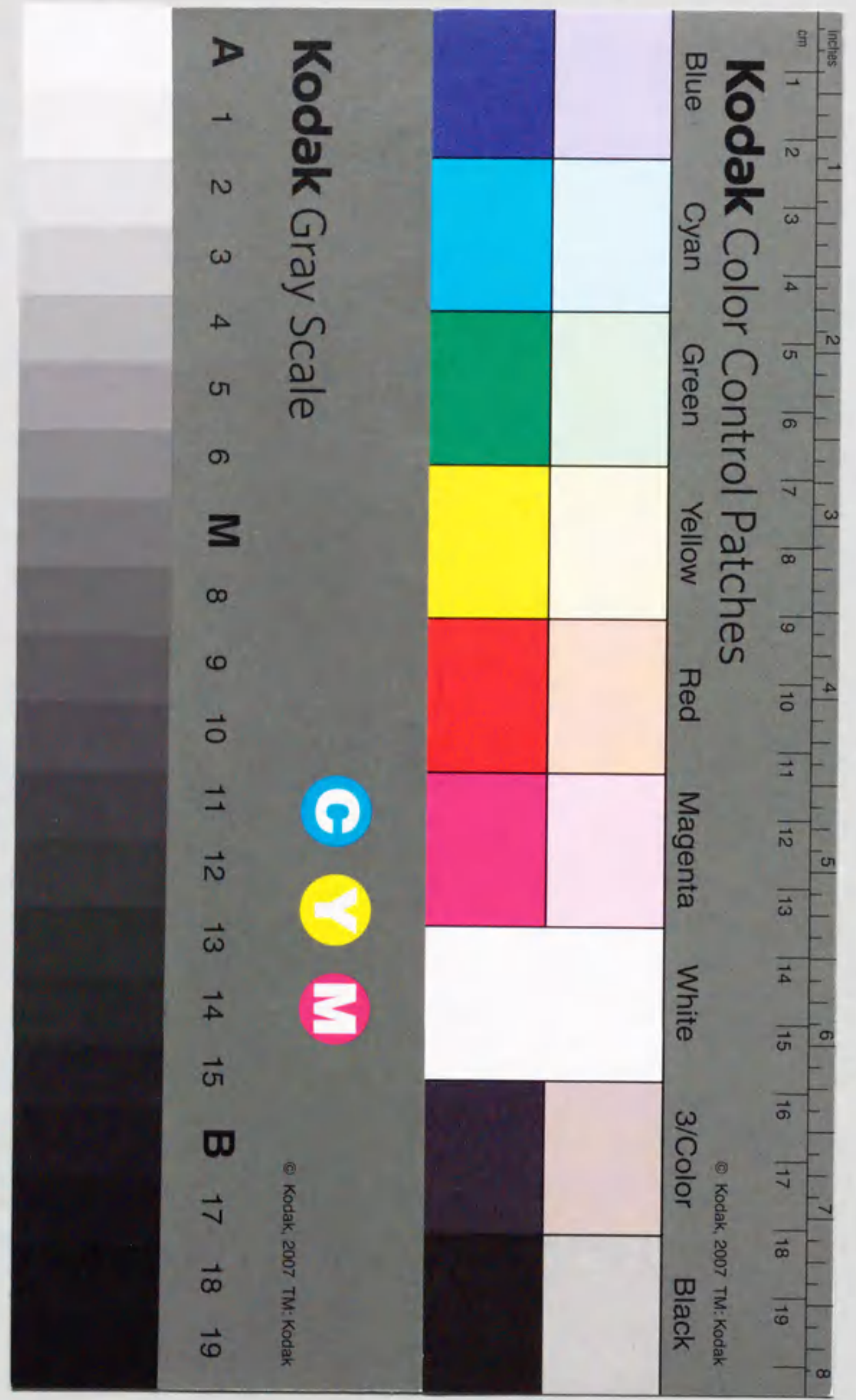


報告番号 4301 号

# ハロゲン化銅ナノ結晶の超高速 コヒーレント過渡現象に関する研究

大村 英樹





①

ハロゲン化銅ナノ結晶の超高速  
コヒーレント過渡現象に関する研究

名古屋大学大学院 工学研究科  
結晶材料工学専攻  
博士課程後期課程  
大村 英樹



# 目次

第1章	はじめに	5
第2章	コヒーレント過渡現象と半導体ナノ結晶	8
2.1	コヒーレント過渡現象	8
2.1.1	コヒーレント過渡現象と位相緩和	8
2.1.2	縮退4光波混合	14
2.1.3	量子ビート	22
2.1.4	非マルコフ的位相緩和	24
2.2	量子サイズ効果	35
2.2.1	緒言	35
2.2.2	励起子	36
2.2.3	音響フォノン	42
2.2.4	励起子-音響フォノン相互作用	44
2.3	CuClのバンド構造と励起子パラメーター	48
第3章	実験方法	50
3.1	ナノ結晶の作製	50
3.2	ナノ結晶のサイズ測定	52
3.3	光吸収スペクトルの測定	55
3.4	コヒーレント過渡現象の測定	57
3.4.1	光源	57
3.4.2	測定系	58

第4章	CuClナノ結晶における閉じ込め励起子の非マルコフ的位相緩和	62
4.1	実験結果	62
4.1.1	吸収スペクトル	62
4.1.2	位相緩和のサイズ依存性	67
4.1.3	位相緩和の温度依存性	75
4.2	考察	79
4.2.1	位相緩和の2成分的減衰挙動	79
4.2.2	ストカスティックモデルによる解析	84
4.2.3	位相緩和のメカニズム	91
4.2.4	熱浴の相関時間 $\tau_c$	103
4.2.5	ダイナミカルモデルに基づいた考察	107
4.3	本章のまとめ	111
第5章	CuClナノ結晶における閉じ込め励起子の量子ビート	113
5.1	実験結果	113
5.2	考察	120
5.3	本章のまとめ	127
第6章	結論	128
	謝辞	130
	参考文献	132



## 概要

本論文は、I-VII族の化合物半導体であるハロゲン化銅ナノ結晶のコヒーレント過渡現象に関する研究結果を述べたものである。サイズが数〜数十ナノメートルの銅ハライドナノ結晶をバンドギャップの大きいマトリックスに埋め込んだ場合、電子や正孔はマトリックスのつくるポテンシャルに閉じ込められ、電子、正孔の波動性に伴う量子効果が現われる。また格子振動もナノ結晶中に閉じ込められるため、離散的な振動モードとなる。本論文は、このような銅ハライドナノ結晶を対象として、レーザー光によって過渡的に生成される光励起状態のコヒーレンスの緩和現象と量子サイズ効果との関係を明らかにすることを目的として行なわれた。以下に本論文で得られた結果の要旨について述べる。

第1章では、本研究の背景について述べ、目的を明らかにした。光励起状態の緩和過程には、励起状態が再び基底状態にもどる分布の緩和と、フォノンとの衝突などにより励起状態の位相が乱される位相緩和とよばれる2種類の緩和が存在する。位相が緩和する時定数より短い時間内では、励起状態は励起光と同じ位相を持つ分極として振る舞う。光励起状態のコヒーレンスが関与する過渡的な現象はコヒーレント過渡現象と呼ばれている。半導体バルク結晶や分子性結晶では、種々の励起状態の位相緩和とそれに対する格子振動の役割などがフォトンエコー、縮退4光波混合法などの非線形分光法によって調べられている。ナノ結晶では、II-VI族半導体であるCdSeのナノ結晶のコヒーレント過渡現象の研究がこれまでに進められている。しかし、ナノ結晶とマトリックスの界面に存在するダングリングボンドや、欠陥に電子、正孔が捕獲されるといった外因的な効果のため、ナノ結晶特有のコヒーレント過渡現象やそれに対する電子、正孔及びフォノンの量子閉じ込め効果の役割は明らかにされていない。本論文の研究目的は、I-VII族化合物半導体であるCuClナノ結晶を対象として、フェムト秒からピコ秒領域におけるコヒーレント過渡現象を観測し、電子系、格子系の閉じ込め効果と位相緩和過程との関係を明らかにすることである。

第2章では、本研究の理論的背景として、コヒーレント過渡現象である位相緩和、量子

ビート、非マルコフ的位相緩和の基礎、ナノ結晶における量子閉じ込め効果、及び、本研究で対象としたCuCl半導体の種々の物質パラメーターについて述べている。

第3章では、本研究で用いたCuClナノ結晶の作製とその評価方法、及びコヒーレント過渡現象の測定方法である縮退4光波混合法について述べている。Cu<sup>+</sup>イオン、Cl<sup>-</sup>イオンを含むガラスを熱処理し、ガラス中にCuClナノ結晶として析出させることによって、サイズの異なる結晶試料を作製した。熱処理の温度と時間を変えることによりナノ結晶半径Rを制御して、2.7 nm から 23 nmの範囲の試料を得た。ナノ結晶の半径は、X線回折法によって決定された。縮退4光波混合によってコヒーレント過渡現象を観測するために、パルス幅200fs、パルスエネルギー10μJのフェムト秒パルスレーザーを用いた。縮退4光波混合信号の周波数分解を行なうスペクトル分解型縮退4光波混合を用いて、量子ビート現象を観測した。

第4章では、CuClナノ結晶における非マルコフ的位相緩和現象の観測とその解析について述べている。励起子を共鳴励起した条件下で測定された位相緩和の減衰挙動は、結晶サイズに依存してその振る舞いが変わることがわかった。ナノ結晶半径R > 5 nmでは、位相緩和はバルク結晶の場合と同様に指数関数的減衰を示した。この減衰の時定数から、位相緩和時間T<sub>2</sub>は37.5 ~ 120 psと求められた。一方、R < 5 nmでは、位相緩和の初期の時間領域において、指数関数的減衰からのずれが現われた。R = 4.7 nmでは、このずれの現われる時間領域は0 ~ 10 psであるが、サイズの減少とともに時間領域は増大して、R = 3.4 nmで~ 20 psとなる。このような非指数関数的な減衰挙動は、熱浴の相関時間τ<sub>c</sub>が有限であることによって現われる非マルコフ的位相緩和過程を示唆する。そこで、非マルコフ過程のストカスティックモデルを用いて実験データを解析した結果、R < 5 nmで観測された非指数関数的な挙動が、このモデルに基づいた理論によって再現できることがわかった。この解析から熱浴の相関時間τ<sub>c</sub>および位相緩和を決める励起子-フォノン相互作用の強さが求められた。R > 5 nmではτ<sub>c</sub> = 0 psであるがR = 4.7 nm、3.4 nmでは、それぞれτ<sub>c</sub> = 4.4 ps、8.5 psとなり、ナノ結晶サイズの減少に伴ってτ<sub>c</sub>は増大することがわかった。位相緩和のメカニズムを明らかにするために、CuClナノ結晶の位相緩和レート(均一幅)の温度依存性を調べた。バルク結晶における均一幅は、温度に比例して増大することが知られているが、本実験結果は均一幅が温度に比例しないことを示している。この結果の解析から、励起子の位相緩和は音響フォノンとの相互作用によって起こり、その音響フォノンは単一のモードであることがわかった。求められた単一モードエネルギーは、サイズの逆



数に比例して増大する。ナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンのエネルギーを球状弾性体モデルを用いて理論計算したところ、固定境界条件を用いた場合の結果が実験結果と定量的に一致した。また、均一幅の温度依存性の解析から、励起子-音響フォノン相互作用強度は $R^{-3.8}$ に比例することが示された。励起子と閉じ込められた音響フォノンとの相互作用の理論から予測される $R^{-4}$ の依存性と実験結果はよく一致する。以上の結果から、励起子の位相緩和はナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンとの相互作用によって引き起こされることが明らかになった。

次に、熱浴の相関時間 $\tau_c$ のサイズ依存性について考察した。 $\tau_c$ はフォノン状態密度の幅の逆数に比例することを考慮するならば、サイズの減少に伴う $\tau_c$ の増大は、ナノ結晶化によるフォノン状態密度の離散化によって状態密度の幅が減少することに起因すると解釈される。このように、励起子及び音響フォノンがナノスケール半導体に閉じ込められることによって、コヒーレント過渡現象に非マルコフ緩和過程が現われることが明らかとなった。

さらに、位相緩和の初期過程を詳細に調べ、観測された全時間領域の位相緩和ダイナミクスを統一的に考察した。速い減衰成分は減衰振動的な挙動を示し、その振動の周期はサイズの減に伴い減少した。この周期から求めたエネルギーは、閉じ込め音響フォノンのエネルギーにほぼ一致し、サイズに対して $R^{-1}$ の依存性を示した。これらの結果は、非マルコフ過程の微視的なモデルであるダイナミカルモデルから予想される振る舞いに一致した。即ち、減衰振動的な位相緩和は、音響フォノンの吸収、及び放出といった熱浴のダイナミクスを反映した振る舞いである解釈される

第5章では、CuClナノ結晶のコヒーレント過渡現象において観測される量子ビート現象について述べている。励起子のゼロフォノンバンドとフォノンサイドバンドが同時に励起される条件下では、縮退4光波混合の信号に振動的な挙動が観測された。このような振る舞いは、遷移エネルギーの近い2つの光学遷移が同時に励起され、その光学遷移間の干渉効果によって”うなり”が生ずる場合に観測される。振動の周期から光学遷移のエネルギー差 $\Delta E$ を求め、そのサイズ依存性について考察した。 $R > 6.5$  nmでは、ナノ結晶半径の減少に伴い $\Delta E$ は増加し、 $R^{-2}$ の依存性を示す。一方、 $R < 6.5$  nmでは、 $\Delta E$ は縦波光学(LO)フォノンのエネルギー(25.6 meV)に近い値となり、ナノ結晶サイズの減少にともなって減少する。その値は $R = 5.2$  nmでは25.0 meV、 $R = 3.4$  nmでは20.8 meVである。 $R^{-2}$ の依存性から、 $R > 6.5$  nmでは閉じ込め励起子の最低状態と第一励起状態の干渉によって量子ビートが生ずると解釈される。 $R < 6.5$  nmで観測された振動的挙動は、励起子とLO

フォノンが強く相互作用することによって、励起子-LOフォノン複合体が形成されることに起因する。励起子-LOフォノン複合体の形成を考慮した光学遷移エネルギーの理論計算値は実験結果にほぼ一致する。以上の結果から、励起子-LOフォノン相互作用がサイズの減少に従って増大するため、励起子とLOフォノンは連成振動子となり、2つの光学遷移の間で量子ビートが生じることが明らかになった。

第6章では、本研究の結果をまとめ、得られた結果について述べている。

本論文では、CuClナノ結晶における閉じ込め励起子のコヒーレント過渡現象には、音響フォノンの閉じ込め効果によって非マルコフ的な位相緩和挙動が現われること、及び、励起子の閉じ込め効果によるエネルギー準位の離散性と励起子-LOフォノン複合体の形成を反映した量子ビートが現われることが明らかにされた。本研究の結果は、ナノメートルスケールの半導体における量子干渉効果とその制御に関する基礎的知見を与える意義をもつと思われる。



## 第 1 章

### はじめに

近年、微細加工技術の発展により、ナノメートルスケールの構造をもつ半導体の作製が可能となった。ナノメートルサイズの半導体は、原子・分子を取り扱うミクロスコピック系よりも大きく、我々が通常取り扱うマクロな系よりも小さいという意味で、メゾスコピック系と呼ばれている。マクロな大きさを持つバルク半導体では、電子、正孔の運動は3次元的で、その状態密度は連続的であるが、0次元量子井戸(量子点)では、電子、正孔は3次元的に閉じ込められ、状態密度は離散的になる。このように空間が制限されたメゾスコピック系では、電子の波動性に伴った量子効果が現われることや、電子とフォノンなどの素励起との相互作用、電子間相互作用がサイズによって変わるといった物理的興味から、近年、精力的に研究が行なわれている。応用としてメゾスコピック系は、高い集積性とエネルギー効率を持つ電子-光デバイスや、量子効果を利用した新しい動作原理のデバイスに応用できる可能性がある。特に光デバイスの分野では、電子、正孔が離散準位に集中して生成されるため、低い発振しきい値をもつ量子ドットレーザーや、大きな非線形を示す光学材料への応用が期待されている。

光デバイスへの応用の観点からは、メゾスコピック半導体の光励起状態の性質を知ることが重要となる。光を吸収することによって基底状態の電子は励起状態に遷移するが、この電子はある時間が経てば再び基底状態に戻る。このような光励起状態の緩和過程には、励起状態が再び基底状態にもどる分布の緩和(エネルギー緩和)と、励起状態にとどまったまま、原子やフォノンの衝突により励起状態の位相が乱される位相緩和とよばれる2種類の緩和が存在する。位相が緩和する時間挙動が指数関数的減衰の場合、その時定数は位相緩和時間と呼ばれ、この時間内では、励起状態は励起光と同じ位相を持つ分極として振る舞う。このような光励起状態のコヒーレンスに関与する過渡的な現象はコヒーレント過渡現象と呼ばれている。

半導体における電子や正孔、または励起子の位相緩和は、熱運動によるエネルギーのランダムなゆらぎが、励起状態の位相を乱すことによって引き起こされる。ランダムな熱運動はマルコフ過程という確率過程に従うことから、このような位相緩和はマルコフ的位相緩和と呼ばれ、指数関数的な減衰挙動を示すことが知られている。しかし、熱運動がランダムと見なせるかどうかはその運動を観測する時間による。格子振動の1周期より短い時間で熱運動を観測した場合、格子振動はもはやランダムな運動ではなく、結晶格子の力学的な運動(ダイナミクス)が見えてくるであろう。格子振動の1周期程度の極短時間領域( $\sim 100$  fs)では、コヒーレント過渡現象はマルコフ的な位相緩和挙動を示さず、位相緩和の初期過程に格子振動のダイナミクスが反映した非マルコフ的な位相緩和挙動を示す可能性がある。固体における励起状態の非マルコフ的位相緩和は、ミクロにみた電子-格子系の量子ダイナミクスがマクロにみた緩和現象へどのように移り変わっていくのかといった興味から、主に理論的な研究がされてきた。近年、チタンサファイアレーザーなどのフェムト秒パルスレーザーが開発され、極短時間領域でおこる現象の研究が発展した。パルス幅が格子振動の一周期より短くなるので、非マルコフ的位相緩和の実験的研究への道が開けた。しかし、固体の非マルコフ的位相緩和を観測した例は数例にとどまっており、系統的な研究は行なわれていない。

格子振動による熱運動がランダムと見なせるかどうかは、熱浴の自由度の大きさにも依存している。熱運動がランダムな時間変化をするのは、熱運動が無限大と見なし得るほどの莫大な自由度の振動モードから構成されているためである。一方、メゾスコピック系では、振動モードが閉じ込め効果によって離散的となるため格子振動の自由度が減少する。このため、熱運動はランダムとは見なせず、非マルコフ的位相緩和が現われる可能性がある。結晶のサイズがナノメートルスケールであるナノ結晶では、サイズを変えることによって、格子振動の自由度を変化させることができるため、サイズの変化による非マルコフ的位相緩和の系統的な研究が可能である。

ナノ結晶では、電子、正孔または励起子の波動関数及び格子振動の振動モードが閉じ込め効果によって変形をうける。また、電子系や格子系の状態密度が離散的となる。一般に、電子系と格子系の相互作用は波動関数や状態密度に依存しているため、ナノ結晶における電子系と格子系の相互作用はサイズに対して変化することが予想される。電子、正孔または励起子の位相緩和は熱運動、つまり、格子振動による散乱によって引き起こされていることは先に述べたが、位相緩和緩和時間のサイズ依存性を測定することにより、電子系と



格子系の相互作用のサイズ依存性を明らかにすることができる。

これまでに、II-VI族半導体であるCdSeのナノ結晶の位相緩和の研究が行なわれている。しかし、ナノ結晶とマトリックス界面に存在するダングリングボンドや欠陥にトラップされるといった外因的な効果のため、ナノ結晶特有のコヒーレント過渡現象は観測されていない。これは、CdSeの励起子ボア半径(4.5 nm)が結晶半径と同程度であるために界面などの影響を受けやすいためであると考えられている。一方、I-VII族半導体であるCuClにおける励起子のボア半径は0.68nmと小さいので、CuClナノ結晶では、ナノ結晶特有のコヒーレント過渡現象が観測されることが期待される

本研究の第一の目的は、CuClナノ結晶を対象としてフェムト秒領域におけるコヒーレント過渡現象を測定し、非マルコフ的位相緩和を観測することである。得られた結果より、非マルコフ的位相緩和と格子振動の閉じ込め効果との関係を明らかにする。第二の目的は、コヒーレント過渡現象を観測することによって得られる位相緩和や量子ビートから、CuClナノ結晶の電子系や格子系の閉じ込め効果、および電子-音響フォノン相互作用や電子-光学フォノン相互作用といった素励起間相互作用のサイズ効果を明らかにすることである。電子状態、格子振動の両方が量子化され離散的な状態になるために、バルクと異なる効果が現われることが予想される。

本論文の構成は、以下の通りである。本章に続く第二章では、コヒーレント過渡現象である位相緩和、量子ビート、非マルコフ的位相緩和の基礎、ナノ結晶における量子閉じ込め効果、及び、本研究で対象としたCuCl半導体の基礎物性について説明する。第三章では、本研究で用いたCuClナノ結晶の作製方法、コヒーレント過渡現象の測定方法である縮退4光波混合法の測定装置について説明する。本研究で得られた実験結果及び考察は、第四章、第五章で述べる。第四章では、本研究で得られたCuClナノ結晶における閉じ込め励起子の位相緩和に関する実験結果を述べ、非マルコフ的位相緩和の観点から考察する。また、励起子-音響フォノン相互作用のサイズ依存性についても議論する。引き続き第六章では、CuClナノ結晶における閉じ込め励起子の量子ビートについての実験結果を述べ、それらによって得られた閉じ込め励起子の電子構造を考察する。また励起子-光学フォノン相互作用とサイズとの関係についても議論する。第六章では、本研究で得られた結論を総括する。

## 第2章

# コヒーレント過渡現象と半導体ナノ結晶

### 2.1 コヒーレント過渡現象

#### 2.1.1 コヒーレント過渡現象と位相緩和

##### 光励起状態とその緩和

物質に光が当たると、光が物質によって吸収、反射、散乱されたり、光を吸収した物質が発光するなどといった現象がおこる(以下では、特に断りがない限り、光は可視光を考える)。これらの現象は、物質の構成要素である電子や原子核といった荷電粒子が電磁波である光と電氣的、磁氣的相互作用をすることにより引き起こされる。我々はこれらの現象を光に対する物質の応答(光学応答)と捉え、光学応答から、物質に対する微視的な情報を得ることができる。分光学におけるもっとも標準的な手法は、光と物質との相互作用が光の波長の関数として、どのように変わるかを調べることであって、時間的に定常的な問題としてとらえられる。

ところで、物質が光を吸収して励起状態に遷移した場合、吸収された光の光子エネルギーは数eV、温度にして数万度にもなるため、熱平衡状態から大きく離れた非熱平衡状態が生ずる。このような非熱平衡状態におかれた物質は、時間的に変化しながら熱平衡状態に戻ろうとする。このような現象は緩和現象と呼ばれている。

原子、分子の電子状態は離散的な多準位構造となり、固体の電子状態はバンド構造となるなど、個々の物質によってその電子状態は様々であるが、ここでは、物質の電子状態は図(2.1)のように単純な二準位系として、緩和現象について説明しよう。光を吸収することによって作られた励起状態(図(2.1)(a))は、光、または熱を放出して再びエネルギーの低



い基底状態に戻る(図(2.1)(b))。このように、エネルギーの変化が伴う緩和はエネルギー緩和(分布の緩和)と呼ばれる。一方、励起状態にとどまったまま量子状態の位相が乱される緩和も存在し(図(2.1)(c))、これは位相緩和と呼ばれている。緩和現象は、このようなエネルギー緩和と位相緩和の2種類が存在する。

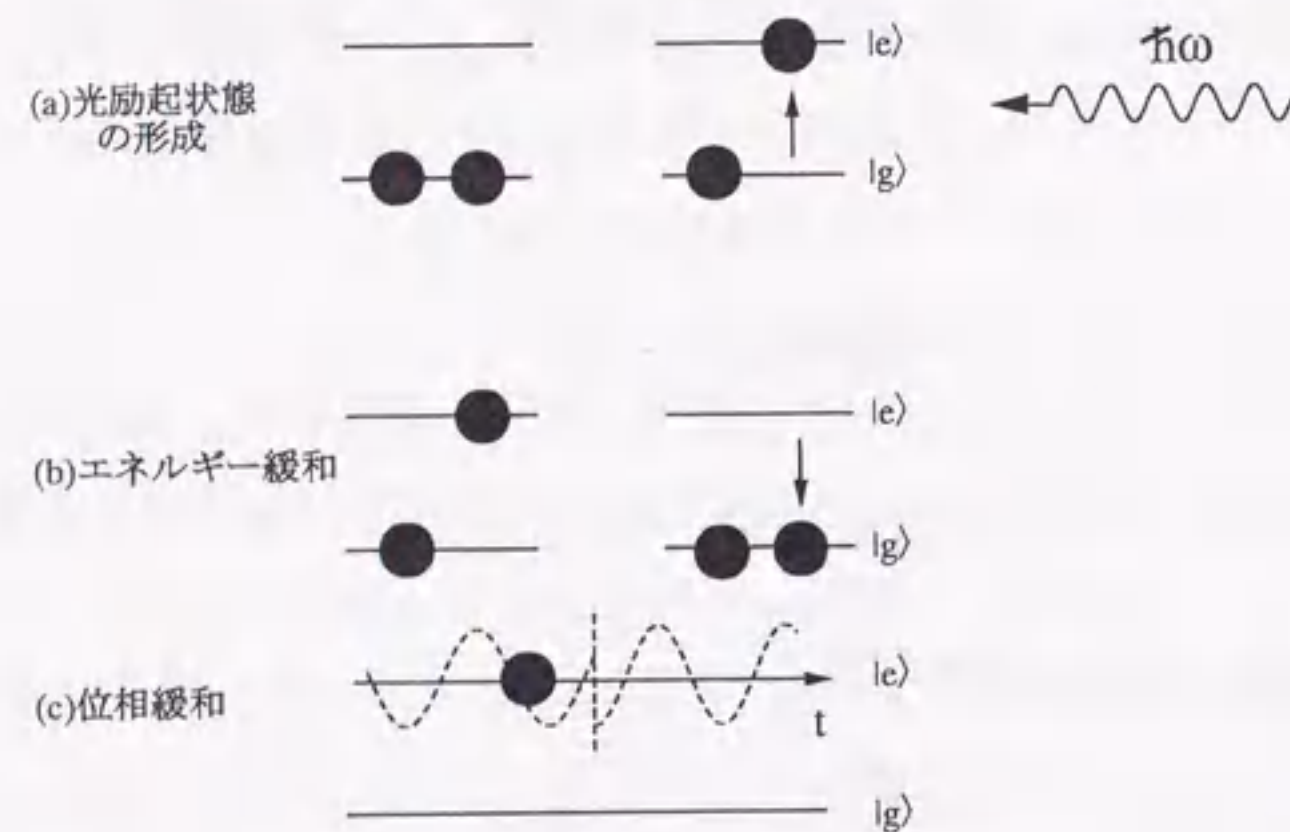


図 2.1 2準位系の光励起状態の緩和。(a) 光励起状態の形成。(b) エネルギー緩和(分布緩和)。(c) 位相緩和。 $|g\rangle$ 、 $|e\rangle$  はそれぞれ二準位系の基底状態、励起状態を表す。

### 位相緩和

位相緩和を量子論的に記述しよう。光と相互作用している固体中の電子系のハミルトニアン  $H$  は、

$$H = H_0 + V + V_{el} \quad (2.1)$$

と表される。ここで  $H_0$  は電子系のハミルトニアン、 $V$  は電子系と光との相互作用、 $V_{el}$  は電子格子相互作用のハミルトニアンである。対象とする電子系は簡単のため、図(2.2)のように、 $N$  個の二準位電子系の集団を考える。二準位系は図(2.2)のように基底状態  $|g\rangle$  と1つの励起状態  $|e\rangle$  の2つの状態から成り、それぞれのエネルギー固有値を  $E_g, E_e$ 、基底状態

と励起状態との間の遷移エネルギーを  $\hbar\omega_{eg}(= E_e - E_g)$  とする。基底状態、励起状態の波動関数は、それぞれ

$$H_0|\Psi_g\rangle = E_g|g\rangle, \quad H_0|\Psi_e\rangle = E_e|e\rangle \quad (2.2)$$

を満たし、

$$|\Psi_g\rangle = e^{-i\frac{E_g}{\hbar}t}|g\rangle \quad |\Psi_e\rangle = e^{-i\frac{E_e}{\hbar}t}|e\rangle \quad (2.3)$$

と表される。この系が光と相互作用すると、つまり、相互作用  $V$  が加わると励起状態と基底状態の重ね合わされた状態、

$$|\Psi\rangle = \tilde{a}_g|\Psi_g\rangle + \tilde{a}_e|\Psi_e\rangle = a_g e^{-i\phi_g} e^{-i\frac{E_g}{\hbar}t}|g\rangle + a_e e^{-i\phi_e} e^{-i\frac{E_e}{\hbar}t}|e\rangle \quad (2.4)$$

が作られる。ただし、 $\phi_g, \phi_e$  はそれぞれ励起状態、基底状態の波動関数の位相を表しており、

$$\tilde{a}_g = a_g e^{i\phi_g}, \quad \tilde{a}_e = a_e e^{i\phi_e} \quad (2.5)$$

である。また、 $\tilde{a}_g, \tilde{a}_e$  は

$$\tilde{a}_g^* \tilde{a}_g + \tilde{a}_e^* \tilde{a}_e = |a_g|^2 + |a_e|^2 = 1 \quad (2.6)$$

をみताす。式(2.6)は、基底状態  $|g\rangle$  に電子が観測される確率が  $|a_g|^2$ 、電子が光を吸収して、励起状態  $|e\rangle$  に観測される確率が  $|a_e|^2$  で、その和が1であることを表している。

固体中の二準位系は、電子格子相互作用  $V_{el}$  によって、格子振動から摂動をうける。格子振動は、二準位系のエネルギー固有値を定常的に変えたり、熱運動によって時間的にランダムなエネルギーのゆらぎを与えたりする。熱運動によるランダムなエネルギーのゆらぎの効果は、統計力学で知られているように系が熱浴と接続された状態として扱うことができる。そこで、二準位系は図(2.2)のように容量の大きい熱浴からランダムなエネルギーのゆらぎを受けているとする。

二準位系の集団を量子論的に取り扱う準備として、密度行列について説明しよう。1つの二準位系の密度行列(純粋状態と呼ばれる)は、

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \begin{bmatrix} a_g^2 & a_g a_e e^{-i\phi_\Psi} e^{i\omega_{eg}t} \\ a_g a_e e^{i\phi_\Psi} e^{-i\omega_{eg}t} & a_e^2 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

で定義される。ただし  $\phi_\Psi$  は基底状態と励起状態の位相差であり、

$$\phi_\Psi = \phi_g - \phi_e \quad (2.8)$$



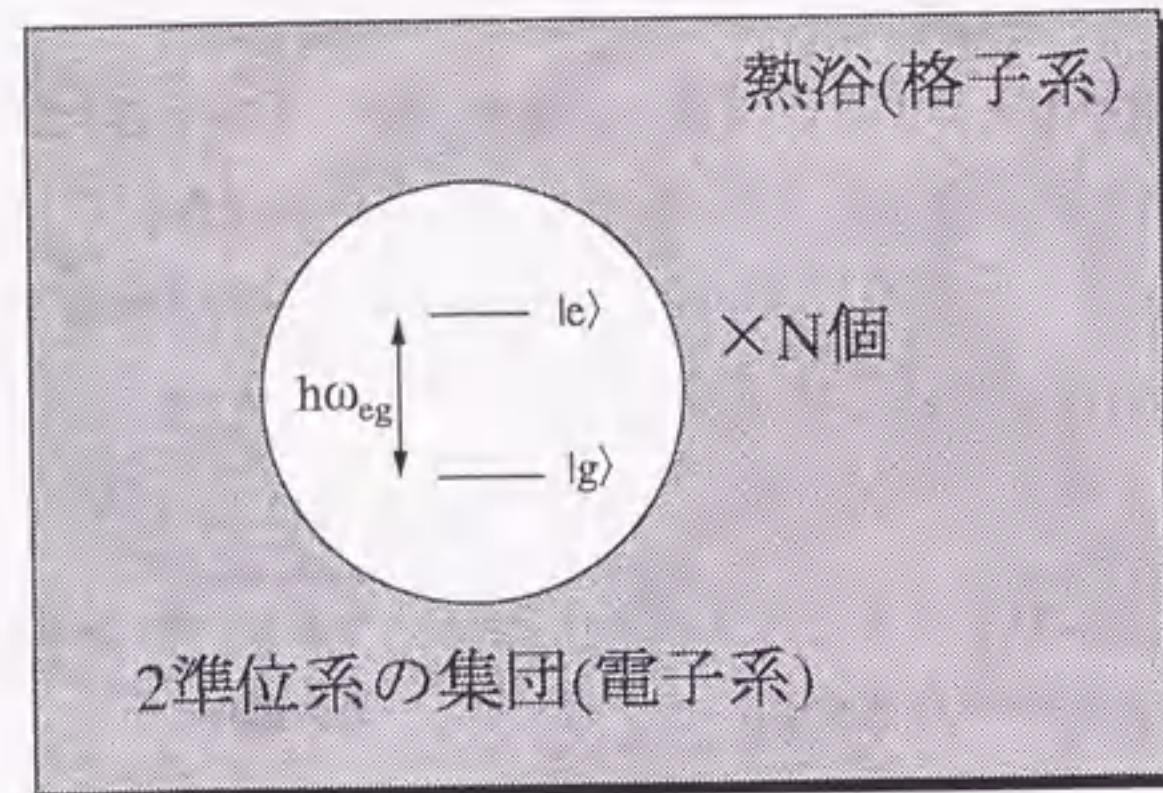


図 2.2 二準位系と熱浴。電子系は  $N$  個の二準位系の集団、格子系は電子系に接触している熱浴と考える。

で表される。対角要素は、各準位に状態が分布する確率を表し、非対角要素は、基底状態と励起状態が重ね合わされた状態を表す。

$N$  個の二準位系からなる集団の密度行列 (混合状態と呼ばれる) は、

$$\rho = \sum_{\Psi} p_{\Psi} |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{\Psi} \begin{bmatrix} a_g^2 & a_g a_e e^{-i\phi_{\Psi}} e^{i\omega_{eg}t} \\ a_g a_e e^{i\phi_{\Psi}} e^{-i\omega_{eg}t} & a_e^2 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 $p_{\Psi}$  は、集団の中で二準位系が状態  $\Psi$  を観測する確率を表し、 $\Sigma$  は波動関数の位相も含めた量子状態のすべてにわたって和をとるものとする。もしこの集団内のすべての二準位系がある 1 つの状態  $\Psi$  にあるとすれば、その量子状態についてだけ  $p_{\Psi} = 1$  となる。つまり、すべての系が同じ位相をもつので、この集団はコヒーレントな状態であるといえる。

二準位系の集団が、レーザー光などのコヒーレントな光と相互作用すると、レーザー光のコヒーレンスを受け継いだコヒーレントな二準位系の集団を作ることができる。その後、レーザー光の照射を止めると、コヒーレントな二準位系の集団は、熱浴から受けるゆらぎによって、二準位系の個々の位相は励起光の位相に対してある確率でランダムにずれてしまう。二準位系を集団として見た場合、つまり、式(2.9)において、二準位系の集団に対し

て和をとると、密度行列の非対角要素は、時間とともに減衰するであろう。密度行列の非対角要素は、指数関数的減衰をすると仮定し、減衰を特徴づける時間として密度行列の非対角要素が  $e^{-1}$  まで減衰する時間を純位相緩和時間  $T_2'$  とすると、式(2.9)において、

$$\sum_{\Psi} e^{i\phi_{\Psi}} = e^{-\frac{t}{T_2'}} \quad (2.10)$$

とかける。これが量子論による位相緩和の記述である。位相緩和は密度行列の非対角要素の減衰に対応し、 $T_2'$  は純位相緩和時間と呼ばれる。

また、上準位に励起された電子はある確率で光または熱を放出してエネルギーを緩和させる。エネルギー緩和は密度行列の対角要素の減衰として表される。励起状態の存在確率 (分布) の減衰に対して指数関数的減衰を仮定して、エネルギー緩和を特徴づける時間として密度行列の対角要素が  $e^{-1}$  まで減衰する時間をエネルギー緩和時間  $T_1$  とし、

$$\langle\Psi_e|\Psi_e\rangle = a_e^2 e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (2.11)$$

と定義すると、励起状態の波動関数は、

$$|\Psi_e\rangle = e^{-i\frac{E_e}{\hbar}t} e^{-\frac{t}{2T_1}} |e\rangle \quad (2.12)$$

のように表される。二準位系の集団を表す混合状態の密度行列を表す式(2.9)は、

$$\rho = \begin{bmatrix} 1 - a_e^2 e^{-\frac{t}{T_1}} & a_g a_e e^{-(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'})t} e^{-i\phi_{\Psi}} e^{i\omega_{eg}t} \\ a_g a_e e^{-(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'})t} e^{i\phi_{\Psi}} e^{-i\omega_{eg}t} & a_e^2 e^{-\frac{t}{T_1}} \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

と表される。エネルギー緩和によっても励起状態の位相はとぎれるので、純位相緩和の確率とエネルギー緩和の確率の和が全位相緩和の確率となる。位相緩和時間  $T_2$  は、純位相緩和時間を  $T_2'$  とすると、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \quad (2.14)$$

で表される。分極  $P(t)$  は、電気双極子モーメントを  $\mu_{eg}$  とすると、

$$P(t) = -N(\mu_{eg}\rho_{eg} + c.c.) \quad (2.15)$$

と  $\rho_{eg}$  を用いて表される。これは、 $T_2$  の時間内には、励起光と同じ位相をもつ分極が発生すること意味しており、この分極が源となってコヒーレント光が放射される。このように、物質中の励起状態のコヒーレンスに関与する現象はコヒーレント過渡現象と呼ばれている。



## 位相緩和とスペクトル幅

時間に関する情報である位相緩和時間  $T_2$  とエネルギーに関する情報であるスペクトル幅について説明しておこう。位相緩和時間  $T_2$  が有限であることは、定常状態が時間的に無限には続かないことを意味している。時間とエネルギーには不確定性関係  $\omega\delta t \sim \hbar$  があるので、エネルギー準位は幅をもつ。ここでは、位相緩和時間とスペクトル幅について考えよう。励起状態の波動関数は、

$$|\Psi_e\rangle = e^{-i\hbar\omega_{eg}t} e^{-\frac{t}{T_2}} |e\rangle \quad (2.16)$$

で表される。これをフーリエ変換すると、

$$C(\hbar\omega) \propto \frac{1}{1/T_2 - i\hbar(\omega - \omega_{eg})} \quad (2.17)$$

よって、電子が励起状態に観測される確率は

$$|C(\hbar\omega)|^2 \propto \frac{1}{\hbar^2(\omega - \omega_{eg})^2 + (\hbar/T_2)^2} \quad (2.18)$$

と求められ、半値全幅  $2\hbar/T_2$  のローレンツ関数となる。この幅が励起状態の位相緩和を反映し、均一幅と呼ばれる。このように均一幅  $\Gamma$  は位相緩和時間  $T_2$  と  $\Gamma = 2\hbar/T_2$  (エネルギーの単位) の関係にある。

## 2.1.2 縮退4光波混合

### 3パルス縮退4光波混合

コヒーレント過渡現象を観測するには、コヒーレントな光で物質を励起し、生成されたコヒーレントな分極から放射される光を時間の関数として観測すればよい。コヒーレント過渡現象の観測には、3次の非線形光学応答に基づいたコヒーレント過渡現象である縮退4光波混合 (Degenerate four-wave mixing : DFWM) が用いられる。その基本的な概念図を図(2.3)に示し、この構成で  $T_1, T_2$  を求める原理について説明する。

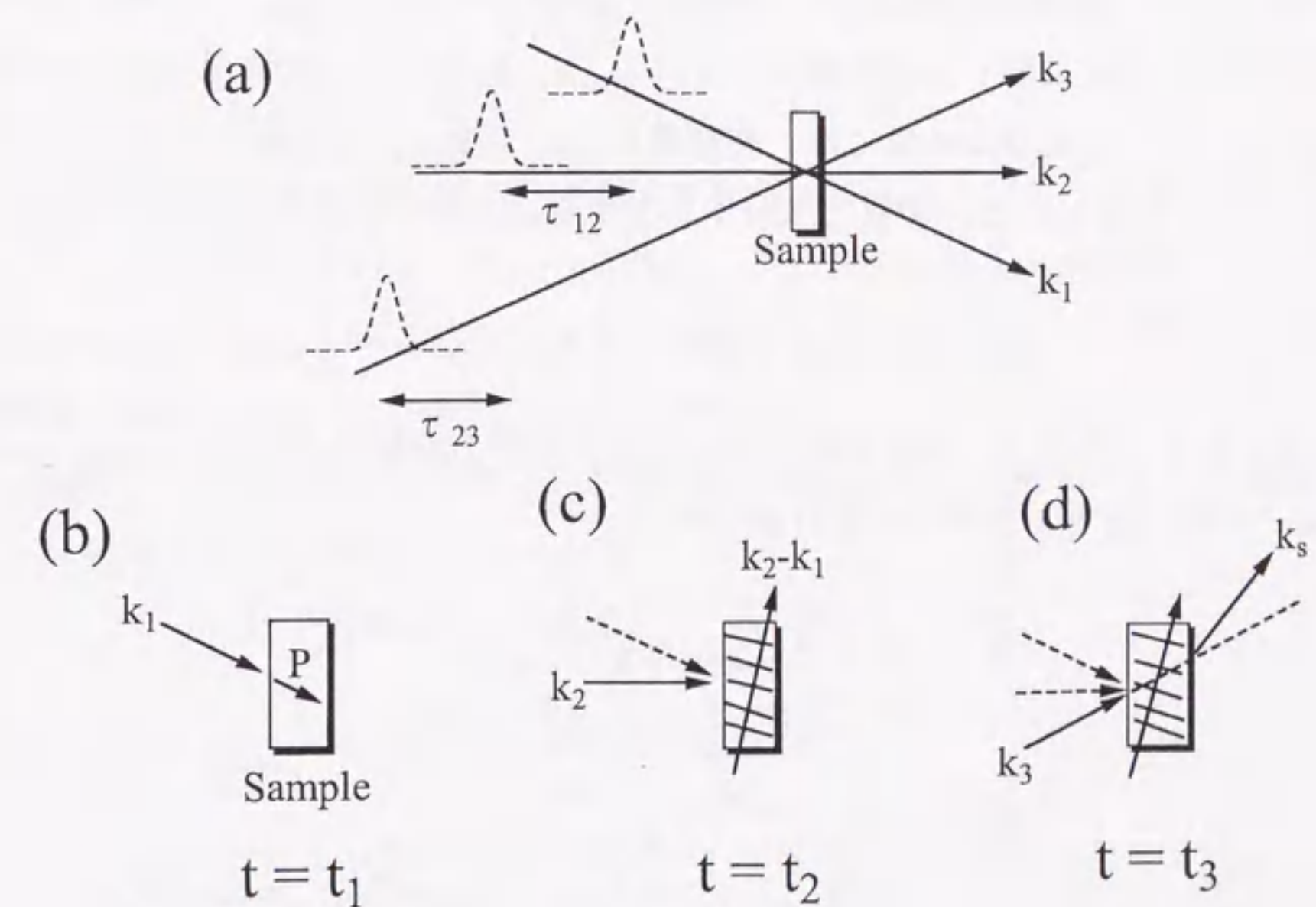


図 2.3 3パルス縮退4光波混合の概念図。詳細は本文参照。



逐次近似法により展開した二準位系のN次の密度行列の運動方程式(Liouville方程式)は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{gg}^{(N)} = -\frac{i}{\hbar} (V_{ge} \rho_{eg}^{(N-1)} - \rho_{ge}^{(N)} V_{eg}) - \frac{\rho_{gg}^{(N-1)}}{T_1} \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}^{(N)} &= -(i\omega_{eg} + \frac{1}{T_2}) \rho_{eg}^{(N)} \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} [-V_{eg} (\rho_{ee}^{(N-1)} - \rho_{gg}^{(N-1)}) - \rho_{eg}^{(N-1)} (V_{gg} - V_{ee})] \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{ee}^{(N)} = -\frac{i}{\hbar} (V_{eg} \rho_{ge}^{(N-1)} - \rho_{eg}^{(N-1)} V_{ge}) - \frac{\rho_{ee}^{(N-1)}}{T_1} \quad (2.21)$$

で表される。Vは物質と光との相互作用である。光電場を摂動として3次まで考慮する。物質の電気双極子モーメント $\mu_{eg}$ と光電場 $E(\mathbf{r}, t)$ を用いて、

$$V_{eg} = V_{ge}^* = -\mu_{eg} \hat{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i\omega t} + c.c \quad (2.22)$$

で表される。物質に入射されるレーザー光パルスは図(2.3)(a)のように3本のビームに分割されて、各々のビームは波数ベクトル $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ をもち、試料中で重ね合わされる。波数 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ を持った光パルス間には、時間遅延 $\tau_{12}$ 、波数 $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ を持った光パルス間に時間遅延 $\tau_{23}$ が与えられている。物質に入射する光電場は、3つの光パルスをまとめて、

$$\hat{E}(\mathbf{r}, t) = \tilde{E}_1(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + \tilde{E}_2(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} + \tilde{E}_3(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}} \quad (2.23)$$

と表される。ここで、複素共役の項+c.cを省略する回転波近似(Rotating wave approximation)を用いると、N次の密度行列の解は、

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(N)} &= e^{-\frac{t}{T_1}} \int_{-\infty}^t -\frac{i\mu_{eg}}{\hbar} [\hat{E}^*(\mathbf{r}, t') e^{i\omega t'} \rho_{eg}^{(N-1)} \\ &\quad - \rho_{eg}^{*(N-1)} \hat{E}(\mathbf{r}, t') e^{-i\omega t'}] e^{\frac{t'}{T_1}} dt' \\ \rho_{eg}^{(N)} &= e^{-(i\omega_{eg} + \frac{1}{T_2})t} \int_{-\infty}^t \frac{i\mu_{eg}}{\hbar} \\ &\quad [\hat{E}(\mathbf{r}, t') e^{-i\omega t'} (\rho_{gg}^{(N-1)} - \rho_{ee}^{(N-1)})] e^{(i\omega_{eg} + \frac{1}{T_2})t'} dt' \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \rho_{ee}^{(N)} &= e^{-\frac{t}{T_1}} \int_{-\infty}^t \frac{i\mu_{eg}}{\hbar} [\hat{E}(\mathbf{r}, t') e^{-i\omega t'} \rho_{eg}^{*(N-1)} \\ &\quad - \rho_{eg}^{(N-1)} \hat{E}^*(\mathbf{r}, t') e^{i\omega t'}] e^{\frac{t'}{T_1}} dt' \end{aligned} \quad (2.25)$$

で表される。

まず、0次近似の密度行列の解は初期条件そのものであるので、基底状態に電子が存在している状態を初期条件とすると、

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(0)}(t) &= \rho_{gg}^{(0)}(0) = 1 \\ \rho_{ee}^{(0)}(t) &= \rho_{ee}^{(0)}(0) = 0 \\ \rho_{eg}^{(0)}(t) &= \rho_{eg}^{(0)}(0) = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

第1段階として、時刻 $t_1$ に1次の摂動として光電場 $E_1$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}_1$ をもった $\delta$ 関数的な光パルス

$$\hat{E}_1(\mathbf{r}, t) = E_1 \delta(t - t_1) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \quad (2.27)$$

が物質に入射された場合を考える。1次近似の密度行列の解は

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(1)}(t) &= 0 \\ \rho_{eg}^{(1)}(t) &= E_1 \frac{i\mu_{eg}}{\hbar} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} e^{-[-i(\omega_{eg} - \omega t) + \frac{1}{T_2}][t - t_1]} \\ \rho_{ee}^{(1)}(t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

となり、行列密度の非対角要素が有限の値を持つ。これは、コヒーレントな1次の分極が発生したことを意味している。式(2.28)から、その分極はパルスが物質に入射された時刻 $t_1$ で発生し、光パルスと同じ波数ベクトルを持ったコヒーレントな分極であるが、位相緩和時間 $T_2$ で減衰する。<sup>1</sup>この様子を図(2.3)(b)に示す。

第2段階として、位相緩和時間 $T_2$ の時間内の時刻 $t_2$ に2次の摂動として光電場 $E_2$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}_2$ をもった $\delta$ 関数的な光パルス

$$\hat{E}_2(\mathbf{r}, t) = E_2 \delta(t - t_2) e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} \quad (2.29)$$

が物質に入射される。2次近似の密度行列の解は、

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(2)}(t) &= -\rho_{ee}^{(2)} \\ \rho_{eg}^{(2)}(t) &= 0 \\ \rho_{ee}^{(2)}(t) &= E_1 E_2 \left(\frac{i\mu_{eg}}{\hbar}\right)^2 e^{-\frac{t-t_2}{T_1}} e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} \\ &\quad \times e^{-[i(\omega_{eg} - \omega t) + \frac{1}{T_2}][t_2 - t_1]} \end{aligned} \quad (2.30)$$

<sup>1</sup>1次の分極から放射される光を観測することによって位相緩和時間 $T_2$ を測定することも原理的には可能である。しかし、1次の分極による光は励起光と同じ方向と波長で放射されるため、励起光の中に埋もれてしまい、実験的に検出が困難である。



となり、密度行列の対角要素  $\rho_{ee}$  が有限な値をもつ。つまり、励起状態に電子が分布する。式(2.30)は、第2パルスが入射されることによって、光パルス  $\mathbf{k}_1$  によって作られた分極と光パルス  $\mathbf{k}_2$  は試料中で干渉して励起状態の干渉縞が空間的に形成されることを示している。励起状態の分布が大きい部分では二準位系は強く励起されるため吸収飽和を起こして、吸収率が低下する。この干渉縞は、図(2.3)のように周期  $2\pi/|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|$  で起こり、ちょうど透過型の回折格子と同様の効果をもつ。励起状態の分布による回折格子はエネルギー緩和時間  $T_1$  で減衰する。

第3段階として、エネルギー緩和時間  $T_1$  の時間内の時刻  $t_3$  に、3次の摂動として光電場  $E_3$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}_3$  をもった  $\delta$  関数的な光パルス

$$\hat{E}_3(\mathbf{r}, t) = E_3 \delta(t - t_3) e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}} \quad (2.31)$$

が物質に入射された場合を考える。3次近似の密度行列の解は、

$$\begin{aligned} \rho_{gg}^{(3)}(t) &= 0 \\ \rho_{eg}^{(3)}(t) &= E_1 E_2 E_3 \left( \frac{i\mu_{eg}}{\hbar} \right)^3 e^{-\frac{t_3-t_2}{T_1}} e^{i[(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r} - \omega t]} \\ &\quad \times e^{-i(\omega_{eg} - \omega)[t - (t_3 - t_1 + t_2)]} e^{-\frac{1}{T_2}[t - (t_3 - t_2 + t_1)]} \\ \rho_{ee}^{(3)}(t) &= 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

となる。 $\mathbf{k}_3$  の光パルスが入射すると、第2パルスによって形成された励起状態の分布の回折格子によって、第3パルスの一部は、図(2.3)(d)のように波数  $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  方向へ回折される。この回折された信号が縮退4光波混合の信号光(以下、DFWM信号と記す)となる。

