

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03687

研究課題名(和文) 半導体単結晶薄膜における光と多成分励起子の連成効果による超高速・高効率輻射緩和

研究課題名(英文) Ultrafast and efficient radiative decay due to coupling of light and multi-component excitons in semiconductor single crystal thin films

研究代表者

一宮 正義 (Ichimiya, Masayoshi)

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高品質ZnOに対して縮退四光波混合の測定を行ったところCuClを凌ぐ巨大な輻射シフト及び100フェムト秒を下回る超高速応答の観測に成功し、これがA・B励起子がエネルギー的に近接していることに起因する光を介した2種励起子の相互作用によるものであることが明らかになった。また、CaF₂(111)基板上に作製したCuBr・CuI薄膜はXRDスペクトルの幅が粉末試料に匹敵するほど狭く、10ミクロンオーダーに至る範囲にまで単結晶構造が広がっていることの確認にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、単結晶薄膜の高品質化によって位相緩和時間を長くすることに加え、ナノとバルクのクロスオーバー領域特有の光-励起子コヒーレント結合効果によって輻射緩和時間を極端に短くすることによって光学応答における輻射緩和特性が支配的になるとのアイデアに基づいている。これは、複雑な構造や機構に頼りがちな半導体材料の高機能化において、単純な構造で結晶の品質を高めるのみによってトレードオフの関係にあるとされてきた光学非線形性増大と超高速応答を両立させる試みとして独自性があり、光デバイス開発におけるブレイクスルーとなることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We measured the degenerate four-wave mixing for high-quality ZnO thin films, and succeeded in observing a huge radiation shift that surpasses CuCl and an ultrafast nonlinear optical response of less than 100 fs. It was clarified that it was due to the interaction of the two excitons via light due to the fact that they were. In addition, the CuBr and CuI thin films formed on the CaF₂ (111) substrate have a narrow XRD spectrum comparable to that of the powder sample, and succeeded in confirming that the single crystal structure has expanded to the order of 10 micrometer.

研究分野：半導体、光物性および原子物理関連

キーワード：励起子 超高速光学応答 非線形光学 薄膜成長

1. 研究開始当初の背景

半導体を光励起すると、伝導帯電子と価電子帯正孔のクーロン相互作用によって励起子が生成されるが、その光学応答は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。光波長より小さいナノ構造では励起子のコヒーレンスが系全体に及ぶことから、空間変動のない光電場と波動性が顕現した励起子分極が相互作用する長波長近似 (LWA) によって記述され(図1(a))、サイズ増大に伴い輻射緩和率が向上する励起子超放射現象が知られている。一方、ナノからバルクへのクロスオーバー領域に差し掛かると励起子コヒーレンス長の限界、あるいは LWA の破綻によって輻射緩和率増大は頭打ちになると信じられてきた。ところが、クロスオーバー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結晶性の高い系では励起子の波動性が顕在化するため、サイズによっては空間構造を持つ光波と励起子波が長距離にわたって整合し、強く結合する(図1(b))。その結果、自己無撞着に決定される分極及び輻射緩和率がサイズ共鳴的に巨大な値を示す等 LWA の枠組みを超えた極めて強い光応答が実現することが計算機性能の向上も相まって明らかになってきた。

光 - 励起子長距離コヒーレント結合現象に関する実験研究については、高品質薄膜の作製法が確立している GaAs においても報告があり、膜厚 110 nm の GaAs 薄膜においてバルク結晶の 25 倍に及ぶ縮退四光波混合信号や 3.2 ps の高速励起子輻射緩和を示すことが明らかになっている。GaAs は励起子の縦横分裂が 0.08 meV と小さく励起子効果が弱いにもかかわらず、価電子帯の縮退による重い正孔励起子と軽い正孔励起子の遷移双極子モーメントの相乗効果によって 0.5 meV の輻射幅を実現し、3.2 ps の高速応答を達成したと考えられている。

