

薄膜中の励起子ポラリトンに対するABC-理論と
ABC-free理論

大阪大学基礎工学部 石原 一 張 紀久夫

付加的境界条件(ABC)問題の背景

空間分散性媒質(励起子のエネルギーがその並進波数に依存する)では誘電関数が波数 k 依存性を持つため、bulkでの横波分散関係

$$c^2 k^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega, k), \quad (1.1)$$

を解くことによって得られるポラリトンの解 $k(\omega)$ は一般に ω の多価関数となり、多重モード励起子ポラリトンが現われる。したがって、媒質表面においてこのようなbulkの解と外部光との一意的な接続を行なおうとすればMaxwellの境界条件の他に、各ポラリトンの振幅の相対比を決定する付加的境界条件(Additional

Boundary Condition; ABC)が必要になると考えられる。これはABC問題として知られPekar¹⁾の問題提起以来30年にわたって様々な角度から研究されてきた。様々の曲折の後、現在では次のような、第一原理からの計算によってABCが励起子波動関数の境界条件を反映した形で求まることが認識されている。すなわち①境界を持つ系の電子状態を決定する(励起子波動関数を求める)。②これを用いて $\chi(R, R'; \omega)$ を計算する。③これをMaxwell方程式

$$\text{rot rot } E(R) = (\omega^2/c^2) E(R) + (4\pi\omega^2/c^2) \int dR' \chi(R, R') E(R'), \quad (1.2)$$

に代入して解く。この時適当な方法によりまずbulkの解を求め、電場をこれと、必要であれば表面に局在した成分の線形結合で書く。この解は余分な任意定数を含むが、これが全媒質中で元の微積分方程式(1.2)を満たすことを要請すればこれらの定数の間の関係式、すなわちABCが求まるというものである。このような理論の例としてはZeyher, Birman, Brenig⁶⁾やD'Andrea, Del Sole(DA-DS)⁷⁾による半無限系での計算がある。

張、川田(CK)は、このABC理論により、干渉効果の現われるような薄膜中での電場とABCを計算し、CuClの反射率等の解析に用いた⁸⁾。この時DA-DSによるモデル(励起子波動関数の表面付近での歪みを $\exp(-pz)$ 型の減衰波によって考慮する)を用い、本質的には彼らの半無限系での結果と同様の結果を得た。しかしそこでの計算は $Pd \gg 1$, $P \gg |q_0|$ (1.3)(d は膜厚、 q_0 は(2.2)式参照)の仮定の下に近似的に行なわれた。そのことによる誤差はCK自身により $O(1/Pd)$ と見積られ、これはCuClについては充分良い近似と考えられたが、この取り扱いの適用範囲のより正確な評価はその後の課題となっていた。

一方、最近になり、任意の厚さの薄膜に対してMaxwell方程式(1.2)の異なった解法がABC-free理論として提案された。この取り扱いのポイントは線形応答理論によって一般に分極率が

$$\chi(R, R'; \omega) = \sum_{\lambda} \bar{\chi}_{\lambda}(\omega) \rho_{\lambda}^*(R) \rho_{\lambda}(R'), \quad (1.4)$$

(λ は系の励起状態を示す量子数)

のように、 $\mathbf{R}$ と $\mathbf{R}'$ について分離された項の和で書くことができることにある。これを用いると Maxwell の微積分方程式 (1. 2) は (垂直入射の場合) 単に 2 階の微分方程式となり、薄膜中の解は 2 つの任意定数を含むだけとなるため、A B C の議論を必要としない。これによる結果は物理的には A B C 理論によるものと同一のものとなるが、各モデルにおける計算の実行可能性についてはそれぞれの議論を要する。(文献 7 では簡単な例が 2, 3 取り扱われた。)

以上のような状況をふまえ、本研究前半では、C K の A B C 理論による計算を (1. 3) の仮定を用いずに厳密に ($\exp(-Pd) \simeq 0$ のみ仮定) やり直し C K の結果を拡張した。そしてこれを用い、C K の取り扱いの正当性、及びその適用範囲を議論した。また後半では同じモデル計算を A B C - f r e e 理論によって行ない、これが確かに A B C 理論と同一の結果を与えていることを確認し、この理論が実用上有用であることを示した。

