金属微小共振器に組み込んだ CdSe/ZnS/TOPO 系量子ドットの発光特性

 梶田 浩之^A,山田 周平^A,小原 祐樹^A,小田 勝^{A,B},谷 俊朗^{A,B}
 東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻^A, 共生科学技術研究院^B
 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Photoluminescence properties of CdSe/ZnS/TOPO quantum dots embedded in metal-mirror microcavity

H. Kajita^A, S. Yamada^A, Y. Obara^A, M. Oda^{A,B}, and T. Tani^{A,B} Department of Applied Physics Graduate school of Engineering^A, Institute of Symbiotic Science and Technology^B,

Tokyo University of Agriculture and Technology,

Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, Japan 184-8588

Abstract

We investigated optical properties of CdSe/ZnS/TOPO quantum dots embedded in the active layer of metal-mirror microcavities. In the cavity, excitons would be in general strongly or weakly coupled to cavity photons. To investigate interactions between the excitons and cavity photons, we prepare two types of cavity structures, one is ordinary microcavity with metal mirrors both sides and the other with single mirror at the bottom of the layer. Angle resolved reflectance, photoluminescence (PL) and PL life time measurements, indicate weak coupling regime is realized and that PL intensities increase near the resonant angle in ordinary cavity and its lifetime decreased. The results suggest the PL can be controlled by the density states of photons in the cavity mode.

<u>1. はじめに</u>

光の波長程度に間隔を置いた2枚の平行ミ ラーからなる微小共振器に半導体量子構造を 組み込むと、励起子と光子との相互作用の大 きさが小さい場合では、共振器内の電場モー ドによる自然輻射緩和確率、輻射寿命の制御 ^[1]が可能となる弱結合状態が実現し、ある程 度以上に強くなるといわゆる強結合状態であ る共振器ポラリトン^[2]を生成する。

当研究室で作製している II-VI族半導体の CdSe/ZnS/TOPO 系量子ドットを分散した PMMAポリマー薄膜を活性層に用いて金属微 小共振器構造を作製し、結合状態制御による 新規物性開拓を目指した。

この量子ドットはコロイド法によって作製 する。直径数ナノメートルの CdSe コアと、 ZnS による数原子層厚のシェルを持つコア・ シェル型構造を特徴とする。シェル層の外側 には、TOPO (Trioctylphosphineoxide)ないし HDA (Hexadecylamine)といった有機分子が配 位している。シェル構造と配位分子により表 面ダングリングボンドが大きく解消されるの が第二の特徴で、室温でも高い発光量子効率 (20~80%)が得られている。また、II-VI族 半導体は、III-V族(InGaAs系)に比べて数十 倍も振動子強度が大きく、光との相互作用が 格段に強いので結合状態の制御性をより検出 しやすいと期待している。本実験では、角度 分解反射・発光・発光寿命測定を行い、弱結 合領域で見られる自然発光強度の増大や発光 寿命の減少傾向を見いだしたので、その結果 について報告する。

2. 微小共振器構造

光の波長程度の平行ミラーからなる微小共振器に外部から光が入射される場合を考える。 入射光の波数ベクトルを \vec{k} とし、共振器面に対して垂直方向と平行方向に分解して考える。 この時、微小共振器内で共振条件を満たす フォトンモードのエネルギーを E_{ph} とすると、

$$E_{ph} = \frac{\hbar c}{n_c} \left| \vec{k} \right| = \frac{\hbar c}{n_c} \sqrt{\left| \vec{k_\perp} \right|^2 + \left| \vec{k_\parallel} \right|^2}$$
$$= E_0 \left(1 - \frac{\sin^2 \theta}{n_c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} E_0 = \frac{mhc}{2L_c n_c} \quad (1)$$

と表すことができる^{[1],[3]}。但し θ は入射角, n_c は共振器の実効屈折率, L_c は実効共振器 長,mはモード次数,hはプランク定数,cは光速である。

