

CuCl 薄膜縮退四光波混合に現れる超高速モードの温度依存性解析

保田英樹^A、石原一^A

大阪府立大学 大学院工学研究科^A

Study of temperature dependence of ultrafast modes appearing in the degenerate four-wave mixing in a CuCl thin film

H. Yasuda^A and H. Ishihara^A

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University^A

We analyze the anomalous temperature dependence of the spectral structure of degenerate four-wave mixing (DFWM) spectrum in a CuCl thin film, in the region beyond the light wavelength approximation (LWA) regime. In this study, by means of the theory incorporating the nanoscale spatial variation of the radiation field, the observed spectral structure is well reproduced by the spectra of the induced polarization of excitonic states confined in a single film. In addition, the spectral variation with temperature of the observed DFWM signal, which corresponds to the spectral variation with phase decay of the induced polarization, is also well reproduced, showing that the excitonic state with large radiative width is highly resistant to the disturbing effect of the phase decay process due to the thermal vibration. This indicates that, in a specific size region beyond the LWA regime, the nonlinear signal of the excitons is observable even at high temperature, because the radiative decay process of the excitonic states with the large radiative width, could far outpace the phase decay process.

1. はじめに

励起子重心運動がコヒーレントに閉じ込められた高品質半導体ナノ薄膜では、活性層の膜厚に対し光電場の空間構造が無視しうる長波長近似 (Long Wavelength Approximation: LWA) 領域において、三次非線形感受率が試料サイズとともに増大する現象 (試料サイズ比例増大) が知られているが [1]、一方、光電場の空間構造が無視できない領域 (非 LWA 領域) においても、三次非線形応答がサイズに共鳴して増大する現象が理論的にも実験的にも確認されている [2][3]。このようなコヒーレンスの高い弱閉じ込め系では、図 1 のような、複数の腹 ($n \geq 2$) をもつ励起子重心運動準位 (非双極子的な励起子準位) が、非 LWA 領域において顕著な非線形応答を示すことが理論的に予言され [4]、実験においても確認されている [5][6]。これは、非双極子的な励起子波動関数と光波動が数波長分の長距離に渡ってコヒーレントに結合するため [図 1]、このような結合状態はまた超高速の輻射緩和を示すことも、これまでの研究で明らかにされてきた。

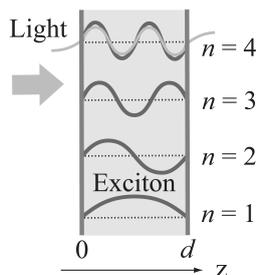


図 1 膜厚 d の薄膜内部に閉じ込められた励起子波動関数の重心運動の概念図。図では、 n を腹の数として、 $n = 1 \sim 4$ の例を示す。 n が大きいほど、その固有エネルギーは高くなる。また、 $n = 4$ における非双極子的な励起子波動関数と光波動の結合の例も示す。

ここで、幅広いエネルギー成分を含むフェムト秒パルスを入射すると、複数の励起子成分が同時励起されるが、各励起子成分はそれぞれ特有の空間構造をもつため、光との結合強度の違いから、それぞれ特有の輻射緩和特性を示す。特に、光と強く結合する励起子成分は、フォノンによる位相緩和より速く緩和することが期待されるが、これが正しければ、非 LWA 領域での長距離コヒーレント結合の実現により、高温領域においても、位相緩和に影響されない強い非線形信号が得られる可能性も出てくる。

本研究では、上の考えを検証すべく、CuCl 薄膜の縮退四光波混合 (DFWM) スペクトルの実験 [7] において観測された特異な温度依存性に対して、輻射場のナノ空間構造を取り入れた手法 [8] を用いた解析を行ない、非 LWA 領域における非線形光学応答の温度依存性についての検討を行った。

2. 本研究の基礎となった実験 [7]

