修士論文（1986年度）

ZnTe の励起子発光とラマン散乱

阪大・理　藤川泰之

目　次

第Ⅰ章　序　論
第Ⅱ章　ZnTe の物性と励起子ポラリトン
§Ⅱ－1　ZnTe の物性
§Ⅱ－2　励起子
§Ⅱ－3　励起子ポラリトン
第Ⅲ章　実験方法
§Ⅲ－1　試料
§Ⅲ－2　螢光測定システム
§Ⅲ－3　時間分解測定システム
第Ⅳ章　ZnTe の発光の性質
§Ⅳ－1　ZnTe の発光の一般的性質
§Ⅳ－2　発光及び寿命の励起波長依存性
§Ⅳ－3　発光及び寿命の励起強度依存性
§Ⅳ－4　考察
4－1　励起子発光の形状と解釈
4－2　励起子の空間的分布と発光の再吸収
4－3　定常状態の解と発光スペクトル形状及び励起プロファイル
4－4　時間を含んだ解と発光寿命
4－5　トラップの存在と発光強度の励起強度依存性
4－6　ラマン散乱とレイリー散乱
§Ⅳ－5　結論
第Ⅴ章　励起子ポラリトンのラマン散乱とルミネッセンス
§Ⅴ－1　離散系におけるラマン散乱とルミネッセンス

藤川泰之
§Ⅴ－2　励起子ポラリトンのラマン散乱とルミネッセンス
§Ⅴ－3　実験及び考察
参考文献
謝　　辞

第Ⅰ章　序　論

励起子の静的なふるまいについては，1960年代から現在に至るまでさかんに研究されてきた。一方，励起子の動的ふるまいについては，単色性のすぐれた強度の強い光源としてのレーザーの普及によって強い興味がもたれるようになってきた。

レーザー励起により単色的に作られた励起子ポラリトンはさまざまな過程により他のエネルギーのポラリトンに変化し，発光する。従って，発光スペクトルの形状を研究することにより，励起子ポラリトンの緩和についてのさまざまな情報が得られるわけである。さらに波長可変色素レーザーの開発により，種々の励起エネルギー下における励起子ポラリトンの挙動についての知見も得られるようになった。

また，最近では，時間分解技術の発達により，この励起子ポラリトンの動的ふるまいを，時間領域においても，とらえられるようになった。この方法を用いて種々のエネルギーの発光の時間特性を調べることにより，それまで発光スペクトル形状のみから推察されていた各発光の成因について，検証を与えることが可能になり，緩和に関するより正確な描像を得ることができるようになった。

また，励起子ポラリトンの緩和過程は，最近活発に議論されている共鳴ラマン散乱とルミネッセンスの問題とも深く関連している。二次光学過程であるラマン散乱と，一次過程である光吸収と光放出が連なっておこる発光との関係についてさまざまな議論がなされており，現在でもはっきりとした結論は出ていない。さらに励起子ポラリトンは連続した準位を持つ系であるため，問題はより複雑である。現在，時間分解法を用いて，ラマン線と発光の時間応答を比較する実験がさかんに行なわれている。

我々の研究室ではZnTe単結晶を試料として励起子ポラリトンの分光学的研究を行なってきた。ZnTeはバンドギャップがAr^+レーザーの5145A線の近傍にあるため，励起子ポラリトンを共鳴励起するのに適した物質である。

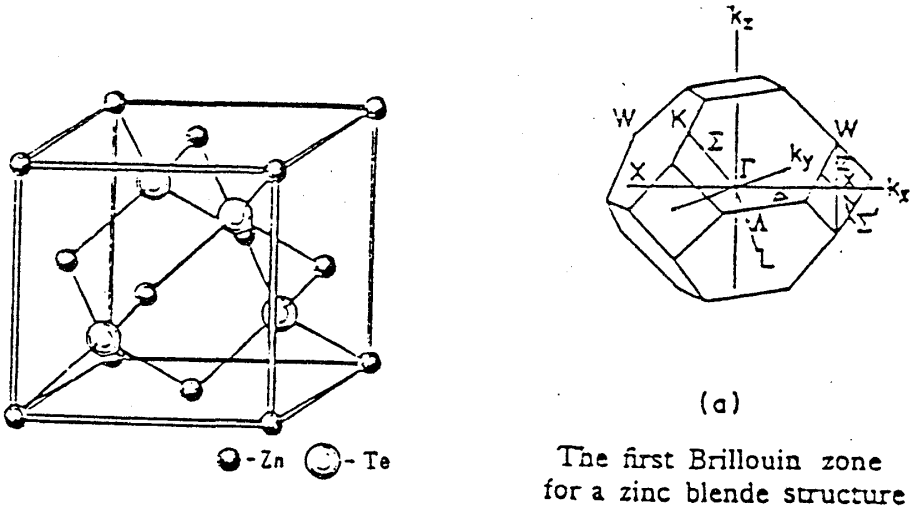
本研究ではCWモード同期Ar^+レーザー及び同レーザー励起による波長可変CWモード同期色素レーザーと高時間分解能を持つマイクロチャンネルプレート（MCP）型光電子増倍管を組合せた時間相関単一光子計数法を用いた。このシステムにより，さまざまなエネルギーに励

起された励起子について発光スペクトル及び時間領域の，両側面からの測定を行ない，励起子ポラリトンの発光スペクトル，励起プロファイル及び発光寿命についての総合的な理解ができるようになった。また，この実験システムを用いて，ラマン線の時間応答の測定を行ない，この減衰寿命が測定限界以下であることがわかった。

第Ⅱ章　ZnTeの物性と励起子ポラリトン

§Ⅱ－1　ZnTeの物性[1),2)]

ZnTeは$\mathrm{II_b}-\mathrm{VI_b}$族化合物半導体で，閃亜鉛鉱型の結晶構造を持っている。図Ⅱ－1に結晶構造とBrillouin領域を示す。この構造では，二種の原子がそれぞれ面心立方格子を作り，

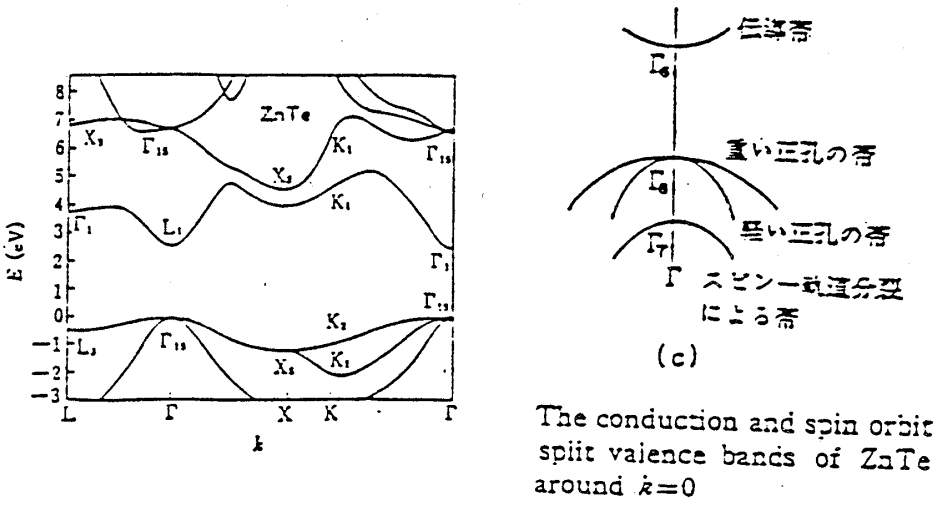


図Ⅱ－1

その一方の格子は他方の格子の体対角線方向にその長さの1/4だけずらせた位置にある。これはダイヤモンド構造における同一種の原子を一つおきに異種原子に置きかえた構造と見なせる。

図Ⅱ－2にエネルギー帯構造を示す。基礎吸収は$\Gamma_{15}\rightarrow\Gamma_1$の直接遷移でバンドギャップは2.385 eV（1.7K），2.37 eV（80K），2.25 eV（300K）である。常温では赤橙色を示す。伝導帯は陽イオンZnの4s軌道から，価電子帯は陰イオンTeの5p軌道からつくられている。価電子帯はスピン軌道相互作用により，スピンを入れると4重縮退のΓ_8バンドと2重縮退のΓ_7バンドとに分裂している。

ZnTeの伝導型はp型伝導である。これはZnTe結晶が安定な状態ではZnの空格子点V_{Zn}を含むからである。V_{Zn}は2個の正孔を捕えて結晶を電気的に中性にしている。このV_{Zn}に捕えられた正孔は価電子帯に励起されて自由正孔となる。従ってV_{Zn}は浅いアクセプ



図Ⅱ－2

タとして作用する。最後にZnTeの物理定数をまとめて表Ⅱ－1に示す[2)]。

§Ⅱ－2　励起子

励起子とは絶縁体中，及び半導体中における素励起の一種である。励起された電子と，その電子励起によってできた正孔の対は，クーロン相互作用を行ないながらエネルギーを伝達していくことができる。このような励起状態を励起子と呼ぶ。励起子は電子と正孔とから成っているため，エネルギーは伝達するが，電荷を運ばないので電気伝導には関与しない。

励起子は，電子，正孔間のクーロン相互作用の強い極限では Frenkel 励起子，弱い極限では Wannier 励起子と呼ばれる。図Ⅱ－3は両者の相違を示したものである。クーロンが強い場合，励起された電子は自分の所属する原子（または分子）からはなれることはできない。従って励起された電子は正孔とともに分極を作り，その分極が双極子－双極子相互作用により，となりの原子に伝達される。このようにして次々に分極が伝達されるものを Frenkel励起子と呼ぶ。一方，クーロン力が弱い場合，励起された電子はかって所属した原子からはなれて，ほとんど自由に運動することができる。また，正孔も同様に運動する。両者はクーロン力 $V=-e^2/\varepsilon r$ によって結ばれており，この力によって電子と正孔は結晶格子より大きな軌道でお互いのまわりをまわりながら結晶中を運動する。これを Wannier 励起子と呼ぶ（図Ⅱ－3.b）。

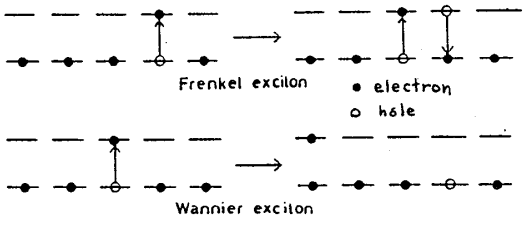
ZnTe 結晶では励起子は Wannier 励起子の形をとる。有効質量近似の下で励起子のハミルトニアンを H_{ex} と書くと，次式のようになる。

$$H_{ex}=-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\triangle_e-\frac{\hbar^2}{2m_h^*}\triangle_h-\frac{e^2}{\varepsilon|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_n|}+E_g$$

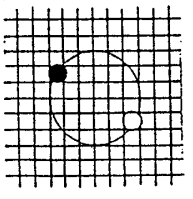
表Ⅱ－1　ZnTe の物性

結晶構造		閃亜鉛鉱型 F 43m [9] $a=6.1037$Å $d=(A-B)=2.64$Å $d=(A-A)=4.32$Å
密度		5.54g/cm³ [9]
融点		1295℃ [2]
生成熱		26～30 kcal/mol (298°K) [9]
融点附近でのZnTeの最小蒸気圧		0.64 atm [9]
禁制帯幅		2.385 eV (1.7°K) [14,36] 2.37 eV (80°K) [36] 2.25 eV (300°K) [36]
	温度係数	-6.0×10^{-4} eV/deg [28]
	圧力係数	6.0×10^{-6} eV/atm [28]
スピン軌道分裂		0.9～1.0 eV [28]
	温度係数	-6.4×10^{-4} eV/deg [28]
実効質量	電子 m_e	0.09m [14], 0.17m
	重い正孔 m_{hh}	0.6 m [14], 1.0 m
	軽い正孔 m_{lh}	0.16m
	スピン軌道 m_{so}	0.42m
相対誘電率		低周波 $\varepsilon_s=10.1$ [15] 光周波 $\varepsilon_{\infty}=7.28$ [16]
屈折率		$\lambda=0.589\mu$m, $n=3.06$ 0.62 3.00 0.83 2.84 1.24 2.76 2.06 2.71 短波長側 Fig. 14 参照
格子振動	$k=0$	LO 26×10^{-3} eV [33～35] TO 22×10^{-3} eV [33～35]
	帯端	LO 22×10^{-3} eV [36] TO 22×10^{-3} eV [36] LA 16×10^{-3} eV [36] TA 7×10^{-3} eV [36]

アクセプタ		Vzn, Li, Na, K, Rb [5] Cu, Ag, Au P, As, Sb, Bi
アクセプタ準位（価電帯の頂上より）		Vzn⁻ 0.057±0.002 eV [5] Vzn²⁻ 0.14 eV Li 0.050 eV Cu 0.15 eV Ag 0.11 eV Au 0.22 eV P 0.05 eV As 0.06 eV [36]
ドナ		F, Cl, Br, (Liは格子間のときドナらしい) B, Al, Ga, In [5]
ドナ準位		In 0.2 eV (伝導帯の底より) [36]
その他の準位		Fe 0.4 eV(伝導帯の底より) [36] Cr^{2+} 1.5 eV(価電子帯の頂上より) [61] Cr^{+} 1.3 eV(伝導帯の底より) [61] Pb^{3+} 1.4 eV(価電子帯の頂上より) [62] Sn^{3+} 1.3 eV(価電子帯の頂上より) [62]
移動度	電子	73 cm²/Vs 暗いとき [17] 340 cm²/Vs 光照射 (室温)
	正孔	6000 cm²/Vs (50°K) [5] 3800 (70°K) 100 (300°K)
比熱		3.8 cal/mol deg
デバイ温度		250°K
熱伝導率		0.18 W/deg cm
弾性率		$c_{11}=7.13\times10^{-10}$ N/m² $c_{12}=4.07\times10^{-10}$ N/m² $c_{44}=3.12\times10^{-10}$ N/m²
ピエゾ electric strain 定数		d_{15} or $d_{14}=0.91\times10^{12}$ C/N
電気光学定数		$r_{41}=4.9\times10^{-12}$ m/V (6000Å) [67]
等温圧縮率		2.5×10^{-3} 1/K bar (0°K) 2.427×10^{-3} 1/K bar (室温)



