真空蒸着法による高品位 CuCl 薄膜の作製と 励起子分子共鳴ハイパーパラメトリック散乱

西岡 崇⁻¹、若生 周治⁻¹、大畠 悟郎⁻¹、金 大貴⁻¹、溝口 幸司⁻¹、枝松 圭一^{2,3}、中山 正昭⁻¹ ⁻¹大阪市立大学大学院 工学研究科 ⁻²東北大学 電気通信研究所 ⁻³CREST-JST

Resonant hyper-parametric scattering in high-quality CuCl thin films grown by vacuum deposition

T. Nishioka¹, S. Wakaiki¹, G. Oohata¹, D. Kim¹, K. Mizoguchi¹, K. Edamatsu^{2,3}, and M. Nakayama¹

¹ Department of Applied physics, Graduate School of Engineering, Osaka City University ² Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University ³ CREST-JST

We investigated resonant hyper-parametric scattering (RHPS) via the biexciton in high-quality CuCl thin films grown by vacuum deposition. The absorption, reflection, and photoluminescence (PL) spectra at 10 K demonstrate the high crystallinity of the CuCl thin film. Under two-photon resonance excitation, PL bands originated from "cold" biexcitons are observed, while "hot" biexciton PL is observed under one-photon excitation. Furthermore, two RHPS signals, which are attributed the resonant scattering processes from the biexciton state into the lower- and higher-energy polariton states, are observed clearly.

<u>1.はじめに</u>

近年注目されている量子情報通信技術で は、「量子もつれ光子対」の発生とその制御 が重要な課題の一つである。最近になって、 バルク CuCl 結晶において、励起子分子 2 光子共鳴励起条件におけるハイパーパラメ トリック散乱(RHPS)を利用した量子もつ れ光子対の生成・観測の成功が報告されて いる[1]。RHPSとは、入射した2つの光子(正 確にはポラリトン)のエネルギーが励起子 分子状態を経由して、エネルギーおよび波 数の異なる 2 つの励起子ポラリトンにコ ヒーレントに散乱される過程である。この 過程では、入射された2つのポラリトンと 散乱された2つのポラリトンの間には位相 整合条件(エネルギー保存則と運動量保存 則)が要請される [2]。実際の観測では、こ の条件を満たして散乱された2つの光子の 相関を検出することにより、量子もつれ光 子対をとらえることができる。

CuCl は、励起子束縛エネルギーが 190 meV、励起子分子束縛エネルギーが 34 meV

と他の半導体と比べて非常に大きいことか ら、励起子および励起子分子に起因する光 学特性を研究する上で中心的な物質となっ ている。しかし、上述の RHPS の研究を含 めてバルク結晶を対象にした研究がほとん どである。CuClを量子もつれ光源としてデ バイス化するためには(マイクロキャビ ティーによる制御も含めて)、高品位な薄膜 の作製が必要不可欠である。量子もつれ光 子対の生成に用いられる RHPS では、2 光 子共鳴励起による励起子分子の直接生成が 必要となるが、この励起効率は非常に低い ため、µm オーダーの膜厚をもつ薄膜が必 要となる。また、RHPS は散乱角度が重要 なパラメータであり、薄膜の表面が非常に 平坦であることが要求される。さらに、 CuCl は潮解性を有するため、潮解を抑制す る構造が必要となる。

そこで、本研究では、µm オーダーの高 品位な CuCl 薄膜を作製し、励起子光学特 性と RHPS に関する研究を行った。そして、 励起子分子を2光子共鳴励起できる試料が 作製できていることを確認した後、RHPS の測定を行った。また、CuClの潮解を防ぐ キャップ層(保護膜)としてSiO₂に着目し、 SiO₂薄膜で覆った CuCl 薄膜試料を作製し RHPSの測定を行った。