本研究の基礎となった実験は大阪大学伊藤グループの望月らにより行われた [7]。彼らは束縛エネルギーが約 200 meV と大きく、また励起子ボア半径も小さいため励起子重心運動の閉じ込め効果に起因する光学応答の観測に最適な CuCl 薄膜を用いた。CuCl 薄膜は、分子線エピタキシー (MBE) 法により作製され、成長前に電子線照射を行うことで、高い平坦性が実現されている [9]。このような高品質の試料においては、高い励起子コヒーレンスから、非双極子的な励起子準位の強い光学応答が期待できる。反射スペクトルの定常解析によるフィッティング結果より、試料の膜厚は約 68nm と見積もられた。なお入射光として、パルス幅約 110 fs、約 20 meV の幅広いエネルギー幅をもつフェムト秒パルスレーザー

が用いられ、ポンプ光 (k_1) とプローブ光 (k_2) パルスを入射している。3 次の非線形過程により、試料から $2k_2 - k_1$ 方向に回折された DFWM 信号を透過型配置にて測定し、スペクトル分解により DFWM 信号スペクトルが得られている。図 2(a) は、低温領域 ($T=8.5\text{K}$) において観測された DFWM 信号スペクトルであるが、複数のピーク構造からなるスペクトルが観測された。

ところで本研究では、内部電場のナノ空間構造を取り入れた理論を用いて解析を行なうが、解析手法として、定常解析と実時間解析の二つがある。本研究では、まず定常解析を用い、この特異な構造が何に起因するものなのか明らかにすべく、解析をおこなうことにする。

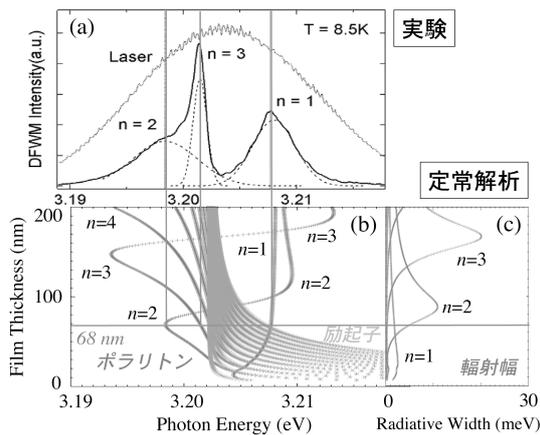


図 2 (a) 実験で観測された CuCl 薄膜 (膜厚約 68 nm) の DFWM スペクトル。参考文献 [7] より。実線は実験値、点線は各モード成分の Gaussian-Fitting 曲線。(b) 定常解析による輻射シフトを含む固有エネルギーの膜厚依存性。中心付近で収束している線束は輻射とのカップリングがないときの裸の励起子の固有モードを表す。(c) 同じく定常解析による励起子-輻射結合系の輻射幅の膜厚依存性。

3. モデル

計算では実験に対応するモデルとして、離散的なサイトからなる CuCl 単層膜を想定する。CuCl は励起子ポア半径が約 0.7nm であり、膜厚に比べて励起子の相対運動の寄与が小さいので、重心運動の自由度のみを考える。膜厚 d の薄膜内に弱く閉じ込められたとき、励起子重心運動の波動関数は、 $\Psi_n(Z) = \sqrt{2/d} \sin(K_n Z)$ となる。ただし、波数 K_n は量子条件 $K_n d = n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)。これまでの解析から一励起子状態の寄与のみで実験結果をよく説明できることが分かっているため [10]、一励起子状態の寄与のみを取り扱うことにする。

