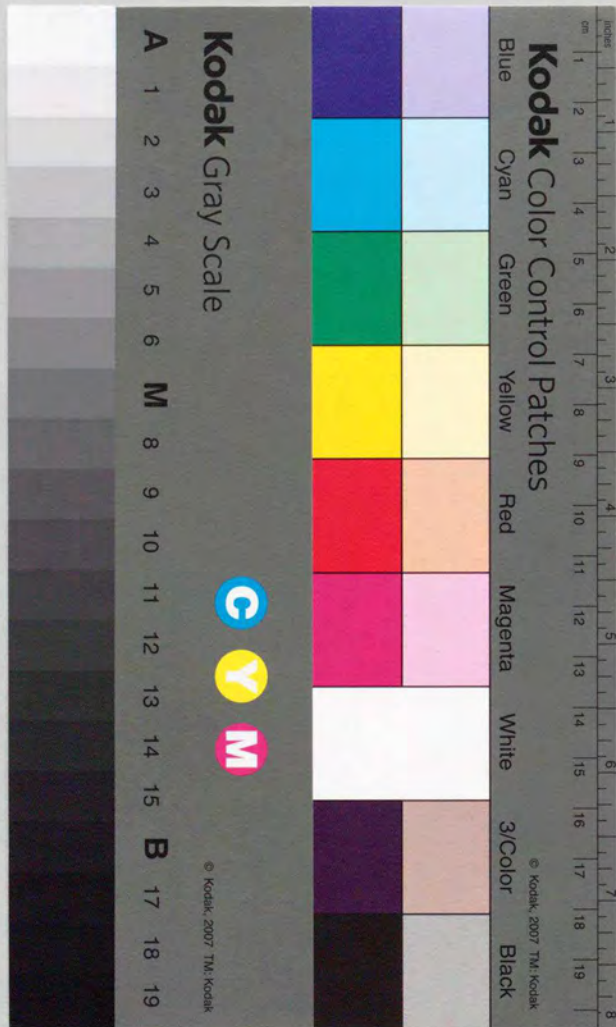


博士論文

CuClにおける  
励起子ポラリトン及び励起子分子  
のピコ秒時間分解分光

秋山 英文

東京大学 1991年





①

博士論文

CuClにおける励起子ポラリトン及び励起子分子のピコ秒時間分解分光

1990年12月21日提出

1991年 1月17日審査

1991年 1月31日再提出

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程

No. 87028

秋山 英文

標題: CuCl における励起子ポラリトン及び励起子分子のピコ秒時間分解分光

## 目次

第1章 序論	1
1-1. なぜ、またCuClなのか?	1
1-2. ポラリトン	6
1-3. 励起子分子	12
1-4. 本論文の構成	15
第2章 試料	17
2-1. CuClの基本的性質	17
2-2. 試料の準備	20
第3章 実験方法	24
3-1. 光源	24
3-2. 時間分解発光測定	37
3-3. 四光波混合測定など	41
3-4. クライオスタット	44
第4章 ポラリトン発光と緩和の影響	45
4-1. ポラリトン発光とボトルネック効果	45
4-2. ポラリトン発光のパルス伝播効果-実験	49
4-3. パルス伝播効果からボトルネック効果まで-実験	56
第5章 ポラリトンのパルス伝播と非線形相互作用	66
5-1. ポラリトンのパルス伝播	66
5-2. ポラリトン四光波混合-実験	71

第6章 励起子分子の緩和(i)-発光で見た輻射緩和とフォノン散乱	74
6-1. 過去の実験と強励起効果	74
6-2. 弱励起下でのM発光-実験	77
6-3. M発光の温度変化-実験	86
6-4. 励起子分子の輻射緩和	98
6-5. 励起子分子のフォノン散乱	105
6-6. 共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの問題について	109
6-7. 励起子系のボーズ凝縮について	113
第7章 励起子分子の緩和(ii)-位相緩和と四光波混合測定	116
7-1. 位相緩和とバンド描像	116
7-2. 励起子分子二光子共鳴四光波混合-実験	118
7-3. 発光測定との比較	123
第8章 励起子分子二光子共鳴に起因する過渡光学非線形特性	126
8-1. 二光子蛍光とパルス幅測定-実験	126
8-2. 偏光回転による高速光スイッチング-実験	132
第9章 まとめと展望	136
謝辞	141
参考文献	143



## 図・表のリスト

図1-1	ボラリトン分散曲線 (CuCl Z <sub>3</sub> 励起子ボラリトン) .....	9
図1-2	ボラリトン分散曲線 (質量無限大の場合) .....	9
図2-1	反射、透過、励起子発光、励起子分子発光のスペクトル (1) .....	21
図2-2	反射、励起子発光、励起子分子発光のスペクトル (2) .....	23
図3-1	光源の概念図 .....	26
図3-2	光源の配置図 (全体) .....	27
図3-3	連続波発振モード同期YAGレーザー .....	28
図3-4	第二高調波発生 .....	29
図3-5	同期励起色素レーザー .....	29
図3-6	オートコリレーター .....	30
図3-7	光ファイバー・回折格子パルスコンプレッサー .....	31
図3-8	時間分解発光測定系 .....	38
図3-9	2ビーム非線形分光測定 .....	42
図4-1	ボラリトン発光測定概念図 .....	48
図4-2	ボラリトン発光時間積分スペクトル (4.2 K) .....	50
図4-3	ボラリトン発光時間分解 (4.2 K) .....	50
図4-4	ボラリトン発光の群速度伝播時間 .....	52
図4-5	ボラリトン発光のパルス伝播効果 .....	52
図4-6	ボラリトン発光の時間積分スペクトルと時間分解強度 (5.3 K) .....	58
図4-7	ボラリトン発光の時間積分スペクトルと時間分解強度 (88.2 K) .....	60
図4-8	ボラリトン発光のボトルネック効果 .....	61
図4-9	ボラリトン前方発光の温度依存性 .....	61, 62
図4-10	パルス伝播から拡散運動への移行 (計算機シミュレーション) .....	64

図5-1	ローレンツモデルにおける分極の時間応答 (共鳴と非共鳴) .....	67
図5-2	ボラリトン四光波混合 .....	72
図6-1	二光子共鳴励起による励起子分子のM発光 (4.2 K) .....	78
図6-2	励起子分子の輻射緩和過程 .....	78
図6-3	M <sub>T</sub> ライン強度の励起強度依存性 .....	80
図6-4	M <sub>T</sub> ライン強度の時間分解 .....	82
図6-5	HEP' 発光の時間分解 .....	84
図6-6	HEP' 発光の時間応答の説明 .....	84
図6-7	二光子共鳴励起による励起子分子のM発光の温度変化 .....	87
図6-8	M発光と励起子分子のバンド内及びバンド間緩和 .....	90
図6-9	M <sub>T</sub> ラインとM <sub>T</sub> バンドの時間応答 (19.8 K) .....	90
図6-10	M <sub>T</sub> ラインとM <sub>T</sub> バンドの時間応答の片対数プロット (19.8 K) .....	91
図6-11	M <sub>T</sub> ラインとM <sub>T</sub> バンドの時間応答の片対数プロット (41.5 K) .....	92
図6-12	M <sub>T</sub> バンドの時間応答の片対数プロット (59.8 K) .....	93
図6-13	励起子分子のバンド内及びバンド間緩和の温度依存性 .....	94
図6-14	励起子分子の波動関数 .....	102
図6-15	二光子吸収線幅の温度依存性の再解析 .....	108
図7-1	励起子分子二光子共鳴四光波混合 .....	119
図7-2	励起子分子のコヒーレンスと分布の緩和の温度依存性 .....	122
図8-1	二光子蛍光法による自己相関測定 .....	128
図8-2	二光子共鳴偏光回転による高速光スイッチング .....	134
図8-3	二光子蛍光法による自己相関測定 (パルス圧縮を行った場合) .....	134
表2-1	CuClのパラメーター .....	19
表3-1	BBO, LIOにおける和波発生 .....	36
表6-1	過去の光源との比較 .....	76
表6-2	巨大振動子効果と輻射寿命の見積り .....	100



## 第1章 序論

## 1-1. なぜ、またCuClなのか?

人類が誕生して初めて物を「見て」以来、物の持つ様々な性質が光を介して明らかにされてきた。今日の光物性物理は、精密科学の一分野として位置付けられる域に達している感がある。光物性と言ったときその対象は広く、自然界に存在するほとんどの物質はその対象になりうる。さらに、分子線エビタキシー技術・リソグラフィ技術や化学合成の技術などの発展に支えられて半導体量子構造や、導電性あるいは低次元性有機化合物に代表される様な人工的な新しい対象も次々と現れてきて、「物」の範囲もますます広がりがつつある。

一方、最近のレーザー技術、光計測技術の進歩もめざましく、光物性の分野の「光」の側からの深まりも急速に進みつつある。さらに、「光」と「物」の相互作用そのものについての理解・関心もいっそう深まってきている。

特に、連続波発振モード同期レーザーの開発によって、コヒーレンスのよいピコ秒光パルスが安定かつ高い繰り返しで得られるようになり、短パルス光を用いた物性研究は一段と実り多いものとなった。

第一に、短パルス光技術の進歩によって、高時間分解能での分光測定が可能となり、半導体中の電子のバンド内散乱やバンド間散乱といったピコ〜フェムト秒の速い時間領域での現象も、次々に時間軸上で見えるようになってきた。現在の最先端記録としては、6 fsの短パルス光発生<sup>1)</sup>とそれを用いたフォトンエコー測定<sup>2,3)</sup>や過渡吸収測定<sup>4)</sup>、和周波発生ゲート法による分解能65 fsでの時間分解蛍光測定<sup>5)</sup>等の報告がある。「時間領域と周波数領域はフーリエ変換で結ばれているので、速い現象は周波数領域で観測すればよく、時間分解は必要ない」といった議論をししばしば耳にするがこれは誤りである。系が単純な二単位系と見なせる場合や四光波混合のようなコヒーレント過程の場合を除けば、周波数領域での応答 $I(\omega)$ から時間領域での応答 $I(t)$ を求めることや、その逆は一般には不可能である。強度を測定する際、位相情報を捨ててしまうからである。例えば、多単位構造を持つ励起状態からの蛍光の場合でいうと、電場 $E(\omega)$ と $E(t)$ はフーリエ変換で結ば

れていても、その2乗振幅 $I(\omega)$ と $I(t)$ はフーリエ変換で結ばれない。エネルギー的に近接した励起状態が多く存在する固体分光においては、蛍光測定であれ、誘導吸収であれ時間分解は不可欠なのである。

それにもまして重要なのは、物質中にコヒーレントな励起状態を生成すること、そしてその物質中に作られたコヒーレンスの変化を観測することが可能になったことである。短パルス光技術の代表であるモード同期やパルス圧縮とは、パルスに含まれる各フーリエ成分の相対位相を揃える手法に他ならない。それが完全に揃った状態が、フーリエ限界と呼ばれる、最もコヒーレンスのよい状態である。このような光パルスを用いて物質を励起すれば、コヒーレントな励起状態を作ることができる。コヒーレントな励起状態とは、とりもなおさず、一つ一つの励起が位相を揃えていてそれらの重ね合わせが最大になることを意味しているので、線形・非線形の応答が最も効率よく起こる状態である。そういった状態が、基礎・応用の両面から重要であることはいままでもない。コヒーレンスは、緩和に依って常に乱されるので、その発生・維持はそう容易なことではなく、相転移か発振現象によって初めて可能になる。レーザー発振で発生されたコヒーレンスを、レーザー光を媒体として物質に伝えるという方法は、任意の物質にコヒーレントな状態を生成する、今のところ唯一の方法であろう。さらに、物質中のコヒーレンスを観測するということも、レーザー光を用いずには困難である。

第三に、光のエネルギーがきわめて短い時間に集中すると、いろいろな非線形過程、特にコヒーレント非線形過程が観測できるということも重要である。短パルス化により、つぎ込む全パワーを上げる事なくピークパワーを上げることができ、従って熱などによる損傷を起こすことなく非線形現象を誘起できる。

この様に、短パルス光を用いた研究により光物性の新たな局面が明らかにされつつあるものの、コヒーレントなピコ〜フェムト秒パルスが任意の波長域で安定に、十分なパワー、繰り返しで得られているわけではない。優れたレーザー媒質や共振器構成の開発により、可視から近赤外での分光用ピコ秒光源が実現する日は近いと思われるが、現在のところピコ〜フェムト秒領域では、物性研究と光源開発、測定法開発を同時に行っていかななくてはならない状況である。

銅ハライド、とくにCuClは、光物性の対象の中でも古典的な存在で、これま



で実験的にも、理論的にも、よく調べられてきた物質の代表である。それにもかかわらず、この物質が今日もお盛んに研究されているのは、この物質が等方的で単純なバンド構造を持ち、ワニエ型の自由励起子が大きな束縛エネルギーをもって安定に存在するため、ワニエ型自由励起子系のモデルケースとして一般的な問題を議論する舞台を提供しているからである。すなわち、この系は研究の対象であると同時に、より一般的な励起子系の問題を研究する上での手段となっているのである。

ここでまたこの物質を用いて新たに一連の研究を進めることができたのは、低パワーではあるが高繰り返しで安定なピコ秒光源が新たに開発されたことによる。この系を調べる上で必要な約390 nm近傍の波長域でのこれまでのピコ秒光源は、パルス幅、コヒーレンス、安定性、繰り返しのどれをとっても不十分であり、可能な測定も限られていた。今回の新光源により、これまでおもに周波数領域で膨大な研究がなされてきたこの系を、時間領域という新たな側面から十分みつめなおしてみることが可能になった。

この様な背景のもと、本研究を進めて行くうえでは、次のような動機がもたれる。

ひとつは、CuClの励起子系（励起子ボラリトン・励起子分子など）の物理のうち、いまだ手の届かなかった弱励起条件下での緩和を、とくに時間分解を用いて明らかにしたいということである。CuClの励起子系の緩和についてはこれまでも数多く研究がなされているが、光源の制約から強励起効果を取り除くことが困難であった。従って、素励起ひとつひとつの性質、すなわち弱励起下での性質は、大抵の場合モデル計算に基づくフィッティングや励起強度依存性測定の外挿として得られていたに過ぎない。新たに開発された光源を用いて、フィッティングや外挿によってではなく、実験的に強励起効果を取り除き弱励起下での緩和を調べたいというわけである。それらの緩和についての具体的な問題意識の内容は、別に1-2、1-3節を設けて説明するほか、第4章以下の各章の冒頭で説明するのでここでは述べないが、それらは種々の半導体中の励起子系、さらに固体中の素励起一般に共通する問題意識を含んでいる。

もうひとつは、一般的な問題として、主に原子分光学分野で開発されてきたレーザー分光法と固体電子論の $k$ 空間での記述とのつながりを明らかにしたいということである。

固体電子論では電子や素励起のダイナミクスを $k$ 空間で議論することが多いが、これは結晶の持つ並進対称性のために波数 $k$ がよい量子数となり、エネルギーの固有状態が $k$ で指定されるからである。完全結晶からのずれや他の素励起との相互作用、電子間相互作用などの効果は、異なる状態間の遷移として、あるいはエネルギーシフトやダンピングとして取り入れられる。輸送現象や他の固体中の現象の多くはこの描像に則って見事に説明される。固体中電子のバンド間遷移に伴う光吸収スペクトルの構造も $k$ 選択則と連結状態密度から説明されるし、そこに現れる励起子構造も電子・正孔間相互作用を正しく取り入れると位置や強度まで正しく説明される。

ところが、光学的応答を緩和まで含めて $k$ 空間で記述するのは、簡単なことではない。というのも、周波数 $\omega$ や波数 $k$ という物理量はまさに時間と空間に応じて位相を指定する量であるため、 $k$ 空間で緩和を議論すると、緩和の微視的側面にまである程度は踏みいることになるからである。Toyozawa<sup>6,7)</sup>は励起子による吸収スペクトルが、フォノン場による緩和があるときにどのような形になるかを議論した。励起子状態の波動関数を放物線型のパンドを仮定して表し、具体的な電子格子相互作用についてハミルトニアンを求め、遷移確率を計算し吸収スペクトルの形を導いた。これによって、吸収スペクトルの形、とくに幅がどのような量を表し、それがどのような物理的な意味を持つかが議論された。しかし、その他の線形・非線形の光学的応答についてはこの様な扱いはあまりなされていない。

原子分光の場合、電子状態はエネルギー的に分離した量子状態となっている。ふつう、原子間の相互作用は小さいので一つの原子を取り出して考えてよく、電子の広がりが光の波長に比べて小さいので波数 $k$ は問題にならない。したがって、電子状態は二単位や三単位系などに抽象化され、緩和はエネルギー緩和と位相緩和という二つのパラメーターとしてとりいれられる。そして、これが不均一広がりをともなう分布しているとして多くの系は記述される<sup>8)</sup>。こういった系を対象に開発されてきた様々なレーザー分光法、特に非線形分光法はほとんどの場合、不均一広がりの影響を取り除きエネルギー緩和と位相緩和という二つのパラメーターを求めるための方法として定式化されているにすぎない<sup>9)</sup>。

これらの分光法を、エネルギーがバンド構造をなす様な固体電子系について適用するとどんなスペクトルが得られ、どんな過程を意味するのだろうか。もっとも具体



的にいうと、コヒーレントな光によってどのような励起状態がエネルギーバンド上に作られるのか、その励起状態のコヒーレンスはどの様に緩和して行くのか、そしてその状態が光とどの様に相互作用をして観測されるのか、といったことを微視的なところまで踏みいって記述したいのである。たしかに、 $k$ という物理量をあらわに取り扱えば、パルス励起の場合などさらに光パルスおよび励起状態の空間的伝播をも問題にすることになるなど、困難な点は多々ある。しかし、固体中でのコヒーレントな状態の生成・緩和・伝播・観測などを議論する上で避けて通ることのできないことなのである。

C u C l は、光学的な性質の  $k$  空間での描像がかなり確立した物質である。例えば、励起子のバンドがブリルアンゾーンの五分の一までの領域で光学的に観測されている<sup>10)</sup>。従って、コヒーレントで安定なピコ秒パルスが得られるようになったいま、上述の問題を議論する上で最適な系なのである。これまで既によく調べられてきた C u C l を本論文でまたとりあげて研究するのは以上のような動機による。

## 1-2. ポラリトン<sup>11)</sup>

光学遷移可能な励起子は光子と結合して、新たな結晶中のよい量子状態を構成する。並進対称性のために結晶中のよい量子状態は波数  $k$  で指定され、運動量  $\hbar k$  をもった粒子という性格を持つので、この状態は励起子ポラリトンと呼ばれる<sup>12,13)</sup>。

ポラリトンは、並進対称性のある誘電媒質のなかで電気力学的なエネルギーを運ぶ粒子として実体をもつ。 $\hbar\omega$  というエネルギーの量子は、励起子と光子が交替であるいは分割してもっているのではなく、ポラリトンがもっていると考えるのが自然である。

ポラリトンとは、一般的に、分極場と電磁場の連成波の量子である。分極場の源は何でもよい。結晶中の陽イオンと陰イオンの相対的変位であれば分極場の量子は横光学フォノン、電子遷移であれば励起子なので、それらはフォノンポラリトン、励起子ポラリトンと呼ばれる。

もっと一般に、二つの振動子の間に線形相互作用があると連成波が構成され、共鳴のところでは特にお互いの成分が混じり合い、振動数は著しく変化する。連成波を形成するのは、もちろん電磁波と分極波に限ったことではない。例えば、遷移金属合金中の  $s$  電子と  $d$  電子、不純物ドーパ半導体中の光学フォノンとキャリアプラズマ、金属中の電子プラズマとイオンの振動など様々である。ただ、その中でも励起子ポラリトンは、振動子のうちの一つが我々の自由に制御できる光であり、共鳴のエネルギーがちょうど可視光の領域にあることから、観測者である我々にとって非常に身近な連成波の例になっている。さらに以下でみるように、連成波の分散関係を決定する誘電関数  $\epsilon$  自体が、我々の測定する応答関数そのものになっており、物質中でどのような連成波ができていのかを直接観ることができるという特長がある。

Hopfield<sup>12)</sup> は励起子の場合との対応をはっきりつけるために分極場と電磁場を量子論で扱ってポラリトンを導いたが、分極場の量子がボゾンであればポラリトンもボゾンであり、古典論での扱いは厳密な結果をあたえる。なお、励起子の場合、励起子が弱ければ近似的にボゾンであることが彼自身によって示されている。



分極場としては波数によらない振動数 $\Omega_T$ のひとつの振動モードのみを考え、他の振動子の効果は $\Omega_T$ や下地の誘電率 $\epsilon_B$  ( $\epsilon_B > 1$ ) や静的分極率 $\alpha_0$  のなかに繰り込んだ様なモデル媒質を考えると、媒質に応じて決まる分極の運動方程式と、マクスウェル方程式から導かれる電磁場の方程式は、

$$\begin{cases} \ddot{P} + \Omega_T^2 P = \Omega_T^2 \alpha_0 E \\ \epsilon_B \ddot{E} - c^2 \nabla^2 E = -4\pi P \end{cases}$$

となる。したがって、 $\epsilon_B E + 4\pi P = \epsilon E$  で定義される誘電関数

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_B + \frac{4\pi\alpha_0\Omega_T^2}{\Omega_T^2 - \omega^2} \quad (1.1)$$

が決まり、連成波(ポラリトン)の分散関係、すなわち振動数(エネルギー)と波数(運動量)の関係が

$$\epsilon(\omega) = (ck/\omega)^2 \quad (1.2)$$

の解としてもとまる。

このように、ポラリトンの分散関係を求めることは、誘電関数を求めることと等価である。観測の対象となっているポラリトンを構成しているのも電磁場であり、ポラリトンを観測するために手段として用いるのも電磁場なので誘電関数は二重の意味をもっている。すなわち、境界条件のなかに現れて外部の電磁場と内部の電磁場をつなぎ、外部の光に対する応答として我々に直接観測される量であると同時に、媒質のなかでの電磁場に対する分極場の応答を決めて、 $\epsilon = (ck/\omega)^2$  の解としてポラリトンの分散関係を記述する量でもある。

光物性研究において我々にとって非常になじみの深い、発光測定を考える。物質に注がれたエネルギーはある電子状態から別の状態へと次々に流れてゆき、ある時点で光に変わって外に出てくる。もし、誘電関数が内部電場と外部電場をつなぐ応答関数としての意味しか持たなければ、それはせいぜい発光の界面通過の際の透過

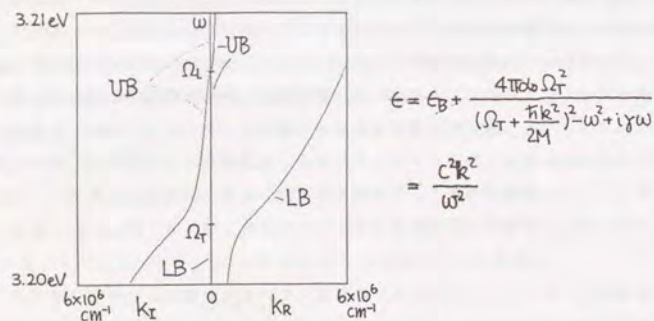
係数に効く程度である。しかし実際には、誘電関数は外部光にたいする応答と同時にポラリトンの分散を決める。エネルギーが結晶内をどの様に移動しているかはポラリトンの運動で、誘電関数に応じて決まっている。分極場との相互作用が強く誘電関数が大きく変えられている場合には、電磁場は、物質中の電子状態を探る単なるプローブではなく、物質中で電子系と分かち難く結び付いてエネルギー移動に直接関与する媒体になっている。そのような場合、発光測定でみるものは、電子状態内でのエネルギー移動ではなく、電磁場と絡み合った電子状態であるポラリトンのエネルギー的及び空間的な時間発展である。この点は、第4章で詳しく取り扱う。

観測の対象となっているポラリトンを構成しているのも電磁場であり、ポラリトンを観測するために手段として用いるのも電磁場であるという、観測手段と対象の非分離がもたらす諸問題は、発光測定ばかりでなく、種々の非線形光学測定にも現れる。

例えば過渡縮退四光波混合測定は、電磁場と分極場の結合が弱いときは、次のような測定をイメージすることができる。一つ目のパルス光で物質中に分極を誘起しておき、ある時間遅延の後に二つ目のパルス光をいれて第一パルスの残した分極と相互作用させ、それによって作られる非線形分極の発する電磁波を観測する。光は測定の手段であり、分極は測定の対象である。ところが、電磁場と分極場の結合が強くなってポラリトンとして記述されるようになると、第一パルスも第二パルスともにポラリトンのパルスであり、これらが相互作用して新たな第三のポラリトンパルスを生成する過程を測定することになり、観測手段と対象の非分離が起こる。我々は、外から電磁場を入射してから応答が外へでてくるまでの間に起こっている、ポラリトンパルスの伝播と非線形相互作用すべてを問題にすることになる。この点については、第5章で論ずる。

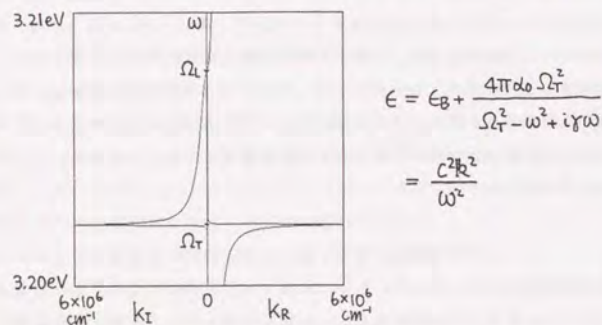
さて、式(1.1)では誘電関数は実数であったが、実際には減衰項をとまな誘電関数は複素数となる。従って、 $\epsilon = (ck/\omega)^2$  の解として表されるポラリトンもダンピングを持ち、もはや完全によい量子状態ではなくなる。その場合、有限の寿命をもった粒子という意味で「準粒子」と呼ばれる。もっと一般には、いろいろな振動子の寄与もあって、因果律やいくつかの基本的な要請を満たす限りい



図 1-1 ポラリトン分散曲線 (CuCl Z<sub>3</sub> 励起子ポラリトン)

Dispersion curve of the Z<sub>3</sub>-exciton-polariton in CuCl.  $\gamma$  is assumed to be 0.01 meV. LB means lower branch, imaginary part of which is very small. UB means upper branch. Its imaginary part above  $\Omega_L$  and real part below  $\Omega_L$  are also small.

図 1-2 ポラリトン分散曲線 (質量無限大の場合)



Dispersion curve for an infinite translational mass model (Lorentz model). Other parameters are set equal to those of Fig. 1-1.

かなる関数系を持ちうる。誘電関数には、それがどんな関数系になっていようと、電磁場に対する応答関数という観測に直接かかる量としての意味が常にある。しかし、 $\epsilon = (c\mathbf{k}/\omega)^2$  の解はいつでもポラリトンとして意味をもつわけではない。「準粒子」というイメージがよいときもあるだろうが、いつでもよいとはかぎらない。

CuCl の Z<sub>3</sub> 励起子共鳴領域の光学的性質では、ポラリトンという準粒子の描像が非常によい。その重要なあらわれの一つが、「波束が安定」ということである。ある運動量、従ってエネルギーを中心とした波束を構成したときそれがある程度安定に存続できるということは、「粒子」というイメージを持つことの重要な根拠である。この点はピコ秒パルスの伝播の測定で直接実験的に確かめられている<sup>14,15)</sup>。

CuCl の励起子ポラリトンで波束が安定に伝播することができるのは、一つには、空間分散効果による。励起子の場合、並進運動のエネルギー  $\hbar^2\mathbf{k}^2/2M$  を持つことにともなって、誘電関数  $\epsilon$  は

$$\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_B + \frac{4\pi\alpha_0\Omega_T^2}{(\Omega_T + \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2M})^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.3)$$

のように  $\mathbf{k}$  依存性を持つことになる<sup>16)</sup>。 $\gamma$  は現象論的にとりいれたダンピング定数である。この空間分散によって、 $\mathbf{k}$  は  $\omega$  の多価関数になり付加境界条件の問題<sup>17)</sup>が生じるほか、発光におけるボトルネック効果<sup>18)</sup>など興味深い現象が起きる。後者については、第4章で取り上げるが、今はこれらについては述べない。ここでは、式(1.3)を用いて、波束の安定性について述べるにとどめる。式(1.3)にCuClのパラメーターを代入し、 $\omega$  を実数、 $\mathbf{k}$  を複素数 ( $\mathbf{k}_R - i\mathbf{k}_I$ ) として解いた式(1.2)の解、すなわち分散関係を図1-1に示した。ただし、 $\gamma = 0.01 \text{ meV}$  とした。比較のために、質量  $M$  を無限大とし、他のパラメーターは同じにしたときの分散関係も図1-2に示した。

図1-2では、 $\mathbf{k}$  は  $\omega$  の一価関数になっている。 $\Omega_T$  よりもある程度低エネルギー側では準粒子の描像がよいが、 $\Omega_T$  の近傍 ( $\Omega_T \pm \gamma$ ) では分散関係は急激に変化し、しかも  $\mathbf{k}$  の虚部が実部と同程度の大きさをもつ吸収的な領域となる。虚部が実部と同程度ということは、波は一波長進む間に  $e^{-2}$  も減衰してしまうということであり、この領域では波束は不安定で準粒子としての見方がよくない。その高エネルギー側



の $\Omega_L$ までの領域の、実部がほぼゼロのモードはエヴァネッセントモードと言われる。これは、結晶内でエネルギーを運ばないモードで、結晶の境界で全反射に寄与する。 $\Omega_L$ よりも高エネルギー側では光は分極の共鳴効果の影響をあまり受けず、純粋に光的な性格をもつ。結局、モードは準粒子的 $\rightarrow$ 吸収的 $\rightarrow$ エヴァネッセント $\rightarrow$ 光的と変化する、ポラリトンが準粒子として重要になるのは $\Omega_T$ よりもある程度低エネルギー側の領域だけである。

一方、図1-1をみると、下枝ポラリトンは、 $k$ の実部が大きくなるのに対して虚部は小さく常にはばゼロの値をとっている。しかも分散関係には $\gamma$ に相当するような鋭い構造は現れない。従って、波束が安定で準粒子の描像が非常によく、そのうえこのモードはずっと低エネルギーから $\Omega_L$ よりも上まで連続的に存在する。上枝ポラリトンは、 $\Omega_L$ よりも低エネルギーではエヴァネッセントモード、高エネルギー側では光的なモードになっている。空間分散効果のために、ポラリトンという準粒子的な伝播モードと、エヴァネッセント $\rightarrow$ 光的と変化するモードが分離しているのがある。

### 1-3. 励起子分子<sup>19)</sup>

いくつかの半導体では、二つの励起子の間に引力が働いて、それらの束縛状態が安定に存在する。この状態は励起子分子 (Biexciton、あるいは Excitonic Molecule) と呼ばれている。励起子分子は、厳密には、二つの電子と二つの正孔との束縛状態である。しかし、励起子分子の束縛エネルギー (励起子二つ分のエネルギーと励起子分子のエネルギーの差) が励起子の束縛エネルギーに比べて小さい様な場合、二つの励起子の間の相互作用を摂動として扱って、近似的に二つの励起子の束縛状態として記述することができる。

CuCl は、励起子分子の研究においては代表的な物質である。CuCl の励起子分子の場合、励起子分子と励起子の束縛エネルギーは、それぞれ  $32\text{ meV}$ <sup>20)</sup> 及び  $190\text{ meV}$ <sup>21)</sup> であり、この記述がよくあてはまる。

励起子分子の光学的性質は、非常におもしろい。

励起子分子は、二つの励起子の衝突によって生成される他、励起子状態からの一光子吸収 (誘導吸収) によって、あるいは、直接の二光子吸収によっても作られる。この誘導吸収や二光子吸収は、励起子と励起子分子の間の遷移が励起子分子の大きな半径の中のどの単位胞でも起こりうるのでその分だけ振動子強度が大きくなり、効率よく起こる<sup>22,23)</sup>。これは、巨大振動子効果<sup>24)</sup>と呼ばれる。さらにこの二光子吸収は、巨大振動子効果に加えて中間励起子状態の共鳴効果が働くことのために、通常の二光子吸収に比べて非常に効率がよく、巨大二光子吸収と呼ばれる。

CuCl の最低励起子分子状態は $\Gamma_1$ 対称性 (全対称の対称性) を持つ<sup>25)</sup>。励起子状態は $\Gamma_5$ 対称性 (ベクトルの対称性) であり、基底状態もあわせて、 $\Gamma_1 - \Gamma_5 - \Gamma_1$ という対称性になる。CuCl では $\Gamma_5$ 励起子状態も等方的であり、ちょうど原子分光に登場する S-P-S 三準位系の様に<sup>26)</sup>単純な対称性を持つのである。それにしたがって巨大二光子吸収は、互いに平行な直線偏光か逆回りの円偏光をもつ二光子について許容で、互いに直交する直線偏光や同じ向きの円偏光をもつ二光子について禁制という、美しい偏光選択則を持つわけである。このようにきれいな偏光選択則を持つ三つの状態の存在が、バラエティーに富んだ光学非線形性を生み出す。中間の励起子状態は、前節で述べたように励起子ポラリトンを構成している。従



って、二光子吸収や励起子による一光子吸収という表現は近似的な表現であって、正確には二つのポラリトンの消滅に伴う励起子分子生成として統一的に扱うべき現象である。ただし、説明や議論の簡便を優先して、可能な場合には、励起子や光といった概念を用いることが多く、本論文でもそのようにする。

さらに注目したいのは、 $k$ 空間分光が可能になるという点である。例えば、普通の励起子系では、光学的遷移に関与するのは $k=0$ のところの励起子だけである。これは、光の波数が小さいことと波数保存則による。 $k$ が大きいところの励起子を光で調べるにはフォノン単位などを利用しなければならない。ところが、今の場合 $k$ の大きい励起子ポラリトンから励起子分子への遷移やその逆過程により、 $k$ の大きな励起子分子に迫ることができる。また、 $k$ の大きい励起子ポラリトンにも迫ることができる。実際そのようにして、励起子ポラリトンの分散がブリルアンゾーンの五分の一までの領域で光学的に観測されている<sup>10)</sup>。フォノン単位を利用することと違って、自由に制御できる光だけを使えばよいというメリットは大きい。 $k$ 空間のいろいろな状態を区別して調べることができるのである。

この様に、CuClの励起子分子は、光遷移の効率がよく、対称性がよく、 $k$ 空間での記述がよいので、固体物理学や光学や量子力学の問題を議論する格好の舞台を提供する。

励起子分子は、一つの光子を放出して、励起子状態へと遷移する。この、輻射緩和のときに放出される光を、M発光と呼ぶ。そのスペクトルや時間応答は励起子分子の緩和を調べる上で、大変重要な情報を与える。実際、励起子分子の存在はM発光によって初めて確かめられた<sup>27,28)</sup>。また、M発光自身が興味深い過程である。M発光にも、巨大振動子効果が働くはずであるが、その輻射寿命はどのくらい速いのか？二光子共鳴励起したときにでてくるM発光は、共鳴ラマン散乱なのか？ミラミセンスなのか？

励起子分子の緩和においては、フォノン緩和も興味深い。それは、素励起とフォノンの相互作用の典型になっている。励起子分子の緩和過程は、励起子の緩和の特徴を多く引き継いでいるだろう。励起子分子の内部の二励起子間の相互作用が、格子の変形など緩和に寄与する他の相互作用の影響を強く受けない限り、それは当然期待されることである。励起子分子とフォノンとの相互作用は、励起子二つとフォ

ノンとの相互作用のように行われると期待される。さきに述べたように、励起子分子は $k$ 空間での分光測定が容易である。従って、素励起のフォノン緩和が $k$ 空間においてどの様にかかるのかを問う上で好都合なのである。

これら、励起子分子の緩和についての研究は、これまでも様々になされているが、光源の制約から、強励起効果を取り除くことがきわめて困難であった。しかし、これらの基本的な問いにきちんと答えるには、派生的なよけいな効果の起こらない、弱励起下での測定がどうしても不可欠なのである。本研究で、励起子分子の弱励起下での緩和を調べるのは、そのような事情による。