<u>2.試料作製と実験方法</u>

本研究に用いた CuCl 薄膜は、真空蒸 着法により作製した。蒸着源は市販 の CuCl 粉末(純度 99.99 %)、基板には (0001)Al₂O₃(厚さ 0.5 mm)を用いた。基板温 度は 60 、蒸着速度は 0.05 nm/s、真空度 は 4.0×10⁻⁶ Pa である。また、キャップ層(保 護膜)である SiO₂薄膜は、rf マグネトロン スパッタリング法により作製した。ター ゲットには市販の SiO₂ ターゲットを用い、 rf パワーは 70 W、成長は室温で行った。 スパッタリングガスとして、Ar(流量 10 sccm)を用い、スパッタリングガス圧は 6.65 Pa に設定した。触針式膜厚計により測 定した膜厚は、CuCl 薄膜 3.5 µm、SiO₂薄 膜 500 nm である。X 線回折パターンより、 作製した CuCl 薄膜は[111]方向に配向成長 していることを確認している。光学特性に 関しては、吸収スペクトル、反射スペクト ル、発光スペクトル、および RHPS スペク トルの測定を行った。吸収スペクトルの測 定にはダブルビーム分光光度計を用い、反 射スペクトルの測定には、光源として Xe ランプを用いた。弱励起条件下と高密度励 起条件下における発光スペクトルの測定に は、それぞれ、He-Cd レーザー(波長 325 nm) と Ti:Sapphire レーザー(パルス幅 20 ns、 繰 り返し周波数 15 Hz)の第2高調波を用いた。 なお、スペクトル分解能は 0.6 である。 RHPS スペクトルの測定には、モード同期 Ti:Sapphire レーザー(パルス幅 2 ps、繰り返 し周波数 76 MHz)の第2 高調波を用いた。 この測定における分解能は0.3 である。

<u>3.結果と考察</u>

作製した CuCl 薄膜の光学特性について



図 1 CuCl 薄膜における吸収、反射、および弱励 起条件下の発光スペクトル。測定温度は 10 K。

述べる。図1は10Kにおける吸収スペクト ル、反射スペクトル、ならびに、弱励起条 件下における発光スペクトルを示している。 吸収スペクトルと反射スペクトルにおける Z₃とZ_{1.2}で示した構造は、CuCl バルク結晶 のZ₃とZ_{1.2}励起子のエネルギーとほぼ一致 する[3]。尚、Z₃励起子吸収ピークは、層厚 が厚いために飽和しており、正確な吸収特 性を反映していない。さらに、吸収スペク トルでは励起子吸収ピークよりも低エネル ギー側にファブリーペロー干渉が観測され た。また、反射スペクトルにおいても Z₃ 励起子による反射構造より低エネルギー側 にファブリーペロー干渉が観測されるだけ でなく、Z₃励起子とZ_{1.2}励起子の間のエネ ルギー領域でも明確に干渉パターンが観測 された。これらは、試料表面が非常に平坦 であることを示している。発光スペクトル では、Z₃励起子吸収とエネルギーがほぼー 致する FE とラベルした自由励起子発光バ ンドが、主発光バンドである I₁で示す束縛 励起子発光より高エネルギー側に観測され る。なお、バルク結晶において 3.1 eV 付近 に観測される D-A ペア発光によるブロー ドバンドの強度は非常に小さい。以上の結 果は、作製した CuCl 薄膜は高品位であり、 かつ試料表面が非常に平坦であることを示 している。



図 2 1 光子励起での高密度励起条件下における 発光スペクトルの励起光強度依存性。点線は吸収 スペクトルを示す。測定温度は10K。挿入図: M_T、 M_L、FE 発光バンドの積分発光強度の励起光強度 依存性。

次に、高密度励起条件下での発光特性に ついて述べる。図2は、10Kでの1光子励 起による発光スペクトルを示している。弱 励起条件下において観測された自由励起子 の他に、高密度励起条件特有の M_T、M_L、N₁ で示した発光バンドが観測される。挿入図 は、M_T、M_L発光バンドの積分発光強度の励 起光強度依存性を示している。M_T、M_L発光 バンドは、共に励起光強度に対して 1.6 乗 に比例して増大し、2 乗に近い超線形性を 示す。 また、M_T発光バンドは、自由励起 子発光バンドの約 30 meV 低エネルギー側 にあり、この値は励起子分子束縛エネル ギーとほぼ一致する。さらに、M_T、M_L発光 バンドのエネルギー差は約 5 meV であり CuCl におけるLT分裂エネルギーとほぼ-致する。以上のことから、高エネルギー側 の M_T 発光バンドが横型励起子を残す励起 子分子発光、ML発光バンドが縦型励起子を 残す励起子分子発光であると結論できる [3]。なお、3.15 eV 付近に観測される N₁発 光バンドは、束縛励起子分子発光であるこ とをこれまでに報告している[4]。1光子励 起では、励起子間衝突により有効温度の高 い励起子分子が生成されるため、ブロード



図3 励起子分子の2光子共鳴励起における発光 スペクトルの励起光強度依存性。点線は吸収ス ペクトルを示す。測定温度は10K。挿入図: M_T、 M_L発光バンドの積分発光強度の励起光強度依存 性。

