

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540321

研究課題名(和文)有機薄膜中の閉じ込め励起子と光とのコヒーレント結合による超高速輻射緩和

研究課題名(英文)Ultrafast radiative decay caused by coherent coupling between light and confined excitons in organic thin films

研究代表者

伊藤 正 (Itoh, Tadashi)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任教授

研究者番号：60004503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜において光と閉じ込め励起子とのコヒーレント結合により生じる超高速な輻射緩和・光学非線形性(サイズ共鳴増大と呼ぶ)の観測を試み、無機薄膜と比較してサイズ共鳴増大現象の普遍性に迫った。

具体的には、芳香族アントラセンの100nm台の良質単結晶薄膜の励起子発光の時間分解測定により励起子ゼロフォノン発光がバルク結晶に比べて1～2桁高速化し、250ps以下の寿命となることを発見した。発光効率の高い良質薄膜であることから、閉じ込めによる特異な構造は観測されないが、原因としてサイズ共鳴増大現象が有力である。また、無機半導体CuCl薄膜ではサイズ共鳴増大による励起子非線形光学信号の室温増強を確認した。

研究成果の概要(英文)：We have investigated ultrafast radiative decay and optical nonlinearity caused by coherent coupling between light and confined exciton (so-called size-resonant enhancement) in organic thin films in comparison with those of inorganic thin films.

We have found the acceleration of radiative decay by one or two orders of magnitude (decay time of 250ps or less) of zero-phonon emission line of Frenkel exciton in 100nm-scale thick pure crystalline films of aromatic molecular anthracene. Judging from the high luminescence yield, we have concluded that the acceleration of the luminescence decay is probably caused by the size-resonant enhancement, although any characteristic structure caused by the exciton confinement is not yet found. In inorganic CuCl single-crystalline thin films, we have confirmed the effective enhancement of room-temperature optical nonlinearity of Wannier exciton caused by the size-resonant enhancement.

研究分野：無機・有機半導体ナノ構造物質のレーザー光物性実験

キーワード：レーザー光物性 量子閉じ込め 超高速輻射緩和 サイズ共鳴増大 光学非線形性 四光波混合 分子性結晶 半導体単結晶薄膜

1. 研究開始当初の背景

光通信の全光デバイスにおいては、光スイッチング、光増幅、光メモリーに用いる非線形光学材料に対して、大きな3次の光学非線形性 $\chi^{(3)}$ とともに速い動作速度 $1/\tau$ が要求される。半導体材料では共鳴励起で生成された複数の励起子間の強い相互作用により、共鳴型の大きな光学非線形性が生じる。この場合、 τ は励起子寿命に対応し、ピコ秒以下の高速応答性を実現することは通常困難と考えられていた。一方、共鳴条件から光子エネルギーを ΔE だけ外すと、 $1/\tau$ は ΔE に比例して高速化されるが、光と励起子の相互作用に関する2次の摂動論の範囲では、近似的に $\chi^{(3)}$ と $1/\tau$ は反比例の関係を示し、準共鳴型では大きな3次の光学非線形性 $\chi^{(3)}$ と速い動作速度 $1/\tau$ を両立させることは難しい。そこで、近年、表面や超微粒子を用いた非摂動型相互作用が注目されている。石原らは非摂動「サイズ共鳴増大現象」(引用文献①)を提唱した。これは、励起子位相緩和時間が長い良質の単結晶薄膜においては100nmスケールの厚さでも励起子分極波はコヒーレンスを保つので、励起子共鳴波長の光電場が空間的に波打つことを考慮する必要があり、従来用いられていた長波長近似(光の波長が励起子分極波の広がり比べて十分大きく、一様電場が時間的に振動するのみとする近似)が破れる。その結果、励起子サイズの比較的小さな半導体において、そのサブミクロン薄膜における励起子の並進運動の閉じ込め状態と光との相互作用を非局所場で自己無撞着に解くことにより、光波と励起子分極波(並進運動の波動関数)の波形がほぼ一致する条件下では、光-励起子コヒーレント相互作用が飛躍的に増大する「サイズ共鳴増大現象」の出現が理論的に導かれた。

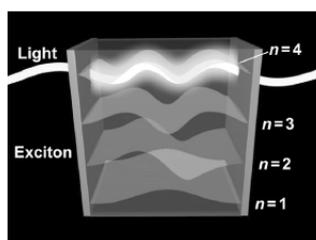


図1. 閉じ込め励起子波と光波とのサイズ共鳴のイメージ図。閉じ込め量子数 $n=4$ の励起子波が同じエネルギーを持つ光波と共鳴している場合が示されている。試料の厚さを変えることによって異なる閉じ込め量子数の励起子波と同じエネルギーを持つ光波との共鳴を実現できる。

