

## 学 位 論 文 題 名

Phase Relaxation Characteristics of Confined Excitons  
in Cuprous Chloride Spherical Quantum Dots

(CuCl 球状量子点における閉じ込め励起子の位相緩和特性)

## 学位論文内容の要旨

半導体試料作製技術の進歩により、近年、半径数十Å程度の粒状半導体結晶を作製することが可能となった。半導体量子点またはナノ結晶と呼ばれるこの微結晶は、その内部に自由な電子・正孔が空間的に閉じ込められる、いわゆる3次元的な量子井戸構造をなしている。形状を球と仮定するならば、その球面ポテンシャル中での電子・正孔の波動関数の包絡関数は球面調和関数および球ベッセル関数で表され、その状態は新たな量子数で特定されることになる。また、この量子点は約 $10^3$ 個の原子で構成され、結晶の格子定数よりは大きいがその他の尺度からは十分微視的であるいわゆるメゾスコピック系を形成しており、結晶の性質と孤立した原子・分子の性質を合わせ持つことが予想される。これらにより、基礎物理学的観点から非常に興味深い物質であるといえる。

位相緩和現象とは、電子系に形成されたコヒーレンスが、フォノンなどとのランダムな相互作用により、時間と共に消失してゆく現象である。その緩和時定数  $T_2$  は、光と物質とのコヒーレントな相互作用が持続する時間を与えるばかりでなく、スペクトルの均一幅  $\Delta\omega_h$  (物質の不均一性、つまり局所的な環境の違いにより生じる遷移周波数の分布が存在しないときの幅) と  $\Delta\omega_h = 2/T_2$  なる関係で結ばれているため、その物質における電子の固有エネルギーのぼけ・ゆらぎに対応しているものと捉えることも出来る。したがって、位相緩和に関する情報を得ることは、その物質の線形及び非線型光学特性を知るためだけではなく、半現象論的取り扱いによって、その物質中に存在する電子の固有状態をより正確に記述する上でも極めて重要である。

しかしながら、量子点における励起子 (電子・正孔対) の位相緩和もしくは均一幅に関しては、様々な試料においていくつかの研究報告例はあるものの、その機構のみならず特性すらもまだはつきりしていない。具体的には、観測されている  $T_2$  または  $\Delta\omega_h$  は、各報告例ごとにオーダーすら一致していないのが現状である。そのため、この量子点における位相緩和は、この分野において現在最も注目されているテーマの一つとなっている。

本研究の目的は、以上のような、定説の確立していない量子点における励起子の位相緩和特性・ $T_2$  に関して、その本質的な特性・値を明らかにすることにある。本学位論文は、シリカガラス中に多数埋め込まれた CuCl 球状量子点 (重量比 0.1%) における過渡的縮退四光波混合 (DFWM) 分光の実験結果を基に、半導体で初めて観測された極めて長い  $T_2$  など、量子点において本質的であると考えられる位相緩和特性とそれに関する考察をまとめたものとなっている。以下では、その主なものについて述べる。

実験で使用した CuCl 量子点の平均半径は、X線回折により 5.4 nm であることが分かっている。バルク結晶における励起子のボーア半径は 0.7 nm であるので、これと比べる

と十分に大きい。したがって、この量子点内では励起子を一つの粒子として捉え、その重心運動のみが閉じ込め（量子化）を受ける描像が有効であると考えられる。そのとき、励起子状態は新たな量子数  $n=1,2,\dots$ ,  $\ell=0,1,\dots$ ,  $m=0,\pm 1,\dots$  で特定され、 $1S$ ,  $1P$ ,  $2S$ ,  $2P$  の様に記述されることになる。実際の光吸収スペクトルは量子点のサイズ分布により広い幅（ $\sim 25$  meV）を持つが、以下の実験では、最低励起子状態の  $1S$  状態に対応すると考えられる領域においてその位相緩和特性を調べた。

