

称号及び氏名 博士（工学） 松田 拓也

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「Ultrafast Optical Response of Spatially Extended Excitonic System」  
(空間的に広がった励起子系の超高速光学応答に関する研究)

論文審査委員 主査 石原 一  
副査 石田 武和  
副査 平井 義彦  
副査 芦田 昌明

## 論文要旨

レーザー技術の発達は、光科学・情報科学・物性科学などの学術研究にとどまらず、産業の発展にも大きく貢献した。特に、その短パルス化技術は、単位時間あたりの情報・エネルギー伝達量の劇的な増加をもたらし、また、時間分解分光を可能にした。現在では、そのパルス幅はフェムト秒からアト秒にまで迫っており、物質の電子励起状態の詳細な緩和過程までもが明らかとなってきている。特に量子力学的現象が表出するナノスケール領域の物質においては、そのサイズ・形状・内部構造は緩和ダイナミクスに反映される。そのためレーザー分光技術を最大限に駆使することで、物質の個性を活かしたナノ構造の設計や評価が可能となる。さらに、光を単なる観測の手段として利用するだけでなく、“光と物質の相互作用”を積極的に制御することで、光と物質の混成状態が形成され、新たな光機能を創出することができる。

通常、物質における電子励起状態は不純物や欠陥によってその空間的広がりが抑制され、光との相互作用の強さが制限される。これを克服し、光と物質の相互作用を増強させるための方法として、微小共振器や金属ナノアンテナをはじめとする補助系の利用が考えられてきた。このような系では、光を局在化させ、光子数密度を高めることで光と物質の相互作用を増強させることができる。一方、空間的に広がった電子励起状態を実現することによっても光と物質の相互作用を強めることができる。試料の不純物や欠陥を十分に抑制し、励起状態のコヒーレンス体積を光波長程度にまで巨視的に拡張することで、光と物質の大きな相互作用体積が確保できる。この機構により光と物質の相互作用を格段に増強する方法論が確立すれば、光と物質を不可分な形で利用する光科学技術の新たな展開が期待される。

本論文は、主に紫外域において有望な光機能材料であるワイドバンドギャップ半導体における超高速線形・非線形光学応答に関する理論的・実験的研究についての結果をまとめたものである。ワイドバンドギャップ半導体は、励起子束縛エネルギーが大きいいため、室温でも励起子が比較的安定して存在する。伝導帯の電子と価電子帯の正孔とが Coulomb 相互作用で束縛し合って形成される励起子は、結晶中に広がった非局在型の電子励起状態を形成する。

近年の結晶作製技術の発達に伴って、サブミクロンからナノスケールのサイズ・構造を有する高品質結晶に存在する励起子についての基礎、及び応用研究が盛んに行われている。ところで、ナノ物質と光の相互作用の研究においては、これまで光波動の空間構造を無視する長波長近似を基礎にする手法が主流であった。実際、光の波長に比べてナノ物質が十分に小さい場合には長波長近似が良い近似となる。この近似の下では、結晶中に閉じ込められた励起子波動関数に対して偶関数のモードは光学許容、奇関数のモードは光学禁制となる。また、光と双極子的空間構造を有する励起子状態の相互作用はサイズに比例して増強するため、輻射緩和レートもサイズに比例して増大する。しかし、結晶性を維持したまま試料サイズが増大すると、光の空間構造が無視できなくなり、長波長近似が破綻する。従って、そのようなサイズ領域では光と励起子波動関数の双方の空間構造を適切に考慮しなければならない。そのような取り扱いを適切に行えば、上記サイズ領域では、光と励起子系の相互作用がサイズに複雑に依存しつつ増大していき、特定サイズで極めて大きな相互作用体積、従って高速な輻射緩和レートが実現されることが分かる。

一方、従来の認識では、室温におけるコヒーレントな励起子非線形光学応答の実現は困難であると考えられてきた。典型的な半導体における励起子輻射緩和時間は数100ピコ秒から数ナノ秒程度であり、室温下では励起子コヒーレンスが数10フェムト秒程度で熱散逸してしまうからである。しかし、上記、非長波長近似的な解析を適切に行えば、室温における熱による散逸時間を凌ぐ10フェムト秒を切る超高速輻射緩和を実現することが可能となることが分かる。本研究で提案する系では高品質試料のサイズを適切に設計して上記機構を実験的に実現し、10フェムト秒を切る超高速輻射緩和、また、発光現象においても同様のスピードの輻射緩和を実現した。これまで電子励起状態が関与する光学過程を利用した素子においては、発熱によるエネルギー損失とそれによる素子の寿命短縮は、避けることができないとの認識であった。しかし、本論文では上記超高速輻射緩和に基づき、熱損失を究極的に抑えた超高速線形・非線形光学応答を実現することによって、上記認識に一石を投じた。また、本成果により、発光現象の時間スケールに対する従来の理解を刷新し、さらに室温で高効率に動作する超高速光素子の指導原理を与えた。

本論文では、これらの研究成果を以下の6章にまとめた。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成についてまとめた。

第2章では、長波長近似が破綻するサイズ領域の高品質薄膜を対象とし、新奇アップコンバージョン発光現象の原理を提案した。アップコンバージョン発光とは入射光エネルギーよりも高いエネルギーで発光する現象を指す。通常アップコンバージョン発光の実現には、多光子励起過程やフォノンアシストの利用が挙げられる。しかし本研究では、光を介した励起子間の強結合により、異なる励起子のコヒーレントな重ね合わせを通してアップコンバージョン発光が生じるという、全く新しい機構の提案を行った。本提案を理論的にデモンストレーションするために、励起子波動関数と光の双方の空間構造を正しく取り入れ、発光特性が評価可能な理論を構築した。その理論に基づいて励起子ポピュレーションと発光スペクトルを計算し、アップコンバージョン発光が生じることを明らかにした。この現象の機構を考察するために初等的な結合振動子モデルからも検討を試み、本機構の要点を次のように説明した。すなわち、まず、入射光により励起子状態が作られ、各励起子状態が光を介して重ね合わせ状態を形成する。次に位相緩和により励起子状態と光状態に分かれ、再度光を介した結合で高位準位から発光する。本研究は発光機構としてもエネルギー変換機構としても新奇な現象の提案になっている。