4. 定常解析による考察

定常解析において、誘起分極間の遅延相互作用を考慮した励起子-輻射場結合系の複素固有値 (Ω_n) の実部と虚部から、有限構造に閉じ込められた励起子の固有エネ

ルギーと輻射寿命がそれぞれ評価される [11]。図 2(b)、(c) に、定常解析によって得られた励起子-輻射結合系の固有エネルギー、輻射幅の膜厚依存性をそれぞれ示す。図 2(b) において、中心付近で集束する線束は、薄膜内に閉じ込められた裸の励起子の固有モードを表す。サイズが増大するにつれ、各励起子準位間のエネルギー差は小さくなるが、どの膜厚領域においても、 $n = 1$ の準位が常に最低エネルギーにある。一方、裸の励起子とは対照的に、輻射と結合した励起子の固有エネルギーは、サイズに依存した特異なシフトを示す。すなわち、 $n = 1$ の準位は、サイズが増大とともに高エネルギー側にシフトし、68 nm の付近では、 $n = 2$ の準位が最低エネルギーに来る。これは、励起子の自己エネルギーに起因する巨大輻射シフトによるものであり、非 LWA 領域特有の現象である [12]。

実験で観測された DFWM 信号スペクトルのピーク位置は、ちょうど 68 nm の膜厚における輻射シフトを含んだ励起子-輻射結合系の固有エネルギー位置に対応しており、これらのピーク構造は輻射シフトを含んだ非 LWA 領域のポラリトン特性を反映している (図 2(a)(b) の縦線の対応)。一方、各励起子準位の輻射幅も特異なサイズ依存性を示し (図 2(c))、膜厚 68 nm において各準位の輻射幅はそれぞれ、 1.84 meV ($n=1$)、 5.0 meV ($n=2$)、 0.29 meV ($n=3$) となり、実験の DFWM 信号スペクトルの各ピーク幅とよく対応する。すなわち、実験で観測された DFWM 信号スペクトルは、非 LWA 領域の励起子ポラリトンの特異なモード構造を反映したものであることが、定常解析より明らかになった。

5. DFWM 信号スペクトルの温度依存性の観測 [7]

実験 [7] では、次に各励起子準位の温度による影響を調べるため、同じ試料における DFWM 信号スペクトルの温度依存性が測定された。図 3 (a) は、DFWM 信号スペクトルの温度依存性を測定した結果である。

各温度における信号強度は、ピーク強度で規格化されている。スペクトル全体が温度の上昇とともに高エネルギー側にシフトしているのは、バンドギャップの広がりによる。ここで、各モードに対応する成分の相対的な変化に注目すると、8.5K の低温領域において、もっとも鋭いピークをもつ $n = 3$ の励起準位の寄与が、温度が上昇していくにつれ、他の励起子準位の寄与と比べて相対的に小さくなっていくことがわかる。そして 50K において、 $n = 3$ 成分の鋭いピークは、 $n = 2$ 成分の幅広いピーク構造の中に完全に埋もれてしまう。図 3 (b) は、各温度のスペクトルを Gaussian-Fitting による成分分離を行なって求めた $n = 2$ と $n = 3$ 成分の強度比である。30K 付近において、強度比の減少が確認される。

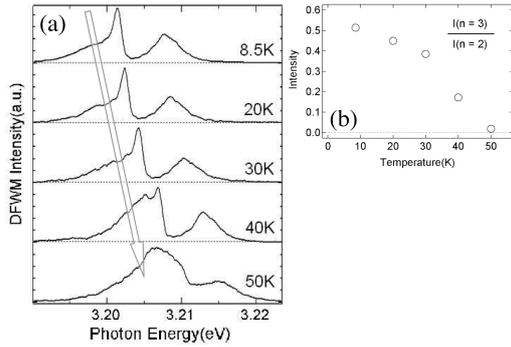


図3 (a) 実験で観測された CuCl 薄膜 (膜厚 68 nm) の DFWM 信号スペクトルの温度依存性。各温度における信号強度はピーク強度で規格化している。矢印は、 $n = 2$ のモードに対応する成分を示している。(b) $n = 3$ 成分の $n = 2$ 成分に対する相対強度の温度依存性。参考文献 [7] より。

