

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	たぐち せいじ 田 口 誠 二
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
(学位論文題目) 半導体ナノ粒子における量子化オージェ再結合ダイナミクスの研究	
論 文 調 査 委 員	(主査) 金光 義彦 教授 前野 悦輝 教授 中 暢子 准教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理学）	氏名	田口 誠二
論文題目	半導体ナノ粒子における量子化オージェ再結合ダイナミクスの研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、半導体ナノ粒子の多励起子緩和ダイナミクスを精密に測定し、量子化オージェ再結合のメカニズムに関する研究成果をまとめたものである。 第 1 章では、半導体ナノ粒子の光物性に関する研究の背景と現状の問題点、本研究の目的と本論文の構成を簡潔にまとめている。第 2 章では、半導体ナノ粒子の電子準位や励起子効果等の光学的性質を簡潔に述べている。また、ナノ粒子内に複数の電子正孔対が存在するときの多励起子状態が引き起こす新しい多体现象について記述している。特に、これまでの半導体のオージェ再結合過程に関する研究についてまとめている。第 3 章では、試料の作製・評価方法と光計測実験方法について述べ、特に超高速分光について詳細に記述している。以下に述べるように第 4 章および第 5 章においては、新たに得られた成果・知見を詳細に示している。 第 4 章では、CdSe の球状のナノ粒子と、細長い形状のナノ粒子(ナノロッド)の多励起子ダイナミクスを比較することで、オージェ再結合寿命のサイズと形状に対する依存性を議論している。球状ナノ粒子のオージェ再結合寿命が体積に比例して増加したのに対して、ナノロッドにおいては球状ナノ粒子に比べ小さな体積依存性を示すことを報告している。さらに、二励起子のオージェ再結合係数が、一励起子の発光寿命から見積もった正孔のトラップ速度と比例関係にあることを示している。表面積が大きなナノロッドには多数の表面準位が存在し、それにより量子化オージェ再結合が促進されることを議論している。 第 5 章では、発光中心となるMn²⁺イオンをドーブしたCdS/ZnSコア/シェルナノ粒子の励起子ダイナミクスを詳しく議論している。Mn発光効率、励起子からMnイオンへのエネルギー移動速度とナノ粒子内での励起子再結合速度との比で決まり、励起子の密度に敏感であることを示した。低密度の一励起子状態においては、約 2 nsで生じるMnイオンへのエネルギー移動が支配的な過程となることを述べている。一方で、二励起子以上の高密度な状態においては、非ドーブ試料とドーブ試料の過渡吸収減衰曲線は非常に類似した形状となり、両者における励起子緩和ダイナミクスが同じオージェ再結合によって決定されていることを示している。さらに、多励起子状態からMnイオンへのエネルギー移動効率を評価するために、Mn発光強度の励起強度依存性を測定した。Mn発光強度は、一粒子あたりの平均励起子数が 1 を超えると飽和することを明らかにした。過渡吸収測定によって得られたエネルギー移動時間とオージェ再結合寿命を使い、両者の競合を考えたモデルによって、励起されるMnイオンの数を計算で示した。計算値は実験結果と良く一致することを述べている。多励起子状態が生成されるような極めて強い励起を行うと、高効率なオージェ再結合によってMnイオンへのエネルギー移動効率が減少することを明らかにしている。ドーブしたMnイオンの発光強度がナノ粒子内の多励起子再結合速度で支配されることを実験的に示している。 第 6 章では、本研究で明らかになった知見をまとめるとともに、今後の研究の展望についても言及している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文の対象である半導体ナノ粒子は、数ナノメートルの大きさを持つ擬 0 次元量子物質である。ナノ粒子は、その光学的・電氣的・磁氣的特性などがサイズや形によって大きく変化し、小さな分子や大きなバルク結晶にはない特性を示す。そのため、新しい機能を生み出す材料として期待され、近年幅広い分野で盛んに研究が行われている。半導体ナノ粒子中に閉じ込められた電子間には、強いクーロン相互作用が働く。ナノ粒子内に複数の電子正孔対が存在すると、それらは強く相互作用する多励起子状態となる。多励起子の支配的な再結合過程は、量子化オージェ再結合であることが知られており、半導体ナノ粒子を用いた光デバイスの特性を決定する。そのため、ナノ粒子の量子化オージェ再結合の詳細な理解は基礎および応用の両面から重要となっている。本論文は、半導体ナノ粒子の多励起子緩和ダイナミクスを精密に測定し、量子化オージェ再結合のメカニズムに関する研究成果をまとめたものであり、学術的な意義は高い。それらの成果は、今後新しい分野を拓く可能性を持ったものであると評価することができる。

半導体 CdSe の球状のナノ粒子と、細長い形状のナノ粒子(ナノロッド)の多励起子ダイナミクスを比較することで、オージェ再結合寿命のサイズと形状に対する依存性を議論した。球状ナノ粒子のオージェ再結合寿命が体積に比例して増加したのに対して、ナノロッドにおいては球状ナノ粒子に比べ小さな体積依存性を示した。同体積の球状ナノ粒子とナノロッドを比較した場合においても、オージェ再結合寿命はナノロッドの方が短く、再結合速度は形状に依存する。さらに、弱励起下において、ナノロッドの一励起子発光寿命は、表面積の増加とともに短くなることを示した。また、ナノロッドの発光強度は過渡吸収信号強度よりも速く減衰した。これらの結果は、ナノロッドの一励起子発光寿命が正孔の表面欠陥準位へのトラップによって決定されることを示している。二励起子状態に対しても発光測定と過渡吸収測定の結果を比較した。強励起下ではほとんど同じ減衰曲線が得られ、二励起子の緩和がオージェ再結合で決まることを明らかにした。さらに、二励起子のオージェ再結合係数が、一励起子の発光寿命から見積もった正孔のトラップ速度と比例関係にあることを発見した。表面積が大きなナノロッドには多数の表面準位が存在し、その結果終状態密度の増加により量子化オージェ再結合が促進されることを明らかにした。これらの成果は超高速レーザー分光技術と深い議論に基づくものであり、田口氏の実験技術も含めた優れた能力を示すものである。

さらに、発光中心である Mn^{2+} イオンをドーブした CdS/ZnS コア/シェルナノ粒子の励起子ダイナミクスを明らかにした。この材料における Mn 発光効率、エネルギー移動速度と再結合速度との比で決まる。過渡吸収分光と発光分光により、励起子から Mn イオンへのエネルギー移動と励起子再結合が競合する系におけるオージェ再結合過程の役割を解明した。低密度の一励起子状態においては、Mn イオンへのエネルギー移動が支配的であり、その移動速度を決定した。一方、二励起子以上の高密度な

状態においては、エネルギー移動よりも速いオージェ再結合が励起子ダイナミクスを支配することを明らかにした。本論文で、オージェ再結合を利用してエネルギー移動速度を評価する方法を提案し、実際に利用できることを示したことは、注目に値する。本論文の研究成果は幅広い分野で利用される可能性もあり、その学術的意義は高い。

以上のように、本論文は半導体ナノ粒子における多励起子の量子化オージェ再結合過程を研究した論文である。また、ナノ物質の光物性研究に大きな進展をもたらしたものである。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 12 月 27 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降