(a)



(b) Wannier 励起子

図Ⅱ－3

ここで，$\boldsymbol{r}_e$，$\boldsymbol{r}_n$ は電子，正孔の位置，m_e^*，m_h^* は電子，正孔の有効質量，E_g はバンドギャップ，ε はバックグラウンドの誘電率である。これは水素原子のハミルトニアンと完全に一致しており，エネルギー固有値は容易に求まる。水素原子の場合と同様，重心座標$\boldsymbol{R}$と相対座標$\boldsymbol{r}$を用いて，H_{ex} は相対運動と並進運動とに分けられる。

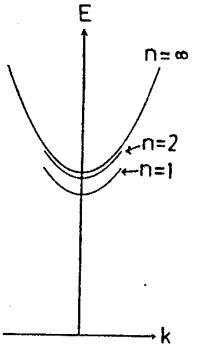
$$H_{ex}=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\triangle_\mu-\frac{e^2}{\varepsilon r}\right]+\left[E_g-\frac{\hbar^2}{2M}\triangle_R\right]$$

ただし，$\mu=(m_e^{*-1}+m_h^{*-1})^{-1}$，$M=m_e^*+m_h^*$，$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h$，$\boldsymbol{R}=(m_e^*\boldsymbol{r}_e+m_h^*\boldsymbol{r}_n)/(m_e^*+m_h^*)$ である。

この式より励起子のエネルギーは

$$E(\boldsymbol{k},n)=E_g+\frac{\hbar^2}{2M}k^2-\frac{R^*}{n^2}\qquad\left(R^*=\frac{\mu e^4}{2\varepsilon^2\hbar^2}\right)$$

と書ける。これを図Ⅱ－4 に示す。

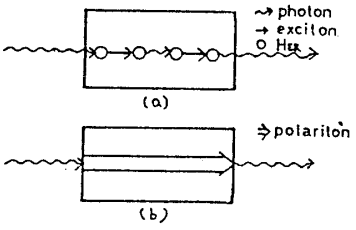


図Ⅱ－4

§Ⅱ－3　励起子ポラリトン[3)]

励起子は結晶中を運動しながら光子と相互作用を行なう。一般的には相互作用を含んだハミルトニアンの固有状態を厳密に解くことは困難で，相互作用は摂動として扱われる。しかし，励起子－光子相互作用 H_{ER} は線型相互作用であるため，相互作用を含んだ全ハミルトニアンを対角化して固有状態を得ることができる。この固有状態は励起子ポラリトンと呼ばれる。

図Ⅱ－5 は結晶中での励起子と光子を摂動論的に考えた場合とポラリトンで考えた場合のちがいを表している。

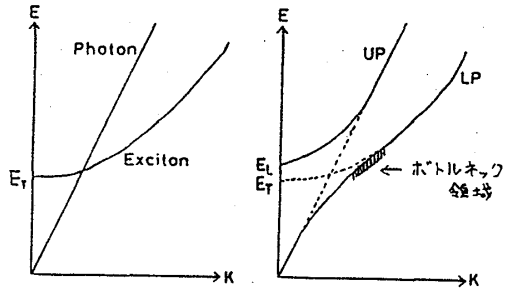


図Ⅱ－5

摂動論では励起子が H_{ER} を介して光子になり，それがまた H_{ER} により励起子になるという，励起子－光子の転換のくり返しとして表わされる（図Ⅱ－5, b）。一方，ポラリトンで考えると，結晶中を伝わるものを「光」，「励起子」と区別せず，光と励起子の連成波であるポラリトンが伝わっていると表現できる。従って，光が結晶中を通りぬける場合，この光は結晶外では「光」，結晶内では「ポラリトン」であると考えるわけである（図Ⅱ－5, b）。

図Ⅱ－6 は励起子と光子の分散曲線と，励起子ポラリトンの分散曲線との比較図である。もともと励起子と光子という2つの独立なモードが存在するため，ポラリトンもやはり2つの独

立したモードを持つ。振動数が無限大の極限において，光子的な分散を示すモードを上枝ポラリトン（Upper Branch Polariton；UBP or UP），励起子的な分散を示すモードを下枝ポラリトン（Lower Branch Polariton；LBP or LP）と呼ぶ。この2つの分散は次の式の解として求めることができる。



図Ⅱ－6

$$\frac{\hbar^2 c^2 k^2}{E^2} = \varepsilon(\omega) = \varepsilon_b + \frac{4\pi\alpha_0 E_k^2}{E_k^2 - E^2} = \varepsilon_b - \frac{E_L^2 - E^2}{E_k^2 - E^2}$$

$$\left(E_k = \frac{\hbar^2}{2M} k^2 + E_T\right)$$

ここで，E_T は波数0での励起子のエネルギー，ε_b はバックグラウンドの誘電率である。α_0 は励起子の分極率で，励起子－光子相互作用の強度を示す。図Ⅱ－6で示しているように E_L は $k=0$ でのUPのエネルギーである。$\Delta_{LT} \equiv E_L - E_T$ は縦横分裂と呼ばれ，

$$\Delta_{LT} = \left(\sqrt{1 + \frac{4\pi\alpha_0}{\varepsilon_b}} - 1\right) \cdot E_T$$

で表わされる。

励起子の発光過程をポラリトンで説明すると，次のようになる。入射した励起光はUPまたはLPになり，音響または光学フォノン散乱によってLPとなる。これはLPの状態密度がUPにくらべて大きいためである。その後，LPは主に音響フォノンによる散乱を何回も受けて，図Ⅱ－6で示したボトルネック領域に至る。この領域の下のLPは光の成分が支配的であり，フォノン散乱をうけにくく，結晶表面で光へ変化する確率が高い。従ってこの領域にやってきたポラリトンは他のポラリトンへ散乱されることなく発光するため，この領域に強い発光が見られる。

第Ⅲ章　実験方法

§Ⅲ－1　試　料

本研究で用いたZnTe結晶はBridgeman法によって作られたもので，大阪大学工学部中島研究室から提供されたものである。提供された結晶は「pure」，「undope」，「O-doped」，

「Ga-doped」と記された4種類あるが，本研究においては「pure」と「undope」のみを用いた。ここで「pure」と「undope」のちがいについて列記しておく。

(1) 発光効率は「pure」のほうが高く，「undope」の10～30倍ほど発光する。

(2) 同じ励起強度の場合，発光寿命は「pure」のほうが長い。

(3) 同じ励起強度の場合，「undope」は「pure」にくらべて，発光に対するラマン線の相対強度が大きい。

(4) 一般的に，「pure」は個々の結晶の間にあまり差はないが，「undope」は個々の結晶のみならず，1個の結晶についてもその位置によって(1)～(3)で述べた性質が変化する。

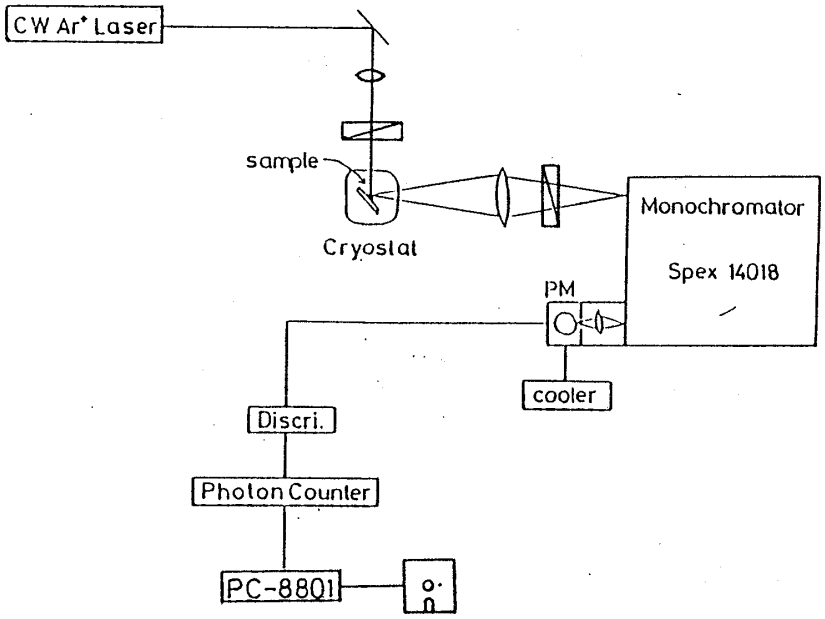
以上の「pure」と「undope」のちがいは，結晶中の不純物や欠陥の密度によると考えられる。「undope」は結晶中に不純物や欠陥を多く含むため，結晶中の位置によって，また個々の結晶について不均一になったと考えられる。

§Ⅲ－2　螢光測定システム

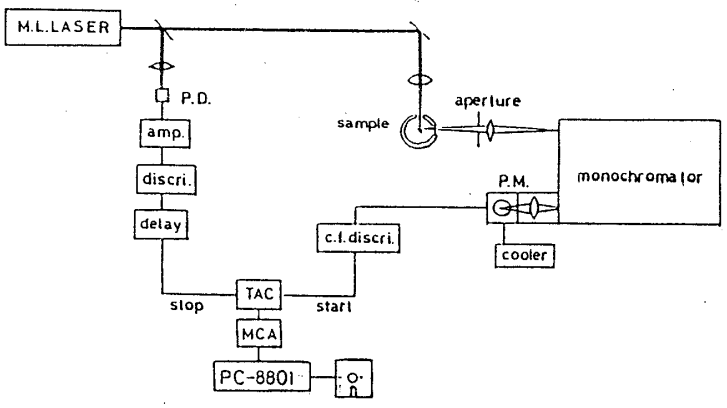
発光及びレィリー散乱測定のブロックダイヤグラムを図Ⅲ－1に示す。励起光源としてはAr^+レーザー（Spectra Physics 社製 Model 164）または同レーザー励起による自作の色素（Coumarin 7）レーザーを用いた。光学クライオスタット中に固定された試料上にレーザービームをレンズで集光し，そのスポットからの発光をレンズで受けてダブルモノクロメーター（SPEX 14018）で分光した後，光電子増倍管（浜松フォトニクス R928）で受ける。この光電子増倍管からの信号は，Multi Channel Analyser（Canberra 30）に入り，弁別，増幅された後，記憶される。なお，レイリー散乱測定の場合は入射光を偏光子（ニコルプリズム）で偏光させ，スポットから出てくる光をレンズで集めた後，検光子（ポーラロイド偏光板），スクランブラーを通して分光器に入れた。

§Ⅲ－3　時間分解測定システム[4)]

時間分解測定システムのブロックダイヤグラムを図Ⅲ－2に示す。光源としては繰り返しが約80 MHz のCWモード同期Ar^+レーザー（Spectra Physics Model 164＋自作モードロッカー）を使用しており，その出力をビームスプリッターで2つに分け，一方を試料の励起に用い，他方は参照信号に用いる。試料からの二次放出光はレンズで集め，アパーチャーをとおしてダブルモノクロメーター（SPEX 14018）で分光し，冷却によって暗電流をへらしたマイクロチャンネルプレート型光電子増倍管（浜松フォトニクス：R1564U）で受ける。アパーチャーは分光器内の光路の広がりをおさえるために入れている。このとき，1個の励起パルスに



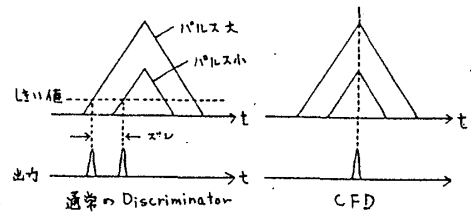
図Ⅲ－1　螢光測定システム



図Ⅲ－2　時間分解測定システム

対して，たかだか1個の光子しか検出されないようにしておく。光電子増倍管からの信号はCFD（Constant Fraction Discriminator ; ORTEC 583）によって弁別・増幅され，適当な大きさのパルスになる。通常の Discriminator とCFDの出力パルスのようすを図Ⅲ－3に示す。CFD は信号電圧が，その最大値になったときに出力パルスを出す Discriminator で，通常のDiscriminatorに見られる，信号電圧の大小による出力パルスのタイミングのばらつきが少ない。このCFD からのパルスをスタートパルスとしてTAC（Time to Amplitude Converter : ORTEC 467）に入力する。一方参照信号用の光パルスはフォトダイオードで受け，増幅，遅延の後，ストップパルスとしてTAC に入力する。TAC はスタートパルスとス

トップパルスの時間間隔に比例した高さの電圧をもつパルスの高さの電圧をもつパルスを出力する装置で，この出力をMCA（Canberra 30）でパルスの高さ毎に分けて積算する。それによって得られたヒストグラムは，スタートパルスの時間特性を示している。



図Ⅲ－3

このシステムはレーザーパルスの繰り返しが80 MHzと速いため，データ収集速度も速い。そのため，弱い励起光の下で高い精度と分解能での発光の時間特性が測定できる。励起光が弱くてもよいことから，高密度励起下でのみ起こるような種々の現象は無視できる。

