

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25247052

研究課題名(和文) ナノ構造半導体のマルチエキシトンの制御と光機能

研究課題名(英文) Optical responses of multiple excitons in semiconductor nanomaterials

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノチューブ、ヘテロ構造ナノ粒子、ナノ粒子薄膜などの特色あるナノ物質を対象として、それらの光学特性・光機能の研究を行った。顕微発光分光とポンプ・プローブ分光をベースとした計測技術を開拓し、それらを用いて複数のエキシトンやキャリアが関与した光学現象を調べた。バイエキシトンと荷電励起子の再結合ダイナミクスから、オージェ再結合過程、マルチエキシトン生成、発光明滅現象などのメカニズムを解明した。ナノ材料の構造が、マルチエキシトンダイナミクスに強く影響することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the optical properties of functional semiconductor nanomaterials such as carbon nanotubes, hetero-structured nanoparticles, and closed-packed nanoparticle films. By developing and applying techniques based on microscopy and pump-probe spectroscopy, we clarified the optical phenomena associated with multiple excitons, carriers, and their combinations. The mechanisms of Auger recombination, multiple exciton generation, and luminescence blinking were discussed based on the recombination dynamics of biexcitons and charged excitons. We elucidated that the dynamics of multiple excitons and carriers are strongly influenced by the structure of the nanomaterial.

研究分野：半導体物理学、光物性

キーワード：光物性 ナノ材料 マルチエキシトン エキシトン 荷電励起子 カーボンナノチューブ ヘテロ構造
ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

光照射により半導体に高密度に電子と正孔を生成させた場合、それらの間の強いクーロン相互作用により興味深い物理現象・光学現象を観測することができる。さらに近年、ゼロ次元量子ドットなどのナノ構造半導体を用いて、多数の電子正孔が束縛された集団状態であるマルチエキシトン状態に由来する新しい量子現象・光学現象の研究が注目を集めている。ナノ構造半導体のマルチエキシトン状態の理解と制御が、基礎物理学のみならず新しいナノ光源や太陽電池の開発といった応用面からも重要な課題となっている。コロイド科学・合成化学の急速な発展により、分子線エピタキシャル成長法 (MBE) や有機金属気相成長法 (MOCVD) では作製できない全く新しいナノ構造の作製が可能となっている。化学的な方法では、様々な形状やサイズさらには複雑なヘテロ構造を内在するナノ粒子の作製が可能である。これらナノ粒子において、ひとつのフォトンから複数の電子正孔対が発生するマルチエキシトン生成やマルチエキシトン状態の支配的緩和過程である量子化オージェ再結合の観測が報告され、化学的に作製された半導体ナノ構造は多体効果の研究のための新しい最適な舞台となっている。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ構造半導体においてマルチエキシトン (多数の電子正孔が束縛された集団状態) が関与した光学過程を時間・空間分解レーザー分光により解明し、新しい光学現象の発見と光機能の開拓を目指す。ヘテロ構造ナノ粒子、カーボンナノリング、カーボンナノチューブなど幾何学的構造に特徴がある半導体ナノ構造体を用いて電子や正孔の空間分布や緩和ダイナミクスを制御し、荷電励起子、バイエキシトン、マルチエキシトンなどの電子正孔系の光学過程の解明と操作を行う。ナノ構造半導体の複数のエキシトンやキャリアが関与した新しい光物性の発現と機能の探索を行う。

3. 研究の方法

フェムト秒時間分解分光法と顕微分光法を主な測定手段として用い、特色あるナノ構造半導体のマルチエキシトン状態の研究を行った。2波長ポンププローブ分光測定システムに加えて、白色光でプローブするシステムの構築を行った。低温測定ができるように改良した。また、ストリークカメラを組み合わせた発光測定システムを構築した。これらを用いて、フェムト秒・ピコ秒スケールで生じるキャリアダイナミクスを研究した。単一ナノ粒子の発光を計測できる顕微発光分光システムを構築した。広い帯域をもつピコ秒レーザー光源を活用し、発光励起スペクトルを測定できるようにした。発光のスペクトル・寿命・光子相関を同時に計測する技術を

開発し、それらの関係を明らかにする方法を検討した。これら光学的な測定に加えて、光電流測定を組み合わせることでキャリア多体相互作用や超高速緩和メカニズムの研究を行った。新たな光電流分光法を開発し、複数の波長可変光源を用いることで光キャリア生成について詳細なスペクトル解析が可能になった。