6. 誘起分極スペクトルによる温度依存性の考察

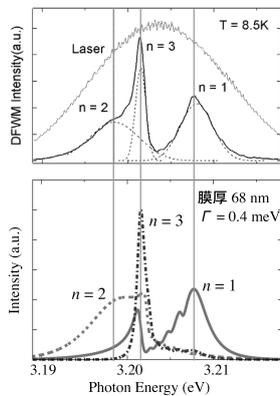


図4 (a) 実験で観測された CuCl 薄膜 ($T=8.5\text{K}$) における DFWM 信号スペクトル。参考文献 [7] より。(b) 定常解析より得られた CuCl 単層膜 (膜厚 68 nm, $\Gamma = 0.4 \text{ meV}$) の誘起分極スペクトル $|X_n|^2$ ($n = 1, 2, 3$)。

図4(b)は、定常解析により求められた CuCl 単層膜 (膜厚 68 nm) の誘起分極スペクトル $|X_n|^2$ ($n = 1, 2, 3$) である。実験の DFWM 信号スペクトル (図4(a)) と、そのピーク位置・幅が非常によく対応を示すことがわかる。ここで、図4(b)の $n = 1$ 成分に注目すると、3.208 eV 付近のメインピークの外に、3.20 eV 付近にも別のピーク構造をもつが、これは $n = 3$ 成分との干渉によるものと思われる。その結果、 $n = 3$ の鋭いピークの左側部分に $n = 1$ 成分のピークが重なり、3.20 eV 付近の肩状構造を形成する。一方、 $n = 1, 2$ 成分間の干渉については、 $n = 1, 2$ の空間構造がそれぞれ偶関数、奇関数であり、 $n = 1, 2$ 準位間の輻射を通じた相互作用が小さいため、顕著に現れない。なお、3.20 eV から 3.21 eV にかけて、 $n = 1$ 成分の小さく波打つ成分が見られるが、

これは高次成分 ($n = 5, 7, 9, \dots$) との干渉によるもので、図4(a)の $n = 1, 3$ の二つのピークに挟まれた 3.203 eV 付近の谷底部分にも、同様の構造が確認できる。

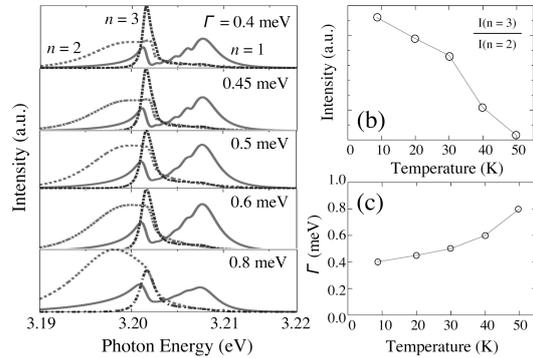


図5 (a) 定常解析により計算された CuCl 単層膜の誘起分極スペクトルの位相緩和定数 Γ 依存性。各 Γ におけるスペクトル強度はピーク強度で規格化している。この計算では、バンド幅の広がりによる高エネルギー側へのシフトは考慮していない。(b) $n = 3$ 成分の $n = 2$ 成分に対する相対強度の温度依存性。(c) フィットングより見積もられた位相緩和定数 Γ の温度依存性

次に、DFWM 信号スペクトルの温度依存性について解析を行なった。一般に、温度が上昇すると、フォノンの熱振動が激しくなり、励起子波動関数のコヒーレンスが乱されるため、輻射緩和が抑制されるが、本研究では、温度が上昇したとき、位相緩和定数 Γ が増大するものと考え、誘起分極のスペクトル変化を調べてみた。図5(a)は、定常解析により計算された CuCl 単層膜の誘起分極スペクトルの Γ 依存性である。 Γ が増大するにつれ、 $n = 3$ 成分の鋭いピークが他の成分に比べて相対的に小さくなっていくなど、実験とほぼ同様の傾向を示すことがわかった。また、 $n = 3$ 成分の $n = 2$ 成分に対する相対強度比に関しても、30K 付近において強度比が急速に減少する点など、実験の傾向を再現する結果が得られた (図5(b))。なお、図5(a)のフィッティング結果より、位相緩和定数 Γ の温度依存性が見積もられる。温度が上昇するにつれ、 Γ も上昇していく傾向がみられるが (図5(c))、量子ドットの励起子系の位相緩和でも同様の傾向が知られている [13]。