測定に用いた DFWM 法は、パルスレーザー光で電子系にコヒーレンスを形成した後、さらに時間  $\tau$  だけ遅らせてパルス光を入射させ、その結果生じた 3 次の非線型分極からの光信号を検出するというものである。この時、光信号強度は  $\tau$  時間内でのコヒーレンスの減衰具合を反映するため、時間  $\tau$  をパラメーターとして変化させることにより位相緩和が観測出来ることになる。光源としては連続発振モード同期 Ti:Sapphire レーザーの 2 倍波を使用した。レーザー光のパルス幅は  $\sim 200$  fsec、スペクトル幅は  $\sim 13.5$  meV である。

温度 2 K、弱光励起において観測された  $T_2$  は  $\sim 130$  psec ( $\Delta\omega_h \sim 10$   $\mu$ eV) となった。これは、一般の半導体のみならず、これまで量子点において観測されているもの（数 100 fsec  $\sim$  数 psec）と比べて異常に長い。また、この値は、別の測定により見積もられた励起子の発光寿命（エネルギー緩和時間  $T_1$ ）に極めて近いことも判明した。このことは、低温におけるコヒーレンスの消失が、事実上、励起子そのものの消失または他のエネルギー準位への移行によって引き起こされていることを示唆している。このような振舞いは、むしろ、気体原子系において一般に観測されるようなものであり、半導体で観測されたのはこれが初めてである。さらに  $T_2$  の励起強度依存性も調べた結果、強励起において  $T_2$  は極めて顕著に短くなることが判明した。この現象はスペクトルの飽和広がりを考えることによりうまく説明することができる。このことから、これまでに報告されていた短い  $T_2$  は、強励起効果により短縮されていたものと考えられる。実際、その短い  $T_2$  の観測は、今回の励起強度に比べて少なくとも 3 桁以上強いところで行われている。したがって、今回観測された極めて長い  $T_2$  が量子点の本質的な特性であると帰結される。

さらに、低温領域（2 K  $\sim$  55 K）における  $T_2$  の温度に対する変化は、これまで量子点で観測されていたものとは異なり、独特な振舞いを見せることも今回の測定で初めて明らかになった。つまり、これまでの広い温度領域にわたる線形温度依存性に対して、今回得られた  $T_2$  は、10 K 以下では大体線形、10 K 以上では非線形で温度に依存することが判明した。ここでも、弱励起における測定が、この独特な依存性の観測につながったと考えられる。量子点では音響フォノンもその中に閉じ込められ、結果として大きなエネルギー間隔を持つ離散的なスペクトルを形成することが期待されるが、それがこの独特な温度依存性の原因の一つとなっている可能性が十分考えられる。しかしながら、この温度依存性を厳密に説明するまでには至らなかった。

低温・弱励起時に DFWM 信号の時間形状に現れる、時間原点付近の極めて遅い立上り構造（ $\sim 4$  psec）は、光パルス幅を考慮しても説明することは出来なかったが、DFWM 法の一つであるヘテロダイン・エコー分光によって、スペクトル・アンチホール（光吸収に伴って生じた 2 次的な光吸収に対応）による DFWM 信号の打消し効果がある原因であると判明した。ちなみに、この分光法は有機ポリマー中に埋め込まれた色素分子系において一般に用いられているものであるが、量子点への適用はこれが最初である。

また、レーザーのスペクトル幅を狭くし（ $\sim 3.2$  meV）、励起領域を限定した DFWM 分光も行った。その結果、光吸収スペクトルの高エネルギー側において、その信号減衰形状に、 $T_2$  の励起光子エネルギー依存性がほとんどない遅い減衰成分と、依存性が比較的強く、速く減衰する成分の 2 つが混在することが確認された。この遅い成分は  $1S$  励起子状態、速い成分は別の励起子状態（ $2S$ ,  $2P$  など）にそれぞれ対応していると考えられる。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 井 上 久 遠  
副 査 教 授 中 原 純 一 郎  
副 査 助 教 授 小 田 研  
副 査 助 教 授 迫 田 和 彰

学 位 論 文 題 名

## Phase Relaxation Characteristics of Confined Excitons in Cuprous Chloride Spherical Quantum Dots

(CuCl 球状量子点における閉じ込め励起子の位相緩和特性)

