

半導体超微粒子の電子物性と光機能性の研究

山中 一克 (工学部・三好 正毅)

研究の目的

半導体超微粒子は、励起子閉じ込め効果による大きな非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ を持ち、且つ、速い非線形光学応答が可能であることが知られており、将来の光通信や光情報処理のための光エレクトロニクス材料として注目されている。

本研究では、フェムト秒パルスレーザーを用いた縮退四波混合(DFWM)、及び蛍光寿命測定によって、大きな非線形光学特性の起源となる、閉じ込められた励起子の高速ダイナミクスについて調べることを主目的とした。比較のために、有機材料の非線形光学特性も調べた。

研究成果

1. CuCl超微粒子の電子物性

試料はNaCl単結晶中に生成させたCuCl超微粒子を用いた。CuCl1mol%を含むNaCl単結晶を模型ブリッジマン法によって作製し、続く熱処理によって数nmの粒径を持つCuCl超微粒子を生成させた。

CuClは約3.2eVの近紫外域に励起子エネルギーを持ち、励起子共鳴エネルギー付近で大きな非線形光学効果が期待できるため、近紫外光域でDFWMを測定するための光学系の立ち上げを行った。励起光にはフェムト秒チタン・サファイアレーザーの第2高調波を用い、3ビームによるbox-CARS配置でDFWMの信号を観測した。レーザーのパルス幅は約130fs、出力は約40mWである。3つ目のビームパルスに光学遅延をかけ、信号強度の変化を測定した。蛍光寿命は、励起光にフェムト秒チタン・サファイアレーザーの第2高調波を用い、ピコ秒の時間分解能をもつストロークカメラで測定した。測定はすべて、試料を10Kに冷却して行った。

図1に、励起光エネルギー3.26eV(波長:378nm)で測定した試料のDFWM信号を示す。励起レーザー照射から1psほど遅れて立ち上がり、その後減衰する大きなDFWM信号が観測された。初期減衰時定数は約13psと、大変速いことが確認された。また、減衰には遅い成分も確認され、約80ps程度の減衰時定数を持つ。

一方、蛍光寿命測定から求められた励起子のエネルギー緩和寿命は約3ns程度であった。本実験でのDFWM測定は励起子の分布数緩和を測定しているため、観測されたDFWM信号は微粒子中の単独の励起子によるものではないことが分る。2個の励起子の束縛状態である励起子分子は、CuClの場合約100psの緩和時間で崩壊して1個の励起子になることが知られており、DFWM測定時には励起子分子崩壊による発光ピークが確認された。そのため、観測されたDFWM信号の遅い緩和成分は励起子分子によるものである可能性が高い。10ps程度の速い成分の起源についてはまだ明らかになっていない。

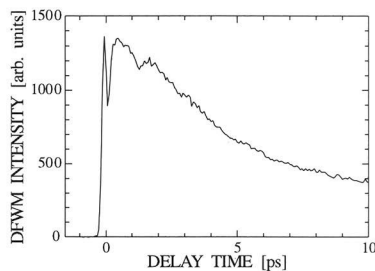


図1 CuCl超微粒子のDFWM信号

実際、半導体超微粒子の大きな非線形光学効果には、励起子分子や多励起子効果による励起子-励起子間相互作用が大きな影響を及ぼしていることが最近議論されており、今後、実験によって詳細に明らかにしていく予定である。

2. 半導体微粒子分散ガラスの光黒化

CdS微粒子分散ガラスにYAGレーザーの第3高調波(波長:355nm)を照射すると、非線形光学効果が小さくなるが(光黒化)、熱ルミネセンス強度は強くなった。これは、光照射によってCdS微粒子からガラス中に電子が飛び出し、ガラス中の捕獲中心に捕獲されるためである。ガラスを加熱すると、捕獲中心から離脱し、CdS中で再結合する。このときの発光が熱ルミネセンスである。熱ルミネセンス・グロウ曲線から、捕獲準位の深さを求めた。