励起子分子には、強励起下でのボーズ凝縮の可能性<sup>29)</sup>や、二光子共鳴に起因する光学非線形性を利用した光のスウィーピング、高速光スイッチ、光双安定性<sup>30,31)</sup>など、基礎・応用の両面からの関心がますますもたれる。弱励起下での励起子分子の基本的な理解が、今後の研究の基礎となるのである。



## 1-4. 本論文の構成

本論文は、前節までで提起された問題を明らかにするため、CuCl単結晶中の励起子ポラリトンと励起子分子を対象にピコ秒時間分解分光法を用いて行った一連の実験研究の報告である。以下、次のような構成で章を設けて記述する。

第2章では、試料として用いたCuClの基本的な特徴について述べる。

CuClがどうしてワニエ励起子系の典型としてこの実験研究に都合よく用いられるのか、バンド構造に基づいて説明する。また、本研究で解析に用いる基本的な物性パラメーターの、現時点で最も信頼できる値をまとめる。後半では、CuCl薄片単結晶試料の作製方法と評価のための予備実験について述べる。

第3章では、実験に用いた装置と測定方法について述べる。まず、光源について、すなわち高繰返し紫外域波長可変ピコ秒光の発生法と装置について、図を中心に詳述する。次に本研究の中心となる、分光器とシンクロスキャンストリークカメラを用いた時間分解発光測定法について説明し、時間分解・周波数分解をする上での問題点・解決策についても述べる。それから、四光波混合などの2ビームを用いた時間分解非線形分光測定法について述べ、最後にクライオスタットについてふれる。

第4章から第8章で、実験の内容を説明する。各章は、問題意識をもう一度具体的に述べた上で測定条件と結果を記述し必要に応じて考察を行うという構成をとり、一章ごとに話を完結させながら説明する。

第4章では、ポラリトンの発光過程を調べる。ポラリトン発光は、ポラリトンのエネルギー分布の単なる投影ではなく、ポラリトンのエネルギー的及び空間的運動の両方を反映することを十分に認識し、両者をできるだけ分離して観測できるよう工夫して実験を行う。緩和が小さいとき、大きいとき、さらにその中間のときに、ポラリトン発光の時間応答がどの様に変化するかをみる。

第5章では、ポラリトンの四光波混合過程を調べる。ポラリトンの波束が安定に

伝播し後に分極の自由振動を残さないことが、四光波混合測定でどの様に問題になるのかを考察し、実験で示す。光スイッチングへの応用についても考える。ここで考察は、第8章でパルス幅測定や高速偏光スイッチングを議論する際の下地となる。

第6章では、励起子分子の輻射緩和とフォノン散乱について、時間分解発光測定を行って調べる。弱励起下での測定の重要性を示し、新たにわかった50 psという短い輻射寿命や、0.72 eVという小さな変形ポテンシャルエネルギーについて報告する。これらについては、さらに巨大振動子効果に関する理論との比較、フォノン散乱に関する過去の報告との比較なども行って考察する。また、かつて盛んに議論されたラマン散乱とルミネッセンスの区別の問題、励起子や励起子分子のボーズ凝縮の問題についても新たに得られた実験結果をもとにコメントする。

第7章では、励起子分子に関する二光子共鳴四光波混合測定を行って、前章の発光測定の結果と比較する。励起子分子の位相緩和について、バンドモデルに基づくミクロスコピックな解釈を試み、考察を行う。

第8章では、励起子分子の二光子共鳴に起因する光学非線形性の時間応答を利用した、微弱紫外光のパルス幅測定と、高速偏光スイッチングについてデモンストレーションを行い、考察を加える。

最後に、第9章で、本研究のまとめを行い、今後に残された課題と将来の展望についてふれる。



## 第2章 試料

2-1. CuClの基本的性質<sup>32)</sup>

本研究に用いた試料は、塩化銅(I) CuClの、薄片単結晶である。本節ではCuClの結晶構造、バンド構造、励起子・ポラリトン・励起子分子の構造などの基本的性質について記述する。

CuClは、680 K以下で閃亜鉛鉱(ZB: Zincblende)型の結晶構造をもつ直接遷移型半導体である。Td型の対称性に属し、等方的であるが空間反転対称性は無い。

伝導帯は、主にCu<sup>+</sup>4s軌道からなり、その対称性は $\Gamma_1$ (軌道部分)  $\times$   $\Gamma_6$ (スピン部分) =  $\Gamma_6$ である。

価電子帯は、主にCu<sup>+</sup>3d軌道(75%)とCl<sup>-</sup>3p軌道(25%)の混成であり、対称性は $\Gamma_8$ (軌道部分)  $\times$   $\Gamma_6$ (スピン部分) =  $\Gamma_7 + \Gamma_8$ である。この $\Gamma_7$ と $\Gamma_8$ のバンドはスピン軌道相互作用により分裂しているのであるが、特徴的なことは、その分裂が約70 meVと小さめであることと、他のZB型半導体と異なって $\Gamma_7$ の方がエネルギーが高いことである<sup>33)</sup>。これは、3d軌道と3p軌道とでスピン軌道相互作用の符号が逆になっていることによる。これによって、重い価電子と軽い価電子とをもつ $\Gamma_8$ バンドではなく、軌道縮重のない単純な $\Gamma_7$ バンドが価電子帯の上端に来る。このことのために、CuClでは最低励起子状態の構造が、非常に単純になっている。

$\Gamma_7$ 価電子帯- $\Gamma_6$ 伝導帯に作られる励起子をZ<sub>3</sub>励起子、 $\Gamma_8$ 価電子帯- $\Gamma_6$ 伝導帯に作られる励起子をZ<sub>1,2</sub>励起子と呼ぶ。CuClの励起子は、多くの無機半導体同様にワニ型である。したがって、CuClではZ<sub>3</sub>励起子のn=1状態(1s状態)が最低励起子状態になる。Z<sub>3</sub>1s励起子の構造は、 $\Gamma_6$ (伝導帯)  $\times$   $\Gamma_7$ (価電子帯)  $\times$   $\Gamma_1$ (1s包絡関数) =  $\Gamma_5 + \Gamma_2$ の様に分かれ、このうち $\Gamma_2$ は純粋なスピン三重

項励起子で光遷移禁制である。 $\Gamma_5$ は空間ベクトルと同じ対称性で、この励起子は、縮重の無い縦波励起子と二重に縮重した横波励起子とからなる。

以下、Z<sub>3</sub>励起子と言うときは、 $\Gamma_5$ 対称性の1s励起子状態を指す。

CuClのZ<sub>3</sub>励起子共鳴領域では、低温で、ポラリトン描像がよく成り立つことが知られている。その分散関係は、ポラリトンの二光子励起<sup>34)</sup>や励起子分子への二光子遷移<sup>35)</sup>、二光子共鳴ラマン散乱<sup>33)</sup>などの測定により調べられ、精密に決められている。それは、式(1.3)で $\eta=0$ とおいたものと、式(1.2)で非常によく表される。そして、ポラリトンのピコ秒波束が、この分散関係にしたがって群速度伝播することも確かめられている<sup>14,15)</sup>。

注目すべきは、Z<sub>3</sub>励起子共鳴領域全域、特にダンピングの強いLTギャップ領域の全域において分散関係が実測されていることと、縦波励起子エネルギーより上の領域で上枝と下枝のポラリトンが両方とも観測されていることである。

この後者の特徴により、付加境界条件の問題がこの系で大いに研究された。この系では、励起子の存在確率、従って分極が結晶表面でゼロになるというPekar型の付加境界条件<sup>17)</sup>が、現象を比較的よく説明する。

CuClの励起子分子の存在は、M発光の観測により最初に確かめられた<sup>27,28)</sup>。二光子吸収による生成も観測され<sup>20)</sup>、そのエネルギーや対称性( $\Gamma_1$ )が決められた。その分散関係も、二光子共鳴ラマン散乱測定など<sup>35,36)</sup>によって精密に求められている。

励起子分子の二光子共鳴に起因して、様々な非線形光学現象が観測されている。二光子吸収<sup>20,37)</sup>や二光子共鳴ラマン散乱<sup>38)</sup>もその例であるが、他に、四光波混合<sup>39)</sup>、偏光回転<sup>40)</sup>、光双安定性<sup>41,42)</sup>などが知られている。

CuClの基礎的なパラメーターを、表2-1にまとめておく<sup>20,21,43-49)</sup>。

なお、CuClの励起子ポラリトンや励起子分子に関する約5年前までの研究成果は、その研究の主導的立場にあった二つのグループのリーダー、Grun et al.<sup>50)</sup>とUeta<sup>51)</sup>によるそれぞれの解説がある。

表 2-1 CuCl のパラメーター

結晶構造 ZB型 T <sub>d</sub> <sup>2</sup> 対称性		(文献)
格子定数	0.5409 nm	43
単位組成あたりの体積*	$v = 3.96 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$	
密度	$\rho = 4.136 \text{ g/cm}^3$	44
音速 (LAフォノン)	$u = 3.6 \times 10^5 \text{ cm/s}$	45
LOフォノンエネルギー	$\hbar\omega_{LO} = 25.9 \text{ meV}$	46
TOフォノンエネルギー	$\hbar\omega_{TO} = 20.2 \text{ meV}$	46
Z <sub>1,2</sub> 励起子 (Γ <sub>5</sub> 対称性, n=1)		
横波励起子エネルギー	3.2754 eV	47
Z <sub>3</sub> 励起子 (Γ <sub>5</sub> 対称性, n=1)		
横波励起子エネルギー	$\hbar\Omega_T = 3.2022 \text{ eV}$	35, 36
横波励起子有効質量	$m_T = 2.3 m_0$	35, 36
縦波励起子エネルギー	$\hbar\Omega_L = 3.2079 \text{ eV}$	35, 36
縦波励起子有効質量	$m_L = 3.14 m_0$	35, 36
LT分裂エネルギー	$\Delta_{LT} = 5.7 \text{ meV}$	35, 36
束縛エネルギー**	$G_{ex} = 190 \text{ meV}$	21
ボーア半径**	$a_{ex} = 0.703 \text{ nm}$	48
下地の誘電率	$\epsilon_B = 5.59$	35, 36
変形ポテンシャルエネルギー	$E_d = -0.4 \text{ eV}$	49
励起子分子 (Γ <sub>1</sub> 対称性)		
励起子分子エネルギー	$2\hbar\Omega_m = 6.3722 \text{ eV}$	35, 36
有効質量	$m_{mol} = 5.29 m_0$	35, 36
束縛エネルギー	$G_{mol} = 32 \text{ meV}$	20
ボーア半径***	$a_{mol} = 0.95 \text{ nm}$	

注)  $m_0$ は自由電子の質量。\*)単位格子体積の  $1/4$ 。\*\*)励起子エネルギーは水素原子様系列式には正確には合わないでこれらは一つの目安に過ぎない。\*\*\*)励起子分子の波動関数は水素原子様ではない。 $a_{mol} = \hbar (m_{mol} G_{mol} / 2)^{-1/2}$ より計算した値。

## 2-2. 試料の準備

測定に用いたCuCl薄片単結晶試料は、結晶成長、取り付け、試料チェックの繰り返しを行って良いものを選び準備した。

単結晶成長用の原料は、市販のCuCl特級粉末を3回真空蒸留した後、60パスのゾーンメルティング精製をしたものである。

単結晶成長は、気相法により行った。予め良く洗いベークした管径20mmφの石英ガラス管の端に耳かき一杯程度のCuCl原料をいれ、数cmHgから数十cmHgの水素ガスまたはアルゴンガスをバッファーとして詰めて封じ、電気炉にいて原料部分が融点の420°Cよりやや低めになるように温度を設定して5日程度放置すると、炉の入口近くに結晶が成長する。

そこから、数mm<sup>2</sup>程度の面積をもつきれいな板状結晶を外観で選び、応力によって結晶を損傷しないように注意して取り出し、真鍮製のカセットに納める。カセットは、約1mmφの窓穴の開いた表板・裏板と、0.1~0.2mm厚のスペーサー板からなり、結晶はその隙間に応力のかからない状態ではいる。

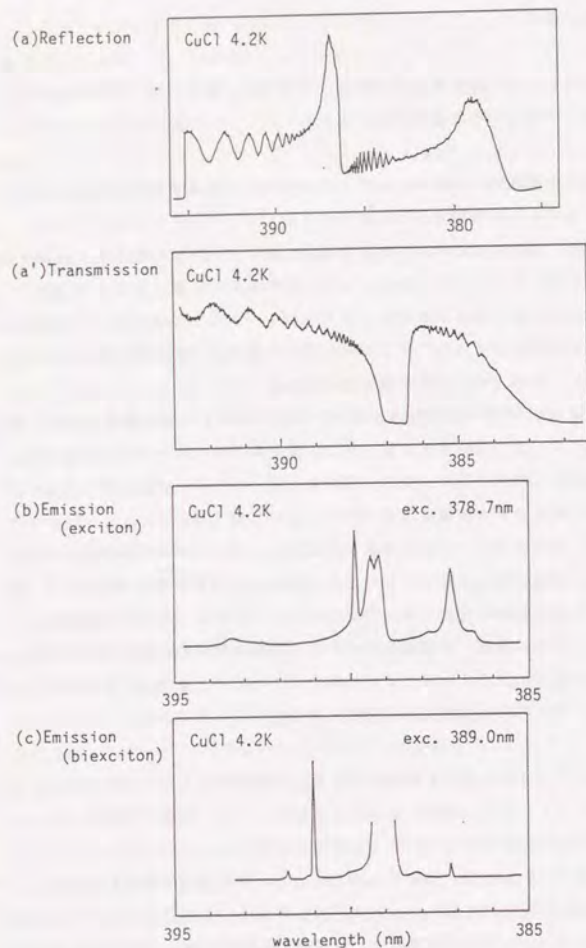
CuClは、水分や銅合金以外の金属との接触により、容易に化学変化を起こしてしまうので、成長の準備の際や、取り付け、保存には注意を要する。試料は、デシケーター中を真空乾燥空気に入れて、その中に保存する。低温での測定を行っても、常温-ヘリウム温度-常温というサイクル自体では試料の劣化はさほど無いが、その過程で湿気にさらされるとすぐに劣化してしまう。注意深く取り扱い、5回程度あるいはそれ以上の繰り返し測定にも用いることができる。

このようにして得られた試料を評価するための予備測定として、試料を液体ヘリウムに浸して、(a)反射(透過)スペクトル測定、(b)励起子発光スペクトル測定、(c)励起子分子発光スペクトル測定などを行った。

(a)の反射スペクトルは、高圧キセノンランプからの白色光を試料に照射し、反射光を50cmの分光器を用いてスペクトル分解能0.05nmで分光し、光電子増倍管とピコアンメーターで測定する。縦波励起子エネルギーのところの落ち込み、横波励起子エネルギーあたりの丸み、干渉縞のコントラストと一様性などが



図2-1 反射、透過、励起子発光、励起子分子発光のスペクトル(1)



Reflection (a), transmission (a'), exciton photoemission (b), and biexciton photoemission (c) spectra of a high-quality CuCl sample of  $2.6\mu\text{m}$  thick at 4.2K. (a) and (a') are measured with Xe lamp. (b) and (c) are excited with picosecond pulses obtained by sum-frequency mixing of cw mode-locked laser pulses.

ら、試料の面精度、層状欠陥の存在、励起子の緩和の程度などを判断する。また、干渉縞の間隔から試料の厚みを知ることができる。薄い試料では、透過スペクトルも試料の評価の参考となる。

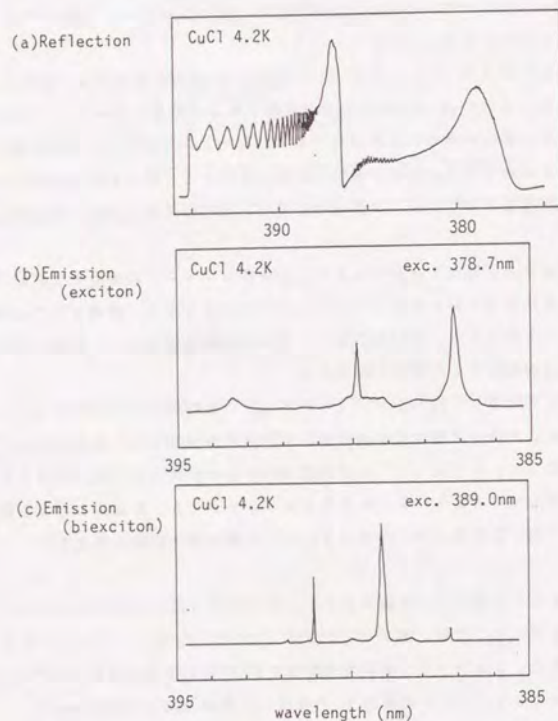
(b) の励起子発光スペクトル測定というのは、 $Z_3$ 励起子帯のずっと高エネルギー側を励起したときの $Z_3$ 自由励起子や束縛励起子からの発光のスペクトル測定である。光源は、ピコ秒レーザーの和周波光である。スペクトルのうち、束縛励起子発光の様子は、不純物や欠陥の濃度や種類を敏感に反映する。自由励起子発光の形、特に前方散乱配置でのLTギャップ領域の強度は、緩和の程度と試料の厚さを反映する。

(c) の励起子分子発光スペクトルとは、ピコ秒レーザーの和周波光で励起子分子を二光子共鳴励起した時の発光スペクトルである。そこから、励起子分子の緩和の程度を知ることができる。励起光のエネルギーが束縛励起子の一つに近いため、悪い試料では束縛励起子の共鳴発光が現れる。

第4章、第6章で詳しく述べるが、(b)や(c)の時間応答の意味するところが解ってからは、そこから励起子の緩和や励起子分子の緩和をより敏感に知ることができるようになった。とくに(b)の自由励起子発光の時間分解では、試料の表から裏までを伝播してくるポラリトンの運動を見ることができ、散乱体の存在を試料全体にわたって調べられるので、非常にきびしい判断基準で試料を評価することができる。

図2-1、2に、品質が良く実際に第4章以下で測定に用いた二つの試料についての測定結果を示した。なお、図2-1、2の(b)で、 $387.1\text{ nm}$ の発光帯が自由励起子発光、 $389.2\text{ nm}$ の発光帯は $I_2$ と呼ばれる束縛励起子の発光、 $389.8\text{ nm}$ のシャープな発光線は $I_1$ と呼ばれる束縛励起子の発光である。 $393.4\text{ nm}$ には2LOフォノンサイドバンドが見られる。1LOフォノンサイドバンドの位置は $390.2\text{ nm}$ であり、 $I_1$ や $I_2$ のすそと重なってしまうのであまりはっきりとはわからない。

図 2-2 反射、励起子発光、励起子分子発光のスペクトル (2)



Reflection (a), exciton photoemission (b), and biexciton photoemission (c) spectra of a high-quality CuCl sample of  $7.6\mu\text{m}$  thick at 4.2K. (a) is measured with Xe lamp. (b) and (c) are excited with picosecond pulses obtained by sum-frequency mixing of cw mode-locked laser pulses.

## 第3章 実験方法 (52-56)

## 3-1. 光源

光源の概念図と実際の配置図を図3-1、2に示した。

連続波発振 (cw) モード同期ネオジウムドープイットリウムアルミニウムガーネット (Nd:YAG、発振波長  $1.064\mu\text{m}$ ) レーザーの出力光は、第二高調波発生 (SHG) 用結晶 (KTP:  $\text{KTiOPO}_4$ ) で二倍の周波数の光 (波長  $532\text{nm}$ ) に変換され、波長可変の同期励起色素レーザー (色素: ローダミン 6G、発振波長  $580-630\text{nm}$ ) の励起に用いられる。第二高調波 (SH光) に変換されずに KTP を透過してきた YAG レーザーの基本波と、色素レーザーの出力光は、偏光やタイミングを合わせた上で、和周波発生 (SFG) 用結晶 (BBO:  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  あるいは  $\text{LiO:LiIO}_3$ ) に入射され、混合される。発生した紫外光は、プリズム (ペランプロカプリズム) で、混合されなかった YAG レーザー光や色素レーザー光と分離され、取り出される。

この光源は、ローダミン 6G を用いた効率の良い色素レーザーと、SHG の残りの基本波の有効利用で、パワー的に有利であるほか、色素の交換などの手間がかからないという利点をもつ。

紫外光の典型的な性能は、繰り返し  $82\text{MHz}$ 、平均パワーが  $5\text{mW}$ 、パルス幅約  $8\text{ps}$ 、 $375-395\text{nm}$  で波長可変で、スペクトル幅が約  $0.2\text{nm}$  であった。このとき、ピークパワーは  $8\text{W}$  となり、直径  $50\mu\text{m}$  に絞られたとするとピークパワー密度は  $400\text{kW}/\text{cm}^2$  になる。1パルスあたりでいうと、エネルギーは  $60\text{pJ}$ 、光子数は  $1.2 \times 10^8$  個に相当し、直径  $50\mu\text{m}$  に絞られたとすると光子密度は  $6 \times 10^{12}$  個/ $\text{cm}^2$  になる。

なお最近では、非線形結晶の更新などにより、 $10\text{mW}$  以上の平均パワーも得られるようになった。

短パルス化が必要なときには、YAG レーザーの出力光 ( $1.064\mu\text{m}$ ) を、光ファイバーと回折格子を用いてパルス圧縮する。紫外光の平均パワーは  $1\text{mW}$  程度になるが、パルス幅は約  $1\text{ps}$  まで短くなる。



スペクトル幅を狭くしたいときは、色素レーザー中に波長選択素子を追加する。  
スペクトル幅は約0.05nmに狭くなる。

光源の各部、すなわち、YAGレーザー、SHG、色素レーザー、オートコリレーター、パルスコンプレッサー、SFGの構成などについては、図3-3から図3-7に示した。以下で、性能や特徴、注意点、問題点などについて補足する。

#### YAGレーザー：

パルス時間幅100ps弱で波長1.064μmの赤外光パルスを、繰り返し82MHz、3.2A電流供給で8W、3.0Aでは6.5Wの平均パワーにて出力することができる。

3.0A供給時で、図3-3中の4～6を取り除いてマルチモードcw発振させたときのパワーが2.8W、これに6の光音響モードロッカーを挿入したとき（モード同期はかけない）で2.8W、さらに5の石英ガラス板を挿入して偏光選択をして1.8W、さらに4のピンホールでTEM<sub>00</sub>シングルモード発振にすると8.5W、これにモード同期をかけて安定動作するように調整すると6.5Wとなる。

モードロッカーへの入力パワーを上げると、パルス時間幅を90ps程度に狭くできるが、安定性が悪くなる。安定性を優先して、若干長めの時間幅にして使用する。モードロッカーの挿入角度も安定性に強く影響する。

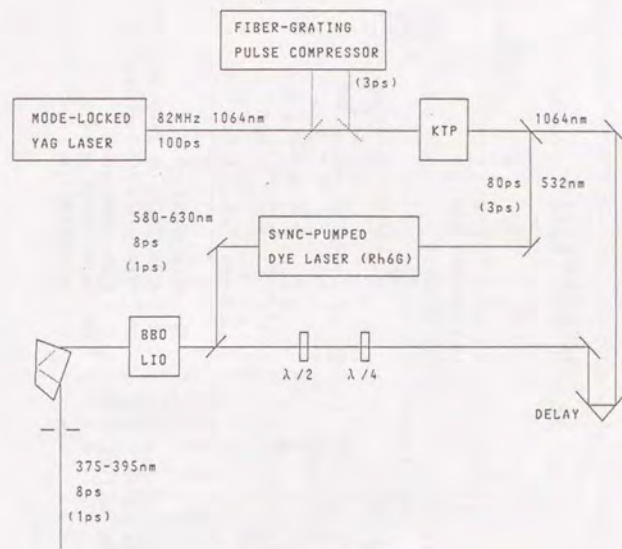
長時間運転した場合、室温や冷却水の温度が変化する。膨張による共振器長の変化はエンドミラーにつけたマイクロメーターでときどき補正すればよいが、モードロッカーの温度変化によって光音響素子と入力のアンプ系とのマッチング条件が変化するらしく、またRF発振器をもう一台のYAGレーザーと共用していることもあって条件が一定せず、初期のアラインメントのみで長時間安定した出力を得ることは難しい。

#### 第二高調波発生（SHG）：

SHG用結晶としてはKTP（KTiOPO<sub>4</sub>）を用いている。

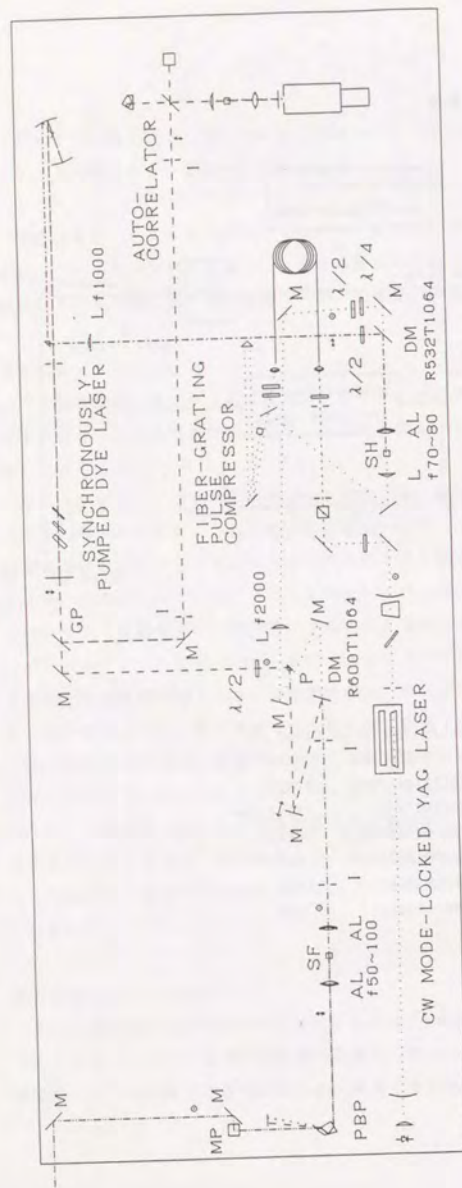
KTPは、タイプII位相整合条件（正常光+異常光→異常光）で大きな非線形光学定数、広い位相整合許容幅が得られ、破壊しきい値が高く化学的に安定なので広

図3-1 光源の概念図



#### SPECIFICATION OF UV LIGHT

REPETITION RATE	82MHz
TUNABILITY	375-395nm
PULSE DURATION	5-10ps
(COMPRESSED)	1ps
AVERAGE POWER	10mW
(COMPRESSED)	1mW



L Plano-convex lens  
 AL Achromatic lens  
 SH Second-harmonic-generation crystal (KTP)  
 SF Sum-frequency-mixing crystal (BBO, or LiO)  
 $\lambda/4$  Quarter-wave plate  
 $\lambda/2$  Half-wave plate  
 M Mirror with high-reflection coating  
 DM Dichroic mirror  
 MP Mirror pair for image rotation  
 GP Glass plate for beam sampling  
 P Right-angle prism  
 PBP Pellin Broca prism  
 I Iris diaphragms

図3-2 光源の配置図 (全体)

図3-3 連続波発振モード同期YAGレーザー



## CW MODE-LOCKED YAG LASER

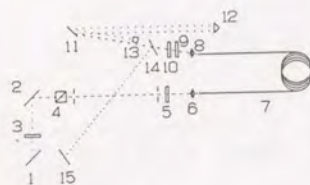
100 ps 82 MHz 6.5 W (30 A 供給時) 8 W (32 A 供給時)

1. 凹ミラー  $f=2000$   $R \sim 100\%$   
差動マイクロメーター付き可動ステージとインバーロッドで共振器長を調節
2. 凸ミラー  $f=-1200$
3. Nd:YAG レーザーヘッド (Quantronix model 416)  
カタログ値: TEM<sub>00</sub>モード  $1/e^2$ 径=0.7φ 14W (cw)  
・4φ×76 Nd:YAG ロッド ARコート付き  
・Kr アークランプ  
・ランプハウス 金コート付き精円面鏡  
・電源及び冷却水循環装置
4. モード選択用ピンホール 1.7φ
5. 石英ガラス板 ※ここだけ側面図になっている  
偏光選択用にブリュースター角に付ける
6. AOモードロッカー (レオニクス ML352/3008-30-special)  
41.050 MHz/1.06μm  
・SWR&パワーメーター (WELZ SP220)  
1.8-200 MHz  
・パワーアンプ (R&K A-100-10S)  
35-50 MHz 40dB-10Wmax  
・AOモードロッカーコントローラー (Quantronix 352ENC)  
SIGOUT端子から信号をとってRF発振器として使用
7. 平凸レンズ  $f=100$  BK7
8. 高速フォトディテクター (Antel AR-S2)  
立ち上がり時間 35 ps  
・電源、電流計  
・サンプリングオシロスコープ (岩通 SAS-6018)  
DC~12.4 GHz (10 ps/div.)





図 3-7 光ファイバー・回折格子パルスコンプレッサー



## FIBER-GRATING PULSE COMPRESSOR

1. 全反射ミラー (R=99% 1.06μm 45° 入射)  
リセックパルスステージに載せてあり、除去・再配置ができる。
  2. 全反射ミラー (R=99% 1.06μm 45° 入射)
  3. 1/2波長板 1.06μm用 ARコート付き
  4. 偏光プリズム (グラシーラー型)
  5. 1/4波長板 1.06μm用 ARコート付き
  6. 対物レンズ f=10  
光ファイバー集光用、赤外レーザーダイオード用、ARコート付き
  7. 偏波面非保持単モード光ファイバー (超食電線)  
9μm径 長さ20m 結合効率60~70%
  8. 6と同じ
  9. 5と同じ
  10. 5と同じ
  11. 回折格子 1.06μmパルスコンプレッション用  
(American Holographic AH-PC-1060-P2)  
金コート 34mm×34mm リトロ角64.29° (1700本/mm)  
回折効率~90%
  12. 直角プリズム 20×20 1.06μmARコート付き  
大体の位置は計算で見積る。あとは、パルス幅が最小になるよう実機に前後に動かして良い位置を探す。
  13. 直角プリズム 10×10 1.06μmARコート付き (縦置き)  
ビームの高さを低く変えて、同じパスを戻す。
  14. 全反射ミラー (R=99% 1.06μm 45° 入射)  
低いパスを戻ってきたビームをはねる。
  15. 1と同じ
- ビーム: 8→9→10→11→12→11→13→11→12→11→14→15

く用いられている。f=80mmのレンズを用い、結晶の長さが5mmのとき、上記の平均パワー8Wの1.064μm光に対し、パルス時間幅70ps、平均パワー0.9WのSH光(波長532nm)が得られる。また、結晶の長さを10mmにしたところ、1.064μmの平均パワー6.5Wに対し、1.1WのSH光が得られた。

結晶からでてきた光は、ダイクロイックミラーで1.064μm光とSH光とに分けられる。SH光の偏光は直線偏光だが、透過後の1.064μm光の偏光は主軸の傾いた楕円偏光になっているので、1/2波長板と1/4波長板で縦直線偏光に戻す。ただし、入射面と出射面の平行度が悪かったりワークオフが大きい場合には、常光と異常光とが空間的に分離してしまう。そうすると透過した1.064μm光は楕円偏光とは見せなくなり、波長板で偏光を揃えることはもちろんでなくなるので注意を要する。

## 同期励起色素レーザー:

色素溶液は、ローダミン6Gのエチレングルコール溶液(2×10<sup>-3</sup>M)である。この色素は発振の効率がよいうえに、ダメージに強く一年以上も交換せずに用いることができる。上記の532nm光で同期励起し、1W入力の時、パルス時間幅約5~10ps、平均パワー300mW程度の出力が得られる。波長可変範囲は、およそ580~630nmである。

波長選択には、複屈折フィルター(c軸を面内に含む結晶石英板をブリースター角にのせる)を用いる。普段は、厚さ0.35mmと1.4mmの二枚の複屈折フィルターを用いて、波長幅約0.2nmとしている。厚さ5.2mmのものをさらに追加すると、波長幅は約0.05nmにまですることが出来る。ただし、時間幅はやや長くなり、パワーはやや低下する。

アラインメントの要領としては、励起光の吸収飽和とセルフフォーカシングを見ながら図3-5の凹ミラー2に対する色素ジェット7の位置を決め、色素からの蛍光を見ながら凹ミラー3の向きと位置を選び、ミラー4の向きを合わせて発振させ、4の位置(共振器長)も合わせる。さらに、パワーとモードが良くなるように微調する。励起光の透過や蛍光の様子は、うまく発振した時の様子を覚えておいてそれを再現するようにする。



このレーザーの問題点の一つは、循環用モーターの発熱によって色素溶液の温度が上がり粘性が変わってしまうので、条件が一定になるまでに時間がかかることである。

もう一つは、ダブルパルスで発振しやすいということである。これは恐らく、メインに発振しているパルスが色素ジェットを通り過ぎた後でも、色素の中にゲインが残っていて、サテライトパルスの発振が起こるためと思われる。メインパルスとサテライトパルスの時間間隔や相対強度は共振器長と共に変化する。自己相関波形を見ながら良いところを探す。

#### オートコリレーター：

色素レーザーがダブルパルスで発振していないか、室温の変化により共振器長がくるといっていないか、発振は安定しているかなどを知るために自己相関波形をモニターすることは重要である。

波形をリアルタイムにみたいので、コーナーキューブをスピーカーでふって波形をオシロスコープでモニターしている。直径100mm程度のスピーカーを使っている。安価ではあるが大きく安定には振れない。振動も問題になる。

#### パルスコンプレッサー：

光ファイバー中での自己位相変調を利用してパルスの周波数幅を広げ、群速度分散による線形チャープを回折格子で補正してやることでパルス圧縮をする。

性能としては、平均パワー6.5Wでパルス時間幅100psの入力に対し、パルス時間幅約3psの出力を平均パワー2.2Wで得ることができる。それに比べて、平均パワー約400mWのSH光が得られ(KTPの厚さ10mmのとき)、色素レーザーの出力はパルス時間幅が約1ps、平均パワーが約100mWとなる。ただし、安定性にはかなり問題がある。

安定性に関して問題になるのは、YAGレーザーへのオプティカルフィードバックとファイバー内での誘導ラマン散乱の発生である。

フィードバックというのは、ファイバーの端面からの反射光がYAGレーザーの共振器内へ戻ってしまい発振が不安定になる現象である。ファイバーの入口の面からの反射は偏光プリズムと1/4波長板で遮断することができるが、出口の面から

の反射はファイバーが偏波面非保持であるため遮断することができない。モードロッカーへの入力パワーを変えたりして、フィードバックの現れないわずかな状況を捜して使うことになるが、YAGレーザーの状態が一定しないためその状況を長時間維持するのは困難である。

自己位相変調を有効に起こすためには、高いピークパワーが要求されるが、そうすると誘導ラマン散乱が起こり易くなる。誘導ラマン散乱は、1.064μmの光のロスを生じさせ、パワーを低下させると同時に自己位相変調が起こるのを減らしスペクトルの広がりを妨げる。YAGレーザーの状態が一定しないと、誘導ラマン散乱が不安定に発生しパワーやスペクトルを不安定にしてしまう。

結局、フィードバックと誘導ラマン散乱は、YAGの不安定性を増幅する形で出力を不安定なものにしてしまう。従って現在のところ使い方としては、測定のアライメントを済ませておいて、光源を再調整し、光源が安定しているうちに測定を済ませなくてはならない。

なお、ここまでの各装置については、製品が市販されている。

#### 和周波発生(SFG)：

YAGレーザーからの1.064μm光と、同期励起色素レーザーからの580-630nmで波長可変の光とを、非線形光学結晶を用いて和周波混合し、375-395nmの紫外光を得る。

YAGレーザー光と色素レーザー光は、ダイクロイックミラー以降、時間的、空間的にできるだけ重なる様にアライメントする。偏光も、縦直線偏光に揃えておく。空間的な一致は、単に光軸の一致だけではなく、ビームのウエストサイズや共焦点パラメーターも一致させるようにする。

タイプI位相整合条件にしたがって、紫外光は横直線偏光で出てくる。ペランブロカブリズムは、入射角と出射角とがブリュースター角になるように設計されており、これを用いて、偏光と色分散とで紫外光だけを分離して取り出す。

