物性研究　56－6(1991－9)

修士論文　(1990年度)

BiI_3結晶の積層欠陥励起子における超高速位相緩和

大阪市立大学 理　市田正夫

(1991年4月8日受理)

目 次

はじめに　649

I　序論　650

1　励起子と緩和機構　650

2　本研究の目的　652

3　非線形光学効果　653

3.1　光学非線形現象とは　653

3.2　物質の非線形電気感受率　653

3.3　縮退四光波混合法　654

4　BiI_3結晶のこれまでの主な研究　657

4.1　BiI_3結晶について　657

4.2　BiI_3結晶の励起子　657

4.3　積層欠陥励起子遷移　661

II　本論　665

1　吸収線形状の解析　665

1.1　実験装置　665

1.2　実験結果および解析　665

2　緩和時間の測定　672

2.1　2ビーム縮退四光波混合法　672

2.2　位相緩和時間の測定結果　672

2.2.1　R,S,T線の位相緩和時間　672

2.2.2　温度依存性 675
2.2.3　強励起効果 675
2.3　3ビーム縮退四光波混合法と分布緩和時間の測定結果 680

3　まとめと今後の課題 683
3.1　まとめ 683
3.2　今後の課題 683

謝辞 684

付録 A 685
A.1　吸収線形状の理論 685

付録 B 687
B.1　マスター方程式と緩和時間 687
B.2　縮退四光波混合法 691

参考文献 694

はじめに

励起子はフレンケルによって、「絶縁性固体の固有電子励起は並進対称性のために結晶を伝播する励起波となる。」と提唱された概念である[1)]。この描像は現在では電子正孔間の軌道半径が極限に小さい場合に用いられておりこの場合の励起子をフレンケル励起子と呼んでいる。その後ワーニアらによって電子正孔間のクーロン相互作用が弱く、軌道半径が格子定数より充分大きいとしたワーニア励起子が提唱された。その電子状態は水素原子様モデルがよく当てはまり、このことは実験的に励起子遷移の吸収が水素様系列をなすことより確かめられている。フレンケル励起子の方はイオン結晶や分子性結晶で束縛エネルギー (クーロン相互作用) が非常に強いものとして観測されている。これら励起子の研究はアルカリハライド結晶、半導体結晶について主に行われてきており、その研究は光物性の中心課題の一つである。

この励起子の研究の中で常に興味を持って取り組まれているものの一つに励起子の緩和–ある状態からエネルギーが逃げてしまう分布緩和 (縦緩和) と、励起状態と基底状態の波動関数の位相のあいだに相関がなくなってしまう位相緩和 (横緩和)– の問題がある。緩和の機構を明らかにすることにより、励起子と他との相互作用、たとえばフォトン，フォノン，キャリアー，不純物，励起子との相互作用の機構が明らかになるからである。

応用面からは、光メモリー素子としてあるいは光演算素子としてなど、次世代のエレクトロニクス，コンピュータ技術の基礎となる素材の探索という点で位相緩和の問題は重要である。すなわちデバイスとしての素材は、大きな光非線形性あるいは長い位相緩和時間を持つことが必要とされており各分野で精力的に取り組まれている。その基礎として位相緩和の研究は重要である。しかしこの種の研究は、対象となる現象が非常に短時間で生じるため長い間、光源、測定方法の制限により、位相緩和時間の直接測定などは不可能であった。しかし近年の極短時間パルスレーザーや光学非線形性を用いた高時間分解能を持つ分光法の開発により超高速の緩和現象の観測が可能になってきた。

本研究は、励起子系–そのなかでも特に BiI_3の積層欠陥励起子系–で吸収線形状の解析と、位相、分布緩和時間の測定を行うことにより、緩和のメカニズムを明らかにするのを目的としたものである。

市田　正夫

第I部　序論

第 1 章　励起子と緩和機構

励起直後の励起子の波動関数は基底状態の波動関数とある位相の関係を保っている。すなわち、励起直後の励起子の波動関数は、励起状態と基底状態のコヒーレントな足し合わせで出来ている。しかし、その後波動関数は散乱などにより基底状態との位相の関係を失ってしまう。これを位相緩和あるいは横緩和といいその時定数を位相緩和時間、横緩和時間、T_2と呼んでいる。また励起子は最初作られた状態から別の状態へと緩和する。通常エネルギーの移動を伴うこの緩和は分布の緩和、縦緩和といい、その時定数は縦緩和時間T_1と呼ばれている。

もともとT_1およびT_2は、常磁性緩和の理論で導入された時定数である。T_1は準位間の分布数差を支配する緩和時間で、常磁性体ではスピンと格子振動の相互作用が主な原因となっているのでスピン格子緩和時間と呼ばれたがもっと一般に縦緩和時間と呼ばれるようになった[2)]。T_2は常磁性体では磁気能率の外部磁場に対して垂直成分の緩和時間をあらわしスピン間相互作用によって生ずるためスピンースピン相互作用といわれている。電気双極子による光学遷移でも、磁気共鳴と同型の光学的 Bloch 方程式が成り立つことから[3)]、原子、分子の光学領域の遷移でもT_1, T_2が緩和を記述する定数として導入された。この場合、T_1は、励起状態からの自然放出の寿命や無輻射緩和の時間によって決まっている。位相緩和は、分子(原子)同士の衝突により、放出される光の位相が変えられることによって起こるため、弾性衝突の平均時間はT_2を決める要因となる。さらに、T_1を決める現象は位相をも変化させるので、広い意味でT_2は、T_1によっても決められる。このときエネルギーを変えない位相変化だけの緩和時間は、純粋位相緩和時間T_2'として区別することがある。T_1, T_2, T_2'の関係は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \tag{1.1}$$

である(付録 B.1)。

励起子系など、バンドを作るような系の場合には、バンド内で生じる散乱過程についてはT_1, T_2の定義はあいまいになる。ここでは、T_1とは励起子の運動量$\vec{k}$をも含めたある決まった状態から別の状態へ散乱されるような過程も含んだ、すなわちバンド内散乱をもT_1に含まれるという解釈を用いる。このとき純粋位相緩和時間T_2'は、$\vec{k}$をも変えず、波動関数の位相だけ変わるような過程をいうことにする。例えばフォノン散乱の場合、仮想的にフォノンを出し入れするような2フォノンプロセス以上の過程によって決められる時間である。

常磁性帯の場合T_1, T_2はマイクロ秒のオーダーであるが、原子分子の系ではナノ秒、固体ではさらに短くピコ秒あるいはフェムト秒の時間領域になる。

これらの緩和時間は現象論的には励起状態が熱平衡状態へと緩和することをあらわすために導入されるものであるが、もっと一般には、注目している系が熱浴とつながっているときに、系と熱浴との相互作用を確率課程とし、熱浴のオペレーターを消去、粗視化したがゆえに導入されるものである。この理論的な取扱いは付録に簡単に述べる。

第 2 章　本研究の目的

前章で述べたように、光によって結晶中に励起された励起子は、エネルギー緩和と位相緩和をうける。そのため励起直後の状態をいつまでも保つことはできない。位相緩和の情報は励起子とフォノン、キャリアー、不純物などとの相互作用を知る上でたいへん重要である。しかし一般に固体内で生じるこの緩和過程はたいへん大きな確率でおこり、従ってその現象は超高速となる。逆にいえば超高速現象を議論する上で、その現象が位相緩和時間よりも短いか長いかで、コヒーレントかインコヒーレントかがきまる。したがって系を特徴づける量として、位相緩和時間そのものも重要である。この位相緩和時間を実験で得るためには、十分に短い励起光源と、その光源に比べて観測可能な緩和時間を持つ系が必要である[1]。

本研究では位相緩和を研究する系として BiI_3結晶の積層欠陥励起子をもちいた。この BiI_3の積層欠陥励起子には次のような特徴がある。

1. 2 次元的な積層欠陥面に束縛された励起子遷移である[5)]。
2. 比較的、励起子－格子相互作用が弱く、吸収線が非常にシャープなので、位相緩和と密接な関係がある吸収線形状の詳細な解析が可能である。
3. その共鳴エネルギーがロダミン系の色素レーザーで励起がおこなえる。
4. 光学非線形性が強く、そのことを直接用いた位相緩和時間の測定がおこなえる。

本研究では、まず周波数軸上で吸収線形状の解析を行い、次に時間軸上で位相緩和時間の測定を行う。吸収線形状の解析には吸収線が非常に鋭いため、1A 程度の波長分解能の分光器が必要である。吸収線幅より位相緩和時間の見積を行うと数ピコ秒であり測定のためにはすくなくとも 2、3 ピコ秒の光源が必要である。また光学非線形性を用いる測定なので、強い光の場をもつレーザー光が必要となる。そのため本研究では、主に大学院最先端設備である極短時間スペクトル分光解析システムを用いた。

この吸収線形状の解析と位相緩和時間の測定という 2 つのアプローチにより、BiI_3結晶の積層欠陥励起子の超高速緩和のメカニズムを明らかにするのが本研究の目的である。

[1] 光源のコヒーレント時間τ_c(～光源のスペクトル幅の逆数) が短ければ良い[4)]。

第 3 章　非線形光学効果

3.1　光学非線形現象とは

光学非線形性は 1961 年、 Franken らによって最初に実験的に見つけられた[6]。彼らは 6943A のルビーレーザーを石英結晶に照射すると 3471A の紫外光が結晶から放射されるのを見いだした。この現象は第二高調波発生 (second harmonic generation:SHG) と呼ばれる光学非線形現象である。以来レーザーなどの光源や測定装置の進歩とともにさまざまな種類の光学非線形現象が、見つけられており、また逆にこれらの現象を応用した分光法や光源の開発がなされている[7]。本研究で位相緩和時間の測定に用いた縮退四光波混合法もこの一種である[8]。

3.2　物質の非線形電気感受率

光学非線形現象は、物質が光に対して非線形に応答することから起こる。すべての物質は光学非線形性をもっており、現象としてそれが現れるかどうかは光の強度と光に対する物質の応答係数–非線形電気感受率 (一般にテンソル) の大きさで決まる。ここではその非線形電気感受率について簡単に説明する。

物質に光 (電磁波) による電場$\vec{E}$が加わったときその物質中には分極$\vec{P}$が生ずる。

線形現象の範囲では

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} \tag{3.1}$$

という、線形の、電場強度に比例した分極という関係になる。ここで$\chi^{(1)}$は線形 (1 次) の電気感受率である。しかし非線形の範囲になると

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \cdots \\ \vec{P}^{(1)} &= \chi^{(1)}\vec{E} \\ \vec{P}^{(2)} &= \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} \\ \vec{P}^{(3)} &= \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \\ &\vdots \end{aligned} \tag{3.2}$$

となる。式中の:はテンソル積を表す。$\chi^{(n)}$はn次の非線形電気感受率と呼ばれ、物質のn次の光学非線形現象を特徴づけるものである。もし、$\chi^{(n)}$がわかれば、原理的にはMaxwell方程式を用いてn次の光学効果を知ることが出来る。

$\chi^{(n)}$は物質のミクロな量子力学の計算により求めることが出来る。この種の計算には密度行列(density matrix)が用いられることが多い[7]。

3.3 縮退四光波混合法

この節では光学非線形現象の1つで本研究で用いた縮退四光波混合法について説明する。物質に光を3つの方向から入射する。すると、3次の非線形光学効果によりいくつかの光が入射方向とは違う方向に出てくる。これを空間パラメトリック効果あるいは$\vec{k}$空間での光混合という。3つの入射光の周波数を同じにしたときには、入射光と同じ周波数だが方向はことなる光が複数出力される。3つの入射する光を注目する準位の共鳴周波数でコヒーレントなパルス光にすると入射するタイミングによりその準位の位相緩和時間と分布緩和時間を測定できる。この方法は縮退四光波混合法と呼ばれ、1979年に矢島らによってはじめ2ビーム入射型が開発された[8]。この方法によれば、光源のパルス時間と同程度の非常に高い時間的分解能がえられる。またのちにスペクトルがひろいインコヒーレントな光源を用いても、そのスペクトル幅の逆数程度の時間的分解能があることも示された[4]。これらの方法は緩和時間の測定方法としてはたいへん強力である。

以下で理論的取扱いを簡単に述べる[1]。ここでは矢島らの用いたモデルを、より一般的な3ビームにしたもので取り扱う。この計算も非線形電気感受率の計算と同様に密度行列を用いる。モデルとしては$|a\rangle$,$|b\rangle$の2準位からなる系にコヒーレントな時間的にδ関数のパルスを3つの方向($\vec{k}_1$,$\vec{k}_2$,$\vec{k}_3$)から同じ周波数ωで時刻t_j ($j=1,2,3$)に入射する場合を考える(図3.1)。

このとき、3次の光学非線形性により、$t_3 \geq t_2 \geq t_1$のとき、$\vec{k}_4 = \vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_1$方向に強度$J$の光が出力される。詳しい計算は付録B.2にゆずりここではその結果だけを示す。

系に大きな不均一拡がりがあるときと、非常に小さいときでは信号強度Jの振る舞いは異なる。

1. 極端に不均一拡がりが大きいとき($\delta\omega \gg T_2^{-1}$)

$$J \propto \exp\left[-\frac{2}{T_1}(t_3-t_2)-\frac{4}{T_2}(t_2-t_1)\right]\left\{1+\Phi\left[\frac{\delta\omega}{\sqrt{2}}(t_2-t_1)\right]\right\} \tag{3.3}$$
$$\Phi(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-t^2)dt$$

ただし$\delta\omega$は不均一拡がりの大きさである。この様子は図3.2に示す。

[1] 詳しくは付録B.2を参照

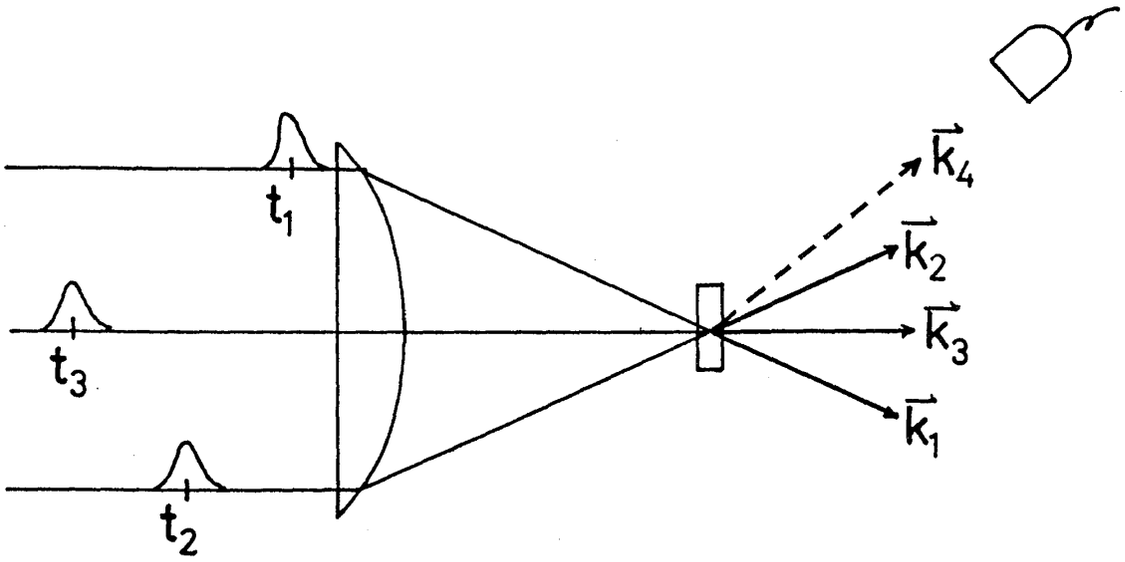

図 3.1 3 ビーム入射型縮退四光波混合法

2. 均一拡がりの時 ($\delta\omega = 0$)

$$J \propto \exp\left[-\frac{2}{T_1}(t_3 - t_2) - \frac{2}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \tag{3.4}$$

となる (図 3.3)。

どちらの場合も信号 Jの減衰時定数τ_dより $t_3 - t_2$の関数としてT_1が、$t_2 - t_1$の関数としてT_2が求められることがわかる。

今回の解析は、均一拡がりを仮定して行った。このことの妥当性についてはあとで議論する。

矢島らははじめ、位相緩和時間の測定のため、入射光を 2 つだけもちいた 2 ビーム法を提案した。この場合には 3 ビームの場合の $t_2 = t_3$, $\vec{k}_2 = \vec{k}_3$にあたり、信号は$\vec{k}_4 = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$方向に出力され、その強度は、

