

励起子逆系列発光による励起子分子波動関数の決定と マルチチャンネルダブルロックインによる単一粒子・2次元分光

徳永英司（分光解析グループ）

概要

バルクCuCl結晶で、励起子分子から励起子励起状態とそのポラリトン分枝への光学遷移による極微弱な発光系列を観測した（励起子ポラリトン逆系列発光）。始状態の励起子分子波動関数と終状態ポラリトンを厳密に扱って、逆系列発光と分子波動関数を関係づける分子の輻射緩和過程の理論式を導いた。これにより多成分ポラリトンの励起子成分を実測し、分子波動関数の高次励起子成分の符号と絶対値を決定した。実験値と矛盾のないように電子格子相互作用を取り入れた厳密な分子と励起子の波動関数の理論計算を行い、分子波動関数を高精度で決定した。

128チャンネルダブルロックインアンプとその分光システムを開発した。このシステムを用いれば、量子点を初めとする単一ナノ粒子レベルの非線形吸収分光が、ランプ光源を用いた弱励起条件下で可能になる。

1. 励起子逆系列発光による励起子分子波動関数の決定 はじめに

最も簡単な原子である水素原子のエネルギーレベル、波動関数の解明は、今世紀の初めに量子力学が建設される際に量子力学が目ざましい成功を収めた例の一つとしてよく知られている。ところが最も簡単な分子である水素分子について、その基底状態の波動関数が正確に求まるまでにそれからほぼ半世紀を要した[1]。水素原子、水素分子の理解が、あらゆる原子、分子のエネルギーレベル、結合状態の理解の基礎になっているのは周知の通りである。固体結晶（絶縁体、半導体）中でも、水素原子と水素分子に対応して、伝導帯と価電子帯に励起された電子と正孔がクーロン力で束縛した状態である励起子と、励起子が2つ束縛した状態である励起子分子[2]が存在する。励起子については水素原子モデルで近似的に表せるがすべての物質で近似がよいわけではなく、励起子分子の波動関数については、未だに解明されていない[3]。その理由は、理論的には、水素分子の場合と異なり正孔も自由に動けるためにはるかに難しい4体問題であること、電子と正孔は実際には結晶格子中での励起状態であり、単純な荷電粒子と見なすのは近似にすぎないことなど、多くの困難な問題があるためである。実際には、4体の任意質量の荷電粒子の束縛状態については、少数多体問題として計算方法の進歩とともに近年精度の高い結果が得られつつある[4]。ただし、4体以上の束縛状態で実験と厳密に比較されて一致を見ているのは、水素分子を始めごく限られた真空中の粒子の例だけであり、励起子分子の物理はこれら真空中の多体粒子で行われているレベルの精密科学の域には達して

いない。実験的には、次に触れるように励起子分子について得られているデータが限られていることがその進展を阻んでいる。

励起子分子の水素分子との違いは、構成する2つの励起子のうち、1つが電子正孔輻射再結合して光となり、一つの励起子を残して崩壊することである。この過程により、励起子分子の寿命は典型的には 10^{-10} 秒程度である。実験的に分子を観測する手段は、1s励起子を残して束縛エネルギー分だけ低エネルギーにシフトした発光（M発光）を観測することにほぼ限られている。励起子分子はいろいろな半導体、低次元系（量子井戸、量子点）で観測されているが、実験的に得られているパラメーターは束縛エネルギーのみで、ごく一部について1s励起子への遷移の振動子強度が評価されているに過ぎない。これは、水素分子について束縛エネルギーだけでなく、分極率、磁化率、四重極モーメント、励起状態エネルギーなど、いろいろな実験パラメーターが得られ、理論と比較されているのと対照的である。