そこで、第2パルスと第3パルスの時間遅延  $\tau_{23} = t_3 - t_2$  を大きくすると、励起状態はエネルギー緩和して基底状態に戻るために吸収飽和は回復して回折格子は消滅し、それに伴って  $\mathbf{k}_s$  方向の信号強度  $I_s$  は低下する。従って、 $\tau_{23}$  に対して  $I_s$  を測定すれば、エネルギー緩和に関係した情報を得ることができる。

次に  $\tau_{23}$  を固定しておき  $\tau_{12} = t_2 - t_1$  を変化させる場合を考える。第1パルスと第2パルスが時間的に重ならない場合でも、第2パルスが物質に残した分極と第2パルスが干渉することにより励起状態の回折格子が形成され、第3パルスはその回折格子で  $\mathbf{k}_s$  方向に回折される。分極の大きさは位相緩和によって減少するので  $\tau_{12}$  を長くすると回折効率が低下する。したがって、 $\tau_{12}$  を変化させながら  $I_s$  を測定すれば、位相緩和に関する情報が得られる。

## 2パルス縮退4光波混合

これまで、3パルス縮退4光波混合について説してきたが、第2パルスと3パルスの役割を第2パルスのみで行なわせることもできる。この場合、時間遅延は第1パルスと第2パルスの時間遅延  $\tau_{12}$  のみを変化させることになり、位相緩和のみを測定することができる。このとき、 $t_2 = t_3$  ( $\tau_{23} = 0$ )、 $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$  となり、図(2.4)のように、DFWM信号は  $\mathbf{k}_s = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  方向に放射される。この配置による位相緩和の測定は、2パルス縮退4光波混合と呼ばれている。この配置では、ビームが2本でよいので、実験配置が簡単となるため位相緩和の測定で広く用いられている方法である。本研究では、すべてこの方法を用いて位相緩和を測定した。

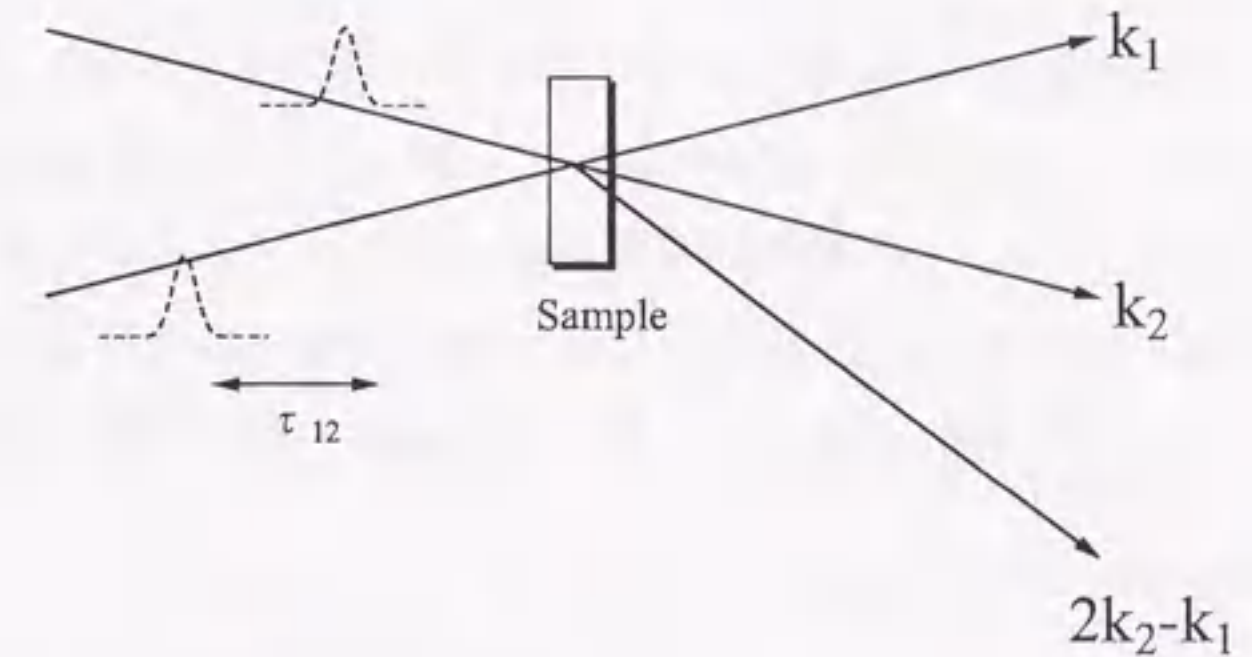


図 2.4 2パルス縮退4光波混合。DFWM信号は  $2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  方向に放射される。



## 自由誘導減衰とフォトンエコー

分極  $P^{(3)}$  の期待値は電気双極子モーメント  $\mu_{eg}$  を用いて、3次の密度行列の非対角要素から、

$$\langle P^{(3)}(t) \rangle = -N(\mu_{eg}\rho_{eg}^{(3)} + c.c.) \quad (2.33)$$

で表される。DFWM 信号光の強度  $I_s(t)$  は、

$$I_s(t) \propto \langle P^{(3)}(t)^2 \rangle \quad (2.34)$$

を計算することによって求められる。DFWM 信号の観測方法には2種類あり、一つは、 $I_s(t)$  の時間波形を観測する方法である。もう一つは信号を時間積分

$$I_s(\tau_{12}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle P^{(3)}(t) \rangle^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} I_s(t) dt \quad (2.35)$$

して、時間遅延  $\tau_{12}$  の関数としてプロットする方法である。後者は相関波形と呼ばれる。

ところで、二準位系の集団において、個々の二準位系を取り巻く環境が少しずつ異なるため、図(2.5)のように遷移周波数が広く分布していることがある。このような系は不均一広がり系と呼ばれる。系が均一広がり系か不均一広がり系かによってDFWM信号の時間波形  $I_s(t)$  の振る舞いが異なる。詳しい計算はref[1]に譲り結果だけを示すと、

1. 均一広がり系の場合

$$I(t) \propto I_0^3 \exp\left(-\frac{t-t_1}{2T_2}\right) \quad (2.36)$$

2. 不均一広がり系の場合 (不均一広がり幅を  $\delta\omega$  とする。)

$$I(t) \propto I_0^3 \exp\left(-\frac{t-t_1}{2T_2}\right) \exp\left(-\frac{1}{4}[t-(2t_2-t_1)]^2\delta\omega^2\right) \quad (2.37)$$

と求められる。ここで、2つのパルスの光強度は等しく  $I_0$  であるとした。均一広がり系では、第2パルス入射後、図(2.6)(a)のように、位相緩和時間  $T_2$  の2倍の時定数で指数関数的に減衰する信号が現われる。これは、自由誘導減衰 (Free induction decay) と呼ばれている。一方、不均一広がり系では、図(2.6)(b)のように、第一パルスと第二パルスの時間遅延の倍の時刻にパルス状の信号が現われ、そのピーク強度が  $2T_2$  の時定数で減衰する。これはフォトンエコーと呼ばれている。それぞれの系でDFWM信号の時間波形が異なり、DFWM信号の時間波形を観測することによって、系が均一広がり系か不均一広がり系かを決定することができる。

相関波形は、

$$I_s(\tau_{12}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} P^{(3)}(t)^2 dt \quad (2.38)$$

を計算すると[1]、

1. 均一広がり系の場合

$$I_s(\tau_{12}) \propto I_0^3 \exp\left(-\frac{\tau_{12}}{2T_2}\right) \quad (2.39)$$

2. 不均一広がり系の場合

$$I_s(\tau_{12}) \propto I_0^3 \exp\left(-\frac{\tau_{12}}{4T_2}\right) \quad (2.40)$$

相関波形は時間遅延  $\tau_{12}$  に対して指数関数的な減衰となるが、均一広がり系と不均一広がり系では、減衰の時定数が2倍異なる。DFWM信号の相関波形の減衰から位相緩和時間  $T_2$  を求める場合、対象としている系が均一広がり系か不均一広がり系を把握しておく必要がある。



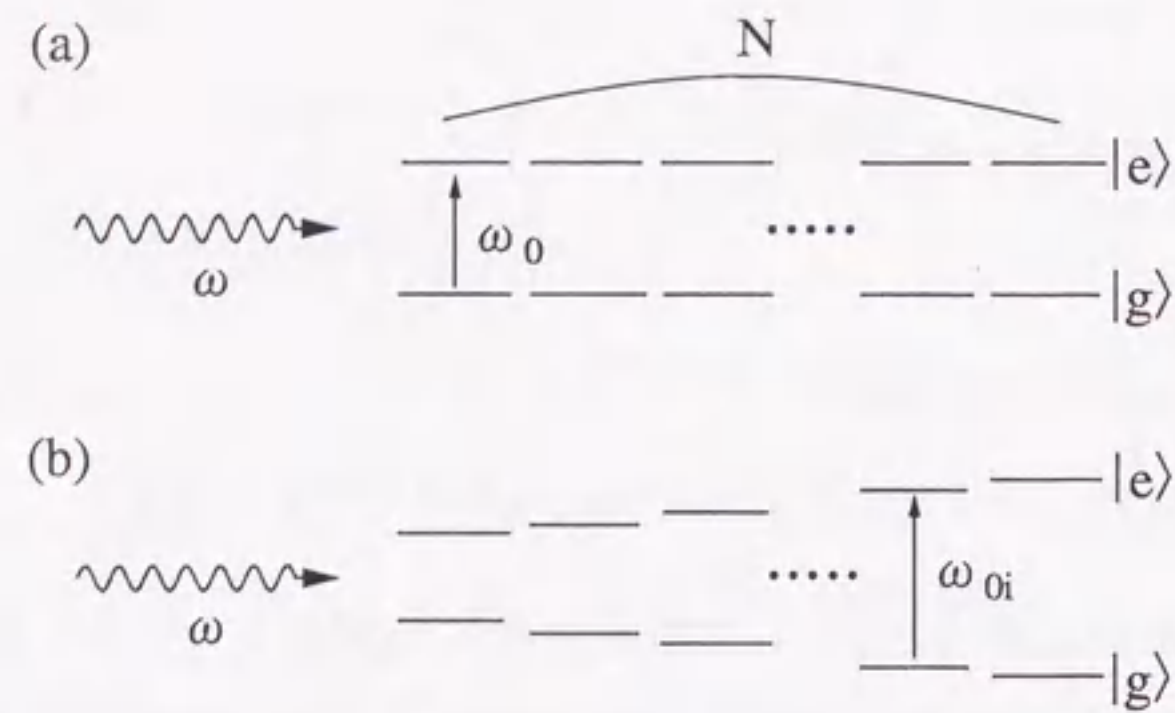


図 2.5 均一広がり系 (a) と不均一広がり系 (b)。均一広がり系では、 $N$  個の二準位系はすべて等しい遷移エネルギーをもつ。不均一広がり系では、 $N$  個の二準位系はそれぞれ異なった遷移エネルギーをもつ。

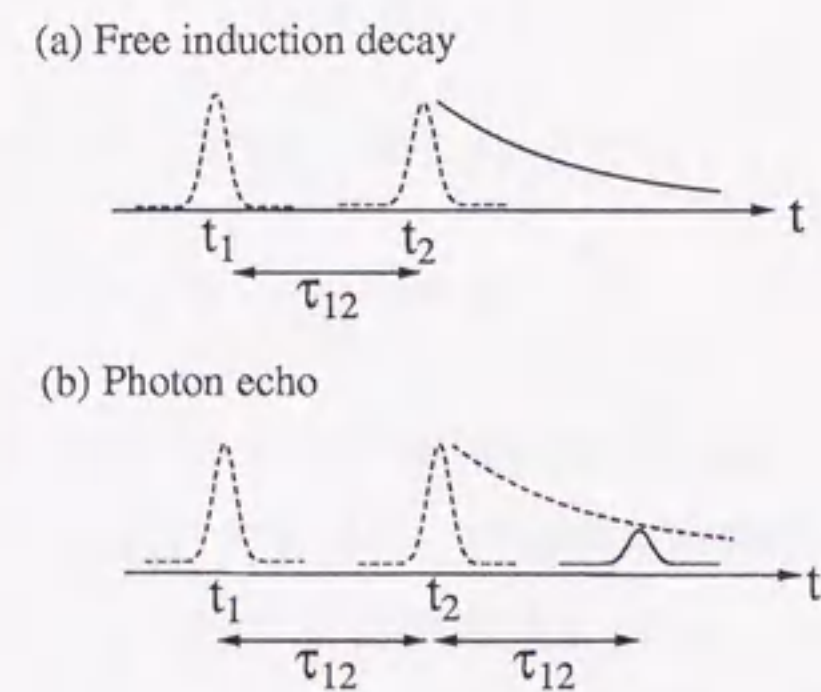


図 2.6 縮退 4 光波混合の信号の時間波形。(a):自由誘導減。(b):フォトンエコー。点線は時刻  $t_1$ 、 $t_2$  に試料に入射される励起パルスの時間波形、実線はDFWM信号の時間波形を表す。

### 2.1.3 量子ビート

対象とする系が図(2.7)(a)のように基底状態と2つの励起状態から構成される3準位系の場合を考える。2つの励起状態をそれぞれ  $|e_l\rangle$ ,  $|e_u\rangle$ 、励起状態のエネルギー間隔を  $\Delta E$  とする。光パルスによって2つの励起状態を同時に励起した場合、 $|g\rangle$ ,  $|e_l\rangle$ ,  $|e_u\rangle$  の重ねあわせ状態ができる。この重ねあわせ状態から光を放出して基底状態  $|g\rangle$  に戻ると、光はこの状態からのDFWM信号は、 $|e_l\rangle$  から次放出されたのか、 $|e_l\rangle$  から放出されたのか区別することができない。この2つの経路の確率振幅の和の二乗を求めると干渉項が現われ、周波数  $(E_{e_l} - E_g)/\hbar$  と  $(E_{e_u} - E_g)/\hbar$  の間にビートが生じる。このような現象は量子ビートと呼ばれ、縮退4光波混合に限らず、発光やポンププローブ分光の透過光の減衰信号などに観測される。

3準位系における2パルス縮退4光波混合法によるDFWM信号の相関波形は、詳しい計算は文献[2, 3, 4]に譲り、結果だけを示すと、不均一広がりでのDFWM信号の相関波形は、次のように表される。

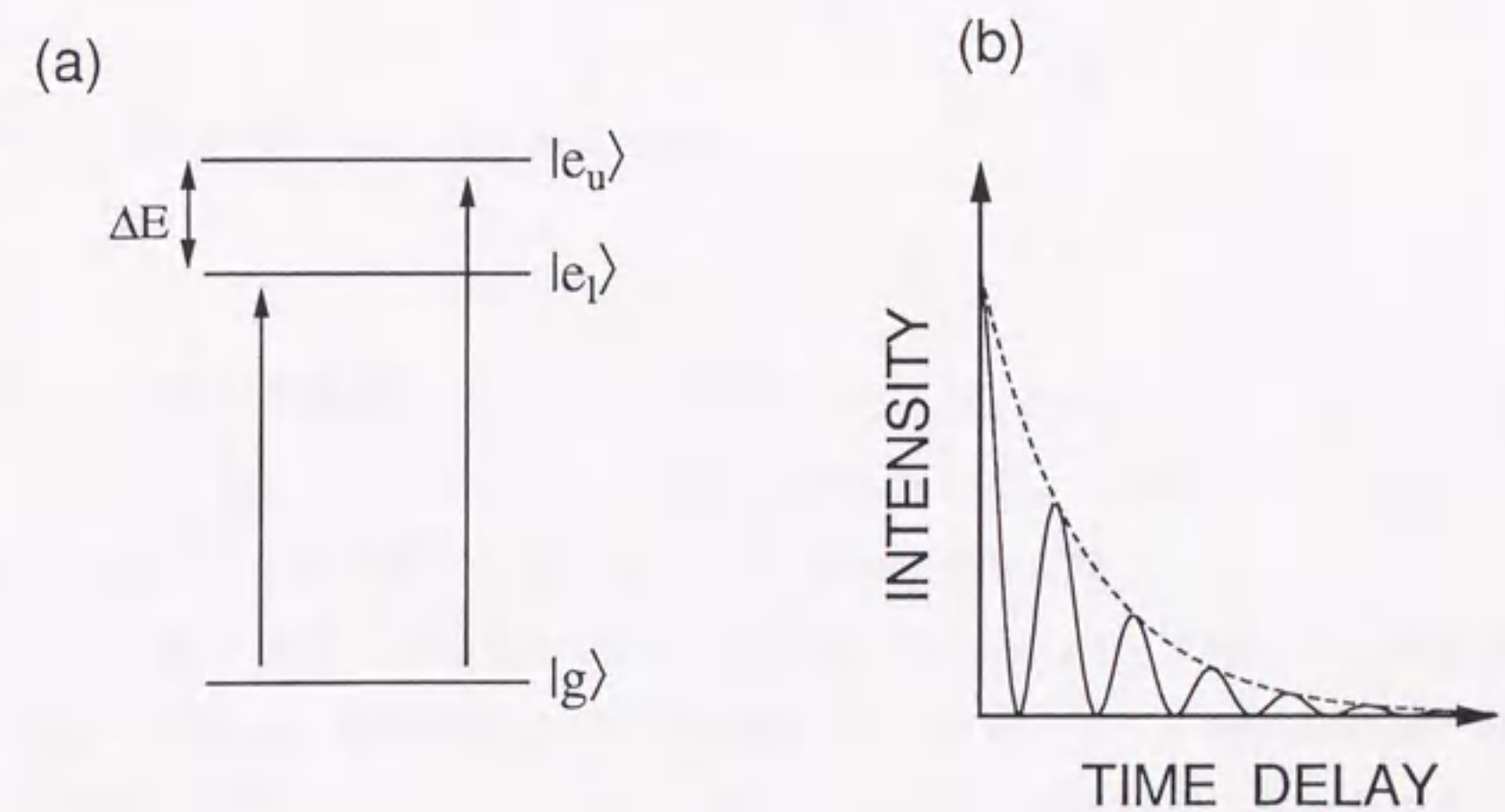


図 2.7 3準位系 (a) と量子ビート (b)。



$$I(\tau_{12}) \sim I_0^3 \exp(-\tau/4T_2) \cos(\Delta\Omega\tau_{12}) \quad (2.41)$$

ただし  $\hbar\Delta\Omega = \Delta E$  である。このように、DFWM信号の相関波形は、2つの励起準位のエネルギー間隔に対応した周波数の振動が位相緩和の指数関数的減衰に重畳することがわかる。その様子を図(2.7)(b)に示す。2つの励起準位を同時に励起することにより、それぞれコヒーレントな励起状態が形成され、それらが干渉しあうことにより振動が発生する。量子ビートの周期から2つの励起準位のエネルギー間隔を求めることができる。二つの光学遷移が接近しており、スペクトル上で分離が不可能な場合でも量子ビートを測定することにより2つのエネルギー準位のエネルギー間隔を精密に測定することができる。

#### 2.1.4 非マルコフ的位相緩和

これまでの説明において、位相緩和は指数関数的な減衰挙動を仮定してきた。この節では、その仮定がどのような条件のもとで妥当であるかについて説明しよう。

格子振動によって固体中の電子準位の位相緩和は、微視的に見た場合、次のように説明できる。固体における二準位系は、熱浴から、不規則に変化する電子格子相互作用  $V(t)$  によるエネルギーのゆらぎをうけ、図(2.8)遷移エネルギー  $\hbar\omega_{eg}$  が不規則なシフトが生ずる。二準位系の波動関数の時間に依存する項は、

$$\Psi(t) \sim e^{-i\hbar\omega_{eg}t - i\frac{V(t)}{\hbar}t} \quad (2.42)$$

と  $V(t)$  によってランダムな位相変化  $\phi = V(t)t/\hbar$  が加わる。この位相変化は個々の2準位系で異なるため、光励起によって生成されたコヒーレントな二準位系の集団は、時間とともに徐々にコヒーレンスを失い、二準位系の集団に位相緩和が生じる。

光とのコヒーレントな相互作用によって生じた密度行列の非対角要素の時間発展を表す方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}(t) = -\frac{\rho_{eg}(t)}{T_2} \quad (2.43)$$

という形を仮定した場合、この方程式の解は

$$\rho_{eg}(t) = \rho_{eg}(0) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.44)$$

と表され、 $\rho_{eg}$  は指数関数的に減衰する解が得られる。式(2.43)は、いわゆるレート方程式であり、位相緩和の確率が  $1/T_2$  であることを意味している。しかし、式(2.43)は、位相緩和の確率が時間によらず定数であると仮定した場合の近似式である。

量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式や Heisenberg 方程式から緩和現象を記述する方法の一般論は、減衰理論または射影演算子の方法として、非熱平衡量子統計力学の分野で理論的な研究が行なわれている。それによると、密度行列の非対角要素の時間発展を表す方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}(t) = -\int_{-\infty}^t \langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle \rho_{eg}(\tau) d\tau \quad (2.45)$$

と表される。 $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  は電子格子相互作用  $V(t)$  の時間相関関数であり、熱浴の相関関数共呼ばれる。式(2.45)、密度行列の非対角項の時間変化がその時刻のみならず、過



去の時刻の相互作用も密度行列の時間変化に寄与することを示している。相関関数は厳密に計算するのは困難であるが、観測時間よりも十分速くゼロになると仮定すると、

$$\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle \sim \delta(t-\tau) \quad (2.46)$$

と表すことができる。この時、 $V(t)$ は $t=\tau$ 以外は、全く無相関で、昔の時刻の相互作用の情報を記憶していないことを示している。つまり、図(2.9)(a)のように $V(t)$ は”速い”ゆらぎに対応している。相関関数がデルタ関数で近似することは、マルコフ近似と呼ばれている。(マルコフ過程は、過去の出来事に関係なくある事象がおこるような過程をいい、他方、非マルコフ過程とは、過去の出来事が現時刻の事象に影響するような過程をいう。) マルコフ近似した場合、式(2.45)はレート方程式(2.43)に一致し、位相緩和は指数関数的減衰となる。この意味で、指数関数的減衰を示す位相緩和はマルコフ的位相緩和と呼ばれている。このように、位相緩和が指数関数的な減衰挙動となり、位相緩和時間 $T_2$ が定義できるのは、熱浴の相関関数が昔の時刻の相互作用の情報を記憶していない”速い揺らぎ”の場合である。

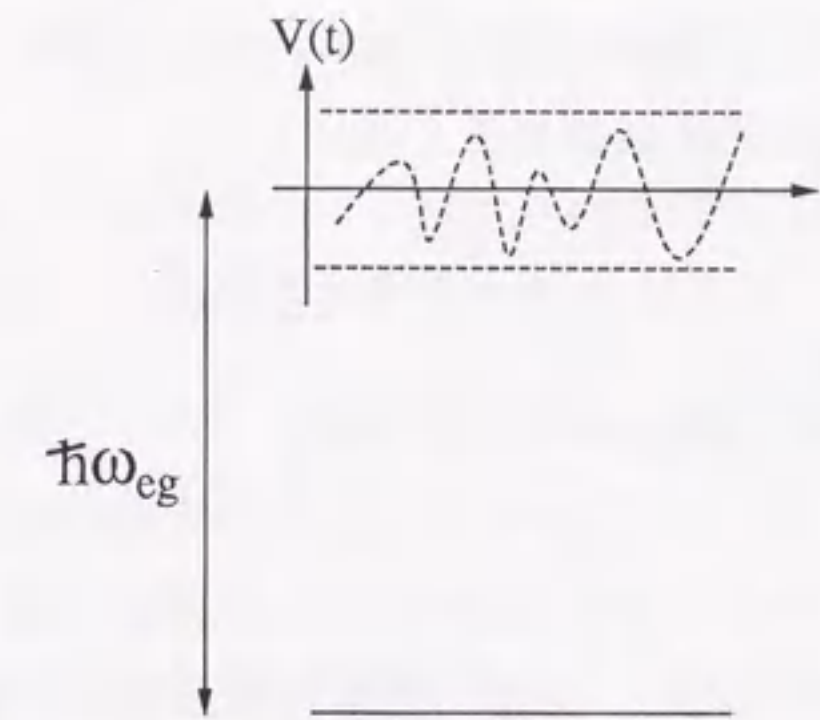


図 2.8 熱浴からのランダムな摂動  $V(t)$  による二準位系の遷移エネルギーの時間変化

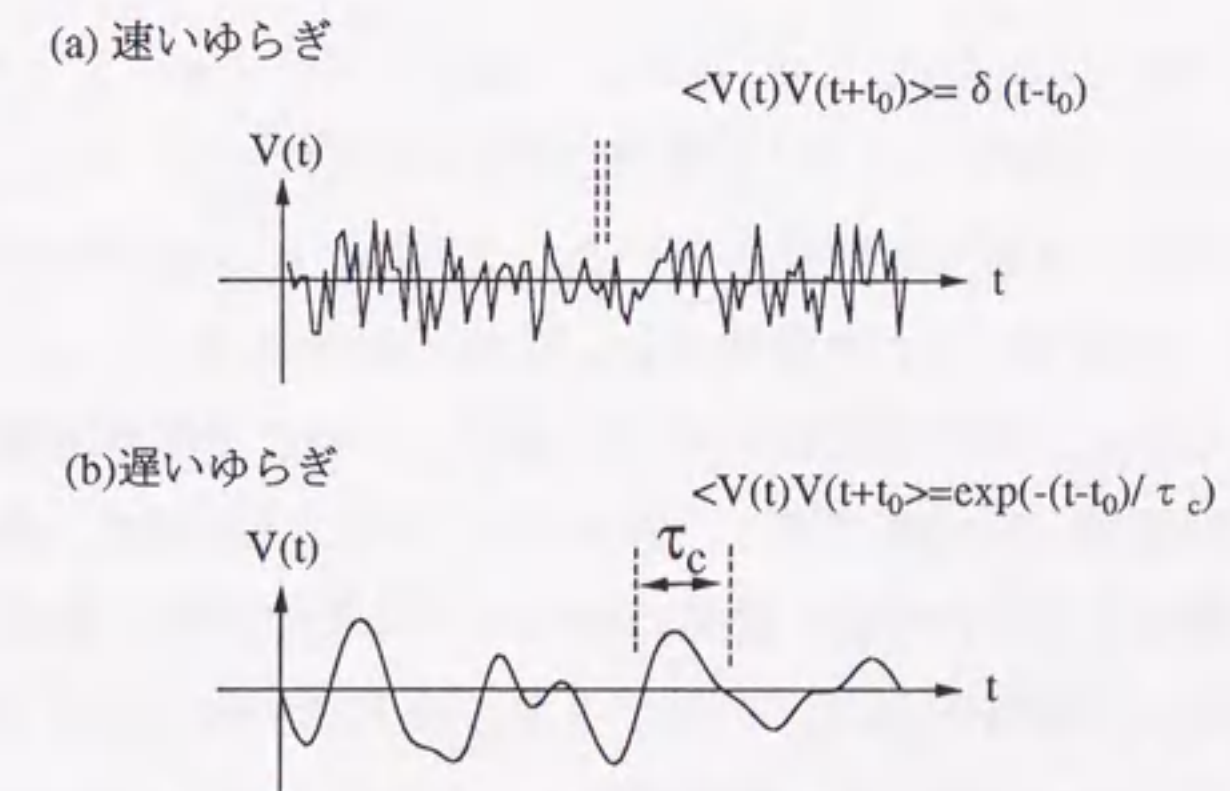


図 2.9 熱浴からのランダムな摂動  $V(t)$  の時間変化。(a) 速いゆらぎ。(b) 遅いゆらぎ。



## ストカスティックモデル

では、熱浴の相関関数が昔の時刻の相互作用の情報を記憶している場合を考えよう。相関関数は時定数  $\tau_c$  で指数関数的に減衰すると仮定して

$$\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle = D^2 e^{-(t-\tau)/\tau_c} \quad (2.47)$$

で近似する。 $\tau_c$  は熱浴の相関時間と呼ばれる。また、 $D = \sqrt{\langle V \rangle^2}$  は電子-格子相互作用強度である。 $\tau_c$  程度の間は、図(2.9)(b)のように、昔の時刻の相互作用の情報を記憶していることになり、 $V(t)$  は“遅い”ゆらぎに対応する。 $\tau_c$  は熱浴と着目する系との相互作用のランダムなゆらぎの速さの尺度となる。熱浴の相関時間が有限であることに起因する効果は、熱浴の記憶効果と呼ばれている。このように、熱浴の相関関数を指数関数的減衰で近似し、熱浴の相関時間  $\tau_c$  の有限性を考慮したモデルはストカスティックモデルと呼ばれている。

ストカスティックモデルに基づいて、DFWM信号の相関波形が計算されている[5, 6]。電子格子相互作用を  $D$ 、熱浴の相関時間を  $\tau_c$  とし、 $D$  と  $\tau_c$  の積を  $p$  とすると、不均一広がり系におけるDFWM信号の相関波形は2つのパラメーター  $p$  と  $\tau_c$  を用いて[6]

$$I(\tau_{12}) \propto \exp \left[ -4p^2 \left\{ \frac{\tau_{12}}{\tau_c} + \exp\left(-\frac{\tau_{12}}{\tau_c}\right) - 1 - \frac{1}{2} \left( \exp\left(-\frac{\tau_{12}}{\tau_c}\right) - 1 \right)^2 \right\} \right] \quad (2.48)$$

で表される。図(2.10)は式(2.48)に対して適当なパラメーターして得られた計算結果である。実線は  $p = 0.1$  の場合であるが、 $p$  が1に比べて非常に小さい時は、指数関数的減衰を示し、マルコフ的減衰位相緩和と呼ばれている。これは、 $\tau_c$  が観測時間に比べて十分大きい場合に相当する。破線で示された曲線は  $p = 0.84$  の場合であるが、 $p$  が大きくなると、つまり  $D$  か  $\tau_c$  大きくなると、非指数関数的減衰となる。このような非指数関数的な減衰挙動は非マルコフ的位相緩和と呼ばれている。非マルコフ的位相緩和は、物理的には次のように理解できる。 $\tau_c$  程度の時間内では、熱浴はゆっくりゆらぐため、熱浴の記憶効果により励起状態のコヒーレンスが保たれる。このことを反映し、 $0 < \tau_{12} \ll \tau_c$  では、DFWM信号の減衰が起こらない。 $\tau_c$  以降では、相関関数  $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  は十分小さい、つまり、電子格子相互作用  $V(t)$  は、前の時刻の情報は覚えておらず、 $V(t)$  の時間変化はランダムとみなせる。その結果、DFWM信号は指数関数的な減衰挙動に漸近的に近づく。

ここで、熱浴の相関時間と電子格子相互作用スペクトルとの関係について説明しよう。統計力学の分野では、Wiener-Khinchinの定理、または、揺動散逸定理として知られているように、時間的にランダムに変化する変数  $x(t)$  の相関関数  $\langle x(\tau)x(t-\tau) \rangle$  のフーリエ

変換は強度スペクトル  $I(\omega)$  に等しく、

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x(\tau)x(\tau-t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.49)$$

の関係が成立する。相関関数  $\langle x(\tau)x(t+\tau) \rangle$  が  $\delta$  関数、つまり、変数  $x(t)$  が速いゆらぎの極限であるとき、その強度スペクトル  $I(\omega)$  は、

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-\tau) e^{-i\omega t} dt \\ &= \text{const} \end{aligned} \quad (2.50)$$

周波数  $\omega$  によらず一定となり、無限に幅の広い強度スペクトルとなる。このようなスペクトルは白色スペクトルと呼ばれる。抵抗体の両端に生じるランダムな電圧ゆらぎの強度スペクトルが白色スペクトルを持つことから、白色雑音と呼ばれているのが身近な例である。

Wiener-Khinchinの定理を位相緩和の場合に適応すると、ランダムに変化するのは、電子格子相互作用  $V(t)$  ある。 $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  が“速い”ゆらぎである場合、電子格子相互作用の強度スペクトル ( $J(\omega)$  とする) は、無限に幅の広いスペクトルとなる。また、電子格子相互作用  $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  が、ストカスティックモデルにおいて用いた近似式、

$$\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle = D^2 e^{-(t-\tau)/\tau_c} \quad (2.51)$$

である場合、そのフーリエ変換である電子格子相互作用の強度スペクトル  $J(\omega)$  は、

$$J(\omega) \propto \frac{1}{\omega^2 + (1/\tau_c)^2} \quad (2.52)$$

のように  $1/\tau_c$  の幅をもつローレンツ関数となる。 $\tau_c$  が増大することは、 $J(\omega)$  のスペクトル幅がせまくなったことに対応する。したがって、強度スペクトルがわかれば、ランダムに時間変化する変数  $X(t)$  の相関関数  $\langle x(\tau)x(t-\tau) \rangle$  に対する情報を得ることができる。

一般に電子格子相互作用の強度スペクトルは、次のように与えられる

$$J(\omega) = \sum_j c_j^2 \omega_j [(N(\omega_j) + 1)\delta(\omega - \omega_j) + N(\omega_j)\delta(\omega + \omega_j)] \quad (2.53)$$

ただし、 $N(\omega) = 1/(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)$  はボーズ因子、 $c_j$  は電子格子相互作用の係数である。式の  $N(\omega_j) + 1$  に比例する項はフォノンの放出、 $N(\omega_j)$  の項は吸収を表す。電子格子相互作用の強度スペクトルは、特に低温の極限  $T=0$  では、相互作用の重みを掛けたフォノンの状態密度という意味をもつ。



したがって、熱浴の相関時間とフォノンの状態密度の間には、次の関係式

$$\tau_c \propto (\text{フォノンの状態密度の幅})^{-1} \quad (2.54)$$

が成立する。熱浴の相関時間の大小は、フォノンの状態密度の幅と関係づけられることがわかる。フォノンの状態密度の減少に伴い、熱浴の相関時間は増大する。この関係は次のように理解できる。速いゆらぎは、いろいろな周波数成分を含むため、非常にたくさんの自由度のフォノンから構成されており、フォノンの状態密度の幅は広くなる。ところが、フォノンの状態密度の幅がせまくなりフォノンの自由度が減少すると、ゆらぎが遅くなり相関時間が長くなる。このように、熱浴の相関時間の長さは熱浴の自由度の大小によって決まっている。

非マルコフ的位相緩和は普遍的な現象であり、観測できるかどうかは熱浴の相関時間と測定の間分解能に依存している。近年、レーザーパルス技術が飛躍的に進歩し、数フェムト秒の時間幅の光パルスが発生できるようになり、熱浴の相関時間の有限性を観測することを目的とした実験が行なわれた。Bigotらは色素分子(Nile Blue)溶液を対象として、6 fsのパルス幅の光パルスを用いて、縮退4光波混合による位相緩和過程の測定を行なった[7]。その結果を図(2.11)に示す。実線は観測されたDFWM信号を示しており、振動しながら非指数関数的に減衰してゆく様子が観測された。振動的な挙動は色素分子の分子内振動に起因したものである。点線はストカスティックモデルによる計算で実験結果をフィッティングした結果である。この解析により、この系の $\tau_c$ は20 fsであることが明らかとなった。Nibberingらも9 fsの光パルスを用いて、同様の結果を得ている[8]。最近、Saikanらは、鉄を除いたミオグロビンに含まれる色素を対象として蓄積フォトンエコーによる位相緩和の測定を行った。その結果を図(2.12)に示す。(A)は実験結果、(B)は実験結果を再現するようにパラメーターを選んだストカスティックモデルによる計算結果である。横軸は、時間を信号強度が半分になる時間で規格化している。実験結果と計算結果の比較により、温度4.2 Kにおいて $\tau_c$ は29 psとなることが明らかとなった[6]。

このように、数フェムト秒という極めて短い時間幅の光パルスによる分光法や、特殊な物質を対象とすることにより非マルコフ的位相緩和が観測されているが、観測例は非常に少数である。

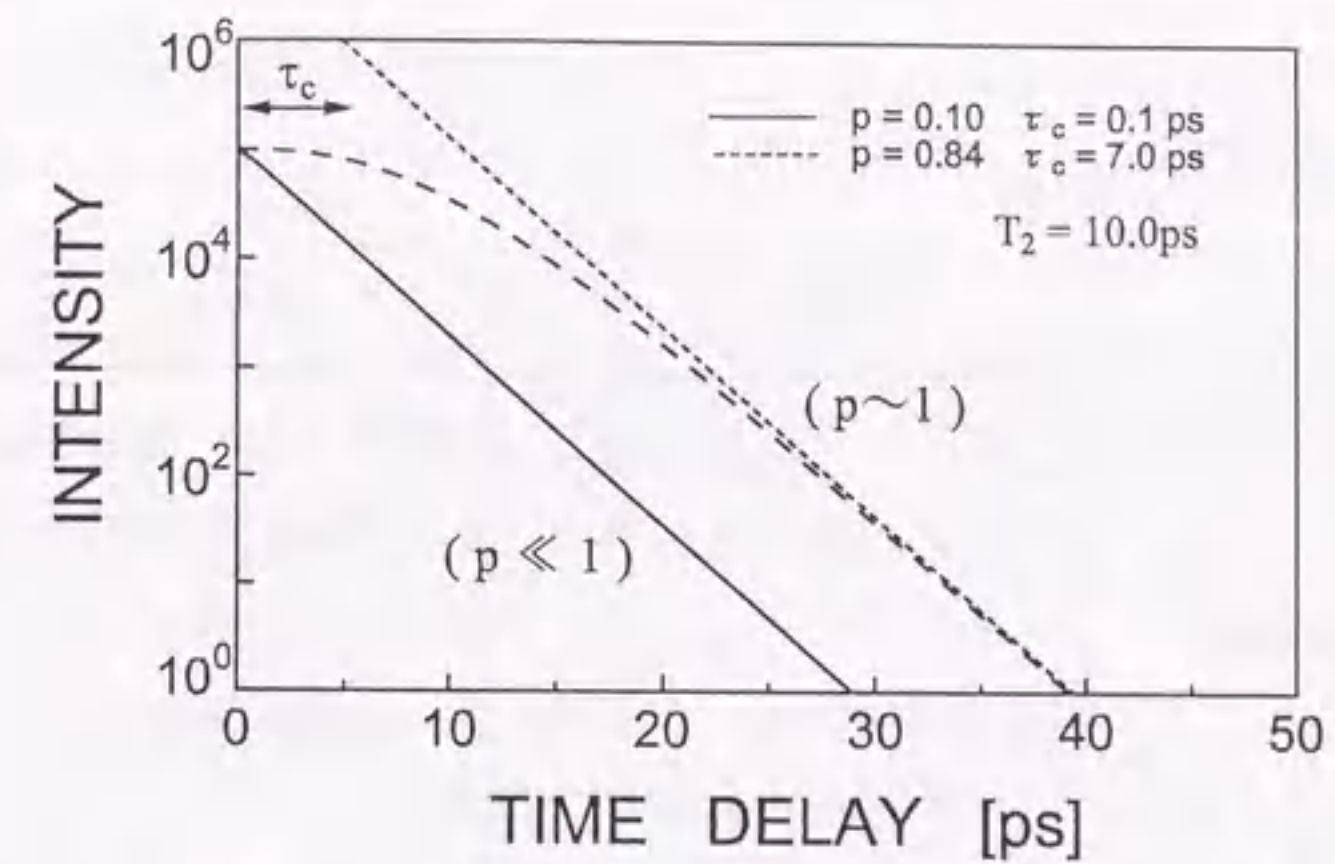


図 2.10 ストカスティックモデルによるDFWM信号の相関波形の計算結果。実線は、 $p=0.1$ 、破線は $p=0.84$ の場合の計算結果である。両者とも $T_2=10$  psとなるようにパラメーターを決定した。点線線は $p=0.84$ の場合の計算結果において、時間遅延が大きくなると漸近的に指数関数的減衰となることを示している。

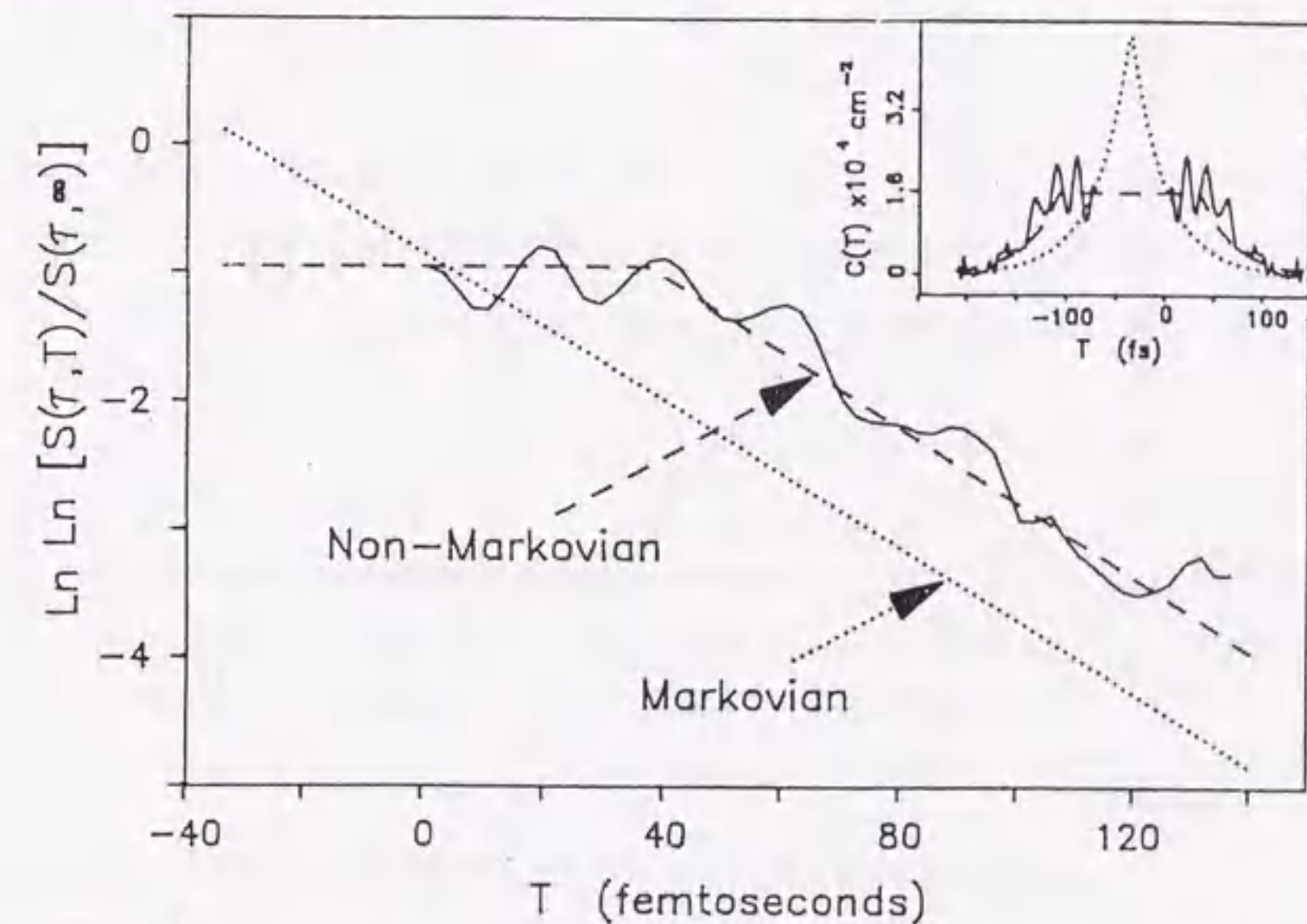


図 2.11 色素分子(Nile Blue)溶液で観測された非マルコフ的位相緩和。(文献[7]より転載)



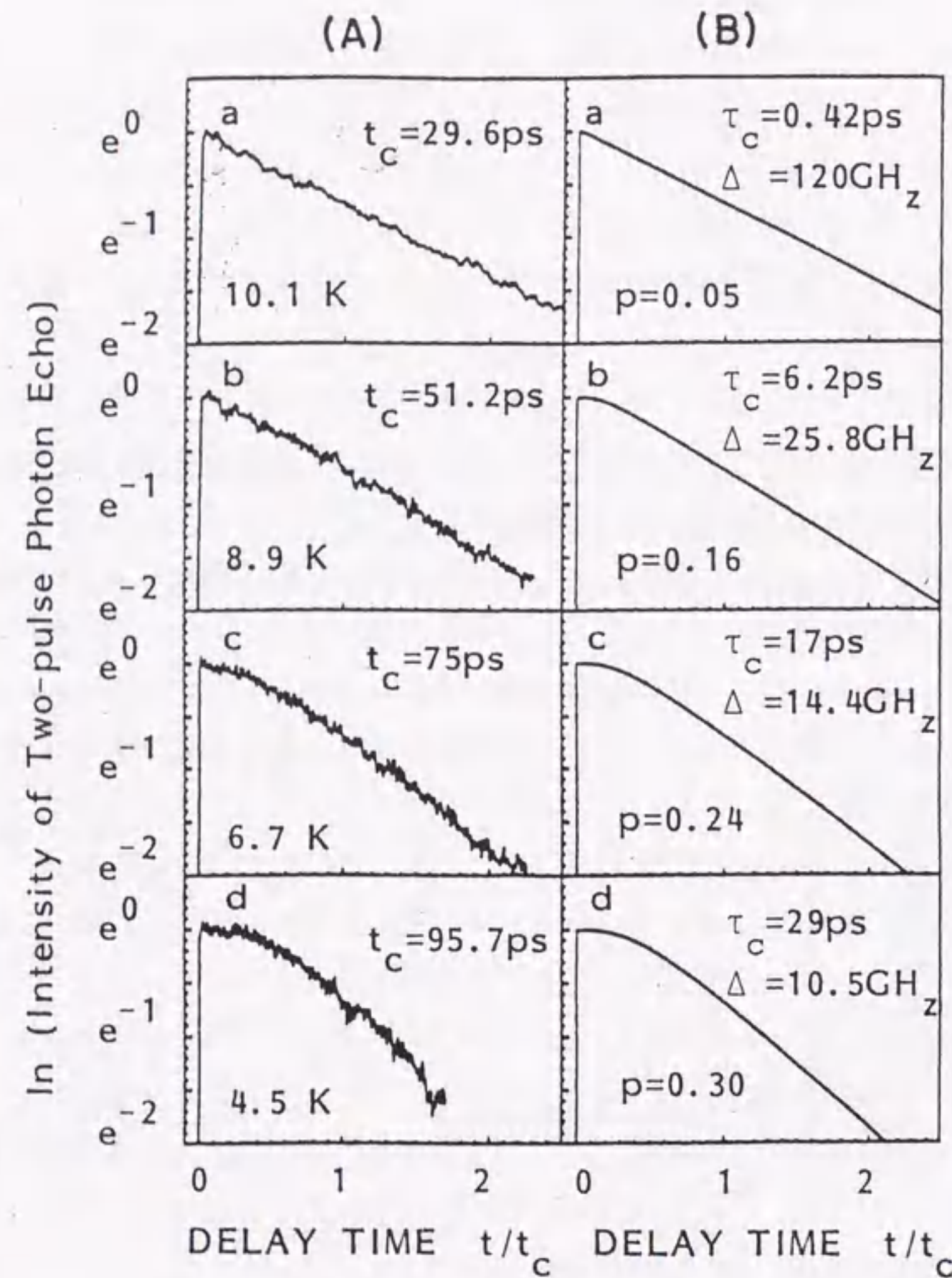


図 2.12 鉄を除いたミオグロビンで観測された非マルコフ的位相緩和。(A)は実験結果、(B)は(A)を再現した計算結果。(文献[6]より転載)

## ダイナミカルモデル

音響フォノンの1周期程度の時間領域になると、電子格子相互作用によるエネルギーのゆらぎは、もはやランダムと見なすことができず、電子系と熱浴とを量子論的に扱った量子ダイナミクスによって、コヒーレントな分極の時間発展を記述することが必要となる。

量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式や Heisenberg 方程式から緩和現象を記述する方法の一般論は、減衰理論または射影演算子の方法として、非熱平衡量子統計力学の分野で盛んに研究されている。この射影演算子の方法を用いた光励起電子の位相緩和の理論は、前節で議論したストカスティックモデルに対してダイナミカルモデルとよばれ、Aihara によって展開された [9, 10, 11]。以下、ダイナミカルモデルの要点についてに説明する。ストカスティックモデルとの違いを簡単に説明すると、ストカスティックモデルでは熱浴の相関関数を相関時間  $\tau_c$  の時定数を持つ指数関数で近似して計算するのに対し、ダイナミカルモデルでは、熱浴の相関関数を具体的に与え、数値計算するというより厳密な理論である。

ストカスティックモデルによる非マルコフ的位相緩和の考察のところ述べたように、より微視的な立場にたった場合の時間発展の方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}(t) = - \int_{-\infty}^t \langle V(\tau) V(\tau-t) \rangle \rho_{eg}(\tau) d\tau \quad (2.55)$$

となり、熱浴と着目する系との相互作用  $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau) V(\tau-t) \rangle$  で記述される。ダイナミカルモデルでは、熱浴と着目する系との相互作用  $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau) V(\tau-t) \rangle$  を特定のモデルのもとで正確に計算する。電子格子相互作用は二次の項まで考慮すると

$$V = \sum_k h_L \omega_k (b_k + b_k^\dagger) + \frac{1}{2} \sum_k \sum_q h_Q \sqrt{\omega_k \omega_q} (b_k + b_k^\dagger) (b_q + b_q^\dagger) \quad (2.56)$$

ここで、 $b_k$  ( $b_k^\dagger$ ) はフォノンの消滅(生成)演算子であり、 $\omega_k$  はフォノンの角周波数、 $h_k$  は1次の電子格子相互作用定数、 $h_{kq}$  は2次の電子格子相互作用定数である。相関関数は、

$$\langle V(t) V(0) \rangle = \langle V(t) V(0) \rangle_L + \langle V(t) V(0) \rangle_Q \quad (2.57)$$

1次の相関関数と2次の相関関数の和で書ける。それぞれを計算すると、

$$\langle V(t) V(0) \rangle_L = \sum_k h_k^2 \omega_k^2 \{ [N(\hbar\omega_k) + 1] e^{-i\omega_k t} + N(\hbar\omega_k) e^{i\omega_k t} \} \quad (2.58)$$



$$\begin{aligned}
\langle V(t)V(0) \rangle_Q = & \sum_k \sum_q h_{kq}^2 \omega_k \omega_q \\
& \times \left\{ [N(\hbar\omega) + 1][N(\hbar\omega) + 1] e^{-i(\omega_k + \omega_q)t} \right. \\
& + 2N(\hbar\omega)[N(\hbar\omega) + 1] e^{i(\omega_k - \omega_q)t} \\
& \left. + N(\hbar\omega_k)N(\hbar\omega_q) e^{i(\omega_k + \omega_q)t} \right\} \quad (2.59)
\end{aligned}$$

簡単のため、電子-格子相互作用強度  $h_k$  および  $h_{kq}$  の周波数依存性は考慮せず、定数とする ( $S_L = h_k^2, S_Q = h_{kq}^2$ )。また、フォノンの状態密度を正確に取り入れることは困難なため、中心周波数が  $\omega_p$ 、幅が  $\gamma_p$  のガウス関数であると単純化する。このような仮定のもとで、DFWM 信号の相関波形が計算されている [9]。その結果を図 (2.13) に示す。横軸はフォノンの 1 周期の時間で規格化してある。位相緩和の初期過程に、フォノンの 1 周期程度の振動が現われていることがわかる。これは音響フォノンの吸収、放出などの熱浴の動的な挙動が位相緩和に現われていることを示している。

このような、電子系と熱浴の量子ダイナミクスの観測は、近年の極短パルス技術の発展により可能となった。Banyai らは 20 fs の光パルスを用いて、バルク GaAs の 77 K における位相緩和を測定し、LO フォノンが関与した振動的な位相緩和が観測している [12]。その結果を図 (2.14) に示す。この振る舞いは量子ダイナミクスによって解釈されている [13, 14]。

