

2014年度 修士論文要旨

フェムト秒四光波混合によるコロイド合成半導体ナノ粒子の

励起子スピン緩和の研究

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 玉井研究室 田原 一彬

【序論】半導体ナノ結晶 (NCs) の量子スピン特性は、スピントロニクスや量子コンピュータなどの新たなデバイスへの応用が可能であり、近年非常に注目されている。NCs のスピン特性は円偏光の光励起により容易に偏極させることが可能であり、分光学的手法により励起子微細構造内における励起子スピン状態の変化を観測することが出来る。さらに NCs のスピン緩和プロセスは量子閉じ込めによって大きく影響を受けるため、スピン緩和過程は NCs のサイズや形状を変えることによって異なる特徴を見せることが知られている。NCs におけるスピン緩和は、主に MBE で作製したナノ結晶を用いて研究されてきたが、種類や形状に制限がある。一方、コロイド合成法を用いると、NCs の精密なサイズ制御や様々な形状、種類のを合成可能であるが、コロイド合成した半導体ナノ結晶のスピン特性に関する研究は極めて少ない。本研究では、種々の CdSe 系の半導体ナノ結晶をコロイド合成すると共に、その励起子スピン緩和ダイナミクスを円偏光過渡吸収分光法によって測定し、CdSe 量子ドット (QDs) のサイズ依存性を調べた。さらに縮退四光波混合である過渡回折格子分光法を用いると、短い時間領域におけるバックグラウンドフリーな三次の非線形光学効果 $\chi^{(3)}$ の高感度測定が可能であるので、NCs の励起子スピン緩和過程の詳細な解析を目指し、diffractive optics を利用した偏光過渡回折格子分光装置 (PTG) を構築し応用した。

【実験】オレイン酸を保護剤としてサイズの異なる 3 つの CdSe QDs (3.3 nm, 3.9 nm, 4.6 nm) を合成した。QDs の励起子スピン緩和を測定するため、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーで励起した Optical Parametric Amplifier (OPA) を用いた状態選択励起による円偏光過渡吸収分光測定を室温下で行った。ここで測定は励起光と観測光の両方を同じ円偏光条件 (SCP) で行ったものと、異なる円偏光条件 (OCP) で行ったものの二回ずつをそれぞれのサンプルで行い、それらの差をとることでスピンドイナミクスを得た。また PTG の光学系 (図 1) を構築し、2 本の励起光および 1 本の観測光の偏光条件を VHV (V=Vertical,

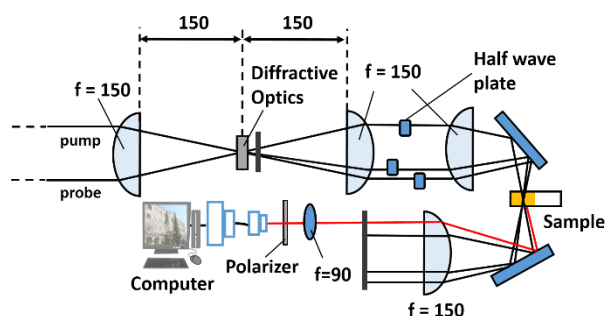


図 1 構築した PTG 装置の概略図

、異なる円偏光条件 (OCP) で行ったものの二回ずつをそれぞれのサンプルで行い、それらの差をとることでスピンドイナミクスを得た。また PTG の光学系 (図 1) を構築し、2 本の励起光および 1 本の観測光の偏光条件を VHV (V=Vertical,

H=Horizontal) にすることでスピンドイナミクスシグナルを得た。サンプルには CdSe QDs (2.5 nm) と層数の異なる二つの CdSe ナノプレートレット (NPLs) を用いた。

