

励起子閉じ込め系の光物性とその未来

伊藤正

大阪大学大学院 基礎工学研究科

Optical properties of exciton confinement system and its perspective

T. Itoh

Division of Frontier Materials Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Confined excitons in CuCl nanocrystals (quantum dots) are well known to show various kinds of characteristic behaviors caused by the confinement of translational motion of excitons in “exciton confinement system”. Here, I would like to show some of these properties in relation with confined excitons and biexcitons, either in single nanocrystals or in ensemble of nanocrystals. Future perspective of these research works will be also mentioned.

1. はじめに

今日、半導体のナノメートルサイズの微細構造が示す特異な電氣的、光学的、または磁氣的な性質に関する研究が盛んに行われている。これらの性質は、電子を空間的に狭い領域に閉じ込めることによって引き起こされる量子サイズ効果に起因するものが多い。光遷移による基底状態と励起状態の重ね合わせを観測する光物性の立場から見ると、励起子という励起状態でのみ出現する準粒子の量子サイズ効果を研究することはモデルを単純化する上で極めて好都合である。さらに、光物性の真の醍醐味は、光と物質との係わりから新しい光現象、光応用を見いだすことにあるので、ナノ空間での光・閉じ込め電子相互作用を知ることは光物性の未知の世界を開くチャンスでもある。

ここでは、我々の研究室が長年研究を続けている塩化第一銅 CuCl の微結晶（最近では量子ドットと呼ばれる場合が多い）の研究に絞ってその特徴を述べたい。CuCl バルク結晶の光物性は日本の研究者が多くの貢献をされており、3.4eV のワイドバンドギャップ、197meV の大きな励起子束縛エネルギー、0.7nm の小さな励起子有効ボーア半径、等の特徴を持ち、スピン自由度を除いて縮退のない単純な励起子状態を形成することなどから、励起子及び励起子と光との相互作用に関して低励起から高励起状態（励起子の多体効果）に至るまで多くの研究が行われている。CuCl 微結晶における励起子の研究はこのようなバルク結晶での知識をベースにすることができると好都合である。さらに、励起子半径が小さいことから、ナノメートルサイズの微結

晶においてもバルク結晶に近い励起子状態が存在できること、つまり「励起子閉じ込め系」であることが、ポピュラーな半導体物質が示す「電子・正孔個別閉じ込め系」の励起子光物性と大きく違うところである。¹⁾

さて、この研究を始めた1980年代前半は、このような高尚な動機を持っていたわけではないし、今日まで研究が継続できることなど想像もしていなかった。しかし、カラーセンターと高密度励起子効果の研究を行っていた研究室に所属していたこと、恩師の上田正康教授が退官の際に、アルカリハライドに一価の銅イオンを多量にドーピングすると銅ハライドに類似はしているが少し異なる吸収・発光スペクトルが観測されるという未解決の問題を話されたこと、フランスへの留学で光物性の新しい側面を学んだこと、などが動機であったことは間違いない。そして、その道を切り拓いたきっかけは、当時の大学院生の発光励起スペクトルの観測であり、その後、多くの研究室のスタッフ、学生諸君、国内外からの共同研究者の智恵、努力、協力により、多くのデータが蓄積されてきたことに感謝したい。

新しい研究はその意義を認めてもらうまでに通常時間が掛かるが、我々以外に半導体の微結晶の励起子光物性に興味を持って研究している海外の2グループがあることを知り、大いに励みになった。また、日本を含む多くの先達の研究者が1950年代の後半から、半導体微結晶が特異な光物性の原因であろうと

指摘していたことも後で知った。半導体量子井戸構造の光物性研究が盛んになり始めた時と一致し、微結晶の光物性の変化が励起子を狭い空間に閉じ込めることによる量子サイズ効果によることを示せたのは幸運であった。

実験研究においては思いがけない発見が道を切り拓く場合がある。ここでは、我々の研究を中心に、得られた結果だけではなく、それに至る経過も合わせて紹介したい。なお、CuCl 微結晶の研究では、筑波大舛本グループ、名大中村グループの貢献も重要である。