ここで、図5(b)の相対強度の変化に着目すると、30K 付近で $n = 3$ のピークの急速な減少が確認されるが、図5(c)の対応から、30 K は、 $\Gamma = 0.5 \text{ meV}$ に相当する。ところで、図2(c)の定常解析の結果から、 $n = 3$ の準位の輻射幅は約 0.29 meV であるが、その2倍の 0.58 meV が輻射緩和定数にあたる。すなわち、ちょうど位相緩和定数が輻射緩和定数に達する段階で、 $n = 3$ の信号の寄与が弱くなることを示しており、これは位相緩和が励起子波動関数のコヒーレンスを壊すため、 $n = 3$ の輻射緩和の寄与が弱くなるという考えに合致する。

7. 実時間解析 [14]

次に、本研究の2つめの基礎となる解析手法である、内部電場の微視的空間構造を取り入れた実時間解析の手法について説明する [14]。実時間解析では Maxwell 方程式と物質系の密度行列の方程式を連立させて直接時間の関数として解く。具体的には、誘起電流密度 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ とクーロンゲージで書かれたベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ の連立方程式を Green 関数 G を用いて書き換えたものを数値的に解く。

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = & \mathbf{A}^0(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \int G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \mathbf{J}(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \\ & + \frac{1}{4\pi c} \int G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \nabla'' \nabla'' \frac{J(\mathbf{r}'', t'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}'' dt'' \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{A}^0(\mathbf{r}, t)$ は入射場、 c は光速である。電流密度は電流密度演算子 $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})$ の量子力学的平均 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{nm} \rho_{nm} \langle n | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) | m \rangle$ として与えられる。 $\{|n\rangle\}$ は、物質系の固有状態であり、 ρ_{mn} はこれを基底として展開した密度演算子の行列要素である。また、密度演算子 ρ_{mn} の運動方程式は、

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{mn} = & \frac{i}{\hbar} (\epsilon_m - \epsilon_n) \rho_{mn} - \Gamma_{mn} \rho_{mn} \\ & + \frac{i}{\hbar} \left[\sum_l \left(\rho_{lm} \int \langle l | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) | l \rangle \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right. \right. \\ & \left. \left. - \rho_{nl} \int \langle l | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) | m \rangle \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right) \right] \quad (2) \end{aligned}$$

で与えられる。ただし、 ϵ_n は、無摂動系 $\{|n\rangle\}$ の固有エネルギーである。(2) 式の $[\]$ を含む項は物質と輻射の相互作用を表し、非輻射緩和定数として、 Γ_{mn} を現象論的に導入する (Γ_{mn} は通常、反射スペクトルより見積もられた値を用いる)。ここで重要な点は、 $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ と $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ のミクロな空間依存性を無視せず、これらの連立方程式をセルフコンシステントに解くことである。こうして求まった解は内部電場のナノスケールの空間依存性による非局所効果と輻射補正を適切に含む [5]。なお、実験においては、実時間で測定された DFWM 信号を分光器にかけて DFWM 信号スペクトルを得るが、実時間解析では、上のようにして得られた実時間信号をフーリエ変換し、対応する信号スペクトルを計算する。