上記の分子の輻射モデル、すなわち分子が励起子と光子に分裂するという描像は、現象を単純化している。実際にはバルク結晶中では励起子と光子は異なる状態として存在できず、強く相互作用して新たな固有状態を作り、励起子ポラリトンとなる。従って分子の輻射緩和は厳密には分子が2つの励起子ポラリトンに分裂する過程として扱わなければならないが、このときの発光強度と次に述べるポラリトン波動関数の関係は検証されていない。励起子ポラリトンの量子力学的基礎は約40年前にHopfieldによって構築され[5]、最近厳密な波動関数が求められたばかりである[6]。ポラリトン波動関数は波数がゼロに近いところ以外では、光子成分と励起子成分を表すHopfield係数によって光子と励起子の線形な重ね合わせとして記述できる。ポラリトン分散曲線は数多くの実験事実によって理論に厳密に従うことが検証されているが、分散曲線はポラリトンの古典論からも導けるもので、ポラリトンの量子論の帰結であるHopfield係数については、ポラリトン物理の基礎にも関わらず明確な実験的観測はない。

量子点中での電子正孔対は、有限の体積に閉じこめられているため互いにクーロン力が働き、その振る舞いは境界条件下での励起子、励起子分子（多励起子状態）として理解される。また、量子井戸中の励起子を微小共振器に閉じ込めた光と共鳴的に相互作用させてその物性をコントロールする研究も盛んであるが、これは励起子ポラリトンに他ならない。これらの問題を理解するためには、まず境界のないバルクでの励起子-励起子（励起子分子）相互作用、励起子-光子（ポラリトン）相互作用を解明する必要がある。本研究では、これらの現状を踏まえ、励起子分子波動関数と励起子分子-ポラリトン間遷移のメカニズムの解明、さらにはポラリトンの量子論の検証まで視野に入れて、バルクCuCl結晶を用いて分光研究を行った。

研究の内容

CuClは最低励起子状態に縮退がなくバンド構造が等方的で簡単のため、励起子、励起子分子の物理を研究するために理想的な試料である。励起子分子、励起子ポラリトンについては質量ともに古くから最も多くの研究がなされていて、この分野の発展に中心的役割を果たしてきた[7]。実験には、市販の粉末試料を真空蒸留、ゾーンメルティング法により精製し気相成長させた薄片CuCl単結晶（厚さ約 $20\mu\text{m}$ ）を用いた。この試料について、二光子共鳴励起により励起子分子を波数 $K_m=2k_0(=0.89\times 10^6\text{ cm}^{-1})$ に励起したときの発光スペクトルが図1(a)で、よく知られた M_{1s} 発光の低エネルギー側に励起レーザーエネルギーについて高次励起子(2s, 3s, 4s)と対称にごく微弱な(M_{1s} の1/10000)発光列、 M_{2s} , M_{3s} , M_{4s} , $M_{\infty s}$ が観測された。これは、図2のように分子が励起子励起状態に輻射緩和するときの発光（励起子逆系列発光）である。励起子分子の発見[2]以来30年以上たつが、励起状態への遷移の観測はこれが初めてである。これまで観測できなかった理由は、試料の質が悪く不純物発光に隠れていたこと、 M_{1s} 発光に対して強度が4桁も弱く検出限界以下であったことなどが挙げられる。本プロジェクトで検出できた理由は、まず高純度の試料を用いたこと、そして高感度のCCD検出器を用いたことである。励起子逆系列発光は分子波動関数が高次励起子波動関数を成分として持つことを意味していて、その強度比は分子波動関数の構造の直接的な情報を与えている。このような信号は水素分子では得られないことに注意してほしい。

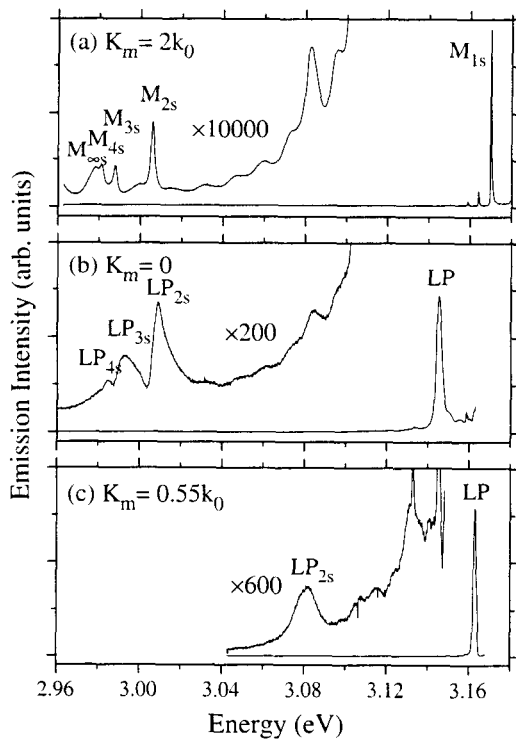


図1 (a)ピコ秒Tiレーザー(3.186eV)で二光子共鳴励起された波数 $K_m=2k_0$ の励起子分子からの励起子逆系列M発光
(b)(c) 2色の同期ピコ秒レーザーで $K_m=0$ 付近に波数選択励起された分子からのポラリトン逆系列LP発光