非線形結晶としては、BBO(5mm厚)あるいはLIO(9mm厚)を用いた。これらは負の一軸性結晶(異常光の屈折率<正常光の屈折率)であり、タイプI位相整合条件(正常光+正常光→異常光)を満たすよう、入射面の法線ベクトルと結

晶軸 (z 軸) のなす角の大きさ  $\theta_m$  が、 $\theta_m = 2.9^\circ$  (BBO)、 $\theta_m = 42.7^\circ$  (LIO) となるようにカットされている。入射面には  $1.064 \mu\text{m}$  と  $600 \text{ nm}$  付近での、出射面には  $385 \text{ nm}$  付近での減反射コートが施してある。結晶の選択、カット、長さ、レンズの選択などの設計は、位相整合条件や効率の見積りと、破壊しきい値、許容幅、その他の性能、および価格、納期などを基準に行う。BBO、LIOでの和周波発生における、位相整合や効率の見積りなどの要点を、表 3-1 にまとめた<sup>57-60)</sup>。

この様にして得られた紫外光は、偏平な空間パターンをもつ。発生される紫外光が異常光であって、 $k$  ベクトルの方向 (正常光の進行方向と同じ) と進行方向 (ポインティングベクトルの方向) が異なるため、表 3-1 (g) に示した様に横に広がるものと考えられる。分光器のスリットが縦向きなので、励起光も縦長である方が望ましい。そこで、二枚のミラーを用いて像回転を行っている。

表 3-1 BBO、LIO における和周波発生

(MKSA単位系)

(a) 和周波混合の効率 ( $P: \text{W}$ ,  $n$ : 屈折率,  $l$ : 長さ,  $A$ : 断面積)

$$\eta_{\text{SFQ}} = \frac{P_{\omega_1+\omega_2}}{P_{\omega_1}} = \frac{(\omega_1+\omega_2)^2 l^2 d_{\text{eff}}^2}{2n_{\omega_1}n_{\omega_2}n_{\omega_1+\omega_2}} \left( \frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \frac{\sin^2(\Delta k l/2)}{(\Delta k l/2)^2} \frac{P_{\omega_2}}{A}$$

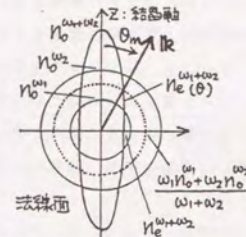
(b) タイプ I 位相整合 (BBO, LIO の場合)

負の一軸性結晶  $O+O \rightarrow e$ 

位相整合条件

$$n_e^{\omega_1+\omega_2}(\theta_m) = \frac{\omega_1 n_o^{\omega_1} + \omega_2 n_o^{\omega_2}}{\omega_1 + \omega_2}$$

$$\text{EFL: } \frac{1}{n_e(\theta)^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}$$

 $n_o^{\omega}, n_e^{\omega}$  の値は、セルマイヤー-ヴェルデの式から表で与えられる。(c) 有効非線形光学係数  $d_{\text{eff}}$ 

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \theta_m$$

(LIO: Class 6)

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \theta_m + (d_{11} \cos 3\phi - d_{22} \sin \phi) \cos \theta_m \quad (\text{BBO: Class 3})$$

(d) 角度許容幅

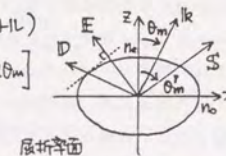
$$2 \cdot \Delta \theta_{\text{mis}} \cdot l = 2\pi \left| \frac{\partial k}{\partial \theta} \right|_{\theta_m}^{-1} \quad (\Delta \theta_{\text{mis}} \cdot l \leftrightarrow \frac{\sin^2(\Delta k_{\text{mis}} l/2)}{(\Delta k_{\text{mis}} l/2)^2} \sim \frac{1}{2})$$

$$\frac{\partial k}{\partial \theta} \Big|_{\theta_m} = -\frac{\omega}{2c} n_e^3(\theta_m) \cdot \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) \sin 2\theta_m \quad (\omega = \omega_1 + \omega_2)$$

(e) 異常光線の伝播 (波数ベクトルとポインティングベクトル)

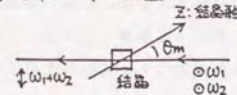
$$\theta_m' - \theta_m = \tan^{-1} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) n_e(\theta_m) \sin 2\theta_m \right]$$

(ウオウオ角)

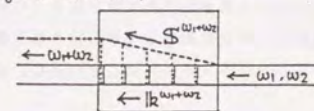


屈折率面

(f) 結晶のカットと配置



(g) ビームの広がり





## 3-2. 時間分解発光測定

発光の測定、特に時間分解発光測定について本節で説明する。測定結果は第4、6章で示す。

図3-8に測定系の概要を示した。

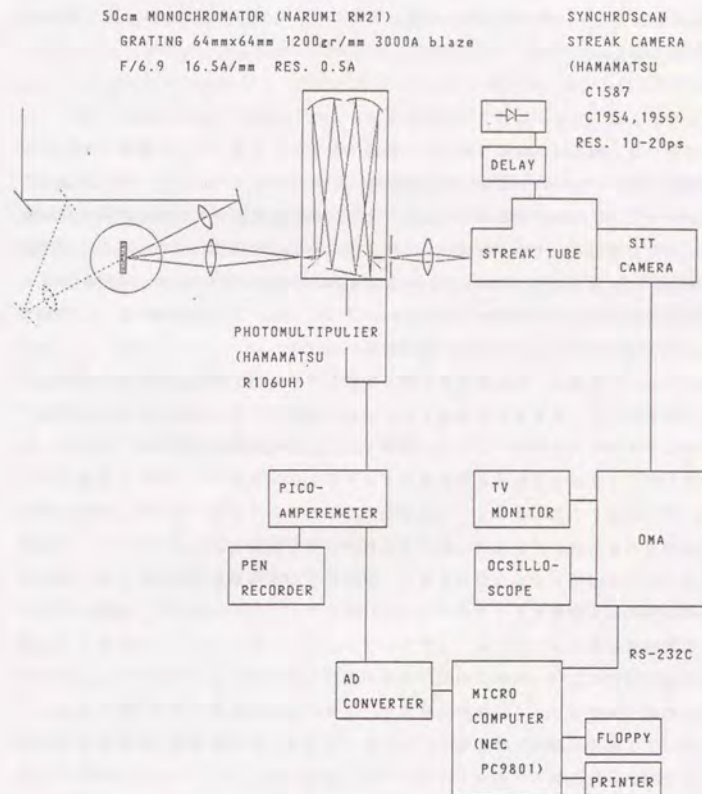
励起光は、前方散乱配置もしくは後方散乱配置で  $f = 100 \sim 200$  mm の入射レンズによって絞られてクライオスタット中の試料上に入射する。試料からの発光は、 $f = 100$  mm の集光レンズによって分光器のスリット上に、ほぼ等倍像を結ぶように集められる。そのとき、試料の向きは分光器に対して垂直もしくは入射光に対して垂直に向け、励起光の反射光を集光レンズからそらし、分光器に入らないようにする。

分光器は、ツェルニター型マウントの50 cm 分光器であり、有効分解能は  $0.05$  nm である。出口は、光電子増倍管取り付け用とカメラ取り付け用に二つ用意されており、ミラーで切り替えられるようになっている。

時間積分スペクトル測定の際は、分光器を自動送りで掃引しながら、分光された発光の強度を光電子増倍管で測定する。光電子増倍管の出力は、ピコアンペアメータで計測し、ペンレコーダーに送って記録する。必要があれば、AD変換の後、マイクロコンピュータで取り込んで処理する。

時間分解の際は、分光器の出口をカメラ側に切り替え、分光された光を  $f = 50$  mm のレンズで、ストリークカメラの入口スリット上に結像させる。ストリークカメラは、シンクロスキャンユニットを内蔵し、周期的 ( $82$  MHz) なトリガパルスに同調して正弦波掃引電圧を発生しストリーク掃引を行うことによって、分解能  $10 \sim 20$  ps 程度で時間分解を行う。ダイナミックレンジは2桁程度である。トリガは、色素レーザー光の一部をアンプ内蔵ピンフォトダイオードで受けて、ディレイ回路を通して、掃引ユニットへ送った。ストリーク管の蛍光面に映し出された縦軸が時間、横軸が波長の二次元画像情報を、SITカメラで撮し、オプティカルマルチチャンネルアナライザ (OMA) で処理する。OMAでは、二次元画像を横軸方向にある範囲を決めて積分することによって縦軸 (時間軸) に対する強度という情報に一次元化処理しながら繰り返し読みだしを行って積算し、484チャンネルの16ビットメモリーにしま込む。このうちデータの入っている上位8ビット

図3-8 時間分解発光測定系



をマイクロコンピュータへ送る。この間、SITカメラの撮す二次元画像と、OMAのメモリーの内容は、それぞれTVモニターとオシロスコープに常に映し出されている。

さて、このシステムには二つ問題がある。

ひとつは、例えば、時間分解したい波長の近くにより強い発光や励起光の散乱などがあるときそれらを一緒に二次元画像として取り込んでしまうと、見たい波長でのダイナミックレンジがとれなくなるうえに、途中の光学系や画像処理系での散乱やしみだしが起こって別の波長のより強い光の時間応答が混じってくるという問題である。この点を解決するために、分光器のカメラ側の出口にもスリットを設けて分光器の段階で見たい波長だけを切り出すようにした。二次元画像がどうしてもほしいときには、スリットを大きく開いて用いればよい。

もう一つの問題は、分光器通過の際の時間広がりによる時間分解能低下である。この分光器では、大きさ $64\text{ mm} \times 64\text{ mm}$ 、刻線数 $1200\text{ 本/mm}$ の回折格子による一次回折光を利用している。刻線1本ごとに一波長の光路差があるので、光の波長を $400\text{ nm}$ とすると全体で $64 \times 1200 \times 400\text{ nm}$ だけの光路差を生じ、時間に直すと約 $100\text{ ps}$ の広がりを生じることになる。そこで、時間分解能が必要なときには、分光器に入射する光の開口角を制限しさらに入口スリットを開き気味にして回折による広がり避け、回折格子の使用面積を少なくした。回折格子の使用面積を制限することは、明るさは犠牲にすることになるが、回折格子で決まる理論分解能は $400\text{ nm} / (64 \times 1200) = 0.005\text{ nm}$ であり分光器の有効分解能に比べ桁ほど余裕があるので波長分解能をただちに下げることはいない。時間分解能 $20\text{ ps}$ 、波長分解能 $0.1\text{ nm}$ までの測定は十分可能である。

従って、波長分解能を最優先したいとき、例えば、ある発光帯の各波長での時間応答を細かい波長刻みで測定したいようなときなどは、スリットを十分に絞って波長分解能 $0.05\text{ nm}$ で測定し、時間分解能はある程度犠牲にする( $50\text{ ps}$ 程度で妥協する)。ある発光線だけを他の発光線や励起光の散乱から区別して取り出せば波長分解能としては十分なときは、必要に応じて回折格子の使用面積を制限し、時間分解能を上げて用いる。

時間分解能 $20\text{ ps}$ 、波長分解能 $0.1\text{ nm}$ でも不確定性限界にはまだ遠い。よ

りよい時間波長分解能と明るさを得るには、差分散二重分光器を用いて時間広がり補償するなどの改善が必要である<sup>61,62)</sup>。二重分光器を用いることは、迷光を除く意味でも有効である。最後の章で述べるが、本研究でも、時間波長分解能の限界や迷光の問題で測定しきれなかった点がいくつかある。差分散二重分光器の使用により、それらも解決されると思われる。

最後に、アラインメントについて簡単に記述する。ストリークカメラと分光器の関係は、小型の水銀灯(小型殺菌灯、水虫灯)の $546.1\text{ nm}$ などのラインを分光器の入口からいれ、それがカメラ側の出口を出た後、ストリークカメラの入口スリット上に絞られるようにレンズを調整する。試料と分光器の関係は、今度は水銀灯の光をカメラ側出口からいれ、入口スリットから出た光が試料上に結像するように集光レンズの位置を決める。また、この水銀灯の適当なラインで分光器の波長こう正や分解能の確認をする。



## 3-3. 四光波混合測定など

時間分解発光測定他に、縮退四光波混合、二光子蛍光、偏光回転などの時間分解測定を行った。図3-9に概略的に示したように、これらはどれも、光パルスを二つに分け時間遅延をつけて試料に入射し、二つのパルスの非線形相互作用によって生じる種々の信号の（時間積分）強度を時間遅延の関数として測定する。これらの測定では、時間分解能は励起光の時間幅で決まり、ストリークカメラを用いる場合の様に電氣的に決まる時間分解能には制限されないで、より高い分解能を得られる。しかし測定する非線形信号が、どのような非線形相互作用によって生じたものなのか、従ってどのような物理量を時間分解していることになるのか、といった考察が各系ごとに必要であることに注意しなければならない。

縮退四光波混合測定では、第一パルスの波数を $k_0$ 、第二パルスの波数を $k_1$ としたとき、 $2k_0 - k_1$ や $2k_1 - k_0$ 方向に出てくる光を空間的に分離して観測する。励起子分子二光子共鳴の時、またボラリトンの時に、四光波混合測定がどのような現象を観測していることになるのかは、本研究で問題にしようとするもののひとつである（第5、7章）。

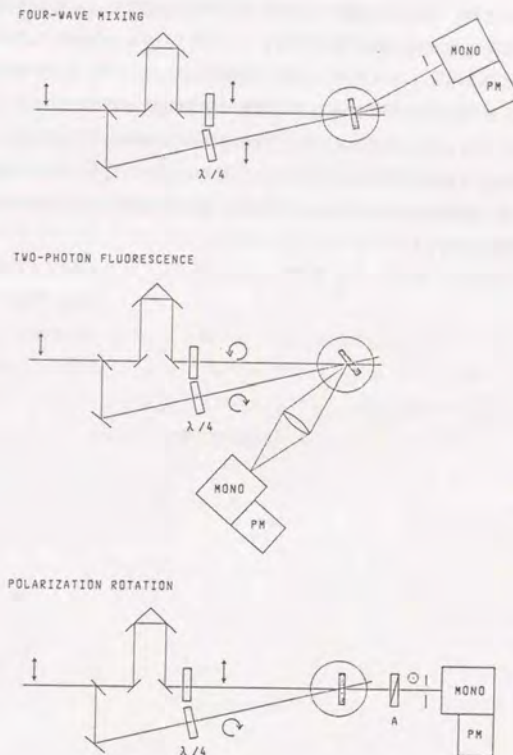
二光子蛍光測定では、第一パルスと第二パルスからのひとつずつの光子で二光子励起を行い、そこからの発光を観測することによってパルスの時間的重なりを見る。偏光回転測定では、円偏光をもつ一方の光の存在によって、もう一方の光に生じる偏光の回転を、偏光子と直交の検光子を用いて測定する。具体的には、第8章で説明する。

上で述べたように、これらの測定はみな、信号の時間積分強度を時間遅延の関数として測定するものである。時間遅延は、可動ステージに載せた直角プリズムを前後させてつくる。掃引するときは、マイクロメーターをタイミングベルトを介してステッピングモーターで回転させる。そのとき、一回転ごとのマーカー信号も発生させる。信号光の強度は、光電子増倍管を用いて測定する。光電子増倍管の出力はピコアンペアメーターで計測し、ペンレコーダーでマーカー信号と共に記録する。必要があれば、AD変換の後、マイクロコンピュータで取り込んで処理する。

アライメントに関していくつか述べておく。

まず、ビームを二つに分ける分けかたであるが、本来は部分透過ミラーを用いて

図3-9 2ビーム非線形分光測定



振幅分割をするべきであろうが、ここでは偏平に広がるビームの半分をミラーで取り出し波面分割した。これは、SFG結晶の前半で発生された和周波光と後半で発生された和周波光とに分割したことに相当する。

二つのビームは、適当な時間差をつけた後、平行に直され、一枚のレンズを用いて試料上の同じ点で焦点を結ぶ様にする。アラインメントの方法としては、まず、励起光の散乱光をストリークカメラで見て時間的に二つのビームを一致させ、次に、片方のビームで励起子分子の二光子共鳴発光(M発光)が最大になるように入射レンズの焦点を試料上に合わせ、もうひとつのビームを動かして二つのビームの組合せによるM発光が最大になるようにする。この様にして、二つのビームの時間的・空間的な一致を最適化しておいてから、偏光を変えるなどして四光波混合や偏光回転の測定を行う。

### 3-4. クライオスタット

測定には何種類ものクライオスタットを用いたが、主に用いたのは二種類である。

最もよく用いたのは、液体ヘリウム用(容量3リットル)ガラス製クライオスタット(市川真空)である。試料は液体ヘリウムに直接浸される。4.2 Kか、それ以下の温度(減圧した場合)での測定に用いる。デュワーは、先細型の二体構造になっており、液体窒素層の先端部はガーゼとストローで液どめの細工がしてある。内デュワー・外デュワーとも、断熱真空は封じきりになっている。逆T字スリットや、内デュワーにいたバッフルなどの工夫によって、液体ヘリウムは60~72時間持続する(液体窒素の補充は1日1~2回)。光源や測定のアラインメントが複雑であるうえにCuClには試料依存性や試料の劣化があるので、条件を一定にした一連の測定はできるだけ一度に行わなければならない、液体ヘリウムが長時間持続することは重要である。

4 K以上の温度変化の実験に主に用いたのは、連続流型ヘリウムクライオスタット(Oxford:CF1204)である。試料は、 $\pm 0.1$  Kの精度で温度コントロールを施したヘリウムガス流で直接冷やされる。測定温度に大きくよるが、液体ヘリウム20リットルを3日程度で消費する。



第4章 ポラリトン発光と緩和の影響<sup>52,53,56)</sup>

## 4-1. ポラリトン発光とボトルネック効果

光と励起子は、双極子相互作用を通じてカップルすると、物質中の固有モードではもはやなくなる。かわりに、実在する固有モードとしてエネルギーや運動量運び、ダイナミクスに寄与しているのはポラリトンである。(固有モードといっても、完全な固有状態ではなく、緩和の存在のためにダンピングを伴ったモードで、“準粒子”と呼ぶのが正確である。) その“発光”過程は、物質の境界における、物質内部のポラリトンモードから外部の電磁場モードへの変換として記述される。すなわち、ポラリトンが物質の表面まで伝播して行き、そこで光に変換されたときに、発光として観測にかかるのである<sup>13)</sup>。

相互作用が弱いときには、光と励起子というモードを考え(光-励起子描像)、相互作用を摂動論で扱う近似が許される。発光過程は、結晶内部での励起子から光への遷移と見なされる。時間分解発光スペクトルは、励起子のエネルギー分布を時々刻々と映し出す。しかし、相互作用が強いときにはこの光-励起子描像は破綻する。物質内に実在してエネルギー移動に関与するのは光でも励起子でもなくポラリトンであり、それは強い相互作用のために光とも励起子ともはっきりと異なる新たな分散関係をもっているからである。従って、観測される時間分解発光スペクトルは、ポラリトンのエネルギー・空間的ダイナミクスで決まっている。ポラリトン効果が重要な場合の発光過程は、光-励起子描像で予想されるものとは異なってくる。

その一例が、ポラリトンの輻射寿命という概念である。Hopfield自身指摘しているように<sup>12)</sup>、緩和のない無限大の結晶を考える限り、よい量子状態であるポラリトンは無限大の寿命を持つ。緩和のない有限の大きさの結晶を考えた場合、ポラリトンの輻射寿命は、単位時間当り境界面に入射する流束と境界面で光に変換される割合との積の逆数で決まる。例えば、厚さ  $d$  の無限に広い板状結晶中の厚さ方向に伝播するポラリトンの輻射寿命は、境界での反射率を  $R$ 、群速度を  $v_g$  とすると、 $d/v_g(1-R)$  となる。この様に、ポラリトンの輻射寿命は結晶のサイズ・形状

に依存した量である。

次に、緩和の影響を考える。ポラリトンの分散曲線には有限のエネルギーのところに底がないため、もしポラリトンが緩和を受け続けると、エネルギーと運動量を失いながら分散曲線上を原点まで転がり落ちて行くだらう。実際には、同時に空間的に運動してやがて境界に達するので、その途中で発光することになる。緩和の大小によってこの過程がどのようなものかを実験的に明らかにすることが本章の目的である。

最初にこの問題を、フォノンによる緩和という重要な場合について考察したのは Toyozawa<sup>18)</sup> である。ポラリトンは、横波励起子エネルギー近傍の状態密度の大きいところまではかなり速く ( $0.1 \sim 1$  ps) 緩和し、 $k \sim 0$  の近くにたまって熱分布する。この辺りでは群速度が遅く反射率が高いため、輻射寿命は長い。発光として結晶外へでは、よりエネルギーの低い光的なポラリトンへとさらに緩和する必要がある。しかし、緩和に要するフォノンの波数が小さくなってフォノンとのカップリングが弱くなることと、ポラリトンの状態密度が小さくなることのために、この緩和は遅く、ポラリトンの発光過程全体の律速段階となる。この効果はポラリトン発光におけるボトルネック効果とよばれる。

この様な過程が起こっているとすると、このポラリトンが熱分布するボトルネック領域のすぐ下に発光の積分強度のピークが現れるはずである。Gross, et al.<sup>63)</sup> は C d S のポラリトン発光スペクトルを測定し、横波励起子エネルギーの下側に現れるピークはこれに起因するとして、ボトルネック効果を間接的に示した。

Heim and Wiesner<sup>64)</sup> は、C d S のポラリトン発光の各エネルギーでの時間分解を測定し、高エネルギーのポラリトンの発光の減衰が速く、低エネルギーで遅くなっていることを示した。高エネルギーのポラリトンがボトルネック領域にたまって熱分布してから徐々に発光していること、すなわちボトルネック効果の証明であるとした。さらにこれを定量的に解釈するために、Askary and Yu<sup>65)</sup> はポラリトンの空間分布を一樣と仮定して解析を行い、この結論を支持した。

しかしながら、最初に指摘したように、ポラリトンの時間分解発光スペクトルはポラリトンのエネルギー分布の投影では決してない。例えば、ポラリトンが結晶内部に存在しても、もしその時刻に表面に存在しなければそのときには発光は観測さ

れない。我々は、本研究の初期の段階で、励起光のエネルギーを変えるとポラリトン発光の減衰時間が変わることを経験した。後にこれは、励起光のエネルギーが変わると励起光の吸収係数  $\alpha$  が異なるために励起の深さ  $z$  が変わり、ポラリトンが群速度  $v_g$  で界面にまででてくる時間が変わってくるためであることがわかった。すなわち、励起されたポラリトンの空間分布が  $\exp(-\alpha z)$  に比例しているため、時刻  $t$  にでてくる発光強度は  $\exp(-\alpha v_g t)$  に比例することになる。これらの例でわかるように、ポラリトンの時間分解発光スペクトルは励起の空間分布に強く依存している。さらに、たとえ一様に励起しても、その後の時間発展によりポラリトンの空間分布は一様ではなくなってしまうだろう。空間分布は本質的に重要であり、簡単のためとしても、一様性の仮定は許されない。

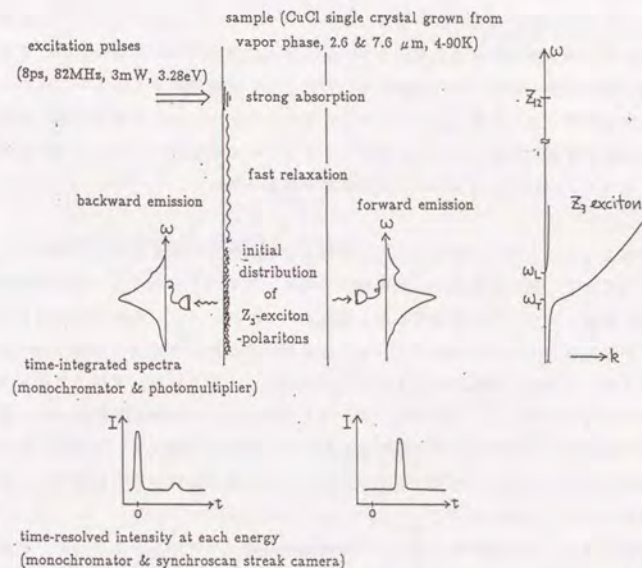
Weisbuch and Ulbrich<sup>66)</sup> は、GaAs のポラリトンの共鳴発光スペクトルを、励起エネルギーを変えて、また前方及び後方散乱配置の両方で測定し、上記のような空間分布の効果を考慮にいたした解釈をおこなった。

その後も、ポラリトン発光と緩和の影響の研究は、様々な形で続けられている<sup>67, 68)</sup>。そして、ボトルネック効果は、ポラリトンの緩和には必ず伴って現れる現象のように考えられている。そうはいても、ポラリトン発光は、ポラリトンの分布のエネルギー・空間的な時間発展という複雑な非平衡のダイナミクスによって決まっているので、理論的な取扱が難しく完全な記述はなされていないのが現状である。

我々は、今回、ポラリトンの空間分布をできるだけはっきりさせるため、

図4-1に模式的に示したような実験により、この問題を調べた。そうしたところ、緩和の小さい状況のもとでは、ボトルネック効果とはかなり様子の違ったポラリトンのダイナミクスが観測された。それについては4-2節で述べる。4-3節では、緩和を強くしていったときに、それがどの様にボトルネック効果で記述される状況に近づいて行くかを示す。

図4-1 ポラリトン発光測定概念図



Photon energy of the excitation pulses is resonant to the strong  $Z_{1,2}$ -exciton absorption region. Fast relaxation of the  $Z_{1,2}$  excitons makes  $Z_2$ -exciton-polaritons initially distributed only in the vicinity of the surface. When they reach the front or rear surface, they come out as backward or forward emission. Time integrated spectra and time-resolved intensity at each energy are measured.



4-2. ポラリトン発光のパルス伝播効果—実験<sup>52,53)</sup>

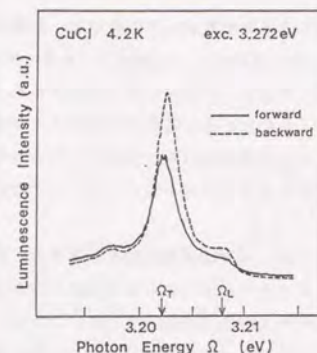
ポラリトン発光の実験の解釈の難しさは、ポラリトン発光がポラリトンの分布のエネルギー・空間的両方のダイナミクスによって決まっている事にある。我々は、空間分布の効果をできるだけ分離するために、 $Z_3$  励起子ポラリトンをCuCl結晶の表面近傍のみに励起し、4.2 Kでの発光スペクトルとその時間分解を前方及び後方散乱配置で測定した。その結果、ポラリトンの群速度での自由伝播を反映した、ポラリトン発光のパルスの時間応答が観測された。

測定系は3-2節で詳述してある。試料は、気相成長により作製した厚さ2.6  $\mu\text{m}$ のCuCl薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、常圧の液体ヘリウム中に直接浸した。励起光パルスは、 $Z_{1,2}$  励起子吸収帯にあわせて中心波長378.7 nm (3.272 eV)とした。スペクトル幅は2 meV、パルス幅は8 ps、繰り返し82 MHzで平均パワーは5 mW、試料上でのスポットサイズは直径約0.5 mmであった。そして発光を、前方散乱配置及び後方散乱配置で分光器に導き分光した。分解能は約0.6 meVであった。光電子増倍管で積分強度を、シンクロスキャンストリークカメラで時間分解強度を測定した。時間分解能は80 psであった。

図4-2に、 $Z_3$  励起子ポラリトンの時間積分発光スペクトルを示した。破線が前方散乱配置（以下、FWと略記）での発光スペクトル、実線が後方散乱配置（BW）での発光スペクトルである。FWのほうがBWに比べてLTギャップ領域での強度がやや弱くなっているが、これはポラリトンが結晶を通り抜けて結晶の表面に到達するまでに散逸を受けるためである。しかし、いずれの場合も同様の構造を示し、 $\Omega_T$ のところにピークを、 $\Omega_L$ のところに肩をもつ。

図4-3は、FWおよびBW発光の各エネルギーでの時間分解強度の測定結果である。もっとも特徴的なことは、発光がパルスの時間応答を示し、通常の指数関数的減衰とはまったく異なるということである。さらに、FWとBWでまったく異なる時間応答を示すことも注目値する。FW発光では、パルスの発光が時間遅れ $T_F$ をとまって現れる。BW発光では、励起した時刻 $t=0$ に一つ目のパルスが現れ、遅れた時刻 $t=T_B$ に二つ目のパルスが現れる。

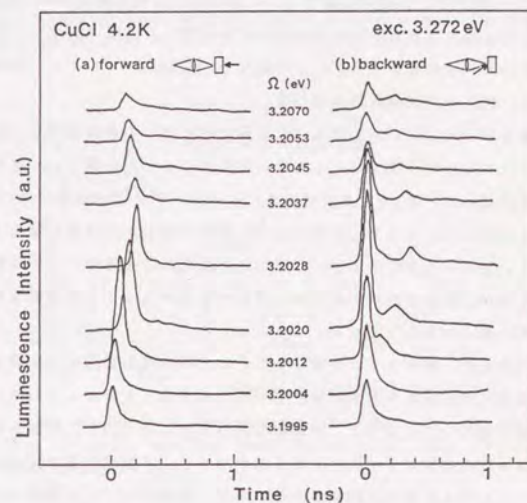
図4-2 ポラリトン発光時間積分スペクトル (4.2 K)



Time-integrated spectra of  $Z_3$ -exciton-polariton luminescence at 4.2 K in the forward (solid curve) and backward (dashed curve) scattering geometries under the excitation at 3.272 eV. The sample is 2.6  $\mu\text{m}$  thick.

[M.Kuwata et al., Phys. Rev. Lett. 61, 1226 (1988).]

図4-3 ポラリトン発光時間分解 (4.2 K)



Time-resolved intensity of  $Z_3$ -exciton-polariton luminescence at 4.2 K in the forward and backward scattering geometries under the excitation at 3.272 eV. The sample is 2.6  $\mu\text{m}$  thick.

[M.Kuwata et al., Phys. Rev. Lett. 61, 1226 (1988).]

今の場合、励起光のエネルギーは $Z_{1,2}$  励起子に共鳴しているの、吸収係数は $10^5 \text{ cm}^{-1}$ 以上<sup>69)</sup>と大きく、励起光の侵入長は $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。従って、 $Z_{1,2}$  励起子は表面近傍のみにつくられ、多フォノン放出によって直ちに $Z_3$  励起子ポラリトンへと緩和する。その結果つくられた、 $Z_3$  励起子ポラリトンの初期分布は、表面近傍に集中しており、またこれらの運動量分布は等方的であると考えられる。このようなはっきりした初期分布にもとずき、その後のポラリトンの振る舞いは次のように説明される。

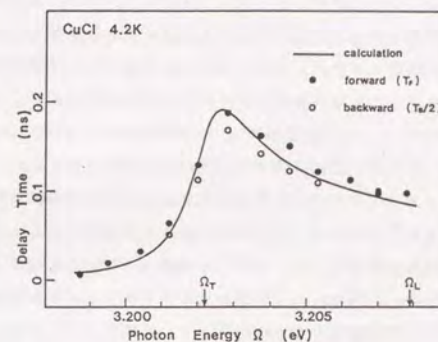
後方に向かう運動量をもったポラリトンは、すぐに表面に到達してその一部が透過し、BW発光として現れる。 $t=0$  にBW発光が現れるのはこのためである。 $t=0$  のパルスの時間幅はほぼ測定系の時間分解能で決まっている。これは、 $Z_{1,2}$  励起子から $Z_3$  励起子ポラリトンへの緩和が、時間分解能以下の早い時間のうちに起こっていることを示している。

前方に向かう運動量をもったポラリトンは、群速度 $v_g$ で厚さ $d$ の結晶中を伝播し、時間遅れ $d/v_g$ の後に、裏面に到達する。一部はそこで光に変換されFW発光として観測にかかる。残りは反射されて再び結晶中を伝播し、表面に到達したときBW発光の二つ目のピークに寄与する。以上の過程を、縦軸にエネルギー、横軸に空間座標を取って、図4-5に模式的に示した。

この事を確かめるために、FW発光とBW発光のパルスの遅延時間をエネルギーに対してプロットしたのが図4-4である。白丸が $T_F$ 、黒丸が $T_B/2$ である。実線で示したのは、 $d/v_g$ の計算値であり、 $d=2.56 \mu\text{m}$ を用いた。計算値は実験値をよく再現し、ポラリトン発光のパルス遅延の原因が群速度伝播による往復時間であることをよく示している。ここでは、一次元的な伝播のみを考えたが、これが許されるのは、大きな屈折率のために発光できるポラリトンの運動方向は、ほぼ垂直なものに限られるからである。

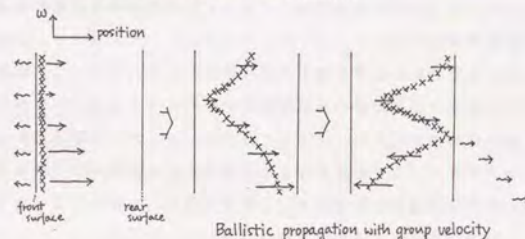
パルス状の発光は、ポラリトンが散乱をほとんど受けずに初期分布で決まった運動量分布を保存して結晶中を自由伝播していることを示している。もしも、散乱によって運動量が変わってしまうと、群速度も変わってしまうので、往復時間に分布が生じ、パルス状の波形はくずれてしまうはずである。「表面に達する前に斜め方向に散乱されてしまったものは観測されないので、散乱があっても観測されるパルスはくずれない」と考えるのは誤りである。散乱があれば、逆に、斜めに進んでき

図4-4 ポラリトン発光の群速度伝播時間



Plots of the delay time in the pulsed luminescence. The closed circles show the delay time of the forward emission and the open circles show the half of the delay time of the second pulse found in the backward emission. The solid curve shows the calculated value of  $d/v_g$ . [M.Kuwata et al., Phys. Rev. Lett. 61, 1226 (1988).]

図4-5 ポラリトン発光のパルス伝播効果



Polaritons are free from intraband relaxation, and propagate ballistically through the sample with their group velocity. Initial energy distribution is conserved during the propagation.