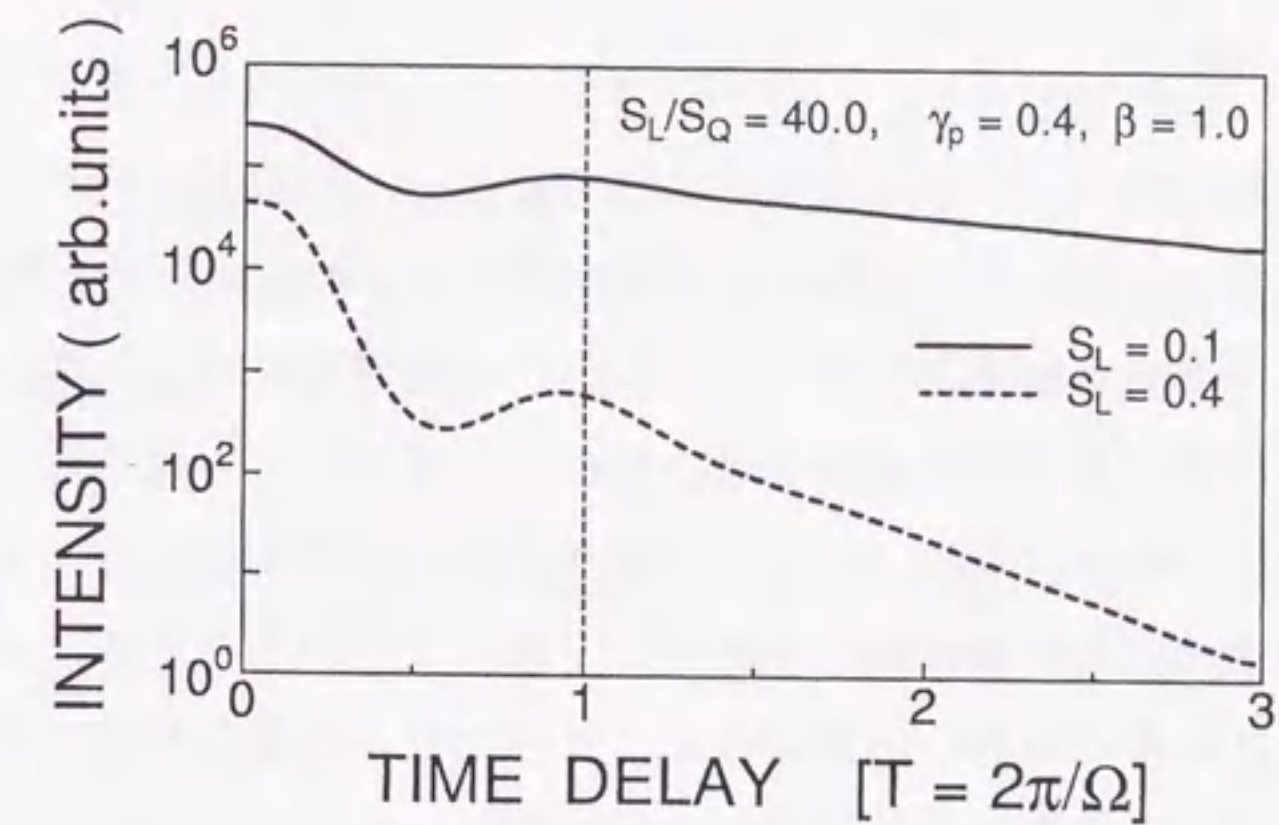


図 2.13 Dynamical modelによるDFWM信号の相関波形。実線は  $S_L=0.1$ 、点線は  $S_L=0.4$  の場合の計算結果。(文献[9])

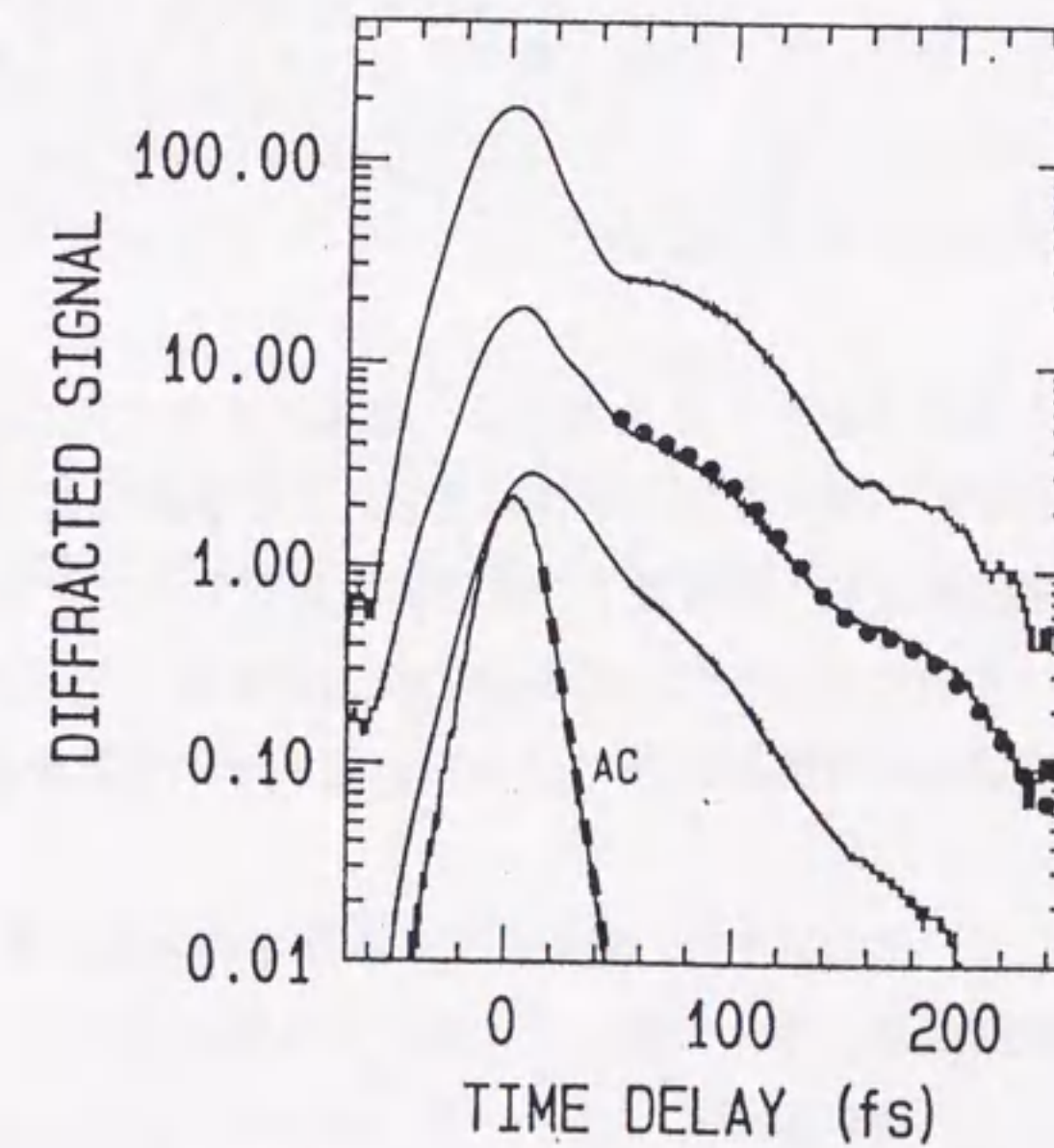


図 2.14 バルク GaAs で観測された振動的な非マルコフ的位相緩和。(文献[12]より転載)



## 2.2 量子サイズ効果

### 2.2.1 緒言

ナノ結晶はバルクと分子の中間の原子数をもつ原子集団といえ、原子数にして数十から、数万の範囲にある。この範囲にある原子集団を表す総称として”クラスター”と”微結晶”という2つの名称がある。クラスターは、原子1個から原子数を増やしていった場合に、電子軌道の重なりなどが原子1個に比較してどのように変化していくか、という考えに基づく名称である。それに対して、微結晶は、バルク結晶のバンド構造から出発して次第に小さな結晶にした場合の、そのバンド構造にどのような変化が現われるか、ということに注目した名称である。したがって、クラスターは大きな分子と言うとらえ方をしているのに対して、微結晶は小さなバルク結晶ととらえられている。

クラスター的な考え方では、電子状態などを第一原理的に数値計算することになり、より厳密な解き方となる。現在、電子計算機の高速度に伴いこの分野の研究が急速に進んでいるが、それでも、ナノメートルサイズでは数万個の原子が対象となるため、数値計算に莫大な時間を要する。また、もし正確な解が得られたとしても、素励起などの物性を把握する上で有効な概念の抽出が難しく、計算結果の解釈が困難であることが予想される。どのサイズ領域から素励起の概念が有効となるかといった興味深い問題も未だ明らかになっていない。

一方、小さなバルク結晶という考え方では、結晶のサイズが小さくなり、結晶を構成する原子の数が減少しても、莫大な粒子を含むことによる平均効果(例えば、電子の有効質量近似、結晶格子の連続体近似、金属電子の電子間相互作用のスクリーニング効果など)に基づく近似が破綻波状することはなく、素励起の概念が有効であることを仮定している。この場合、物質中の素励起が空間的に閉じ込められ量子サイズ効果を受けるといった見方が可能となる。

本研究が対象としているCuClナノ結晶のナノ結晶半径Rは、 $2.7 < R < 23$  nmである。このサイズ領域の微結晶は、数十万個以上の原子から構成される。よって、電子、正孔の有効質量などのバンド描像に基づくパラメータはバルク結晶と比べて変化がないと考えられおり、電子、正孔が空間的に閉じ込められ、量子閉じ込め効果をうけるといった見方が妥当となる。

### 2.2.2 励起子

半導体や絶縁体の場合、価電子帯が電子で満たされ、伝導帯に電子が一つも存在しない状態が基底状態である。基底状態にバンドギャップより大きい光子エネルギーの光を入射すると、電子は伝導帯に励起され、価電子帯体には正孔が作られる。電子-正孔間に働くクーロン相互作用を無視するならば、この状態が半導体の光励起状態となる。クーロン相互作用を考慮すると、電子と正孔は結合し、励起子と呼ばれる束縛状態を形成する。

伝導帯と価電子帯の頂上が共に $\mathbf{k} = 0$ にある直接遷移型の半導体の場合を扱うことにする。光励起によって生じた伝導帯の電子と価電子帯の正孔のエネルギー $E_c$ 、 $E_v$ は、価電子帯の頂上をエネルギーの原点にとると、 $\mathbf{k} = 0$ 近傍では、電子正孔間のクーロン相互作用を考慮しない場合、

$$\begin{aligned} E_c(k_e) &= E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} \\ E_v(k_h) &= -\frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} \end{aligned} \quad (2.60)$$

と表すことができる。 $E_g$ はエネルギーギャップ、 $m_e$ 、 $m_h$ はそれぞれ電子、正孔の有効質量、 $\mathbf{k}_e$ 、 $\mathbf{k}_h$ は電子、正孔の波数ベクトルである。波数ベクトルを対応する微分演算子で置き換え、電子正孔間のクーロンポテンシャルを考慮すると、励起子に対するハミルトニアンHは

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right] + E_g \quad (2.61)$$

となる。 $\mathbf{r}_e$ 、 $\mathbf{r}_h$ はそれぞれ電子、正孔の位置ベクトル、 $\epsilon$ は結晶の誘電率である。このハミルトニアンHは重心座標 $\mathbf{R}$ と相対座標 $\mathbf{r}$ をそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h} \\ \mathbf{r} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \end{aligned} \quad (2.62)$$

並進質量M、換算質量 $\mu$ を

$$\begin{aligned} M &= m_e + m_h \\ \mu &= (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1} \end{aligned} \quad (2.63)$$

とおくことにより、

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_g \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \quad (2.64)$$



と重心座標  $R$  と相対座標  $r$  に変数分離して解くことのできる形に変形できる。第1項は質量  $M$  の自由粒子のハミルトニアンと全く同型であり、その固有値は

$$E(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \quad (2.65)$$

で与えられる。第2項は水素原子のハミルトニアンと全く同型であり、

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.66)$$

ただし

$$E_R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \quad (2.67)$$

で与えられる。 $E_R$  は励起子の結合エネルギーとよばれる。価電子帯の頂上から測った励起子状態のエネルギー  $E_n(\mathbf{K})$  は

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} - \frac{E_R}{n^2} \quad (2.68)$$

で与えられ、 $n = 1, 2, 3, \dots$  に対応するバンドが形成される。

光吸収は光学遷移の選択則により、 $K = 0$  近傍でのみおこる。光学遷移のエネルギーは

$$E_{ex} = E_g - \frac{E_R}{n^2} \quad (2.69)$$

で表される。バンドギャップ  $E_g$  よりも励起子の結合エネルギー  $E_R$  だけ低いエネルギーから、 $n = 1, 2, 3, \dots$  に対応する励起子の光吸収が観測される。励起子の最低状態である  $n=1(1s)$  に対する光学遷移のエネルギー(以下、励起子エネルギー)

励起子の大きさを表す尺度として、

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.70)$$

がよく用いられ、励起子の有効ボーア半径とよばれる。上式は

$$a_B = \frac{e^2}{2\epsilon E_R} \quad (2.71)$$

と書き直すことができる。つまり、励起子の結合エネルギー  $E_R$  と反比例の関係にあり、有効ボーア半径が小さいほど励起子は安定に存在する。

## ナノ結晶中の励起子

ナノ結晶の励起子は、マトリックスのつくる深いポテンシャルに閉じこめられる。最も単純なモデルとして、ポテンシャルは半径が  $R$  の無限球形井戸型ポテンシャルを仮定する。

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (R > r) \\ 0 & (R < r) \end{cases} \quad (2.72)$$

を仮定する。微結晶中の励起子のハミルトニアンは

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_g \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{cr} \right] + V(r) \quad (2.73)$$

と書くことができる。このハミルトニアン  $H$  に対する固有値は解析的に解くことはできないが、励起子の有効ボーア半径  $a_B$  とナノ結晶半径  $R$  の大小関係により、近似的に解くことができる [15]。

### 励起子の重心運動の閉じこめ領域 ( $a_B \ll R$ )

閉じ込めによるエネルギーが励起子を形成する電子と正孔間のクーロンポテンシャルが十分小さくなるので、式(2.73)のハミルトニアンは相対運動の項は励起子の結合エネルギー  $E_R$  で近似し

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_g - E_R \right] + V(r) \quad (2.74)$$

と表すことができる。図(2.15)(a)のように、励起子を並進質量  $M$  をもつ1つの自由粒子とみなし、ポテンシャル  $V(r)$  中を運動するという形で表すことができる。この意味で  $a_B \ll R$  の領域は励起子の重心閉じこめ領域と呼ばれている。固有値は

$$\begin{aligned} E &= E_{ex} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} \\ K &= \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 K_{nl}^2 \end{aligned} \quad (2.75)$$

と求めることができる。ただし、 $K_{nl}$  は  $l$  次球形ベッセル関数  $J_l$  の根である。球形ベッセル関数の根を下表に示す。式(2.75)は重心運動の波数  $K$  が離散化したと見なすことができる。波数の離散化に伴って、エネルギーも離散化する。 $l = 1, 2, 3$  を水素原子と同様に、S, P, D と表すと(水素原子の場合特別するため、大文字で記す)、エネルギーの低いものから順に



$k_{nl}$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$l=0$	1.0000	2.0000	3.0000
$l=1$	1.4303	2.4590	3.4709
$l=2$	1.8346	2.8950	3.9226

表 2.1 球ベッセル関数の根

閉じ込め単位は

$$\begin{aligned}
 E_{1S} &= E_{ex} + 1.00\hbar^2\pi^2/2MR^2 \\
 E_{1P} &= E_{ex} + 2.05\hbar^2\pi^2/2MR^2 \\
 E_{1D} &= E_{ex} + 3.37\hbar^2\pi^2/2MR^2 \\
 E_{2S} &= E_{ex} + 4.00\hbar^2\pi^2/2MR^2
 \end{aligned}
 \tag{2.76}$$

で表される。閉じ込めの最低状態はバルクの励起子エネルギー  $E_{ex}$  より

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2
 \tag{2.77}$$

だけ高エネルギー側にシフトする。 $\Delta E$  は閉じこめエネルギーと呼ばれる。 $\Delta E$  は井戸型ポテンシャルの半径  $R$  の 2 乗に反比例する。

### 電子、正孔の個別閉じこめ領域 ( $a_B \gg R$ )

微結晶が小さい極限  $a_B \gg R$  では、励起子を形成する電子、正孔間のクーロン相互作用によるエネルギーよりも閉じこめポテンシャルによるエネルギーの方が大きくなる。その結果、クーロン相互作用は無視することができ

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla^2\right] + E_g + V(\mathbf{r}_e) + V(\mathbf{r}_h)
 \tag{2.78}$$

とかくことができる。これは図 (2.15)(b) のように、電子と正孔は別々に取り扱うことができ、その意味で、 $a_B \gg R$  は電子正孔の個別閉じこめ領域と呼ばれている。この領域では、もはや、励起子という描像は成り立たなくなる。電子正孔対の固有値は

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e}k_{nl}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h}k_{nl}^2 = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu}k_{nl}^2
 \tag{2.79}$$

光学遷移許容な最低エネルギー状態は

$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2
 \tag{2.80}$$

となり、閉じこめ効果によって

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2
 \tag{2.81}$$

だけ、井戸型ポテンシャルの半径  $R$  の 2 乗に反比例して、バンドギャップより高エネルギー側にシフトする。

これまで、(i)  $a_B \ll R$  (励起子の重心運動の閉じこめ領域)(ii)  $a_B \gg R$  (電子、正孔の個別閉じこめ領域) の両極限について、説明したが、Kayanuma は変分法を用いて式 (2.73) の数値的計算を行い、 $R/a_B < 2$  の領域では、電子正孔個別閉じこめ領域、 $R/a_B > 4$  の領域では、励起子の重心運動閉じこめ領域、 $2 < R/a_B < 4$  の領域ではその中間的な領域であることを示した [16]。I-VII 族半導体である CuCl の励起子ボア半径は 0.68 nm であるので、サイズが数ナノメートルである場合、励起子の重心運動閉じこめの領域となる。II-VI 半導体である CdSe、III-V 族半導体である GaAs の励起子ボア半径はそれぞれ 6.6nm, 11.4nm であるので、サイズが数ナノメートルである場合、電子、正孔の個別閉じこめの領域となる。

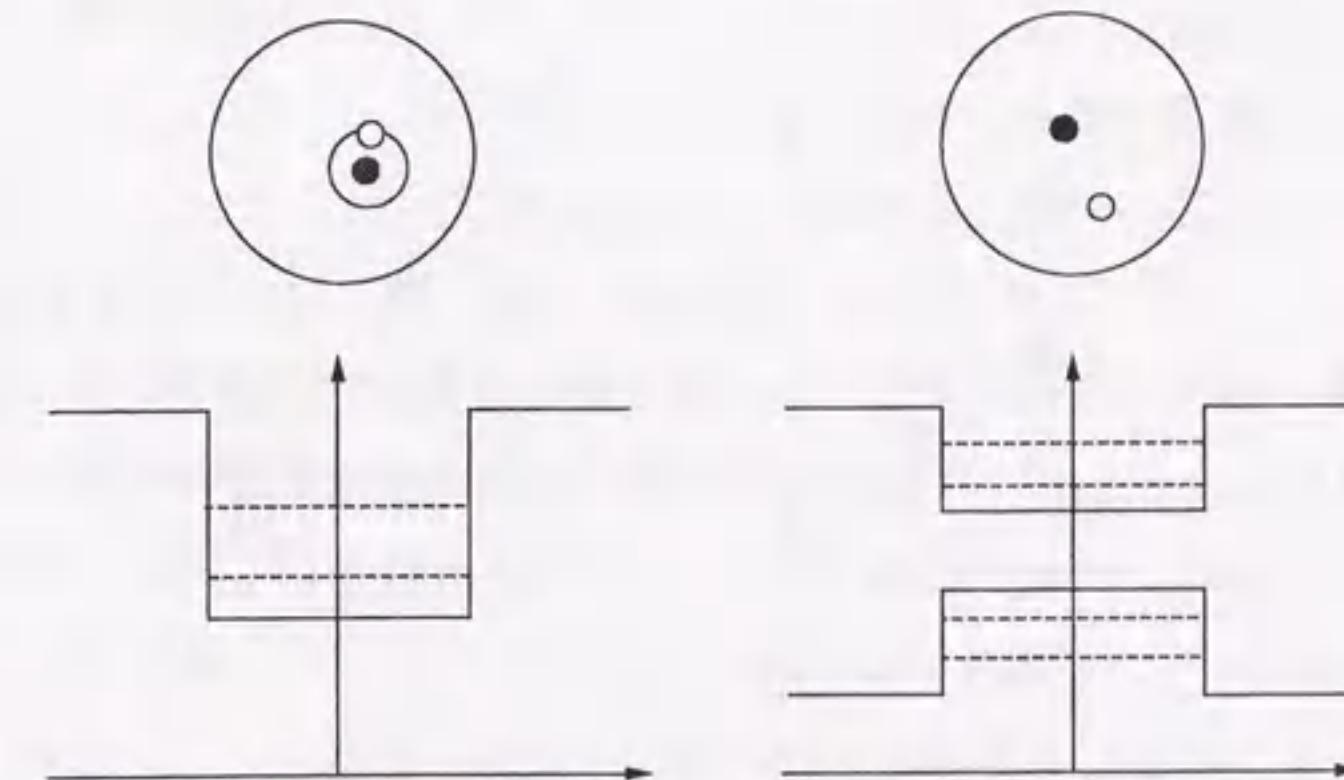


図 2.15 (a) 励起子閉じこめ領域。励起子を並進質量  $M$  をもつ 1 つの自由粒子としてナノ結晶中に閉じ込められる。(b) 電子-正孔個別閉じこめ領域。電子と正孔はそれぞれ、伝導体価電子帯の井戸に独立に閉じ込められる。



これまでのCuClナノ結晶の電子状態の研究について本研究に関係のある事柄を簡単に述べておこう。量子閉込め効果による励起子エネルギーの高エネルギーシフトはガラスマトリックス中、NaClマトリックス中CuCl半導体ナノ結晶で観測されており、閉じ込めエネルギーとナノ結晶半径Rは式(2.77)に従うことが確認されている[17, 18]。最近、CuBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>ナノ結晶においてxを系統的に変化させた研究から、半導体ナノ結晶とマトリックスガラスの境界に存在する界面電荷が量子閉じ込め効果に与える影響なども議論されている[19]。

通常、光学測定などにもちいられる試料はナノ結晶の集合体であるが、半導体ナノ結晶の個々のサイズを正確に制御するのは困難であるので、サイズ分布が存在する。個々のサイズでの量子効果によるシフト量が異なるため、励起子の吸収スペクトルは、数10～数100 meVにおよぶ不均一幅による幅広いスペクトルを示し、半導体ナノ結晶で期待される離散的な電子構造を吸収スペクトルから観測することができない。そこで、サイズに依存した種々の物性を捕らえるためには、何らかの方法で特定のサイズをもつナノ結晶の物性を際立たせる必要がある。そこで、個々のナノ結晶の均一幅が不均一幅に比べて十分小さいことを利用して、十分にスペクトル幅の狭いレーザー光で特定のサイズのナノ結晶のみを選択的に励起する”サイズ選択励起分光法”によって、半導体ナノ結晶の研究が行なわれた。CuClナノ結晶の閉じ込め励起子の励起状態の研究は、選択励起1光子共鳴発光[20]や2光子共鳴発光[21]によって行なわれおり、閉じ込め励起子の離散的な励起状態に起因した発光の微細構造が観測されている。また選択励起ホールバニング分光[22]による研究も行なわれ、閉じ込め励起子の離散的な励起状態を反映した吸収変化が観測されている。

その他、CuClナノ結晶における励起子の量子閉じ込め効果に起因する現象として、励起子の振動子強度の増大効果とそれに伴う励起子超放射現象がある[23]。これらの現象は縮退4光波混合による3次の非線形感受率[24]や励起子発光寿命の測定[25, 26]によって確認されている。また、バルク結晶では、2つ励起子が結合して励起子分子を形成するのはよく知られているが、ナノ結晶では、閉じ込め効果によって、励起子間の相互作用がさらに有効に働き、3つの励起子が結合した3励起子状態が形成されている事も報告されている[27]。

### 2.2.3 音響フォノン

音響フォノンは正負のイオンが同位相で振動し、その波長はナノ結晶のサイズと同程度のもので存在するため、音響フォノンは閉じ込め効果を受けて離散的な振動モードとなる。まず定性的に音響フォノンの閉じ込め効果を説明するために、図(2.16)のように、1次元で長さRの領域にフォノンが閉じ込められた場合を考える。音響フォノンのエネルギーは

$$\hbar\Omega = \hbar v k \quad (2.82)$$

で与えられる。ただし、vは音速である。端の振幅が0という境界条件をつけると、 $k = n\pi/R$ (ただし、 $n = 1, 2, 3, \dots$ )と波数が離散化されるため、

$$\hbar\Omega = \hbar v \frac{n\pi}{R} \quad (2.83)$$

エネルギーも離散的となる。また同じ量子数の振動モードのエネルギーは1/Rのサイズ依存性を示す。次に、3次元の球状のナノ結晶における閉じ込め効果について説明する。音響

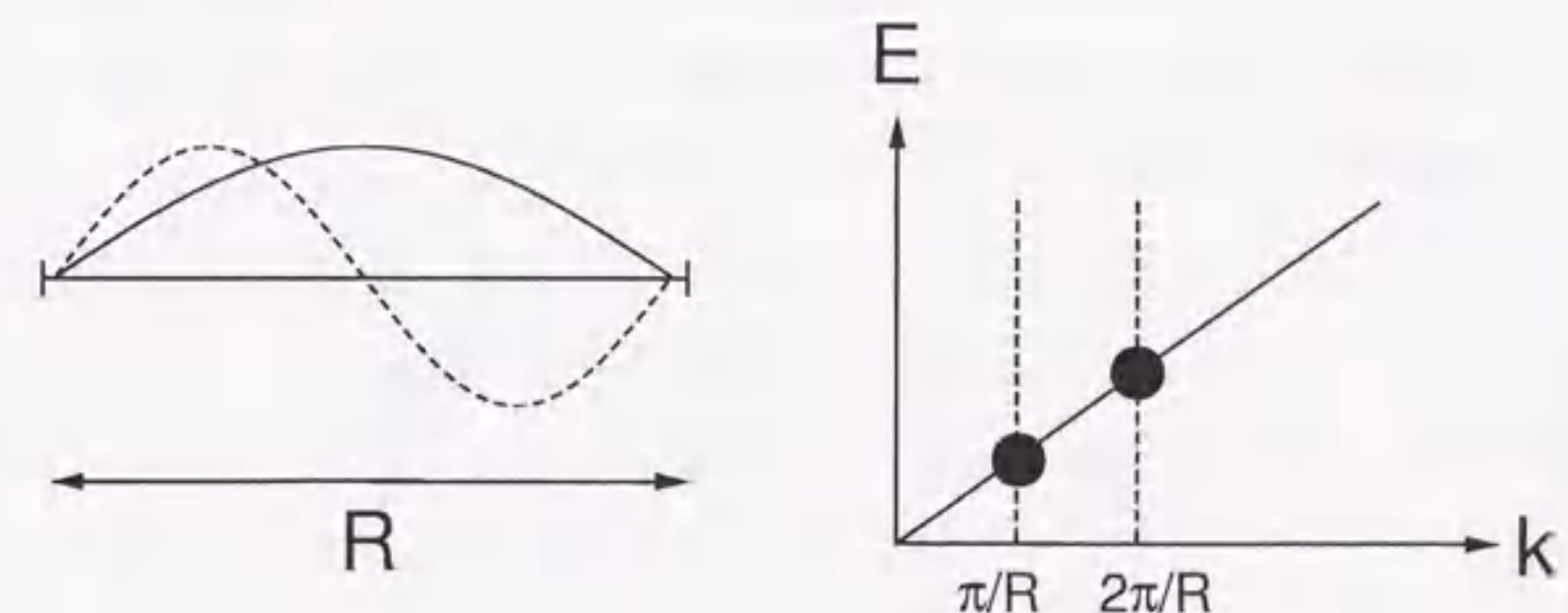


図 2.16 フォノンの閉込め効果。右図の実線はバルク結晶における音響フォノンの分散関係を示す。波数の離散化によって、離散的な分散関係となる。



フォノン、波長が固体を構成している原子の間隔より十分長い場合、固体を連続体と見なし議論することができる。半径が数ナノメートルのナノ結晶でも、まだ格子定数の数倍の長さであるため、連続体近似が成り立つと考えられる。したがって、ナノ結晶の音響フォノンのエネルギーを理論的に求めるためには、球状弾性体の振動モードを計算すればよいことになる。自由に振動する球状弾性体の振動モードが Lamb によって計算されている [28]。当方的な弾性体を仮定すると、等方弾性体の運動方程式は

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2.84)$$

と表される。 $\mathbf{u}$  は格子変位ベクトル、 $\rho$  は質量密度、 $\lambda, \mu$  はラメ定数である。式(2.84)を球状弾性体の表面で、応力が0であるという境界条件のもとで振動モードの固有値が求められている。詳細は文献 [28, 29] に譲る。ナノ結晶に閉じ込められた音響フォノンは、ガラス中  $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  を対象とした低波数ラマン散乱により初めて観測された [30]。ラマンスペクトルの約  $10 \text{ cm}^{-1}$  と非常に低波数の領域に閉じ込め音響フォノンによるラマン線が観測されている。その後、種々の半導体、金属ナノ結晶を対象とした低波数ラマン散乱による閉じ込め音響フォノンが行なわれ、観測された振動モードと Lamb による理論計算の比較が行なわれた [31, 32, 33]。また、フェムト秒パルスでコヒーレントに生成した音響フォノンを、反射率の変化、または吸収係数の変化を通して時間領域で測定するコヒーレントフォノンの観測もナノ結晶で行なわれている [34, 35]。

## 2.2.4 励起子-音響フォノン相互作用

ナノ結晶中では、電子状態も格子振動も閉込め効果によって状態が離散化するために、電子-格子相互作用もサイズに依存することが期待される。また、電子、正孔、励起子やフォノンといった素励起が閉じ込められるため、素励起間相互作用がサイズによって変わる事が予想される。

電子-格子相互作用は、格子振動に伴うイオンの変位が電子に対するポテンシャルの変化をもたらすことに起因している。電子とフォノンの相互作用の機構としては、分極電場を介したもの(極性相互作用)と局所的体積変化を介したもの(変形ポテンシャル相互作用)とがある。

分極電場による極性相互作用は、LO フォノンの場合は特にフリーリッヒ相互作用と呼ばれている。光学フォノンモードは正負のイオンが逆位相で振動するため、時間空間的に変動する分極電場が発生する。この変動する分極電場と電子がクーロン相互作用することにより、電子は散乱される。

一方、音響フォノンは正負のイオンが同位相で振動するため、そのような局所電場の発生は伴わない。その場合の電子と振動は、局所的体積変化  $\nabla \cdot \mathbf{u}$  を介して相互作用がおこる。

励起子と音響フォノンからなる系のハミルトニアン  $H$  を

$$H = H_e + H_l + V_{el} \quad (2.85)$$

とする。ここで、 $H_e$  は励起子系のハミルトニアン、 $H_l$  は音響フォノンより構成される格子系のハミルトニアン、 $V_{el}$  は励起子-音響フォノン相互作用のハミルトニアンである。閉じ込め音響フォノンで構成される格子系は、ナノ結晶を連続体近似した球状弾性体の閉じ込めモードを用いる。変形ポテンシャル相互作用は、

$$V_{el} = V_d \text{div} \mathbf{u} \quad (2.86)$$

と表される。 $V_d$  は変形ポテンシャル係数とよばれ、物質によってきまる定数である。 $\mathbf{u}$  は音響フォノンのよる格子振動の変位ベクトルである。 $\text{div} \mathbf{u}$  は音響フォノンによって引き起こされる局所的な体積変化という意味を持っている。変形ポテンシャル相互作用は、図(2.17)のように格子振動による局所的な体積変化により、二準位系の遷移のエネルギーが振動をうけてシフトする。そのエネルギーシフトは第1近似として、体積変化に比例する考える。



Takagahara は、励起子-閉じ込め音響フォノン相互作用のサイズ依存性をによる理論的に計算した [36]。励起子系は、簡単のため二準位系と近似する (励起子の閉じ込めによる準位構造の変化は無視する)。ナノ結晶では、次のように、演算子  $\text{div}$  と音響フォノンの振幅  $\mathbf{u}$  がナノ結晶の半径に依存する。演算子  $\text{div}$  は

$$\text{div} \sim \frac{\delta V}{V} \quad (2.87)$$

$$\sim \frac{4\pi R^2 \delta R}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (2.88)$$

$$\sim R^{-1} \quad (2.89)$$

と表され、 $R^{-1}$  のサイズ依存性をもつ。また音響フォノンの振幅は

$$\mathbf{u} \sim \left[ \frac{1}{V\omega} \right]^{1/2} (b_i + b_i^\dagger) \quad (2.90)$$

$$\sim \left[ \frac{1}{R^3 R^{-1}} \right]^{1/2} (b_i + b_i^\dagger) \quad (2.91)$$

$$\sim R^{-1} (b_i + b_i^\dagger) \quad (2.92)$$

と表され、 $R^{-1}$  のサイズ依存性をもつ。励起子-音響フォノン相互作用を次のように音響フォノンの振幅の1次の形でかいた場合、

$$\begin{aligned} V_{el} &= \sum_i \gamma_i (b_i + b_i^\dagger) \\ &= \sum_i \frac{1}{R^2} (b_i + b_i^\dagger) \end{aligned} \quad (2.93)$$

となり、1次の励起子-音響フォノン相互作用の係数は  $\gamma_i \sim R^{-2}$  のサイズ依存性を持つ。

励起子-音響フォノン相互作用は位相緩和を引き起こす。その均一幅は、

$$\Gamma = 2\hbar D^2 \tau_c \quad (2.94)$$

$$D^2 = \sum_i \gamma_i^2 [2N(\hbar\omega_i) + 1] \quad (2.95)$$

で表される。上の二式から

$$\begin{aligned} \Gamma &= 2\hbar^2 \sum_i \gamma_i^2 [2N(\hbar\omega_i) + 1] \tau_c \\ &= A [2N(\hbar\omega_i) + 1] \end{aligned} \quad (2.96)$$

に変形することができる。係数  $A$  が励起子-音響フォノン相互作用を含んでおり

$$A \sim \sum_i \gamma_i^2 \quad (2.97)$$

で表される。1つの閉じ込め音響フォノンモードのみが位相緩和に寄与した場合、 $A \sim R^{-4}$  となる。また、多数の閉じ込め音響フォノンモードが位相緩和に寄与した場合、 $\sum_i$  で和をとると  $A \sim R^{-3}$  となる。

ナノ結晶における励起子-音響フォノン相互作用がサイズ依存性をもつことは、物理的に次のように説明できる。音響フォノンがナノ結晶に閉じ込められるとその振幅がナノ結晶サイズによって変化することが本質である。1つの閉じ込め音響フォノンモードに割り当てられるエネルギーは  $\hbar\omega$  であり、また音響フォノンノエネルギーは、ナノ結晶内の弾性エネルギーに等しいので、図 (2.18) のようにナノ結晶のサイズが減少すると、音響フォノンの振幅は大きくなる。変形ポテンシャル相互作用は、音響フォノンの振幅に比例するので、ナノ結晶における励起子-音響フォノン相互作用はサイズの減少にともなって増大する結果が得られる。この効果は、励起子と音響フォノンという素励起間相互作用がサイズの減少とともに増大すると捕らえることもできる。



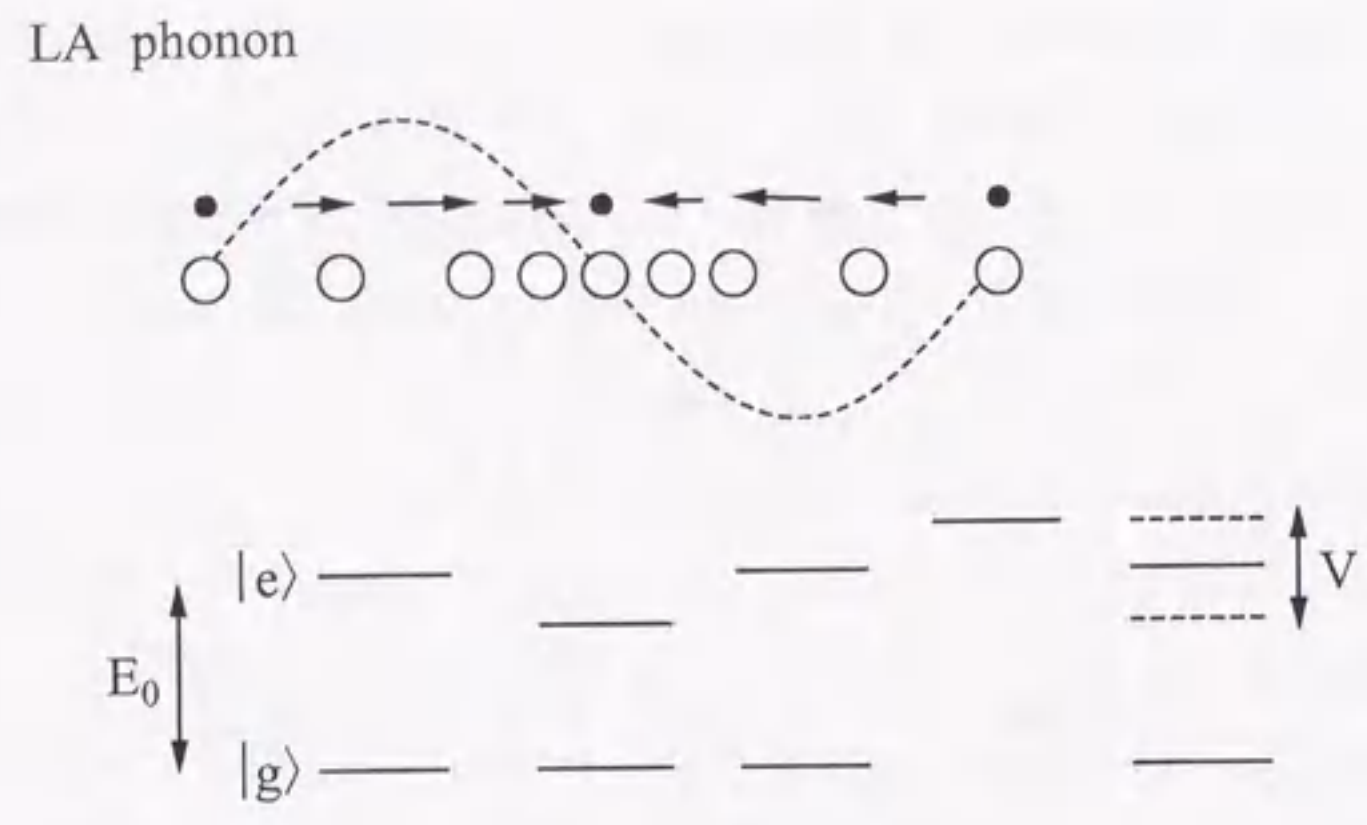


図 2.17 変形ポテンシャル相互作用の概念図。丸印は格子の位置、その上の矢印は、平衡点からの格子変位を表している。局所的な格子定数の変化により、二準位系の遷移エネルギーが変化する。

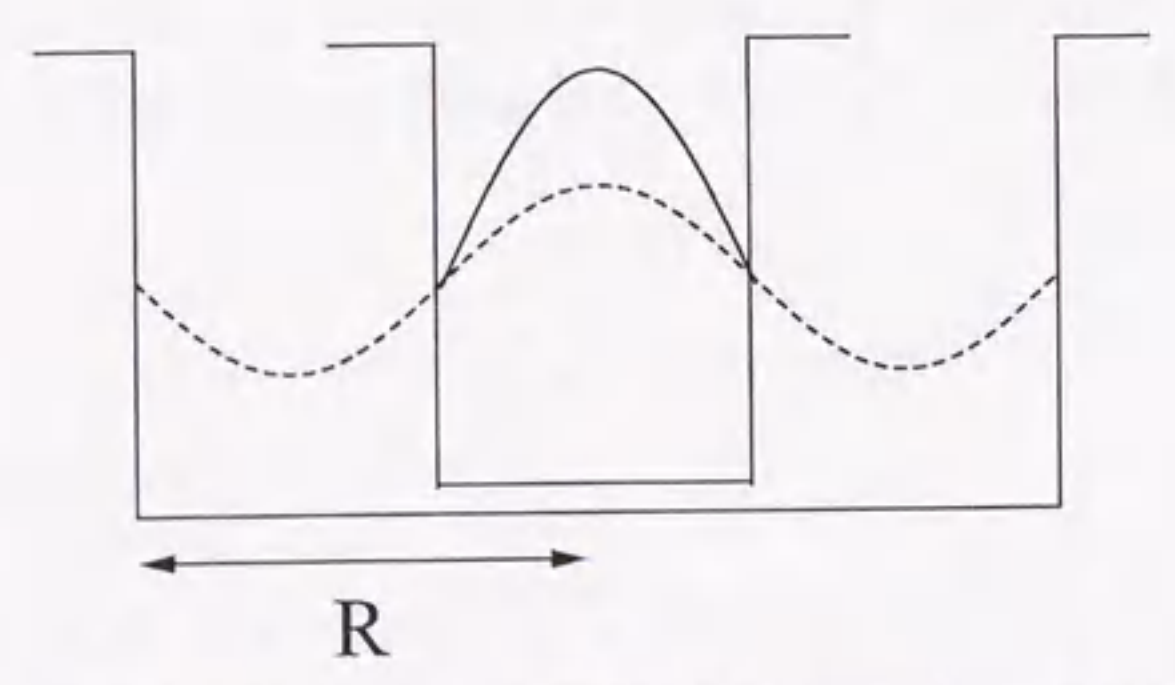


図 2.18 励起子-閉じ込め音響フォノン相互作用のサイズ依存性。音響フォノンの閉じ込められるとその振幅が増大する。

### 2.3 CuClのバンド構造と励起子パラメーター

CuClは664 K以下では閃亜鉛鉱型 (Zinc Blend) の結晶構造をもつ化合物半導体である。結晶の対称性は $T_d^2$ に属し、図(2.19)のように $\Gamma$ 点で価電子帯と伝導帯のエネルギーが極大及び極小をもつ直接遷移型の半導体である。閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ半導体の価電子帯は、 $\Gamma$ 点で6重縮退しているが、スピン軌道相互作用により価電子帯は $\Gamma_{15}$ の対称性を持ち、本来3重に縮退しているがスピン-軌道相互作用によって、縮退のない $\Gamma_7$ 価電子帯と2重縮退した $\Gamma_8$ 価電子帯に分裂する。通常の閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ半導体は、 $\Gamma_8$ 価電子帯の方が高エネルギー側に位置するが、CuCl半導体では、図(2.19)のように、 $\Gamma_7$ 価電子帯が高エネルギー側に位置する。価電子帯は2つバンドから成るため、それぞれに対応する2種類の励起子が存在する。 $\Gamma_8$ 価電子帯に対応する励起子は $Z_{12}$ 励起子、 $\Gamma_7$ 価電子帯に対応する励起子は $Z_3$ 励起子と呼ばれる。励起子吸収は、通常の半導体の温度変化とは逆に、温度の上昇とともに高エネルギー側にシフトする。

CuClの $Z_3$ 励起子を構成する電子、正孔のバンドは縮退がないので、直接遷移型の励起子としては最も単純な系である。ゆえに、CuClは励起子研究の典型物質として、様々な研究が行われてきた。 $Z_3$ 励起子の物質パラメーターを表(2.2)に示す[37]。

励起子エネルギー $E_{ex}$	3.203 eV
電子の有効質量 $m_e$	$0.5m_0$
正孔の有効質量 $m_h$	$1.8m_0$
励起子の並進質量 $M$	$2.3m_0$
励起子のボーア半径	0.68 nm
励起子の結合エネルギー $E_R$	213 meV

表 2.2 バルク CuClにおける $Z_3$ 励起子のパラメーター



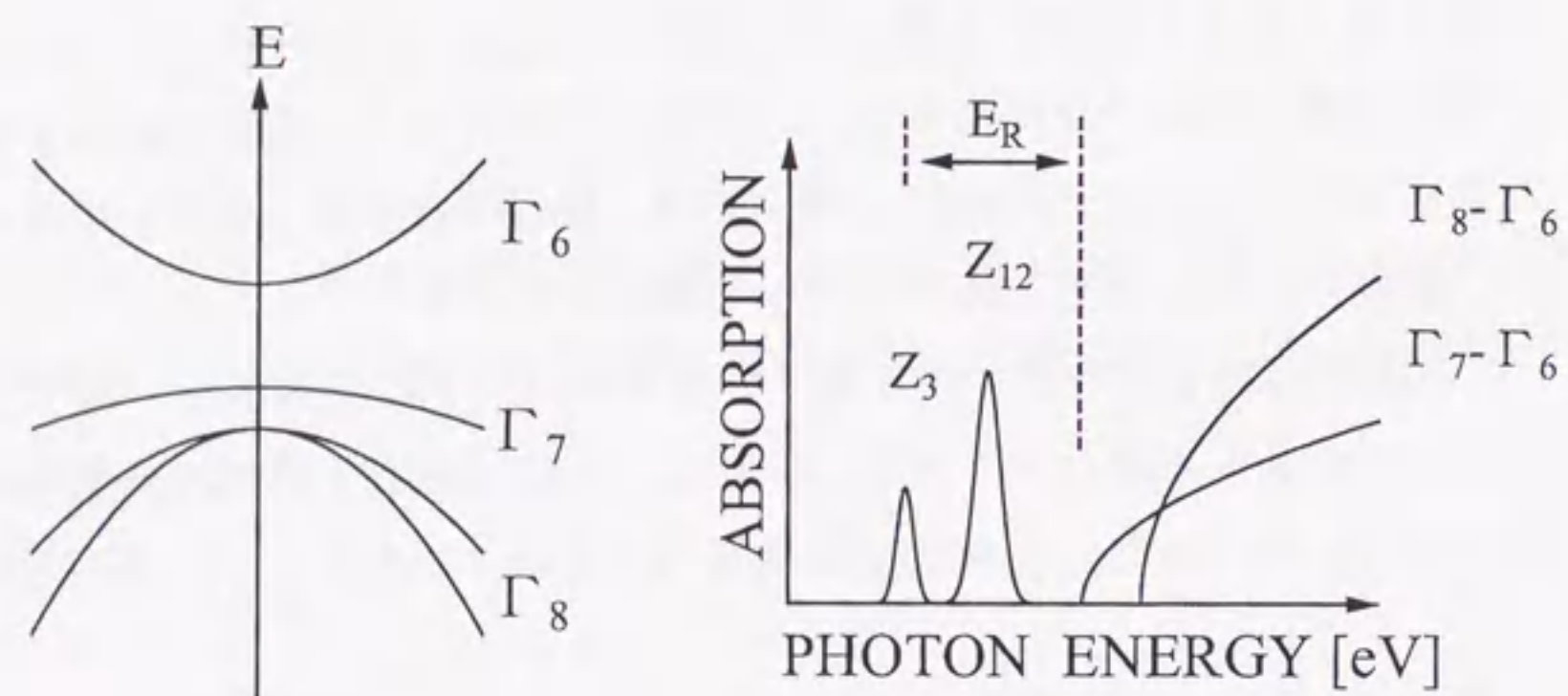


図 2.19 CuCl のバンド構造 (a) と吸収スペクトル (b)

## 第 3 章

### 実験方法

#### 3.1 ナノ結晶の作製

近年、半導体集積回路さらなる高集積化の要請から、微細加工技術の発展は著しく、ナノメートルオーダーの構造の制御が可能となりつつある。最先端のナノ構造作製技術は3つに分類される。

1. 電子・イオン・X線リソグラフィ技術。
2. 分子線エピタキシー (MBE, OMVPE) 技術。
3. 原子・分子の凝集による方法。

1の方法では、バルク結晶を加工してナノ構造を作製するものである。この方法では、現在、数十～数百 nm の量子細線や量子ドットは、高精度に作製できるが、本研究に必要な数 nm の量子細線や量子点などのナノ構造をこの方法で作製することは、ビームの回折による問題があり、現在でも容易ではない。2の方法は、原子、分子を原子レベルで制御して、エピタキシャル成長させて、ナノ構造を作製するものである。この方法は、原子1層のオーダーのサイズの制御が可能である。しかし、量子ドットなどの3次元閉じ込め構造の作製は、工程が複雑となる。3の方法は、量子ドットの作製方法としては、最も歴史の古いものである。熱処理による固体媒質中の原子・分子の凝集成長、溶液中の原子・分子のコロイド成長など、様々な方法がある。この方法の特色は、簡単に数 nm サイズの量子ドットが作製できるところにあるが、10%を越えるサイズ分布が存在するのが欠点である。

ナノ結晶を設計するときに、障壁 (バリア) となる物質を何にするかは非常に重要である。バリアとなる物質の選択によって、量子井戸の深さが決まる。理想的には、無限大に



大きいポテンシャルを生じさせるような物質が好ましい。その観点からは、真空が最もよいバリアであるが、現実の測定や応用を考えた場合、真空中では、ナノ結晶を固定することができないのでナノ結晶を基盤等に担持させることが必要となる。バリアとなる物質は、本来の意味に加えて、材料の取り扱いが容易であることが好ましい。

本研究では、ナノ結晶の作成方法として、ガラス中に溶融析出させる方法を用いた。この方法は、安価、簡便であるばかりでなく、良質な結晶ができ、マトリックスがガラスであるため取り扱いも容易である。以下に、溶融析出法の概略を述べる。

1. CuCl半導体を混合したガラスの原料(粉末)を1300°Cに設定した電気炉で融解する。ガラス原料は、融解させたガラス原料を急冷して固化させると、Cu<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>がイオン化した状態、または微小なクラスターとして凍結した透明なガラスが出来上がる。
2. このままガラスを放置して温度を室温まで下げると、急激な温度変化のためにガラスに歪みが入る。ガラスの歪みを除去するため、固化させたあと、ただちに480°Cに設定した除冷炉にて、5時間かけて除冷する。
3. ガラスをガラスの軟化点近傍の温度である400~600°Cで熱処理を行い、半導体の核生成とナノ結晶の成長を行なう。Cu<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンの拡散と再凝縮によってナノ結晶が成長する。熱処理温度、熱処理時間を制御することにより、ガラス中に析出するナノ結晶のサイズを制御することができる。
4. 熱処理を行なったガラスを鏡面研磨して、光学測定用の試料に仕上げる。

以上の工程により、ガラス中に析出した数nm~数十nmのCuClナノ結晶の試料が出来上がる。

### 3.2 ナノ結晶のサイズ測定

結晶にX線を照射した場合、結晶構造を反映した特定の角度に鋭い回折線が観測されることはよく知られている。しかし、それは、十分大きい結晶の場合であり、結晶の大きさが数100 nmよりも小さい場合は、回折線が幅を持つ。これを利用することによって、結晶の大きさを見積もることができる。この原理を利用して、ナノ結晶半径をX線回折の測定により評価した。X線光源として、茨城県つくば市にある高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光を用いた。測定系の模式図を図(3.1)に示す。シンクロトロンからの放射光はシリコンモノクロメーターによって単色化される。単色化されたX線の波長は $\lambda = 1.000 \text{ \AA}$ のである。X線はコリメーターを通過して、試料に照射される。試料からの回折線は、2次元のイメージングプレートを用いて検出する。測定に要した時間は一つの試料につき~1時間である。