第Ⅳ章　ZnTeの発光の性質

§Ⅳ－1　ZnTeの発光の一般的性質

この節ではAr^+レーザーの5145A線を用いてバンド間励起した場合のZnTeの励起子発光の性質を調べた結果を示す。実験はすべて液体窒素温度77Kで行なった。

図Ⅳ－1は77Kにおけるバンド間励起による発光スペクトル（下）と反射スペクトルである。この反射スペクトルとHopfieldの理論とを比較することにより，励起子準位E_Tを19105 cm^{-1}と決定した。実線は，Hopfieldの理論[5]によって計算した反射スペクトルである。用いたパラメータは励起子の分極$4\pi\alpha = 0.00628$，バックグラウンドの誘電率$\varepsilon = 8.1$，ダンピングエネルギー$\Gamma = 0.0018$ eV，デッドレィヤーの厚さを50Aとした。発光スペクトルは2つの幅広い山と鋭いラマン線からなる。縦励起子準位E_L近くにピークを持つ高エネルギー側の発光はUP発光，低エネルギー側の山はLP発光と呼ばれている。UP，LPとは§Ⅱ－3で述べた励起子ポラリトンのUpper Branch，Lower Branchの意味で，両発光はこの2つの分枝のポラリトンの発光であるという説からこの名がついている。また，発光スペクトル中の鋭い線は縦光学フォノン（LO phonon）2個によって散乱された2LOラマン線である。

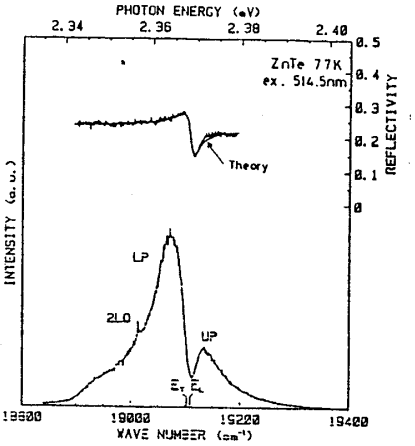
図Ⅳ－2は励起強度を変化させた場合の発光形状の変化を示したものである。励起強度を強くしていくと，ラマン線と，幅の広い発光との強度比は小さくなっていく。これは，発光強度が励起強度の1.5乗に比例するのに対し，ラマン線は1乗に比例するからである。これは§Ⅳ－3でくわしく述べる。また，発光スペクトル形状は励起強度を変えることにより変化する。励起強度を弱くしていくと，LP発光のピークが高エネルギー側へ移動する。また，それと平行してUP発光とLP発光の間のくぼみがうまっていき，最後には励起子準位E_Tの近傍にピークを持つ一つの山になる。なお，この測定では，入射光を150 mmのレンズで試料上に集光

した。集光された光のスポットの面積は約$10^{-3}\,\mathrm{cm}^2$である。

次に77KでのZnTeにおける励起子発光について述べる。ZnTeの発光の減衰は，異なる減衰時定数をもつ2つの指数関数的減衰の和

$$f(t)=\frac{A_L}{\tau_L}\,e^{-\frac{t}{\tau_L}}+\frac{A_S}{\tau_S}\,e^{-\frac{t}{\tau_S}}$$

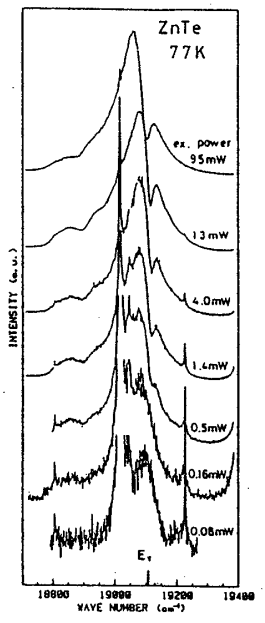
によってうまく合わせることができる。τ_L，τ_Sはそれぞれ長い方の寿命及び短い方の寿命を表し，A_L，A_Sは長い寿命を持つ成分と短い寿命を持つ成分の面積を表わす。図Ⅳ－3においてドットは波長514.5nmのモード同期レーザー励起による19040 cm^{-1}の発光の減衰，実線で示した左の細いパルスはレーザーの時間特性である。このレーザーの時間特性と，$f(t)$において$\tau_L=900\,\mathrm{ps}$，$\tau_S=130\,\mathrm{ps}$，$A_L/A_S=1.69$ とした減衰関数とのコンボリューションを，発光のデータに重ねて実線で示した。両者は大体一致している。



図Ⅳ－1
（上）反射スペクトル（実験値及び理論値）
（下）発光スペクトル

図Ⅳ－4は長い寿命τ_L，短い寿命τ_S，及び両者の面積比A_L/A_Sをプロットしたものである。この図より以下のことがわかる。

- 長い寿命τ_Lと短い寿命τ_Sは，どちらも励起子準位E_Tの近傍で短くなっている。
- 面積比A_L/A_Sは一定ではなく，E_Tの近くでは長い成分の割合いが小さくなっている。

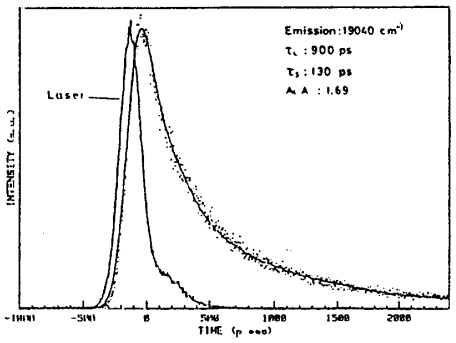


図Ⅳ－2
発光スペクトルの励起強度依存性

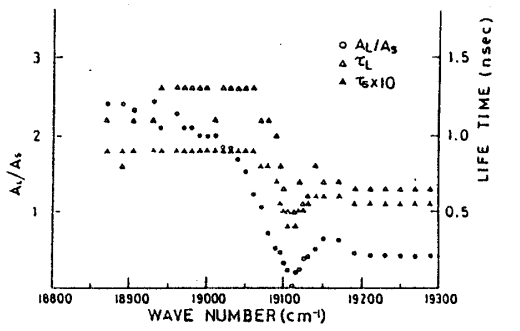
上に述べたように発光寿命は2つの成分を持っているため，寿命の目やすとして，平均寿命τを

$$\tau=\frac{A_L\,\tau_L+A_S\,\tau_S}{A_L+A_S}$$

と定義する。これをプロットしたのが図Ⅳ－5である。この平均寿命τもやはりE_Tの近傍で短くなっている。



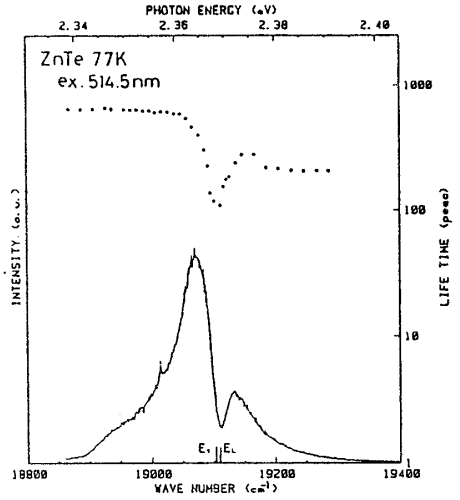
図Ⅳ－3
発光（19040 cm^{-1}）の時間特性，実線はレーザーと $f(t)=1.69\,e^{-\frac{t}{900ps}}+e^{-\frac{t}{130ps}}$ とのコンボリューションを示す。



図Ⅳ－4
発光の時間応答を $f(t)=A_L\,e^{-\frac{t}{\tau_L}}+A_S\,e^{-\frac{t}{\tau_S}}$ でフィットさせた場合の τ_L，τ_S 及び A_L/A_S

§Ⅳ－2　発光及び寿命の励起波長依存性

この節では波長可変CWモード同期色素レーザーを用いて，励起光の波長を励起子準位 E_T 付近で変化させ，励起子発光及び発光寿命の励起波長依存性の測定を行なった結果を述べる。また，入射光の偏光方向と垂直な偏光の発光成分を調べることにより，レィリー散乱も同時に観測できた。また縦光学フォノンによるラマン散乱の励起プロファイルも測定した。なお，この節での測定では，入射光を150 mm のレンズで試料上に集光した。



図Ⅳ－5
（上）　発光寿命（$\dfrac{A_L\cdot\tau_L+A_S\,\tau_S}{A_L+A_S}$）
（下）　発光スペクトル

図Ⅳ－6は77 K で励起波長を変化させた場合の励起子の発光形状の変化を示したものである。ただし，発光の形状を正確に測定する目的で，入射光の偏光方向と垂直に偏光している発光成分を測定することにより，励起光による散乱光の混入を少なくしている。図中の鋭くたち上がっている線は励起レーザー光の散乱光である。図Ⅳ－6よりわかることを以下に記す。

- ○　励起波長が励起子準位より高エネルギーにある場合は，バンド間励起時と同様の2つの山を持つ発光スペクトルになる。
- ○　励起波長が E_T の近傍に位置する場合，UP発光，LP発光は，ともに消失する。
- ○　励起波長が E_T より低エネルギー側にくると，両発光は再び現れる。ただし，E_T の高エネルギー側を励起した場合と比較して，LP発光は大きく，UP発光は小さくなってい

る。

○ 励起波長が E_T の近傍に位置する場合，レイリー散乱と思われる散乱光の増大が見られる。

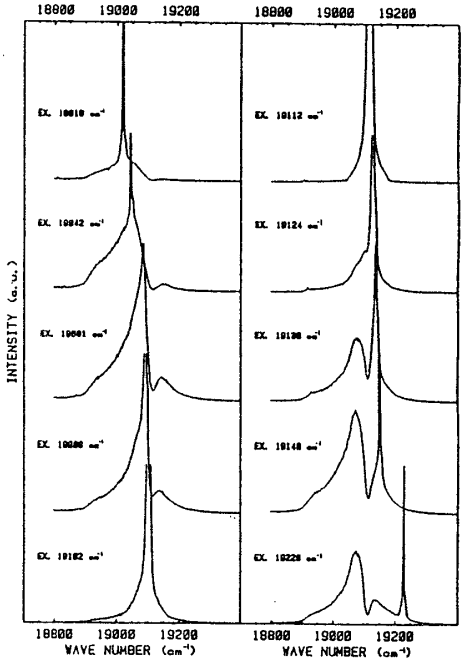
図Ⅳ－7は図Ⅳ－6からUP，LP 両発光の励起プロファイルを求めたものである。この図より，以下のことがわかる。

○ UP発光とLP発光の励起プロファイルは励起子準位 E_T にくぼみをもつよく似た形状になる。しかし，UP発光のプロファイルが E_T より高エネルギー側で最大値を持つのに対し，LP発光は E_T より低エネルギー側で最大値を持つ。

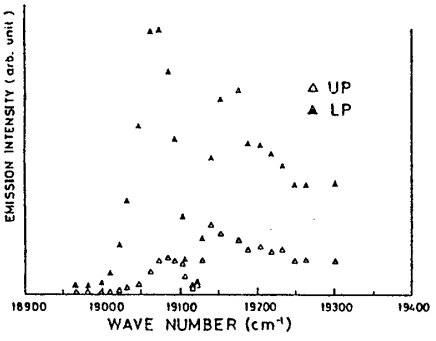
図Ⅳ－8はレイリー散乱のプロファイルである。励起子準位 E_T で共鳴して増大している。この測定も図Ⅳ－7と同様に，入射光の偏光方向と垂直な偏光を持つ散乱光のみを測定している。

図Ⅳ－9は縦光学フォノン1個によって散乱された1LO ラマン線の励起プロファイルを示している。ラマン線は励起エネルギーが $E_T + E_{LO}$（E_{LO} は縦音響フォノンのエネルギー）に位置するとき，すなわち，ラマン線が E_T に位置するとき増大する。また励起エネルギーが19160 cm^{-1} あたりに位置する場合（ラマン線は18950 cm^{-1} に位置する）にも増大が見られる。

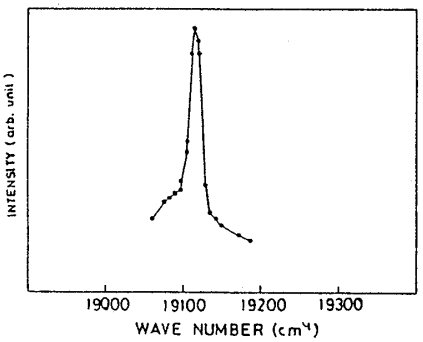
図Ⅳ－10 は励起波長を変化させた場合のUP発光(A)，LP発光(C)，及びくぼみの位置での発光(B)の寿命の変化を示している。横軸は励起光の波数を示している。励起光が励起子準位 E_T 付近にある場合，UP発光，LP発光の寿命は急に短くなっている。