4. 研究成果

特色あるナノ構造試料とフェムト秒分光および顕微分光を組み合わせることにより、ナノ構造のエキシトン、荷電励起子、バイエキシトン、さらにはマルチエキシトンなど多数の電子と正孔が関与した光学特性の研究を行い下記の成果を得た。

(1) ナノカーボン光物性と多体効果

カーボンナノチューブに代表されるナノカーボン材料は、ユニークな形状に起因した多彩な物性を示す。これらの材料に対する光物性とキャリアダイナミクスを明らかにすることは、ナノカーボン材料に共通した物性を理解するうえで重要である。1次元的な構造のカーボンナノチューブはエキシトンの束縛エネルギーが非常に大きく、エキシトンの研究を行うには理想的な系の一つである。特に、ナノチューブにキャリアをドーピングすることにより、強いクーロン相互作用に起因したキャリア多体効果の発現が期待される。非ドーピング及び正孔ドーピングの単層カーボンナノチューブの電子構造と光学過程の解明を行った。

化学ドーピングによるカーボンナノチューブの光学特性変化を明らかにするために、還元剤と酸化剤の比較を行った。還元剤ドーピングでは発光強度の増強が観測され、酸化剤ドーピングでは発光強度の減少と速いエキシトン減衰が現れた。これらの結果を比較することで、非発光エキシトン再結合過程がナノチューブの発光に強い影響を与えていることを明らかにした。

エキシトンの束縛エネルギーとバンドギャップを1光子および2光子励起発光分光により正確に決定した。それらのエネルギーがキャリアドーピングによるキャリア多体効果によりどのように変化するか測定した。高次のエキシトン状態であるリュードベリ状態を観測し、正孔ドーピング量の増加に伴うリュードベリ状態のレッドシフトから、正孔ドーピングナノチューブではバンドギャップ収縮が生じていることを明らかにした。この結果から、1次元ナノ構造において、少数の正孔の存在がバンド構造や光学遷移過程を変化させることを明らかにした。

正孔ドーピングカーボンナノチューブにおける荷電励起子を、フェムト秒過渡吸収分光によって研究した。正孔ドーピングがエキシトンから荷電励起子への速い減衰を引き起こし、荷電励起子は数ピコ秒の寿命を持つことが分かった。光学禁制エキシトン、荷電励起子、

正孔数の分布を考慮した量子化モデルによって、減衰の結果を説明することに成功した。

非ドープカーボンナノチューブと正孔ドープカーボンナノチューブについて、過渡吸収分光を用いてバイエキシトンおよびエキシトン・正孔のオージェ再結合過程の研究を行った。非ドープナノチューブでは、強励起条件下でマルチエキシトンオージェ再結合による速い減衰が現れた。この結果は光学禁制エキシトンを考慮した量子化されたオージェ再結合モデルによって説明できることが分かった。これに対して、正孔ドープナノチューブでは強励起条件下でも緩和速度の変化が小さい。この結果は、エキシトン・正孔相互作用と正孔数分布を考慮することで説明できることを明らかにした。

さらに、エキシトンの生成過程がその後緩和過程やマルチエキシトンオージェ再結合に及ぼす効果を研究した。共鳴励起および非共鳴励起における緩和ダイナミクスの解析を行った。非ドープナノチューブに対する共鳴励起条件では、高エネルギーの非共鳴励起条件と比較して速いエキシトン緩和が現れた。正孔ドープナノチューブでは、正孔がエキシトンの緩和を加速させるため、共鳴・非共鳴励起条件でほとんど差が現れない結果となった。光学許容エキシトン・光学禁制エキシトン・荷電励起子を考慮した理論モデル計算と実験結果を比較することで、光学許容エキシトンバンド内でのエキシトン密度の再分布が生じていることを明らかにした。また、この高速のエキシトン再分布はエキシトン・正孔散乱によって生じることを明らかにした。

カーボンナノチューブの構成ユニットとなるシクロパラフェニレンの発光特性の研究を行った。この物質はシンプルな環状構造を有し、カーボンナノチューブの最短構造に相当する。ベンゼン環の数を変えた構造に対して発光寿命を測定し、発光寿命がベンゼン環数に応じて大幅に減少することを明らかにした。この結果は、エキシトンがひとつのベンゼン環を超えて広がっていることを明らかにした。また、エキシトン準位の熱分布によって発光寿命の温度依存性が決定されることを明らかにした。