たものも垂直方向に散乱されうるので観測されるようになるはずであり、やはりパルスはくずれてしまうからである。

そうすると、時間積分発光スペクトルも、ポラリトンの初期エネルギー分布を反映していることになる。その初期分布はおもに状態密度によって決まっていると思われる。 $\Omega_T$ にあるピークも初期分布の最大を示しているのであって、Gross, et al. の主張した様な<sup>63)</sup>、バンド内緩和によってボトルネック領域にたまりこんだポラリトンがその低エネルギー側から発光して作られたものではない。

発光に寄与するポラリトンは、初期運動量分布によって決まる群速度で表面に達するまで自由伝播を続けて、そこである確率で光に変換されている。音響フォノン散乱によるバンド内緩和は弱く、ボトルネック領域へのたまりこみはほとんどおこっていない。ボトルネック効果とは、波数の大きいポラリトンは表面へ達して発光するよりもはやくバンド内緩和をするのに対して、波数の小さいポラリトンではそれが逆になるため起こる効果である。これに対し今の場合は、波数の大きいポラリトンも、バンド内緩和をするよりも早く発光しているのである。

しかし、緩和が強くなってきたら、やがてボトルネック効果が起こるようになるだろう。我々は、温度を上げることによってこれを実現しその移り変わりをみる実験を次におこなった。これについては4-3節で述べる。

ここで、ポラリトン発光の実験では空間分布の効果が非常に重要であることを再度強調しておく。発光の時間応答には、ポラリトンの空間的な伝播にかかる時間遅延が大きく影響する。

今回我々は、空間分布の効果をできるだけ明瞭にするために、 $Z_3$  励起子ポラリトンをCuCl結晶の表面近傍のみに励起し、発光スペクトルとその時間分解を前方及び後方散乱配置で測定した。得られた発光のパルスの時間応答から、4.2 Kでは、ポラリトンが散乱をほとんど受けずに、初期分布で決まった運動量分布を保存しながら群速度で自由伝播し、界面に到達して発光していることがわかった。

なお、本研究とほとんど同時期に、Itoh et al.<sup>70)</sup>によっても同様の現象の観測が行われた。すなわち、 $Z_{1,2}$ 励起子吸収帯をピコ秒パルスで励起したときに観測される $Z_3$ 励起子ポラリトンの発光は、群速度でのパルスの伝播を示した。主な違い

は、本研究に比べて厚い10~20  $\mu\text{m}$ の試料が用いられているために、散乱を受けずにパルス伝播した発光成分の他に、散乱を経て発光した成分も観測されている点である。なお、試料の厚さの影響については次節でふれる。彼らは、フォノンサイドバンドの観測や、さらに詳細な実験・解析も行っており、低温でのポラリトンの緩和の定量的評価を行っている<sup>71)</sup>。

また彼らは、本研究では行わなかった $Z_3$ 励起子ポラリトンを共鳴励起した場合の測定も行っている<sup>71)</sup>。上記の測定結果と併せて解析を行い、ポラリトンの弾性散乱と非弾性散乱の確率のエネルギー依存性をそれぞれ評価し、メカニズムを議論している。非弾性散乱が、主として音響フォノン放出によっていることなどが示された。

そのほか、 $Z_{1,2}$ 励起子から $Z_3$ 励起子ポラリトンへの初期緩和過程についても、発光の励起スペクトルを測定して調べている<sup>71)</sup>。LOフォノンを含む多重フォノン放出が関与しており、励起エネルギー位置によって $Z_3$ 励起子ポラリトンの初期エネルギー分布も変化していることなどが示された。

誘電関数 $\epsilon$ は、光に対する物質の応答を記述する常に意味のある量である。しかしたいいていの場合、「光」とは外から加えるマクロスコピックな電場を意味し、誘電関数はその電場に物質がどう応答するのかを記述するだけである。すなわち、古典的電場の伝播を記述するだけである。今回我々がみたのは、物質内部に $Z_{1,2}$ 励起子からの緩和によって完全にインコヒーレントに作られたエネルギーの量子 $\hbar\omega$ も、誘電関数にしたがって、すなわちポラリトンとして結晶内部を運動しているということである。たいいてい場合はエネルギーの量子 $\hbar\omega$ は、光子か励起子のいずれかが担っていると考えているが、今の場合はそのどちらでもなくポラリトンが担っているのである。

非常に薄い薄片試料でポラリトンの発光を観測すると、スペクトルに干渉構造が現れることがある<sup>72,73)</sup>。これは、ポラリトンの厚み方向の運動の量子化に他ならないが、ポラリトンが散乱を受けずにひと続きの波として薄片試料中を反射しながら往復し干渉しているという見方をすることも可能である。従って、この現象は上でみたポラリトンのパルス伝播と類似の現象で、試料が非常に薄い場合に相当している。反射や透過スペクトル測定で観測された干渉構造<sup>74)</sup>が発光スペクトル測定でも観測されるということと、飛行時間測定で観測された群速度でのパルス伝播が発

光の時間応答でも観測されるということとは、コヒーレント光に対して観測された現象がインコヒーレントな発光でも観測されるという点で共通性がある。

#### 4-3. パルス伝播効果からボトルネック効果まで—実験<sup>56)</sup>

本節では、温度が変わったとき、ポラリトンのエネルギー・空間的運動がどの様に変化し、発光の時間応答に現れるかを調べる。全節同様、空間運動の効果をできるだけはっきりさせるためにCuClの $Z_{1,2}$ 励起子吸収帯を励起し、 $Z_3$ 励起子ポラリトンの発光スペクトルとその時間分解を、4~88 Kの間で温度を変えて測定した。その結果、温度上昇にともない、ポラリトンの空間運動がパリスティックな自由伝播的なものから拡散的なものへと変化する様子や、ポラリトンの寿命が温度が上がるにしたがって長くなって行くことなどが観測された。

測定系は前節とはほぼ同じで、3-2節で詳述してある。試料は、気相成長により作製した厚さ7.6  $\mu\text{m}$ のCuCl薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、温度コントロールを施したヘリウムガス流中に置き直接冷やした。励起光パルスの中心波長は、温度上昇にともなってブルーシフトする $Z_{1,2}$ 励起子吸収帯に常にあわせた。スペクトル幅は2 meV、パルス幅は8 ps、繰り返し82 MHzで平均パワーは4 mW、試料上でのスポットサイズは直径約0.5 mmであった。そして発光を、前方散乱配置及び後方散乱配置で分光器に導き分光した。光電子増倍管で積分強度を、シンクロスキャンストリークカメラで時間分解強度を測定した。分光器のバンドパスは、時間積分測定の時0.4 meV、時間分解測定の時0.8 meVであった。時間分解能は約50 psであった。

前節で述べたように、励起光のエネルギーは $Z_{1,2}$ 励起子に共鳴しているので励起光の侵入長は短く、 $Z_{1,2}$ 励起子は表面近傍のみにつくられ、そこからの早い緩和によってつくられる $Z_3$ 励起子ポラリトンの初期分布は表面近傍に集中しており、またこれらの運動量分布は等方的であると考えられる。

図4-6(a)に、5.3 Kでの $Z_3$ 励起子ポラリトンの時間積分発光スペクトルを示した。下が前方散乱配置(以下、FWと略記)での発光スペクトル、上が後方散乱配置(BW)での発光スペクトルである。前節の図4-2同様、FWのほうがBWに比べてLTギャップ領域での強度がやや弱くなっており、 $\Omega_T$ のところにピークを、 $\Omega_L$ のところに肩をもつ。



図4-6(b)は、(a)で矢印で示した各エネルギーでの時間分解強度の測定結果である。やはり、前節の図4-3同様、FW発光では、パルスの発光が時間遅れをともなって現れ、BW発光では、励起した時刻  $t=0$  に一つ目のパルスが現れ、遅れた時刻に二つ目のパルスが現れる。図4-3と違っている点は、パルスの発光の他にゆっくりと減衰するテイル成分が見える点と、パルスの形が少し崩れている点である。これらの兆候は、厚い試料ほど、また結晶性の悪い試料ほど強くみられる。

パルスの発光の原因は、前節で明らかにしたように、ポラリトンが初期分布で決まった群速度で自由伝播しながら試料中を往復しているためである。テイル部分の発光は、フォノンや格子欠陥によって散乱されながら長い距離を走ってからでてきたポラリトンによるものである。図4-3ではあまりでていないが図4-6(b)ででてきたのは、試料の厚さが  $2.6\mu\text{m}$  から  $7.6\mu\text{m}$  へ増えたためと思われる。

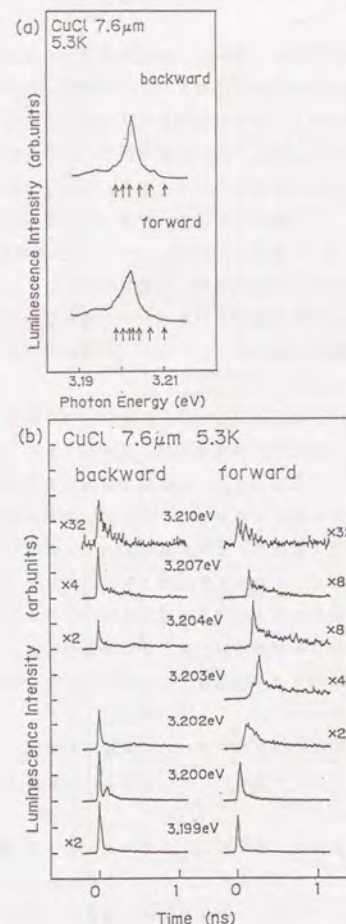
図4-7は、 $88.2\text{K}$ での結果である。(a)に示した時間積分スペクトルには、BW発光とFW発光ではっきりとした違いがでてくる。FW発光の高エネルギー側がけずれていることは、そのエネルギー領域のポラリトンがこの温度では裏面まで到達できないことを意味している。(b)は、(a)で矢印で示した各エネルギーでの時間分解強度である。この温度では、 $t=0$  のパルスの他には第二パルスは現れず、図中に数字で示したようにエネルギーによって異なる減衰時間をもつテイルがみられる。

まず、BW発光に着目すると、積分強度は  $3.220\text{eV}$  で最大であるにもかかわらず、時間分解強度の  $t=0$  のパルスのピーク値は  $3.228\text{eV}$  付近で高くなっている。 $t=0$  での発光強度はポラリトンが空間的に広がってしまう前の発光であり、ポラリトンの初期エネルギー分布を強く反映する。従って、ポラリトンは  $3.228\text{eV}$  付近に多く初期分布していることがわかる。

パルスの発光は  $100\text{ps}$  後には終わって、その後はエネルギーによって異なる減衰時間を持つ発光のテイルが観測される。この温度では、フォノン緩和が非常に頻繁になるため  $100\text{ps}$  後の時点ではポラリトンはエネルギー的には準熱平衡状態に達し拡散的に運動していると考えられる。それ以降の発光の時間振舞いにはポラリトンの空間分布が強く影響している。(図4-8)

$3.224\text{eV}$ あたりの共鳴領域では、ポラリトンの散乱確率が大きく群速度も

図4-6 ポラリトン発光の時間積分スペクトルと時間分解強度 ( $5.3\text{K}$ )



(a) Time-integrated spectra of  $Z_2$ -exciton-polariton luminescence at  $5.3\text{K}$  in the backward and forward scattering geometries under the excitation at  $3.272\text{eV}$ . The sample is  $7.6\mu\text{m}$  thick.

(b) Time-resolved intensity of the luminescence at energies indicated by the arrows in (a).

[H.Akiyama et al., J. Luminescence (1991).]

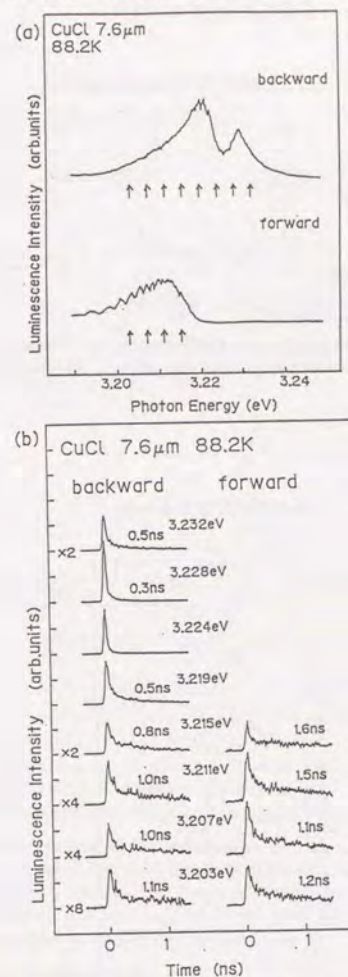
遅いので、その拡散長が非常に短い。従って、結晶内部にいくらかたくさん存在していてもそのほとんどが結晶の外まではでて行けないのである。しかし、非共鳴領域へ遷移すれば、そこではポラリトンの散乱確率が小さく群速度も速いので、直ちに表面まで達し発光する。 $t = 500 \text{ ps}$ あたりの時間で、共鳴領域からの発光がなく、非共鳴領域からの発光があるのはこのためである。発光は非共鳴領域からしか観測されなくても、ポラリトンの数は状態密度の大きい共鳴領域に多く分布している。これはまさに、ボトルネック効果である<sup>18)</sup>。ポラリトンは共鳴領域に多く分布していてもそこからは発光せず、非共鳴領域へ緩和してから発光する。非共鳴領域での発光は、その供給源である共鳴領域のポラリトンの数を反映している。従って、 $3.202 \text{ eV}$ での発光の減衰時間 $1.1 \text{ ns}$ は、この温度でのポラリトンの寿命を意味している。

中間のエネルギー領域( $3.211$ ,  $3.215 \text{ eV}$ )での減衰時間は、BWのほうがFWよりも短くなっている。この領域では、ポラリトンの平均自由行程が試料の厚さと同程度になっていると思われる。表面及び裏面から平均自由行程程度の範囲内に存在するポラリトンの数がそれぞれBW及びFW発光に寄与できる。ポラリトンの空間分布は、だんだん拡散的に試料の奥に向かって移動して行くだろうから、それはBW発光を減少させ、FW発光を増加させるように働く。これとポラリトンの全体の数の減衰とで観測される発光の減衰が決まっているので、BWのほうがFW発光よりも速く減衰するのである。BWとFWの差が共鳴に近いほど強くあらわれるのは、空間的移動の効果が平均自由行程が短いほど強く効くためである。

$5.3 \text{ K}$ から $88.2 \text{ K}$ の間の温度領域で、この両極端の状況、すなわちポラリトンの自由伝播効果とボトルネック効果がどうつながるのかを調べることは興味深い。

ポラリトン発光の温度依存性は、図4-9に示したように、FW配置で顕著に現れる。(a)の時間積分スペクトルをみると、ピークとその高エネルギー側にあるショルダーの間(LTギャップに相当)の共鳴領域の強度が、温度が高くなるにつれて弱くなって行く。これは、フォノン散乱が増加するため裏面に到達しづらくなるためである。その際の、時間応答の変化は図(b)に示されている。上から二、三段目が共鳴領域である。 $5.3 \text{ K}$ に比べ $11.4 \text{ K}$ さらに $23.8 \text{ K}$ と温度が高

図4-7 ポラリトン発光の時間積分スペクトルと時間分解強度( $88.2 \text{ K}$ )



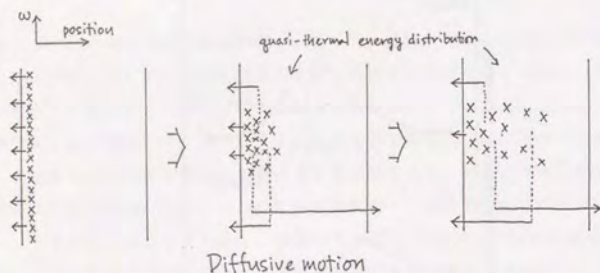
(a) Time-integrated spectra of  $Z_2$ -exciton-polariton luminescence at  $88.2 \text{ K}$  in the backward and forward scattering geometries under the excitation at  $3.283 \text{ eV}$ . The sample is  $7.6 \mu\text{m}$  thick.

(b) Time-resolved intensity of the luminescence at energies indicated by the arrows in (a). Decay times of the tail parts are also shown.

[H.Akiyama et al., J. Luminescence (1991)]

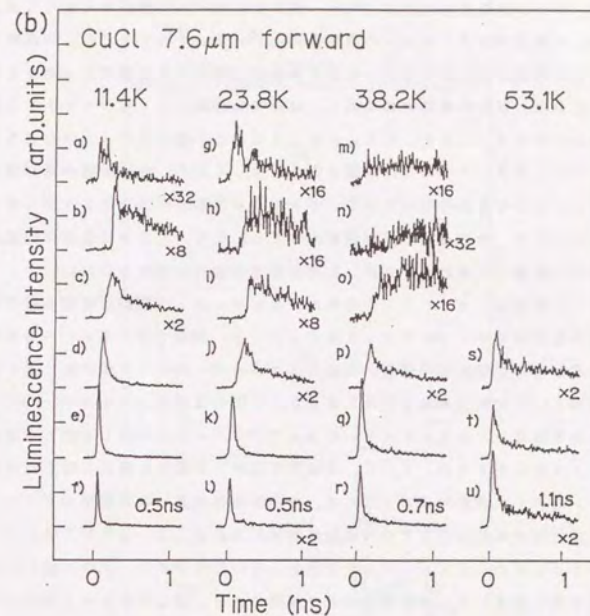
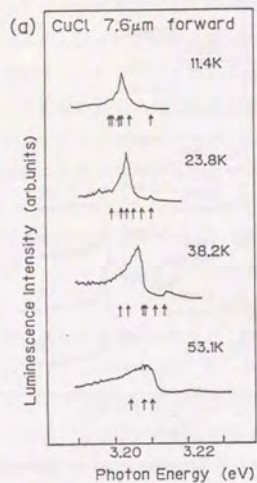


図4-8 ポラリトン発光のボトルネック効果



Polaritons have quasi-thermal energy distribution at the bottleneck region. They move diffusively within the sample until they relax to off-resonant photon-like region and get out.

図4-9 ポラリトン前方発光の温度依存性



(a) Time-integrated spectra of  $Z_1$ -exciton-polariton luminescence at various temperatures in the forward scattering geometry under the excitation at  $Z_{1,2}$ -exciton absorption region. The sample is  $7.6\mu\text{m}$  thick.

(b) Time-resolved intensity of the luminescence at energies indicated by the arrows in (a): a) 3.210eV, b) 3.204eV, c) 3.202eV, d) 3.201eV, e) 3.200eV, f) 3.199eV; g) 3.210eV, h) 3.208eV, i) 3.205eV, j) 3.204eV, k) 3.202eV, l) 3.200eV; m) 3.214eV, n) 3.211eV, o) 3.209eV, p) 3.208eV, q) 3.204eV, r) 3.201eV; s) 3.210eV, t) 3.208eV, u) 3.204eV. Decay times of the tail parts are also shown for f), l), r), and u).

[H.Akiyama et al., J. Luminescence (1991).]

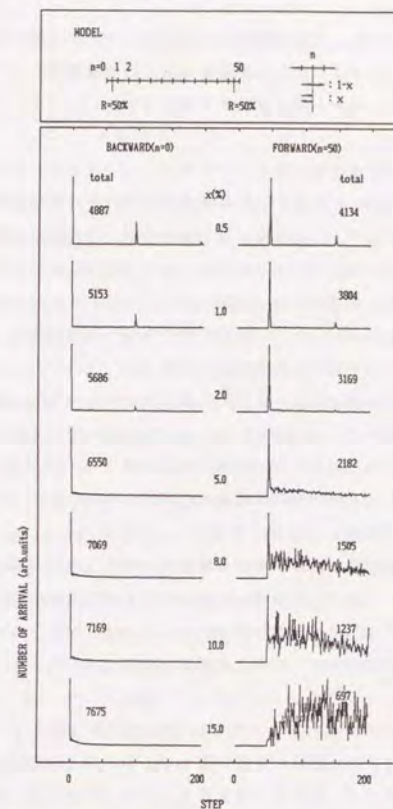
くなると、パルスの成分が小さくなり、代わりにテイルの部分が大きくなる。散乱を経験して発光するポラリトンの増加を表している。それでもこれらの温度では、発光は遅れた時間に急に立ち上がりおり群速度伝播による遅延がはっきりと見えている。これは、散乱の確率がまだ低く、結晶中を直進してくるポラリトンの寄与が大きいからである。しかし、3.8 Kともなると、発光はゆっくりと立ち上がるようになる。ポラリトンの走行距離は広く分布しており、走行距離の最頻値も試料の厚さよりもかなり長くなっている。ポラリトンが散乱を繰り返しながら徐々に分布を広げており、その運動は拡散運動的である。5.3 Kでは散乱が頻繁すぎて、裏面まで拡散して来れないため、共鳴領域では発光は観測されない。

ポラリトン発光は、ポラリトンの分布のエネルギー的・空間的な時間発展という複雑な非平衡のダイナミクスによって決まっている。低温ではエネルギー分布を一定に保ちながらの空間的自由伝播、高温ではエネルギー的には準熱平衡に達した後の拡散運動という比較的単純な状況にあるが、中間の温度ではエネルギー的にも空間的にも非平衡な、しかもエネルギーによってパラメーターが著しく変わる複雑なダイナミクスが発光を支配していて、理論的な取扱いが難しく厳密な記述はなされていない。しかし、非常に大ざっぱには、状態密度の大きい共鳴領域のポラリトンの平均自由行程と試料の厚さとの大小関係が状況を決定しているといえる。

図4-10にそのシミュレーションを示す。用いたモデルは、図中に記した様に、50の格子点に刻まれた一次元鎖上の点の運動である。はじめに $n=1$ の点から右向きか左向きに半々の確率で出発し、各格子点で確率 $x$ で向きを変えながら運動する。 $n=1$ から0へ進むときと $n=49$ から50へ進むときには確率 $R=50\%$ で反射が起こる。出発してから $n=0$ と $n=50$ の点に到達するまでのステップ数の分布を、9600回の試行を行って、いろいろな $x$ に対して調べた。グラフは分布の最大の点で規格化してあるが、200ステップまでに到達した点の総数も図中に示した。

$x$ が小さいときには、点は鎖上を散乱されることなく運動するので50の倍数のところに到達ステップ数は集中する。 $x$ が大きくなるにつれて、それ以外のステップ数でも到達が起こるようになり、50の倍数のところの成分は減少する。 $x$ がさらに大きくなると、 $n=50$ の到達時間の分布は緩やかな立ち上がりを示すようになり運動は拡散運動的になる。 $n=50$ の点に到達する割合も減少する。

図4-10 パルス伝播から拡散運動への移行 (計算機シミュレーション)



Computer simulation of polariton luminescence at various temperature. The model adopted is random walks on a linear chain with 50 lattice points. A walker starts from the point  $n=1$ , directing forward or backward in equal probabilities. "x" is the probability to change his direction on each lattice point. Reflectivity  $R=50\%$  is assumed on the both ends ( $n=1$  to 0, and  $n=49$  to 50). Distribution of the steps the walker arrived is counted for 9600 trials. In the figure, normalized numbers of events are plotted against the arrived steps between 1 to 200 for various  $x$ . Total numbers of arrival between 1 to 200 steps are also shown.



このシミュレーションは、共鳴領域でのポラリトン発光の時間応答を定性的に再現している。非常に大ざっぱには、状態密度の大きい共鳴領域のポラリトンの平均自由行程と試料の厚さとの大小関係が状況を決定していると考えてよいことが解る。

ポラリトン発光の温度依存性のもう一つのおもしろい特徴が、図4-9(b)の一番下の段の非共鳴領域にみられる。非共鳴領域でのテイル部分の減衰の時定数は、共鳴領域に分布するポラリトンの寿命を表しているが、その値が温度が高くなるにしたがって長くなっているということである。ポラリトンの寿命が温度上昇と共に長くなるという現象は、アントラセン結晶においてよく知られている現象<sup>75)</sup>である。アントラセンは、典型的なフレンケル励起子構造を持つ有機物質で、ポラリトン系の典型例の一つである。そして、発光効率がほぼ1というきわだった特徴がある。従って、ポラリトンの減衰は結晶の表面から輻射的にのみ起こる。温度が高くなって散乱が増すと、ポラリトンが拡散しにくくなって表面に達する可能性が低くなり、寿命が延びるのである。CuClでも同様の現象がみられたということは、今の場合のポラリトンの減衰も、輻射的か無輻射的かはわからないが、おもに表面で起こっていることを示唆している。

最後に、格子欠陥の増加と試料の厚さの増加は、温度上昇と同様の効果を示すということを指摘しておく。すなわちそれらは、パルス的な発光を減少させ、テイル部分を増加させ、ポラリトンの寿命を長くする。これは、ポラリトン発光がポラリトンの平均自由行程と試料のサイズの大小関係で特徴づけられるということから理解できる。

ポラリトン発光は、ポラリトンのエネルギー的・空間的運動の両方を反映する。温度が変わるとその空間的な運動の性格が変わるため、発光の時間応答は著しく変化する。低温ではエネルギー分布を一定に保ちながらの自由伝播、高温ではエネルギー的には準熱平衡に達した後の拡散運動をしている。その移り変わりは、ポラリトンの平均自由行程と試料の厚さの大小関係で特徴づけられる。ポラリトンの寿命は、温度上昇と共に長くなるが、これはポラリトンの減衰がおもに表面を介して起こっていることを示唆する。

## 第5章 ポラリトンのパルス伝播と非線形相互作用

### 5-1. ポラリトンのパルス伝播

CuClのZ<sub>3</sub>励起子共鳴領域ではポラリトンの波束が安定であることを1-2節で述べた。空間分散効果のために、ポラリトンは上枝と下枝とに分かれ、下枝ポラリトンの分散関係は、**k**の実部に対して虚部が小さく、ダンピングに相当するような鋭い構造は現れない。すなわち、波束が安定で準粒子の描像が非常によい。従って、ピコ秒パルス光で共鳴励起をすると、そのエネルギーはポラリトンのピコ秒波束としてパルス伝播する。そのような現象は、ピコ秒パルスの飛行時間測定実験<sup>14,15)</sup>などで実際に確かめられている。

それゆえ、このような系で様々な時間分解非線形分光をする場合、すなわち、複数のパルスを時間遅延をつけて入射し、両者の非線形相互作用による信号の強度を遅延時間の関数として観測する様な測定の場合、特別な扱いが必要になる<sup>76,77)</sup>。

例えば過渡縮退四光波混合測定は、電磁場と分極場の結合が弱いときは、次のような測定をイメージすることができる。一つ目のパルス光で物質中に分極を誘起しておき、ある時間遅延の後に二つ目のパルス光をいれて第一パルスの残した分極と相互作用させ、それによって作られる非線形分極の発する電磁波を観測するというものである。しかし、電磁場と分極場の結合が強くなってポラリトンとして記述されるような場合、第一パルスも第二パルスもともにポラリトンのパルスとなり、エネルギーはパルス伝播し、後に自由振動を残さない。分極は光から切り放されて後に残ることはないのである。

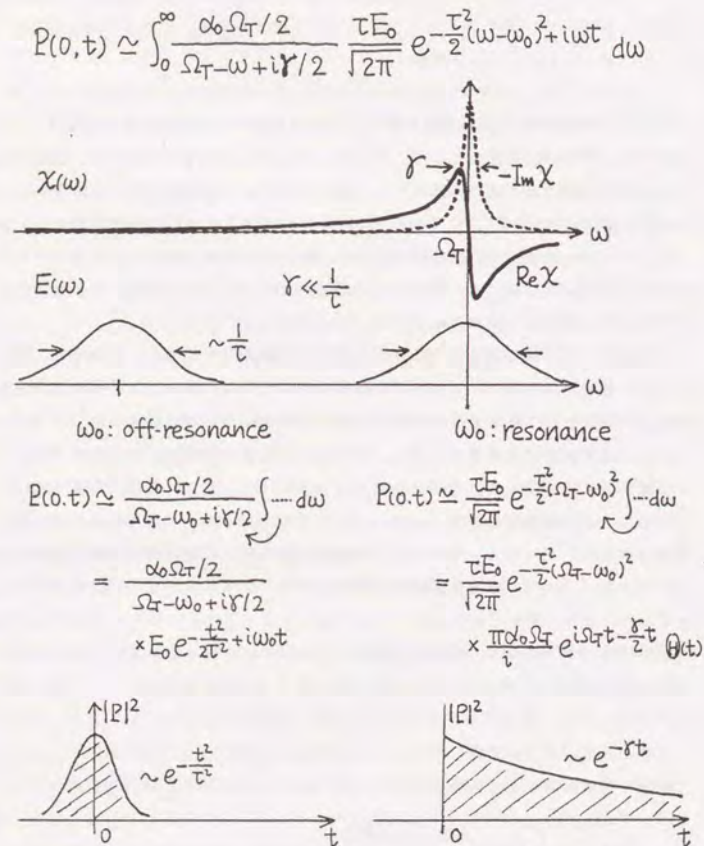
このことを、もう少し詳しく考えてみる。

結晶中での電場Eと分極場Pは、次の式で表される。

$$E(z, t) = \int_0^\infty E(\omega) e^{i\omega t - i\sqrt{\epsilon(\omega)} \frac{\omega}{c} z} d\omega \quad (5.1)$$

$$P(z, t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \{ \epsilon(\omega) - \epsilon_B \} E(\omega) e^{i\omega t - i\sqrt{\epsilon(\omega)} \frac{\omega}{c} z} d\omega \quad (5.2)$$

図5-1 ローレンツモデルにおける分極の時間応答（共鳴と非共鳴）



ここで、 $\varepsilon(\omega)$ は(1.3)式で与えられ、式(1.3)の中に現れる $k$ は(1.2)式で $\omega$ の関数として決まるものを代入する。

1-2節で見たようにCuClのポラリトンの場合、 $\varepsilon(\omega)$ は実部が大きく、虚部が小さい。例えば、 $\gamma = 0.01 \text{ meV}$ で見積ると $\omega$ の値が $\Omega_T$ の時では $\text{Re } \varepsilon = 88$ 、 $\text{Im } \varepsilon = 0.55$ 、 $\Omega_T$ と $\Omega_L$ のまん中の時には $\text{Re } \varepsilon = 660$ 、 $\text{Im } \varepsilon = 1.1$ である。さらに、分散関係、従って $\varepsilon$ は、 $\omega$ に対してゆっくりと変化する。従って、(5.2)式の中括弧の中は積分の外にだすことができ、電場と分極は時間的にも比例するようになる。また、(5.1)、(5.2)式の指数関数の肩の $\varepsilon(\omega)$ も $E(\omega)$ の中心周波数の回りでテーラー展開できる。結局、これは吸収のない分散媒質中のパルス伝播と同等の問題になる。ただし共鳴であるため、 $\varepsilon$ は $10^2$ 程度の大きな値にもなることは注目に値する。

比較のために(1.3)式で質量 $M$ が無限大の場合についても考察する。具体的に考えるため、 $z=0$ でガウス型の電場

$$E(0, t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{2\tau^2} + i\omega_0 t} \quad (5.3)$$

を仮定する。短パルスの仮定により、 $\gamma < 1/\tau$ とする。

$\alpha_0$ が大きい場合は、図1-2で見たように、分散関係は $\Omega_T$ の近くで急激に変化する。従って、(5.1)、(5.2)式の指数関数の肩の $z$ の係数は周波数に強く依存する。 $z=0$ でガウス型であった電場は、伝播しながら徐々に崩れて行く。Crisp<sup>78)</sup>は、その様子を数値計算により示した。

$\alpha_0$ が小さければ、 $\varepsilon(\omega) \sim \varepsilon_B$ である。従って、(5.1)、(5.2)式の指数関数の肩の $\varepsilon(\omega)$ は $\varepsilon_B$ としてよく、 $z$ の項は時間の原点ずらすだけの寄与しかせず、伝播は問題にならない。そこで $z=0$ の場合を考えれば十分で、以下で(5.3)式に対する $P(0, t)$ の振舞いを調べることにする。中心周波数 $\omega_0$ が $\Omega_T$ に近いと仮定すると、(5.2)式は次のように近似（回転波近似）される。

$$P(0, t) \simeq \int_0^\infty \frac{\alpha_0 \Omega_T / 2}{\Omega_T - \omega + i\gamma/2} \frac{\tau E_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2}(\omega - \omega_0)^2 + i\omega t} d\omega \quad (5.4)$$

ここで、 $\Omega_T - \omega_0$ が $1/\tau$  ( $> \gamma$ ) に比べて大きい場合（非共鳴）と小さい場合



(共鳴)が考えられる(図5-1)。

非共鳴の場合は、ローレンツ型の感受率の項が積分の外に出せて、その後で積分を実行することにより、

$$P(0,t) \simeq \frac{\alpha_0 \Omega_T / 2}{\Omega_T - \omega_0 + i\gamma/2} E_0 e^{-\frac{t^2}{2\tau^2} + i\omega_0 t}$$

となる。分極は電場と同じようにパルス的な時間応答を示す。

一方、共鳴の場合はガウス型の指数関数部分を外に出しておいて積分を実行することができて、分極は

$$P(0,t) \simeq \frac{\tau E_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2}(\Omega_T - \omega_0)^2} \times \frac{\pi \alpha_0 \Omega_T}{i} e^{i\Omega_T t - \frac{\gamma}{2}t} \Theta(t)$$

となる。 $\Theta(t)$ は階段関数( $t < 0$ で値ゼロ、 $t > 0$ で1をとる)である。分極は、電場パルスの通過後、ダンピングレート $\gamma/2$ で指数関数的に減衰することが解る。ふつう、過渡縮退四光波混合などで緩和の測定を行うときに想定しているのはこの場合である。第一パルスでこの様に分極を誘起し、時間遅延の後に第二パルスで分極がどれだけ減衰したかを見るわけである。

なお、これらの中間の場合、すなわち $\Omega_T - \omega_0$ が $1/\tau$ と同程度の場合には、ローレンツ関数とガウス関数のそれぞれの主要部と相手の裾の部分との積が同程度に寄与し、時間応答は単純ではない<sup>79)</sup>。

この様に一般的な状況まで含めて四光波混合などの過程を記述する場合、我々は、外から電磁場を入射してから応答が外へでてくるまでの間に起こっている電場や分極の伝播、変形、吸収、非線形相互作用などのすべてを問題にすることになる。固体においては電子濃度が大きいだけに伝播などの効果は重要であることが多いにもかかわらず、非線形分光に関するそのような扱い<sup>77)</sup>は殆どなされていないのが現状である。

さて、CuClのポラリトンの場合には、上で考察したように共鳴領域でもピコ秒パルスは安定に伝播する。分極は電場と共にパルス伝播し後には残らないので、過渡縮退四光波混合では緩和に関する情報は得られない。しかしパルス伝播が安定

であるだけに、状況はむしろ単純化されている。四光波混合信号の波形は、パルスの重なりで決まるようなものとなるだろう。

分極が電場に追隨して時間応答することを利用して、高速光スイッチングへの応用なども考えられる。すなわち、二つの光パルスが同時に存在すれば四光波混合信号が得られるが二つがパルス幅以上はなれていれば信号は発生しないことを利用して、高速AND演算が可能である。共鳴により $\epsilon$ が大きくなっていることのため高効率も期待できる。

これらの観点から興味のもたれる、ポラリトンの過渡縮退四光波混合測定の結果について次節で述べる。

## 5-2. ポラリトン四光波混合実験

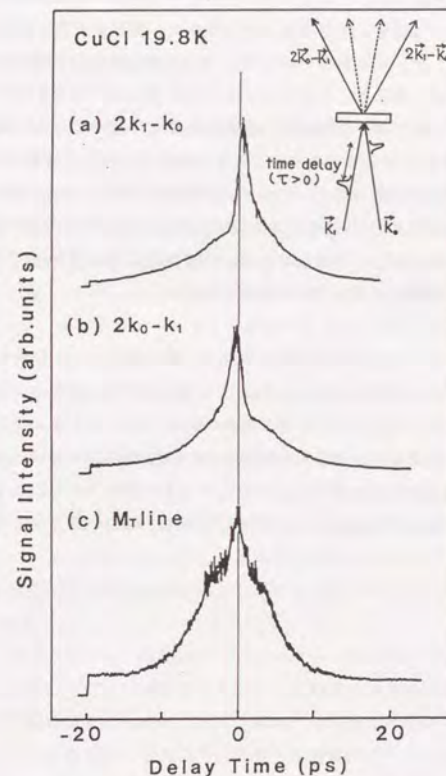
本節では、ポラリトンの過渡縮退四光波混合測定の実験について述べる。

測定系は、3-3節で述べたように図3-9に概略的に示したものをを用いている。試料は、気相成長により作製した厚さ $7.6\mu\text{m}$ の $\text{CuCl}$ 薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、温度コントロールを施したヘリウムガスで直接冷やした。スペクトル幅 $2\text{meV}$ 、パルス幅 $8\text{ps}$ 、繰り返し $82\text{MHz}$ で平均パワー $5\text{mW}$ の励起光は、波面分割により二つの光路に分けられ、時間遅延をつけて試料上の同じ位置に集光される。試料上でのスポットサイズは直径約 $100\mu\text{m}$ 程度と見積られる。第一の光パルス(波数 $k_0$ )と、時間遅延の後に入射する第二の光パルス(波数 $k_1$ )との相互作用によりつくられる四光波混合光(波数 $2k_1-k_0$ および $2k_0-k_1$ )を空間的に分離して取り出し、その強度を遅延時間の関数として測定した。時間遅延の符号は、波数 $k_0$ のパルスが先で波数 $k_1$ のパルスが後のときを正とした。

図5-2に、 $19.8\text{K}$ における測定結果を示した。励起光のエネルギーは、およそ横波励起エネルギーに相当している。二つのパルスの偏光は、互いに平行の直線偏光である。図5-2には、8-1節で述べる二光子蛍光法で測定した励起光の自己相関波形も示してある。パルス幅と時間の原点の目安を与える。図5-2をみると、四光波混合信号は励起光のパルス幅を反映しており、パルス幅で決まる時間でのスイッチングができていることが解る。これは、前節で予想したとおり励起光の電場と分極が共にパルスとして伝播しており、二つのパルスが重ならない限り四光波混合は起こらないことを示している。

ただし、四光波混合信号は時間に対して非対称な構造を持っている。すなわち、ピークの位置が時間の原点からわずかに遅れており、裾のひきかたも時間の前後で異なっている。自己相関波形にみられるスパイク構造との類似性があり、励起光のコヒーレンスを変えるとそれに呼応して構造も変化する。励起光のエネルギーを変えてもこの構造は変化する。励起光のコヒーレンスや、伝播に伴うコヒーレンスの変化を反映しているようである。

図5-2 ポラリトン四光波混合



(a)(b) Degenerate four-wave mixing signal intensity at the  $Z_2$ -exciton-polariton resonance ( $3.204\text{eV}$ ) in  $\text{CuCl}$  at  $19.8\text{K}$  as a function of time interval between the pump and the probe pulses. The polarization of the two pulses is linear and parallel.

