

氏名・(本籍)	すずき てい いち 鈴 木 貞 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 700 号
学位授与年月日	昭 和 56 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	CuCl の励起子分子及び励起子ポラリトンに関する散乱過程 の分光学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 上 田 正 康      教 授 森 田      章 教 授 仁 科 雄 一 郎

## 論 文 目 次

1. 序 論
2. 本 論

研究目的及び結果要旨

- 2-1 CuCl 単結晶の作製
- 2-2 励起子分子を中間状態としたポラリトン・ポラリトン散乱
- 2-3 M<sub>L</sub>発光に誘導された緩和励起子分子からの発光
- 2-4 励起子分子・励起子散乱

## 論文内容要旨

近年のレーザー技術の進展に伴って、それを励起光源とした半導体の高密度励起現象の研究は、一つの大きな研究分野に成長したが、本論文のテーマである励起子分子も、その一つに数えられる。励起子分子はレーザー光等により結晶中に高濃度に生成された励起子二個が、その相互作用の結果、水素分子様の一種の素励起となった状態で、CuCl, CuBr, CdS, CdSe等の物質でこの存在が確認されている。

本研究で扱ったCuClの励起子分子に関する散乱過程の研究は、最も詳細に行なわれているものの一つであるが、これまでに波長可変色素レーザーを用いて二光子で直接励起子分子を生成し、その結果として結晶中に縦波及び横波の励起子を残すラマン線 $M_L^R$ ,  $M_T^R$ が観測されている。一方 $M_T^R$ 発光過程の終状態である横波励起子は、電磁場と結合しているため、それとの連成波であるポラリトンとしてふるまうことが知られている。ポラリトンの分散関係は近接した振動子が2個あるときは、次式で表わされる。(Two-band model)

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_\infty} \left( \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right)^{1/2} \left( \frac{\omega_1^2 - \omega^2}{\omega_2^2 - \omega^2} \right)^{1/2}$$

ただし、 $\epsilon_\infty$ はback groundの電媒定数、 $\omega_L, \omega_T$ 等は、振動子の縦波、横波のエネルギーである。

さて、従来の研究においては、すべて後方散乱配置で測定が行なわれてきたため、終状態は、このポラリトンの側面のほとんど現われない横波励起子状態であり、しかも空間分散効果のない領域への散乱であったため、ラマン線の発光エネルギーの散乱角度依存性は極めて小さなものであり、観測不可能であった。しかし、このポラリトン描像に立脚して考察すると、エネルギー及び運動量の保存則から前方散乱配置による測定を行なえば、発光エネルギーは顕著な散乱角度依存性を示すことが期待され、その解析からポラリトンの分散関係が実験的に精度よく決定される筈である。

### ① 励起子分子を中間状態としたポラリトン-ポラリトン散乱

前方散乱配置においては、二光子共鳴エネルギーのレーザー光( $\hbar\Omega_0 = 3.1861 \text{ eV}$ )を入射させたとき、後方散乱配置でみられる $M_L^R$ ,  $M_T^R$ の外にLEP, HEP, HEP'と名付けた三本の発光線が観測された。これらの発光線はレーザー光に対する散乱角が、 $\sim 27^\circ$ 以下のときは、すべて出現するが、散乱角がそれ以上になるとLEPのみが出現する。これらの発光線のうちLEPとHEPは観測方向に対し顕著なエネルギー変化を示す。即ちこれらは、入射レーザー光の両脇に対をなして現われ、散乱角の増大とともに互いに相離れてゆく。又HEP'は殆どエネルギー位置を変化させない。これら三本の発光線は従来の励起子描像ではまったく説明困難な発光であり、ポラリトン描像を導入しなければ理解しえないものであることがわかった。又、これら発光線の散乱角依存性はポラリトンの分散から期待される理論曲線と一致することが明らかになっ

た。この結果より我々はレーザー光により結晶中に生成された同一のエネルギー及び波数ベクトルを持つ2個のポラリトンが相互作用し、励起子分子状態を中間状態として、エネルギー及び運動量の異なる2個のポラリトンに分解する散乱過程を観測したということが出来る。尚、理論と実験の fitting により、ポラリトン分散式に含まれる縦波横波励起子( $Z_0$ 励起子)のエネルギー  $\omega_1$ ,  $\omega_T$  及び back ground の電媒定数  $\epsilon_0$  を決定した。

## ② Two-beam 法を用いた upper branch への散乱とその異常

①における CuCl 単結晶の励起法は、レーザー光1本による single beam 法であるため二光子によって結晶中に生成される中間状態の励起子分子の波数は  $2k_0$  ( $k_0$ はレーザー光のエネルギー  $\hbar\Omega_0$  に対応する結晶中の波数)であり、この条件下ではポラリトンの下の分枝 (lower branch) への散乱のみが観測可能であった。しかしレーザー光を2本に分けて互いに反対側より結晶に入射させれば (two-beam 法), 合成  $k$  ベクトルの大きさは、 $0 \sim k_0$  の範囲で変えられる筈であり、この範囲内では、ポラリトンの上の分枝 (upper branch) への散乱が可能となり、upper branch の分散に対する情報が得られることになる。このような予想のもとに実験を行なった結果 upper branch への散乱過程を見出した。発光は縦波励起子のやや高エネルギー側に現われたが、その発光を UP(II)と名付けた。又同時に起こる lower polariton 2個に分解する際の発光 LEP (II)を観測した。これら二本の発光のうち、LEP (II)に関しては、①で求めたポラリトンの分散を用いた理論との間により一致が得られたが、UP(II)に関しては傾向はよく合うものの、正確な一致は得られなかった。そこで僅かに異なるエネルギー  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  を持つ二本のレーザー光を用いた Two-beam 法で中間状態の励起子分子の  $k$  を変えることにより upper branch の分散測定を行なったが、upper branch の底から測って約10 meV 程高エネルギー側から理論との不一致が認められた。又 upper branch を残すラマン線には予想以上の幅が観測され、この幅は upper branch 自体のレベルのぼけを示すものと考えられる。これは upper polariton が他の素励起との間に散乱を起こし、それによる自己エネルギーを持つためにつく寿命幅であると考えられる。

## ③ 強力光に対するポラリトン分散の変化

①で述べた LEP, HEP 線の励起エネルギー依存性(ラマンシフト)は、二光子共鳴エネルギー近辺で異常な不連続性を示すことが見出された。これは後方散乱配置では観測されず前方散乱配置でのみ観測にかかるものである。この不連続性は入射レーザー光の強度とともに且つ散乱角の減少とともに顕著になる。これは二光子吸収帯近傍での強力光に対する誘電率変化を反映したものとして説明出来ることがわかった。この誘電率変化はポラリトンの分散関係をも同時に変化させるが、これにより合成  $k$  ベクトルの大きさが僅かに変化する。前方散乱配置の小角散乱においては、この僅かな変化に対して LEP, HEP は非常に敏感であるため、このような現象が現われるものと考えられる。

#### ④ 励起子分子の緩和と誘導発光

二光子共鳴励起により  $2k_0$  の波数をもって生成された励起子分子が緩和を起こして  $k$  空間内に拡がっているという証拠となる発光  $V$  を観測した。 $V$  発光はエネルギー的には upper branch の底近辺に対応し  $M_L$  発光帯 (Maxwell 分布した励起子分子が縦波励起子を残して radiative decay するときの発光) との間に発光形状及び発光強度変化について強い相関が認められた。即ち  $V$  の発光形状と  $M_L$  の発光形状は、互いに対称形をなしている。又励起強度に対する  $V$  の発光強度変化は、 $M_L$  発光の強度変化とよく一致している。これらの事実より  $V$  に対する発光過程を次のように考えた。共鳴励起により  $2k_0$  に生成された励起子分子は、その一部が緩和して  $k$  空間に拡散し、波数  $\sim k_0$  を持った励起子分子が作られる。これらは upper polariton と lower polariton に分裂が可能である (A 過程)。一方  $2k_0$  の励起子分子は、そのまま縦波励起子と lower polariton  $M_L$  に分裂する (B 過程)。このとき過程 A の lower polariton と過程 B の  $M_L$  に対応する lower polariton のエネルギーが等しいときには、過程 A が過程 B によって誘導されることになり、上述の強い相関がみられることになる。従って  $V$  発光は upper polariton の底部からの  $M_L$  光による誘導発光であると考えられる。

