

平成21年 6月 8日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19540346

研究課題名（和文）無機有機複合量子井戸における井戸間光結合と光非線形性

研究課題名（英文）A study of inter-well optical coupling in inorganic-organic quantum well materials.

研究代表者

榊田 英之 (KUNUGITA HIDEYUKI)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：50296886

研究成果の概要：ハロゲン化鉛無機有機量子井戸物質を用い、井戸幅の揺らぎがないことを利用して、光を介した井戸間の分極の結合、すなわち多重量子井戸ポラリトンが光学特性に与える影響の研究を行った。特に、井戸間の光結合に由来する幅広い全反射領域と三次元バルク物質におけるL-T分裂との比較、および、井戸間のポラリトンの伝搬・緩和過程を詳細に調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性, 量子井戸, ポラリトン

1. 研究開始当初の背景

これまで申請者は、無機有機複合量子井戸物質の線型および非線型光学応答を研究してきた。その結果、

- 井戸層と障壁層のバンドギャップが大きく違うことによる理想的な二次元ワニエ励起子構造が存在すること
- 励起子は室温でも観測でき、その共鳴領域では、これまでに無い巨大な三次非線形光学定数 ($\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ esu) をもつこと

を見出してきた。そのため、この物質を用いた光-光制御素子などへの応用が考えられるが、しかし、非線形光学素子として実際に用いることを考えると、非線形光学定数の値はなお1~2桁小さい。更なる高い光非線形性を得るためには、材料の探索だけでは限りがあり、その構造を制御して、これまでにない光学特性を得る必要がある。その一例として、無機半導体における量子井戸内で形成される分極を、井戸を多重化させて光によって結合させるというものがいくつかのグループから提唱されている。しかし、これらはいずれも原子レベルで平坦

な量子井戸の存在が前提となっている。そのため無機半導体を対象として実際に測定を行うとなると、たまたま作成できた平坦な試料に頼るほかに、試料の構造を変えて光との結合の仕方を調べるといったことは困難である。特に、井戸幅および井戸間距離が狭い極限において、各井戸に閉じ込められた電子系の光学応答を三次元と同じとみなしてよいかはいまだほとんど議論されていない。

2. 研究の目的

本研究では無機有機量子井戸物質を用い、二次元電子系が三次元的に積み上がった特異な状態における光物性の議論を行う。この物質では、半導体井戸層と極めてバンドギャップの大きい有機バリア層が自己組織的に交互に積み重なる。そのため井戸層間の電子的な結合は完全に切り離されているが、井戸層の幅に揺らぎがないため、光を介した分極のコヒーレントな結合が存在する可能性がある。その場合、井戸層数と等しい数のモードが生じる。それらのモードのうち、強く光と結合するモードのみに振動子強度の集中が起こる。そのような“明るい”モードでは高効率な発光（超放射）や巨大な非線形光学効果が期待できる。そこで、このような多重量子井戸ポラリトンの存在の有無を確かめるとともに、3次元バルク物質中や単一量子井戸でのポラリトンとの比較を行い、さらに光非線形性の増大の可能性を検討する。

3. 研究の方法

本課題で行った研究は大きく分けて以下の二点である。

(1) 多重量子井戸における光励起の伝搬および緩和機構の解明

臭化鉛系無機有機複合量子井戸物質 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ の単結晶を作成し、時間分解発光測定を行った。具体的には、モードロックチタンサファイヤレーザーからのフェムト秒出力パルスの第二高調波で励起して、発光の時間変化をストリークカメラで測定した。従来のスピコート多結晶薄膜からの発光の緩和過程との違いを明らかにするとともに、結晶中の光励起状態の伝搬特性を明らかにした。

(2) 多重量子井戸励起子ポラリトンの検討

(1) で用いた試料に対して反射スペクトル

の詳細な測定を行った。

さらにスペクトルのせまいピコ秒モードロックチタンサファイヤレーザーの波長を幅広く変化させて、それぞれの波長について第二高調波を発生させ、これを使って、励起子発光強度の励起波長依存性の測定を行った。井戸幅に揺らぎのない多重量子井戸間の伝搬モードの計算結果と比較し、多重量子井戸ポラリトンとバルク物質中のポラリトンとの違いを検討した。