(c) Auto-correlation trace of the excitation pulses measured simultaneously with resonant two-photon fluorescence technique.



この構造の原因は今のところ明らかになっていない。というのも、色素レーザーが線形の共振器になっていてダブルパルスで発振しやすく、自己相関波形だけではそのコヒーレンスまでは完全には解らないからである。時間に対して非対称な構造を詳細に調べるには、フーリエ限界のより短いパルス幅の励起光を用いる必要がある。効率に関する正確な議論も、コヒーレンスのはっきりしない光ではできない。

前節で行った考察に加えて、境界条件の影響も実際には重要である。 $\epsilon$ の大きさだけを考えると $\Omega_L$ に近くで効率はよくなるはずである。しかし、実際には $\Omega_T$ の近傍の方が四光波混合信号は強くなる。これは、境界条件の関係で $\Omega_L$ 近傍では励起光は強く反射されてしまい、 $\Omega_T$ の近くの方が内部電場強度が大きいためである。効率のよいスイッチングをするという観点からは、表面処理によって $\Omega_L$ 近傍で内部に進入する電場の大きさを増すなどの工夫が有効である。

結論として、ボラリトンの過渡縮退四光波混合信号の波形は、その細かい構造の原因は明かではないが、基本的にはパルスの重なりを反映していた。これは、入射した励起光のエネルギーが、ボラリトンに変換された後もパルスとして伝播していて、それが四光波混合信号の応答を決定している主要因であることを示す。励起子の共鳴を利用しながら高速での光スイッチングが可能であることもわかった。波形の細かい構造や効率の議論には、よりコヒーレンスのよい短パルスを用いた追試が必要である。

## 第6章 励起子分子の緩和 (i) - 発光で見た輻射緩和とフォノン散乱<sup>54,55)</sup>

### 6-1. 過去の実験と強励起効果

いくつかの半導体では、二つの励起子の間に引力が働いて、それらの束縛状態が安定に存在する。この状態は励起子分子と呼ばれている。その緩和過程を調べる上では、始状態をはっきりさせるため励起子分子を直接の二光子吸収によって作り、励起子へ遷移する際放出される発光、M発光を測定するのが有効である。励起子と励起子分子では並進運動質量が異なり励起子分子の方が約二倍ほど重いので、M発光においては運動エネルギーの大きい励起子分子ほどエネルギーの低い光を放出する<sup>28)</sup>。従って、M発光のスペクトルは励起子分子のエネルギー分布の(エネルギー方向を逆にした)投影になっており、プローブとして都合がよい。

励起子分子を二光子励起した場合のM発光のスペクトルは、三つの成分から成る事が知られている<sup>80)</sup>。ひとつはMラインと呼ばれるシャープなラインで、二光子励起された励起子分子が運動量緩和を経験する前に発光したことによるものである。二つ目はMバンドと呼ばれるブロードなバンドで、二光子励起後運動量緩和を経てk空間で広く分布した励起子分子からの発光である。三つ目は非共鳴ラマン線で、共鳴の場合はMラインと重なってしまうものである。なお、終状態となる励起子状態には縦波励起子と横波励起子があるためM発光は二組存在し、それぞれ $M_L$ 発光、 $M_T$ 発光と呼ばれる。

そこで、共鳴の場合に、実励起されてルミネッセンスとして発光するものと仮想励起されてラマン散乱として発光するものが時間応答から区別できるのか、また、励起子分子の寿命はどんな値か、という観点から時間分解測定に興味をもたれた。

過去の二光子共鳴励起でのM発光の時間分解測定<sup>81,82)</sup>に於いては、数百ピコ秒で減衰する遅い成分と、早い成分とが観測されている。そして、この二成分はルミネッセンス成分とラマン成分であって、遅い成分の減衰時間が励起子分子の寿命を表すと結論された。

しかし、これらの過去の実験は強励起のもとで行われていたため、励起子分子は

常に高密度の励起子や励起子分子に取り囲まれており、励起子分子ひとつひとつの基本的な性質を知ることは困難であった。例えば、時間領域の実験の場合、モード同期パルス YAG レーザーの第三高調波で励起した色素レーザーなど低繰り返し率の光源を用いていたために、十分な S/N 比を得るためには高いピークパワーが必要で、これが高密度励起を不可避なものにしていた。さらに周波数領域での実験の場合でも、用いられた光源は窒素レーザーやエキシマレーザー励起のナノ秒パルス色素レーザーであり、パルス幅が長いので、励起子分子や励起子の蓄積が容易に起こる。従って、励起子分子同士の散乱や励起子との散乱、励起子同士の衝突による励起子分子生成、M 発光の再吸収などが生ずる。

本研究で用いている光源は、82 MHz と高繰り返し率のピコ秒パルス光源である。表 6-1 に従来の光源との比較を示した。パルスあたりのエネルギー（フォトン数）は非常に小さいが、高繰り返し率であるためにデューティ比が大きく、弱励起下での測定が S/N 良く行える。特に、ピコ秒時間分解測定が、過去の報告に比べ  $10^{-5}$  倍も低いピークパワーの励起が可能となり、いままで得られていなかった弱励起下での情報を初めて得ることができるようになった。実際、得られた結果は、スペクトル形状についても時間応答についても、従来の報告とは大きく異なっていた。

その 4. 2 K での実験結果と、従来の測定との部分がどの様な強励起効果によるものなのかについてを 6-2 節で述べる。6-3 節では、弱励起下での測定を 4. 2 K からもっと高温にまで拡張し、励起子分子の緩和を系統的に調べメカニズムを明らかにする。そこで重要である輻射緩和とフォノン散乱について 6-4、5 の各節で詳しく考察する。最後に 6-6、7 節で、ここでの結果をもとに、過去に多くの議論があったラマンとルミネッセンスの問題及び励起子分子のボーズ凝縮の問題についてコメントする。

表 6-1 従来の光源との比較

光源	窒素レーザーで 励起した色素レ ーザー	パルスモード同 期 YAG レーザ ーの第三高調波 で励起した色素 レーザー	CW モード同期 YAG レーザー と同期励起色素 レーザーとの和 周波混合
繰り返し	10 Hz	$\sim 20 \times 10 \text{ Hz}$	82 MHz
パルス幅	5 ns	30 ps	5-10 ps
duty 比	$5 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-9}$	$7 \times 10^{-4}$
1 パルスのエネルギー	500 nJ	30 $\mu$ J	60 pJ
1 パルスのフォトン数	$1 \times 10^{12}$	$6 \times 10^{13}$	$1 \times 10^8$
ピークパワー	100 W	1 MW	10 W



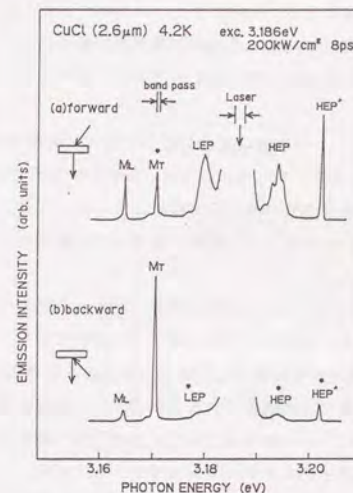
6-2. 弱励起下でのM発光-実験<sup>54)</sup>

われわれは、4.2 KにおいてCuCl中に励起子分子を弱励起条件を保って二光子共鳴励起し、M発光をピコ秒時間領域で測定した。得られた結果は、スペクトル形状についても時間応答についても、従来の報告とは大きく異なっていた。

測定系は4-2節とはほぼ同じで、3-2節で詳述してある。試料は、気相成長により作製した厚さ2.6  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$  のCuCl薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、常圧の液体ヘリウム中に直接浸し4.2 Kに保った。励起光パルスのエネルギーは励起子分子エネルギーのちょうど半分の3.186 eV (389.0 nm) にあわせ、二光子吸収によって励起子分子を共鳴的に励起した。スペクトル幅は2 meV、パルス幅は8 ps、繰り返し82 MHzで平均パワーは2.5 mW (但し、図6-3の励起光強度依存性を測定するときのみ、1 ~ 8 mWの間で変えた)、試料上でのスポットサイズは直径約50  $\mu\text{m}$  であった。この励起条件は、時間的には8 psの矩形、空間的には直径50  $\mu\text{m}$  の一様円形と仮定して見積ると、ピークパワーで4 W、単位面積あたりのピークパワーで200 kW/cm<sup>2</sup>に相当する。発光は、前方散乱配置及び後方散乱配置で分光器に導いて分光した。光電子増倍管で積分強度を、シンクロストリークカメラで時間分解強度を測定した。分光器のバンドパスは、時間積分測定の時0.4 meV、時間分解測定の時1 meV程度であった。分光器通過による時間分解能低下を避けて時間分解能20 psを得るため、時間分解の時、分光器に入射する光の開口角をアイリスで制限し回折格子の使用面積を少なくした。

図6-1は、CuClの励起子分子を二光子共鳴励起して得た前方散乱配置(a)及び後方散乱配置(b)での時間積分発光スペクトルである。3.164 eVと3.170 eVに存在するシャープなラインは、励起子分子の縦波及び横波励起子への遷移に対応するM<sub>L</sub>、M<sub>T</sub>ラインである。これらの線幅は、分光器のバンドパスで決まっている。励起光の波長を共鳴からずらしても、ラインの強度が減少するだけでその位置に変化はない。すなわち、ブロードな励起光のスペクトルのうち共鳴にかかったものだけが励起に寄与していて、非共鳴のラマン散乱は観測されなかつた。

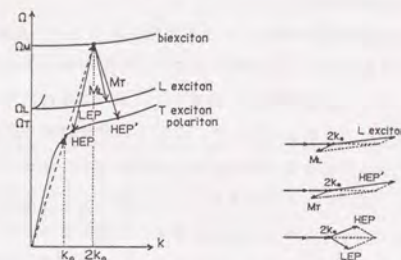
図6-1 二光子共鳴励起による励起子分子のM発光 (4.2 K)



Time integrated forward (a) and backward (b) emission spectra of CuCl at 4.2K. The excitation light energy is tuned to 3.186 eV, the two-photon resonance of biexciton. The lines M<sub>T</sub>, M<sub>L</sub>, HEP, LEP and HEP\* correspond to various radiative decay processes of biexcitons. The peaks marked by an asterisk are the emissions detected via reflection from the rear surface.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B 39, 12973 (1989)]

図6-2 励起子分子の輻射緩和過程



Various radiative decay processes of biexciton; M<sub>T</sub>, M<sub>L</sub>, HEP, LEP and HEP\*. They are described as decompositions into two polaritons, which follow a geometrical selection rule determined by the energy and momentum conservation and the polarization selection rule.

た。またMバンドも観測されなかった。M発光がシャープなラインのみであることは、励起分子の発光が“コールドな”発光であり、発光は励起分子同士やフォノンとの散乱などによる運動量緩和がおこるよりも早くおこっていることを意味している(図6-2)。

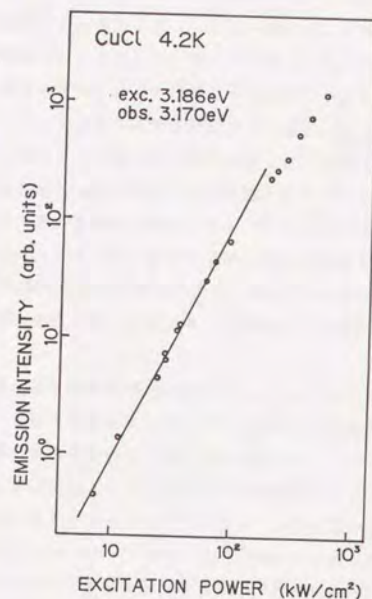
図6-3は、励起光強度を変えてM<sub>T</sub>ラインの強度の変化の様子を調べた結果である。M<sub>T</sub>ライン強度は励起光強度の2乗に比例している。これは、高次の非線形効果が現れていない、即ち、弱励起条件が満たされていることを保証している。なお、横軸の励起光強度は、励起パルスが時間的には8 p sの矩形、空間的には直径50 μmの円形であると仮定して見積った。

図6-1で、励起光の散乱の両側に現れているLEPやHEPと記された発光ピークは、二光子励起のほぼ逆過程に相当し、励起分子の二光子への遷移である。HEP'と記された発光ピークは、M<sub>T</sub>発光の終状態として残された励起子の発光である。\*印の付いた発光は裏面からの反射により観測されたものである。厳密には、励起分子の発光は、二つの励起子ポラリトンへの分裂であり、上で光子・励起子と呼んだものは光子的なポラリトン・励起子的なポラリトンと呼ぶべきである。M<sub>L</sub>、M<sub>T</sub>、LEP、HEP、HEP'のエネルギー位置も、ポラリトンの分散関係で決まる方向選択則、すなわち位相整合条件によって、観測方向に応じて決まっている<sup>38)</sup>(図6-2参照)。しかし、ここでは説明を簡単にするため、引き続き光子・励起子と呼ぶことにする。

これらの発光線の時間振舞いをシンクロスキャンストリークカメラで測定した。

図6-4は、後方散乱配置でのM<sub>T</sub>ラインの時間応答である。励起光の時間波形も図中に示した。その半値全幅20 p sが、測定系の時間分解能を表す。M<sub>T</sub>ラインの強度は、時定数30 p sで指数関数的に減衰している。これは、他の発光線、M<sub>L</sub>、LEP、HEPについても同様であった。これらの発光強度の減衰時間は、“コールドな”励起分子の寿命を表しているが、図6-1から励起分子のバンド内緩和は殆ど起こっていないことがわかるので、その値30 p sは励起分子全体の寿命を近似的に表している(なおその全体の寿命の正確な値は、50 p sであることが次節で明らかになる)。この値についても図6-3の範囲で励起強度依存性を調べたが、顕著な違いは認められなかった。従って、30 p sという値は強励起効果を含まない弱励起条件下での値である。

図6-3 M<sub>T</sub>ライン強度の励起強度依存性



Intensity of the M<sub>T</sub> line vs. the excitation power. The measured data represented by the dots show a quadratic dependence represented by the solid line. The excitation power is the peak power calculated from the average power assuming that the light pulses have a rectangular shape in time and a uniform circular shape in space.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B 39, 12973 (1989).]

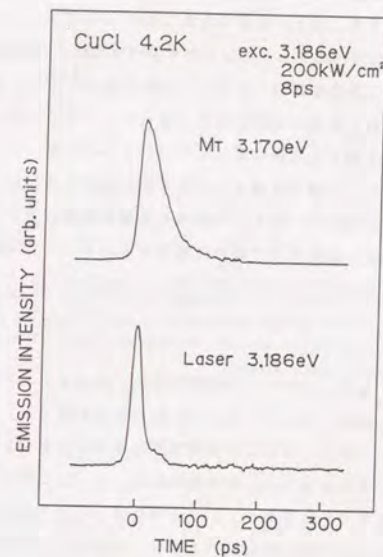


前節で述べたように、過去の強励起下での時間分解の実験に於いては、より遅い減衰成分が観測されている<sup>81,82)</sup>。今回の測定で得られた励起子分子の寿命が約30 psであること、第4章で見たように励起子の寿命は試料の形状・サイズに依るがだいたいナノ秒の程度であることを考えると、これは次のような強励起効果によるものとして説明することができる。強いピコ秒パルスによって二光子励起された多数の励起子分子は、約30 psで励起子へと遷移するので多数の励起子が作られる。多数の励起子は、衝突によってあるいはM発光の再吸収によって、一部が再び励起子分子へと励起される。こうして、励起子分子から励起子、励起子から励起子分子への遷移が、これらがなくなるまで続き、その間M発光が放出され続ける。こうして、M発光に長寿命成分が生じるのである。実際、励起子を高密度に励起しそこから作られる励起子分子の発光を時間分解する実験では、450 ps<sup>83)</sup>から3 ns<sup>84)</sup>程度の減衰時間が報告されている。二光子共鳴励起をした場合でも、強励起下では高密度の励起子が作られてしまう以上、そのような発光過程を取り除くことはできないはずである。

図6-1に示したM発光のスペクトルに、Mラインだけが現れておりMバンドが現れていないことも注目に値する。そして、それは励起光強度を1 MW/cm<sup>2</sup>程度まであげても変わらない。このことは、励起子分子はその寿命の内に、励起子分子間の衝突やフォノン散乱によってk空間で広く散らばってしまわないことを意味している。これが注目に値すると言うのは、同じピークパワーのナノ秒パルスで励起したときにはMバンドが現れるからである<sup>85)</sup>。ナノ秒パルスをもちいると、ピコ秒パルス励起の場合と異なってパルス時間幅が励起子分子の寿命よりも十分長く励起子の寿命と同程度であるために、励起子の蓄積が起こる。それらを介して、運動量分布した励起子分子が作られ、Mバンドが形成されると考えられる。したがって、ナノ秒パルスを用いて励起すると蓄積する励起子の影響を取り除くことが困難であるが、高繰り返しのピコ秒パルスで励起すればその影響を回避することが容易であることがわかる。時間分解測定だけでなく、周波数領域での発光スペクトル測定においても、高繰り返しピコ秒光源を用いての測定が有効である。

かつてのM発光の時間分解測定<sup>81,82)</sup>では励起光にほぼ追従した早い減衰と数百

図6-4 M<sub>T</sub>ライン強度の時間分解



Time trace of  $M_T$  line (above) and that of excitation light (below) measured in the backward-scattering geometry with a synchroscan streak camera. The pulse duration of the excitation light is 8ps, the value measured by auto-correlation technique. The intensity of the  $M_T$  line decreases exponentially with a decay constant of about 30ps.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B 39, 12973 (1989).]

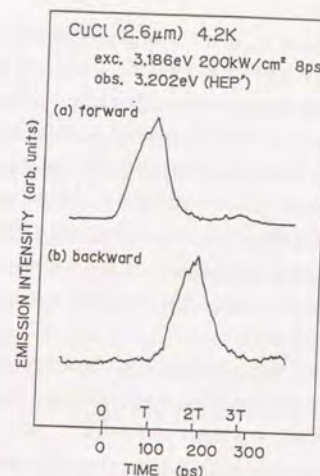
ピコ秒の遅い減衰が観測されたので、「Mラインのうちのラマン散乱成分とルミネッセンス成分が時間的に分離された」、すなわち「励起光と同じ時間応答するのがラマン散乱で系の寿命で減衰するのがルミネッセンスである」ということが主張された。しかし、M発光の減衰の二成分は強励起効果によるものであり、この主張は当てはまらないと思われる。実際、弱励起下でのM発光の減衰は単一の指数関数的であり、ラマン散乱成分とルミネッセンス成分に分離するような特徴は見つからなかった。この点に関しては、我々の見解を含めて6-6節でコメントする。

励起子分子はボゾンの性格をもっているのでボーズ凝縮する可能性がある<sup>29)</sup>。かつてCuClに於いて凝縮を観測したという報告が現れ<sup>86,87)</sup>、多くの議論や反論を呼んだ。今回得られた我々の実験結果は、過去のCuClに於ける励起子分子のボーズ凝縮の観測を主張する実験に対して否定的なものであった。というのは、励起子分子の寿命はフォノン緩和時間よりもはるかに短いため、たいていの励起子分子は、運動エネルギーを格子へ熱として放出して凝縮状態に達するよりも前に消滅してしまうからである。励起子系で凝縮を実現するには、この冷却時間と寿命の大小関係の問題をクリアする工夫が必要である。この点についても、6-7節でコメントする。

図6-1でHEP'と記したラインの時間応答は、他のラインとは異なり一見奇妙な振る舞いをする。図6-5に示したように前方散乱配置(a)での発光は、 $t=0$ から徐々に立ち上がり、 $t=T$ で急に下がる。 $t=2T$ に再び上がり始め、 $t=3T$ でまた下がり始める。後方散乱配置(b)での発光は、 $t=T$ に立ち上がり始め、 $t=2T$ で急に下がり、 $t=3T$ にまた上がり始める。HEP'発光のこのような振る舞いは、第4章で見たような、ポラリトン発光としての性格を考慮して次のように説明される(図6-6参照)。

励起光は、波数 $k_0$ のポラリトンとして、二光子吸収によって波数 $2k_0$ の励起子分子を励起しながら結晶中を通り過ぎる。励起光は共鳴から遠く離れているので速い群速度で通り過ぎる。励起子分子は群速度が遅いためその伝播は無視でき、励起子分子の空間分布は、各位置での励起光強度の2乗に比例しているだろう。励起光強度は、二光子吸収によって空間的に減衰しているため、励起子分子の分布も奥にゆくほど少なくなる。このように空間分布した励起子分子から、時定数約30ps

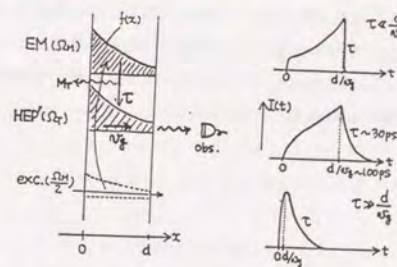
図6-5 HEP' 発光の時間分解



Time traces of the HEP' line measured in the forward (a) and the backward (b) scattering geometry with a synchroscan streak camera. The time T in the figure is the traveling time of the polariton from one surface to the other.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B 39, 12973 (1989).]

図6-6 HEP' 発光の時間応答の説明



Time traces of HEP' line are explained by the spatial distribution of biexcitons, the biexciton lifetime and the group velocity of the HEP' exciton-polariton.



で波数  $-k_1$  の  $M_T$  発光が放出され、波数  $2k_0 + k_1$  の励起子ポラリトン  $HEP'$  が供給される。これが、前方に向かって群速度伝播し、表面で光を発しながら試料中を往復するのである。T は群速度での片道の伝播時間  $d/v_g$  である。このような現象については、4-2 節で詳しく説明した通りである。励起子分子の空間分布の影響を理解するには  $d/v_g$  と励起子分子の減衰時間の大小関係が極端な場合を想像してみるとよい。 $d/v_g$  が極端に小さければ時間波形は通常の指数関数的減衰を示す(図 6-6 右上)が、逆に極端に大きいと波形は励起子分子の空間分布の投影になる(図 6-6 右下)。今の場合、時定数 30 ps とポラリトンの群速度での伝播時間が同程度なので、励起子分子の減衰と空間分布の両方を反映した時間応答(図 6-6 右中)がみられたのである。

このような時間応答が見られたことは、 $HEP'$  のスペクトルがシャープであることと併せて、4-2 節で述べた結論を再度支持している。すなわち、ポラリトンはボトルネック領域へ緩和してから発光するのではなく、最初の波数を保って群速度で伝播している。しかし、ここではそのことよりも、この過程全体を通じて波数が乱されずに保存されていることに注目したい。中間状態の励起子分子状態で波数が乱されてはいないのである。これは、励起子分子の寿命がフォノン緩和などによるバンド内緩和時間よりもはるかに短いことによる。

結論は、以下のとおりである。高繰返しピコ秒光源からの弱くかつ短いパルスを用いることで強励起効果を含まない  $CuCl$  の M 発光を観測し、その時間振舞いを測定した。励起子分子の寿命は約 30 ps 程度と短く、その間にバンド内運動量緩和は殆ど起こらないことがわかった。この結果は、過去の強励起下での実験結果と異なっている。M バンドが現れなかったことや、M 発光の遅い減衰成分が現れなかったことは、高密度励起効果が起こっていないことによる。

### 6-3. M 発光の温度変化-実験<sup>55)</sup>

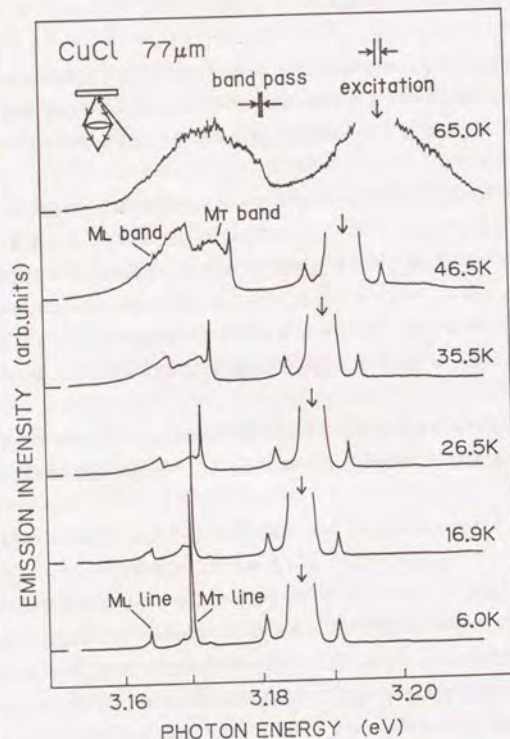
$CuCl$  の励起子分子の緩和過程は、これまでも非常によく研究されてきた。しかし、その多くの実験においては励起が強すぎたため、様々な高密度励起効果が引き起こされていて、弱励起下での基本的な緩和過程が未だ明らかにされていないということがわかってきた。

前節では、 $CuCl$  の励起子分子の 4.2 K での発光の時間分解測定を行い、弱いピコ秒パルス光を用いることによって強励起効果を取り除くことの重要性を明らかにした。それによって得られた主な結果は、第一に、励起子分子が励起子へ遷移する際放出される発光、すなわち M 発光 ( $M_T$ ,  $M_L$  など) がシャープなラインになっておりブロードな発光帯、M バンドは観測されなかったこと、第二に、M 発光の減衰の時定数は 30 ps であり従来報告されていた値よりもはるかに短いことである。

本節では、上述の弱励起条件下での発光の時間分解測定を高温域まで拡張して励起子分子の緩和過程を明らかにし、輻射緩和とフォノン散乱の定量的記述を行う。

測定系は 4-3 節とはほぼ同じで、3-2 節で詳述してある。試料は、気相成長により作製した厚さ 77  $\mu m$  の  $CuCl$  薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、温度コントロールを施したヘリウムガスで直接冷やした。励起光パルスのエネルギーは温度上昇にともないブルーシフトする励起子分子エネルギーのちょうど半分にもあわせ、二光子吸収によって励起子分子を共鳴的に励起した。スペクトル幅は 2 meV、パルス幅は 8 ps、繰返し 82 MHz で平均パワーは 4 mW、試料上でのスポットサイズは直径約 50  $\mu m$  であった。この励起条件は、時間的には 8 ps の矩形、空間的には直径 50  $\mu m$  の一様円形と仮定して見積ると、ピークパワーで 6 W、単位面積あたりのピークパワーで 300  $kW/cm^2$  に相当する。発光は、後方散乱配置で分光器に導いて分光した。光電子増倍管で積分強度を、シンクロスキャンストリークカメラで時間分解強度を測定した。分光器のバンドパスは、時間積分測定の時 0.4 meV、時間分解測定の時 1 meV 程度であった。分光器通過による時間分解能低下を避けて時間分解能 20 ps を得るため、時間分解の時、分光器に入射する光の開口角をアイリスで制限

図6-7 二光子共鳴励起による励起子分子のM発光の温度変化



Time integrated backward emission spectra of CuCl at various temperatures under the excitation at the two-photon resonance of the biexciton energy. The sharp lines ( $M_T$  and  $M_L$  lines) represent the radiative decay of biexcitons conserving their initial wave vector, and the broad bands ( $M_T$  and  $M_L$  bands) that of widely distributed biexcitons in momentum space scattered by acoustic phonons.

[H. Akiyama et al., Phys. Rev. B 42, 5621 (1990).]

し回折格子の使用面積を少なくした。

図6-7に示したのは、CuClの励起子分子を二光子共鳴励起して得た後方散乱配置での時間積分発光スペクトルの温度変化である。今の励起光強度は十分弱く、高次の非線形効果は起こらない範囲内であることが前節で確かめられている。低温では、シャープなライン、 $M_L$ ラインおよび $M_T$ ラインが支配的である。これらの線幅は、分光器のバンドパスで決まっている。この二つのラインは、二光子で共鳴的に励起された励起子分子がバンド内緩和を経験する前に発光したことによるものである。しかし、温度を上げると、低エネルギー側に裾を引いたブロードな発光帯、 $M_L$ バンドおよび $M_T$ バンドが現れ、大きくなってゆく。これらは、二光子励起後にフォノン散乱を受けてバンド上で広く分布した励起子分子からの発光である。励起子と励起子分子では並進運動質量が励起子分子の方が約二倍ほど重く、エネルギーの大きい励起子分子ほどエネルギーの低い光を放出するので、M発光のスペクトルは励起子分子のエネルギー分布の（エネルギー方向を逆にした）投影になっている。それゆえ、垂直遷移を仮定し既知のパラメーターを用いて計算すると、Mバンドのスペクトルから、Mバンドに寄与する励起子分子のエネルギー分布を知ることができる（計算の方法は、文献88に示されている）。励起子分子に熱分布を仮定してフィッティングを行い、Mバンドに寄与する励起子分子の有効温度が試料の温度、すなわち、格子温度にほぼ等しいことが確かめられた。励起子分子全体は熱分布しているわけではないのに散乱された部分だけはフォノンの温度を反映したエネルギー分布を持っており、このことは、励起子分子がフォノンによって散乱されたことを裏づけている。温度が高くなるとフォノン散乱確率が高くなるため、Mラインの強度は減り、Mバンドが強く現れるものと考えられる。

この緩和の様子を定量的に議論するため、図6-8に示したようなモデルを考え、励起子分子のバンド内緩和レートを $\Gamma_m$ 、バンド間緩和レートを $\gamma_m$ と仮定する。

$k_0$ を励起光の結晶中での波数とすると、その二光子吸収により波数 $2k_0$ の励起子分子が作られる。そのうちあるものは波数が $2k_0$ 以外の状態へレート $\Gamma_m$ で散乱されてから、他のものはバンド内で散乱される前に、エネルギーの低い別のバンドへレート $\gamma_m$ で遷移する。



この様な簡単なモデルを仮定すると、パルス励起後の励起子分子の分布の時間発展が容易に計算される。 $M_T$ ラインに寄与する $k = 2k_0$ の励起子分子は、レート $\Gamma_m$ でバンド内散乱されると同時にレート $\gamma_m$ で他のバンドへ遷移してしまうので、 $\exp[-(\gamma_m + \Gamma_m)t]$ に比例して減少する。 $M_T$ バンドに寄与する $k \neq 2k_0$ の励起子分子の分布は、レート $\Gamma_m$ で $k = 2k_0$ の分布から供給されつつレート $\gamma_m$ で離脱してゆくの、 $[1 - \exp(-\Gamma_m t)] \exp(-\gamma_m t)$ に従って変化する。それゆえ、 $M_T$ ラインと $M_T$ バンドの時間分解強度を測定すれば、励起子分子のバンド内緩和レート $\Gamma_m$ とバンド間緩和レート $\gamma_m$ を知ることができる。

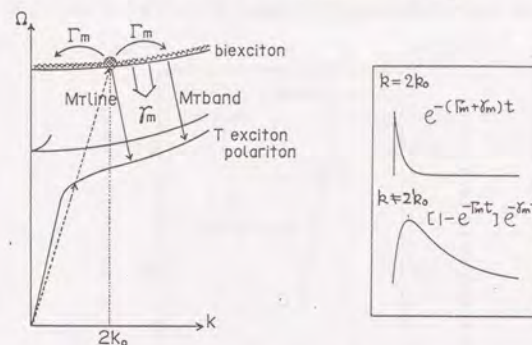
そこで、励起子分子のバンド内緩和レート $\Gamma_m$ とバンド間緩和レート $\gamma_m$ の温度依存性を求めるために、 $M_T$ ラインと $M_T$ バンドの時間分解強度をいろいろな温度で測定した。図6-9は、19.8 Kでの測定結果である。 $M_T$ ラインは速い減衰を示す。 $M_T$ バンドは遅い立ち上がりりと、遅い減衰を示す。図6-10はこれらを片対数プロットしたものである。上のモデルと比較すると、 $M_T$ ラインの減衰レートよりバンド間緩和レートとバンド内緩和レートの和、 $\gamma_m + \Gamma_m$ が、 $M_T$ バンドの減衰レートよりバンド間緩和レート $\gamma_m$ が得られる。

図6-11には、41.5 Kでの時間応答を示した。 $M_T$ ラインの減衰、すなわち $\gamma_m + \Gamma_m$ は、温度上昇によって速くなっているが、 $M_T$ バンドの減衰、すなわち $\gamma_m$ は、あまり変化しない。図6-12には、59.8 Kでの $M_T$ バンドの時間応答を示した。やはり、 $\gamma_m$ は変化しない。

図6-13は、このようにして得た、各温度での減衰時間の逆数である。黒丸は $M_T$ ラインの減衰レートを、白丸は $M_T$ バンドの減衰レートを表し、それぞれ $\gamma_m + \Gamma_m$ 、 $\gamma_m$ に対応する。 $M_T$ ラインの41.5 K以上での減衰レートは、時間分解能以上になり決定できない。

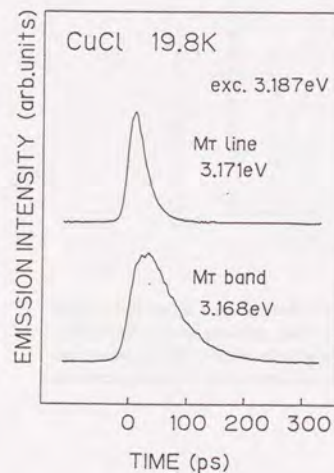
白丸で表されるバンド間緩和レート $\gamma_m$ は、温度によらずほぼ一定であり、その値はおおよそ $1/(50 \text{ ps})$ である。これは、バンド間緩和が熱活性化型の無輻射緩和や音響フォノンを介したものであることを示している。前節で、励起子分子状態で波数が乱されていなければ励起子状態に遷移した後も波数は乱れておらず励起子-励起子分子バンド間緩和によって波数が乱されないことをみた。これから、

図6-8 M発光と励起子分子のバンド内及びバンド間緩和



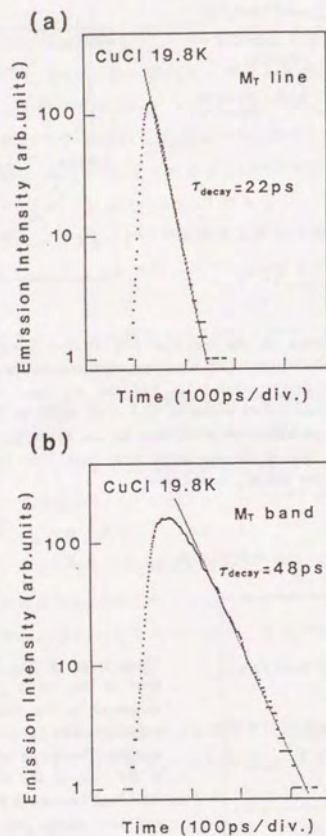
Schematic dispersion curves of the biexciton and exciton bands (left). The dashed line represents the excitation of biexcitons with wavevector  $2k_0$  via two-photon absorption. The decays labeled  $M_T$  line and  $M_T$  band are radiative decays from the biexcitons before scattered and after scattered in the band, respectively.  $\Gamma_m$  is the intraband-relaxation rate, or the scattering rate.  $\gamma_m$  is the interband-relaxation rate, or the population decay rate. They can be known from time traces of  $M_T$  line and  $M_T$  band (right).