2. 励起子閉じ込め系の基礎光物性

塩化ナノリウム粉末に1mol%程度の塩化第一銅粉末を混ぜて、真空中で溶融して塩化ナノリウムの単結晶をブリッジマン法で成長させると、一部が白濁したものができる。白濁の原因は可視光波長程度に育ったCuCl 微結晶の光散乱によるもので、適当な温度でのアニーリングによって、微結晶サイズを小さくすると透明なNaCl 結晶になる。このことは熱処理温度によって微結晶サイズをある程度制御できることを示している。液体窒素温度での吸収・発光スペクトルを観測すると、NaCl の透明領域の3.2eV 付近にCuCl 類似の構造が現れるが、バルク結晶よりも高エネルギー側にずれており、スペクトル幅が大きく広がっている。また、吸収スペクトルには細かい振動構造が3.25eV 付近に現れ、高エネルギー側に向かって間隔が広がるなどの特

徴を持つことが既に知られていた。¹⁾ 透明であることから大きさは数十 nm 以下の CuCl の凝集体が原因であると予想された。微結晶のサイズを測定するために光散乱法を使い、信号増大のために励起子共鳴付近での測定を行おうとして、タングステンランプの光を試料に照射し、直角散乱でミー散乱スペクトルの測定を行っていたところ、非常に強い「散乱」が励起子共鳴で観測された。実はこれは散乱ではなく励起子発光そのものであり、紫外線を余り含まないタングステンランプ励起でも強い発光が観測されるほどに発光の量子効率が極めて高いことを示している。バルク結晶では、液体窒素温度での励起子発光の量子効率は高くても数%程度であることと比べると遙かに大きな値で、驚きであった。ならば、発光の励起スペクトルを測ろうということになり、Xe ランプを分光して励起スペクトルを測定した。普通、励起スペクトルは発光ピークに分光器の波長を合わせて、その発光強度をモニターしながら励起光の波長をスキャンさせる。励起スペクトルには 3.2-4.0eV 付近に豊富な振動構造が現れ、高エネルギー側に向かって間隔が広がる特徴を示した。一緒に研究していた院生のアイデアで、発光をモニターする波長を変えて測定を繰り返した。すると、モニターする発光エネルギーを低エネルギー側に変化させると、これらの振動構造が2つのエネルギー位置、すなわち CuCl バルク結晶の Z_3 , Z_{12} 励起子吸収エネルギー

に収束することが分かった。このことが、吸収、発光の線幅の広がりや微結晶のサイズ分布による不均一幅であるとともに、CuCl 微結晶では特異な「励起子閉じ込め」が実現していることを決定づけた。²⁾ 1984 年のルミネッセンス国際会議（マジソン）で発表したところ、ソ連の Dr. A.A. Kaplyanskii が 1957 年の論文を示しながら、ここに同じような研究があり、CuCl 微結晶が原因と思っていたので、これは興味深いとコメントされた。その会議では、米国ベル研究所の Dr. L.E. Brus による、化学反応とコロイド法で作製した CdSe 微結晶に関する量子サイズ効果の発表があり、電子顕微鏡でファセットを持った多角形の微結晶の写真が示され、溶液反応で理想的な微結晶ができることの驚きと合わせて、自分が想像した以上の緻密な世界が開けることが衝撃とともに伝わってきた。³⁾

量子サイズ効果といっても微結晶の大きさはナノメートルサイズであり、そのサイズがはっきりしなければ、確定とは言えない。修士論文の発表会でこのことが指摘された際、当時東北大生物物理講座の片岡幹雄博士が X 線小角散乱法で自分たちはタンパクのサイズや形を測っているが、同じ装置で微結晶の大きさが分かるのではないかと指摘された。1985 年に、ソ連の Ioffe 研究所の Dr. A.I. Ekimov がガラス中に CuCl 微結晶を析出させて、X 線小角散乱でサイズを測定すると共に、励起子吸収ピークエネルギーとの関係を

示し、「励起子閉じ込め」(理論は 1982 年)が実現することを発表した⁴⁾ので、2 番手にはなったが、つくばのフォトンファクトリーで異分野の研究者と徹夜実験を繰り返した記憶は今も鮮明に残っている。結果は、微結晶の存在を示す特徴的な小角散乱が観測され、そこから求まる回転半径(微結晶を球形とした場合の半径に相当する量)と励起子発光ピークエネルギーとの関係が求められ、NaCl 中で、確かに「励起子閉じ込め」(並進運動閉じ込め)が美事に起こることが示された。²⁾

