

論文内容要旨

序論

非線形光学相互作用は従来、原子、分子などの簡単な系において研究が進められてきた。3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ によって記述できる現象のうち、透過光強度が変化として現れるものには、2光子吸収、population oscillation効果、逆Raman効果などがあり、非線形吸収係数は $\text{Im}\chi^{(3)}$ に比例している。これらの効果はポンプ&プローブ法により実験が行われている。

半導体の非線形光学相互作用は光スイッチ等のデバイスへの応用に関連して、最近盛んに研究されているが、電子励起状態が励起子であり、低温では光と結合して励起子ポラリトンとなっていることが非線形性に及ぼす効果についてはこれまで十分な検討が行われず、原子、分子等の孤立系の単純な類推で定性的な議論が行われることが多かった。

本研究では「励起子系における光学非線形性は原子、分子系のそれと比べてどこが異なっているのか?」と「励起子系の光学非線形性の大きさは何によって決まっているのか?」という2つの問題意識に基づいて研究を行った。具体的な研究対象としては既に励起子に対する詳しい研究が行われている赤色-HgI₂とPbI₂を取り上げる。これらの物質は直接型の層状半導体であり、最低励起子の束縛エネルギーはそれぞれ31.7meVと30meVと比較的大きい。吸収端が可視域にあることと、良質の試料が得られるために、実験が行いやすいという利点がある。また、層状半導体では電子格子相互作用が特異的である可能性が指摘されており、この点でも興味深い。

試料の作成と測定系

赤色-HgI₂単結晶は市販の粉末HgI₂を真空蒸留、ゾーン精製を行ったのち気相法により育成した。気相法では通常c軸を含む成長面をもつ結晶ができることが多いが、成長時にポリエチレンを加えることにより成長面に対してc軸が垂直であるような結晶を得ることができた。PbI₂単結晶は市販の粉末を真空蒸留したのち気相法で育成した。PbI₂蒸着膜の作成にあたっては簡単な装置を工夫した。これにより $n=2$ の励起子吸収も見られる比較的良質の4Hポリタイプ膜を得ることができた。本研究において用いた非線形分光法は、主としてポンプ&プローブ法である。概念図を図1に示す。窒素パルスレーザを励起光源として、2台の色素レーザを共振させポンプ光およびプローブ光として用いる。パルス幅およびスペクトル幅はそれぞれ3nsecおよび0.04meV程度である。試料は液体ヘリウムまたは液体窒素を満たしたクライオスタットに直接浸し2本のレーザービームをレンズで絞こんだ。ポンプ光の強度は試料表面で1 MW/cm²程度、プローブ光はその百分の一程度である。プローブ光の透過光強度を光電子増倍管で測定した。

通常プローブ光の光学エネルギーを固定しておきポンプ光の光学エネルギーを走査したスペクトルをとった。

赤色-HgI₂ の励起子分子と励起子ポラリトン

これまで高密度励起下の発光スペクトルから存在が予想されていた赤色-HgI₂ の励起子分子準位を、この準位への2光子吸収を見いだすことによって確立させた。また励起子系における逆 Raman 効果の研究の準備として励起子分子を共鳴中間状態とした2光子共鳴 Raman 散乱を測定することにより、励起子ポラリトンの分散関係を決定した。測定は液体 He 温度で行った。

c 軸に平行な偏光をもつポンプ光とプローブ光により、A 励起子の縦横混合励起子に共鳴した2光子吸収が見いだされた。励起子分子の生成エネルギーは4.6650eV、三重項励起子を基準にした束縛エネルギーは4.4meV である。

c 軸に垂直な偏光をもつ光に対しては、1光束のレーザ励起による発光スペクトル中に励起子分子準位に共鳴した2光子共鳴 Raman 散乱(TRRS)線が観測された。TRRS 過程のエネルギー保存則と波数保存則より励起子ポラリトン分散関係のパラメタを求めた。この分散関係を用いると TRRS のエネルギーシフトはよく再現でき、液体 He 温度における赤色-HgI₂ の励起子は光と結合して励起子ポラリトンになっていることが確かめられた。

