

励起子ポラリトンと表面

九大教養 中山 正敏

§.1. 序論

励起子ポラリトンは、絶縁体・半導体の電気分極を担う素励起である励起子と電磁波との相互作用の結果生じる固有モードである。バルク系の励起子ポラリトンの分散は誘電率を ϵ として、

$$\text{横波} \quad \epsilon \omega^2 = c^2 k^2 \quad (1)$$

$$\text{縦波} \quad \epsilon = 0 \quad (2)$$

で与えられる。ポラリトンを生起したり、また結晶中に生じたポラリトンを観測するには、多くの場合真空中の光との表面を介しての結合によらざるを得ない。本稿では、この点に関係した二つの話題について述べる。励起子ポラリトンと表面に関する話題としては、表面局在モード（表面励起子および表面励起子ポラリトン）があるが、これには触れない。

第1のテーマは Additional Boundary Condition (ABC) である。¹⁾ ポラリトンと真空中の光との結合は、 ϵ が ω のみの関数であれば、マクスウェルの境界条件によって与えられる。しかし、 ϵ が ω とともに波数 k にも依存する場合には、与えられた ω と偏光に対して二つ以上の波が結晶の中に伝わるため、それらの振幅を決定するにはABCが必要である。励起子吸収帯域の誘電関数は、

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - Dk^2 + i\gamma\omega} \quad (3)$$

と書ける。この場合、垂直入射（面に平行な波数成分 $k_{\parallel} = 0$ ）に対する横波ポラリトンの分散は、図1のようになり、lower polariton (LP) と upper polariton (UP) の二つの分枝がある。 Ω_L よりも大きな振動数 Ω_2 の光が入射すると、波数 k_U のUPと k_L のLPが結晶の中に伝わり行く。この振幅と反射波の振幅を決定するには、電磁場の接線成分の連続だけでは足りず、もう一つのABCが必要である。§2では、最近筆者らが開発した励起子表面散乱模型を説明し、従来のABC理論との関係を述べる。²⁾ §3では、最近CuClについて穀川らが行った実験と筆者らによる解析を述べる。³⁾

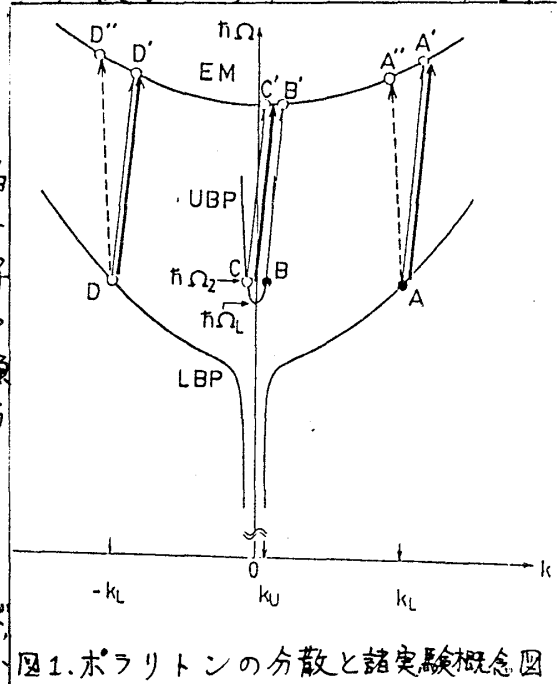


図1. ポラリトンの分散と諸実験概念図

第2のテーマは、表面のある系のポラリトンの量子性である。ポラリ“トン”という名称が示すように、我々が考えているのは固有モードの量子である。その量子性はどのように表現され、どのような現象に現われるだろうか。§4で、筆者の最近の研究⁴⁾を紹介し、桑田らによる興味深い実験⁵⁾の解釈を示す。

§2. 励起子表面散乱とABC.²⁾

直接許容遷移端を持つ立方対称結晶中のワニエ励起子を考えよう。有効質量近似における波動関数は、電子が $\underline{r}_e$ 、正孔が $\underline{r}_h$ に局在したワニエ軌道にある状態で展開して、

$$\Psi = \sum \Phi(\underline{r}_e, \underline{r}_h) |\underline{r}_e, \underline{r}_h\rangle \quad (4)$$