励起子逆系列発光と励起子分子波動関数

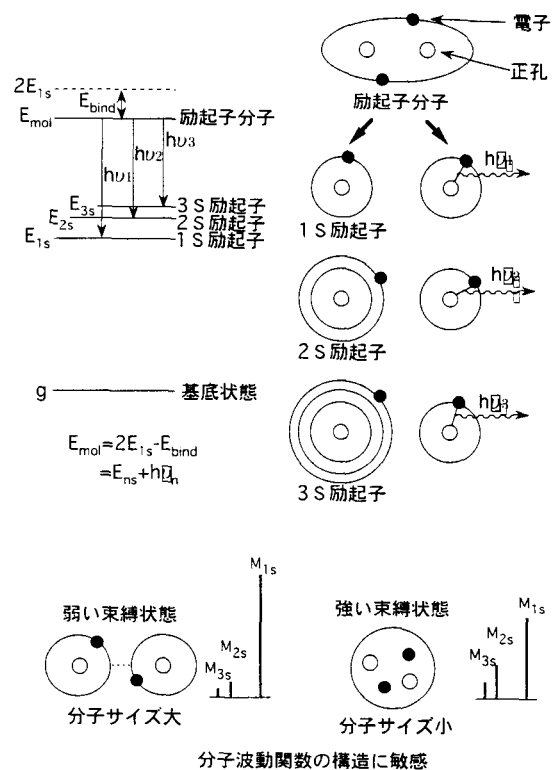


図2 逆系列発光のエネルギー準位図と分子波動関数との関係

実際の分子の発光過程は励起子分子と励起子ポラリトンの分散曲線上で図3のようになっている、2台の波長可変のパルスレーザーを同期させ、対向入射することでいろいろな運動量（波数）の分子を生成し、波数 $K_m=0$ から $0.3(\times 10^6 \text{ cm}^{-1})$ までの低波数の分子を生成してその逆系列発光 (LP_{ns}) を観測したのが図1(b)(c)である。図1(a)の高波数 ($2k_0=0.89 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$)の分子からの逆系列M発光と比べてエネルギー位置、強度比、発光の幅が異なる。図3に示すように、 M_{ns} 発光の場合はほとんど光子とカップルしていない励起子励起状態への輻射緩和に伴う発光だが、 LP_{ns} 発光は光子とカップルした励起子励起状態ポラリトンへの緩和による。従って、逆系列発光の分子の波数依存性は、分子の波動関数のみならず、終状態の高次励起子ポラリトンの性質も反映している。分子の励起子ポラリトンへの緩和過程の理論は、このすべての実験結果を矛盾なく説明できなくてはならない。しかし、既存の理論は包絡波動関数近似を用いていて分子から基底状態励起子 (1s励起子) への遷移しか説明できないため、バイポラリトンモデル[8]に基づいて分子の波動関数と逆系列発光を結びつける厳密な理論式を新たに導出した。この理論によれば、分子の波動関数 Γ は励起子固有関数 ϕ_i を用いて

$$\Gamma(\mathbf{R}, r_1, r_2) = \sum_{ij} \sum_{\mathbf{k}} C_{ij}(\mathbf{k}) \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

と展開できる（分子の波動関数は4体の波動関数であるため4つの位置ベクトルで表せる12変数の関数だが、並進運動を除いた内部波動関数は9変数となる）が、このとき分子が2つのポラリトンに分裂するときの遷移強度は、

$$I(K_m, E_1) \propto \rho \left| \sum_{ij} B_i(k_1) B_j(k_2) W_{ij} C_{ij} \right|^2$$