$$J \propto \exp\left[-\frac{2}{T_2}(t_2 - t_1)\right] \tag{3.5}$$

となる。

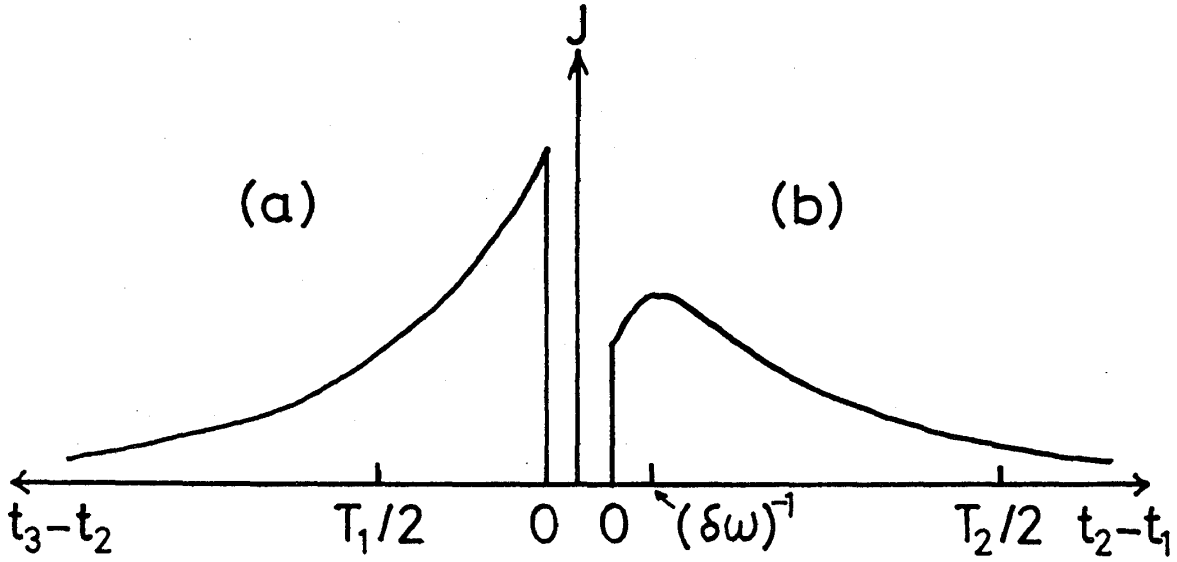

図 3.2　不均一拡がりの場合の$\vec{k}_4$信号

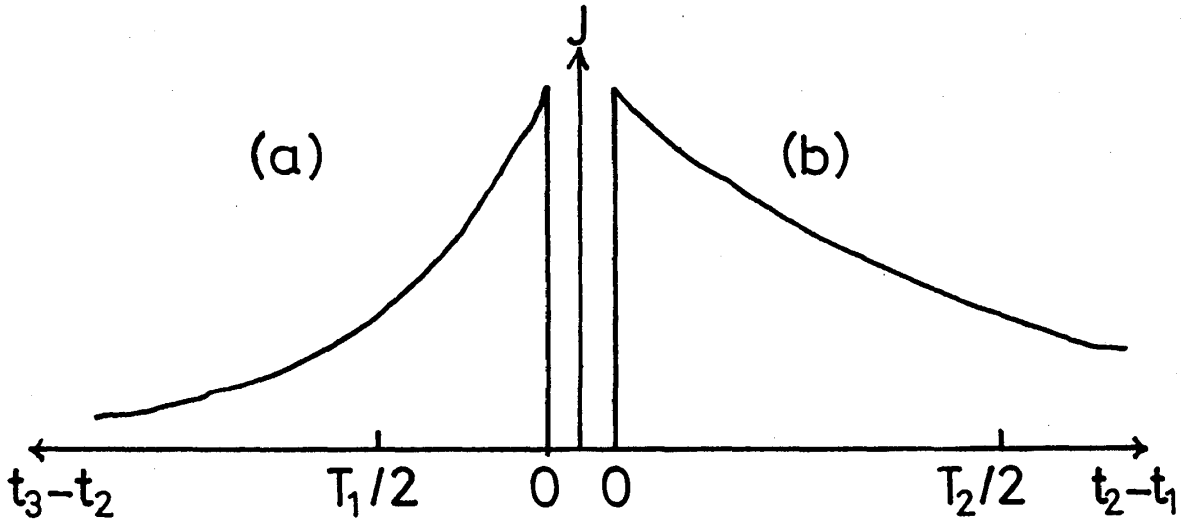

図 3.3　均一拡がりの場合の$\vec{k}_4$信号

第 4 章　BiI_3結晶のこれまでの主な研究

4.1　BiI_3結晶について

BiI_3は 3 価の金属 Bi の沃化物で、金属層状ハライドに属する結晶である。その層間は van der Waals 力で結合しており、雲母のようにぺらぺらとはがれる。色は室温では金属光沢，液体ヘリウム温度では赤色である。BiI_3結晶の外形は、図 4.1に示すような六角形の板状である。結晶構造は図 4.2に示すように沃素がビスマスを取り囲む octahedron 構造を基本とする。沃素は、closed packing の層をなし、一方ビスマスは closed packing(六方最密構造) から 1/3 が空席になった honeycomb 構造 (蜂巣構造) をとる (図 4.3) 。この沃素の層とビスマスの層は、I-Bi-I の形に強く結合した基本層をなしており、その厚さは 6.89A である。基本層内結合は共有結合及びイオン結合で、層間の結合はさきに述べたように van der Waals 結合である (図 4.2) 。I-Bi-I のそれぞれのイオンの位置は図 4.4のようにα, β, γ で表示される。結晶を積層に垂直な方向からみるとビスマス原子の上にはビスマス原子かその空席が連なる。この空席の取り方には 3 種の異なる位置があり、これは図 4.5のように A 、B 、C と区別される。BiI_3結晶の基本層は 3 層構造を取り、

$$\cdots\alpha\beta^A\gamma\alpha\beta^B\gamma\alpha\beta^C\gamma\alpha\beta^A\gamma\cdots \qquad (3R)$$

と

$$\cdots\alpha\beta^A\gamma\alpha\beta^C\gamma\alpha\beta^B\gamma\alpha\beta^A\gamma\cdots \qquad (3R')$$

の 2 種の異なる積層順があり、この Rhombohedral 格子が基本構造とされ、これを 3R 、3R' と区別している。

試料によってはこの 2 つの異なる構造が共存しその境界に積層の不整があるものがある。このような不整を積層欠陥と呼ぶ。

4.2　BiI_3結晶の励起子

BiI_3結晶のバンド構造については、M.Schlüter らの擬ポテンシャル法による D_{3d}対称性でのバンド計算があり[9]、Z 点に直接遷移が現れること、BiI_3結晶のバンドの伝導帯の底部、価電子帯の頂部はそれぞれ Bi^{3+}の p,s 軌道からなることが示されている。実験では吸収スペクトルが間接励

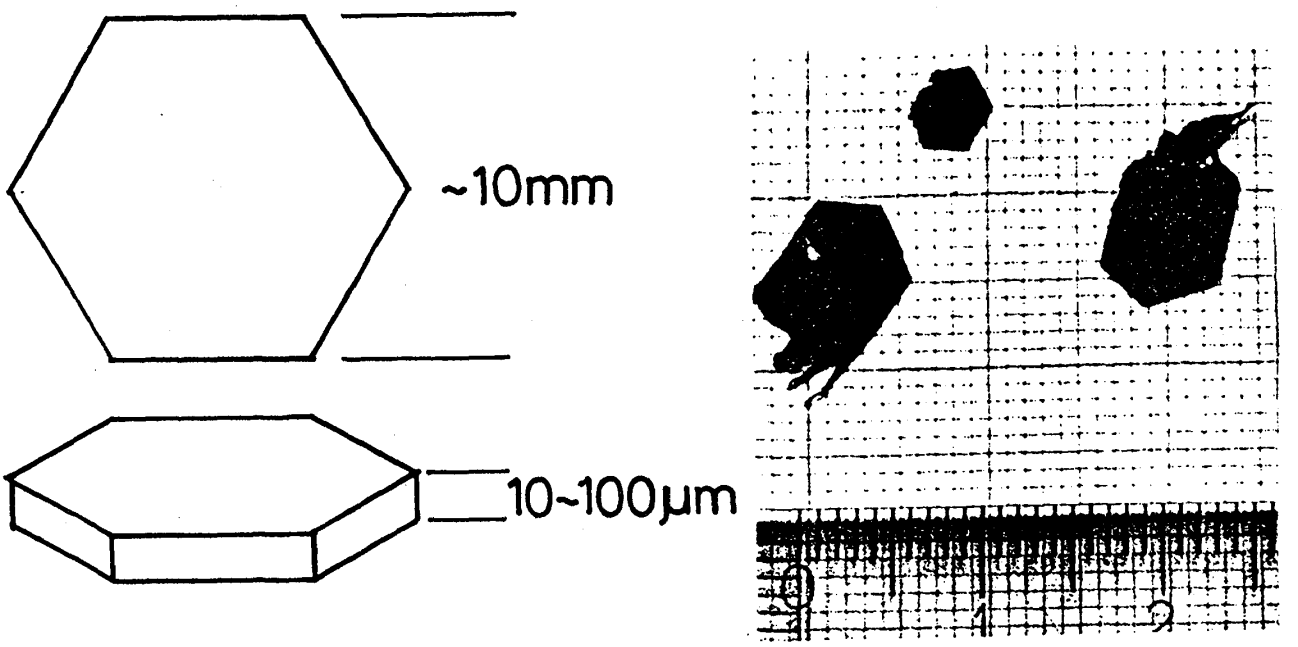

図 4.1　BiI_3結晶の外形

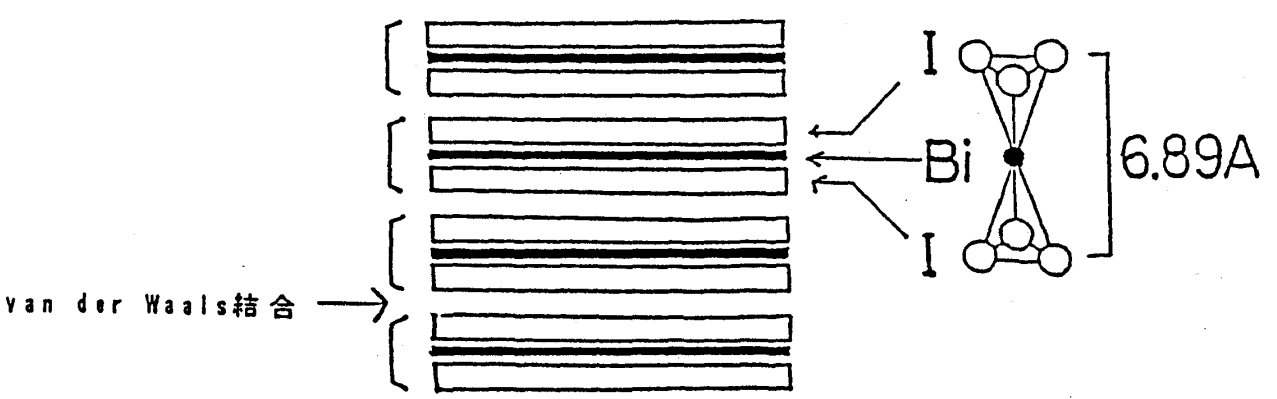

図 4.2　C 軸に垂直な方向からみた BiI_3結晶の結晶構造

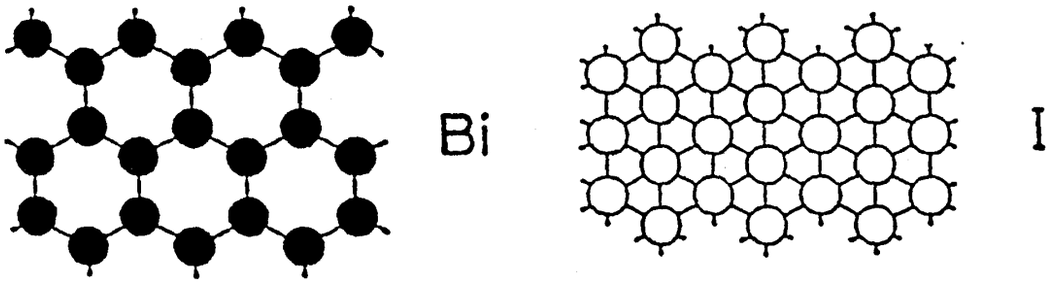

図 4.3 C 軸方向からみた Bi シート，I シート

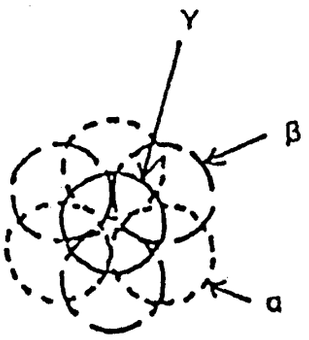

図 4.4 3 種類のイオンの位置

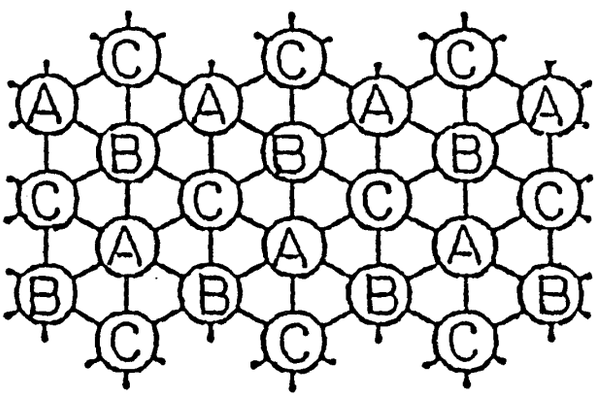

図 4.5 Bi 原子の空席のとりかた

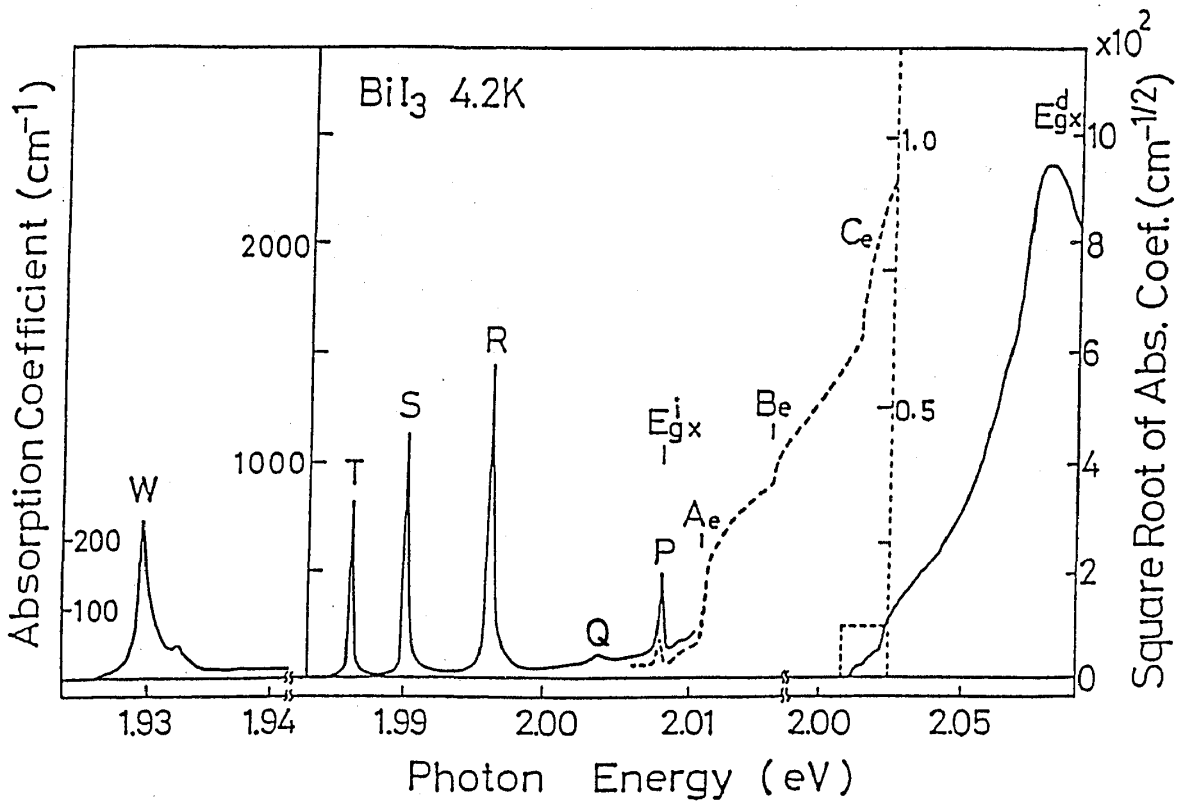

図 4.6　BiI_3結晶の 4.2K での吸収端近傍の吸収スペクトル

起子遷移から始まるので、バンド計算には、現実の結晶の対称性が C_{3i}^2であることや、スピン軌道相互作用が考慮されていない点などに、実験とあわない原因があると考えられている。

図 4.6に BiI_3結晶の 4.2K での吸収端近傍の吸収スペクトルを示す。2.07eV にある遷移強度の非常に強い吸収線は Z 点の価電子帯から伝導帯への直接励起子遷移によるものとされている。低温において吸収端は、間接励起子吸収で始まるが、その立ち上がりは A_gモード光学フォノン (A フォノン) の放出を伴う吸収ステップで始まる。このステップはさらに別の A_gモード光学フォノン (B,C フォノン) を放出し間接励起子遷移による吸収ステップへと続く。この間接励起子遷移は価電子帯のΓ点から伝導帯の Z 点への遷移とされており、その遷移エネルギーは 2.0081eV である[5]。これらの励起子遷移に対して小松らは Bi^{3+}イオン内の遷移を基本としたカチオニック励起子モデルが妥当であると提案している[10]。最近、磁気光学効果の実験より、BiI_3結晶の直接、間接励起子といった母体結晶の励起子だけでなく種々の局在励起子の磁場効果がこのモデルでよく説明されることが示された[11]。つまり励起子遷移は、Bi^{3+}金属イオン内の s^2-s^1p^1遷移をベースに、クーロン相互作用、交換相互作用、結晶の異方性による結晶場を入れたカチオニック励起子モデルで説明できるとした。

試料に依存して吸収端より低エネルギー側の透明域にしばしば非常に鋭利な吸収線が観測され

る。それらを高エネルギー側から P,Q,R,S,T と呼ぶ。図 4.6に吸収線 P,Q,R,S,T のスペクトルを示す。このうち P 線は Q,R,S,T 線とは独立に間接励起子エネルギー位置に現れることが海部らによって示され[5]、唐沢らの共鳴ラマン散乱等の実験から、積層順の周期的乱れによるポリタイプ構造が起因していることが示された[12]。R,S,T 線に対しては光学測定と X 線構造解析の結果との対応から、海部らによって 3R,3R' が共存している積層欠陥に起因した励起子遷移であることが示された[5]。またこの結果は最近行われた磁気光学効果の実験より小松らによってたしかめられ、吸収強度の弱い Q 線もふくめて R,S,T 線は一つの積層欠陥によるカチオニック励起子遷移で説明された[13]。これら Q,R,S,T 線を与える励起子遷移を積層欠陥励起子遷移と呼ぶ。

さらに、R,S,T 線の低エネルギー側に W と名付けられた吸収線がある[14]。この吸収線 W は結晶に歪を加えると吸収強度が増大していき、さらに低エネルギー側に新たな吸収線が現れてくる。これらは一連の吸収線群となっており、高エネルギー側より $W^I, W^{II}, W^{III}, \cdots$ と名付けられている。これら W 線は、Q,R,S,T 線と起源は異なるある種の積層欠陥に束縛された励起子遷移であり、シリーズをなすのは、歪によって生じる積層欠陥が 2 つ、3 つと連続して起こるためだと考えられている。これらの状態に対し小松らは円盤状微結晶による量子閉じこめ効果を受けた励起子モデルを提案している[15]。

4.3 積層欠陥励起子遷移

Q および R,S,T 線は、バルクの励起子が積層欠陥効果をうけて、積層欠陥面上に束縛された励起子遷移である。この様子を図 4.7にしめす。カチオニック励起子モデルによる、最低の 4 状態、$\psi_{6,10}, \psi_3, \psi_4$は、積層欠陥によるユニットセルに加わる 2 種類の摂動により、2 種類のシフトとスプリットをうける。すなわち強く歪むセル 1 つとその両側に弱く歪むセルが 2 つできる。ψ_4は 3 重項状態であり光に対して禁制遷移である。またψ_3は結晶の c 軸にそった光に対しては禁制遷移であり、Q 線が通常の吸収測定では弱くしか現れないのはこのためである。R 線は$\psi_{6,10}$が強く摂動をうけてできた準位と弱く摂動をうけてできた準位との 2 つの準位が偶然に縮退してできた準位であり、また S 線は$\psi_{6,10}$が弱く摂動をうけた準位から、T 線は$\psi_{6,10}$が強く摂動をうけた準位からできている[13]。

これら Q および R,S,T 線は、積層欠陥の有無やその数の違いにより現れ方が違うため図 4.8に示した通り強い試料依存性がある。しかし、Q および R,S,T 線のエネルギー位置は常に同じであり、Q:2.0030eV, R:1.9961eV, S:1.9898eV, T:1.9856eV である。また吸収線の半値幅は試料に依存して大きく異なるが、典型的な値は液体ヘリウム温度 4.2K で、R:0.4meV, S:0.3meV, T:0.2meV と非常に鋭い。仮にこの幅がすべて均一幅だとすれば T 線では位相緩和時間は 6ps になり、これ

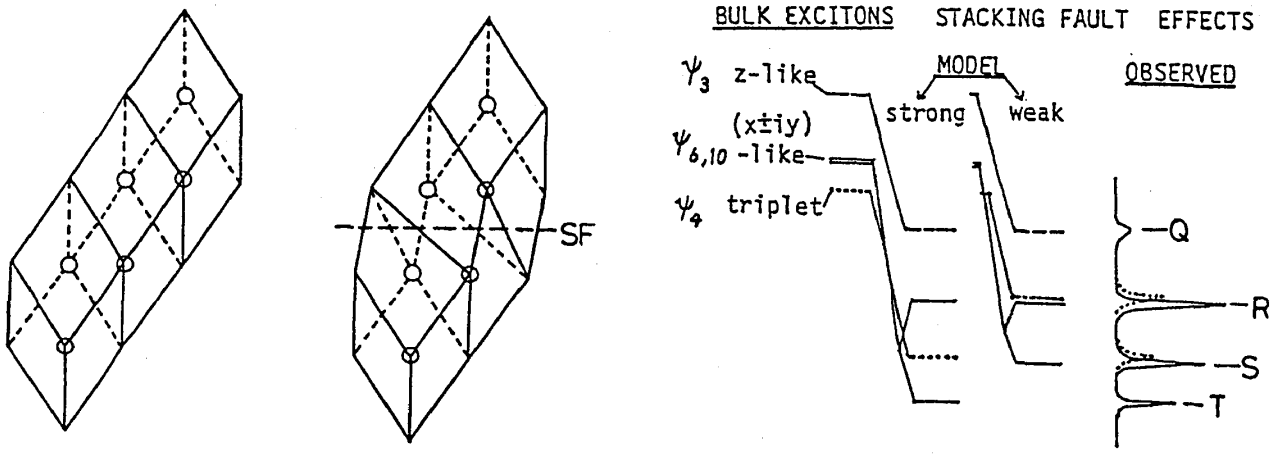

図 4.7　積層欠陥励起子モデル

は数ピコのパルスレーザーがあれば測定可能な値である。

BiI_3結晶のバンド間励起にあたる He-Cd レーザーで励起を行うと R,S,T 線の共鳴発光が現れる。これらの共鳴発光は吸収線と同様にきわめて鋭い。図 4.9 に 4.2K における間接吸収端の低エネルギー側の吸収スペクトルと He-Cd レーザー励起の発光スペクトルを示す。発光スペクトルには、間接励起子が C フォノンを伴って現れる L_Cや R,S,T の共鳴発光線および T 線のフォノンサイドバンド T_Cが現れる。T_Cの発光強度は T 共鳴発光に比べて 2 桁ほど小さくこのことは、積層欠陥励起子とフォノンとのカップリングがさほど強くないことを現している。共鳴発光線は全くストークスシフトを示さず半値幅も吸収線と同程度で非常に鋭い。最近多くの研究がなされている半導体超格子中の凝固二次元的励起子スペクトルの半値幅は多くの試料で、R,S,T 線に比べて 1 桁以上も広く、また半値幅程度のストークスシフトを示す[16]。これはヘテロ界面で生じる一原子オーダーの界面の乱れによるものとされている。最近になってようやく試料作成の精度の向上から、R,S,T 線と同じオーダーの半値幅の励起子発光スペクトルを持つ半導体超格子が作れるようになった[17]。それと比較すると、R,S,T 励起子遷移を与える積層欠陥界面は結晶成長時に自然に出来た積層不整であるが故に、その界面の乱れは非常に少なく、理想的な二次元界面が形成されていると考えられている。

共鳴発光線の積分強度は R,S,T の順にほぼ 1 桁づつ大きくなっている。吸収強度にはこのような大きな差がないことや、低エネルギー側の準位ほど発光強度が強いことから、かなりのエネルギーが R から S、S から T へと流れていっていることがわかる。このことは、R,S,T 線の発光

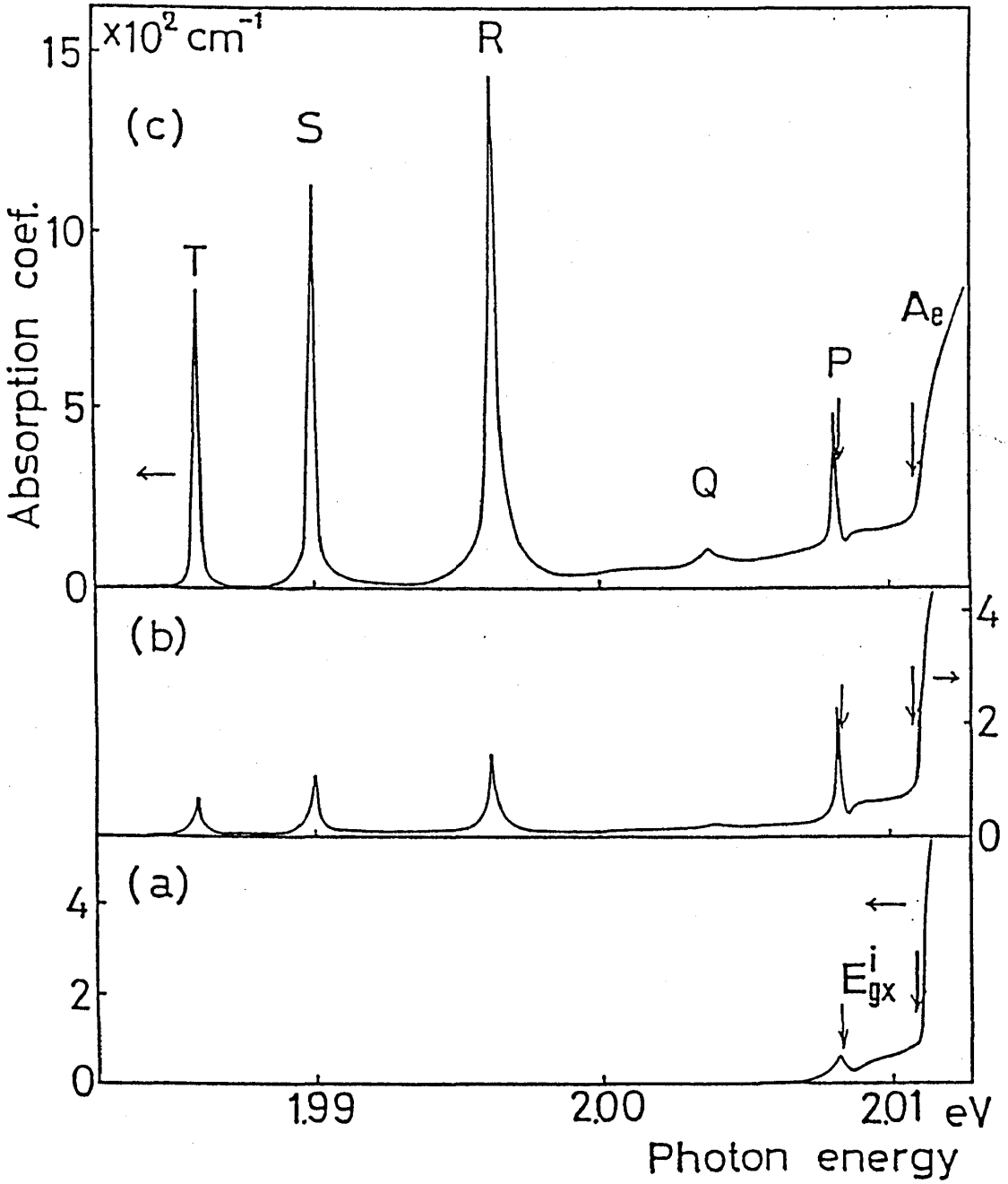

図 4.8 積層欠陥励起子遷移線の試料依存性

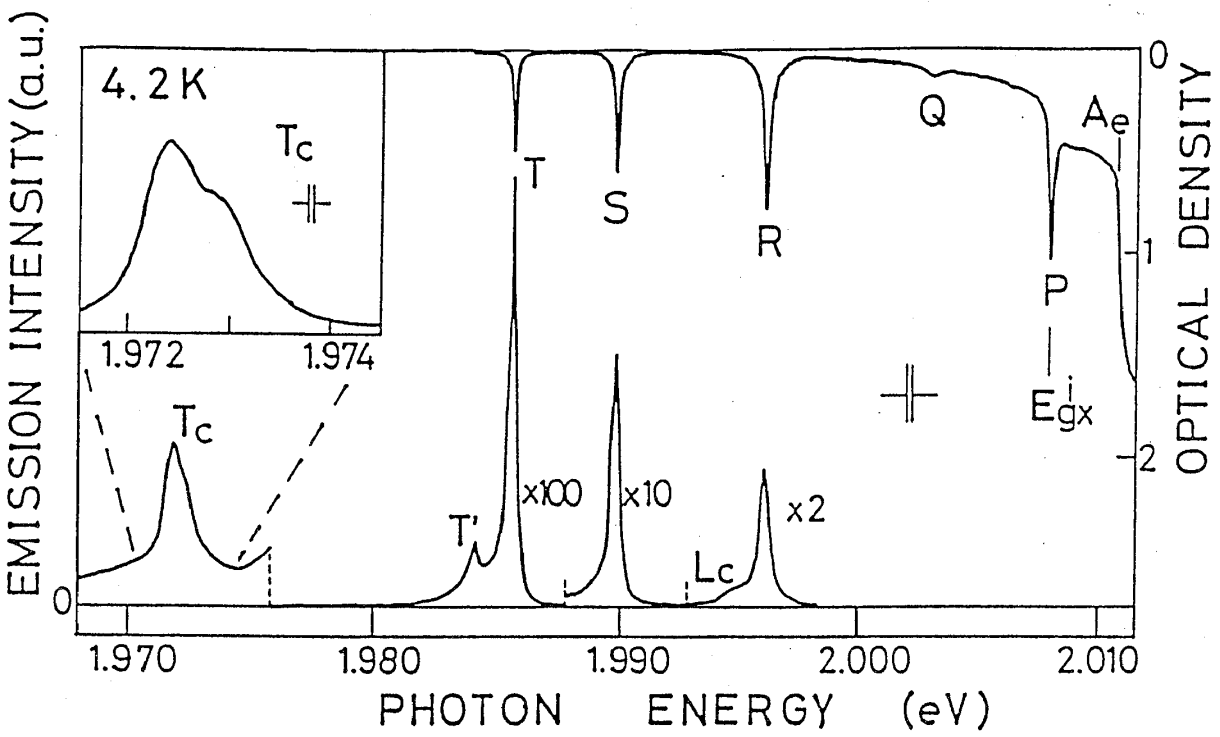

図 4.9 BiI_3結晶積層欠陥励起子の吸収及び発光スペクトル

寿命の測定からもわかった。赤井らの発光寿命の測定によれば、R 励起子の寿命は 200ps 、S は 400ps、T は 800ps となり高エネルギー側の準位ほど寿命が短くなっており、このことはより下の準位へとカスケード緩和していることを示している[18]。最近の河相らによる R,S,T 線の発光寿命の共鳴励起によるより詳しい測定によれば、寿命は赤井らが得た値とは異なるが、その傾向は同じである[19]。また、励起状態が下の状態に緩和するときに放出するフォノンによる温度上昇の測定によって緩和過程を調べるという光カロリメトリー分光法 (PCS) によってもカスケード緩和の存在が確認された[20]。

この積層欠陥励起子系では、非線形光学効果である光学的シュタルク効果が観測されている[21]。これはフォトンと電子状態がつよくつながったときに見られる現象であり、励起光を共鳴エネルギーより低エネルギーにしたときには、吸収線が高エネルギー側にシフトし、また励起光を高エネルギー側にしたときには、吸収線は低エネルギー側にシフトする現象である。このとき観測されるシフト量より、3 次の非線形電気感受率$\chi^{(3)}$を見積もることが出来る。積層欠陥励起子の場合、$\chi^{(3)}$は 0.2esu という非常に大きな値が見積もられた。このことからもこの系が光学非線形現象を用いた測定に有利であることが期待される。

第II部　本論

第1章　吸収線形状の解析

1.1　実験装置

吸収測定に用いた実験配置を図1.1に示す。試料はBiI_3結晶をクライオスタット内で液体ヘリウムにつけ4.2Kで測定を行った。4.2K以下の温度での測定は、液体ヘリウムを減圧し蒸気圧を下げることによってλ点付近2Kで行った。4.2K以上の温度は、液体ヘリウムの蒸発後の4.2Kからのゆっくりした自然温度上昇中にすばやく測定を行った。温度測定は、カーボン抵抗とAu-Fe:Chromel熱電対で行った。

光源は、タングステンランプを分光器(JOBIN YVON社:U1000)で分光して用いた。試料のC軸にそって透過してきた光の強度と、入射前の光の強度をlogアンプで演算させ吸収強度とした。このシステムのスペクトル分解能は0.25Aである。

1.2　実験結果および解析

2つの試料A,Bの積層欠陥励起子の吸収線形状の温度変化の様子を図1.2に示す。同じ4.2Kでも吸収線の幅は試料により大きく異なり、試料AのT線の幅は0.78meV、試料Bでは0.22meVである。しかしどちらの試料でもR,S,T線すべてが温度上昇とともに幅が広くになりながら、高エネルギー側にシフトする。吸収線幅の異なる試料で、付録Aで述べたフォイット関数でフィッティングを行った。

$$\alpha(\epsilon) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[-\ln 2\left(\frac{2t}{\hbar\Gamma_G}\right)^2\right] \frac{1+A(\epsilon-\epsilon_0-t)}{(\epsilon-\epsilon_0-t)^2+(\hbar\Gamma_L/2)^2} \tag{1.1}$$

この結果を図1.3に示す。どちらの試料も、広い温度領域でフィッティングさせることができる。こうしてえられたT線の$\hbar\Gamma_L$と$\hbar\Gamma_G$の温度依存を図1.4に示す。$\hbar\Gamma_G$は温度変化をしない。このことは$\hbar\Gamma_G$が試料ごとに異なる積層欠陥励起子準位のゆらぎが起源であるという考えを支持している。しかしながら、次に示すように$\hbar\Gamma_L$の中にも試料に依存する成分がある。すなわち$\hbar\Gamma_L$の温度依存性は25Kまでは温度の1次で増加するが、これ以外に試料に依存し温度変化に対し一定な成分がある。吸収幅の太い試料Aでは、分光器の分解能の幅(Slit100μm:0.08meV)をこえた、試料の不完全性による不均一幅である$\hbar\Gamma_G$が確かにある。しかしこのとき、図1.5に示したように、

