

励起子輻射緩和理論：弱閉じ込めとバルクとの境界

馬場 基彰^{A,C}, 石原 一^{B,C}

^A 大阪大学大学院 基礎工学研究科, ^B 大阪府立大学大学院 工学研究科, ^C CREST-JST

Radiative relaxation theory of excitons: weak-confinement to bulk crossover

Motoaki Bamba^{A,C}, Hajime Ishihara^{B,C}

^A Graduate School of Engineering Science, Osaka University,

^B Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ^C CREST-JST

We have obtained resonance frequency and radiative decay rate of excitons weakly confined in a CuCl thin film with thickness up to a few μm by calculating extreme values of excitons' correlation functions renormalizing the interaction with radiation field. In addition to the complicated calculation for exact extreme values, we derive an approximated equation which can reproduce them more simply and viscerally. This approximation gives an insight into the behavior of polariton modes in the weak-confinement to bulk-like region; the velocity of radiatively decaying excitons looks faster than the group velocity due to an uncertainty of polariton wavenumber in the film. Furthermore, since the velocity can not exceeds the light velocity, there exists a weak-confinement to bulk crossover where polariton modes split into upper- and lower-branch modes.

1 はじめに

良質な非線形信号を得るためには位相緩和よりも高速な輻射緩和が望ましく、閉じ込め系における励起子の輻射緩和に関して理論的にも実験的にも古くから研究が行われている [1–8]。弱閉じ込めの場合、長波長近似が成り立つような結晶サイズまでは、結晶全体にコヒーレントに広がった励起子重心運動に起因する超放射効果により、最低励起子準位の輻射緩和率が結晶サイズに比例して増大することが知られている [1–5]。しかし、長波長近似が破綻するサイズになると、最低準位の緩和率は逆に減少していき、図 1 のように結晶サイズの増大とともに、高準位の輻射緩和率が徐々に共鳴的に増大するという振舞いを示す [6–8]。これは光の波動と励起子重心運動との位相関係から理解することができ、結晶サイズすなわち相互作用

用長の増大に伴い、輻射緩和率のピーク値も増大していく。しかし、バルクの極限では本来輻射緩和は起きないはずなので、この傾向がそのまま続くとは考えられない。安食は、図形的解法により求めたスペクトル幅が、あるサイズから減少に転じ、バルクの極限ではゼロになるという、閉じ込め系からバルクまでの矛盾のない輻射幅のサイズ依存性を示すことに成功した [6]。しかし、そこでの結果が、バルクでの群速度に基づく輻射緩和時間の解釈とどう対応するや、LT 分裂内のモードの解釈など、解決すべき問題が残されていた。

本研究では、スペクトルの幅からではなく輻射緩和率を直接計算し、安食とは異なるアプローチでこの問題を再考した。最近になって改善されたアルゴリズムを用いて数値計算してみると、図 1 のように、ある膜厚 (この場合は約 2000nm) を超えると輻射緩和率のピーク値が減少し、バルクにおいては輻射緩和率がゼロになるという、やはり矛盾のない結果を得ることができる。また、ピークとなる膜厚ではポラリトンモードが存在しないという結果も得られた。本研究では、この振舞いの物理的意味を考察することで、弱閉じ込めからバルクへの移り変わりの様子を詳細に調べ、それらの間に明瞭な境界があることを示す。

2 相関関数法による輻射緩和率の計算

半古典論においては、励起子の振幅を与える自己無撞着方程式に対して外場が無くとも解が存在するという条件を課すことで、自律モードすなわ

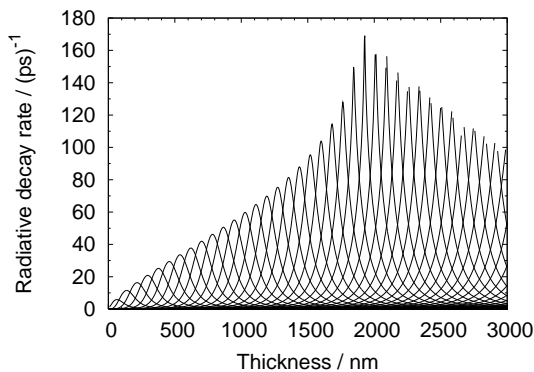


図 1: CuCl 薄膜での励起子輻射緩和率の膜厚依存性

励起子ポラリトンの共鳴振動数と輻射緩和率を求めてきた [6–9] . 一方, 緩和率を求める際には相関関数法が一般には用いられる . 本論文ではまず, 両者から導かれる値が等価であることを示す . 図 1 はこれらの方法により計算したものである .