3. 有機分子の励起状態における大きな三次非線形光学機能

有機非線形光学材料では、紫外線照射による電子の励起状態で、基底状態に比べて1分子あたり最大10万倍の非線形光学機能の増強が観測された。過渡吸収スペクトルの測定により、この大きな増強の機構は、励起状態における共鳴効果であることが明らかになった。

産業技術への貢献

CuClの励起子は束縛エネルギーが約200meVと大きく低温で大変安定なため、古くから励起子特性が詳細に研究されており、現在盛んに研究されているIII-V族系半導体の量子ドットにおける励起子工学に参考となり得る、先駆的データが提供できる。

また、CuClそれ自体が近紫外域のバンドギャップを持つワイドギャップ半導体であり、将来の大容量情報処理や通信において、有用な光エレクトロニクス材料として期待できる。

特にCuCl超微粒子はバルクに比べ発光効率が高く、非線形光学効果も大きいため、超高速光スイッチング素子などの実用化に向けて、最も有望な材料の一つとされており、その特性を解明することは大変重要であると思われる。

研究発表

- 1) K. Yamanaka, K. Edamatsu, and T. Itoh: Photoinduced infrared absorption spectra of CuCl quantum dots in NaCl; International Journal of Material Science B, (2001), (Proceedings of EXCON2000) in press.
 - 2) K. Yamanaka, K. Edamatsu, and T. Itoh: Excited-state absorption of excitons confined in CuCl quantum dots; J. Lumin. 87-89, 312-314 (2000)
 - 3) P. Maly and T. Miyoshi: Effect of photodarkening on photoluminescence dynamics in Cd-doped glass; J. Lumin. 90, 129-134 (2000).
 - 4) T. Miyoshi, A. Hirano, T. Suenaga, J. Nagata, T. Nagai and N. Matsuo: Photodarkening and Photobrightening in Glasses Doped with CdS and CdSxSe1-x Nanocrystals; Jpn. J. Appl. Phys. 39, 6290-6292 (2000)
 - 5) T. Miyoshi, H. Ohkuni, A. Hirano, T. Suenaga, N. Nozaki, N. Matsuo and T. Kaneda: Photobrightening of photodarkened CdS- and CdSxSe1-x-doped glasses; J. Mater. Sci. 36, 493-496 (2001).
 - 6) K. Kasatani: Subpicosecond degenerate four-wave mixing and optical Kerr effect of organic dyes in excited states; J. Lumin. 87-89, 889-891 (2000).
 - 7) K. Kasatani: Third-order Optical Nonlinearities of a Cyanine Dye Measured by Resonant Femtosecond Degenerate Four-Wave Mixing; ITE Lett. Batt. New Techn. Med. 1, 743-746 (2000).
 - 8) K. Kasatani, H. Okamoto, and S. Takenaka: Resonant Degenerate Four-Wave Mixing in PMMA Films Doped with Rhodamine 6G and Rhodamine B: Influence of Aggregate Formation; ITE Lett. Batt. New Techn. Med. 1, 747-749 (2000).
 - 9) K. Kasatani: Third-order Optical Nonlinearities of a Sol-gel Silica Coating Film Containing a Cyanine Dye Measured by Resonant Femtosecond Degenerate Four-wave Mixing Technique; ITE Lett. Batt. New Techn. Med. 1, 943-945 (2000).
- (上記のほか国際会議での発表 2件、国内学会での口頭発表 5件)

グループメンバー

氏名	所属	職 (学年)
三好 正毅	工・電気電子	教授
松尾 直人	工・電気電子	助教授
山中 一克	VBL	非常勤研究員
笠谷 和男	九大	助教授

連絡先

電話 0836-85-9412 (ダイヤルイン)
 FAX 0836-85-9401 (学科事務室)
 E-mail:k-yumnk@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp