

研 究 報 告 書

「光を介した量子ドット集合系のコヒーレント相互作用の制御」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：宮島 顕祐

1. 研究のねらい

半導体量子ドット集合系における「超蛍光」の実現及びその発生機構の解明と制御を目指す。超蛍光とは多数の二準位系が励起状態にあるとき、電磁波との相互作用により各双極子モーメントが位相をそろえることで、マクロな双極子を自発的に形成し、その結果生じる協同的自然放出である。超蛍光は、過去には主に気体原子や分子、固体中の分子などで報告されているが、半導体量子ドットもそれが一つの孤立した量子系とみなすことができるため、超蛍光が発生可能な系である。量子ドット集合系での超蛍光発生における従来の主な問題点は、サイズ分布による不均一広がりやドット間コヒーレント相互作用を阻害するという点、また、通常の簡易なバンド間励起などでは励起子-基底状態間において完全反転分布を形成することが困難な点にある。

そこで、本研究では2励起子が結合した励起子分子状態に着目し、二光子共鳴励起過程によって励起子を介さず励起子分子を直接励起することにより、励起子分子—励起子準位間に完全反転分布を形成し、励起子分子発光が超蛍光を起こしうることを提案した(図1)。さらに、不均一広がり超蛍光発生機構への効果を明らかにするため、励起法として、スペクトル幅の異なる2種類のレーザー光源(狭線幅レーザー:スペクトル幅 3meV,パルス幅 2ps,短パルスレーザー:スペクトル幅 12meV,パルス幅 200fs)を用いて、励起子分子発光の時間分解分光を行った。このような手法により、

量子ドット集合系の特異性から生じる超高速パルス発光(超蛍光)の実現

ドット間のコヒーレントな結合に有効な励起子系ダイナミクスの探求

集団的コヒーレンス状態の制御とその光機能性の探求

を3つを目標に掲げた。

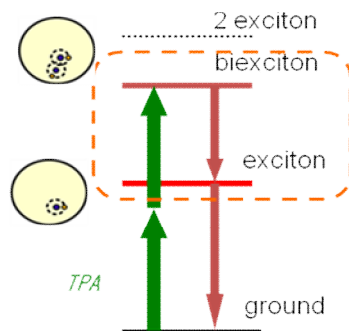


図1. 励起子分子—励起子-基底準位間のエネルギーダイアグラム.

2. 研究成果

A) 高密度 CuCl 量子ドット集合系の作製

本研究では、研究対象として NaCl 単結晶中に埋め込んだ CuCl 量子ドット集合系の作製を行った。作製方法は横型ブリッジマン法であり、石英管中に NaCl と CuCl 粉末をアルゴンガス雰囲気中で封じ、温度 820℃ としたセラミック電気炉中を約 2cm/day の速度で移動させ、CuCl が入った NaCl 結晶を作製する。その後、アニール温度と時間でドットの平均サイズと濃度を制御する。

以下の研究成果 B、C、D では、当該研究期間以前に作製された試料(CuCl の濃度 1mol%)を用いたが、この研究期間においてより高密度な CuCl 量子ドット(5mol%)の作製に成功した。

B. 励起子分子の自然放射寿命

超蛍光発生の起源の解明に当たり、マクロな双極子モーメント生成のトリガーとなる自然放射寿命を明らかにする必要がある。過去にバンド間励起下の実験で約 120ps と報告されていたが、本研究では、励起子分子二光子共鳴励起下において、誘導放出が起こらない十分励起密度が低いときの励起子分子発光の時間減衰測定を行い、励起子分子の自然放射寿命が約 80ps であることを明らかにした。

C. 自然放出または増幅自然放出から超蛍光への移行過程

励起光をストライプ状に励起し、その長手方向からの発光の時間減衰測定を行うと、励起子分子発光 (M) が指数関数的な減衰から、遅延時間が遅くなるパルス形状へ変化する移行過程を捉えた。この結果は、低励起密度での増幅自然放出から、励起密度増大に伴いドット間のコヒーレント相互作用が起こり始め、超蛍光へ移行していく過程を捉えたことを示している。この結果は、狭線幅レーザー光、短パルスレーザー光のどちらの励起光においても、得られた (図 2)。

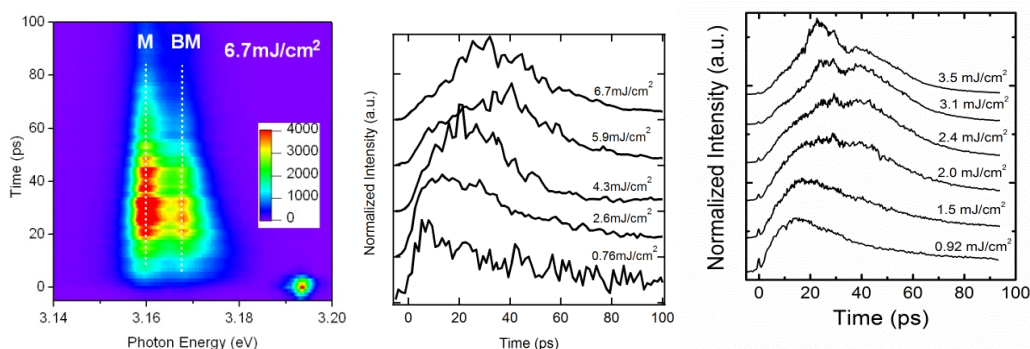


図 2 . 左: 狭線幅励起光での励起子分子発光の時間分解発光スペクトルイメージ図 . 中央: 狭線幅励起光での励起子分子発光 (M) の時間発展の励起密度依存性 . 右: 短パルス励起光での励起子分子発光 (M) の時間発展の励起密度依存性 .

D. 超短パルス発光の観測

短パルスレーザー光励起下では、成果 C で示した、励起子分子発光の超蛍光への移行過程の他、励起子分子二光子共鳴励起下でのみ新しい超短パルス光 (FM) が発生することを観測した (図 3) 。その遅延時間は励起強度については変化せず一定であるが、ピーク強度は励起密度に対して 4 乗に比例し、超蛍光の性質と一致する。この短パルス光は、励起子分子二光子共鳴励起下でのみ発生することから、完全反転分布がその発生に必要な条件である。また、そのスペクトル幅は、励起エネルギーおよび励起密度に対して変化する。そのため、ドット集合系のサイズ分布によるスペクトル幅の不均一広がりとの相関がある可能性がある。

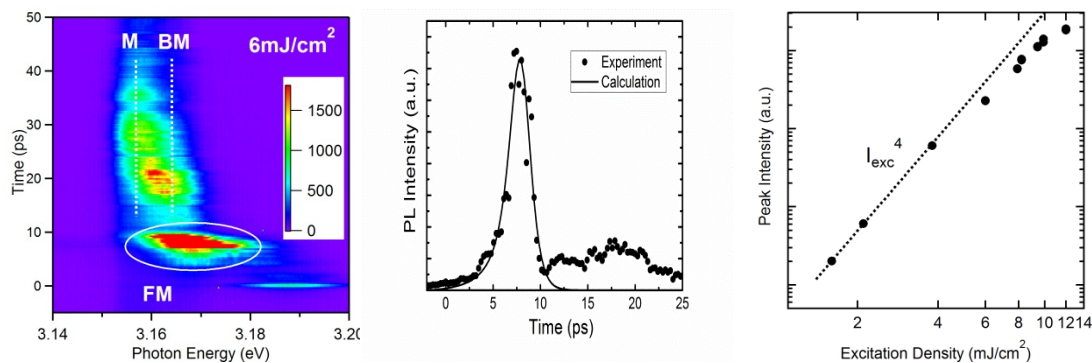


図 3 . 左: 短パルス励起光での励起子分子発光の時間分解発光スペクトルイメージ図 . 中央: FM 発光の時間発展 . 右: FM 発光ピーク強度の励起密度依存性 .

3. 今後の展開

上記のように、超蛍光発生機構には、自然放出から超蛍光への移行過程、及び二光子共鳴励起において初めて現れる超短パルス発光の2つがあることを見出した。今後は、その発生機構の違いを明らかにしていく。特に、超短パルス発光はその特異な発生条件から量子ドット特有の超蛍光である可能性がある。さらに、励起子分子寿命のサイズ依存性、輻射・非輻射過程などを明らかにすることによって、コヒーレント相互作用が有効に生じる遷移過程を探索していく。また、外部からの微弱トリガー光やQ値の高い共振器によって、マクロな双極子の生成促進や超蛍光発生の制御を目指す。

4. 自己評価

当初掲げた、3つの目標に対する自己評価を以下に述べる。

量子ドット集合系における超蛍光の発生については、本研究で初めて示すことができた。サイズ分布が広い試料においも、自然放出から超蛍光への移行過程を示すことができたことは一つの成果である。また、短パルスレーザー光での二光子共鳴励起下でのみ、超短パルス発光が現れることを示した。この結果が、量子ドット集合系での新しい超蛍光発生機構の可能性を示唆しており、今後は理論計算と一緒に進めていく。一方、超蛍光の特徴である真空ノイズによる発生の揺らぎを明らかにするため、単一パルスでの発光時間分解測定を試みたが、研究期間内に結果を得ることができなかった。

ドット間のコヒーレントな結合に有効な励起子系ダイナミクスの探索の点については、励起光のスペクトル幅の違いにて超蛍光発生機構が2種類あることを明らかにすることができ、今後の研究の発展にも大きく寄与する。一方、当初は励起子分子二光子共鳴励起、励起子共鳴励起、バンド間励起下などで研究を行う予定であったが、その目標は達成できなかった。また、超蛍光発生機構を考えるに当たり、励起子分子輻射寿命や位相緩和時間などを明らかにするため、ポンプ・プローブ分光や四光波混合の実験を行ったが、系統的な知見を得ることができず、研究の進捗が遅れる原因となった。