議論を簡単にするために, 光の伝搬方向を z 軸にとり, この方向にのみ並進対称性が崩れた系を想定する . 背景の誘電率を $\varepsilon_{\text{bg}}(z, \omega)$ とし, ある有限領域に励起子重心運動が閉じ込められているとする . Maxwell 方程式から, ベクトルポテンシャル $A(z, \omega)$ に対する波動方程式は, 励起子による電流密度を $J(z, \omega)$ とすれば,

$$[(\partial^2/\partial z^2) + q^2(z)] A(z, \omega) = -\mu_0 J(z, \omega)$$

となる . ただし, $q^2(z) = \varepsilon_{\text{bg}}(z, \omega)\omega^2/c^2$. これは

$$[(\partial^2/\partial z^2) + q^2(z)] G(z, z', \omega) = \delta(z - z') \quad (1)$$

を満たす Green 関数 $G(z, z', \omega)$ を用いて

$$A(z, \omega) = A_0(z, \omega) - \mu_0 \int dz G(z, z', \omega) J(z', \omega) \quad (2)$$

と書き直すことができる . $A_0(z, \omega)$ は入射光の振幅である . 一方, 輻射場と励起子との相互作用 Hamiltonian は, 期待値 $A = \langle \hat{A} \rangle$ を与えるベクトルポテンシャル演算子を \hat{A} とすれば,

$$\hat{H}_{\text{int}} = - \int dz \hat{A}(z) J(z) \quad (3)$$

と書ける . 線形応答理論によれば, 期待値 A は (2) と全く同様に表され, その際には $G(z, z', \omega)$ の代わりに \hat{A} に対する遅延相関関数

$$\mathcal{D}^{\text{R}}(z, z', \omega) \equiv -i \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} \times \Theta(t-t') \langle [\hat{A}(z, t), \hat{A}(z', t')] \rangle$$

が用いられる (Θ は Heaviside ステップ関数) . すなわち, $\mathcal{D}^{\text{R}}(z, z', \omega) = \mu_0 \hbar G(z, z', \omega)$ の関係がある [10] . 一方, \hat{A} に対する因果相関関数は, 時間秩序演算子を T として,

$$\mathcal{D}(z, z', \omega) \equiv -i \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} \times \langle \text{T} \hat{A}(z, t) \hat{A}(z', t') \rangle$$

と書けるが, 光の振動数 $\omega > 0$ が系の固有振動数付近にあれば, $\mathcal{D}(z, z', \omega) \sim \mathcal{D}^{\text{R}}(z, z', \omega)$ が成り立つ . なぜなら, どちらも $e^{i(\omega - \hat{H}_0/\hbar)(t-t')}$ を含

む項と $e^{i(\omega + \hat{H}_0/\hbar)(t-t')}$ を含む項からなるが, 後者は前者に比べて小さく, 無視できるからである . これは回転波近似に対応する . よって, (1) を満たす $G(z, z', \omega)$ を求めることで, \hat{A} の因果相関関数 $\mathcal{D}(z, z', \omega) = \mu_0 \hbar G(z, z', \omega)$ が得られる .

次に励起子に対する因果相関関数を考える . 励起子の生成消滅演算子を $\hat{b}_m^\dagger, \hat{b}_m$, 重心運動波動関数を $g_m(z)$ とし, 電流密度を量子化すると

$$\hat{J}(z) = \mathcal{J} \sum_m g_m(z) \hat{b}_m + \text{H.c.}$$

となる . m は励起子の重心運動状態を表し, 相対運動については固有振動数 ω_{T} の単一状態のみ考える . 係数 \mathcal{J} の絶対値は励起子の縦横分裂との間に $\hbar\omega_{\text{LT}} = |\mathcal{J}|^2/\varepsilon_{\text{bg}}\varepsilon_0\omega_{\text{T}}^2$ の関係がある . 相互作用 (3) から, 励起子の自己エネルギーは

$$\Sigma_{m,m'}(\omega) = \omega_{\text{LT}} q_0^2 \times \int_{-\infty}^{\infty} dz dz' g_m^*(z) G(z, z', \omega) g_{m'}(z') \quad (4)$$