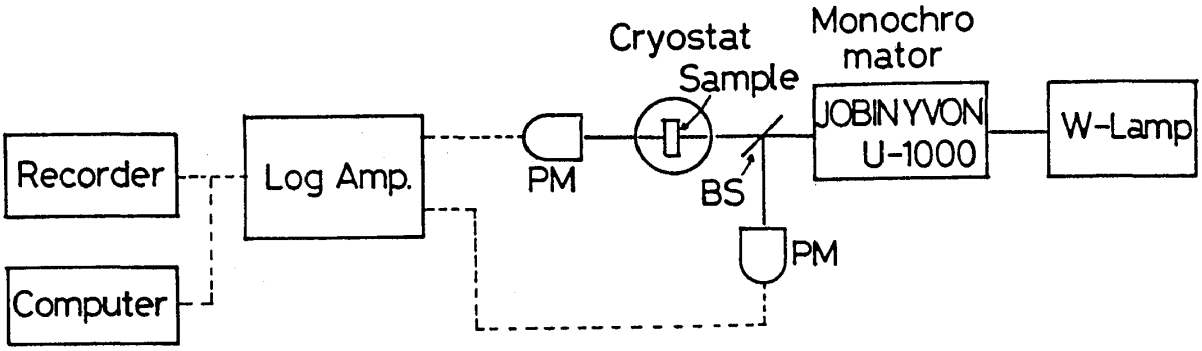

図 1.1　吸収測定配置図

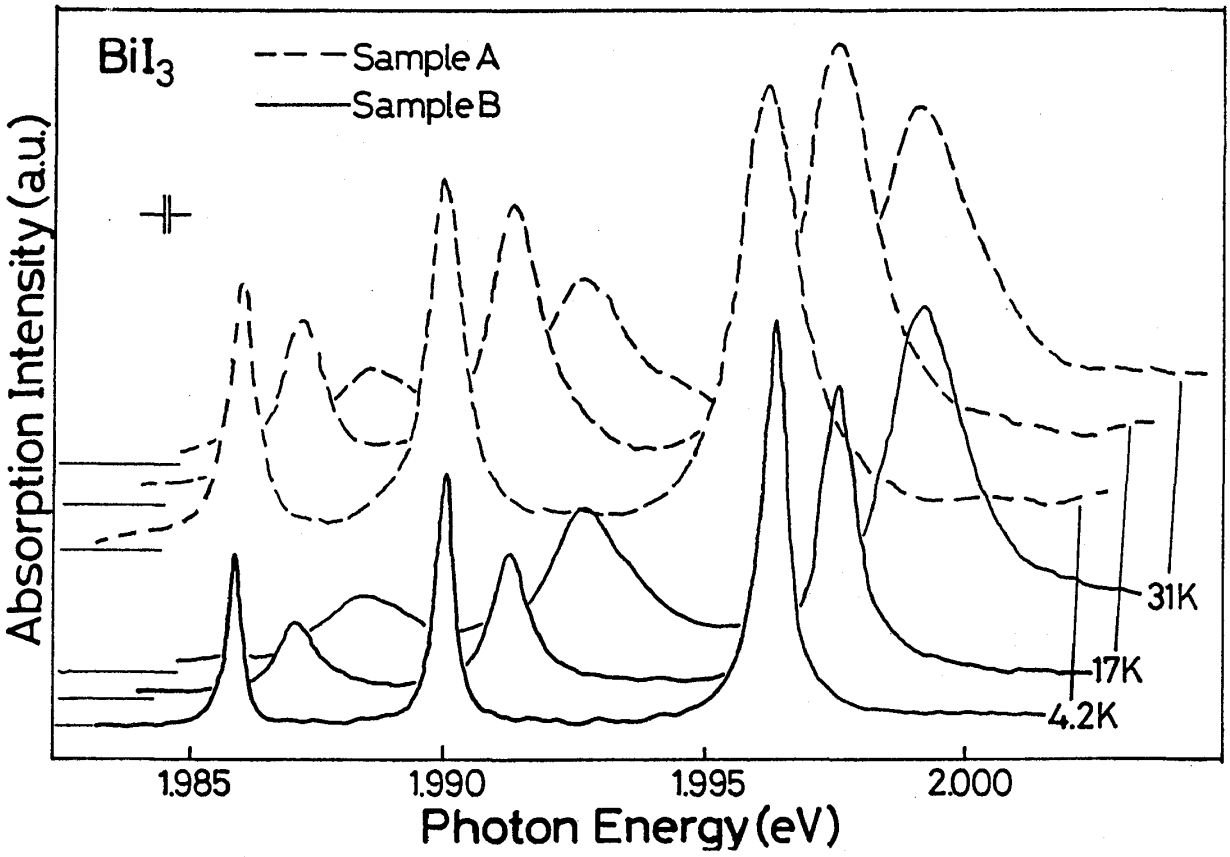

図 1.2　積層欠陥励起子の吸収線形状の温度変化

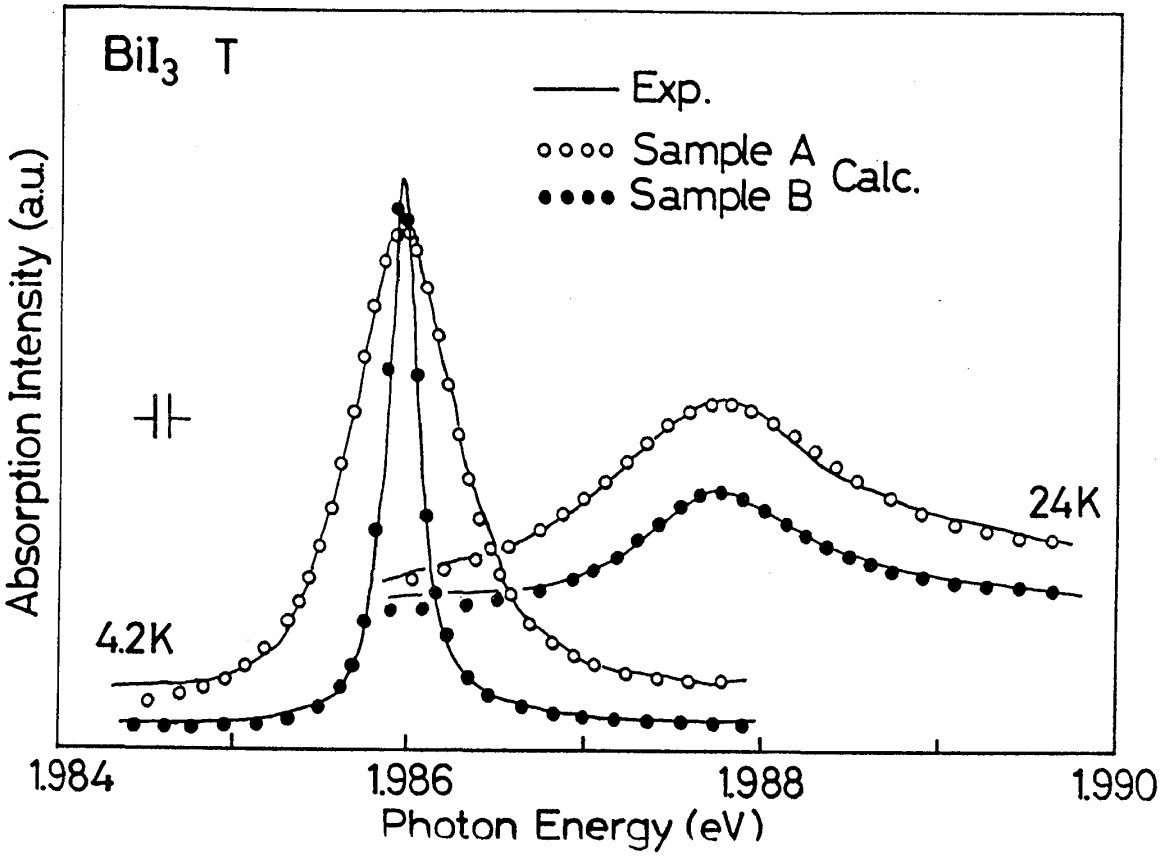

図 1.3 積層欠陥励起子の吸収線のフォイット関数によるフィッティング

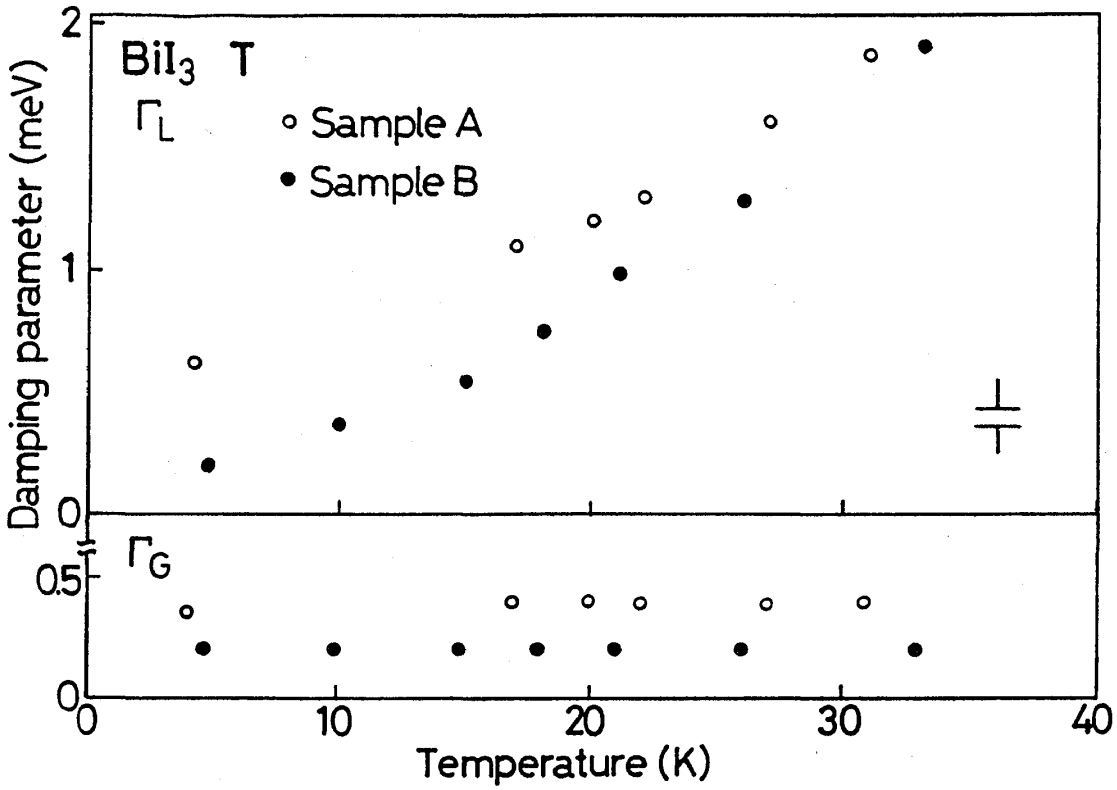

図 1.4 T 線の$\hbar\Gamma_L$と$\hbar\Gamma_G$の温度依存性

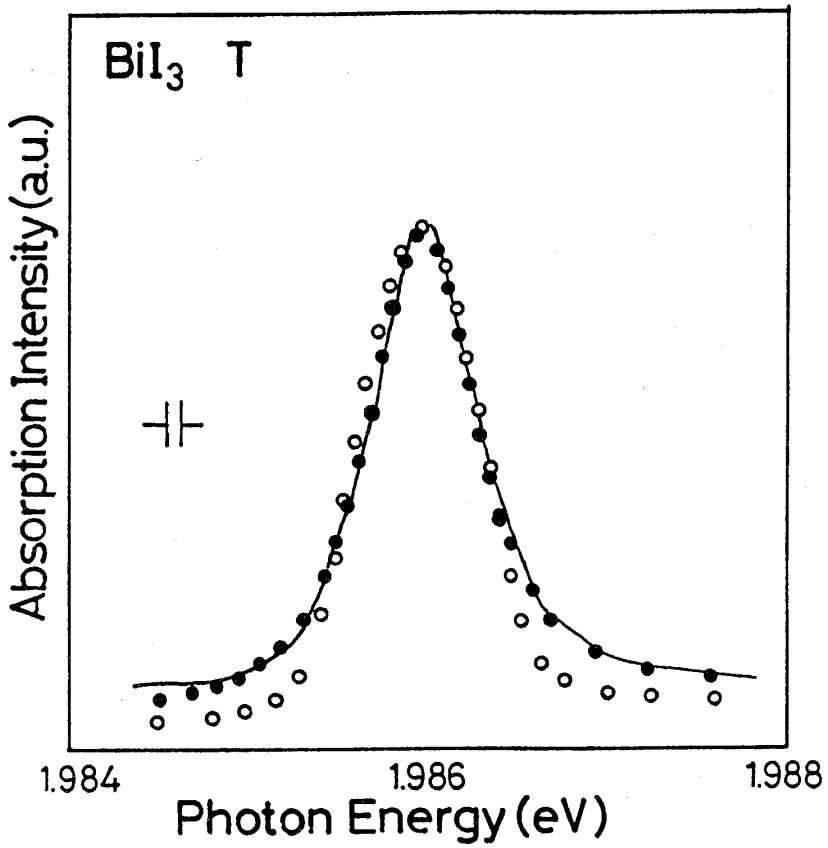

図 1.5　均一幅、不均一幅による線形状の違い

線幅の細い試料の$\hbar\Gamma_L$に大きな$\hbar\Gamma_G$を入れただけでは白丸のように線形状を合わせることは出来ず($\hbar\Gamma_L = 0.24$meV, $\hbar\Gamma_G = 0.52$meV)、黒丸のように合わすためには均一幅である$\hbar\Gamma_L$も大きくとらないといけない($\hbar\Gamma_L = 0.62$meV, $\hbar\Gamma_G = 0.36$meV)。そこでこの$\hbar\Gamma_L$を、温度変化する部分としない部分に分けた。

$$\hbar\Gamma_L = \hbar\Gamma_L(T) + \hbar\gamma \tag{1.2}$$

(1.2) 式において第 1 項はおもに音響フォノン散乱による内因性の均一幅であり、第 2 項$\hbar\gamma$は外因性の均一幅と考えられる。$\hbar\gamma$は$\hbar\Gamma_G$が大きい試料ほど大きい値を与えるのでその原因として、結晶、特に積層欠陥面内の不完全性による励起子の散乱が起因していると考えられる。温度変化する成分$\hbar\Gamma_L$(T) は 25K 以下では Tの 1 次である。弱結合での 1 音響フォノン散乱による励起子遷移の幅は、付録 Aでも述べたとおり、音響フォノンの平均エネルギーを$\hbar\omega$として、

$$\hbar\Gamma = \hbar\Gamma_0 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \tag{1.3}$$

とかける。(1.3) 式を$\hbar\omega \ll 2k_BT$として展開すれば $2(\hbar\Gamma_0/\hbar\omega)k_BT$ となり Tの 1 次の依存性がえられる。従ってこの実験で得られた$\hbar\Gamma_L$の温度依存性は弱結合での 1 音響フォノン散乱によるものであると結論される。そこで、(1.2),(1.3) 式をもちいて、$\hbar\Gamma_L$のパラメーターを決定する。フィッ

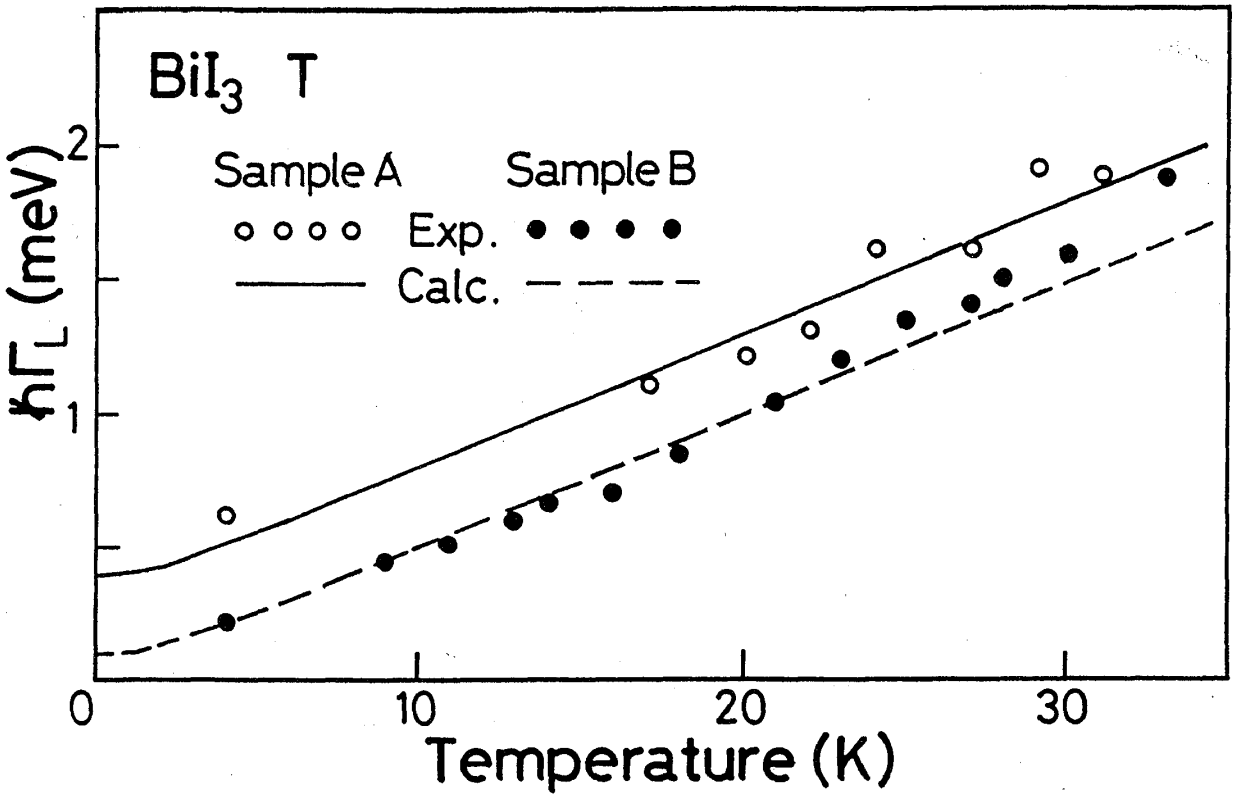

図 1.6 T 線の$\hbar\Gamma_L$の豊沢理論によるフィッティング

ティングの結果を図 1.6に示した。各試料の各パラメータは以下の表のように決められた。

Sample(T)	$\hbar\Gamma_0$(meV)	$\hbar\omega$(meV)	$\hbar\gamma$(meV)	$\hbar\Gamma_G$(meV)
A	0.1	0.35	0.3	0.36
B	0.1	0.35	0.0	0.2
C	0.1	0.35	0.15	0.3

S 線と R 線についても同様のフィッティングを行った。この様子を図 1.7, 図 1.8に示す。

Sample(S)	$\hbar\Gamma_0$(meV)	$\hbar\omega$(meV)	$\hbar\gamma$(meV)	$\hbar\Gamma_G$(meV)
A	0.1	0.35	0.35	0.36
B	0.1	0.35	0.05	0.2
C	???	???	???	0.3

Sample(R)	$\hbar\Gamma_0$(meV)	$\hbar\omega$(meV)	$\hbar\gamma$(meV)	$\hbar\Gamma_G$(meV)
A	0.1	0.35	0.6	0.36
B	0.1	0.35	0.1	0.2
C	???	???	???	0.3