赤色-HgI₂ および2H-PbI₂における逆 Raman 効果

励起子準位に共鳴した Raman 散乱についてその逆 Raman 効果を観測した例はこれまで報告されていない。そこで赤色-HgI₂ 単結晶について、液体 He 温度で実験を行った。

図2に赤色-HgI₂におけるポンプ&プローブ法の実験結果を示す。縦軸はプローブ光の透過光強度、横軸はポンプ光の光子エネルギー Ω_2 である。図中↑はプローブ光の光子エネルギー Ω_1 を示している。○で示した構造は Ω_1 より14meV 低エネルギー側に位置し A_{1g} フォノンによる逆 Raman 吸収線であると考えられる。この構造は励起子吸収が顕著になる、横波励起子エネルギーの2meV 低エネルギー側のプローブ光に対しても通常の吸収線となって現れ、色素溶液の逆 Raman 効果においてみられたような吸収の反転は生じない。このことは励起子ポラリトンの逆 Raman 過程を表す $\chi^{(3)}$ が

$$\chi^{(3)} \propto \frac{1}{(\Omega_p - \Omega_1 + \Omega_2 - i\Gamma') \left(\Omega_0 + \frac{(\hbar k_1)^2}{2m} - \Omega_1 - i\Gamma \right)^2}$$

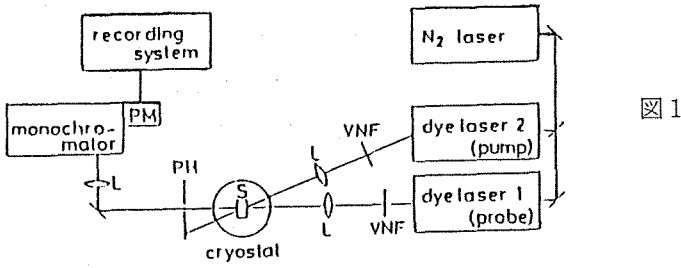
と書けることで説明することができる。ここで Ω_0 は横波励起子のエネルギー、 Γ' と Γ はフォノンと励起子準位の横緩和エネルギーである。また $(\hbar k_1)^2/2m$ はプローブ光によって生成された励起子ポラリトンの運動エネルギーを表している。 $\chi^{(3)}$ の符号は $\Omega_0 + (\hbar k_1)^2/2m - \Omega_1$ と Γ との大小関係によって定まるが、 Γ は TRRS の線幅より約0.1meV と見積られ、赤色-HgI₂の分

散関係では $\Omega_1 = \Omega_0$ の場合でも $\Omega_0 + (\hbar k_1)^2 / 2m - \Omega_1$ に比べて充分に小さいため逆 Raman 吸収の反転は起こらない。一方、色素溶液の場合には運動エネルギーの項がないために $\Omega_0 - \Omega_1$ が Γ 程度に $\text{Im}\chi^{(3)}$ の符号は反転する。このように励起子系の逆 Raman 効果のスペクトル形状を理解するためには空間分散をも含めたポラリトン効果が重要である。