II. 薄膜中励起子ポラリトンの A B C 理論

a. 分極率

Z 軸に垂直に置かれた厚さ d の薄膜を考え、入射光は S 偏光とする。X Y 方向は周期的であるとして、Z 方向の成分のみ考える。線形応答理論により座標表示の分極率の共鳴部分は

$$\chi_r(Z, Z'; \omega) = \sum_K S N_K^2 \Phi_K(Z) \Phi_K(Z')^* / (K^2 - q_0^2), \quad (2.1)$$

ただし $\hbar q_0 = \{2M(\hbar\omega - E_{1s} + i\Gamma)\}^{1/2}$, ($\text{Im}(q_0) > 0$), (2.2)

K は励起子の Z 方向の並進波数、 N_K は波動関数の規格化定数、 S は振動子強度に比例した定数、 M は励起子の重心質量、 E_{1s} は $K = 0$ の 1 s 励起子エネルギー、 Γ は現象論的に与えた励起子準位の幅である。励起子の並進運動を反映する $\Phi_K(Z)$ としては D A - D S モデル

$$\begin{aligned} \Phi_K(Z) = & (e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ}) - (1 + \Lambda_K) e^{-PZ} \\ & - (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd}) e^{-P\bar{Z}}, \quad (2.3) \end{aligned}$$

($\bar{Z} = d - Z$)

を用いる。表面は電子と正孔に対して剛体壁のように振る舞うという仮定より

$\Lambda_K = (-P + iK)/(P + iK)$ 及び K についての量子化条件

$$Kd - 2 \tan^{-1}(K/P) = n\pi \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (2.4)$$

が導かれる。C K は $P \gg |q_0|$ の仮定の下に (2. 4) を $Kd(1 - 2/Pd) = n\pi$ と近似することにより (2. 1) における無限和を行なった。この近似による誤差は $O(1/Pd)$ と見積られ、さらに $O(1/Pd)$ が無視された。我々はこの計算を、 K を複素平面に拡張し、和を複素積分に置き換えることによって厳密に行なった。その結果得られた分極率の表式を整理すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \chi_r(Z, Z'; \omega) = & S[S_0 J_1(Z, Z') + 2S_1 \{J_2(Z, Z') - J_4(Z, Z')\} \\ & - 2S_2 \{J_2(Z, Z') - J_3(Z, Z')\}] \quad (2.5) \end{aligned}$$

C K の結果は本質的に (2. 5) の第一項にあたっており、 J_1 は $e^{iq_0|Z-Z'|} e^{iq_0(Z+Z')}$ 等の Z, Z' 依存性を持つ。 $J_2 \sim J_4$ は厳密計算で初めて現われて来たもので、それらの C K の

結果に対するオーダーは $S_1 = O(1/Pd)O(q_0/P)S_0$, $S_2 = O(q_0/P)S_0$,

$J_2 - J_3 = O(1/Pd)$ より $O(1/Pd) \times O(q_0/P)$ であることがわかった。なお J_4 は CK にはなかった Z, Z' 依存性 ($\exp(-\bar{P}|Z - Z'|)$) を持っており, $Maxwell$ 方程式を解く際 CK にはなかった新しい取り扱いを要した。 ($t = t' \wedge \bar{P} = P[(Pd-2)/(Pd+2)]^{1/2}$)

b、Maxwell 方程式の解

CK は $Maxwell$ の微積分方程式 (1. 2) に $(d^2/dZ^2 + q_0^2)$ を作用させ、4 階の微分方程式にしてこれを解き

$$E(Z) = \sum_{j=1}^2 \{ \varepsilon_j e^{ik_j Z} + \bar{\varepsilon}_j e^{ik_j \bar{Z}} \} + g_{ck} e^{-PZ} + \bar{g}_{ck} e^{-P\bar{Z}}, \quad (2.6)$$