で与えられ, 励起子の因果相関関数は

$$S_{m,m'}(\omega) = (\omega - \omega_m)\delta_{m,m'} - \Sigma_{m,m'}(\omega) \quad (5)$$

を要素に持つ行列の逆行列から得られる (Dyson 方程式) . ω_m は重心運動エネルギーまで含んだ励起子状態の固有振動数であり, $q_0^2 = \varepsilon_{\text{bg}}\omega_{\text{T}}^2/c^2$ である . 因果相関関数の極値は励起子状態の数だけあるが, それらの実部から共鳴振動数が, 虚部から輻射緩和率が得られる . この極値の計算は半古典論での自律モードの計算と全く等価であり, 半古典論から導かれる共鳴振動数と輻射緩和率が尤もらしい値であることを意味している .

図 1 では CuCl 薄膜を想定し, 外側の誘電率を CuCl の背景誘電率 $\varepsilon_{\text{bg}} = 5.59$ に等しいとした . 励起子重心運動としては表面でゼロとなる正弦波を想定し, その有効質量は自由電子の 2.3 倍, バンド端における固有エネルギーは $\hbar\omega_{\text{T}} = 3.2022$ eV, 縦横分裂は $\hbar\omega_{\text{LT}} = 5.7$ meV とした .

3 極値の近似解

上記の手法で極値を求めようとすれば複雑な数値計算が必要となるが, ここでは自己エネルギー (4) を近似することによって, 直感的で単純な表式を導く . 議論を簡単にするため, 重心運動エネルギーは微小と見なし, 考慮しないことにする .

均質媒質の場合, 規格化長を L とし (1) を

Fourier 変換すれば，Green 関数の波数表示が

$$G_{k,k'}(\omega) = \frac{1}{L} \int_{-\infty}^{\infty} dz dz' e^{-ikz} G(z, z', \omega) e^{ik'z'} \\ = \frac{\delta_{k,k'}}{(q + i\delta)^2 - k^2} \quad (6)$$

のように対角的になることが分かる．同様の対角化を目指し， $\Sigma_{m,m'}(\omega)$ も波数で表示してやると，

$$\Sigma_{m,m'}(\omega) = \omega_{\text{LT}} q_0^2 \sum_k \frac{g_{m,k}^* g_{m',k}}{(q + i\delta)^2 - k^2} \quad (7)$$

となる．ただし，

$$g_{m,k} = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-ikz} g_m(z)$$

は励起子波動関数を Fourier 変換したものである．波数 k は $2\pi/L$ の間隔で密に詰まっているのに対し，膜厚 d の励起子重心運動のモードは $2\pi/d$ の間隔でしか存在しないので，明らかに後者のほうが状態数が少なく， $\{g_{m,k}\}$ はユニタリ行列にはならない．すなわち，直交性

$$\sum_k g_{m,k}^* g_{m',k} = \int_{-\infty}^{\infty} dz g_m(z) g_{m'}^*(z) = \delta_{m,m'}$$

は保たれるが，励起子重心運動が $-d/2 < z < d/2$ の領域に閉じ込められていると考えれば，

$$\sum_m g_{m,k}^* g_{m,k'} = \frac{1}{L} \int_{-d/2}^{d/2} dz e^{i(k-k')z} \\ = \frac{d \sin[(k-k')d/2]}{L (k-k')d/2} \quad (8)$$

となり，完全ではないことが分かる．

そこで，以下のような近似により自己エネルギーを対角化する．関数 $\sin(x)/x$ は $|x| \ll 1$ であれば $\sin(x)/x = 1$ と見なすことができる．よって k と k' が等しいという条件を $|k-k'| \ll d^{-1}$ に緩めてやれば，(8) を

$$(L/d) \sum_m g_{m,k}^* g_{m,k'} \sim \delta_{k,k'} \quad (9)$$

と見なすことができ，擬似的な完全性を持たせることができる．これは波数に d^{-1} 程度の不確定性を認めるということなので，(7) における k を $k - i\alpha/d$ に置き換えることでそれを表現し，考慮する状態数が減少したことにより総和 \sum_k を $(L/d) \sum_k$ と書き直す．無次元量 α の物理的意味は後で考察する．結局，自己エネルギー (7) は

$$\Sigma_{m,m'}(\omega) = \frac{L}{d} \sum_k \frac{\omega_{\text{LT}} q_0^2 g_{m,k}^* g_{m',k}}{(q + i\delta)^2 - (k - i\alpha/d)^2}$$

