

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05133

研究課題名(和文) 光波動・励起子波動完全共鳴による超高速・超高効率非線形光学応答の実現

研究課題名(英文) Realization of ultrafast and efficient nonlinear optical response due to complete resonance of optical and excitonic waves

研究代表者

一宮 正義 (Masayoshi, Ichimiya)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：00397621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、膜厚1 μm に至るまで位相緩和定数が0.2 meVを下回る単結晶CuCl薄膜作製法を確立し、CuClとZnOの高品質膜に対して測定した非線形スペクトル及び励起子輻射緩和特性ではいずれの試料においてもスペクトル形状・輻射緩和時間が重心運動の閉じ込めによって波動性が顕現した励起子波と光波の長距離結合に関する理論計算と一致していることを確認した。また、光カー効果測定より求めた非線形屈折率は、光と励起子の結合が強まる膜厚の試料においては高速カー媒質として良く利用される石英よりも4桁以上と桁違いに大きな光学非線形性を示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, I have established a method for fabricating single crystal CuCl thin films with a phase relaxation constant of less than 0.2 meV up to the film thickness of 1 μm , and in nonlinear spectra and exciton radiation relaxation characteristics measured for high quality films of CuCl and ZnO, It was confirmed that the spectral shape and radiation relaxation time coincided with the theoretical calculations on long-distance coupling of exciton waves and light waves in which waviness was manifested by the confinement of the centroid motion. In addition, the nonlinear refractive index obtained by optical Kerr effect measurement is four orders of magnitude larger than that of quartz, which is often used as a high-speed Kerr medium in a sample having a film thickness at which the coupling between light and exciton is strong, optical nonlinearity successfully.

研究分野：光物性物理学

キーワード：超高速輻射緩和 励起子超放射 ナノからバルクへのクロスオーバー領域 共鳴光カー応答

1. 研究開始当初の背景

半導体中における電子の光励起を考える際は光波と電子励起波のスケールの違いによって異なるモデルが適用されてきた。ナノ構造中の光と励起子の相互作用は結晶内部における光の位相を一定とした長波長近似(LWA)によって記述され、非線形光学応答はサイズに比例して増大するものの、LWAが破綻する光波長の半分程度のサイズ領域に差し掛かるとそれ以上信号強度は増大しなくなると信じられてきた。ところが、そのようなサイズ領域においても励起子のコヒーレンスが系全体に広がるほど試料の品質を高めることができれば、重心運動閉じ込めに起因する励起子の波動性が顕現するため、内部電場の空間構造を考慮して自己無撞着に決定される分極・応答場が巨大な値を示す等特異な光-励起子間結合が実現する。

2. 研究の目的

ナノからバルクへと移行する中間サイズ領域における光と物質との相互作用の新奇性・特異性の詳細を解明することを目的とする。LWAが破綻するこのサイズ領域は今まであまり注目されなかったが、励起子のコヒーレンスが全体に広がるほど結晶性の高い物質では、長距離にわたって光波と励起子波が整合することにより、LWAの枠組みを超えた強い光-励起子結合が期待される。本計画では、高品質薄膜作製時における膜厚の精密制御と励起パルス形状の最適化によって光波と励起子波の完全なコヒーレンス結合を実現し、従来トレードオフの関係にあるとされてきた超高速応答と巨大な光学非線形性が両立できることを示す。

3. 研究の方法

まず、光との相互作用が強く、励起子が関与した線形・非線形光学応答に関する研究成果が蓄積されているCuClの薄膜に対し、これまで確立してきた新奇成膜法の改善によって膜厚制御精度及び膜質を高め、大気中・高温中等の過酷な環境においても劣化せずに高効率応答を示すCuCl薄膜構造の開発にも着手する。光学測定面ではレーザーのパルス幅を制御することによって光波-励起子波の整合を高め、非線形応答の高速性・高効率性をどこまで向上させられるかを明らかにすることによって光-励起子長距離結合効果を広く活用する道筋を開きつつ普遍性の確認を行い、この現象がもたらす高機能化の限界に挑む。