(2) 単一ナノ粒子分光と荷電励起子・バイエキシトンのダイナミクス

単一粒子のサイズや形状を反映することが予想される光吸収断面積スペクトルを単一粒子レベルで計測するために、単一光子計数法と発光励起スペクトル分光法を組み合わせた新しい計測技術を構築した。この技術を活用して、単一の CdSe/ZnS ナノ粒子のエキシトンの吸収断面積スペクトルを計測した。発光量子効率や検出効率を見積もることにより、吸収断面積を定量的に決定できた。入射フォトン数がポアソン分布に従うこととバイエキシトンの量子効率が小さいこと

によって、エキシトンの発光の飽和を説明できることが分かった。高密度励起状態において観測されるバイエキシトンの発光量とイオン化速度を求めた。単一粒子の発光測定を通して、光吸収断面積スペクトル、バイエキシトン発光、イオン化速度など、個々の粒子の性質を定量的に決定できることを明らかにした。

バイエキシトンや荷電励起子の関与した現象にナノ粒子の発光明滅がある。発光明滅やスペクトル拡散など発光の揺らぎに対する、粒子の内外に存在する電荷の影響を調べるために、単一 CdSe/ZnS ナノ粒子の発光揺らぎの特徴を研究した。スペクトルと寿命を同時に計測する技術を用いて、それらの関係を精密に解析した。エキシトンの発光において、輻射再結合寿命の変化を伴うスペクトル拡散の特徴が現れることを見出した。この特徴が量子閉じ込めシュタルク効果に起因することを明らかにした。発光明滅の起源である荷電励起子の発光においても、スペクトル拡散が生じていることが分かった。

特徴ある形状をもつ CdSe/CdS ヘテロ接合ナノ粒子において、その形状が発光揺らぎの性質に与える影響を調べるために、単一 CdSe/CdS ナノ粒子の発光明滅を計測し、分析を行った。特に、CdSe ドットが CdS ロッドに埋め込まれた CdSe/CdS dot-in-rod において、タイプ II 型のバンド構造が発光特性に及ぼす影響を調べた。発光の強度、寿命、偏光度を同時に計測する技術を用いて、単一 CdSe/CdS dot-in-rod の発光明滅における電子の非局在性の役割を議論した。発光の偏光度の変化から、2種類の荷電励起子の非局在性を分離できることが示唆された。dot-in-rod の内外に存在する電荷の間で生じるクーロン相互作用の影響や、バンド構造が発光明滅の特徴に与える影響を議論した。発光揺らぎや放出される単一光子に、特徴的な形状をもつ dot-in-rod の性質が顕著に現れることを明らかにした。

単一ナノ粒子の内外に存在する電荷が、そのナノ粒子の発光に与える影響を精密に分析するために、サイズの大きい CdSe/ZnS において、発光明滅とスペクトル拡散の特徴を調べた。発光の波長・強度・線幅の間に、量子閉じ込めシュタルク効果に起因する相関を観測した。電界揺らぎを考慮したモデルを用いて、発光波長の分布に現れた非対称な形状を説明できることが分かった。実験と計算の比較から、電界揺らぎの平均値と分散を見積もった。得られた実験結果の特徴が、粒子の周りに電荷が数個存在するモデルを用いて説明できることを明らかにした。

(3) ヘテロ構造ナノ粒子のフェムト秒レーザー分光

ヘテロ構造ナノ粒子はナノ粒子内に異なる半導体のヘテロ接合を有するために、特徴的なエキシトン解離とキャリア分離・移動を

観測することができる。また、近年注目を集めている4元系化合物半導体においても微細なグレインが存在し、キャリア分離過程の理解が応用上重要となっている。これらの半導体において、ミクロスコピックなキャリアダイナミクスを明らかにするために、フェムト秒レーザー分光を行った。

ヘテロナノ粒子の幾何構造とキャリア移動の関係を明らかにするために、異なる構造のCdS/CdTeヘテロナノ粒子を用いて、フェムト秒過渡吸収分光を行った。異なる幾何構造のヘテロナノ粒子を比較することで、構造変化にほとんど依存せずに電荷分離が現れることを明らかにした。この結果は、ヘテロ構造ナノ粒子をデザインする上で重要な結果である。