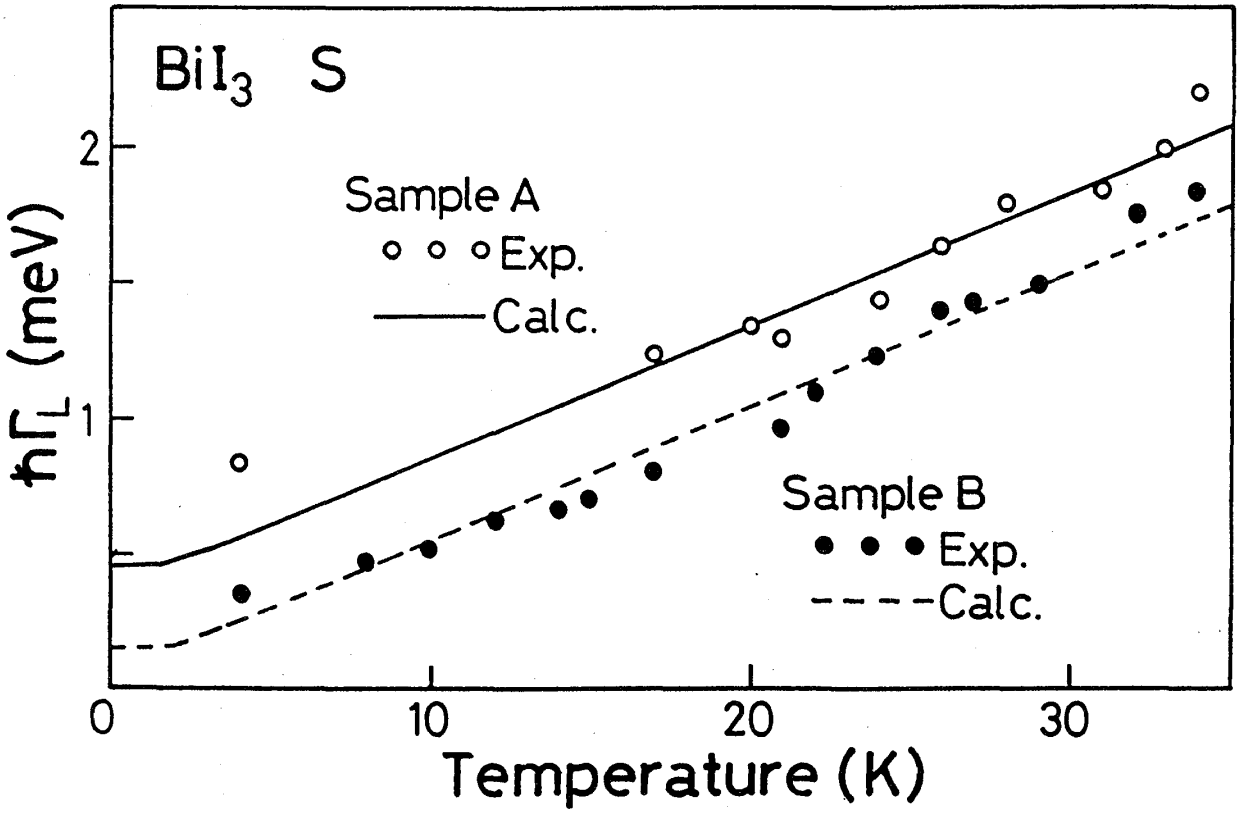

図 1.7　S 線の$\hbar\Gamma_L$の豊沢理論によるフィッティング

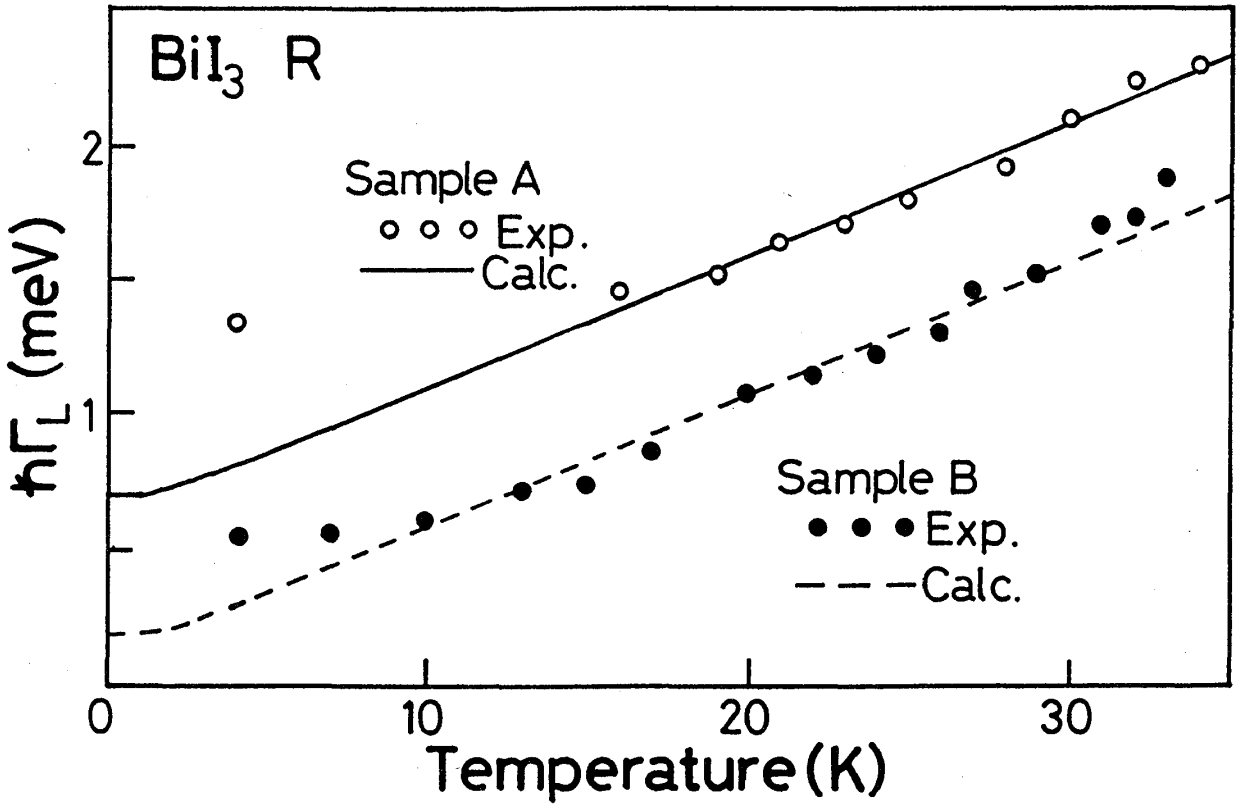

図 1.8　R 線の$\hbar\Gamma_L$の豊沢理論によるフィッティング

第 I 部の 4.3 節で述べたように、S,R 線は下の準位へのカスケード緩和があり、バンド内散乱だけの単純な理論での解析では不十分である。また R 線は偶然縮退した 2 準位からできていることがわかっており、このことが低温部分での残留幅が特に解析とあわない原因になっている可能性がある。

どの試料のどの準位も、ほんのごく低温をのぞいては、その線幅はおもに均一幅である$\hbar\Gamma_L$で決められており、絶対零度においてでさえ、不均一幅と均一幅は同じオーダーであることが推定できる。したがってこの系はほとんど均一拡がりの系であるといえる。

第 2 章　緩和時間の測定

2.1　2 ビーム縮退四光波混合法

縮退四光波混合法 (DFWM) の実験配置を図 2.1に示す。試料については吸収測定と同じくクライオスタット内で液体ヘリウムにつけ、温度コントロール、温度測定も吸収測定と同様である。励起光源はモード同期 Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics 社:Model3800) 励起のキャビティーダンパー (Spectra-Physics 社:Model344) 付きシンクロナスポンプ色素レーザー (Spectra-Physics 社:Model375B) で行った。色素はロダミン 6G を用いた。この色素の発振波長は 5700A から 6400A であり R,S,T 線をカバーできる。またこのレーザーのエネルギースペクトル幅は約 5A であり、R,S,T 線をそれぞれ個別励起できる。パルスの時間幅は約 3ps であり、繰り返しは 0.8MHz をもちいた。

レーザーからの出力光をビームスプリッター (BS) で 2 つにわけ、片方をプリズムと 1 軸微動台による遅延行路をつける。また片方をオプティカルチョッパーでチョップする。2 つに分けたビームを一度平行ビームにし、さらにレンズで角度をつけて試料上に絞り込むことにより、2 つの方向の光 ($\vec{k}_1$,$\vec{k}_2$) とする。2 つのレーザースポットが試料上で重なるように望遠鏡で観察しながら調整した。2 ビーム入射型の場合、第 I 部の 3.3 節で取り扱った理論のとおり、2 番目のパルスと 3 番目のパルスを 1 つに数えて、$\vec{k}_4 = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$ 方向に信号があらわれる。この信号強度を 1 番目と 2 番目のパルスの時間差の関数として測定すれば、位相緩和時間の情報が得られることになる。

実際には、$\vec{k}_4$方向の光をアパーチャーで切り出し、分光器 (JOBIN YVON 社 : HR320) を通したあと、フォトマルでうけ、その信号をロックインアンプに通して測定する。励起光強度はビームスプリッターの前の ND フィルターによって変える。励起光強度自身は試料入射前にパワーメーター (Spectra-Physics 社:Model385,404) により測定した。$\vec{k}_2$方向のレーザー光は平均パワーが 0.75mW、ピークパワーで約 300W になる。$\vec{k}_1$方向は平均パワーで 0.24mW であった。

2.2　位相緩和時間の測定結果

2.2.1　R,S,T 線の位相緩和時間

図 2.2に T 線の$\vec{k}_4$信号の測定例を示す。横軸は 2 つのパルスの行路差あるいは時間差であり、

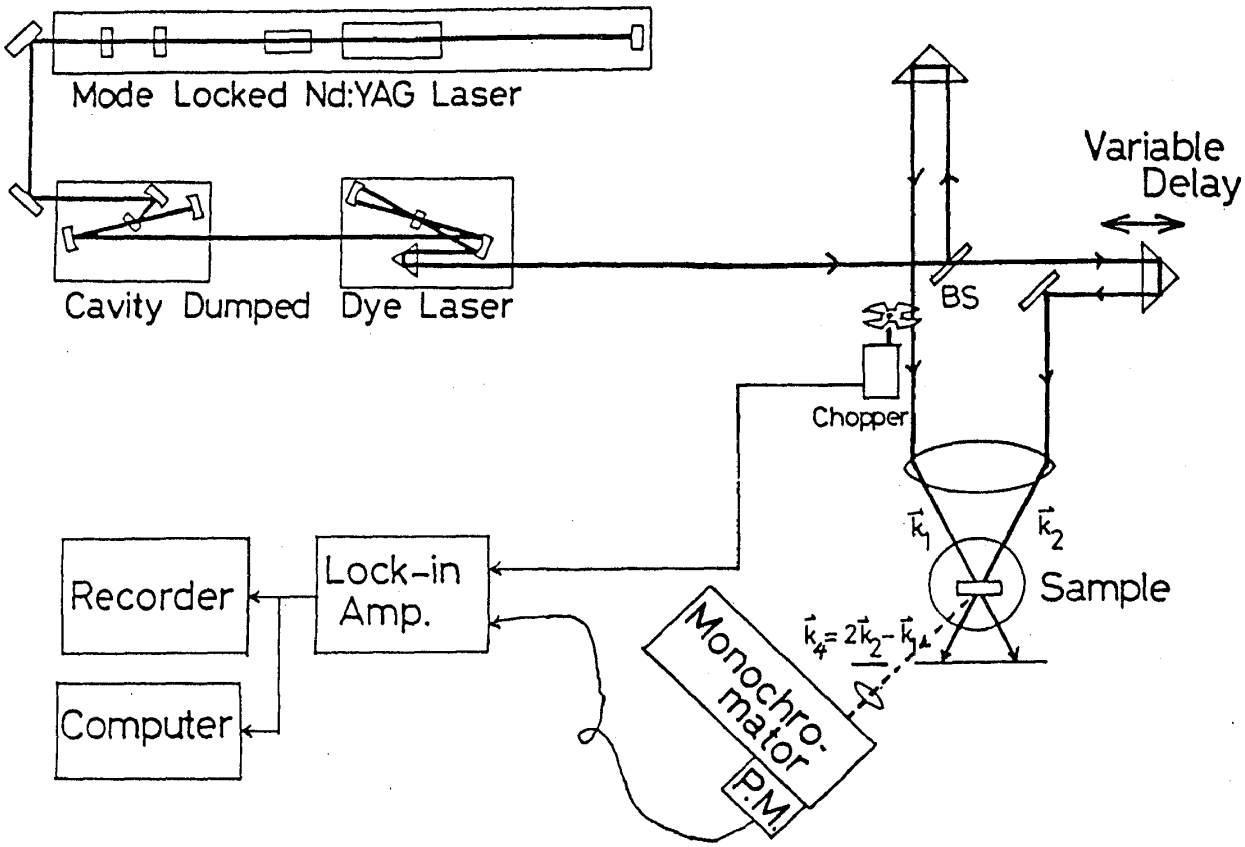

図 2.1　2 ビーム縮退四光波混合法の実験配置図

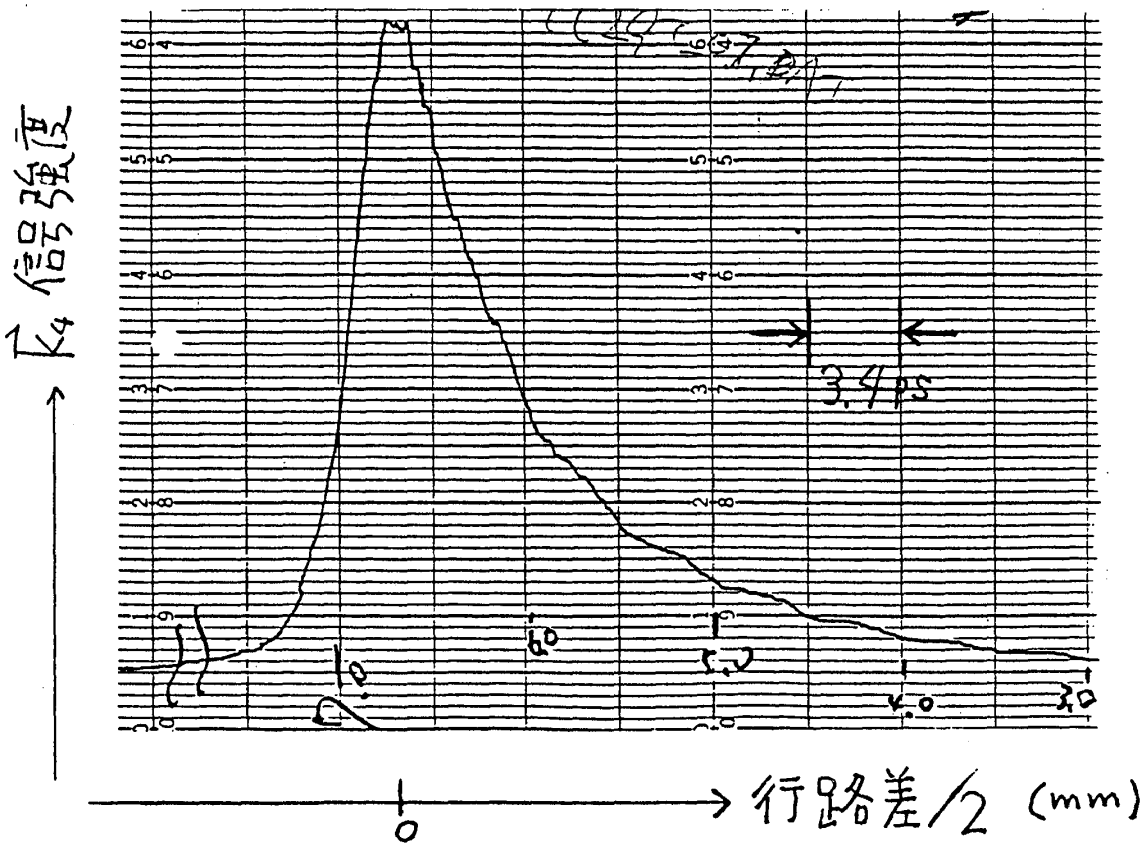

図 2.2　T 線の$\vec{k}_4$信号の測定例

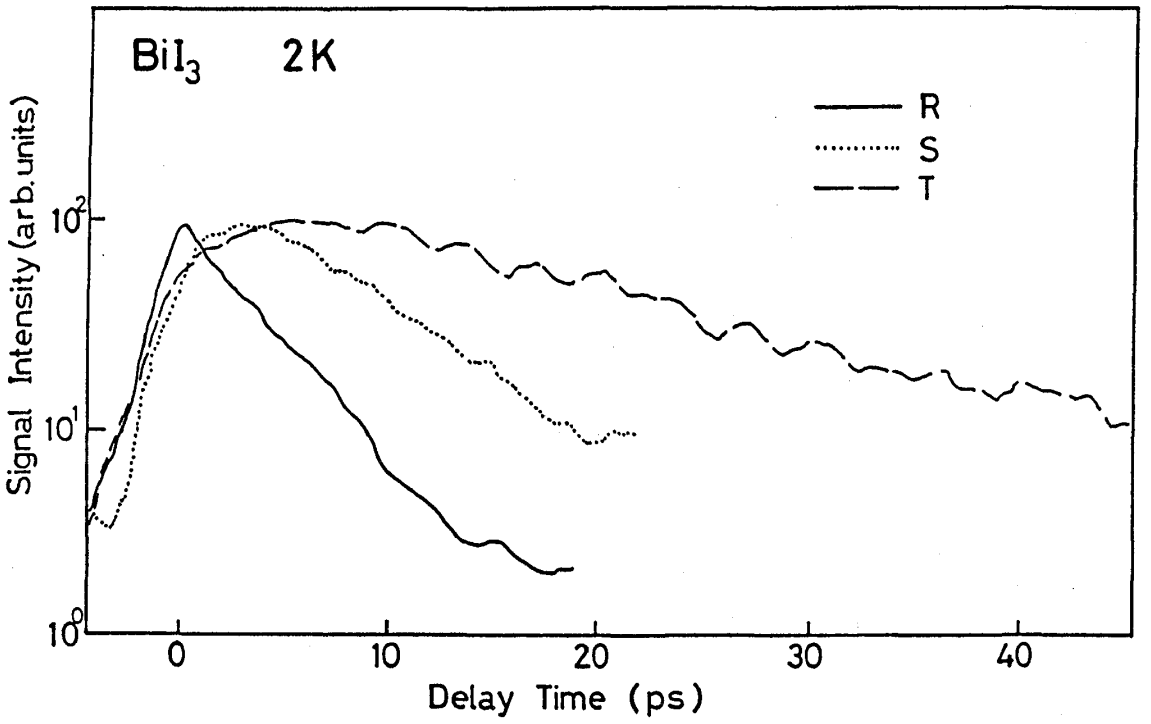

図 2.3 R,S,T 線の$\vec{k}_4$信号

縦軸は信号強度である。このように非常によい単一指数関数的な減衰を示す。したがって解析には第 I 部 3.3 節で述べた理論をそのまま使って良いと思われる。前章の吸収形状の解析によりこの系はおもに均一拡がりにより決まっているといえるので、均一拡がりとして解析を進める。

温度 2K において R,S,T 線を個別励起して測定した$\vec{k}_4$方向の信号をパルスの時間差の関数としてとったものを図 2.3に示す。均一拡がりの系では$\vec{k}_4$方向の信号の減衰時定数τ_dと、位相緩和時間T_2の関係は第 I 部 (3.5) 式で示したように、

$$T_2 = 2\tau_d \tag{2.1}$$

で与えられる。図 2.3で R,S,T それぞれの位相緩和時間は R,S,T の順に長くなり

$$T_2^R \sim 8.6\text{ps}$$

$$T_2^S \sim 12.8\text{ps}$$

$$T_2^T \sim 34.2\text{ps}$$

となった。この結果は R,S,T 間のカスケード緩和の存在で説明できる。

T 線の信号は振動構造を持つように見えるが、これは遅延行路をつけるために用いた一軸微動台の精度によるものである。

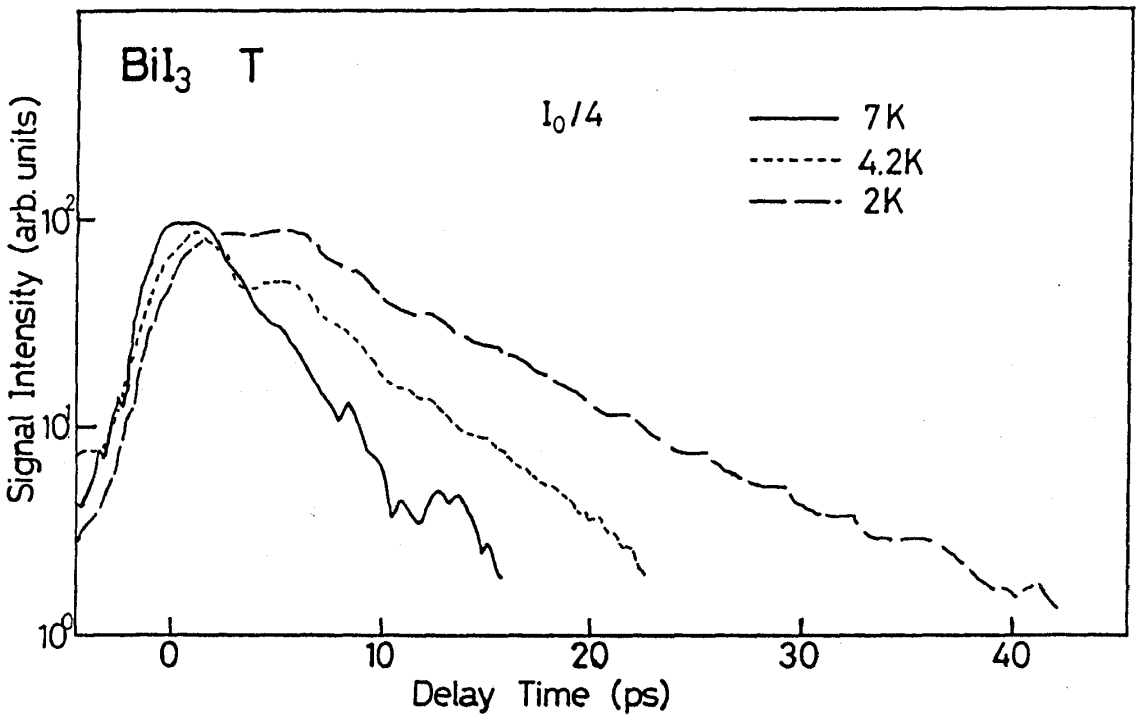

図 2.4 T 線の$\vec{k}_4$信号の温度変化

2.2.2 温度依存性

次にT_2の温度依存性を測定したものを図 2.4に示す。温度上昇とともに四光波混合信号は急激に弱くなるので励起レーザー強度を強くしてある。測定は T 線についてのみ行った。温度上昇とともに信号の減衰時定数が小さくなり、T_2が短くなっていることが分かる。各温度で得られたT_2は温度 2K においては 18.2ps 、4.2K で 11.2ps,7K では 8.4ps であった。先の実験結果の 2K で T_2^T ~34.2ps と大きく異なるのは、励起光強度が違うためであり、これはすぐ後に議論する。いくつかの温度で測定したT_2の逆数を温度の関数でプロットしたものを図 2.5に示す。少なくともここで測定した温度域 (2 ～約 10K) では、$1/T_2$は温度の 1 次の依存性を持っていることが分かる。これは、さきに R 線について中村らによって得られていた結果と温度依存性の傾向が一致する[22]。また、この依存性は吸収線の均一幅の温度依存性とも一致しており、T_2の温度依存性はおもに 1 音響フォノンによるバンド内散乱によって決まっていると結論づけられる。