研究代表者はこれまでに、光と励起子の相互作用が強いこと知られる II-VI 族半導体 CuCl において高品質薄膜作製法の確立及び線形・非線形光学応答の測定を行ってきた。CuCl の成膜は、単結晶薄膜作製に広く利用されている分子線エピタキシー (MBE) 法においても当初は困難であったが、電子線照射を取り入れた独自技術を加えることによって膜質の劇的な向上に成功し、近年は極低温での位相緩和定数が 0.2 meV を下回る高品質膜を安定的に得られ、膜厚が 1 μm 程度に達しても励起子コヒーレンスが薄膜全体に広がる系を用いた光学実験まで可能になっている。

この新奇手法によって作製した膜厚数 100nm の高品質 CuCl 薄膜に対して、非線形光学現象である縮退四光波混合 (DFWM) や光カー効果による信号光のスペクトル測定を行ったところ、観測例のなかった複数のピーク構造を持つ特異な構造を示し、ピークにおける非線形屈折率は典型的な高速カー媒質として知られる石英を4桁上回った。また、光 - 励起子長距離コヒーレント結合系においては光波と各閉じ込め励起子モードとの整合性に応じて輻射緩和速度がサイズ共鳴的に増大することが理論的に示されていたが、DFWM の過渡回折格子 (TG) 配置による励起子輻射緩和特性の測定においてはこれを反映した結果が得られ、バルク結晶の励起子輻射寿命を3桁上回る 100 フェムト秒級超高速輻射緩和の観測に成功している。さらに、光との整合性が特に高く、輻射緩和時間が位相緩和時間よりも遥かに短い励起子モードにおいて、CuCl においては初めてとなる室温における非線形光学信号の観測にも成功している。

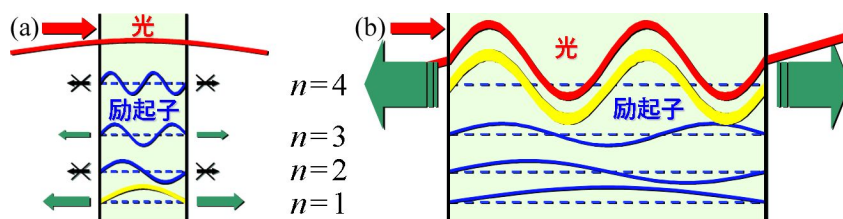


図1 (a) LWA が適用されるナノ構造における光と励起子。奇数の励起子モードのみが光学遷移許容であり、 $n = 1$ 励起子が最も強く光と結合する。(b) 光 - 励起子長距離コヒーレント結合系の場合。光は $n \geq 2$ 励起子と強く結合し、サイズが増すにつれて最も強く光と結合する励起子モードが高次へ切り替わっていく(この例では $n = 4$ が最も強く結合)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、半導体単結晶薄膜においてエネルギー的に近接する励起子間の結合による光 - 励起子コヒーレント結合の増強効果を実験的に示し、高品質 CuCl 薄膜でこれまでに達成してきた高速性・光学非線形性を超えた超高速・高効率励起子輻射緩和を実現することである。

半導体材料では、一般的に位相緩和時間が自然放出による輻射緩和時間に比べて遙かに短いため、輻射緩和特性において励起子状態のコヒーレンスが現れることはほとんどない。しかしながら、本研究では、単結晶薄膜の高品質化によって位相緩和時間を長くすることに加え、ナノとバルクのクロスオーバー領域特有の光 - 励起子コヒーレント結合効果によって輻射緩和時間を極端に短くすることによって光学応答における輻射緩和特性が支配的になるとのアイデアに基づいている。これは、複雑な構造

や機構に頼りがちな半導体材料の高機能化において、単純な構造で結晶の品質を高めるのみによってトレードオフの関係にあるとされてきた光学非線形性増大と超高速応答を両立させる試みとして独自性があり、光デバイス開発におけるブレイクスルーとなることが期待される。