したがって入射角度

伊を走査することでフ オトンモードを制御することが可能であり、 実効共振器長L。をもつ共振器では角度走査 により、また、共振器長を調節すれば励起子 吸収エネルギーとフォトンモードのエネルギ ーを一致させることが可能である。上部にミ ラーがなく活性層の片側のみにミラーがある 場合でも共振器外部との境界面での屈折率の 違いによる反射によって光の閉じ込めが発生 する。そこでこの試料を片側共振器と呼ぶ。 本実験では、PMMA ポリマーの溶液濃度を調 整することによって活性層膜厚を制御し、励 起子吸収エネルギーとフォトンモードのエネ ルギーがある程度一致するまでにこぎ着けた。 共振器内部電場による発光強度変化や発光寿 命変化を調べるため、片側のみ銀を蒸着した 上記の片側共振器の段階の試料での測定も行 い、その後上層の Ag 鏡を蒸着して両側共振 器として比較を行った。

3. 実験方法

まず、片側共振器試料及び、微小共振器試 料を作製する。トルエンとクロロホルムの質 量比を 1:2 とした混合溶媒に作製した量子ド ット(直径 3.4nm:励起子吸収エネルギ ー:2.31eV)と PMMA を溶かし、量子ドット を分散する。次に 200nmの厚さを持つ銀薄膜 を真空蒸着した石英基板を用意し、これをス ピンコーターにセットし、分散させた試料溶 液を 3000rpm で 30 秒間スピンコートし、活性 層を 230nm 程度作製した。PMMA ポリマーの 濃度を最適化することによって活性層膜厚を 制御し、励起子吸収エネルギーとフォトンエ ネルギーが一致するように調整を行った。こ こまでの段階のものを片側共振器として測定 を行った。さらに活性層上部に 30nm の銀薄 膜を蒸着することで微小共振器の作製を行っ た。

次に、角度分解反射・発光スペクトル測定、 および角度分解発光寿命測定の方法を述べる。



反射測定では、図1のように光源としてハ ロゲンランプを用い、光ファイバーを通して 試料に照射した(スポット径:約800μm)。入射 角、検出角は 5°刻みで 20°から 70°までの範囲 で S 偏光、P 偏光の測定を行った。反射した 光を分光し、CCDによってスペクトルを得た。 発光測定は反射測定と同一のスポットに対し て行い、波長 407.5nm のレーザーを試料に垂 直に入射し、検出角を変化させながら検出を 行った。発光寿命は TCSPC 法(単一光子時間 相関係数法)^[4]を用い、波長 407.5nm パルス ダイオードレーザーからの出力光(繰り返し 周波数 500kHz) を励起光として試料に垂直に 入射し、こちらも検出角のみ走査することで 測定を行った。なお、これらの測定はすべて 室温で行っている。

<u>4. 結果と考察</u>

①角度分解反射測定結果

図 2(a)に片側共振器、(b)に微小共振器の場 合についてそれぞれの S 偏光における角度分 解反射スペクトル測定結果を示す。図 2(a)に 示すように片側共振器では角度が大きくなる につれて反射率の低下を示すディップを生じ、 共振器内に光電場の閉じ込めモードが形成されていることが分かる。詳しくはシミュレー ションの結果と比較しつつ議論したい。



図2 反射スペクトル測定結果

(a)は片側共振器、(b)は微小共振器を示す。図中 縦の点線は励起子吸収エネルギー(2.31eV)を示す。

一方、微小共振器では通常の両側共振器モー ドに対応する明瞭なディップが観測された。 なお、微小共振器において強結合状態で実現 されるモードの非交差は見られず、強結合状 態には至っていない。

②角度分解発光測定結果

図 3(c)に S 偏光における片側共振器、(d)に 微小共振器における角度分解発光スペクトル 測定結果を示す。





図3より片側共振器では発光スペクトルの 明確なピークシフトはみられないが、微小共 振器ではスペクトルシフトがみられる。これ は量子ドットの発光スペクトルそのものに線 幅(~150meV)が存在するため、フォトンモード のエネルギーに一致した発光のみが選択され 観測されているためと考えられる。次に共振 器による発光との共鳴角付近と非共鳴角での 発光強度の変化を求めるため、それぞれの発 光スペクトルをガウシアンフィッティングし、 発光積分強度を求めた。角度に対するフォト ンモードのエネルギーと発光積分強度の関係 を図4に示す。なお図4中の■が片側共振器、 ▲が微小共振器を示している。