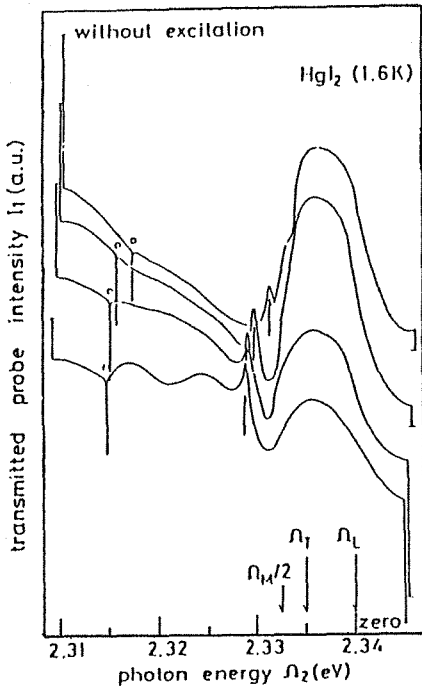
さらに赤色-HgI₂ と 2H-PbI₂ の逆 Raman 吸収の強度から A_{1g} フォノン(層内息づきモード)の Raman 散乱断面積と変形ポテンシャルを見積った。正四面体結合をもつ半導体では光学フォノンの変形ポテンシャルは各々のボンドの寄与が互いに打ち消し合うのに対して、層状半導体における層内息づきモードではそのようなことがないためにフォノンは電子と強く相互作用するはずであることが予想されるが、赤色-HgI₂ および 2H-PbI₂ のどちらの変形ポテンシャルも 2 eV の程度であり正四面体構造をもつ半導体の T₂ フォノンのそれに比べてもむしろ小さいことがわかった。

PbI₂ 蒸着膜における励起子の光学非線形性

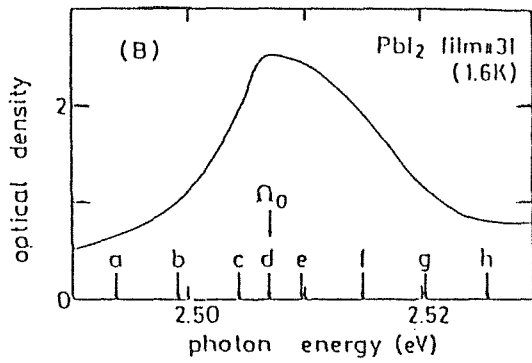
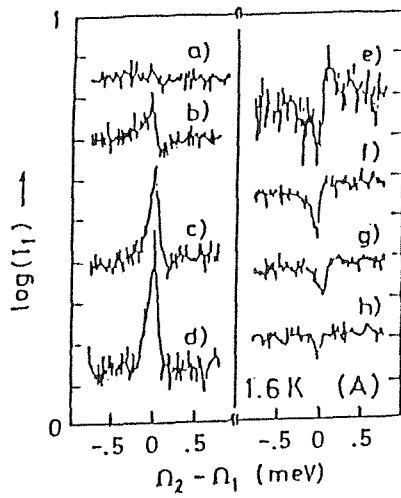
励起子準位のみが関与した非線形効果の大きさが何によって定まっているのかを検討するために励起子系の population oscillation 効果を定量的に調べた。この効果は共鳴近傍でのみ現れるため、励起子効果が顕著な物質では吸収が強過ぎて透過測定ができないため蒸着膜試料を用いた。プローブ光子エネルギーが励起子吸収領域にある場合には、図 3 に示したように、プローブ光とポンプ光のエネルギーが一致したところでプローブ光透過強度が変化する。この構造は 0.06meV の線幅をもち、プローブ光とポンプ光の偏光が直交する場合には完全に消える。これらのことから、この構造はホールバーニング効果や温度グレーティング効果によるものではなく、励起子の密度が空間的・時間的に振動する効果 (population oscillation 効果) であることがわかった。図 3 は液体 He 温度の結果であるが、液体窒素温度でも同様の現象が観測できた。励起子準位付近でのこの構造のスペクトル変化は 2 準位モデルで定性的に理解できる。しかしこの効果による非線形性は励起子共鳴領域では $\text{Im}\chi^{(3)} \sim -10^{-4}$ esu であり、単位胞内で非線形相互作用が生じるとして既知の振動子強度等から計算した値よりも 2 桁程度大きい。このことは励起子が結晶中でコヒーレントに拡がっていることを考慮すると理解できる。この場合励起子の双極子モーメントはコヒーレントでいられる体積の平方根に比例することになる。感受率は単位体積当りの量であるから、双極子モーメントの 2 乗に比例する線形感受率ではコヒーレント体積に依存しないが、3 次の非線形感受率では 4 乗に比例するためコヒーレント体積に比例することになる。この拡がりには横緩和によって制限されていると考えられるが、吸収スペクトルの幅を横緩和と見なすと、40Å 立方の程度である。このなかには 500 個程度の単位胞が含まれているから、 $\chi^{(3)}$ も先の計算値の 500 倍になり、このような考え方によって実験値を説明する可能性があることがわかった。このような仮説を検証するために横緩和の大きさを制御して $\chi^{(3)}$ の変化を調べることは今後の課題である。