3. 研究の方法

CuCl は重い正孔・軽い正孔よりもスプリットオフ正孔のエネルギーが高い特異なバンド構造を持つために価電子帯の縮退がない Z_3 励起子が最低エネルギー状態となって光学応答において支配的な役割を果たすが、これが光 - 励起子長距離コヒーレント結合においては不利にはたらくことが明らかになってきた。そこで、顔料にも使用されるほど安定かつ安全で廉価であるために応用面での活躍が期待されている ZnO 薄膜に着目した。ウルツ鉱型構造であるため結晶場分裂によって価電子帯の縮退が解けるが A - B バンドのエネルギー差が小さい ZnO においては、光を介した A - B 励起子の相互作用によって輻射幅が倍増し、CuCl を超えた超高速・高効率非線形光学応答を示すことが期待される(図2)。そこで高品質 ZnO 薄膜に対して、TG 配置の DFWM スペクトルの測定を行い、光 - 励起子長距離コヒーレント結合系特有現象である各閉じ込め励起子モードの輻射シフトや輻射幅増大を確認する。スペクトル形状は励起子輻射緩和特性を反映するため、高品質 CuCl 薄膜で実現してきた輻射シフト・輻射幅の理論計算結果との一致していることを確認し、TG 実験におけるプローブ光遅延時間依存性測定より励起子モード毎の輻射緩和特性を明らかにする。

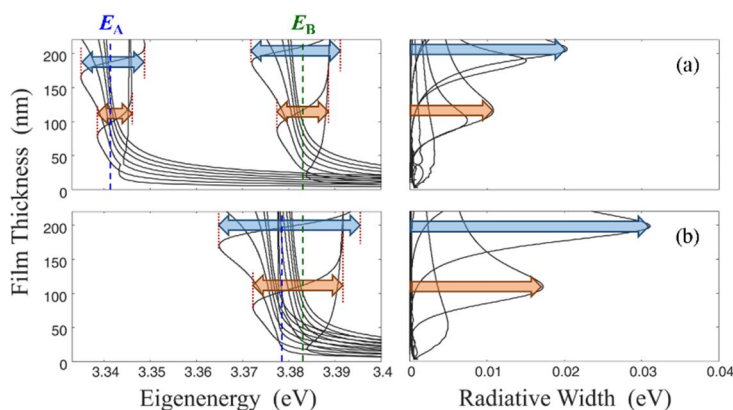


図2 ZnO 薄膜の各閉じ込め励起子モードにおける輻射シフトを含めた固有エネルギー(左列)と輻射幅(右列、輻射緩和時間とは反比例の関係)の膜厚依存性による変化。(a) A - B 励起子のエネルギー差が十分大きいと仮定した場合。(b) エネルギー差を実際の値(5.2 meV)にした場合。輻射シフト・輻射幅共にピーク値が大幅に増大しており、輻射緩和速度の倍増が期待される。(T. Kinoshita and H. Ishihara, Phys. Rev. B **94**, 045441 (2016))

4. 研究成果

ZnO における光と励起子の相互作用は、光デバイスの素材として実績がある GaAs や GaN と比べて強いことが知られているとはいえ CuCl には及ばないと考えられてきた。ところが、高品質 ZnO に対して縮退四光波混合の測定を行ったところ CuCl を凌ぐ巨大な輻射シフト及び 100 フェムト秒を下回る超高速応答の観測に成功し(図3)、これが A・B 励起子がエネルギー的に近接していることに起因する光を介した2種励起子の相互作用によるものであることが明らかになった。

さらに、CuCl と同じ銅ハライドであるために光と励起子の相互作用が強いことで知られる CuBr、CuI にも着目した。CuBr、CuI はスプリットオフ正孔が価電子帯で最もエネルギー的に高くなる CuCl とは異なり重い正孔・軽い正孔による励起子が最低エネルギーとなるため、光を介した2種の励起子結合効果においても、A・B 励起子エネルギーで間に若干のエネルギー差がある ZnO より大きくなると考えられる。また、光 - 励起子長距離コヒーレント結合現象は励起子が安定に存在さえすれば物質を問わず発現す