と表せる[9]。ここで、 K_m は分子の波数、 k_1 と k_2 は終状態ポラリトンの波数、 E_1 は観測ポラリトン(k_1)のエネルギー、 ρ は終状態ポラリトン状態密度、 $B_i(k_1)$ はHopfieldの理論を高次励起子ポラリトンを含むように拡張して得られたポラリトン波動関数の*i*番目の励起子成分の振幅、 W_{ij} は励起子間相互作用エネルギー、 C_{ij} は分子波動関数のうち*i,j*番目の励起子波動関数の積の成分である。すなわち、分子が2つのポラリトンに分裂するときの

励起子分子の2つの励起子ポラリトンへの緩和過程

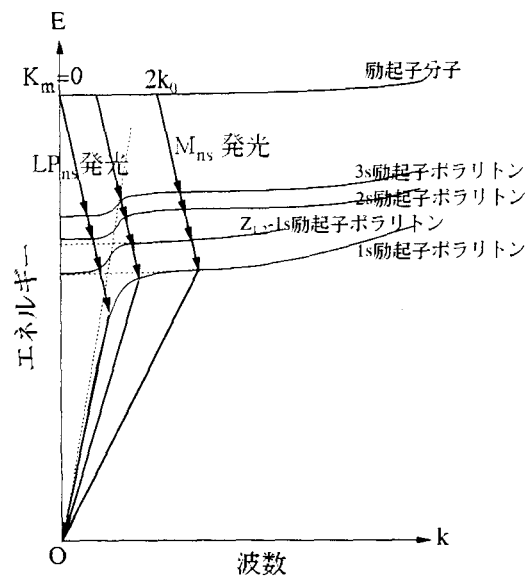


図3 CuClの励起子分子・励起子ポラリトンの分散曲線と分子の波数による発光過程の違い。点線はカップルする前の光子と励起子の分散曲線で、点線の交点に近いほどポラリトンカップリングが強い。

遷移強度は、始状態の分子が(高次)励起子波動関数の積の重ね合わせ ($C_{ij} \phi_i \phi_j$)、終状態のポラリトンが光子と(高次)励起子の重ね合わせ($B_i \phi_i, B_j \phi_j$)であり、励起子間クーロンポテンシャル W_{ij} を介して相互作用することを反映してそれらの係数の積和の2乗に比例する。従って、逆系列発光の分子波数依存性はその各項の量子干渉効果で複雑な振る舞いを示す。図4に示すように、実験結果は定量的に理論とよい一致を示し、CuCl励起子分子波動関数の高次励起子成分の係数 (C_{ij}) の絶対値と符号を決定することができた[10]。

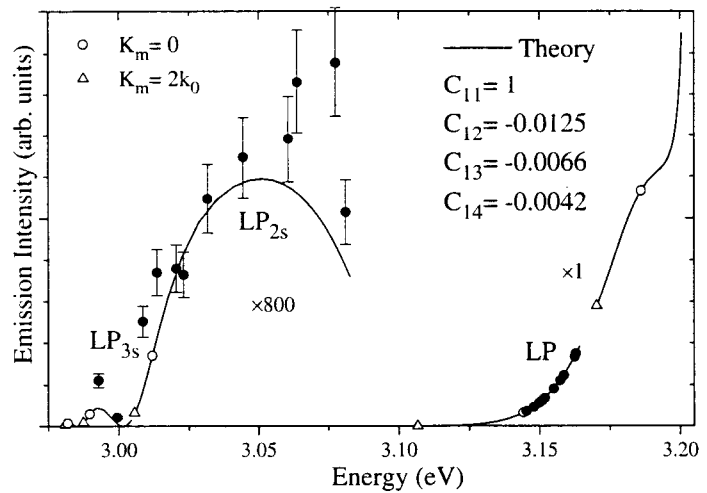


図4 M_j 発光強度比は干渉効果がなく $|C_{ij}|^2$ に比例するので、 $|C_{ij}|$ を決定できる。この結果を用いてLP発光強度 (●) を理論式と比較し、 C_{ij} の符号を決定した。理論曲線は C_{ij} の符号を調整したほかは既知の値で計算していて、フィッティングパラメータはない。