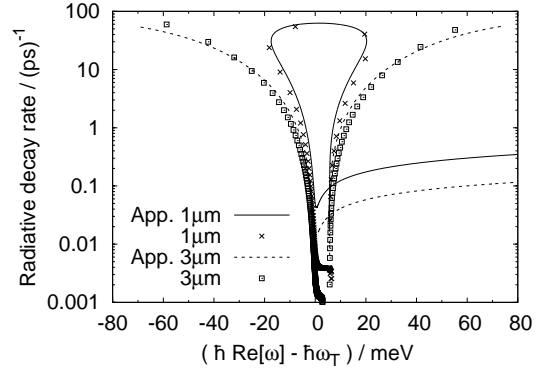


図 2: 輻射緩和率と共鳴振動数の関係．膜厚 $1 \mu\text{m}$ と $3 \mu\text{m}$ に対する厳密解を点で， $\alpha = \pi$ として計算した近似解を線で示した．

と書き換えられ，擬似的に導入した完全性 (9) を考慮すれば，(5) を対角化することができ，

$$S_{k,k'}(\omega) = \sum_{m,m'} g_{m,k} S_{m,m'}(\omega) g_{m',k}^* \\ = \delta_{k,k'} \frac{d}{L} \left[\omega - \omega_T - \frac{\omega_{\text{LT}} q_0^2}{(q + i\delta)^2 - (k - i\alpha/d)^2} \right]$$

となる．よって，極値 ω が満たすべき式は

$$\omega = \omega_T + \frac{\omega_{\text{LT}} q_0^2}{(q + i\delta)^2 - (k - i\alpha/d)^2}$$

であり，この式は $\omega \sim \omega_T$ とすれば，

$$\frac{c^2 (k - i\alpha/d)^2}{\omega^2} = \varepsilon_{\text{bg}} + \frac{\varepsilon_{\text{bg}} \omega_{\text{LT}}}{\omega_T - \omega - i\delta}$$

と書き換えることができる．右辺第 2 項は励起子による感受率を表すことから，この方程式はバルクに対する分散関係式と全く同じ形式をしており，波数 k を $k - i\alpha/d$ に置き換えてやることで有限膜厚におけるポラリトンモードを表現できることを意味している．

図 2 に，膜厚 $1 \mu\text{m}$ と $3 \mu\text{m}$ に対して厳密に計算した輻射緩和率と共鳴振動数の関係を点で， $\alpha = \pi$ として計算した近似解を線で示した．輻射緩和率の増加に伴い，低振動数側にシフトする状態は下枝ポラリトンに，高振動数側は上枝ポラリトンに対応する． $\alpha = \pi$ という値自体に特別な意味はないが，高速に輻射緩和する状態を良く再現していることが分かる．また， $1 \mu\text{m}$ では上枝・下枝ポラリトンが繋がっているのに対し， $3 \mu\text{m}$ ではバルクと同様に分離している．この不連続性が，図 1 においてポラリトンモードが輻射緩和率のピークで存在しなかったことに対応し，弱閉じ込めとバルクとの明瞭な違いを表している．

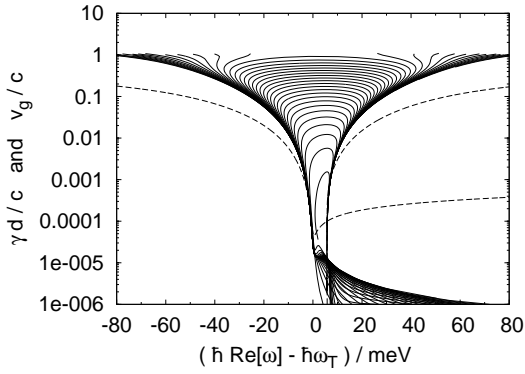


図 3: 輻射緩和率と膜厚の積を共鳴振動数に対してプロットした。膜厚を $3 \mu\text{m}$ まで連続的に変化させている。破線はバルクにおける群速度を表す。