測定したX線回折線のデータをプロファイルフィッティング法によりナノ結晶の回折線幅 $W$ を求め、回折線幅 $W(\text{rad})$ とナノ結晶半径 $R$ を結び付けるScherrerの式

$$R = \frac{2}{3} \frac{0.9\lambda}{\hat{W} \cos\theta} \quad (3.1)$$

よりナノ結晶半径を求めた。ここで、 $\hat{W}$ は、観測された回折線の幅から測定系の分解能できまる幅 $W_0$ を差し引いたもので、

$$\hat{W} = \sqrt{W^2 - W_0^2} \quad (3.2)$$

と表される。 $W_0$ は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(粒径2 $\mu\text{m}$ でほぼバルク結晶と考えてよい)の回折線幅とした。図(3.2)はCuClナノ結晶のX線回折の結果である。得られたX線回折像は、バックグラウンドと~0.3度の幅の回折線からなる。バックグラウンドはガラスからのハロで、幅の狭い回折線はナノ結晶からの回折線である。これらの成分はプロファイルフィッティングにより分離することができる。分離された回折線の回折角より面間隔が求まり、ナノ結晶の結晶構造はバルクと同じ閃亜鉛鉱型であることがわかった。またナノ結晶の格子定数はナノ結晶サイズによらずバルクと同じ値であることがわかった。プロファイルフィッティングにより幅を求め、Scherrerの式から、図(3.2)のナノ結晶半径 $R$ は、それぞれ4.1 nm, 8.0 nmと求めた。



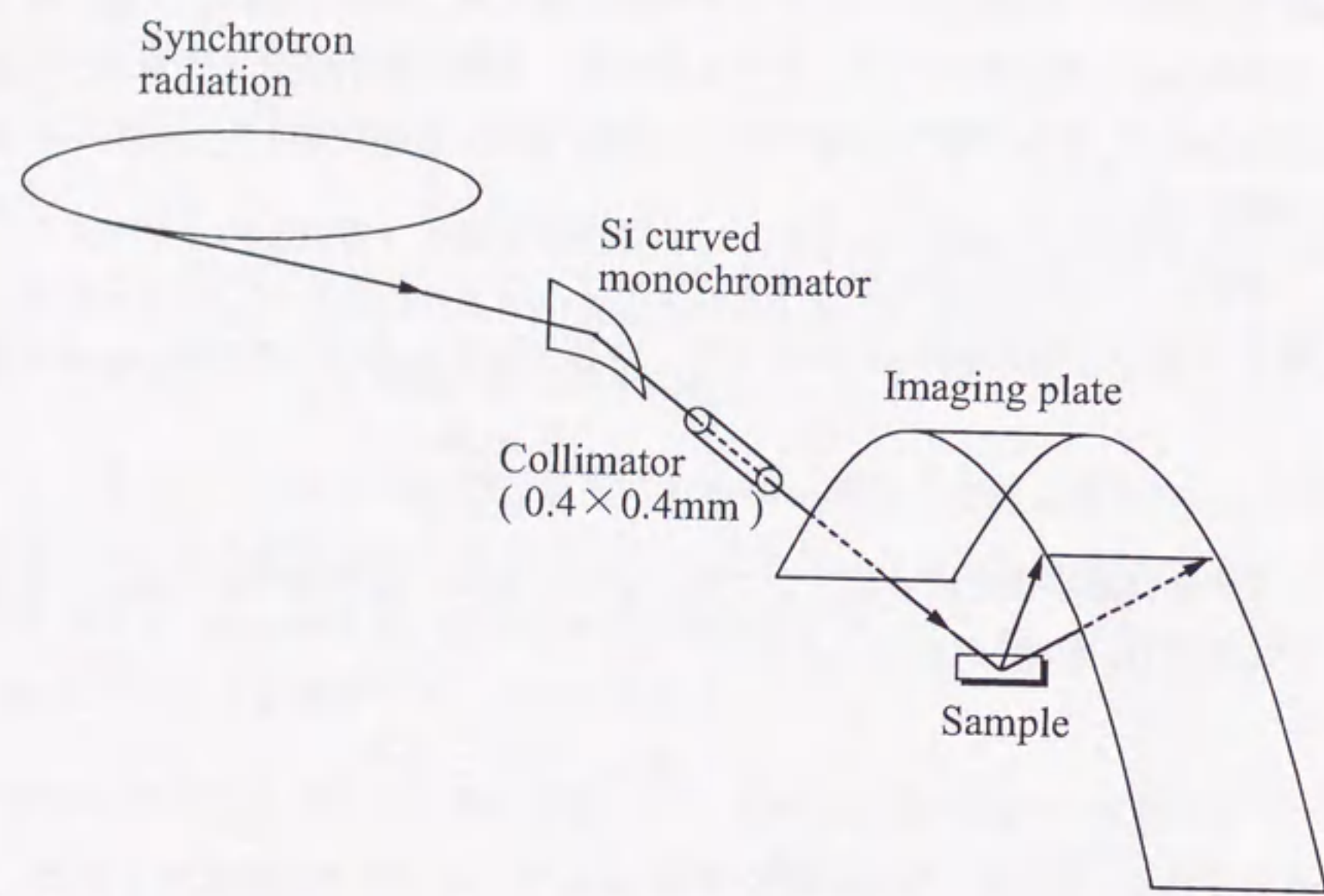


図 3.1 X線回折測定系 (KEK-PF)

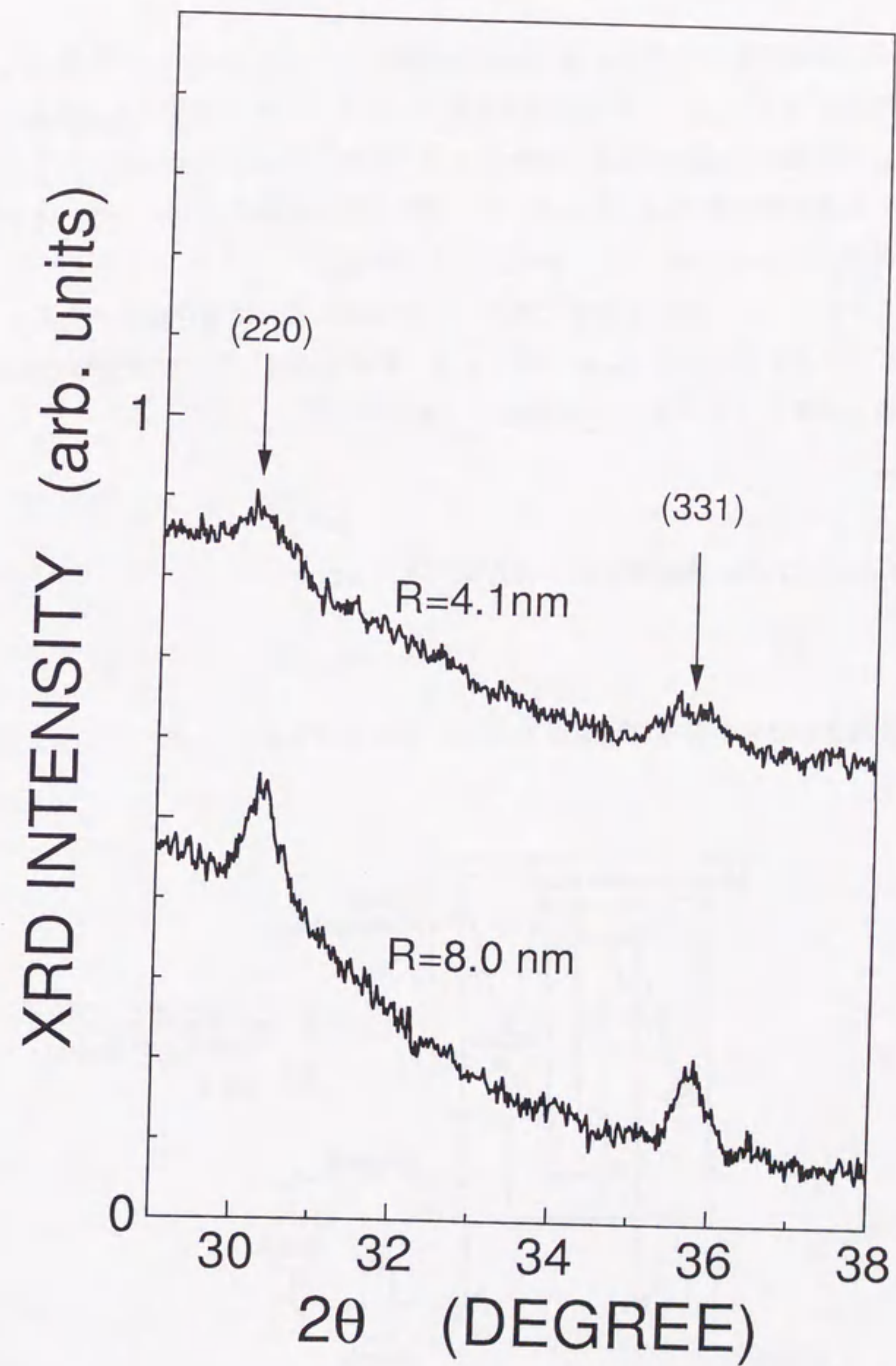


図 3.2 CuCl ナノ結晶の X線回折



### 3.3 光吸収スペクトルの測定

自己分光光度計 (Hitachi U-3500) を使用して、吸収スペクトルを測定した。光学系の配置図を図 (3.3) に示す。自己分光光度計は、タングステンランプと分光器から構成されている。分光器は2つの分光器を結合したダブルモノクロメーターで、プリズム式リトロ型の分光器と回折格子ツェルニターナー型の分光器で構成されている。本実験で使用した波長範囲 (350 ~ 400 nm) で、分解能は  $5\text{\AA}$  である。

ヨウ素タングステンランプの光は2つ分光器によって単色化されたあと、試料を通過するビームと参照用のビームに分けられる。試料を通過しない参照光の光強度  $I_0(\lambda)$  と試料を通過した場合の光強度  $I(\lambda)$  を測定し、透過率  $T(\lambda)$

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.3)$$

が出力される。本研究では、吸収スペクトルは

$$OD = -\log_{10}(T) \quad (3.4)$$

で定義される光学密度 (Optical Density, OD) を用いた。

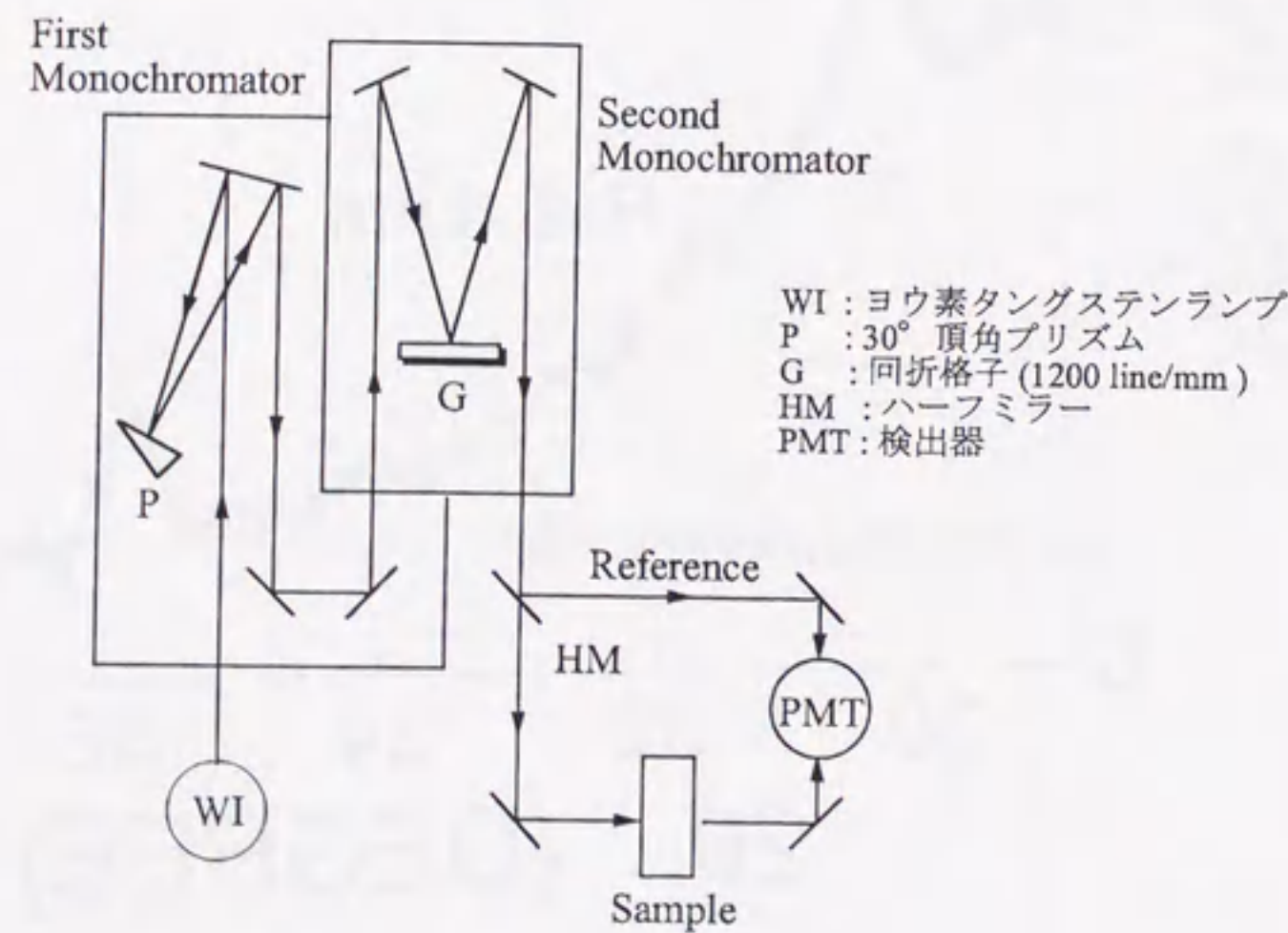


図 3.3 自己分光光度計 U-3500 の装置図

吸収係数  $\alpha$  と OD は、L を試料の長さとする、

$$OD = (\log_{10} e)\alpha L \quad (3.5)$$

という比例関係にある。



### 3.4 コヒーレント過渡現象の測定

コヒーレント過渡現象の持続時間である位相緩和時間  $T_2$  は、固体では、ピコ秒 ( $ps: 10^{-12}$  秒) からフェムト秒 ( $fs: 10^{-15}$  秒) の領域にあることが多い。したがって、時間領域で位相緩和緩和を測定するためには、時間分解能もフェムト秒程度が必要とされる。

#### 3.4.1 光源

高出力フェムト秒  $Ti:Al_2O_3$  レーザーシステムを光源として使用した。図(3.4)に示すように(a)CW  $Ar^+$  レーザー励起セルフモードロックチタンサファイアレーザー (Spectra physics 社:Tsunami) (b)パルスストレッチャー、(c)再生増幅器、(d)パルスコンプレッサー (Spectra physics 社:Spitfire) により構成されている。以下にそれぞれの詳細についてのべる。

1. CW  $Ar^+$  レーザー励起アクティブモードロックチタンサファイアレーザーは波長 720~850nm、パルス幅 80fs の光パルスを繰り返し周波数 80MHz で発生する。
2. 時間幅の短いパルスを直接増幅すると単位時間当たりのエネルギーが大きくなり、光学系が損傷する。そこで、チタンサファイアレーザーより発生したパルス幅 80fs の光パルスをパルスストレッチャーによって約 200ps まで広げて増幅する。パルスストレッチャーは回折格子、レンズ、ミラーより構成される (図(3.5)(a))。回折格子によって回折された波長によって行路長が異なり光パルスの長波長部分が短波長部分に相対的に速く進む (正の群速度分散) ので、パルス幅が広がる。
3. ストレッチャーによって広げられた光パルスは Q スイッチ YLF レーザーのタイミングに同期したポッケルスセルによって再生増幅器に取り込まれる。再生増幅器、チタンサファイア結晶、2つのポッケルスセルより構成される (図(3.5)(c))。取り込まれた光パルスは共振器を往復しながら、Q スイッチ YLF レーザーの第2高調波 (波長 532nm、パルスエネルギー 70mJ、繰り返し周波数 1KHz) によって励起されたチタンサファイア結晶の誘導放出によって1パルス当たりのエネルギーが 2mJ まで増幅される。その後、ポッケルスセルによって共振器の外へ取り出さる。増幅後の光パルスの繰り返し周波数は YLF レーザーの繰り返し周波数 1KHz となる。
4. 再生増幅器で増幅された光パルスはパルスコンプレッサーによって、パルス幅を 120fs に縮められる。パルスコンプレッサーは回折格子、ミラーより構成される (図(3.5)(a))。

パルス幅 120fs、パルスエネルギー 1 mJ/pulse の光パルスが得られる。

#### 3.4.2 測定系

2パルス縮退4光波混合法の測定配置を図(3.6)に示す。光パルスは、測定系に入る前に光パルスはKDP結晶によって、1部は第2高調波に変換され、波長 800nm 用の誘電体多層膜ミラー (M1) により、第2高調波と基本波に分離される。(基本波は反射され、第2高調波は透過することにより分離される)。本研究では、第2高調波を励起光として用いる。基本波はDFWM信号の時間波形観測のときに参照光として用いた。光パルスはハーフミラーで2つに分割されたあと、一方に時間遅延  $\tau$  を付けられる。さらに、後でロックインアンプで信号を増幅するために、それぞれの光パルスに周波数  $f_1$ 、 $f_2$  の変調が加えられる。2つの光パルスは、それぞれ  $k_1$ 、 $k_2$  方向から  $f=300$  mm のレンズによって集光される。試料上でのビーム径 (直径) は 0.5mm、ビーム強度は最大で約  $1\mu J/cm^2$  であった。 $k_3 = 2k_2 - k_1$  または  $k_4 = 2k_1 - k_2$  に放出されたコヒーレントな3次の非線形分極によるDFWM信号を、光電子増倍管で検出する。信号は周波数  $f_1 + f_2$  の周波数に同調されてロックインアンプで増幅される。AD変換を行なってコンピューターで記録した。スペクトル分解縮退4光波混合の場合は、DFWM信号を分光器 (スリット幅: 200 $\mu m$ ) に通し分光して測定を行なった。分解能は、2 $\text{\AA}$  (2meV) であった。コーナーリフレクターを固定しているステージのマイクロメーターをコンピューター制御したステッピングモーターによって駆動することにより、ステージを移動させて時間遅延  $\tau$  を得ている。移動精度は 1.25 $\mu m$  (時間精度 8.33fs) である。測定結果は、コンピューターに取り込まれて出力される。



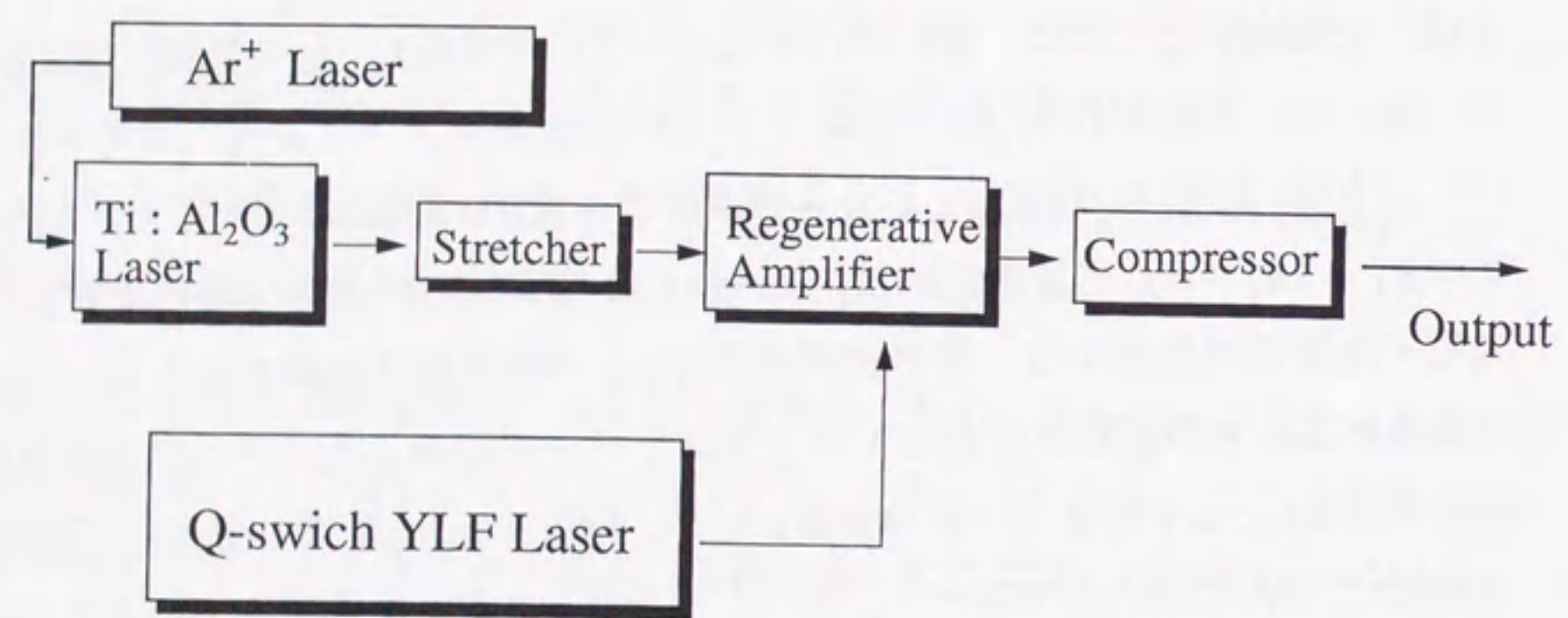


図 3.4 高出力フェムト秒レーザーシステムの概略図

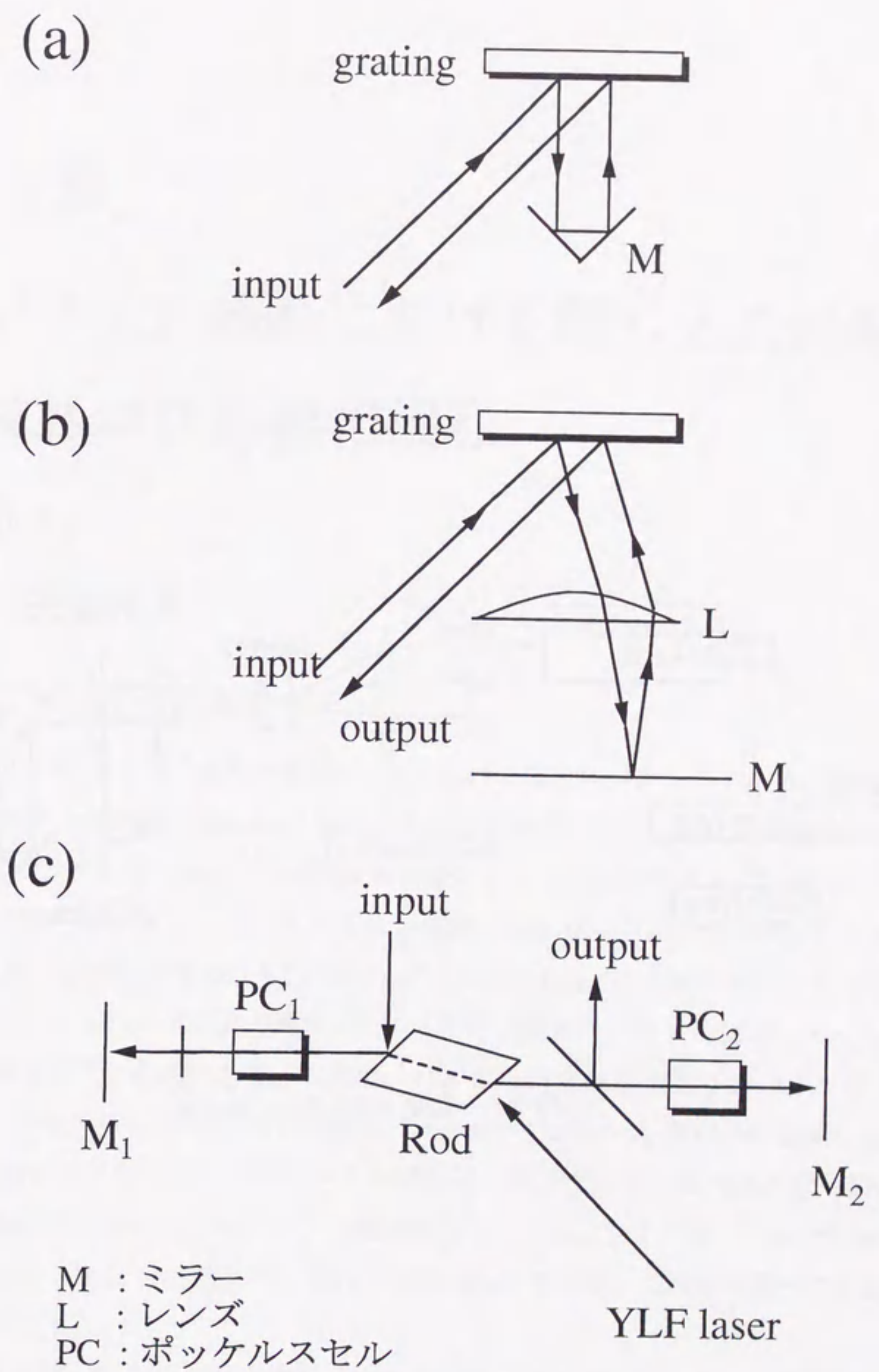


図 3.5 (a):パルスストレッチャー。(b):再生増幅器。(c):パルスコンプレッサー



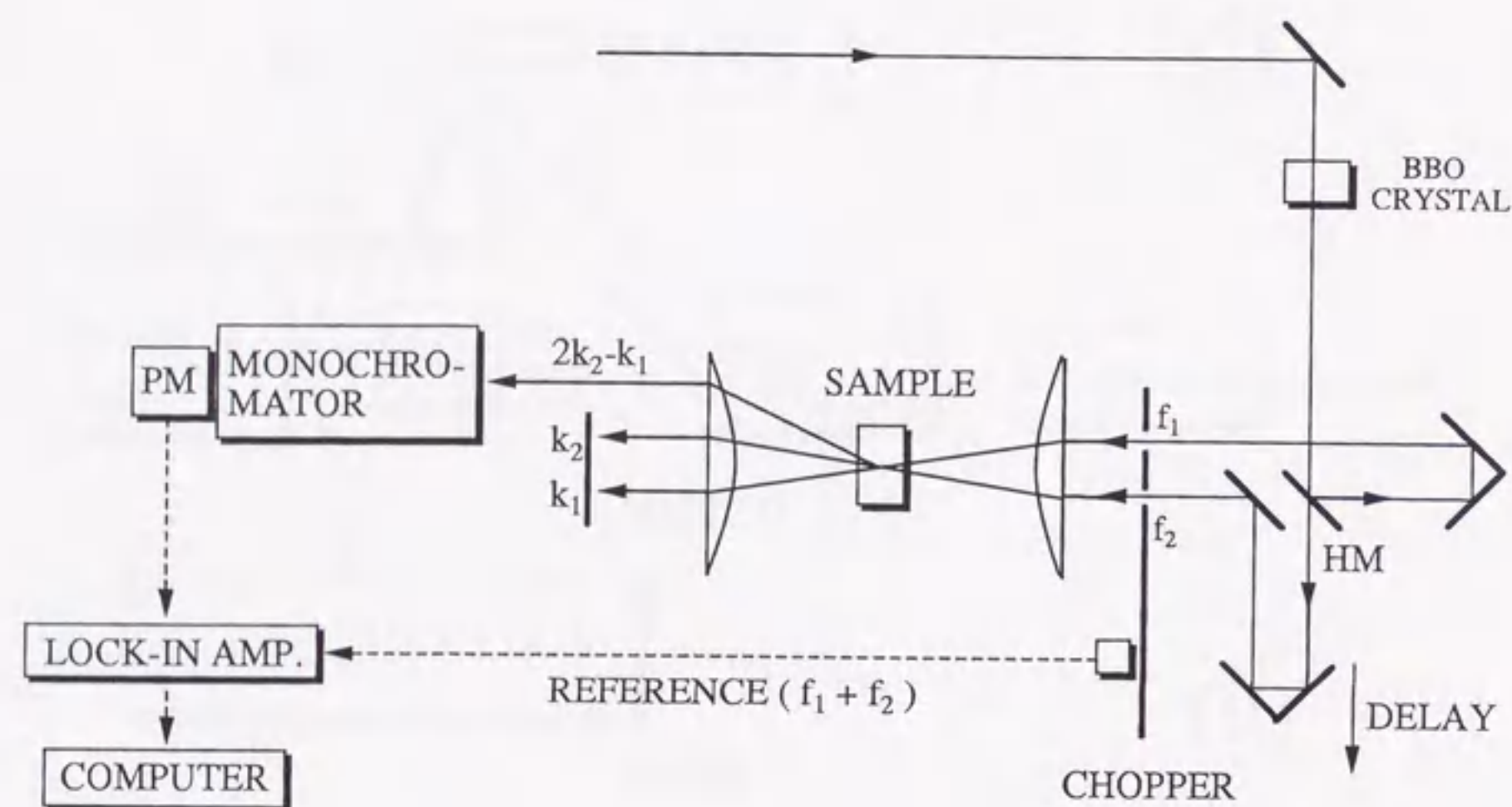


図 3.6 縮退 4 光波混合の測定系

## 第 4 章

### CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子の非マルコフ的位相緩和

#### 4.1 実験結果

##### 4.1.1 吸収スペクトル

図(4.1)は CuCl ナノ結晶の温度 4.2 K における吸収スペクトルである。縦軸は光学密度、横軸は光子エネルギーである。CuCl ナノ結晶の吸収スペクトルには、矢印で示されるバンドギャップよりも低エネルギー側に 2 つの吸収ピークが観測される。CuCl では、 $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  の二つの価電子帯があるので、それぞれの価電子帯の正孔と伝導帯の電子から成る  $Z_{12}$  励起子と  $Z_3$  励起子が存在する。2 つの吸収ピークはこれらの 2 種類の励起子に対応する。

図(4.2)は CuCl ナノ結晶の温度 4.2 K における吸収スペクトルにおいて、 $Z_3$  励起子吸収帯の領域を拡大した図である。矢印は、バルク結晶での  $Z_3$  励起子のエネルギー (3.203 eV) である。3.207 eV から 3.257 eV の吸収ピークは、CuCl の  $Z_3$  励起子の吸収によるものである。 $Z_3$  励起子の吸収ピークはバルクの励起子エネルギーより高エネルギー側にシフトし、ナノ結晶半径の減少とともにシフト量は増大している。シフト量は  $R = 23$  nm のナノ結晶では 4 meV、 $R = 2.7$  nm のナノ結晶では 54 meV である。これらは量子閉じ込め効果によるものである。

高エネルギーシフトの量を閉じ込めエネルギー  $\Delta E$  として、ナノ結晶半径  $R$  に対してプロットした結果を図(4.3)に示す。本研究で用いた CuCl ナノ結晶の半径  $R(2.7 < R < 23$  nm) は、励起子のボーア半径 (0.68 nm) に比べて大きいので、閉じ込めエネルギーとサイズの関係は、励起子の重心運動閉じ込めモデルで説明できことが予想される [16]。このモデ



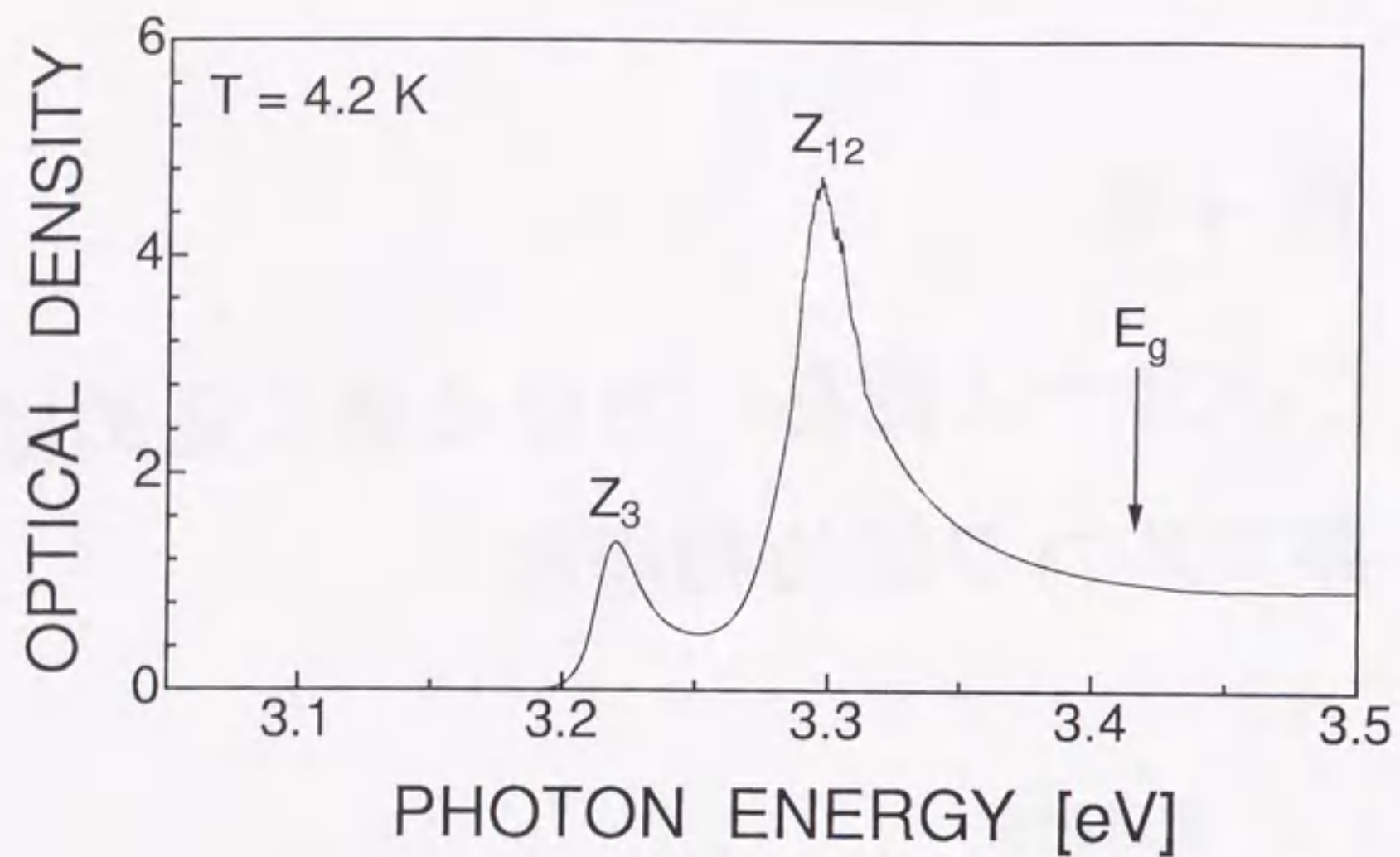


図 4.1 4.2 KにおけるCuClナノ結晶の吸収スペクトル。ナノ結晶半径は10nm。

ルでは、励起子の閉じ込めエネルギー $\Delta E$ は、バルクCuClの $Z_3$ 励起子の並進質量 $M$ を用いて

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (4.1)$$

と表され、 $1/R^2$ の依存性を示す。図(4.3)の点線は、バルクCuClの $Z_3$ 励起子の並進質量 $M=2.3m_0$ を代入して得られた計算結果である。丸印で示される実験結果は、励起子閉じ込めモデルで予想される閉じ込めエネルギーよりも $\sim 2$ 倍大きい。また $1/R^2$ の依存性を示していないことがわかる。CuBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>混晶ナノ結晶を対象として混晶比 $x$ を系統的に変えた最近の研究により、閉じ込めエネルギーは、 $A$ は定数として、

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} + \frac{A}{R} \quad (4.2)$$

で現象論的に説明できることが明らかにされている[19, 38]。 $A/R$ の項は、CuClナノ結晶とガラスマトリックス間の界面電荷と励起子との間のクーロンポテンシャルによるものと解釈されている。図(4.4)のように界面に局在した電荷と励起子との間に斥力が働き、この斥力によるクーロンポテンシャルは励起子を閉じ込める壁として作用する。クーロン

ポテンシャルは、実効的に井戸幅を狭める働きをするので、閉じ込めエネルギーは界面電荷がない場合に比べて増大する。図(4.3)の実線は、式(4.2)において $A$ をフィッティングパラメーターとして実験結果を最小二乗フィットしたものである。本研究で用いたナノ結晶のサイズの領域で実験結果の振る舞いをよく再現できることから、 $\Delta E$ の励起子の重心運動閉じ込めモデルによる計算値からずれば、界面電荷によるクーロン斥力を考慮することによって説明できる[19]。



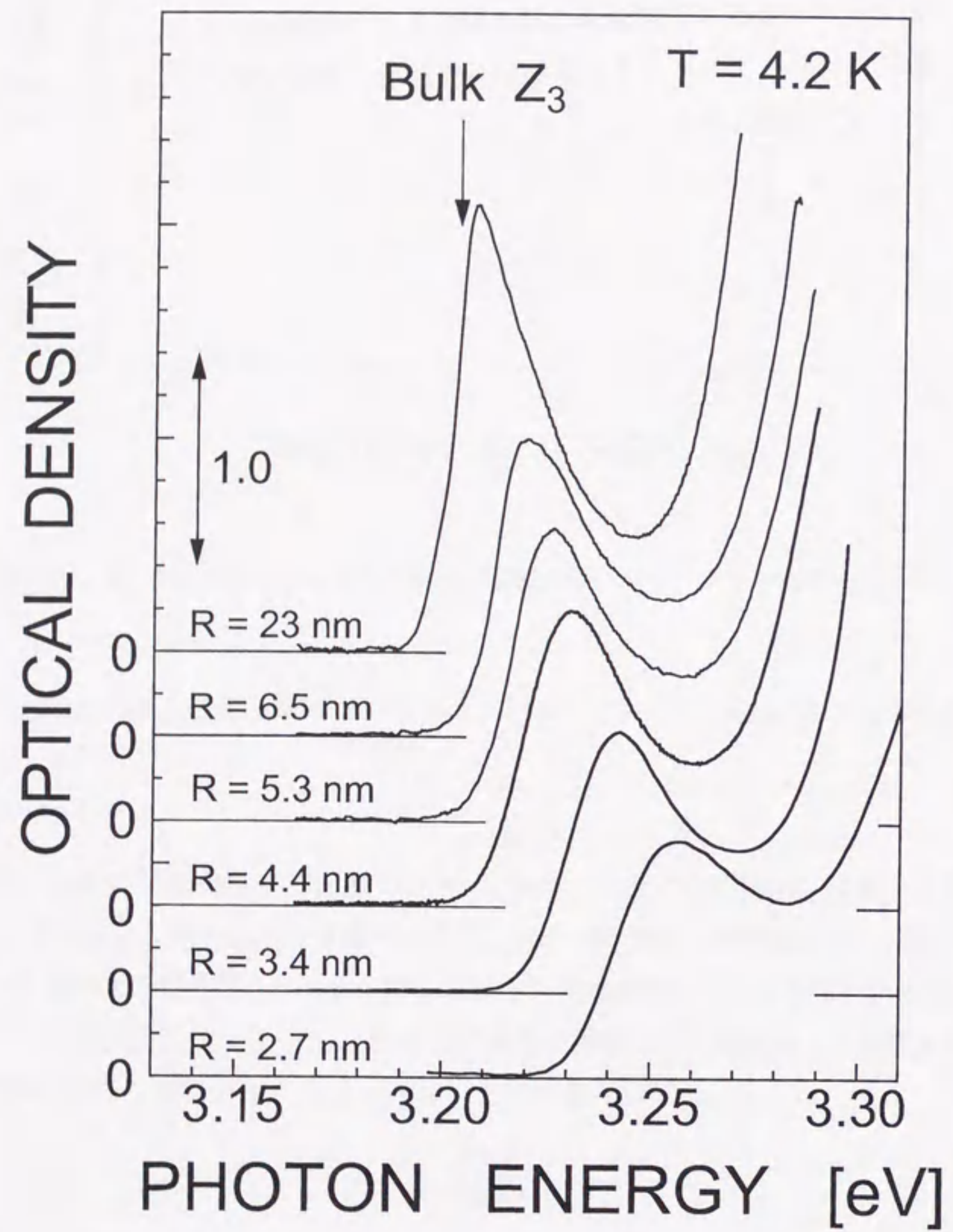


図 4.2 4.2 KにおけるCuClナノ結晶の吸収スペクトル。ナノ結晶サイズは $2.7 \text{ nm} < R < 23 \text{ nm}$

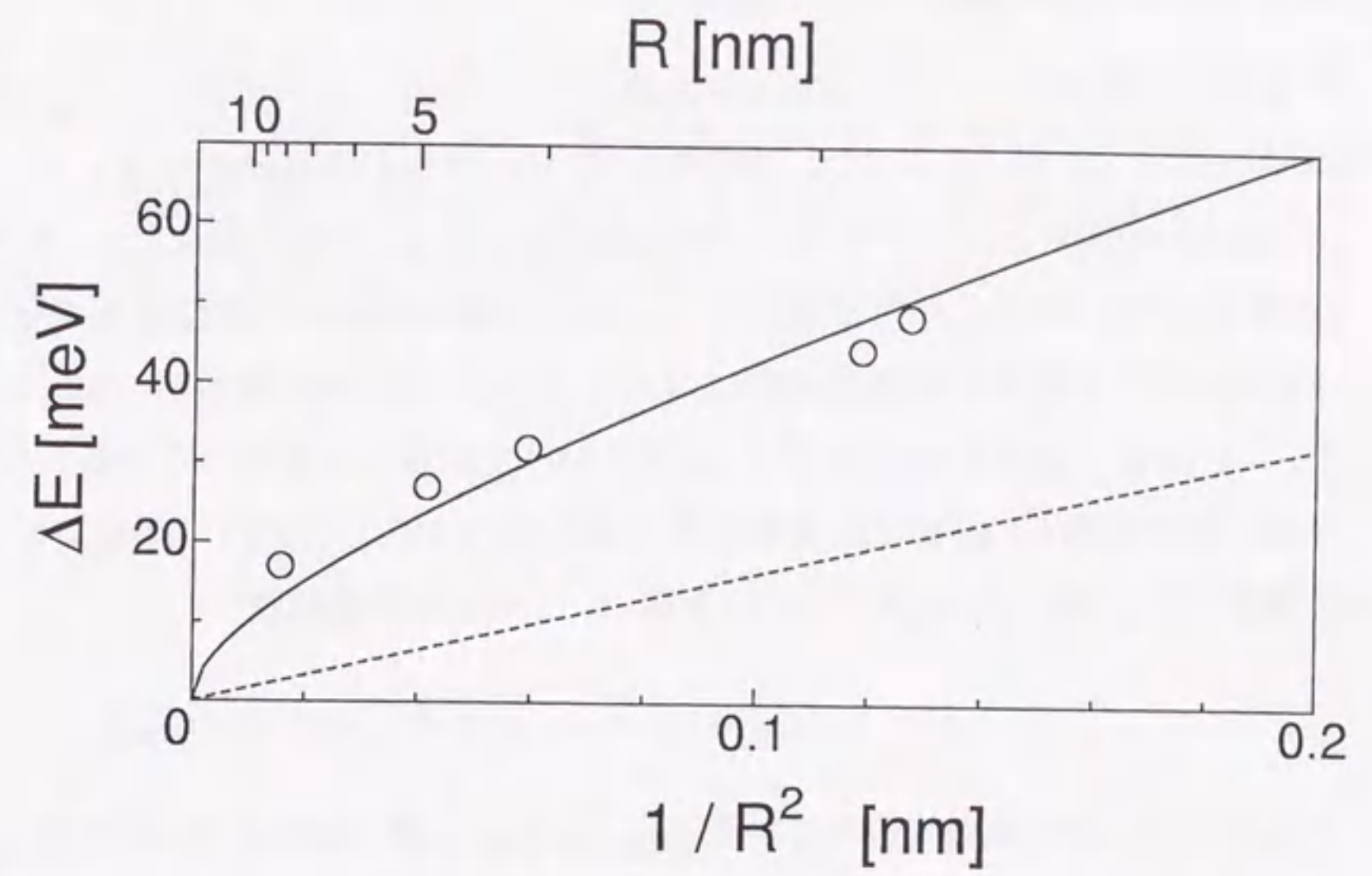


図 4.3 ナノ結晶半径Rと閉じ込めエネルギー $\Delta E$ の関係

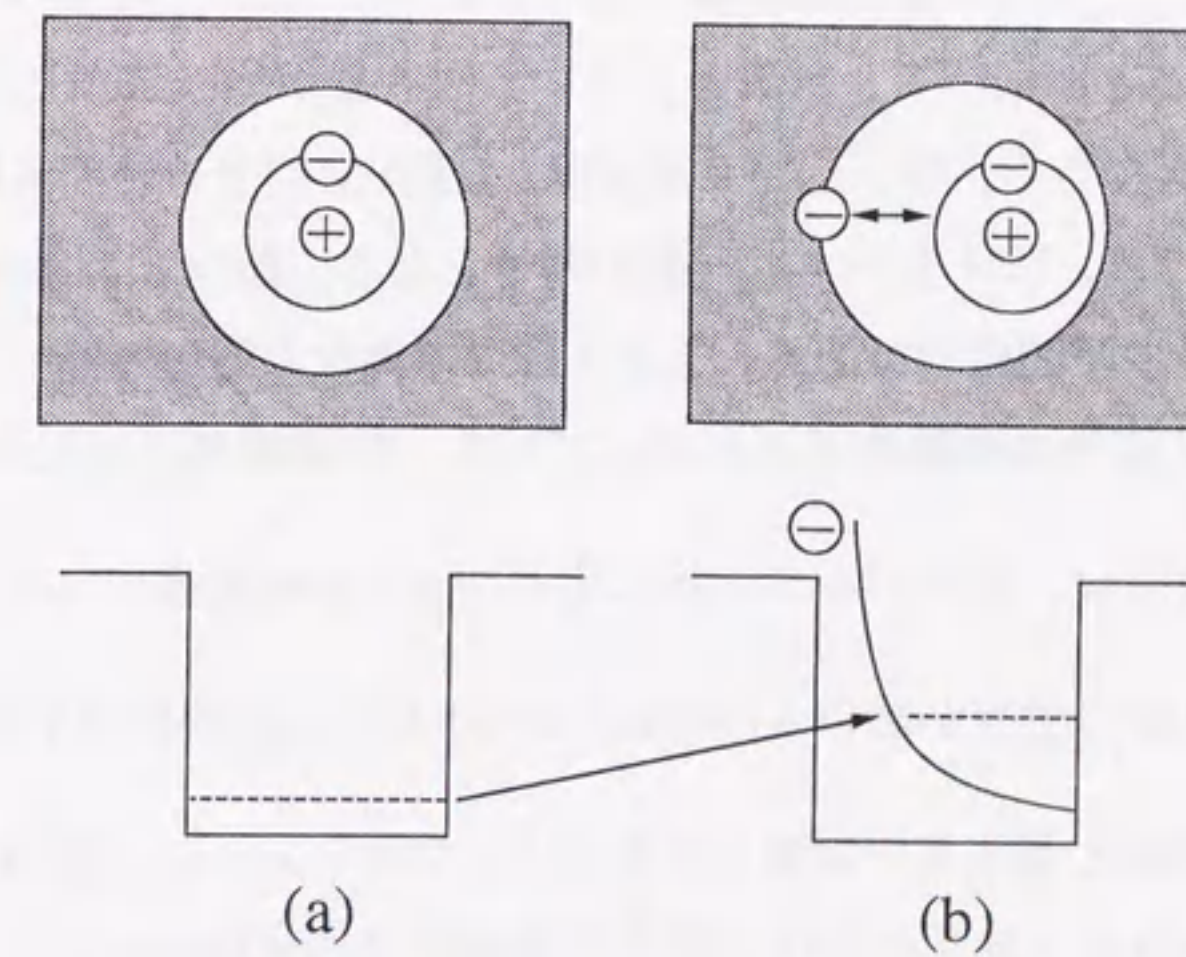


図 4.4 ナノ結晶における界面電荷の効果。(a)理想的な界面の場合。(b)界面に電荷が存在する場合。



#### 4.1.2 位相緩和のサイズ依存性

位相緩和挙動を2パルス縮退4光波混合(DFWM)によって測定した。図(4.5)(a)の白丸は半径  $R = 5.3$  nm の CuCl ナノ結晶の DFWM 信号を遅延時間  $\tau$  (第1パルスと第2パルスの時間間隔) の関数としてプロットした相関波形である。試料の温度は 4.2 K である。縦軸は、DFWM 信号の強度を片対数表示している。点線は励起光の相関波形を示し、その相関幅 (240 fs) はこの測定の時間分解能に対応している。DFWM 信号は、 $\tau \approx 0$  ps で最大となり、 $\sim 2$  ps 秒で減衰する成分と 10 ps 以上かけて減衰する成分からなる 2 成分の減衰挙動を示す。遅延時間 60 ps までの実験結果を図を(4.5)(b)に示す。DFWM 信号は指数関数的に減衰する。図(4.5)(a)及び(b)の実線は、2成分の指数関数

$$I(\tau) = I_{fast} \exp(-\tau/\tau_{fast}) + I_{slow} \exp(-\tau/\tau_{slow}) \quad (4.3)$$

を仮定して、速い減衰成分の時定数  $\tau_{fast} = 0.3$  ps、遅い減衰成分の時定数  $\tau_{slow} = 15$  ps とし、フィッティングした結果である。DFWM 信号の減衰挙動は 2 成分の指数関数的減衰でよく再現できる。DFWM 信号の減衰は、CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子の位相緩和を反映している。減衰の時定数  $\tau$  と位相緩和時間  $T_2$  には、均一広がり系の場合、 $T_2 = 2\tau$ 、不均一広がりの場合、 $T_2 = 4\tau$  と比例関係があるので、減衰の時定数  $\tau$  より位相緩和時間  $T_2$  を求めることができる。第2章で述べたように、DFWM 信号を時間分解測定し時間波形を観測することによって、対象としている吸収線が均一広がり系か不均一広がり系かを決定することができる。均一広がり系では、DFWM 信号の時間波形は自由誘導減衰型、不均一広がり系では、フォトンエコー型の信号となる。図(4.6)は和周波混合法により測定した DFWM 信号の時間波形である。上から4つの異なる遅延時間 ( $\tau = 0, 0.5, 1.0, 3.0$  ps) に対する DFWM 信号の時間波形が示されている。時間波形には次の2つの特徴がある。

1. 時間波形は、励起パルスとほぼ同じ 250 fs の時間幅のパルス状の波形である。
2. パルス状の信号が図(4.6)の矢印で示される遅延時間の2倍の時刻に現れている。

これらの特徴は、第2章で説明したように、フォトンエコー型の時間波形と一致する。したがって、CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子の吸収スペクトルの幅を決めているのは、不均一広がりであることがわかった。本研究で用いた CuCl ナノ結晶は、ナノ結晶のサイズ分布が伴う溶融析出法によって作製しているので、不均一広がりを支配しているのは、サイズ分布であると考えられる。

位相緩和時間  $T_2$  は DFWM 信号の相関波形の減衰の時定数  $\tau$  から、不均一広がりの場合に対応する関係式  $T_2 = 4\tau$  によって求めた。ナノ結晶半径  $R = 5.3$  nm の場合、速い減衰成分に対応する位相緩和時間は 1.2 ps、遅い減衰成分に対応する位相緩和時間は 60 ps と求まる。また位相緩和時間から均一幅  $\Gamma (= 2\hbar/T_2)$  を求めると、速い減衰成分に対応する均一幅は 1.6 meV、遅い減衰成分に対応する均一幅は 22  $\mu$ eV となる。



