



Title	Study on exciton excited states of semiconductor nanocrystals by infrared transient absorption spectroscopy
Author(s)	山中, 一克
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42441
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名 山中一克
 ドクターの専攻分野の名称 博士(理学)
 学位記番号 第15590号
 学位授与年月日 平成12年4月21日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 基礎工学研究科物理系専攻
 学位論文名 Study on exciton excited states of semiconductor nanocrystals by infrared transient absorption spectroscopy
 (赤外過渡吸収分光法による半導体ナノ結晶の励起子励起状態の研究)

論文審査委員 (主査)
 教授 伊藤 正

(副査)
 教授 張紀久夫 教授 中島尚男
 教授 萱沼洋輔(大阪府立大学工学部) 助教授 枝松圭一

論文内容の要旨

約1nmから数10nmの大きさを持つ半導体超微粒子中に閉じ込められた励起子の量子サイズ効果は、励起子ボア半径が微粒子半径より小さい極限では“励起子閉じ込めモデル”、逆に励起子ボア半径が微粒子半径より大きい極限では“電子—正孔個別閉じ込めモデル”で表現できることが知られている。CuClの励起子ボア半径は0.7nmと一般に超微粒子の半径に比べ非常に小さいため、CuCl超微粒子中に閉じ込められた励起子の最低1S状態は、励起子閉じ込めの典型例として良く知られている。しかし、励起子の上位励起状態に関する量子サイズ効果の研究は、今までほとんど行われていなかった。本研究では、NaCl単結晶中に生成したCuCl超微粒子中に閉じ込められた励起子の上位励起状態に関する量子サイズ効果を調べる目的で、サイズ選択励起による赤外過渡吸収スペクトルの研究を行った。

実験は、波長可変パルス型チタンサファイアレーザーの第2高調波を励起光源に、MgF₂を窓材に用いたキセノンフラッシュランプを赤外光領域のプローブ光源に用い、励起光パルス照射により試料に誘起される過渡吸収を、約1～8μmの波長領域、約15nsの時間分解能で測定を行った。

観測された過渡吸収は、閉じ込めを受けた励起子の最低1S状態から2P励起子状態への遷移であることがわかった。また、過渡吸収スペクトルの微粒子サイズ依存性と理論計算との比較から、2P励起子状態に関して“励起子閉じ込め”的な状態から“電子—正孔個別閉じ込め”的な状態への移り変わりを観測していることがわかった。また、低温で数分以上の非常に長い寿命を持ち、励起子によるものとは異なるスペクトルを持つ過渡吸収成分が副次的に発見された。この過渡吸収の長寿命成分は、微粒子の表面付近の欠陥に捕獲された電子、もしくは正孔によるものと推測された。

本研究の成果により、励起子の上位励起状態の閉じ込め状態に関する研究が、実験と理論の両面で発展した。また、半導体超微粒子中の励起子について、“励起子閉じ込め”から“電子—正孔個別閉じ込め”への中間状態を観測したのは本研究が初めてである。さらに、過渡吸収の長寿命成分の研究から、本研究のような中赤外領域での分光法が、微粒子のみならず物質の界面状態の研究に有効かつ重要であることが示された。

論文審査の結果の要旨

半導体超微粒子中の電子や正孔は、それらが存在できる空間の狭さに応じて様々な量子閉じ込め効果を示す。電子と正孔の結合した励起子の量子閉じ込め効果は、励起子ボーア半径が微粒子半径より小さい極限では“励起子閉じ込めモデル”、逆の極限では“電子—正孔個別閉じ込めモデル”で近似できる。CuCl の励起子半径はナノメートルサイズの超微粒子半径に比べて小さいため、閉じ込められた励起子の最低1S 状態は励起子閉じ込めモデルに従うことが知られている。しかし、励起子のリュードベリ上位励起状態に関する研究は、その閉じ込め効果が特異的な変化をすると期待されながらも報告は皆無に近かった。

本論文では、NaCl 単結晶中に生成させた CuCl 超微粒子のサイズ選択励起法による赤外過渡吸収分光実験を行い、励起子の上位励起状態の閉じ込め効果と、表面が関与するレーザー照射効果について研究したものである。

まず、波長可変パルスチタンサファイアレーザーの第 2 高調波を励起光源とする赤外領域過渡吸収分光装置を組み上げ、 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ の波長領域、15ns の時間分解能での測定を可能とした。次に、この装置を用いて励起子の最低1S 状態から2P 励起状態への遷移による赤外過渡吸収を測定し、スペクトルの微粒子サイズ依存性を理論計算と比較することにより、2P 励起子状態が“励起子閉じ込め”から“電子—正孔個別閉じ込め”モデルへと移り変わる様子を初めて明らかにした。また、低温で数分以上の寿命を示す過渡吸収成分を副次的に発見し、この過渡吸収が微粒子の表面付近に存在する欠陥に捕獲された電子、もしくは正孔によるもので、光疲労効果、ホールバーニング効果ときわめて類似した現象であることを明らかにした。

以上のように、半導体超微粒子の励起子上位励起状態の閉じ込め効果について新たな知見を得たこと、過渡吸収の長寿命成分が他の光照射効果と共通性を持つこと、中赤外領域での分光が微粒子の界面電子状態の研究に有効であること等を明らかにした本論文は、半導体超微粒子の物性研究の発展に寄与するところが大きく、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。