微結晶サイズについては、慣例として球形と仮定した場合の半径(以下、有効半径と呼ぶ)を示している。しかし、励起子吸収に現れる振動構造を説明するためには、微結晶が本当は球形ではなく立方体であり、格子定数の 1/2 を単位に成長していることが予想された。発表した国際会議でドイツの Prof. D. Fröhlich より共同研究の提案があり、励起子の 2 光子励起における偏光特性から、NaCl 単結晶中で結晶軸を揃えて成長していることが明らかとなった。⁵⁾ NaCl は絶縁体であるためにその中に埋め込まれた CuCl の高分解透過電子顕微鏡像を取ることは容易ではないが、単結晶の格子像と共に形状が正方形の断面を持つことが最近ようやく捉えられた。

3. サイズに依存した光物性現象

励起子閉じ込めの特徴の 1 つは励起子という準粒子の並進運動の閉じ込めがほぼ厳密に

成り立っていることである。つまり、波動の考え方に立てば、微結晶体積全体に亘ってコヒーレントな波が立つことであり、励起子を各分子の励起状態の重ね合わせで表すときに、全ての位相がそろった組み合わせを実現できる。その結果、励起子の輻射寿命は微結晶の体積(微結晶を構成する分子数)に反比例することが導かれる。この現象は「励起子超放射」と呼ばれるが、半導体とは異なる有機分子集合体においても同様の現象が起こる。

サイズに依存した光物性現象を実験的に知るには、様々なサイズを持った微結晶の集合体の中からサイズを選んで物性測定を行う必要がある。これには選択励起発光法が使えた。CuCl 微結晶の励起子には吸収と共鳴発光の間のピークのずれ(ストークスシフト)はないので、線幅の狭いレーザーを用いて励起子吸収帯を直接励起し、励起光の散乱をうまく防ぐと、励起光の散乱光を凌駕する強い共鳴発光が少し幅を持った形で現れる。励起光とはスペクトル的に分離するか、ピコ秒パルス光励起で寿命を持った成分としても分離できる。スペクトル分解からは、共鳴発光線とフォノンサイドバンドが存在することが分かり、共鳴発光線の線幅は 4K では $100 \mu\text{eV}$ 以下となり、数十ピコ秒以上の位相緩和時間、すなわち励起子コヒーレンスがかなりの時間保たれることを示している。また、サイドバンドに寄与するフォノンも量子化されており、微結晶サイズの減少と共に線形なエネルギー増

大を示す。

一方、ピコ秒パルス励起光を用いた時間分解発光スペクトルの測定では、単一指数関数的減衰ではなく、短寿命成分から長寿命成分への移り変わりが見られた。両成分共にサイズ依存性を示し、1.6nm から 7nm 程度の有効半径の変化で短寿命成分はほぼ2桁短くなる。長寿命成分は観測方法、NaCl マトリックスの形状に依存すること、発光の量子効率が極めて大きいこと、などから、マトリックス中で再吸収、再発光を繰り返して励起子が見かけ上長く留まることが原因であることが分かった。従って、短寿命成分に励起子の真の輻射寿命が反映されていると考えれば、「励起子超放射」現象としてうまく説明できる。量子効率が 77K でも 1 に近いこと、結晶の温度上昇で寿命が延びることも非輻射過程とは異なる証拠である。⁶⁾ この研究は院生とフランスの Dr. C. Gourdon、ロシアの Dr. A.I. Ekimov、米国の Dr. Al.L. Efros らとの共同研究の1つである。

サイズ選択励起法は同じ吸収スペクトルを持った多数の微結晶を同時に励起しており、単独微結晶の光物性を観測しているわけではない。残念ながら、CuCl 微結晶では単一微結晶の観測は一部しか成功していない。

4. 励起子間相互作用による現象

CuClバルク結晶では励起子高密度励起で、2個の励起子が結合して励起子分子が生成さ

れること、2光子共鳴励起で励起子分子が励起子を経ずに直接生成されることなどが知られている。微結晶でも、レーザー光強励起下で励起子分子が生成される。赤外過渡吸収分光法により、閉じ込め効果を受けた励起子、励起子分子の電子-正孔間の内部運動のリュードベリ励起状態の研究も行われている。⁷⁾

バルク結晶では、励起子分子が発光すると励起子が残り、励起子間相互作用で励起子分子が再生される過程が存在する。微結晶中の特徴として、励起子分子発光とともに、少なくとも3励起子状態までが存在し、カスケード的に励起子数が減少することが時間分解ポンププローブ分光により示されている。⁸⁾

微結晶中でも励起子分子の2光子共鳴励起は可能である。数ナノメートル以下のサイズの微結晶では閉じ込め効果によって励起子間相互作用が強く働くために、2光子共鳴励起では1個の微結晶中には1個の励起子分子のみが生成されると考えられる。

CuClバルク結晶では、励起子分子の2光子共鳴励起を利用したハイパーパラメトリック散乱過程を利用して、相関のない紫外域の2光子から、紫外域の纏れ合い2光子を生成することができるが、同様の現象がCuCl微結晶でも観測されるかを院生が実験している際に、偶然に励起子分子発光のレーザー発振を発見した。パラメトリック散乱では試料表面から角度を持った方向に散乱光が放出されるが、期待とは違った奇妙な発光（通常の励

起子分子発光よりも高エネルギー側に現れる)の角度依存性を調べた結果、レーザー発振を確認したものである。励起子分子のレーザー発振には高反射率の誘電体ミラーを共振器とすることが必要との舛本グループの以前の報告があったので、レーザー発振は意外であった。2光子共鳴励起では、NaCl マトリックスの劈開した表面(反射率 5%)が共振器を構成しており、レーザー発振が極めて高効率であることを示している。⁹⁾同時に、励起光時間幅をピコ秒からフェムト秒に変えるとレーザー発振の閾値が下がり、ほとんどピーク強度で閾値が決まっている。さらに、ピコ秒パルス励起の場合、レーザー発振の共振器モード間隔の半分の周期で励起子分子状態での吸収飽和を示す構造が励起光散乱スペクトルに観測された。これらの結果を総合すると、レーザー発振が数ピコ秒という時間内に起こる極めて高速の現象であることが分かる。ここには、未知のメカニズムが隠されている。

さて、多くの微結晶の集団を考えると、個々の微結晶中に励起子分子—励起子間の光遷移に伴う誘起分極が発生し、共鳴発光の電磁場によって微結晶間でお互いに結合し、位相をそろえてマクロな大きさの集団誘起分極となり、極めて早い輻射緩和を示す「超蛍光」と呼ばれる現象が期待される。カーシャッターを利用した超高速時間分解分光により、2光子共鳴励起直後の数ピコ秒の間に成長し減衰する過渡的な発光を通常の励起子分子発光の

高エネルギー側に観測できた。この発光の時間波形、強度、時間幅の励起強度依存性から超蛍光的振る舞いが確かめられた。この結果から、レーザー発振のメカニズムにも超蛍光現象が密接に係わっていることが示唆される。

5. 未来に向けて

半導体微結晶(量子ドット)の今後の研究において、単一微結晶としては励起子順位の研究のみでなく、励起子と閉じ込め格子振動や表面との複合効果、オージェイオン化、励起子エネルギーの数倍の励起光照射で複数励起子が生成される量子分割、さらには微結晶集合系としての超蛍光現象などの集団運動のダイナミクスの解明なども注目される。これほど多くの予想外の現象を提供してきたCuCl 微結晶にはまだまだ研究課題が眠っているような気がしてならない。

文献

- 1) 伊藤正: 固体物理 **23**, 39 (1988).
- 2) T. Itoh et al.: Phys. Stat. Sol. (b)**145**, 567 (1988); *ibid.* (b)**146**, 531 (1988).
- 3) L.E. Brus : J. Chem Phys., **80**, 4403 (1984).
- 4) A.I. Ekimov et al., Solid State Commun. **56**, 921 (1985).
- 5) D. Fröhlich et al.; Solid State Commun. **94**, 189 (1995); K. Edamatsu et al. : Phys.Rev. B **59**, 15868 (1999).
- 6) T. Itoh et al.: Solid State Commun. **73**, 271 (1990).
- 7) K. Miyajima et al.: J. Phys. Condens. Matter **19**, 445006 (2007).
- 8) K. Edamatsu et al. : Phys. Rev. B **51**, 11205 (1995).
- 9) G. Oohata et al. : Physica E **26**, 347 (2005).