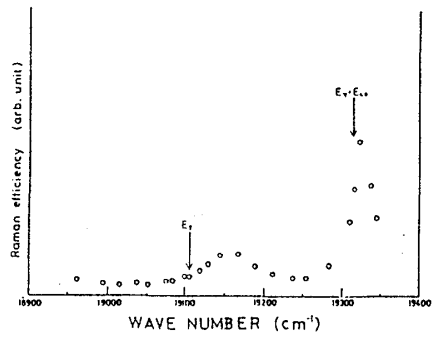
図Ⅳ－6
発光スペクトルの励起波長依存性



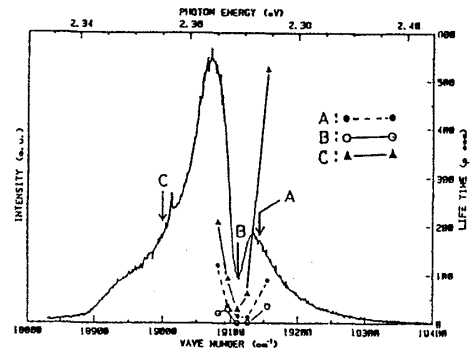
図Ⅳ－7
UP発光とLP発光の励起プロファイル



図Ⅳ－8
レイリー散乱の励起波長依存性
（ただし，入射光の偏光方向に対して垂直に偏光している成分のみを測定）



Ⅳ図Ⅳ－9
1 LOラマン線の励起波長依存性



図Ⅳ－10
UP発光，LP発光，及びくぼみの位置の発光の寿命の励起波長依存性
（横軸は励起光の波数，縦軸は発光寿命ののびを示す。A，B，Cの各点は観測した発光の位置を示す。）

§Ⅳ－3　発光強度及び寿命の励起強度依存性

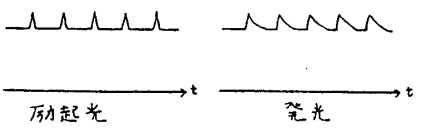
この節では77 KにおけるZnTeの発光について，発光強度及び発光寿命の励起強度依存性の測定について述べる。

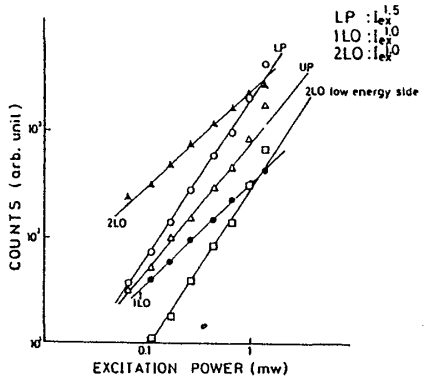
前節で述べたように励起波長が励起子準位E_T近傍に位置するとき，発光強度は著しく減少する。そこで514.5 nm線でバンド間励起した場合と，色素レーザーによりE_T近傍を励起した場合の各々について測定を行なった。また，モード同期によるパルス光（514.5 nm）励起の場合についても測定を行なった。なお，この節での測定においても，入射光を150 mmのレンズで試料上に集光した。スポットの面積は約10^{-3} cm^{2}である。

まず，バンド間励起時の結果を述べる。図Ⅳ－11は514.5 nm（19436 cm^{-1}）CW光を光源とした場合の発光及び2LO線の強度の励起強度依存性である。UP発光及びLP発光の強度はそれぞれ励起強度の1.5乗，1.2乗に比例している。一方2LOラマン線の強度は入射強度に比例している。また図Ⅳ－12は514.5 nmパルス光（半値巾約120 ps，パルス間幅約12 ns）を光源とした場合の，発光及び2LO線の励起強度依存性である。CW光の場合と同様，発光は励起強度に対しsuper linearに増大し，ラマン線はlinearに増大している。ただし，パルス光励起の場合はUP発光，LP発光は両方とも励起強度の1.7乗に比例し，CW光の場合と異なる励起強度依存性を示す。

図Ⅳ－13は図Ⅳ－12と同じ514.5 nmのパルス光励起によるLP発光の発光寿命の励起強度依存性である。発光寿命は励起強度の0.7乗に比例している。また，弱いCW光を重ねたレーザーで試料を励起し，時間分解測定を行なった（下図参図）。この場合に見られる発光は励

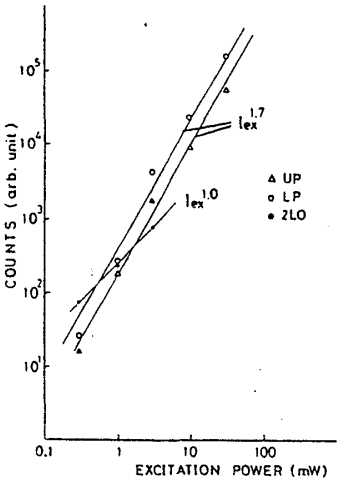
起光のCW成分による時間的に一様な発光と，励起光のパルス成分によるパルス状の発光より成る。この方法を用いて，LP発光の発光寿命のCW光強度依存性を測定し，図Ⅳ－14に示した。パルス光の強度がCW光にく





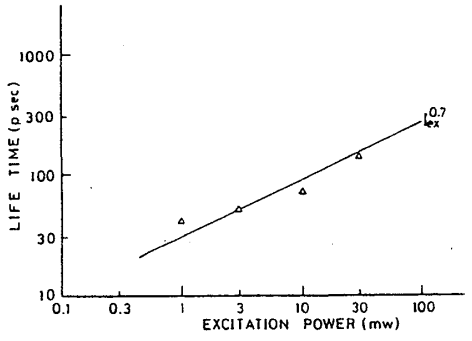
図Ⅳ－11

UP発光，LP発光，1LOラマン線，2LOラマン線及び2LOラマン線の低エネルギー側の発光の励起強度依存性（Ar^+ レーザー514.5 nm CW光による励起）



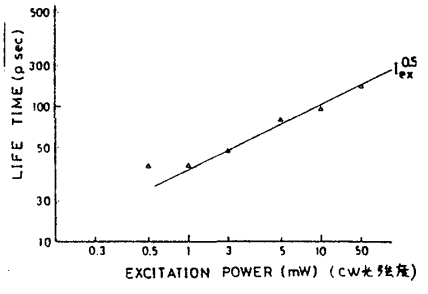
図Ⅳ－12

UP発光，LP発光及び2LOラマン線の励起強度依存性（Ar^+ レーザー514.5 nm モード同期光による励起）



図Ⅳ－13

パルス光（514.5 nm）によって励起した場合の発光寿命の励起強度依存性



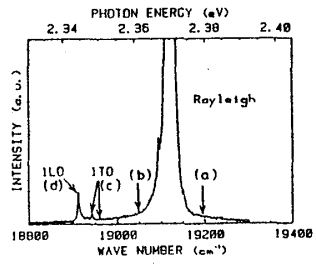
図Ⅳ－14

弱いパルス（514.5 nm，1 mW）とCW光（457.9 nm）を重ねたビームによって励起した場合の，発光寿命の，CW光強度依存性

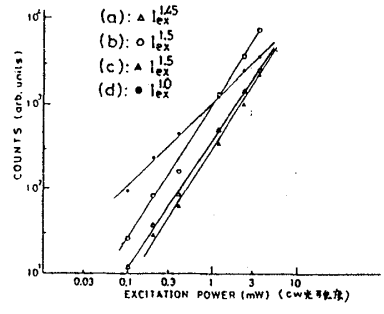
らべて十分弱い場合，パルス光の影響は無視でき，この測定によって得られる発光寿命はCW光のみで励起した場合の励起子の発光寿命を示していると考えてよい。横軸はCW光の強度で，縦軸は発光の寿命である。CW光の強度が強いときの発光寿命はCW光の強度の約0.5乗に比例している。このことから発光寿命も発光強度と同じく，CW光励起の場合とパルス光励起の

場合とで異なる依存性を示すことがわかる。図Ⅳ－14で行なった実験では，パルス光は514.5 nmだが，CW光にはそれより短い波長(457.9 nm)の光を用いている。これは実験上での便宜のためであるが，その正当性については考察でくわしく述べる。

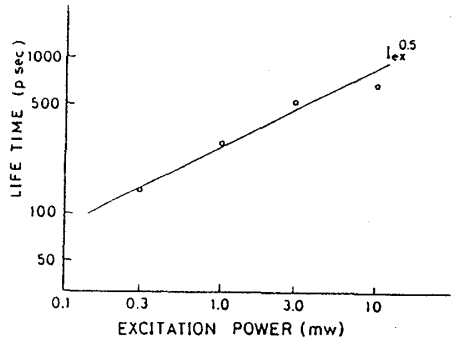
次に色素レーザーによって励起子準位E_Tを励起した場合の結果を述べる。図Ⅳ－15 (a)はE_Tを励起した場合の発光スペクトルである。ただし，この場合は発光量が少ないため，入射光の偏光方向と垂直な偏光を持つ光を測定し，散乱光の混入を少なくしている。この図中の各点の発光強度の励起強度依存性を図Ⅳ－15(b)に示す。各点の発光強度は励起強度の約1.5乗に比例している。また，ラマン線は励起強度の1乗に比例している。発光とラマン線の依存性はバンド間励起の場合の結果と一致している。また，図Ⅳ－16は図Ⅳ－14と同じく，弱いパルス光に強いCW光を重ねて測定したLP発光の発光寿命の強度依存性を示している。この実験より発光寿命はCW光強度の約0.5乗に比例しており，バンド間励起の場合に一致する。ただし，この実験においても，パルス光の波長はE_Tに一致させているが，CW光には514.5 nmを用いている。これも実験上での便宜のためであるが，その正当性については考察で述べる。



図Ⅳ－15, a
励起子準位を励起した場合の発光スペクトル



図Ⅳ－15, b
励起子準位を励起した場合の発光



図Ⅳ－16
弱いパルス光(19110 cm^{-1}, 0.3 mW)とCW光(514.5 nm)を重ねたビームによって励起した場合の，発光寿命のCW光強度依存性

図Ⅳ－16は図Ⅳ－13，図Ⅳ－14で行なった測定においては，「undope」を用いているが，図Ⅳ－16で行なった測定では「pure」を用いているということである。§Ⅳ－2で示したようにE_Tを励起した場合の発光の寿命はきわめて短い。CW光を重ねないときの寿命が短いときは，CW光を重ねて寿命をのばしてもそののびは小さい。3章でも述べたが，「pure」は「undope」とくらべて発光寿命が長いため，寿命ののびを測定することが容易である。従ってこの実験は「pure」を用いて行なった。図Ⅳ

－13，図Ⅳ－14で測定したバンド間励起での寿命が図Ⅳ－15(b)で測定したE_Tを励起した場合の寿命より短かくなっているが，これは試料のちがいのためである。

§Ⅳ－4　考　察

この節では§Ⅳ－1～§Ⅳ－3でまとめた実験結果を，励起子の拡散及び表面での再結合によって決まる励起子の空間分布関数と，励起子による発光の再吸収による効果とを用いて説明することを試みる。

4－1　励起子発光の形状と解釈

半導体結晶の励起子発光の形状は図Ⅳ－1のように2つの山を持つものが多く，ZnTeの他にもZnSe，CdSe，CdS，CdTe，GaAs，CuCl等が同様な発光形状を示す。その2つの山は励起子ポラリトンのUP分枝，LP分枝からの発光であると解釈されていた[6]。

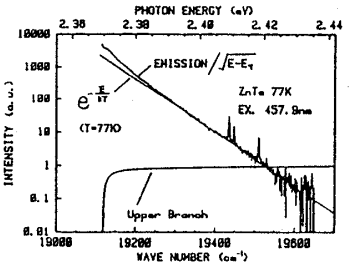
一方，Travnikovら[7]は，励起子の空間的な分布及び表面での励起子の再結合と再吸収の効果を考えて，数値計算によりZnTeの発光に近い形状を得た。この方法で彼らは，励起光が弱い場合，発光が2つの山でなく，励起子準位E_Tに1つのピークを持つという実験結果を説明した。

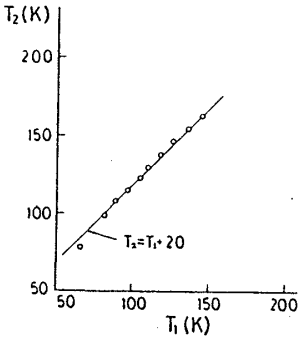
本論文での実験においては，以下の結果は2つの発光がUP・LP両分枝からの発光であると考えた場合説明が困難である。

UP発光と呼ばれる短波長側の発光は，UP分枝がほぼ光の分散と一致しているような高いエネルギーまで分布している。この領域ではUP分枝の状態密度がLP分枝にくらべて小さく，また表面での光への変換確率が高いため，ポラリトンがたまることは不可能である。一方，液体窒素温度あたりでのLP分枝のポラリトンが分枝上にボルツマン分布をしている場合，この領域まで発光がのびることは可能である。この可能性を調べるため，UP発光をLP分枝の状態密度で割ってみた。この領域でのLP分枝は励起子の分散$E(k)=E_T+\frac{\hbar^2}{2M}k^2$にほとんど一致するので状態密度は$\sqrt{E-E_T}$に比例する。図Ⅳ－17(a)はUP発光を$\sqrt{E-E_T}$で割ったもののlogプロットを示している。また直線は，$T=77$Kのボルツマン分布を示している。両者はひじょうによく合っている。従ってこの発光はLP分枝からの発光であると思われる。また図Ⅳ－17(b)はHe flow型クライオスタットを用いて，温度を変えてUP発光を測定し，それを$\sqrt{E-E_T}$で割ったものから求めた温度T_2を，試料の温度T_1に対してプロットしたものである。図では，T_2は常にT_1より20Kほど高いことを示している。この理由は，図Ⅳ－17(a)と図Ⅳ－17(b)の測定において，用いたクライオスタットが異なるためであると思わ

れる。図Ⅳ－17(a) で用いたクライオスタットは試料を直接液体窒素中にひたすタイプで，試料上にレンズで励起光を集光しても，焦点の温度は液体窒素温度に保たれていると考えてよい。一方，図Ⅳ－17(b) で用いたクライオスタットは熱伝導によって試料を冷却するタイプで，集光点の温度はまわりの温度にくらべてある程度高いと予想される。