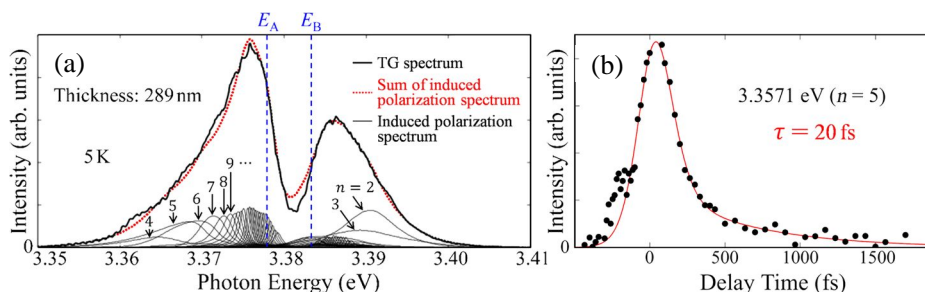


図3 高品質 ZnO 薄膜の非線形光学応答。(a)DFWM スペクトル。(b) 光との結合が強い励起子モード($n=5$)の輻射緩和特性。

ると考えられるため、CuCl より優れた点を有する物質に対してこの現象について調べることは、基礎のみならず応用面においても意義がある。

閃亜鉛鉱型構造を持つ CuBr、CuI の成膜は真空蒸着等で例があり、基板には三方対称となる(111)方向でのエピタキシャル成長が期待される $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ が主として用いられてきた。一方で CuBr、CuI と Al_2O_3 は格子不整合度が大きく更なる膜質改善の余地があるため、これに代わって Si 基板および $\text{CaF}_2(111)$ 基板を導入して真空蒸着法を用いた成膜を行った。Si 基板は安価である上に CuBr、CuI と結晶構造・格子定数が等しく、 CaF_2 は蛍石構造であるものの(111)面の原子配置は閃亜鉛鉱型構造と同じであり、格子定数も CuBr、CuI とほぼ等しいためエピタキシャル成長に適している。様々な成長条件(成長レート・基板温度・基板の方位)で CuBr、CuI 薄膜を作製し、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面平坦性評価及び X 線回折 (XRD) による結晶性評価を行った。その結果、Si(111)基板および Si(100)基板上に作製した薄膜はやや品質に難があったものの、 $\text{CaF}_2(111)$ 基板上に作製した薄膜は XRD スペクトルの幅が粉末試料に匹敵するほど狭く、算術平均粗さが 1 nm 程度の平坦性が高い薄膜の作製法確立に成功した。また、CuBr、CuI 薄膜双方とも AFM 像では向きの揃った三角形上の構造も見られ(図 4)、10 μm オーダーに至る範囲にまで単結晶構造が広がっていることの確認にも成功した。

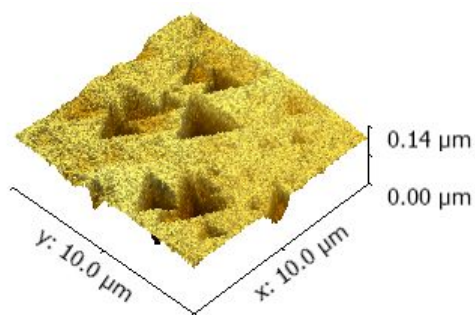


図4 $\text{CaF}_2(111)$ 基板上に真空蒸着法で作製した CuBr 薄膜の AFM 像。三角形構造の向きが揃った範囲は単結晶が連続していることを示している。