と書ける。 Φ は包絡関数である。この励起子による分極場は、電気双極子演算子の基底状態と Ψ との間への射影を単位胞について平均して

$$P_{ex}(\underline{r}) = \langle \Phi | \Phi(\underline{r}, \underline{r}) \rangle \quad (5)$$

で与えられる。 $\langle \Phi |$ は電気双極子演算子の帯間行列要素、 $\underline{r}$ は励起子の重心座標と一致する。

表面の最大の効果は、結晶が打ち切られて電子と正孔とが真空に出られないよう壁があることである。壁の高さは励起子の束縛エネルギーよりもはるかに大きいので、

$$z_e = 0 \quad \text{または} \quad z_h = 0 \quad \text{ならば} \quad \Phi = 0 \quad (6)$$

と考えてよい。このことから、

$$P_{ex}(0) = 0 \quad (\text{変数 } z = 0 \text{ の意味で}) \quad (7)$$

が成立つ。しかし、ポラリトン分極波の重ね合せに対して(7)がそのまま成立つわけではない。というのは、条件(6)により Φ の形は表面から有効ボア半径 a^* の数倍程度の領域にわたってバルクの形からはずれていくはずだからである。 Φ を次のようにバルク解で展開しよう。

$$\Phi = [e^{-iQz} + S e^{iQz}] \phi_0(\underline{r}_e - \underline{r}_h) + \sum' C_n e^{-\Gamma_n z} \phi_n(\underline{r}_e - \underline{r}_h). \quad (8)$$

ここで、第1項は励起子の入射波と散乱波よりなる漸近形を表わし、第2項が波動関数のひずみを表わす。 ϕ_n は相対運動の固有関数で、そのエネルギー固有値と禁制帯幅との和を ε_n とすると、全エネルギー E として

$$E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M} + \varepsilon_n = -\frac{\hbar^2 \Gamma_n^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2M} + \varepsilon_n \quad (9)$$

である。(8)式の和は励起状態について取る。なお、面に平行な波数の平面波は共通因子として省略する。 S と C_n を条件(6)を満たすように定める試みがD'Andrea-Del Soleによってなされた。⁶⁾後者は、(a)和を数項で打ち切る(b)和を単一項で解析的に近似する、の2法を用いた。前者では、条件(7)は必ずしも満たされない。後者では、条件(7)とともに $P'_{ex}(0) = 0$ ($'$ は微分)も満たされる。この方法では P_{ex} はたしかに滑らかに真空値 $P_{ex} = 0$ に接続されるのだが、その要請は強過ぎる。さらに、実際には以上の議論で無視して来た電子・正孔に対する表面有効ポテンシャルの壁では表わせない部分や鏡像力のポテンシャルがある。これらの複雑な効果を取入れた模型として、我々は次のものを提案する。まず、(8)式の和を単一項で置き換えるが、条件 $P'_{ex}(0) = 0$ は要請しな

1). すなわち,

$$\underline{P}_{ex}(z) = \underline{P}_{ex}(z) - \underline{P}_{ex}(0) e^{-z/b} \quad (10)$$

とかき, b をパラメータとする。(10)式は条件(7)を常に満す。漸近形 $\underline{P}_{ex}$ は,(8)式第1項の Γ と同じ z 依存性を持つ。散乱振幅 S の代りに位相のずれ η を $S = -e^{-2i\eta}$ で導入し, さらに η を $\tan \eta = Qa$ と表わす。つまり

$$S = \frac{iQa - 1}{iQa + 1} \quad (11)$$

とする。外力に対しては $a > 0$ である。表面励起子が存在しない場合には S は極を持たないから,

$$a = |Q|^{-1} \tanh |Qa_0|, \quad E < \varepsilon_0 + \hbar^2 k_{||}^2 / 2M \quad (12)$$

$$= a_0 [1 + (Qa_0)^2/3], \quad E > \varepsilon_0 + \hbar^2 k_{||}^2 / 2M \quad (13)$$