4. 研究成果

光と励起子の相互作用が強いことで知られるCuClに対してMBE法をベースとした成膜法の改善を行った。その結果、膜厚1 μ mに至るまで位相緩和定数が0.2 meVを下回る単結晶CuCl薄膜作製法を確立することに成功した。また、潮解性のあるCuClを空气中で安定して活用するためのキャップ層に最適な物質についても調べ、Si蒸着からの自然酸化を利用することによってCuCl薄膜の品質を維持できることも明らかにし

た。作製したCuCl薄膜及びZnO薄膜に対して縮退四光波混合による非線形スペクトルや励起子輻射緩和特性の測定を行ったが、複数の鋭いピーク及び輻射シフトを示す特異な形状や100フェムト秒を下回る超高速応答を確認し、膜厚1 μ m程度までのいずれの試料においても各ピークの光子エネルギーや輻射緩和時間が光-励起子長距離結合に関する理論計算と一致していることを確認した。さらに、光カー効果の測定より求めたCuCl薄膜の非線形屈折率は、光と励起子の結合が強まる膜厚の試料においては高速カー媒質として良く利用される石英よりも4桁以上と桁違いに大きな光学非線形性を示すことに成功した。発光スペクトルにおいても、まず極低温で各励起子モードに対応する複数のピークを持つ特異な励起子発光を確認した。温度を上昇させるにつれて輻射緩和時間の長いモードから順に消滅していく結果も得られ、この振る舞いは理論計算結果と良く一致することも明らかになった。更に、ほとんどのモードが消滅する室温では10フェムト秒級の超高速モードが支配的になることを確認することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① Masayoshi Ichimiya, Takayuki Umakoshi, Hiroyuki Murata, Takashi Kinoshita, Hajime Ishihara, and Masaaki Ashida, "Resonant Optical Kerr Response with Ultrashort Decay Time by Nonlocal Wave Coupling of Light and Excitons," *Ultrafast Phenomena XIX* (Springer, 2015), 348-351.
- ② Shoichiro Fukushima, Taichi Furukawa, Hirohiko Niioka, Masayoshi Ichimiya, Takumi Sannomiya, Nobuyuki Tanaka, Daisuke Onoshima, Hiroshi Yukawa, Yoshinobu Baba, Masaaki Ashida, Jun Miyake, Tsutomu Araki, and Mamoru Hashimoto, "Correlative near-infrared light and cathodoluminescence microscopy using Y₂O₃:Ln, Yb (Ln = Tm, Er) nanophosphors for multiscale, multicolour bioimaging," *Scientific Reports* **6**, 25950 (2016).
- ③ Toru Adachi, Yusuke Nakamatsu, Tatsuya Kobayashi, Shigeki Miyasaka, Setsuko Tajima, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Reiji Kumai, and Youichi Murakami, "Effects of c/a Anisotropy and Local Crystal Structure on Superconductivity in AFe₂(As_{1-x}P_x)₂ (A = Ba_{1-x}Sr_x, Sr_{1-x}Ca_x and Eu)," *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 063705 (2016).
- ④ Shoichiro Fukushima, Taichi Furukawa, Hirohiko Niioka, Masayoshi Ichimiya, Takumi Sannomiya, Jun Miyake, Masaaki Ashida, Tsutomu Araki, and Mamoru Hashimoto, "Synthesis of Y₂O₃ nanophosphors by homogeneous precipitation method using excessive urea for cathodoluminescence and upconversion

luminescence bioimaging,” *Optical Materials Express* **6**, 831 (2016).

- ⑤ Azusa N. Hattori, Yasushi Fujiwara, Kohei Fujiwara, Thi Van Anh Nguyen, Takuro Nakamura, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, and Hidekazu Tanaka, “Identification of Giant Mott Phase Transition of Single Electric Nanodomain in Manganite Nanowall Wire,” *Nano Lett.* **15**, 4322 (2015).