以上のことより，UP発光は温度を反映したボルツマン分布をしていると考えられ，LP分枝からの発光であると解釈した。従って本論文では，発光におけるくぼみは励起子の再吸収によるものであるとして話を進めることにする。



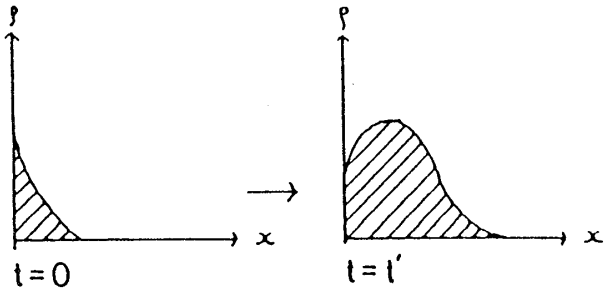


図Ⅳ－17

4－2　励起子の空間的分布と発光の再吸収

励起光によって結晶表面の近傍に生成された励起子は，結晶内部へ拡散していく（右図参照）。この励起子の拡散は1次元の拡散方程式

$$\frac{\partial u(x,\ t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 u(x,\ t)}{\partial x^2} - \frac{u(x,\ t)}{\tau_0} + f(x,\ t) \quad ①$$



に従うものと仮定する[8]。$u(x,\ t)$ は結晶表面からの深さ x，時刻 t での励起子の密度で，D は拡散定数，τ_0 は減衰時定数，$f(x,\ t)$ は励起光によって単位時間あたりにつくられる励起子の密度である。CW光励起の場合は，$u(x,\ t)$ 及び $f(x,\ t)$ は時間によらないため，①式で左辺＝0とした

$$0 = D\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} - \frac{u(x)}{\tau_0} + f(x) \quad ①'$$

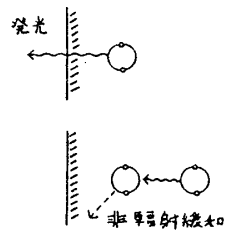
に従うものとする。

次に表面での境界条件を設定する。ただし，結晶表面を $x=0$ とし，x が正の方向に結晶が存在するものとする。結晶表面の性質はバルクのそれと大きく異なるため，表面近くに来た励起子は再結合を起こす。表面における励起子のつりあいから，境界条件は，

$$S \cdot u(0, t) = D \frac{\partial u(x, t)}{\partial x}\bigg|_{x=0} \qquad ②$$

となる。Sは速度の次元を持っており，表面での再結合速度と呼ばれる。左辺，右辺はそれぞれ表面領域における励起子の消失，流入を表している。①式（または①′式）と②式によって励起子の密度uは決定される。

次に励起子発光の再吸収について説明する[9),10)]（下図）。結晶の奥深くにある励起子が光に変わる場合，その光がそのまま結晶外に出て観測される以外に，その光が再び励起子となり，非輻射緩和などにより，消滅する過程がある。後者の過程は，励起子－光子相互作用が強い領域では無視できなくなり，この領域の励起子の発光効率の減少を引きおこす。これを励起子発光の再吸収と呼ぶ。



この再吸収により，深さxにある励起子から発光した光のうちで，表面に到達して観測されるものの割合は$e^{-K(\omega)x}$である。$K(\omega)$は吸収係数である。また，励起子は結晶中での各点で熱平衡になっており，$u(x, t)$は励起子のエネルギーによらないとする。このとき，励起子の空間分布関数$u(x)$が決まると，発光スペクトル$I(\omega)$は結晶と結晶外空間との界面の透過率を$I(\omega)$として，

$$I(\omega) \propto e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} T(\omega) K(\omega) \int_0^\infty e^{-K(\omega)x} u(x)\, dx \qquad ③$$

と表せる。吸収係数$K(\omega)$が入っているのは，これが励起子－光子相互作用の大きさを表すためである。

振動数ω'のレーザー光で励起した場合，①式の$f(x)$は，

$$f(x, t) = \alpha \cdot T(\omega')\, K(\omega')\, e^{-K(\omega')\cdot x} F(t)$$

と書ける。αはx，ω'によらない定数である。また，$F(t)$は励起光強度の時間変化を表し，CW光励起の場合には$F(t) \equiv 1$とおいた$f(x, t)$を$f(x)$とする。①式の解は，

$$\left[D\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau_0} - \frac{\partial}{\partial t} \right] g(x, x'; t, t') = -\delta(x - x')\, \delta(t - t')$$

を満たすグリーン関数$g(x, x'; t, t')$を用いて，

$$u(x, t) = \alpha \int_0^\infty dx' \int_{-\infty}^\infty dt'\, g(x, x'; t, t')\, f(x', t') \qquad ④$$

と表せる。また，定常状態の解$u(x)$も，

$$\left[D\frac{\partial^2}{\partial x^2}-\frac{1}{\tau_0}\right]g(x,\ x')=-\delta(x-x')$$

を満たすグリーン関数 $g(x,\ x')$ を用いて，

$$u(x)=\alpha\int_0^\infty \mathrm{d}x'\ g(x,\ x')\ f(x') \qquad ④'$$

と表せる。従って，

$$u(x,\ t)=\alpha\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'F(t')\int_0^\infty \mathrm{d}x'\ g(x,\ x';\ t,\ t')$$
$$\times\ T(\omega')\ K(\omega')\ \mathrm{e}^{-K(\omega')\cdot x'} \qquad ⑤$$

$$u(x)=\alpha\int_0^\infty \mathrm{d}x'\ g(x,\ x')\ T(\omega')\ K(\omega')\ \mathrm{e}^{-K(\omega')x'} \qquad ⑤'$$

と書ける。これらを③に代入して，

$$I(\omega,\ \omega',\ t)=\alpha\cdot\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t'F(t')$$
$$\times\int_0^\infty \mathrm{d}x\int_0^\infty \mathrm{d}x'\ g(x,\ x';\ t,\ t')\ T(\omega)\ T(\omega')\ K(\omega)\ K(\omega')$$
$$\times\ \mathrm{e}^{-K(\omega)\cdot x}\ \mathrm{e}^{-K(\omega')\cdot x'} \qquad ⑤$$

$$I(\omega,\ \omega')=\alpha\cdot\ \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}$$
$$\times\int_0^\infty \mathrm{d}x\int_0^\infty \mathrm{d}x'\ g(x,\ x')\ T(\omega)\ T(\omega')\ K(\omega)\ K(\omega')$$
$$\times\ \mathrm{e}^{-K(\omega)x}\cdot\ \mathrm{e}^{-K(\omega')x'} \qquad ⑤'$$

が得られる。

ここで，グリーン関数 $g(x,\ x';\ t,\ t')$ 及び $g(x,\ x')$ は x と x'について対称であるという性質を持つことを注意しておく。これは⑥式及び⑥′式における2重積分が ω と ω' について対称であることを意味する。これは発光スペクトルと励起プロファイルの形状の相似性を示唆する。

4－3　定常状態の解と発光スペクトル形状及び励起プロファイル

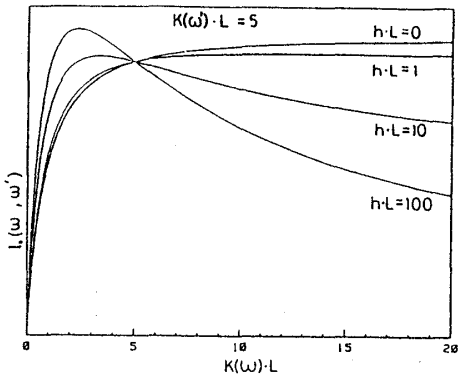
定常状態での式①′は解析的に解くことができる。拡散距離を $L=\sqrt{D\tau_0}$，$S/D=h$ とおくと，

$$I(\omega, \omega') = \alpha \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} T(\omega)\, T(\omega') \cdot I_0(\omega, \omega')$$

$$I_0(\omega, \omega') = \frac{(K(\omega)\cdot L)(K(\omega')\cdot L)(1+K(\omega)\cdot L+K(\omega')\cdot L+h\cdot L)}{(1+K(\omega)\cdot L)(1+K(\omega')\cdot L)(K(\omega')\cdot L+K(\omega)\cdot L)(1+h\cdot L)}$$

と書ける。

図Ⅳ－18(a)は $I_0(\omega, \omega')$ を $\alpha = K(\omega)\cdot L$ の関数とみた場合の形状である。各々の曲線は，$h\cdot L = 0, 1, 10, 100$ の場合で，$K(\omega')\cdot L$ は5に固定している。α は励起子と光子の相互作用強度に対応する吸収係数 $K(\omega)$ に比例する量である。$K(\omega)$ が小さい領域では，I_0 は $K(\omega)$ に比例する。しかし $K(\omega)$ が大きな領域では発光の再吸収がおこり，I_0 は $K(\omega)$ に比例しなくなる。ここで表面での再結合 h が0の場合は，再吸収による I_0 の飽和がおこるが，それでもなお，I_0 は $K(\omega)$ について単調増加関数であるため，この場合の発光のピークは $K(\omega)$ のピークに一致する。一方，表面での再結合が存在する場合は図に示すように，I_0 はある $K(=K_0)$ でピークを持つ。従って K_0 を境として，より大きな吸収係数に対しては I_0 はむしろ減少する。従ってこのような場合，吸収が K_0 より大きい領域において発光形状にくぼみを持つことになる。励起子による吸収は励起子準位 E_T でピークを持つと考えられる。従ってこの理論から，発光スペクトルにおける E_T でのくぼみを説明することができる。そこで，励起子の吸収を想定した $K(\omega)$ を用いて，いろいろな h, L について $I_0(\omega, \omega_0)$ の数値計算を行なった。その結果を図Ⅳ－18(b)に示す。A－1～A－3は L を固定し，h を変化させた図で，B－1～B－3は h を固定し，L を変化させた図である。A－1の中の点線は計算に用いた $K(\omega)$ である。ZnTe の励起子準位付近の正確な吸収スペクトルのデータがないため，以下の方法で $K(\omega)$ をつくった。



図Ⅳ－18. a

$I_0(\omega, \omega')$ の $(K(\omega)\cdot L)$ 依存性。$K(\omega')\cdot L$ は固定。

(1) $n=1$ の励起子吸収スペクトル $K_1(\omega)$ を Lorenzian

$$K_1(\omega) = \Delta_{LT}\frac{\omega_T\sqrt{\varepsilon}}{c}\cdot\frac{(\gamma/2)}{(\omega_T-\omega)^2+(\gamma/2)^2}$$

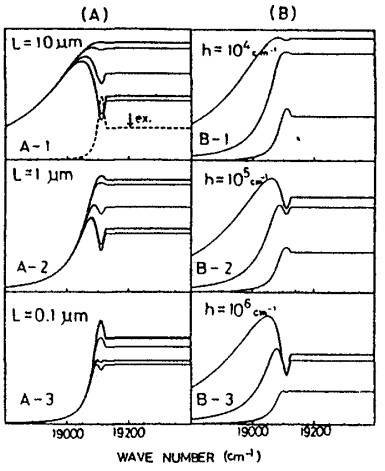
で近似する。$\omega_T = E_T/\hbar$，Δ_{LT} は縦横分裂である。また，77K でのダンピングエネルギー γ は0.036eV とした。

(2) $n=2\sim\infty$の励起子及びバンド間遷移による吸収を入れるため，高エネルギー側で$n=1$励起子の吸収がピークの半分になったところからは，一定の吸収があるものとする。実際，ZnTe と同じⅡ－Ⅵ族化合物半導体である。CdTeやCdSe の吸収スペクトルはほぼそのようになっている[11]。

図Ⅳ－18(b)の(A)，(B) より得られた結果を示す。

(A) 表面での再結合Sが小さい場合は，$I_0(\omega,\omega')$は励起子準位E_Tでピークを持つ。Sを大きくするに従い，E_Tでの値はしだいに小さくなり，$I_0(\omega,\omega')$はE_T の位置にくぼみを持つようになる。

(B) Sが大きいときは拡散距離Lを変化させてもくぼみは存在する。ただし，Lが大きくなるにつれてくぼみは大きくなる。また，Sが小さい場合，Lの大きな場合はE_Tでくぼみを持つが，Lが小さくなると，E_Tの位置がピークになる。



図Ⅳ－18. b

A…上から$S=0$，10^6，10^7，10^8，∞cm/s，$D=10^2$ cm^2/s

B…上から$L=10$ μm，1 μm，0.1 μm，$D=10^2$cm^2/s。

点線は用いた吸収スペクトル，↓は励起位置を示す。

次に数値計算の結果と実験結果の比較を行なう。図Ⅳ－13で示したように，励起強度を強くすることにより，励起子の寿命がのびる。また，拡散距離$L=\sqrt{D\tau}$であるから，寿命がのびることによりLも大きくなっていく。一方，図Ⅳ－2で，励起強度が弱いときは，発光スペクトルはE_Tの位置にピークを持ち，励起光の強度を上げていくと，E_Tの位置の発光は減少し，くぼみになる。この2つの実験結果は，上の(B)で述べたことと一致する。従って図Ⅳ－2の発光形状の変化は，図Ⅳ－13で示した寿命ののびによるものであることがわかる。また，図Ⅳ－2で示した形状変化は，「pure」サンプルには見られず，励起光を弱くしても，図Ⅳ－2における強励起の場合の形状しか見られない。これは，「pure」は「undope」にくらべて不純物が少ないため，寿命τ_0が長いからであろう。

以上，この$I_0(\omega,\omega')$により定性的には実験結果をうまく説明できた。しかし，定量的に比較すると，計算によって得たくぼみは実験に比べて浅い。計算の場合，くぼみの深さには限界があり，Sを大きくしてもLを大きくしてもその限界以上に深くはならない。この実験との差異の原因は不明である。