な励起子分子発光が観測される。

励起子分子を直接励起するために、2 光子 共鳴励起を行った結果を図 3 に示す。測定 温度は 10 K である。1 光子励起の結果(図 2)と同様に M_T、M_L発光バンドが観測され るが、各スペクトル幅はシャープになり、2 つの発光バンドの分裂が明確になっている。 尚、挿入図に示すように、M_T、M_L発光バン ドは、 2 光子励起を反映し、励起光強度に 対して 1.8 乗に比例して増大する。以上の 結果から、2 光子共鳴励起により有効温度 の低い励起子分子が効率的に生成されてい ることが確認できた。

2 光子共鳴励起によって励起子分子を生 成できる試料が作製できていることが確認 できたので、RHPS の測定を行った。測定 温度は4Kである。図4は、CuCl薄膜にお ける RHPS スペクトルである。図中のθは 励起光に対する観測角度を示している。図 4 のスペクトルにおいて LEP (low energy polariton)と HEP(high energy polariton)で示 されるピークが、RHPS によって生じた散 乱光である。観測角度を変えることにより、 LEP と HEP のエネルギーが変化している ことがわかる(挿入図)。このエネルギーシ



図 4 CuCl 薄膜における RHPS スペクトル。励起 光強度は 4.5 nJ/cm²。測定温度は 4 K。挿入図: HEP ピーク付近の拡大図。

フトは、LEPとHEPが満たす位相整合条件 の角度依存性を反映している[5]。このよ うに、真空蒸着法により作製した CuCl 薄 膜において、RHPS 信号を明確に観測した。

最後に、CuClの潮解を防ぐことを目的と して、SiO₂薄膜でキャップした試料の結果 について述べる。図5は、膜厚3.5 µmの CuCl薄膜を500 nmのSiO₂薄膜でキャップ した試料のRHPSスペクトルである。この 試料においても、図4の結果と同様にLEP、 HEPの散乱光を観測することができた。こ のことは、SiO₂キャップ層の成長過程で CuCl薄膜が損傷を受けることなく、高い結 晶性が十分に保たれていることを示してい る。

<u>4.まとめ</u>

本研究では、CuCl における励起子分子共 鳴ハイパーパラメトリック散乱を観測する ことを目的とし、真空蒸着法により高品位 な CuCl 薄膜を作製し、その光学特性を詳 細に調べた。吸収スペクトルおよび反射ス ペクトルでは、透明域に明確な干渉パター ンが観測された。また、弱励起条件下での 発光スペクトルにおいて、自由励起子発光 が明確に観測された。このことから、作製 したµm オーダーの膜厚をもつ CuCl 薄膜は 高品位でかつ、試料表面が非常に平坦であ ることが明らかとなった。高密度励起条件



図 5 SiO₂薄膜でキャップした CuCl 薄膜におけ る RHPS スペクトル。励起光強度は 4.5 nJ/cm²。 測定温度は 4 K。

下での発光スペクトルに関しては、1 光子 励起では有効温度の高い励起子分子が生成 され、2 光子共鳴励起では有効温度の低い 励起子分子が直接生成されていることが確 認できた。RHPS スペクトルでは、HEP と LEP の散乱光を観測した。SiO₂薄膜により キャップした CuCl 薄膜でも RHPS 信号が 得られたことから、SiO₂キャップ層の成長 過程において、CuCl 薄膜は損傷を受けるこ となく、高い結晶性が保たれていることが わかった。今後、CuCl 薄膜を SiO₂薄膜に よりキャップすることで、CuCl の潮解が 十分に抑制されることが確認できれば、 CuCl 薄膜構造を安定な量子もつれ光源と して利用できることが期待される。

<u>謝辞</u>:本研究は、科学研究補助金学術創成 研究費(No.17GS1204)の補助のもとで行わ れた。

参考文献

[1]K. Edamatu, G. Oohata, R. Shimizu, and T. Itoh, Nature. <u>431</u>, 1931 (2004).

[2]T. Itoh and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. <u>45</u>, 1939 (1978).

[3]For a review, see M. Ueta, K. Kobayashi, Y. Toyosawa, and E. Hanamura, *Excitonic processes in Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.116.

[4]M. Nakayama, H. Ichida, and H. Nishimura, J. Phys. : Condens. Matter. <u>11</u>, 7653 (1999).

[5]T. Itoh, T. Suzuki, and M. Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. <u>42</u>, 1069 (1977).