

博士論文
Doctorate Dissertation

半導体 GaAs 中に共鳴励起された励起子系の
励起子間相互作用と緩和ダイナミクスの研究
(Exciton-Exciton Interaction and Relaxation Dynamics
in Resonantly-Created Exciton System in Bulk GaAs)

平成 30 年 12 月博士 (理学) 申請

A Dissertation Submitted for Degree of Doctor of Philosophy
December 2018

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻
Department of Physics, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

高山 正行
Masayuki Takayama

Abstract

光励起された半導体における電子正孔系は、その温度と密度に応じて様々な相を示す。低温・低密度領域では、電子と正孔がクーロン引力によって水素原子様に互いに束縛しあった励起子の状態が安定に存在する。励起子は擬ボース粒子であることから、極低温においてボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation, BEC) が起こると予想されている。しかし、極低温の励起子状態の生成の難しさや、励起子の寿命が典型的には数 ns と短いことから、この励起子 BEC の実現は非常に困難であった。近年では励起子 BEC の兆候が実験的に捉えられつつあるものの、未だにその性質の理解は十分ではなく、議論の余地が多く残されている。

相互作用するボース粒子系の BEC の特徴のひとつとして、エネルギー分散関係の変調が挙げられる。平均場近似を用いて議論する Bogoliubov 理論によると、このエネルギー分散は粒子間相互作用に依存する形でシフトと変調を受け、特に極低温において起こるこのシフトを平均場エネルギーシフト (mean-field energy shift) という。冷却原子系では希薄極限における平均場エネルギーシフトは、極低温下での原子間相互作用に対応するパラメーターである s 波散乱長によってよく記述され、様々な原子種において s 波散乱長が計測・議論されてきた。励起子系におけるエネルギー分散関係の変調と平均場エネルギーシフトの観測は、巨視的な数の励起子が最低エネルギー状態にあることを直接捉えるという難度の高いアプローチと並ぶ、励起子 BEC の観測・性質理解のための有力なアプローチであると期待できるが、この議論のためには励起子間相互作用や励起子 s 波散乱長に関する定量的理解が必須となる。また、励起子間相互作用ポテンシャルや s 波散乱長は励起子を構成する電子・正孔のスピン状態に依存する。従って励起子生成後の時間経過に伴う系の状態変化を捉えるには、このスピンドYNAMIKS の理解もまた必要である。しかしながら、3次元系における励起子間相互作用や励起子スピンドYNAMIKS に関する実験からの定量的知見は非常に乏しいままであった。

そこで本研究では、典型的な直接遷移型半導体である GaAs (砒化ガリウム) を対象に高品質で励起子吸収・発光ピークの幅が極めて狭い試料を使用し、3次元系での励起子間相互作用エネルギーの定量的な評価と励起子スピン依存性の理解を目指して実験を行った。1s-軽い正孔 (light hole, LH) 励起子を共鳴励起する右回り (σ_+)・左回り円偏光 (σ_-) の近赤外ポンプ光により、初期状態として最もエネルギーの低い励起子状態である極低温・高密度の励起子系を作り、遅延時間をつけて右回り円偏光 (σ_+) の別の近赤外光パルスの吸収分光を行う近赤外ポンプ-プローブ分光法によって、励起子吸収のピークシフトや偏光に依存する吸収スペクトルの構造変化を測定した。またエネルギーシフトと励起子密度の対応を定量的に評価するに当たっては、励起子のエネルギー準位間隔 (数~数十 meV 程度) に対応するテラヘルツ (THz) 領域での応答を観測する近赤外ポンプ-THz プローブ分光 (optical pump-THz probe spectroscopy (OPTP)) が励起子や自由キャリアの密度を正確に測定するための有効

手段として用いられることを利用し、各励起光強度に対し生成される励起子密度を評価した。その結果、以下のような結果と知見が得られた。

(1) 2つの励起子の束縛状態である励起子分子の形成に由来する誘導吸収が、励起子吸収ピークよりも0.5 meVほど下に観測された。励起子分子には、LH励起子吸収ピークの下側に観測されるLH-LH励起子分子(同種の励起子から構成される励起子分子)と、重い正孔(heavy hole, HH)励起子吸収ピークの下側に観測されるHH-LH混合励起子分子(異種の励起子から構成される励起子分子)の2種類があるが、特に混合励起子分子の誘導吸収に関してはバルクの閃亜鉛鉱型半導体において初めての観測である。励起子分子の形成に当たっては2つの励起子を構成する、2つの電子のスピンの、2つの正孔のスピンの揃わないことが重要であり、従って励起子分子の誘導吸収プローブ光の励起子遷移と、ポンプ光で作られた励起子系のスピン状態の組み合わせを敏感に反映する。本研究では遅延時間を変化させることでこの誘導吸収のダイナミクスも測定し、励起子を構成する電子・正孔のスピン緩和時間、さらには電子正孔交換相互作用に由来する電子・正孔の同時スピントリップによる緩和時間を定量的に評価することに成功した。

(2) 共鳴励起直後(10 ps)においてLH励起子吸収ピークのエネルギーシフトが励起子密度に比例する振る舞いを確かめ、定量的に励起子間相互作用エネルギーを評価した。また平均場近似に基づく励起子間相互作用によるエネルギーシフトのシミュレーション、および理論計算から求められた*s*波散乱長に基づくエネルギーシフトのシミュレーションと比較した。この比較から、平均場近似の範囲では現れない一方で*s*波散乱長の理論計算では予言されていた、電子スピンも正孔スピンも異なる励起子同士の散乱の存在が実験的に示され、さらにその散乱長が正であることが示唆された。また、LH励起子同士の相互作用のみならず、HH励起子吸収ピークのシフトを解析することにより、LH-HH励起子間相互作用による励起子エネルギーシフトを初めて定量的に観測した。

(3) ポンプ光を直線偏光にし、スピン緩和の影響のない状態で測定を行っても、励起子間相互作用によるエネルギーシフトは励起後約30 psから単調に減少し100 ps以降は準平衡状態に至る。このシフト量減少は励起子密度の減少だけでは説明できず、励起子間相互作用強度そのものがこの時間スケールで減少していることが示された。この相互作用強度減少の起源としては共鳴励起後の励起子系の温度上昇が考えられる。しかしながら励起子格子相互作用による熱化はほとんど効いていないということも理論・実験の両面から示され、この励起子系の温度上昇の起源は励起子非弾性散乱が考えられる。

本研究における成果は、電子・正孔間の相互作用に由来する原子様の粒子同士の散乱という多体問題の極めて基礎的・普遍的な現象に対し実験的な知見を与え、励起子BECの性質理解のための礎になりうるものと期待できる。

Abstract

Photo-excited electron-hole systems in semiconductors exhibit a variety of phases, depending on their temperature and density. The exciton state, which is a bound state of an electron and a hole like a hydrogen atom, becomes stable in the low-temperature and low-density region. Since excitons are composite bosons, they have been expected to experience Bose-Einstein condensation (BEC) at extremely low temperature. However, there have been challenges to overcome toward the realization and observation of exciton BEC. For example, it has been very difficult to create ultracold excitons. Furthermore, since excitons have typical lifetime of nanosecond scale, it is necessary to cool the excitons below the BEC transition temperature and observe the condensation within this short period of time. Although recently there have been several reports which claim the experimental observation of the sign of exciton BEC, we still lack the understanding of the detail of this important phenomenon.

One of the important properties of BEC of interacting bosons is the modulation of particle energy dispersion relation. According to Bogoliubov theory within the mean-field approximation, the energy dispersion is modulated and shifts depending on the interparticle interaction. In particular, this shift emergent at extremely low temperature is called mean-field energy shift. In cold atom systems, the mean-field energy shift in the low density limit is characterized by the *s*-wave scattering length, which corresponds well with the interatomic interaction in ultracold atomic system, and measurements and calculation of this parameter have been made in a variety of atoms. The observation of the mean-field energy shift and the modulation of the energy dispersion in exciton systems is expected to be a strong method for understanding the exciton BEC. It is necessary, however, to understand exciton-exciton (Ex-Ex) interaction and the *s*-wave scattering length of excitons in 3D (bulk) systems quantitatively, in order to discuss exciton mean-field energy shift. Furthermore, the spin state of electrons and holes in excitons determines the Ex-Ex interaction potential and the *s*-wave scattering length. Thus, it is also important to understand the exciton spin dynamics in order to clarify the change of exciton state with the passage of time after the exciton creation. However, there has been poor quantitative knowledge from experiments of Ex-Ex interaction and exciton spin dynamics in 3D systems.

In this research, we used a very high quality sample of the typical direct-gap semiconductor GaAs, which has very narrow exciton absorption and photoluminescence peaks, and performed experiments toward the quantitative evaluation of Ex-Ex interaction energy and the understanding of exciton spin dependence of the interaction

in the 3D system. The near-infrared optical pump-probe spectroscopy method was used for the measurement of the exciton absorption peak shift and the spectrum structure change depending on the polarization of the light. The wavelength of the pump pulse was tuned to the resonance of $1s$ -light hole (LH) exciton absorption in order to create a cold and high-density exciton system as the initial state, and the polarization of the pump was set both to right-hand circular (σ_+) polarization and left-hand circular (σ_-) polarization, while the probe light polarization is fixed to σ_+ polarization and irradiated after the optical pump irradiation. In order to evaluate the relation of the exciton energy shift and the density of excitons quantitatively, the density was evaluated by near-infrared optical pump-terahertz (THz) probe (OPTP) measurement. Through these experiments, we obtained the following new findings:

(1) The induced absorption to a biexciton, which is the bound state of two excitons was observed at the energy below the single exciton absorption peak by 0.5 meV. Two types of biexcitons were observed; one is a LH-LH biexciton (consisting of two identical excitons) observed below the LH exciton absorption peak, the other consists of one LH exciton and one heavy hole (HH) exciton, called HH-LH mixed biexciton. In particular, this result is the first observation of the induced absorption to a HH-LH mixed biexciton in bulk zincblende type semiconductors. The biexciton-induced absorption reflects the spin state of excitons created by the pump pulse, because the combination of spins of two electrons and two holes decides whether a biexciton can be created or not. Based on this property, we also succeeded in evaluating the spin relaxation time of an electron and a hole forming an exciton, and the relaxation time by simultaneous spin flip of the electron and the hole inside an exciton originating from electron-hole exchange interaction, through the measurement of dynamics of biexciton-induced absorption by changing the pump-probe delay time.

(2) Right after the resonant excitation (10 ps), Ex-Ex interaction energy was evaluated quantitatively through the linear relation of the LH exciton peak shift and the exciton density. The experimental results were compared with two theories of the exciton energy shift; one is based on the calculation of Ex-Ex interaction within a mean-field approximation and the other is based on the exciton s -wave scattering length from theoretical calculation. Through these comparisons, the experimental results imply existence of the scattering between two excitons whose electrons and holes do not share the same spin state with each other, which has been predicted in the theoretical calculation of the exciton s -wave scattering length, and it is implied that the sign of the s -wave scattering length of this process is positive. In addition to the LH exciton peak shift due to the interaction between two LH excitons, HH exciton peak shift due to HH Ex-LH Ex interaction was observed and evaluated quantitatively for the first time.

(3) Under the irradiation of linearly-polarized pump pulse, the condition in which

the effect of exciton spin relaxation is negligible, the amount of energy shift due to Ex-Ex interaction start to decrease from about 30 ps after the excitation and reaches a quasi-equilibrium value within 100 ps. The decrease of the amount of peak shift cannot be explained only by the decrease of exciton density, but it is implied that the Ex-Ex interaction strength decreases in this time scale. The main origin of the interaction strength decay is considered to be heating of the exciton system after the resonant excitation. It has been proved, however, that the exciton-phonon interaction hardly affects the thermalization of the system in this time scale both theoretically and experimentally. Thus, the main origin of the exciton heating process is expected to be Ex-Ex inelastic scattering.

This work is provides important knowledge from experimental aspects to atom-like particle scattering originating from the interaction between electrons and holes, which is a very basic and universal phenomenon in many-body problem. We expect that the new findings of this work will be the foundation toward the understanding of exciton BEC.

目次

第1章	序論	9
1.1	光励起半導体中の電子正孔系の性質	9
1.1.1	励起子 BEC に関する理論背景	11
1.1.2	励起子 BEC や励起子間相互作用に関するこれまでの実験	15
1.2	本研究の目的	18
1.3	本論文の構成	19
第2章	GaAs の基礎物性と励起子系の理論背景	21
2.1	GaAs の基礎物性	21
2.1.1	直接遷移型半導体 GaAs のバンド構造	21
2.1.2	電子・正孔の有効質量	22
2.2	1 体の励起子に関する基礎的性質	23
2.2.1	励起子の波動関数とエネルギー・ボーア半径	23
2.2.2	励起子遷移に関する光学選択則と励起子スピン状態	24
2.3	多体励起子系における相互作用の効果	25
2.3.1	励起子間相互作用に関する理論的アプローチ	26
2.3.2	励起子分子の信号と励起子スピン状態	31
2.4	励起子を構成する電子・正孔スピン緩和とそのメカニズム	34
2.4.1	電子のみ・正孔のみのスピン緩和	34
2.4.2	励起子スピン緩和-励起子内の電子正孔同時スピントリフ	36
第3章	実験手法	38
3.1	測定試料	38
3.2	テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)	40
3.2.1	非線形光学結晶を利用した THz 波発生	41
3.2.2	THz 波検出～EO sampling	41
3.3	光学系	46
3.4	4f 光学系と波長選択	48
3.5	OPTP の解析と励起子密度の見積もり	51
3.6	OPOP の解析	55
第4章	過渡吸収分光による同種・混合励起子分子の誘導吸収の信号観測と励起子スピン緩和時間の定量評価	57
4.1	実験条件および実験結果	57
4.1.1	実験条件	57
4.1.2	励起直後 (10 ps) と準平衡状態 (200 ps) におけるスペクトルの特徴	58

4.1.3	同種・混合励起子分子の束縛エネルギー	60
4.1.4	過渡吸収スペクトルのダイナミクスの詳細	62
4.2	スピン緩和による励起子ポピュレーションのダイナミクスのレート方程式	65
4.3	励起子分子の誘導吸収のダイナミクスとスピン緩和時間	67
第5章	励起子吸収線シフトと励起子間相互作用エネルギー	69
5.1	LH 励起子共鳴励起後 10 ps における LH 励起子吸収ピークシフトの励起子密度依存性	69
5.1.1	実験結果	69
5.1.2	理論計算との比較	70
5.1.3	考察	72
5.2	LH 励起子共鳴励起後 10 ps における HH 励起子吸収ピークシフトの励起子密度依存性	76
5.2.1	実験結果	76
5.2.2	理論計算との比較	77
5.2.3	考察	78
5.2.4	まとめ～励起子間相互作用エネルギーの定量評価と理論計算の対応	79
5.3	励起子スピン緩和と LH 励起子吸収ピークシフトのダイナミクス	80
第6章	励起子ピークシフトのダイナミクスの起源	85
6.1	励起子密度減少のダイナミクスと励起強度依存性	85
6.1.1	実験結果	85
6.1.2	励起子間相互作用エネルギーの減少に対する励起子密度減少の寄与	91
6.2	励起子間相互作用強度の減少の起源	92
6.3	励起子ピークシフトダイナミクスの格子温度依存性と励起子-格子相互作用	94
6.3.1	実験結果	96
6.3.2	励起子-格子相互作用による励起子温度上昇のシミュレーション	97
6.3.3	計算結果・考察	101
6.4	本章のまとめ	102
第7章	総括	104
7.1	本研究のまとめ・新奇性	104
7.2	今後の展望	105
付録A	励起子スピン状態の表示とエネルギーシフトの計算	106
A.1	1 励起子のスピン状態の表示と平均場近似の範囲でのエネルギーシフト	106
A.2	2 励起子のスピン表示と s 波散乱による励起子エネルギーシフト	109
付録B	バンド間非共鳴励起後の振る舞い	114

付 録 C 励起子共鳴励起でつくられた励起子系の「温度」	116
付 録 D 格子不整合による GaAs の価電子帯バンドの変調	118
D.1 Luttinger-Kohn ハミルトニアン	118
D.2 歪みの効果込みでの価電子帯バンドの計算結果	119
参考文献	121
謝辞	128

第1章 序論

1.1 光励起半導体中の電子正孔系の性質

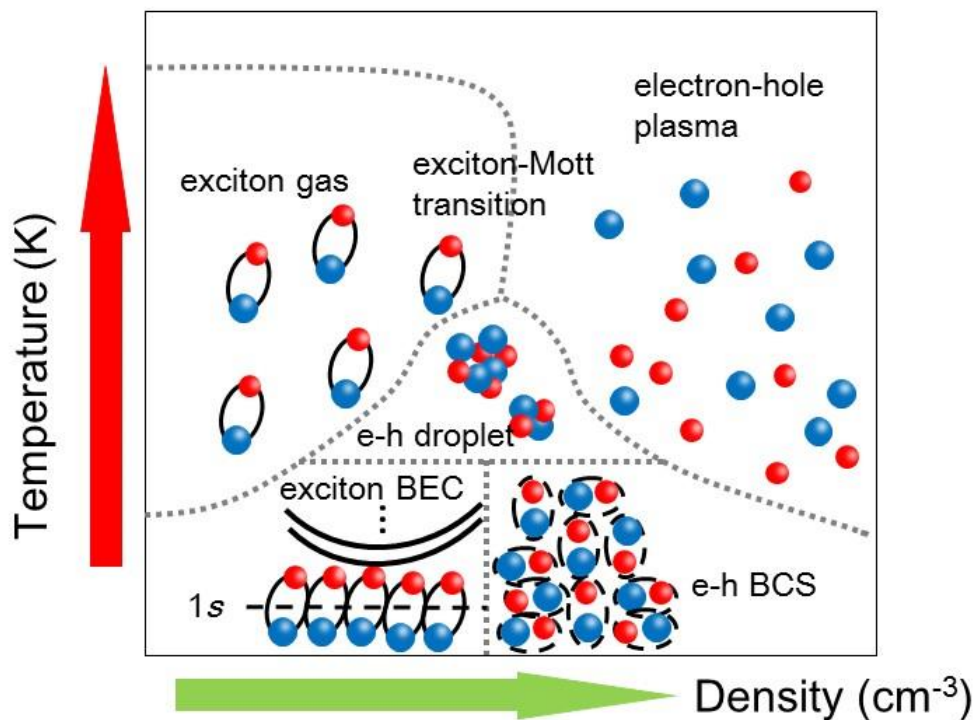


図 1.1 一般的な電子正孔系の低温における相図。

半導体にバンドギャップ (伝導帯の底と価電子帯の頂点のエネルギー差) 以上の光子エネルギーを持つ光を照射することにより、負電荷を持つ電子が価電子帯から伝導帯まで励起される一方、価電子帯には電子の抜け殻として正電荷を持つ正孔が残る。電子と正孔は典型的には数 ns~数 μ s の時間をかけて再結合してしまうが、その寿命の間で電子正孔系は密度と温度に応じて様々な相を示す。図 1.1 には、典型的な電子正孔系の相図を示した。

電子正孔系は、低温・低密度の領域においては、電子と正孔がクーロン引力によって水素原子と同様の束縛状態である「励起子 (exciton)」を形成する。この相においては、励起子の全体での電荷は 0 であるために、系全体が絶縁体的になる。その一方で密度が大きくなるに従って、電子正孔間のクーロン引力は周囲の電子・正孔に遮蔽されることにより、励起子状態は不安定となり、次第に電子と正孔は自由に動くようになる。この状態は電子正孔プラズマと呼ばれる自由キャリアの状態であり、系は金属的になる。このように電子正孔対密度の増大に伴う絶縁体-金属転移を励起子モット転移と呼ぶ。

次に極低温における状態を考えてみる。励起子は電子1つと正孔1つという2つのフェルミオンから構成される擬ボソンであるため、ボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation, BEC) が起こると期待されている [1]。一方で励起子が不安定な高密度領域においては、超伝導におけるクーパー対と同様に電子と正孔が対を成して凝縮する電子正孔 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 状態を示すと予想されている [2]。超伝導において超伝導電流を担うのは2つの電子からなる、電荷を持ったクーパー対であるのに対して、電子正孔 BCS 相においては電子正孔クーパー対がもつ電荷が0であるために絶縁体的な相であることから、励起子絶縁体 (excitonic insulator) とも呼ばれる。また一般には BEC 領域と BCS 領域は連続的に変化することが知られ (BEC-BCS クロスオーバー)、主に冷却原子の系を舞台にこの研究が進められているが、電子正孔系においても同様に、励起子 BEC 相と電子正孔 BCS 状態がクロスオーバー的に移り変わることが予想されている [3, 4]。

電子正孔系は半導体のみならず、例えば半金属の系でも上記の様な振る舞いが詳しく調べられているが、キャリア密度を変化させるような系統的な実験は難しい。それに対して光励起された半導体においては、有限の電子正孔対の寿命があるものの、電子正孔対の密度を光励起強度を変化させることで自在にコントロールできる、光によってスピン偏極した状態を初期状態としてつくり出すことができるなど、電子正孔系の性質をより深く調べることが可能である。励起子 BEC や電子正孔 BCS 状態、およびそれらのクロスオーバーなどの低温量子凝縮相は、電子・正孔間の相互作用に由来する量子多体問題の主要なテーマのひとつであり、量子力学・統計力学などの基礎物理の理解に貢献しうるものである。また応用の観点からは、光励起された半導体の電子正孔系の性質は、発光ダイオードやレーザー、太陽電池などに利用されるが、これらの動作において、クーロン相互作用がどのように効くかという点など、光学デバイスの理解と進展のために必要不可欠な研究である。

本研究は、その中でも特に励起子 BEC の実現・観測に向けて行っているものである。励起子 BEC の研究は50年以上の歴史を持ち、実験と理論におけるさまざまな視点から研究されてきた。理論においては、Hanamura や Zimmermann, Haug, Schmitt-Rink, Snoko をはじめとした物性理論研究者がその解明に尽力してきた [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]。特に彼らは、電子・正孔の有効ハミルトニアンを出発点として、平均場近似 (mean-field (MF) approximation) や乱雑位相近似 (random phase approximation, RPA) を用い、またフェルミオン描像から励起子のボソン描像に射影して計算することで、絶対零度近傍での、励起子間相互作用による励起子エネルギーの変化を計算し、さらに高次の遮蔽の効果についても議論をしてきた [14, 15]。

一方で、実験においては、光励起後の可視・近赤外光の透過・反射の分光や発光、四光波混合の測定などが古くから用いられたが、励起子 BEC の観測は困難を極めた。それは、電子正孔が再結合してしまうまでの寿命が存在し、その寿命の間に BEC 臨界温度まで励起子系の温度を下げなければならないという難しさや [9]、光を用いた測定をするにあたって避けがたい、窓を通じた輻射による温度上昇の効果があるためである。また、高密度領域にして転移温度の上昇を図ったとしても、今度はバンドギャップ再構成 (band gap renormalization, BGR) [16] や励起子モット転移、そしてオージェ過程による電子正孔再結合が生じ、励起子は不安定化してしまうため、必ずしも高密度化によって励起子 BEC を容易になるわけではない。近年はこのよう

な問題を一つ一つ克服することで、励起子 BEC に由来するような緩和爆発現象も観測されているものの [17]、未だこの BEC の状態の性質の詳細な解明には至っていない。また、近年ではテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) の手法の発達に伴い、数 meV 程度という低エネルギー領域における、ps 単位以下という高時間分解能での分光によって光励起電子正孔系の性質が調べられており [18, 19, 20, 21]、極低温の電子正孔系の量子凝縮の特徴を捉えるための有効手段としても期待されているが、未だ決定的な量子凝縮現象の証拠をつかむには至っていない。そして、理論的に詳しい議論がなされてきた励起子のエネルギーシフト [22, 23, 24, 25] は、特に量子井戸の系を中心に過渡吸収分光や時間分解発光の手法でよく調べられてきた [26, 27, 28]。しかし BEC は、2次元のボソン系では本来起こらず、3次元のボソン系で起こるものであるのにも関わらず、バルクの系においては詳しく調べられてこなかった。

以下では特に励起子 BEC に関する理論、実験の研究を簡単にレビューする。

1.1.1 励起子 BEC に関する理論背景

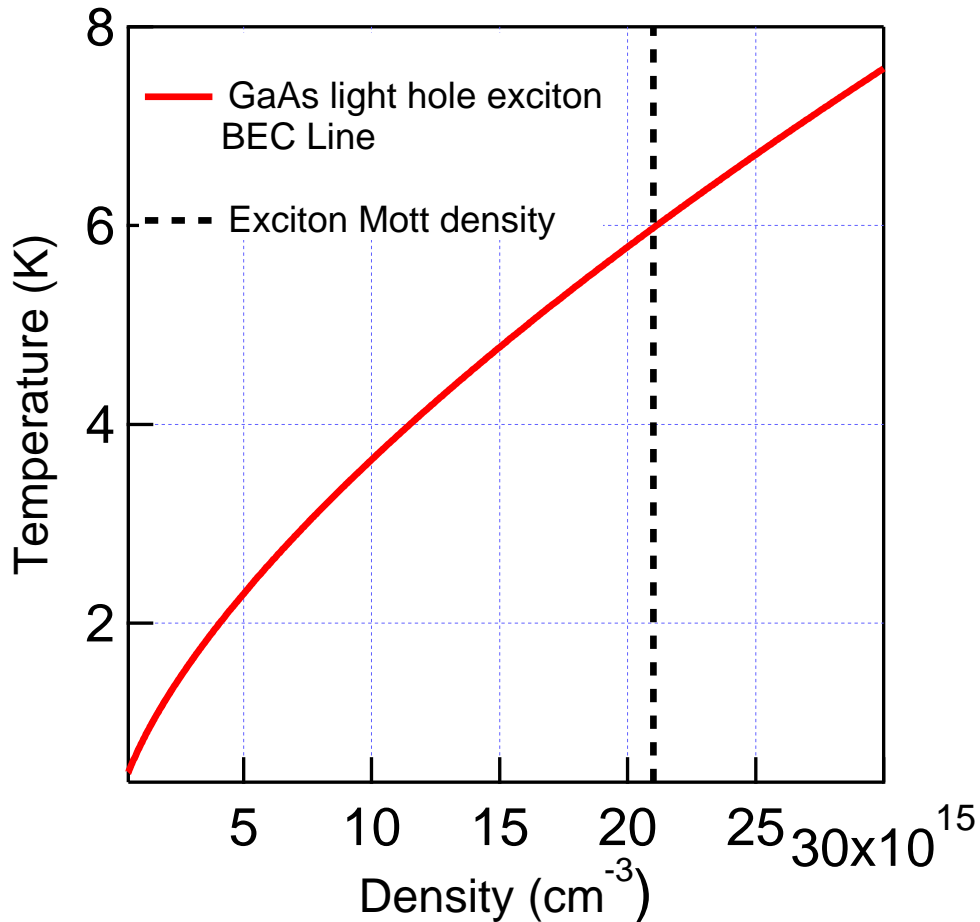


図 1.2 バルクの GaAs における励起子の BEC 転移温度と、励起子モット転移密度 [40]。第 3 章で述べるように、軽い正孔の励起子重心質量は $m_{\text{ex}} = 0.221m_0$ とし、スピン縮重度を考慮して $g = 4$ とした。

3次元の自由ボソン系における臨界温度 T_c は、以下のように定まる。

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{g\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (1.1)$$

m はボース粒子の質量、 g は縮重度、 N は粒子密度、 $\zeta(x)$ はゼータ関数である。図1.2には、例として理想的なバルクの GaAs のバンドパラメータを用いた場合の励起子 BEC の臨界温度を、励起子密度の関数としてプロットしている。高密度な励起子系であるほど励起子 BEC を引き起こしやすいことがこの式から容易に想像がつくが、励起子モット転移が、バルク GaAs における励起子遮蔽の場合では $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の密度で起こってしまい励起子が不安定になるため [29]、安定な励起子系における BEC を探る上では 10^{15} cm^{-3} 台程度の密度が上限になると考えられる。

しかしながら、励起子モット転移を避けることができたとしても、ある程度の高密度領域では励起子系を自由な (相互作用のない) ボソン系とみなすことはできなくなる。

いま、励起子の生成演算子 $c_{\mathbf{k},n}^\dagger$ を以下の様を書く。

$$c_{\mathbf{k},n}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}+\mathbf{p}'} \varphi_n(\mathbf{q}) a_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}'}^\dagger \quad (1.2)$$

ここで、 V は系の体積、 $a_{\mathbf{p}}$ 、 $b_{\mathbf{p}'}$ はそれぞれスピンのない、伝導帯電子、価電子帯正孔の生成演算子を示し、反交換関係を厳密に満たす。 \mathbf{k} は励起子の重心運動量、 \mathbf{p} 、 \mathbf{p}' は電子、正孔の運動量、そして $\mathbf{q} = \beta\mathbf{p} - \alpha\mathbf{p}'$ は電子と正孔の相対運動量を示している ($\alpha = \frac{m_e}{m_e + m_h}$ 、 $\beta = \frac{m_h}{m_e + m_h}$ は伝導帯電子の有効質量 m_e と価電子帯正孔の有効質量 m_h の比に相当するパラメーター)。また $\varphi_n(\mathbf{q})$ は、以下の水素原子様のシュレディンガー方程式 (ワニエ方程式) を満たす波動関数 $\varphi_n(r)$ のフーリエ変換であり、 n が量子数のセットを表す。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^2}{r} - E_n \right) \varphi_n(r) = 0 \quad (1.3)$$

なお、 μ は電子・正孔の有効換算質量、 ϵ は半導体の比誘電率 (背景誘電率) である。さて、この励起子の交換関係を書き下してみると、以下のようになる。

$$\begin{aligned} [c_{\mathbf{k},n}, c_{\mathbf{k}',n'}] &= 0 \\ [c_{\mathbf{k},n}^\dagger, c_{\mathbf{k}',n'}^\dagger] &= 0 \\ [c_{\mathbf{k},n}, c_{\mathbf{k}',n'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{l}} \varphi_{n'}(\alpha\mathbf{k}' - \mathbf{l}) \varphi_n(\alpha\mathbf{k} - \mathbf{l}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{l}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{l}} \\ &\quad - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{l}} \varphi_{n'}(-\beta\mathbf{k}' + \mathbf{l}) \varphi_n(-\beta\mathbf{k} + \mathbf{l}) b_{\mathbf{k}-\mathbf{l}}^\dagger b_{\mathbf{k}'-\mathbf{l}} \\ &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'} - O(na_B^3) \end{aligned} \quad (1.4)$$

この (1.4) 式のように、生成演算子と消滅演算子の交換関係が $\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'}$ から $O(na_B^3)$ だけずれるということが分かる (n は励起子密度、 a_B は励起子ボーア半径)。 na_B^3 が 1 のオーダーに近づいてくると、励起子を構成する電子・正孔のフェルミオンとしての効果が他の励起子の電子・正孔にも影響を与え始め、特に Pauli の排他律が原

因で位相空間充填効果 (phase-space filling, PSF) が顕著になり、励起子波動関数も水素原子様のものからずれてくる。励起子が弱く相互作用するボソンとみなせるための密度の条件は、以下のように書かれる [30]。

$$\frac{4\pi\hbar^2 a_B}{m_{\text{ex}}} n \ll \frac{\hbar^2}{2m_{\text{ex}} a_B^2} \quad (1.5)$$

(1.5) 式の左辺は、励起子が剛体球粒子とみなせるとして s 波散乱長が励起子ボーア半径に一致すると仮定したときの、励起子 1 粒子あたりの平均場エネルギーである ($m_{\text{ex}} = m_e + m_h$ は励起子の重心質量)。一方右辺は、励起子の重心波数が励起子ボーア半径の逆数程度であるときの 1 粒子あたりの運動エネルギーである。なお、これをもう少し変形すると、 $na_B^3 \ll \frac{1}{8\pi} \cong 0.04$ となる。励起子の密度を高密度にして転移温度を上げることで励起子 BEC の実現を狙うには (1.5) 式を満たすように注意を払う必要がある。

さて、励起子の相互作用の効果を含めて現象を捉えるには、以下の電子・正孔描像の有効ハミルトニアン

$$\begin{aligned} H = & E_0 + \sum_{\mathbf{p}} E_e(\mathbf{p}) a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}} E_h(\mathbf{p}) b_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}} \\ & + \frac{1}{2} \sum V_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4}^{cccc} a_{\mathbf{p}_1}^\dagger a_{\mathbf{p}_2}^\dagger a_{\mathbf{p}_3} a_{\mathbf{p}_4} + \frac{1}{2} \sum V_{-\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4}^{vvvv} b_{\mathbf{p}_1}^\dagger b_{\mathbf{p}_2}^\dagger b_{\mathbf{p}_3} b_{\mathbf{p}_4} \\ & - \sum (V_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_4}^{cvvc} - V_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4 \mathbf{p}_2}^{cvcv}) a_{\mathbf{p}_1}^\dagger b_{\mathbf{p}_2}^\dagger b_{\mathbf{p}_3} a_{\mathbf{p}_4} \end{aligned} \quad (1.6)$$

からスタートし ($V_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4}^{cccc}$ などはクーロンポテンシャルのフーリエ変換)、(1.2) 式のような変形を施し、ボソン基底に変換することで議論する必要があるが、この詳細は 2 章に譲り、ここでは励起子間相互作用をより簡素に取り扱える、「弱く相互作用するボソンモデル」 (weakly-interacting boson model, WIBM) について説明する。これは、励起子間相互作用強度の運動量移行依存性は無視して定数とし、代わりに 2 つの励起子のスピン状態の組み合わせにより異なる相互作用パラメーターを導入することで、スピン依存する励起子系の状態を簡潔に記述するモデルである。ハミルトニアンは以下のように記述される [31]。なお、励起子についてはすべて 1s 励起子状態を考える。

$$\begin{aligned} H_{\text{WIBM}} = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left[E_{\text{photon}}(\mathbf{k}) p_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}, \sigma} + E_{\text{ex}}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma} + g(c_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}, \sigma} + p_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}) \right] \\ & + R \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \sigma} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_1, \sigma} c_{\mathbf{k}_2, \sigma} \\ & - W \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, +}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, -}^\dagger c_{\mathbf{k}_1, +} c_{\mathbf{k}_2, -} \\ & - g\nu \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \sigma} \left(c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}_1, \sigma} p_{\mathbf{k}_2, \sigma} + \text{c.c.} \right) \end{aligned} \quad (1.7)$$

ここで σ は励起子の合成スピンの z 成分および光子の角運動量を表すが、簡単のため +1 と -1 の場合のみ (励起子の場合は光学遷移許容 (dipole-allowed)) に限定し、+1