近年、半導体量子点 (ドット) は物性物理学分野の新しいユニークな系として着目され、集中的に研究が行われている。半導体量子点とは、半導体結晶のサイズを数十から数ナノメートルに小さくした微結晶のことを言う。これらの微結晶では、本来自由な電子、正孔が空間的に閉じ込められる結果として、電子、正孔の量子状態は、新たな一組の量子数で特定される離散的なエネルギーを持つ状態で記述される。量子点は  $10^3 \sim 10^4$  個の原子で構成され、結晶の格子定数よりも大きいのが他の尺度、例えば光の波長、ドブロイ波長との比較の上からは十分に微視的であり、いわゆるメゾスコピック系を形成している。したがって、量子状態は結晶の性質、すなわち周期性を具現化するブロッホ関数の性格を残すと同時に、孤立した原子・分子の性格も併せ持つことが予想される。しかしながら、半導体量子ドットの電子構造は解明されたというには程遠く、特に量子状態の基本的特性であるコヒーレント特性に関しては未開拓の分野であり、今後の研究の発展が待たれる状況にある。

この学位論文の内容は、代表的励起子系として知られる CuCl の量子点の電子構造、並びにその位相緩和特性の解明を目的として詳細に研究し、多くの重要な成果をあげたものである。位相緩和現象とは、電子系に形成されたコヒーレンスが、他の自由度、例えばフォノンとのランダムな相互作用により時間経過と共に消失する現象であり、その時定数  $T_2$  は光と物質とのコヒーレントな相互作用が持続する時間を与え、かつまた光学遷移スペクトル線の均一幅  $\Delta\omega_h$  で記述される量子状態の固有エネルギーの不確定性の情報をも与えるために特に重要な定数である。なお、 $\Delta\omega_h = 2 / T_2$  の関係が成り立っている。研究は、シリカガラス中に 0.1% の重量比で多数埋め込まれた CuCl 球状量子点試料を対象とし、過渡的縮退四光波混合 (DFWM) 分光法を主な実験手段として用いることにより行なった。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 最低エネルギーを持つ  $n=1, l=0$  の励起子の  $T_2$  の低温における値は、例えば 2 K で 130 psec ( $\Delta\omega_h \sim 10 \mu\text{eV}$ ) と異常に長いこと、並びに実質的にはエネルギー緩和時間  $T_1$  で決まっていることを初めて明らかにした。量子点が原子・分子的特性を持っていることを明らかにした点で画期的である。
2. 上記の長い  $T_2$  の値は、既に報告されている、いくつかの他の量子点の値に比べて 2 桁または 3 桁も大きい。DFWM の励起光パルスの強度依存性を詳細に調べることにより、本実験で用いた弱い強度の光パルスでのみ本質的な値が得られることを明らかにした。この事実は世界的に議論を呼んでいた、何故、報告されていた量子点の  $T_2$  が短いのかという疑問に終止符を打つ重要な成果である。
3. 上記とも関連して、ガラスに埋め込んだタイプの半導体量子点では、DFWM またはフォトン・エコノ現象に顕著な蓄積効果がある事実を世界で初めて明らかにした。
4. DFWM 信号の立上りが遅い事実を見出し、この現象がスペクトルのアンチホールの存在に起因することを明らかにした。解明方法は、ヘテロダイン・エコノ分光法を初めて導入し、そのフーリエ変換がホールバーニング・スペクトルを与えることを利用した独創的なものである。
5. 2 ~ 65 K の範囲での  $T_2^{-1}$  の温度変化の重要知見を得て、その変化が、対応する CuCl のバルク結晶とは本質的に異なることを見出した。量子点の位相緩和機構に関する本格的理論の構築のために重要な知見を提供する成果である。なお、著者は、この温度変化が音響フォノンも閉じ込め効果により離散化したエネルギー構造を持つことによるという妥当な解釈を与えた。
6. 10 K 以下での  $T_2$  の値が半径 7.0 ~ 1.8 nm の範囲で量子点のサイズに顕著には依存しない事実を明らかにした。報告されていた、他の方法による類似の結果とは全く異なったものであり、画期的な重要事実である。なお、30 K 近傍での温度変化のサイズ依存性の違いから、電子系と音響フォノンとの結合定数がサイズが小さくなると共に大きくなることも明らかにした。

まとめると、著者は、半導体量子点の電子構造並びに位相緩和特性・機構に関して、多くの学術的に重要な新しい知見を得たものであり、物性物理学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。