さらに、CdTeのみを選択的に励起し、励起されていないCdS内のキャリアについて過渡吸収変化を測定した。その結果、CdTe励起後にCdSにおいて明確な信号の立ち上がり観測された。これはCdTeからCdSへの電子移動が生じていることを表している。ポンプエネルギー依存性を測定することで、CdTeに生成した高エネルギー電子はCdTe内でまず伝導帯底に緩和し、その後CdSに電子移動することを明らかにした。ヘテロ接合ナノ粒子におけるエキシトン解離・電荷分離の過程が理解できた。

今後の実用化を考えて、Cd系ナノ粒子の他に、有毒な元素を含まないナノ粒子として注目を集めているCIS(CuInS₂)ナノ粒子のエキシトンのダイナミクスを解析した。エキシトンの緩和ダイナミクスから、エキシトン緩和形状が結晶構造やナノ粒子の形状にほとんど影響を受けないことが分かった。観測された速い緩和は、トラップへの緩和と正孔による局在表面プラズモン共鳴へのエネルギー移動が影響していることを明らかにした。

(4) マルチエキシトンによる非線形光学過程と光電流計測

新しい高効率太陽電池の一つとして提案されている中間バンド型太陽電池では、幅広いエネルギー領域に吸収を持つ量子ドットの利用が有用と考えられている。量子構造の2光子吸収の機構を明らかにするために、InAs量子構造に対して2ビーム・3ビーム光電流測定を行った。InAs量子構造として形状と大きさの異なる、ピラミッド状の量子ドットと平板状の量子ディスクが存在する。測定の結果、ホットキャリアが浅いInAs量子ディスク構造に緩和することを抑制することで、2光子吸収が増大することを明らかにした。

さらに、InAsナノ構造におけるキャリアアップコンバージョン機構を明らかにするために、フェムト秒パルス光電流分光を行った。ナノ構造の共鳴領域において、キャリアアップコンバージョンによる強い信号を観測した。対象としたナノ構造は数原子層の量子デ

ィスクである。この特異な構造にバイエキシトンやマルチエキシトンを生成すると、それらを構成する電子と正孔の間に電子-正孔-正孔の3体オージェ再結合が起こる。これが、キャリアアップコンバージョンを支配していることを明らかにした。

量子ディスクと量子ドットを含んだInAsナノ構造において、発光と光電流の顕微イメージング測定を行った。発光と光電流の間に相関を観測し、量子ディスクからアップコンバージョンが生じていることが示唆された。励起スペクトルを解析し、量子ディスクと量子ドットを空間的に分離して活用する必要があることを明らかにした。アップコンバージョン発光の空間分解測定によって、ナノディスクから電子と正孔の両方が生成されていることが示された。

半導体の光電流生成機構を明らかにするために、超高速の生成機構を敏感に捉える光電流ビート分光法を開発し、GaAs中の電流生成機構の研究を行った。光電流のビート信号を解析することで、複数の局在準位が同時に光電流を生成していることを明らかにした。さらに、非発光エキシトン状態が光電流生成に大きな寄与を与えていることを明らかにした。

(5) ナノ粒子薄膜におけるマルチエキシトン生成による電流増幅

ナノ粒子に生成したキャリアを電流として取り出すためには、伝導特性を有する稠密ナノ粒子薄膜を作製することが重要となる。稠密ナノ粒子薄膜を作製し、マルチエキシトンによる電流増幅の研究を行った。

ナノ粒子薄膜においてエキシトン再結合発光と伝導特性の両方が観測され、隣接する量子ドット間でキャリアトンネルが生じていることが分かった。さらに光電流に対して精密な解析を行い、高い効率のマルチエキシトン生成とエキシトン解離が生じることを明らかにした。本研究により、量子ドット表面のリガンドを適切に選択することがマルチエキシトン生成と電荷移動において重要であることを明らかにした。ナノ粒子薄膜におけるエキシトンダイナミクスを明らかにするためにフェムト秒過渡吸収分光を行った。マルチエキシトンが生成されている強励起条件を明らかにし、ナノ粒子薄膜では量子ドット間の電子移動によってオージェ再結合が抑制されることを明らかにした。

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 27件)

T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano and Y. Kanemitsu: Dynamics of the Lowest-Energy Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes under

Resonant and Nonresonant Optical Excitation, *J. Phys. Chem. C* 119, 28654-28659(2015), (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09485), 査読有.