我々はCuCl励起子、励起子分子波動関数について、クーロン力のほかに半導体中の効果のうちで最も影響が大きい格子との相互作用を取り入れた厳密な計算を新潟大のグループとともにを行い、束縛エネルギー、高次励起子成分 C_{ij} ともに90%以上の一致を得た[11]。束縛エネルギーが90%一致しているだけでは、同じエネルギーを与える波動関数は無数に存在するが、 C_{ij} はより波動関数の構造に敏感な量であり[10]、こちらも一致していることから、CuCl励起子分子の基底状態波動関数が精度よく求まっていることが保証される。他の半導体については今後の検証が必要だが、理論的には本質的な困難はなく、バルク半導体の励起子分子波動関数は基底状態に関してはほぼ解明されたといつてよい。

まとめ

- 1) 分子の輻射緩和が励起子間相互作用で表せることを証明し、分子の内部波動関数と終状態励起子ポラリトンを厳密に扱った分子の輻射緩和過程の理論を確立した。
- 2) ポラリトンの量子論によれば、ポラリトンは励起子成分と光子成分により表せるが、この成分振幅をこれまで実測した例はなかった。分子の輻射緩和は自然放出過程で、あらわに終状態ポラリトンの励起子成分 B_j に依存していることから、多成分励起子ポラリトン中の励起子成分を実験的に決定し、多振動子に一般化されたポラリトンの量子論を実証した[12]。
- 3) 励起子分子波動関数の高次励起子成分の絶対値と符号を決定した。この値は束縛エネルギーよりも分子の波動関数の内部構造を敏感に反映する。これまで知られている分子の理論的変分波動関数と実験結果には大きな差があったが、半導体中での電子格子相互作用を厳密に取り入れた計算を行い、実験結果とよい一致を得た。これにより、励起子分子波動関数を決定した。

理論解析については、S.V.Nair（理論解析グループ）、A.L.Ivanov（Cardiff大）、薄倉淳子、鈴木宜之（新潟大）との共同研究である。

参考文献

- [1] W.Kolos and L.Wolniewicz, *Phys.Rev.Lett.*20, 243 (1968).
- [2] A. Mysyrowicz, J. B. Grun, R. Levy, A. Bivas, and S. Nikitine, *Phys.Lett.A*26, 615 (1968).
- [3] O. Akimoto and E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33, 1537 (1972);
M.A.Lee, P.Vashishta, and R.K.Kalia, *Phys.Rev.Lett.*51, 2422 (1983).
- [4] 鈴木宜之、薄倉淳子 日本物理学会誌54, 884 (1999)
- [5] J.J. Hopfield, *Phys.Rev.*112, 1555(1958).
- [6] A. Quattropani, L.C. Andreani, and F. Bassani, *Nuovo Cimento D*7, 55 (1986).
- [7] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, and E. Hanamura, *Excitonic Processes in Solids*(Springer, Berlin, 1986).
- [8] A.L.Ivanov, H.Haug, and L.V. Keldysh, *Phys.Rep.*296, 237 (1998).
- [9] E. Tokunaga, A.L. Ivanov, S.V. Nair, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* 59, 7837 (1999).
- [10] E. Tokunaga, A.L. Ivanov, S.V. Nair, and Y. Masumoto, *J. Lumin.* 87-89, 216 (2000); *Phys. Status Solidi B* 221, 000 (2000).
- [11] 薄倉淳子、S.V. Nair、徳永英司、舛本泰章 日本物理学会第55回年次大会概要集4
25 p RA-2 (2000)
- [12] E. Tokunaga, A.L. Ivanov, S.V. Nair, and Y. Masumoto, submitted.