図6-9  $M_T$ ラインと $M_T$ バンドの時間応答 (19.8 K)

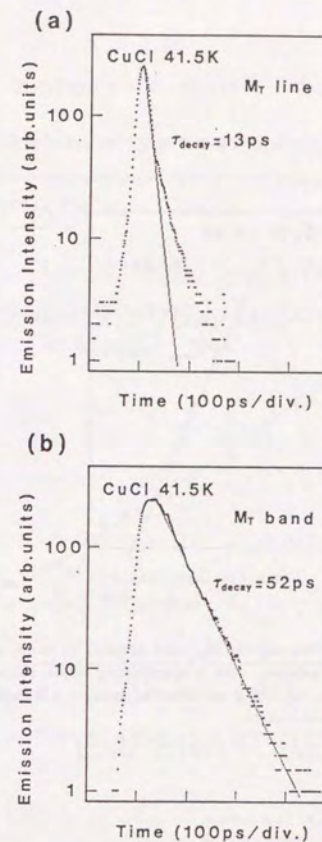


Time trace of  $M_T$  line (above) and that of  $M_T$  band (below) at 19.8 K measured in the backward scattering geometry with a synchroscan streak camera. The decay rate of the  $M_T$  line is the sum of the interband and the intraband relaxation rates of biexciton, and that of the  $M_T$  band shows the interband relaxation rate.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B 42, 5621 (1990).]

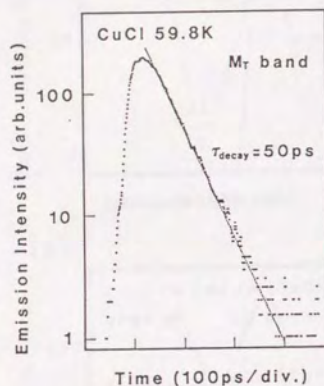
図6-10  $M_T$ ラインと $M_T$ バンドの時間応答の片対数プロット (19.8 K)

Semi-logarithmic plot of time-resolved  $M_T$  line intensity (a) and that of  $M_T$  band (b) at 19.8 K measured in the backward scattering geometry with a synchroscan streak camera. The decay rate of the  $M_T$  line is the sum of the interband and the intraband relaxation rates of biexciton, and that of the  $M_T$  band shows the interband relaxation rate.

図6-11  $M_T$ ラインと $M_T$ バンドの時間応答の片対数プロット (41.5 K)

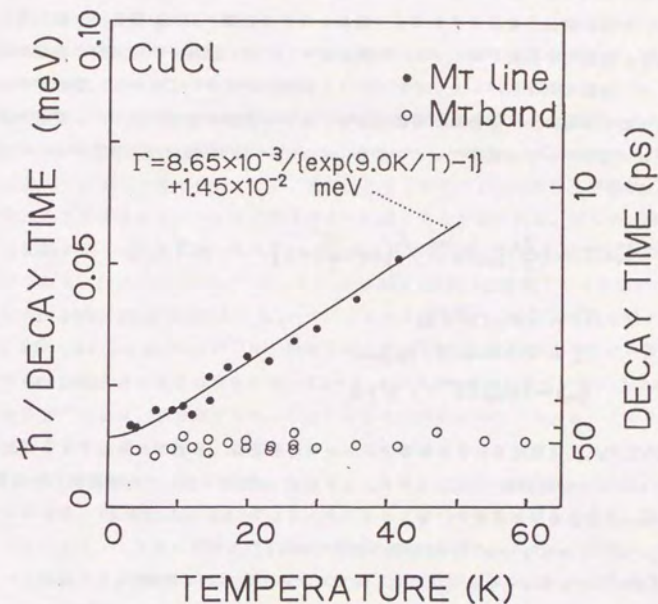
Semi-logarithmic plot of time-resolved  $M_T$  line intensity (a) and that of  $M_T$  band (b) at 41.5 K measured in the backward scattering geometry with a synchroscan streak camera. At this temperature, the  $M_T$  line is not fully separated from the band component.



図 6-12  $M_T$ バンドの時間応答の片対数プロット (59.8 K)

Semi-logarithmic plot of time-resolved  $M_T$  band intensity at 59.8K measured in the backward scattering geometry with a synchroscan streak camera. At this temperature, decay of the  $M_T$  line is not observed because it is faster than the time resolution of the streak camera.

図 6-13 励起子分子のバンド内及びバンド間緩和の温度依存性



Plot of the inverse of the decay-time constants of  $M_T$  line (closed circles) and  $M_T$  bands (open circles) as a function of temperature. The decay-time constants of the  $M_T$  bands do not depend on temperature and are about 50ps, which is the radiative lifetime of the biexciton. The solid curve is a theoretical fit to the closed circles for single-acoustic-phonon scattering, where the deformation potential is assumed as 0.72eV.

[H.Akiyama et al., Phys. Rev. B **42**, 5621 (1990).]

バンド間緩和の主たるメカニズムは、輻射緩和であると結論される。50 ps は、励起子分子の輻射寿命である。グラフ上での点のばらつきから、誤差は±5 ps 程度と見積られる。

白丸と黒丸の差で表されるバンド内緩和レート  $\Gamma_m$  は、温度に対しほぼ線形に増加する。その起源は、変形ポテンシャル型のシングル音響フォノン散乱であると考えられる。低温での励起子系のフォノン散乱においては、励起子が電氣的に中性であること、波数もエネルギーも小さいフォノンの寄与が大きいことから、変形ポテンシャル型の音響フォノン散乱が重要である。 $k=0$  近傍の励起子分子の、変形ポテンシャル型のシングル音響フォノン散乱によるバンド内緩和レートは次のように表される<sup>6,88)</sup>。

$$\Gamma_{ac}(T) = \left(\frac{2}{\pi}\right) g_{mol} k_B T_1 / \left[\exp\left(\frac{T_1}{T}\right) - 1\right] \quad 0 < T \leq T_2 \quad (6.1)$$

$$T_1 = 2M_{mol} u^2 / k_B \quad (6.2)$$

$$T_2 = 2.6 M_{mol} u^2 / k_B g_{mol} \quad (6.3)$$

$$g_{mol} = (M_{mol} E_d^{mol})^2 / \hbar^3 \rho u \quad (6.4)$$

ここで、 $g_{mol}$  は励起子分子と音響フォノンの結合定数、 $E_d^{mol}$  は励起子分子の変形ポテンシャルの絶対値、 $m_{mol}$  ( $= 5.29 m_0$ ) は励起子分子の並進運動の有効質量 ( $m_0$  は自由電子の質量)、 $u$  ( $= 3.6 \times 10^5$  cm/s) は音速、 $\rho$  ( $= 4.136$  g/cm<sup>3</sup>) は結晶の密度である。

図6-13を見るとわかるように、実験によって示される関数  $\Gamma_0 + \Gamma_{ac}(T)$  は、黒丸によって示される実験値をよく再現する。フィッティングにより得たパラメーターの値は  $g_{mol} = 0.0175$  及び  $\Gamma_0 = 0.0145$  meV である。これより、 $E_d^{mol} = 0.72$  eV、 $T_2 = 670$  K を得た。なお、 $T_1 = 9.0$  K である。グラフ上での点の分布から、 $E_d^{mol}$  の誤差は 0.05 eV 程度と見積られる。

$T_2$  という温度は、音響フォノン散乱がシングルフォノン散乱から多フォノン散乱へと移行する温度である<sup>7)</sup>。低温では、一つのフォノン散乱から次の散乱までの時間間隔が個々の散乱に要する時間に比べて十分長いので、散乱は一回一回別々に、

フォノン一つずつと行われる (シングルフォノン散乱)。ところが温度が高くなると、散乱の頻度が高くなり、一つのフォノンとの散乱の最中に、別のフォノンとの散乱が始まってしまうようになる。そうなると、励起子分子は常に複数のフォノンをまとっていて、フォノン散乱としては同時に複数のフォノンを散乱していることになる (多フォノン散乱)。 $T_2$  はこれらを分ける温度である。 $T_2 = 670$  K という結果は、励起子分子の存在する全ての温度領域 (0–100 K) において、音響フォノン散乱はシングルフォノン散乱として起こるということを意味している。

格子変形によって起こる励起子分子の内部運動の変化、すなわち励起子分子の束縛エネルギーの変化は、励起子の束縛エネルギーやバンドギャップエネルギーの変化に比べて小さいと考えられるので、励起子分子と音響フォノンの相互作用は、励起子二個分と音響フォノンの相互作用のように起こると予想される。従って、励起子の変形ポテンシャルの絶対値を  $E_d$  とすると、近似的に  $E_d^{mol} = 2 E_d$  が成り立つはずである。Anthony et al.<sup>49)</sup> は、 $Z_{1,2}$  および  $Z_3$  励起子の静圧下での吸収のピークシフトから  $E_d$  を直接測定し、 $E_d = 0.4$  eV (符号はマイナス) の値を得ている。Masumoto and Shionoya<sup>67)</sup> は、励起子から励起子分子への遷移によるピコ秒パルスの過渡誘導吸収測定の解析から、 $E_d = 0.42$  eV の値を得ている。上で得られた  $E_d^{mol}$  の値は、予想通りこれらの値のおよそ二倍になっている。0.4 eV や 0.72 eV といった値は、変形ポテンシャルの値としてはかなり小さな値である。それに応じて決まるフォノン散乱レートも、したがって非常に遅くなっている。これらが背景にあって CUCI において、ボラリトンのパルス伝播が見えたり、励起子分子のフォノン散乱の温度変化が発光の時間分解で直接みられたわけである。なぜこの様に小さな値になっているのか、ということのミクロスコピックな理解はなされていない。

最近、Ikehara et al.<sup>71)</sup> は、液体ヘリウム温度に於て  $Z_{1,2}$  励起子吸収帯をピコ秒パルスで励起し、そこから供給される  $Z_3$  励起子ボラリトン間の衝突による、ホットな励起子分子の生成を観測した。さらに、そのホットな励起子分子の冷却過程を、M 発光の時間分解測定を行って調べ、 $E_d^{mol} = 0.8$  eV の値を報告している。この値は、本研究で得た値とよい一致を示している。

本節では、4–60 K での  $M_T$  発光の時間分解測定から、弱励起子での励起子分子



のバンド内緩和レートとバンド間緩和レートの温度依存性を求めた。温度によらないバンド間緩和は励起子状態への輻射緩和に起因しており、50 ps という輻射寿命を得た。40 Kまでのバンド内緩和は、シングルフォノン散乱に起因しており、0.72 eV という変形ポテンシャルの値を得た。

#### 6-4. 励起子分子の輻射緩和

前節で求めた50 ps という値は、輻射寿命としては非常に短い値である。しかし、励起子分子から励起子への遷移に関する巨大振動子効果により、励起子分子の輻射寿命が非常に短くなることは十分予想される。

巨大振動子効果は次の式で表される<sup>22,23)</sup>。

$$\frac{f_m}{f_{ex}} = \frac{2[\int g(R) dR]^2}{V} \quad (6.5)$$

ここで、 $f_m$ は励起子分子と励起子の間の遷移の振動子強度、 $f_{ex}$ は体積 $V$ 当りの励起子の振動子強度である。 $V$ としてはユニットセルの体積の四分の一、すなわち $(0.541 \text{ nm})^3/4$ をとる。 $g(R)$ は、励起子分子中の二つの励起子の相対運動の波動関数である。(6.5)式は、二つの励起子のうちの一つの生成・消滅が、励起子分子の波動関数の広がりの中のどの単位胞でも起こりうる分だけ振動子強度が大きくなることを表している。係数の2は、二つの励起子のうちどちらが遷移するか任意性をあらわす。

適当な波動関数 $g(R)$ を仮定すると、理論的に励起子分子の輻射寿命を見積ることができる。Ojima et al.<sup>29)</sup>は、(a) 重水素原子核型(短距離ポテンシャル)および(b) 水素原子型(クーロンポテンシャル)の二つの波動関数について計算を行った。

$$g(R) = (2\pi a_{mol})^{-1/2} \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right) \quad (6.6a)$$

$$g(R) = (\pi a_{mol}^3)^{-1/2} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right) \quad (6.6b)$$

を、式(6.5)に代入し

$$f_m/f_{ex} = 16\pi a_{mol}^3/V$$

$$f_m/f_{ex} = 128\pi a_{mol}^3/V$$

を得る。ここで、 $a_{mol}$ は励起子分子の有効ボーア半径である。励起子分子の束縛エ

エネルギーの実験値  $G_{mol} = 32 \text{ meV}$  より

$$a_{mol} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu_{mol} G_{mol}}}$$

によって決める。換算質量  $\mu_{mol}$  には、励起子分子の重心質量  $m_{mol}$  の  $1/4$ 、 $5.29 \text{ mÅ}/4$  を用いると、 $a_{mol} = 0.95 \text{ nm}$  となる。なお、それぞれの波動関数で、平均半径  $\langle R \rangle = \int R g(R)^2 dR$  は、(a)  $a_{mol}/2$  および (b)  $3a_{mol}/2$  である。

従って、 $f_m/f_{ex}$  は、それぞれ (a) 1100 および (b) 8700 となる。  
 $f_{ex}$  の値は、LT 分裂の実験値  $\Delta_{LT} = 5.7 \text{ meV}$  より、

$$f_{ex} = \frac{m_0 v_F \epsilon_B \Delta_{LT}}{2\pi e^2 \hbar^2} = 0.00585$$

と決まるので、励起子分子の輻射寿命  $\tau_m$  は

$$\tau_m = \frac{m_0 c^3 \hbar^2}{2e^2 \epsilon_B (E_{mol} - E_T)^2} \cdot \frac{1}{f_m}$$

より、計算できる。ここで、 $\epsilon_B (= 5.59)$  は下地の誘電率、 $E_T (= 3.2022 \text{ eV})$  は横波励起子エネルギー、 $E_{mol} (= 6.3722 \text{ eV})$  は励起子分子エネルギーである。 $\tau_m$  の計算値は、それぞれ (a)  $150 \text{ ps}$  および (b)  $19 \text{ ps}$  となる。

さらに、同様の計算を (c) Akimoto-Hanamura の変分関数<sup>90)</sup>、

$$g(R) = C \cdot \left(\frac{\alpha R}{a_{ex}}\right)^{\gamma/2} \exp\left(-\frac{\delta \alpha R}{2a_{ex}}\right) \quad (6.6c)$$

に対しても行った。ここで、 $C$  は規格化定数、 $a_{ex} (= 0.70 \text{ nm})$  は励起子のボーア半径、 $\alpha$  と  $\gamma$  と  $\delta$  は変分パラメーターで伝導電子と正孔の有効質量の比  $\sigma = m_e/m_h$  に応じてきまる。 $f_m/f_{ex}$  はこれらを用いて、

表 6-2 巨大振動子効果と輻射寿命の見積り

	(a) 重水素原子核型	(b) 木炭原子型	(c) 赤花村変分関数
$g(R)$	$(2\pi a_{mol})^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right)$ $a_{mol} = 9.5 \text{ Å}$	$(\pi a_{mol}^3)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right)$ $a_{mol} = 9.5 \text{ Å}$	$C \cdot \left(\frac{\alpha R}{a_{ex}}\right)^{\gamma/2} \exp\left(-\frac{\delta \alpha R}{2a_{ex}}\right)$ $a_{ex} = 7.0 \text{ Å}$ $\sigma = 0.25$ $\alpha = 0.93$ $\delta = 1.04$ $\gamma = 2.0$
$\frac{f_m}{f_{ex}}$	$\frac{16\pi a_{mol}^3}{V}$	$\frac{128\pi a_{mol}^3}{V}$	$\frac{\pi^2 \left[\Gamma(3+\frac{\gamma}{2})\right]^2 a_{ex}^3}{\alpha^3 \delta^3 \Gamma(3+\delta)} \frac{1}{V}$
$\frac{f_m}{f_{ex}}$	1100	8800	$1.0 \times 10^5$ $5.5 \times 10^4$
$\tau_m$	150 ps	19 ps	2 ps    3 ps
$\langle R \rangle$	4.8 Å	14 Å	19 Å    15 Å
$G_{mol}$	(32 meV) 調整値	(32 meV) 調整値	12 meV    22 meV

$$\tau_m(\text{exp.}) = 50 \text{ ps}$$

$$\frac{f_m}{f_{ex}}(\text{exp.}) = 3300$$



$$\frac{f_m}{f_{ex}} = \frac{\pi 2^{q+\gamma} [\Gamma(\gamma+\delta/2)]^2 \cdot a_{ex}^3}{\alpha^3 \delta^3 \Gamma(\gamma+\delta) \cdot V}$$

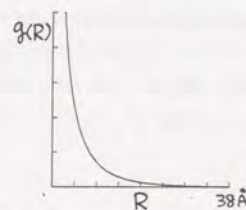
と表される。 $\Gamma(x)$ は、ガンマ関数である。

CuClの $\sigma$ の値は測定によりばらつきがあり、はっきり決められていない<sup>51)</sup>。  
 $\sigma = 0.25$ とすると、 $\alpha = 0.93$ 、 $\delta = 1.04$ 、 $\gamma = 2.0$ より、  
 $f_m/f_{ex} = 1.0 \times 10^5$ 、したがって $\tau_m = 2$  psである。なお、このとき  
 $G_{mol} < R >$ の計算値は12 meVと1.9 nmである。また、 $\sigma = 0.10$ と  
 すると、 $\alpha = 1.05$ 、 $\delta = 2.2$ 、 $\gamma = 4.0$ より、 $f_m/f_{ex} = 5.5 \times 10^4$ 、  
 したがって $\tau_m = 3$  ps、 $G_{mol} = 22$  meV、 $< R > = 1.5$  nmである。以上の  
 結果を表6-2にまとめた。

表6-2を見るとわかるように、励起子分子の寿命 $\tau_m$ は、波動関数に大きく依存し、数psから数百psの値を示す。実験値の50 psと「よい一致を示す」とはいえ難いが、少なくとも、波動関数次第で寿命がこの程度に短くなり得るということと言えるだろう。輻射寿命は波動関数に敏感な量であるため、理論計算からその値を予言するのは困難である。しかし、逆に敏感であるだけに、実験値を参考に波動関数の広がりについて推察することができるだろう。

図6-13は、各波動関数のプロファイルである。まず、(b)の水素原子型波動関数からさきに見ると、原点で有限の値をとり、Rの大きいところで指数関数的に落ちる。しかし、中性の粒子である二励起子間のポテンシャルは、クーロン型の様な遠方で長い裾を引いたものではなくすみやかにゼロに近づくものであろう。それゆえ、波動関数の遠方でのふるまいは、短距離型の相互作用を反映して落ちが速い(a)重水素原子核型波動関数の方が適当である。この波動関数は、原点付近で振幅が発散する。これは、電子間や正孔間にはクーロン反発や相関が働いてあまり近づけないという事実と合わない。よって、原点付近では(a)の方が良いと考えられる。(c)では電子間や正孔間の対称性も考慮して全体の波動関数を構成して変分により決定したもので、エネルギーの評価に効く原点近くのふるまいは良いと思われるが、 $R \sim \infty$ での落ちが最も遅く良くない。極端に短い $\tau_m$ を得たのはこのせいである。参考のため、(d)に水素分子の場合を示した(水素分子では、原子の重心、すなわち原子核の相対運動は平均の原子間隔を中心とした分子振動である)。以上から推察すると、原点でゼロに行くかどうかはわからないがある程度

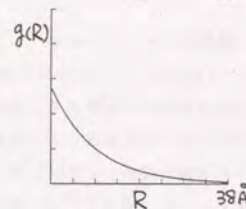
図6-14 励起子分子の波動関数



(a) 重水素原子核型波動関数

$$g(R) = (2\pi a_{mol})^{-3/2} \frac{1}{R} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right)$$

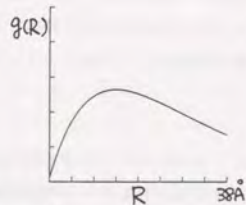
$$a_{mol} = 9.5 \text{ Å}$$



(b) 水素原子型波動関数

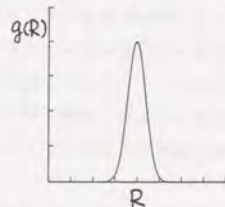
$$g(R) = (\pi a_{mol}^3)^{-1/2} \exp\left(-\frac{R}{a_{mol}}\right)$$

$$a_{mol} = 9.5 \text{ Å}$$

(c) 試本・花村変分関数 ( $\sigma = 0.25$ )

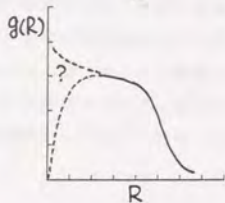
$$g(R) = C \cdot \left(\frac{0.93R}{a_{ex}}\right)^{2/3} \exp\left(-\frac{1.04+0.93R}{2a_{ex}}\right)$$

$$a_{ex} = 7.0 \text{ Å}$$



(d) 水素分子型(分子振動)波動関数

$$g(R) = C \cdot \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{2 \cdot \Delta R^2}\right)$$



(e) 予想

のところまではゆるやかな値を持ち、その辺りを過ぎるとすみやかにゼロに落ちる (e) のような波動関数が適当と思われる。

(e) をもっと単純化して、 $g(R)$  を半径  $a$  内の一様分布と仮定したときの半径  $a$  を実験値から見積る。この仮定のもと、(6.5) 式は

$$f_m / f_{ex} = \frac{8}{3} \pi a^3 / V$$

となる。表 6-2 を算出した手順を逆にたどると、実験値の 50 ps から

$f_m / f_{ex}$  の値は 3300 と求められる。これより、半径  $a = 2.5$  nm をえた。

巨大振動子の大きさは、励起子分子による二光子吸収係数からも求めることができる。Phach et al.<sup>37)</sup> は、 $[ \int g(R) dR ]^2 / v = 300$  を報告しているが、これは上で求めた値の約 1/5 に相当する。6-1、2 節で述べたように、過去のこれらの測定はナノ秒パルスレーザーを用いて測定されたものであるため、蓄積した励起子に起因する効率低下がともなっていたものと考えられる。巨大振動子効果の、強励起効果を伴わない本当の大きさは、この様な弱励起下での測定によって初めて得られるのである。

最後に、輻射寿命の  $k$  依存性についてふれておく。 $k=0$  のごく近傍を除けば、励起子分子の輻射寿命は、始状態の励起子分子から終状態の励起子への垂直遷移の仮定のもと二つの波動関数の重なりで決まっている。 $k$  が極端に大きくなければ、波動関数の変化はあまり無いと思われ、輻射寿命も一定と思って良いだろう。上で用いた  $f_m$  や  $\tau_m$  はそのようにして求めたものであり、いろいろな  $k$  の励起子分子に共通の値と見なせる。6-3 節で実験的に調べた輻射寿命は、励起子分子バンド上で熱分布した励起子分子全体の平均の寿命である。極端に  $k$  の大きいところまでは広がっていないので、上の  $\tau_m$  と比較することができる。

ところが、 $k=0$  という点は、終状態となるべき状態が純粋な励起子状態ではない。横波励起子は光と結合してポラリトンを作っており、終状態密度が非常に小さくなっているし、縦波励起子への遷移は  $k$  保存則から禁制になっている。これらの理由で  $k=0$  では輻射寿命が長くなっている可能性がある。 $k=0$  の励起子分子を選択的に励起するのでなければ、位相空間体積が小さいので、またバンド内緩和が

あるので、その影響が観測にでてくことはないだろう。しかし、選択的に励起をした場合は、特別な考察が必要になる。



## 6-5. 励起子分子のフォノン散乱

フォノン場におかれた励起子の吸収スペクトルに関するToyozawa理論<sup>6,7)</sup>を、音響フォノンと相互作用する励起子分子による二光子吸収の場合に適用すると、線幅(半値全幅: FWHM)の表式はつぎようになる<sup>88)</sup>。

$$W_{ac}(T) = \begin{cases} \left(\frac{2}{\pi}\right) g_{mol} k_B T_1 / [\exp(\frac{T_1}{T}) - 1] & 0 < T \leq T_2 \\ 0.3 g_{mol}^2 (k_B T)^2 / m_{mol} \omega^2 & T_2 < T \end{cases} \quad (6.7)$$

これは、次のような物理的意味を持っている。

低温においては、フォノン散乱の頻度が低いので、一つのフォノン散乱から次の散乱までの時間間隔が個々の散乱に要する時間に比べて十分長い。散乱は一回一回別々に、フォノン一つずつと、シングルフォノン散乱として行われる。従って、吸収線幅はシングルフォノン散乱レート、式(6.1)そのものになる。

ところが温度が高くなると、散乱の頻度が高くなり、一つのフォノンとの散乱の最中に、別のフォノンとの散乱が始まってしまうようになる。励起子分子は常に複数のフォノンをまとっていて、フォノン散乱としては同時に複数のフォノンを散乱していることになる(多フォノン散乱)。そうすると、波数 $k$ の異なる励起子分子状態がお互いに混じりあい、混じり合った状態のエネルギー幅が吸収線幅に表れ、式(6.8)が得られる。もう少し詳しく言うと、混じり合ってくる状態の波数の大きさ $k_{mix}$ はシングルフォノン散乱レートと一つの散乱に要する散乱時間との積が一の程度になる波数である。散乱レートは $k g_{mol} T$ に比例し、散乱時間は励起子分子のド・ブロイ波長を速度でわった $(2\pi/k) / (\hbar k / m_{mol})$ の程度なので、両者の積を1とおいて得られる $k_{mix}$ は $g_{mol} T$ に比例する。よって、エネルギー幅 $\hbar^2 k_{mix}^2 / 2 m_{mol}$ は $(g_{mol} T)^2$ に比例するのである。

$T_2$ はこれらに分ける温度である。6-3節で得た $T_2 = 670\text{ K}$ という結果は、励起子分子の存在する全ての温度領域(0-100 K)において、音響フォノン散乱はシングルフォノン散乱として起こるということを意味している。

Itoh et al.<sup>88)</sup>は、0-80 Kでの励起子分子の二光子吸収線幅(FWHM)を、

窒素レーザー励起の色素レーザーを用いて測定した。そして、特に50 K以上での実験結果を説明するために、多フォノン散乱が重要と考え(6.8)式でフィッティングを行い、 $g_{mol} = 0.23$  ( $E_d^{mol} = 2.6\text{ eV}$ ,  $T_2 = 50\text{ K}$ )を得た。しかし、これは6-3節で得た結果と違っている。

そこで、彼らの結果の再解析を試みた。再解析に当たり次の二点を考慮した。一つは、高温になると光学フォノン( $\hbar\omega_{LO} = 25.9\text{ meV}$ )による散乱が重要になり、次の様に吸収線幅に寄与することである。

$$W_{op}(T) = \frac{F}{\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1}$$

もう一つは、ナノ秒パルスによる長い励起にともない励起子の蓄積が起こり、励起子分子を散乱するので、これも吸収線幅に寄与することである。その寄与を $W_{ex}$ とし、温度依存性は無視した。

図6-14は、 $W = W_{ac} + W_{op} + W_{ex}$ を用いて文献82のデータを再フィットしたものである。仮定したパラメーターは $g_{mol} = 0.07$ ,  $F = 83\text{ meV}$ ,  $W_{ex} = 0.26\text{ meV}$ である。温度の全域において良いフィットが得られた。また、 $g_{mol} = 0.07$ という値は、 $E_d^{mol} = 1.4\text{ eV}$ ,  $T_2 = 170\text{ K}$ に対応し、6-3節の結論に近い。図6-14からもわかるように、低温では $W_{ex}$ が、高温では $W_{op}$ が主な寄与となるため、 $g_{mol}$ の決定の精度が良くないことを考えると、この解析は6-3節の結果とつじつまが合っている。

以上のことから、CuClの励起子分子のフォノン散乱について次のように結論できる。低温(0-40 K)においては、シングル音響フォノン散乱が主に寄与する。高温(>50 K)でも、音響フォノン散乱はシングルフォノン散乱として寄与しているが、光学フォノン散乱の方が大きな寄与を与える。低温でのフォノン散乱レートは非常に小さいので、ナノ秒パルス励起をした場合など、蓄積した励起子との散乱に簡単に埋もれてしまう。

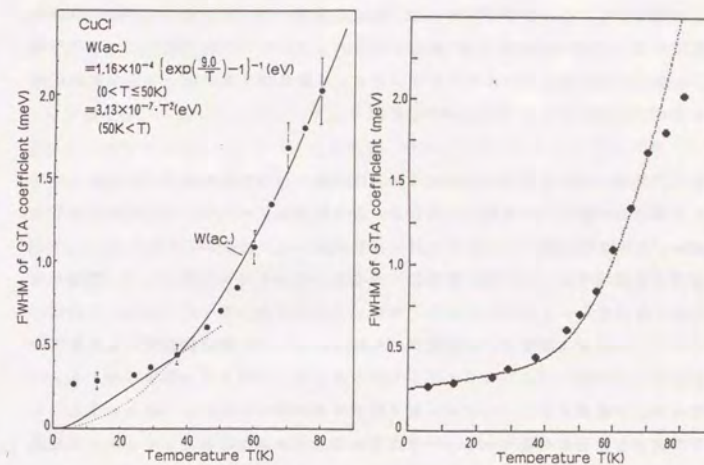
なお、この結論は、周波数領域での二光子共鳴偏光回転の実験からも確かめられた<sup>91,92)</sup>。非線形偏光回転分光法は、偏光子と直交の検光子の組合せを用いて、ポ

ンプ光との非線形相互作用によって誘起されたプローブ透過光の偏光の回転成分だけを正の信号として取り出す分光法である。今の場合、非線形相互作用として励起分子への二光子遷移を利用しているので、励起分子の緩和に関する情報が得られる。この分光法の利点は、二光子吸収測定に比べ感度がよく、その分だけ弱励起での測定が可能となる点である。

低温における波数の異なる励起分子の緩和の違いの測定結果<sup>85)</sup>からは、シングル音響フォノン散乱の際のエネルギー・波数保存則を反映して決まる、散乱の終状態数に比例する緩和レートに従っていることが確認された。これは、低温かつ弱励起下での励起分子のバンド内緩和は、シングル音響フォノン散乱によっているという上記の結論を支持する。

さらに、励起分子の緩和の温度依存性の測定結果<sup>86)</sup>は、図6-14で用いたシングル音響フォノン散乱と光学フォノン散乱の和で決まる緩和レートの式によって同様に説明され、高温域に関する上記の結論を裏付けている。

図6-15 二光子吸収線幅の温度依存性の再解析



Re-analysis of the data in ref. 82 for the temperature dependence of band width of the giant two-photon absorption in CuCl. In ref. 82 multiple-acoustic-phonon scattering is assumed for theoretical fitting (left). A better fitting (right) is obtained assuming that the width is expressed by the sum of the temperature-independent exciton-exciton scattering  $W_{ee}$  ( $=0.26 \text{ meV}$ ), the single-acoustic-phonon scattering  $W_{ac} = (2/\pi) g_{mol} k_B T_1 / [\exp(T_1/T) - 1]$  ( $T_1 = 9.0 \text{ K}$ ,  $g_{mol} = 0.07$ ), and the optical-phonon scattering  $W_{op} = F / [\exp(25.9 \text{ meV} / k_B T) - 1]$  ( $F = 83 \text{ meV}$ ).



# 6-6. 共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの問題について

十年あまり前、CuClのM発光は、励起分子のボーズ凝縮の可能性についての興味から、あるいは共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの区別の問題についての関心から非常に精力的に研究された歴史がある。本節及び次節では、今回の実験結果をもとに、これらについてコメントする。

まず、共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの問題についてであるが、CuClのM発光の場合の特徴は、この系では $k$ がよい量子数であるということである。そして、励起が二光子共鳴励起なので、共鳴三次光学過程になっていることである。二次光学過程の範囲内では、 $k$ がよい量子数であると、ポラリトン効果という、観測手段と対象の非分離という別種の問題をとまってしまう。二光子共鳴励起であれば、ポラリトン効果は考慮する必要は無い。それによって、中間励起状態が $k$ で指定される近接した状態としてバンドになっている場合の、共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの問題が議論できる。 $k$ がよい量子数であるとは何かとおもしろいかというと、 $k$ が系の位相を記述する量であるという点である。ラマン散乱とルミネッセンスを区別する鍵が、コヒーレンスの保存と喪失であるならば、 $k$ 空間でのダイナミクスと関連付けてははっきりとしたことが言えるのではないか？

最初に6-2、3節で行った実験結果を整理しておく。励起は、短パルス光による二光子共鳴励起である。したがって、励起光のスペクトルは、共鳴の幅よりも十分広い。観測したのは、励起された励起分子状態から横波励起状態への遷移に伴うM<sub>T</sub>発光のスペクトルとその時間分解である。M<sub>T</sub>発光のスペクトルはシャープなライン状の部分、M<sub>T</sub>ラインと、ブロードな発光帯の部分、M<sub>T</sub>バンドからなる。M<sub>T</sub>ラインは、二光子で共鳴的に波数 $k = 2k_0$ のところに励起された励起分子がバンド内緩和を経験する前に $2k_0$ のところから発光したことによるものである。M<sub>T</sub>バンドは、二光子励起後にフォノン散乱を受けてバンド上で広く分布した励起分子からの発光である。これらを、エネルギー的に切り出して分離し（ただし切り出す幅はラインの幅よりも広くとる）、時間分解した。そうすると、M<sub>T</sub>ラインは速い減衰をしめたが、これは、 $k = 2k_0$ のところに共鳴的に作られた励起分子が、他の波数の状態へ散乱されて減少したことによる。M<sub>T</sub>バンドに見られる遅い減衰は、

散乱によってエネルギー分布をおよそ保ちながら全体数として減少する励起分子の寿命を表している。M<sub>T</sub>バンドは、 $2k_0$ のところからの供給を反映して、立ち上がりの遅れをとまっている。発光の全強度は、内面反射の効果などで実際には測定できないが、励起光パルスの積分で立ち上がり、励起分子の寿命で減衰しているものと考えられる。

$k$ 空間では、もしコヒーレンスを乱すような機構があれば、 $k$ の異なる状態への遷移として分布に表れるだろう。今の場合、熱浴に相当するのは格子系であり、熱浴との相互作用があれば、フォノン散乱として必ずエネルギーと波数の保存則を満たした形で $k$ 空間での分布に反映するはずである。励起光の波数の二倍に相当する初期波数 $2k_0$ を保ったままコヒーレンスを失う物理的な機構は希だろう。M<sub>T</sub>ラインは励起光のコヒーレンスを失わずに保ったまま、発光したものと考えられる（なお、この点は、次章で実験的にしらべる）。

そうすると、実験でみたことは、次のようにまとめられる。コヒーレントな発光成分は、熱浴との相互作用によるバンド内緩和とバンド間緩和の両方による緩和レートで減衰する。コヒーレンスを失ったインコヒーレントな発光成分は、バンド内緩和レートにしたがって有限の時定数で立ち上がり、バンド間緩和レートすなわち励起状態の寿命で減衰する。発光の全強度は、励起光パルスの積分で立ち上がり、励起状態の寿命で減衰する。

したがって、温度が高くなって熱浴との相互作用が十分強くなると、コヒーレントな発光は、励起光とはほぼ同じ時間応答を示す様になると共に、強度的に弱くなってやがてはなくなってしまふ。インコヒーレントな発光は、励起光に追隨して立ち上がるようになり励起状態の寿命で減衰する。

一方、温度が低くなって熱浴との相互作用が十分弱まると、コヒーレントな発光は励起状態の寿命で減衰するようになり、インコヒーレントな成分は弱くなってやがて無くなってしまふ。発光の全強度は、低温でも高温でもいつでも、励起光パルスの積分で立ち上がり、励起状態の寿命で減衰する。

さて、Kushida<sup>93)</sup>は、コヒーレントな過程であるか否かをもって、すなわち励起状態で熱浴との相互作用を経験しなかったかしたかをもって、ラマン散乱とルミネッセンスを区別することを提案している。すなわち、コヒーレントな発光がラマン



散乱、インコヒーレントな発光がルミネッセンスである。この定義に従うと、M<sub>T</sub>ラインがラマン散乱で、M<sub>T</sub>バンドがルミネッセンスということになる。その場合の実験の解釈は、上の三つの段落の「コヒーレントな発光」の部分でラマン散乱と、「インコヒーレントな発光」の部分でルミネッセンスと読み変えればよい。