一方、我々実験グループは、低温で励起子並進運動の閉じ込めが実現する無機半導体 CuCl において MBE 法を用いて良質の単結晶薄膜を作製し、その膜厚を制御しながら、励起子共鳴エネルギー付近で線形・非線形分光測定を行った結果、上記の理論を実証する100フェムト秒オーダーの励起子輻射寿命を実現し、

共鳴条件で巨大非線形性と超高速応答を両立させるフェムト秒非線形応答観測に成功した。(参考文献②)

2. 研究の目的

100nm 台の厚さの半導体結晶薄膜における光と励起子のコヒーレント結合による超高速輻射緩和と超高速非線形性現象(総称して、「サイズ共鳴増大現象」)は、無機半導体の CuCl 良質薄膜結晶、および GaAs の MBE 薄膜(参考文献③)でのみその実現が実証されている。一方、フレンケル励起子を有する有機半導体では並進運動閉じ込めに有利な励起子半径が小さいこと、励起子と光のコヒーレント相互作用(ポラリトン効果)が大きいこと(参考文献④)などから、同様のサイズ共鳴増大現象が期待される。そこで本研究では、(1) 励起子ポラリトン効果の顕著な有機物半導体である芳香族分子性結晶の良質のサブミクロン薄膜を用いて同様の超高速輻射緩和現象の観測を試み、(2) CuCl の結果と比較しながら「サイズ共鳴増大現象」の普遍性と室温動作の実現に迫る、ことを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 芳香族分子性結晶の良質薄膜の作製：アントラセン分子性結晶について、種々の結晶成長法、基板の選択などを通じて良質の単結晶薄膜(100nmスケール)を作製した。特に、2枚の石英板の間に結晶成長させる毛管法では厚さを制御した試料を作製できるとともに、試料の昇華を防げるため、本実験に最も適していた。
- (2) アントラセン薄膜結晶の励起子線形スペクトルの測定：励起子吸収・反射・発光スペクトルにおいて試料厚さに依存する振動構造の出現の有無を調べた。
- (3) アントラセン薄膜結晶の励起子の非線形信号の測定：サブピコ秒レーザパルスを用いて励起子共鳴エネルギー付近での縮退四光波混合信号、及び「サイズ共鳴増大」による特異なスペクトル構造の観測を試みた。
- (4) アントラセン薄膜結晶の励起子発光の時間応答測定：パルスピッカーを用いて繰り返し周波数を低減したモード同期ピコ秒レーザ-励起と時間相関単一光子計数法を用いて、励起子発光スペクトルの各成分の時間応答を調べ、輻射緩和の高速応答性の有無を調べた。
- (5) 無機半導体薄膜における励起子「サイズ共鳴増大」の詳細測定：有機薄膜との比較のために、良質の無機半導体 CuCl 薄膜における共鳴縮退四光波混合信号の時間応答とその温度特性を測定し、室温における非線形光学効果の有効性を検証した。
- (6) 研究協力者について：本サイズ共鳴増大の理論的側面は石原グループ(大阪府立大工)との情報交換により実験を補足した。有機薄膜試料の作製については、芳香族結晶作製に豊富な経験を有する青木珠緒グループ(甲南大学)の協力を得た。

4. 研究成果

(1) アントラセン有機半導体薄膜試料の作製と光学応答

① 良質で厚さを制御した薄膜試料の作製：毛管成長法と呼ばれる方法で、2枚の石英板を貼り合わせた隙間に蒸留法で純化されたアントラセンの融液を毛管現象により染み込ませて100nm台の厚さでアントラセン結晶薄膜を作製した。偏光顕微鏡によりレーザースポットサイズより大きな単結晶ドメインの存在を確認できた。この試料は2枚の石英板の隙間にテーパーを付けると、光学スペクトルの厚さ依存性を測定するのにも適している。

② 吸収・反射・発光スペクトルの測定：バルク結晶との比較を行うと共に、スペクトルの厚さ依存性から励起子量子化準位の存在を明らかにすることを試みた。しかし、励起子共鳴領域でのスペクトルの有意な変化は観測できなかった。

③ 光学非線形性増大を示す四光波混合信号の測定：励起子共鳴近傍で増大する縮退四光波混合信号スペクトルの観測とバルク結晶との比較を試みたが、CuClのような励起子共鳴付近での膜厚に依存する振動構造は観測されず、サイズ共鳴増大を確認するには至らなかった。②の結果と併せて、振動構造が観測されない理由として、薄膜面に垂直なc軸方向の励起子有効質量が大きいために振動構造のエネルギー間隔が測定の分解能以下となるとともに、④で示す励起子の短寿命化で線幅も広がる可能性があるためと解釈される。