今後の展望

光 - 励起子長距離コヒーレント結合系においては、高温領域においても輻射緩和過程が最速となって高い光学応答効率が維持されるなど、従来の常識にとらわれずに励起子ダイナミクスを考える必要があることがこれまでの成果によって明らかになってきた。例えば、自己束縛励起子の形成が優勢である物質においても、サイズがクロスオーバー領域にある単結晶なら格子緩和よりも速い時間領域で輻射緩和するので、自由励起子発光が優勢になって光学応答特性が大きく変化する効果が期待される。そこで、今は多くの半導体のポテンシャルを引き出す可能性に繋がる間接遷移にも着目している。高品質かつ膜厚がクロスオーバー領域にある間接遷移型半導体薄膜へ、点における伝導帯と価電子帯のエネルギー差(点バンドギャップ)から励起子束縛エネルギーを減じたエネルギー(>間接バンドギャップ)を持つ光を入射して励起子を生成すれば、フォノンとの相互作用等で電子の波数・エネルギーが変化するよりも速く輻射緩和するため、図5に示すように直接遷移型との差異が完全に解消されて桁違いの光学応答効率を実現すると考えられる。

次回科学研究費助成事業に採択された際は、高品質 CuBr、CuI 薄膜に対して非線形光学応答の評価を行うとともに、間接遷移物質(例えば、間接遷移でありながら光デバイスとしても活用が進む GaP)に対しても同様の研究をスタートしできるよう、今年度は高品質薄膜作製法の確立を目指した成膜法の改良などを現在の研究費状況で可能な範囲の研究を進めていく予定である。そして、光 - 励起子長距離コヒーレント結合効果の普遍性の確認及びサイズ共鳴型超高速非線形光学現象の多様性に迫っていくことに尽力する。

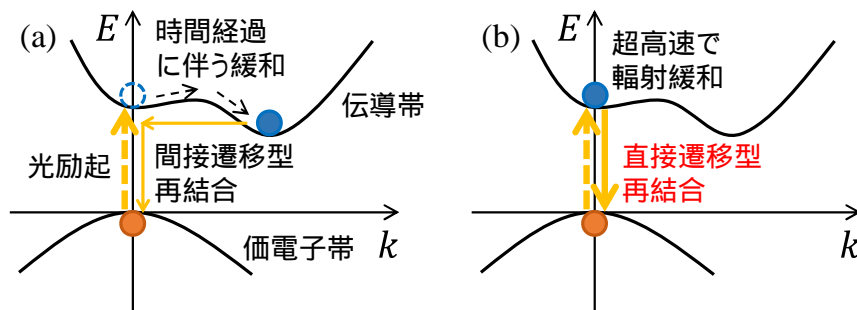


図5 (a) 通常の間接遷移型半導体における発光過程。
(b) 光 - 励起子長距離コヒーレント結合系の場合。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takuya Matsuda, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, Hajime Ishihara	4. 巻 9
2. 論文標題 Ultrafast thermal-free photoluminescence of coherently extended single quantum states	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 8453
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-019-44940-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Kinoshita, Takuya Matsuda, Takuya Takahashi, Masayoshi Ichimiya, Masaaki Ashida, Yoshiaki Furukawa, Masaaki Nakayama, Hajime Ishihara	4. 巻 122
2. 論文標題 Synergetic Enhancement of Light-Matter Interaction by Nonlocality and Band Degeneracy in ZnO Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 157401
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.122.157401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masayoshi Ichimiya, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Masaaki Ashida	4. 巻 14
2. 論文標題 Temperature dependences of photoluminescence intensities observed from AgInGaS and AgInGaS/GaSx core-shell nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 16010
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/1.JNP.14.016010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 市川紗梨菜, 一宮正義, 柳沢淳一
2. 発表標題 MBE法によるSi基板上への高品質CuCl薄膜成長
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masayoshi Ichimiya
2. 発表標題 Ultrafast optical response due to radiative coupling of multicomponent excitons in ZnO thin films
3. 学会等名 EMN Epitaxy 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関