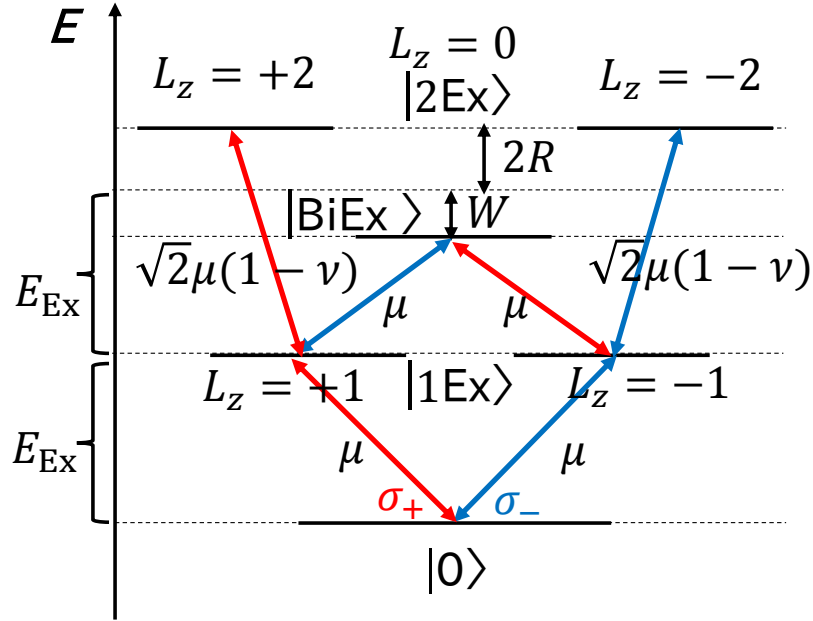


図 1.3 WIBM に基づいた 2 励起子のダイアグラムと偏光選択則 [31]。

を「+」、-1 を「-」と略記している。また $p_{k,\sigma}$ は光子の演算子であり、光子とのカップリングや光学遷移を含めたハミルトニアンになっていて、 g がカップリング定数、 ν は位相空間充填効果因子である。光との相互作用を考えず、純粋な励起子のポピュレーションのみを考える場合には、 $p_{k,\sigma}$ の含まれるタームは考えなくてよい。

この WIBM のハミルトニアンに現れる $R (> 0)$ は、同じスピンを持つ励起子間の相互作用強度を表し、斥力を示すものである一方、 $W (> 0)$ は反対のスピンを持つ励起子間の相互作用強度を表し、引力を示すものであり、2 つ励起子が結合してできる励起子分子 (biexciton) の構成に寄与するものである。励起子の WIBM は微小共振器中の放射場と強く結合した GaAs 量子井戸での 4 光波混合の研究 [31] において提案され、実験結果から定量的に R 、 W の比の評価がなされた。また Inoue ら [23] は量子井戸系におけるこれらのパラメータを乱雑位相近似・平均場近似のもと、更に光学遷移禁止 (dipole-forbidden) の励起子の効果も考えるために、励起子間散乱過程の中に $1s$ 以外の励起子状態を取り込んで考えることにより各相互作用パラメータを評価している。

なお、WIBM は励起子遷移に関する非線形光学効果を考える上でも有用である。図 1.3 には 2 励起子遷移のダイアグラムを示しているが、 R 、 W に依存する形で励起子エネルギーが変調され、また遷移の振動子強度も 1 段階目で生成された励起子のスピンに依存して変化の様子が示されている。

最後に、量子散乱理論という観点から BEC を現象論的に記述するために平均場理論に基づいて用いられる Gross-Pitaevskii (GP) 方程式 [32, 33] について簡単に述べる。GP 方程式は以下のような非線形の Schrödinger 方程式で記述される。

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi^* \psi^2 \quad (1.8)$$

本方程式のポテンシャルに相当する U は極低温において、 $U = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}$ と、散乱長 a を用いて書くことができる。散乱長は本来、散乱理論において波動関数を球面波展開した際の各角運動量子数 l に応じた部分波関数の位相シフトを表す量として定義され、正の値をとる際には斥力、負の値をとる際には引力を示す。また、散乱の頻度を示す全散乱断面積 σ_{tot} は散乱長 a_l を用いて $\sigma_{\text{tot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi(2l+1)}{k^2} \sin^2(a_l k)$ と書かれる。低エネルギー (低温) 極限においては、 $l = 0$ の s 波散乱のみを考えればよく、さらに $k \rightarrow 0$ の極限では、 $\sigma_{\text{tot}} = 4\pi a_s^2$ と、 s 波散乱長だけに依存する形で書くことができる [34]。なお、この散乱断面積の議論は2種の粒子が区別できる場合における議論である。同種粒子の場合には若干の修正を要し、同種のボース粒子間の散乱における散乱断面積は $\sigma_{\text{tot}} = 8\pi a_s^2$ となる [35]。

熱的ド・ブローイ (de Broglie) 波長が散乱ポテンシャルの到達距離 (低エネルギー極限では s 波散乱長のみで近似できる) に比べて十分に長い極限は冷たい衝突の極限 (cold collision limit) と呼ばれる [36]。その時の励起子系全体のエネルギーは $E(N_{\text{total}}, N_{\text{condensed}}) = \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{mV} \left(N_{\text{total}}^2 - \frac{1}{2} N_{\text{condensed}}^2 \right)$ と書かれる [35, 37] (ここで N_{total} は全粒子数、 $N_{\text{condensed}}$ は凝縮成分の粒子数、 N_{normal} は非凝縮成分の粒子数を表す)。これを粒子数密度で微分することで1粒子エネルギーに生じる平均場エネルギーシフト ΔE が得られる。 $k = 0$ (最低エネルギー状態) において $\Delta E_{k=0} = \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{m} (n_{\text{condensed}} + 2n_{\text{normal}})$ 、 $k \neq 0$ において $\Delta E_{k \neq 0} = \frac{8\pi\hbar^2 a_s}{m} n_{\text{total}}$ と記述され [35] (ここで $n_{\text{total}} = N_{\text{total}}/V$ は全粒子数密度、 $n_{\text{condensed}} = N_{\text{condensed}}/V$ は凝縮成分の粒子数密度、 $n_{\text{normal}} = N_{\text{normal}}/V$ は非凝縮成分の粒子数密度)、冷却原子の系においてはこの状況に関する研究が多く進められてきた [36, 38]。

この散乱問題の観点から励起子 BEC を考える上で重要になるのが、励起子の s 波散乱長の定量的な議論であるが、詳細は2章で述べる。

1.1.2 励起子 BEC や励起子間相互作用に関係するこれまでの実験

励起子 BEC に関する研究は50年と長いですが、近年ようやくこの量子凝縮現象に関連すると考えられる現象が Yoshioka らによって観測された [17]。Yoshioka らは励起子寿命の長いバルクの Cu_2O において励起子をトラップし、300 mK 程度まで格子温度を下げ、時間をかけて極低温の励起子状態をつくることで、見積もられる転移密度を上回った場合、もしくは転移温度を下回った場合に起こる緩和爆発を、励起子発光をプローブとして観測した。彼らは励起子ライマン分光法という、励起子の $1s-2p$ 内部遷移による誘導吸収から励起子数を見積もることにより、BEC への転移を定量的に議論している。一方で、励起子 BEC が生じることによるほかの性質に関しては、未だに実験的には報告されていない。

一方、励起子系とはやや異なるが、GaAs の微小共振器中で、励起子が光子と結合した状態である励起子ポラリトンの系においては、BEC 相における様々な性質が実験で既に観測されている。Utsunomiya らによる研究では、BEC を実現した状態で平均場エネルギーシフトを観測し、Bogoliubov 理論から予想されるエネルギー分散

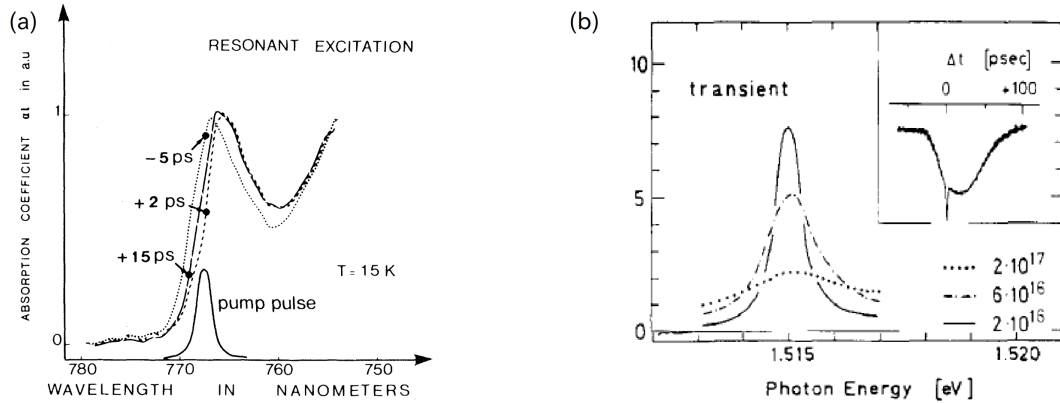


図 1.4 励起子共鳴励起条件での OPOP による測定結果で、(a)GaAs 多重量子井戸 [26] と (b) バルク GaAs[40] を対象としたもの。

の変調とよく一致することを示した [39]。具体的には lower polariton(LP) branch のエネルギー $E'_{LP} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ が相互作用エネルギー $U(n)$ によって変調され、新たな基底状態エネルギー分散関係 E_B が $E_B = \sqrt{E'_{LP} (E'_{LP} + 2U(n))}$ となる様子を、励起子ポラリトン系の密度 n を変化させることで実験的に示している。

励起子 BEC が実現した際にも、このような励起子間相互作用に応じた $1s$ 励起子エネルギー分散の変調が期待される。この励起子間相互作用の効果は、バンド間吸収スペクトルにおける励起子吸収ピークや発光スペクトルにおける励起子発光ピークのシフトとして観測される。以下、実際の研究例を紹介する。

図 1.4 では、GaAs の $1s$ 励起子共鳴励起後の吸収スペクトルを示す。(a) は多重量子井戸構造の試料における結果 [26] であり、明確に励起子の吸収ピークのシフトが観測されている。一方 (b) はバルクの試料における、励起後 8 ps 経過した時点での $1s$ 励起子吸収スペクトル [40] であり、励起密度の増大に伴ってブロードニングが起り、ピークの高さが低くなる (ブリーチングする) 様子が明瞭に観測されている一方、ピークシフトはブロードニングと比べて非常に小さく、この実験結果の範囲内での議論は非常に難しい。

Schmitt-Rink らはこの量子井戸系における励起子間相互作用の効果を実験的に解析し、さらに遮蔽の効果についても言及しており、量子井戸の系においては遮蔽によるエネルギーシフトはほとんどなく、励起子間相互作用によるシフトが明瞭に観測されやすいのに対し、バルクの系においては遮蔽による引力効果が励起子間の斥力相互作用と打ち消し合ってしまうために励起子ピークはバルクでほとんど動かないと述べている [22]。このような事情からか、バルクの系での励起子間相互作用の研究は高いエネルギー分解能と、励起子ピークが十分鋭く質が十分に高い試料の両方が求められることもあり、実験の報告はほとんどなされていない。その一方で量子井戸に関しては、励起子間相互作用に関する比較的多くの実験がなされているが、その一例をレビューする。

図 1.5 には GaAs 多重量子井戸を試料として、右回り円偏光の励起子共鳴励起条件

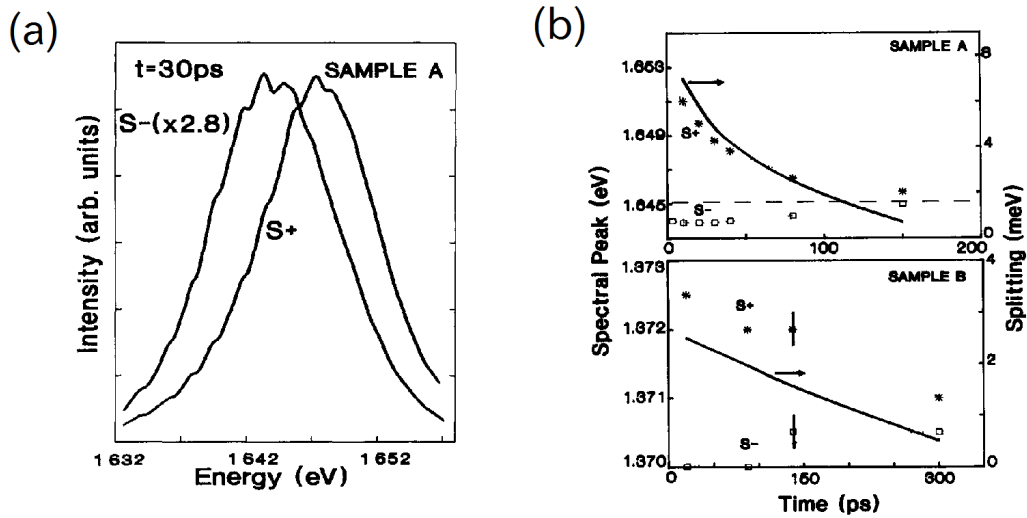


図 1.5 GaAs 多重量子井戸における励起子共鳴励起条件での時間分解発光測定で、(a) 右回り・左回り円偏光の発光スペクトルと、(b) ピークシフトの偏光別のダイナミクス [28]。

での時間分解発光測定を、右回り円偏光 (S+)・左回り円偏光 (S-) の両方で測定し、励起子間相互作用がスピン状態に応じてどのように変化するかを調べた、Amand らによる先行研究の結果を示した [28]。(a) を見ると、S+ 円偏光でポンプされた励起子がまだ多くいる状況では S+ 励起子は発光ピークが大きく、パウリの排他律に起因する斥力を感じるために発光ピークは高エネルギー側にあるのに対し、S- 励起子は発光ピークが小さく、パウリの排他律に起因する斥力を感じることなく、むしろ励起子分子を構成するような引力を感じるために発光ピークは低エネルギー側にある。このピークのダイナミクスが (b) にプロットされていて、時間経過と共に発光の偏光による依存性はなくなり、準平衡状態での発光ピーク位置が定まる。Amand らはこの定常状態でのピーク位置からの、励起直後における各偏光におけるピークシフトの大きさを励起強度と関連させ、励起子間相互作用による効果を理論と比較しながら議論している。

ただし、量子井戸における励起子間相互作用に関する豊富な議論において、妥当な励起子密度を用いて相互作用エネルギーを実験的に評価できているかどうかという問題が依然残っている。多くの研究では励起強度 (photon flux) から励起子密度を見積もっているが、吸収飽和や励起子吸収エネルギーシフトの効果により、励起強度と励起子密度が線形の関係にならなくなるため、励起子密度をより正しく評価する実験方法が必要となる。

励起子の束縛エネルギーは典型的には数~数十 meV 程度であり、周波数で言うとテラヘルツ (THz) 帯に存在する。そのため、励起子の $1s$ - $2p$ 間の内部遷移に伴う誘導

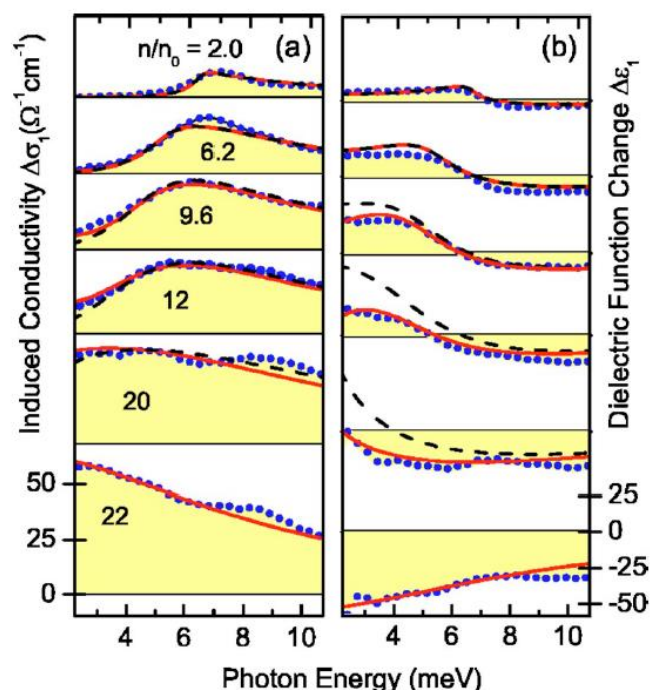


図 1.6 GaAs 多重量子井戸における励起子共鳴励起条件でのテラヘルツ分光の結果から得られた、(a) 差分伝導率スペクトル実部と、(b) 差分誘電率スペクトル実部。[18]

吸収をテラヘルツ帯で観測することにより、 $1s$ 励起子の数・密度を定量的に評価することが可能となる。近年、THz 時間領域分光法 (THz time domain spectroscopy, THz-TDS) と呼ばれる、THz 波の電場波形を測定することで物質の誘電率 (伝導率) の THz 帯での実部・虚部を同時に測定することができる手法が進展した。この節では最後に、THz-TDS を用いた励起子の研究 [18] を簡単に紹介する。

図 1.6 には、GaAs 多重量子井戸の試料において励起子共鳴励起後 2.5 ps におけるテラヘルツ帯 (meV 帯) での伝導率 ($\Delta\sigma_1$)・誘電率 ($\Delta\epsilon_1$) スペクトルの実部を THz-TDS を用いて測定した Huber らの結果を示した。低密度領域では励起子が安定であり、 $1s$ - $2p$ 内部遷移に由来する誘導吸収が明瞭に観測され、ローレンツ振動子モデルを用いてフィッティングすることにより励起子密度を計算している。その一方、高密度になるに従って励起子のローレンツ構造はブロードニングすると共に、電子正孔プラズマの出現によってドルーデ (Drude) 構造も現れるため、このドルーデ成分とローレンツ成分の重ね合わせでフィッティングしている。高密度極限では励起子は不安定化するため、ドルーデ成分のみのフィッティングで議論を進めているが、重要なことは、このテラヘルツ分光の手法によって、励起子ないしは電子正孔プラズマの数密度を正確に評価することができる、ということである。

1.2 本研究の目的

本研究は励起子 BEC の性質理解に向けて、低温でのバルクの半導体中の励起子系の性質を、特にスピンドYNAMICS や励起子間相互作用の振る舞いについて詳しく

調べることを目的として行った。

前節で述べたとおり、これまでの研究においてはバルクの半導体での励起子間相互作用の抽出は困難であったものの、近年試料の質が向上し、不純物や不均一性が小さく励起子吸収・発光ピークが鋭いものが作られるようになったことで、微小なピークシフトについても検出・分析することが可能となった。また、前節で述べた THz-TDS のような手法を組み合わせることで励起子密度・電子正孔プラズマ密度を定量的に精度よく評価することで、励起子間相互作用エネルギーのより定量的な議論も可能となる。

これらの試料や実験技術の進展に対して、低温の励起子系の研究の進展状況としては、典型的な直接遷移型半導体である GaAs の量子井戸では励起子間相互作用や励起子スピン緩和の研究が詳しく行われてきたが、励起子共鳴励起下で初期条件として低温のコヒーレントな励起子状態を生成した場合の振る舞いについては、[21, 41]などで議論されたのみにとどまっている。またバルクの GaAs においては、励起子間相互作用エネルギーの定量評価に関しては不十分な状況にあり、さらに励起子系のスピンドYNAMICS に関する知見も乏しいままであった。

そこで本研究では、高品質で励起子吸収・発光ピークの幅が極めて狭いバルク GaAs 試料を使用することで、3次元系での励起子間相互作用エネルギーの定量的な評価と励起子スピン依存性の理解、およびダイナミクスを理解を目指して実験を行った。まず、近赤外光ポンプによって生成された励起子系・電子正孔プラズマ系のテラヘルツ (THz) 領域での応答を観測することで、各励起光強度に対し生成される励起子密度を定量的に評価した。次に、励起子間相互作用や励起子スピンについて詳しく調べるために、近赤外ポンプ-プローブ分光を行った。右回り (σ_+)・左回り円偏光 (σ_-)・直線偏光の近赤外ポンプ光による励起子生成後、遅延時間をつけて右回り円偏光 (σ_+) の近赤外プローブ光パルスによる吸収分光を行い、励起子吸収のピークシフトや偏光に依存する吸収スペクトルの構造変化を、励起密度や遅延時間を様々に変化させながら測定した。なお、本論文を通じて、原則的に近赤外光ポンプの波長は $1s$ -軽い正孔 (light hole, LH) 励起子の吸収ピーク位置に合わせて励起子を共鳴励起した結果を中心に議論するが、参照実験として、バンド間非共鳴励起の条件でも実験を行った。

1.3 本論文の構成

本博士学位論文の章立ておよび内容は以下のようにした。

第2章では半導体 GaAs の基礎的な光物性や、誘電関数・誘電率の扱い、励起子光学遷移の選択則などの基礎的な内容の概説に加え、励起子間相互作用について、微視的な理論に基づく解釈や、励起子分子、励起子の s 波散乱長について扱う。また、励起子間相互作用において重要となるスピン緩和について詳しく述べる。

第3章では本研究において測定する試料 (バルク GaAs) の性質、実験手法と原理、及び測定手法とデータ処理・解析方法について詳しく述べる。特に測定手法・データ処理に関しては、THz-TDS の基本原理と、それを用いた励起子密度の定量評価、およびポンプ-プローブ分光とその解析方法について詳しく述べる。

第4章では近赤外ポンプ光の偏光に依存する近赤外吸収スペクトルの特徴を議論し、同種の励起子2つからなる励起子分子だけでなく、バルクの閃亜鉛鉱型半導体において本研究で初めて観測された重い正孔-軽い正孔混合励起子分子の誘導吸収について詳しく述べる。またこれらの励起子分子の信号のダイナミクスから、励起子のスピン緩和時間についても議論する。

第5章では、励起子吸収ピークのシフトについて、ポンプ光の各偏光条件下での実験結果とその解釈を定量的に議論し、励起子エネルギーシフトや散乱長に関する理論計算との比較を行う。励起子のスピン緩和も考慮しながら、時間変化に伴う励起子ピークシフトのダイナミクスについて考察し、スピン緩和のみでは説明できない変化が存在することを示す。

第6章では、THz波プローブによって共鳴励起後の励起子密度の定量評価を行い、そのダイナミクスを明らかにし、その結果をもとに時間経過に伴う密度減少が励起子ピークシフトのダイナミクスにどのように寄与するかを議論する。励起子間相互作用強度自体が励起子共鳴励起後の時間経過に伴って変化していることを示し、その起源を議論するために、格子温度を変化させたときの振る舞いを実験・理論計算の両面から考察する。

第7章では、本研究を総括し、今後の研究の展望を述べる。

なお付録Aには、励起子間相互作用によるエネルギーシフトの励起子の各スピン状態に基づいた詳細な計算の過程を記述した。また付録Bには共鳴励起後のダイナミクスとの比較のために、バンド間非共鳴励起の条件で行った実験結果を示した。付録Cでは励起子共鳴励起直後の励起子系の「温度」について考察した。付録Dには本研究で用いたGaAs試料の価電子帯のエネルギー分散に関するシミュレーションの結果を掲載した。

第2章 GaAsの基礎物性と励起子系の理論背景

本章では、本研究で対象としている GaAs に関する基礎物性を簡単にまとめ、励起子遷移の光学選択則について述べる。次に、第1章で述べた励起子間相互作用に関する理論的背景をより詳しく扱い、励起子分子の構成についても述べる。また、電子・正孔それぞれのスピン緩和、および励起子内でのスピン緩和について、そのタイムスケールとメカニズムについてまとめる。

2.1 GaAsの基礎物性

2.1.1 直接遷移型半導体 GaAs のバンド構造

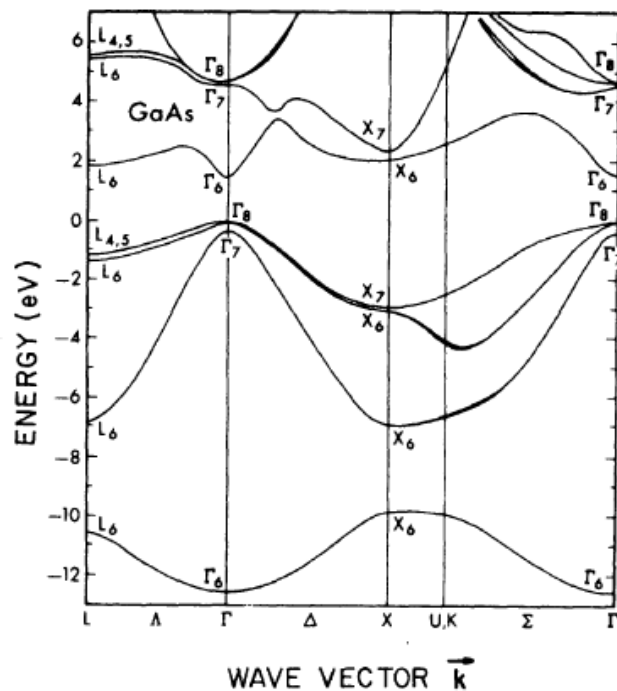


図 2.1 非局在擬ポテンシャル法で計算された GaAs のエネルギー分散関係 [43]

GaAs は閃亜鉛鉱型の結晶構造をとり、空間群は T_d^2 に属し、第一ブリルアンゾーンは切頭八面体になっている。図 2.1 には Chelikowsky らにより擬ポテンシャル法で計算された GaAs のバンド構造を示す [43]。価電子帯は主に As 原子の $4p$ 軌道に由来し、伝導帯は主に Ga 原子の $4s$ 軌道に由来するものである。特に価電子帯はもとの電子のみのスピン角運動量 S と価電子帯の軌道角運動量 L の合成角運動量

$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ によってバンドが分類され、 $J = \frac{3}{2}$ である Γ_8 のバンドと $J = \frac{1}{2}$ である Γ_7 のバンドを構成する。スピン軌道相互作用によって Γ_7 のバンドは Γ_8 のバンドよりも341 meV下に位置しており[44]、この Γ_7 のバンドにおける正孔をスプリットオフ正孔という。その一方、 Γ_8 のバンドは $k = 0$ において縮退するものの $J_z = \pm\frac{3}{2}$ と $J_z = \pm\frac{1}{2}$ で有効質量が異なり、理想的なバルクの系では $J_z = \pm\frac{3}{2}$ の正孔の方が $J_z = \pm\frac{1}{2}$ の正孔よりも重い。そのため慣習的に、 $J_z = \pm\frac{3}{2}$ の正孔を重い正孔 (heavy hole, HH)、また $J_z = \pm\frac{1}{2}$ の正孔を軽い正孔 (light hole, LH) と呼ぶ。なお、この合成角運動量 \mathbf{J} は正孔が持つスピン角運動量と解釈することもできる。また、価電子帯の頂点と伝導帯の底が共に Γ 点に位置している。

価電子帯から伝導帯までの電子の励起は、例えばバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光子の注入により可能である。このとき光の波数は電子の波数に比べて無視できるほど小さく、光励起しても電子の波数 (運動量) はほとんど変化しないため、GaAsのような半導体では、価電子帯の頂点から伝導帯の底に電子を直接遷移させることができる。このような半導体を直接遷移型半導体と呼ぶ。

なおSiやGeでは、価電子帯の頂点と伝導帯の底の位置が波数空間上で異なり、価電子帯頂点の電子は光励起に加えてフォノンの吸収・放出による運動量変化によって伝導帯の底まで励起される。このような遷移を間接遷移といい、間接遷移によって価電子帯の電子が伝導帯まで励起される半導体を間接遷移型半導体という。間接遷移は2次以上の摂動によって生じる遷移であるため、一般に間接遷移型半導体においては遷移確率が直接遷移型の場合に比べて非常に小さい。

2.1.2 電子・正孔の有効質量

固体中における電子の有効質量は、そのバンド分散を用いて以下のように書き表される。

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E(k)}{\partial^2 k}} \quad (2.1)$$

GaAsでは伝導帯の底近傍のバンド分散が波数空間において等方的であり、伝導帯の底のエネルギーを0として、

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.2)$$

のように k 空間での等エネルギー面が記述される。この有効質量 m_e はサイクロトロン共鳴の手法から、格子温度1.6 Kにおいて $m_e = 0.066m_0$ と求められている[47]。 $(m_0$ は電子質量で、 $m_0 = 9.1 \times 10^{-31}$ kg)

一方価電子帯の頂点では、価電子帯の頂点のエネルギーを0として、

$$E_{\text{LH,HH}}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left\{ Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right\} \quad (2.3)$$

と書かれる。複号については + が軽い正孔 (light hole: LH)、- が重い正孔 (heavy hole: HH) を表す。A, B, C はバンドパラメータであり、

$$A = 6.98 \pm 0.02, |B| = 4.4 \pm 0.2, |C| = 6.2 \pm 1.0 \quad (2.4)$$

のように、伝導帯電子と同様にサイクロトロン共鳴法で求められている [48]。価電子帯頂点の分散は波数ベクトルの方位に依存するため、等エネルギー面は厳密には球面とはならないが、近似的に球面とみなすことで正孔質量を求めると、重い正孔 (heavy hole) が $m_{\text{HH}} = 0.50m_0$ 、軽い正孔 (light hole) が $m_{\text{LH}} = 0.08m_0$ となっている [49]。

GaAs の電子正孔の有効質量とバンドパラメータは、表 2.1 にもまとめた。

表 2.1 GaAs の電子・正孔の有効質量・パラメータ [47, 48, 49]

m_e	A	B	C	m_{HH}	m_{LH}
0.066	6.98	4.4	6.2	0.50	0.08

2.2 1 体の励起子に関する基礎的性質

2.2.1 励起子の波動関数とエネルギー・ボア半径

電子 1 つと正孔 1 つがクーロン引力で互いに束縛しあってできた励起子は、ワニエ (Wannier) 型とフレンケル (Frenkel) 型の 2 種に分類できる。ワニエ型励起子は電子・正孔対が結晶空間の中である程度広がりを持つ状態であり、この広がり度合いが有効ボア半径で表される。バルク GaAs 中の励起子はワニエ型であるため、以下ではすべてワニエ型を対象に議論する。

励起子の状態の詳細な導出は他の著書に譲り [10]、ここでは 1 励起子が従うシュレディンガー方程式とエネルギー分散について述べる [42, 50]。励起子の包絡関数を $F(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ とし、 \mathbf{R} 、 \mathbf{r} は電子正孔に関して、それぞれ重心運動・相対運動の座標とする。また重心有効質量を $M_X = m_e + m_h$ 、換算有効質量を $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ とする。低密度の電子正孔系において、伝導帯と価電子帯のバンドを放物線近似のもと有効質量近似を施し、電子正孔間のクーロン相互作用のみを考慮したシュレディンガー方程式は、以下のように相対運動と重心運動に分離する形で記述される。

$$F(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R})\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

$$-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M_X} \psi(\mathbf{R}) = E_R \psi(\mathbf{R}), \quad \psi(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_b r} \right) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_r \varphi_{nlm}(\mathbf{r}), \quad \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.7)$$

ここで ϵ_b は試料の下地比誘電率 (無次元量) とした。重心運動は単純な平面波になっているため、重心運動エネルギーは、

$$E_R(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M_X} \quad (2.8)$$

のように書かれる (\mathbf{K} : 励起子重心の波数ベクトル)。

一方で相対運動については、水素原子のシュレディンガー方程式と同じ形をしていて、 $R_{nl}(r)$ は動径関数、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は球面調和関数を示す。 n, l, m も水素原子の場合と同様にそれぞれ主量子数・方位量子数・磁気量子数である。これにより、励起子の固有状態は水素原子と同様に主量子数をもとに $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots \infty$ (連続状態: continuum state) で書くことができる。水素原子の場合と同様にシュレディンガー方程式を解くことで、励起子の束縛エネルギー E_b と有効ボーア半径 a_B を以下のように導出することができる。

$$E_b(n) = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_b^2} \frac{1}{n^2} = 13.6 \frac{1}{\epsilon_b^2} \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{n^2} \text{ (eV)} \quad (2.9)$$

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_b}{\mu e^2} = 0.0529 \epsilon_b \frac{m_0}{\mu} \text{ (nm)} \quad (2.10)$$

また、 a_B と E_b は以下の関係にある。

$$E_b(1) = \frac{\hbar^2}{2\mu a_B^2} \quad (2.11)$$

このように、励起子の束縛エネルギーと有効ボーア半径が ϵ_b, μ などの物質パラメータで記述される。典型的には、励起子束縛エネルギーは数～数十 meV、有効ボーア半径は数～数十 nm の範囲である。GaAs においては、簡単に $\epsilon_b \simeq 13, \mu/m_0 \simeq 0.05$ として、 $1s$ 励起子について $E_b \simeq 4$ meV 程度、 $a_B \simeq 15$ nm 程度と見積もられる。

最終的に励起子のエネルギー分散は、エネルギーの基準点を価電子帯の頂点として、以下の式で表される。

$$E_n(\mathbf{K}) = E_g - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_b^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M_X} \quad (2.12)$$

このように、励起子はバンドギャップエネルギー E_g よりも励起子束縛エネルギー $E_b(n)$ 分だけ低い素励起であり、また $n = \infty$ の連続状態は電子・正孔の自由キャリアの状態に対応し、価電子帯から励起子の連続状態への遷移エネルギーはエネルギーギャップに相当する。

また、直接遷移型の半導体においては励起子吸収の吸収係数が非常に大きいため、(2.12) 式から求められるエネルギーの単色光を用いて光励起することにより、バンドギャップ以上のエネルギーの光で励起した場合は異なり、理想的には自由な電子正孔プラズマ状態を介することなく直接低温の励起子を即座に生成する、「励起子共鳴励起」が可能である。間接遷移型半導体においてもフォノンアシスト過程を利用して励起子を共鳴励起することは可能ではあるが、その生成効率は小さい。

2.2.2 励起子遷移に関する光学選択則と励起子スピン状態

光でつくられる励起子のスピン状態は、角運動量保存則に従い制限される。光の角運動量の z 成分は右回り円偏光 (σ_+ -polarized light) は $+1$ 、左回り円偏光 (σ_- -polarized light) は -1 となっているため、この光学遷移に基づいて作られる励起子のスピン角運動量の z 成分は ± 1 に限られる。それに対し、電子・正孔それぞれの

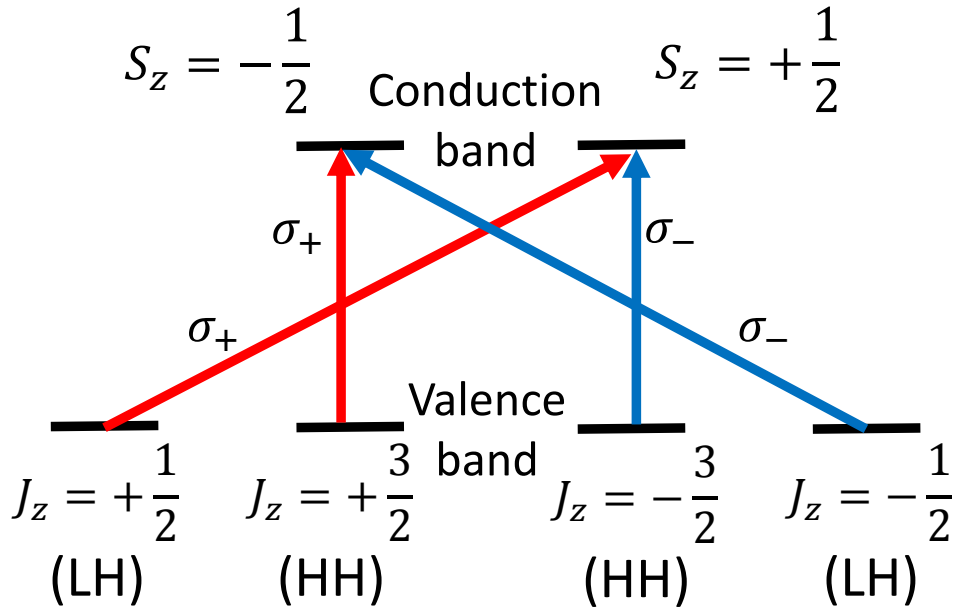


図 2.2 励起子遷移の光学選択則。 σ_+ は右回り円偏光、 σ_- は左回り円偏光による励起を表す。

スピンを考えると、まず伝導帯電子のスピン成分 S_z は、伝導帯が Ga 原子の $4s$ 軌道由来であることから伝導帯そのもの持つ軌道角運動量は 0 で、 $S_z = \pm\frac{1}{2}$ のみである。価電子帯正孔については、スピン-軌道相互作用によって大きく分裂したスプリットオフバンドを無視して LH バンドと HH バンドのみを考えると、スピン角運動量の z 成分 J_z は LH バンドの場合で $\pm\frac{1}{2}$ 、HH バンドの場合で $\pm\frac{3}{2}$ となっている。これらの中から励起子のスピン角運動量の z 成分 $L_z = S_z + J_z$ が ± 1 となるような組み合わせを考えると、