4. 研究成果

(1) 多重量子井戸における光励起の伝搬および緩和機構の解明

まず、 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ の低温下での時間分解

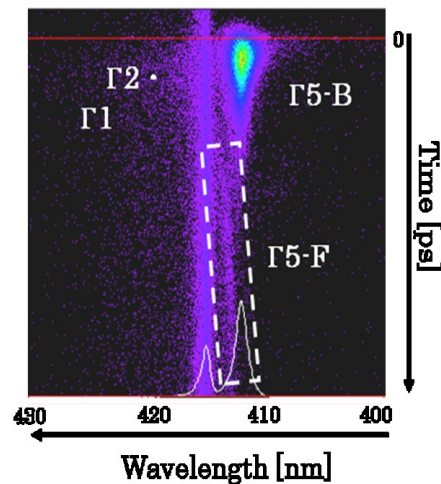


図1 $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ 単結晶の時間分解発光スペクトル

発光信号をストリークカメラを使って測定した(図1)。

従来の無機有機複合量子井戸物質の光学測定では、スピコート膜を試料としており、結晶性の悪さと薄膜(～100nm)であることから、内部での光伝搬の様子を議論することができなかった。

今回の測定では、上に述べたように単結晶を使用しており、およそ140ピコ秒にわたる発光の様子がはっきりと見えている。

三重項成分を含む長寿命の Γ_2 励起子が全時間領域で観測され、それと同時に、一重項からなる Γ_5 励起子は時間的に別れた二成分があることが分かる。つまり、発光スペクトルで Γ_5 励起子だとしているエネルギー位置に、励起光入射の直後から強く立ち上がって、その後わずかに低エネルギーシフトする成分(Γ_5-B)と、励起光入射の60ピコ秒後に立ち上がり、明らかに高エネルギーシフトして

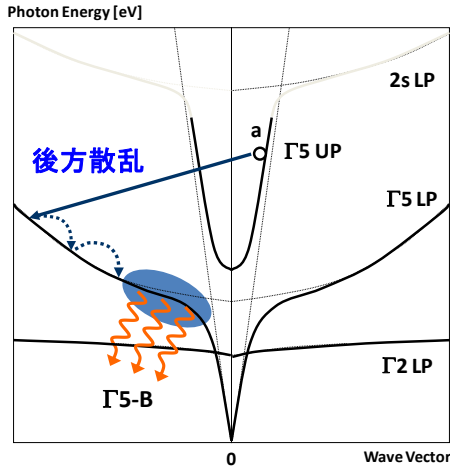


図2 ポラリトン下枝への後方散乱

いく成分 (Γ_5-F) が、観測された。前者は、励起直後にポラリトン下枝へと後方散乱された成分がボトルネックに至り、そこで発光するものだと考えられる (図2)。それに対して後者は、前方散乱成分が試料裏面で反射し、群速度の遅い高エネルギー成分ほど遅れて出てきているというモデルが成り立つ。このように、用いた試料が多重量子井戸構造であるにもかかわらず、あたかも三次元バルク物質中を伝搬するポラリトンであるかのような振る舞いが本研究によって観測された。

(2) 多重量子井戸励起子ポラリトンの検討
今回用いた $(C_4H_9NH_3)_2PbBr_4$ をはじめとして、無機有機複合量子井戸物質中では、これまで 100 meV 近くの幅を持つ高反射領域が観測さ

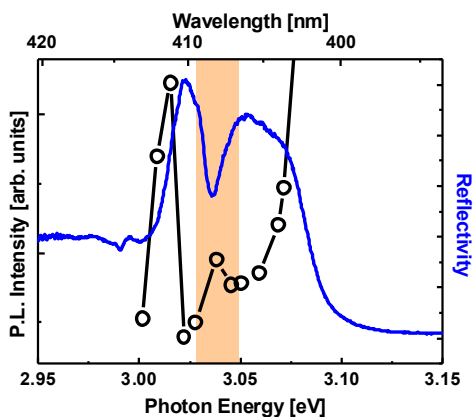


図3 反射スペクトル (青) および発光の励起スペクトル (赤)