集団的コヒーレンス状態の制御とその光機能性の探索については、予定していた研究まで進めることができず、今後の課題となる。一方で、高密度な量子ドット集合系において、励起子分子発光が振動する現象を見出し、超蛍光から生じる新奇な光機能性が生じる可能性を得ている。

研究期間全体を通し、当初掲げた目標に対して十分に研究成果を得ることができなかった。その主な原因は、高密度量子ドット集合系のダイナミクスはその試料に依存して大きく異なる振る舞いを示し、再現性がある系統的な測定を行えなかったことにある。一方、従来より高密度な量子ドット集合系を作製したことにより、当初の予想を超える新奇な発光ダイナミクスを観測しており、今後の研究の新しい展開へ繋がる結果も得ることができた。

5. 研究総括の見解

超蛍光とは多数の二準位系が励起状態にあるとき、電磁波との相互作用により各双極子モーメントが位相をそろえることで、マクロな双極子を自発的に形成し、その結果生じる協同的自然放出である。従来、主に気体原子や分子、固体中の分子などで報告されているが、半導体量子ドットも一つの孤立した量子系とみなすことができるため、超蛍光が発生可能な系である。宮島研究者は、NaCl単結晶中に埋め込んだCuCl量子ドットを用いた系の2励起子が結合した励起子分子状態に着目し、二光子共鳴励起過程によって励起子を介さず励起子分子を直接励起することにより、励起子分子—励起子準位間に完全反転分布を形成し、励起子分子発光が超蛍光を起こすことを見だし、量子ドット集合系における超蛍光発生の最初の例を提示するという大きな成果を挙げた。また、超蛍光発生機構を詳細に調べ、自然放出から超蛍光への移行過程、及び二光子共鳴励起において初めて現れる超短パルス発光の2つがあることも見出した。

今後は量子ドット集合系における超蛍光の発生の研究における第一人者として、より研究を深化させ、分野をリードすると共に、用いる物質系を多様化し、超蛍光現象を利用する新しいフォト

ニクス分野の創出へ向けた展開を期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.	Kensuke Miyajima, Yuji Kagotani, Shingo Saito, Masaaki Ashida and Tadashi Itoh Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots Journal of Physics: Condensed Matter Vol.21, 195802 (2009).
2.	<u>K. Miyajima</u> , S. Saito, M. Ashida and T. Itoh, Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 1208E , 1208-O09-21 (2010).
3.	<u>Kensuke Miyajima</u> , Kosuke Maeno, Shingo Saito, Masaaki Ashida, and Tadashi Itoh, "Biexcitonic superfluorescence from CuCl quantum dots under resonant two-photon excitation" physica status solidi (c) 8 , 209-212 (2011).
4.	K. Miyajima, Y. Kagotani ¹ , K. Maeno ¹ , T. Sumino ¹ , S. Saito ³ , M. Ashida ¹ Transition from Amplified Spontaneous Emission to Superfluorescence from Biexcitons in Semiconductor Quantum Dots, CLEO:2011, Technical Digest, QMH4 (2011).
5.	L.Q. Phoung, K. Miyajima, K. Maeno, M. Ashida and T. Itoh, "Transitions from spontaneous emission to stimulated emission and superfluorescence of biexcitons confined in CuCl quantum dots", Journal of Luminescence, in press.

(2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

主な国際会議での発表

1. 11th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems (Madrid), 2009年9月7-11日(9月7日)

"AMPLIFIED SPONTANEOUS EMISSION AND SUPERFLUORESCENCE FROM BIEXCITONS IN CUCL QUANTUM DOTS"

K. Miyajima, K. Maeno, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

2. Materials Research Society(MRS) Fall Meeting, Boston, USA, 2009年11月30日-12月4日(12月1日)

"Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots"

K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

3. The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (EXCON'10), Brisbane, Australia, 2010年7月11-15日(7月13日) "BIEXCITONIC SUPERFLUORESCENCE FROM CUCL QUANTUM DOTS UNDER RESONANT TWO-PHOTON EXCITATION"

K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

4. International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems, Lausanne, Switzerland, 2011年2月7-11日(2月8, 10日)

"GENERATION OF SUPERFLUORESCENCE FROM BIEXCITON STATES IN CUCL QUANTUM DOTS UNDER TWO-PHOTON RESONANT EXCITATION"

K. Miyajima, K. Maeno, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh

5. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, MD, U.S.A, 2011年5月1-6日(5月2日)

"Transition from Amplified Spontaneous Emission to Superfluorescence from Biexcitons in Semiconductor Quantum Dots",

K. Miyajima, Y. Kagotani, K. Maeno, T. Sumino, S. Saito, M. Ashida