$L_z = +1$ の励起子は、LH 励起子では $S_z = +\frac{1}{2}$ 、 $J_z = +\frac{1}{2}$ のもの、HH 励起子では $S_z = -\frac{1}{2}$ 、 $J_z = +\frac{3}{2}$ のもののみで、これらが σ_+ 偏光で励起され、

$L_z = -1$ の励起子は、LH 励起子では $S_z = -\frac{1}{2}$ 、 $J_z = -\frac{1}{2}$ のもの、HH 励起子では $S_z = +\frac{1}{2}$ 、 $J_z = -\frac{3}{2}$ のもので、これらが σ_- 偏光で励起される。

これらの光学遷移許容な励起子は bright exciton とも呼ばれる。以上の内容を、図 2.2 にまとめた。なおこれら以外の組み合わせの励起子は光学遷移禁制で、光によって直接つくることができず dark exciton とも呼ばれる。表 2.2 には、LH 励起子、HH 励起子すべてのスピンの組み合わせについて、スピン角運動量の z 成分と光学遷移許容・禁制についてまとめた。

次節から述べる励起子間相互作用は、2つの励起子を構成する、2つの電子と2つの正孔の4体問題であり、これら4つのフェルミオンのスピン状態に着目して考える必要がある。

2.3 多体励起子系における相互作用の効果

前節までは1体の励起子の扱いを考えたが、高密度下では多体励起子による効果が重要になる。本節では中でも重要な励起子間の相互作用に着目し、その相互作用

表 2.2 閃亜鉛鉱型半導体における励起子のスピン状態と光学遷移

励起子の種類	LH(1)	LH(2)	LH(3)	LH(4)	HH(1)	HH(2)	HH(3)	HH(4)
伝導帯電子のスピン S_z	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
価電子帯正孔のスピン J_z	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$
励起子全体でのスピン L_z	+1	0	0	-1	+2	+1	-1	-2
光学遷移	σ_+	dark	dark	σ_-	dark	σ_+	σ_-	dark

の起源についても定量的に述べる。また、引力的な励起子間相互作用によって作られる励起子分子についても説明する。

2.3.1 励起子間相互作用に関する理論的アプローチ

スピンのないフェルミオンから構成される励起子における励起子間相互作用エネルギー

多体励起子系における相互作用の理論も、多くは励起子がスピンのないフェルミオンから構成されるとして、平均場近似の範囲内で議論している。ここでもまずは簡単のため、スピンのない電子と正孔で構成される励起子系の相互作用エネルギーを Hanamura らの計算 [6, 7] に沿って考える。有効ハミルトニアンは以下のように記述される。

$$\begin{aligned}
 H_F &= E_0 + \sum_{\mathbf{p}} E_e(\mathbf{p}) a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}} E_h(\mathbf{p}) b_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{p}'} a_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}'} b_{\mathbf{p}} \\
 &- \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}'} a_{\mathbf{p}}
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

$a_{\mathbf{p}}$ 、 $b_{\mathbf{p}}$ はそれぞれスピンのない、伝導帯電子、価電子帯正孔の消滅演算子を示し、 $V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{q^2}$ はクーロンポテンシャルのフーリエ変換である。ここで $\Pi a_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{p}'}^\dagger |0\rangle_F$ のように電子正孔系 (フェルミオン) 描像で記述される状態を励起子系 (ボソン) 描像 $\Pi (c_{\mathbf{p}}^{\mathbf{p}})^\dagger |0\rangle_B$ のような励起子系 (ボソン) 描像へと変換して考えるために ($|0\rangle_F$ 、 $|0\rangle_B$ はそれぞれフェルミオン描像・ボソン描像での真空状態)、 $|0\rangle_B \rightarrow |0\rangle_F$ の射影演算子 Q_F と $|0\rangle_F \rightarrow |0\rangle_B$ の射影演算子 Q_B を用いて、以下の変換演算子 U を導入する。

$$U = Q_F \exp \left(\sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} (c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}})^\dagger a_{\mathbf{p}} b_{\mathbf{p}'} \right) Q_B \tag{2.14}$$

この変換演算子を用いて、ボソン描像でのハミルトニアン H_B は以下のように書かれる。

$$H_B = U H_F \tilde{U} = H_2 + H_4^{(1)} + H_4^{(2)} + H_4^{(3)} \tag{2.15}$$

$$H_2 = \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} (E_e(\mathbf{p}) - E_h(\mathbf{p}')) (c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}})^\dagger c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}} - \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} (c_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}+\mathbf{q}})^\dagger c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}} \tag{2.16}$$

$$H_4^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}'_2, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \times \left[\left(c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_2-\mathbf{q}} \right)^\dagger - 2 \left(c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_2-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_2} \right)^\dagger + \left(c_{\mathbf{p}'_1+\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_1} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_2-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_2} \right)^\dagger \right] c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_2} c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_1} \quad (2.17)$$

$$H_4^{(2)} = \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}'_2, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \left[\left(c_{\mathbf{p}'_2-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_2} \right)^\dagger + \left(c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_1-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_2} \right)^\dagger \right] c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_2} c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_1} \quad (2.18)$$

$$H_4^{(3)} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}'_2, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \left[\left(c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_2-\mathbf{q}} \right)^\dagger + \left(c_{\mathbf{p}'_2+\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_1} \right)^\dagger \left(c_{\mathbf{p}'_1-\mathbf{q}}^{\mathbf{p}_2} \right)^\dagger \right] c_{\mathbf{p}'_2}^{\mathbf{p}_2} c_{\mathbf{p}'_1}^{\mathbf{p}_1} \quad (2.19)$$

のように書き表すことができる。ここで H_2 はそれぞれの励起子の独立な運動を表し、電子・正孔それぞれの運動量による描像での励起子の消滅演算子 $c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}}$ は、励起子の重心運動・相対運動による描像での励起子の消滅演算子 $c_{\mathbf{K},n}$ と $c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}} = \sqrt{V} \sum_{n, \mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{p}+\mathbf{p}'} \varphi_n(\beta \mathbf{p} + \alpha \mathbf{p}') c_{\mathbf{K},n}$ の関係にあり、 $\varphi_n(\beta \mathbf{p} + \alpha \mathbf{p}')$ は励起子の相対運動波動関数のフーリエ変換である。以上の関係と束縛エネルギー $E_{\text{ex},n}$ を用いて、 H_2 は励起子の重心運動量を用いる形で記述することができ、 $H_2 = \sum_{\mathbf{k}, n} \left(E_g - E_{\text{ex},n} + \frac{k^2}{2(m_e + m_h)} \right) c_{\mathbf{k},n}^\dagger c_{\mathbf{k},n}$ のように1体励起子のハミルトニアン線の線形結合で書き直される（なお、 $\alpha = \frac{m_e}{m_e + m_h}$ 、 $\beta = \frac{m_h}{m_e + m_h}$ は伝導帯電子の有効質量 m_e と価電子帯正孔の有効質量 m_h の比に相当するパラメーターである）。

一方で励起子間相互作用を示すのは $H_4^{(1)}$ 、 $H_4^{(2)}$ 、 $H_4^{(3)}$ の3つの項である。 $H_4^{(1)}$ は direct Coulomb term と呼ばれ、この項による寄与は乱雑位相近似 (RPA) を用いて計算すると0となる。それに対し $H_4^{(2)}$ と $H_4^{(3)}$ は励起子を構成する電子・正孔のフェルミオンとしての性質に由来する exchange Coulomb term と呼ばれる。その中でも $H_4^{(2)}$ はパウリの排他律に由来する斥力的な効果を示すが、 $H_4^{(3)}$ は引力的な交換自己エネルギーと解釈できる。

さて、励起子密度 N_{ex} が小さい ($N_{\text{ex}} a_B^3 \ll 1$) 領域においては $(c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}})^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}}$ は $\sqrt{N_{\text{ex}} a_B^3}$ に比例する。ここからは N_{ex} を摂動パラメータとして、励起子1つあたりの、励起子間相互作用によるエネルギー変化を議論する。なお以下では、励起子波動関数を考えるためには相対運動量が重要であるから、 $c_{\mathbf{p}'}^{\mathbf{p}}$ のように電子正孔それぞれの運動量を添え字にせず、相対運動量 \mathbf{k} と重心運動量 \mathbf{K} を添え字にして $c_{\mathbf{k}, \mathbf{K}}$ として書く。摂動項である $H_4^{(1)}$ 、 $H_4^{(2)}$ 、 $H_4^{(3)}$ を除いて、まずは H_2 のみを考えると、励起子の演算子が従う運動方程式は、以下のようになる。

$$-i\hbar \dot{c}_{\mathbf{k}, \mathbf{K}}^\dagger = \left(\frac{k^2}{2\mu} + \frac{K^2}{2M} + \tilde{E}_g \right) c_{\mathbf{k}, \mathbf{K}}^\dagger - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}', \mathbf{K}}^\dagger \quad (2.20)$$

励起子の相対運動の波動関数のフーリエ変換 $\varphi_n(\mathbf{k})$ を用いて、励起子の生成消滅演算子を $c_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} = \sum_n \varphi_n(\mathbf{k}) c_{\mathbf{K}, n}$ と変換することで、前節の励起子のシュレディン

ガー方程式に帰着する。以下最低エネルギー状態である $1s$ 励起子のみを考えると、 $\varphi_{1s}(\mathbf{k}) = \frac{8\sqrt{\pi N_{\text{ex}} a_B^3}}{(k^2 a_B^2 + 1)^2}$ となり、数演算子の和についても $\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} c_{\mathbf{k}, \mathbf{K}}^\dagger c_{\mathbf{k}, \mathbf{K}} = N_{\text{ex}}$ を満たす。

さて次に、励起子系が絶対零度であり $\mathbf{K} \simeq 0$ を仮定して、 $H_4^{(1)}$ 、 $H_4^{(2)}$ 、 $H_4^{(3)}$ を取り入れた運動方程式は、励起子の演算子から \mathbf{K} を外し、

$$\begin{aligned} -i\hbar \dot{c}_{\mathbf{k}}^\dagger &= \left(\frac{k^2}{2\mu} + \frac{K^2}{2M} + \tilde{E}_g \right) c_{\mathbf{k}}^\dagger - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger \\ &+ 2c_{\mathbf{k}}^\dagger \left(\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger \right) c_{\mathbf{k}} \\ &- 2c_{\mathbf{k}}^\dagger \left(\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}'} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

のように書かれ、2行目が $H_4^{(2)}$ に、3行目が $H_4^{(3)}$ に対応する。これらの項によるエネルギー変化 $\Delta E^{(2)}$ 、 $\Delta E^{(3)}$ は、 $1s$ 励起子の束縛エネルギー E_{ex} と励起子ボーア半径 a_B を用いて次のように計算される。

$$\Delta E^{(2)} = 42\pi E_{\text{ex}} a_B^3 N_{\text{ex}} \quad (2.22)$$

$$\Delta E^{(3)} = -\frac{100}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 N_{\text{ex}} \quad (2.23)$$

以上より、絶対零度における励起子間相互作用エネルギーは、direct Coulomb interaction による寄与 ΔE_{direct} と exchange Coulomb interaction による寄与 $\Delta E_{\text{exchange}}$ に分けて以下のように記述される。

$$\Delta E_{\text{direct}} = 0 \quad (2.24)$$

$$\Delta E_{\text{exchange}} = \Delta E^{(2)} + \Delta E^{(3)} = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 N_{\text{ex}} \quad (2.25)$$

励起子スピンに依存した様々な励起子間相互作用

電子・正孔のスピンを考慮し、各スピンの励起子による様々な組み合わせでの励起子間相互作用を考える際にも、上記の direct Coulomb term と exchange Coulomb term を用いて考えることができる。以下では $1s$ 励起子のみを考え、新たに各励起子のスピン状態 $\mathbf{S} = \{S, S_z\}$ を変数として、相互作用ハミルトニアンは以下のように記述される [23, 25]。

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{q}, S'_2, S'_1, S_2, S_1} V_{S'_2, S'_1, S_2, S_1}(\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q}, S'_2}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q}, S'_1}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, S_2} c_{\mathbf{K}_1, S_1} \quad (2.26)$$

$V_{S'_2, S'_1, S_2, S_1}(\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{q})$ はスピンを考えない場合と同様、直接項と交換項に分解して考えることが可能だが、それぞれにスピン部分の関数の積がかかる。

$$\begin{aligned} V_{S'_2, S'_1, S_2, S_1}(\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{q}) &= U^{\text{d}}(\mathbf{q}) S^{\text{d}}(S'_2, S'_1, S_2, S_1) \\ &+ U^{\text{ex}}(\mathbf{K}_2, \mathbf{K}_1, \mathbf{q}) S^{\text{ex}}(S'_2, S'_1, S_2, S_1) \end{aligned} \quad (2.27)$$

スピン部分の関数 $S^d(\mathbf{S}'_2, \mathbf{S}'_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_1)$ 、 $S^{\text{ex}}(\mathbf{S}'_2, \mathbf{S}'_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_1)$ は、励起子1つでの合成スピン表示 $|\mathbf{S}\rangle$ を電子1つと正孔1つのスピン表示 $|S_z^e, S_z^h\rangle$ とを結びつける Clebsch-Gordan 係数 $\langle \mathbf{S} | S_z^e, S_z^h \rangle$ を用いて、それぞれ以下のように書き表される。

$$S^d(\mathbf{S}'_2, \mathbf{S}'_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_1) = \sum_{S_{1z}^e, S_{1z}^h, S_{2z}^e, S_{2z}^h} \langle \mathbf{S}'_2 | S_{2z}^e, S_{2z}^h \rangle \langle \mathbf{S}'_1 | S_{1z}^e, S_{1z}^h \rangle \langle \mathbf{S}_2 | S_{2z}^e, S_{2z}^h \rangle \langle \mathbf{S}_1 | S_{1z}^e, S_{1z}^h \rangle \quad (2.28)$$

$$S^{\text{ex}}(\mathbf{S}'_2, \mathbf{S}'_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_1) = \sum_{S_{1z}^e, S_{1z}^h, S_{2z}^e, S_{2z}^h} \langle \mathbf{S}'_2 | S_{1z}^e, S_{2z}^h \rangle \langle \mathbf{S}'_1 | S_{2z}^e, S_{1z}^h \rangle \langle \mathbf{S}_2 | S_{2z}^e, S_{2z}^h \rangle \langle \mathbf{S}_1 | S_{1z}^e, S_{1z}^h \rangle \quad (2.29)$$

特に direct タームによる相互作用の寄与が0で exchange タームのみが効くことを考えると、(2.29) 式がにならない励起子スピンの組み合わせで相互作用が働く。

このような方法で、例えば Fernández-Rossier らは、各スピンを持った励起子ごとのエネルギーシフト量を計算している [51]。いま direct タームによる影響を $\Delta E_{\text{direct}} = 0$ 、exchange タームによる影響を $\Delta E_{\text{exchange}} = gN_{\text{ex}}$ (g は比例係数、 N は励起子密度) として、LH バンドと HH バンドが Γ 点で縮退した理想的な3次元系 (バルク) におけるエネルギーシフトを考えると、以下のようにシフト $\Delta E_{\pm 1}$ 、 $\Delta E_{\pm 2}$ が計算される。

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{+2} \\ \Delta E_{+1} \\ \Delta E_{-1} \\ \Delta E_{-2} \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{1}{4} & 0 \\ 1 & \frac{10}{16} & \frac{6}{16} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{6}{16} & \frac{10}{16} & 1 \\ 0 & \frac{1}{4} & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{+2} \\ N_{+1} \\ N_{-1} \\ N_{-2} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

ここでは励起子の成分としてスピンの z 成分が ± 1 、 ± 2 のものを考え、下付添え字とした。またこの計算において、 ± 1 のスピンを持つ励起子は、LH 励起子と HH 励起子が混成したものになっている。

同様にして、量子井戸の2次元励起子系などのように Γ 点での LH バンドと HH バンドの縮退が解けている場合には、例えば HH 励起子のみを考えて、

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{+2} \\ \Delta E_{+1} \\ \Delta E_{-1} \\ \Delta E_{-2} \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{+2} \\ N_{+1} \\ N_{-1} \\ N_{-2} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

のように書かれる。(2.30) 式とは異なり、スピンの z 成分が ± 1 、 ± 2 であるどの励起子も HH 励起子のみで構成されるため、Clebsch-Gordan 係数も極めてシンプルであり、励起子間相互作用は2つの電子スピンまたは2つの正孔スピンが同じ励起子同士に斥力が働き、2つの電子も2つの正孔もスピンの互いに逆向きの場合には斥力が働かない、という計算結果になっている。この励起子のスピンの互いに逆向きの組み合わせにおいては、励起子分子を構成するような引力相互作用が働くことも予想されるが、彼らの研究では励起子間の交換相互作用によって各励起子のスピンの変化するというプロセスによる引力の効果までは計算されていない。また、彼ら

表 2.3 Shumway らによりポジトロニウム極限 ($m_e = m_h$) の場合で計算された、各励起子散乱チャンネルにおける散乱長のうち、0でないもの [52]。 $|J, J_1, J_2\rangle_{\text{ex}}$ について、 J は 2 体の励起子の合成スピンの大きさ、 J_1, J_2 は考える 2 つの励起子それぞれのスピンの大きさをそれぞれ示す。

励起子間散乱プロセス ($ J, J_1, J_2\rangle_{\text{ex}} \rightarrow J', J'_1, J'_2\rangle_{\text{ex}}$)	散乱長 a_s/a_B	本研究での散乱長の notation
$ 0, 0, 0\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 0, 0, 0\rangle_{\text{ex}}$	2.128	$a_{s(000)}^{\text{LH-LH}}$
$ 0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 0, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$	3.759	$a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}$
$ 0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 0, 0, 0\rangle_{\text{ex}}$	-1.411	$a_{s(011)'}^{\text{LH-LH}}$
$ 0, 0, 0\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 0, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$	-1.411	$a_{s(000)'}^{\text{LH-LH}}$
$ 1, 1, 0\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}$	0.706	$a_{s(110)}^{\text{LH-LH}}$
$ 2, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow 2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$	1.512	$a_{s(211)}^{\text{LH-LH}}$

の計算にはハミルトニアンにおける項の重複の処理の仕方に誤りがあるせいか、行列要素のいくつかが 2 倍大きく出ている可能性がある。詳しくは付録 A で述べる。

励起子間の s 波散乱長について

ここまでは励起子間相互作用ハミルトニアンにおける $V(\mathbf{q})$ を平均場近似・1 次摂動の範囲で扱うことによって相互作用エネルギーを計算した結果を示したが、その一方で相互作用ポテンシャルを散乱問題の観点から捉えるアプローチもある。1.1.1 で述べたように、平均粒子間距離がポテンシャルの到達距離よりも十分に長く、また低エネルギー状態であり s 波散乱のみが寄与するという仮定のもとでは、散乱ポテンシャルの結合定数 $U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a_s}{m}$ という定数で近似することが可能である。この条件下で平均場近似・1 次摂動の範囲で計算することで、粒子間の相互作用による平均場エネルギーシフトは s 波散乱長 a_s を用いて、特に $k \neq 0$ の粒子に着目すると以下の様な形で書かれる。

$$\Delta E = \frac{8\pi\hbar^2 a_s}{m} N \quad (2.32)$$

励起子の s 波散乱長は典型的には励起子のボーア半径 a_B のオーダーで記述されると期待される。この s 波散乱長を Shumway らは量子モンテカルロ法を用いて計算し、2 励起子の様々なスピンの組み合わせの散乱長が特にポジトロニウム極限 ($m_e = m_h$) の場合において示された [52]。表 2.3 には、各散乱チャンネルにおける散乱長を掲載する。

ここで $|J, J_1, J_2\rangle_{\text{ex}}$ のように表記された励起子のスピンについて、 J は 2 体の励起子の合成スピンの大きさ、 J_1, J_2 は考える 2 つの励起子それぞれのスピンの大きさの形で書かれている。2 電子・2 正孔の各スピンの組み合わせに応じた励起子間相互作用を考えるには、Clebsch-Gordan 係数を用いて書き直す必要があるため、ひとまず本章ではここから先の議論には立ち入らず、詳細は付録 A に記載した。なお表 2.3 における s 波散乱長の計算結果は励起子を構成する正孔は LH 励起子同士の散乱に対するものである。また Shumway らのこの研究では、このようにして求められ

る s 波散乱長が $\frac{m_h}{m_e} < 10$ の範囲ではほとんど変化しないということも示されている [52]。

2.3.2 励起子分子の信号と励起子スピン状態

励起子分子 (biexciton) を構成するには、励起子間に引力相互作用が働くことが条件となる。水素分子と同様に考えると、2 電子、2 正孔のスピンが逆向きになっている場合には、パウリの排他律の影響を免れ、励起子分子を構成することができる。

例として、LH 励起子のみを考えると、 σ_+ 偏光励起で作られる 2 励起子は、電子はともに $+\frac{1}{2}$ 、正孔もともに $+\frac{1}{2}$ というスピン角運動量の z 成分を持つために、パウリの排他律由来の斥力相互作用が働き、励起子分子を構成することはできない。その一方で、 σ_+ 偏光励起で作られる励起子一つと σ_- 偏光励起で作られる励起子一つでは、2 つの電子、2 つの正孔ともにスピンが逆向きであることから引力相互作用も働き、励起子分子を構成することができる。HH 励起子に関しても全く同様の議論が可能であり、このように、励起子分子を構成するための条件は光励起で作られる励起子のスピン状態に強く依存する。表 2.4 には、このように同種の励起子 2 つで励起子分子が構成可能かどうか、各励起子のスピン状態全てのパターンに応じて示した。これまで励起子分子の存在は、バンド間の過渡吸収分光における誘導吸収や発光スペクトル、また 4 光波混合や 2 次元分光法などで偏光分解した測定により観測され、これを通じて励起子間相互作用が調べられてきた。同時に励起子分子の詳細な振る舞いから、励起子のスピン状態の手がかりを与えてきた。

ただし、このような光学的手法において、光学遷移禁制の励起子分子の観測は不可能である。また、例えば誘導吸収などで観測される励起子遷移は必ず光学遷移許容であり、表 2.4 からわかるようにこのような遷移と励起子分子を構成しうる励起子も光学遷移許容なものしかない。よって、この同種励起子分子の信号からは、光励起された励起子内の電子のスピンフリップと正孔のスピンフリップを分離して検出することは難しい。

さて、励起子分子は LH 励起子同士のみ、あるいは HH 励起子同士のみなど、同種の励起子 2 つで作られるものに限られるわけではない。LH 励起子 1 つと HH 励起子 1 つで構成されるようなものも存在し、これを重い正孔-軽い正孔混合励起子分子 (HH-LH mixed biexciton) と呼ぶ。この混合励起子分子は例えば、 σ_+ 偏光励起で作られる HH 励起子と σ_+ 偏光励起で作られる LH 励起子の組み合わせで作られる。光学遷移許容な励起子の組み合わせという意味では、同種励起子分子の場合は逆向きのスピンをもつ励起子 2 つで作られ、全スピン角運動量の z 成分は 0 であったのに対し、混合励起子分子の場合にはスピンの向きの揃った励起子 2 つで作られ、全スピン角運動量の z 成分は ± 2 となるということに注意する。表 2.5 には、このように異種の励起子 2 つで励起子分子が構成可能かどうか、各励起子のスピン状態全てのパターンに応じて示した。混合励起子分子もまた、量子井戸において 4 光波混合 [53] や誘導吸収 [54, 55] により観測されている。

光学的手法においては、光学遷移禁制の励起子のみで構成される混合励起子分子の観測は不可能であるが、どちらか一方のみが禁制、他方が許容の場合には励起子分子が構成されうる。表 2.5 の (22) のパターンを参照すると、例えば誘導吸収など

表 2.4 励起子分子を作る 2 つの同種励起子 (励起子 1 · 2) のスピンの組み合わせ (全て z 成分のみで記述する。)

構成パターン (励起子 1 · 2)	電子 1	電子 2	正孔 1	正孔 2	励起子分子構成の可否	全スピン
(1) LH(σ_+) · LH(σ_+)	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	×	+2
(2) LH(σ_+) · LH(dark)	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	×	+1
(3) LH(σ_+) · LH(dark)	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	×	+1
(4) LH(σ_+) · LH(σ_-)	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	○	0
(5) LH(dark) · LH(dark)	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	×	0
(6) LH(dark) · LH(dark)	+1/2	-1/2	-1/2	+1/2	○	0
(7) LH(dark) · LH(σ_-)	+1/2	-1/2	-1/2	-1/2	×	-1
(8) LH(dark) · LH(dark)	-1/2	-1/2	+1/2	+1/2	×	0
(9) LH(dark) · LH(σ_-)	-1/2	-1/2	+1/2	-1/2	×	-1
(10) LH(σ_-) · LH(σ_-)	-1/2	-1/2	-1/2	-1/2	×	-2
(11) HH(σ_+) · HH(σ_+)	-1/2	-1/2	+3/2	+3/2	×	+2
(12) HH(σ_+) · HH(dark)	-1/2	-1/2	+3/2	-3/2	×	-1
(13) HH(σ_+) · HH(dark)	-1/2	+1/2	+3/2	+3/2	×	+3
(14) HH(σ_+) · HH(σ_-)	-1/2	+1/2	+3/2	-3/2	○	0
(15) HH(dark) · HH(dark)	-1/2	-1/2	-3/2	-3/2	×	-4
(16) HH(dark) · HH(dark)	-1/2	+1/2	-3/2	+3/2	○	0
(17) HH(dark) · HH(σ_-)	-1/2	+1/2	-3/2	-3/2	×	-3
(18) HH(dark) · HH(dark)	+1/2	+1/2	+3/2	+3/2	×	+4
(19) HH(dark) · HH(σ_-)	+1/2	+1/2	+3/2	-3/2	×	+1
(20) HH(σ_-) · HH(σ_-)	+1/2	+1/2	-3/2	-3/2	×	-2

表 2.5 励起子分子を作る 2 つの異種励起子 (励起子 1・2) のスピンの組み合わせ (全て z 成分のみで記述する。)

構成パターン (励起子 1・2)	電子 1	電子 2	正孔 1	正孔 2	励起子分子構成の可否	全スピン
(21) HH(σ_+) · LH(σ_+)	-1/2	+1/2	+3/2	+1/2	○	+2
(22) HH(σ_+) · LH(dark)	-1/2	+1/2	+3/2	-1/2	○	+1
(23) HH(σ_+) · LH(dark)	-1/2	-1/2	+3/2	+1/2	×	+1
(24) HH(σ_+) · LH(σ_-)	-1/2	-1/2	+3/2	-1/2	×	0
(25) HH(dark) · LH(σ_+)	-1/2	+1/2	-3/2	+1/2	○	-1
(26) HH(dark) · LH(dark)	-1/2	+1/2	-3/2	-1/2	○	-2
(27) HH(dark) · LH(dark)	-1/2	-1/2	-3/2	+1/2	×	-2
(28) HH(dark) · LH(σ_-)	-1/2	-1/2	-3/2	-1/2	×	-3
(29) HH(dark) · LH(σ_+)	+1/2	+1/2	+3/2	+1/2	×	+3
(30) HH(dark) · LH(dark)	+1/2	+1/2	+3/2	-1/2	×	+2
(31) HH(dark) · LH(dark)	+1/2	-1/2	+3/2	+1/2	○	+2
(32) HH(dark) · LH(σ_-)	+1/2	-1/2	+3/2	-1/2	○	+1
(33) HH(σ_-) · LH(σ_+)	+1/2	+1/2	-3/2	+1/2	×	0
(34) HH(σ_-) · LH(dark)	+1/2	+1/2	-3/2	-1/2	×	-1
(35) HH(σ_-) · LH(dark)	+1/2	-1/2	-3/2	+1/2	○	-1
(36) HH(σ_-) · LH(σ_-)	+1/2	-1/2	-3/2	-1/2	○	-2

で観測される σ_+ の HH 励起子遷移に対して、光学遷移禁制の LH 励起子 (電子のスピン $S_z = +\frac{1}{2}$ 、正孔のスピン $J_z = -\frac{1}{2}$) であっても電子同士・正孔同士が同じスピン状態にならないため、励起子分子を構成しうる。このような同種励起子分子とは異なる性質から、混合励起子分子の信号を利用することで、光励起された励起子内の電子のスピンフリップと正孔のスピンフリップを分離して検出することも可能になると期待される。

ただし、混合励起子分子の信号を観測することは、特にバルクの系においては容易ではなかった。それは、バルクでの励起子分子の束縛エネルギー (GaAs では 0.4 meV 程度と報告されている [56]) は量子井戸の場合 (GaAs では 1 meV 程度と報告されている [57]) に比べても小さく、もとの励起子ピークの線幅が十分狭くなければ分離が難しいからである。加えて量子井戸では閉じ込め効果により HH 励起子と LH 励起子のエネルギーが分裂する一方で、バルクでは価電子帯が通常は縮退しており、同種励起子 2 つからなる LH-LH 励起子分子や HH-HH 励起子分子との区別が難しいという事情があるためである。バルクにおける観測例は、近年になって Wilmer らによるバルク GaAs における 2 次元分光で信号が検出されたのみである [58]。第 4 章でも述べる通り、本研究ではバルク GaAs においてはじめて混合励起子分子の明瞭な誘導吸収の観測に成功した。

2.4 励起子を構成する電子・正孔スピン緩和とそのメカニズム

半導体中の電子や正孔のスピン緩和のプロセスについては、スピンドバイスとしての応用への重要性もあり、古くからドーパされた半導体を中心にそのメカニズムが研究されてきた。一方、励起子を構成する電子・正孔のスピン緩和については、自由な電子・正孔のスピン緩和とは異なるプロセスが存在する。本節では、Žutić らのレビュー [60] に基づいて電子のみ、正孔のみのスピン緩和について簡単に述べ、励起子内で起こる特有のスピン緩和プロセスについても述べる。

2.4.1 電子のみ・正孔のみのスピン緩和

一般に半導体中のスピン緩和の機構として、スピン軌道相互作用に由来する (1) Elliott-Yafet (EY) 機構 [61, 62] と (2) D'yakonov-Perel (DP) 機構 [63] の 2 つがよく知られている。

(1) EY 機構

結晶格子を形成する原子に由来するスピン軌道相互作用を $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動法で取り入れることにより、伝導帯電子は価電子帯と混ざり、スピニアップ状態にはわずかにスピンドアウンの成分が含まれ、逆にスピンドアウン状態にもわずかにスピニアップの成分が含まれる。バンドのブロッホ波は、

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathbf{k},\uparrow}(\mathbf{r}) &= [a_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\uparrow\rangle + b_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|\downarrow\rangle]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ \Psi_{\mathbf{k},\downarrow}(\mathbf{r}) &= [a_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})|\downarrow\rangle + b_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})|\uparrow\rangle]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}\tag{2.33}$$

のように書かれる。ここで、 $|a_{\mathbf{k}}| \simeq 1$ 、 $|b_{\mathbf{k}}| \simeq \frac{\lambda_{SO}}{E_g} \ll 1$ であり、 λ_{SO} はスピン軌道相互作用による行列要素で、 E_g はバンドギャップである。スピン軌道相互作用の存在のみではスピン緩和は起こらないが、例えば不純物散乱やフォノンによる散乱と組み合わせることで、散乱ポテンシャル V に対し遷移行列要素 $\langle \Psi_{\mathbf{k}',\downarrow} | V | \Psi_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle \neq 0$ となるため、スピントリップが生じる。このスピン緩和時間 τ_s は以下のように、運動量緩和時間 τ_p に比例する形で見積もられている。

$$\frac{1}{\tau_s(E_{\mathbf{k}})} = A \left(\frac{\Delta_0}{E_g + \Delta_0} \right)^2 \left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{E_g} \right)^2 \frac{1}{\tau_p(E_{\mathbf{k}})} \quad (2.34)$$

A は1程度の数因子で、 Δ_0 は LH バンドと HH バンドのエネルギー差である。 $E_{\mathbf{k}}$ は散乱を考えている電子のエネルギーであり、低温ではフェルミエネルギーに対応し、高温では $k_B T$ 程度である。また、運動量緩和に寄与する散乱は、高温では電子-フォノン散乱が支配的であるのに対し、低温では不純物散乱が支配的である。なお、EY 機構による電子スピン緩和が支配的になるのは、この式から得られるスピン緩和時間が短くなることを考え、エネルギーギャップが小さく、かつスピン軌道相互作用が大きい系であると期待される。

(2) DP 機構

この機構は格子の反転対称性が破れている系におけるスピン軌道相互作用によって説明される。反転対称性が破れていると、Kramers の定理によって $E_{\mathbf{k},\uparrow} = E_{-\mathbf{k},\downarrow}$ は保たれる一方、 $E_{\mathbf{k},\uparrow} \neq E_{\mathbf{k},\downarrow}$ となる。このエネルギー差 $|E_{\mathbf{k},\uparrow} - E_{\mathbf{k},\downarrow}| = \hbar |\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})|$ に対応する実効磁場 $\mathbf{B}_{eff} = \frac{m\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})}{e}$ がスピンに対して働いて向きが変わる。ここで \mathbf{B}_{eff} の向きは、電子が不純物散乱などで拡散的に運動するときにはランダムに変化するため、時刻 t の間におけるスピンの位相変化 $\phi(t)$ は電子の散乱時間 τ_p を用いてランダムウォークに基づき、 $\phi(t) = \sqrt{\frac{t}{\tau_p}} \Omega_{ave} \tau_p$ と記述できる (Ω は τ_p の間の $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$ の平均)。スピン緩和時間は ϕ が 1 程度になる時間に相当するため、

$$\frac{1}{\tau_s} = \Omega_{ave}^2 \tau_p \quad (2.35)$$

と書かれる。EY 機構においてはスピン緩和時間が運動量緩和時間に比例するのに対し、DP 機構では運動量緩和時間に反比例する振る舞いになっている。

さて、ドーピングのない III-IV 族半導体においては、ワイドギャップでスピン軌道相互作用が比較的小さいため、EY 機構は電子スピン緩和の支配的な機構となりにくく、DP 機構が主に働いていると考えられている。また、バルク GaAs の実験における値は格子温度 1.7 K で 2000 ps 程度という報告 [64] 例がある。