第3章では、長波長近似が破綻するサイズ領域の高品質 CuCl 薄膜における励起子発光特性について理論・実験の両面から調べた。測定した発光スペクトルの温度依存性と計算による誘起分極スペクトルとの対応を調べることで、室温領域で光-励起子相互作用体積の巨大化効果による超高速励起子発光モードが生き残るか検証した。実験により得られた各温度に対する発光スペクトル形状が計算による誘起分極スペクトルと良い一致を示した。また、温

度上昇に伴い、遅い輻射緩和を有する励起子モードが消滅し、約 10 fs という前例のない超高速発光モードが室温まで生き残ることを明らかにした。CuCl の縦型光学フォノンエネルギーは 26 meV であり、室温の熱エネルギーと同程度である。そのため、CuCl は室温近辺におけるフォノンと励起子の相互作用が非常に強い物質であり、室温領域では輻射効率が著しく低下するという欠点がある。しかし、補助系を用いない単純な半導体薄膜においても室温での光と励起子の強結合が実現し、上記課題を克服できることを示した。また、室温における発光スペクトルに超高速モードの励起子コヒーレンスが表出し得ることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章の超高速発光現象の実証に引き続き、過渡回折格子分光法から、室温における超高速非線形光学応答を理論・実験の両面から実証した。過渡回折格子信号強度の温度依存性から、低温から室温にかけて信号強度の減衰がわずかに 1 桁に抑制されるという結果を得た。また、異なる膜厚との比較を行った。その実験結果から、低温から室温にかけての信号強度抑制は、輻射緩和レートの大きさに起因しているとの結論を得た。さらに ZnO に対しても同様の現象を確認し、原理が物質に依らない普遍的なものであることを確認した。

第 5 章では、光を介した励起子間強結合のさらなる機能性について理論的に調べた。薄膜に広がった励起子と金属表面プラズモンが相互作用する系を検討し、プリズム/金属薄膜/有機分子薄膜の複合構造において、P 偏光をプリズム側から入射する条件を想定した。結果として、金属薄膜の表面プラズモンと分子層励起子の広域な相互作用により、特定の条件下で分子層への高効率なエネルギー凝集が起こることを見いだした。すなわち、プラズモンと励起子の相互作用によって生じたスペクトル幅の広い結合・反結合モードが干渉した結果、エネルギーが独占的に分子層に吸収される (~96%) ことを明らかにした。また、この条件下ではプラズモンと励起子の広域な相互作用によって発光スピードが単分子層構造よりも約 4 倍速くなることが明らかとなり、強力なエネルギー捕集効果と顕著な高速発光の増強が両立する系を設計することに成功した。

第 6 章では、以上の成果を総括し、本研究の結論と展望をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文では、光と物質の究極的な相互作用を介した新奇光機能の創出について、理論・実験の両面から追及している。通常、物質の電子励起状態は不純物や欠陥があるため空間的広がりが抑制され、光との相互作用の強さが制限される。これを克服するため、申請者は物質として超高品質半導体薄膜に注目した。この系では、空間的に広がった電子励起状態が実現でき、試料のサイズを増大させることで、励起状態が光波長程度にまで巨視的に広がる。その結果、光と物質の相互作用体積が増大し、輻射緩和レートを極限まで増大させることが可能となる。申請者は超高品質半導体薄膜において、(1) 新奇アップコンバージョン発光の理論提案、(2) 10fs 級超高速励起子発光の実験実証、(3) 熱損失を抑えた高効率励起子非線形光学応答の観測、を行った。また、(4) 金属-分子薄膜複合系における光機能について理論検討を行っている。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

(1) 光を介した励起子間の強結合により、異なる励起子のコヒーレントな重ね合わせを通してアップコンバージョン発光が生じる新奇物理機構を明らかにした。

(2) 超高品質 CuCl 薄膜において 10fs 級超高速励起子発光を理論・実験の両面から実証している。CuCl は室温近辺におけるフォノンと励起子の相互作用が非常に強い物質であり、室温領域では輻射効率が著しく低下するという欠点がある。しかし、単純な半導体薄膜構造においても室温での光と励起子の強結合が実現し、上記課題を克服できることを示した。

(3) 超高品質 CuCl 薄膜において、過渡回折格子分光法から、室温における超高速非線形光学応答を理論・実験の両面から実証した。過渡回折格子信号強度の温度依存性を調べ、低温から室温にかけて信号強度の減衰がわずか 1 桁に抑制されるという結果を得ている。また、ZnO においても同様の結果を得て、原理が物質に依らない普遍的なものであることを確認している。

(4) 薄膜に広がった励起子と金属表面プラズモンが相互作用する系を想定し、プリズム/金属薄膜/有機分子薄膜の複合構造の光機能を検討した。結果として、金属薄膜の表面プラズモンと分子層励起子の広域な相互作用により、特定の条件下で分子層への高効率なエネルギー凝集が起こることを見いだした。

以上の研究成果は、光と物質の巨大相互作用による究極的な高速・高効率光学応答の実証を通して光物性研究の新しい展開を指し示している。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。