T. Ihara and Y. Kanemitsu: Absorption cross-section spectrum of single CdSe/ZnS nanocrystals revealed through photoluminescence excitation spectroscopy, *Phys. Rev. B* 92, 155311 (5pages)(2015), (DOI: 10.1103/PhysRevB.92.155311), 査読有. <http://hdl.handle.net/2433/203026>

Y. Yamada, D. M. Tex, I. Kamiya, and Y. Kanemitsu: Femtosecond upconverted photocurrent spectroscopy of InAs quantum nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 107, 013905(5pages)(2015), (DOI: 10.1063/1.4926569), 査読有. <http://hdl.handle.net/2433/210115>

T. Nishihara, H. Tahara, M. Okano, M. Ono, and Y. Kanemitsu: Fast Dissociation and Reduced Auger Recombination of Multiple Excitons in Closely Packed PbS Nanocrystal Thin Films, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 1327-1332(2015), (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00293), 査読有.

T. Ihara and Y. Kanemitsu: Spectral diffusion of neutral and charged exciton transitions in single CdSe/ZnS nanocrystals due to quantum-confined Stark effect, *Phys. Rev. B* 90, 195302 (5pages)(2014), (DOI: 10.1103/PhysRevB.90.195302), 査読有. <http://hdl.handle.net/2433/191100>

M. Okano, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu: Assessment of Hot-Carrier Effects on Charge Separation in Type-II CdS/CdTe Heterostructured Nanorods, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2951-2956(2014), (DOI: 10.1021/jz501564q), 査読有.

T. Ihara, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu: Delocalized and localized charged excitons in single CdSe/CdS dot-in-rods revealed by polarized photoluminescence blinking, *Phys. Rev. B* 90, 035309(5pages) (2014), (DOI: 10.1103/PhysRevB.90.035309), 査読有. <http://hdl.handle.net/2433/189408>

T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, and Y. Kanemitsu: Exciton recombination dynamics in nanoring cycloparaphenylenes, *Chem. Sci.* 5, 2293-2296 (2014), (DOI:10.1039/c3sc53462f), 査読有

[学会発表](計 66件)

N. Hiroshige, T. Ihara, and Y.

Kanemitsu, Auger Recombination of Biexcitons in Single Semiconductor Nanocrystals Studied by Time-resolved Second-order Photon Correlation Measurements, 17th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures(PLMCN17), 2016.3.29, 東大寺総合文化センター, 奈良市.

T. Ihara and Y. Kanemitsu, A Relation between Biexciton Cascade and Absorption Cross Section of Single Semiconductor Nanocrystals, 17th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures(PLMCN17), 2016.3.29, 東大寺総合文化センター, 奈良市.

H. Ibuki, T. Ihara, and Y. Kanemitsu, Photoluminescence blinking and spectral diffusion of single CdSe/ZnS nanocrystals: charge fluctuation effects, SPIE Photonics West 2016, 2016.2.17, San Francisco, USA.

金光 義彦, ナノ構造半導体におけるキャリア多体効果: 太陽光を効率よく電力変換, 2015年 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.14, 名古屋国際会議場, 名古屋市.

T. Ihara, R. Sato, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Relationships between Photoluminescence Spectra, Lifetime, and Polarization Anisotropy on Single Heterostructured Nanocrystals Exhibiting Blinking, 30 years of colloidal quantum dots, 2014.5.27, Paris, France.

M. Okano, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, Charge separation dynamics in type-II CdS/CdTe heteronanopencils revealed by femtosecond pump-probe spectroscopy, 30 years of colloidal quantum dots, 2014.5.27, Paris, France.

[図書](計 3件)

金光 義彦 他、朝倉書店、発光の事典(半導体ナノ粒子の発光明滅現象)、2015、771(281-288)

金光 義彦 他、S&T出版、近赤外・紫外線-波長変換と光吸収増大による太陽電池の高効率化技術(量子ナノ構造のキャリア多体効果を利用した高効率太陽電池への挑戦)、2016、212(169-180)

Y. Yamada and Y. Kanemitsu, Springer, Excitonic and Photonic Processes in Materials(Photocarrier Recombination Dynamics of Perovskite Semiconductor SrTiO₃), 2015、1-35

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

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

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：3 0 1 8 5 9 5 4

(2)研究分担者

(3)連携研究者

井原章之 (IHARA, Toshiyuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：1 0 6 1 9 8 6 0

岡野真人 (OKANO, Makoto)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：1 0 6 1 2 5 2 5

平成 27 年 3 月まで