一方、価電子帯正孔のスピン緩和に関しては、バルクの III-IV 族半導体においては価電子帯では LH バンドと HH バンドの強力な混合が存在し、音響フォノンや欠陥、他のキャリアなどのあらゆるスピン状態やエネルギー・運動量の緩和プロセスが寄与する EY 機構が支配的であるとされており、 $\tau_s \sim \tau_p$ であるという報告がいくつかなされている。例えば、格子温度 1.7 K でのバルク GaAs における正孔のスピン緩和時間は 4 ps 程度 [64]、300 K では 100 fs 程度 [65] と求められている。

2.4.2 励起子スピン緩和-励起子内の電子正孔同時スピンフリップ

ここまで述べた電子のみ、正孔のみのスピン緩和だけでなく、電子と正孔が励起子を組んでいる際、励起子内の電子と正孔で交換相互作用が働くことにより起こる電子・正孔の同時スピンフリップのプロセスも存在する [66]。励起子内の交換相互作用ハミルトニアンは、long-range part と short-range part に分けて記述される。いま、伝導帯 c の電子と価電子帯 v の正孔から構成される重心運動量 \mathbf{K} の励起子が c' の電子と価電子帯 v' の正孔から構成される重心運動量 \mathbf{K}' の励起子へと散乱されるような long-range の交換相互作用の行列要素は、以下のように書かれる [67]。

$$\langle c', v', \mathbf{K}' | H_{\text{exchange}}^{\text{LR}} | c, v, \mathbf{K} \rangle = \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_b} \frac{\hbar^2}{m^2 E_g} \sum_{i,j} p_{c', T v'}^i p_{T v, c}^j \frac{K_i K_j}{K^2} \phi_{c', v', \mathbf{K}'}^*(0) \phi_{c, v, \mathbf{K}}(0) \quad (2.36)$$

ここで、 $\phi(0)$ は励起子の相対座標 0 における波動関数を表し、 i, j は x, y, z 成分を示す。 T は時間反転演算子で、正孔を電子描像で扱うために導入している。 p は波動関数に対する運動量演算子の行列要素に対応する。このように、long-range の交換相互作用に由来するスピンフリップの遷移行列要素は \mathbf{K} の方向に依存する。また $K \rightarrow 0$ の極限においては電子スピン S_z と正孔スピン J_z に対し $(S_z, J_z) = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ の 2 種の励起子間の遷移に関してのみ 0 でない値をとり、この 0 でない部分のみを行列表示で表すと、

$$H_{\text{exchange}}^{\text{LR}} = \Delta E_{LT} \times \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

のように縦横分裂エネルギー ΔE_{LT} を用いて表すことができる [67, 68]。

一方、short-range の交換相互作用に関しては、特に 3 次元系の場合で、ポテンシャルに球対称性がある場合には正孔のスピン角運動量演算子 \mathbf{J}^h と電子のスピン角運動量演算子 \mathbf{S}^e を用いて $H_{\text{exchange}}^{\text{SR}} = \Delta_0 + \Delta_1 \mathbf{J}^h \cdot \mathbf{S}^e$ のように表される ($\Delta_0 = -\frac{3}{2}\Delta_1 = \frac{1}{2}\Delta E_{st}$ で ΔE_{st} は電子正孔交換分裂エネルギー)。行と列の順番を、 $(S_z, J_z) = \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$ とすると、 $H_{\text{exchange}}^{\text{SR}}$ は遷移行列の形で以下のように書かれる [67, 68]。

$$H_{\text{exchange}}^{\text{SR}} = \Delta E_{st} \times \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{5}{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{7}{12} & -\frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & \frac{7}{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{5}{12} & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{3}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

このように、例えば LH 励起子のスピントリップを考えると、 $(S_z, J_z) = \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ から $\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ のような bright 励起子間のスピントリップは起こりえないが、 $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ から $\left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ のような dark 励起子間のスピントリップは有限の遷移行列要素が存在するために起こりうる。一方 HH 励起子に関しては、(2.36) 式において有限の波数においては $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$ から $\left(-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right)$ など bright 励起子間のスピントリップが許容されるようになり、さらにこの 2 状態の遷移は、LH 励起子との結合タームも有限値を取ることから LH 励起子状態を解しても可能である。そして、理論でも [66] 実験でも [55]、このような電子正孔のスピントリップのプロセスは量子井戸系における HH 励起子の場合によく調べられており、Ostatnický らの結果 [55] では 100 ps よりもはるかに長いという結果が得られている。また、フォノンや不純物、および励起子間衝突などによる励起子の散乱過程により \mathbf{K} は時々刻々と変化し行列要素もランダムウォーク的に変化するため、DP 機構と同様に励起子スピン緩和時間は励起子の運動量緩和時間に反比例することが期待される [66]。

第3章 実験手法

半導体中に光励起された電子正孔系の性質を調べるには、ポンプ光によって電子正孔系を生成した後に遅延時間をつけてプローブ光を照射し、試料を透過(または反射)してきた光を検出するポンプ-プローブ分光が有効な手段のひとつである。本章ではまず測定試料の特性について述べ、それに基づいたポンプ光の条件について述べる。次に、本研究では励起子密度の定量評価にテラヘルツ (THz) 光プローブを用いた近赤外光ポンプ-THz 光プローブ (Optical pump-THz probe, OPTP) 分光、励起子の線幅やピークエネルギーなどから電子正孔系の状態を調べるためにバンドギャップエネルギー近傍の近赤外光プローブを用いた近赤外光ポンプ-近赤外光プローブ (Optical pump-optical probe, OPOP) 分光を用いたので、その分光方法・セットアップについて詳しく述べる。最後にデータの解析手法や励起子密度の評価方法についても述べる。

3.1 測定試料

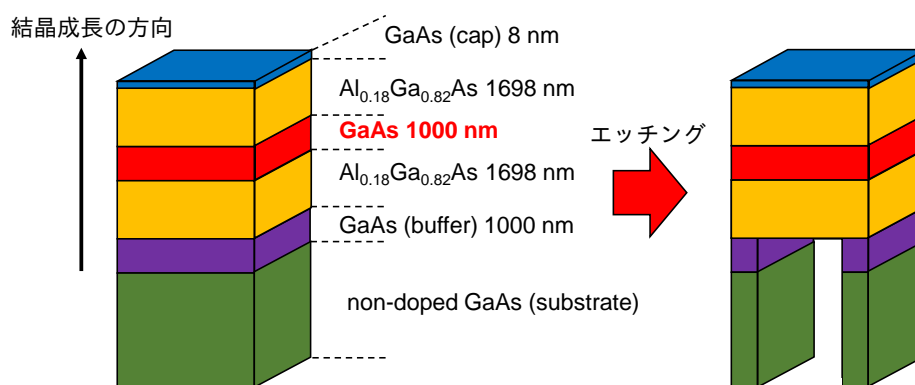


図 3.1 本研究で測定するバルク GaAs の試料構造。ケミカルエッチングによって基板 (+バッファ層) を除去した。

本研究では、Princeton 大学工学部電気工学科の Pfeiffer 研究室より分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy (MBE) method) で成長させた試料の提供を受けた。図 3.1 に試料の構造を示した。測定対象となる 1 μm 厚の GaAs は、基板エッチングの際に侵食されるのを防ぐために 1698 nm 厚の Al_{0.18}Ga_{0.82}As 層 2 枚で挟まれている。non-doped GaAs を基板として結晶成長させた後に 8 nm 厚の GaAs でキャップされている。

ただしこの基板 GaAs が測定に影響しないようエッチング処理により除く必要がある。本研究の測定では、クライオスタット内で試料ホルダーと直径 2 mm 穴を持つマスクで試料を固定して光学測定を行うため、直径 2 mm 以上の領域で基板エッ

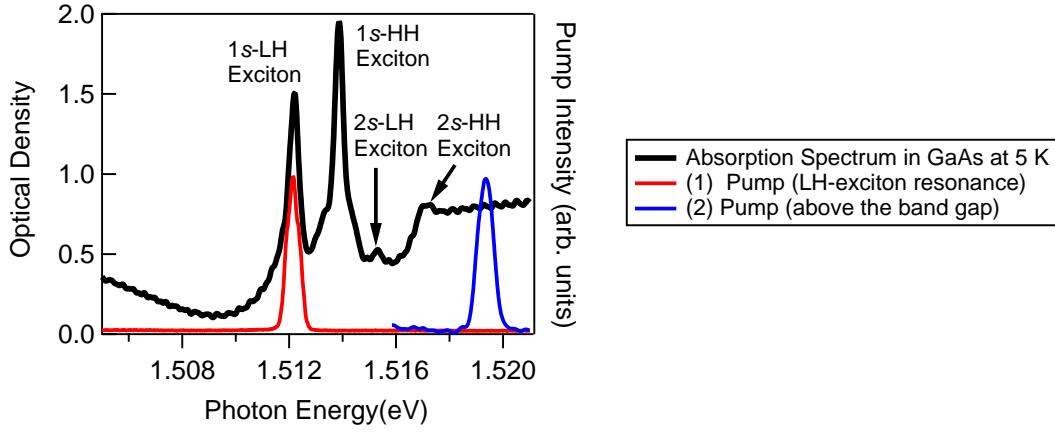


図 3.2 本研究で測定するバルク GaAs の格子温度 5 K における光学濃度スペクトル (黒、縦軸は左側) と、本研究における光ポンプのスペクトル (赤・青。縦軸は右側)。赤線: 1s-LH 励起子共鳴励起 (励起条件 (1) とする)。青線: バンド間非共鳴励起 (励起条件 (2) とする)。

チングしている。なおこの試料加工は東京大学物性研究所の秋山研究室にご協力いただきながら行った。

図 3.2 には格子温度 5 K における、試料のバンドギャップ付近での吸収スペクトルを示す。理想的なバルク GaAs においては 2 章の図 2.1 で示したように、価電子帯の Γ_8 において LH・HH のバンドが縮退するが、本試料においては、GaAs 層と $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ 層の格子不整合に起因する歪みから、このバンド縮退が解けており、1s-LH 励起子と 1s-HH 励起子の吸収のピークが分裂している。それにより、後に述べる 4f 光学系によるスペクトル狭窄・波長選択の手法により、1s-LH 励起子と 1s-HH 励起子を選択的に共鳴励起することが可能となる。またこの試料では 2s 励起子の吸収も LH・HH ともに明瞭に観測できており、1s 励起子とのエネルギー差 $\Delta E_{1s-2s} = -E_b \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3}{4} E_b$ は LH・HH どちらも 3.1 meV 程度となっている。ここから励起子の束縛エネルギーを計算すると、 $E_b \simeq 4.15$ meV となり、これまで報告されてきたバルク GaAs の束縛エネルギー (4.2 meV[59]) と非常によく一致している。

一方で価電子帯正孔の有効質量は、この試料の格子不整合による効果で理想的なバルクの GaAs からはずれる。実際にこの試料構造に基づいてバンド分散を計算 [69] すると (詳細は付録 D に掲載する)、電子質量を m_0 として、LH の試料面直方向の有効質量は $0.094m_0$ 、面内の有効質量は $0.20m_0$ 、HH の面直方向の有効質量は $0.33m_0$ 、面内の有効質量は $0.11m_0$ と求められる。面直方向の有効質量は歪みがかかっていないときの値と近い一方で、面内方向では面直方向の場合とは有効質量が異なり、また LH と HH の有効質量の大小関係が逆転する。このような有効質量の異方性の効果を取り入れた上で 3 次元空間における励起子系の重心運動を記述するために、ここでは正孔の波数空間における等エネルギー面を球面として近似し、正孔の有効質量には幾何平均の値 $m_{\text{hole}}^* = m_{\text{hole},\parallel}^*{}^{2/3} m_{\text{hole},\perp}^*{}^{1/3}$ を採用した。また励起子のボーア半径についても、厳密には面内方向と面直方向で異なるが、3 次元空間での振る舞いを特徴付ける値として、14.1 nm という値を採用した。この値は伝導帯電子質量と

表 3.1 本研究で使用するバルク GaAs のパラメーター

物理量	値	単位
1s 励起子束縛エネルギー E_b	4.15	meV
励起子ボーア半径 a_B	14.1	nm
伝導帯電子有効質量 m_e^*	0.066[47]	m_0
面内 LH 有効質量 $m_{lh,\parallel}^*$	0.20[69]	m_0
面間 LH 有効質量 $m_{lh,\perp}^*$	0.094[69]	m_0
LH 有効質量の幾何平均 m_{lh}^*	0.155	m_0
LH 励起子重心質量 M_{lh}^*	0.221	m_0
LH 励起子換算質量 μ_{lh}^*	0.0463	m_0
LH 励起子面内換算質量 $\mu_{lh,\parallel}^*$	0.0496	m_0
面内 HH 有効質量 $m_{hh,\parallel}^*$	0.11[69]	m_0
面間 HH 有効質量 $m_{hh,\perp}^*$	0.33[69]	m_0
HH 有効質量の幾何平均 m_{hh}^*	0.159	m_0
HH 励起子重心質量 M_{hh}^*	0.225	m_0
HH 励起子換算質量 μ_{hh}^*	0.0466	m_0

価電子帯 LH 質量 m_{lh}^* の換算質量 μ_{lh}^* を用い、(2.11) 式から計算された値である。本研究において採用する以上のパラメーターは表 3.1 にもまとめておく。

なお、この試料では 1s-LH 励起子の方が 1s-HH 励起子よりも 1.7 meV(温度にして 20 K 程度) 低エネルギーとなっており、このエネルギー差よりも十分低い温度領域においては LH 励起子の共鳴励起では HH 励起子への転移は考えにくい一方、HH 励起子を共鳴励起すると LH 励起子への緩和が生じてしまう。本研究ではこのようなダイナミクスで議論が複雑になるのを避けるため、共鳴励起の実験は全て LH 励起子共鳴励起条件下で行った。

また、実験に用いたポンプ光のスペクトルについて、本論文では主に図 3.2 における (1) の励起条件 (1s-LH 励起子共鳴励起で半値全幅は 0.55 meV) での結果について論ずる。(2) の非共鳴励起の実験については、電子正孔プラズマの励起子吸収線に及ぼす影響と、冷却によって励起子を形成することによる励起子吸収線への影響を調べるために行い、この結果は付録 B に掲載している。

3.2 テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

バルク GaAs の励起子束縛エネルギーは 4.1 meV \simeq 1 THz 程度であり、1s-2p 遷移が周波数で 0.75 THz 程度である。またプラズマ周波数についても本研究の議論の対象となる密度領域ではテラヘルツ (THz) 帯に位置する。そこで励起子密度や電子正孔プラズマ密度を定量的に評価するにあたり、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

を用いた。この分光法では、THz 波の波形を時間領域で測定することにより、振幅と位相の情報を同時に得られ、試料の複素透過率や複素誘電率を測定することができる。以下、本研究における THz 電磁波の発生・検出の原理について簡単に述べる [70, 71]。

3.2.1 非線形光学結晶を利用した THz 波発生

本研究では THz 電磁波の発生方法として、非線形光学結晶における 2 次の非線形光学効果のひとつである光整流法を利用した。

空間反転対称性の破れた非線形光学結晶に光電場を照射すると、入射電場の 2 次で記述される分極

$$P_i^{(2)}(\Omega) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \int E_j(\omega + \Omega) E_k^*(\omega) d\omega \quad (3.1)$$

が誘起される。ここで、簡単のため感受率テンソル $\chi_{ijk}^{(2)}$ の周波数依存性はないものとする。フーリエ変換により時間領域で表すと、

$$P_i^{(2)}(t) = \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k^*(t) \quad (3.2)$$

のようになり、輻射する THz 波は分極で 2 階微分した電磁波に比例するので、

$$E_i^{rad}(t) \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_i^{(2)}(t) \quad (3.3)$$

のように THz 電場が記述される。(3.1)、(3.3) 式から分かるように、発生する電磁波の周波数は光源パルスのスペクトル幅 (バンド幅) に含まれる 2 つの周波数成分の差周波 Ω である。したがって光源パルスのバンド幅が大きいほど、発生する THz 波の周波数帯域も広くなる。

3.2.2 THz 波検出～EO sampling

THz 波を時間領域で高効率に検出法するための方法として、本研究では電気光学サンプリング (Electro-Optic (EO) sampling) 法を採用した。EO sampling 法では、2 次の非線形光学結晶に入射する光電場に比例した屈折率変化が生じる現象である、ポッケルス効果を利用する。ZnTe のような閃亜鉛鉱 (Zinc-Blende) 構造の結晶の場合の電気光学テンソル r_{ijk} について、簡単のため周波数依存性を無視して定数 r を用いて考えると、

$$r_{ijk} = \begin{cases} r & \text{for } (i, j) = (4, 1), (5, 2), (6, 3) \\ 0 & \text{(otherwise)} \end{cases} \quad (3.4)$$

と簡略に表される。結晶の座標系で光電場 $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ が印加されることで生じる、ポッケルス効果により変化を受けた屈折率楕円体は、

$$\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{n^2} & rE_z & rE_y \\ rE_z & \frac{1}{n^2} & rE_x \\ rE_y & rE_x & \frac{1}{n^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 1 \quad (3.5)$$

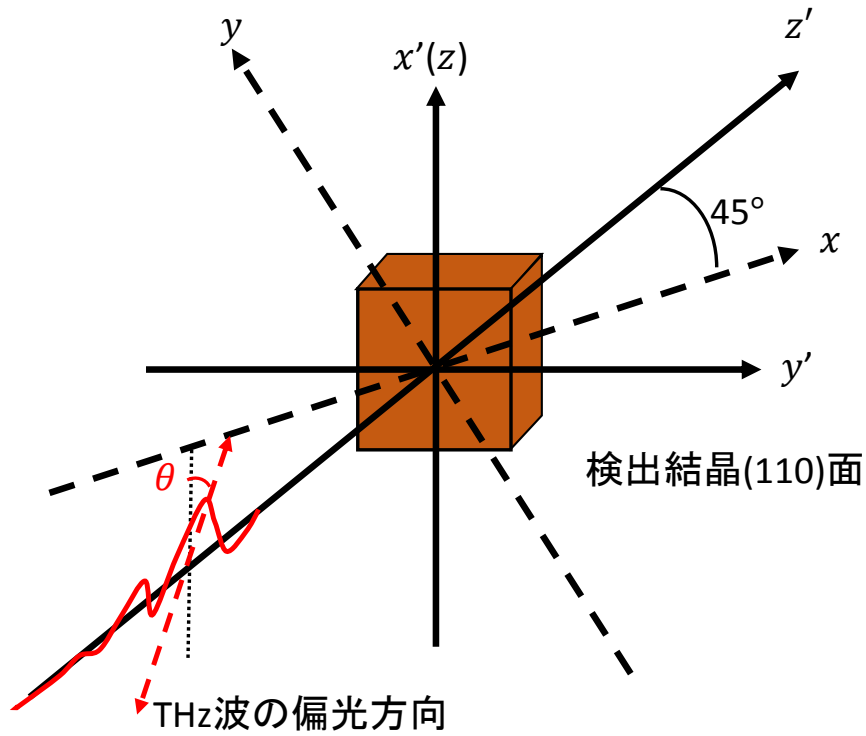


図 3.3 EO サンプリングを考える際の結晶の座標系 (x, y, z) と THz 電場の進行方向を z' 軸に取り直してできた座標系 (x', y', z') の関係、及び THz 波の偏光方向。

と表される。ここで、光電場を印加する前の ZnTe の屈折率は等方的であり、 $n_x = n_y = n_z = n$ とした。この式に現れた 3 行 3 列の行列は逆誘電率テンソルと呼ばれる。

ZnTe の面方位 (110) に対して THz 電場が入射するという状況での結晶の座標系 (x, y, z) を図 3.3 のようにとる。簡単のため、新たに THz 電場に対する座標系 (x', y', z') を定義し、座標系 (x, y, z) における z 軸が座標系 (x', y', z') において x' 軸に、THz 波の進行方向が z' 軸となるようにとる。すると $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ の変換は以下のように表される。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

さて光電場が印加されていないときは、結晶の座標系で考えた場合には逆誘電率テンソルは対角化されており、各方向の屈折率が容易に分かる。しかし、光電場が印加された際は、結晶の座標系で表現した場合の逆誘電率テンソルは非対角成分を持つため、対角化して固有屈折率を求める必要がある。いま、THz 波が z' 軸方向に進んでいるとし、座標系 (x', y', z') における検出結晶内の THz 電場を $\mathbf{E}' = (E \cos \theta, E \sin \theta, 0)$ とおく。検出用非線形結晶の内部での結晶の座標系における THz 電場 \mathbf{E} を (3.6) 式

で書き直すことにより、(3.5) 式は以下のように表される。

$$\begin{pmatrix} x' & y' & z' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{n^2} & -rE\sin\theta & 0 \\ -rE\sin\theta & \frac{1}{n^2} - rE\cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n^2} + rE\cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = 1 \quad (3.7)$$

(3.7) 式の 3 行 3 列の行列の固有値・固有ベクトルを $\lambda_i, \mathbf{e}_i'' (i = 1, 2, 3)$ と書くと、

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{n^2} - rE \frac{\cos\theta + \sqrt{1 + 3\sin^2\theta}}{2} = \frac{1}{n^2} + rEB_1 \\ \lambda_2 &= \frac{1}{n^2} - rE \frac{\cos\theta - \sqrt{1 + 3\sin^2\theta}}{2} = \frac{1}{n^2} + rEB_2 \\ \lambda_3 &= \frac{1}{n^2} + rE\cos\theta \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\mathbf{e}_1'' = \frac{1}{\sqrt{B_1^2 + \sin^2\theta}} \begin{pmatrix} \sin\theta \\ -B_1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_2'' = \frac{1}{\sqrt{B_2^2 + \sin^2\theta}} \begin{pmatrix} \sin\theta \\ -B_2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_3'' = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

と表される。以上から、固有ベクトルが張る新たな座標系を (x'', y'', z'') とすると、THz 電場による変調時の屈折率楕円体は $\frac{1}{n_i''^2} = \lambda_i$ として、 $\frac{x''^2}{n_1''^2} + \frac{y''^2}{n_2''^2} + \frac{z''^2}{n_3''^2} = 1$ と表される。 z'' 軸は z' と同一で THz 電場の進行方向であり、 x'' 軸、 y'' 軸方向は $x'y'$ 面内に存在する、互いに直交する軸である。 x'' 軸方向の屈折率と y'' 軸方向の屈折率の差分 $\Delta n'' = n_1'' - n_2''$ を測定することができれば、THz 電場強度がわかる。実験的にこの屈折率差分を検出するには、光源の一部を検出結晶透過後に x'' 方向と y'' 方向に切り分けてその強度をバランス検出することで可能となる (このような THz 波の検出に使われる光を「ゲート光」と呼ぶ)。

いま、検出用の非線形光学結晶の厚みを d とする。波長 λ のゲート光の電場の振動を x'' 軸方向、 y'' 軸方向に分けたときの位相差は、

$$\Delta\Gamma = \frac{2\pi d \Delta n''}{\lambda} \quad (3.10)$$

と、屈折率差に比例する形で書かれる。

さてバランス検出では、直線偏光でゲート光が非線形結晶を透過し、 $\frac{\lambda}{4}$ 板により円偏光となり、ウォラストンプリズムによって直交する 2 成分に切り分けられ、それぞれをフォトダイオードで検出して差分を読み取る。ゲート光が (x', y', z') 座標系で z' 軸方向に進む形で、振動方向が $x'y'$ 平面内で $\mathbf{E}_0 = (E_0 \cos\alpha, E_0 \sin\alpha)$ であるとする。まず、THz 電場が当たっていないとき検出用非線形結晶には屈折率の異方性は生じないため、結晶透過後の電場は $\mathbf{E}_{\text{ZnTe, without THz}} = \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-i\frac{2\pi dn}{\lambda}} \mathbf{E}_0$ と書かれる。 x' 軸に対する $\frac{\lambda}{4}$ 板速軸の角度を β とし、検出される電場 $\mathbf{E}'_{0, \text{without THz}}$ は、

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}'_{0,\text{without THz}} &= \begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta \\ \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta \\ -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \mathbf{E}_{\text{ZnTe,without THz}} \\
&= \frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{4n}{(n+1)^2} e^{-i\frac{2\pi dn}{\lambda}} \begin{pmatrix} \cos\alpha - i\cos(2\beta - \alpha) \\ \sin(2\beta - \alpha) - i\sin\alpha \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.11}$$

である。ウォラストンプリズムにより、電場 $\mathbf{E}'_0 = (E'_{x',0}, E'_{y',0})$ は x' 成分と y' 成分に分かれ、その強度差 ΔI が電流として検出され、強度は電場振幅に比例する。バランス検出するためには、THz 電場が検出結晶に当たっていないときに $\Delta I_{\text{without THz}} = 0$ となる必要があるが、これを満たすような $\frac{\lambda}{4}$ 板の角度は $\beta = \frac{\pi}{4}$ であるため、以下この状況での議論に限定する。このときのバランス検出における合計の信号強度 I は、

$$I \propto |\vec{E}'_{0,\text{without THz}}|^2 = \frac{16n^2}{(n+1)^4} E_0^2 \tag{3.12}$$

である。次に、THz 電場が当たったときのバランス検出を考える。非線形結晶に屈折率の異方性が生じ、

$$\mathbf{E}_{\text{ZnTe}} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{4n''_1}{(n''_1+1)^2} e^{i\Gamma_1} & 0 \\ 0 & \frac{4n''_2}{(n''_2+1)^2} e^{i\Gamma_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \mathbf{E}_0 \tag{3.13}$$

となる。ただし、 ϕ は (x', y') 系から (x'', y'') 系への回転角であり、

$$\cos\phi = \frac{\sin\theta}{\sqrt{B_1^2 + \sin^2\theta}} = -\frac{B_2}{\sqrt{B_2^2 + \sin^2\theta}}, \sin\phi = \frac{B_1}{\sqrt{B_1^2 + \sin^2\theta}} = \frac{\sin\theta}{\sqrt{B_2^2 + \sin^2\theta}} \tag{3.14}$$

である。検出される電場 $\mathbf{E}'_0 = (E'_{x',0}, E'_{y',0})$ は、屈折率変化が微小であり $n''_1 \approx n''_2 \approx n$ が成り立つと仮定すると、THz 電場が当たったときに検出される ΔI は、

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{E'^2_{x',0} - E'^2_{y',0}}{E_0^2} = \sin 2(\phi - \alpha) \sin \Delta\Gamma \tag{3.15}$$

となる。 $\sin 2(\phi - \alpha)$ は (3.14) 式を用いて、また B_1 を θ を用いて表すと、

$$\sin 2(\phi - \alpha) = \frac{1}{\sqrt{1 + 3\sin^2\theta}} (-2\sin\theta\cos 2\alpha + \cos\theta\sin 2\alpha) \tag{3.16}$$

となり、(3.15) 式の中でゲート光の偏光角 α に依存するのはこの項のみである。

ここで、 $\alpha = \theta$ の場合 (本研究での実験状況に該当する) に限って考えると、 $\theta = \frac{\pi}{2}$ のときに (3.15) 式左辺の大きさが最大となる。

よって以下では $\alpha = \theta = \frac{\pi}{2}$ とし、便宜的に (3.16) 式の符号は正であるものとする、

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta I}{I} &= \sin\left(\frac{2\pi dn^3 r E}{\lambda}\right) \approx \frac{2\pi dn^3 r E}{\lambda} \\
\Leftrightarrow E &= \frac{\lambda}{2\pi dn^3 r} \frac{\Delta I}{I}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

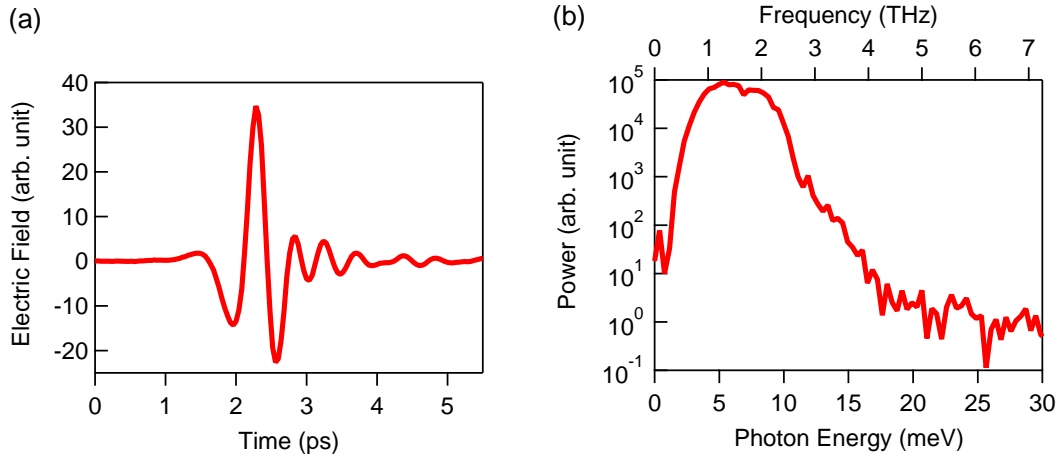


図 3.4 光整流法により GaP 結晶を用いて発生させた THz 波の (a) 電場波形と (b) パワースペクトル。パージした上でクライオスタットの窓を通し、ZnTe 結晶により検出。

と表すことが可能である。近似の記号の部分では、電場強度が十分小さい場合を仮定した。 $\lambda = 800 \text{ nm}$ において、ZnTe では $n = 2.87, r = 4.04 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ 、GaP では $n = 3.18, r = 0.97 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ と報告されている [72]。 r の大きい ZnTe においては、THz 波の電場強度が kV/cm オーダーになるとこの近似が悪くなる。この近似の範囲内で電場強度を測定するならば、GaP を検出結晶に用いるか、ZnTe を用いる場合には検出前に高抵抗 Si ウェハを何枚か THz 波が平行に飛んでいるところに設置し、THz 電場を弱めて検出することが望ましい。

なお、ここまで考えてきた THz 電場強度は検出結晶内での強度であり、フリースペースでの THz 電場強度を評価するには、界面におけるフレネル損失を考慮する必要がある。一般に、屈折率 n_1 の物質を通った光が屈折率 n_2 の物質に入射した際の振幅透過率は $\frac{2n_1}{n_1 + n_2}$ であり、THz 電場による検出結晶の屈折率変化を無視して考えれば、フリースペースにおける電場強度は、

$$E_{\text{free}} \approx \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\lambda}{2\pi dn^3 r} \sin^{-1} \left(\frac{\Delta I}{I} \right) \approx \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\lambda}{2\pi dn^3 r} \cdot \frac{\Delta I}{I} \quad (3.18)$$

と評価することができる。本研究においては、3.3 節で述べる光学系の最適化のためにアラインメントし、試料位置での電場強度を見積もる際に上式を利用しており、GaP 結晶を試料位置 (クライオスタット内) に設置し、ゲート光も試料位置まで引き回して EO サンプリングを行うことで $\Delta I/I$ を測定し、(3.18) 式に基づいて試料位置での電場強度を測定した。

図 3.4 には、本研究において光整流法により GaP 結晶を用いて発生させた THz 波 (本研究では THz プローブ光として用いる) の電場波形とパワースペクトルを示す。水分子による THz 波の吸収を避けるため、乾燥空気で THz 光学系全体をパージした上でクライオスタットの窓を通った後の THz 波を、ZnTe 結晶を用いて検出している。ZnTe による検出では、先ほどは考えなかったゲート光と THz 波の位相整合と、2次の非線形感受率の周波数依存性の影響で、2.5 THz 以上はほとんど検出できないが、バルク GaAs における励起子の $1s - 2p$ 遷移は 0.75 THz 付近のため、高周

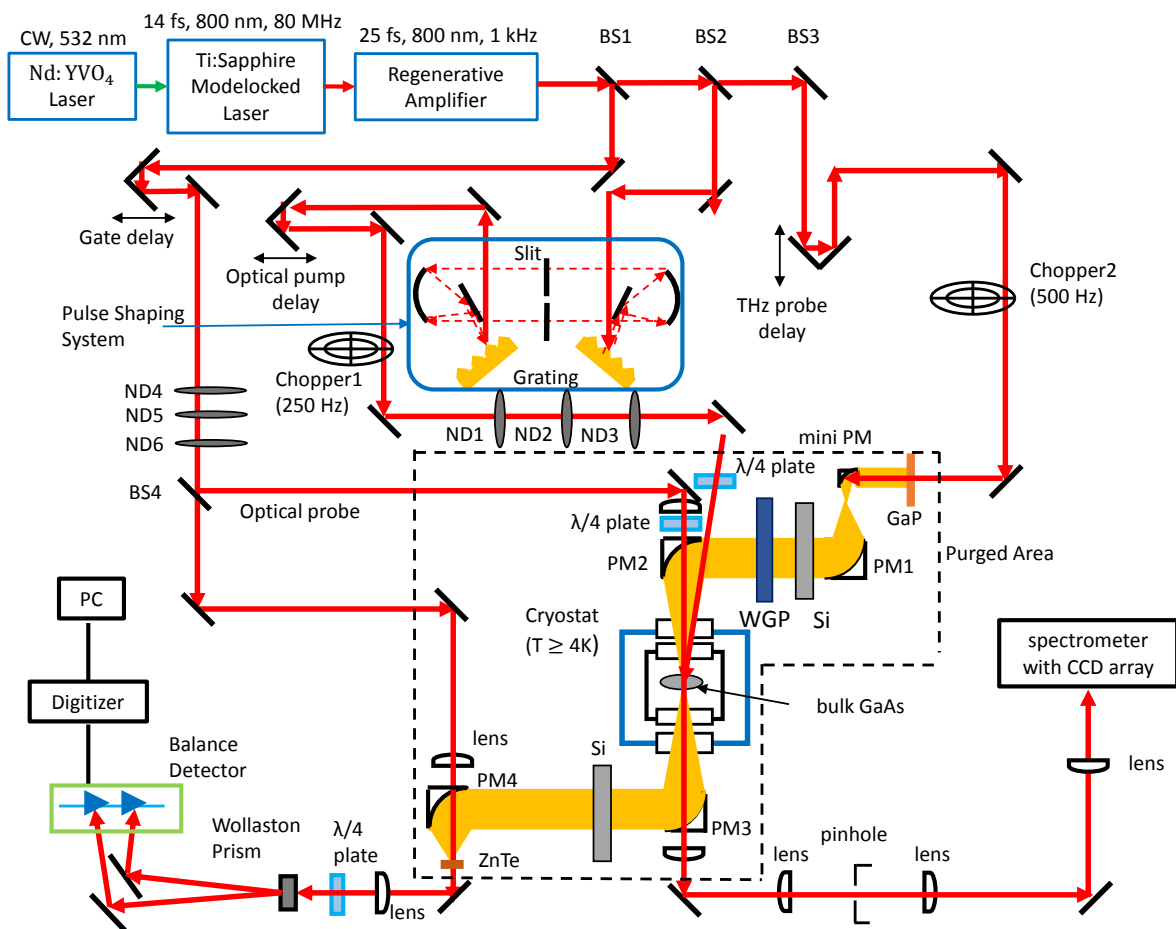


図 3.5 OPTP、および OPOP の全体図。

波成分を検出する必要はない。

3.3 光学系

実際に用いた OPTP および OPOP のセットアップを図 3.5 に示す。ここで、この 2 種類のポンププローブ分光を光学系の組み換えをすることなく行えるよう配慮した。具体的には、ポンプ光の試料への当たり方が実験によって変わらず、THz 波プローブと近赤外光プローブのサンプルへの絞られ方が揃うようになっており、また OPTP と OPOP の測定を切り替える際にも、プローブ光をテラヘルツ光と近赤外光で容易に切り替えられるようにしている。本光学系における各部位の役割について、以下ピックアップして説明する。