と a に Q 依存性を持たせ, a_0 をもう一つのパラメータとする。 $Q \rightarrow 0$ で $\underline{P}_{ex} \propto \sin [Q(z - a_0)]$ となるから, a_0 は励起子の表面散乱距離である。このように, a_0 と b が我々の模型のパラメータである。その大きさは, いずれも a_0^* の程度と考えられる。

ここで在来のABCを今の模型によって分析しておく。在来のABCは, そのほとんどが実は漸近形のみを考えたものである。まず, $\underline{P}_{ex}(0) = 0$ か Pekar によって最初に提唱された。これは $a_0 = 0$ に相当し, この場合に限り b -項は必要ない。しかし, この条件はフレンケル励起子以外では成立しない。この条件の修正版としてよく用いられるのが dead layer 模型 ($0 \leq z \leq d$ で $\underline{P}_{ex} = 0$) である。 $a_0 = b = d$ とおくと $Q \rightarrow 0$ では上記領域で $\underline{P}_{ex} \neq 0$ であるからこの模型に対応する。しかし, この模型の位相のずれ $\eta_d = Qd$ は, 今の模型とは異っている。D'Andrea-Del Sole の解析近似は, $a = b = \sqrt{m_e m_h} a_0^* / (m_e + m_h)$ に対応する。 a のエネルギー依存性は無視されている。また $m_h \gg m_e$ では $a = b \rightarrow 0$ となるが, これはおかしい。その他のABCは, 漸近形のみを考えしかも $\underline{P}_{ex}(0) \neq 0$ であるから, 条件(7)を満さない。したがって, もし $\underline{P}_{ex,z}$ があるならば面に分極電荷が生じる。これに対し今の模型では(7)は常に満され, 分極電荷は b の程度の幅にわたって連続分布している。条件 $\underline{P}_{ex}(0) = 0$ は Ting らによって提唱された。これは $a \rightarrow \infty$ に相当し, 高エネルギー極限か, たまたま励起子共鳴状態が存在する場合以外には成立たない。誘電近似は $S = 0$ ($a = -iQ^{-1}$) に相当する。表面付近に達した励起子が散乱される以前に破壊されてしまうという状況に対応している。Kimbey-Mahan は異方的ABC ($\underline{P}_{ex,||}(0) = 0, \underline{P}_{ex,z}(0) = 0$) を提唱した。しかし, (5)式からも明らかなように, 今の場合 $1s$ 励起子のABCの主導項が異方的である理由は何もない。

模型的に記述された $\underline{P}_{ex}(z)$ を用いて, 表面の効果を考慮した非局所電気感受率は容易に求められる。これをマクスウェル方程式に代入して self-consistent な解を求めればよい。1つ注意すべき点は, $\underline{P}_{ex}$ はバルクポラリトンの重ね合せだけでなく, 指數的減衰項電場 (b -項と consistent な) にも依存することである。

§3. CuCl のABC

この節では, CuCl について瀬川氏らが行った実験と筆者らが行った解析の結果を紹介する。³⁾

A. 斜入射反射スペクトル 入射角 θ_i を変えて測定した p 偏光 (電場が入射面内) と s 偏光 (入射面に垂直) 反射スペクトルを図2aに示した。特徴的なことは p 偏光反射スペクトルでは $\theta_i = 28 \sim 52^\circ$ にわたって反射端付近にスパイク構造が観測される。このスパイクの位置は, 有限の $k_{\parallel}$ に対する縦波の敷居値とUPの敷居値の間にあり, θ_i とともに高エネルギー側へ移動する。すなわち, この構造は上記領域で顕著な縦波の励起に起因する。構造はABCに極めて敏感である。図2bに $a_0 = 20 \text{ \AA}$, $b = 20 \text{ \AA}$ の計算結果を示したが, パラメータ値は $5 \text{ \AA}$ 程度の精度で一意的に定まる。在来ABCでは構造は再現できない。dead layer 模型では, 構造は $d \geq 70 \text{ \AA}$ で現われるが, その構造は垂直入射の場合にも存在し, しかも s 偏光の方が θ_i とともにより鋭くなるなど, 実験結果とは定性的に異なる。