8. 実時間解析による温度依存性の再現

次に、実時間解析を用いて、DFWM 信号の位相緩和定数 Γ 依存性の再現を試みた。図6は、実時間解析により得られた実時間 DFWM 信号をフーリエ変換することによって求められた DFWM 信号スペクトルの Γ 依存性である。 $n=2$ のピーク形に若干の違いは見られるものの、 Γ が増大するにつれ、 $n=3$ 成分の鋭いピークが他の成分に比べて相対的に小さくなっていくなど、実時間 DFWM 信号の計算においても、実験とほぼ同様の傾向が再現できた。なお、誘起分極の計算と Γ 依存性が

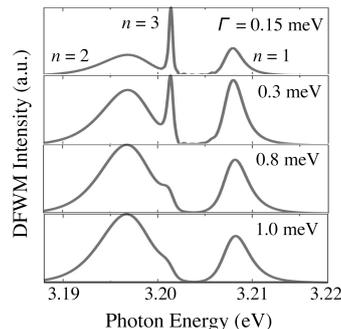


図6 実時間解析により計算された CuCl 単層膜の DFWM 信号スペクトルの位相緩和定数 Γ 依存性。各 Γ におけるスペクトル強度はピーク強度で規格化している。

若干異なるのは、非線形信号に対する位相緩和のプロセスが線形信号のそれと異なるためであると考えられる。

9. まとめ

以上、定常解析・実時間解析による DFWM 信号スペクトルの解析を行なったが、その結果は実験で観測された傾向をほぼ再現するものであった。結論として、高温領域においては、位相緩和の増大にもかかわらず、大きな輻射幅をもつ励起準位の信号の寄与が消滅せずに残るが、これは物理的には、熱振動などによりコヒーレンスが壊される前に、光と強く結合して、超高速の輻射緩和を起こすからと考えられる。非 LWA 領域においては、より強く光と結合するサイズ領域も存在するため、常温で強い非線形光学応答が実現される可能性もあり、常温で動作する励起子系光デバイスへの応用が期待される。なお、本研究の解析手法は、CuCl 単層膜だけでなく、GaAs 多層膜の解析 [15] においても実験結果をよく再現しており、その有効性を実証するものといえる。

10. 参考文献

- [1] E. Hanamura, Phys. Rev. B **37**, 1273 (1988).
- [2] H. Ishihara, T. Amakata, K. Cho, Phys. Rev. B **65**, 035305 (2001).
- [3] H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura, and T. Isu, Phys. Rev. Lett. **89**, 017402 (2002).
- [4] H. Ishihara and K. Cho, Phys. Rev. B **53**, 15823 (1996).
- [5] H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, and T. Isu, Phys. Stat. Sol. (a) **190**, No3 849 (2002).
- [6] T. Isu, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura, H. Ishihara, and K. Cho, "SPIE Proceedings series", vol.4992 165 (2003).
- [7] K. Mochizuki, M. Ichimiya, M. Ashida and T. Itoh, 第18回光物性研究会論文集 **53**, 195-198 (2007).
- [8] K. Cho, Prog. Theor. Phys. Suppl. **106**, (1991) 225.
- [9] A. Kawamori, K. Edamatsu and T. Itoh, J. Cryst. Growth **237-239**, 1615 (2002).
- [10] M. Ichimiya, M. Ashida, H. Yasuda, H. Ishihara, and T. Itoh: Phys. Stat. Sol. (b) **243**, No.14 3800 (2006).
- [11] H. Ishihara, J. Kishimoto and K. Sugihara: J. of Lumin. **108**, 342 (2004).
- [12] A. Youji, B. P. Zhang, Y. Segawa, J. Kishimoto, H. Ishihara and K. Cho, Phys. Rev. Lett. **92**, 257401 (2004).
- [13] T. Takagahara, Phys. Rev. B **60**, 2638 (1999).
- [14] H. Ishihara, Materials Science and Engineering, B **48**, 75 (1997).
- [15] O. Kojima, T. Isu, J. Ishi-Hayase, A. Kanno, R. Katouf, M. Sasaki, and M. Tsuchiya, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. **77**, No. 4, 044701 (2008).