⊠ 1



⊠ 2



⊠ 3

図1 ポンプ&プローブ法の概念図

VNF：可変ニュートラル・デンシティ・フィルター

L：レンズ，S：サンプル，PH：ピンホール

PMT：光電子増倍管

図2 赤色-HgI₂における誘導吸収スペクトル

横軸はポンプ光エネルギー，縦軸はプローブ光透過強度。

↑はプローブ光のエネルギー，○が逆 Raman 吸収線。

図3 A) PbI₂ 蒸着膜における誘導吸収スペクトル

a)–h) は B) に示した↓のエネルギーをもつプローブ光に対するスペクトル。横軸はポンプ光とプローブ光のエネルギー差。縦軸はプローブ光透過強度の対数。

B) PbI₂ 蒸着膜の吸収スペクトル。

論文審査の結果の要旨

非線形光学過程の研究はレーザの発達に伴い、主として原子・分子の分野で発達してきたが、固体内素励起子として重要な意味をもつ励起子系については未だ基本的な面での理解も十分ではない。石原照也の論文では非線形光学現象が励起子系でどのような形で現れ、原子・分子の孤立系とは違ったどんな特色、特異性を示すかを明らかにし、それらの物理的原因を究明することを目的としている。

論文の第1章では非線形光学現象の概念と現状を紹介し、対象とした物質である赤色-HgI₂とPbI₂の半導体結晶についての従来の研究状況を述べている。第2章では赤色-HgI₂の励起子分子の存在を二光子吸収及び二光子共鳴ラマン散乱の手法を用いて確認し、正確な結合エネルギーを決定している。第3章では層状半導体である赤色-HgI₂と2H形PbI₂において逆ラマン散乱現象を見出したことを報告している。この現象は半導体内の励起子を中間状態とした逆ラマン散乱効果の初めての観測である。この逆ラマン散乱スペクトルを共鳴領域において形状解析を行った。その結果、原子・分子系では考えられなかったことだが励起子の運動エネルギーが吸収の大きさを決める要因となり、その値が横緩和によるダンピングエネルギーの大きさ程度となるため、吸収の反転現象が起こらなくなることを見出している。

更に逆ラマン散乱の測定からA_{1g}モードのフォノンと励起子との相互作用に寄与する歪ポテンシャルを見積り、その値が通常のラマン散乱から求められた値と一致することを確かめた。歪ポテンシャルの値は等方的結晶構造をもつ半導体の値と同程度であることから、層状物質特有の結合の異方性に基づく歪ポテンシャルの巨大化は起こらないことを述べている。第4章ではPbI₂蒸着膜を用いてポンプ&プローブ法による吸収スペクトルから密度グレーティングを観測した。この実験結果を3次の非線形感受率のスペクトルの式と比較検討して中間状態としての励起子の縦・横緩和定数を見積り、そこから3次の非線形感受率の値を導き出した。得られた値は理論的に予測される値にくらべて約300倍もあることを見出した。この増大は励起子がコヒーレントに結晶中に拡がったことに原因しており、この拡がりの大きさが3次の非線形感受率の増大に寄与していることを予測している。

以上、これまで主として原子・分子の分野で研究されてきた非線形光学現象を、固体内の重要な素励起子状態である励起子系で観測し原子・分子系ではみられないスペクトルの共鳴効果や3次の非線形感受率の値の異常性に着目して、その物理的原因が固体内の多体系に特有なものであることを明らかにしている。

従って、本論文は固体の非線形光学の物性分野の発展に多大の貢献をしたとみなされる。また、本論文は著者が自立して研究活動し得る高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって石原照也提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。