図4 フォトンモードのエネルギーと発光積 分強度

図 4 上の(e)は角度ごとのフォトンモードのエネ ルギー、横の実線は片側共振器での発光スペクト ルのピークエネルギー(2.19eV)を示す。下の(f)は発 光積分強度を表している。また発光積分強度は微 小共振器の最大値で規格化した。

図 4(e)と(f)の関係を見ると、片側共振器、微 小共振器共にそれぞれ発光の共鳴角付近で発 光積分強度が最大となっている。また、片側 共振器に比べて微小共振器では共鳴角付近で の発光強度が約 1.6 倍強くなっていることが 分かる。共振器中の発光確率の増大はパーセ ル効果として考えられており、Q 値と共振器 モード体積 V の比 Q/V に比例する^{[5],[6]}。定量 的な値は現在検討中であるが、微小共振器の ほうがよりパーセル効果が大きく、輻射放出 確率が増大したと考えられる。 ③発光寿命測定結果

片側共振器、微小共振器のどちらの発光寿 命についても角度ごとによる明確な発光寿命 変化は観測されなかった。図5にそれぞれの 共振器の発光寿命測定結果を示す。



図5から分かるように、片側共振器に比べて、 微小共振器では発光寿命が短くなっているこ とが分かる。そこでそれぞれの共振器におけ る発光寿命を次の方法で見積もった。ここで 発光減衰曲線のフィティング関数をI(t)と し、

$$I(t) = \sum_{n=1}^{N} A_n \exp(-t/\tau_n) \quad (2)$$

とおき、装置応答関数とのコンボリューショ ンフィッティングを行った。フィッティング 関数は4成分指数減衰関数を仮定している。4 成分はそれぞれ、bright 準位、dark 準位、表 面欠陥準位からの緩和、エネルギーバンド内 の緩和を仮定した。また各成分の全発光強度 への寄与の割合を R_n とすると、(2)より

$$R_{n} = \frac{\int_{0}^{\infty} A_{n} \exp(-t/\tau_{n})}{\sum_{n=1}^{N} \int_{0}^{\infty} A_{n} \exp(-t/\tau_{n})} = \frac{A_{n}\tau_{n}}{\sum_{n=1}^{N} A_{n}\tau_{n}}$$
(3)

と表される。そこで発光平均寿命を

$$\tau_{AVG} = \sum_{n} R_n \tau_n \tag{4}$$

として求めた。その結果、片側共振器では17 [ns],微小共振器では7 [ns]となり、大きな違 いがみられた。この結果から微小共振器の正 孔・電子再結合確率が増大し、輻射寿命が減 少したと推測される。

5.まとめ、結論

本実験では、CdSe/ZnS/TOPO 系量子ドット を金属微小共振器構造に組み込み、その反 射・発光・発光寿命特性を調べた。反射測定 では、励起子吸収エネルギーとフォトンモー ドエネルギーが重なり、励起子と光子の強結 合状態を示すモードの非交差は観測されず、 強結合には至っていない。強結合を実現する には単位面積当たりの振動子強度を大きくす る必要があり、共振器内の量子ドットのさら なる高密度化を試行中である。発光測定では 微小共振器の共鳴角付近での発光強度の増大 が確認され、また発光寿命測定では発光寿命 の減少がみられた。これらの結果から、微小 共振器では内部光電場の輻射閉じ込めモード 形成による電子、正孔の輻射再結合確率の増 大が引き起こされたと考えられる。

<u>6.参考文献</u>

[1] N. Valappil, Photonics and Nanostructures, **5**, 184-188 (2007).

[2] R. J. Holems. S. Forrest, Organic Electronics, 8, 77-93 (2007).

[3] M. S. Skolnick et al., semicond. Sci. Technol., 13, 645-669 (1998).

[4] D. V. O'Connor, ナノ・ピコ秒の蛍光測定と 解析法. 学会出版センター (1998).

[5] E. M. Purcell, Phys. Rev. 69, 681 (1946).

[6] Dirk Englund, et al., Phys. Rev. Lett., **95**, 013904 (2005).