光源

利得媒質として Nd : YVO₄ から得られた波長 532 nm の CW レーザー (Verdi, Coherent 社) をもとにモード同期 Ti:Sapphire レーザー (Micra-5, Coherent 社) で繰り

返し周波数 80 MHz の超短パルス光を得る。これを再生増幅器 (Legend Elite USX, Coherent 社) に導き、繰り返し周波数 1 kHz、出力パワー 2.4 W の光源とする。

Beam Splitter(BS)

光学ガラス BK7 製。BS1 はビームサンプラーで、反射光は近赤外光プローブと THz 波検出用のゲート光用。BS2 は P 偏光に対して反射光と透過光のパワー比が 1:3 となるビームスプリッターで、反射光は試料の励起光用、透過光は THz 波発生用。BS3 は近赤外光プローブと THz 波検出用のゲート光を切り分ける 1:1 ビームスプリッター。以上から、光路は (1) 近赤外光ポンプ、(2) THz 波プローブ、(3) 近赤外光プローブ、(4) THz 波検出用のゲート光の 4 種類に分かれる。

delay

対プリズムを遅延ステージに乗せ、ステップモーターで遅延時間を変化させる。

4f 光学系 (Pulse Shaping System)

光ポンプの波長選択を行う。これは次節で詳しく扱う。

Optical Chopper

ロックイン検出で OPTP 測定を行うために用いた。OPOP では用いていない。

反射型 ND Filter

ND1・2・3 は光励起強度の調整に、ND4・5・6 は近赤外光プローブおよび THz 波検出用ゲート光の強度調整に使われる。

放物面鏡 (PM)

金コーティングで直径 2 インチの軸外し放物面鏡。焦点距離は PM1 が $2f=101.6$ mm、PM2・3 が $2f=152.4$ mm、PM4 が $2f=50.8$ mm。

ミニ放物面鏡

金コーティングで、直径 0.5 インチ、焦点距離 15 mm。光源の近赤外光を点に絞って広がって出てくる THz 波を少しでも多く回収しようとする、ビームの強度が強すぎるために非線形光学結晶に損傷が生じてしまうため、このような THz 波の回収・ガイド方法を用いた。

Wire Grid Polarizer(WGP)

THz 波用の直線偏光子で、THz 波が s 偏光になるようにした。

ビームカットシリコン (Si)

THz プローブ発生用ビームの透過光などを吸収し、試料を余計に励起したり、測定上のノイズになるのを防ぐ。

Cryostat

液体 He の流入で冷却する光学測定用寒剤容器。Oxford 社製の Optistat CF2。THz 波プローブの実験では、THz 波の透過率を稼ぐため、窓は外側 2 枚で Tsurupica、内側 2 枚でダイヤモンド製のものを用いたが、近赤外光プローブの実験では、Tsurupica やダイヤモンドの窓では偏光が乱れてしまうため全て SiO₂ 製窓にした。

Purged Area

THz 波の存在領域を覆い乾燥空気を流し込むことで水による THz 波の吸収を防ぐ。

Digitizer

National Instruments 製の PXI-5124。オシロスコープとして信号を取り出しレコードする。1 kHz のマスター信号でとったタイミングで Balanced Detector の信号をレコードし、さらに 250 Hz の TTL をトリガーにしてデータを並べ替えて処理する。

pinhole

近赤外光プローブの実験を行う上で、近赤外ポンプ光の散乱光が検出器までの光に乗ってしまうのを防ぐ。

Spectrometer with CCD array

Princeton Instruments 製の Acton SP2500。熱ノイズの除去のため液体窒素で -120 °C まで冷却した CCD が分光器に接続されている。分光器では回折格子を用いて周波数ごとに分け、の別々のチャンネルで信号を読み取る。これを用いて光プローブを検出する。CCD 分解能は 0.09 nm、分散は 1.52 nm/mm。本研究では分光器のスリット開口を全て 30 μ m に設定してあるため、実際の分解能は 0.10 nm と見積もられる。

3.4 4f 光学系と波長選択

励起子を共鳴励起するための光ポンプの周波数成分の狭窄化と波長選択のため、本研究では 4f 光学系を用いた。基本的な 4f 光学系は 3.6 に示すように、入射パルスが回折格子 1- レンズ 1- 空間変調器 - レンズ 2- 回折格子 2 の順に通り、各間隔がすべてレンズの焦点距離 f となっているような光学系である。これにより入射パルスは回折格子 1 での周波数に応じた反射角の連続的变化によって、周波数成分が空間的に分解される。レンズ 1 により全成分が平行に飛び、空間変調器により特定

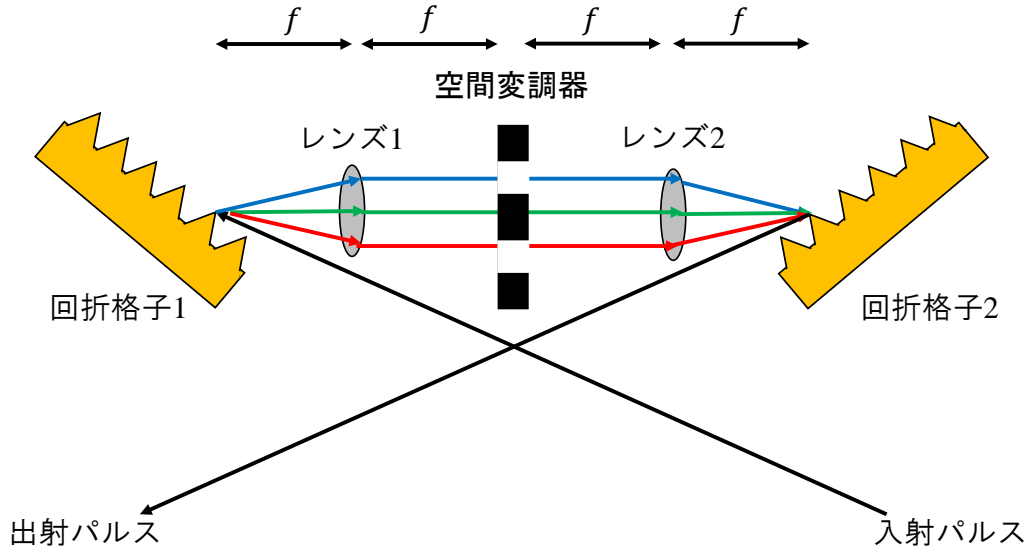


図 3.6 $4f$ 光学系の基本概念図。

の波長に対し変調をかける。その後、逆にレンズ2で集光し回折格子2でパルスを1つの光線に戻す。

本研究では色収差でのチャープを防ぐためにレンズではなく凹面鏡を用い、また回折格子対はパルス分散を防ぐために分散補正回折格子対 (刻印数 1200 本/cm) を用いて、図 3.7 のようにアレンジした。特定の周波数成分だけを取り出すため、空間変調器には可動スリットを用い、スリットの位置を調整することで取り出す中心周波数を、スリットの幅を調整することによってバンド幅を調節した。

不確定性原理を考えると、はじめ 30 fs 秒程度であった光源のパルス幅は、スペクトルの狭窄化によって長くなってしまふ。このパルス幅は強度自己相関波計測により評価した。図 3.8 には本研究における光ポンプに対する自己相関波計測の結果を示す。この測定ではマイケルソン干渉計を用いて2つのパルスに分けて遅延をつけ、 β -BBO 結晶に導くことで発生する第2高調波をフォトダイオードで検出してオシロスコープで読み取り、2つのパルスの遅延時間に応じた強度自己相関関数を直接検出する。遅延時間に応じた信号強度をガウス関数でフィットして求まる強度自己相関関数の幅の $\sqrt{2}$ 倍がパルス幅となる。本研究における光ポンプのパルス幅をこの方法で評価したところ、半値全幅で 7.3 ps 程度であった。これにより求まる時間バンド幅積は 0.97 となり、理想的なガウシアンパルスでのフーリエ変換リミットの2倍以上広がった結果となっている。アラインメントの精度を上げることでパルス幅を更に短くしフーリエ変換リミットにさらに近づけることができると期待されるが、本研究ではこの状況で実験を行った。

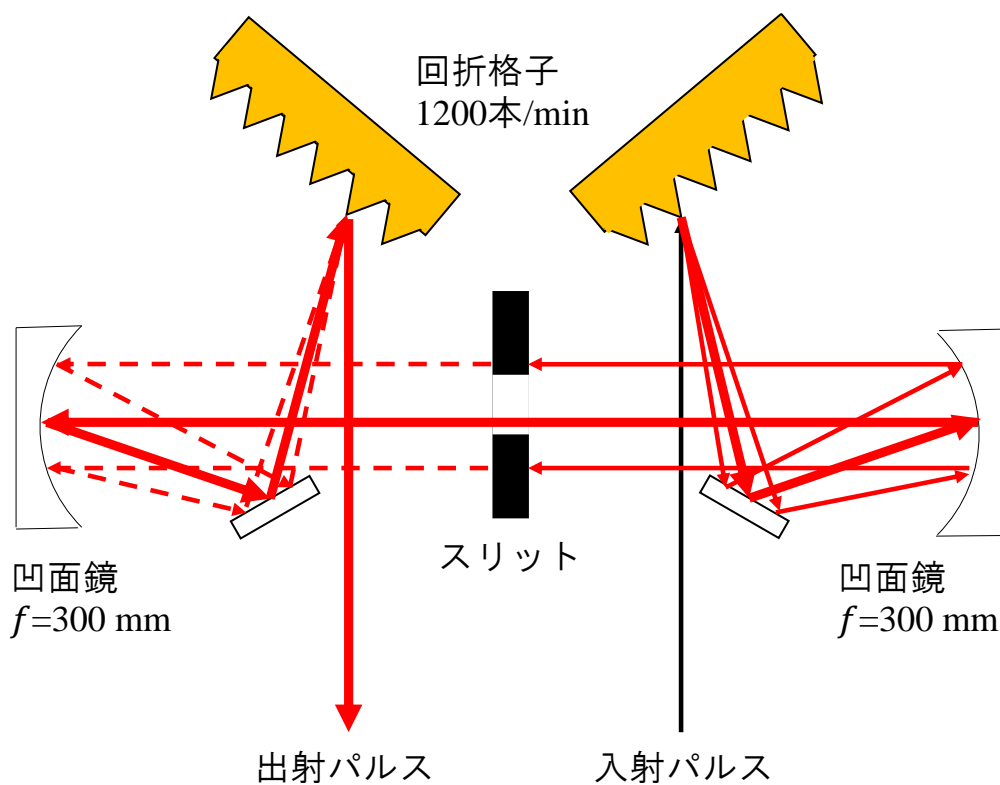


図 3.7 本研究において用いた $4f$ 光学系。

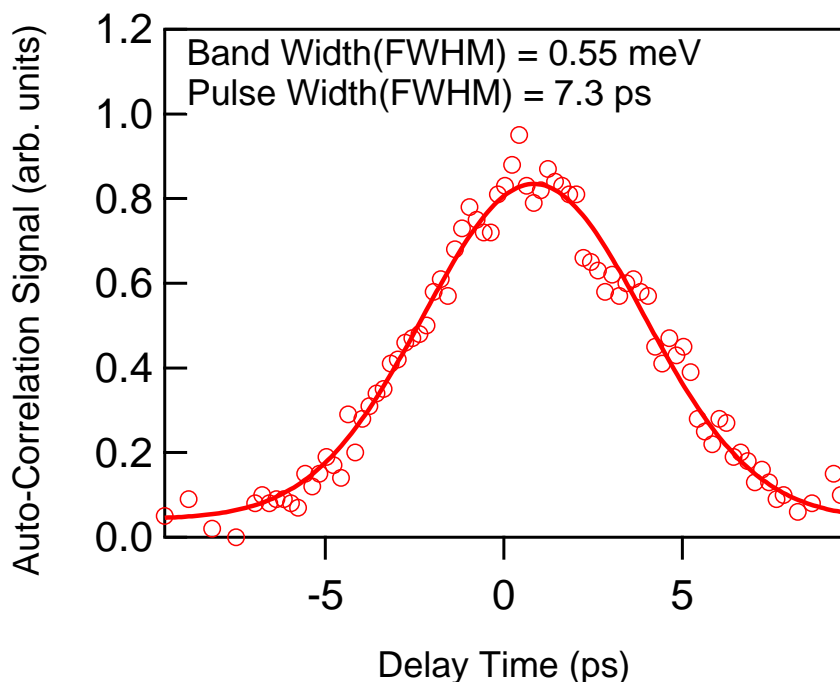


図 3.8 $4f$ 光学系によってスペクトル狭窄化した光ポンプの自己相関波計測の結果。実線はガウス関数によるフィッティング。

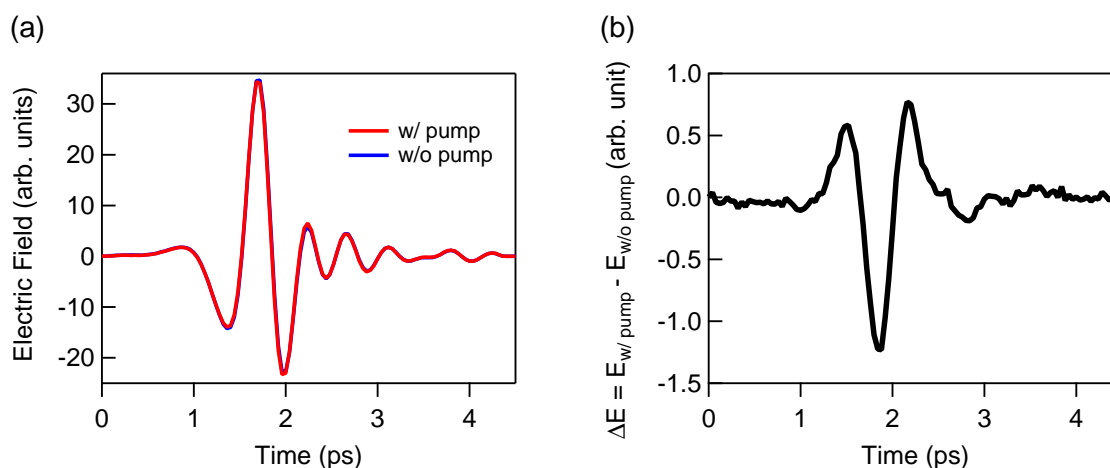


図 3.9 OPTP で得られる波形。(a) 赤線: ポンプ光ありのときの波形。青線: ポンプ光なしのときの波形。(b) ポンプ光ありのときの波形からポンプ光なしのときの波形を引いたもの。

3.5 OPTP の解析と励起子密度の見積もり

検出される信号は、ゲート光 1 kHz(マスター) に対して、光ポンプ 250 Hz、THz プローブ 500 Hz で変調されていることから、信号は表 3.2 のように分類される。

表 3.2 OPTP における信号の分類。○は試料への入射、×はチョッパーによる遮断を表す。

1 kHz(master)	(0)	(1)	(2)	(3)
光ポンプ (250 Hz)	○	○	×	×
THz プローブ (500 Hz)	○	×	○	×

OPTP で THz プローブの時間波形を測定する際は、ゲート光の各点においてこの 4 種類のデータに分類して積算し、ゲート光の遅延ステージを動かしてこれを繰り返す。解析に用いる時間波形データは以下の 2 種類である。

- (A) 光ポンプが当たっているときの THz プローブ波形
- (B) 光ポンプが当たっていないときの THz プローブ波形

これらの波形を得るうえで注意しなければならないのは、ゲート光の揺らぎやオフセット、光ポンプや THz ポンプの消し残りの信号を除かなければならないということである。例えば (A) の波形は上記の表において (0) が対応するが、このデータでは光ポンプをカットをしているとはいえ消し残りが検出に引っかかる可能性があり、またゲート光のオフセットや揺らぎを除きたい。そこで、THz プローブが OFF になっている (1) の波形を除くことにより、ポンプ光の消し残りやオフセット、揺らぎを除去することができる。そのため、(A) のデータは (0)–(1)、(B) のデータは (2)–(3)

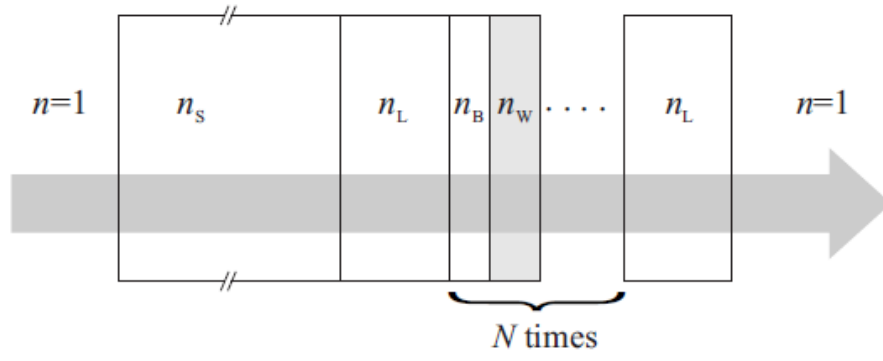


図 3.10 誘電率解析を行う際考える多重量子井戸構造 [73]。S: 基板 (substrate)、L: スペーサー層 (Layer)、B: バリアー層 (Barrier)、W: 量子井戸層 (Well)。B-W-B の構造が N 回繰り返されている。本研究の試料は、バリアー層の厚みを 0 とし、 $N = 1$ で、また基板エッチングを行ったため、 $n_s = 1$ となる。

により得る。これらの操作をデジタイザ/オシロスコープと遅延ステージコントローラーを組み合わせで行う。例として図 3.9 の (a) には (0)–(1)(赤線)、(2)–(3)(青線) の波形を示し、これらはほとんど重なって見えるものの、(b) のように差分を取ると元の波形の 10^{-1} 倍から 10^{-2} 倍程度の大きさの差分波形がポンププローブ信号として明瞭に観測されている。

解析は、この方法で測定された THz プローブ電場の時間波形から、差分誘電率を求める形で行う。本研究では、Kaindl らによる GaAs/AlGaAs の多重量子井戸の光励起電子正孔系の誘電率スペクトル解析手法 [73] をもとに解析を行った。以下その概略を説明する。

図 3.10 に示した多層構造において転送行列法で複素透過率を表すことを考える。スペーサー層の応答に対応する行列を \mathbf{L} 、B-W-B の多重層 (M) の応答に対応する行列を \mathbf{M} 、基板を透過した後の L-M-L の応答に対応する行列を \mathbf{S} とすると、各行列要素は以下のように書ける。

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \cos\beta_L & -\frac{i}{n_L}\sin\beta_L \\ -in_L\sin\beta_L & \cos\beta_L \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} M_{11} &= U_{N-1}(a) \left(\cos\beta_B \cos\beta_W - \frac{n_W}{n_B} \sin\beta_B \sin\beta_W \right) - U_{N-2}(a), \\ M_{12} &= -iU_{N-1}(a) \left(\frac{\cos\beta_B \sin\beta_W}{n_W} + \frac{\sin\beta_B \cos\beta_W}{n_B} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$M_{21} = -iU_{N-1}(a) (n_B \sin\beta_B \cos\beta_W + n_W \cos\beta_B \sin\beta_W)$$

$$M_{22} = U_{N-1}(a) \left(\cos\beta_B \cos\beta_W - \frac{n_B}{n_W} \sin\beta_B \sin\beta_W \right) - U_{N-2}(a)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{L} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

ただし、 $\beta_i = \frac{\omega}{c}n_i d_i$ は位相因子で、 $i = S, L, B$ である。

また $U_N(x) = (1-x^2)^{-\frac{1}{2}} \sin((N+1) \arccos x)$ は第2種チェビシェフ多項式であり、 $a = \left(\cos\beta_B \cos\beta_W - \frac{1}{2} \left(\frac{n_B}{n_W} + \frac{n_W}{n_B} \right) \right) \sin\beta_B \sin\beta_W$ とした。

各層の厚みが十分小さく、位相因子について $\beta_i \ll 1$ が成り立つ範囲 (高周波極限では成り立たない) では、 $a \approx 1$ 、 $U_N(a) \approx N+1$ とみなせて、また三角関数の項についても β_i の1次までで近似が可能で、

$$\mathbf{L} \approx \begin{pmatrix} 1 & -i\frac{\omega}{c}d_L \\ -i\frac{\omega}{c}d_L n_L^2 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

$$\mathbf{M} \approx \begin{pmatrix} 1 & -iN\frac{\omega}{c}(d_B + d_W) \\ -iN\frac{\omega}{c}(d_B n_B^2 + d_W n_W^2) & 1 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

となる。これにより、複素透過率はこの転送行列の手法で、

$$\begin{aligned} t(\omega) &= \frac{4n_S}{(S_{11} + S_{12})n_S + S_{22} + S_{21}} \cdot \frac{e^{i\beta_S}}{n_S + 1} \\ &= \frac{4n_S}{1 + n_S - \epsilon(\omega)A + B} \cdot \frac{e^{i\beta_S}}{n_S + 1} \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$A = i\frac{\omega}{c}D_{QW} \left(1 - i\frac{\omega}{c}d_L(1 + n_S) \right) \quad (3.26)$$

$$B = -i\frac{\omega}{c}(n_S D_{tot} + 2d_L n_L^2 + N d_B n_B^2) \quad (3.27)$$

と書かれる。 $\epsilon(\omega) = n_W^2$ は量子井戸層の誘電率であり、 $D_{tot} = 2d_L + N(d_B + d_W)$ は基板を除いた部分の厚みの合計、 $D_{QW} = N d_W$ は量子井戸層の厚みの合計 (バリア層を除く) である。

さてプローブ電場 $E_{in}(\omega)$ が入射し、透過電場が $E(\omega)$ であるならば、 $t(\omega) = \frac{E(\omega)}{E_{in}(\omega)}$ である。ポンプ光によって、誘電率が $\epsilon(\omega) + \Delta\epsilon(\omega)$ に変化し、透過電場も $E(\omega) + \Delta E(\omega)$ に変化するものとする、そのときの複素透過率を $t^*(\omega) = \frac{E(\omega) + \Delta E(\omega)}{E_{in}(\omega)}$ として表せて、

$$\frac{E(\omega)}{E(\omega) + \Delta E(\omega)} = \frac{t(\omega)}{t^*(\omega)} = 1 - \frac{\Delta\epsilon(\omega)A}{1 + n_S - \epsilon(\omega)A + B} \quad (3.28)$$

となるから、ポンプによる誘電率の変化分は、

$$\Delta\epsilon(\omega) = \frac{E(\omega)}{E(\omega) + \Delta E(\omega)} \left(\frac{1 + n_S + B}{A} - \epsilon(\omega) \right) \quad (3.29)$$

と表すことができる。本研究においては、 $N = 1$ 、 $d_B = 0$ 、 $d_L = 1.698 \mu\text{m}$ 、 $d_W = 1 \mu\text{m}$ である。また、基板エッチングを施していることから、 $n_S = 1$ として扱える。

ゆえに、光ポンプが当たったときの波形の複素スペクトルを $E(\omega)$ 、光ポンプが当たっていないときの波形の複素スペクトルを $E_0(\omega)$ とすると、光ポンプが当たった後の誘電率 $\Delta\epsilon(\omega)$ は、

$$\Delta\epsilon(\omega) = \frac{E_0(\omega)}{E(\omega)} \left(\frac{1 + n_S + B}{A} - \epsilon_b \right) \quad (3.30)$$

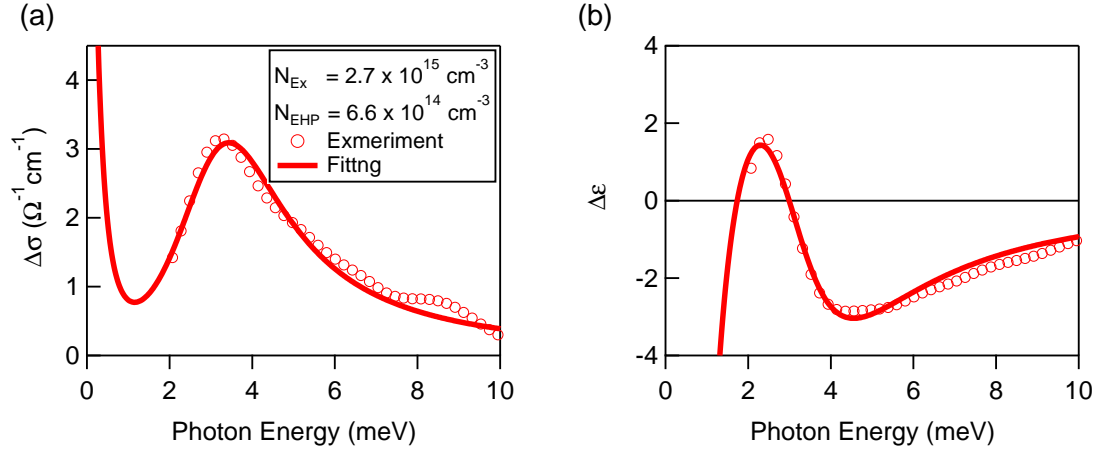


図 3.11 1s-LH 共鳴励起後 10 ps における (a) 差分伝導率実部スペクトルと (b) 差分誘電率実部スペクトル。赤実線はドルーデ・ローレンツモデルによるフィッティング。

となる。ここで、 ϵ_b は GaAs の背景誘電率であり、(3.30) 式で表した差分誘電率 $\Delta\epsilon(\omega)$ は、光ポンプ当たっていないときの誘電率 (背景誘電率) に対する差分として表した。

さて、例としてこのようにして得られた差分伝導率実部スペクトルと差分誘電率実部スペクトルを図 3.11 に示す。(a) では 3 meV 付近にピーク構造が、そして (b) では同じく 3 meV 付近に分散型の構造が観測される。この 3 meV の構造は励起子の 1s-2p の内部遷移を主に反映しているものと解釈できる。このピーク構造は以下の式で表されるローレンツ振動子モデルで記述される。

$$\Delta\epsilon(\omega) = - \sum_j \frac{Ne^2}{\epsilon_0\mu_{lh,\parallel}^*} \frac{f_j}{\omega^2 - \omega_{X,j}^2 + i\omega\gamma_{X,j}} \quad (3.31)$$

ここで励起子の換算質量については、テラヘルツ電場が試料の面直方向に進み、面内方向に振動していることから、面内における電子・正孔の換算質量を用いることに注意する。

また、

- ・実験上は励起子の内部遷移には幅がついていて、多数ある内部遷移が1つのブロードなローレンツ振動子のように観測されている。そして、振動子強度1の1つのローレンツ振動子モデルのみでこの構造をフィッティングして、スペクトルウェイトを評価する形で励起子密度を求めたとしても、総和則に従い、全ての内部遷移を考えた場合に求められる励起子密度と一致すること

- ・共鳴励起とはいえ励起子成分のみならず、電子正孔プラズマ成分もわずかに存在すること

を踏まえて、ローレンツ成分については振動子強度1の1種類の成分のみとし、さらに電子正孔プラズマによるドルーデ応答を加味した、以下のドルーデ・ローレンツモデルでフィッティングを行い、励起子密度を見積もった。

$$\Delta\epsilon(\omega) = - \frac{n_D e^2}{\epsilon_0\mu_{lh,\parallel}^*} \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma_D)} - \frac{n_{ex} e^2}{\epsilon_0\mu_{lh,\parallel}^*} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{ex}^2 + i\omega\gamma_{ex}} \quad (3.32)$$

3.6 OPOP の解析

表 3.3 OPOP における信号の分類。○は試料への入射、×はシャッターによる遮断を表す。

データ番号	(0)	(1)	(2)	(3)
光ポンプのシャッター	○	○	×	×
光プローブのシャッター	○	×	○	×

前節までの THz プローブを用いた場合と同様、表 3.3 のように近赤外光プローブを用いた場合の解析もポンプあり/なし、プローブあり/なしの全ての組み合わせのデータを取得し、以下のように処理することでオフセットやポンプ光による発光・散乱光の影響を除去した2種類のスペクトルを得る。

- (A) 光ポンプが当たっているときの近赤外光スペクトル
- (B) 光ポンプが当たっていないときの近赤外光スペクトル

THz プローブの場合との主な違いは、検出器 (Acton SP2500) の時間分解は高々 0.1 秒程度であり、テラヘルツ波のときのようにチョッパーでミリ秒単位で変調してデータを取得して振り分けることができないため、代わりにシャッターをポンプとプローブ両方のパスに導入し、1 秒ごとにシャッターを切り替えて測定したという点である。また OPOP では試料の背景誘電率を既知の値として用いて、ポンプあり/なしの THz 電場波形のみから差分誘電率を解析していたのに対し、OPOP では試料なしの近赤外光強度スペクトル $I_{\text{blank}}(\omega)$ と試料を透過してきた近赤外光の強度スペクトル $I_{\text{sample}}(\omega)$ を測定して、以下の式から光学濃度 (Optical Density) スペクトルを、ポンプありのときとなしのときでそれぞれ求める。

$$\text{Optical Density} = -\log_{10} \frac{I_{\text{sample}}(\omega)}{I_{\text{blank}}(\omega)} \quad (3.33)$$

図 3.12 ではこの一連の解析の流れを示し、(a) のように測定された $I_{\text{blank}}(\omega)$ と $I_{\text{sample}}(\omega)$ を、(3.33) 式を用いて解析することで (b) のようなスペクトルを得る。またポンプあり/なしのそれぞれのスペクトルの例を図 3.13(a) に示したが、確かに吸収スペクトルの形状が変化しているのがわかる。このとき (b) のようにポンプあり/なしの差分スペクトルにすることもできるが、ピークがどのようにシフトしているのか、ブロードニングがどのように起こっているのかが掴みにくくなるため、本研究では一部を除き、主に (a) のように吸収スペクトルを求めて解析・考察に用いている。

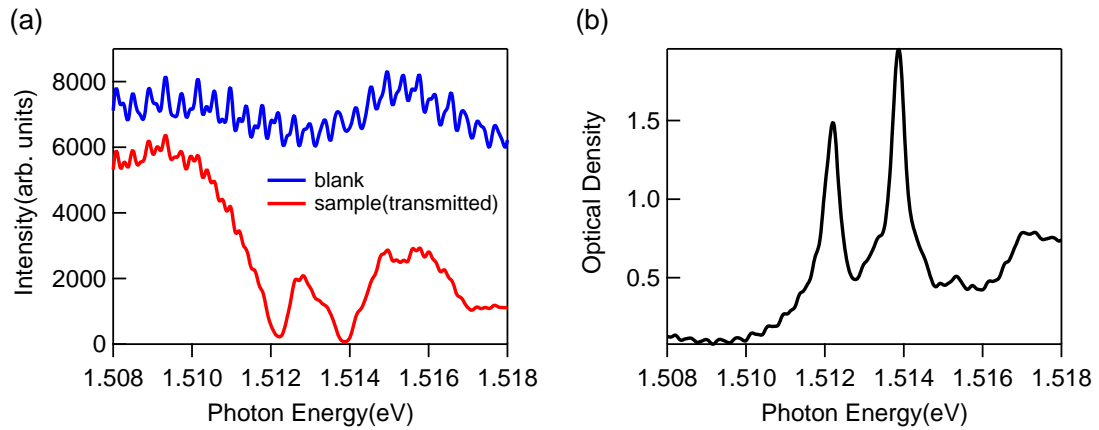


図 3.12 近赤外光吸収スペクトルの解析。(a) 試料を通らずに検出された近赤外光のスペクトル (青線) と、試料を透過して検出された近赤外光のスペクトル (赤線)。(b) (a) から (3.33) 式によって解析された光学濃度吸収スペクトル。

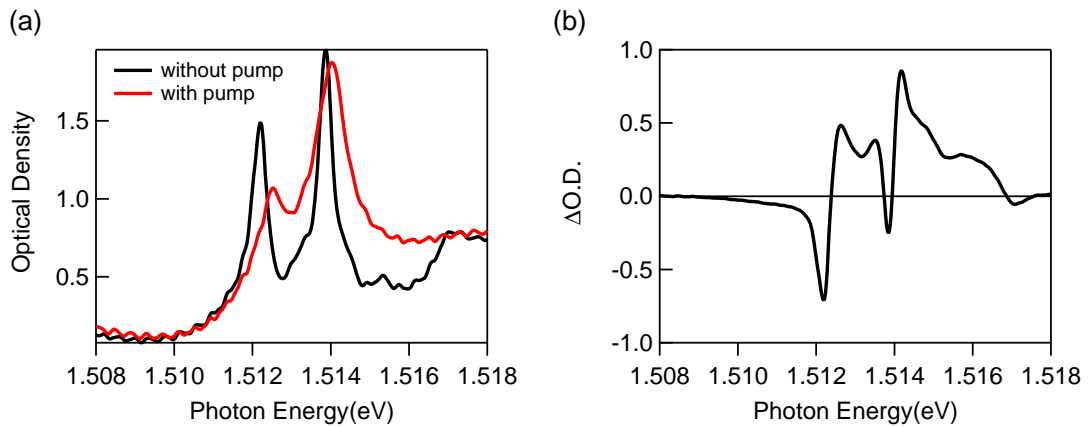


図 3.13 近赤外光ポンプ-プローブ分光の解析例。遅延時間は $t_{pp} = 10$ ps で、ポンプ光は 3.2 における (1) のスペクトルを持つ直線偏光、プローブ光は右回り円偏光 (σ_+)。励起子密度は $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。(a) ポンプを照射していないときの吸収スペクトル (黒線) と、ポンプが照射したときの吸収スペクトル (赤線)。(b) (a) におけるポンプありからポンプなしを除いた差分吸収スペクトル。

第4章 過渡吸収分光による同種・混合励起子分子の誘導吸収の信号観測と励起子スピン緩和時間の定量評価

励起子のスピン状態に依存する励起子間相互作用について、励起子共鳴励起後のダイナミクスから明らかにするには、まず励起子のスピン緩和のダイナミクスについて詳しく理解する必要がある。本章では、励起子分子の誘導吸収の信号のポンプ-プローブ遅延時間依存性を詳細に調べ、励起子のスピン緩和時間を定量的に議論する。

4.1 実験条件および実験結果

4.1.1 実験条件

本章の実験はOPOPを用いて、LH励起子共鳴励起条件下(ポンプ光のスペクトルは図3.2の(1)に示されている)で行った。格子温度は5 Kとして、近赤外ポンプ光の偏光は σ_+ 、 σ_- の2通り、プローブ光の偏光は σ_+ に固定して実験した。偏光に関する光学選択則を踏まえ、本実験でポンプとプローブが関与する遷移を図4.1に示した。また励起子密度をテラヘルツ分光により評価したところ、ポンプ光による励起後10 psにおいて $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。この値は励起子遮蔽によるモット転移の臨界密度 $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [29]よりも1桁小さく、励起子が安定に存在する密度領域である。