#### ⑤ 励起子分子-励起子散乱

励起子が関与する散乱には、励起子-励起子散乱、電子-励起子散乱、励起子分子-励起子散乱等考えられるが、最後の励起子分子-励起子散乱に関しては、いまだ報告がない。もしもこの散乱過程が起こるとすれば、その結果励起子が励起子分子にその結合エネルギーを与えて、自由な 2 個の励起子に分離し、自身はその結合エネルギー分だけ失ってポラリトン状態に移り、そこから光となって結晶外に放出されてくるものと考えられる。このときの発光は励起子分子の結合エネルギーから判断して、丁度励起子分子が横波励起子を残す発光  $M_T$  の近辺に出現すると予想される。以前 CuCl のその付近に発光のあることが、T. Anzai, T. Goto 等により報告されているが、その起源については言及されていないのでそれに着目して実験を行なった。その結果励起子分子と励起子が衝突したときのものと思われる発光が  $M_T$  発光のやや高エネルギー側に観測された。この発光帯は、かなり強励起しないと出現しないが、比較的低励起では、その発光形状は絶対温度 20 数度 K の Maxwell 分布で説明可能である。一方強励起下では、徐々に Maxwell 分布では説明不可能な形状に移行してゆくことがわかった。又この発光帯は励起強度に対し約 1.8 乗で増加する。一方励起子分子は、強励起下で約 1.0 乗で、励起子は同じ条件下で約 0.6 乗で増加することがわかったが、励起子と励起子分子の衝突の結果この発光が出現するものであれば、励起子分子数と励起子数の積に比例して 1.6 乗則で増大する筈である。実験での 1.8 乗は、ほぼこれに一致している。これらの理由からこの発光帯は上述の励起子分子-励起子散乱の結果であると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

励起子分子を中間状態とし、励起子を終状態とする二光子共鳴ラマン散乱は今まで single beam のレーザー光による後方散乱配置でのみ研究されてきた。横波励起子は光と結合したポラリトンを形成するので、前方散乱配置によれば、光の成分の強い小さい波数ベクトルの領域の励起子が終状態となるため散乱角依存性によってポラリトンの分散を精密に決めることが出来る。第一章では  $\hbar\Omega_0 = 3.1861$  eV,  $k = k_0$  の共鳴レーザー光により  $2k_0$  の励起子分子を中間状態として LEP, HEP, HEP' と名付けた散乱線を見出した。散乱角依存性は two-band model による下枝ポラリトン分散式から期待される通りであり、逆に fitting を行うことにより分散式に必要なすべてのパラメーターを決定した。又 LEP, HEP の励起エネルギー変化によるシフトは共鳴領域で顕著な不連続を示した。この不連続性は励起レーザー光の強度が増大するとともに、又散乱角が減少するとともに増大することがわかり、その現象を強力レーザー光による誘電率常数の変化によるとして説明し得た。第二章では single beam のレーザー光を二本に分け結晶に互いに反対方向から入射させる two-beam 法によって、中間状態の励起子分子の波数ベクトルを  $0 \sim k_0$  の間に任意に選択することが出来、これによってポラリトンの上枝への散乱が研究された。この場合の散乱過程は上、下両枝のポラリトンが一对作られることになるわけである。角度依存性より上枝ポラリトンの分散が決定された。第三章では single beam による共鳴二光子励起で上枝ポラリトンの底部付近よりの発光が見出された。この発光帯の形、強度は Maxwell 分布した励起子分子から縦波励起子への radiative decay に基づく  $M_L$  発光帯のそれらと強い相関があることから、 $2k_0$  で作られた励起子分子が  $k$  の小さい領域へと緩和し、そこから  $M_L$  発光によって上枝ポラリトンの底部への遷移が誘導されたものであることを計算結果と対比することによって結論した。第四章は  $N_2$  レーザー励起による高密度励起によって Maxwell 分布した励起子分子発光について自由励起子エネルギーより励起子分子の結合エネルギーだけ低エネルギー側に Maxwell 分布の形の新しい発光帯を見出した。その強度の励起光強度依存性ととも発光の起源として励起子分子-励起子の非弾性衝突を結論した。

以上の内容は励起子分子及び励起子間の散乱過程における重要な知見であり、今後自立して研究活動を行うための研究能力と学識を有していることを示すものである。よって鈴木貞一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。