なる形の解を得た。 (k_1, k_2) は

$$(K^2 - q_0^2)(K^2 - q^2 + K_{||}^2) = B, \quad (2.7)$$

なる $bulk$ ポラリトンの分散関係を満たし、 $(q_{ck}, \bar{q}_{ck})$ は $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の一次結合で書ける。ただし $q^2 = \varepsilon_0 \omega^2/c^2$ 、 $K_{||}$ は XY 方向の励起子並進波数、 ε_0 は背景の誘電定数、 $B = 4\pi(\omega/c)S$ である。同時に $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の間の関係式、すなわち ABC を得たが、これは $P \gg |q_0|$ を仮定しない $D\Lambda - DS$ の結果と、 P/q_0 が $\cot(q_0/P)$ に置き換わっている以外は本質的には同じであった。そこで彼らは ABC (CK) において、 CK の出発点における仮定 $P \gg |q_0|$ を用いて $\cot(q_0/P) \rightarrow P/q_0$ と書き直し、これを ABC (CK') とした。この結果が $P \gg |q_0|$ という仮定を用いない $D\Lambda - DS$ の ABC と同等であることより、 ABC (CK') は、その計算に用いたはずの仮定 $P \gg |q_0|$ の制約を受けないことが予想された。

今回、 $\chi_r(Z, Z'; \omega)$ 中に J_4 が存在するため、 $Maxwell$ の微積分方程式に $(d^2/dZ^2 - \bar{P}^2)(d^2/dZ^2 + q_0^2)$ を作用させ、6 階の微分方程式とした。その方程式の一般解は

$$E(Z) = \sum_{j=1}^3 \{ \varepsilon_j e^{iq_j Z} + \bar{\varepsilon}_j e^{iq_j \bar{Z}} \} + g e^{-PZ} + \bar{g} e^{-P\bar{Z}}, \quad (2.8)$$

とかける。 $(q, \bar{q})$ は $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の一次結合で書け、 q_j は次の分散関係によって与えられる。

$$(q_j^2 + \bar{P}^2)(q_j^2 - q_0^2)(q_j^2 - q^2 - K_{||}^2) - B(Pdq_j^2/(Pd + 2) + \bar{P}^2) = 0. \quad (2.9)$$

この根の内 2 つ (q_1, q_2) は $bulk$ の解に近い進行波を与え、 q_3 は iP に近い波数の減衰波を与える。この解が元の微積分方程式 (1. 2) を全ての Z において満たさねばならないことから、これを (1. 2) に代入し各指数項の係数比較することによって 6 つの振幅 $\{\varepsilon_j, \bar{\varepsilon}_j\}$ の関係を定める 4 つの関係式、すなわち ABC が次のような形に求まった。

$$\sum_{j=1}^3 (a_j \varepsilon_j + b_j e^{iq_j d} \bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad \sum_{j=1}^3 (b_j e^{iq_j d} \varepsilon_j + a_j \bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad (2.10a)$$

$$\sum_{j=1}^3 (c_j \varepsilon_j + d_j e^{iq_j d} \bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad \sum_{j=1}^3 (d_j e^{iq_j d} \varepsilon_j + c_j \bar{\varepsilon}_j) = 0, \quad (2.10b)$$

このように厳密計算ではCKの結果に比べポラリトンモードが一種類増えたが、一方でABCがCKの2つから今回4つに増え、この形式で反射率や、透過率の計算を一意的に行なうことができる。

c, CK, CK' との対応と比較

(2.9)の分散関係は $O(1/pd)$ を無視すると $K^2 + P^2 = 0$ 、及び(2.7)になる。このことより $O(1/pd) \rightarrow 0$ のとき $(\beta_1, \beta_2, \beta_3) \rightarrow (k_1, k_2, ip)$ であることがわかる。また $O(1/pd) \rightarrow 0$ の時 $(\bar{\beta}, \bar{q}) \rightarrow (\bar{\beta}_{CK} - \bar{\epsilon}_3, \bar{q}_{CK} - \bar{\epsilon}_3)$ となることがわかっており、これらのことから