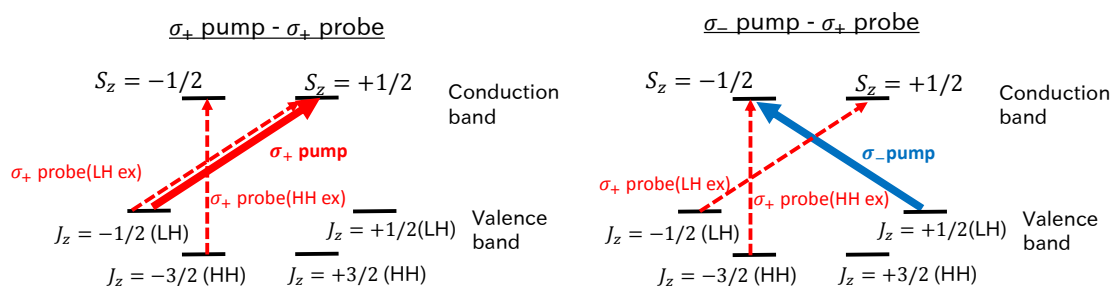


図 4.1 LH励起子共鳴励起条件下でのOPOPの実験におけるポンプとプローブの遷移を光学選択則に従って図示したもの。なお J_z はここでは価電子帯電子の全角運動量を表し、正孔の「スピン」はこの反対の符号をとる。

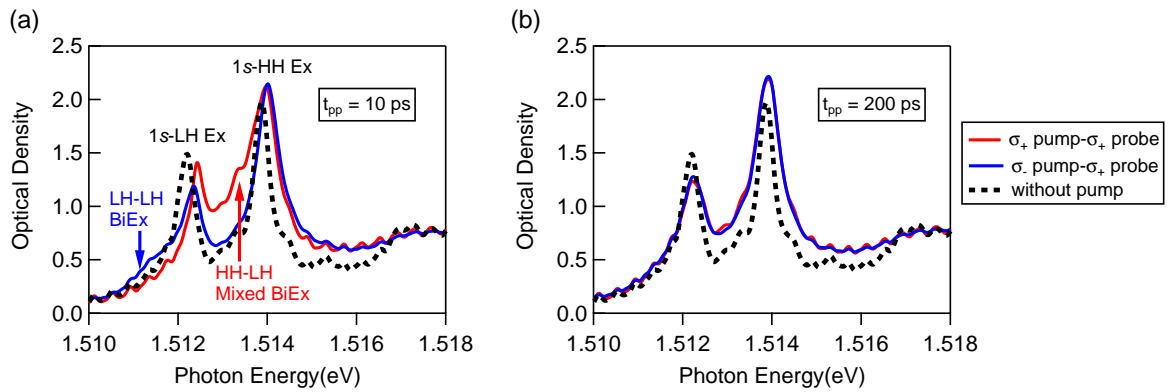


図 4.2 OPOP の測定で得られた、初期励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ における近赤外領域の吸収スペクトル。(a) $t_{pp} = 10 \text{ ps}$ 。(b) $t_{pp} = 200 \text{ ps}$ 。点線はポンプ光が当たっていないときのスペクトル。赤実線は右回り円偏光 (σ_+) ポンプ- σ_+ プローブ時の、青実線は左回り円偏光 (σ_-) ポンプ- σ_+ プローブ時のスペクトル。

4.1.2 励起直後 (10 ps) と準平衡状態 (200 ps) におけるスペクトルの特徴

例として図4.2には(a) ポンプ-プローブ遅延時間 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$ および (b) $t_{pp} = 200 \text{ ps}$ におけるバンド間吸収スペクトルを示す。

(a) を見ると、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$ において σ_+ ポンプ時 σ_- ポンプ時で明瞭に違いが現れていることが分かる。まずはこの相違について以下に列挙する。

(1) ピークのシフト

-LH ピークと HH ピークの頂点がともに高エネルギーシフト (ブルーシフト) しているが、特に LH ピークにおいては σ_+ ポンプ時の方が σ_- ポンプ時よりもより大きなブルーシフトが観測されている。これは位相空間充填効果 (phase-space filling, PSF) をはじめとする、ポンプにより生成した励起子を構成する電子正孔のフェルミオンとしての効果が σ_+ 時の方が強く効いているためであると考えられる。このブルーシフトは励起子間相互作用を反映するものであるが、この詳細は5章に述べる。

(2) ピークの高さ

-理想的には、励起子吸収のピークの高さは、励起子や自由キャリアの存在によって減る (ブリーチングする)。HH ピークの頂点は光ポンプ時の方がポンプなしの時よりも高くなっている。この吸収ピークの増加は、Schaefer ら [75] によって議論されているポラリトン効果によるものと考えられる。一方で LH ピークはブリーチングが起こっているものの、ポンプの偏光によって高さが異なる。本来 σ_+ ポンプ時の方が PSF の効果で強くブリーチングが起こるはずであるが、実際には σ_- ポンプ時の方が強くブリーチングが起こっている。これは、後に述べる誘導吸収の存在によって、吸収スペクトルの総和則を満たすように吸収ピークの高さが変わっていることが原因であると考えられる。

(3) 吸収線の非対称性 (誘導吸収の存在)

σ_- ポンプ時の LH 励起子ピークの低エネルギー側に、また σ_+ ポンプ時の HH 励起子ピークの低エネルギー側に誘導吸収が観測される。この誘導吸収の起源を考えるにあたって、実験条件としてはポンプ光は LH 励起子共鳴励起の波長に合わせてあ

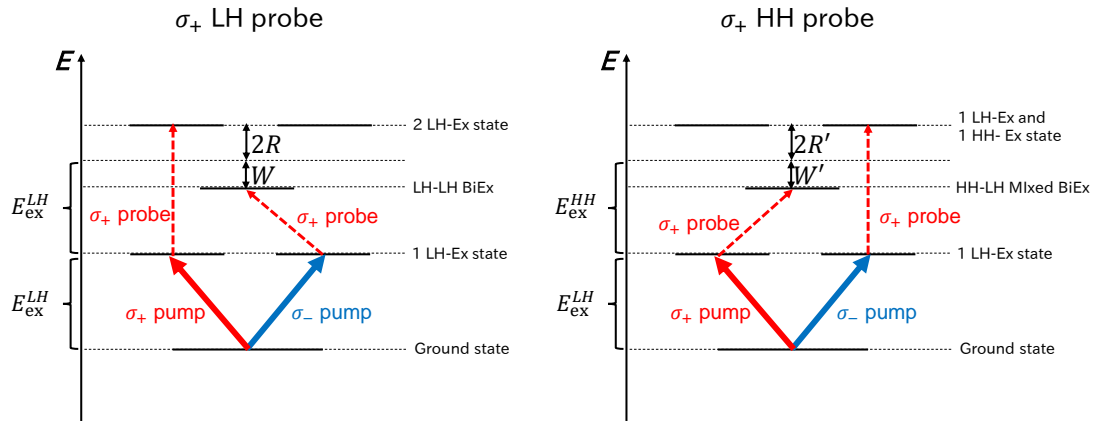


図 4.3 励起子遷移の光学選択則に基づき、本実験においてポンプ光で作られた LH 励起子 1 つとプローブ光で作られる LH 励起子 1 つの関係をまとめたもの。

ることに留意する。つまり、LH 励起子ピークを考える際は、ポンプによって生成された LH 励起子とプローブの LH 励起子遷移の組み合わせで、HH 励起子ピークを考える際は、ポンプによって生成された LH 励起子とプローブの HH 励起子の組み合わせで相互作用等を考えることになる。そこで、2 章に述べた表 2.4 および表 2.5 を参照し、励起子 1 をプローブの励起子遷移、励起子 2 をポンプ光によって生成された LH 励起子に対応させて考えると、 σ_- ポンプ- σ_+ プローブでの LH 励起子ピークの低エネルギー側の誘導吸収は表 2.4 の (4) のパターン、 σ_+ ポンプ- σ_+ プローブでの HH 励起子ピークの低エネルギー側の誘導吸収は表 2.5 の (21) のパターンという、ともに励起子分子形成可能なパターンに対応している。過去に量子井戸の系において、このようなポンプ光とプローブ光の偏光の組み合わせに依存する形で、励起子吸収ピークよりも励起子分子の束縛エネルギー程度低エネルギー側に現れる誘導吸収が励起子分子形成に由来するものであることが、特に Meier らによって実験と理論の比較から示されてきた [54]。本研究においても、誘導吸収は各励起子吸収ピークから約 0.5 meV 程度低エネルギー側において、このエネルギー差は先行研究において議論されたバルク GaAs 中における励起子分子の束縛エネルギー (例えば文献 [56] においては 0.4 meV) に近い値を示している。また偏光依存性を考えても、本研究における誘導吸収の振る舞いは文献 [54, 55] と同様に現れている。以上のことから、これらの誘導吸収が励起子分子の形成に由来するものであると解釈される。

本章では特に (3) で述べた励起子分子の誘導吸収に着目して議論を進める。ここまでの議論に出てきたポンプで作られた励起子とプローブの励起子遷移の関係を図 4.3 にまとめた。なお、この混合励起子分子の誘導吸収は、閃亜鉛鉱型結晶構造を持つバルク半導体の試料においては初めての観測である。2 章でも述べた通り、混合励起子の観測のためには例えば LH 励起子・HH 励起子の縮退が解けてエネルギー差がある程度ついていることや、励起子の吸収線が鋭く低エネルギー側に表れる励起子分子の誘導吸収とよく分離できることが必要であったが、この試料は高品質であるがゆえに励起子の吸収線も半値全幅で 0.5 meV 以下であり、さらに格子不整合によるひずみで LH・HH バンド分裂も 1.7 meV と、励起子分子の束縛エネルギー (~ 0.5 meV) を考えると比較的大きな分裂になっているために明瞭に観測できたと考えられる。

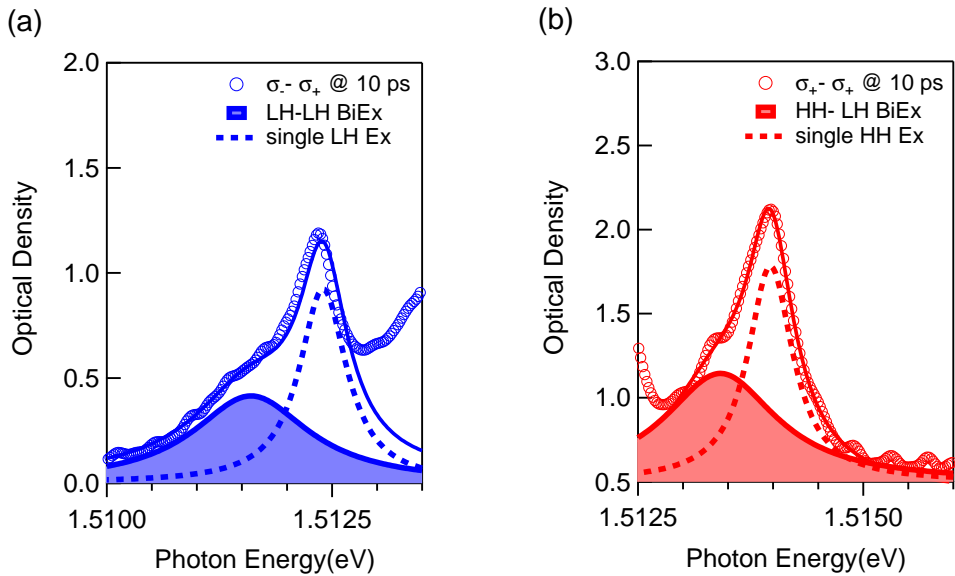


図 4.4 励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$ における吸収スペクトルと 2 重ローレンツ関数によるフィッティング (実線)。(a) σ_- ポンプ- σ_+ プローブ時のスペクトル。(b) σ_+ ポンプ- σ_+ プローブ時のスペクトル。

次に (b) を見ると、 $t_{pp} = 200 \text{ ps}$ において σ_+ ポンプ時 σ_- ポンプ時でスペクトルに差がなくなっていることが分かる。これは励起子を構成する電子および正孔のスピンの着目すると、200 ps 以内に上向きスピンと下向きスピンの割合がどちらのポンプの場合でも、何かしらのスピンフリップの機構が働くことで一致した (スピン緩和した) ことを示している。

また励起後 10 ps と比べると、 σ_+ ポンプ時で最初に見えていた混合励起子分子の誘導吸収、 σ_- ポンプ時に見えていた LH-LH 同種励起子分子の誘導吸収がいずれも小さくなって明瞭には見えなくなっていることが分かる。これも後に詳しく解析する、スピン緩和の影響であると考えられる。また、LH 励起子吸収ピークを見ると 200 ps でのブルーシフトは励起後 10 ps よりも小さくなっていることが分かる。このシフト量の変化については 5 章で詳しく考察する。

4.1.3 同種・混合励起子分子の束縛エネルギー

励起子分子の束縛エネルギーを求めるにあたり、励起子分子の誘導吸収の信号も励起子吸収線と同様にローレンツ関数で表されるものと解釈し、図 4.4 のように 2 重ローレンツ関数でフィッティングを行った。

この結果、励起子分子誘導吸収のピークエネルギーとポンプしていないときの励起子の吸収ピークエネルギーの差分から、LH-LH 励起子分子の束縛エネルギーについては 0.56 meV 程度、HH-LH 混合励起子分子の束縛エネルギーについては 0.47 meV 程度と求まり、LH-LH 励起子分子の束縛エネルギーの方が HH-LH 混合励起子分子の束縛エネルギーよりも大きいという結果になった。

実験で求められる LH-LH 励起子分子の束縛エネルギーについては、バルクの GaAs における文献値 0.4 meV [56] と近い値になっている。一方で理論による励起子分子の束縛エネルギーの計算結果について考えると、例えば図 4.5 には Hanamura らに

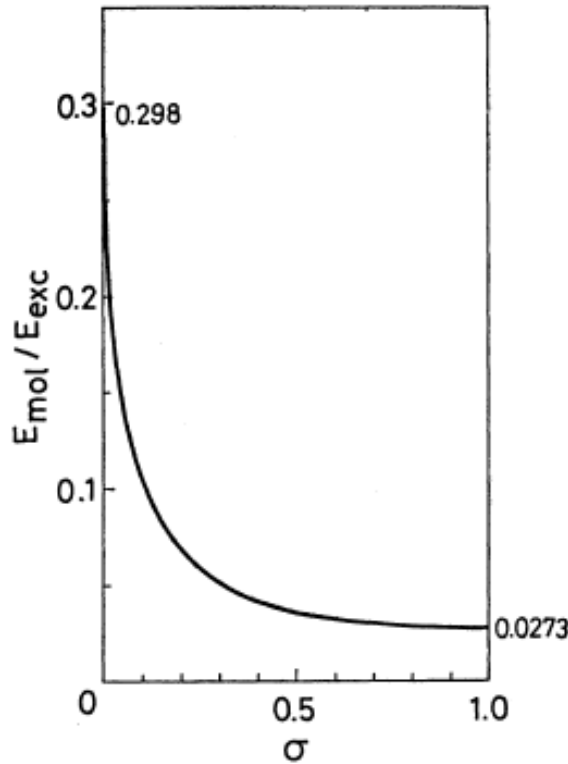


図 4.5 励起子を構成する電子・正孔の有効質量比 $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$ に応じた励起子分子束縛エネルギー [76]。励起子分子の束縛エネルギーは、励起子の束縛エネルギーで規格化されている。

よる計算結果 [76] を掲載したが、本研究における試料における電子・軽い正孔の有効質量比は $\sigma \simeq 0.3$ であると考えられ、このグラフから読み取ると励起子分子の束縛エネルギーは $E_{biex,b} \simeq 0.05 E_{ex,b}$ 程度となり、励起子分子の束縛エネルギーは 4.2 meV という文献値 [59] を用いると、 $E_{biex,b} \simeq 0.2$ meV となるため、実験結果とは 2 倍程度のファクターでずれる。この実験値と理論値が整合しない理由は、いくつか考えられる。

(1) Hanamura らによる計算で束縛エネルギーが小さく見積もられている可能性。
 - 例えばポジトロニウム極限 ($\sigma = 1$) において、Hanamura らの計算では $E_{biex,b} = 0.0273 E_{ex,b}$ と求められている [76] が、この計算においては相関エネルギーを正しく扱って計算できておらず励起子分子束縛エネルギーが小さく見積もられている [52]。これらを正しく取り入れたモンテカルロ計算も行われており [52, 78, 79]、 $E_{biex,b} \simeq 0.064 E_{ex,b}$ と、Hanamura らの倍以上の値で見積もられている。本研究における σ の場合で相関エネルギーを正しく扱って計算しても、ポジトロニウム極限のときと同様に Hanamura らの結果の倍程度の励起子分子束縛エネルギーが得られる可能性がある。

(2) σ の値が正しく見積もられていない可能性。

-本研究では LH の有効質量として幾何平均 $0.154 m_0$ を採用しているが、実際の有効質量はこれと異なる可能性もある。

(3) 有効質量の異方性が効いている可能性。

-Brinkman らは面内と面直方向の正孔の有効質量が変化することで、励起子分子束縛エネルギーの値も変化していくことを計算で示している [80]。

なお (3) のように、理論計算の決定精度に様々なバンドパラメータの条件が存在するとも考えられる。実際、このような理論計算と実験結果が比較されているのは主に CuCl や Cu₂O など、励起子の束縛エネルギーが大きく、励起子ボーア半径が小さい場合であり、GaAs のように励起子束縛エネルギーが小さい場合における議論はほとんどない。

また、混合励起子分子と同種励起子分子で束縛エネルギーが異なることに関しては、Wilmer らも言及しており [58]、LH-LH 励起子分子よりも HH-HH 励起子分子のほうが束縛エネルギーが大きく、混合励起子分子の束縛エネルギーはこれらの間の値を取っているとしている。これに従って考えると、本研究における HH-HH 同種励起子分子の束縛エネルギーは LH-LH 励起子分子の束縛エネルギーよりも小さいと予想される。しかしながら Hanamura らの計算 [76] などにおいては、 σ が小さくなるほど (電子に対して正孔が重くなるほど) 励起子分子の束縛エネルギーが大きくなることが示されていることを考えると、本研究での HH の質量は LH よりも小さい可能性がある。実際格子歪みの影響によって、例えば量子井戸の系においては HH の質量が LH の質量よりも小さくなる上に、本研究で用いている、シミュレーションに基づいた LH、HH の質量についても、それぞれ $0.155m_0$ 、 $0.159m_0$ (表 3.1 参照) と非常に近い値になっている。(理想的なバルク極限では $J_z = \pm \frac{1}{2}$ のスピンを持つ正孔の方が $J_z = \pm \frac{3}{2}$ のスピンを持つ正孔よりも軽いため、それぞれ light hole、heavy hole と呼ぶことが慣習になっているが、実際には質量が逆転することもあるため、注意が必要である。)

一方で、第 5 章にも述べる通り、LH 励起子-LH 励起子間相互作用と HH 励起子-LH 励起子間相互作用を比べると、後者の方が約半分程度まで小さくなる傾向にある。励起子分子の束縛エネルギーも、励起子間引力相互作用の強度に対応するものと考えれば、HH 励起子-LH 励起子間相互作用が LH 励起子間-LH 励起子間相互作用に比べて弱いことを示す一つの例であるとも考えられる。励起子分子束縛エネルギーの値の妥当性については、これ以上は追究しない。

4.1.4 過渡吸収スペクトルのダイナミクスの詳細

ポンプの偏光依存性を議論するにあたり、200 ps までにはスピン緩和によって偏光依存性がなくなること述べたが、ここでは更にスペクトルのダイナミクスの詳細を議論する。図 4.6 には σ_+ ポンプ- σ_+ プローブおよび σ_- ポンプ- σ_+ プローブにおけるスペクトルのポンプ-プローブ遅延時間依存性を示した。

σ_+ ポンプ- σ_+ プローブおよび σ_- ポンプ- σ_+ プローブで共通する振る舞い

(c) と (d) に着目すると、LH および HH 励起子吸収ピークが 10 ps 程度では大きくブルーシフトし、その後 40 ps 程度かけてブルーシフト量が小さくなる。また、同程度のタイムスケールでブロードニングが生じる。

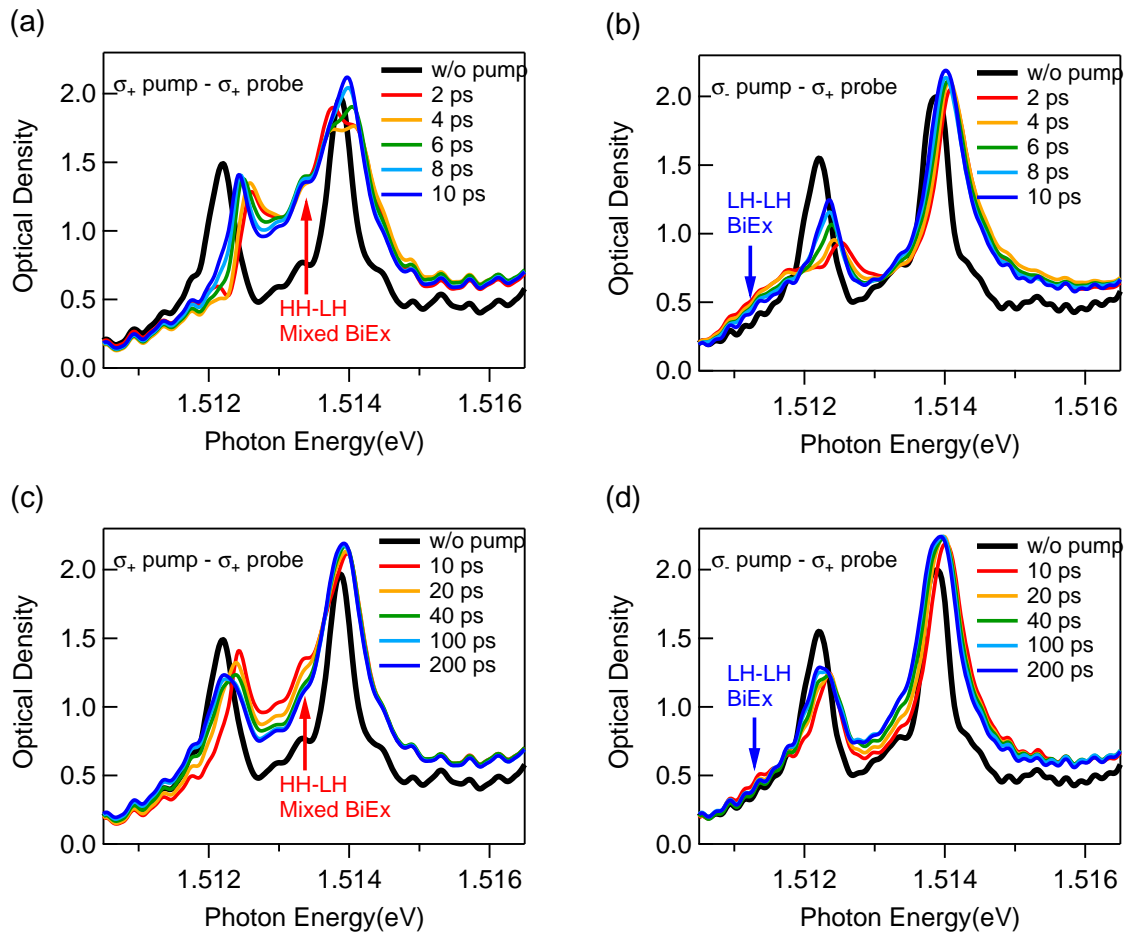


図 4.6 励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときの吸収スペクトルのダイナミクスの詳細。(a)・(c) σ_+ ポンプ- σ_+ プローブでのスペクトル。(b)・(d) σ_- ポンプ- σ_+ プローブでのスペクトル。励起後の遅延時間で 2 ps ~ 10 ps までを (a)・(b) に、10 ps ~ 200 ps までを (c)・(d) にそれぞれ示した。

σ_+ ポンプ- σ_+ プローブ固有の振る舞い

(a) の時間スケールでは HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収のウェイトはほとんど減らず、(c) において HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収のウェイトが数十 ps の時間をかけて減衰している。図 4.3 を考えると励起直後は LH-LH 励起子分子の誘導吸収は観測されないが、実際この励起子分子のエネルギー帯に対応する 1.5115 meV から 1.5120 meV 程度の領域を見ると、誘導吸収が見えないどころか、ポンプしていないときに比べて吸収が小さくなっている。これは LH 励起子吸収ピークが裾野と一緒に大きくブルーシフトしてしまっているためである。そして (c) をみると、時間経過に伴ってこの領域におけるポンプなしのときの吸収との差が小さくなっている。直感的には σ_+ ポンプ- σ_+ プローブでも時間経過によってスピン緩和することで σ_- 偏光で直接励起されるような励起子のポピュレーションも徐々に増えて励起子分子の誘導吸収が生じ、ポンプしていないときよりも大きなウェイトが生まれると期待されるが、実験においてそのようになっていないのは、時間経過しても LH 励起子吸収ピークのブルーシフトが少し残っており、裾野の位置も高エネルギー側にあ

るため、励起子分子の誘導吸収がなければポンプしていないときに比べて吸収が小さくなってしまふのを、励起子分子の誘導吸収が補償し打ち消しあっているためであると考えられる。

σ_- ポンプ- σ_+ プローブ固有の振る舞い

(b) の時間スケールにおいて LH-LH 励起子の誘導吸収は 4 ps 程度で大きく、10 ps 程度で既に減衰がかなり進んでおり、また (d) を見るとさらに 20 ps 程度までゆったりと減少している。この LH-LH 励起子の誘導吸収減少の時間スケールが、 σ_+ ポンプ- σ_+ プローブにおける HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収の減少の時間スケールよりも小さい理由は主に 2 つある。

(1) 励起子の位相緩和時間はポンプしていないときの吸収線幅から見積もって 4 ps 程度であるため、共鳴励起後 4 ps 程度までは分極のコヒーレンスの効果が生じていると考えられる。また、ポンプ光は 7 ps 程度という長いパルス幅を持っているため、共鳴励起後数 ps までは光シユタルク効果のようなスペクトルの変調が生じる。実際 (b) を見ると 2 ps および 4 ps における LH 励起子吸収ピークには、1 励起子吸収ピークのウェイトが小さく、その一方で LH-LH 励起子分子の誘導吸収のウェイトが大きいという特徴が顕著に表れている。

(2) また、LH-LH 励起子分子の誘導吸収では、ポンプによってつくられた励起子中の正孔のスピンの状態の変化を敏感に反映すると考えられる一方、HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収は、プローブ光でつくられる HH 励起子中の HH がポンプ光でつくられた LH 励起子中の LH と、スピン反転しても同じスピンを共有することはないため、LH 励起子の正孔のスピンの状態変化には鈍感であると考えられる。Marie らによれば 1.7 K におけるバルク GaAs における正孔のみのスピン緩和時間は 4 ps 程度 [64] と非常に短い値が求められており、本実験においてもこの LH の早いスピン緩和によって LH-LH 励起子分子の信号が早く減衰すると考えられる。一方で図 4.3 のように、 σ_- 偏光ポンプによる励起直後は、ポンプによりつくられた励起子の電子スピンと σ_+ 偏光プローブにおける HH 励起子遷移の電子スピンが一致してしまうため HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収は観測されない。実際この励起子分子のエネルギー帯に対応する 1.513 meV から 1.5135 meV 程度の領域を見ると、励起直後に対応する (b) のグラフにおいてはポンプなしのときとほとんど吸収の差がない。しかし時間が経つと電子のスピンの緩和によって、プローブ光の HH 励起子遷移と結合して混合励起子分子を作れるようなスピンの励起子が増えていくために、(d) のグラフのように HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収のウェイトが成長し、ポンプなしのときよりも大きなウェイトを見せる。このような振る舞いは σ_+ ポンプ- σ_+ プローブにおける LH-LH 励起子分子の誘導吸収の領域の振る舞いと異なるが、これは HH 励起子ピークシフトがもともと LH 励起子ピークに比べて小さく、裾野の変化の影響が小さいためであると考えられる。

このように、スペクトルのダイナミクスを考えるにあたって励起子分子の誘導吸収を見る際には、スピン緩和によるものと考えられる現象のみならず、時間経過に伴うピークシフト量の変化とそれに伴う裾野のずれ、およびブロードニングの効果を考えなければならない。そこで本研究では、図 4.4 と同様に 2 重ローレンツ関数でのフィッティングを行うことで 1 励起子吸収と励起子分子の誘導吸収を分離して抽

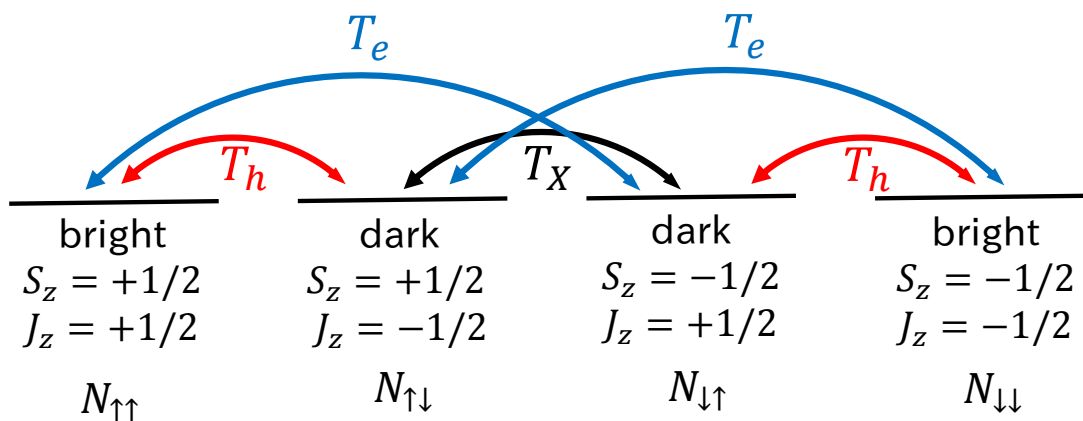


図 4.7 励起子スピン緩和による各スピンの励起子のポピュレーションダイナミクス
 のモデリング。 T_e : 電子のみのスピン緩和。 T_h : 正孔のみのスピン緩和。 T_X : 励起
 子スピン緩和。ここで、bright 励起子と dark 励起子のエネルギー差は $\Delta E_{st} = 0.02$
 meV 程度である [81] と考えられるため、十分小さいものとしてここでは無視した。

出した。以下ではこのようにして抽出した励起子分子の誘導吸収の信号をもとにス
 ピン緩和ダイナミクスを考える。

4.2 スピン緩和による励起子ポピュレーションのダイナミクスのレー ト方程式

励起子のスピン緩和によるダイナミクスをより定量的に理解するため、ここでは
 以下の様なモデルを考える。電子のみのスピン緩和時間を T_e 、正孔のみのスピン緩
 和時間を T_h 、励起子の電子正孔同時スピントリップの緩和時間を T_X とする。また、
 図 4.7 のように各スピンの励起子のポピュレーションを $N_{\uparrow\uparrow}$ 、 $N_{\uparrow\downarrow}$ 、 $N_{\downarrow\uparrow}$ 、 $N_{\downarrow\downarrow}$ とした。

この状況に基づいて励起子ポピュレーションのレート方程式を立てると、以下の
 ようになる。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix},$$

$$A = \begin{pmatrix} -(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h}) & \frac{1}{T_h} & \frac{1}{T_e} & 0 \\ \frac{1}{T_h} & -(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_X}) & \frac{1}{T_X} & \frac{1}{T_e} \\ \frac{1}{T_e} & \frac{1}{T_X} & -(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_X}) & \frac{1}{T_h} \\ 0 & \frac{1}{T_e} & \frac{1}{T_h} & -(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h}) \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

ここで、厳密には dark 励起子と bright 励起子の間に、電子正孔間の交換相互作用に由来するエネルギー分裂 ΔE_{st} がある。そのため、例えばこのエネルギー分裂の分だけ高エネルギー化するときの電子のスピン緩和時間は $\frac{1 + \exp\left(\frac{\Delta E_{st}}{k_B T}\right)}{2} T_e$ 、

低エネルギー化するときの緩和時間は $\frac{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{st}}{k_B T}\right)}{2} T_e$ と書き表される [66]。

しかし、この dark-bright 励起子エネルギー分裂は $\Delta E_{st} = 0.02$ meV 程度 [81] であり、本実験における励起子共鳴励起直後の励起子系の「温度」は 1~2 K 程度と考えられるため (詳細は付録 C を参照)、ここでは $\frac{1 + \exp\left(\pm \frac{\Delta E_{st}}{k_B T}\right)}{2} \simeq 1$ と近似でき、このエネルギー差による効果を見捨てて考えることにする。

行列 A の固有値・固有ベクトルを計算し、例えば初期条件として σ_+ ポンプの場合 ($N_{\uparrow\uparrow}(t=0) = N_{\text{ex}}, N_{\uparrow\downarrow}(t=0) = N_{\downarrow\uparrow}(t=0) = N_{\downarrow\downarrow}(t=0) = 0$) を仮定して、

$$\begin{aligned} N_{\uparrow\uparrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ 2(u^2 e^{x+t} + v^2 e^{x-t}) + e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\uparrow\downarrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ 2uv(e^{x+t} - e^{x-t}) - e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\downarrow\uparrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ -2uv(e^{x+t} - e^{x-t}) - e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\downarrow\downarrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ -2(u^2 e^{x+t} + v^2 e^{x-t}) + e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。また、初期条件として σ_- ポンプの場合 ($N_{\downarrow\downarrow}(t=0) = N_{\text{ex}}, N_{\downarrow\uparrow}(t=0) = N_{\uparrow\downarrow}(t=0) = N_{\uparrow\uparrow}(t=0) = 0$) を考えると、

$$\begin{aligned} N_{\uparrow\uparrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ -2(u^2 e^{x+t} + v^2 e^{x-t}) + e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\uparrow\downarrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ -2uv(e^{x+t} - e^{x-t}) - e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\downarrow\uparrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ 2uv(e^{x+t} - e^{x-t}) - e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\}, \\ N_{\downarrow\downarrow}(t) &= \frac{N_{\text{ex}}}{4} \left\{ 2(u^2 e^{x+t} + v^2 e^{x-t}) + e^{-2(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h})t} + 1 \right\} \end{aligned} \quad (4.3)$$

