<http://hdl.handle.net/2433/159453>

③ M. Okano, Y. Kanemitsu, S. Chen, T. Mochizuki, M. Yoshita, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, Observation of high Rydberg states of one-dimensional excitons in GaAs quantum wires by magnetophotoluminescence excitation spectroscopy, Phys. Rev. B 86, 085312/1-085312/5 (2012). 査読有.

(DOI:10.1103/PhysRevB.86.085312)

<http://hdl.handle.net/2433/159454>

④ Y. Kanemitsu, Excitons in semiconducting carbon nanotubes: Diameter-dependent photoluminescence spectra, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 14879-14888 (2011). 査読有. (DOI:10.1039/c1cp21235d)

⑤ S. Taguchi, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Quantized Auger Recombination of Biexcitons in CdSe Nanorods Studied by Time-Resolved Photoluminescence and Transient-Absorption Spectroscopy, Phys. Rev. B 83 (2011) 155324/1-155324/7. 査読有.

(DOI:10.1103/PhysRevB.83.155324).

<http://hdl.handle.net/2433/139587>

- ⑥ R. Matsunaga, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy, Phys. Rev. Lett. 106, 037404/1-037404/4 (2011) 査読有. (DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.037404). <http://hdl.handle.net/2433/138081>
- ⑦ Y. Yamada and Y. Kanemitsu, Band-to-band photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 82, 121103(R)/1-121103(R)/4 (2010). 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevB.82.121103). <http://hdl.handle.net/2433/128881>
- ⑧ R. Matsunaga, Y. Miyauchi, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, Symmetry-induced nonequilibrium distributions of bright and dark exciton states in single carbon nanotubes, Phys. Rev. B 80, 115436/1-115436/6 (2009). 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevB.80.115436). <http://hdl.handle.net/2433/87338>
- ⑨ Y. Yamada, H. Yasuda, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, Temperature dependence of photoluminescence spectra of undoped and electron-doped SrTiO<sub>3</sub>: Crossover from Auger recombination to single-carrier trapping, Phys. Rev. Lett. 102, 247401/1-247401/4 (2009). 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevLett.102.247401). <http://hdl.handle.net/2433/87342>
- ⑩ T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, Photoluminescence dynamics and reduced Auger recombination in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si superlattices under high-density photoexcitation, Phys. Rev. B 79, 041301(R)/1-041301(R)/4 (2009) 査読有. (DOI:10.1103/PhysRevB.79.041301). <http://hdl.handle.net/2433/87341>  
[学会発表] (計 98 件)
- ① M. Okano, T. Nishihara, Y. Yamada, and Y. Kanemitsu, Dynamics of excitons and trions in semiconducting carbon nanotube, SPIE Photonics West 2013, 2013 年 2 月 6 日, California, USA.
- ② Y. Kanemitsu, Multiexciton Generation and Recombination in Semiconductor Nanomaterials, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), 2012 年 9 月 25 日, Kyoto, JAPAN.
- ③ Y. Kanemitsu, Optical Responses of Group IV Semiconductor Nanostructures, International Union of Materials Research Societies- Int'l Conf. on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 2012 年 9 月 24 日, Yokohama, JAPAN.
- ④ T. Nishihara, M. Okano and Y. Kanemitsu,

Dynamics of Excitons and Trions in single-walled carbon nanotubes, 221st Electrochemical Society Meeting, 2012 年 5 月 8 日, Seattle, USA.

⑤ Y. Yamada, and Y. Kanemitsu, Blue Light Emission and Photocarrier Dynamics of Perovskite Oxide Semiconductors, 16th International Conference on Luminescence & Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'11), 2011 年 6 月 30 日, Ann Arbor, USA.

⑥ Y. Yamada and Y. Kanemitsu, Blue light emission from highly photoexcited SrTiO<sub>3</sub>, 30th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2010), 2010 年 7 月 30 日, Seoul, Korea.

⑦ T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, Well-width dependence of Auger recombination rate in Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si single quantum wells under high-density photoexcitation, European Materials Research Society, E-MRS 2010 Meeting, 2010 年 6 月 9 日, Strasbourg, France.

[図書] (計 2 件)

① Y. Kanemitsu, Light emission from silicon nanoparticles and related materials, Comprehensive Semiconductor Science and Technology (P. Bhattacharya, R. Fornari, and H. Kamimura 編), Elsevier Science, vol.2, p.196-212, 2011.

② Y. Kanemitsu, Optical spectroscopy of nanomaterials, Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics (Klauss D. Sattler 編), CRC Press, p.22/1-22/9, 2010.

[その他]

ホームページ

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~opt-nano/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金光 義彦 (KANEMITSU YOSHIHIKO)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30185954

### (2) 研究分担者

太野垣 健 (TAYAGAKI TAKESHI)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：80422327

山本 真平 (YAMAMOTO SHINPEI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・助教

研究者番号：20362395

井原 章之 (IHARA TOSHIYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10619860