この定義は、コヒーレンスの有無、あるいは励起状態での擾乱の有無という定常光励起の場合でもパルス光励起の場合でも実験的にはっきりと区別できる特徴を根拠にしている。曖昧さがなく、物理的に筋の通った定義だと思う。励起状態で熱浴と相互作用をすると、励起と発光の相関は断ち切られてしまい、独立した二つの過程となる。この様なとき、励起状態への遷移は確かに起こっており、励起状態は実状態とみなされる。ところが、励起状態で熱浴に乱されることがなければ、励起光の記憶は最後まで失われず、コヒーレンスは保たれる。そのような過程は、ひと続きの量子過程と見なすが自然である。ひと続きの量子過程の場合、中間状態は仮想状態、virtual状態と呼ばれる。この様な状態においては、系が実際に励起状態にあるのか否かを定めることはできない。そのような観測をすると、系のコヒーレンスをその観測が乱してしまい、励起と発光の相関を断ち切ってしまうからである<sup>94)</sup>。

ただ、この定義で気になることは、熱浴との相互作用が十分小さいときには、全ての発光がラマン散乱になってしまうという点である。発光は、系の寿命で減衰しているし、励起よりも確かに遅れた時間に起きているのに、それはラマン散乱であって、励起は励起状態にあるのかどうか決められないという仮想的な励起であり、励起はなされないことになる。ルミネッセンス＝蛍光には、蛍光の光から連想されるように、励起光がなくても光る発光、励起光がきれた後も起こる発光という語感が込められているのに対し、散乱には光を当てているときにだけ出てくるものという直感が働く。きちんと定義されていればそれにもとづいて言葉を使えばよく、直感を修正すればよいのだが、直感を修正することなく筋道の通った定義はできないのかと問いたくなる。

上の定義では、ひと続きの量子過程とみなしうるものをすべてラマン散乱と呼んだ。これに対し、ひと続きの量子過程と見なさなければならぬものだけをラマン散乱と呼び、二段階の量子過程とみなしうるものをすべてルミネッセンスと呼ぶこともできる<sup>95)</sup>。この流儀では、(散乱過程) = (吸収) × (放出) と表せるときに

は<sup>96)</sup>それをルミネッセンスと呼ぶことになる。ただしこの場合、上の直感には適合するものの、定義が理論的・形式的で、状況によっては実験的に区別し難いものになりがちであるように思う。

これらの様な二つの見方ができることの背景には、ひと続きの量子過程と見ることでも、二段階の量子過程と見ることでもできる状況の存在がある。Toyozawa et al.<sup>97)</sup>は、それを二重性(duality)と呼んだ。彼らは、光散乱スペクトルを電気双極子能率の四時間相関関数で表し、それを二時間相関関数の対に書き下すときに、分極率の自己相関関数の形に書くことも、また相関のある吸収と放出の形に書くことも可能であることを示した。前者の場合、レーラー及びラマン散乱、後者の場合、ルミネッセンスと解釈することになる。そして、これらは同じ事柄の異なる二つの見方で、実際に区別できるものではないと言った。

もう一度我々の実験にかえて、結論を述べよう。十分高温では、M<sub>T</sub>ラインを共鳴ラマン散乱、M<sub>T</sub>バンドをルミネッセンスと呼ぶことになら問題はない。M<sub>T</sub>バンドは散乱によってコヒーレンスを失った発光成分である。M<sub>T</sub>ラインは、励起光のコヒーレンスを記憶しており、励起光にほぼ追従して時間応答する。但し、この時間応答はM<sub>T</sub>ラインをエネルギー的に切り出して見て初めて観測されるのであって、発光の全強度を測定したのでは分離できない。全強度は系の寿命で指数関数的に減衰する。ところが、十分低温では、M<sub>T</sub>バンドはなくなり、M<sub>T</sub>ラインのみが観測される。このM<sub>T</sub>ラインがラマン散乱かルミネッセンスかと問うことは、定義の問題である。それに、この発光をラマン成分とルミネッセンス成分に時間応答などで区別しようとするのは意味がない。これらは同じ事柄の異なる二つの見方で、物理的に区別できるものではないからである。実験事実として起こっていることの全ては、発光は、励起光のコヒーレンスを記憶していて、系の寿命で単一指数関数的に減衰する、と言うことである。

なお、本論文では、よけいな誤解を避けるため、M<sub>T</sub>ラインやM<sub>T</sub>バンドのことを言うとき、共鳴ラマン散乱とかルミネッセンスと言う用語はできるだけ使わず、単に「発光」と呼んだ。



## 6-7. 励起子系のボーズ凝縮について

励起子や励起子分子は、ボゾンの性格を持っている。6-4節で見積った励起子分子の半径  $a$  が約  $2 \text{ nm}$  であったから、モット転移濃度  $(4\pi a^3/3)^{-1} \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であれば、励起子分子の安定性を損なうことなく、相互作用するボーズ系としてふるまうだろう。

理想ボーズ気体の場合、温度  $T$  に対して、次の濃度を越えるとボーズ-アインシュタイン凝縮が起こる<sup>98)</sup>。

$$n_c = 2.612 g \left( \frac{M k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

ここで、 $g$  はスピンの縮重度、 $M$  は粒子の質量である。 $^4\text{He}$  の場合、 $M$  はヘリウム原子核の質量であるのに対し、励起子系の場合それは電子の質量の程度であってきわめて軽い。従って、比較的低い濃度、あるいは高い温度で転移が期待できる。例えば、 $M$  として  $\text{CuCl}$  励起子分子の有効質量  $m_{\text{mol}}$  を用いると、 $25 \text{ K}$  に対し  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5 \text{ K}$  に対し  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  という転移濃度を得る。この見積りは、励起子系でのボーズ凝縮実現の可能性を期待させる<sup>29)</sup>。

初期の実験において、ボーズ凝縮を観測したという報告がいろいろな系でなされた。それらのリストと真偽についての議論は、Kushida による解説<sup>99)</sup>がある。その要点を述べると、ボーズ凝縮を観測したという初期の報告はどれも、低温で強い光励起を行うとシャープなラインとその長波長側にブロードな発光帯が見られ、それらはボーズ凝縮相からの発光と集団運動の励起を伴う発光とに帰着されるというものであったが、共鳴発光や  $k$  空間に広く分布したもののからの発光、誘導放出をともなった発光などでどれも説明でき、凝縮の観測を主張するにはより注意深く、より直接的な実験が必要である、ということである。私も、この見解に賛成である。

励起子系でのボーズ凝縮の最大の困難は、励起子状態が有限の寿命を持っていることである。励起子系が凝縮するのに要する時間が、寿命よりも速くなければならない。

$\text{CuCl}$  励起子分子の場合、励起子分子の寿命が  $50 \text{ ps}$  と速いので、これはとてもきびしい制約である。さらに、フォノン散乱レートが非常にゆっくりなので、

ホットな励起をしてしまうと寿命のうちに熱をフォノン系に捨てて凝縮状態にまで冷えることは不可能である。従って、よけいな運動エネルギーを与えないようにコールドな励起を行い、しかも粒子間相互作用が有効に働いてすばやく凝縮状態に落ち込むように励起の密度を十分上げるか、もしくは、最初から凝縮状態が実現されるように励起を行い、実際にそれが凝縮相になっていることを確かめる工夫をするか、といったことをしなければ観測は不可能と思われる。

ボーズ凝縮を観測したといえるかどうかは別として、少なくとも励起子系がボーズ量子統計にしたがっており凝縮の兆候をつかんだといえる注意深い実験がいくつかある。

Peyghambarian et al.<sup>100)</sup> は  $\text{CuCl}$  蒸着膜中の励起子分子について、強励起での二光子吸収線幅から励起子分子間の衝突時間が  $1 \text{ ps}$  の程度と見積られること、 $M$  バンドの形から励起子分子のエネルギー分布を見積ると化学ポテンシャル  $\mu$  の値が低温や高密度のときにゼロに近づくことをたしかめた。さらに、 $2 \text{ K}$  のところに強いポンプ光があると、プローブとして小量注入した励起子分子が  $2 \text{ K}$  の状態に吸い寄せられていることを発光の変化から観測した。

$2 \text{ K}$  に共鳴励起された励起子分子のコヒーレンスは外から与えられたもので自発的に生じたものではないが、この観測が本当なら、それらの励起子分子の間にはボーズ量子統計に基づく多体効果が作用していることになり、この効果がコヒーレンスの保持に関与する可能性がある。

Mysyrowicz et al.<sup>101)</sup> は  $\text{Cu}_2\text{O}$  のバラ励起子について、やはり化学ポテンシャルの見積りなどを行ってボーズ凝縮の必要条件を確認した上で、発光の低エネルギー側の裾や瘤などの構造や発光の空間分解からボーズ凝縮を観測したと主張した。この系の特徴は、励起子分子状態は不安定でバラ励起子が最低エネルギー状態であり、しかもこの励起子は光学遷移禁制で寿命が長いという点である。

今回の実験でえた  $50 \text{ ps}$  という輻射寿命や、小さなフォノン散乱確率は、励起子分子のボーズ凝縮の実現に対し、非常にきびしい制約を課している。しかしながら、それは技術的な問題の様に思われる。この系に対する理解はるかに深まり、工夫の可能性が増し、観測の精度が上がり、議論の曖昧さがなくなってきた現在、

ボーズ凝縮の実現・観測の可能性は以前よりも高まっているように思う。

第一章でも述べたように、コヒーレンスの発生は、相転移か発振現象を用いて初めて可能になる。物質中にコヒーレントな励起状態を発生できれば、そのときは一つ一つの励起が位相を揃えていてそれらの重ね合わせが最大になるので、線形・非線形の応答が最も効率よく起こる。そういった状態が、基礎・応用の両面から重要であることはいうまでもない。コヒーレンスは、緩和に依って常に乱されるので、その発生・維持はそう容易なことではなく、現在のところ、任意の物質にコヒーレントな状態を生成するには、レーザー光を用いる以外に方法はない。

もし、物質中の電子励起状態で、コヒーレンスを自発的に発生できたら、自発的コヒーレンスの発生が無理でもコヒーレンスの保持や成長ができれば、それは非常にすばらしいことだろう。

## 第7章 励起子分子の緩和 (ii) - 位相緩和と四光波混合測定

### 7-1. 位相緩和とバンド描像

我々は前章で、励起子分子の  $k$  空間でのダイナミクスについて、時間分解発光測定により詳しく調べた。本章では、励起子分子のコヒーレンスの緩和を四光波混合測定により調べる。そして、前章で得た  $k$  空間でのダイナミクスに関する知見をもとに、コヒーレンスの緩和についてミクロスコピックな解釈を試みる。

気体原子のように電子状態がエネルギー的に分離した量子状態となっている場合、電子状態は“単位”に抽象化され、緩和もエネルギー緩和と位相緩和に抽象化され二つのパラメーターで表される<sup>8)</sup>。様々なレーザー分光法、特に非線形分光法はほとんどの場合、不均一広がりを取り除いてエネルギー緩和と位相緩和という二つのパラメーターを求める方法として定式化されている<sup>9)</sup>。これらの緩和のメカニズムを議論することはモデルの範囲を越えている。それを議論するには、“単位”に抽象化する前に戻って、原子間の衝突などの影響を考えることになる。

光学応答を議論する場合の簡単のために、固体中の自由励起子も、エネルギー緩和と位相緩和という二つのパラメーターをもつひとつの単位にモデル化して議論されることがしばしばである。

しかし、固体電子論での扱いとしてはこれは極端な単純化である。というのも、結晶中の電子状態は並進対称性のために波数  $k$  がよい量子数となり固有状態は  $k$  で指定されるバンドを構成していることがよく知られ、バンドモデルが確立しているからである。電子状態が  $k$  空間でバンドを構成していることに基づいた議論で、実に多くの現象が見事に説明されている。 $k$  空間での議論が便利なのは、 $k$  がよい量子数であるためばかりではない。波数  $k$  は、固体電子の運動量、あるいは速度を記述する物理量としての意味をもっている。したがって、我々はバンドモデルの範囲内で、伝導現象などをミクロスコピックに記述することができる。

様々な線形、非線形の光学応答、特に光励起で作られたエネルギーや位相の緩和なども、バンドモデルに基づいて記述できないだろうか。周波数  $\omega$  や波数  $k$  という



物理量はまさに時間と空間に応じて位相を記述する物理量である。従って、バンドモデルの範囲内で、位相の緩和のミクロスコピックな記述ができるのではないだろうか。

再び気体原子の場合に戻ると、エネルギー緩和、すなわち分布の緩和は、その準位から分布がなくなってしまうことを指し、一方、位相の緩和は、分布はそのままで励起状態の位相だけが変わってしまうことを指す。従って、両者は独立な過程である。しかし、固体電子のバンドモデルを考えると、位相を乱すようななんらかの相互作用が熱浴との間にあれば、それは必ずエネルギーと波数の保存則を満たした形で起こるので  $k$  空間での分布に反映するはずであろう。位相の緩和と、 $k$  空間での分布の変化の間には関連があるはずである。

CuCl の励起子分子は、そのバンド構造がよく確立した系で、有効質量なども解っている。そして、前章において  $k$  空間でのダイナミクスを発光測定により詳しく調べてある。次節以下では、四光波混合測定により励起子分子のコヒーレンスの緩和を調べ、前章の発光測定により明らかにされた  $k$  空間での分布の緩和と比較を行う。そして、 $k$  空間での記述、すなわちバンドモデルにおいて、コヒーレンスの緩和がどの様に取り扱われるのか、分布の緩和とどの様にコンシステントに取り扱われるのかについて考察する。

## 7-2. 励起子分子二光子共鳴四光波混合実験

本節では、二光子共鳴励起された励起子分子のコヒーレンスの緩和を、四光波混合測定により調べる。これを、第6章の発光測定で見た二光子共鳴励起された励起子分子の分布の緩和と比較する。

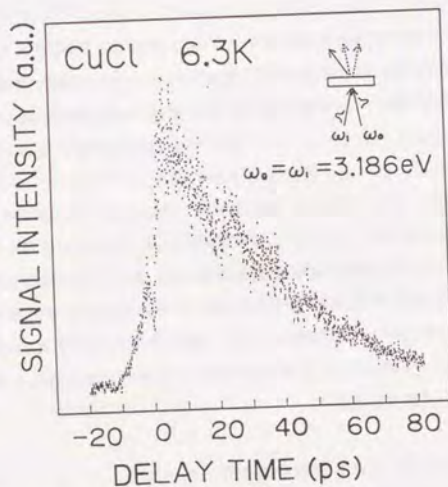
測定系は、3-3節で述べたものを用いている。試料は、気相成長により作製した厚さ  $77\mu\text{m}$  の CuCl 薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、温度コントロールを施したヘリウムガスで直接冷やした。励起光のエネルギーは、温度上昇にともないブルーシフトする励起子分子エネルギーのちょうど半分にいつもあわせ、二光子で励起子分子に共鳴するようにした。スペクトル幅  $2\text{meV}$ 、パルス幅  $8\text{ps}$ 、繰り返し  $82\text{MHz}$  で平均パワー  $6\text{mW}$  の励起光は、波面分割により二つの光路に分けられ、時間遅延をつけて試料上の同じ位置に集光される。試料上でのスポットサイズは直径約  $50\mu\text{m}$  であった。先に入射した光パルス (波数  $k_0$ ) は、波数  $2k_0$  の励起子分子を二光子共鳴励起によりつくる。ある時間遅延の後に第二の光パルス (波数  $k_1$ ) を入射し、これとの相互作用によりつくられる四光波混合光 (波数  $2k_0 - k_1$ ) を空間的に分離して取り出し、その強度を遅延時間の関数として測定した。

図7-1に、 $6.3\text{K}$  における測定結果を示した。なお、二つのパルスの偏光は、互いに平行である。偏光を直交に変えても、減衰の様子は変わらなかったが、遅延時間ゼロのところのディップがなくなった。このディップは、二つのパルスの組合せの二光子吸収がコヒーレンス時間内で効率よく起こり、励起光強度がその分弱まるという非線形伝播効果のためにできるものと考えられる。信号の減衰は単一指数関数的で、減衰時定数は片対数プロットにより  $30\text{ps}$  と求められた。

同じ手続きを他の温度についても行って減衰時定数を測定し、その逆数を各温度の対してプロットしたのが図7-2である。

四光波混合光は、波数  $2k_0 - k_1$  の方向に指向性をもったコヒーレント放射光であり、その強度は励起状態のコヒーレンスを反映する。というのも、四光波混合光は次のように作られるからである。第一光パルスによって波数  $2k_0$  の励起子分子が

図 7-1 励起子分子二光子共鳴四光波混合



Degenerate four-wave mixing signal intensity at the two-photon resonance of biexciton in CuCl at 6.3K as a function of time interval between the pump and the probe pulses. The polarization of the two pulses is linear and parallel.

二光子共鳴励起され、時間遅延の間に状態は変化する。そして第二の光パルスとの非線形相互作用により非線形分極がつくられ、四光波混合光(波数  $2k_0 - k_1$ )が放射される。ここで観測の対象になっているのは、励起子分子状態の波動関数の総和の時間発展である。励起子分子と基底状態の間の(二光子)遷移モーメントの総和の時間発展であると言ってもよい。これらは励起状態のコヒーレンスを直接表す量であり、これらの減衰時間がコヒーレンスの緩和時間である。そしてこの励起子分子状態の波動関数の総和が、第二パルスとの相互作用により作られる非線形分極の大きさに比例し、その2乗が四光波混合光強度に比例する。従って、四光波混合光強度の減衰レートは、コヒーレンスの緩和レートの2倍を意味する。

第6章の発光測定で、Mラインは二光子で共鳴的に励起された波数  $2k_0$  の励起子分子がフォノン散乱を経験することなく発光したもの、Mバンドは二光子励起後にフォノン散乱を受けてバンド上で広く分布した励起子分子が発光したものであることを明らかにした。フォノン散乱を受けた励起子分子はコヒーレンスを失っているだろうが、散乱を受けずに励起直後の波数  $2k_0$  を保存していた励起子分子はコヒーレンスを保っているだろうと予想される。もし、励起されている励起子分子を完全にコヒーレントなものと完全にインコヒーレントなものに二分することができるならば、励起子分子の波動関数の総和はコヒーレントな励起子分子だけの波動関数の総和と一致するので、コヒーレンスの緩和レートの2倍が、コヒーレントな励起子分子の分布数の減衰レートとなる。従って、波数を保存していてコヒーレンスを保っていると予想される励起子分子の分布数を反映するMラインの減衰と四光波混合の減衰は一致することが期待される。

そこで、比較のために、第6章で得た  $M_T$  発光の減衰時間の逆数の温度依存性を図7-2にあわせて示した。

$M_T$ ライン強度の時間分解測定はストリークカメラの時間分解能で制限されていて40K以上では測定点が得られないが、四光波混合測定では時間分解能は励起光のパルス幅で決まるので30Kあたりからだんだん減衰が速くなって行く様子が約50Kまではっきりと解る。この様に40K以上では両者を比較することができないが、それ以下の温度を見る限り、四光波混合信号とMラインの減衰は同様の温度依存性を示している。特に、低温では、両者は定量的にもよい一致を示す。温度と

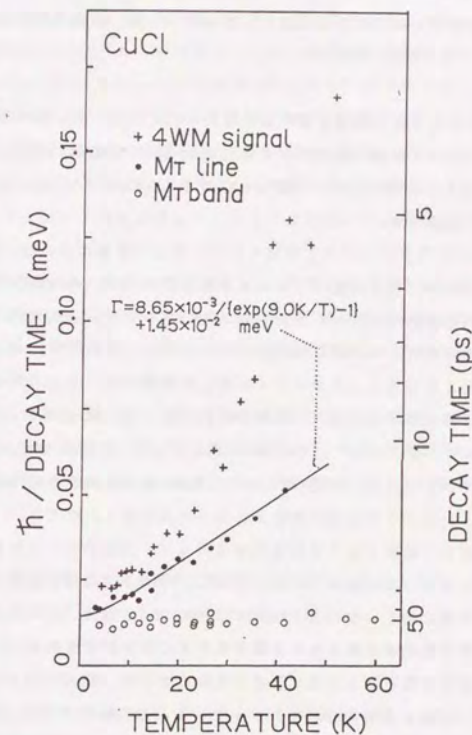


共に系統的に広がる両者の不一致の原因は次節で考察することにする。ここでは両者が、少なくとも定性的には一致を示していることに注目する。すなわち、励起子分子状態のコヒーレンスの緩和（の2倍）が、励起直後の波数  $2k_0$  を保存している励起子分子（の分布数）の減衰とおよそ一致を示しているということである。

従って、四光波混合信号とMラインの減衰が一致した程度の範囲内で、励起直後の波数  $2k_0$  を保存している励起子分子は励起光のコヒーレンスを記憶しており、コヒーレンスの喪失はそれらがフォノン散乱や輻射緩和により  $k$  空間の異なる状態へ遷移することによって起こっていると結論することができる。 $k$  空間での分布の初期状態からの変化として、コヒーレンスの緩和がミクロスコピックに記述できたことになる。

このことは予想されていたことである。 $k$  空間でダイナミクスを考えた場合、もしコヒーレンスを乱すような機構があれば、 $k$  空間の異なる状態への遷移として分布に表れるはずである。熱浴と相互作用があれば、それは必ずエネルギーと波数の保存則を満たした形で  $k$  空間での分布に反映するはずで、波数を変えることなく状態の位相だけを変化させるような物理的な機構は希だろうと思われるからである。

図7-2 励起子分子のコヒーレンスと分布の緩和の温度依存性



Plot of the inverse of the decay time constants of the four-wave mixing signals (crosses) at the two-photon resonance of biexciton in CuCl as a function of temperature. The inverse of the decay-time constants of  $M_T$  line (closed circles) and  $M_T$  bands (open circles) are also shown.

## 7-3. 発光測定との比較

前節で四光波混合信号とMラインの減衰の比較を行った際、両者の間にみられた不一致の原因について、本節で考察する。

四光波混合信号とMラインの減衰に違いがあるということは、不一致の程度だけは、波数を変えることなく状態の位相だけを変化させるような機構が存在することを示唆する。そのような機構としてどのようなものが考えられるだろうか。以下でいくつか候補を挙げて議論する。

第一に考えられるのは、格子欠陥などによる弾性散乱である。今の場合問題なのは、弾性散乱の内でも波数ベクトルの方向も変えないものである。点欠陥の場合では波数ベクトルの方向を変えない散乱はわずかであろうが、層状欠陥の様な場合はそのような散乱も起こるだろう。ポテンシャル散乱の問題においてよく知られているように、入射波と弾性散乱波の間には位相のずれが生じる。従って、この様な散乱によって、位相だけの緩和が起こるかも知れない。しかしながら、もしこの様な弾性散乱が起こっているならば、波数ベクトルの方向を変える弾性散乱も同程度以上に起こるはずで、そのような兆候が観測されないのはおかしいだろう。

第二に、励起子分子-励起子分子間相互作用によって、励起子分子の位相が変調をうけて変化してしまうことが考えられる。しかし、今のような弱い励起条件下でそのようなことが有効に起こっているとはあまり思えない。ただ、もしこれが起こっているのであれば、励起強度依存性に影響が現れることが期待される。

第三に考えられることは、パルス光で励起しているために、励起されている励起子分子の周波数 $\omega$ 、波数 $k$ はある広がりをもっていていることの影響である。単色ではなく有限の広がり（ $\omega$ 、 $k$ ）が初期励起された場合に、それらが四光波混合信号にどう影響するのかは定式化されていない。というのも、（ $\omega$ 、 $k$ ）をあらわに取り扱うとその共役な物理量である時間と空間座標を扱うことになり、励起光や励起状態の伝播を問題にすることになり難しくなるからである。伝播の効果は、原子分光の場合などにはあまり問題にならないことであるが、第5章で論じたように固体分光ではしばしば重要な効果をあたえる。こういった効果の定量的評価は、今後の

固体分光理論の発展を待たねばならない。

次に考えられることは、ポテンシャル揺らぎの効果である。局所的な取り扱いでは、場所ごとにポテンシャルが揺らいでいて励起状態のエネルギーが分布していると、それは不均一広がりと呼ばれる。一光子共鳴の四光波混合ではそれを取り除いて緩和の測定（フォトンエコーの実験と呼ばれる）ができるが、二光子共鳴四光波混合の場合はその影響は分離されず信号の減衰に寄与することが知られている<sup>102)</sup>。ところが、励起が結晶内を動き回れる非局所的な場合、すなわち励起状態がバンドを構成しているような場合、ポテンシャル揺らぎの効果は、バンド内散乱をもたらしたりアンダーソン局在状態をつくることは知られているが、一光子共鳴や二光子共鳴の四光波混合の減衰にこれらがどう影響するのかは定かではない。励起子分子はバンドを構成する後者の場合で、二光子共鳴の場合である。局所媒質の時には信号の減衰に寄与するポテンシャル揺らぎが、なんらかの影響を与えることは有り得ることである。しかし、これについても定量的評価は、今後の固体分光理論の発展を待たねばならない。

これらの効果はどれも、一般に問題となることではあるが、図7-2の結果に見られる不一致の原因としては主なものではない。なぜならば、四光波混合信号とMラインの減衰レートの差は、温度と共に系統的に広がっている様に見えるからである。

両者の差が温度と共に系統的に広がっていることも考えると、その原因として考えられることのひとつに、戻り散乱の効果がある。

波数 $2k_0$ の励起子分子がフォノン散乱によって波数 $k'$ の状態へ遷移した後にその逆散乱によって $2k_0$ の状態へ遷移したとすると、分布数に変化はないが、位相には散乱による位相のずれが生じコヒーレンスの緩和が起こるだろう。この様な機構が有効に働いた場合、Mラインの減衰には効かないが、四光波混合信号の減衰には寄与し、両者の減衰レートに差が生じると思われる。しかも、この様な戻り散乱は、温度上昇に対してフォノン散乱レートの増大と比例して増大すると予想されるので、今の場合の実験結果とも合っている。ただ、そのような戻り散乱がどれだけ効率よく起こり得るかということは疑問である。二つの測定での減衰レートの差がすべて戻り散乱で説明されるならば、それは非常に効率よく起こっていることになる。



この点に関して、興味深い指摘がある<sup>103)</sup>。励起子分子はボゾンの性格をもっている。我々は、光励起によって特定の波数（今の場合  $2k_0$ ）の励起子分子をたくさん作ることができる（フェルミオンではそうはいかない。特定の波数にはひとつしか励起できない）。フォノン散乱のハミルトニアンは、励起子分子の消滅及び生成演算子とフォノンの消滅や生成演算子の積からなるが、その行列要素を考えると、ちょうどフォノン部分から関与するフォノンの占有数が出てくるように、関与する励起子分子の占有数が出てくる。従って、励起子分子がたくさん存在する状態から他の状態へのフォノン散乱や、他の状態から励起子分子がたくさん存在する状態へのフォノン散乱、さらに上で述べた戻り散乱などは、占有数倍だけ効率よく起こることが期待される。

このような興味深い予想は、励起強度依存性を調べることによって確かめられるだろう。低温では、フォノンの占有数が少なくなってしまうので感度が悪いが、高温ではフォノンの占有数が大きくなるので励起強度依存性が拡大されてよく見えるだろう。

高温での励起強度依存性は、測定の違いなどから調べていないが、それが解れば図7-2に見られた差の原因もしばられるだろう。

周波数領域での測定についてふれておく。四光波混合はコヒーレント過程なので、時間領域の測定と周波数領域の測定は少なくとも原理的にはフーリエ変換で結ばれる。周波数領域の測定としては、偏光を利用した四光波混合と同種の測定である偏光回転の実験が最近なされ、励起子分子状態のコヒーレンスの緩和（の2倍）の温度依存性が調べられた<sup>92)</sup>。その結果は、今回の四光波混合測定の結果と非常によく一致を示した。

## 第8章 励起子分子二光子共鳴に起因する過渡光学非線形特性

### 8-1. 二光子蛍光とパルス幅測定—実験

本節では、励起子分子の巨大二光子遷移を利用して行った、和周波光のパルス幅測定について述べる。色素レーザー（ローダミン6G）光とYAGレーザー光とをBBO結晶によって混合して得た和周波光は、エネルギー約3.2 eV、平均パワー約5 mW、1パルスあたりのエネルギーが約60 pJの弱い紫外光である。

一般に、数psより短いパルス幅の測定は、二つの短パルスの間の非線形相互作用を利用せざるを得ないので、光が弱い場合には非常に困難である。しかも、光が紫外光である場合には、なおさらである。第二高調波が透過できるような非線形結晶がないためSHG相関法は使えず、二光子イオン化法や二光子蛍光法などによらざるを得ないがこれらは微弱光では一層困難である。

励起子分子の巨大二光子吸収は、波長は限られるが、紫外域の光に対して起こり、しかもそれは非常に高効率である。この二光子吸収とそれに伴って起こるM発光とを用いて二光子蛍光測定を行えば、微弱紫外光のパルス幅測定が可能になる。さらに、二光子吸収の偏光選択則を利用して、バックグラウンドフリーの二光子蛍光測定が可能で、これにより感度を向上させることができ、測れる微弱光の範囲も広がる。

測定系は、3-3節で述べたように図3-9に概略的に示したものをを用いている。試料は、気相成長により作製した厚さ  $25\mu\text{m}$  のCuCl薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、液体ヘリウムに直接浸して4.2 Kに冷やした。紫外光のエネルギーは、励起子分子エネルギーのちょうど半分（3.186 eV）にあわせ、二光子で励起子分子に共鳴するようにした。スペクトル幅2 meV、パルス幅8 ps、繰り返し82 MHzで平均パワー5 mWの紫外光は、波面分割により二つの光路に分けられ、時間遅延をつけて試料上の同じ位置に集光される。試料上でのスポットサイズは直径約  $50\mu\text{m}$  であった。

それぞれの光路には  $1/4$  波長板が、互いに逆回りの円偏光になるように入れて

ある。励起分子の対称性は基底状態と同じ全対称であるため、同じ向きの円偏光の二光子遷移は禁制で、互いに逆回りの円偏光の二光子遷移だけが許容である。従って、それぞれの光路からの光が結晶内に同時に存在する場合に限り、励起分子への二光子遷移が起こりそれに伴う $M_T$ 発光が観測される。その強度を遅延時間の関数として測定したのが、図8-1である。 $M_T$ 発光強度は、それぞれの光路から来た二つのパルスの結晶中での重なり大きさに比例すると考えられるので、この波形は紫外光のパルス幅を反映する。

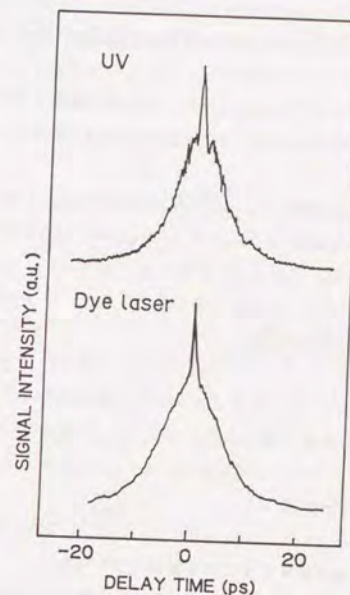
中間状態の影響についてふれておく。もし、励起光が中間状態に共鳴して通り過ぎた後に分極を残す様なことがあると、二つのパルスが同時に存在しなくても二光子遷移が起こるので、二光子蛍光の時間遅延に対する波形はパルス幅を反映しなくなる。しかし今の場合、そのような影響はない。いま、励起光の中心のエネルギーは $3.186\text{ eV}$ （スペクトル幅 $2\text{ meV}$ ）であり、横波励起子エネルギーは $3.2022\text{ eV}$ （その差は約 $16\text{ meV}$ ）である。1-2節や第5章で議論したように、誘電関数から分散関係を見積ることができるが、励起光のエネルギー領域ではその虚部が実部に対して非常に小さく、実部はスペクトル幅内ではほぼ一定と見なせる。すなわち、励起光のエネルギーはパルス伝播し後に分極を残すことは殆どなく、しかもパルスの変形なども殆ど起こらない。従って、二光子蛍光は二つのパルスが時間的に重なっているときにしか起こらず、波形はパルス幅を表す。

図8-1には、同時に測定した、和周波混合に用いた色素レーザー光のSHG自己相関（強度相関）波形も示した。両者はスパイクの様子までよく一致しており、紫外光のコヒーレンスは色素レーザー光のコヒーレンスをそのまま反映している様に思われる。

ここで、図8-1上の二光子蛍光の波形と、色素レーザーのSHG強度相関波形を比較することには注意を要する。というのは、二光子蛍光の波形が励起光のパルス幅を反映することは確かであるが、二光子遷移が共鳴的になっている今の場合に、それが強度相関波形になっているとは限らないからである。ただ、図8-1の実験結果を見る限り、両者はスパイクの様子までよく一致しており、二光子共鳴を用いた二光子蛍光測定でも自己相関波形が測定できているように思われる。

これに関して、次のような考察をすることができる。

図8-1 二光子蛍光法による自己相関測定



$M_T$  line intensity (above) as a function of time interval between the right-handed and the left-handed circularly polarized light pulses whose photon energy is at the two-photon resonance of biexciton in CuCl at 4.2K. The line shape is similar to that of the auto-correlation trace (below) of the dye laser pulses which are mixed with the YAG laser pulses to generate the UV pulses.