2.2.3 強励起効果

図 2.5で示したようにこの系のT_2は、励起光強度によって大きく変化することがわかった。このことを横軸に励起光強度をとって示したのが図 2.6である。実験は 2K あるいは 4.2K で T 線につ

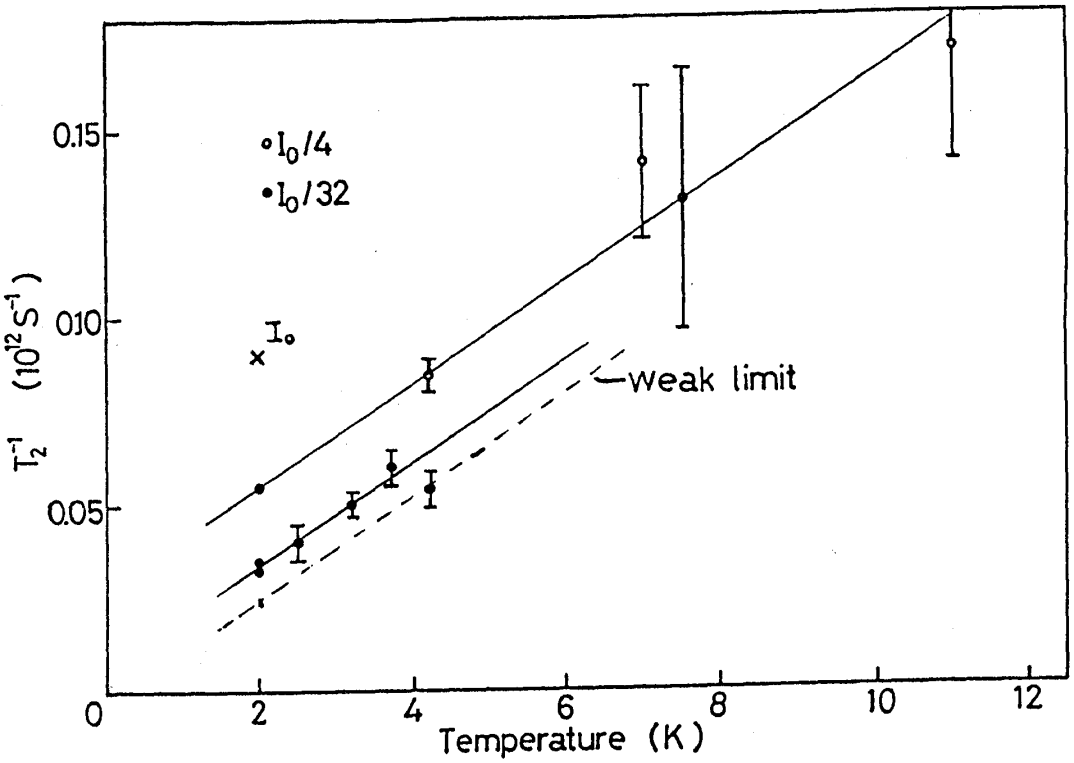

図 2.5　T 線の $1/T_2$ の温度依存性

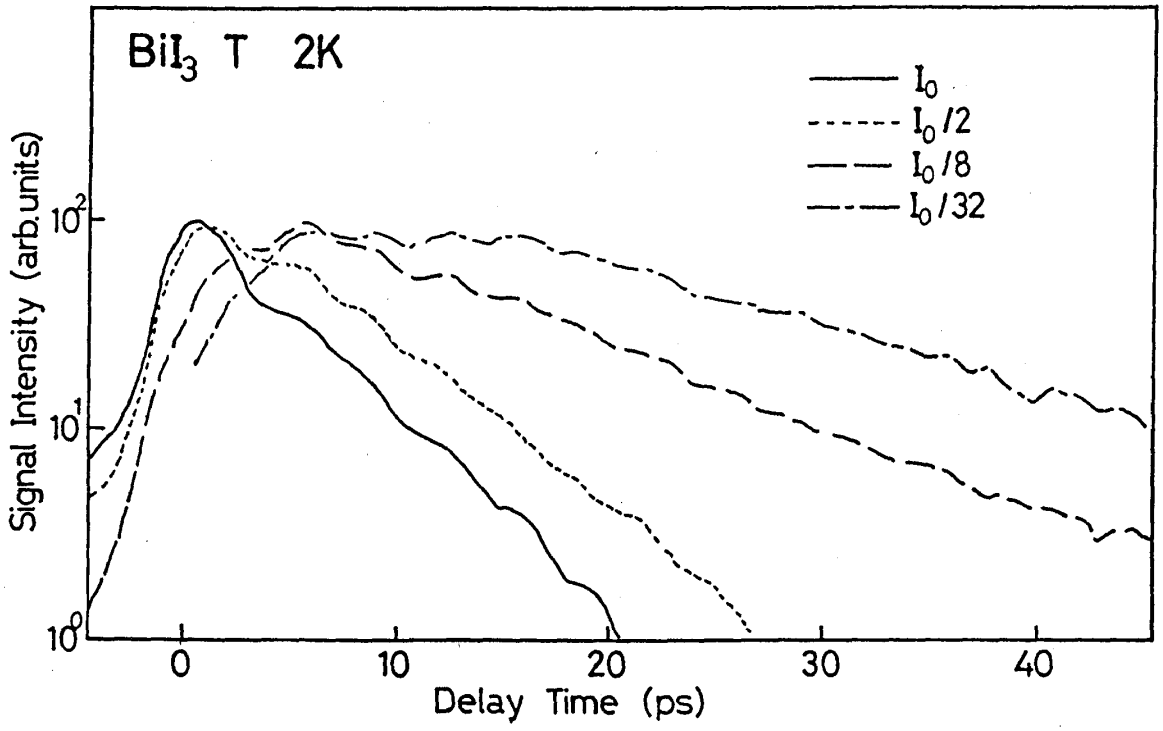

図 2.6　T 線の $\vec{k}_4$ 信号の励起光強度による変化

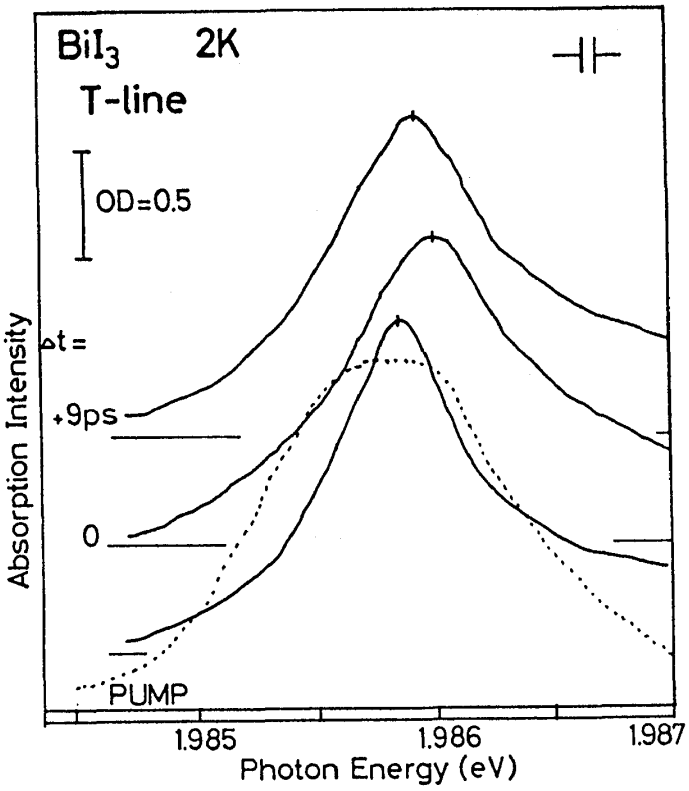

図 2.7 T 線の強励起下での吸収スペクトル

いて行った。2K ではT_2は $I_0/32$ の 40.4ps から I_0の 9.2ps まで変化し、4.2K では $I_0/32$ の 19.6ps から $I_0/2$ の 10.4ps まで変化した。ただし、I_0は$\vec{k}_2$方向のレーザー光の平均パワーが 0.4mW であるときの励起条件である。この変化がレーザー励起による試料の温度上昇だとすれば、図 2.5より、2K のときには試料の温度は約 7K になっているはずである。この温度上昇による格子温度では T 線は約 0.5meV 高エネルギー側にシフトするはずである[5]。しかし図 2.7に示すように、強励起下でも 0.2meV 以下の吸収のピークシフトしか観測されない。また、違う励起強度での $1/T_2$の温度変化の割合はほぼ同じなので、T_2が短くなる原因は強励起による格子温度の上昇によるものではない。そこでこの現象は強励起により励起子–励起子相互作用が高い確率で起こっていることからくると考えた。

固体の系で位相緩和時間T_2が励起光強度によって変わることはこれまでも、いくつかの例で報告されていた[23][24]。Becker らは、室温の GaAs をバンド間励起の DFWM によってフリーキャリアーの位相緩和時間をフェムト秒領域で測定している。また強励起下ではこの位相緩和時間が変化することを、キャリアー–キャリアー相互作用によるものとして解析を行なっている[24]。彼らによると、信号の減衰時定数τ_dと、励起されたキャリアーの密度 Nとの関係に

$$\tau_d = 6.8N^{-0.3}$$

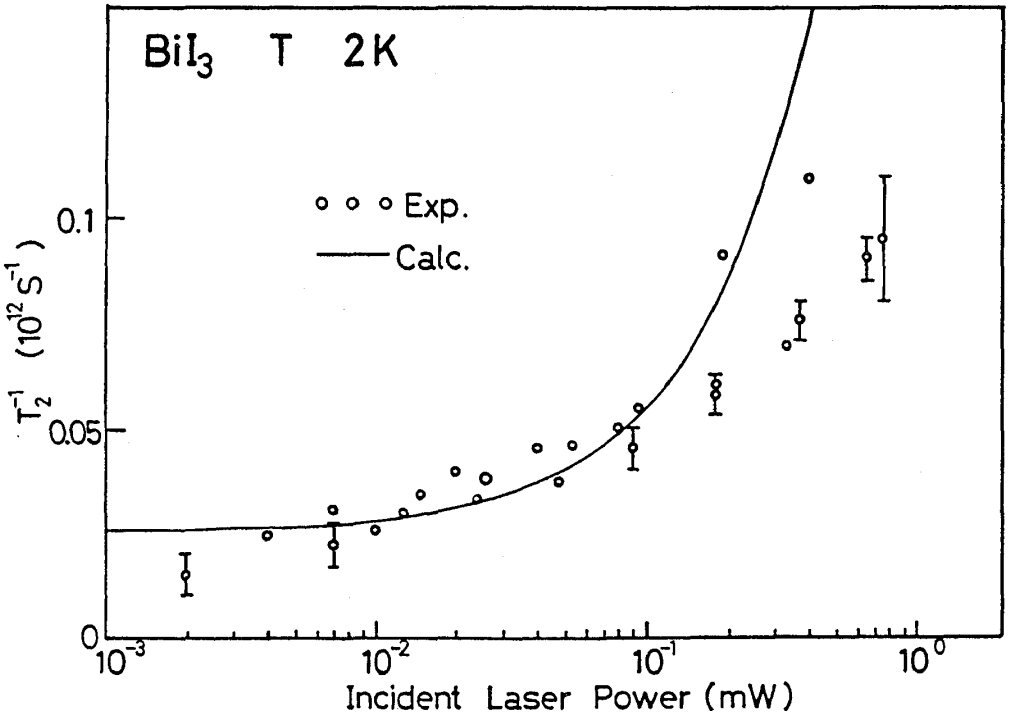

図 2.8　温度 2K の T 線の $1/T_2$の励起光強度依存性

という関係があることを見いだした。この結果の解釈として、観測された位相緩和時間は、おもにキャリアー–キャリアーによる運動量空間での緩和だとし、トーマス・フェルミの近似を用いて説明している。

また、Schultheis らは GaAs-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ の量子井戸の位相緩和時間を、インコヒーレントなプレパルスを付加した 2 ビーム DFWM で測定した。プレパルスによって、物質内にあらかじめ、励起子あるいはキャリアーを、励起子の位相を乱す散乱体として励起しておく。観測される位相緩和時間T_2は、散乱体の密度 Nと、吸収線の均一幅に比例するような位相緩和時間の逆数 $1/T_2(T)$ で、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2(T)} + \frac{\gamma}{2}N$$

と書けるとして、解析を行なっている。ここで、γは励起子と散乱体の散乱レートである。GaAs 層 190nm の量子井戸の 2K では、T_2(2K)=7.5ps 、$\gamma = 1.6 \times 10^{-4}\mathrm{cm}^3\mathrm{s}^{-1}$と求めている。

ここでは、強励起による位相緩和時間の変化を Schultheis らの方針によって解析を行なった。$1/T_2$を励起光強度の関数でプロットしたものを図 2.8と図 2.9に示す。 励起子の散乱確率を、励起子–励起子散乱と、励起子–フォノン散乱のような励起子–励起子散乱をのぞくすべての散乱からくるものとした。励起子–励起子の散乱確率は作られる励起子の密度に比例し、励起子の密度は励起

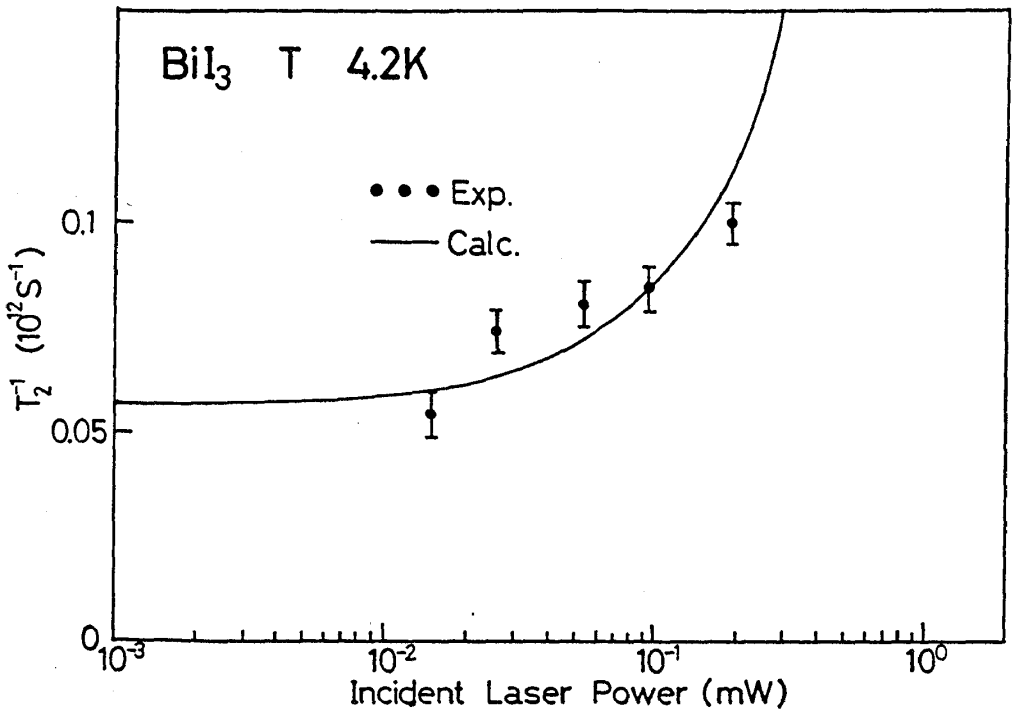

図 2.9 温度 4.2K の T 線の $1/T_2$の励起光強度依存性

強度に比例すると考えると、散乱確率は次のように与えられる。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2(T)} + \alpha I \tag{2.2}$$

ここで、Iは励起光強度を適当に規格化したものである。フィッティングの結果、T_2(2K) ~ 40ps, T_2(4.2K) ~18ps, $\alpha \sim 0.3$ ととれば実験結果とよくあう。この結果、弱励起の極限すなわち試料の均一幅と対応する位相緩和時間は 2K においては 40ps にもなり、同じ温度の CuCl で 12ps[25]、GaAs バルク励起子では 7ps[26] と報告されているのに比べると、この値は凝縮系ではかなり大きい。次表にいろいろな物質のT_2の測定例をあげる。

物質名	T_2	温度 (K)	備考
GaAs	7ps	2	Bulk Exciton [26]
GaAs	3ps	2	QW(L_z=27.7nm)Exciton
GaAs	2ps	2	QW(L_z=13.5nm)Exciton
GaAs	190fs	77	e-h pair[27]
CuCl	12ps	2	Exciton [25]
Cresyl Violet	2ps	?	polyvinyl alcohol にとかした色素[28]
Eu^{3+}:$YAlO_3$	2.9μs	17	孤立原子系 [29]

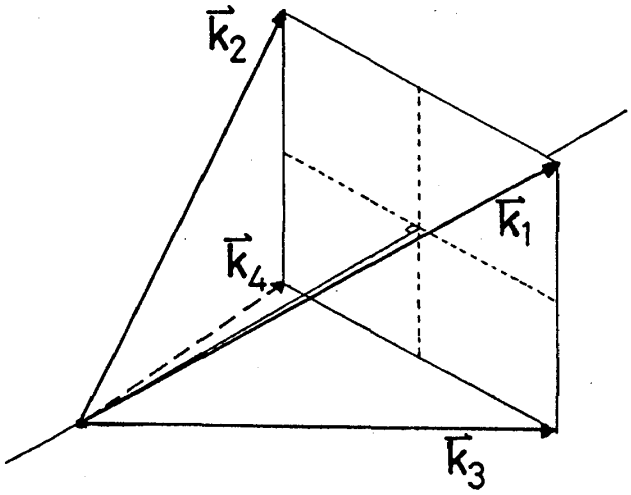

図 2.10　位相整合がとれる 3 ビームの立体配置

Eu^{3+}:$YAlO_3$の例は、凝縮系でなく孤立原子系なので、非常に長いT_2になっている。光メモリーとしての応用面で期待されている。

2.3　3 ビーム縮退四光波混合法と分布緩和時間の測定結果

3 ビーム法を用いることによってT_2と T_1を同じ実験配置から測定することが可能となる。ここではその原理と試みた測定結果について述べる。第 I 部 3.3 節で述べたとおり、3 つのパルスが$\vec{k}_1$,$\vec{k}_2$,$\vec{k}_3$の方向からこの時間順に試料にやってくるとき信号は、$\vec{k}_4 = \vec{k}_3 + \vec{k}_2 - \vec{k}_1$の方向に出てくる。第 I 部 (3.4) 式で示したように 1 番目と 2 番目のパルスの時間間隔の関数としてT_2が、2 番目と 3 番目の時間間隔の関数としてT_1がそれぞれ求められる。