B. 誘導光吸収 図1のように Ω_2 の光でポラリトンを励起しておいて, Ω_1 の光を照射するとポラリトンから励起分子 (EM) への誘導光吸収を起させることができる。EM の運動エネルギーのため, この吸収はUPとLPに対して異なる Ω_1 で起る。吸収強度は, $u_i |P_i|^2$ に比例する (u_i はポラリトンの群速度, P_i はポラリトンに伴随した P_{ex} の振幅)。実験では Ω_1, Ω_2 として 25 ps のレーザーパルスを用いて, $|P_L|, |P_U|$ を測定した。その比の値が図3の○印であり, Ω_2 にあまりよらず約1.6である。種々のABCを用いて計算した値も図3に示してある。今の模型で $a_0 = 20 \text{ \AA}$, $b = 20 \text{ \AA}$ とした値は, 実験

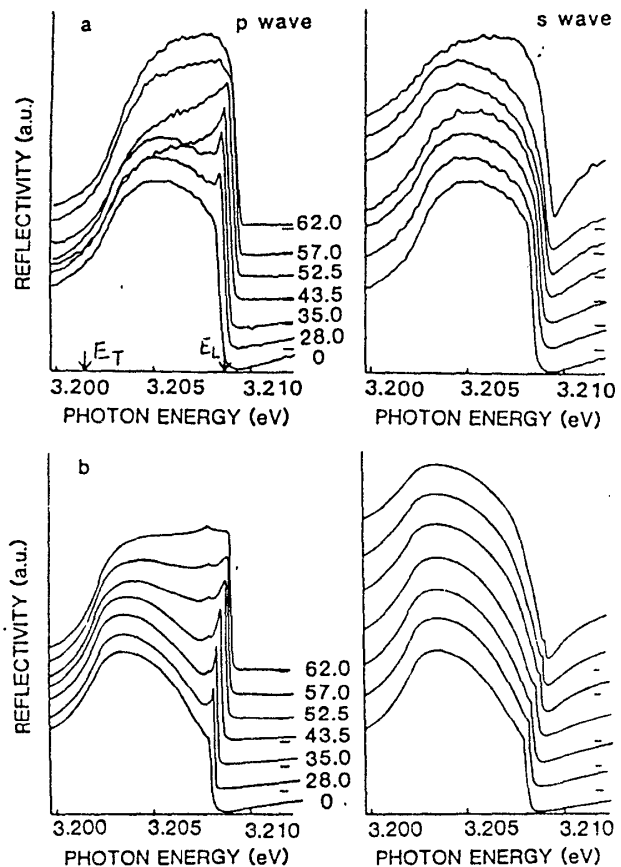


図2. 斜入射反射スペクトル [a. 実験, b. 理論]