[学会発表] (計 29 件)

- ① Takuya Matsuda, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, and Hajime Ishihara, “Ultrafast radiation mode surviving up to room temperature in photoluminescence spectrum,” 12th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON 2018), Nara, Japan (2018).
- ② Masayoshi Ichimiya, Takuya Matsuda, Takashi Kinoshita, Takuya Takahashi, Hajime Ishihara, Masaaki Nakayama, and Masaaki Ashida, “Ultrafast radiative decay due to coupling of multi-component excitons via radiation wave in ZnO thin films,” 12th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON 2018), Nara, Japan (2018).
- ③ Masayoshi Ichimiya, Takuya Matsuda, Takashi Kinoshita, Takuya Takahashi, Masaaki Nakayama, Hajime Ishihara, Masaaki Ashida, “Ultrafast Optical Response Due to Nonlocal Interaction between Light and Excitons in ZnO Thin Films,” Conference on Lasers and Electro-Optics:2018 (CLEO 2018), San Jose, California, USA (2018).
- ④ 一宮正義, 松田拓也, 木下岳, 高橋拓也, 石原一, 中山正昭, 芦田昌明, 「ZnO 薄膜の多成分励起子連成効果による特異な非線形光学応答」, ナノ学会第 16 回大会, 東京都 (2018).
- ⑤ 田中雄理, 一宮正義, 柳澤淳一, 真空蒸着法による CaF₂ 基板上への ZnO 薄膜の作製と評価」, ナノ学会第 16 回大会, 東京都 (2018).
- ⑥ 高橋拓也, 松田拓也, 木下岳, 一宮正義, 石原一, 中山正昭, 芦田昌明, 「高品質薄膜の室温発光スペクトルにおける励起子コヒーレンスの顕現」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 野田市 (2018).
- ⑦ 松田拓也, 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, 「高品質薄膜の室温発光スペクトルにおける励起子コヒーレンスの顕現」, 日本物理学会第 73 回年次大会, 野田市 (2018).
- ⑧ Masayoshi Ichimiya, “Ultrafast and Efficient Nonlinear Optical Response by Coherent Coupling between Light and Polarization Waves in Nano-to-bulk Crossover Regime,” BIT’s 4th Annual World Congress of Smart

Materials-2018 (WCSM-2018), Osaka, Japan (2018). [招待講演]

- ⑨ 高橋拓也, 松田拓也, 一宮正義, 石原一, 中山正昭, 芦田昌明, 「ZnO 薄膜における光と励起子の空間的インタープレイによる超高速非線形光学応答の観測」, レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 京都市 (2018).
- ⑩ 松田拓也, 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, 「高品質半導体薄膜の室温発光スペクトルに表出する励起子コヒーレンスの実証」, 第 28 回光物性研究会, 宇治市 (2017).
- ⑪ 高橋拓也, 松田拓也, 木下岳, 一宮正義, 石原一, 中山正昭, 芦田昌明, 「ZnO 薄膜における光を介した多成分励起子の混成効果による輻射緩和率増大の観測」, 第 28 回光物性研究会, 宇治市 (2017).
- ⑫ Masayoshi Ichimiya, “Fabrication of I-VII semiconductor thin films using novel MBE with electron beam irradiation and their assessment by cathodoluminescence,” EMN Meeting on Epitaxy 2017, Barcelona, Spain (2017). [招待講演]
- ⑬ 松田拓也, 高橋拓也, 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, 「光と励起子の長距離結合による室温超高速発光の観測」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡市 (2017).
- ⑭ 大嘉真伍, 一宮正義, 柳澤淳一, 「CuCl 薄膜における潮解防止法の検討」, ナノ学会第 15 回大会, 札幌市 (2017).
- ⑮ 辻本健斗, 一宮正義, 柳澤淳一, 「真空蒸着法による Si 基板上への ZnS 薄膜の作製と評価」, ナノ学会第 15 回大会, 札幌市 (2017).
- ⑯ 高橋拓也, 松田拓也, 一宮正義, 石原一, 芦田昌明, 「ナノとバルクのクロスオーバー領域における CuCl 励起子発光の温度依存性」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 豊中市 (2017).
- ⑰ 服部梓, 一宮正義, 芦田昌明, 田中秀和, 「界面エネルギー移動を利用したナノ領域電子物性の新奇プローブ法」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜市 (2017).
- ⑱ Azusa N. Hattori, Thi Van Anh Nguyen, Masaya Nagai, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, and Hidekazu Tanaka, “Investigation of nanodomain properties in the phase-separated manganite by probing electron dynamics,” Low-Energy Electrodynamics in Solids (LEES 2016), Shiga, Japan (2016).
- ⑲ Masayoshi Ichimiya, “Ultrafast and efficient nonlinear optical response by long-range coherent coupling between light and polarization waves,” EMN Meeting on Ultrafast 2016, Melbourne, Australia (2016). [招待講演]
- ⑳ 松田拓也, 高橋拓也, 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, 「CuCl の励起子コヒーレント光結合効果による高次閉じ込め準位からの超高速発光」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金