2 ビームの場合は、振動数ω、方向$\vec{k}_1$,$\vec{k}_2$の光が入射したとき、同じ振動数の信号光が方向$\vec{k}_4 = 2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$に出てくるのであるが、$\vec{k}_1$と$\vec{k}_2$の方向が異なると、一般には光の分散関係からはずれている。すなわち、$\omega = c|\vec{k}_1|$, $\omega = c|\vec{k}_2|$ であると$\omega \leq c|2\vec{k}_2 - \vec{k}_1|$ となる。このことを位相整合されていない (phase missmatch) という。位相整合がとれていないと、信号強度が小さくなることが知られている。しかし、3 ビームの場合、図 2.10のように立体的に配置すれば厳密に位相整合がとれ信号強度が大きく得られる。

この実験の配置を図 2.11に示す。試料、光源とも 2 ビーム法と同じ物を用いた。レーザー出力

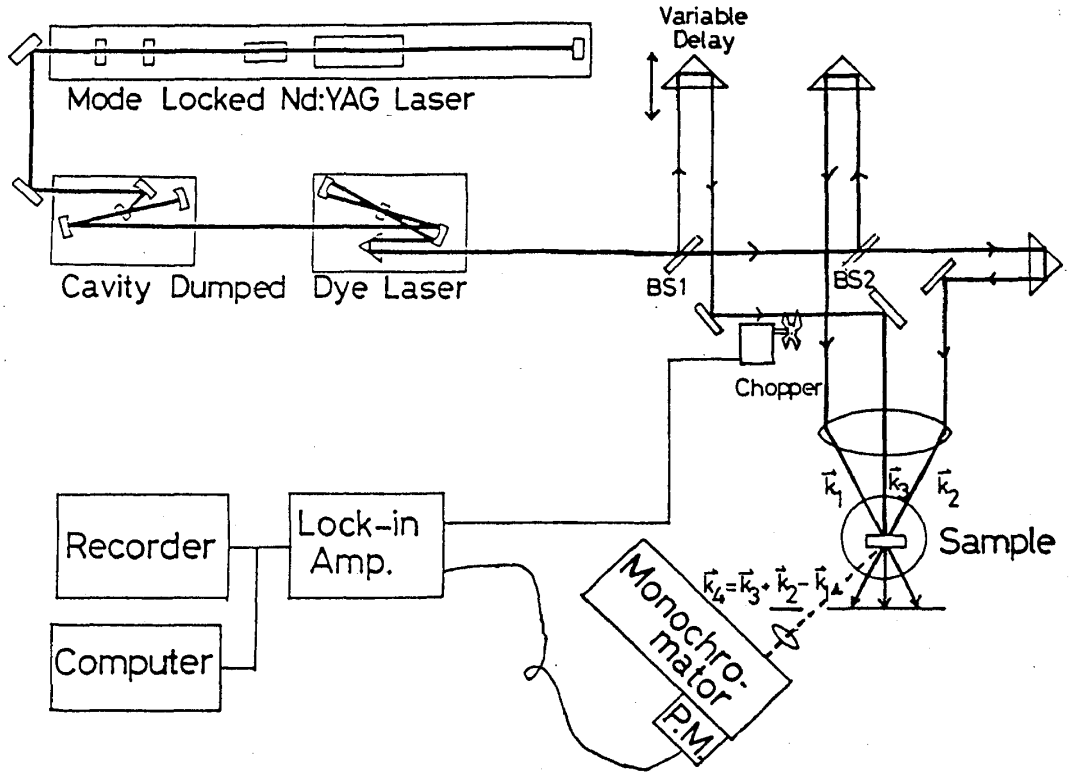

図 2.11 3 ビーム縮退四光波混合法の実験配置図

をまず、BS1 で 2 つに分ける。このうち片方は 2 ビームをつくる配置にいれる。もう一方はプリズムと一軸微動台による遅延行路をつけて、さらに 3 つのビームを平行にしてレンズで絞り、それぞれ$\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{k}_3$とした。

T 線についての測定結果を図 2.12に示す。図 2.12の縦軸は 3 ビーム法で得られた$\vec{k}_4$方向の信号で、横軸は t_3-t_2あるいは t_2-t_1である。(a) はT_1に、(b) はT_2にかかわる減衰をあらわしている。この結果、2K で比較的強い励起強度では、

$$T_1 \sim 14\text{ps}$$

$$T_2 \sim 7\text{ps}$$

ともとまった。第 I 部 (1.1) 式を用いれば、このときの純粋位相緩和時間は

$$T_2' \sim 9\text{ps}$$

となる。この値は、$1/T_2$が温度の 1 次の依存性を持つことからT_2がおもに、T_1であるバンド内散乱によって決まっている、という考えと矛盾するほど大きいように思われる。なぜならT_2'は、2 フォノンプロセス以上のマルチフォノン散乱に起因し、その温度依存性は温度の 2 次になることが予

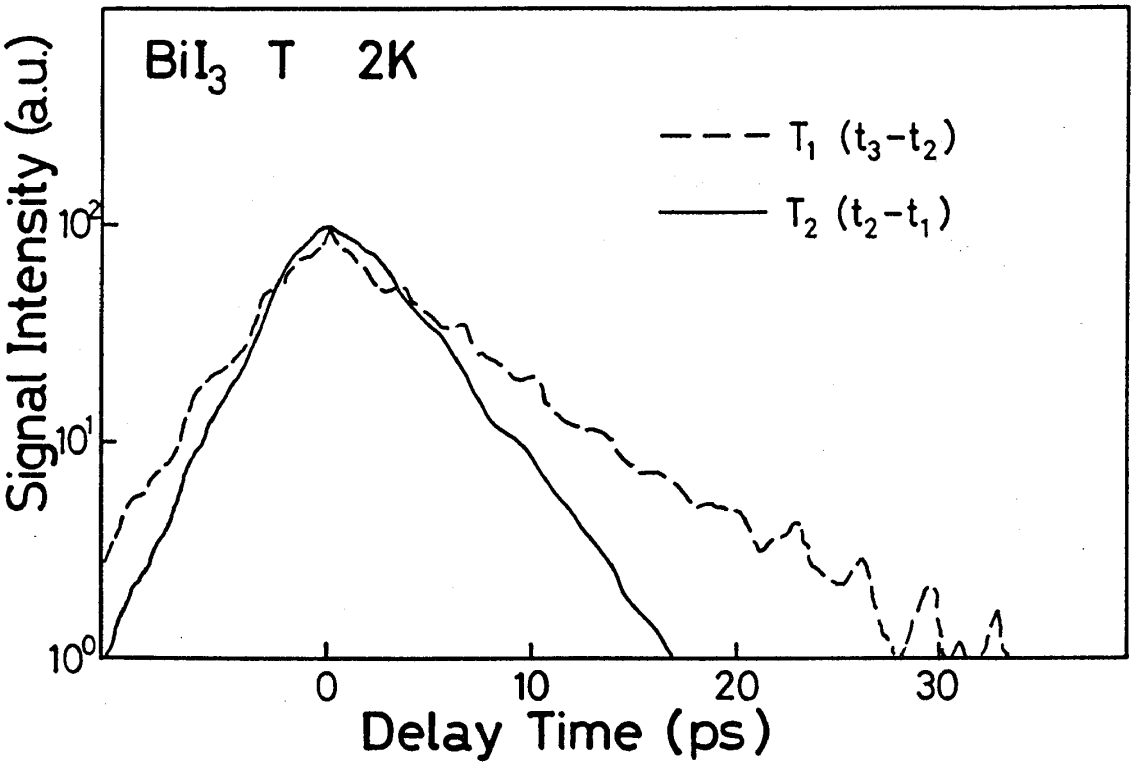

図 2.12　T 線のT_1, T_2の測定

想さる。したがって、もしT_2'がT_1と同じオーダーならば、$1/T_2$の温度依存性に温度の 2 次の効果が明確に現れるはずである。しかし、この実験が比較的、強励起のもとで行われたことや、T_1の温度変化についての測定を行っていない点、また $1/T_2$について広い範囲の測定は行っていないなどなお不十分な点がある。この点は今後の課題であろう。

第 3 章　まとめと今後の課題

3.1 まとめ

本研究によって次のことがわかった。

1. BiI_3の積層欠陥励起子遷移 R,S,T について、それらの吸収線形状を均一幅、不均一幅を考慮したフォイット関数でフィッティングした結果、均一幅にはその温度依存性から 1LA フォノンによるバンド内散乱の部分と、試料に依存し温度に対しては変化しない部分があることがわかった。均一幅の試料依存の部分は、不均一幅が大きいものほど大きくなる傾向がある。この均一幅の原因は積層欠陥面内に入った何らかの不完全性による散乱が原因となっているものと考えられる。

2. R 線のスペクトル幅の温度依存性は、低温部分で S,T の振る舞いと異なる。これは R 線が偶然に縮退した近接 2 準位からできていることに対応する。更に R,S,T 線それぞれの均一幅の間には、$\hbar\Gamma_L{}^R > \hbar\Gamma_L{}^S > \hbar\Gamma_L{}^T$ の関係がある。このことは積層欠陥励起子準位間のカスケード緩和の存在で説明できる。

3. T 線の位相緩和時間を励起光の強度を変えて測定した結果、顕著な強励起効果が観測された。弱励起の極限では 2K において T 線の位相緩和時間は 40ps、強励起下では 11ps と大きく変わった。これを励起子–励起子散乱によるものであるとして解析し、実験結果を良く説明できた。

4. 弱励起で測定した T 線の位相緩和時間の逆数の温度に対する依存性は、1LA フォノンによるバンド内散乱で説明でき、スペクトル形状から得られた結果と一致する。

5. R,S,T 線について、同じ弱励起で位相緩和時間を測定した結果、$T_2^R(8.6\text{ps}) < T_2^S(12.8\text{ps}) < T_2^T(34.2\text{ps})$ となり、均一幅と同様にカスケード緩和の存在を裏付けるものとなった。

3.2 今後の課題

今後の課題として次のことがあげられる。

- BiI_3積層欠陥励起子系の位相緩和時間の試料依存性を系統的に調べ、面内欠陥による散乱がT_2にどのように反映されるかを明らかにする。
- 各積層欠陥励起子準位の位相緩和時間の詳細な温度依存性をしらべ、準位間遷移などを含むフォノンによる散乱機構を明らかにする。
- 3ビーム法によりT_1, T_2の測定を行う。これによってこの系のカスケード緩和時間、純粋位相緩和時間を決定し、緩和機構を定量的に解明する。

また、縮退四光波混合法をBiI_3のW帯励起子遷移に適用し、W帯励起子の位相緩和時間の測定を行う。モデルによればW帯励起子は不均一拡がりの系であると考えられているので、積層欠陥励起子R,S,T線との比較において位相緩和がどのように現れるかは興味がある。また、W帯励起子は励起子が円盤状の微結晶に閉じ込められていると考えられており、閉じ込め効果による多準位が生じている。縮退四光波混合法を多準位系に適用したときに現れる量子ビートを用いて[30]、多準位系の位相緩和の研究を行うことなど今後興味ある課題を考えている。

謝辞

本研究をまとめるに当たり、ご指導くださった光物性研究室の小松晃雄助教授、唐沢力助教授、赤井一郎氏、大阪女子大学の河相武利氏に感謝致します。特に唐沢先生にはたいへんお世話になりました。また、実験についてたくさんのアドバイスをしていただいた、名古屋大学の中村新男助教授、時崎高志氏に感謝いたします。

付録 A

A.1 吸収線形状の理論

励起子遷移の吸収線形状は、励起子とフォトン、フォノン、キャリアー、あるいは励起子同士の相互作用によりその形状を決める。励起子とフォトンのみが相互作用をする場合、その吸収スペクトルは自然放出の寿命で決まる幅を持つ。この幅はふつう分光器の分解能より十分狭く、従ってその場合測定される吸収線の幅は分光器の分解能で決まる。しかし、実際観測される吸収線は分解能より大きな拡がりを持つ。

吸収線幅には次の 2 つがある。1 つは不均一拡がり (inhomogeneous broadning) と呼ばれる結晶の不完全さ等による励起子準位自体の拡がりによる幅である。不均一拡がりの場合吸収線の形状は不均一分布を反映し一般には誤差関数の Gaussian 形状となる。また吸収線幅は試料によって大きく異なる。もう 1 つは励起子が、弱励起ではおもにフォノンと、強励起でキャリアーとあるいは励起子どうしの散乱によるいわゆる寿命幅という内因性の幅である。ふつうこの内因性の幅は均一拡がり (homogeneous broadning) による幅、均一幅と呼ばれている。この幅は試料による違いはないが、温度依存性を持つことになる。また励起子準位自体は変えないような不純物による励起子の散乱による寿命幅もここでは均一幅にいれておく。励起子－フォノン相互作用の場合のスペクトル形状は、豊沢によって理論的に計算された[31]。以下、直接許容遷移で散乱は音響フォノンにより励起子バンド内のみで起こる (intra-band scattering) ものとして計算された結果のみをまとめておく。

1. 励起子とフォノンのカップリングが弱い極限

   吸収線の半値全幅$\hbar\Gamma$(均一幅) は

$$\hbar\Gamma = \hbar\Gamma_0 \tag{A.1}$$

   で与えられる。$\hbar\Gamma_0$は温度に無関係な定数である。このとき吸収係数$\alpha(\epsilon)$ は

$$\alpha(\epsilon) \propto \frac{\hbar\Gamma/2}{(\epsilon-\epsilon_0)^2+(\hbar\Gamma/2)^2} \tag{A.2}$$

   で与えられるローレンツィアンとなる。ϵは入射光のエネルギーであり、ϵ_0は励起子の吸収ピークエネルギーである。

2. カップリングが弱い場合

半値幅は

$$\hbar\Gamma = \hbar\Gamma_0 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \tag{A.3}$$

で与えられる。ここで、$\hbar\omega$はカップルするフォノンの有効エネルギーであり、k_Bはボルツマン定数である。半値幅は温度に依存するようになる。このとき吸収線形状は

$$\alpha(\epsilon) \propto \frac{\hbar\Gamma/2 + 2A(\epsilon-\epsilon_0)}{(\epsilon-\epsilon_0)^2 + (\hbar\Gamma/2)^2} \tag{A.4}$$

という、非対称度 A の非対称ローレンツィアンになる。

3. カップリングが強い極限

半値幅は

$$\hbar\Gamma = \hbar\Gamma_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} \tag{A.5}$$

であり、このとき吸収線形状は

$$\alpha(\epsilon) \propto \exp\left[\frac{(\epsilon-\epsilon_0)^2}{D^2}\right] \tag{A.6}$$

という、ガウス関数となる。ここで$\hbar\Gamma = 2D\sqrt{\ln 2}$である。

本研究で対象とする BiI_3の積層欠陥励起子とフォノンとのカップリングはさほど強くないことがわかっている[32]ので 2 の場合を解析の基本とする。本研究ではさらに、試料に依存した吸収線幅を説明するために、不均一幅を考慮した関数で励起子吸収線形状のフィッティングを行う。

すなわち、$\hbar\Gamma_G$を試料の不均一拡がりによる幅と測定器の分解能たとえば分光器のスリット幅により決まる幅とし、$\hbar\Gamma_L$を試料の均一拡がりであるとするとき、吸収スペクトルは

$$\alpha(\epsilon) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[-\ln 2\left(\frac{2t}{\hbar\Gamma_G}\right)^2\right] \frac{1 + A(\epsilon-\epsilon_0-t)}{(\epsilon-\epsilon_0-t)^2 + (\hbar\Gamma_L/2)^2} \tag{A.7}$$

であたえられる、フォイット関数と呼ばれるもので表せるとする。

付録 B

B.1 マスター方程式と緩和時間

縦緩和時間T_1と横緩和時間 (位相緩和時間)T_2は現象論的には、注目する系と熱浴との相互作用を確率過程とし、その相互作用を減衰として取り込むときに導入される時定数である。ここでは、系 (S-system) が熱浴 (R-system) とつながっているときの系の密度行列の運動方程式を導出し、その過程で２つの時定数を定義されることを示す。

いま、全系のハミルトニアン Hが、

$$H = H_0 + V + H_{int} \tag{B.1}$$

$$H_0 = H_S + H_R \tag{B.2}$$

と書けるとする。H_Sは物質系 (S-system) の、H_Rは熱浴 (R-system) のハミルトニアンで、Vは物質と熱浴の、H_{int}は物質と光の相互作用ハミルトニアンである。全系の密度行列を $W(t)$ とすると、$W(t)$ の満たす方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t}W(t) = \frac{1}{i\hbar}[H\,,W(t)] \tag{B.3}$$

とかける。この方程式はリュヴィル方程式と呼ばれている。

さて、S-system の物理量 A を求めるとき、密度行列の方法により、

$$\langle \mathrm{A} \rangle = \mathrm{Tr}_{SR}(WA) = \mathrm{Tr}_S[\mathrm{Tr}_R(W)A] = \mathrm{Tr}_S(\rho A) \tag{B.4}$$

$$\rho(t) \equiv \mathrm{Tr}_R(W) \tag{B.5}$$

となる。密度行列$\rho(t)$ は縮約された密度行列 (reducible density matrix) と呼ばれる S-system の演算子である。この節の目的は$\rho(t)$ の時間発展の方程式を求めることにある。まず最初は H_{int}はずしておき後で定性的に入れることにする。

まず、$t=0$ で密度行列 $W(t)$ が、

$$W(t) = \rho(t=0) \otimes \rho_R \tag{B.6}$$

であったとする。ここで、$\rho(t)$ は S-system の、ρ_Rは R-system の密度行列で、普通、

$$\rho_R = \frac{1}{Z_R}\exp\left[-\beta H_R\right]$$

で与えられる。Z_Rは R-system の分配関数、$\beta = 1/(k_B T)$ で、k_Bはボルツマン定数、Tは絶対温度である。

相互作用表示ではリュヴィル方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} W_I(t) = [\, V_I(t)\,,\, W_I(t)\,] \tag{B.7}$$

となる。ただし、

$$A_I = \exp\left[\frac{iH_0 t}{\hbar}\right] A \exp\left[\frac{-iH_0 t}{\hbar}\right]$$

である。(B.7) 式の両辺を積分し、それをもう一度 (B.7) 式の右辺に代入し、さらに両辺を R-system の固有状態でトレースをとると、

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_I(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' \mathrm{Tr}_R[\, V_I(t)\,,\, [\, V_I(t')\,,\, W_I(t')\,]\,] \tag{B.8}$$

を得る。この微分積分方程式はマスター方程式と呼ばれ、$\rho_I(t)$ の完全な方程式であるが、近似なしで解くのは難しい。これを解くためにマルコフ過程という近似を導入する。ここで行った近似は、系と熱浴が弱結合であり、また $t = 0$ 近くの現象を記述するのでないかぎり正当である。