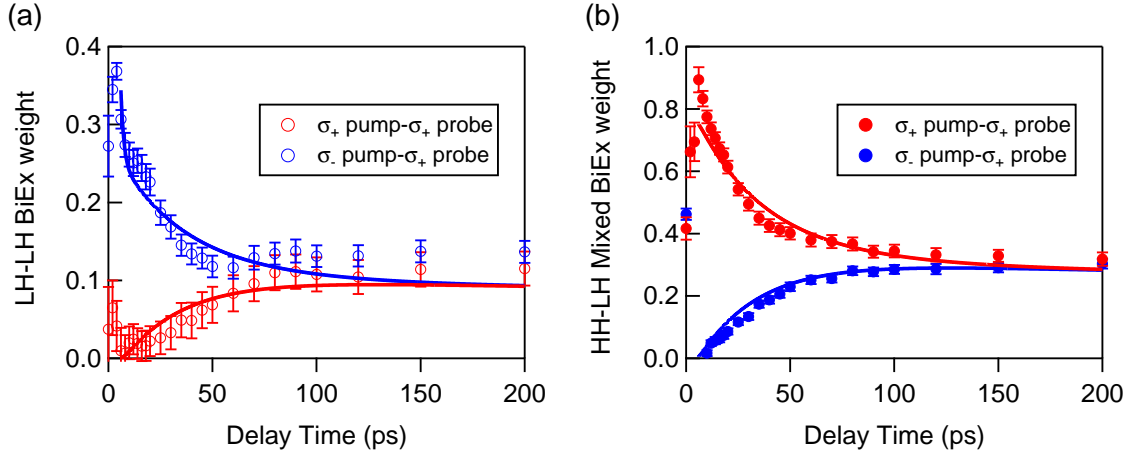


図 4.8 励起子分子による誘導吸収のスペクトルウェイトのダイナミクス。(a) LH-LH 励起子分子の誘導吸収。(b) HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収。

となる。ここで、 u 、 v 、 x_{\pm} は以下のパラメータである。

$$\begin{aligned}
 u &= \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{T_X \sqrt{\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_h}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_X}\right)^2}} \right\}}, \\
 v &= \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{T_X \sqrt{\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_h}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_X}\right)^2}} \right\}}, \\
 x_{\pm} &= -\left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_h} + \frac{1}{T_X}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_h}\right)^2 + \left(\frac{1}{T_X}\right)^2}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

4.3 励起子分子の誘導吸収のダイナミクスとスピン緩和時間

前節で述べた各スピンの励起子のポピュレーションのモデルに基づき実験結果を議論する。第2章でも述べたように、各スピンを持つ励起子のポピュレーションを議論するには、励起子分子の誘導吸収の信号強度を用いるのが有効である。4.1.4節の最後に述べた通り、LH 励起子吸収ピークと HH 励起子吸収ピークの付近をそれぞれ2重ローレンツ関数でフィッティングし、低エネルギー側にある励起子分子の誘導吸収の成分の大きさを図4.8にプロットした。なおフィッティングの際に最小2乗法で得られた誤差をエラーバーとして表示している。

この信号ダイナミクスを前節のモデル式でフィットした。このとき、誘導吸収の信号はプローブの励起子遷移と励起子分子を構成することが可能なスピンを持つ励起子のポピュレーションに比例すると考えられるため [82, 83]、本研究においてもこの比例関係を仮定する。具体的には、 σ_+ プローブでの LH-LH 励起子分子の誘導吸収は (4.2) 式の $N_{\downarrow\downarrow}(t)$ に比例し、HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収は (4.3) 式の $N_{\uparrow\uparrow}(t) + N_{\uparrow\downarrow}(t)$ に比例すると仮定した。また、時間経過に伴う励起子密度減少の

効果も考慮するため、全励起子密度 N_{ex} には6章でテラヘルツ分光により求めた $N_{\text{ex}} = N_{\text{fast}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + N_{\text{slow}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right)$ を代入した。なお、ポンプが当たっている可能性があり、励起子の分極も生き残っている可能性のある4 psまでのデータはフィッティング範囲から除外した。

フィッティングの結果を図4.8の実線で示す。各フィッティングパラメータは $T_h = 3 \pm 1.3$ ps、 $T_X = 34 \pm 16$ psと求められ(誤差はフィッティングの際に最小2乗法で得られたもの)、 T_e については少なくともナノ秒よりも長いという結果が得られた。 T_h については先行研究で求められている励起子を構成していない自由な正孔の低温におけるスピン緩和時間4 ps[64]と同程度の値となった。このことは、励起子を構成する場合においても、励起子を構成しない自由な正孔と同様にEY機構によるスピン緩和が支配的であることを示唆している。一方 T_e については、先行研究においては励起子を構成していない自由な伝導帯電子の低温におけるスピン緩和時間2000 ps程度[64]と求められており、本研究で得られたナノ秒よりも長いという結果とは矛盾しない。また T_X に関して、特にバルクのGaAsで、またLH励起子における励起子内スピントリップの観測と緩和時間の評価は本研究が初である。

励起子スピン緩和の機構を完全に理解するには、スピン緩和時間が運動量緩和時間によってどのように変化するかを調べる必要があるが、本研究ではこれ以上の詳細には立ち入らない。また、このスピン緩和時間を入れることで(4.2)式・(4.3)式からbright励起子、dark励起子のポピュレーションを見積もり、ポンプ光でつくられた励起子からプローブ光でつくられる励起子が受ける相互作用によるエネルギーシフトの大きさをスピン分解して議論することができると期待される。5章の議論ではここで求められたスピン緩和時間を元に議論を進める。

第5章 励起子吸収線シフトと励起子間相互作用エネルギー

4章において示した $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の励起子密度 (励起子遮蔽によるモット密度 $2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [29] よりも一桁小さい低密度領域) におけるバンド間吸収スペクトルでは、励起子吸収ピークのブルーシフトが起こっていたが、このピークシフト量が励起子密度によってどのように変化するかを、4章と同様の実験条件でポンプ光のパワーを調整しながら調べた。5.1において LH 励起子の、5.2.1において HH 励起子の励起後 10 ps におけるピークシフトに着目して、励起子間相互作用との関係を議論する。

5.1 LH 励起子共鳴励起後 10 ps における LH 励起子吸収ピークシフトの励起子密度依存性

5.1.1 実験結果

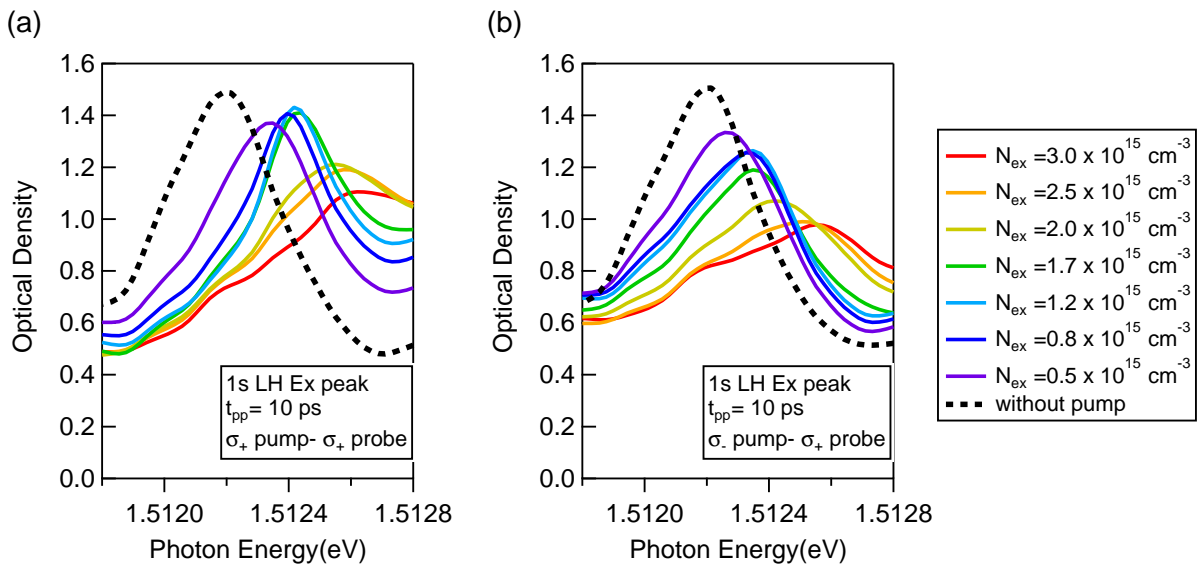


図 5.1 OPOP の測定で得られた、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$ における 1s-LH 励起子吸収ピークの励起子密度依存性。(a) $\sigma_+ - \sigma_+$ 時のスペクトル。(b) $\sigma_- - \sigma_+$ 時のスペクトル。

図 5.1 にポンプ-プローブ遅延時間 10 ps における LH 励起子吸収線を示す。(a) は σ_+ ポンプ- σ_+ プロブ ($\sigma_+ - \sigma_+$) で、(b) は σ_- ポンプ- σ_+ プロブ ($\sigma_- - \sigma_+$) で測定したものである。励起子密度を上げていくことにより、励起子吸収ピークのブルーシフトが $\sigma_+ - \sigma_+$ 、 $\sigma_- - \sigma_+$ のどちらの場合においても増加していく様子が見てとれる。一方で、ピークシフト量については、 $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合の方が $\sigma_- - \sigma_+$ の場合よりもどの密度でも大きいままである。

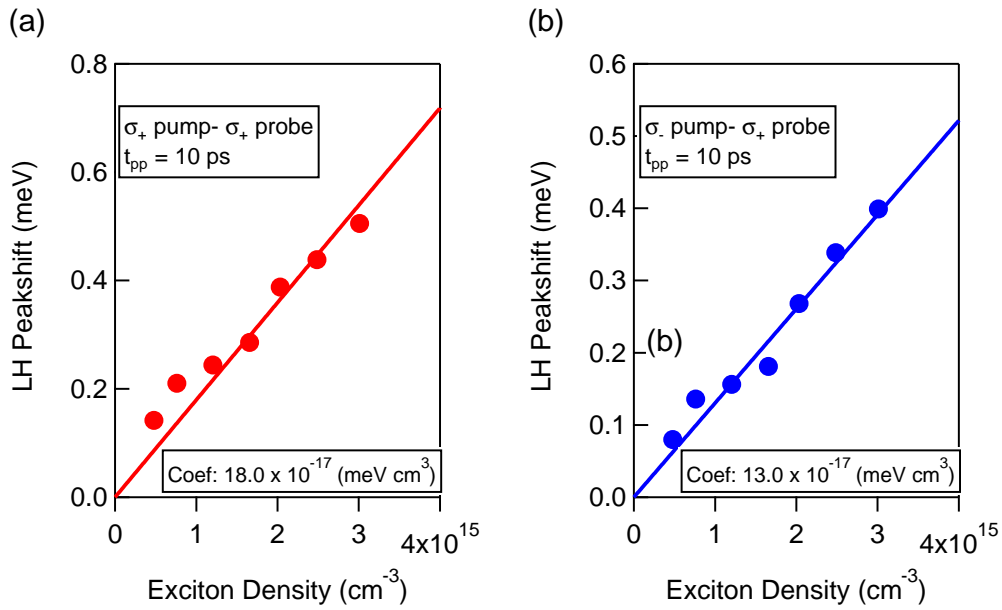


図 5.2 $t_{pp} = 10$ ps における $1s$ -LH 励起子吸収ピークのシフト量の励起子密度依存性。実線は $\Delta E = \alpha N_{ex}$ によるフィッティング。(a) $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合で、フィッティング結果は $\Delta E/N_{ex} = 18.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ 。(b) $\sigma_- - \sigma_+$ の場合で、フィッティング結果は $\Delta E/N_{ex} = 13.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ 。

$t_{pp} = 10$ ps においては 7.3 ps のパルス幅を持っているポンプ光が十分に過ぎ去った後にプローブ光が来ていて時間的にオーバーラップしておらず、光シュタルク効果などのポンプ光によるコヒーレントな効果は消滅していると考えられる。また励起子の線幅から見積もられる励起子の位相緩和時間 5 ps 程度より長い時間が経過しているため、励起子の分極も消失し、純粋な励起子のポピュレーションだけが残っていると考えられる。このため観測されたピークシフトの起源は、 σ_+ 偏光のプローブ光がつくる $1s$ -LH 励起子とポンプ光によってつくられた励起子との相互作用によるものと考えられる。このピークシフトと励起子間相互作用の関係をより定量的に詳しく調べるため、図 5.2 にはポンプしていないときの励起子吸収線からのずれ(ピークシフト量 ΔE) を各励起子密度 N_{ex} に対してプロットした。実線は $\Delta E = \alpha N_{ex}$ なる直線によるフィッティングであり、 $\sigma_+ - \sigma_+$ 、 $\sigma_- - \sigma_+$ のどちらの場合においても、励起子ピークシフト量は励起子密度に概ね比例する振る舞いが見てとれる。この比例係数 $\Delta E/N_{ex}$ は $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合で $18.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ 、 $\sigma_- - \sigma_+$ の場合で $13.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ と求められた。

5.1.2 理論計算との比較

励起子間相互作用による励起子エネルギーの変化を、励起子密度に比例する形で示す式としては、(2.25) 式や (2.32) 式がある。これらの式との対応を検証してみる。まず (2.25) 式における比例係数 $\frac{26}{3} \pi E_{ex} a_B^3$ の値を表 3.1 のパラメータから計算

することで、 $\frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 = 31.6 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ と求められる。一方で (2.32) 式についても表 3.1 の値を用いて $\frac{8\pi\hbar^2 a_s}{m} = 12.8 \times 10^{-17} \cdot \frac{a_s}{a_B} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ であり、また σ_+ -LH 励起子同士の散乱は表 2.3 のプロセスでは $|2, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$ で表されるから $\frac{a_s}{a_B} = 1.512$ を採用して計算することで、 $\frac{8\pi\hbar^2 a_s}{m} = 19.3 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ となる。どちらの理論値も、実験から求められた $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合のピークシフト係数 $18.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ と同じオーダーの値となっていることがわかる。

しかし厳密には励起子間相互作用は励起子のスピン状態に依存することから、各スピン状態の励起子のポピュレーションとそれによるプローブ励起子遷移のエネルギーシフトの関係を考える必要がある。そこで、以下では平均場近似に基づいた (2.25) 式をベースとしたアプローチと、各励起子間散乱チャンネルの s 波散乱長を考慮し (2.32) 式を用いたアプローチの 2 通りで、励起子エネルギーシフトの偏光依存性を考察する。(なお 2.3.1 項でも述べたように、厳密にはこれら 2 つによるアプローチは共に平均場近似と 1 次の摂動論を用いているが、便宜上両者を簡単に区別して呼び分けるため、以降は前者を「平均場近似に基づく計算」、後者を「 s 波散乱のモデルによる計算」などと呼ぶことにする。)

平均場近似による (2.25) 式に基づく考察

(2.31) 式と同様に LH と HH の縮退が解けているときの LH 励起子のみを考えたときの、励起子間相互作用によるエネルギーシフトを考える。各スピン状態の励起子のポピュレーションは図 4.7 と同様に $N_{\uparrow\uparrow}$ 、 $N_{\uparrow\downarrow}$ 、 $N_{\downarrow\uparrow}$ 、 $N_{\downarrow\downarrow}$ とする。またバルクの系であることを踏まえ、相互作用強度は $g = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3$ とする。行列要素となる (2.29) 式を Clebsch-Gordan 係数から計算すると (詳細は付録 A に掲載する)、励起子間相互作用エネルギーの励起子スピン依存性は、以下のように表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{\uparrow\uparrow} \\ \Delta E_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta E_{\downarrow\uparrow} \\ \Delta E_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

この式は、平均場近似の範囲では電子または正孔のスピンが一致する励起子 2 つの組み合わせで斥力相互作用が働き、電子も正孔もスピンが異なる励起子同士には相互作用が働かない、ということを意味している。本実験では σ_+ 偏光のプローブでの LH 励起子遷移のエネルギーシフトを見ていることから、対応するのは、

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow} = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \left(N_{\uparrow\uparrow} + \frac{1}{2}N_{\uparrow\downarrow} + \frac{1}{2}N_{\downarrow\uparrow} \right) \quad (5.2)$$

となる。いま合計の励起子密度は $N_{\text{ex}} = N_{\uparrow\uparrow} + N_{\uparrow\downarrow} + N_{\downarrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}$ であるが、例えば σ_+ ポンプの場合を考えて、4 章で求めたスピン緩和時間とレート方程式 (4.1) 式

をもとにポンプ後の各時刻における各スピンの励起子密度を見積もると、図 5.3(a) のようになり、10 ps では $N_{\uparrow\uparrow} + \frac{1}{2}N_{\uparrow\downarrow} + \frac{1}{2}N_{\downarrow\uparrow} = 0.705N_{\text{ex}}$ となり、 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}(\text{meV}) \simeq \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}}a_B^3 \cdot 0.705N_{\text{ex}} = 22.3 \times 10^{-17}(\text{meV} \cdot \text{cm}^3)N_{\text{ex}}(\text{cm}^{-3})$ と計算される。

同様に $\sigma_- - \sigma_+$ の結果についても励起子スピン依存性および励起子スピン緩和の効果込みでの励起子間相互作用エネルギーの理論値と対応させて考える。 σ_- ポンプの場合には (4.3) 式に基づいて図 5.3(b) のように各ポピュレーションが計算され、励起後 10 ps において $N_{\uparrow\uparrow} + \frac{1}{2}N_{\uparrow\downarrow} + \frac{1}{2}N_{\downarrow\uparrow} = 0.295N_{\text{ex}}$ となるから、 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}(\text{meV}) \simeq \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}}a_B^3 \cdot 0.295N_{\text{ex}} = 9.3 \times 10^{-17}(\text{meV} \cdot \text{cm}^3)N_{\text{ex}}(\text{cm}^{-3})$ と計算される。

s 波散乱長を用いた (2.32) 式に基づく考察

表 2.3 にある各励起子-励起子散乱チャンネルの s 波散乱長は Shumway らの計算によると $\frac{m_e^*}{m_h^*} < 10$ の範囲ではほとんど変化しない [52] ため、これらの値をそのまま用いて考察する。ただしこの表における $|J, J_1, J_2\rangle_{\text{ex}}$ という表記は励起子 1・2 の 2 つの合成スピンの大きさとそれぞれのスピンの大きさとで表されており、実験結果と対応させるためには Clebsch-Gordan 係数を用いて各電子・正孔のスピンの z 成分で表記し直す必要があるが、この計算の詳細は付録 A に記載する。

表 2.3 においてゼロでない s 波散乱長を用いて σ_+ LH 励起子遷移のエネルギーシフト量 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ を書くと、以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{\uparrow\uparrow} = \frac{8\pi\hbar^2}{m} & \left(a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} N_{\uparrow\uparrow} + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + a_{s(110)}^{\text{LH-LH}}}{4} N_{\uparrow\downarrow} + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + a_{s(110)}^{\text{LH-LH}}}{4} N_{\downarrow\uparrow} \right. \\ & + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + 2a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}}{6} N_{\downarrow\downarrow} \\ & \left. + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} - a_{s(011)}^{\text{LH-LH}} - \sqrt{12}a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}}{12} \sqrt{\frac{N_{\uparrow\downarrow}N_{\downarrow\uparrow}N_{\downarrow\downarrow}}{N_{\uparrow\uparrow}}} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

表 2.3 の値を代入すると以下ようになる。

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow} = \frac{8\pi\hbar^2 a_B}{m} \left(1.512N_{\uparrow\uparrow} + 0.555N_{\uparrow\downarrow} + 0.555N_{\downarrow\uparrow} + 0.753N_{\downarrow\downarrow} + 0.0164 \sqrt{\frac{N_{\uparrow\downarrow}N_{\downarrow\uparrow}N_{\downarrow\downarrow}}{N_{\uparrow\uparrow}}} \right) \quad (5.4)$$

図 5.4 には (5.4) 式から求まる $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ のダイナミクスをスピン緩和を入れてプロットした。(5.2) 式での解析と同様に 10 ps におけるエネルギーシフトの係数 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ を見積もると、 σ_+ ポンプのときは $12.7 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ 、 σ_- ポンプのときは $8.9 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ となる。

5.1.3 考察

前節で求められた LH 励起子吸収ピークの $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ の実験結果と理論計算の結果を表 5.1 に改めてまとめた。まず σ_+ ポンプの場合においては、平均場近似の理論から

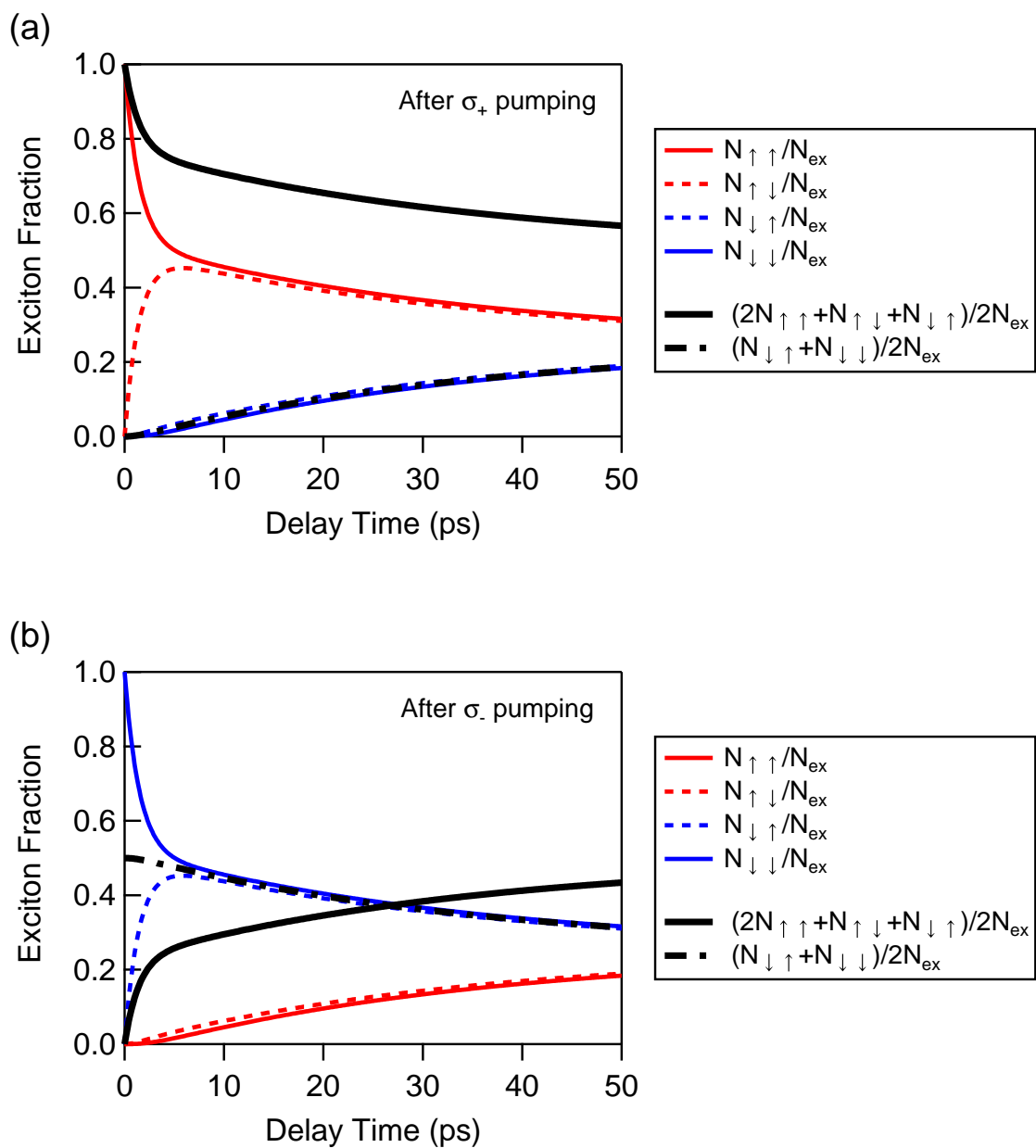


図 5.3 各スピンの励起子のポピュレーションを、4章で見積もったスピン緩和時間を元にシミュレーションしたもの。(a) $\sigma_+ - \sigma_+$ の際のポピュレーションダイナミクス。(b) $\sigma_- - \sigma_+$ の際のポピュレーションダイナミクス。

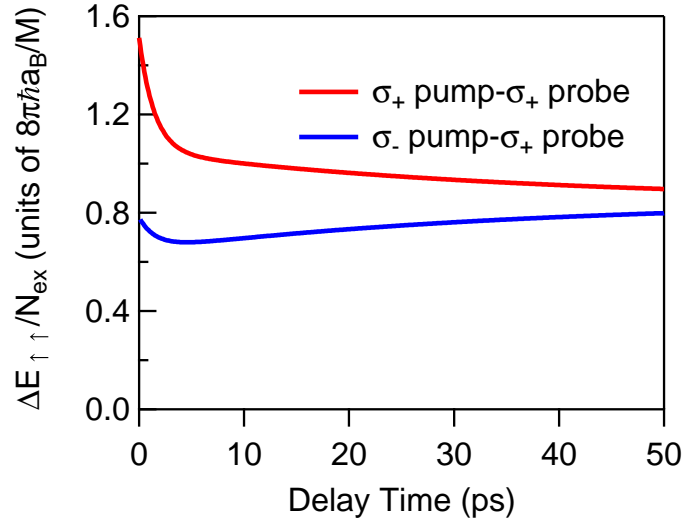


図 5.4 (5.4) 式により求まる $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ のダイナミクスをシミュレーションしたものの。

表 5.1 $t_{\text{pp}} = 10$ ps における実験結果から得られた LH 励起子吸収ピークに関する $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ と、スピン緩和を考慮した計算で求められた $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ の理論値。また σ_+ ポンプの場合の係数と σ_- ポンプの場合の係数の比も示した。

偏光条件	実験結果	平均場近似からの計算値	s 波散乱長からの計算値
σ_+ ポンプ	$18.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$22.3 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$12.7 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$
σ_- ポンプ	$13.0 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$9.3 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$8.9 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$
比 (σ_+/σ_-)	1.38	2.41	1.43

計算される $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ は実験結果をやや上回る一方、s 波散乱のモデルから計算される $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ は実験結果を下回っており、平均場近似からの計算の方がより実験結果に近い値になっている。s 波散乱のモデルからの計算結果が実験結果の約 7 割程度と下回っている原因のひとつとしては、実際の励起子の s 波散乱長が、Shumway らによって量子モンテカルロ法で計算された値 [52] よりも大きい可能性が挙げられる。また、 σ_+ 偏光のポンプ光による励起から 10 ps 後は始めに作られた $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ 励起子系が正孔のみのスピン緩和を通じて $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ のスピンの励起子が $N_{\text{ex}}/2$ 程度、 $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ のスピンの励起子が $N_{\text{ex}}/2$ 程度いる状態であると考えられる。プローブ光がつくる LH 励起子は前者とは電子も正孔も同じスピンを共有し、後者とも電子のみ同じスピンを共有するためパウリの排他律に由来する斥力効果を受けるが、前者と後者のブルーシフトへの寄与の比は平均場近似に基づいた (5.2) 式での計算結果で 2 : 1、s 波散乱のモデルに基づいた (5.4) 式での計算結果でおおよそ 2.7 : 1 程度であり、後者の方が $N_{\uparrow\downarrow}$ によるシフトの寄与が小さくなっている。2つのアプローチで得られた係数 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ の計算値の違いの原因のひ

とつにはこの比の違いも考えられる。

その一方で σ_- ポンプの場合には、理論計算の結果はいずれも同程度の値になっており、実験値を下回っている。しかしながらエネルギーシフトに対する各スピンの励起子の寄与は2つのモデルで異なっている。平均場近似から導かれる (5.2) 式の計算結果では主に、スピン緩和によって生じた $(S_z^e, J_z^h) = \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ の励起子が σ_+ プロブでつくられる LH 励起子と正孔のスピンを共有するために斥力相互作用を及ぼすが、 $(S_z^e, J_z^h) = \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ の励起子は一切シフトに寄与しない。そして σ_+ 偏光のポンプ光の場合ほどは実験値とは合わない結果となっていて、実際 σ_+ ポンプの場合と σ_- ポンプの場合の場合の $\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ の比 $(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_- \text{ pump}}/(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_+ \text{ pump}}$ の値を実験結果と平均場近似による計算結果で比較すると、それぞれ 1.38、2.41 と 2 倍程度ずれていることが分かる。それに対して s 波散乱のモデルから導かれる (5.4) 式の計算結果では σ_+ LH 励起子は σ_- LH 励起子から高エネルギーシフトを受ける結果となっており、この主な起源は $|0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$ なる散乱プロセスにおける散乱長の値であり、正の値 (実効的に斥力相互作用が働いていることに対応) をとっているためである。そして $(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_- \text{ pump}}/(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_+ \text{ pump}}$ の値は s 波散乱のモデルでの計算結果では 1.43 と、実験結果と非常によく一致していることが分かる。ゆえに、Shumway らの計算で求められた s 波散乱長 [52] よりも実際の散乱長が全体的に大きいと仮定すれば、この $(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_- \text{ pump}}/(\Delta E_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}})_{\sigma_+ \text{ pump}}$ の値という観点からは、 $|0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} \rightarrow |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$ の散乱プロセスを取り入れた s 波散乱のモデルに基づく (5.4) 式の方が平均場近似に基づく (5.2) 式よりも実験結果をよく説明できていると考えられる。つまり本実験結果は逆向きのスピンを持つ励起子間の s 波散乱が観測され、その散乱長が Shumway らによる予言 [52] と同様に正の値であることを示唆する。なお、このような電子同士も正孔同士もスピンの異なる励起子同士の斥力的な散乱の存在は、後に述べる HH ピークシフトにおいても示唆される。

ただし、 s 波散乱長を用いて実験結果を解釈するためには、以下の2つの条件が成り立つかどうかを検証する必要がある。

(1) 励起子の平均粒子間距離 $r = \left(\frac{3}{4\pi N_{\text{ex}}}\right)^{1/3}$ が散乱長よりも十分小さいこと

- Gross-Pitaevskii 方程式において相互作用ポテンシャルを $\frac{4\pi\hbar^2 a}{m} |\psi(\mathbf{r})|^2$ のように表すためには、ポテンシャルの到達距離 (散乱長) a が粒子間距離より十分短くデルタ関数とみなせることが条件となっている。 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の励起子密度では $r = 62 \text{ nm} > 4a_B$ であるため、ほとんどの s 波散乱長よりも長い。しかし本研究における最大の密度は $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、このときは $r = 40 \text{ nm}$ となり $a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}$ と同程度の値になってしまうため、この近似計算の妥当性が疑われる。そのためこの s 波散乱のモデルに基づく議論の妥当性は $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度以下の励起子密度においてのみ保証されるが、本研究の実験結果を見ると、これ以上の密度領域においても、低密度側と同様に励起子間相互作用によるエネルギーシフトが励起子密度に比例する振る舞いを示していることから、結果的には高密度側でも妥当な議論になっていると考えられる。(なお、(5.2) 式も na_B^3 を摂動パラメータとして得られたものであるため、高密度領域での扱いには本来は注意が必要である。 $N_{\text{ex}} = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ では $N_{\text{ex}} a_B^3 = 4.0 \times 10^{-3}$ と計算されるため、(1.5) 式を満たしているため、こちらは

(5.2) 式の適用範囲内であると考えられる。)

(2) 励起子系の温度 T_{ex} で定まる熱的ド・ブローイ波長 $\lambda = \frac{\sqrt{2\pi\hbar}}{\sqrt{mk_B T_{\text{ex}}}}$ がポテンシャルの到達距離よりも十分に長いこと。

- 低エネルギー極限においては s 波散乱 ($l = 0$) 以外の散乱プロセスは寄与しないが、系の温度が高くなって散乱における運動エネルギーが $l \neq 0$ の中心力ポテンシャル $\frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)$ を上回るような領域では $l \geq 1$ の散乱プロセスの寄与 (励起子の場合にはボース粒子であり、対称性を考えると l は偶数である必要があるため s 波 ($l = 0$) の次は d 波 ($l = 2$) となる。) も無視できなくなってしまう。また、 s 波散乱のみの領域においても散乱断面積は温度上昇によって小さくなってしまう。 $T_{\text{ex}} = 1$ K では $\lambda = 159$ nm $> 10a_B$ であるため s 波散乱のみが支配的であると考えられるが、 $T_{\text{ex}} = 15$ K では $\lambda = 41$ nm となってしまう $a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}$ と同程度の値となってしまうため、 s 波散乱だけでの記述の妥当性が疑われる。しかし本研究では、付録 C にも述べるとおり共鳴励起直後の励起子系の温度は 1~2 K 程度であると考えられ、励起子間の散乱過程は s 波散乱のみでよく記述されるはずであり、散乱断面積も $\sigma \simeq 8\pi a_s^2$ という低温極限の近似が正当化される。

5.2 LH 励起子共鳴励起後 10 ps における HH 励起子吸収ピークシフトの励起子密度依存性

5.2.1 実験結果

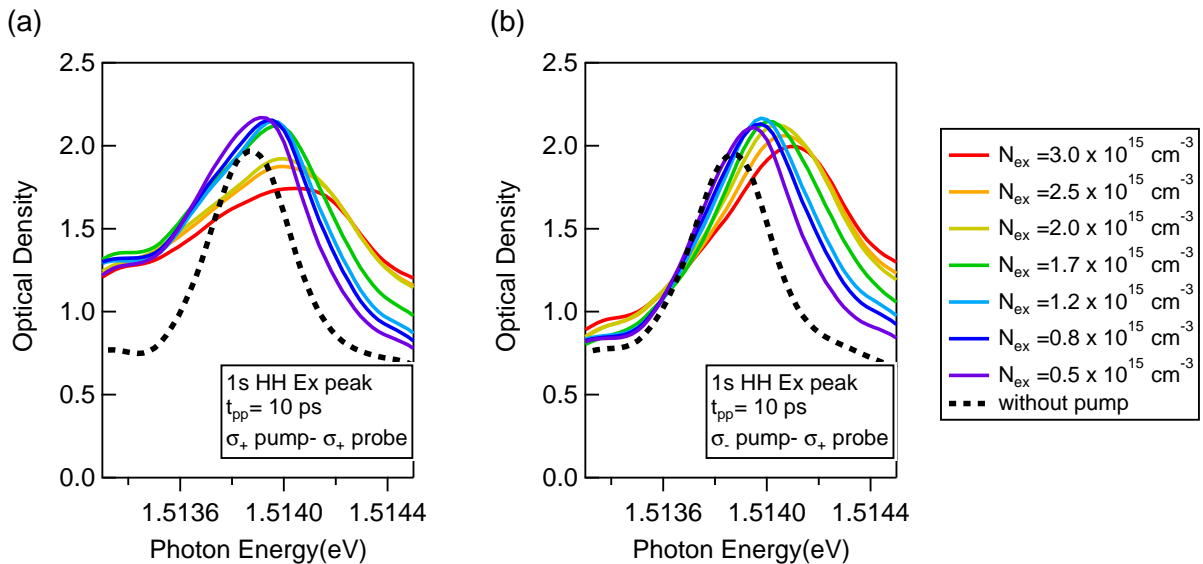


図 5.5 OPOP の測定で得られた、 $t_{pp} = 10$ ps における 1s-HH 励起子吸収ピークの励起子密度依存性。(a) $\sigma_+ - \sigma_+$ 時のスペクトル。(b) $\sigma_- - \sigma_+$ 時のスペクトル。

図 5.5 には、ポンプ-プローブ遅延時間 10 ps における HH 励起子吸収ピークを示した。(a) は σ_+ ポンプ- σ_+ プローブ ($\sigma_+ - \sigma_+$) で、(b) は σ_- ポンプ- σ_+ プローブ ($\sigma_- - \sigma_+$) で測定したものである。LH 励起子吸収ピークと同様に、励起子密度を上げていくこ