④ 励起子発光寿命の測定：バルク結晶では励起子ゼロフォノン線、および分子振動を伴う発光線は共に4~6 nsの発光寿命を示したが、340nmの薄膜試料では分子振動を伴う発光線の寿命が20~30 nsと長寿命化した中で、励起子吸収端近傍のゼロフォノン発光のみが少なくとも1~2桁の短寿命化を示し、発光寿命は250ps（レーザーと測定装置で制限）以下となった。発光効率はバルク結晶よりも大きいことから、非輻射過程の比較的少ない良質な薄膜と推定される。発光スペクトルはバルク結晶よりもブロードでエネルギーシフトした複数の発光シリーズが重畳しているなどの問題は残るものの、ゼロフォノン発光寿命が高速化した原因としてはサイズ共鳴増大が有力である。今後は試料の均質化、膜厚依存による発光寿命、四光波混合信号の変化、c軸以外の面方位を持つ薄膜試料の作製による励起子閉じ込めに起因する線形スペクトルの振動構造の検出等を追究し、サイズ共鳴増大の確証を得たい。

(2) 無機半導体薄膜(CuCl)のサイズ共鳴増大効果の時間応答、温度依存性

有機結晶のフレンケル励起子と無機半導体のワニエ励起子の場合とを比較するために、塩化第一銅についてのサイズ共鳴増大現象の精密測定を平行して行った結果、励起子共鳴で縮退四光波混合信号の数10fs級の時間応答と室温における信号増強の観測に成功した。

(雑誌論文②) サイズ共鳴増大がもたらす超高速光カー応答についても成果を得た。(雑誌論文①)

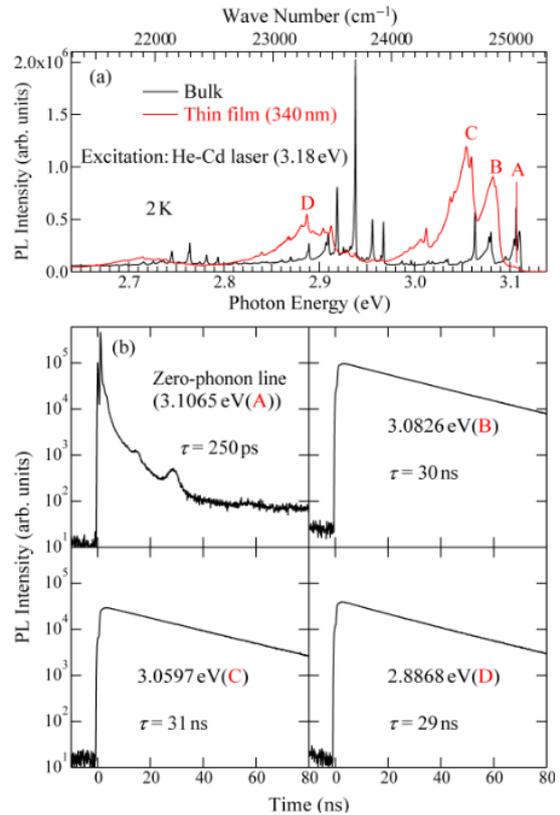


図2. (a) 2 Kにおけるアントラセン薄膜試料（赤線）とバルク結晶（黒線）の発光スペクトルの比較。(b) 薄膜試料の発光の主要ピークにおける時間応答。ゼロフォノン線のみが2桁ほど高速化している。

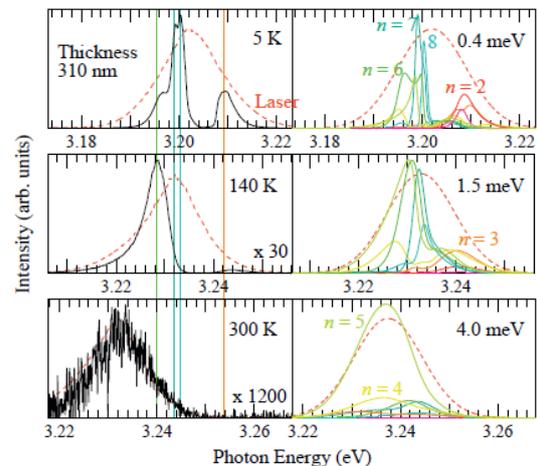


図3. CuCl 薄膜結晶（厚さ310nm）における縮退四光波混合信号の温度依存性。左側は実験結果（破線は励起レーザーのスペクトル）、右側は位相緩和定数（右肩に表示）をパラメータとした理論計算値（温度変化に沿って光子エネルギーをシフトさせてある）。室温でも十分な非線形信号が観測されている。