$O(1/pd) \rightarrow 0$ において厳密計算の $E(Z)$ は $E(Z)_{CK}$ に帰することがわかった。またABC(2.10a)については $O(1/pd) \rightarrow 0$ 、 $O(\beta_0/p) \rightarrow 0$ 、とすると $\epsilon_3, \bar{\epsilon}_3$ が消失しABC(CK')と一致することがわかった。このことからCKがABC(CK) $\rightarrow$ ABC(CK')とした取り扱いが正当であったことがわかる。またABC(2.10b)については上の極限においても $\epsilon_3, \bar{\epsilon}_3$ が残るが同じ極限で $E(Z)$ はこれらを含まないため(2.10b)は不必要となる。

次にCK($Pd \gg 1$, $P \gg |\beta_0|$ を仮定)、CK'($Pd \gg 1$ を仮定)が厳密計算(CI; $\exp(-Pd) \simeq 0$ のみ仮定)のどれぐらい良い近似になっているかを見るため(P, d)の色々なセットに対し、CuCI及びGaAsのパラメーターで垂直入射における反射率を計算し、比較してみた。CuCIの場合は充分薄い場合($d \geq 100\text{\AA}$)でも $Pd \gg 1$ がよく成り立っており、三者の違いはほとんど見いだせなかった。GaAsの場合は、2000Åではすでに高エネルギー側で $P \gg |\beta_0|$ の仮定が破れているためCKとCIの差が出て来る。400Åではこれはさらにはっきりするが、CKをCK'に置き換えると $P \gg |\beta_0|$ の仮定が除かれるためピーク位置のずれはほとんどなくなり、 $Pd \gg 1$ の破れによる、強度の違いが僅かに見えるだけとなる。300ÅになるとCK'においても強度差が目立って来る。しかし $d = 300\text{\AA}$ はすでに量子井戸(QW)の領域であり、この領域ではこの理論がそもそもの出発点とした波動関数の形(2.3)が不適当となり、今回のモデルでは適用できない。したがって今回のモデルの適用範囲であるQWの領域に近くない厚さにおいてはCK'はCIの充分に良い近似となっているということが結論できる。

III. 薄膜中励起子ポラリトンのABC-free理論

IIと同様Z成分のみを考え、(1.4)の分極率(ただし $(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rightarrow (Z, Z')$)の表式をMaxwell方程式に代入すると解くべき式は次のような2階の微分方程式となる。

$$(d^2/dZ^2 + q^2)E(Z) + Q^2 \sum_{\lambda} \bar{\chi}_{\lambda}(\omega) \rho_{\lambda}(Z)^* F_{\lambda} = 0 \quad (Q^2 = 4\pi\omega^2/c^2), \quad (3.1)$$

$$F_{\lambda} = \int_0^d \rho_{\lambda}(Z) E(Z) dZ. \quad (3.2)$$

一般には(3.1)を解くことにより必要最小限の任意定数のみを含む $E(Z)$ の表式が求まるが、薄膜のDA-DSモデル、すなわち量子数 $\lambda \rightarrow K$ 、

$$\rho_K(Z) = N_K \{e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ}\} - (1 + \Lambda_K) e^{-PZ} - (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd}) e^{-P\bar{Z}}, \quad (3.3)$$

$$\bar{\chi}_K(\omega) = B / \{Q^2(K^2 - q_0^2)\}, \quad (3.4)$$

の場合、次のようにこれを計算できる。(3.1)の形式的な解は2つの任意定数(E_1 , E_2)を用いて

$$E(Z) = E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}} - \sum_K G_K(Z) F_K. \quad (3.5)$$

$$G_K(Z) = -Q^2 \bar{\chi}_K(\omega) N_K [(e^{iKZ} + \Lambda_K^* e^{-iKZ}) / (K^2 - q^2) - \{(1 + \Lambda_K^*) e^{-PZ} + (e^{iKd} + \Lambda_K^* e^{-iKd}) e^{-P\bar{Z}}\} / (P^2 + q^2)], \quad (3.6)$$

と書ける。これを F_K の定義式(3.2)に代入し、量子化条件(2.4)を満たす K , K' に対しては

$$\int_0^d (e^{-iKZ} + \Lambda_K e^{iKZ}) (e^{-iK'Z} + \Lambda_K^* e^{-iK'Z}) dZ = \delta_{K,K'} \{2d - 4P / (P^2 + K^2)\}, \quad (3.7)$$

