

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	Sandhaya Koirala
論文題目	Localization dynamics of paraexcitons and their lattice relaxation at oxygen vacancies in cuprous oxide		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、励起子ボース凝縮の実現候補として長く研究が行われてきた亜酸化銅 (Cu_2O) の高品位結晶を対象として、光学禁制のパラ励起子の寿命を制限する欠陥捕捉のダイナミクスとその機構を明らかにしたものである。</p> <p>第一章では、励起子ボース凝縮やパラ励起子の寿命測定に関する過去の研究例を概説したのち、本研究の目的と意義を述べている。第二章では、亜酸化銅の結晶構造とエネルギーバンド構造、基礎光学過程を説明している。また、欠陥準位と励起子が関わる光学スペクトルについて、その理論的形狀や結晶品位が与える影響にも触れつつ実験データを示している。</p> <p>第三章では、亜酸化銅の自由パラ励起子および欠陥に束縛された励起子の時間減衰について詳しく述べている。まず、自由及び束縛励起子の発光スペクトル強度の温度変化の測定により、欠陥準位の活性化エネルギーを求めた。酸素欠陥濃度が異なる 4 つの天然結晶において同様の測定を行い、活性化エネルギーの値は欠陥濃度によらず 33 meV であることを報告している。次に、パルス光励起下で測定した、発光の時間減衰の温度依存性について議論している。自由および束縛励起子発光の減衰時間は、低温では共通の値をとる一方、格子温度 50 K を超えると相補的に増減することを実験的に明らかにした。この温度依存性を、自由励起子準位と欠陥準位を考慮した結合レート方程式で説明することを試み、先に求めた活性化エネルギーの値を用いて、減衰時間の温度依存性をよく再現できることを示した。また、酸素欠陥濃度の異なる複数の試料における時間減衰は、同一のエネルギー準位構造を仮定して説明できることを示した。さらに、酸素欠陥濃度とパラ励起子の寿命との間に逆比例の関係が成り立つことを説明している。</p> <p>第四章では、欠陥に束縛された局在励起子の光学的性質を断熱ポテンシャルモデルの立場から明らかにすることによって、過去に報告されたエネルギー準位構造との定量的な食い違いを解消した実験について述べている。ここでは、吸収係数が極めて小さい、束縛励起子による吸収のスペクトルを得る手段として、発光励起スペクトルを測定した。束縛励起子の発光スペクトルと吸収スペクトルは、各温度において鏡映対称な形状を示し、それらの線幅は温度とともに増大することを示した。線幅の温度依存性から、欠陥近傍での格子振動の振動数、励起子と格子振動の結合強度を表す Huang-Rhys 因子の大きさ、および格子緩和エネルギーの大きさを表す Stokes シフトの量を求めた。</p> <p>第五章では、本研究で明らかにした知見をまとめるとともに、波及効果と将来展望を述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文の対象物質である亜酸化銅 (Cu_2O) は、p型の半導体として古くから研究が行われている酸化物である。その特殊なバンドの対称性に由来して光学遷移が双極子遷移禁制であるため、寿命の長い励起子が存在することが知られている。緩和時間に比べて励起子寿命が長ければ励起子系は熱平衡に達することができ、高密度または低温で励起子ボース凝縮相へ転移することが理論的に予測される。 Cu_2O のパラ励起子はその実現候補として長く研究が行われてきており、相転移を間接的に反映した現象は報告されているものの、ボース凝縮体の直接観測には至っていない。

亜酸化銅結晶には酸素欠陥と銅欠陥、不純物が存在し、それらの濃度は多くの天然結晶において人工結晶よりも低いことが知られている。そのため、長寿命の励起子は、これまでのところ天然結晶でのみ報告されている。しかし、寿命の値は測定法や試料によって大きく異なり、その原因は明らかにされていなかった。一方、励起子ボース凝縮の実現を目指した最近の研究では、サブケルビン領域への励起子系の低温化が進んでいる。これは、高密度にすると励起子二体衝突由来の損失が起きるため、より低密度、低温においてボース凝縮転移を狙うためである。本論文では、このような低温でパラ励起子の寿命を制限しうる酸素欠陥への励起子の捕捉過程を、時間分解分光および発光励起スペクトルの手法により明らかにした。

本論文の前半では、高品位結晶におけるパラ励起子の欠陥捕捉のダイナミクスを明らかにするため、パルス光励起下での発光減衰を時間分解測定し、その温度依存性を詳細に調べた。パラ励起子はサブマイクロ秒で酸素欠陥に捕捉され、その捕捉レートは温度に強く依存した。低温では自由励起子と束縛励起子の減衰時間は等しく、その値は酸素欠陥濃度と定数を含む逆比例の関係にあることを明らかにした。より高温では、自由励起子と束縛励起子の減衰時間は相補的な温度変化を示すことを見出した。これらの特徴を、レート方程式を用いたシミュレーションにより再現することに成功した。酸素欠陥濃度の異なる4つの試料で共通して得られた欠陥準位の活性化エネルギーの値 (33 meV) は、これまで考えられていた値のわずか 1/10 であり、自由パラ励起子および束縛励起子のエネルギー準位構造の再検討が必要となった。

そこで、本論文の後半では、欠陥に束縛された局在励起子の光学的性質を断熱ポテンシャルモデルの立場から捉えることによって、エネルギー準位構造の定量的な食い違いを解消した。まず、欠陥に束縛された励起子の発光スペクトルと吸収スペクトルは、局在励起子に典型的な鏡映対称の形状となることを示した。また、それらの線幅は温度とともに増大することを見出した。さらに、線幅の温度依存性に基づき、欠陥近傍での格子振動の振動数、励起子と格子振動の結合強度を表す Huang-Rhys 因子の大きさ、および格子緩和エネルギーの大きさを表す Stokes シフトの量を求めることに成功し、欠陥準位のエネルギー構造を明らかにした。

以上の研究により、パラ励起子はサブマイクロ秒で酸素欠陥に捕捉されて局在励起子となり、振動数 16 meVの光学フォノンを約17個放出して、0.27 eVという大きな格

子緩和エネルギーを散逸させながら基底状態に戻ることが分かった。このように、束縛励起子の消滅過程の具体的な機構を明らかにしたことによって、欠陥準位に捕捉されたのちも励起子が格子に熱を与える経路が存在することが示され、励起子ボース凝縮を目指した低温化を進めるうえで考慮しなければならない重要な過程が顕わになった。一方、小さな活性化エネルギーは、テラヘルツ光照射などの低エネルギー励起により、欠陥への捕捉レートを人為的に制御できる可能性を示唆している。

以上のように、本論文で得られた知見は、亜酸化銅の欠陥準位が大きな活性化エネルギーを持つという通説を覆すものであり、大きな格子緩和をもたらす酸素欠陥の重要性を示している。また、励起子ボース凝縮の実現のための、具体的な方策の指針を与えるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年3月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 26 年 10 月 23 日以降