【結果と考察】 図 2 は円偏光過渡吸収分光によるそれぞれのサイズの QDs のスピンドイナミクスである。全てのサンプルにおいて二成分の指数関数で解析出来る事が確認され、速い緩和成分の寿命はそれぞれ 0.31 ps, 0.38 ps および 1.68 ps となった。この結果より速い成分の寿命は、サイズが大きくなるにつれて増加していることが確認された。また PTG では光源に OPA を使用し、発信されたレーザーをビームスプリッターによって二つに分け、それぞれを遅延ステージに通した後に diffractive optics に集光した。それらの±1 次光のみをマスクによって取り出し、それぞれの偏光条件をλ/2 板によって調整した後にサンプルに集光した。4 つの平凸レンズおよび diffractive optics を図 1 のように配置することで簡易なボックスカー配置の PTG 光学系を構築でき、円偏光過渡吸収では S/N の悪かったスピンドイナミクスの早い緩和成分と遅い緩和成分の両方を測定できた。図 3 に構築した PTG による NPLs 二種類および粒径 2.5 nm の CdSe QDs のスピンドイナミクスを示す。QDs は 2 成分の指数関数で解析できたが、NPLs では 3 成分の指数関数が必要であった。ここで両方の結果で見られる遅い緩和成分は励起子緩和に対応していると考えられ、CdSe QDs に関してはこの範囲では寿命が見積もられなかったものの、NPLs ではそれぞれ 77 ps と 136 ps であり、これは過渡吸収分光による測定結果とほぼ一致した。また早い緩和成分はスピンドイナミクスに対応しており、CdSe QDs において 1 成分だったものが NPLs においては 2 成分で観測されることが明らかになった。ナノロッドにおいても 2 成分の指数関数によるスピンドイナミクス緩和が報告されており、閉じ込めの次元が減り、スピンドイナミクス緩和過程において新しい寄与が発生したことを示唆している。

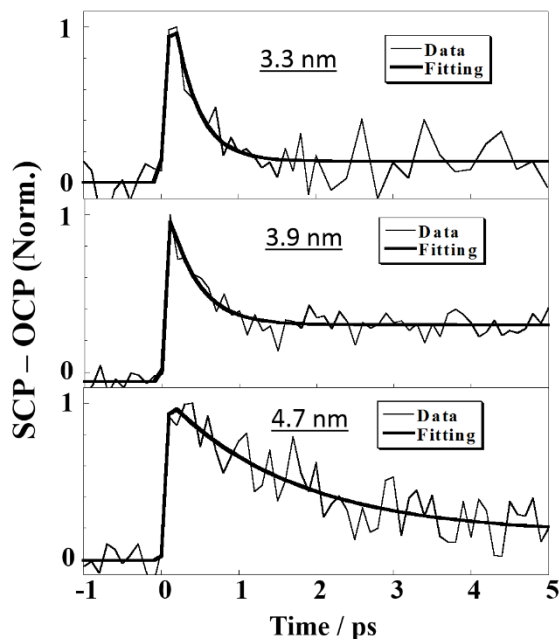


図 2 CdSe QDs スピンドイナミクスのサイズ依存性

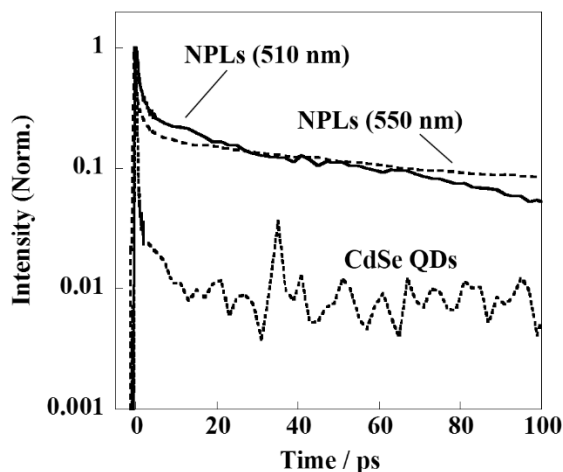


図 3 PTG による NPLs (510 nm, 550 nm) および CdSe QDs のスピンドイナミクス

寿命が見積もられなかったものの、NPLs ではそれぞれ 77 ps と 136 ps であり、これは過渡吸収分光による測定結果とほぼ一致した。また早い緩和成分はスピンドイナミクスに対応しており、CdSe QDs において 1 成分だったものが NPLs においては 2 成分で観測されることが明らかになった。ナノロッドにおいても 2 成分の指数関数によるスピンドイナミクス緩和が報告されており、閉じ込めの次元が減り、スピンドイナミクス緩和過程において新しい寄与が発生したことを示唆している。