次にこの$I(\omega,\omega')$を用いて，励起プロファイルの考察を行なう。ω'は励起光の振動数だから，$I(\omega,\omega')$はω'について見ると，励起プロファイルを表している。一方，§Ⅳ－4－1で述べたように$I(\omega,\omega')$はボルツマン因子を除いて，ωとω'について対称である。従っ

て励起プロファイルと発光スペクトルはボルツマン因子だけ異なる。すなわち $I_L(\omega)$ を発光スペクトル，$I_E(\omega)$ を励起プロファイルとすると，

$$I_E(\omega) \propto I_L(\omega) / e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}}$$

なる関係が成立する。これを調べるため，図Ⅳ－7に示した励起プロファイルと，発光スペクトルを $e^{-\hbar\omega/KT}$ で割ったものを重ねて比較してみた。ω と ω' の対称性より，UP発光とLP発光のプロファイルを，それぞれの発光のピークを励起した発光スペクトルとを比較した。図Ⅳ－19(a)はUP発光の励起プロファイルと，19148 cm^{-1} 励起の発光スペクトルを $e^{-\hbar\omega/KT}$ で割ったものを比較したものである。また，図Ⅳ－19(b)はLP発光の励起プロファイルと19081 cm^{-1} 励起の発光スペクトルを $e^{-\hbar\omega/KT}$ で割ったものを比較したものである。この図では，(a)，(b)ともに励起プロファイルと（発光）÷ $e^{-\hbar\omega/KT}$ はよく合っていると言える。

4－4　時間を含んだ解と発光寿命

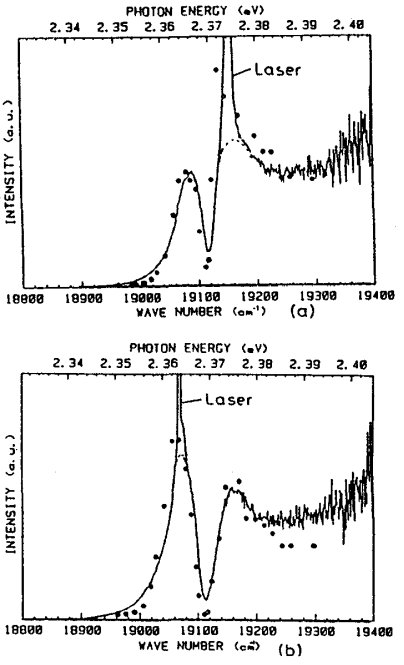
時間を含んだ式①のグリーン関数 $g(x, x'; t, t')$ は，

$$g(x, x'; t, t') = \frac{e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}}}{\sqrt{4\pi D(t-t')}}$$

$$\times \left[e^{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4D(t-t')}} \right.$$

$$\left. - 2h \int_0^\infty e^{-\frac{(x+x'+s)^2}{4D(t-t')}} e^{-hs}\, ds \right]$$

である。ただし，$h = S/D$ である。t と t' は $t-t'$ としてのみ入るので，$g(x, x'; t, t') = g(x, x' t-t')$ と書くと，⑥式は，



図Ⅳ－19

$$I(\omega, \omega', t) = \alpha \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{KT}} \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, F(t')\, G(\omega, \omega', t-t')$$

$$G(\omega, \omega', t-t') = \int_0^\infty dx' \int_0^\infty dx\, g(x, x', t-t')$$

$$\times T(\omega)\, T(\omega')\, K(\omega)\, K(\omega')\, e^{-K(\omega)x}\, e^{-K(\omega')x'}$$

と書け，パルス $F(t')$ と応答関数 $G(\omega, \omega', t-t')$ のコンボリューションで書ける。従っ

て以後，応答関数 G のみ議論する。

$G(\omega, \omega', t)$ を下のように2つに分ける。なお，$t'=0$ とおいた。

$$G(\omega, \omega', t) = T(\omega)\, T(\omega')\, e^{-\frac{t}{\tau_0}}\, G_0(\omega, \omega', t)$$

$$G_0(\omega, \omega', t) = \int_0^\infty dx' \int_0^\infty dx\, e^{-K(\omega')x'}\, e^{-K(\omega)x}\, K(\omega)\, K(\omega')$$
$$\times \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4Dt}} - 2h \int_0^\infty e^{-\frac{(x+x'+s)^2}{4Dt}}\, e^{-hs}\, ds \right]$$

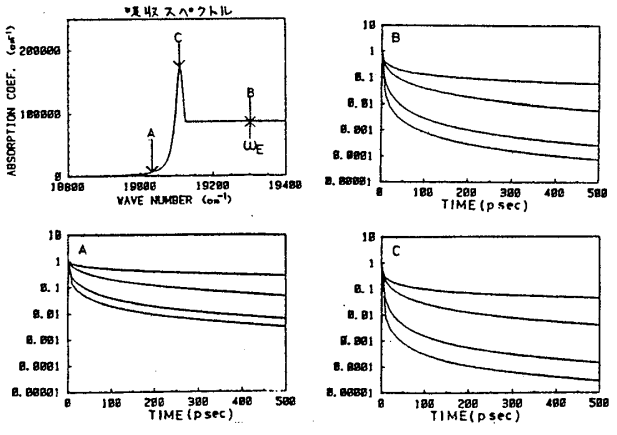
この G_0 の数値計算を $h=0,\ 10^4,\ 10^5, 10^6, \infty\ \mathrm{cm}^{-1}$ について行なった。$K(\omega)$ は §Ⅳ－4－3 で使った $K(\omega)$ を用いた。励起振動数も §Ⅳ－4－3 と同じく，$K(\omega)$ のピークの半分になる場所にした。発光の位置としては $K(\omega)=K(\omega')$，$K(\omega)=2\cdot K(\omega')$，$K(\omega)=0.1\cdot K(\omega)$ の三つの場合を選んで計算した。これらの位置は，UP発光，E_T，LP発光の位置に相当すると考えられる。また，拡散定数 D は，$100\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ とした。

この数値計算の結果を図Ⅳ－20に示す。この結果からわかった点を以下に示す。なお，実際の減衰はこれに e^{t/τ_0} をかけたものである。

(1) 表面での再結合速度 S を大きくすると，励起子の減少が速くなる。発光に寄与するのは再吸収の効果がきかない表面近くの励起子のみである。S が大きくなると表面での励起子の密度 $u(0, t)$ が小さくなり，発光の減少は速くなる。

(2) $K(\omega)$ が大きくなるにつれて，G_0 の減少は速くなっている。これは拡散によって励起子の分布が結晶の奥の方に行くため，再吸収の効果で発光量が減少していくようすを示している。

(3) G_0 の減少のようすは，2つの寿命をもつ指数関数に似た形で減衰する。この減衰時間はZnTeの減衰時間である数10psから1ns程度の領域にある。



図Ⅳ－20

発光の減衰の吸収係数による変化。4つの実線は上から $S=0, 10^6, 10^7, \infty\ \mathrm{cm/s}$，$D=100\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ である。

(2)の結果より，図Ⅳ－5で示した結果を定性的に説明することができる。数値計算で用いた吸収スペクトルの形が大体正しいとすると，寿命は吸収が大きいところで短くなるため，E_T より高エネルギー側では寿命が一定で，E_T 近傍では寿命が短くなり，E_T より低エネルギー側では再び寿命が長くなり，その長さは E_T の高エネルギー側の寿命より長いはずである。これは図Ⅳ－5の結果に一致している。

また，(3)で寿命が2つの成分を持つようになることを示した。この寿命の2成分性は図Ⅳ－3及び図Ⅳ－4に示した寿命の2成分性と一見一致しているように見える。しかし，図Ⅳ－4のデータでは吸収がほとんどない領域においても二成分の寿命を持っている。従って，この寿命の2成分性は，再吸収によるものではないことが結論できる。

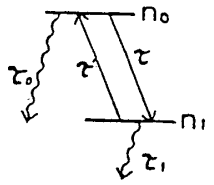
この寿命の2成分性は，束縛励起子の影響と考えられる。図Ⅳ－21は37KにおけるZnTeの発光スペクトルである。矢印で示した発光は温度を低くするに従って強くなっている。また，図Ⅳ－22は60Kにおける発光スペクトルとその寿命を示している[12]。この図では，束縛励起子の発光寿命が長いことを示している。このことより，E_T から $100\,cm^{-1}$ 下に寿命の長い束縛励起子準位が存在することを示している。

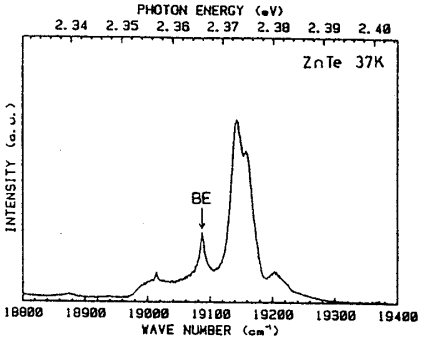
77Kでは，この束縛励起子は自由励起子と熱平衡になっていると考えられる。その場合，励起子の発光寿命は吸収がない場所でも2つの減衰時間を持つことができる。簡単のため，自由励起子準位を一つの準位としたモデルで，この2成分性を説明する。

自由励起子の数を n_0，束縛励起子の数を n_1 とし，n_0，n_1 の減衰寿命を τ_0，τ_1，$n_0 \rightarrow n_1$，$n_1 \rightarrow n_0$ の寿命を τ，τ' とすると，$r_0 = 1/\tau_0$，$r_1 = 1/\tau_1$，$r = 1/\tau$，$r' = 1/\tau'$ として，

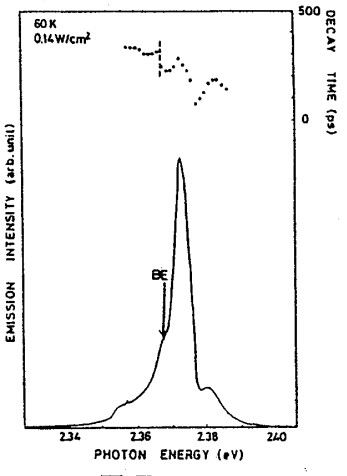
$$\dot{n}_0 = -(r_0 + r)n_0 + r'n_1$$

$$\dot{n}_1 = -(r_1 + r')n_1 + r n_0$$





図Ⅳ－21
37KでのZnTeの発光スペクトル。BEは束縛励起子の発光である。



図Ⅳ－22
60KにおけるZnTeの発光スペクトルと発光寿命。BEは束縛励起子の発光である。

が成立する。これを $n_0(0)=1$, $n_1(0)=0$ なる初期条件で解くと,

$$n_0(t)=A_+\,e^{-\gamma_+ t}+A_-\,e^{\gamma_- t}$$

$$\gamma_\pm=\frac{1}{2}\left[(\gamma_0+\gamma_1+\gamma+\gamma')\right.$$

$$\left.\pm\sqrt{(\gamma_0+\gamma_1+\gamma+\gamma')^2-4\left[(\gamma_0+\gamma)(\gamma_1+\gamma')-\gamma\gamma'\right]}\right]$$

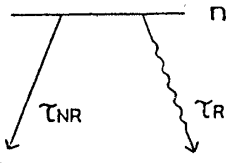
と表せる。ただし, n_0 と n_1 が熱平衡になる条件から, $\gamma'=e^{-\frac{\Delta E}{KT}}\cdot\gamma$ (ΔE は E_T と束縛励起子準位との差 $100\,cm^{-1}$) となる。このように束縛励起子を考慮に入れることにより, 寿命の2成分性が説明できる。実験では短い寿命は 150 ps, 長い寿命は 1200 ps だが, これは例えば $\tau_0=176$ ps, $\tau_1=1420$ ps, $\tau=1000$ ps で再現できる。しかし, 他の組合せも可能であり, この式から γ_0, γ_1, γ を決定することはできない。

最後に, この $G_0(\omega,\omega',t)$ を用いて, 発光寿命の励起波長依存性を議論する。時間を含んだ式①のグリーン関数は, 定常状態のグリーン関数と同様, ω と ω' について対称である。これによって図§Ⅳ－10のLP発光, UP発光の寿命の励起波長依存性を説明することができる。図Ⅳ－5で発光寿命は E_T のまわりで短くなっていた。これと ω と ω' の対称性より, 励起波長が E_T に近い場合にも, 寿命が短くなることが予想される。このことは図Ⅳ－10で示した実験事実に一致している。

4－5 トラップの存在と発光強度の励起強度依存性

通常, 結晶中には種々の不純物や格子欠陥が存在し, その中には励起子をトラップし, 輻射または非輻射再結合させるものもある。このようなトラップは通常1個につき1個の励起子しか捕獲できない。このトラップの存在により, 図Ⅳ－11, 図Ⅳ－12, 図Ⅳ－15で示した発光強度の励起光強度依存性の super linearity を説明することができる[13]。

励起光強度が弱く, 生成される励起子の密度が小さい場合, そのほとんどがトラップされ, 励起子の発光は弱い。また, この場合, 生成された励起子は急速に減少し, その減衰時定数は短い。励起光強度が強くなると, トラップのうちのある程度は励起子を捕獲し, トラップの効果を失なう。このトラップの飽和により, トラップの数は見かけ上少なくなる。従って発光強度は励起強度に対して super linear になる。また, 見かけ上トラップの数が少なくなると, 励起子の寿命も長くなる。