が成立することを利用すれば、 F_K を決定する次のような式を得る。

$$F_K = C_K \int_0^d \rho_K(Z) (E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}}) dZ - C_K N_K \{(1 + \Lambda_K) B_1 + (e^{-iKd} + \Lambda_K e^{iKd}) B_2\} / \{(P^2 + q^2) 2P\}, \quad (3.8)$$

$$B_1 = \sum_K Q^2 N_K \bar{\chi}_K(\omega) (1 + \Lambda_K^*) F_K, \quad (3.9)$$

$$B_2 = \sum_K Q^2 N_K \bar{\chi}_K(\omega) (e^{iKd} + \Lambda_K^* e^{-iKd}) F_K, \quad (3.10)$$

$$C_K^{-1} = 1 - N_K^2 Q^2 \bar{\chi}_K(\omega) \{2d - 4P / (P^2 + K^2)\} / (K^2 - q^2), \quad (3.11)$$

(3.8) ~ (3.10) は B_1, B_2 についての連立一次方程式をあたえ、これを解き(3.8)に代入することによって F_K が E_1 と E_2 の一次結合の形に求まる。これを(3.5)に用いれば確かに $E(Z)$ が2つの任意定数のみを含む形に求まることがわかる。 $E(Z)$ がこの段階で含む種々の K についての無限和を Π と同様な複素積分の方法を用いて計算すれば $E(Z)$ の最終的な表式が求まるが、この時注目すべき点は次の2つである。(1) C_K 、(3.8)を N_K , $\bar{\chi}_K(\omega)$ の定義式を用いて書き変えた時、その分母に、 Π で得た分散関係(2.9)の左辺が現われて来る。したがって複素積分の結果、これらの極による寄与が(3.3)に含まれる「外部光」 $E_1 e^{iqZ} + E_2 e^{iq\bar{Z}}$ を打ち消し、いわゆる消光定

理が成り立つ。

A B C - f r e e 理論によって得られた結果が A B C 理論による結果と同一であることは、各々の表式の複雑さのため解析的な比較が非常に困難なため、 $E(Z)$ の表式中の指数項の各々の係数を様々なパラメーターにおいて数値的に計算することにより正確に確かめられた。また $d \rightarrow \infty$ の極限を取った時、 $E(Z)$ は $Z \sim 0$, $Z \sim d$ でのそれぞれの電場の表式を与える形になり、特に $Z \sim 0$ での表式は、D A - D S の半無限系の結果において任意定数を彼らの A B C を用いて 1 つに減らした形に一致していることが確かめられた。なお $d \rightarrow \infty$ の場合での結果は、上のような正統的な方法によって得る他に、有限の d から出発し、A B C - f r e e の計算の途中で $O(1/d)$ を無視していくことによって、上の方法よりもずっと少ない労力で得ることができることも計算によってわかった。

このようにして D A - D S モデルに関しては A B C - f r e e 理論が確かに正しい結果を与えることがわかり、今回の計算が今後の、この理論の様々なモデルに対する応用の可能性を示すものと期待される。

参考文献

- 1) S.I. Pekar: Sov. Phys. JETP **6** 785 (1957)
- 2) V.M. Agranovich and V.L. Ginzburg: "Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons," (Springer Verlag, 1984)
- 3) J.L. Birman and J.J. Sein: Phys. Rev. **B6**, 2482 (1972)
- 4) G.S. Agarwal, D.N. Pattanayak, and E. Wolf: Phys. Rev. Letters **27**, 1022(1971); Phys. Rev. **B8**, 4768 (1973)
- 5) A.A. Maradudin and D.L. Mills: Phys. Rev. **B7**, 2787 (1973)
- 6) R. Zeyher, J.L. Birman, and W. Brenig: Phys. Rev. **B6**, 4613 (1972)
- 7) A. D'Andrea and R. Del Sole: Phys. Rev. **B25**, 3714 (1982)
- 8) K. Cho and M. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4431 (1985)
- 9) K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 4113 (1986)