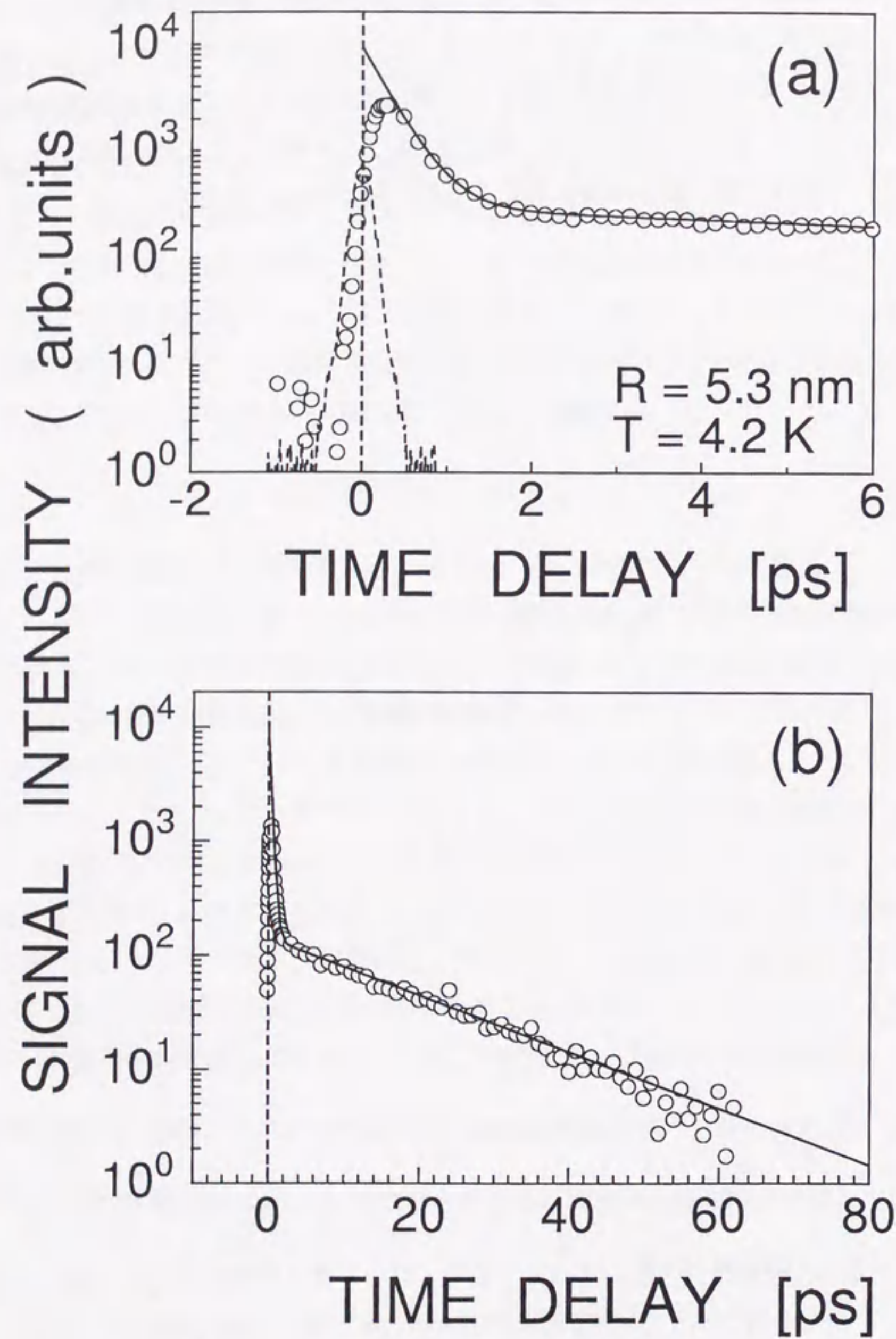


図 4.5 R = 5.3 nm の DFWM 信号の時間変化 (相関波形)。測定温度は 4.2 K である。(a) は -0.2 ~ 6 ps の時間領域、(b) は -10 ~ 80 ps の時間領域を示す。丸印は実験結果、実線は 2 成分の指数関数的減衰で実験結果をフィッティングした結果を表す。

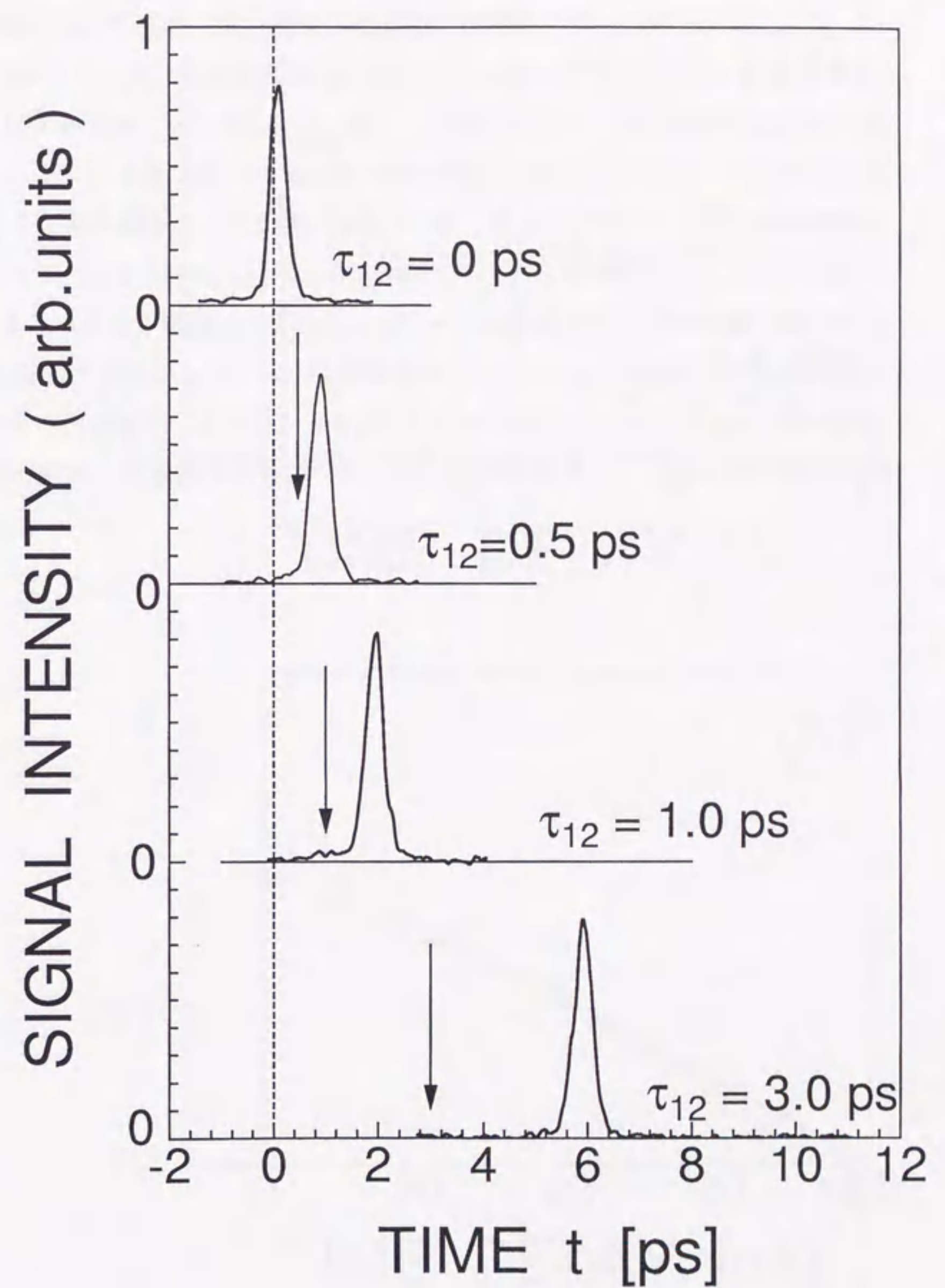


図 4.6 R = 5.3 nm の DFWM 信号の時間変化 (時間波形)。



次にナノ結晶サイズが減少すると位相緩和の挙動がどのように変化するかを調べるために、 $R = 3.4 \text{ nm}$ のCuClナノ結晶の位相緩和を調べた。図(4.7)(a)は温度4.2 KにおけるDFWM信号である。DFWM信号は、2成分の減衰挙動を示し、 $\tau \approx 0 \text{ ps}$ で最大となり、速い減衰成分は時定数 $\sim 0.2 \text{ ps}$ で減衰し、遅い成分が続くが、減衰振動的な挙動をしていることがわかる。矢印は、DFWM信号の第2ピークの時間である $\sim 2.5 \text{ ps}$ を示す。これを減衰振動の第2ピークとするならば、第1ピークと第2ピークの時間差である振動の1周期は $1.5 \text{ ps}$ となる。遅延時間80 psまでの実験結果を図(4.7)(b)に示す。 $R = 3.4 \text{ nm}$ のDFWM信号の遅い減衰成分は、時間遅延が $\sim 20 \text{ ps}$ 以上では、直線で示されるように時定数16 psの指数関数的な減衰をしているが、時間遅延が $0 \sim 20 \text{ ps}$ の領域で指数関数的からのずれが現れる。このように、ナノ結晶の $R = 3.4 \text{ nm}$ になると、位相緩和の速い成分に減衰振動的な挙動が現れる。また位相緩和の遅い成分は非指数関数的な減衰挙動を示す。

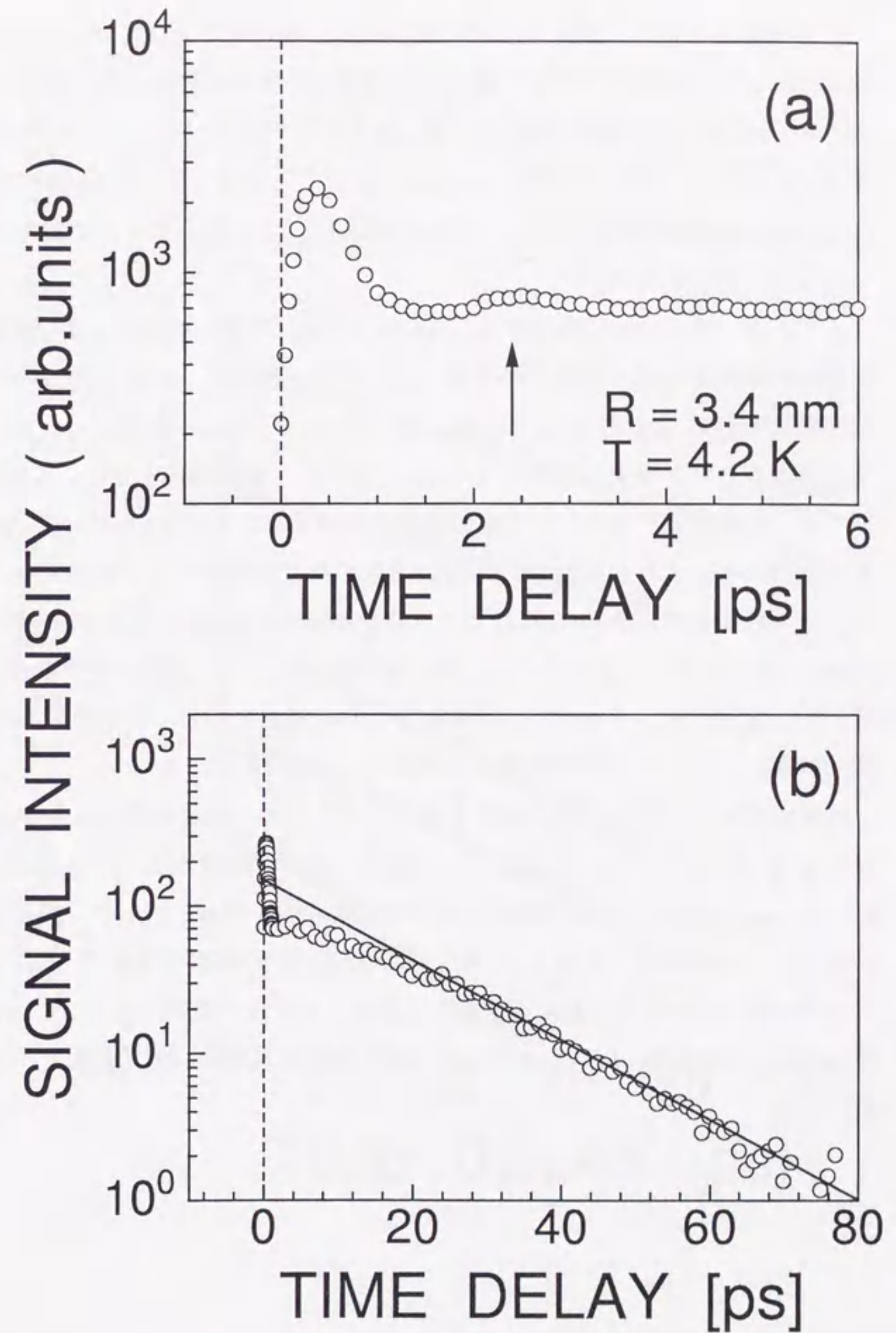


図 4.7  $R = 3.4 \text{ nm}$ のDFWM信号の時間変化(相関波形)。測定温度は4.2 Kである。(a)は $-2 \sim 6 \text{ ps}$ の時間領域、(b)は $-10 \sim 80 \text{ ps}$ の時間領域を示す。丸印は実験結果、実線は遅い減衰の20 ps以上の実験結果を指数関数的減衰でフィッティングした結果を表す。



位相緩和の挙動を、サイズに対して系統的に調べるために、ナノ結晶サイズを  $R = 2.7 \sim 23$  nm まで広範囲に変えて、縮退4光波混合の実験を行なった。図(4.8)は温度4.2 KにおけるDFWM信号の時間変化である。測定したすべてのサイズのナノ結晶で、DFWM信号は、 $\tau \sim 0$  psで最大となり、 $\sim 2$  psで減衰する成分と9.4 ~ 30 psで減衰する成分からなる2成分の減衰挙動を示す。2成分的減衰は、ナノ結晶サイズによらず共通の振る舞いであることがわかった。

まず、遅い減衰成分に着目する。 $R=23, 6.5$  nmの遅い減衰成分は、直線で示すように指数関数的減衰を示す。減衰の時定数 $\tau_{slow}$ はそれぞれ26、30 psであるので、 $T_2 = 4\tau_s$ より位相緩和時間 $T_2$ を求めると、 $T_2$ は、 $R=23$  nmで104 ps、 $R=6.5$  nmで120 psと求まる。ナノ結晶サイズが減少して $R = 4.7$  nmになると、遅い減衰成分は、遅延時間が $\sim 10$  ps以降では、直線で示されるように指数関数的な減衰をしているが、 $0 \sim 10$  psの領域で指数関数的減衰からのずれが現われ、非指数関数的な減衰を示すことがわかる。さらに、ナノ結晶サイズが $R = 3.4, 2.7$  nmになると、指数関数的な減衰からのずれが現われる時間領域が $\sim 20$  psまで広がる。このように、遅い減衰成分は、ナノ結晶半径が $R > 5$  nmでは指数関数的な減衰、 $R > 5$  nmでは非指数関数的な減衰を示し、サイズの減少とともに指数関数的減衰からのずれの時間領域が広がることがわかった。

時間原点付近の位相緩和の挙動を詳しく見るため、遅延時間が $0 \sim 6$  psを拡大した図を図(4.8)の挿入図に示す。 $R = 6.5$  nmの場合、速い減衰成分は、 $0.4$  psの時定数で減衰する。 $R < 3.4$  nmになると、速い減衰成分の時定数は短くなるとともに、減衰振動的な挙動が現われることがわかる。図(4.8)の挿入図の矢印は振動構造の第2ピークを示している。第1ピークと第2ピークの時間差を振動の1周期とすると、周期は $R = 3.4$  nmの場合は $2.1$  ps、 $R = 2.7$  nmの場合、 $1.5$  psと求まる。減衰振動の周期は、ナノ結晶サイズの減少とともに短くなる。

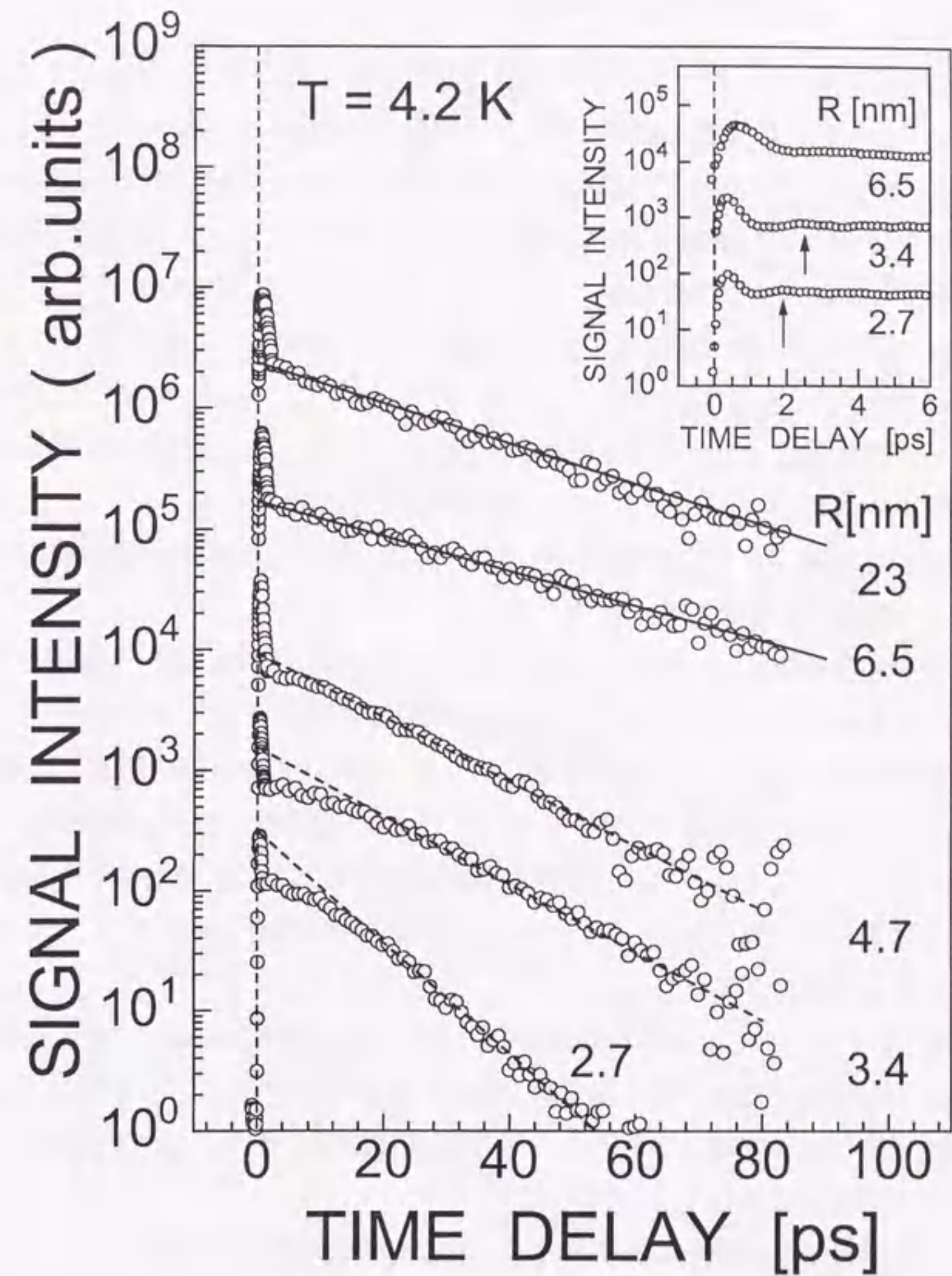


図 4.8 種々のサイズのナノ結晶におけるDFWM信号の時間変化(相関波形)。測定温度は4.2 Kである。挿入図は $0.4 \sim 6$  psの時間領域を拡大した結果を示す。矢印は、減衰振動的挙動の第二ピークを表す。



### 4.1.3 位相緩和の温度依存性

位相緩和時間  $T_2$  や位相緩和の挙動が温度に対してどのように変化するかを調べるために、4.2 ~ 30 K の範囲で温度を変えて、縮退4光波混合の実験を行なった。ナノ結晶半径  $R = 5.3$  nm の DFWM 信号の温度依存性の測定結果を図(4.9)に示す。図に示されるように、温度を変えても、DFWM 信号は2成分の減衰挙動を示す。速い減衰成分の時定数は温度によらず 0.7 ps で一定であるのに対し、遅い減衰成分の時定数は速くなることわかる。図(4.9)の実線は、遅い減衰成分を指数関数でフィッティングした結果である。遅い減衰成分の時定数は 4.2 K において 17.1 ps であるのに対して、14.8 K では 7.2 ps になる。

速い時間領域での位相緩和を詳しく調べるために、図(4.9)の 0 ~ 10 ps の時間領域の拡大図を挿入図に示す。4.2 K では、速い減衰の後、信号強度は一定となるが、20 K になると、DFWM 信号に減衰振動的挙動が現われる。図の矢印は振動的挙動の第2ピークを示し、その周期は 2.5 ps である。

ナノ結晶半径  $R = 3.4$  nm の測定結果を図(4.10)に示す。速い減衰成分の時定数は温度によらず一定であるのに対し、遅い成分の減衰は速くなる。遅い減衰成分に直線で示される指数関数的減衰からのずれが現われるが、温度の上昇に伴い、指数関数的減衰をする時間領域での時定数は速くなる。4.2 K で 16 ps の時定数であった遅い減衰成分の時定数は、15.1 K で 3 ps となる。即ち、指数関数的減衰からのずれが現われている時間領域は、温度の上昇とともに狭くなる。4.2 K から 15.1 K まで温度が上昇すると、その時間領域は 20 ps から 5 ps に減少する。

図(4.10)の 0 ~ 10 ps の時間領域を拡大した図を挿入図に示す。DFWM 信号は、 $\tau \sim 0$  ps 付近で最大となり、速い減衰成分は  $\sim 1$  ps で減衰するが、20 K では、DFWM 信号に振動的挙動がより明瞭に現われる。この時の振動の周期は 1.5 ps の周期であり、周期は温度によらず一定であった。

この減衰振動的挙動のサイズに対する振る舞いを明瞭に示すために、 $T = 20$  K における種々のサイズの DFWM 信号の時間変化を並べて示した結果を図(4.11)に示す。サイズの減少とともに、減衰振動の周期は減少する。振動の周期  $T$  から、

$$\hbar\Omega = \frac{\hbar}{T} \quad (4.4)$$

によって得られたエネルギーを図(4.11)の挿入図に示す。振動のエネルギーは、 $R^{-1}$  の依存性がある。

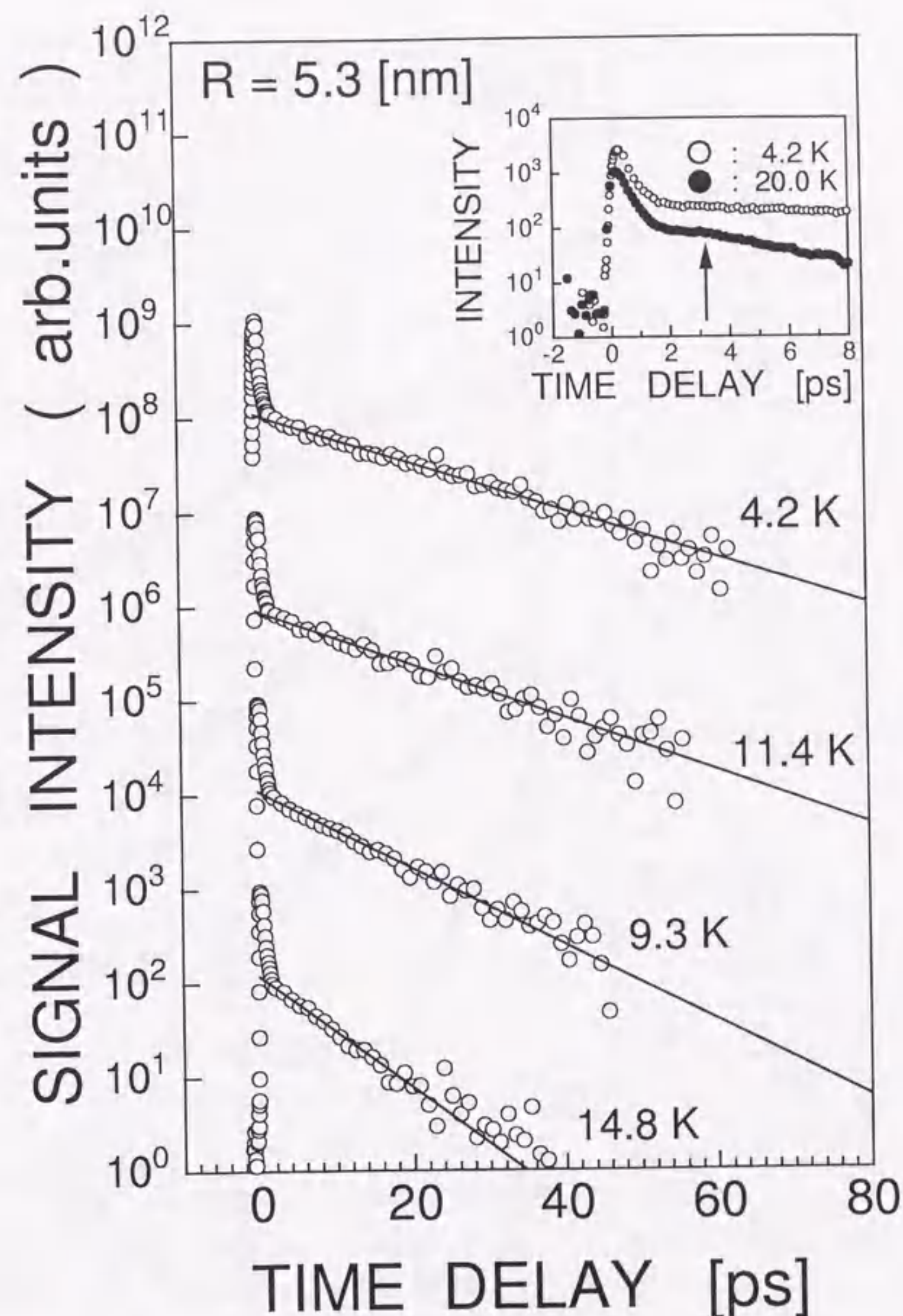


図 4.9 種々の温度における CuCl ナノ結晶 ( $R = 5.3$  nm) の DFWM 信号の時間変化(相関波形)。丸印は実験結果、実線は遅い減衰成分を指数関数的減衰で最小2乗フィッティングした結果を表している。挿入図は 2 ~ 8 ps の時間領域を拡大した結果を示す。挿入図の矢印は振動の第二ピークを表している。



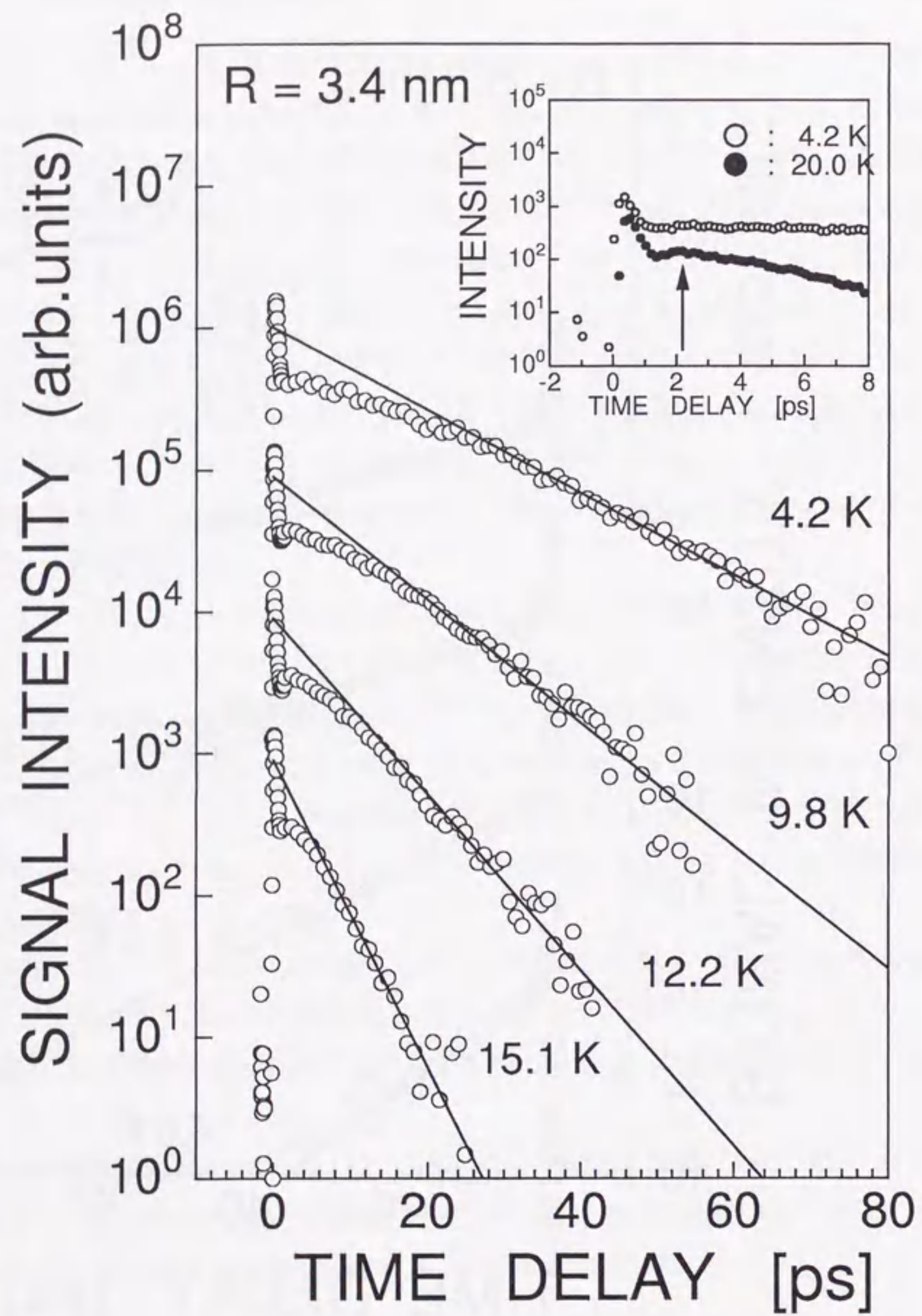


図 4.10 種々の温度における CuCl ナノ結晶 ( $R = 3.4 \text{ nm}$ ) のDFWM信号の時間変化

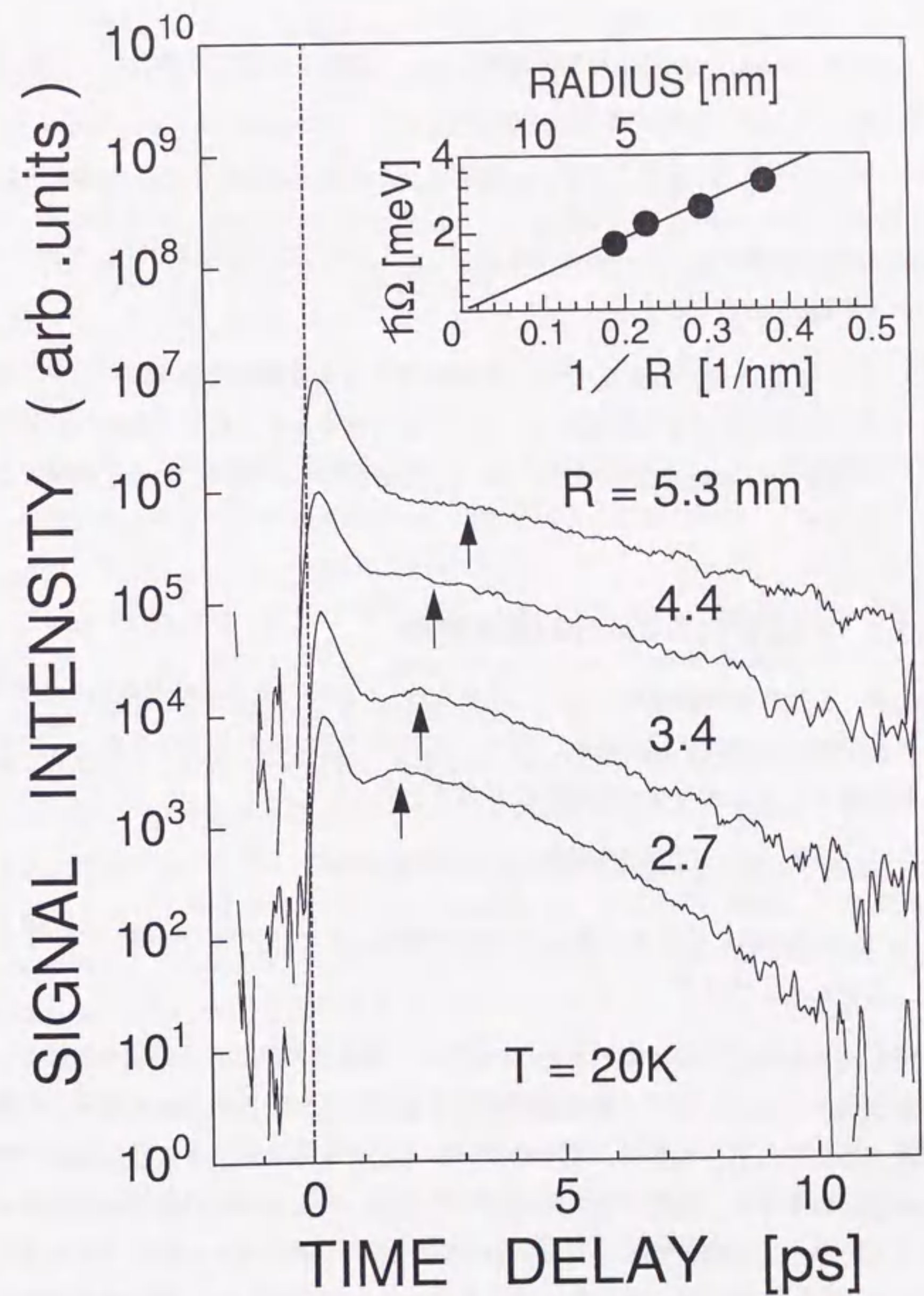


図 4.11  $T = 20 \text{ K}$ における種々のサイズのDFWM信号の減衰振動的挙動。矢印は減衰振動的な挙動の第二ピークを表している。挿入図は、DFWM信号の振動から得られたエネルギーのサイズ依存性。



## 4.2 考察

CuCl ナノ結晶における位相緩和挙動について議論する前に、得られた実験結果を以下にまとめる。

1.  $2.7 \text{ nm} < R < 23 \text{ nm}$  のナノ結晶サイズで、位相緩和は2成分の減衰挙動を示す。
2. 遅い減衰成分は、ナノ結晶半径が  $5 \text{ nm}$  以上では指数関数的減衰、 $5 \text{ nm}$  以下では非指数関数的減衰を示す。
3.  $0 \sim 10 \text{ ps}$  の速い時間領域で、DFWM 信号は減衰振動的な挙動を示す。振動の周期はサイズの減少とともに減少し、 $R^{-1}$  の依存性を示す。 $4.2 \sim 30 \text{ K}$  の範囲において、この振動的な挙動は温度の上昇とともに明瞭になる。また、サイズの減少とともに明瞭になる。

### 4.2.1 位相緩和の2成分的減衰挙動

まず、1番目の実験結果について考察する。2成分の減衰挙動が現われる原因として、2つの光学遷移が同時に励起され、それぞれの位相緩和時間が異なる場合に生ずる。2つの光学遷移として、次の2つの可能性が考えられる。

1. 励起子の閉じ込め最低準位と閉じ込め励起準位。
2. 励起子の閉じ込め最低準位への光学遷移とフォノン放出を伴った励起子の光学遷移(フォノンサイドバンド)。

まず1.の可能性について考察する。CuCl ナノ結晶中の閉じ込め励起子の場合、励起子の基底状態以外の準位として、重心運動の閉じ込めにより離散化された励起子の閉じ込め励起準位が考えられる。しかし、第5章で詳しく述べる量子ビートによる励起子の閉じ込め準位構造の考察から、励起子を共鳴励起した場合、励起子の最低準位と閉じ込めにより離散化された閉じ込め準位間エネルギーは励起パルススペクトル幅よりも大きく、同時に励起できないことがわかった。例えば、 $R = 6.5 \text{ nm}$  の場合、閉じ込め最低状態と第一励起状態のエネルギー差は  $25.5 \text{ meV}$ 、それに対してレーザーのスペクトル半値幅は  $20 \text{ meV}$  である。したがって、位相緩和の2つの減衰成分をあたえるもう一つの準位は、閉じ込め準位でないといえる。

次に2.の可能性について考察する。CuCl ナノ結晶の閉じ込め励起子の光学遷移には、ゼロフォノン遷移とともに、音響フォノン放出を伴った遷移であるフォノンサイドバンドが現われることがホールバーニングの実験で報告されている[39]。ホールバーニング分光は、不均一に広がっている準位の中から準位構造及び均一幅を求める場合に、よく使われる方法の一つである。不均一に広がっている準位に対してスペクトル幅の十分狭い光で励起すると、その励起光に共鳴した特定の準位のみ電子が励起される。電子が励起状態にとどまっている時間内に、吸収スペクトルを測定すると、励起状態にある特定の準位は吸収飽和が起きているため、吸収スペクトルに穴(ホール)が生ずる。光励起後のスペクトルから光励起前のスペクトルを引き算した差分吸収スペクトルにすることによって、図(4.12)のようにホールのスペクトルを得ることができ、ホール幅は均一幅の2倍となる。また、図(4.12)のように、光学遷移が複数ある場合、上の光学遷移を通して、最低準位に緩和するため、多準位のスペクトルがエネルギーの軸を逆転させた差分吸収スペクトルとして観測することができる。CuCl ナノ結晶の永続的ホールバーニング<sup>1</sup>の結果を図(4.14)に示す[39]。 $R = 5 \text{ nm}$  の場合、ホールバーニングスペクトルは、2つの光学遷移による吸収帯の変化から成り立っている。鋭いホールは、励起子のゼロフォノン線の吸収減少によるものであり、その  $3 \text{ meV}$  低エネルギー側に、閉じ込められた音響フォノンのサイドバンドの吸収減少が観測されている。CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子に現われた2成分の位相緩和は、図(4.15)のようにそれぞれ励起子のゼロフォノン遷移とサイズ分布による不均一広がりによって隠された音響フォノンサイドバンドの遷移による位相緩和であると考えられる。ゼロフォノン線とフォノンサイドバンドのホール幅から求められる均一幅は、それぞれ、 $140 \mu\text{eV}$ 、 $1 \text{ meV}$  である。これは、遅い成分と速い成分の位相緩和時間から求めた  $R = 5.3 \text{ nm}$  の均一幅 ( $12.7 \mu\text{eV}$ 、 $0.3 \text{ meV}$ ) と比較すると、ホールバーニングスペクトルから求めた均一幅の方が3~10倍大きい。このようなホールバーニング分光とDFWM分光による均一幅の不一致は、InP ナノ結晶やCuBr ナノ結晶でも観測されている[40, 41]。ホールバーニング分光では、励起光源として5ナノ秒のパルス幅のレーザーが用いられている[39]。励起子のエネルギー緩和時間 ( $100 \text{ ps} \sim 1 \text{ ns}$ ) よりも励起パルスのパルス幅の方が大きい場合、不均一に広がったスペクトルの一部を励起すると、その周りの部分についても励起が広がるスペクトル拡散と呼ばれる現象が生じ、均一幅は広がる。また、永続的ホールバーニングから得

<sup>1</sup>ホールバーニングには、過渡的ホールバーニングと永続的ホールバーニングの2種類がある。過渡的ホールバーニングは電子が励起状態にとどまっている間だけ吸収変化が観測される。永続的ホールバーニングは、吸収変化が永続的に観測される。得られる情報は同じである



られる均一幅は、励起フルーエンスに依存することが報告されており、弱励起下の均一幅の測定が行なわれていない可能性がある。ホールバーニング分光と縮退4光波混合で得られた均一幅の値の不一致はスペクトル拡散および励起フルーエンスの違いを考慮すれば説明できる。したがって、位相緩和の遅い成分がゼロフォノン線、速い成分がフォノンサイドバンドに対応していると同定した。励起光であるフェムト秒光パルスは広いスペクトルを持つため、ゼロフォノン線とフォノンサイドバンドを同時に励起したことによる。

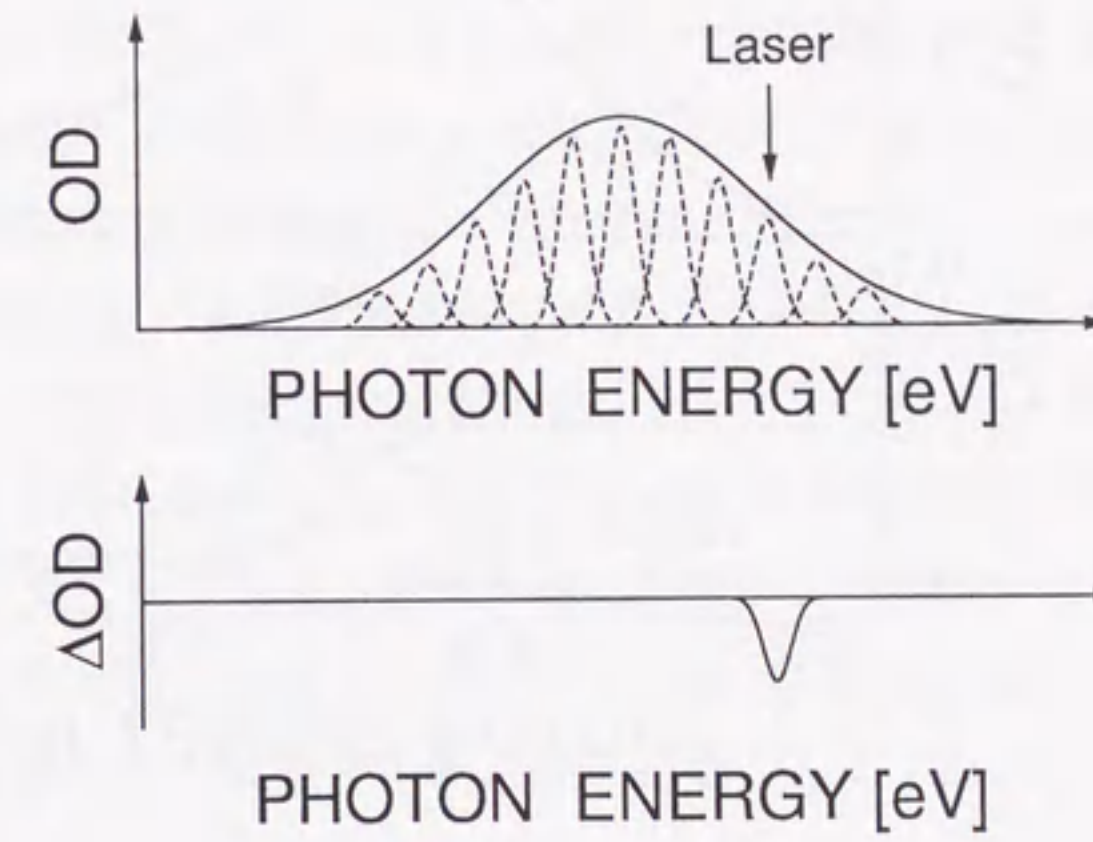


図 4.12 ホールバーニング分光の概念図。破線は均一広がり、実線は不均一広がりを示す。

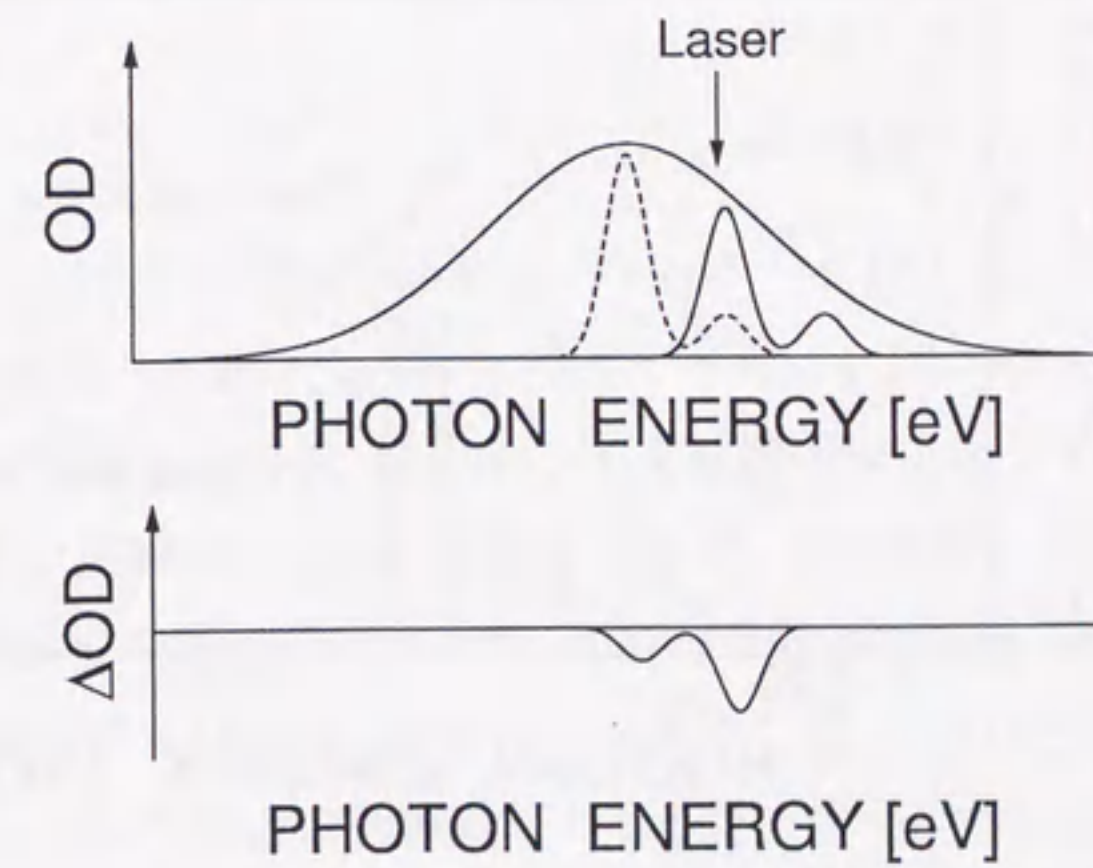


図 4.13 ゼロフォノン帯とフォノンサイドバンドがある場合のホールバーニング分光の概念図。



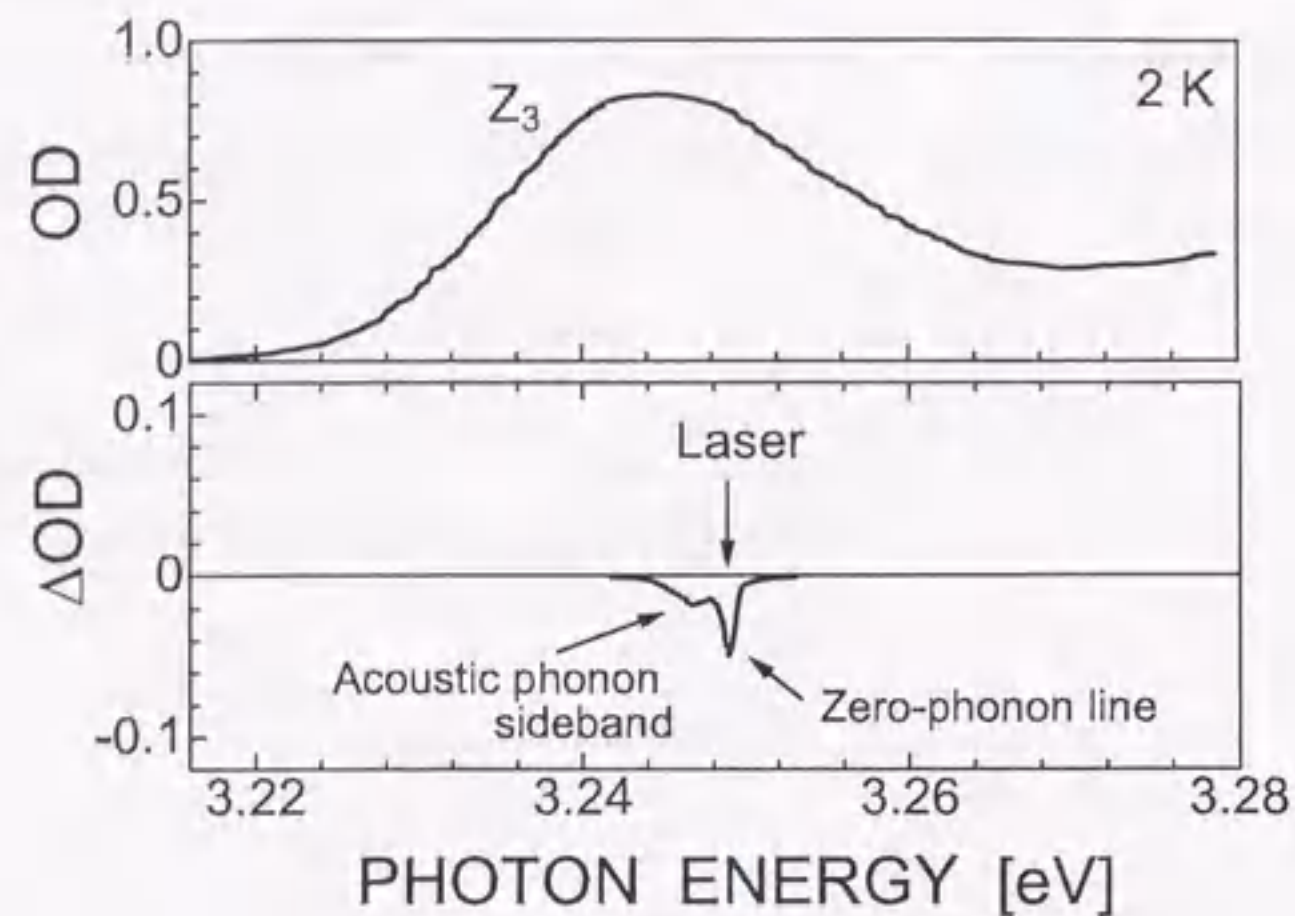


図 4.14 CuCl ナノ結晶の永続的ホールバーニングスペクトル。(文献[22]より転載)