2. マルチチャンネルダブルロックインによる単一粒子・2次元分光

近年顕微・近接場分光の発達により、単一粒子レベルの分光観測は普通のものとなってきたが、ほとんどの計測は発光測定にとどまり、単一粒子での（非線形）吸収分光はデモのレベルを超えていない。一方、全固体で広い波長範囲をカバーするパルスレーザー光源とCCDカメラによる吸収分光システムも普及しているが、この組合せではパルスの光子密度が大き過ぎて、単一粒子に適用しても強励起の極限しか検出できない。単一粒子の光学非線形性は弱励起極限（単一光子レベル）でも起こり、最も興味があるのはまさにその領域だが、適していない。この状況を克服して単一粒子レベルの極微弱な非線形信号を測定するため、世界で初めてのマルチチャンネルダブルロックインアンプとそれを用いた分光システムを開発した。図5にシステムの構成と仕様を示す。広帯域プローブ光を分光して励起光によって誘起された変化を128チャンネル同時にロックイン検出する。128台のDSPロックインアンプが2段に接続され、初段で51kHz-2kHz、2段目で100Hz-0.015Hzの変調成分を測定できる。検出器は、マルチアノード光電子増倍管とAPDを光強度に応じて使い分け、分光器と検出器はバンドルファイバーアレイで接続している。ダブルロックインにすることで変調周波数に同期した背景シグナル（蛍光、ポンプ光散乱、変調信号の干渉など）は除去される。このシステムにより同じ測定時間では10倍以上のS/N向上、同じS/Nではパラメータを連続的に変化して2次元分光が可能になる。例えば近年フォトンエコーを用いて電子遷移間の相関を測定する実験も盛んになりつつあるが、ごく限られたエネルギー範囲で実現しているに過ぎず、2次元NMRのように実用的なものとはなっていない。しかしこのシステムを使えば真の意味での2次元光共鳴分光も実現可能となる。単一量子点への応用では、例えば理想的な話だが量子点中の1個の励起子の有無による吸収変化スペクトルが検出できれば、基底状態の吸収スペクトルと1励起子状態の吸収スペクトルが同時に得られ、量子点の物性解明に決定的に重要な情報をもたらす。これは弱励起極限で本システムを用いてもなお挑戦的な課題だが、他の方法では困難である。

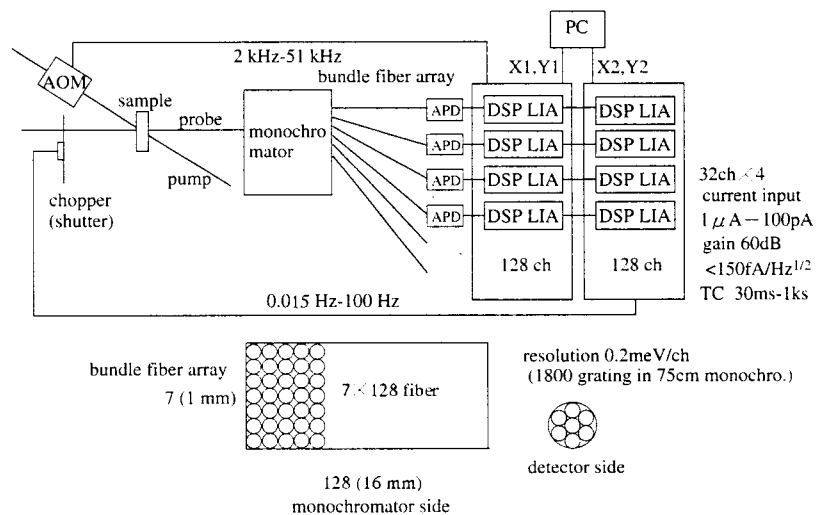


図5 128チャンネルダブルロックインによる分光システムと仕様

システムの測定限界はノイズレベルで決まる。参照信号の干渉による coherent pickup を最小限に抑え APD 回路を熱雑音が小さくなるように設計し、1時間の測定で 10^{10} - 10^{11} photons/s のプローブ光に対して 10^3 - 10^4 photons/s の雑音レベルになっている。従って量子雑音限界に近い測定が可能である。これは量子点の寿命あたり 10個/channel の光子を照射

し、 $1/10^7$ の確率で起こる散乱イベントを検知できることに相当し、単一ナノ粒子の弱励起極限の測定が実現できるレベルに達している。

図6は実験配置図で、クライオスタット中の試料に solid immersion lens を貼り付け、マクロ光学系で集光している。右下のスペクトルは青色フィルター（B480）を通した白色光プローブ光（Xeランプ）で励起したInP単一量子点の発光スペクトルである。ポンプ光（レーザー）励起の場合と同じピーク位置であることから、ポンプ光とプローブ光が同じ量子点に集光していることが確認できる。すなわち、このシステムを用いれば全ランプ光源による単一ナノ粒子の非線形分光も可能になる。