まず、全系の密度行列 $W_I(t)$ を次のような形で書く。

$$W_I(t) = \rho_I(t) \otimes \rho_R + \Delta W_I(t) \tag{B.9}$$

(B.9) 式を (B.8) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho_I(t) \;\; = \;\; & -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' \mathrm{Tr}_R[\, V_I(t)\,,\, [\, V_I(t')\,,\, \rho_I(t') \otimes \rho_R\,]\,] \\ & -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' \mathrm{Tr}_R[\, V_I(t)\,,\, [\, V_I(t')\,,\, \Delta W_I(t')\,]\,] \end{aligned} \tag{B.10}$$

となる。まず、(B.10) 式の第 2 項は十分小さいとしてこれを無視する。

系と熱浴の相互作用 Vとして次のような具体的な形を考える。

$$V = g \sum_k x_k R_k \tag{B.11}$$

gは S-system と R-system の結合定数であり、x_k, R_kはそれぞれ S および R-system の演算子である。(B.11) 式を (B.10) 式に代入すると、

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_I(t) = -\sum_{kk'}\int_0^t d\tau G_{kk'}(\tau)\,\{x_{KI}(t)x_{k'I}(t-\tau)\rho_I(t-\tau) - x_{k'I}(t-\tau)\rho_I(t-\tau)x_{kI}(t)\} + h.c. \tag{B.12}$$

$t-t'=\tau$とおいた。(B.12) 式の中に現れている $G_{kk'}(\tau)$ は、R-system の相関関数と呼ばれていて、

$$G_{kk'}(\tau)=\frac{g^2}{\hbar^2}\mathrm{Tr}_R[\rho_R R_{kI}(\tau)R_{k'I}(0)] \tag{B.13}$$

である。(B.12) 式には R-system はこの $G_{kk'}(\tau)$ にしか現れず、{} の中はすべて S-system の演算子であることを注意する。すなわち$\rho(t)$ の時間変化は、それ以前のすべての S-system の情報をどれだけ長く R-system が覚えているかによる。

$G_{kk'}(\tau)$ のフーリエ変換を定義しておく。

$$g_{kk'}(\omega)\equiv\int_{-\infty}^{+\infty}d\tau G_{kk'}(\tau)\exp[i\omega\tau] \tag{B.14}$$

また、

$$\int_0^{+\infty}d\tau G_{kk'}(\tau)\exp[i\omega\tau]\equiv\frac{1}{2}g_{kk'}(\omega)+i\Delta_{kk'}(\omega) \tag{B.15}$$

とする。

ところで、τ_cを R-system の相関時間とし、τ_Sを S-system の特性時間だとして次のような仮定をする。

- $\tau\gg\tau_c$で $G_{kk'}(\tau)\to 0$ である。
- $\tau_c\ll\tau_S$である。

この仮定のもとでは、$0\le\tau\le\tau_c$の範囲のτだけで、$G_{kk'}(\tau)\neq 0$ であり、またこの範囲で$\rho_I(t-\tau)$はあまり変化しない。そこで、積分の中の$\rho_I(t-\tau)$ を$\rho_I(t)$ でおきかえる。さらに $t\ll\tau_c$の$\rho_I(t)$の振る舞いを考えることにすれば先の仮定のもとで、(B.12) 式の積分の上限の t を$+\infty$ に置き換えることができる。

シュレディンガー表示に戻って H_Sをベースにとる成分表示をすれば、

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij}=-i\omega_{ij}\rho_{ij}+\sum_{lm}R_{ijlm}\rho_{lm} \tag{B.16}$$

を得る。ここで $H_S(|i\rangle-|j\rangle)=\hbar\omega_{ij}(|i\rangle-|j\rangle)$ であり、

$$\begin{aligned}R_{ijlm}\equiv&-\sum_{kk'}\int_0^\infty d\tau\\&[G_{kk'}(\tau)\{\langle i|x_{kI}(0)x_{k'I}(-\tau)|l\rangle\delta_{mj}-\langle j|x_{k'I}(-\tau)|l\rangle\langle m|x_{kI}(0)|j\rangle\}\\&G_{k'k}(-\tau)\{\langle m|x_{k'I}(-\tau)x_{kI}(0)|j\rangle\delta_{il}-\langle i|x_{kI}(0)|l\rangle\langle m|x_{k'I}(-\tau)|j\rangle\}]\end{aligned} \tag{B.17}$$

ρ_{ij}とρ_{lm}の相関は無視できるとすると、(B.16) 式は

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij} = -i\omega_{ij}\rho_{ij} + R_{ijij}\rho_{ij} \quad \text{for } i \neq j \tag{B.18}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ii} = \sum_j R_{iijj}\rho_{jj} \tag{B.19}$$

(B.19) 式の第 1 項はρ_{ij}の単振動運動で、第 2 項は i, j状態間の位相緩和とエネルギーシフトに関する項である。一方 (B.19) 式は i 状態の分布の緩和を表している。

$$\Gamma_{i\to j} \equiv \sum_{kk'} \langle i|x_k|j\rangle\langle j|x_{k'}|i\rangle g(\omega_{ij}) \tag{B.20}$$

を定義すると、

$$R_{iiii} = -\sum_{j(\neq i)} \Gamma_{i\to j} \tag{B.21}$$

$$R_{iijj} = \Gamma_{j\to i} \tag{B.22}$$

$$R_{ijij} = -(\Gamma_{ij} - i\Delta_{ij}) \tag{B.23}$$

と計算できる。

Γ_{ij}は波動関数の位相のコヒーレンスの破壊率、Δ_{ij}は i–j間のエネルギーシフトを表している。Γ_{ij}は非断熱部分Γ_{ij}^{nad} と断熱部分Γ_{ij}^{ad}の和に書けて、

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ij}^{nad} + \Gamma_{ij}^{ad} \tag{B.24}$$

$$\Gamma_{ij}^{nad} = \frac{1}{2}\left(\sum_{l(\neq i)} \Gamma_{i\to l} + \sum_{l(\neq j)} \Gamma_{j\to l}\right) \tag{B.25}$$

$$\Gamma_{ij}^{ad} = \sum_{kk'} \left[\frac{1}{2}\left\{\langle i|x_k|i\rangle\langle i|x_{k'}|i\rangle + \langle j|x_k|j\rangle\langle j|x_{k'}|j\rangle\right\} - \langle i|x_{k'}|i\rangle\langle j|x_k|j\rangle\right] g_{kk'}(0) \tag{B.26}$$

$$\Delta_{ij} = \Delta_i - \Delta_j \tag{B.27}$$

$$\Delta_i = \sum_{l(\neq i)}\sum_{kk'} \langle i|x_k|l\rangle\langle l|x_{k'}|i\rangle \Delta_{kk'}(\omega_{il}) \tag{B.28}$$

である。

Γ_{ij}^{nad}は $i \to l$, $j \to l$の遷移確率の 1/2 であり、R_{iijj}と同じく、分布の緩和を表す。

Γ_{ij}^{ad}は、弾性散乱によるものである。第 1 項は i–j間のコヒーレンスの破壊、第 2 項は i–j間のコヒーレンスの回復を表している。

これらの式を (B.19),(B.19) 式に代入すればρの基礎方程式を得ることができる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij} = -i\tilde{\omega}_{ij}\rho_{ij} - \Gamma_{ij}\rho_{ij} \quad \text{for } i \neq j \tag{B.29}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ii} = -\sum_{l(\neq i)} \Gamma_{i\to l}\rho_{ii} - \sum_{l(\neq i)} \Gamma_{l\to i}\rho_{ll} \tag{B.30}$$

ただし、$\tilde{\omega}_{ij} = \omega_{ij} - \Delta_{ij}$である。

(B.30) 式の右辺第 2 項が無視できるとき、緩和時間T_1,T_2を定義してさらに H_{int}を定性的に入れると、基礎方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ii} = \frac{1}{i\hbar}[H_{int},\rho]_{ii} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_i \rho_{ii} \tag{B.31}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij} = \frac{1}{i\hbar}[H_{int},\rho]_{ij} - i\tilde{\omega}_{ij}\rho_{ij} - \left(\frac{1}{T_2}\right)_{ij} \rho_{ij} \tag{B.32}$$

ここで、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_i = \sum_{l(\neq i)} \Gamma_{i\to l} \tag{B.33}$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{ij} = \Gamma_{ij} \tag{B.34}$$

また、T_2を 2 つの部分で書けば、

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{ij} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{1}{T_1}\right)_i + \left(\frac{1}{T_1}\right)_j\right] + \left(\frac{1}{T_2'}\right)_{ij} \tag{B.35}$$

と表すことができる。T_2'ある準位が無限に安定な時の位相緩和時間で、弾性散乱によりそろっていた位相が乱される時間を表し、

$$\left(\frac{1}{T_2'}\right)_{ij} \equiv \Gamma_{ij}^{ad}$$

とかける。

B.2 縮退四光波混合法

いま、系としては$|a\rangle, |b\rangle$から成る単純な 2 準位系を考え、H_{int} としては双極子遷移を考える。すなわち

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{int} + V \\ H_0(|b\rangle - |a\rangle) &= \hbar(\omega_b - \omega_a)(|b\rangle - |a\rangle) = \hbar\omega_0(|b\rangle - |a\rangle) \end{aligned}$$

のとき、

$$\begin{aligned} H_{int} &= -\mu E \\ &= -\mu\left[\hat{E}\exp(-i\omega t) + \hat{E}^*\exp(i\omega t)\right] \\ &= \begin{pmatrix} 0 & H_{ab} \\ H_{ba} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{B.36}$$

であるとする。

ところで、$\vec{k}_4$方向に出力される光の強度は、物質に誘起される3次の非線形分極 $P^{(3)}$の$\vec{k}_4$成分により決まり、

$$J \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \left| P_{k_4}^{(3)}(t) \right|^2 dt \tag{B.37}$$

と書ける。また、$P^{(3)}$は(電場に関して)3次の密度行列を用いれば、

$$\begin{aligned} P^{(3)} &= Tr\left(\rho^{(3)}P\right) = -NTr\left(\mu\rho^{(3)}\right) \\ &= -N\left(\mu\rho_{ba}^{(3)} + c.c.\right) \end{aligned} \tag{B.38}$$

とあらわされる。すなわち、3次の密度行列の非対角項が求まれば、$\vec{k}_4$方向の出力 Jを求めることが出来る。

密度行列の運動方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ii} = -\frac{i}{\hbar}[H_{int}, \rho]_{ii} - \left(\frac{1}{T_1}\right)_i \rho_{ii} \tag{B.39}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ij} = -i\omega_{ij}\rho_{ij} - \frac{i}{\hbar}[H_{int}, \rho]_{ij} - \left(\frac{1}{T_2}\right)_{ij} \rho_{ij} \tag{B.40}$$

となる。2準位系でn次の密度行列の満たすべき方程式は、

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{ba} &= \rho_{ba}e^{i\omega t} \\ \Delta\omega &= \omega_0 - \omega \\ \rho_D &= \rho_{aa} - \rho_{bb} \end{aligned}$$

と定義して回転波近似を行えば、

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_D^{(n)} = -\frac{2i}{\hbar}\mu\left(\hat{E}^*\hat{\rho}_{ba}^{(n-1)} - \hat{E}\hat{\rho}_{ab}^{(n-1)}\right) - \frac{1}{T_1}\rho_D^{(n)} \tag{B.41}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ba}^{(n)} = -\frac{i}{\hbar}\mu\hat{E}\rho_D^{(n-1)} - \left(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega\right)\hat{\rho}_{ba}^{(n)} \tag{B.42}$$

これを、積分して3次の密度行列の非対角項は、

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{ba}^{(3)}(\vec{r}, t) \propto\ & \exp\left[-(\frac{1}{T_2} + i\Delta\omega)t\right] \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \int_{-\infty}^{t''} dt''' \\ & \times \left\{ \hat{E}(t')\hat{E}^*(t'')\hat{E}(t''') \right. \\ & \times \exp\left[(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})(t' - t'') + \frac{1}{T_2}t''' + i\Delta\omega(t' - t'' + t''')\right] \\ & + \hat{E}(t')\hat{E}(t'')\hat{E}^*(t''') \\ & \left. \times \exp\left[(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})(t' - t'') + \frac{1}{T_2}t''' + i\Delta\omega(t' + t'' - t''')\right] \right\} \end{aligned} \tag{B.43}$$

となる。電場として、3つの方向から $t=t_j$ にやってくる δ 関数的パルス光を考えて、

$$\hat{E}(\vec{r},t)=\tilde{E}_1(\vec{r},t)e^{ik_1r}+\tilde{E}_2e^{ik_2r}+\tilde{E}_3e^{ik_3r}$$
$$\tilde{E}_j\propto\delta(t-t_j)$$

とおき、$t_1<t_2<t_3<t$ の条件で $\vec{k}_4$ 方向だけ取り出せば、

$$\hat{\rho}_{ba}^{(3)}(\vec{r},t)$$
$$\propto\exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)-\frac{1}{T_2}(t-t_3+t_2-t_1)-i\Delta\omega(t-t_3-t_2+t_1)\right] \tag{B.44}$$

を得る。

ここで、2準位系として次の2つの場合を考える。

1. N個の2準位系に不均一な拡がりがないとき。均一拡がりの場合。

   (B.44) 式を (B.37) 式と (B.38) 式に用いれば、観測される光の強度が求められる。

$$J\propto\exp\left[-\frac{2}{T_1}(t_3-t_2)-\frac{2}{T_2}(t_2-t_1)\right] \tag{B.45}$$

2. ある分布をもって2準位系が拡がっているとき。不均一拡がりの場合。

   2準位系の共鳴エネルギーに分布を持つと仮定して、分極 $P^{(3)}$ は

$$P^{(3)}=-N\mu\int_{-\infty}^{+\infty}d(\Delta\omega)\hat{\rho}_{ba}^{(3)}(\vec{r},t,\Delta\omega)g(\Delta\omega) \tag{B.46}$$

   とかける。ここで、$g(\Delta\omega)$ は、不均一拡がりをあらわす分布関数で、

$$\int_{-\infty}^{+\infty}d(\Delta\omega)g(\Delta\omega)=1 \tag{B.47}$$

   となる関数である。ここでは、この分布関数を不均一拡がりの幅 $\delta\omega$ をもったガウス関数であるとする。

$$g(\Delta\omega)=\frac{1}{\sqrt{\pi}\delta\omega}\exp\left[-\frac{(\Delta\omega)^2}{(\delta\omega)^2}\right] \tag{B.48}$$

   (B.44) 式を (B.46) 式に代入して計算すれば、

$$P^{(3)}\propto\exp\left[-\frac{1}{T_1}(t_3-t_2)-\frac{1}{T_2}(t-t_3+t_2-t_1)-\frac{1}{4}(t-t_3-t_2+t_1)^2(\delta\omega)^2\right] \tag{B.49}$$

   を得る。さらにこの結果を (B.37) 式に用いれば、

$$J\propto\exp\left[-\frac{2}{T_1}(t_3-t_2)-\frac{4}{T_2}(t_2-t_1)\right]\left\{1+\Phi\left[\frac{\delta\omega}{\sqrt{2}}(t_2-t_1)\right]\right\} \tag{B.50}$$
$$\Phi(x)\equiv\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\exp(-t^2)dt$$

   を得る。

参考文献

1) J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17 (1931)

2) C. P. Slichter *Principles of Magnetic Resonance* (Springer)

3) R. P. Feynman, F. L. Vernon, and R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys. **28**, 49 (1957)

4) N. Morita, and T. Yajima, Phys. Rev. **A30**, 2525 (1984)

5) Y. Kaifu, and T. Komatsu, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 1377 (1976)

6) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)

7) Y. R. Shen *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley-Interscience Publication, New York, 1984)

8) T. Yajima, and Y. Taira, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1620 (1979)

9) M. Schlüter, M. L. Cohn, S. E. Kohn, and C. Y. Fong, Phys. Stat. Sol. **b78**, 737 (1976)

10) 小松晃雄, 博士論文, 大阪市立大学 (1982)

11) K. Watanabe, T. Komatsu, S. Takeyama, Y. Iwasa, N. Miura, and Y. Kaifu, J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 6315 (1987)

12) T. Karasawa, T. Komatsu and Y. Kaifu, Solid State Commun. **44**, 323 (1982)

13) T. Komatsu, Y. Kaifu, S. Takeyama and N. Miura, Phys. Rev. Lett. **58**, 2259 (1987)

14) Y. Kaifu, T. Komatsu, and T. Aikami, Nuovo Ciment **38B**, 449 (1977)

15) 貝津功剛, 修士論文, 大阪市立大学 (1990)

16) Y. Masumoto, S. Shionoya, and H. Kawaguchi, Phys. Rev. **B29**, 2324 (1984)

17) L. Viña, R. T. Collins, E. E. Mendez, and W. I. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 832 (1987)

18) I. Akai, T. Karasawa, Y. Kaifu, A. Nakamura, M. Shimura and M. Hirai, J. Lumin. **42**, 357 (1989)

19) T. Kawai, private comunication

20) I. Akai, T. Karasawa and Y. Kaifu, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 718 (1989)

21) I. Akai, T. Karasawa, T. Komatsu and Y. Kaifu, phys. stat. sol. (b) **150**, 635 (1988)

22) A. Nakamura, Y. Ishida, T. Yajima, T. Karasawa, I. Akai and Y. Kaifu, *Proc. 6th. Int. Conf. Ultrafast Phenomena, Mt. Hiei Kyoto, 1988, Ultrafast Phenomena VI,* ed. T. Yajima, K. Yoshihara, C. B. Harris and S. Shionoya (Springer-Verlag, 1988), p. 266

23) L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold, and C. W. Tu, Phys. Rev. Lett. **57**, 1635 (1986)

24) P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank, Phys. Rev. Lett. **61**, 1647 (1988)

25) M. J. M. Gomes, B. Kippelen, B. Hönerlage, R. Levy, and J. B. Grun J. Lumin. **46**, 319 (1990)

26) L. Schultheis, A. Honold, J. Kuhl, K. Köhler, and C. W. Tu, Phys. Rev. **B34**, 9027 (1986)

27) J. L. Oudar, A. Migus, D. Hulin, G. Grillon, J. Etchepare, and A. Antonetti, Phys. Rev. Lett. **53**, 384 (1984)

28) S. Saikan, T. Kishida, and A. Imaoka, J. Opt. Soc. Am. **B2**, 654 (1985)

29) M. Mitsunaga, R. Kachru, E. Xu, and M. K. Kim, Phys. Rev. Lett. **63**, 754 (1989)

30) T. Tokizaki, A. Nakamura, Y. Ishida, T. Yajima, I. Akai, and T. Karasawa, *Proc. 7th. Int. Conf. Ultrafast Phenomena, 1990, Ultrafast Phenomena VII,* (Springer-Verlag, 1990)

31) Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **20**, 53 (1958)

32) K. Watanabe, T. Karasawa, T. Komatsu, and Y. Kaifu, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 897 (1986)