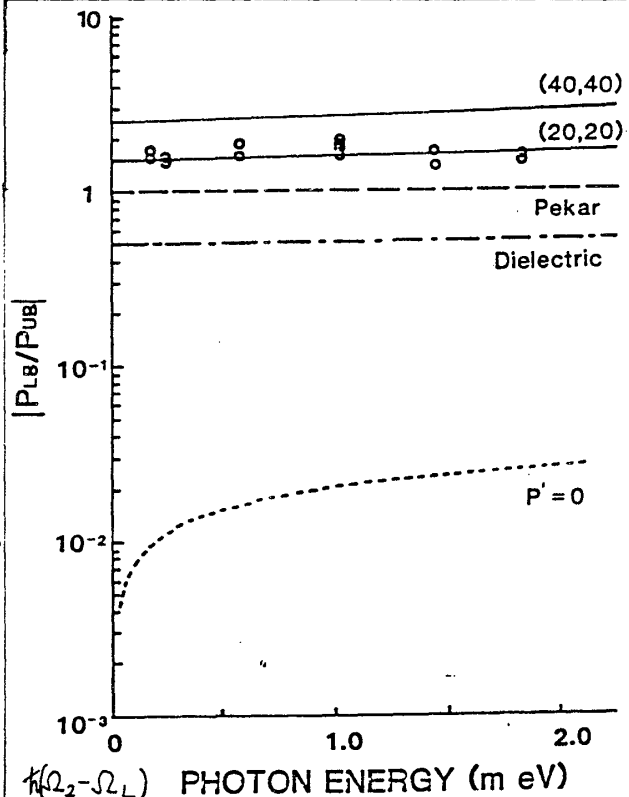


図3. 誘導吸収から求めた振幅比, ○実験

値と極めてよく一致する。他のABCの値は実験値から外れている。dead layer 模型も、 $P_{ex}(d)=0$ であるから $|P_{LP}|/|P_{UP}|=1$ である。このように、CuCl では2つの実験の結果とともに $a_0=20 \text{ \AA}$, $b=20 \text{ \AA}$ とした今の模型でよく説明できた。桑田-長次は Ω_1 吸収を偏光面回転を利用して測定したが⁷⁾、その結果も今の模型に近い。パラメータ値は CuCl の α_0^* の3~4倍であり、きれいな表面に対する値と受取りうる。筆者らの模型による斜入射偏光反射スペクトルの解析は、簡便で精度の良いABC決定法である。この線に沿った研究は、CdS についてもなされつつある。

§4. 表面のある系のポラリトンの量子化⁸⁾

垂直入射 ($k_{\parallel}=0$) の場合に話を限り、ベクトルポテンシャルと P_{ex} からなる2成分場を ψ としよう。 ψ は真空-結晶系の規準モード $\psi_i(\omega)$ を用いて (i はモード指定)

$$\psi = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \sum_i [c_i(\omega) \psi_i(\omega) + c_i^\dagger(\omega) \psi_i^*(\omega)] \quad (14)$$

と展開できる。全系のエネルギーは

$$H = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \frac{\omega}{2} \sum_i [c_i(\omega) c_i^\dagger(\omega) + c_i^\dagger(\omega) c_i(\omega)] \quad (15)$$

と表わされ、 $c, c^\dagger$ に対するハイゼンベルグ運動方程式を要請すれば、量子化条件は

$$[c_i(\omega), c_j^\dagger(\omega')] = 2\pi \delta(\omega - \omega') \delta_{i,j} \quad (16)$$

となる。これが量子化の筋道である。上の議論の問題点の一つは $\psi_i(\omega)$ の正規直交性である。 ψ -場に対する運動方程式に対応して定義された内積を用いると、励起子表面散乱が弾性的であれば

$$\langle \psi_i(\omega), \psi_j(\omega') \rangle = 2\pi \delta(\omega - \omega') \delta_{i,j} \quad (17)$$

となる。規準モードの漸近形は

$$\psi_i = N_i [\hat{\phi}_i + \sum_j S_{ji} \phi_j] \quad (18)$$

と書ける。 $i=0$ は真空、 $i=1$ はUP、 $i=2$ はLPに対応し、 ϕ_i は各4ヤネルの外向平面波、 $\hat{\phi}_i$ は入射平面波。 S_{ji} は電場散乱振幅で、マクスウェル境界条件とABCにより定まる。規格化因子 N_i は、 ϕ_i のエネルギー束を ϵ_i とし、 $N_i = \sqrt{\omega/2\epsilon_i}$ と選べばよい。

以上の枠組を用いて、ポラリトンの諸量子過程を記述できる。例えば、Brillouin散乱では、真空から光子が入射し、 i -ポラリトンになり、フォノンとの相互作用で j -ポラリトンに転化し、真空中に出て来た光子を観測する。フォノン散乱は $\psi_0(\omega)$ から $\psi_j(\omega)$ への散乱と考えられる。 ψ_j において真空中での光子観測確率振幅は $(N_j'/N_0') S'_{0j}$ であるから (真空中光子の規格化因子は N_0')、全過程の確率振幅は

$$(N_j'/N_0') S'_{0j} N_j' (\hat{\phi}_j(\omega') | H_{int} | \phi_i(\omega)) S_{i0} N_0 \quad (19)$$