二光子蛍光強度  $I_{\text{TPF}}$  は、一般に次のように表される。

$$I_{\text{TPF}} \propto \left\langle E \cdot \frac{\partial}{\partial t} P^{(3)} \right\rangle \quad (8.1)$$

$$\propto \iiint d\omega d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \text{Im} \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3) E(\omega_1) E(\omega_2) E^*(\omega_3) E^*(\omega) \quad (8.2)$$

(8.1) 式から (8.2) 式へ移るとき、(8.2) 式の積分の中に積としてひとつ入ってくる  $\omega$  は、光の周波数広がり中心周波数に比べて小さいとして積分の外へ出した。

さて、普通の二光子蛍光測定の場合は、 $\text{Im} \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3)$  は、エネルギー保存則に対応するデルタ関数  $\delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega)$  以外の構造を持たないのでこれに比例するとしてよく、(8.2) 式は

$$I_{\text{TPF}} \propto \int dt E(t) E(t) E^*(t) E^*(t) \quad (8.3)$$

となり、 $E(t)$  のところを  $E(t) + E(t + \tau)$  と書き換えれば、バックグラウンド成分の他に、強度相関を表すクロスターム

$$\int dt |E(t)|^2 |E(t + \tau)|^2 \quad (8.4)$$

が出てくる。普通の二光子蛍光測定ではこれを観測している。

しかし、 $\Omega_m$  での二光子共鳴が幅  $\Gamma$  を持っているような場合、 $\text{Im} \chi^{(3)}$  にはローレンツ型の共鳴項が付け加わって、

$$\text{Im} \chi^{(3)} \propto \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega) \frac{\Gamma / \pi}{(\omega_1 + \omega_2 - \Omega_m)^2 + \Gamma^2} \quad (8.5)$$

となる。そうすると、 $I_{\text{TPF}}$  は (8.3) 式の様には書けず、

$$I_{\text{TPF}} \propto \iint dt' dt e^{-\Gamma|t'-t|} E(t') E(t') e^{-i\Omega_m t} E^*(t') E^*(t) e^{i\Omega_m t} \quad (8.6)$$

となる。

もしも、均一広がりあるいは不均一広がりが大きくて、幅  $\Gamma$  が非常に大きな値となっているとすれば、 $\exp(-\Gamma|t'-t|)$  は  $\delta(t'-t)$  と見なしてよく、(8.6) 式は上で既に考察した通常の場合の表式 (8.3) 式に帰着する。

いま問題なのは、逆の場合、共鳴が鋭くて  $\Gamma$  が小さい場合である。図 8-1 の測定の場合では、 $\Gamma$  は  $1/(30 \text{ ps})$  の程度であるのに対し、パルスの時間幅が数 ps だからである。 $\Gamma$  が非常に小さいときには、 $\exp(-\Gamma|t'-t|) \rightarrow 1$  とすればよく、(8.6) 式は

$$I_{\text{TPF}} \propto \left| \int dt E(t) E(t) e^{-i\Omega_m t} \right|^2 \quad (8.7)$$

と表される。 $E(t)$  のところを  $E(t) + E(t + \tau)$  と書き換え、バックグラウンドフリー測定を行っていることに基づいてクロスタームだけを取り出すと、

$$I_{\text{TPF}} \propto \left| \int dt E(t) E(t + \tau) e^{-i\Omega_m t} \right|^2 \quad (8.8)$$

を得る。図 8-1 で測定したものはこれに対応する。

$E(t)$  が中心周波数  $\Omega_m/2$ 、包絡関数  $V(t)$  のフーリエ限界パルスであり、

$$E(t) = V(t) e^{i\frac{\Omega_m}{2}t}$$

の様に書けるとき、(8.8) 式は、

$$I_{\text{TPF}} \propto \left| \int dt V(t) V(t + \tau) \right|^2$$

となる。これは、包絡線の相関関数ではあるが、強度相関を表す (8.4) 式には必ずしも一致しないし、さらに、中心周波数が  $\Omega_m/2$  からずれたり、時間的に変動する位相  $\phi(t)$  などを含んでいる場合には上式のように簡単にはならないということに注意する必要がある。しかし、逆にこれを積極的に利用して、強度相関測定だけでは解らないパルスの位相に関する情報を調べることもできる。実際、(8.8) 式は、チャープパルスの位相に関する情報を調べるために開発されたス

ベクトル分解SHG相関法<sup>104)</sup>(分光器などでSHG光を分光してSHG相関測定を行う方法)の表式と同じものである。

## 8-2. 偏光回転による高速光スイッチング実験

本節では、励起子分子の巨大二光子遷移を利用して行った、高効率高速光スイッチングについて述べる。高速であることのデモンストレーションのために、光ファイバー・回折格子パルス圧縮器を用いて短パルス化を行って実験した。

励起子分子の対称性は基底状態と同じ全対称であるため、励起子分子への二光子遷移には、同じ向きの円偏光の二光子では禁制で互いに逆回りの円偏光の二光子に対して許容である様なはっきりとした偏光選択則が存在する。これを利用すると、次のような光スイッチングが可能になる<sup>105)</sup>。

ポンプ光とプローブ光は、二光子で励起子分子に共鳴するようにエネルギーを励起子分子エネルギーのちょうど半分にあわせ、偏光をそれぞれ円偏光と直線偏光とにする。直線偏光のプローブ光に等しく含まれる右回り円偏光成分と左回り円偏光成分のうち、ポンプ光と逆向きの円偏光成分はポンプ光との組合せで二光子遷移が許容であるが、同じ向きの成分はそれが禁制である。従って、ポンプ光によって円二色性や旋光性が誘起され、プローブ光の偏光は回転する。直交の検光子を通してこの回転した成分だけを取り出せるようにしておき、この成分をポンプ光のオンオフでスイッチする。

この方法のメリットの第一は、ポンプ光だけの二光子遷移は偏光選択則によって禁制になっていることである。ポンプ光は励起子分子状態にちょうど共鳴しているにもかかわらず、励起子分子を全く励起しないのである。さらに、前節でも述べたように、ポンプ光はエネルギーが励起子中間準位とある程度(16 meV)はなれているため、後に分極を残すことも、伝播中に波形を崩すこともない。結局、ポンプ光パルスは試料中をそのまま通り抜け、後に全く励起を残さないものである。このことは、スイッチング速度、特に立ち下がり時間と回復時間を速くする上で重要なことである。

メリットの第二は、巨大二光子遷移を用いているので、スイッチングの効率がよく、低パワーのポンプパルスでスイッチングができることである。

実際、半値全幅1.5 psの高速光スイッチングが、10 pJ程度の弱いパルスで実現できたことを以下に示す。



測定系は、3-3節で述べたように図3-9に概略的に示したものをを用いている。試料は、気相成長により作製した厚さ77 $\mu\text{m}$ のCuCl薄片単結晶で、真鍮製のホルダーに応力のかからない状態で保持し、液体ヘリウムに直接浸して4.2Kに冷やした。励起光は、光ファイバー回折格子パルス圧縮器を用いてYAGレーザー光を短パルス化したうえで和周波混合を行って得た、スペクトル幅2.5meV、パルス幅約1ps、繰り返し82MHzで平均パワー約1mWの紫外光である。紫外光のエネルギーは、励起分子エネルギーのちょうど半分(3.186eV)にあわせ、二光子で励起分子に共鳴するようにした。この光は、波面分割により二つの光路に分けられ、時間遅延をつけて試料上の同じ位置に集光される。試料上でのスポットサイズは直径約50 $\mu\text{m}$ であった。

第一パルス(ポンプ光)は、1/4波長板を用いて円偏光にしてある。第二パルス(プローブ光)は、偏光を直線偏光にしておく。ポンプ光をきった状態でプローブ光の透過光が消光されるように検光子を偏光に対し直交に入れておき、ポンプ光を入れたときに検光子を透過してくる偏光回転成分の強度を時間遅延の関数として観測する。

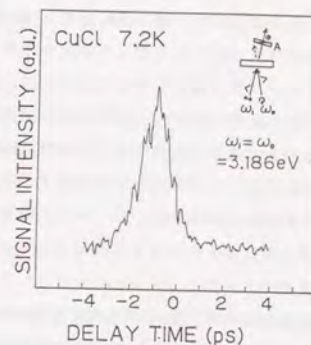
図8-2に、その結果を示した。図8-3には、前節で述べた二光子蛍光法で測定した自己相関波形を、パルス幅と時間の原点の目安のために示した。時間遅延の符号は、円偏光のポンプパルスが先で直線偏光のプローブパルスが後のとき正とした。図8-2、3をみると、プローブ光の偏光回転を、パルス幅で決まる時間でスイッチできていることが解る。

実験としては、二光子共鳴を用いてカーシャッターの開閉を行ったことに他ならない。ただし、10pJという弱い光で開閉できたこと、1.5ps(半値全幅)という高速で開閉できたことは、注目に値する。

図8-2を見ると、負の遅延時間、すなわちプローブ光が先でポンプ光が後の時に、ピークが現れていることに気が付く。これは、円偏光のポンプ光のうちプローブ光と平行な直線偏光成分と垂直の直線偏光成分、及びプローブ光、合わせて三つの光の相互作用を考えることによって次のように説明される。

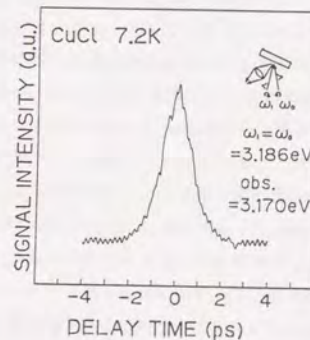
プローブ光とそれに平行な偏光成分のポンプ光とによって励起子分子が励起される。この励起子分子とポンプ光の垂直偏光成分とが相互作用することにより、直交

図8-2 二光子共鳴偏光回転による高速光スイッチング



Intensity of polarization rotation signal as a function of time interval between the circularly polarized pump pulses and the linearly polarized probe pulses. Their photon energy is at the two-photon resonance of biexciton in CuCl at 4.2K.

図8-3 二光子蛍光法による自己相関測定



$M_T$  line intensity as a function of time interval between the right-handed and the left-handed circularly polarized light pulses whose photon energy is at the two-photon resonance of biexciton in CuCl at 4.2K.

偏光をもつ光がプローブ光の方向に出てきて偏光回転信号となる。従って、プローブ光は、ポンプ光の直交偏光成分よりも前に入射して励起子分子を励起しなくてはならない。励起子分子のコヒーレンスの緩和が十分に遅ければ、ポンプ光の垂直偏光成分は各時刻においてそれよりも前でのプローブ光とポンプ光（平行偏光成分）とのパルスの重なり大きさを全て見ることになる。そのため、ポンプ光とプローブ光が時間的に一致したときよりもプローブ光がやや前にきたときの方が、偏光回転信号は強くなる。なお、コヒーレンスの緩和 $\Gamma$ がパルスの時間幅よりも速い様な場合には、ポンプ光の垂直偏光成分はそれよりも前の時刻でのプローブ光とポンプ光のパルスの重なり全てを見るのではなく、 $\exp(-\Gamma t)$ という重み関数を乗じて見ることになるので、偏光回転信号の最大の時刻はゼロへ近づくであろう。今の場合、緩和時間は30 ps程度であるのに対しパルス幅は1 psの程度であるので前の場合に相当している。

なお、このような考察からも、プローブ光とポンプ光の時間的重なりがなければ信号は現れないことが直ちに理解される。プローブ光とポンプ光の時間的重なりがなければ、励起子分子の励起は全く残らないからである。スイッチング速度は（試料中での）パルスの時間幅で決まっている。

## 第9章 まとめと展望

本章では、第1章で提起した問題、すなわち、励起子ポラリトンや励起子分子の弱励起下での緩和がどのようなものであるか、コヒーレンスの緩和や非線形相互作用などの光学的応答がバンドモデルに基づき $k$ 空間でどの様に記述されるか、に答える形で本研究で明らかになったことをまとめ、残された問題を整理する。最後に、今後の展望についてふれる。

励起子ポラリトンの緩和に関して最も明らかにされたことは、空間運動の効果の重要性である。無輻射緩和が小さいような良質の試料では、ポラリトンは結晶中ではなんらかの運動をした後、表面に到達して初めて消滅する。従って、表面に達して消滅するに至るまでの空間的な運動は、その間に起こるエネルギー的な変化同様に重要である。ポラリトンの輻射緩和時間という概念自体が、ポラリトンの空間的な運動によって試料のサイズ・形状に応じて決まる量である。本研究では、良質の試料を選び弱励起下で低温から高温まで温度を変えて測定することによって緩和が小さい状況と大きい状況とを実現し、ポラリトンの空間的な運動がどのように変わり、それが発光の時間応答にどう反映されるかを観測することができた。

緩和が小さい状況では、ポラリトンは初期エネルギー分布を保って自由伝播し、表面に達してそこで外部の光子に変換されたとき輻射緩和する。ポラリトンの自由伝播は、誘電関数 $\epsilon = (\epsilon_k / \omega)^2$ の解である分散関係に従った群速度伝播である。これは、インコヒーレントに作られたエネルギーの量子ひとつひとつがポラリトンという準粒子として存在し、運動していることをよく表している。

緩和が増して行くにつれポラリトンの運動が拡散運動的になって行く様子も観測された。緩和が十分に大きくなると、ボトルネック効果が観測される。すなわち、ポラリトンは、エネルギー的にはボトルネック領域の上に準熱平衡分布しながら、拡散的に運動している。ポラリトンは、ボトルネック領域より上にいたままでは拡散長が短く、表面まで到達することはできない。ボトルネック領域より下の光的なポラリトンへ遷移して初めて表面に達し、発光することができる。

さて、ポラリトン発光に関して残された課題を指摘しておく。



何度も言うように、ポラリトン発光を理解することは、初期分布とその後の緩和によって決まるポラリトンのエネルギー的・空間的ダイナミクスを明らかにすることには他ならない。

本研究では、空間運動の重要性を強調して、その温度変化を見たが、エネルギー分布の温度変化については明らかにできなかった。低温では初期エネルギー分布が保たれているのに対し、高温では直ちに準熱平衡分布が形成されているようであるが、それが中間の温度でどう移り変わるのかはわからなかった。これについては、Ikehara et al.<sup>7)</sup>が低温域で行ったような2 LO フォノンサイドバンドの時間分解測定を、高温域にも拡張することが有効と思われる。

各温度でのポラリトンのエネルギー的・空間的ダイナミクスを詳しく知るためには、ポラリトンの状態間の遷移確率と、ポラリトンが遷移から遷移までの間に運動する際の速度とを各温度で知らねばならない。前者を調べるには、特定のポラリトンを共鳴励起しておいて、他のポラリトンの発光やフォノンサイドバンドを時間分解することが有効と思われる。後者については、飛行時間測定を行って伝播速度を測ったり、二光子共鳴ラマン散乱などで分散関係を測定することが考えられる。

これらの実験には、低温で緩和が十分小さくなり高温でも光がある程度透過するような良質で薄い試料が要求される。この点が、実験上の最大の困難である。また、共鳴励起での実験を行うには、迷光を取り除くため二重分光器を用いるなどの改良が必要である。

ポラリトンの拡散長の温度変化を、定量的に調べることも本研究では行わなかったが、これはトランジェントグレーティングの実験を（反射配置で）行えば調べられるだろう。但し、低温ではグレーティングの空間伝播が起こり第5章で述べたような問題が生じるので注意を要する。一般に、ポラリトンの緩和を2ビームや3ビームの時間分解非線形分光法で調べるには、励起光が入射してから信号が出てくるまでに起こる伝播や非線形相互作用などの全てを問題にすることになるので、注意・工夫が必要である。

ポラリトンのエネルギー的・空間的ダイナミクスについては、理論的な扱いが非常に難しく、ほとんどなされていないのが現状である。本研究でも、非常に簡単なシミュレーションを行っただけで、理論的な議論がほとんどできなかった。

次に、励起子分子の緩和についての結論をまとめる。ここでは特に弱励起での測定が重要であることを指摘しておく。というのも、励起が強いときの励起子分子の発光スペクトルは、条件を変えるといろいろなラインが現れたりバンドの形状がいろいろと変化するし、その時間応答も単純ではない。しかし、今回の弱励起下での測定結果は、スペクトルも時間応答も非常に単純であり、解釈の曖昧さを大幅に取り除くことができたからである。

励起子分子の発光の時間分解測定をいろいろな温度に対して行い、弱励起下での励起子分子のバンド内緩和レートとバンド間緩和レートの温度依存性を求めることができた。温度によらないバンド間緩和は、励起子状態への輻射緩和に対応しており、50 ps という輻射寿命が得られた。これをもとに巨大振動子効果の評価を行い、励起子の振動子強度に対する励起子分子の振動子強度の増大因子として3300 という値を得た。さらに波動関数の広がりを見積りを行い、半径2.5 nm の値を得た。一方、40 K までほぼ線形に増大するバンド内緩和は、シングル音響フォノン散乱に起因しており、0.72 eV という変形ポテンシャルの値を得た。過去の報告の再解析により、それより高温でのバンド内緩和についても知見が得られた。高温域でも、音響フォノン散乱はシングルフォノン散乱として起こっているが、光学フォノン散乱の方が大きな寄与を与えるようになる。

低温での励起子分子発光は、バンド内緩和が小さいために、励起光から引き継いだ初期波数を保ったまま、ほぼ励起子分子状態の寿命で起こっている。この減衰時間を、四光波混合測定の結果得られたコヒーレンスの緩和時間と比較するとよい一致を示した。これは、低温での励起子分子の発光が、熱浴との相互作用を経験することなく起こったコヒーレントな発光であることを意味する。これが、ラマン散乱であるカルミネッセンスであるかは定義の問題であり、実験的に分離して区別しようとするには意味がない。この様な発光については、両方の見方が可能で両者は物理的に区別できるものではないのである。

これらの理解のもとに、励起子分子の二光子共鳴に起因する光学非線形性を利用して、10 pJ 程度の微弱紫外光について二光子蛍光法によるパルス幅測定や、偏光回転法による半値全幅1.5 ps での高速光スイッチングのデモンストレーションを行った。共鳴の場合の二光子蛍光測定は、強度相関の測定にはなっていないが、スペクトル分解SHG相関測定とおなじフォーマリズムに従うことも示された。



本研究で、明らかにできなかったことのひとつは、励起子分子の緩和の  $k$  依存性を調べることである。衝突型の励起を行って  $k=0$  のところの励起子分子の輻射緩和過程を調べることで、非縮退の二光子励起を行って  $k$  の大きいところでのフォノン散乱と輻射緩和を調べることは今後に残された興味あるテーマである。

二光子励起後の励起子分子の緩和に関して用いたモデルでは、簡単のためバンド内緩和レートをひとつのパラメーター  $\Gamma_m$  で表した。しかし、実際はフォノン散乱は波数保存則を満たしながら起こっているのいろいろな  $k$  での励起子分子の分布の立ち上がりは  $k$  依存性を持っている。これは、 $M$  バンドの立ち上がりのエネルギー依存性として観測されるはずだが、時間・周波数両方のより高い分解能が必要で本研究では明らかにできなかった。差分散重分光器を用いれば観測が可能と思われる。

最後は、コヒーレンスの緩和や非線形相互作用などの光学的応答がバンドモデルに基づき  $k$  空間でどのように記述されるかという点についてのまとめであるが、未解決のまま残されたことが多い。

$k$  空間でダイナミクスを考えた場合、もしコヒーレンスを乱すような機構があれば、それは必ずエネルギーと波数の保存則を満たした形で起こるので  $k$  空間での分布に反映するはずで、コヒーレンスの緩和と  $k$  空間での分布の緩和との間には対応関係があると予想される。この予想を確かめるために、励起子分子の  $k$  空間での分布の緩和とコヒーレンスの緩和の比較を、発光測定と四光波混合測定との比較により行った。低温では両者はほぼ一致し、温度依存性も似た傾向を示す。この一致の範囲内では、励起光の波数を保持している励起子分子がコヒーレントな成分で、散乱範囲内では、励起光の波数を保持していない励起子分子がインコヒーレントな成分であるということにより異なる波数の状態へ遷移したものがインコヒーレントな成分であるということができる。しかしながら、温度の増加と共に系統的に増大する不一致も見られ、その原因は明らかにすることができなかった。

$k$  空間で光学応答を記述するということは、共役な物理量である空間座標を取り扱うことになり、励起光や励起状態の空間的な伝播をも問題にすることになる。実際問題としてそれは必要なことで、ポラリトンの過渡縮退四光波混合ではパルス伝播の効果が最も支配的に現れ、四光波混合信号の波形はパルスの時間的重なりを反映することが示された。しかし、現在のところ、伝播まで考慮した非線形光学応

答の理論はほとんどなく、ポラリトン四光波混合信号の時間波形の非対称な構造の原因などは未解決のままである。孤立原子系の場合には不均一幅を与えるようなポテンシャル揺らぎの存在が、バンドモデルの場合にどう影響するのかも今のところわからない。

励起状態が  $k$  で指定されるバンド状態からなる場合の、光学応答の理論の構築は今後の課題である。

今後の展望について簡単にふれておく。

光源開発と光物性研究は、車の両輪のような関係にあり、新たな光源の開発によって物性研究は大きく進歩するし、物性研究の進歩が次の光源開発のニーズを具体的なものに作る。実際、本研究でも、連続波発振モード同期レーザーの周波数変換により得た低パワーではあるが高繰り返し率の光源によって、弱励起下での励起子系の性質がいろいろと明らかになったと同時に、このような光源が線形・非線形の光学測定において非常に強力な手段となることが示された。

現在のところ、コヒーレントなピコ〜フェムト秒パルス光源が任意の波長域で安定に、十分なパワー、繰り返しで得られているわけではない。非線形結晶の急速な開発にも支えられ、和周波発生、差周波発生、高調波発生などの周波数変換法と、連続波発振モード同期レーザーの組合せで得られる高繰り返しピコ秒パルスは、光物性研究において今後も重要な光源となるだろう。特に、レーザー発振の難しい紫外域での波長可変光源として有用である。

近い将来には、優れたレーザー媒質や共振器構成の開発により、赤外から可視の広い領域にわたってコヒーレンスのよいピコ秒光源が実現するだろう。そうなれば、バンド理論で伝導現象などが詳しく研究されているさまざまな半導体中でも、存在する状態に合わせて光源を選びつつ、 $CuCl$  で行ったような  $k$  空間分光を試みるができるようになるだろう。そのような研究が進めば、様々な光学的応答、すなわちコヒーレンスの伝播や緩和、さらには発生や維持などを  $k$  空間でミクロスコピックに議論できるようになり、本研究で問題提起したまま残された問題も答えが得られるだろう。



## 謝辞

五年間の大学院生活の成果をこのような一編の論文にまとめることは、その間お世話になった多くの方々の貴重な指導・援助・協力なしには全く不可能なことでした。日頃十分に伝えることができなかった感謝の気持ちをこめて、ここでお礼を申し上げさせていただきます。

指導教官である二宮敏行教授には、五年間にわたり、固体物理一般に通ずる広い見地からのご指導と暖かい援助・励ましをいただきました。他の研究室へでかけて行って研究をすることに関しても、「私自身が理論と実験の区別も気にせず研究しているのだから、君も研究室の区別など気にせず自由に研究しなさい」と、後援していただきました。そのおかげで、東京大学という人的にも設備的にも恵まれた環境の中、自由に刺激に満ちた研究生生活を送ることができました。

二宮研究室の多田哲也助手、山口敦史氏、山口敦子博士、大沢一人氏、岩橋正憲氏（現川崎製鉄）、斎木敏治氏（現東大工学部在学）、東郷仁磨氏（現松下電器）には、研究生生活全般において様々な形で世話になりました。

東京大学五神真助教授には、CuClの励起子系や固体分光法の物理に関する理論から実験のテクニックに至るまで、親切にご指導いただきました。本研究の直接の指導者として、共同研究者として大変お世話になりました。共同で研究を進めながら、ディスカッションを通じて問題を整理し新しいアイデアを考えるという研究のスタイルを学ぶことができたほか、豊富なアイデア・素朴な疑問・注意深い指摘などから多くの刺激を得ることができました。

五神研究室での卒業研究として島野亮氏、岩松潤氏が行った周波数領域の実験は、本研究にとってたいへん参考になりました。また、両氏の熱心な研究態度は私にとって大いに刺激となりました。

本研究は、東京大学物性研究所極限レーザー部門松岡研究室における共同利用研究として進められました。

松岡正浩教授は、当初レーザーに関してほとんど素人であった私に、この様な研

究の機会を与えてくださり、つねに研究室全体で親切なご指導・暖かい援助をしてくださいました。

久我隆弘博士は、本研究で用いた光源の開発者であり、光源の原理から調整法まで親切にご指導下さいました。さらに、レーザー物理・原子分光・エレクトロニクス技術に関するひろい理解に基づく助言は、本研究にとって大変参考になりました。平野琢也氏からも、レーザー技術に関して多くのことを教えていただきました。本論文の第3章3-1節の内容は、久我博士と平野氏のご指導によるものです。

馬場基芳博士、栗原一嘉氏には実験上の協力をいただきました。中山洋子氏には論文を書いた際に英語や論理に関して大変役に立つ助言をいただきました。松岡研究室に共同研究にこられた方々、とくに静岡大学の富田誠博士、京都大学の加藤利三助教授、芦田昌明氏からも、有益なことをいろいろと学びました。物性研究所においてピコ秒レーザーの開発を行いながらCuClに関する初期の時間分解分光に携わってきた田中祐一氏に会って、そのころの状況を直接聞いたことは大変参考になりました。また、暖かい励ましをいただきました。

物性研究所の低温液化室、金属工作室、ガラス工作室の方々にも大変お世話になりました。

東北大学の伊藤正助教授、野末泰夫博士、池原毅氏との議論は、共通の問題意識を解決して行く上で大変参考となり、そこから多くの刺激を受けました。

中央大学豊沢豊教授には、励起子分子のフォノン散乱についての疑問に対し助言をいただきました。

東京大学花村栄一教授には、励起子分子の輻射緩和過程や種々の問題について、理論面での助言をいろいろいただきました。

C.N.R.S.のDr. A. Mysyrowiczとの議論は、本研究を進める上で大変役立ちました。夏の学校や学会、国際会議ではおおくの若手研究者に出会い刺激と励ましを得ることができました。

お世話になったこれらの方々、改めてお礼を申し上げます。

平成2年12月21日

## 参考文献

- 1] R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, P.C.Becker, and C.V.Shank, Opt. Lett. **12**, 483 (1987).
- 2] P.C.Becker, H.L.Fragnto, C.H.Brito Cruz, R.L.Fork, J.E.Cunningham, J.E.Henry, and C.V.Shank, Phys. Rev. Lett. **61**, 1647 (1988).
- 3] P.C.Becker, H.L.Fragnto, J.Y.Bigot, C.H.Brito Cruz, R.L.Fork, and C.V.Shank, Phys. Rev. Lett. **63**, 505 (1989).
- 4] H.L.Fragnto, J.Y.Bigot, P.C.Becker, and C.V.Shank, Chem. Phys. Lett. **168**, 239 (1990).
- 5] J.Shah, T.C.Damen, and B.Deveaud, in *Ultrafast Phenomena VI*, edited by T.Yajima, K.Kobayashi, C.B.Harris, and S.Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p.288.
- 6] Y.Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **20**, 53 (1958).
- 7] Y.Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **27**, 89 (1962).
- 8] L.Allen and J.H.Eberly, *Optical Resonance and Two-level Atoms* (Dover, New York, 1987).
- 9] T.Yajima and Y.Taira, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1620 (1979).
- 10] T.Mita, Ph.D. thesis, Tohoku University (1980): *Excitonic Processes in Solids*, by M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa and E.Hanamura (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.187.
- 11] 豊沢豊, 岩波講座 現代物理の基礎 物性Ⅱ - 素励起の物理 湯川・中嶋編 (岩波書店, 1978) 第5章
- 12] J.J.Hopfield, Phys. Rev. **112**, 1555 (1958).
- 13] J.J.Hopfield, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. **21**, 77 (1966).
- 14] Y.Segawa, Y.Aoyagi, K.Azuma, and S.Namba, Solid State Commun. **28**, 853 (1978); 瀬川勇三郎, 青柳克信, 難波進, 固体物理 **14**, 347 (1979).
- 15] Y.Masumoto, Y.Unuma, Y.Tanaka, and S.Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1844 (1979).
- 16] J.J.Hopfield, Phys. Rev. **132**, 563 (1963).
- 17] S.I.Pekar, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33**, 1022 (1957) [Soviet Phys.-JETP **6**, 785 (1958)].
- 18] Y.Toyozawa, Prog. Theor. Phys. Suppl. **12**, 111 (1959).
- 19] E.Hanamura, in *Excitonic Processes in Solids*, by M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa and E.Hanamura (Springer-Verlag, Berlin, 1986) Chap.2.
- 20] G.M.Gale and A.Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. **32**, 727 (1974).
- 21] A.Goldmann, Phys. Stat. Solidi (b) **81**, 9 (1977).
- 22] A.A.Golovin and E.I.Rashba, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **17**, 690 (1973) [JETP Lett. **17**, 478 (1973)].
- 23] E.Hanamura, Solid State Commun. **12**, 951 (1973); E.Hanamura, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 1516 (1975).
- 24] E.I.Rashba and G.E.Gurgenishvili, Fiz. Tverd. Tela **4**, 1029 (1962) [Sov. Phys.-Solid State **4**, 759 (1962)].
- 25] E.Hanamura, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 1506 (1975).
- 26] P.F.Liao and G.C.Bjorklund, Phys. Rev. A **15**, 2009 (1977).
- 27] A.Mysyrowicz, J.B.Grun, A.Biras, R.Levy, and S.Nikitine, Phys. Lett. **26** A, 615 (1968).
- 28] H.Souma, T.Goto, T.Ohta, and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **29**, 167 (1970).
- 29] E.Hanamura and H.Haug, Phys. Rep. **33C**, 209 (1977).
- 30] S.W.Koch and H.Haug, Phys. Rev. Lett. **46**, 450 (1981).
- 31] E.Hanamura, Solid State Commun. **38**, 939 (1981).
- 32] 光物性ハンドブック 塩谷・豊沢・国府田・柗本編 (朝倉書店, 1984) p.241.
- 33] Y.Kato, C.I.Yu, and T.Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 104 (1970).
- 34] D.Frohlich, E.Mohler, and P.Wiesner, Phys. Rev. Lett. **26**, 554 (1971).
- 35] T.Mita, K.Sotome, and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. **48**, 496 (1980).



- 36] T.Mita, K.Sotome, and M.Ueta, Solid State Commun. **33**, 1135 (1980).
- 37] V.D.Phach, A.Bivas, B.Honerlage, and J.B.Grun, Phys. Stat. Solidi (b) **84**, 731 (1977).
- 38] T.Itoh and T.Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 1939 (1978).
- 39] T.Mita and N.Nagasawa, Opt. Commun. **24**, 345 (1978).
- 40] M.Kuwata, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4456 (1984).
- 41] N.Peyghambarian, H.M.Gibbs, M.C.Rushford, and D.A.Weinberger, Phys. Rev. Lett. **51**, 1692 (1983).
- 42] B.Honerlage, J.Y.Bigot, and R.Levi, in *Optical Bistability 2*, edited by C.M.Bowden, H.M.Gibbs, and S.L.McCall (Plenum, New York, 1984) p.253.
- 43] J.N.Plendl and L.C.Mansur, Appl. Opt. **11**, 1194 (1972).
- 44] T.H.K.Barron, J.A.Birch, and G.K.White, J. Phys. C **10**, 1617 (1977). 45] R.C.Hansen, K.Helliwell, and C.Schwab, Phys. Rev. B **9**, 2649 (1974).
- 46] T.Nanba, K.Hachisu, and M.Ikezawa, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1579 (1981).
- 47] A.Bivas, C.Marange, J.B.Grun, and C.Schwab, Opt. Commun. **6**, 142 (1972).
- 48] J.Ringeissen and S.Nikitine, J. Phys.(France) **28**, C3-48 (1967).
- 49] J.B.Anthony, A.D.Brothers, and D.W.Lynch, Phys. Rev. B **5**, 3189 (1972).
- 50] J.B.Grun, B.Honerlage, and R.Levy, in *Excitons*, edited by E.I.Rashba and M.D.Sturge (North-Holland, Amsterdam, 1982) Chap.11.
- 51] M.Ueta, in *Excitonic Processes in Solids*, by M.Ueta, H.Kanzaki, K.Kobayashi, Y.Toyozawa, and E.Hanamura, (Springer-Verlag, Berlin, 1986) Chap.3.
- 52] T.Kuga, M.Kuwata, H.Akiyama, T.Hirano, and M.Matsuoka, in *Ultrafast Phenomena VI*, edited by T.Yajima, K.Kobayashi, C.B.Harris, and S.Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p.249.
- 53] M.Kuwata, T.Kuga, H.Akiyama, T.Hirano, and M.Matsuoka, Phys. Rev. Lett. **61**, 1226 (1988).
- 54] H.Akiyama, M.Kuwata, T.Kuga, and M.Matsuoka, Phys. Rev. B **39**, 12973

- (1989).
- 55] H.Akiyama, T.Kuga, M.Matsuoka, and M.Kuwata-Gonokami, Phys. Rev. B **42**, 5621 (1990).
- 56] H.Akiyama, M.Kuwata-Gonokami, T.Kuga, K.Kurihara, and M.Matsuoka, J. Luminescence, to be published.
- 57] Y.R.Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- 58] A.Yariv, Quantum Electronics (Wiley, New York, 1975): A.Yariv, 光エレクトロニクスの基礎 多田・神谷訳 (丸善, 1989).
- 59] F.Zernike and J.E.Midwinter, *Applied Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1973).
- 60] J.Shah, IEEE J. Quantum Electron. QE-**24**, 276 (1988).
- 61] 伊藤正, 須藤彰三, 固体物理 **22**, 795 (1987).
- 62] P.Saari, J.Aaviksoo, A.Freiberg, and K.Timpmann, Opt. Commun. **39**, 94 (1981).
- 63] E.Gross, S.Permogorov, V.Travnikov, and A.Selkin, Solid State Commun. **10**, 1071 (1972).
- 64] U.Helm and P.Wiesner, Phys. Rev. Lett. **30**, 1205 (1973): P.Wiesner and U.Helm, Phys. Rev. **11**, 3071 (1975).
- 65] F.Askary and P.Y.Yu, Phys. Rev. B **28**, 6165 (1983): F.Askary and P.Y.Yu, Solid State Commun. **47**, 241 (1983).
- 66] C.Weisbuch and R.G.Ulbrich, Phys. Rev. Lett. **39**, 654 (1977): C.Weisbuch and R.G.Ulbrich, J. Luminescence **18/19**, 27 (1979).
- 67] Y.Masumoto and S.Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 181 (1982).
- 68] J.Aaviksoo, A.Freiberg, T.Reinot, and S.Savikhin, J. Luminescence **35**, 267 (1986): J.Aaviksoo, A.Freiberg, J.Lippmaa, and T.Reinot, J. Luminescence **37**, 313 (1987).
- 69] M.Cardona, Phys. Rev. **129**, 69 (1963).
- 70] T.Itoh, Jin Fshan, Y.Iwabuchi, and T.Ikehara, in *Ultrafast Phenomena*

- VI, edited by T.Yajima, K.Kobayashi, C.B.Harris, and S.Shionoya (Springer-Verlag, Berlin, 1988) p.252.
- 71] 池原毅, 修士論文 (東北大学, 1990): T.Ikehara and T.Itoh, to be published.
- 72] T.Hayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 2043 (1986).
- 73] V.A.Kiselev, B.S.Razbirin, and I.N.Ural'tsev, Phys. Stat. Solidi (b) 72, 161 (1975).
- 74] T.Mita and N.Nagasawa, Solid State Commun. 44, 1003 (1982).
- 75] M.D.Galanin, Sh.D.Khan-Magomrtova, and E.N.Myasnikov, Solid State Commun. 45, 739 (1983).
- 76] Y.Masumoto, S.Shionoya, and T.Takagahara, Phys. Rev. Lett. 51, 923 (1983).
- 77] T.Takagahara, Phys. Rev. B 31, 8171 (1985).
- 78] M.D.Crisp, Phys. Rev. A 1, 1604 (1970).
- 79] S.Kinoshita and T.Kushida, Phys. Rev. A 42, 2751 (1990).
- 80] T.Mita and M.Ueta, Solid State Commun. 27, 1463 (1978).
- 81] Y.Segawa, Y.Aoyagi, O.Nakagawa, K.Azuma and S.Namba, Solid State Commun. 27, 785 (1978).
- 82] Y.Masumoto, S.Shionoya and Y.Tanaka, Solid State Commun. 27, 1117 (1978).
- 83] E.Ostertag and J.B.Grun, Phys. Stat. Solidi (b) 82, 335 (1977).
- 84] G.M.Gale and A.Mysyrowicz, Phys. Letters A 54, 321 (1975).
- 85] T.Itoh, T.Katocho and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 844 (1984).
- 86] N.Nagasawa, N.Nakata, Y.Doi and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 39, 987 (1975).
- 87] N.Nagasawa, T.Mita and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 929 (1976).
- 88] T.Itoh, S.Watanabe, and M.Ueta, J. Phys. Soc. Jpn. 48, 542 (1980).
- 89] M.Ojima, T.Kushida, Y.Tanaka, and S.Shionoya, J. Phys. Soc. Jpn. 44,

- 1294 (1978).
- 90] O.Akimoto and E.Hanamura, J. Phys. Soc. Jpn. 33, 1537 (1972).
- 91] M.Kuwata-Gonokami, R.Shimano, J.Iwamatsu, H.Akiyama, T.Kuga, and M.Matsuoka, Phys. Stat. Solidi (b) 159, 347 (1990).
- 92] M.Kuwata-Gonokami, R.Shimano, J.Iwamatsu, and H.Akiyama, preparing for publication.
- 93] T.Kushida, Technical Report of ISSP (The University of Tokyo) A773 (1976); Solid State Commun. 32, 33, 209 (1979); 固体物理 15, 57 (1980); 月刊フィジクス 8, 116 (1987).
- 94] W.Heitler, *Quantum Theory of Radiation*, 3rd ed. (Oxford, New York, 1954) p.196.
- 95] See references in ref. 93.
- 96] P.M.A.Dirac, *The Principle of Quantum Mechanics*, 4th ed. (Oxford, New York, 1958) p.206.
- 97] Y.Toyozawa, A.Kotani, and A.Sumi, J. Phys. Soc. Jpn. 42, 1495 (1977).
- 98] F.London, *Superfluids* (Wiley, New York, 1954) Vol.2, p.43.
- 99] 柳田孝司, 固体物理 15, 125 (1980).
- 100] N.Peyghambarian, L.L.Chase and A.Mysyrowicz, Phys. Rev. B 27, 2325 (1983).
- 101] A.Mysyrowicz, D.W.Snoke, and J.P.Wolfe, Phys. Stat. Solidi (b) 159, 387 (1990); D.W.Snoke, J.P.Wolfe, and A.Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. 64, 2543 (1990).
- 102] T.Yajima, J. Phys. Soc. Jpn. 44, 948 (1978).
- 103] Private communication with Dr. A.Mysyrowicz.
- 104] Y.Ishida, K.Nagamuna, and T.Yajima, IEEE J. Quantum Electron. QE-21, 69 (1985).
- 105] M.Kuwata, T.Mita, and N.Nagasawa, Opt. Commun. 40, 208 (1982).