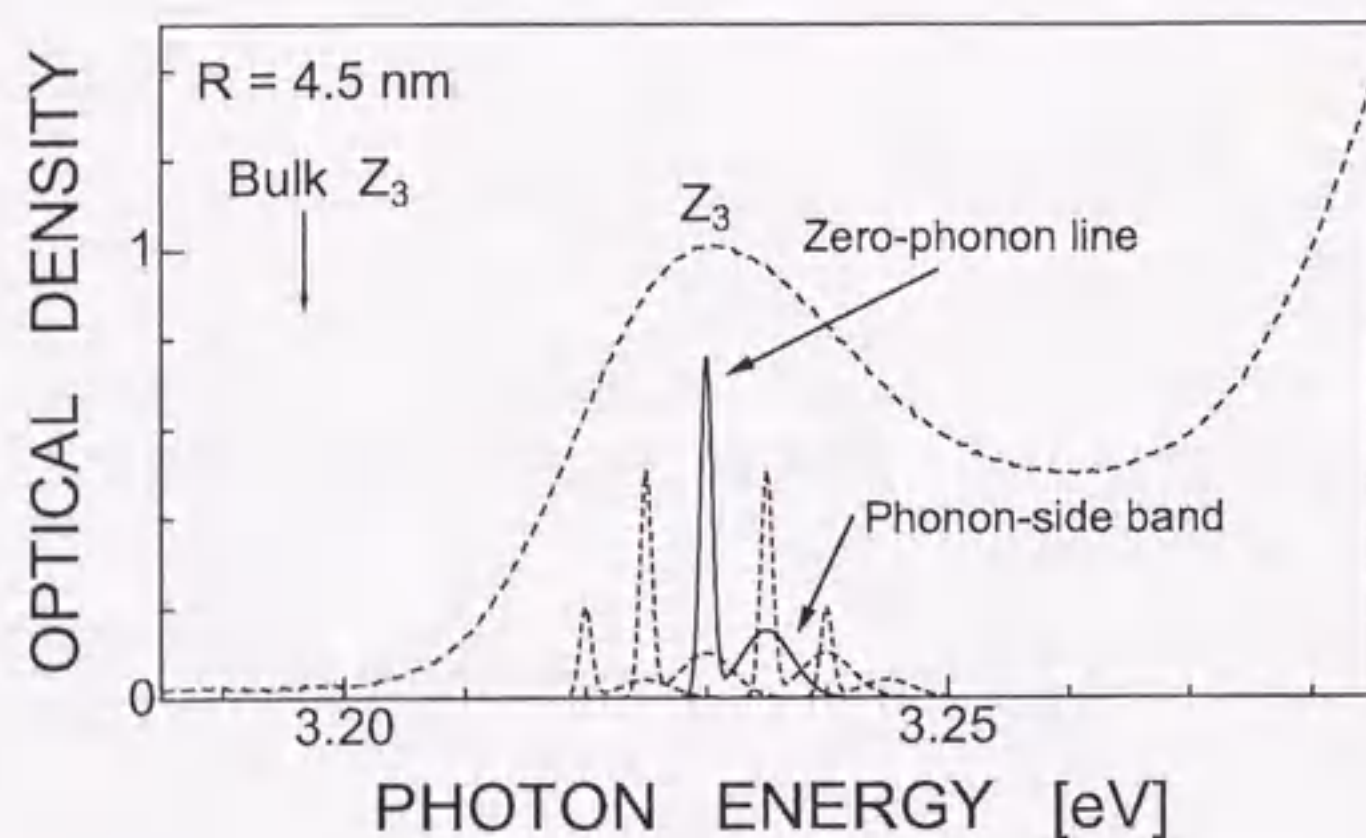


図 4.15 ゼロフォノン線とフォノンサイドバンド。ゼロフォノン線とフォノンサイドバンドがサイズ分布に重畳されて吸収スペクトルが作られる。

#### 4.2.2 ストカスティックモデルによる解析

前節の考察により、CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子の位相緩和に現われた遅い減衰成分は、閉じ込め励起子のゼロフォノン遷移の位相緩和と同定された。この節では、2 番目の実験結果であるナノ結晶半径が 5 nm 以下において観測された非指数関数的減衰を与える位相緩和過程について考察する。

$R < 5$  nm で観測された非指数関数的な減衰挙動の特徴は、位相緩和の初期過程 ( $0 \text{ ps} < \tau_{12} < 10 \sim 20 \text{ ps}$ ) で指数関数的な減衰挙動からのずれである。第二章でも述べたように、位相緩和の挙動が位相緩和時間  $T_2$  という緩和定数で指数関数的な減衰となるのは観測の時間が熱浴の相関時間  $\tau_c$  よりも十分長く、 $\tau_c$  は無限小と見なせることが条件となる。 $\tau_c$  より短い時間領域で位相緩和を見るならば、指数関数的な減衰挙動とは異なることが予想される。この実験で観測された指数関数的な減衰挙動からのずれは、 $\tau_c$  が測定的时间分解能よりも長くなっていることを示唆している。

そこで、非マルコフ的位相緩和の理論である熱浴の相関時間の有限性を考慮したストカスティックモデルに基づいて、位相緩和の非指数関数的減衰を考察したい。第二章で説明したように、ストカスティック理論に基づいて、不均一広がり系でのDFWM信号の時間変化が計算されている[5, 6]。励起子-フォノン相互作用を  $D$ 、熱浴の相関時間を  $\tau_c$  とし、 $D$  と  $\tau_c$  の積を  $p$  とすると、DFWM信号は  $p$  と  $\tau_c$  を用いて次式で表される[6]。

$$I(\tau) \propto \exp \left[ -4p^2 \left\{ \frac{\tau}{\tau_c} + \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) - 1 - \frac{1}{2} \left( \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) - 1 \right)^2 \right\} \right] \quad (4.5)$$

図(4.16)は式(4.5)に対して図に示されるパラメータを代入して得られた計算結果である。実線は  $p = 0.1$  の場合であるが、 $p$  が 1 に比べて非常に小さい時は、指数関数的減衰を示し、マルコフ的減衰位相緩和となる。これは、 $\tau_c$  が観測時間に比べて十分大きい場合に相当する。破線で示された曲線は  $p = 0.84$  の場合であるが、 $p$  が大きくなると、つまり  $D$  か  $\tau_c$  が大きくなると、 $\tau_c$  程度の時間領域において、位相緩和は指数関数的減衰からのずれが現われ、非マルコフ的位相緩和となることがわかる。また、図(4.16)の2つの曲線は位相緩和時間 ( $T_2 = 10 \text{ ps}$ ) を等しくして場合の計算結果であるが、非マルコフ的位相緩和においても、 $\tau_c$  に比べて十分遅い時間領域では指数関数的減衰に漸近し、その時定数から位相緩和時間が求まる。非マルコフ的位相緩和のパラメータである  $D$ 、 $\tau_c$  と  $T_2$  は、 $T_2 = 1/D \tau_c$  の関係があり、指数関数的減衰の時定数  $\tau$  から求めた  $T_2 (= 4\tau)$  に一致する。

図(4.16)の  $p = 0.84$  の場合の計算結果は、CuCl ナノ結晶で観測された非指数関数的減衰



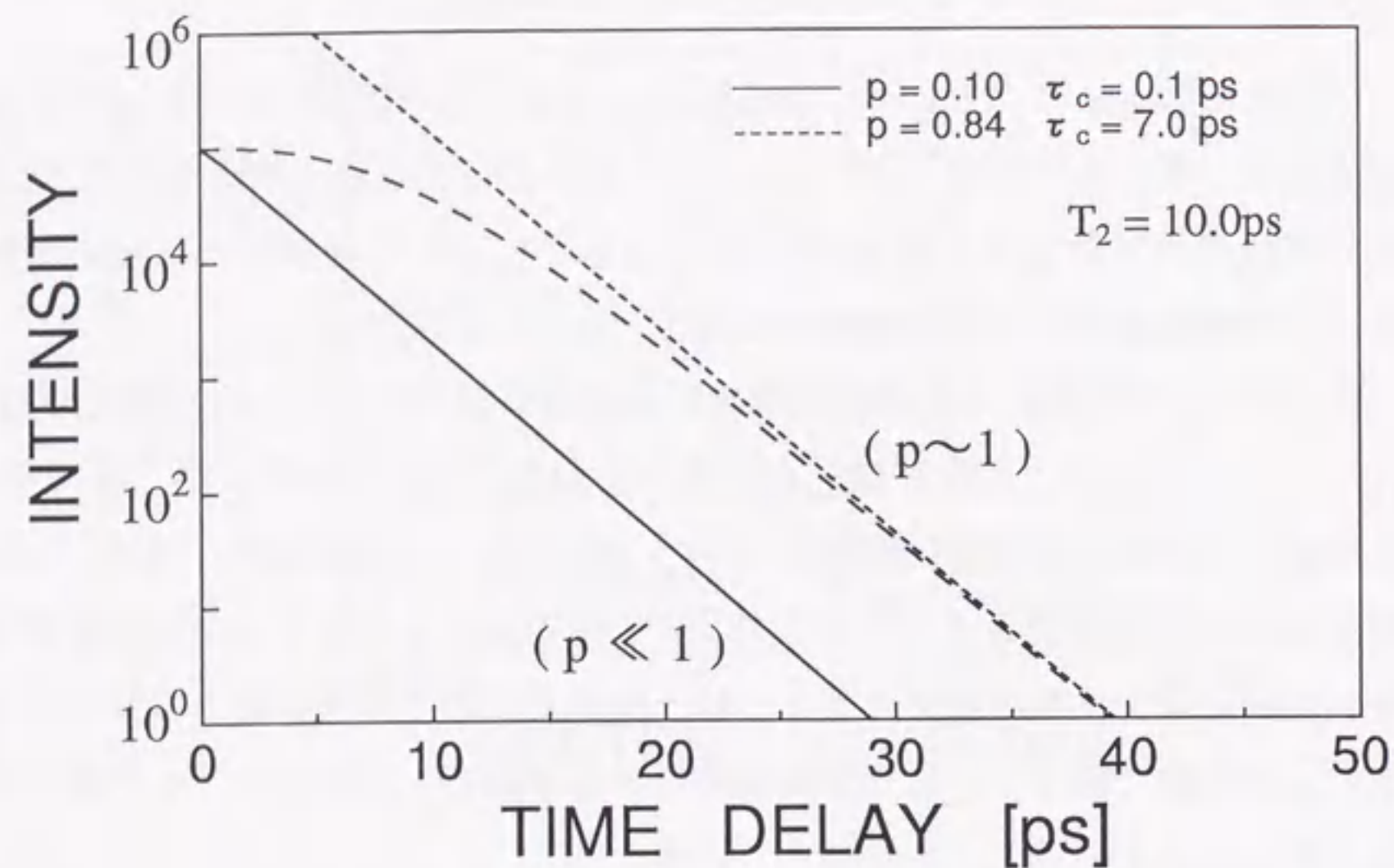


図 4.16 ストカスティックモデルによる DFWM 信号の相関波形の計算結果。丸印は実験結果、実線は、 $p=0.10$ 、破線は  $p=0.84$  の場合の計算結果である。両者とも  $T_2=10$  ps となるようにパラメータを決定した。点線は  $p=0.84$  の場合、時間遅延が大きくなると DFWM 信号は漸近的に指数関数的減衰となることを示している。

挙動と類似であることがわかる。そこで、式(4.5)を用いて励起子-フォノン相互作用の大きさ  $D$  と  $\tau_c$  の積  $p$  と  $\tau_c$  をパラメータとして、観測された減衰挙動を最小2乗フィッティング解析を行なった。最小2乗フィッティングは、位相緩和の速い減衰成分および振動的な挙動は考慮せずに、遅い減衰成分のみに対して行なった。図(4.17)の実線は最小2乗フィッティングの結果であり、遅い減衰成分に現われた減衰挙動をよく再現する。パラメータは  $R = 4.7$  nm の場合、 $p = 0.26$ 、 $\tau_c = 4.4$  ps、 $R = 3.4$  nm の場合、 $p = 0.37$ 、 $\tau_c = 8.5$  ps と求まり、遅い減衰成分に現われた非指数関数的な位相緩和は、 $\tau_c$  の有限性を考慮したストカスティックモデルによってよく説明できることがわかる。

ストカスティックモデルによる解析の妥当性を評価するために、 $\tau_c$  に比べて十分遅い時間領域での指数関数的減衰の時定数から求めた  $T_2$  と、パラメータ  $D$ 、 $\tau_c$  から  $T_2 = 1/D \tau_c$  によって求められる  $T_2$  の比較を行なった。その結果を表(4.1)に示す。両者はよく一致し、

R[nm]	$T_2 = 4\tau$ [ps]	$T_2 = 1/D \tau_c$ [ps]
4.7	64.5	64
3.4	64.0	64
2.7	37.5	37

表 4.1  $\tau_c$  に比べて十分遅い時間領域での指数関数的減衰の時定数から求めた  $T_2$  と、パラメータ  $D$ 、 $\tau_c$  から  $T_2 = 1/D \tau_c$  によって求められる  $T_2$  の比較

観測された非指数関的挙動をストカスティックモデルで解析することの妥当性が示された。



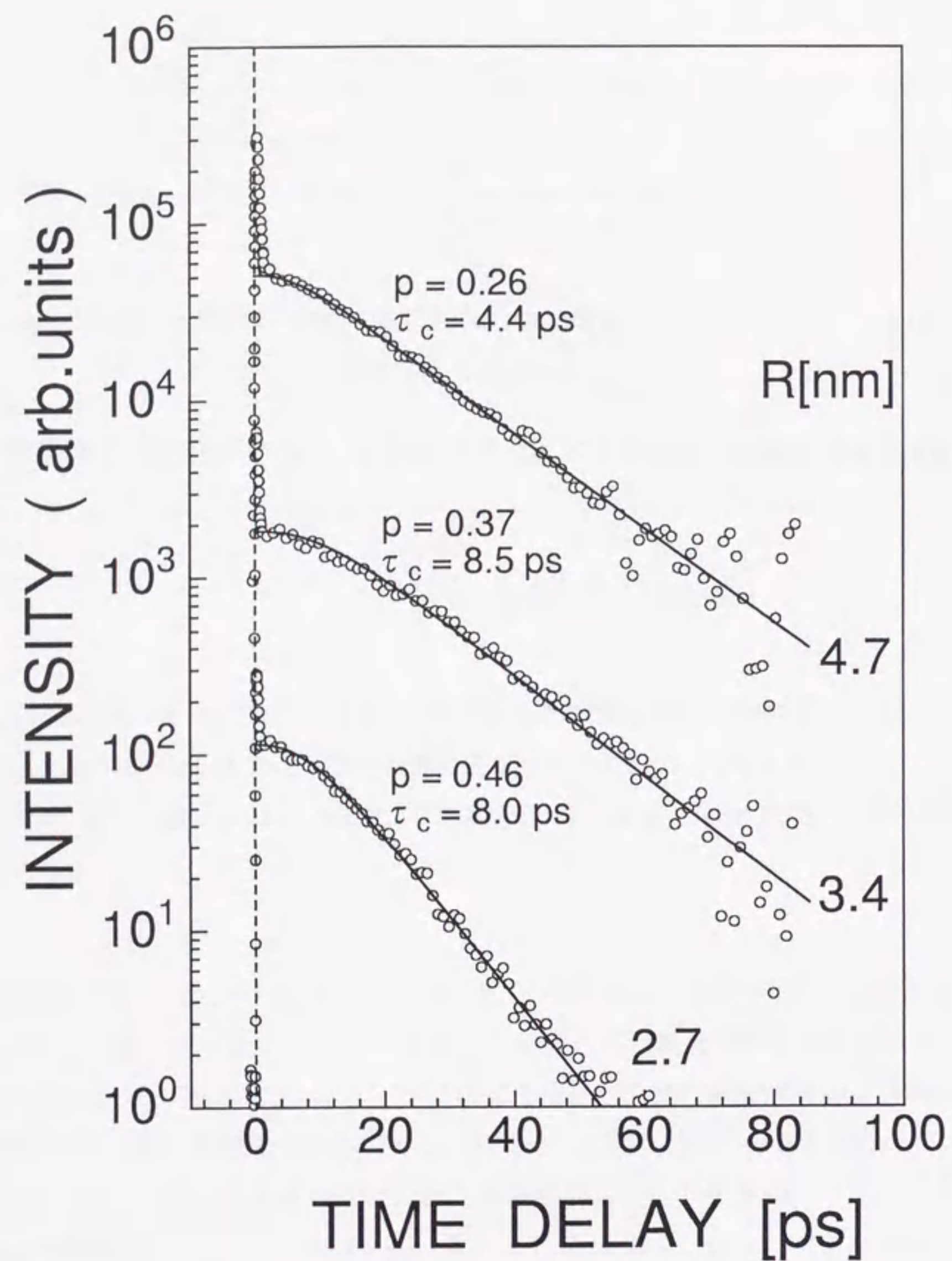


図 4.17 ストカスティックモデルによる DFWM 信号の時間変化の解析。実線は実験結果を最小 2 乗フィッティングした結果を示す。

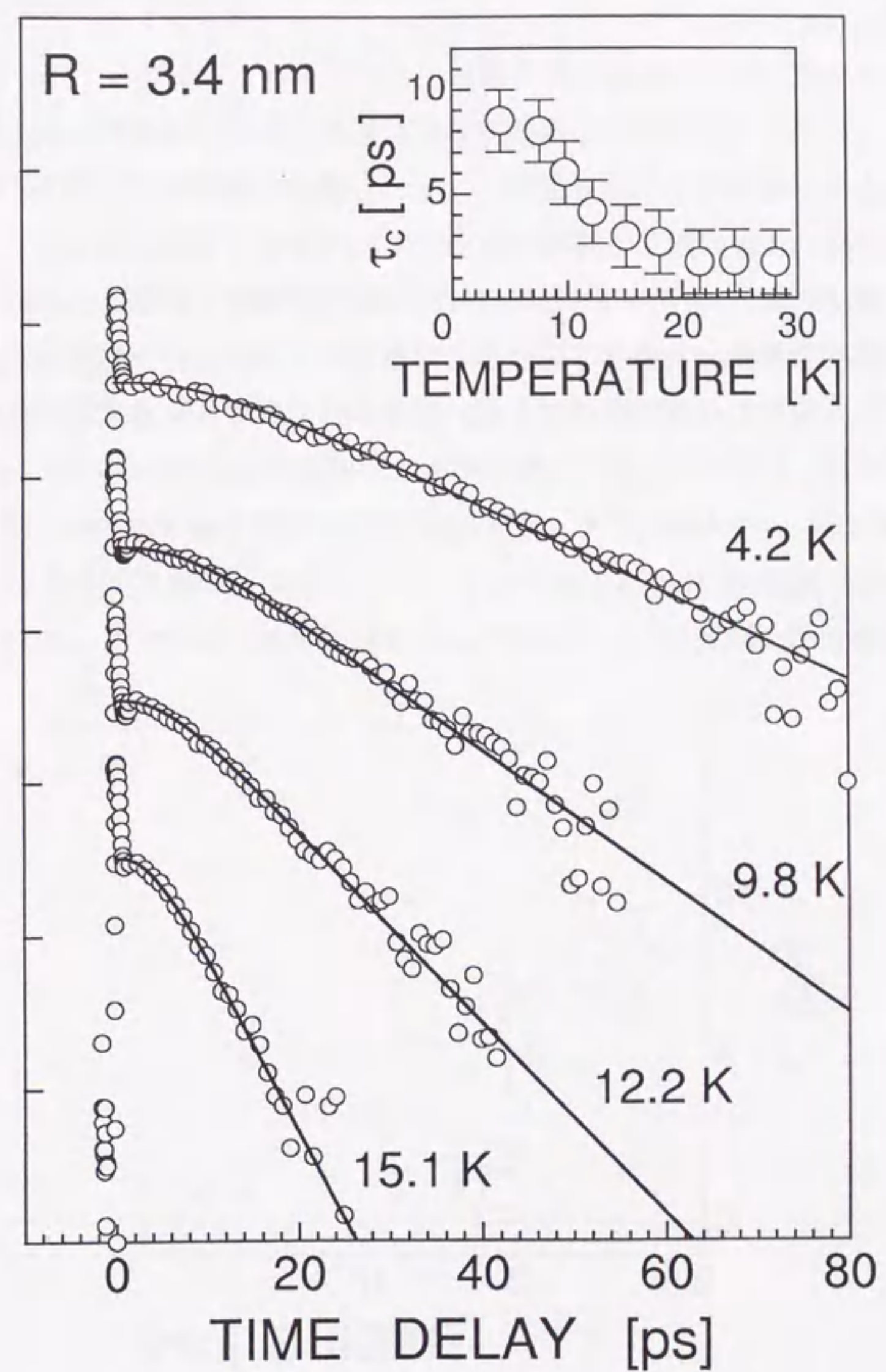


図 4.18 ストカスティックモデルによる DFWM 信号の時間変化の解析。実線は実験結果を最小 2 乗フィッティングした結果を示す。挿入図は熱浴の相関時間  $\tau_c$  の温度依存性 ( $R=3.4$  nm)



図(4.19)に $\tau_c$ のナノ結晶サイズ依存性を示す。 $R > 5 \text{ nm}$ では、指数関数的減衰を示すので $\tau_c = 0$ とした。 $R \sim 4.7 \text{ nm}$ では $\tau_c = 4.4 \text{ ps}$ となり、サイズが減少とともに $\tau_c$ は増大する。本研究で用いた試料の中で最も小さいサイズである $R = 2.7 \text{ nm}$ の場合、 $\tau_c = 8 \text{ ps}$ である。 $\tau_c$ のサイズ依存性は、指数関数的な減衰からのずれが現われる時間領域がサイズの減少とともに増大することを対応している。異なる温度におけるDFWM信号の減衰挙動の結果の図(4.10)に対して同様の最小2乗フィッティング解析を行い、 $\tau_c$ の温度依存性を求めた。最小2乗フィッティングは、サイズ依存性の場合と同様、位相緩和の速い減衰成分および振動的な挙動は考慮せずに、遅い減衰成分に対してのみ行なった。図(4.18)で示されるように、測定した温度範囲で、遅い減衰成分に現われた非指数関数的な位相緩和を、ストカスティックモデルによって再現することができる。 $R = 3.4 \text{ nm}$ の場合の $\tau_c$ の温度依存性を図(4.18)の挿入図に示す。温度 $4.2 \text{ K}$ において $8.5 \text{ ps}$ であった $\tau_c$ は、温度の上昇とともに減少し、温度 $30 \text{ K}$ では $2 \text{ ps}$ となる。このような $\tau_c$ の温度依存性は、温度の上昇とともに指数関数的な減衰からのずれが現われる時間領域が減少することに対応している。

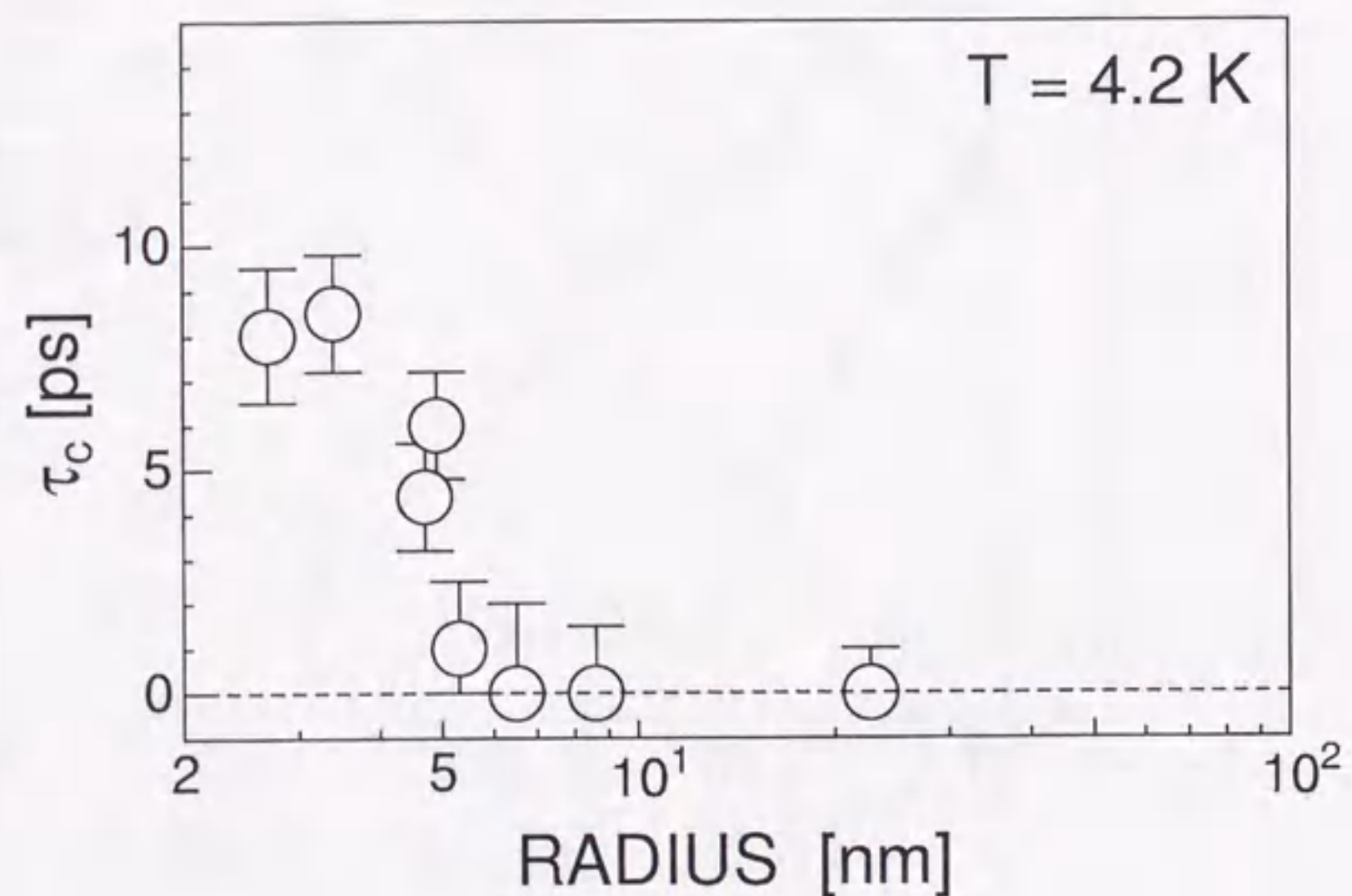


図 4.19 4.2 Kにおける熱浴の相関時間 $\tau_c$ のサイズ依存性。 $R > 5 \text{ nm}$ では、DFWM信号は指数関数的減衰をするので、 $\tau_c = 0$ とした。

第2章で説明したように、熱浴の相関時間と熱浴となるフォノンの有効状態密度には

$$\tau_c \propto (\text{フォノンの状態密度の幅})^{-1} \quad (4.6)$$

の関係がある。熱浴を構成するフォノンとして、音響フォノンと光学フォノンが考えられる。CuClの光学フォノンのエネルギーはLOフォノンは $25.6 \text{ meV}$ 、TOフォノンは $20.8 \text{ meV}$ である。 $20.8 \text{ meV}$ は温度に換算すると $242 \text{ K}$ であるので、 $40 \text{ K}$ 以下では、光学フォノンは活性化されていない。よって、測定した温度領域( $4.2 \sim 30 \text{ K}$ )では、位相緩和に対する光学フォノンの寄与は無視でき、励起子の位相緩和を支配している熱浴は音響フォノンであるといえる。 $\tau_c$ がナノ結晶サイズに依存して変化することは、式(4.23)より、音響フォノンの状態密度がナノ結晶に依存して変化していることを示唆している。 $\tau_c$ のサイズ依存性および温度依存性は第4章2-4で詳しく議論する。



### 4.2.3 位相緩和のメカニズム

#### 均一幅

前節で  $R < 5 \text{ nm}$  における位相緩和の遅い減衰成分で観測された非指数関数的位相緩和をストカスティックモデルに基づいて解析した。この解析によれば、マルコフ的位相緩和、非マルコフ的位相緩和といった挙動の違いによらず位相緩和時間を求めることが可能であることがわかった。この節では、位相緩和時間を均一幅に換算して、ゼロフォノン線の位相緩和のメカニズムについて考察を行なう。

均一幅  $\Gamma$  は  $T_2$  と

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} \quad (4.7)$$

関係にある。マルコフ的位相緩和の場合は、指数関数的減衰の時定数  $\tau T_2 = 4\tau$ 、非マルコフ的位相緩和の場合は  $T_2 = 1/D\tau_c$  より  $T_2$  を求め、均一幅  $\Gamma$  を計算した。各ナノ結晶サイズにおける均一幅の温度依存性を図(4.20)に示す。均一幅は、温度の上昇によって増大することがわかる。これは、 $T_2$  が温度の上昇にともなって減少することに対応している。まず、バルク結晶における均一幅の理論について説明し、実験で得られたナノ結晶の均一幅の温度依存性と比較する。バルク結晶では、励起子-音響フォノン相互作用の1次までを考慮した場合、

$$\Gamma = \sum_i \gamma_i^2 [2N(\hbar\Omega) + 1] \quad (4.8)$$

で与えられる[42]。  $\gamma_i$  は励起子-音響フォノンの相互作用の1次の係数、  $N(\hbar\Omega)$  はボーズ因子、  $\Omega$  は音響フォノンのエネルギーである。バルク結晶では、音響フォノンはエネルギー0から連続的なエネルギー分布を持つため、励起子は非常に低温 ( $< 1 \text{ K}$ ) でも音響フォノンによって散乱される。この場合、

$$N(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (4.9)$$

高温近似することができ、均一幅は

$$\Gamma = \Gamma_0 + AT \quad (4.10)$$

と表され、温度に比例する。ここで  $A = \sum_k \gamma_k^2 k_B / \hbar\Omega$  は励起子-音響フォノン相互作用を反映した量である。種々の半導体バルク結晶や半導体超格子における電子、正孔対、または

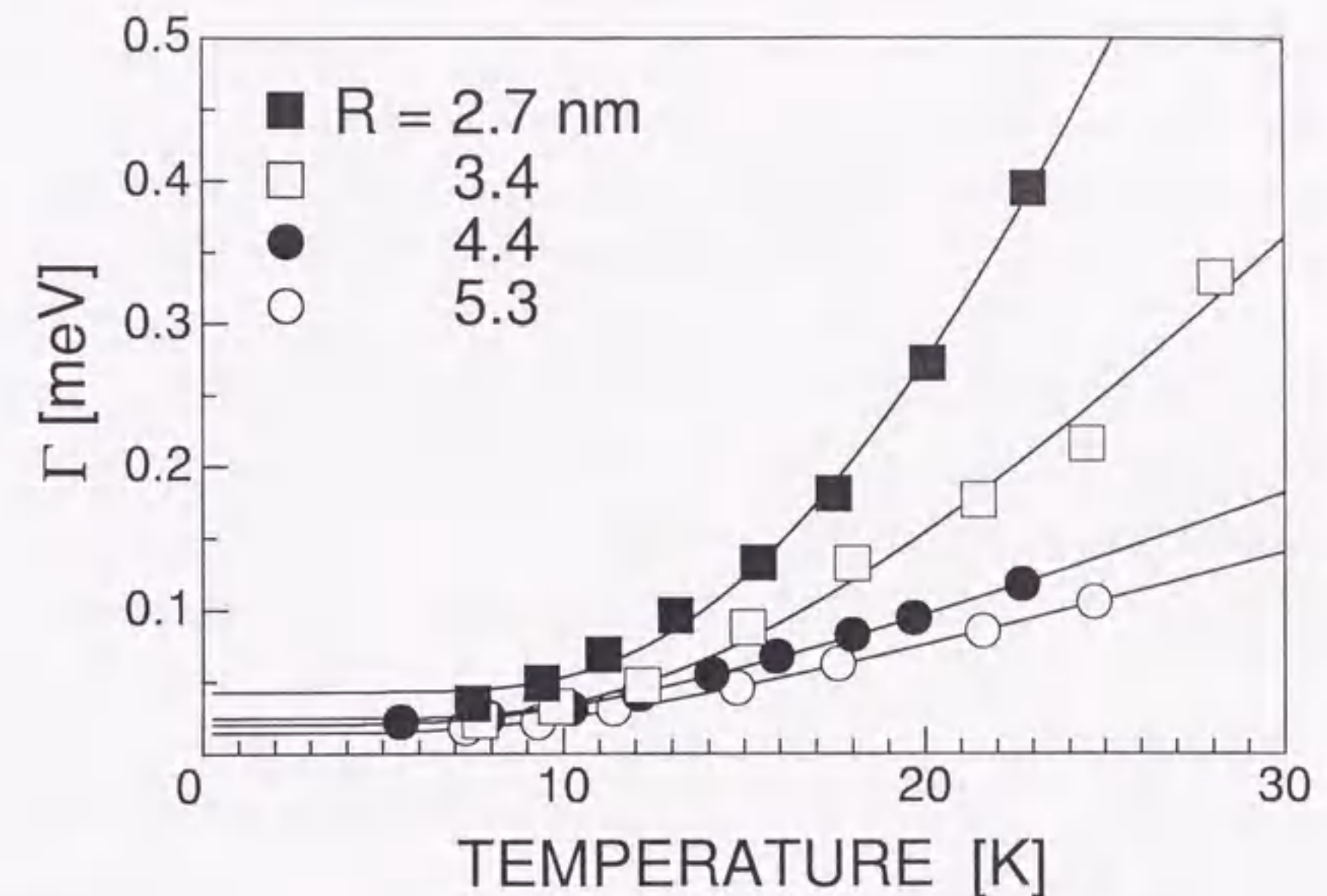


図 4.20 均一幅の温度依存性。

励起子の位相緩和過程が縮退4光波混合によって測定されており、低温での均一幅の温度依存性が温度に比例することが確かめられている[43, 44]。

図(4.20)をみると、ナノ結晶の位相緩和は温度に比例していないことがわかる。このように、ナノ結晶における均一幅の温度依存性は、バルクのそれとは異なることがわかった。

そこで、高温近似する前の式(4.8)に戻り、単一の音響フォノンモードによって、位相緩和が引き起こされると考えると、均一幅の温度依存性は、

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \frac{A}{\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1} \quad (4.11)$$

で表される。  $\Gamma_0$  は絶対零度での均一幅、  $A$  は励起子-音響フォノン相互作用の強さ、  $\hbar\Omega$  は音響フォノンのエネルギーである。この3つをパラメーターとして、実験結果の最小二乗フィッティングを行なった。図(4.20)の実線はその結果である。実験で観測された測定したすべてのナノ結晶サイズの均一幅の実験結果をよく再現することができる。ナノ結晶では、励起子は単一の音響フォノンと相互作用して位相緩和している事を示唆している。次



に、最小2乗フィッティングによってもとめた式(4.11)のパラメーターについて定量的な考察を行なう。

### 閉じ込め音響フォノンのエネルギー

実験結果の最小2乗フィッティングにより求めた音響フォノンのエネルギーを図(4.21)(a)に示す。音響フォノンのエネルギーは、サイズの減少とともに増大し、その依存性は $R^{-1}$ である。第2章で説明したように、この依存性は音響フォノンが閉じ込められた場合の依存性と一致する。そこで、閉じ込められた得られた音響フォノンのエネルギーを理論計算と比較し、定量的に考察しよう。

音響フォノンの波長は格子間隔より十分長いので、結晶を連続体とみなして、音響フォノンの分散関係を求めることができる。球状のナノ結晶の場合は、球状弾性体の振動モードを計算すればよい。まず、どのような振動モードが位相緩和を引き起こすかについて考察する。位相緩和を引き起こす励起子と音響フォノンの相互作用には、

1. ピエゾエレクトリック相互作用
2. 変形ポテンシャル相互作用

の2種類が存在する。バルクCuCl結晶での位相緩和の研究より、ピエゾエレクトリック相互作用は変形ポテンシャル相互作用に比べて1桁小さいことが報告されている[45]。この結果より、ピエゾエレクトリック相互作用は無視することができ、位相緩和は変形ポテンシャル相互作用によって引き起こされると考えよう。変形ポテンシャル相互作用は $V_d$ は

$$V_d = V_d \text{div} \mathbf{u} \quad (4.12)$$

と表される。 $V_d$ は変形ポテンシャル係数とよばれ、物質によってきまる定数である。 $\mathbf{u}$ は音響フォノンのよる格子振動の変位ベクトルである。 $\text{div} \mathbf{u}$ は音響フォノンによる格子の振動運動によって引き起こされる局所的な体積変化という物理的意味がある(第2章参照)。一般に、振動モードには縦波と横波の2種類が存在し、縦波を $\mathbf{u}_l$ 、横波を $\mathbf{u}_t$ とすると、

$$\text{div} \mathbf{u}_t = 0 \quad (4.13)$$

$$\text{div} \mathbf{u}_l \neq 0 \quad (4.14)$$

が成り立つ。つまり、縦波のみが体積変化を伴う。よって、変形ポテンシャル相互作用を引き起こす振動モードは縦波である。球状弾性体の振動モードには、spheroidal(楕円体)modeとtorsional(ねじれ)modeの2種類が存在する。torsional modeは純粋な横波であるので、球状弾性体の体積変化が伴わない。よって $\text{div} \mathbf{u} = 0$ となり、torsional modeは変形ポテンシャル



	Free boundary	Rigid boundary
n=1	$S_{10} = 0.92$	$S_{10} = 1.43$
n=2	$S_{20} = 1.96$	$S_{20} = 2.46$
n=3	$S_{30} = 2.98$	$S_{30} = 3.47$

表 4.2 係数  $S_{nl}$  の値 (無次元量)。

ル相互作用を引き起こさない。一方、spheroidal mode は一般に縦波と横波の混合波である。 $l=0$  のモードは純粋な縦波となり、特に spherical (球状) mode と呼ばれる。このモードは球状弾性体の体積変化を伴うので  $\text{div} \mathbf{u} \neq 0$  となり、変形ポテンシャル相互作用を引き起こす。したがって、位相緩和の温度依存性から観測される音響フォノンは、Spherical mode であるとあると考えられる。Spherical mode の理論計算が Sabiot によって行なわれている [46]。この結果によれば  $l=0$  の Spherical mode のエネルギーは

$$\hbar\omega = S_{nl} \frac{v_l}{2R} \quad (4.15)$$

と表される。 $v_l$  はバルク結晶での縦波の音速である。 $n, l$  は閉じ込め音響フォノンの量子数、 $S_{nl}$  は、境界条件と  $n, l$  によって異なる定数である。境界条件として、図 (4.22) に示されるような場合を考える。一つはナノ結晶の界面が自由に振動できるような境界条件 (free boundary condition)、もう一つは、ナノ結晶界面の振幅が 0 となる境界条件 (rigid boundary condition) である。それぞれの境界条件での  $S_{nl}$  の値を表 (4.2) に示す。

式 (4.15) を計算するためには、バルク結晶の音響フォノンの縦波の音速  $v_l$  が必要となる。 $v_l$  は中性子散乱によって測定された温度 4.2 K での弾性定数から音速を算出した。中性子散乱による弾性定数は、

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0.720 \times 10^{12} [\text{dyn/cm}^2] \\ c_{12} &= 0.618 \times 10^{12} [\text{dyn/cm}^2] \\ c_{44}^D &= 0.169 \times 10^{12} [\text{dyn/cm}^2] \end{aligned} \quad (4.16)$$

と求められている [47]。縦波の音速は、 $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$  方向によって、それぞれによって異なり、それぞれの方向の音速と弾性定数の関係は次式で与えられる。

$$v_l(\mathbf{k} = \langle 100 \rangle) = \sqrt{\frac{c_{12}}{\rho}}$$

	Free boundary	Rigid boundary
n=1	$\hbar\omega = 8.6/R$	$\hbar\omega = 13.3/R$
n=2	$18.2/R$	$22.9/R$
n=3	$27.7/R$	$32.3/R$

表 4.3 閉じ込め音響フォノンのエネルギー。単位は [meV]

$$\begin{aligned} v_l(\mathbf{k} = \langle 110 \rangle) &= \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}^D}{2\rho}} \\ v_l(\mathbf{k} = \langle 111 \rangle) &= \sqrt{\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}^D}{3\rho}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

ただし、 $\rho$  はバルク CuCl 結晶の密度である。 $\rho = 4.136 [\text{g/cm}^3]$  を用いると、縦波の音速  $v_l$  は

$$\begin{aligned} v_l(\mathbf{k} = \langle 100 \rangle) &= 4.17 \times 10^5 [\text{cm/s}] \\ v_l(\mathbf{k} = \langle 110 \rangle) &= 4.41 \times 10^5 [\text{cm/s}] \\ v_l(\mathbf{k} = \langle 111 \rangle) &= 4.61 \times 10^5 [\text{cm/s}] \end{aligned} \quad (4.18)$$

となる。CuCl ナノ結晶の方位は、ガラス中にランダムに分散しているので、方位に対して平均をとり、 $\langle v_l \rangle = 4.4 \times 10^5 \text{ cm/s}$  とした。 $\langle v_l \rangle$  を用いて計算した閉じ込め音響フォノンモードのエネルギー [meV] を表 (4.3) にまとめた。実験で求めた音響フォノンのエネルギーと理論計算により求めた音響フォノンの閉じ込めモードとを比較した結果を図 (4.21) に示す。点線は、境界条件として free boundary を用いた場合、実線は rigid boundary を用いた場合である。実験値は、Rigid boundary model で計算した  $n=1, l=0$  のモードとよく一致する。

したがって、ナノ結晶中の励起子の位相緩和を引き起こしているフォノンは閉じ込め音響フォノンであることがわかった。



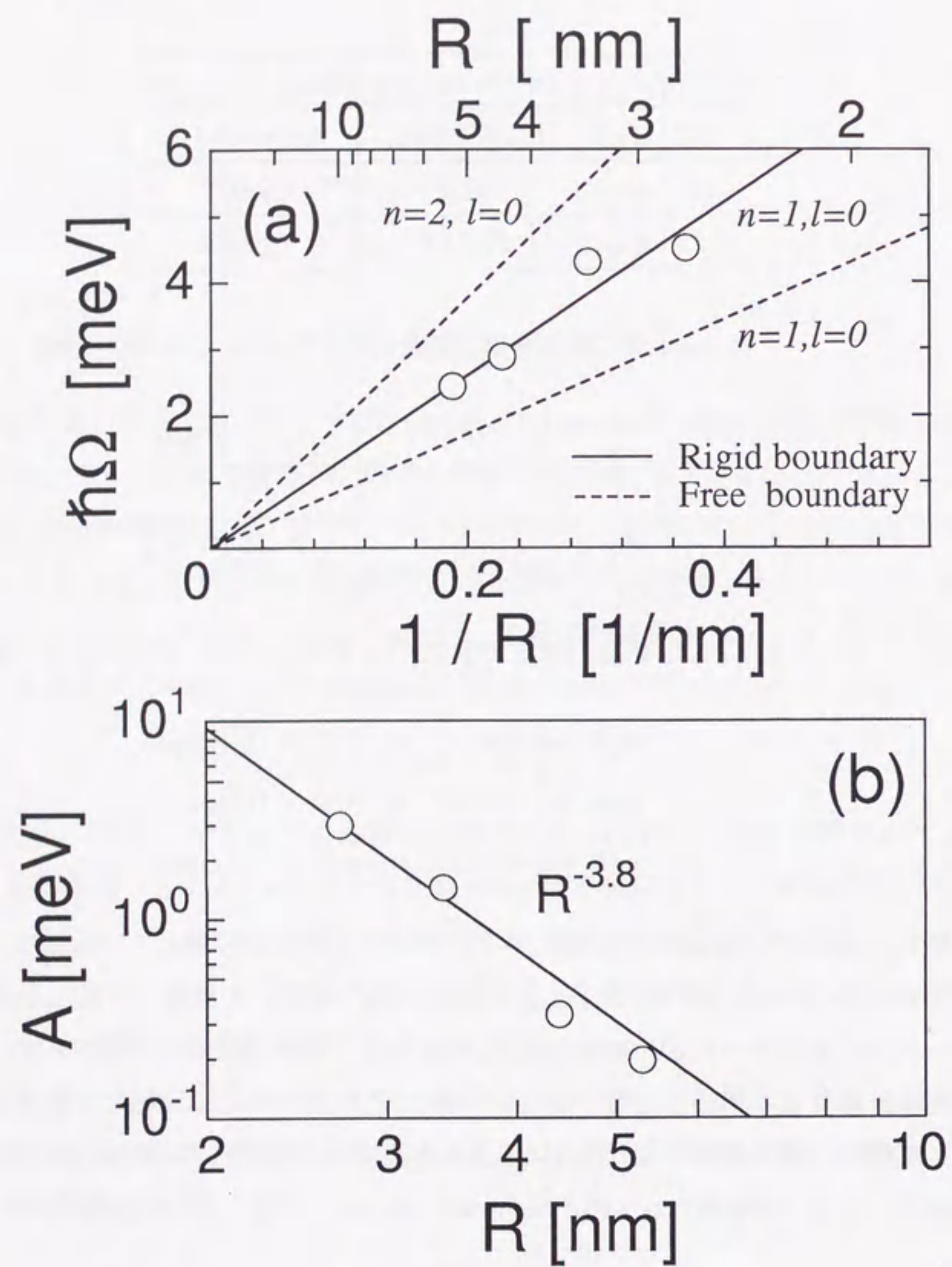


図 4.21 (a) 音響フォノンのエネルギーのサイズ依存性。丸印は均一幅の温度依存性を最小2乗フィッティングすることによって求めた結果を表す。実線は計算結果を表す。(b) 励起子-音響フォノン相互作用  $A$  のサイズ依存性。丸印は均一幅の温度依存性を最小2乗フィッティングすることによって求めた結果を表す。実線は、丸印をべき乗の関数で最小2乗フィッティングした結果を表す。

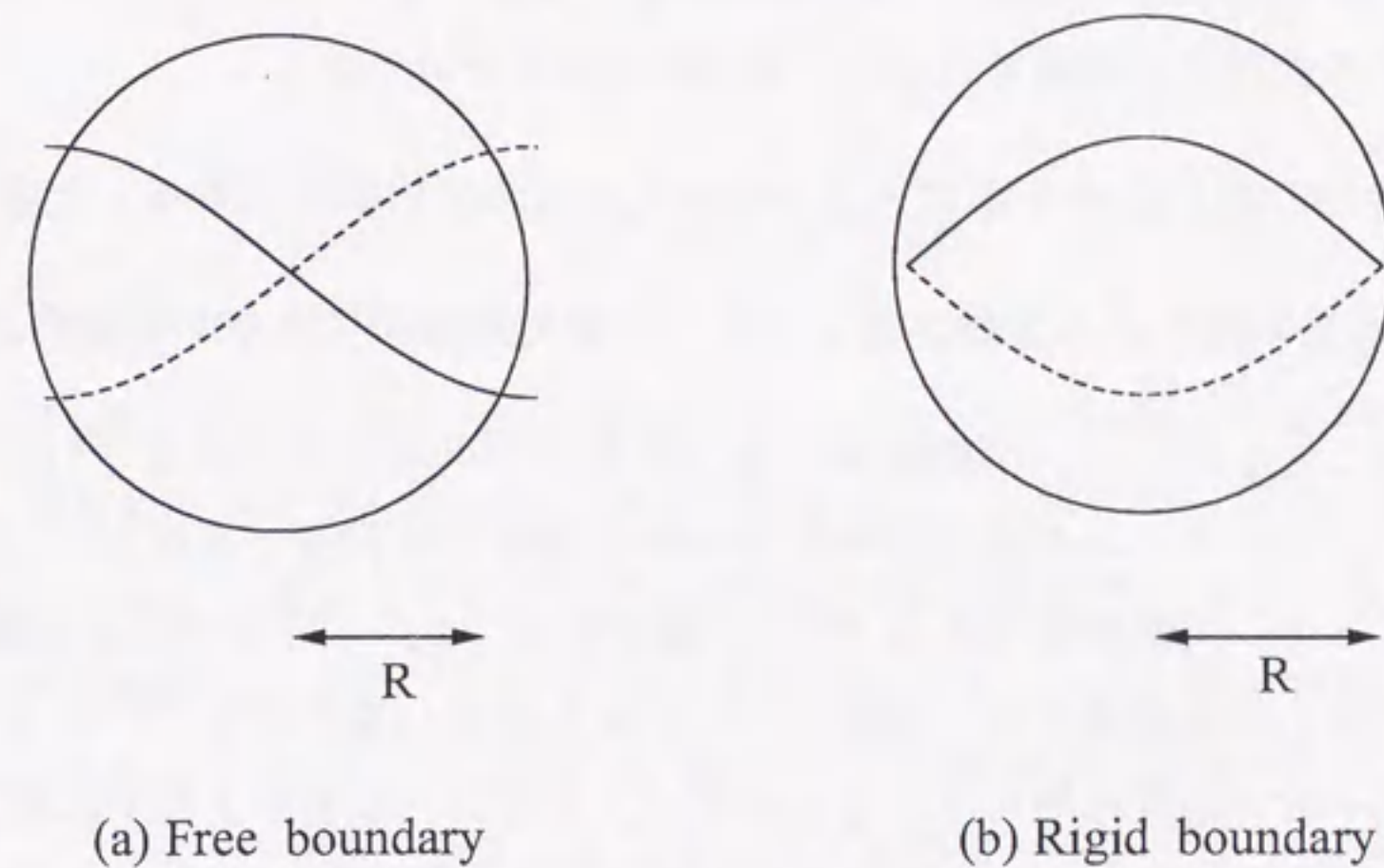


図 4.22 音響フォノンの振動モードの2つの境界条件。(a)Free boundary は球の表面で自由な振動が許される。(b)Rigid boundary は球表面での変位は0である。



### 励起子-閉じ込め音響フォノン相互作用

均一幅の温度依存性を表す式(4.11)に現われる係数Aは励起子-音響フォノン相互作用強度を与える。均一幅の解析から得られた結果を図(4.21)に示す。ナノ結晶半径が減少するに従い、励起子-音響フォノン相互作用強度は増大する。図(4.21)の実線は、最小2乗フィッティングによって得られた $R^{-3.8}$ である。

励起子-音響フォノン相互作用のサイズ依存性を理論計算と比較する。励起子-音響フォノン相互作用として、前節でも述べたように、第2章で述べたように、変形ポテンシャル相互作用はTakagaharaは、閉じ込められた音響フォノンによる変形ポテンシャル相互作用のサイズ依存性を計算した[36]。その結果をまとめると

1. 1つの閉じ込め音響フォノンモードのみが位相緩和に寄与した場合、 $A \sim R^{-4}$
2. 多数の閉じ込め音響フォノンモードが位相緩和に寄与する場合、 $A \sim R^{-3}$

となることを示した。実験結果で得られたAのサイズ依存性 $R^{-3.8}$ は1つの閉じ込め音響フォノンモードのみが位相緩和に寄与する場合の依存性である $R \sim R^{-4}$ とほぼ一致する。したがって、実験結果である $R^{-3.8}$ の依存性は、4.2~30 Kの温度領域では、CuClナノ結晶中の閉じ込め励起子は、変形ポテンシャル相互作用を介して、1つの閉じ込め音響フォノンモードと相互作用しているといえる。さらに、温度が上昇すれば、高いエネルギーの閉じ込め音響フォノンが活性化されるため、Aの依存性は $R^{-4}$ から $R^{-3}$ に近づくことが予想される。しかし、実験結果( $R^{-3.8}$ )は $R^{-4}$ に近いことから、測定した温度領域4.2~30 Kでは、閉じ込め音響フォノンの最低エネルギーのモードとの相互作用が支配的であると考えられる。

### 絶対0度の極限における均一幅 $\Gamma_0$

式(4.11)によれば、絶対零度においても、有限な均一幅 $\Gamma_0$ が存在する。図(4.23)に $\Gamma_0$ のサイズ依存性を示す。白丸で示された絶対零度での均一幅 $\Gamma_0$ は、サイズの減少とともに増大する。黒丸で示される温度4.2 Kと比較すると両者は一致することがわかる。音響フォノンは実線はべき乗の関数で最小2乗フィッティングしたもので、 $R^{-1.5}$ の依存性を示すことがわかった。

均一幅 $\Gamma$ は、エネルギー緩和時間を $T_1$ 、位相緩和時間を $T_2$ 、純位相緩和時間を $T_2'$ とすると、

$$\begin{aligned}\Gamma &= 2\hbar \frac{1}{T_2} \\ &= 2\hbar \left[ \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2'} \right]\end{aligned}\quad (4.19)$$