(3) 今後の課題：① 有機物における光学非線形性の「サイズ共鳴増大」が確認できれば、既存物質薄膜の質の改善と薄膜の厚さ制御の

みにより量子サイズ効果を利用した新しい高性能超高速非線形光学素子が多様に実現できることになり、そのインパクトは大きい。

② 芳香族系分子性結晶の励起子は自由と自己束縛の状態がある割合で共存するが、輻射緩和の高速化により自己束縛を抑制して、自由励起子とその光学非線形性を増強できることが期待される。これに基づき、ペリレン微小薄膜で観測された励起子発光の特異な粒子サイズ依存性の再検討も興味深い。

<引用文献>

① H. Ishihara, et al., Anomalous mode structure of a radiation-exciton coupled system beyond the long-wavelength approximation regime, *J. Lumin.* **108**, 2004, 343-346

② M. Ichimiya, et al., Observation of superradiance by nonlocal wave-coupling of light and excitons in CuCl thin films, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 2009, 257401 (4 pages)

③ K. Akiyama, et al., Observation of a large third-order nonlinear response of exciton polaritons in GaAs thin film, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1999, 475-477

④ Y. Nozue, Spatial Distribution and Dynamics of Excitons in Anthracene Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1988, 3204-321

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

① M. Ichimiya, T. Umakoshi, H. Murata, T. Kinoshita, H. Ishihara, and M. Ashida, Resonant Optical Kerr Response with Ultrashort Decay Time by Nonlocal Wave Coupling of Light and Excitons, *Ultrafast Phenomena XIX*, 査読有, 2014, 348-351
DOI:10.1007/978-3-319-13242-6_85

② M. Ichimiya, L. Q. Phuong, M. Ashida, and T. Itoh, Growth of high-quality CuCl thin films by a technique involving electron-beam irradiation, *Journal of Crystal Growth*, 査読有, **378**, 2013, 372-375
DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.103

③ 一宮正義, 芦田昌明, 石原一, I-VII 族化合物の精密薄膜制御による極限光学応答の発現, *スマートプロセス学会誌*, 査読有, 2 巻, 2013, 245-250
DOI:10.7791/jspmee.2.245

④ L. Q. Phuong, M. Ichimiya, H. Ishihara, and M. Ashida, Multiple light-coupling modes of confined excitons observable in photoluminescence spectra of high-quality CuCl thin films, *Physical Review B*, 査読有, **86**, 2012, 235449 (5 pages)
DOI:10.1103/PhysRevB.86.235449

[学会発表] (計20件)

① 一宮正義, 馬越隆之, 佐伯昂, 木下岳, 石

原一, 川上将輝, 中山正昭, 芦田昌明, ZnO 薄膜における光波一分極波長距離結合による超高速輻射緩和, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月12日, 東海大学(神奈川県平塚市)

② M. Ichimiya, H. Murata, T. Umakoshi, T. Kinoshita, H. Ishihara, and M. Ashida, Ultrafast Resonant Optical Kerr Response due to Long-Range Coherent Coupling of Light and Multinode-Type Excitons, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO: 2014), 2014年6月12日, San Jose (USA)

③ 一宮正義, 木下岳, 石原一, 芦田昌明, 量子閉じ込め励起子の波動共鳴による超高速光カー応答, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月19日, 同志社大学(京都府京田辺市)

④ M. Ichimiya, K. Kamizono, N. Okamoto, H. Ishihara, and M. Ashida, Optical Kerr Effect of Confined Excitons Coherently Coupled with Radiation Wave, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, and The 18th OptoElectronics and Communications Conference / Photonics in Switching 2013 (CLEO-PR & OECC/PS 2013), 2013年7月3日, 国立京都国際会館(京都府京都市)

⑤ 一宮正義, 神菌建太, 木下岳, 岡本尚也, 石原一, 芦田昌明, 高品質 CuCl 薄膜における超高速光カー応答, ナノ学会第11回大会, 2013年6月7日, 東京工業大学(東京都)

⑥ L. Q. Phuong, M. Ichimiya, H. Ishihara, and M. Ashida, Multiple light-coupling modes of confined excitons observable in photoluminescence spectra of high-quality CuCl thin films, 日本物理学会2012年秋季大会, 2012年9月18日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 正 (ITOH, Tadashi)
大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任教授
研究者番号: 60004503

(2) 研究分担者

一宮 正義 (ICHIMIYA Masayoshi)
滋賀県立大学・工学部・准教授
研究者番号: 00397621

芦田 昌明 (ASHIDA Masaaki)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 60240818