4 輻射緩和率の膜厚依存性

膜厚 d を群速度 v_g で通過する時間は d/v_g なので、直感的には輻射緩和率が v_g/d に比例すると考えられる。膜厚が比較的厚く、波数 k が共鳴 $(\epsilon_{\text{bg}})^{-1/2}\omega_T/c$ から十分離れている場合を考え、 $\text{Re}[\omega] \gg |\text{Im}[\omega]|$, $k \gg \alpha/d$ とする。このとき、群速度を $v_g = (\partial/\partial k)\text{Re}[\omega]$ と定義すれば、輻射緩和率は近似的に $\gamma = -\text{Im}[\omega] = \alpha v_g/d$ と表され、輻射緩和率は v_g/d の α 倍となる。

図 3 は、厳密に計算した各モードの $\gamma d/c$ と共鳴振動数 $\text{Re}[\omega]$ の関係を、膜厚を連続に変化させながらプロットしたものである。破線はバルクにおける群速度 v_g/c を表している。上枝・下枝ポラリトンを繋げている部分や輻射緩和率が極端に小さい場合を除き、曲線がきれいに重なっていることが分かる。すなわち、同じ振動数における輻射緩和率は膜厚に反比例する。ただし、輻射緩和率が極端に小さい場合は群速度よりも遅く ($\alpha < 1$)、それ以外の場合は群速度よりも高速に緩和しているように見える ($\alpha > 1$)。

そもそも α は、ポラリトンの波数の不確定性を α/d で与えるものであった。輻射緩和率が極端に小さい場合、ポラリトンモードは裸の励起子状態と何ら変わりがなく、波数の不確定性が小さい ($\alpha < 1$) のは当然と言える。また、ポラリトンが表面に到達しても、光との相互作用が弱いため、光として放出されるのに時間が掛かるとも解釈できる。逆に相互作用が強い場合は、複数の励起子準位に確率振幅が広がるために、波数の不確定性が大きくなると考えられる ($\alpha > 1$)。よって、輻射緩和率が v_g/d よりも大きくなるのは、ポラリトンの集合全体が群速度よりも速く膜から放出

されるのではなく、波数の広がりによってパルスが伝搬に伴って空間的に広がり、パルスの振幅のピーク値が減少するためと解釈できる。

一方、図 3 から、励起子の見かけ上の伝搬速度 γd が光速 c を超えないことが分かる。同じ振動数における輻射緩和率は極端な場合を除き膜厚に反比例して減少するが、上枝・下枝ポラリトンが繋がる $\text{Re}[\omega] \sim \omega_T$ では逆に増大していく。しかし、その増大がいつまでも続くわけではなく、 γd が c に達するとモードが存在せず、バルクと同様に上枝と下枝が分離する。よって、図 1 に見られたように、共鳴膜厚における輻射緩和率は、ある膜厚 (ここでは約 2000nm だが、外部の誘電率によって大きく変化する) までは膜厚とともに増大するが、そこを超えると逆に減少していき、ピークにモードが存在しなくなる。

5 まとめ

励起子相関関数の極値から、薄膜における励起子の共鳴振動数と輻射緩和率を計算し、それらの膜厚依存性を近似式を用いて再現した。同じ振動数に対する輻射緩和率は、極端な場合を除き、膜厚に反比例して減少するが、その見かけ上の伝搬速度は群速度よりも大きくなる。この振舞いは、近似式を導く際に導入したポラリトンの波数の不確定性から説明できる。一方、共鳴条件を満たす膜厚において励起子の輻射緩和率は極大値をとり、そのピーク値は膜厚とともに増大するが、ある膜厚以降は逆に減少していく。これは、見かけ上の伝搬速度が光速を超えないことから理解することができ、弱閉込めとバルクとの明瞭な境界を表している。

- [1] Y. C. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **10**, 344 (1974).
- [2] E. Hanamura, Phys. Rev. B **38**, 1228 (1988).
- [3] A. Nakamura *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 8585 (1989).
- [4] T. Itoh *et al.*, J. Lumin. **45**, 29 (1990).
- [5] T. Takagahara, Phys. Rev. B **47**, 16639 (1993).
- [6] H. Ajiki, J. Lumin. **94-95**, 173 (2001).
- [7] H. Ishihara *et al.*, phys. stat. sol. (a) **190**, 849 (2002).
- [8] M. Ichimiya *et al.*, phys. stat. sol. (b) **243**, 3800 (2006).
- [9] K. Cho: *Optical Response of Nanostructures: Microscopic Nonlocal Theory*, (Springer, 2003).
- [10] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (Dover, 1975), chap. 6.