この super linearity のトラップによる説明においては, 励起子の寿命と発光強度には簡単な関係がある。励起子の発光による減

衰時定数を τ_R，トラップによる非輻射緩和寿命を τ_{NR}，励起強度を I_{ex}，発光強度を I_L とする。$t=0$ で励起子が n_0 つくられたとすると，発光量 I_L は，

$$I_L=\frac{1/\tau_R}{1/\tau_R+1/\tau_{NR}}\ n_0$$

である。本論文で用いた試料は不純物が多く，$\tau_{NR}\ll\tau_R$ であるため，

$$I_L\simeq\frac{1/\tau_R}{1/\tau_{NR}}n_0=\frac{\tau_{NR}}{\tau_R}n_0$$

となる。n_0 は I_{ex} に比例するため

$$I_L\propto\tau_{NR}\cdot I_{ex}\qquad\cdots\cdots\ \text{Ⓐ}$$

となる。

図Ⅳ－12で示したように，パルス光励起の場合，I_L は I_{ex} の1.7乗に比例する。このとき，Ⓐ式により，$\tau_{NR}\propto I_{ex}^{0.7}$ でなければならない。図Ⅳ－14で，パルス光励起によって求めた寿命は，励起強度の0.7乗に比例している。従って，発光の superlinearity は寿命ののびによるものであるといえる。

また，CW光励起の場合は，発光強度は励起強度の1.5乗に比例する。一方，図Ⅳ－13 で測定したCW光励起時の発光寿命は，励起強度の0.5乗に比例する。この場合もⒶ式の関係が成立する。さらに図Ⅳ－15で示した，励起子準位近傍を励起し，発光を減少させた場合でもⒶ式の関係が成立している。よって発光の寿命の superlinearity は励起子の寿命ののびだけによるものであることがわかった。また，§Ⅲ－1で述べたが，「pure」サンプルは「undope」サンプルに比べて発光効率が高いと同時に寿命も長い。これより，「undope」は「pure」とくらべて純度が悪く，より多くの不純物を含んでいると結論できる。

§Ⅳ－3で述べたが，CW光励起時の寿命測定において，CW光に異なる波長の光を用いた寿命ののびがトラップの飽和によるとすると，このCW光の効果はトラップの飽和に使う励起子を作る効果のみを持つことになる。従って励起子を多く作る波長の光であればどのような波長でもよいことになる。

4－6　ラマン散乱とレィリー散乱

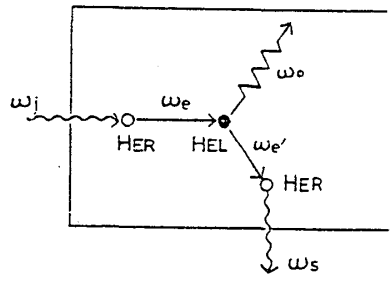
光が分子振動や固体の光学フォノン，プラズモン等との相互作用により散乱された場合をラマン散乱という。ここで扱うのは縦光学フォノン（LO phonon）による散乱である。n 個の縦光学フォノンを放出した散乱光は nLO ラマン線と呼ばれる。励起波長が励起子準位付近に

ある場合のラマン散乱は，励起子の状態を中間状態とする散乱過程が支配的であると考えられている。従って縦光学フォノンを1個放出する散乱確率Wは以下のように書ける[14]。

$$W=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\sum_{ee'}\frac{<\omega_s,\omega_0|H_{ER}|\omega_{e'}\omega_0><\omega_{e'}\omega_0|H_{EL}|\omega_e 0><\omega_e,0|H_{ER}|\omega_i,0>}{(\omega_e'+\omega_0-\omega_i)(\omega_e-\omega_i)}\right|^2$$

$$\times\ \delta(\omega_i-\omega_0-\omega_s)$$

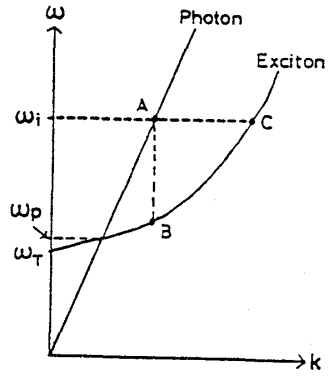
ω_i，ω_s はそれぞれの振動数をもつ光，ω_e，ω_e' はそれぞれの振動数を持つ励起子，ω_0 は縦光学フォノンの振動数である。また，H_{ER} は励起子－光子相互作用，H_{EL} は励起子－格子相互作用である。この式は，入射した光がH_{ER}によって励起子となり，この励起子が走行中にH_{EL}によってフォノンを放出し，それが再びH_{ER}によって光となる過程を表している。



右図は励起子と光の分散を示したものである。Wに含まれる行列要素は，波数ベクトルの保存しないものについては0になる。従ってWの中の因子

$$W_1=\frac{<\omega_e,0|H_{ER}|\omega_i,0>}{\omega_e-\omega_i}$$

は図中のA点の光子とB点の励起子のようにkベクトルの合致した場合のみ，値をもつことができ，A点とC点ではエネルギー的には共鳴してもWに寄与しない。この制限のため，この因子が共鳴するのはω_iが図中のω_Pに一致した時のみである。一方，W中の因子



$$W_2=\frac{<\omega_s,\omega_o|H_{ER}|\omega_{e'}\omega_o>}{\omega_e'+\omega_o-\omega_i}$$

については，一見いろいろなω_iについて共鳴が可能であるように見える。しかし，実は$\delta(\omega_i-\omega_0-\omega_s)$があるため，$\omega_i=\omega_s+\omega_o$の条件を満たす場合のみが$W$に寄与する。これを考えると

$$W_2=\frac{<\omega_s,\omega_o|H_{ER}|\omega_e'\ \omega_o>}{\omega_e'-\omega_s}$$

となり，W_1と同様，$\omega_s=\omega_e'=\omega_P$の場合，すなわち，$\omega_i=\omega_P+\omega_o$の場合のみ共鳴することになる。

このようにWが共鳴増大するωは$\omega_i=\omega_P$（入射光共鳴）の場合と，$\omega_i=\omega_P+\omega_o$（散乱光共鳴）の場合が存在する。

図Ⅳ－9では入射光エネルギーが$E_T+\hbar\omega_o$のとき，ラマン線は共鳴増大している。光子の分散は励起子の分散にくらべて傾きが大きいため$\omega_P\approx\omega_T$としてよい。従ってこの共鳴光は散乱光共鳴による光である。

入射光エネルギーがE_Tのとき，期待される入射光共鳴は見られない。この理由は，励起光の振動数がE_Tの近いところでは，吸収係数が大きくなり，みかけのラマン散乱効率を小さくするためであると考えられる。

次にレィリー散乱について述べる。図Ⅳ－10で示したレィリー散乱はへき開して間もない，きれいな結晶面を用いて行なっている。また，入射光の偏光方向と垂直な偏光をもつ散乱成分を測定している。この散乱は励起子準位E_Tで共鳴増大することから，表面の不均一性による散乱ではなく，結晶内部の性質による散乱光である。結晶中の不純物や欠陥によるポテンシャルは励起子を捕獲するのみならず弾性散乱する効果をもつ。従ってこの光は，励起子準位を中間状態とする，不純物による散乱光であると考えられる。

この場合の散乱確率Wは，上のラマン散乱確率Wにおいて，H_{EL}のかわりに励起子－不純物相互作用H_{EI}を考え，また，弾性散乱であることより，$\omega_o=0$とおくことにより得られる。すなわち，

$$W=\frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\sum_{ee'}\frac{<\omega_s|H_{ER}|\omega_{e'}><\omega_{e'}|H_{EL}|\omega_e><\omega_e|H_{ER}|\omega_i>}{(\omega_e'-\omega_i)(\omega_e-\omega_i)}\right|^2\times\delta(\omega_i-\omega_s)$$

である。

ラマン散乱の場合と同様，因子

$$\frac{<\omega_e|H_{ER}|\omega_i>}{\omega_e-\omega_i}$$

は$\omega_i=\omega_T$で共鳴し，因子

$$\frac{<\omega_s|H_{ER}|\omega_e'>}{\omega_e'-\omega_i}\delta(\omega_i-\omega_s)$$

は$\omega_s(=\omega_i)=\omega_T$で共鳴する。従ってレィリー散乱の場合，$\omega_i=\omega_T$で入射光，散乱光両共鳴が起こる。これは図Ⅳ－8で示した結果に一致している。

§Ⅳ－5　結　論

以上の考察から，以下のことが分った。

(1) 77K での ZnTe の発光の以下の性質は，励起子による発光の再吸収による効果及び表面での励起子の再結合による効果によって理解できることが分った。

- ○ 励起強度が大きい場合，発光スペクトルは励起子準位 E_T でくぼみを持つ。一方，励起強度が小さい場合，発光スペクトルは E_T でピークを持つ。
- ○ 発光の励起プロファイルと発光スペクトルをボルツマン因子で割ったものは同じ形をしている。
- ○ 発光の寿命は励起子準位 E_T で短くなっている。
- ○ 励起波長が E_T に近いところでは，発光の寿命が短くなる。

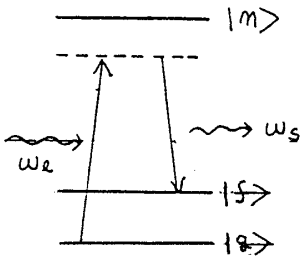
(2) ZnTe の発光は励起強度に対して superlinear に増大する。この原因は，励起強度を大きくすると，励起子の寿命がのびることによる。この寿命ののびは励起子が不純物にトラップされる効果及びそのトラップの飽和によって説明される。

(3) クライオスタットや結晶表面からの散乱光を注意深く取り除くことにより，結晶中の不純物によると思われるレィリー散乱が観測される。このレィリー散乱はラマン散乱と同じく，励起子準位 E_T で共鳴して増大する。

第Ⅴ章　励起子ポラリトンにおける共鳴ラマン散乱とルミネッセンス

§Ⅴ－1　離散系におけるラマン散乱とルミネッセンス

物質に振動数 ω_l の光が入射し，物質の状態が $|g\rangle$ から $|f\rangle$ ($\neq|g\rangle$) に遷移して



$$\omega_s = \omega_i - \omega_{fg} \quad (\omega_{fg} = \omega_f - \omega_g)$$

の光が放出される過程を一般にラマン散乱と呼ぶ。この散乱確率を W とすると，

$$W \propto \left| \sum_n \left(\frac{\langle f|\mu|n\rangle\langle n|\mu|g\rangle}{\omega_{ng} - \omega_l - i\gamma_{ng}} + \frac{\langle f|\mu|n\rangle\langle n|\mu|g\rangle}{\omega_{ng} - \omega_s - i\gamma_{ng}} \right) \right|^2 \times \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_{fg})$$

と書ける。$|n\rangle$ は中間状態で，$\omega_{ng} = \omega_n - \omega_g$，$\mu$ は電気双極子モーメントである。この式では散乱は $|g\rangle$から $|n\rangle$に遷移し，その後，$|f\rangle$ に遷移する形をとっている。ただし，

$|n>$ はエネルギーを保存せず，$g \rightarrow n$ の遷移は virtual な遷移と呼ばれる。このような場合 $g \rightarrow n$，$n \rightarrow f$ の遷移は一つながりな過程として考えられる。この遷移は物質と光との相互作用 μ を2個含むため，二次光学過程と呼ばれる。

一方，光が物質に吸収され，物質の状態が $|g>$ からある一つの状態 $|n>$ に遷移したのち，振動数 ω_{nf} の光の放出をともなって状態が $|n>$ から $|f>$ に遷移した場合，この光は一般にルミネッセンスと呼ばれる。ラマン散乱はその振動数が $\omega_i - \omega_{fg}$ で表されるので，励起光の振動数 ω_i を動かすと，ラマンバンドもそれに従って動く。一方，ルミネッセンスバンドの振動数は ω_{nf} で表されるので，ω_i を動かしても変わらない。

ω_i を ω_{ng} に近づけた場合，W の中の

$$\frac{<f|\mu|n><n|\mu|g>}{\omega_{ng} - \omega_e - i\gamma_{ng}}$$

の項が共鳴的に増大する。この場合のラマン散乱は共鳴ラマン散乱と呼ばれる。ちょうど共鳴した場合は，ルミネッセンスと共鳴ラマン散乱はどちらも振動数 ω_{nf} をもつため，両者の関係及び区別についてはいろいろ議論がなされ，現在でも人によって解釈が異なる。本論文では両者を下のように定義する[15]。

共鳴光 ω_l が物質に吸収された後，何ら擾乱を受けずに再び放出した場合，この過程は一つながりのコヒーレントな過程であると解釈できる。このような過程を散乱と呼ぶことにする。

また擾乱を受けた場合は dephasing のため上のような位相関係はなくなり，発光が起こると解釈することができる。このような光をルミネッセンスと呼ぶ。

この散乱とルミネッセンスは，パルス光励起の場合の時間応答に差が出る。ラマン散乱は，非共鳴の場合にはレーザーパルスに追従した時間応答を示し，共鳴では位相緩和時間 T_2 で減衰する。一方，ルミネッセンスは分布緩和時間 T_1 で減衰する。

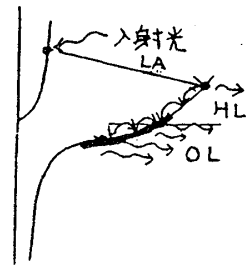
§Ⅴ－2　励起子ポラリトンにおける共鳴ラマン散乱とルミネッセンス

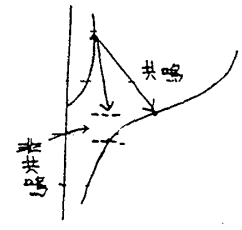
前節では離散系におけるラマン散乱とルミネッセンスの区別について述べた。しかし，励起子ポラリトンでは連続な状態をとる系であるため，両者の区別はさらに難かしくなる。