のように表せる。

まず、絶対0度の極限における均一幅 $\Gamma_0$ に対するエネルギー緩和の寄与について考察する。発光、または不純物中心によるトラップによって、エネルギーの低い状態に緩和すると励起状態の位相がとぎれるため、エネルギー緩和も位相緩和に寄与する。第1項が均一幅のエネルギー緩和による寄与である。4.2 Kにおけるエネルギー緩和時間の測定を行なった結果、 $R = 5.3$  nmの場合、 $T_1 = 500$  psであった。エネルギー緩和があたえる均一幅への寄与は $1.3 \mu\text{eV}$ となり、均一幅 $22 \mu\text{eV}$ に対して6%程度であり、エネルギー緩和は絶対0度の極限における均一幅 $\Gamma_0$ の主要な要因ではない。したがって、絶対0度の極限における均一幅 $\Gamma_0$ は純位相緩和に起因していることがわかった。

純位相緩和として次の原因が考えられる。

1. 励起子の高密度な生成による励起子同士の散乱
2. 不純物による散乱
3. ナノ結晶界面による散乱

まず、励起子の高密度生成による励起子同士の散乱の可能性について検討する。縮退4光波混合法において、強励起した場合、結晶内に多数個の励起子が生成される。生成された励起子の密度が高くなると、励起子同士が衝突するため、励起子の位相緩和時間は励起強度とともに短くなる。本研究では、位相緩和時間は励起強度に依存しない領域で測定を行なっているので、励起子同士の散乱による位相緩和機構は無視できると考えられる。



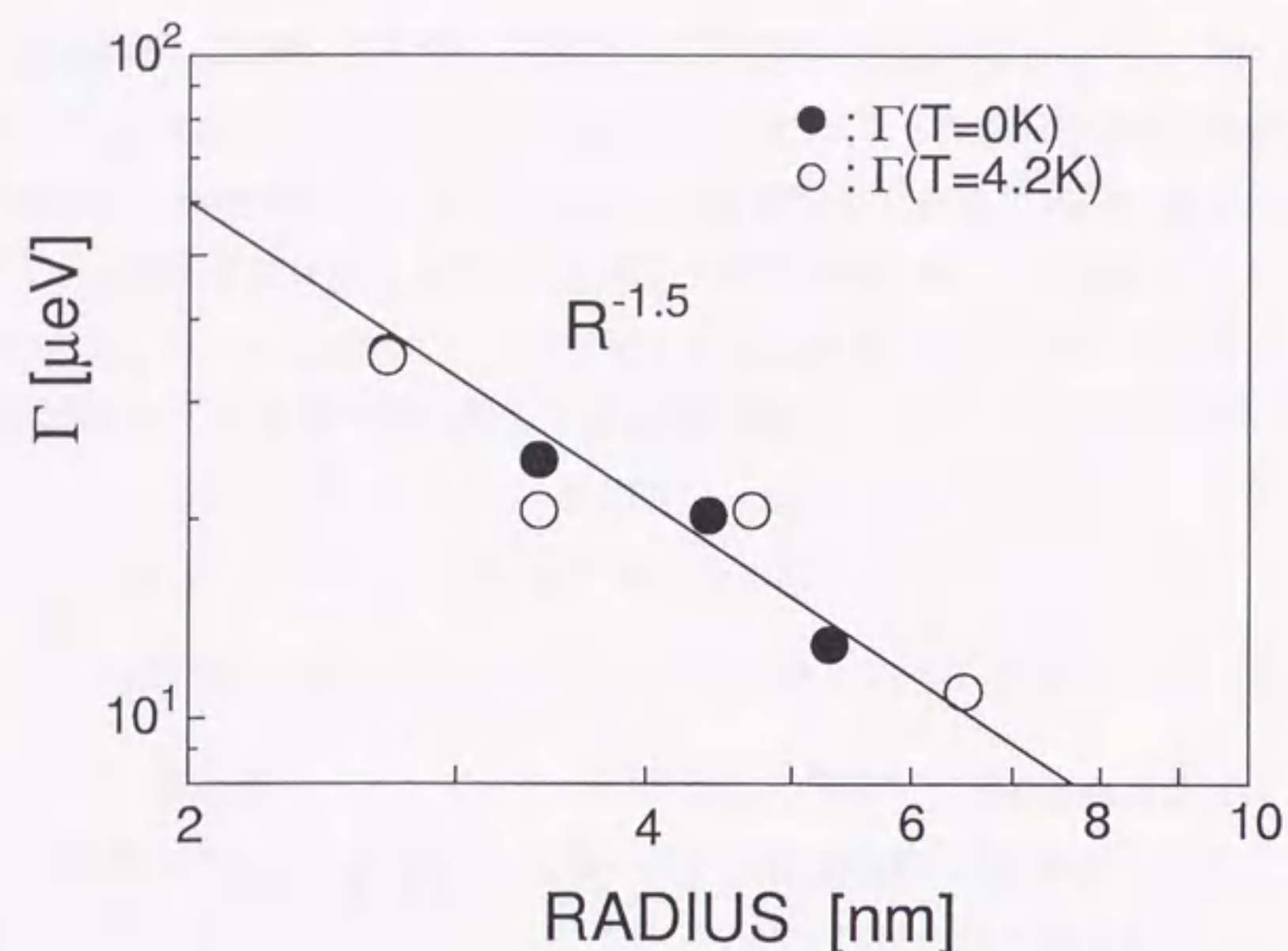


図 4.23 絶対0度における均一幅と4.2 Kにおける均一幅のサイズ依存性。黒丸は絶対0度での均一幅、白丸は4.2Kでの均一幅を表す。実線は黒丸をべき乗の関数で最小2乗フィッティングした結果を表す。

次に、不純物による散乱の可能性について検討する。一般にバルク半導体では、電子、正孔、または励起子の位相緩和は、不純物の濃度に敏感であり試料依存性が存在することが多い。その均一幅は、不純物の濃度に比例する。本研究で使用したCuClナノ結晶は、溶融析出法によって作製しているので、ガラスマトリックスの構成原子やそれに含まれる不純物原子を取り込んでナノ結晶が成長することは十分考えられる。しかし、結晶成長する際に不純物がナノ結晶に混入するレートは、ナノ結晶サイズによらず一定であるので、ナノ結晶中の不純物濃度はサイズに依存しないと考えられる。よって、不純物による散乱では純位相緩和のサイズ依存性を説明することはできない。

残る可能性であるナノ結晶界面による散乱について検討する。ここで位相緩和時間は、励起子が界面と衝突するのにかかる時間に比例すると仮定すると、励起子の重心運動の速度  $v$  を用いて、 $T_2 \sim R/v$  と表される。励起子の並進質量を  $M$ 、重心運動の波数を  $K$  とす

ると、

$$v = \frac{\hbar K}{M} \quad (4.20)$$

励起子の波数  $K$  は閉じ込めを受けているので

$$K = \frac{\pi}{R} \quad (4.21)$$

となり、 $v \propto 1/R$  となる。均一幅は

$$\begin{aligned} T_2 &\propto \frac{R}{1/R} \\ &= R^2 \\ \Gamma_0 &= 2\hbar/T_2 \\ &\propto R^{-2} \end{aligned} \quad (4.22)$$

と表され、 $R^{-2}$  の依存性をもつ。これは、実験で観測された依存性  $R^{-1.5}$  に近い。したがって、絶対零度での均一幅  $\Gamma_0$  は、ナノ結晶の界面での散乱で説明することができる。



#### 4.2.4 熱浴の相関時間 $\tau_c$

これまでの考察により、励起子の位相緩和は、単一の閉じ込め音響フォノンとの散乱によって引き起こされている事が明らかとなった。ここで、ナノ結晶サイズの減少とともに熱浴の相関時間が増大した起源について考察しよう。第2章で説明したように、熱浴の相関時間と熱浴となるフォノンの有効状態密度には

$$\tau_c \propto (\text{フォノンの状態密度の幅})^{-1} \quad (4.23)$$

の関係がある。これを音響フォノンの閉じ込め効果に基づいて考察しよう。その模式図を図(4.24)(a)(b)(c)に示す。縦の直線は音響フォノンの状態密度を表す。音響フォノンの状態数は、エネルギーの増加関数となるが、図(4.24)のような単調な増加関数ではない。ここでは簡単のため、単調に増加するとした。点線は音響フォノンの温度分布を表すボーズ因子

$$N(\hbar\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (4.24)$$

である。フォノンの有効状態密度は音響フォノンの状態密度とボーズ因子の積で表される。まず、図(4.24)(a)で示されるようにナノ結晶サイズが十分大きく、フォノンの状態密度が連続的であると見なせる場合を考える。この場合、図(4.24)(a)の実線で示されるような幅の広い有効状態密度となる。ナノ結晶サイズが減少し、図(4.24)(b)のように音響フォノンの状態密度が離散化してくると、音響フォノンの自由度が減少するために、図(4.24)(b)の実線で示されるように音響フォノンの有効状態密度の幅は狭くなる。さらにナノ結晶サイズが減少すると、低エネルギー側ではフォノンの閉じ込め効果によってカットオフが高エネルギー側にシフトし、音響フォノンの自由度がさらに減少するために、図(4.24)(c)の実線で示されるように音響フォノンの有効状態密度の幅はさらに狭くなる。したがって、ナノ結晶サイズの減少に伴う  $\tau_c$  の増大は、音響フォノンの閉じ込め効果による有効状態密度の減少によって解釈することができる。温度の上昇に伴う  $\tau_c$  の減少も、音響フォノンの状態密度の離散化によって次のように説明される。図(4.25)(a)の点線は4.2 Kにおけるボーズ分布関数  $N(\hbar\omega)$ 、図(4.25)(b)の点線は20 Kにおけるボーズ分布関数  $N(\hbar\omega)$  を表している。温度が上昇すると  $N(\hbar\omega)$  は高エネルギー側まですそを引くので、高いエネルギーの閉じ込め音響フォノンモードが熱的に励起される。その結果、音響フォノンの状態密度とボーズ因子の積で表される音響フォノンの有効状態密度の幅は、温度の上昇とともに広がるため、 $\tau_c$  は減少すると考えられる。

このように、 $\tau_c$  のサイズ依存性は、音響フォノンの離散化による状態密度の変化として定性的に説明することができた。しかし、定量的な問題として、マルコフ的位相緩和と非マルコフ的位相緩和を分ける境界のナノ結晶サイズ( $\sim 5$  nm)や  $\tau_c$  の絶対値に関する定量的な解析は課題として残っている。これらの値を定量的に考察するためには、音響フォノンの状態密度と励起子-閉じ込め音響フォノン相互作用に関する詳細な情報が必要となる。中性子線回折測定を行うならば、閉じ込め音響フォノンの分散関係や状態密度のサイズ依存性が実験的に決められるであろう。



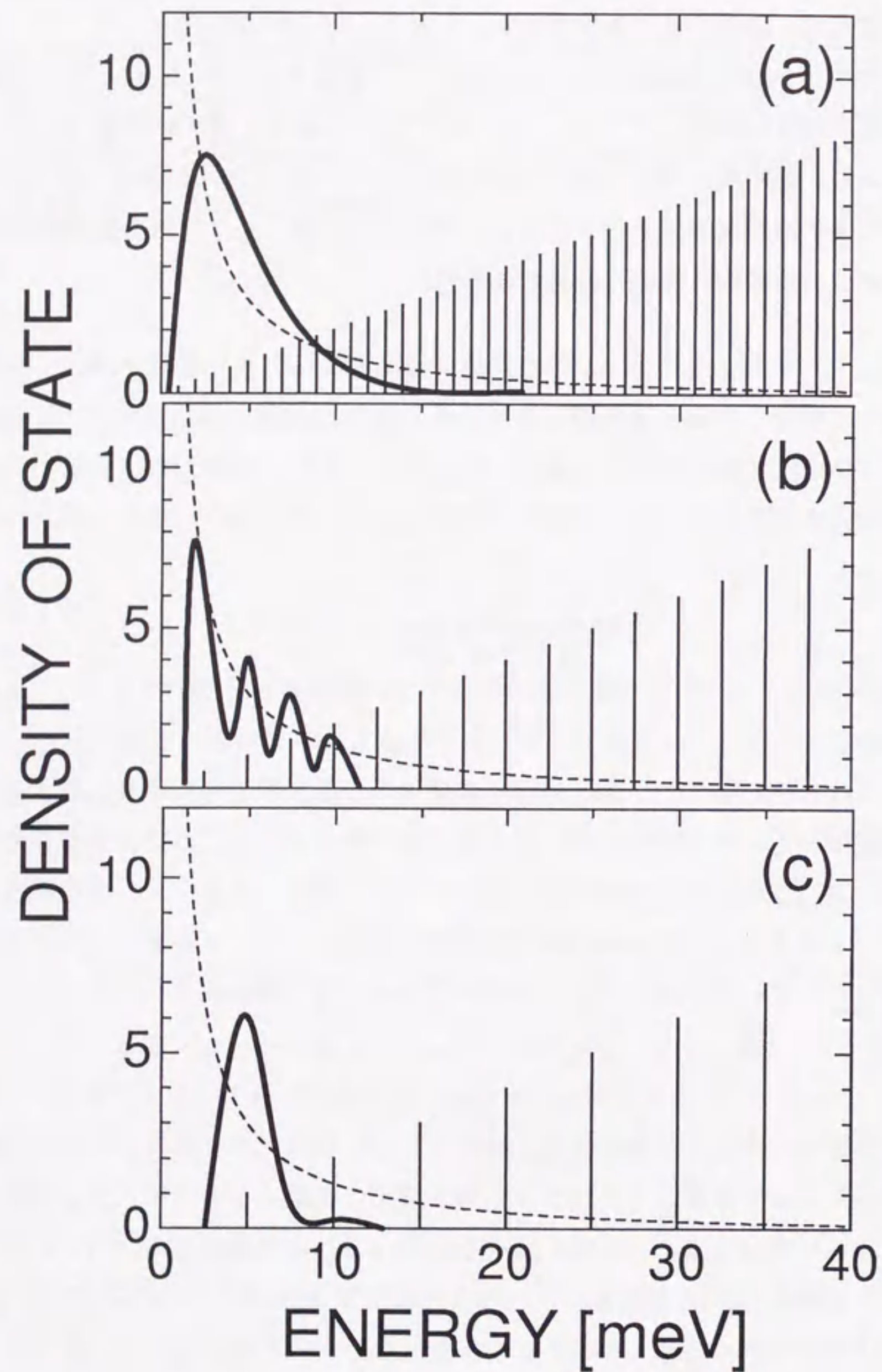


図 4.24 音響フォノンの有効状態密度のサイズ依存性を説明するための模式図。縦の実線は音響フォノンの状態密度、点線はボーズ分布関数、実線は、両者の積を表している。ナノ結晶サイズの減少に伴い、(a)~(c)のように音響フォノンの状態密度が離散的となり、その自由度が減少する様子を表している。

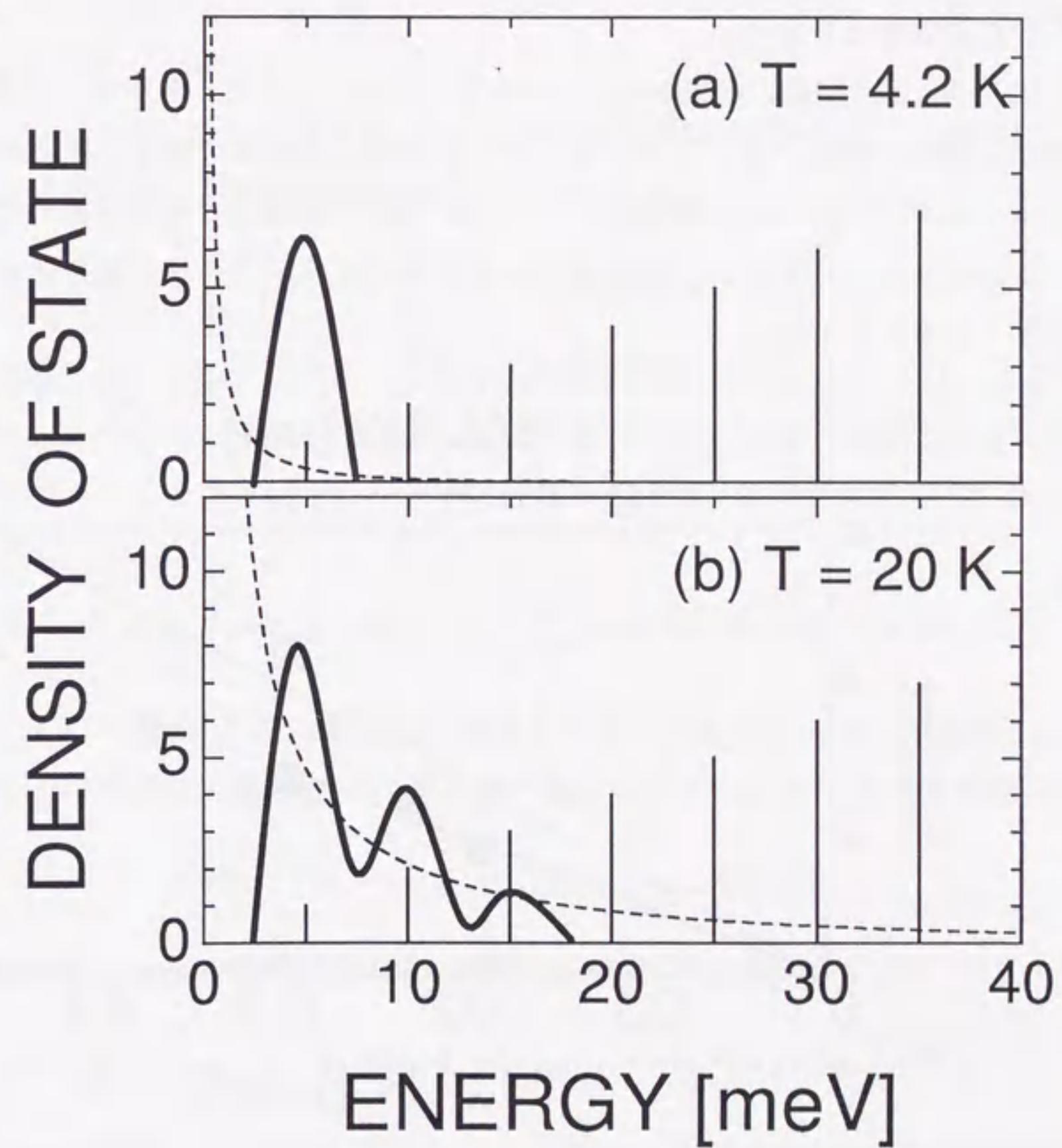


図 4.25 フォノンの有効状態密度の温度依存性を説明するための模式図。縦の実線はフォノンの状態密度、点線はボーズ分布関数、実線は、両者の積を表している。



#### 4.2.5 ダイナミカルモデルに基づいた考察

前節までに、非指数関数的な減衰挙動を、熱浴の相関時間が有限であることを考慮したストカスティックモデルに基づいて考察したが、3番目の実験結果である位相緩和の初期過程に現われる減衰振動的な位相緩和は、考慮せずに解析を行なった。この振る舞いは、ストカスティックモデルでは説明することができなかった。

ここで、振動的挙動について考察するため、実験結果およびこれまでの解析によって得られた結果をまとめる。

図(4.26)は、振動の周期から  $\hbar\omega = h/T$  によって求めたエネルギーと位相緩和の温度依存性から求めた音響フォノンのエネルギーを比較した結果である。黒丸は振動周期から求めたエネルギー、白丸は位相緩和レート(均一幅)の温度依存性から求めた閉じ込め音響フォノンのエネルギーである。振動構造から求めたエネルギーは、閉じ込め音響フォノンエネルギーよりも  $\sim 20$

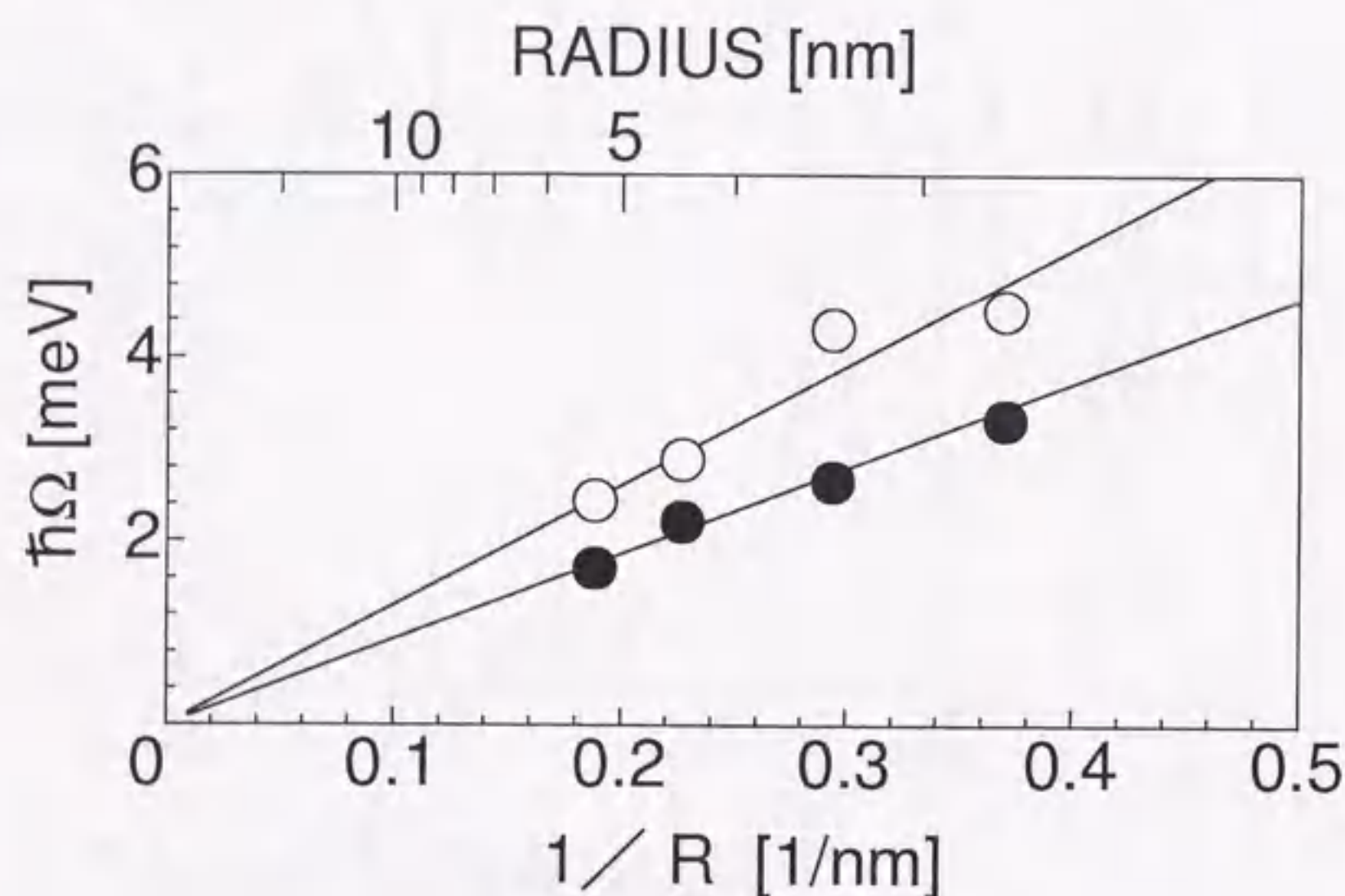


図 4.26 閉じ込め音響フォノンのエネルギーと振動から求めたエネルギーとの比較

ところで、音響フォノンの1周期程度の時間領域になると、電子格子相互作用によるエネルギーのゆらぎは、もはやランダムな摂動と見なすことができず、電子系と熱浴とを量子

論的に扱った量子ダイナミクスによって、コヒーレントな分極の時間発展を記述する必要がある。本節では、減衰振動的な位相緩和を、量子ダイナミクスという観点から考察する。

量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式や Heisenberg 方程式から緩和現象を記述する方法の一般論は、減衰理論または射影演算子の方法として、非熱平衡量子統計力学の分野で盛んに研究されている。この射影演算子の方法を用いた光励起電子の位相緩和の理論は、前節で議論したストカスティックモデルに対してダイナミカルモデルとよばれ、Aihara によって展開された [9]。その後、Martin らによって、不均一広がり系に対しても計算が行なわれている [49]。

ストカスティックモデルによる非マルコフ的位相緩和の考察のところ述べたように、より微視的な立場にたった場合の時間発展の方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{eg}(t) = - \int_{-\infty}^t \langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle \rho_{eg}(\tau) d\tau \quad (4.25)$$

となり、熱浴と着目する系との相互作用  $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  で記述される。ダイナミカルモデルでは、熱浴と着目する系との相互作用  $V(t)$  の相関関数  $\langle V(\tau)V(\tau-t) \rangle$  を特定のモデルのもとで近似を行わずに計算する。電子格子相互作用は二次の項まで考慮すると

$$V = \sum_{\mathbf{k}} h_L \omega_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} h_Q \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{q}}} (b_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger)(b_{\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger) \quad (4.26)$$

ここで、 $b_{\mathbf{k}}(b_{\mathbf{k}}^\dagger)$  はフォノンの消滅(生成)演算子であり、 $\omega_{\mathbf{k}}$  はフォノンの角周波数、 $h_{\mathbf{k}}$  は1次の電子格子相互作用定数、 $h_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$  は2次の電子格子相互作用定数である。相関関数は、

$$\langle V(t)V(0) \rangle = \langle V(t)V(0) \rangle_L + \langle V(t)V(0) \rangle_Q \quad (4.27)$$

1次の相関関数と2次の相関関数の和で書ける。それぞれを計算すると、

$$\langle V(t)V(0) \rangle_L = \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}}^2 \omega_{\mathbf{k}}^2 \{ [N(\hbar\omega_{\mathbf{k}}) + 1] e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} + N(\hbar\omega_{\mathbf{k}}) e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} \} \quad (4.28)$$

$$\langle V(t)V(0) \rangle_Q = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} h_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^2 \omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{q}} \{ [N(\hbar\omega) + 1][N(\hbar\omega) + 1] e^{-i(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}})t} \} \quad (4.29)$$

$$+ 2N(\hbar\omega)[N(\hbar\omega) + 1] e^{i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}})t} \quad (4.30)$$

$$+ N(\hbar\omega_{\mathbf{k}})N(\hbar\omega_{\mathbf{q}}) e^{i(\omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}})t} \} \quad (4.31)$$

ここで、フォノンの状態密度は簡単のため、中心周波数が  $\omega_p$ 、幅が  $\gamma_p$  のガウス関数とする。この単純化は、ナノ結晶で音響フォノンが閉じ込められて状態密度が離散化を考慮するに



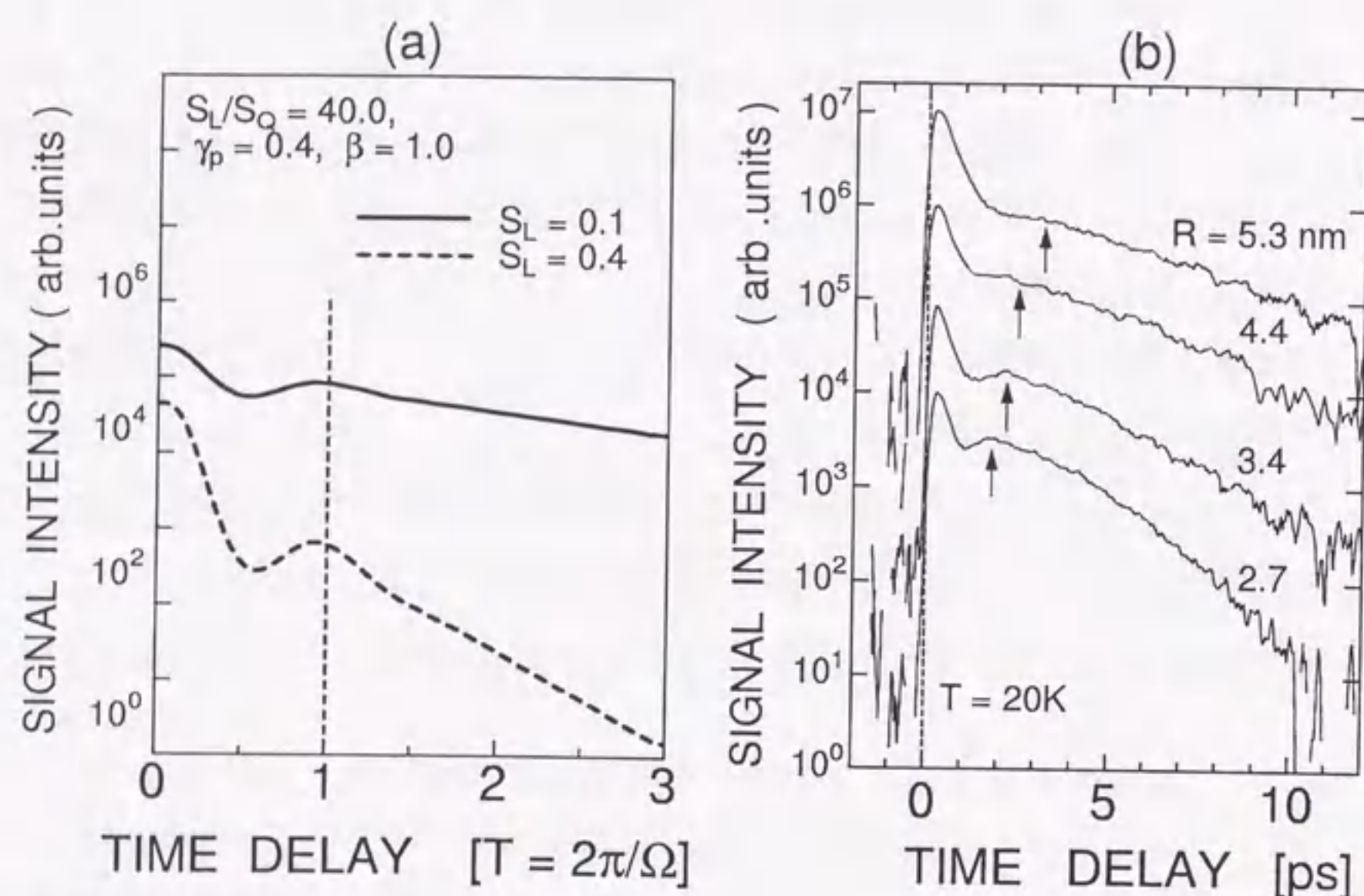


図 4.27 (a):Dynamical model による DFWM 信号の相関波形 (文献 [9] より転載)。 (b):実験結果

対応する。簡単のため、電子-格子相互作用強度  $h_k$  および  $h_{kq}$  の周波数依存性は考慮せず、定数とする ( $S_L = h_k^2, S_Q = h_{kq}^2$ )。このような仮定のもとで、縮退 4 光波混合の信号に対する数値計算が行なわれている。その結果を図 (4.27)(a) に示す。図 (4.11)(b) で示した 20 K における実験結果を図 (4.27)(b) に示し、理論計算と実験結果を比較する。横軸はフォノンの 1 周期の時間で規格化してある。実線は  $S_L=0.1$ , 点線は  $S_Q=0.4$  の場合で、1 次の電子格子相互作用と 2 次の電子格子相互作用強度の比は 40 として計算されている。DFWM 信号の時間変化には、位相緩和を引き起こすフォノンと同程度 (フォノンの 1 周期より 5% 短い) の周期の減衰振動的な挙動が 1 周期現われることがわかる。また、1 次の電子-格子相互作用強度  $S_L$  が 0.1 から 0.4 に増大すると、この振動は明瞭となり、振動の後に続く位相緩和の減衰の時定数は速くなる。

以上の理論計算に現われた特徴を実験結果と比較する。CuCl ナノ結晶では、前節で考察したように位相緩和を引き起こすフォノン閉じ込め音響フォノンである。実験結果は、音響フォノンの周期の減衰振動的な挙動が 1 周期現われており、ダイナミカルモデルによる

理論計算と類似である。

また、温度の上昇に伴って、励起子-音響フォノン相互作用強度が増大することに対応するので、温度の上昇にともなって、減衰振動的な挙動が明瞭になるという実験結果の特徴は、理論計算の結果と一致する。さらに、前節の考察により、サイズの減少に伴い励起子-音響フォノン相互作用強度は増大しているので、サイズの減少とともに減衰振動的な挙動が明瞭になるという実験結果の特徴も理論計算と一致する。したがって、CuCl ナノ結晶の位相緩和の初期過程に現われた振動的位相緩和の特徴は、ダイナミカルモデルによって定性的に説明することができる。



### 4.3 本章のまとめ

CuCl ナノ結晶中に閉じ込められた励起子の位相緩和ダイナミクスを 200 fs から 80 ps の広い時間範囲において調べた。測定された位相緩和ダイナミクスは、0.3 ~ 1.5 ps の時定数の速い減衰成分と 9.4 ~ 30 ps の遅い減衰成分からなる 2 成分の減衰挙動を示した。速い減衰の時定数から、位相緩和時間  $T_2$  は 1.2 ~ 6 ps、遅い減衰の時定数から、位相緩和時間  $T_2$  は 37.5 ~ 120 ps と求めた。他の研究グループによって行なわれた永続的ホールバーニング分光との比較から、速い減衰成分は音響フォノンサイドバンドの均一幅、遅い減衰成分は閉じ込められた励起子のゼロフォノン線の均一幅に対応することがわかった。

励起子のゼロフォノン線の位相緩和の減衰挙動は、結晶サイズに依存してその振る舞いが変わることがわかった。ナノ結晶半径  $R > 5\text{nm}$  では、位相緩和はバルク結晶の場合と同様に指数関数的減衰を示した。一方、 $R < 5\text{nm}$  では、位相緩和の初期の時間領域において、指数関数的減衰からのずれが現われた。 $R = 4.7\text{nm}$  では、このずれの現われる時間領域は 0 ~ 10 ps であるが、サイズの減少とともに時間領域は増大して、 $R = 3.4\text{nm}$  で ~20 ps となる。このような非指数関数的な減衰挙動は、熱浴の相関時間が有限であることによって現われる非マルコフ的位相緩和過程を示唆する。そこで、非マルコフ過程のストカスティックモデルを用いて実験データを解析した結果、 $R < 5\text{nm}$  で観測された非指数関数的な挙動がこのモデルに基づいた理論によって再現できることがわかった。この解析から熱浴の相関時間  $\tau_c$  および位相緩和を決める励起子-フォノン相互作用の強さが求められた。 $R > 5\text{nm}$  では  $\tau_c = 0\text{ps}$  であるが  $R = 4.7\text{nm}$  と  $3.4\text{nm}$  では、それぞれ  $\tau_c = 4.4\text{ps}$ 、 $8.5\text{ps}$  となり、ナノ結晶サイズの減少にともなって  $\tau_c$  は増大することがわかった。

位相緩和のメカニズムを明らかにするために、CuCl ナノ結晶の位相緩和レート (均一幅) の温度依存性を調べた。バルク結晶における均一幅は、温度に比例して増大することが知られているが、本実験結果は均一幅が温度に比例しないことを示している。この結果の解析から、励起子の位相緩和は音響フォノンとの相互作用によって起こり、その音響フォノンは単一のモードであることがわかった。求められた単一モードエネルギーは、サイズの逆数に比例して増大する。ナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンのエネルギーを球状弾性体モデルを用いて理論計算したところ、固定境界条件を用いた場合の結果が実験結果と定量的に一致した。また、均一幅の温度依存性の解析から、励起子-音響フォノン相互作用強度は  $R^{-3.8}$  に比例することが示された。励起子と閉じ込められた音響フォノンとの相互作用の理論から予測される  $R^{-4}$  の依存性と実験結果はよく一致する。以上の結果から、

励起子の位相緩和はナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンとの相互作用によって引き起こされることが明らかになった。

次に、 $\tau_c$  のサイズ依存性について考察した。 $\tau_c$  はフォノン状態密度の幅の逆数に比例することを考慮するならば、サイズの減少に伴う  $\tau_c$  の増大は、ナノ結晶化によるフォノン状態密度の離散化によって状態密度の幅が減少することに起因すると解釈される。このように、励起子及び音響フォノンがナノスケールの半導体ナノ結晶中に閉じ込められることによって、コヒーレント過渡現象に非マルコフ緩和過程が現われることが明らかとなった。

さらに、位相緩和の初期過程を詳細に調べ、観測された全時間領域の位相緩和ダイナミクスを統一的に考察した。速い減衰成分は減衰振動的な挙動を示し、その振動の周期はサイズの減少に伴い減少した。この周期から求めたエネルギーは、閉じ込め音響フォノンのエネルギーにほぼ一致し、サイズに対して  $R^{-1}$  の依存性を示した。これらの結果は、非マルコフ過程の微視的なモデルであるダイナミカルモデルから予測される振る舞いに一致した。即ち、速い減衰成分とそれに続く減衰振動的な緩和は音響フォノンの吸収、または放出といった熱浴のダイナミクスを反映した振る舞いであると解釈される。



## 第 5 章

# CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子の量子ビート

### 5.1 実験結果

$Z_3$  励起子を共鳴励起した場合のスペクトル分解型DFWMの結果について説明する。図(5.1)(a)の実線は  $R = 4.5$  nm のナノ結晶半径が CuCl ナノ結晶の吸収スペクトル、点線は励起光のスペクトルである。励起光のスペクトルのピークを  $Z_3$  励起子に合わせ、 $Z_3$  励起子を共鳴励起した条件下で縮退4光波混合を行なった。

DFWM 信号を分光せずに検出したスペクトル積算型DFWMの結果を図(5.2)(b)に示す。DFWM 信号は 200fs でその強度が最大となり  $\sim 1$ ps で減衰する。(a)のDFWM 信号を分光器を通すことによって特定の波長(光子エネルギー)の信号のみを検出するスペクトル分解型DFWMの結果を図(5.1)(c)に示す。検出した光子エネルギーをDFWM 信号の時間変化の左側に示してある。 $Z_3$  励起子吸収ピークの光子エネルギーで検出した結果である 3.231eV のDFWM 信号は、200fs でその強度が最大となり  $\sim 1$ ps で減衰する。この挙動は、スペクトル積算型DFWMの結果と一致している。DFWM 信号の低(高)エネルギー側のすそで検出した結果である 3.216eV (3.237eV) のスペクトル分解DFWM 信号は、 $\sim 250$ fs の幅のパルス状の信号形状をしている。この幅は励起光のパルス幅(250 fs)と一致している。

次に、図(5.2)(a)の点線で示されるように、励起光の光子エネルギーを  $Z_3$  励起子吸収ピークの高エネルギー側に合わせた条件下で縮退4光波混合を行なった。DFWM 信号を分光せずに検出したスペクトル積算型DFWMの結果を図(5.2)(b)に示す。共鳴励起の条件下の結果と同様、DFWM 信号は 200fs でその強度が最大となり  $\sim 1$ ps で減衰する。スペクトル分

解型DFWMの結果を図(5.2)(c)に示す。3.244eVでのスペクトル分解型DFWM信号は、励起光のピークで観測した結果であるが、その挙動は、スペクトル積算型DFWMの結果と同様である。一方、 $Z_3$  励起子の吸収ピークである 3.231eV で検出したDFWM信号には、周期 250 fs の振動構造が現われる。

図(5.3)は振動をフーリエ変換したものである。挿入図の横軸は、振動の周期から  $\Delta E = \hbar 2\pi/T$  によって求めたエネルギーである。振動のフーリエ変換は単一ピークであることから、振動は単一の周波数であるといえる。 $R = 4.5$  nm の場合、振動の周期から  $\Delta E = 22$  meV と求まる。

ナノ結晶サイズを変えてスペクトル分解縮退4光波混合を行い、振動的位相緩和の検出を行なった。振動構造のサイズ依存性を図(5.4)に示す。ナノ結晶半径が 23 nm の場合、振動構造の周期は 830fs であった。 $R = 8.5$  nm,  $R = 5.2$  nm とサイズが減少するに従い、振動の周期は減少していることがわかる。振動構造をフーリエ変換することによって得られたエネルギー間隔のサイズ依存性を図(5.5)に示す。ナノ結晶半径が 6.5 nm 以上では、振動構造から求めたエネルギーはナノ結晶半径に強く依存し、ナノ結晶半径の減少に伴い増加する。さらに、ナノ結晶半径が 6.5 nm 以下では、エネルギーは、LOフォノンのエネルギーに近く、緩やかなサイズ依存性をもち、 $R = 5.2$  nm から 3.4 nm にサイズが減少すると、エネルギーは 25.5 meV から 20.8 meV に減少する。



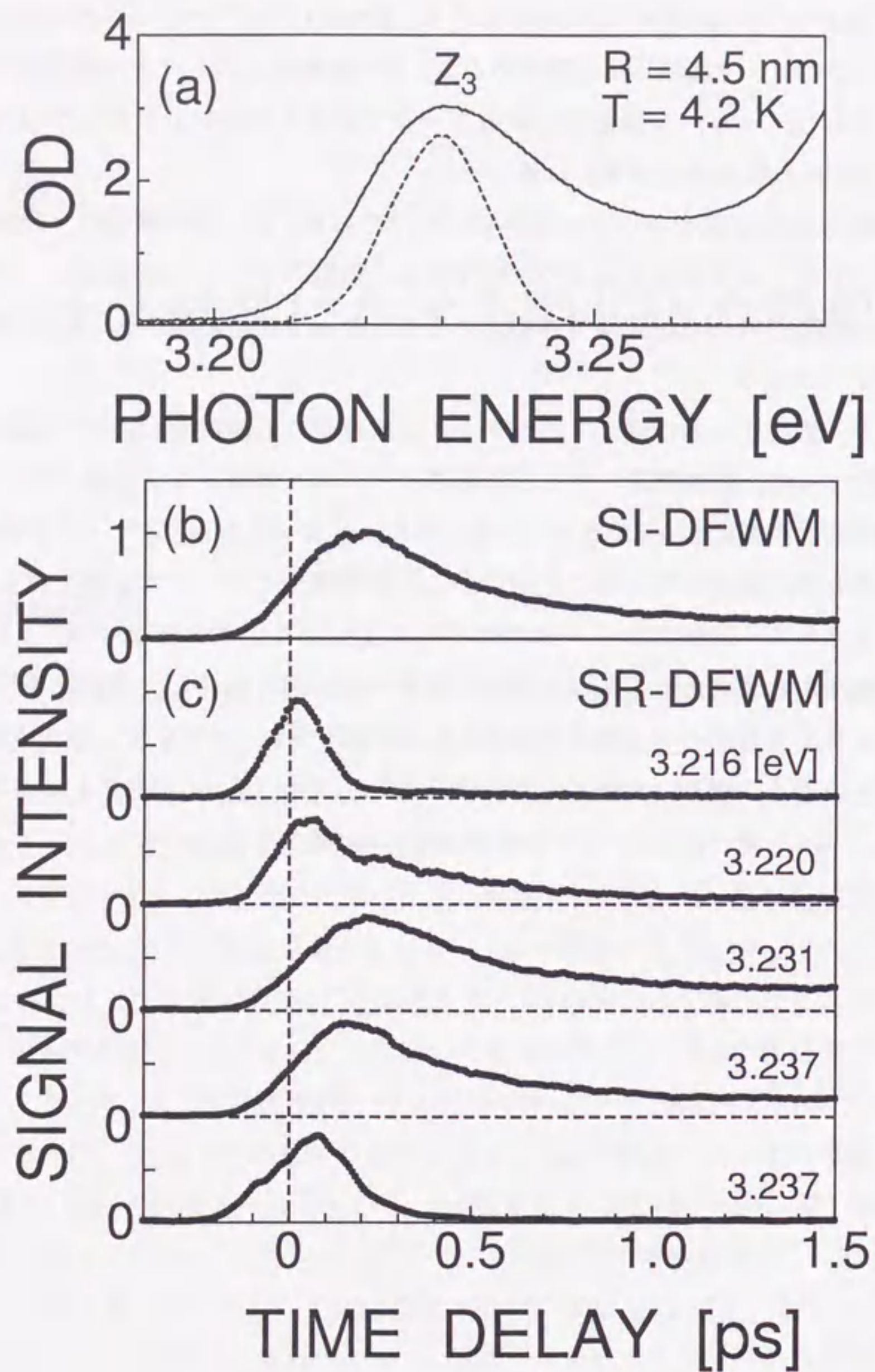


図 5.1 励起子吸収ピークを共鳴励起した条件下におけるスペクトル分解型縮退4光波混合。(a)は吸収スペクトル(実線)と励起光のスペクトル(点線)。(b)はスペクトル積算型縮退4光波混合の結果。(c)はスペクトル分解型縮退4光波混合の結果。

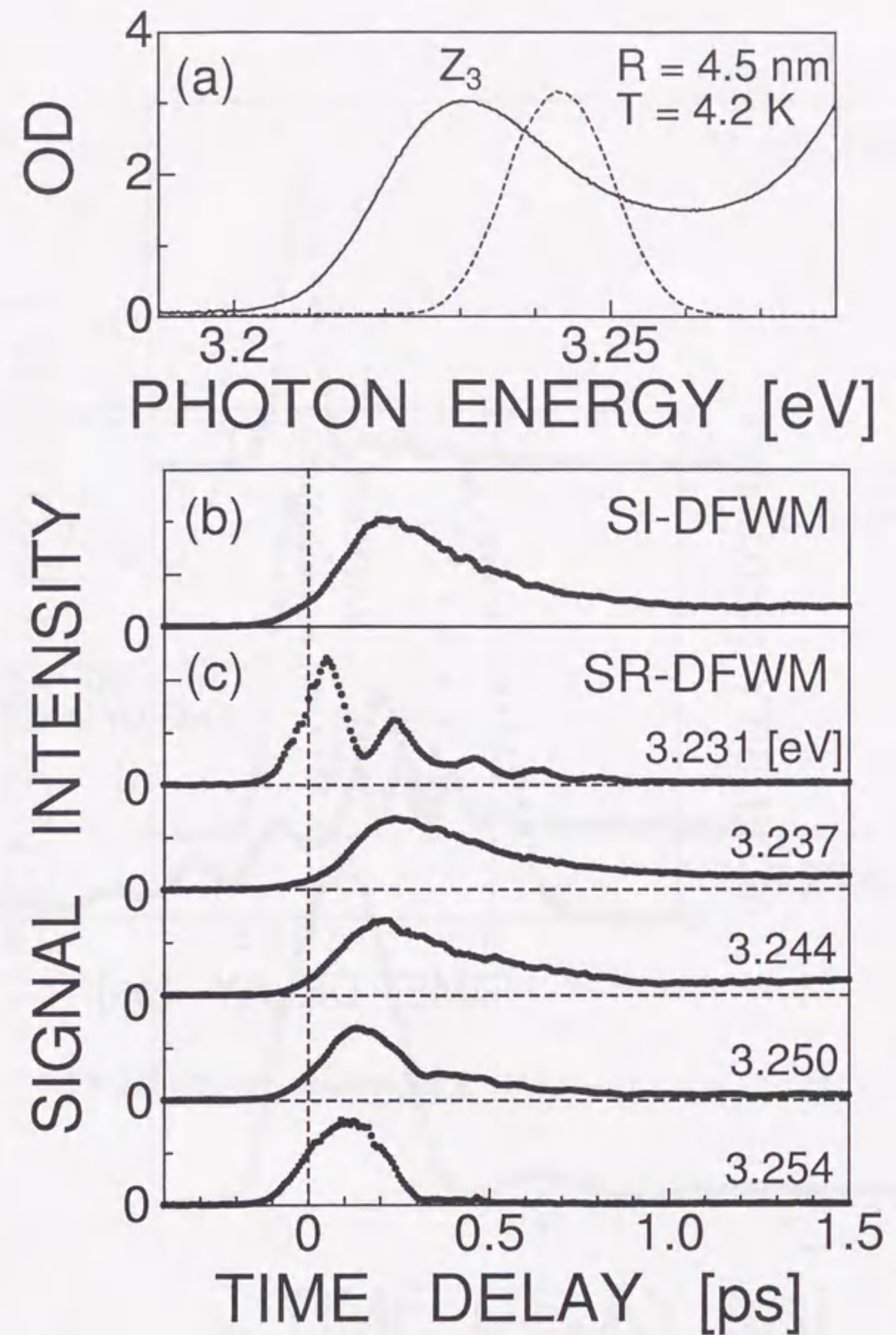


図 5.2 励起子吸収ピークの高エネルギー側を励起した条件下におけるスペクトル分解型縮退4光波混合。(a)は吸収スペクトル(実線)と励起光のスペクトル(点線)。(b)はスペクトル積算型縮退4光波混合の結果。(c)はスペクトル分解型縮退4光波混合の結果。