沢市 (2016).

- ②① 新井佑基, 松田拓也, 中村清孝, 一宮正義, 石原一, 芦田昌明, 柳澤淳一, 「MBE 法の改善による CuCl 薄膜の高品質化」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台市 (2016).
- ②② 松田拓也, 佐伯昂, 一宮正義, 木下岳, 石原一, 川上将輝, 中山正昭, 芦田昌明, 「ZnO 薄膜の発光スペクトルにおける励起子-光コヒーレント結合効果の可能性」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台市 (2016).
- ②③ 佐伯昂, 松田拓也, 一宮正義, 木下岳, 石原一, 川上将輝, 中山正昭, 芦田昌明, 「ZnO 薄膜の発光スペクトルと縮退四光波混合スペクトルにおける光-励起子コヒーレント結合効果」, 第 26 回光物性研究会, 神戸市 (2015).
- ②④ 中村清孝, 松田拓也, 新井佑基, 一宮正義, 石原一, 芦田昌明, 柳澤淳一, 「CuCl 薄膜の高品質化とその光学的品質の評価」, 第 26 回光物性研究会, 神戸市 (2015).
- ②⑤ 木下岳, 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, 「ZnO 薄膜中の高速輻射緩和する光-励起子結合モードの短パルス励起」, 第 26 回光物性研究会, 神戸市 (2015).
- ②⑥ Masayoshi Ichimiya, Subaru Saeki, Takayuki Umakoshi, Takashi Kinoshita, Hajime Ishihara, and Masaaki Ashida, “Enhancement of Nonlinear Optical Signal Using Ultrashort-pulse Excitation in CuCl High-quality Thin Films,” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋市 (2015).
- ②⑦ Masayoshi Ichimiya, Takayuki Umakoshi, Subaru Saeki, Takashi Kinoshita, Hajime Ishihara, and Masaaki Ashida, “Enhancement of Nonlinear Signal of Multinode-type Excitons Using Ultrashort-pulse Excitation in CuCl Thin Films,” 11th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON 2015), Montreal, Canada (2015).
- ②⑧ 松岩貴祐, 中村清孝, 吉本ななみ, 一宮正義, 柳澤淳一, 「CuCl 薄膜作製における Si 基板上でのバッファ層による品質改善」, ナノ学会第 13 回大会, 仙台市 (2015).
- ②⑨ 一宮正義, 佐伯昂, 馬越隆之, 木下岳, 石原一, 川上将輝, 中山正昭, 芦田昌明, 「高品質 ZnO 薄膜における超高速励起子輻射緩和」, ナノ学会第 13 回大会, 仙台市 (2015).

[その他]

ホームページ等

http://db.spins.usp.ac.jp/html/20000012_2_ja.html

<https://researchmap.jp/read0118860/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一宮 正義 (Masayoshi Ichimiya)

滋賀県立大学・工学部・准教授