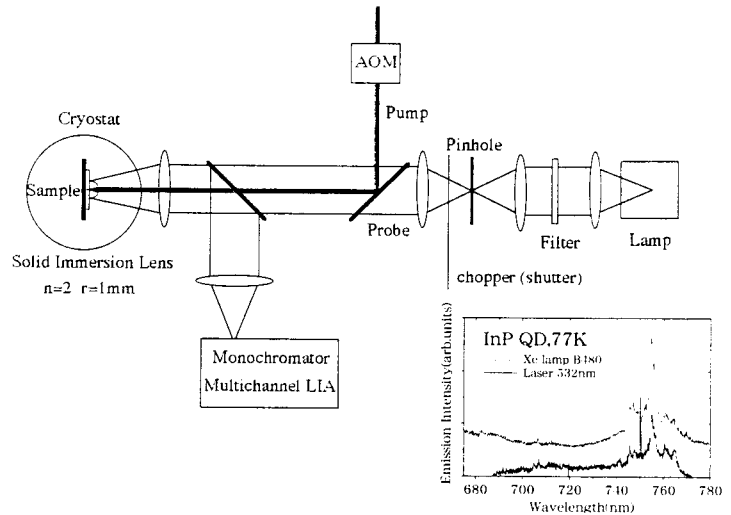


図6 ポンププローブ実験配置図とランプ励起による単一量子点発光スペクトル

図7はマクロ光学系による低密度 ($< 10 \text{ dots}/\mu\text{m}^2$) InP量子点の発光スペクトルとポンプ (Ar laser) プローブ (Xe lamp) スペクトルである。励起光強度 0.1 mW 、測定時間は5分で、検出プローブ光強度は $\sim 10 \text{ nW/ch}$ である。さらに、solid immersion lens を使って、窒素温度での単一量子点レベルに近い励起強度である $0.3 \mu\text{W}$ での信号も検出できている。白色光源が理想的な点光源でないことに起因して、プローブ光の検出効率が数%のオーダーであるのが最大のネックとなっているが、より明るい分光器を用いるなどの改良でS/Nは改善できる見込みである。さらに透過型の試料を用いて実験を行う予定で、単一量子点の吸収スペクトル、1励起状態の吸収スペクトルの測定も視野にはいつてきている。

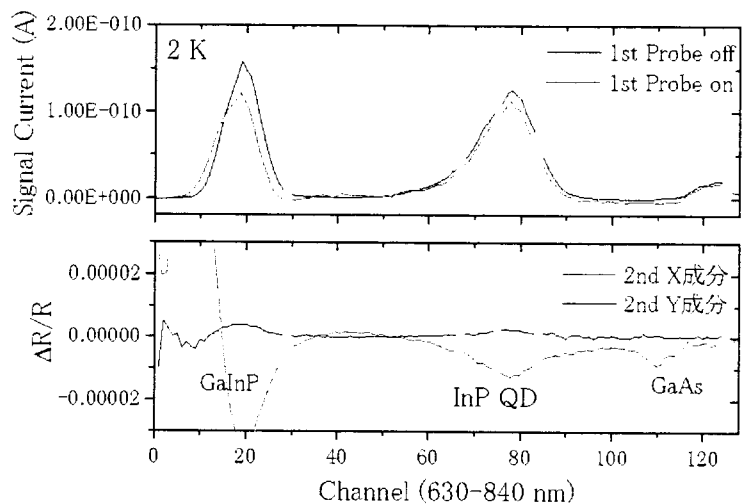


図7 低密度InP量子点のマクロ反射ポンププローブ信号。

- 上 プローブ光を照射・遮断したときの第1ロックイン出力X1。測定時間10秒。遮断しているときは発光スペクトルが測定され、照射しているときとの差が第2ロックインの出力として現れる。
- 下 反射率変化スペクトル（第2ロックイン出力X2、Y2/反射プローブスペクトル）。測定時間5分。InP量子点とともに、基板のGaAs励起子と、バリア層のGaInP励起子の信号が見えている。