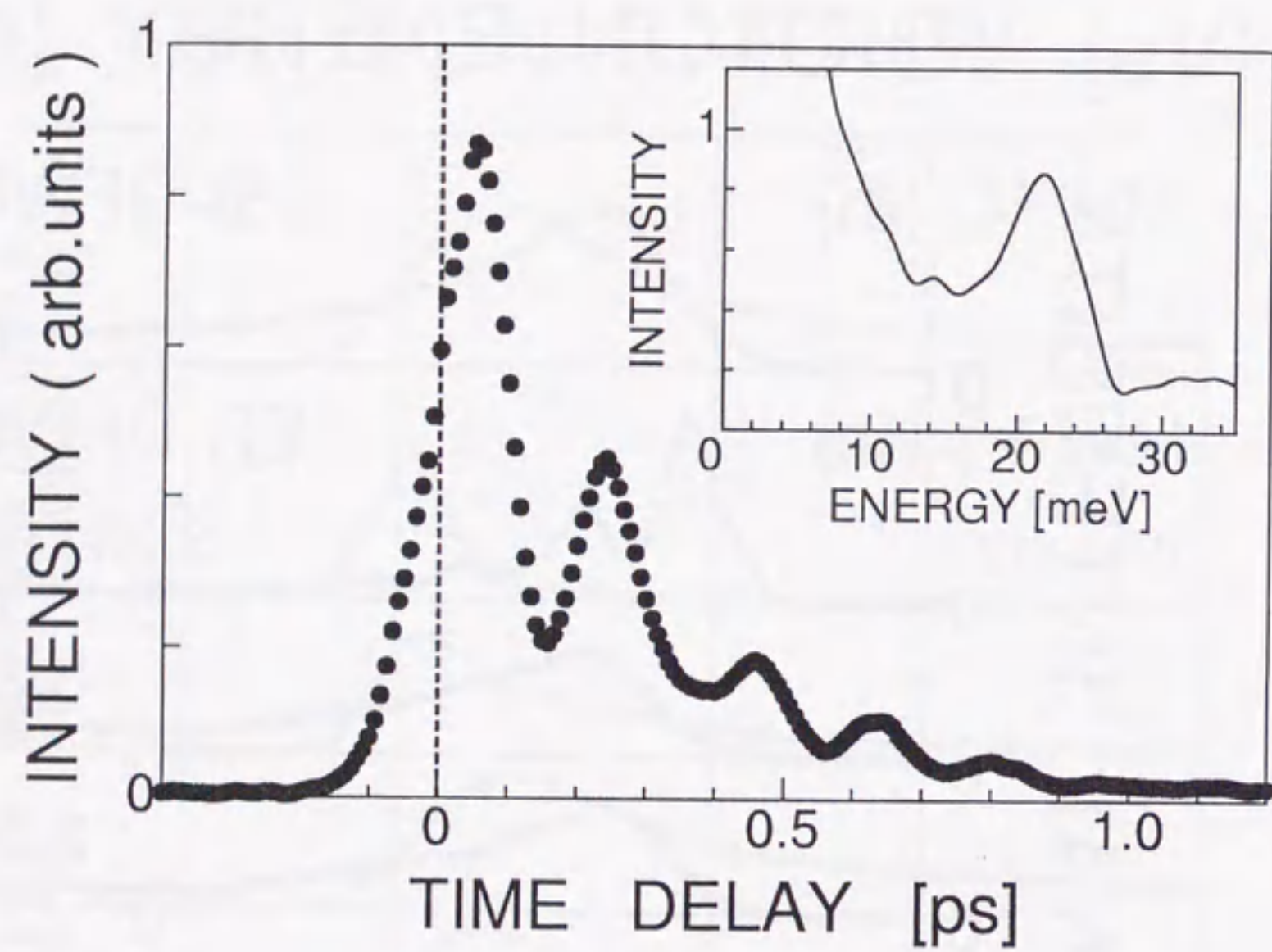


図 5.3  $R = 4.5$  nm における振動的位相緩和。挿入図は振動構造のフーリエ変換。

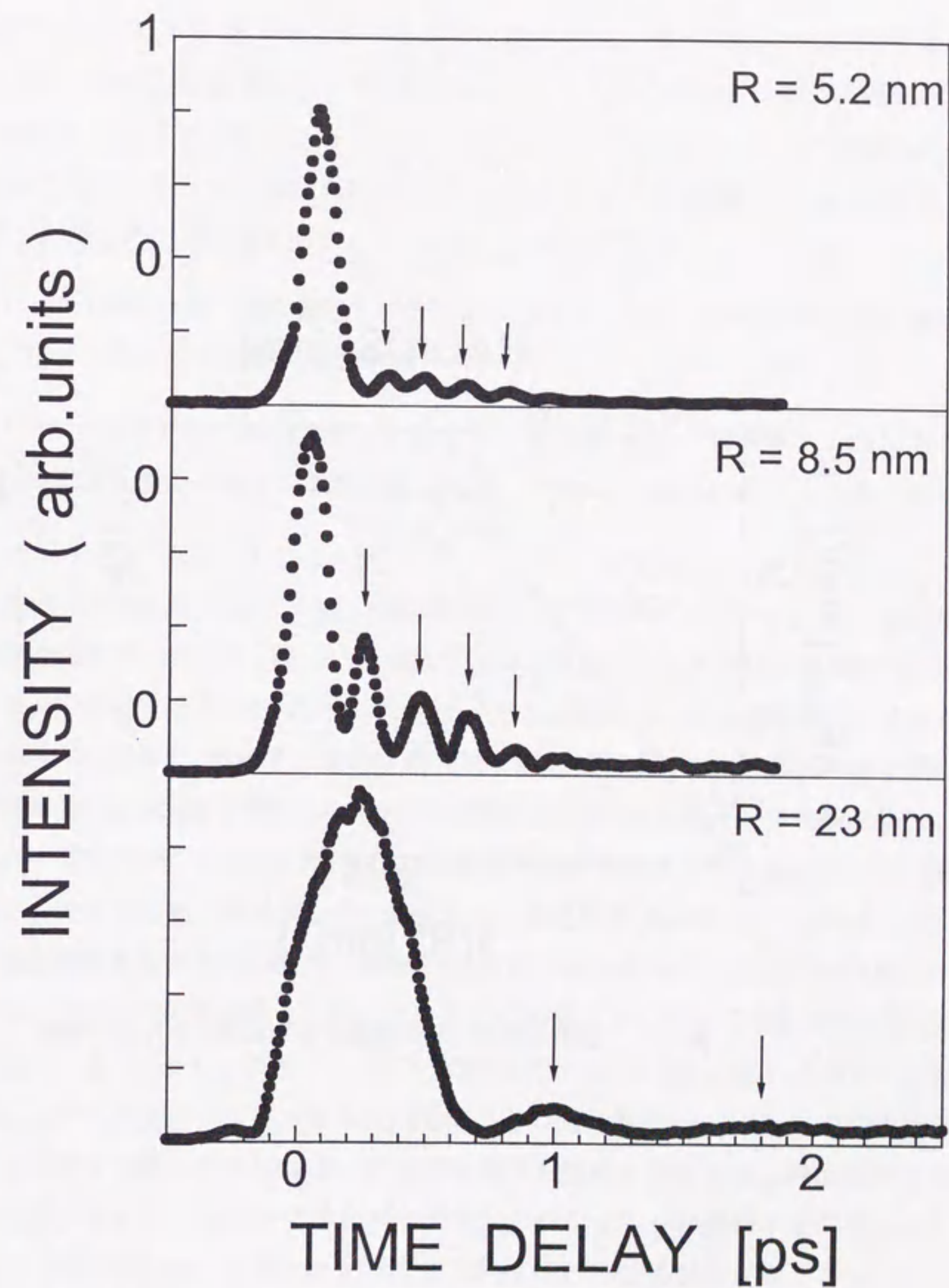


図 5.4 種々のサイズのナノ結晶における振動的位相緩和。



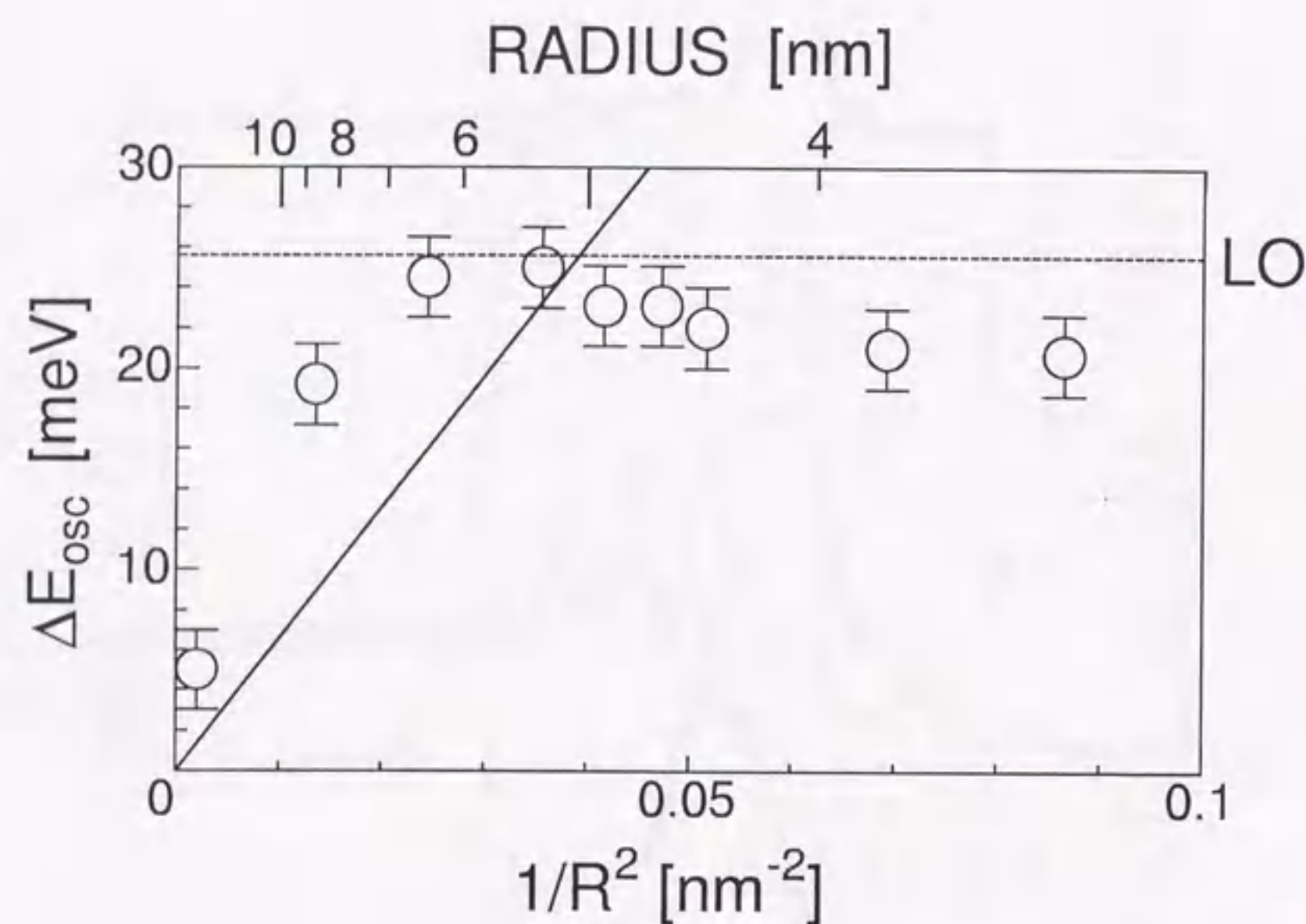


図 5.5 振動的位相緩和の周期から求めたエネルギー間隔。

## 5.2 考察

振動的な位相緩和は、第2章で述べたように遷移エネルギーの近い2つの光学遷移が同時に励起され、その光学遷移間の干渉効果によって”うなり”が生ずる場合に観測される。この振動構造をフーリエ変換して得られたエネルギーをもとに、CuClナノ結晶における閉じ込め励起子のコヒーレント過渡現象に観測された”うなり”の原因とについて考察する。振動構造から得られた実験結果をまとめると以下のようになる。

1.  $R > 6.5$  nmでは、振動構造から求めたエネルギーはナノ結晶半径に強く依存し、ナノ結晶半径の減少に伴い増加する
2.  $R < 6.5$  nmでは、振動構造から求めたエネルギーは、LOフォノンのエネルギーに近い。また緩やかなサイズ依存性をもち、サイズの減少に伴い、エネルギーは減少する。

ナノ結晶半径が6.5nm以上では、振動構造から求めたエネルギーは、ナノ結晶半径の減少に伴い増加する。これは、閉じ込め効果によって離散化した閉じ込め準位間のエネルギーであることを示唆する。そこで、第2章で述べたKayanumaによる理論計算との比較を行った。図(5.5)の直線は、励起子の最低状態(閉じ込め1S状態)と光学遷移可能な励起子の第1励起状態(閉じ込め2S状態)のエネルギー間隔である。 $R = 23$  nmの実験結果は、計算結果とほぼ一致するが、 $R = 10, 8.5$  nmの実験結果は計算結果よりも高エネルギー側に位置しており、計算との不一致が目立つ。第4章で、最近の $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$  ナノ結晶において混晶比 $x$ を系統的に変化させた研究で、励起子の閉じ込めエネルギーが、単純な励起子閉じ込めモデルに基づいた計算結果と一致しないことが指摘されていることを述べた[19]。励起子の閉じ込めエネルギーは、励起子の閉じ込めによる $1/R^2$ の項に、閉じ込められた励起子とナノ結晶とガラスマトリックスの間の界面電荷との間に働くCoulomb斥力に起因する $1/R$ に比例する項を考慮した $A/R + B/R^2$ で実験結果が説明されている。界面電荷の効果を考慮すると、図(5.6)に示されるように、クーロンポテンシャルが励起子を閉じ込める壁として作用し、井戸幅を狭めることによって有効的に閉込め効果がより働くことになり、閉じ込め準位間のエネルギー間隔は広がることが考えられる。界面電荷の効果を考慮した閉じ込め準位の計算は、1次元のモデルで計算が行なわれている[38]。その計算結果によると、CuClの場合、界面電荷による閉じ込め効果の増強によってナノ結晶半径が $\sim 10\%$ 減少したことに相当し、閉じ込め1S準位と閉じ込め2S準位のエネルギー間隔は、界面電荷が存



在しない場合の～1.2倍となる。実験結果は界面電荷の存在しない場合の1.5～2倍であるが、実験結果と計算結果とのずれは、界面電荷の寄与を考慮することによって定性的に説明できる。よって振動的な位相緩和現象は閉じ込め1S準位と2S準位間の量子ビートである解釈される。

ここで、閉じ込め励起子の閉じ込め励起準位の同定に関する他の実験結果と比較する。Itohらはガラス中CuClナノ結晶に対して選択励起分光による1光子共鳴発光の研究を行った[20]。共鳴発光には多数の微細構造が認められ、発光の微細構造から閉じ込め準位構造の同定を行った。励起子の重心運動閉じ込めモデルと実験結果との比較によって、閉じ込め励起子の第1励起状態は、閉じ込め1P準位と一致することを報告している。図(5.7)のように光学遷移可能な閉じ込め1S準位と閉じ込め2S準位間に光学遷移禁制の閉じ込め1P準位が存在する。閉じ込め1P準位は禁制遷移であるので、本来は発光には現れないが、 $P(l=1)$ のパリティをもつLOフォノンと結合することにより、光学遷移が許容となるという解釈がなされている。同じく、閉じ込めの第二励起状態が閉じ込め1P準位であるという結果は、CdSeナノ結晶の選択励起ホールバーニングの研究により報告されている[50]。CdSeナノ結晶では、界面電荷によるシュタルク効果により光学遷移が禁制から許容になったという解釈がなされている。しかし、閉じ込め励起子の第1励起状態の同定に関する異なる実験結果も報告されている。Edamatsuらは、1光子共鳴発光と光学遷移の選択則の異なる2光子共鳴発光の研究を行った[21]。励起子の重心運動閉じ込めモデルと実験結果との比較によって、閉じ込め励起子の第2励起状態は、閉じ込め1P準位の半分のエネルギーに位置しており、励起子の重心運動閉じ込めモデルでは説明できないことを指摘している。ガラス中CuClナノ結晶の選択励起ホールバーニング分光の研究では、閉じ込めの第2励起準位は、励起子の重心閉じ込めモデルで予想される閉じ込め2S準位のエネルギー間隔とよく一致する事が報告されている[22]。このように現時点では、閉じ込め励起子の閉じ込め励起準位は、励起子の重心運動の閉じ込めモデルに基づいた同定が行なわれているが、実験結果は研究グループによって異なっている。これらの結果は、各研究グループが作製したナノ結晶の界面電荷の量が異なっており、閉じ込め準位間隔が各研究グループによって異なると考えれば説明はできる。何らかの方法による界面電荷の検出、及び、界面電荷を考慮した場合の理論計算による閉じ込め励起準位の定量的な議論は今後の課題である。

$R < 6.5$  nmでは、振動構造から求めたエネルギーは、LOフォノンのエネルギーに近いことから、基底状態から励起子の最低エネルギー状態への光学遷移と励起子+LOフォノンへの光学遷移との干渉効果で振動的位相緩和であること示している。

Ziminらは、励起子とLOフォノンの相互作用を考慮した場合に形成される励起子-LOフォノン複合体のエネルギーの計算を行なっている[22]。その結果を図(5.8)(a)に示す。実線は励起子-LOフォノン複合体モードの計算結果、点線はKayanumaによる閉じ込め1S-2S間のエネルギー間隔の計算結果である。LOフォノンのエネルギーが励起子の閉じ込め1S-2S間隔よりも大きい場合、励起子-LOフォノン複合体モードのエネルギーは、励起子の閉じ込め1S-2S間のエネルギー間隔に等しく、ナノ結晶サイズの減少とともに増大する。ナノ結晶半径が5 nm程度になると、閉じ込め準位間のエネルギー間隔とLOフォノンのエネルギーがほぼ等しくなり、準位の反交差現象が生じる。これは、励起子とLOフォノンの連成振動による強い励起子-LOフォノン相互作用のため、励起子-LOフォノン複合体が形成されることを示している。LOフォノンのエネルギーが励起子の閉じ込め準位間のエネルギー間隔よりも大きい場合、励起子-LOフォノン複合体モードのエネルギーはLOフォノンのエネルギーに近い値であるが、図(5.8)(a)に示されるように、励起子-LOフォノン複合体のエネルギーはLOフォノンのエネルギーより減少している。これは、励起子-LOフォノン複合体が形成されることにより、LOフォノンも摂動を受け、LOフォノンの自己エネルギーが減少(LOフォノンの繰り込み効果)していることを示している。図(5.8)(a)の計算結果によると、励起子-LOフォノン複合体のエネルギーは、ナノ結晶半径が4.5から2.0 nmに減少すると、24 meVから23 meVに減少する。このように、励起子-LOフォノン複合体モードの計算結果と実験結果のサイズ依存性は類似であることがわかる。したがって、 $R \leq 6.5$  nmで観測された振動的位相緩和は、励起子も基底状態への光学遷移と励起子-LOフォノン複合体への光学遷移の量子ビートと解釈される。

さらに、計算結果と実験結果を比較して定量的な議論を行なう。図(5.8)の計算結果によると、LOフォノンのエネルギーは、ナノ結晶半径が4.5-2.0 nmに減少すると、24 meVから23 meVに減少する。量子ビートから得られたLOフォノンのエネルギーは25.0 meVから20.7 meVに減少する。つまり、実験結果の方がより強いサイズ依存性を持っている。これは、次のように考えられる。2次の摂動論の範囲でフォノンの自己エネルギーの変化は、

$$\delta\Omega_{LO} = - \sum_{i \neq 0} \frac{2|\gamma_{\nu}^{0i}|(E_i - E - 0)}{(E_i - E_0)^2 - \Omega_{LO}^2} \quad (5.1)$$



と書くことができる。 $|\gamma_{\nu}^{oi}|$ は励起子-LOフォノン相互作用(Fröhlich相互作用)である。ここで、Fröhlich相互作用がサイズの減少にともなって増大すれば、フォノンの自己エネルギーの変化がサイズの減少とともに増大することになり、実験結果を説明できる。最近、CuClナノ結晶を対象として2光子共鳴ハイパーラマン散乱が行なわれ、励起子-LOフォノン相互作用の強さを表すホワン-リー因子が求められた[51]。その結果を図(5.9)に示す。ナノ結晶半径が4.0 nm から 1.5 nmに減少すると、ホワン-リー因子は、0.2 から 0.8に増大することが実験的に示された。理論的には、ナノ結晶中の励起子-LOフォノン相互作用のサイズ依存性が計算されている。しかし、近似の方法によって、サイズ依存性が異なるなど、ナノ結晶における励起子-LOフォノン相互作用の取り扱いが困難が多い。また、計算は数値計算が多いため、物理的描像がはっきりしていない。励起子-LOフォノン相互作用の相互作用の理論的考察、及び、実験の今後の進展が待たれる。

最後に、DFWM信号に現われた振動構造の他の可能性について言及しておく。DFWM信号に現われる振動的挙動の原因として、量子ビートの他の2つが考えられる。1つは第5章で考察した非マルコフ的位相緩和である。非マルコフ的位相緩和は図(5.3)(a)で見られるように、量子ビートの周期(< 1ps)よりも十分長い振動周期であるので非マルコフ的位相緩和による振動とは明確に区別できる。したがって、振動構造は、非マルコフ的位相緩和による振動的挙動ではない。もう一つは、独立な二準位系が2つ存在する場合に観測される分極干渉の場合が考えられる。この場合、振動現象は量子力学的な波動関数の干渉効果でなく、2つの独立な二準位系から発せられる電磁場の干渉効果であり、量子ビートとは別の現象である。2つの独立の二準位系の遷移エネルギーの差と、2つの励起準位のエネルギー差が等しければ、現われる振動の周期は同じなので、振動の周期から量子ビートと分極干渉を区別することはできない。量子ビートと分極干渉とを実験的に区別することができるが[4]、本研究では、信号強度が小さいという実験上の困難のため、両者を実験的に区別する事ができなかった。分極干渉の可能性として、ナノ結晶がガラスマトリックスのなかで、何らかの原因で2つのサイズで成長することによってサイズ分布が2極化し、2つの独立な2準位系を形成している場合が考えられる。この場合、その2つのサイズは試料によってばらつくはずであり、観測される量子ビートの周期も個々の試料によって異なるであろう。本研究では、同じナノ結晶サイズの数々の試料について実験を行なった結果、振動は同一の周期を示す。したがって、DFWM信号に現われた振動構造は、サイズ分布の2極化による分極干渉でなく、量子ビートであると考えられる。

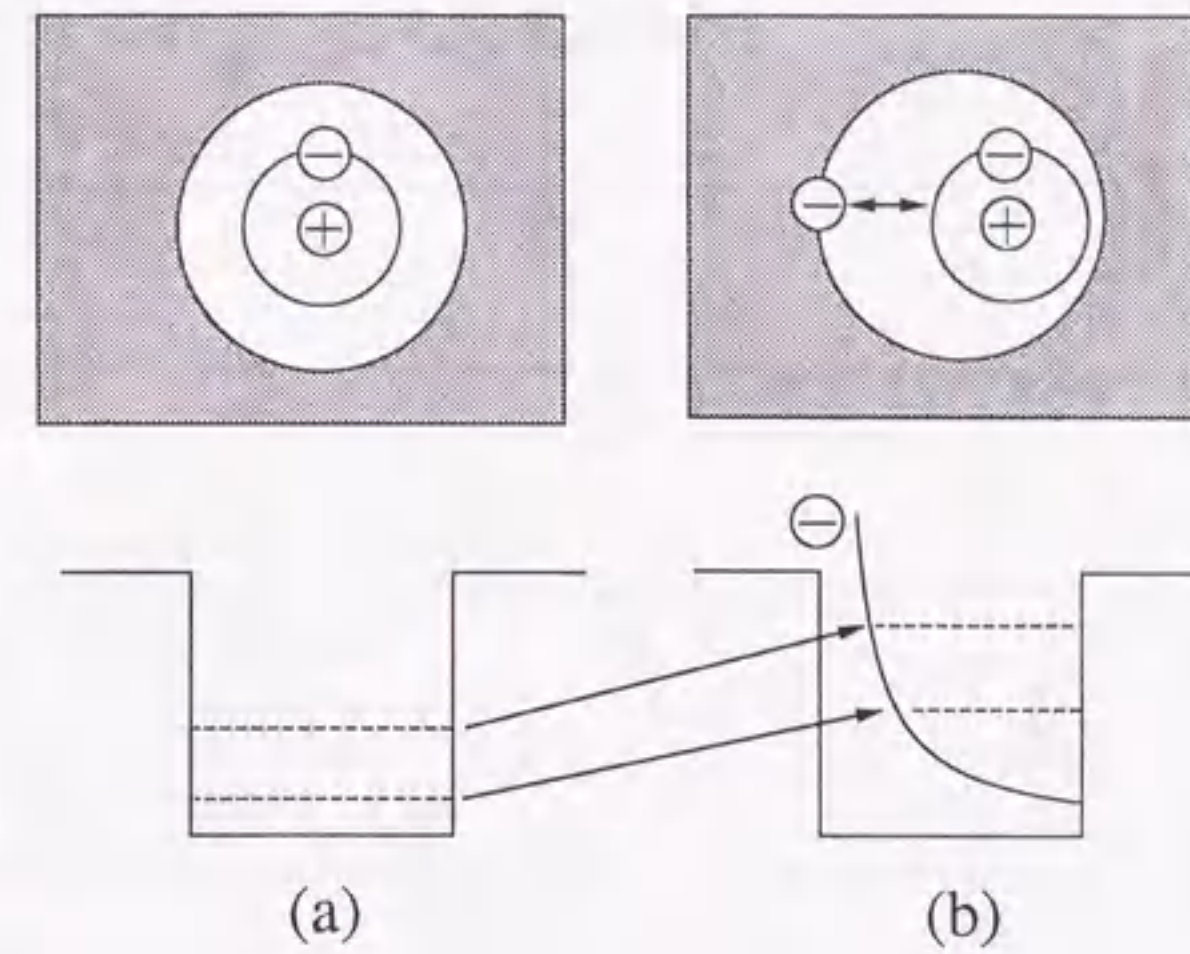


図 5.6 界面電荷による閉じ込め準位のエネルギー間隔の増大

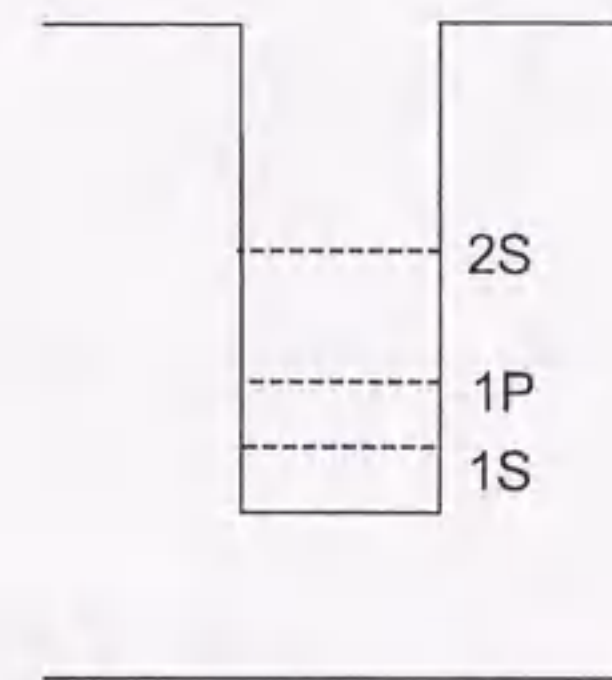


図 5.7 閉じ込め励起子の準位構造



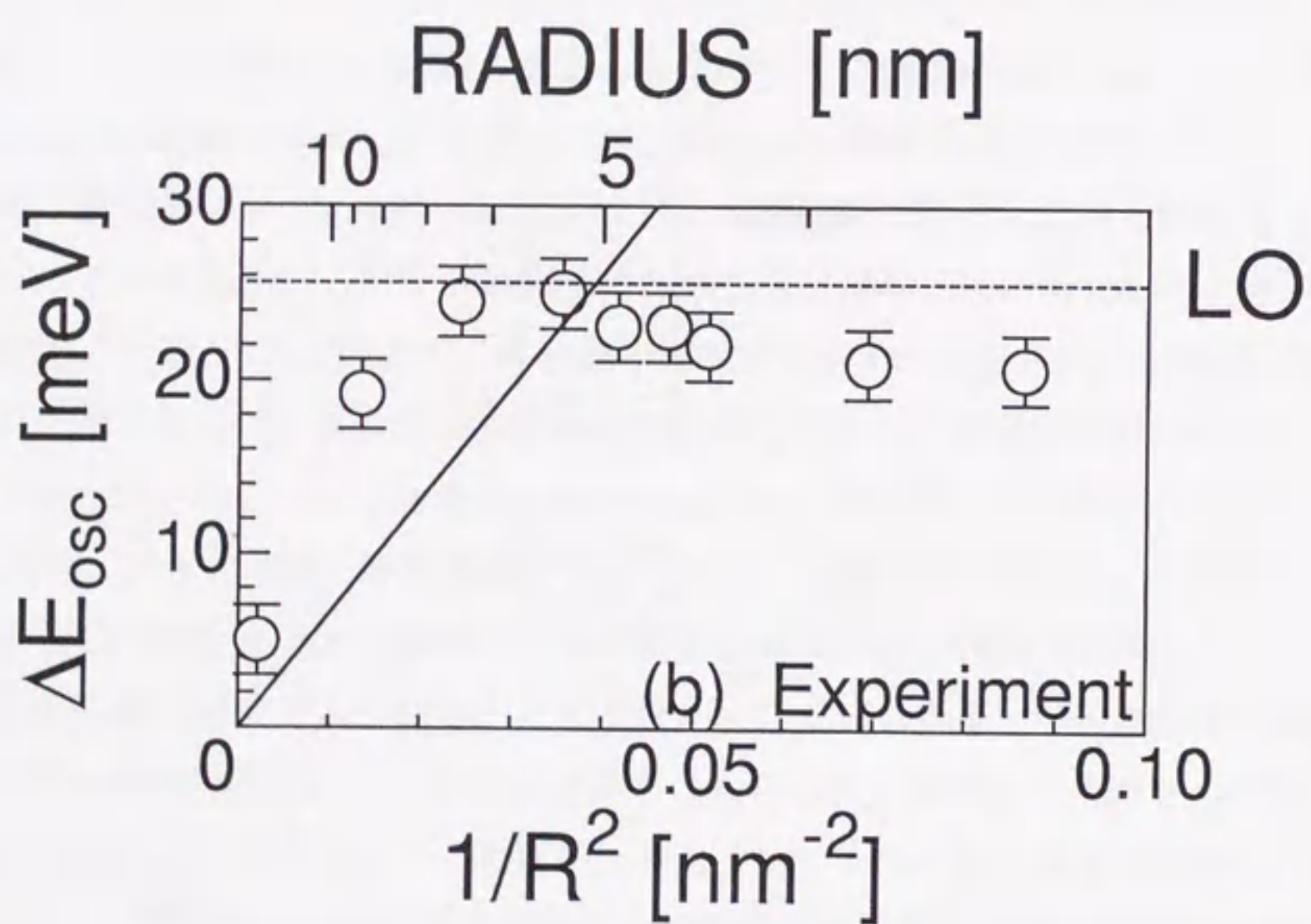
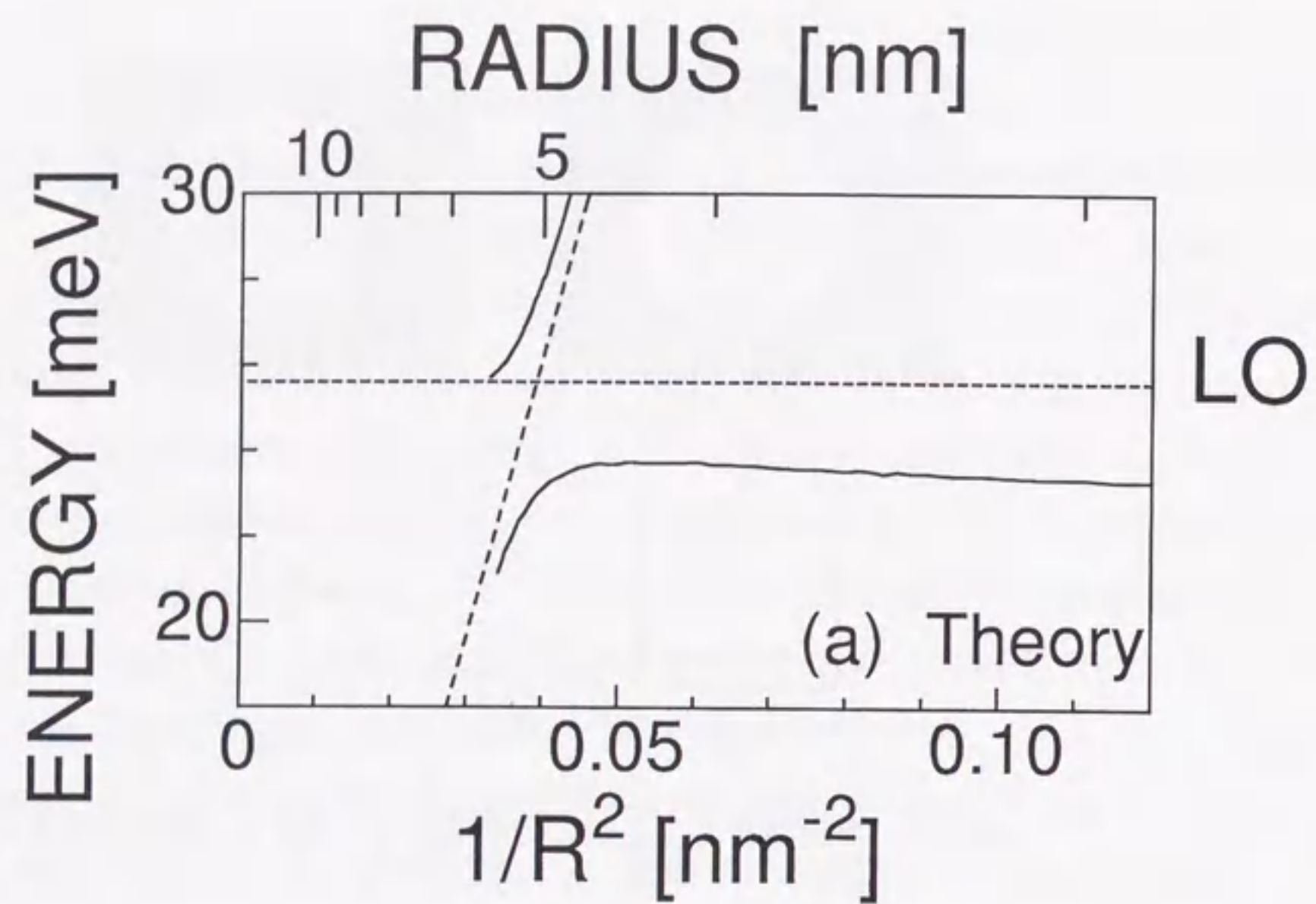


図 5.8 励起子-LO フォノン相互作用による LO フォノンの自己エネルギーの変化 (LO フォノンの繰り込み効果) を考慮した閉じ込め励起子の準位構造の計算結果。

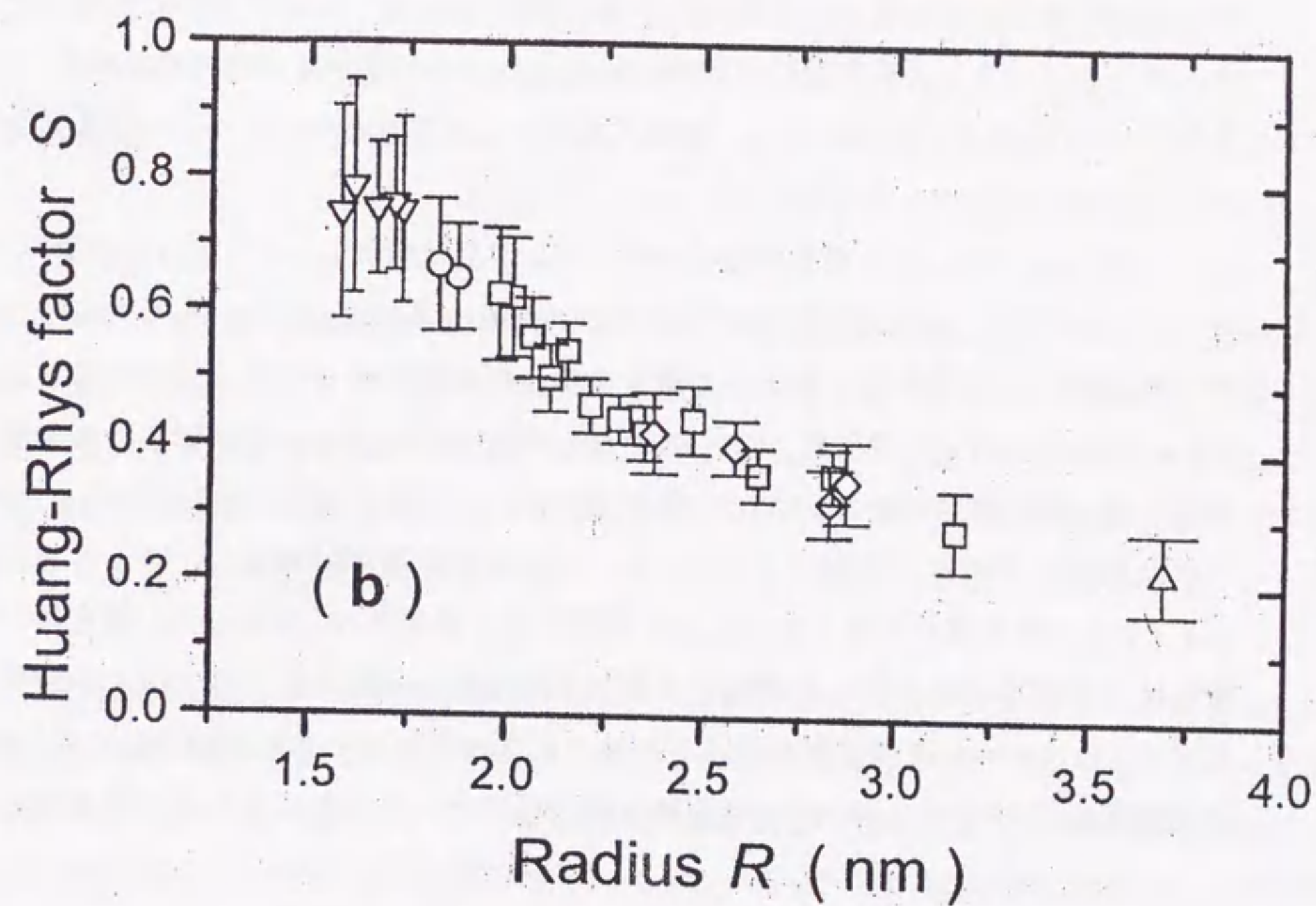


図 5.9 2光子共鳴ラマン散乱によって測定された CuCl ナノ結晶におけるフォワン・リー因子のサイズ依存性。(文献[51]より転載)



### 5.3 本章のまとめ

CuCl ナノ結晶のコヒーレント過渡現象において観測される量子ビート現象について調べた。励起子のゼロフォノンバンドとフォノンサイドバンドが同時に励起される条件下では、縮退4光波混合の信号に振動的な挙動が観測された。このような振る舞いは、遷移エネルギーの近い2つの光学遷移が同時に励起され、その光学遷移間の干渉効果によって“うなり”が生ずる場合に観測される。振動の周期から光学遷移のエネルギー差 $\Delta E$ を求め、そのサイズ依存性について考察した。

$R > 6.5$  nm では、ナノ結晶半径の減少に伴い $\Delta E$ は増加し、 $R^{-2}$ の依存性を示す。一方、 $R < 6.5$  nm では、 $\Delta E$ は縦波光学(LO)フォノンのエネルギー(25.6 meV)に近い値となり、ナノ結晶サイズの減少にともなって減少する。その値は $R = 5.2$  nm では25.0 meV、 $R = 3.4$  nm では20.8 meVである。 $R^{-2}$ の依存性から、 $R > 6.5$  nm では閉じ込め励起子の最低状態と第一励起状態の干渉によって量子ビートが生ずると解釈される。 $R < 6.5$  nm で観測された振動的挙動は、励起子とLOフォノンが強く相互作用することによって、励起子-LOフォノン複合体が形成されることに起因する。励起子-LOフォノン複合体の形成を考慮した光学遷移エネルギーの理論計算値は実験結果にほぼ一致する。以上の結果から、励起子-LOフォノン相互作用がサイズの減少に従って増大するため、励起子とLOフォノンは連成振動子となり、2つの光学遷移の間で量子ビートが生じることが明らかになった。

## 第6章

### 結論

本研究は、I-VII族化合物半導体であるCuClナノ結晶を対象として、フェムト秒からピコ秒領域におけるコヒーレント過渡現象を観測し、電子系、格子系の閉じ込め効果と位相緩和過程との関係を明らかにすることを目的として行なわれた。ナノ結晶の半径を2.8 ~ 23 nmと広範囲に変えて、200fsの極短パルス光を用いた縮退4光波混合によって $Z_3$ 励起子のコヒーレント過渡現象を測定した。

第一に、CuClナノ結晶中に閉じ込められた励起子の位相緩和ダイナミクスを200 fsから80 psの広い時間範囲において調べた。測定された位相緩和ダイナミクスは、0.3 ~ 1.5 psの時定数の速い減衰成分と9.4 ~ 30 psの遅い減衰成分からなる2成分の減衰挙動を示した。速い減衰の時定数から、位相緩和時間 $T_2$ は1.2 ~ 6 ps、遅い減衰の時定数から、位相緩和時間 $T_2$ は37.5 ~ 120 psと求めた。他の研究グループによって行なわれた永続的ホールバーニング分光との比較から、速い減衰成分は音響フォノンサイドバンドの均一幅、遅い減衰成分は閉じ込められた励起子のゼロフォノン線の均一幅に対応することがわかった。

励起子のゼロフォノン線の位相緩和の減衰挙動は、結晶サイズに依存してその振る舞いが変わることがわかった。ナノ結晶半径 $R > 5$  nmでは、位相緩和はバルク結晶の場合と同様に指数関数的減衰を示した。一方、 $R < 5$  nmでは、位相緩和の初期の時間領域において、指数関数的減衰からのずれが現われた。 $R = 4.7$  nmでは、このずれの現われる時間領域は0 ~ 10 psであるが、サイズの減少とともに時間領域は増大して、 $R = 3.4$  nmで~20 psとなる。このような非指数関数的な減衰挙動は、熱浴の相関時間が有限であることによって現われる非マルコフ的位相緩和過程を示唆する。そこで、非マルコフ過程のストカスティックモデルを用いて実験データを解析した結果、 $R < 5$  nmで観測された非指数関数的な挙動がこのモデルに基づいた理論によって再現できることがわかった。この解析から熱浴の相



関時間  $\tau_c$  および位相緩和を決める励起子-フォノン相互作用の強さが求められた。  $R > 5$  nm では  $\tau_c = 0$  ps であるが  $R = 4.7$  nm と 3.4 nm では、それぞれ  $\tau_c = 4.4$  ps、8.5 ps となり、ナノ結晶サイズの減少にともなって  $\tau_c$  は増大することがわかった。

位相緩和のメカニズムを明らかにするために、CuCl ナノ結晶の位相緩和レート(均一幅)の温度依存性を調べた。バルク結晶における均一幅は、温度に比例して増大することが知られているが、本実験結果は均一幅が温度に比例しないことを示している。この結果の解析から、励起子の位相緩和は音響フォノンとの相互作用によって起こり、その音響フォノンは単一のモードであることがわかった。求められた単一モードエネルギーは、サイズの逆数に比例して増大する。ナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンのエネルギーを球状弾性体モデルを用いて理論計算したところ、固定境界条件を用いた場合の結果が実験結果と定量的に一致した。また、均一幅の温度依存性の解析から、励起子-音響フォノン相互作用強度は  $R^{-3.8}$  に比例することが示された。励起子と閉じ込められた音響フォノンとの相互作用の理論から予測される  $R^{-4}$  の依存性と実験結果はよく一致する。以上の結果から、励起子の位相緩和はナノ結晶中に閉じ込められた音響フォノンとの相互作用によって引き起こされることが明らかになった。

次に、 $\tau_c$  のサイズ依存性について考察した。 $\tau_c$  はフォノン状態密度の幅の逆数に比例することを考慮するならば、サイズの減少に伴う  $\tau_c$  の増大は、ナノ結晶化によるフォノン状態密度の離散化によって状態密度の幅が減少することに起因すると解釈される。このように、励起子及び音響フォノンがナノスケールの半導体ナノ結晶中に閉じ込められることによって、コヒーレント過渡現象に非マルコフ緩和過程が現われることが明らかとなった。

さらに、位相緩和の初期過程を詳細に調べ、観測された全時間領域の位相緩和ダイナミクスを統一的に考察した。速い減衰成分は減衰振動的な挙動を示し、その振動の周期はサイズの減少に伴い減少した。この周期から求めたエネルギーは、閉じ込め音響フォノンのエネルギーにほぼ一致し、サイズに対して  $R^{-1}$  の依存性を示した。これらの結果は、非マルコフ過程の微視的なモデルであるダイナミカルモデルから予測される振る舞いに一致した。即ち、速い減衰成分とそれに続く減衰振動的な緩和は音響フォノンの吸収、または放出といった熱浴のダイナミクスを反映した振る舞いであると解釈される。

第二に、CuCl ナノ結晶のコヒーレント過渡現象において観測される量子ビート現象について調べた。励起子のゼロフォノンバンドとフォノンサイドバンドが同時に励起される条

件下では、縮退4光波混合の信号に振動的な挙動が観測された。このような振る舞いは、遷移エネルギーの近い2つの光学遷移が同時に励起され、その光学遷移間の干渉効果によって“うなり”が生ずる場合に観測される。振動の周期から光学遷移のエネルギー差  $\Delta E$  を求め、そのサイズ依存性について考察した。

$R > 6.5$  nm では、ナノ結晶半径の減少に伴い  $\Delta E$  は増加し、 $R^{-2}$  の依存性を示す。一方、 $R < 6.5$  nm では、 $\Delta E$  は縦波光学(LO)フォノンのエネルギー(25.6 meV)に近い値となり、ナノ結晶サイズの減少にともなって減少する。その値は  $R = 5.2$  nm では 25.0 meV、 $R = 3.4$  nm では 20.8 meV である。 $R^{-2}$  の依存性から、 $R > 6.5$  nm では閉じ込め励起子の最低状態と第一励起状態の干渉によって量子ビートが生ずると解釈される。 $R < 6.5$  nm で観測された振動的挙動は、励起子とLOフォノンが強く相互作用することによって、励起子-LOフォノン複合体が形成されることに起因する。励起子-LOフォノン複合体の形成を考慮した光学遷移エネルギーの理論計算値は実験結果にほぼ一致する。以上の結果から、励起子-LOフォノン相互作用がサイズの減少に従って増大するため、励起子とLOフォノンは連成振動子となり、2つの光学遷移の間で量子ビートが生じることが明らかになった。

本論文では、CuCl ナノ結晶における閉じ込め励起子のコヒーレント過渡現象には、音響フォノンの閉じ込め効果によって非マルコフ的な位相緩和挙動が現われること、及び、励起子の閉じ込め効果によるエネルギー準位の離散性と励起子-LOフォノン複合体の形成を反映した量子ビートが現われることが明らかにされた。本研究の結果は、ナノメータースケールの半導体における量子干渉効果とその制御に関する基礎的知見を与える意義をもつと思われる。



## 謝辞

本研究のあらゆる面に関して、適切にご指導をして頂いた指導教官の名古屋大学理工科学総合研究センター及び工学研究科結晶材料工学専攻、中村新男教授には深く感謝いたします。

名古屋大学理工科学総合研究センター及び工学研究科結晶材料工学専攻、守友浩助教授には、物性研究に関する多くの有益な御助言をいただき、大変刺激になりました。深く感謝いたします。

名古屋大学理工科学総合研究センター及び工学研究科結晶材料工学専攻、市田正夫助手には、実験技術の基礎及び研究以外の相談に至るまで気軽に耳を傾けていただき、有益な御指導、御助言をいただきました。深く感謝いたします。

名古屋大学理工科学総合研究センター及び工学研究科結晶材料工学専攻、濱中泰助手には日ごろから有益な御指導、御助言をいただきました。深く感謝いたします。

時崎高志、元名古屋大学工学部講師(現電子技術総合研究所)には、実験技術の指導、学会発表など、的確な御指導、御助言をいただきました。深く感謝いたします。

機械工作などの指導をして頂いた名古屋大学工学部の技官の加古銓氏、ならびに応用物理学教室工作室の方々に深く感謝いたします。

先輩である岩井伸一郎博士(現物質工学工業技術研究所)、李穎力博士(現電装アイテック)、松田一成博士(現神奈川科学アカデミー)には、実験技術を指導して頂きました。また徹夜に及ぶ実験や実験の際のトラブルにも付き合っていただくなど、公私にわたり大変お世話になりました。深く感謝します。博士過程前期課程の同級生である太田学氏、早川和仁氏、守屋智啓氏、矢嶋孝義氏とは、共に中村研究室で楽しく学ぶことができました。また後輩の方々には、多くの御助言、御協力を頂きました。スポーツなどの気分転換にも付き合って頂きました。深く感謝いたします。

最後に、自分の選んだ進路に理解を示し、経済的援助を含め5年間の研究活動を暖かく

見守って下さった両親、兄弟に心から感謝いたします。



## 参考文献

- [1] T. Yajima, and Y. Taira, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1620 (1979).
- [2] J. Erland, and I. Balslev, *Phys. Rev. A* **48**, R1765 (1993).
- [3] S. T. Cundiff, *Phys. Rev. A* **49**, 3114 (1994).
- [4] M. Koch, G. von Plessen, J. Feldmann, and E. O. Göbel, *Chem. Phys.* **120**, 367 (1996).
- [5] R. F. Loring, and S. Mukamel, *Chem. Phys. Letters* **114**, 426 (1985).
- [6] S. Saikan, J. W.-I. Lin, and H. Nemoto, *Phys. Rev. B* **46**, 11125 (1992).
- [7] J.-Y. Bigot, M. T. Portella, R. W. Schoenlein, C. J. Bardeen, A. Migus, and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1138 (1991).
- [8] E. T. J. Nibbering, D. A. Wiersma, and K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2464 (1991).
- [9] M. Aihara, *Phys. Rev. B* **25**, 53 (1982).
- [10] M. Aihara, *Phys. Rev. B* **30**, 6238 (1984).
- [11] M. Aihara, and M. Hama, *Phys. Rev. B* **52**, 3366 (1995).
- [12] L. Banyai, D. B. Tran Thoai, E. Reitsamer, H. Haug, D. Steinbach, M. U. Wehner, M. Wegener, T. Marschner, and W. Stolz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2188 (1995).
- [13] D. B. Tran Thoai, and H. Haug, *Phys. Rev. B* **47**, 3574 (1993).
- [14] L. Banyai, E. Reitsamer, D. B. Tran Thoai, and H. Haug, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 1278 (1996).

- [15] A. L. Efros, and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).
- [16] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **38**, 9797 (1988).
- [17] A. I. Ekimov, and A. A. Onushchenko, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 775 (1982).
- [18] T. Itoh, Y. Iwabuchi, and M. Kataoka, *Phys. Stat. Sol. (b)* **145**, 567 (1988).
- [19] A. Nakamura, M. Ohta, S. Sasaki, and M. Takata, *J. Lumin* **72-74**, 370 (1997).
- [20] T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, A. L. Efros, and M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1645 (1995).
- [21] K. Edamatsu, M. Tsukii, K. Hayashibe, M. Nishijima, T. Itoh, B. P. Zhang, Y. Segawa, and A. I. Ekimov, *Nonlinear Optics* **18**, 295 (1997).
- [22] L. Zimin, S. V. Nair, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3105 (1998).
- [23] E. Hanamura, *Phys. Rev. B* **37**, 1273 (1988).
- [24] T. Kataoka, T. Tokizaki, and A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **48**, 2815 (1993).
- [25] A. Nakamura, H. Yamada, and T. Tokizaki, *Phys. Rev. B* **40**, 8585 (1989).
- [26] T. Itoh, M. Murumiya, and T. Ikehara, *Solid State Commun.* **73**, 271 (1990).
- [27] M. Ikezawa, Y. Masumoto, T. Takagahara, and S. V. Nair, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3522 (1997).
- [28] H. Lamb, *Proc. Lond. Math. Soc.* **13**, 189 (1882).
- [29] N. Nishiguchi, and T. Sakuma, *Solid State Commun.* **38**, 1073 (1981).
- [30] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
- [31] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **44**, 6243 (1991).
- [32] A. Tanaka, S. Onari, and T. Arai, *Phys. Rev. B* **47**, 1237 (1993).
- [33] M. Fujii, Y. Kanzawa, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **54**, R8373 (1996).



- [34] T. D. Krauss, and F. W. Wise, *Rhys. Rev. Lett.* **79**, 5102 (1997).
- [35] M. Nisoli, S. D. Silvestri, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Rhys. Rev. B* **55**, R13424 (1997).
- [36] T. Takagahara, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3577 (1993).
- [37] *Physics of II-VI and I-VII compounds, Semimagnetic semiconductors*, edited by Madelung, M. Schultz and H. Weiss, Landolt-Bornstein, III/17b 253 (1982).
- [38] 太田, 名古屋大学修士論文 (1995).
- [39] Y. Masumoto, T. Kawazoe, and N. Matsuura, *J. Lumin.* **77**, 189 (1998).
- [40] U. Banin, G. Cerullo, A. A. Guzelian, C. J. Bardeen, A. P. Alivisatos, and C. V. Shank, *Phys. Rev. B* **55**, 7059 (1997).
- [41] J. Valenta, J. Moniatte, P. Gilliot, B. Honerlage, J. B. Grun, R. Levy, and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **57**, 1774 (1998).
- [42] 豊沢, 岩波講座、現代物理学の基礎8、物性II, p322 (1972).
- [43] T. Takagahara, *J. Lumin.* **44**, 347 (1989).
- [44] L. Schultheis, A. Honold, J. Kuhl, K. Kohler, and C. W. Tu, *Phys. Rev. B* **34**, 9027 (1986).
- [45] F. Vallee, F. Bogani, and C. Flytzanis, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1509 (1991).
- [46] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev, and A. I. Ekimov, *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 238 (1996).
- [47] B. Prevot, B. Hennion, and B. Dorner, *J. Phys. C : Solid st. Phys.* **10**, 3999 (1977).
- [48] N. N. Ovsyuk, and V. N. Novikov, *Phys. Rev. B* **53**, 3113 (1996).
- [49] P. Martin, J. P. Lavoine, and A. A. Villaeys, *Phys. Rev. B* **54**, 13623 (1996).
- [50] D. J. Norris, A. Sacra, and C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1993) (1997).

- [51] A. V. Varanov, S. Yamauchi, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **56**, 10332 (1997).