れてきた。これを3次元物質と同様なL-T分裂だとみならず、励起子の量子井戸内への強い閉じ込めによる振動子強度の増大に基づくものだと考えられる。しかし、他方、二次元面内の分極からの反射スペクトルではL-T分裂が生じないことが知られている。そのため、本来は電子交換相互作用に由来するL-T分裂が、互いにクーロン相互作用のない井戸の多重化で増大するという奇妙な結果になる。

以上の議論を踏まえ、反射スペクトルを詳細に観測したところ、高反射領域内にしばしばディップが見られることが分かった。同時に発光の励起スペクトルを観測したところ、ディップと同じエネルギー位置において、発光強度の増大が見られている (図3)。

このことは、高反射領域内に何らかの状態が存在していることを示唆している。

これまで、我々は多重量子井戸内の分極が光によって結合した場合の固有モードの計算を行っている (図4)。それによると、井戸を多重化するとともに固有モードの間隔は狭まって連続的になり、なおかつあるエネルギー位置でバルクのL-T分裂と同様なギャップが開くことが分かった。さらに、バルクのL-T分裂とは異なり、井戸数を増やしていてもこのギャップ内は離散的なモードが存在し続けるのが見られた。

今回の反射スペクトルで観測されたディップは、このギャップ内の光結合モードに対応する可能性がある。

このような結果は、研究成果(1)で観測されたこの物質での3次元的なポラリトン伝

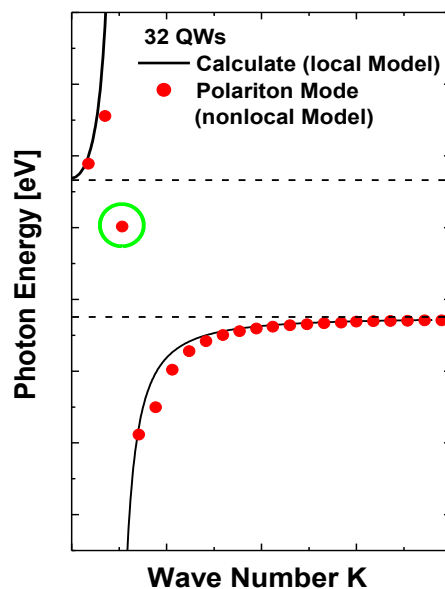


図4 多重量子井戸における光結合モード

搬のふるまいとは相反するものであり、現在までの測定結果では、どちらのモデルが正しいとは言い切ることはできない。今後、精密な非線型分光等を通じて、多重量子井戸中の光励起状態の理解をさらに進める必要があるとわれわれは考えている。

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

① R. Tamaki, Y. Arai, D. Ichikawa, M. Inoue, H. Kunugita and K. Ema

"Exciton polariton in an organic-inorganic multiple-quantum-well crystal ($C_4H_9NH_3$)₂PbBr₄"

Journal of Luminescence 査読あり 128, (2008), 842-844

② K. Ema, M. Inomata, Y. Kato, H. Kunugita and M. Era

"Nearly Perfect Triplet-Triplet Energy Transfer from Wannier Excitons to Naphthalene in Organic-Inorganic Hybrid Quantum-Well Materials"

Phys. Rev. Lett. 査読あり 100, (2008) 257401

[学会発表] (計 1件)

① Ryo Tamaki, Yuko Arai, Daikue Ichikawa, Masaya Inoue, Hideyuki Kunugita, Kazuhiro Ema

"Exciton polariton in an organic-inorganic multiple-quantum-well crystal ($C_4H_9NH_3$)₂PbBr₄"

DPC07 2007.6.18 Spain

[その他]

研究成果データベースホームページ

<http://librsh01.lib.sophia.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

樺田 英之 (KUNUGITA HIDEYUKI)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：50296886