となる。相反条件 $(N_i/N_j) S_{ji} = (N_j/N_i) S_{ij}$ が成立つから、上式は

$$N_0' S'_{j0} (\hat{\phi}_j(\omega') | H_{int} | \phi_i(\omega)) S_{i0} N_0 \quad (20)$$

と書換えられる。これは $\psi_0(\omega)$ から $\psi_0^*(\omega')$ への散乱振幅に等しい。こうして、この場

合の歪波ボルン近似⁸⁾の意味も明らかになった。散乱微分断面積から古典論的考察と対応することも確かめられている。⁹⁾

最後に、ポラリトンの量子性に関する興味ある実験を紹介しよう。⁵⁾ 桑田-長沢は、 Ω_2 光で励起したポラリトンの Ω_1 光偏光回転スペクトルを測定した。(図4のd)。 L' 帯は、試料の裏面反射とLPのからんだ効果による。 Ω_1 を各吸収帯に固定しておいて、同じ波長域の強い Ω_3 光を照射してポラリトンを励起分子へ波上げ¹⁰⁾、 Ω_1 吸収に対する効果をしらべた。驚いたことに、どの吸収帯で観測しても同じ形状の Ω_3 スペクトルが得られた(図4のa-c)。すなわち、 Ω_3 でUPを波上げると、UP吸収はもちろん減るが、同時にLP吸収も減る。逆も起る。さらに、 Ω_2 光の反射率を測定すると、 Ω_3 光が吸収帯と一致した時は反射率も減る。以上の結果は、量子論によれば無理なく理解できる。 Ω_2 光は ψ_0 モードを励起している。このモードの光子が Ω_3 光によって消されるならば、どのようにして消したかには無関係に、すべての4セネルの光強度が減少する。対応したことを古典論で考えたのではうまく行かない。しかし、この実験が本当に量子性を示しているものかどうかは、もっと立入った、例えばポラリトンと反射光との相関を調べるような研究が必要であらう。

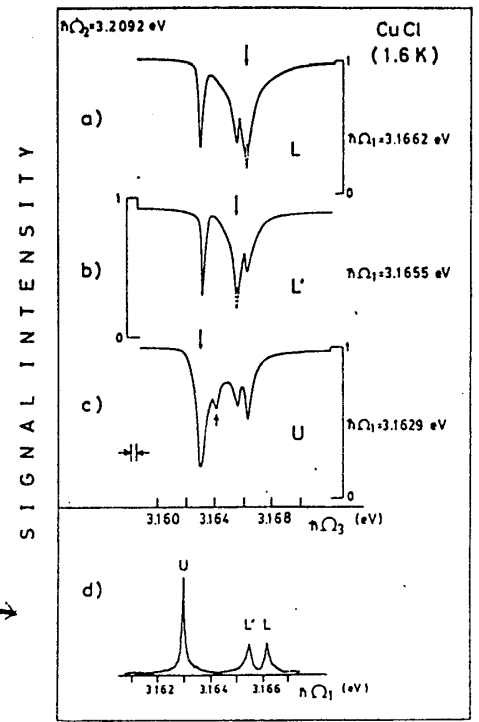


図4. Ω_3 光による Ω_1 吸収の変化

[参考文献]

- 1) ポラリトンおよびABCに関する最近の総合報告としては, "Exciton", ed. E. I. Rashba, M. D. Sturge, North Holland, 1982年, 中の諸報告, 特に J. L. Birman, p. 27 を参照。
- 2) S. Inoue and M. Nakayama, in preparation. なお, 中山正敏 固体物理, 15 (1980) 527 に予備的解説あり。在来のABCに関する文献についてはこの解説を参照されたい。
- 3) Y. Segawa et al. submitted to Phys. Rev.
- 4) M. Nakayama, Solid State Commun., 45 (1983) 821
- 5) M. Kuwata and N. Nagasawa, Solid State Commun. to be published
- 6) A. D'Andrea and R. Del Sole, Phys. Rev., B25 (1982) 3714.
- 7) M. Kuwata and N. Nagasawa, to be published.
- 8) R. Zeyher, C.-S. Ting, and J. L. Birman, Phys. Rev., B10 (1974) 1725
- 9) 松下貢, 私信。