離散系においては，入射光の振動数を動かすとそれに追従して動くのがラマン散乱，動かないのがルミネッセンスであった。しかし，準位が連続的に分布している場合はルミネッセンスの中にも励起振動数に追従する成分が存在する。

ポラリトンの分枝上につくられた励起子は，フォノン散乱をうけながら分枝上を動き，ボトルネック領域に熱分布する。このとき，熱分布する途中において発光したものを Hot lumi－

nescence (HL)，熱分布が完了してから発光したものを Ordinary luminescence (OL) と呼ぶ。OLは励起エネルギーを変えても，その位置は変わらないが，HLは励起エネルギーに追従して動く。このHLはちょうど，nLOラマン線と同じ位置に強くなるため，両者の区別が問題になるわけである。また離散系の場合には，系の擾乱において，エネルギー緩和をともなわない擾乱過程が存在する。原子，分子においては衝突，溶液中の色素においては，溶媒分子の衝突がそれに相当する。しかし，励起子ポラリトンにおける系の擾乱は，格子欠陥によるものを除けばフォノン散乱だけによるといってよい。ポラリトンでは準位が連続なため，散乱される先に必ず共鳴する準位が存在する。従ってポラリトンはフォノンに散乱されると，異なるエネルギーのポラリトンになる。この場合，dephasingという概念が有効かどうかはよくわからない。





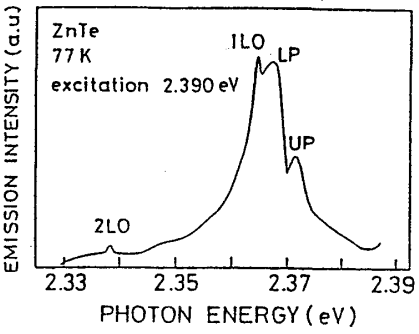
これについて相原[16]らは，2LO線の時間特性が励起光のエネルギーによって変化することを理論的に示した。この理論によると，励起光のエネルギーを $\hbar\omega_{EX}$，励起子準位を $\hbar\omega_T$，ラマン線のエネルギーを $\hbar\omega_{LO}$ とすると，$\omega_{EX} > \omega_T + \omega_{LO}$ のときは2LO線はレーザーと同じ時間特性を示すため，ラマン散乱であると言っている。また $\omega_{EX} < \omega_T + \omega_{LO}$ の場合は，2LO線の減衰時間は中間状態の励起子の分布緩和時間に一致するため，2LO線はHLであると結論している。

実際，Cu_2O において，励起子準位に共鳴するラマン線が，分布緩和時間 T_1 で減衰することが実験的に示された[17]。従ってこの光はラマン散乱ではなくHLであることが確認された。

そこで本研究では試料をZnTeとし，中間状態を分布緩和時間が長いであろうと予想されるボトルネック領域にとり，2LOラマン線の寿命の測定を行なうことにより，ボトルネック領域の分布緩和時間の測定を試みた。この実験結果と考察を次節に述べる。

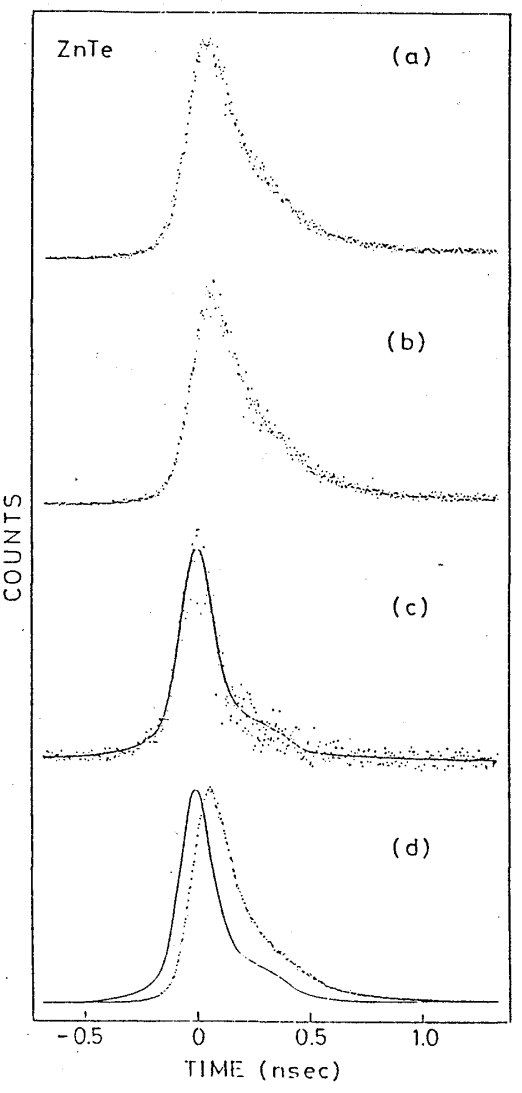
§Ⅴ－3　実験結果及び考察

図Ⅴ－1はCWモード同期色素レーザーを用いて，ボトルネック領域に1LO線がくるように励起波長を設定した場合の発光スペクトルである。また図Ⅴ－2はこの場合の発光の時間特性で，(a)は2LO線の位置での鋭い線＋バックグラウンドの発光，(b)は2LO線に近い位置での発光，(c)の実線は励起に用いたパルス形状である。一方(c)のドットは(a)から(b)を引いたもので2LO線の位置での鋭い成分のみ寿命を示す。(d)の実線は(c)の実線と同じくレーザー光のパルスで，ドットは1LO線の近傍での発光の時間特性で約70psの寿命を持っている。前



図Ⅴ－1

1LO線がボトルネックに位置する場合の発光スペクトル



図Ⅴ－2

図Ⅴ－1で示した発光の寿命
(a) 2LO線での鋭い線＋バックグラウンドの寿命　(b) 2LO線の横の発光の寿命　(c) (a)－(b)とレーザー　(d) 1LO線の横の発光寿命とレーザー

章で明らかになったように，ボトルネックより上でポラリトンは準熱平衡状態にある。従ってこの発光寿命 τ^{-1} はホラリトンが光に変わる寿命を τ_R^{-1}，不純物等にトラップされる寿命を τ_{NR}^{-1} とすると，$\tau = \tau_{NR} + \tau_R$ で表せる。これと比較すると，(c) に示した2LO線の減衰時間は明らかに短い。両者の寿命が異なることから，ボトルネックにおけるポラリトンの緩和の原因としては，ポラリトンが光に変ったり，不純物にトラップされる緩和よりもポラリトンブランチ内でのフォノン散乱による緩和が支配的であることがわかる。また，2LO線の減衰時間が分解能（～10ps）以下であることから，フォノン散乱による寿命 $\Gamma^{-1} < 10$ ps であると考えられる。このことからも，ポラリトンが準熱平衡状態にあることがわかる。

このことに関連して，77Kにおける縦音響及び縦光学フォノン散乱確率をZnTeの物性定数をもとに計算した。ただし，横音響フォノン及び横光学フォノンは無視した。ポラリトンは励起子成分と光子の成分の両方を含んでおり，ポラリトンとフォノンとはこの励起子成分を使って相互作用する。励起子と縦音響フォノンとは変形ポテンシャル

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\mu}}\, q^{1/2}\,(E_c\, q_c - E_v\, q_h) \times \begin{cases} \sqrt{n_q} & \text{吸収} \\ \sqrt{n_q + 1} & \text{発光} \end{cases}$$

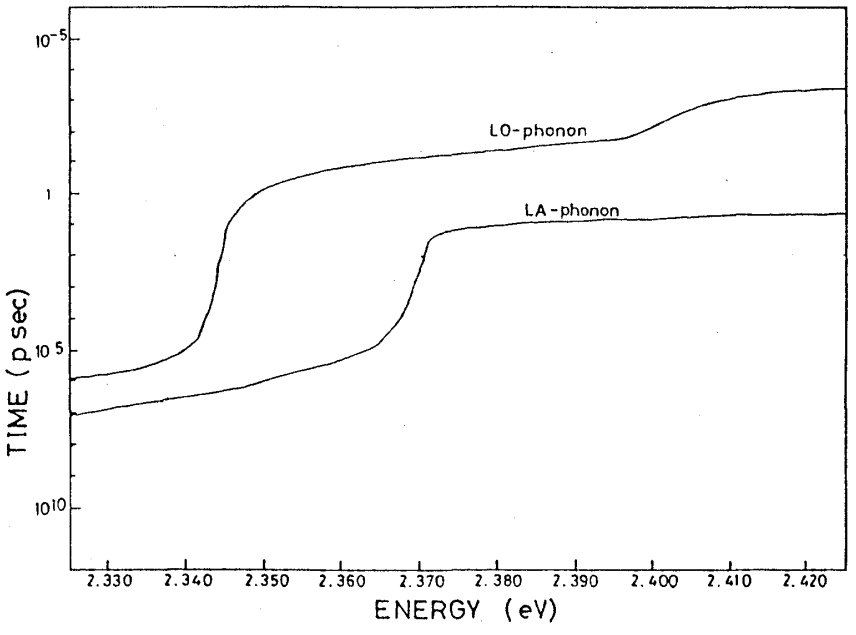
によって相互作用する[18]。 ρ は結晶の密度， u はフォノンの速度， E_c と E_v は伝導帯と価電子帯の一電子変形ポテンシャルである。 n_q は波数 q のフォノンの数， q_e ， q_r は電子と正孔の電荷分布のフーリェ変換で

$$q_e = \left[1 + \left(\frac{m_h}{m_e + m_h}\frac{q a_B}{2}\right)^2\right]^{-2}, \quad q_h = \left[1 + \left(\frac{m_e}{m_e + m_h}\frac{q a_B}{2}\right)^2\right]^{-2}$$

a_B は励起子のボーア半径， m_e ， m_h は電子，正孔の有効質量である。また縦光学フォノンとは Frölich interaction を通じて相互作用する。この相互作用は

$$\frac{1}{q}\left[\frac{2\pi\hbar\omega_{LO}e^2}{V}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]^{1/2}(q_e - q_h)\begin{cases}\sqrt{n_q} & \text{吸収}\\ \sqrt{n_q + 1} & \text{放出}\end{cases}$$

で表される。 V は結晶の体積， ω_{LO} は縦光学フォノンの振動数である。この計算を図Ⅴ－3に示す。



図Ⅴ－3

ポラリトンのフォノンによる散乱確率 τ。横軸はポラリトンのエネルギー，縦軸は τ^{-1} を示す。

この図ではボトルネック付近での縦音響フォノンによる緩和時間は $10^4 \sim 10^5$ ps と長い。これは一見実験事実に反しているように見える。しかし，この領域では縦光学フォノンによる散乱が支配的である。しかも，このエネルギー領域では縦光学フォノンの吸収による散乱が支配的であるため，励起光によってつくられたポラリトンが縦光学フォノンを放出してこの位置

にやってきても，すぐに縦光学フォノンをすってもとの位置にもどることになる。従って励起光の位置での縦音響フォノンによる散乱も問題になってくるわけである。図ではこの励起エネルギーの位置での縦音響フォノン散乱による寿命は数 ps 程度である。従って実験で得られた2LO線の減衰時間はこの時間が測定されたと考えられる。

この章の結論として，ボトルネックに中間状態を位置させた場合の2LO線の減衰は，入射光のエネルギー位置での音響フォノン散乱時間が反映して減少することがわかった。

謝　辞

櫛田教授には，この2年間理解の遅い僕を忍耐強く御指導頂きました。その御陰でなんとか修士論文を書き上げることができました。心から感謝いたします。

また，助手の栗田先生には研究の細部にわたって御指導頂き，言葉では言い尽せないなど御世話になりました。

斎宮先生にはしばしば有益な助言を頂き実験を行なう上で大変に参考になりました。

また，ZnTe結晶を提供して頂いた大阪大学工学部の中島先生に深く感謝致します。

最後に2年間，僕の研究及び生活をささえてくださったすべてのみなさんに感謝致します。

参　考　文　献

(1) *Semiconducting II–VI, IV–VI and V–VI compounds,* Plenum Press.
(2) 青木昌治：応用物理　第37巻（1968）296.
(3) 豊沢豊：物性 Ⅱ（現代物理学の基礎・7）岩波書店
(4) 木下修一・櫛田孝司：固体物理 **17**（1986）272.
(5) J. J. Hopfield, D. G. Thomas: Phys. Rev. **132** (1963) 563.
(6) S. Suga, T. Koda: Phys. Stat. Sol. (6) **66** (1974) 255.
(7) V. V. Travnikov, V. V. Krivolapchuk: Sov. Phys. Solid State **24** (1982) 547.
(8) V. M. Agranovich, M. D. Galanin: *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter* North-Holland.
(9) H. Nishimura, T. Yamaoka, K. Hattori, A. Matsu, K. Mizuno: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4370.
(10) B. Sermage, M. Voos: Phys. Rev. B **15** (1977) 3935.
(11) J. Dillinger, Č. Koňak, V. Prosser, J. Sak, M. Zvára: Phys. Status Solidi **29** (1968) 707.
(12) 大槻朋子：大阪大学理学部修士論文，1984.
(13) F. Cardon, R. H. Buse: J. Appl. Phys. **13** (1964) 3344.
(14) 中村新男　固体物理　**14**（1979）665.

(15) 櫛田孝司　固体物理　**15**（1980）57.

(16) M. Aihara, A. Kotani: Solid State Comm. **46** (1983) 751.

(17) J. S. Weiner, P. Y. Yu: Solid State Comm. **50** (1984) 493.

(18) *Light Scattering in Solids III* (Vol. 52) (Springer-Verlag)