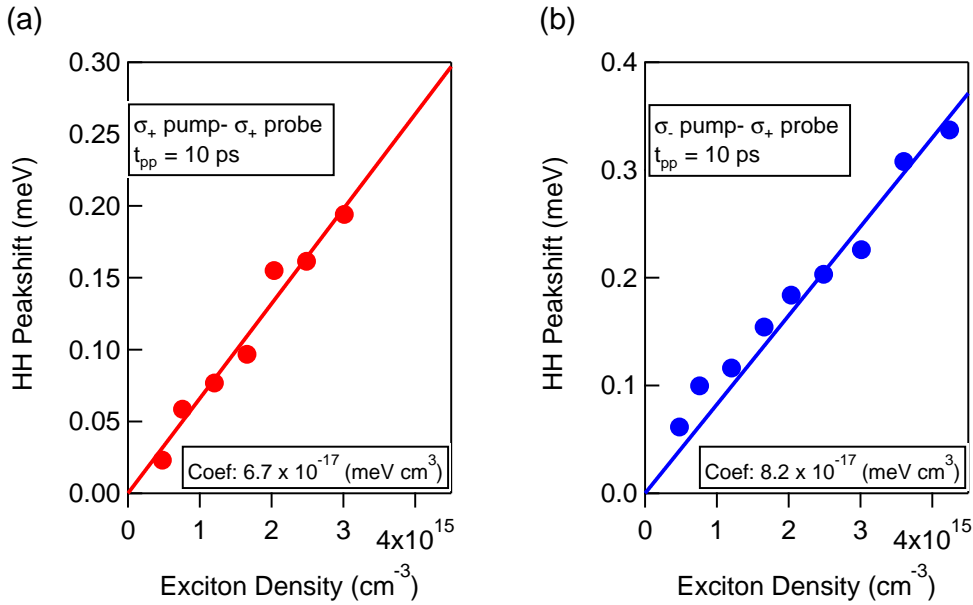


図 5.6 $t_{pp} = 10$ ps における $1s$ -HH 励起子吸収ピークのシフト量の励起子密度依存性。実線は $\Delta E = \alpha N_{ex}$ によるフィッティング。(a) $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合で、フィッティング結果は $\Delta E/N_{ex} = 6.7 \times 10^{-17}$ meV \cdot cm³。(b) $\sigma_- - \sigma_+$ の場合で、フィッティング結果は $\Delta E/N_{ex} = 8.2 \times 10^{-17}$ meV \cdot cm³。

とによりブルーシフトが $\sigma_+ - \sigma_+$ 、 $\sigma_- - \sigma_+$ のどちらの場合においても増加していく様子が見てとれる。ただし一方で、ピークシフト量については、 $\sigma_- - \sigma_+$ の場合のほうが $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合よりも大きく、これは LH 励起子吸収ピークの場合とは逆の振る舞いである。

この HH 励起子吸収のピークシフトの起源は、 σ_+ 偏光のプロブ光がつくる $1s$ -HH 励起子とポンプ光によってつくられた $1s$ -LH 励起子との相互作用によるものである。これまで LH 励起子同士、HH 励起子同士の相互作用に関しては、量子井戸を中心に議論されてきたが、HH-LH 励起子間相互作用に由来するエネルギーシフトはこれが初の観測・評価である。この HH-LH 励起子間相互作用について定量的に詳しく調べるため、図 5.6 にはポンプしていないときの励起子吸収線からのずれ(ピークシフト量 ΔE) を各励起子密度 N_{ex} に対してプロットした。実線は $\Delta E = \alpha N_{ex}$ なる直線によるフィッティングであり、 $\sigma_+ - \sigma_+$ 、 $\sigma_- - \sigma_+$ のどちらの場合においても、LH 励起子吸収ピークの場合と同様に、ピークシフト量は励起子密度に概ね比例する振る舞いが見てとれる。この比例係数 $\Delta E/N_{ex}$ は $\sigma_+ - \sigma_+$ の場合で 6.7×10^{-17} meV \cdot cm³、 $\sigma_- - \sigma_+$ の場合で 8.2×10^{-17} meV \cdot cm³ と求められた。

5.2.2 理論計算との比較

LH 励起子間の相互作用の場合と同じく、HH-LH 励起子間相互作用による HH 励起子エネルギーの変化を、各スピン状態の LH 励起子のポピュレーションとそれによるプロブ HH 励起子遷移のエネルギーシフトの関係として考える。平均場近似に基づいた (2.25) 式をベースとして、(2.31) 式と同様に LH と HH の縮退が解けているとき

の LH 励起子のみを考えたときの、励起子間相互作用による HH 励起子のエネルギーシフトを考える。バルクの系であることを踏まえ、相互作用強度は $g = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3$ として、行列要素となる (2.29) 式を Clebsch-Gordan 係数から計算すると (詳細は付録 A に掲載する)、励起子間相互作用エネルギーの励起子スピン依存性は、以下のように表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{+2} \\ \Delta E_{+1} \\ \Delta E_{-1} \\ \Delta E_{-2} \end{pmatrix} = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 2 & 2 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 2 & 2 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

ここでエネルギーシフト ΔE の添え字は HH 励起子の合計スピンの z 成分を示し、電子・正孔のスピンについて $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right)$ のときに励起子スピン $F_z = +2$ 、 $(S_z^e, J_z^h) = \left(-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right)$ のときに $F_z = +1$ 、 $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$ のときに $F_z = -1$ 、 $(S_z^e, J_z^h) = \left(-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\right)$ のときに $F_z = -2$ となる。この式も LH 励起子同士の間相互作用におけるシフトと同様、平均場近似の範囲では電子のスピンが一致する励起子 2 つの組み合わせで斥力相互作用が働き、電子のスピンが異なる励起子同士には相互作用が働かない、ということの意味する。一方で正孔のスピンは、LH の場合で $\pm\frac{1}{2}$ 、HH の場合で $\pm\frac{3}{2}$ のため、同じスピンになることはなく、斥力相互作用に寄与しない。そのためこの計算結果は全体的に (5.2) 式と比べて相互作用強度が小さくなり、実験結果で HH ピークシフトが LH ピークシフトよりも小さくなっていることと対応する。

(5.5) 式において本実験の σ_+ プロブでの HH 励起子遷移のシフトに対応する量は $\Delta E_{+1} = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \frac{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}}{2}$ であり、LH 励起子ピークシフトとは異なり $\frac{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}}{2}$ のダイナミクスが重要となる。スピン緩和による $\frac{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}}{2N_{\text{ex}}}$ の遅延時間依存性は図 5.3 に記載しており、10 ps では σ_+ ポンプの場合で $\frac{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}}{2} = 0.0535N_{\text{ex}}$ 、 σ_- ポンプの場合で $\frac{N_{\uparrow\uparrow} + N_{\downarrow\downarrow}}{2} = 0.447N_{\text{ex}}$ である。この結果それぞれの $\Delta E_{+1}/N_{\text{ex}}$ の理論値は $\frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \cdot 0.0535 = 1.7 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ 、 $\frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3 \cdot 0.447 = 14.1 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$ となる。

5.2.3 考察

前節で求められた HH 励起子吸収ピークの $\Delta E_{+1}/N_{\text{ex}}$ の実験結果と理論計算の結果を表 5.2 に改めてまとめた。まず、 σ_- ポンプの場合は理論計算で求められた値が実験から得られた $\Delta E_{+1}/N_{\text{ex}}$ の約 1.7 倍と、オーダーは一致しているものの実験結果よりも比較的大きな結果になっている。この原因として考えられるのは、平均場近似による計算において、LH 励起子の波動関数と HH 励起子の波動関数が近似的に同

表 5.2 $t_{pp} = 10$ ps における実験結果から得られた H 励起子吸収ピークに関する $\Delta E_{+1}/N_{ex}$ と、スピン緩和を考慮した計算で求められた $\Delta E_{+1}/N_{ex}$ の理論値。

偏光条件	実験結果	平均場近似からの計算値
σ_+ ポンプ	$6.7 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$1.7 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$
σ_- ポンプ	$8.2 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$	$14.1 \times 10^{-17} \text{ meV} \cdot \text{cm}^3$

じであるという仮定をしているが、現実には面内方向・面直方向共にボア半径が異なっていて、波動関数の重なりがやや小さくなっている可能性が挙げられる。それに対して σ_+ ポンプの場合は実験から得られた $\Delta E_{+1}/N_{ex}$ は理論値と比べて 4 倍程度と大きくずれている。このことは、LH 励起子-LH 励起子間相互作用のときと同様、 $N_{\downarrow\downarrow} + N_{\uparrow\uparrow}$ による寄与だけでなく $N_{\uparrow\uparrow}$ や $N_{\downarrow\downarrow}$ による高エネルギーシフトへの寄与も存在しているという可能性を示す。図 5.3(a) を見れば分かるように σ_- ポンプで励起された $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$ とホールのスピン緩和でできる $(S_z^e, J_z^h) = \left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ の励起子が励起子系の大半を占めていて、これらは σ_+ プローブでの HH 励起子遷移のもつスピン $(S_z^e, J_z^h) = \left(-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\right)$ とは電子も正孔もスピンを共有しないために、これに由来する斥力効果は働かないものと考え、事実平均場近似の計算の範囲内では現れなかった。しかし、LH-LH 励起子間相互作用を考えた際にも議論したとおり、表 2.3 のように $|0, 1, 1\rangle_{ex} \rightarrow |0, 1, 1\rangle_{ex}$ のようなチャンネルでも散乱長は正の値になっている。これは 2 電子・2 正孔が共にスピンを共有しない場合にも十分遠方においては実効的に斥力が働いていると解釈され、実験結果でもこの散乱過程の存在が示唆された。同様に σ_- ポンプ- σ_+ プローブの実験結果においても、ポンプ光でつくられたほとんどの LH 励起子とプローブでつくられる HH 励起子は電子も正孔もスピンが一致しないにも関わらず、平均場近似の理論予測よりもはるかに大きな高エネルギーシフトが観測されているという事実は、2 電子・2 正孔ともにスピンが一致しない HH 励起子-LH 励起子間の s 波散乱長は正の値をとることを示唆する。ただし、HH-LH 励起子間散乱に関する s 波散乱長については調べられていないため、 s 波散乱のモデルによるシミュレーションは行わなかった。

5.2.4 まとめ～励起子間相互作用エネルギーの定量評価と理論計算の対応

まず 2 つの LH 励起子間相互作用、および HH 励起子-LH 励起子間相互作用によるエネルギーシフトの励起子密度依存性を、テラヘルツ波プローブで見積もられた励起子密度を用いて定量評価することに成功した。また平均場近似による計算、 s 波散乱のモデルによる計算と比較したところ実験値と同程度のオーダーが得られた。特に HH-LH 励起子間相互作用によるエネルギーシフトの観測に成功したのは本研究が初であり、また平均場近似の範囲内であるが LH-LH 励起子間相互作用のときに比べて相互作用強度が小さいことが実験・理論の両面から示せた。さらに、HH-LH 励起子間相互作用の場合にも LH-LH 励起子間相互作用の場合にも、2 体の励起子で電子も正孔もスピンが異なるにも関わらず斥力的な有効相互作用が働くことが示唆

され、特に LH-LH 励起子間相互作用の場合には Shumway らの s 波散乱長の計算結果 [52] が実験結果とよく対応することが分かった。一方で HH-LH 励起子間相互作用についても、電子も正孔もスピンの異なる 2 励起子の間に斥力的な有効相互作用が働くことが実験から示唆されたが、HH-LH 励起子間の s 波散乱長は計算されていないため、現状では s 波散乱長を用いた理論計算を行って実験と比較することは困難である。

なお、2つの励起子間でスピンの逆向きなのにも関わらず s 波散乱長が正の値をことは、逆向きスピンの励起子2つで励起子分子を形成できることと一見矛盾しているように思われる。そこで類似の例として2つの水素原子の間の s 波散乱長を考えてみる。原子間相互作用を考える際には2原子間の電子のスピン状態のみが重要であり、2つの水素原子の場合には2つの電子がスピン3重項状態をとるか、1重項状態をとるかで相互作用ポテンシャルが異なる。水素分子を構成するような引力ポテンシャルはスピン1重項状態をとるときに現れる。しかしながら実際の水素原子の s 波散乱長は $a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{m_0e^2} \simeq 0.0529 \text{ nm}$ を単位としてスピン3重項の場合で $1.2a_0$ [84]、1重項の場合で $0.41a_0$ [85] と、いずれの場合も正の値をとることが第一原理計算からも示されている。また、詳細は Pethick と Smith の著書 [35] などに譲るが、原子間相互作用ポテンシャルを近距離においては働く無限大の剛体芯ポテンシャルで、遠距離においては粒子間距離の6乗に反比例するファンデルワールス引力ポテンシャルでモデル化した際に得られる散乱長の符号は、剛体芯半径とポテンシャル(つまり束縛状態)の引力部分の深さの両方に依存し、一概には定まらない。これらを踏まえると、本研究でも示唆された通り、スピンの逆向きの2励起子間の散乱長が正であっても、励起子分子を形成するような引力の存在と矛盾することはない。

5.3 励起子スピン緩和と LH 励起子吸収ピークシフトのダイナミクス

図 5.3・図 5.4 において励起子エネルギーシフトに寄与するスピンを持つ励起子の割合は数十 ps の時間スケールで変化することを示したが、実際の σ_+ ポンプ、 σ_- ポンプそれぞれの場合の LH 励起子エネルギーシフトのダイナミクスがどのようなになっているのかを本節では詳しく議論する。

図 5.7 には、初期励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ における励起子エネルギーシフトのダイナミクスに関するシミュレーション (a)(b) と実験結果 (c) を比較する形で掲載した。(a) では平均場近似に基づき導かれた (5.2) 式を、 σ_+ ポンプの場合には (4.2) 式、 σ_- ポンプの場合には (4.3) 式に従って計算した。同様に (b) では s 波散乱のモデルに基づいた (5.4) 式を計算した結果をプロットしている。まず (a) の結果を見ると 50 ps まではポンプの偏光によってピークシフトの量に差が生じるものの、100 ps 以降ではほとんど差がなくなっていることがわかる。また σ_+ ポンプの場合にはシフト量が単調減少していき数十 ps 程度で収束するが、 σ_- ポンプの場合には単調増加していき、やはり σ_+ ポンプの場合と同じ値の収束を見せる。(b) においても、定性的に同様の振る舞いを示している。

一方で実験結果 (c) は、100 ps 以内に σ_+ ポンプと σ_- ポンプで差がなくなっていく、この振る舞いはシミュレーションと類似している。また、 σ_+ ポンプの場合における単調減少・収束の振る舞いや σ_- ポンプの場合に 20 ps から 60 ps の間で見られ

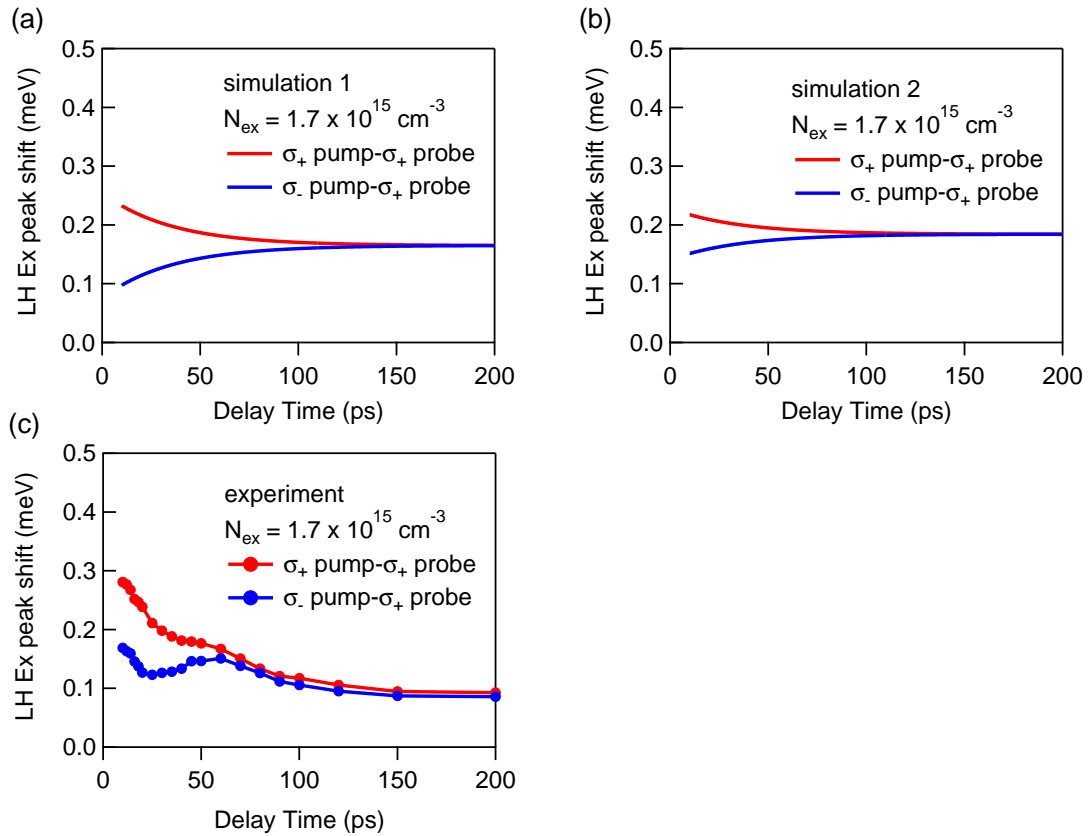


図 5.7 初期励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ における $1s$ -LH 励起子吸収ピークのシフト量のポンプ-プローブ遅延時間依存性のシミュレーションと実験結果の比較。(a) 平均場近似に基づいて導かれた (5.2) 式をスピン緩和を入れて計算したもの。(b) s 波散乱のモデルに基づく (5.4) 式をスピン緩和を入れて計算したもの。(c) 実験で得られた LH ピークシフト量をプロットしたもの。なお、ポンプ光とプローブ光が時間的にオーバーラップせず、かつ励起子分極のコヒーレンスが失われたと考えられる 10 ps 以降のデータのみをプロットした。

る増加傾向は定性的には (a) の結果と類似する。しかしながら σ_+ ポンプにおけるシフト量の収束値は最大値の 1/3 程度とシミュレーションで予想される値よりも半分以上小さく、また σ_- ポンプの場合でも 20 ps から 60 ps の間以外には減少傾向にあり、200 ps におけるシフト量は 10 ps におけるシフト量の半分程度と、(a)・(b) と大きく異なる。このようにシミュレーションが実験結果を再現していない理由については、次のような可能性が考えられる。

(1) 励起子密度が 200 ps までの時間スケールで減少していて、 $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ の減少に寄与している可能性。

-バルク GaAs の自由励起子発光については 2~3 ns 程度と報告されており [74]、ここまではこの影響を考えてこなかったが、実際には励起子非弾性散乱などのプロセスで、より早く励起子密度が減少している可能性もある。

(2) 励起子間相互作用強度 g が、励起直後は $g = \frac{26}{3}\pi E_{\text{ex}} a_B^3$ や $g = \frac{8\pi\hbar^2 a_s}{m}$ 程度であっても時間経過によって減少している可能性。

- (5.2) 式・(5.4) 式のいずれにおいても絶対零度の場合において g が算出されたが、励起子系の温度が時間変化に伴い変われば、ハミルトニアン の形は変わらなくとも量子統計力学的に求められるエネルギーシフトの期待値は変化しうる。

(1)、(2) を検討するためには $\Delta E_{\uparrow\uparrow} = g N_{\text{ex}} \times (\text{スピン緩和に伴う項})$ において、スピン緩和に伴う項を一定とみなせる状況にする必要があるが、これはポンプの偏光を、 σ_+ 偏光成分と σ_- 偏光成分が等量含まれる直線偏光にすることで可能となる。図 5.8(a) には直線偏光ポンプの場合の各スピンの励起子のポピュレーションの時間変化のシミュレーション結果を示したが、正孔の高速なスピン緩和によって 10 ps 程度経過すると $N_{\uparrow\uparrow} = N_{\downarrow\downarrow} \simeq N_{\uparrow\downarrow} = N_{\downarrow\uparrow}$ となる。この結果、例えば (5.2) 式において励起子のスピン状態の時間変化を反映する項である $\frac{N_{\uparrow\uparrow}(t) + \frac{1}{2}N_{\uparrow\downarrow}(t) + \frac{1}{2}N_{\downarrow\uparrow}(t)}{N_{\text{ex}}}$ を考えると、図 5.8(b) のように、数十 ps のタイムスケールで変化している σ_+ ポンプの場合・ σ_- ポンプの場合と異なり、直線偏光ポンプの時には常に一定値 0.5 となっている。同様に図 5.8(c) にも (5.4) 式において励起子のスピン状態の時間変化を反映する項である $(1.512N_{\uparrow\uparrow}(t) + 0.555N_{\uparrow\downarrow}(t) + 0.555N_{\downarrow\uparrow}(t) + 0.753N_{\downarrow\downarrow}(t) + 0.0164\sqrt{\frac{N_{\uparrow\downarrow}(t)N_{\downarrow\uparrow}(t)N_{\downarrow\downarrow}(t)}{N_{\uparrow\uparrow}(t)}})/N_{\text{ex}}$ を示したが、直線偏光ポンプ 10 ps 以降ではほとんど一定値となっている。厳密には (1) の励起子密度減少の効果を考える必要があるが、励起子密度の減少の時間スケールが図 5.8(a) の緩和の時間スケール (ここでは正孔のスピン緩和時間) よりも十分遅ければ、 $N_{\uparrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ 、 $N_{\uparrow\downarrow}/N_{\text{ex}}$ 、 $N_{\downarrow\uparrow}/N_{\text{ex}}$ 、 $N_{\downarrow\downarrow}/N_{\text{ex}}$ はほぼ一定値を取り続けるものとみなし、スピン緩和に伴う項はやはり一定値であると期待される。

図 5.9 には直線偏光で励起子共鳴励起下で、初期励起子密度 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときの実験結果を示した。(a) のスペクトルダイナミクスを見ると、やはりこの LH 励起子吸収ピークも HH 励起子吸収ピークも約 30 ps まで大きくブルーシフトし、そのシフト量は時間経過に伴って減少し 100 ps 程度で準平衡状態に至る。LH 励起子吸収ピークのシフトのダイナミクスの詳細は (b) に示し、10 ps でのシフト量に対して 200 ps でのシフト量は半分以下である。この結果からエネルギーシフト量の減少傾向のダイナミクスはスピン緩和とは関係なく、(1)(励起子密度の減少効果) や (2)(相互作用強度そのものの時間変化) に依存する可能性が高いことがわかる。

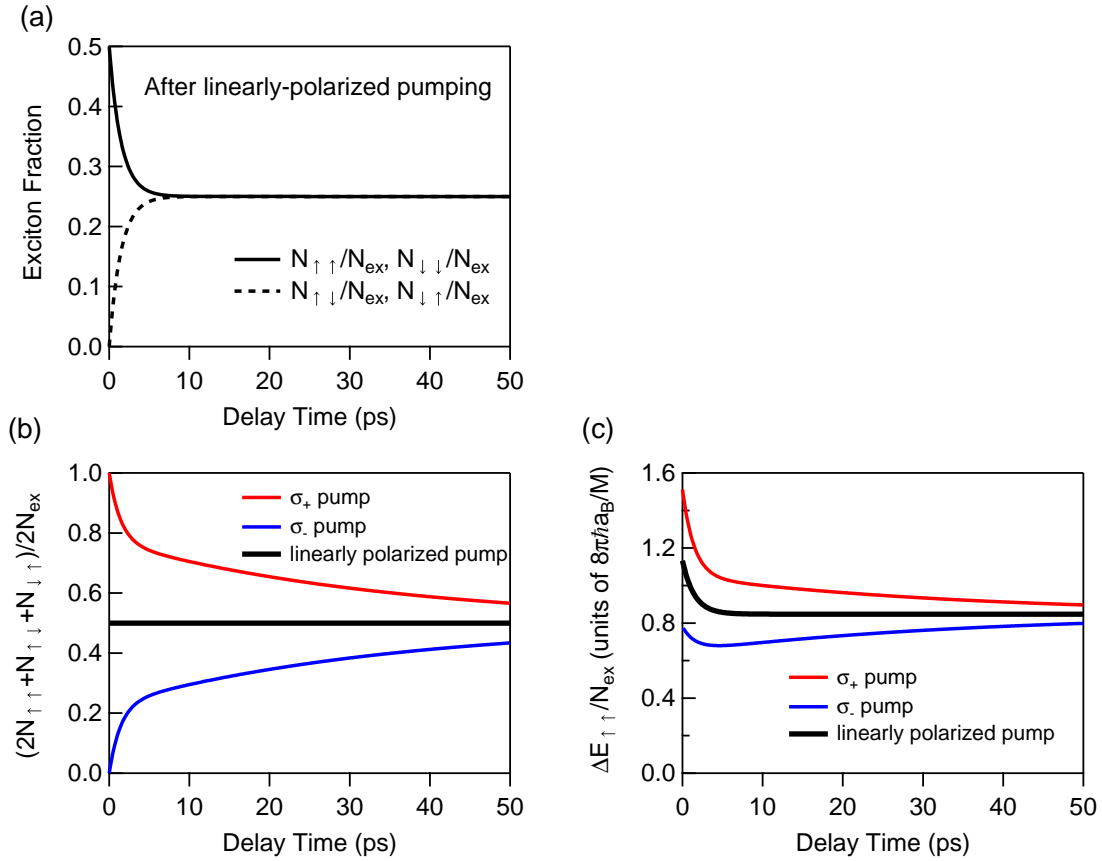


図 5.8 (a) 直線偏光で励起子共鳴励起した場合の各スピンの励起子の割合のダイナミクスのシミュレーション。(b) (5.2) 式においてスピン緩和を反映する項 $N_{\uparrow\uparrow}(t) + \frac{1}{2}N_{\uparrow\downarrow}(t) + \frac{1}{2}N_{\downarrow\uparrow}(t)$ のダイナミクスのシミュレーション結果を、 σ_+ ポンプの場合や σ_- ポンプの場合、直線偏光の場合で比較したもの。(c) (5.4) 式においてスピン緩和を反映する項 $(1.512N_{\uparrow\uparrow}(t) + 0.555N_{\uparrow\downarrow}(t) + 0.555N_{\downarrow\uparrow}(t) + 0.753N_{\downarrow\downarrow}(t) + 0.0164\sqrt{\frac{N_{\uparrow\downarrow}(t)N_{\downarrow\uparrow}(t)N_{\downarrow\downarrow}(t)}{N_{\uparrow\uparrow}(t)}})/N_{\text{ex}}$ のダイナミクスのシミュレーション結果を、 σ_+ ポンプの場合や σ_- ポンプの場合、直線偏光の場合で比較したもの。なおここでは自由励起子発光などによる励起子密度の減少は考慮せず、 N_{ex} は一定であるとした。

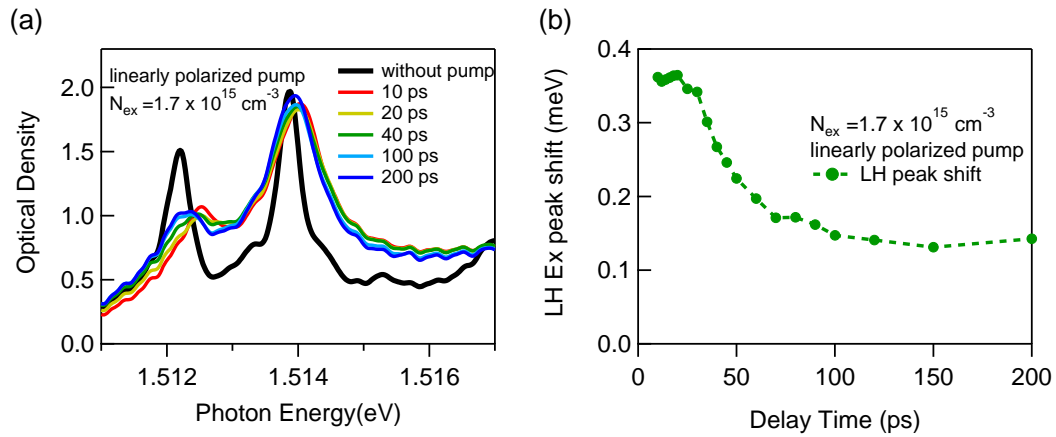


図 5.9 (a) 直線偏光で励起子共鳴励起した場合のバンド間吸収スペクトルのダイナミクス。(b) LH 励起子吸収ピークシフト量のダイナミクス。

(1) の寄与の有無は例えば THz 分光によって励起子密度のポンプ-プローブ遅延時間依存性を測定することによって確認できる。また (2) の可能性についても、有限温度における励起子間相互作用強度を計算した研究 [90] と比較することで議論が可能である。以降の章では (1)・(2) の可能性をさらに掘り下げて議論する。

第6章 励起子ピークシフトのダイナミクスの起源

前章までは近赤外光プローブで見た励起子系の振る舞いを励起子吸収ピークシフトに基づき観測・考察し、またこのピークシフト量が約 20 ps 後以降から時間経過に伴い減少し、100 ps 程度で準平衡状態に至ることがわかった。本章ではピークシフトの時間変化の起源を詳しく分析するため、近赤外光ポンプ-テラヘルツ光プローブ (OPTP) 分光法で N_{ex} の測定を行い、その結果から N_{ex} の減少ダイナミクスの詳細を議論すると共に、5章の最後に述べた励起子ピークシフトダイナミクスへの寄与を定量的に考察し、相互作用強度 g の変化についても議論する。また、励起子格子相互作用についても実験・理論の両面から議論する。

6.1 励起子密度減少のダイナミクスと励起強度依存性

本研究における測定は全て格子温度 5 K で行い、近赤外ポンプ光は3章の図 3.2 における (1) の条件 (1s-LH 励起子共鳴励起) とした。ポンプ光の強度を調整し、10 ps における励起子密度 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps})$ は $1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の3種類で測定を行った。

6.1.1 実験結果

図 6.1 には差分光学伝導率実部スペクトル・差分誘電率実部スペクトルのダイナミクスを各密度に応じて示した。 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の条件下では、励起子の内部遷移による誘導吸収を示すローレンツモデルのピークが 400 ps までのタイムスケールで緩やかに減少しており、特に 100 ps までは非常に緩やかな減衰である一方、 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の条件下では、励起子の内部遷移による誘導吸収は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の場合と比べて 100 ps まで有意に減衰していることが分かる。この誘導吸収の減衰は励起子密度の減少に対応するが、この密度減少の理由としては励起子のイオン化、励起子を構成する電子正孔の再結合などのプロセスが考えられる。イオン化によるものである場合は、イオン化した励起子密度と同等の電子正孔プラズマ成分がドルーデ応答として光学伝導率スペクトルや誘電率スペクトルに現れ、ドルーデ成分が増えていく様子が観測されるはずであるが、図 6.1 の誘電率スペクトルでは、この誘導吸収ピークの減少に対応するドルーデ成分の増加は、このエネルギー領域では有意には見られていない。そのため、ドルーデ・ローレンツモデルでフィッティングをしても、ドルーデ成分については不定性が大きい。そこで、電子正孔プラズマの密度を詳しく知るためのもうひとつの手段として、励起子密度と電子正孔プラズマ密度の合計を知るために、強い THz 波プローブによって励起子を全てイオン化させた状態で誘電率解析を行うという方法 [21] でも

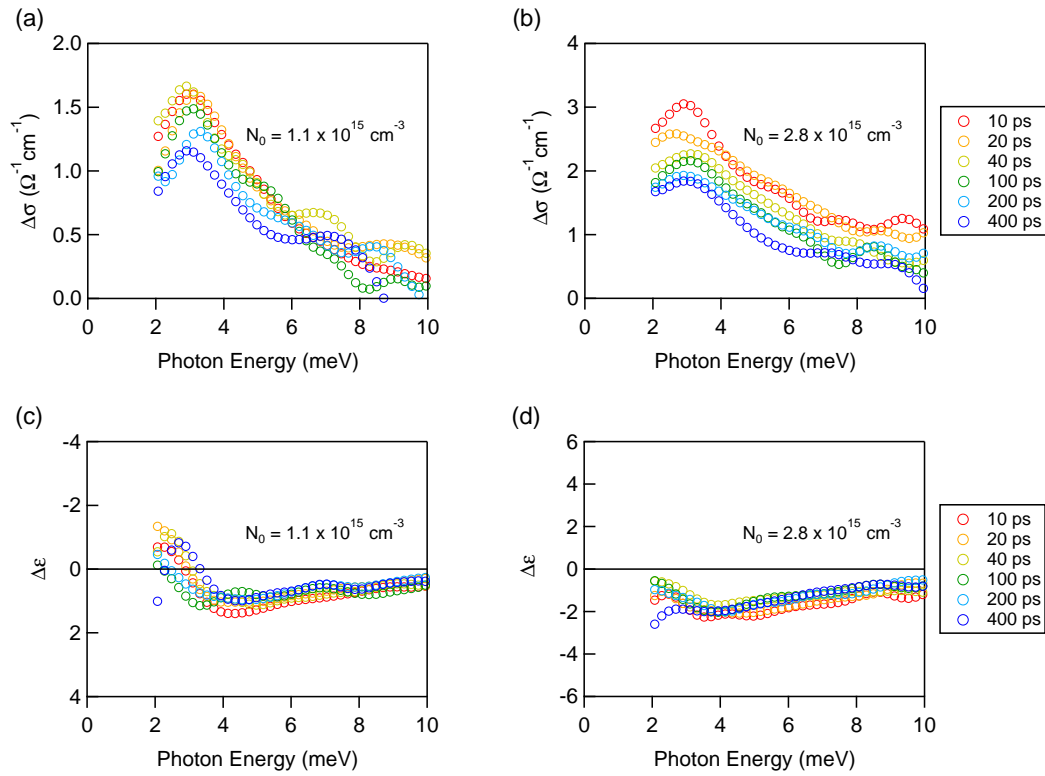


図 6.1 LH 励起子共鳴励起後の光学伝導度スペクトル ((a)・(b)) と誘電率スペクトルの ((c)・(d)) の遅延時間依存性。(a)・(c) は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、(b)・(d) は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

測定を行った。これまでの励起子系の線形応答を測るための(弱)THz波プローブは試料位置で尖頭値 0.3 kV/cm の強度としていたが、この強 THz 波プローブでは 6.0 kV/cm の強度で測定を行った。

図 6.2 には励起子密度 $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ において弱い THz 波プローブの透過波形の解析で得られた光学伝導度・誘電率スペクトルと強い THz 波プローブの透過波形の同様の解析で得られたスペクトルを比較する形で掲載した。弱 THz 波プローブで得られたスペクトルは 3 meV 付近にはっきりと励起子の内部遷移の誘導吸収が見えているのに対し、強 THz 波プローブで得られたスペクトルにはそのような構造はなくなりドルーデ型のスペクトルになっていることが分かる。実線では弱 THz 波プローブによるスペクトルに対するドルーデ・ローレンツモデルでのフィッティングと強 THz 波プローブによるスペクトルに対するドルーデモデルでのフィッティングの結果を重ね書きした。弱 THz 波プローブでは励起子密度 $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ・自由キャリア密度 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と求められたのに対し、強 THz 波プローブでは全電子正孔対密度が $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度となり、これら二つの測定によって求まる全電子正孔対密度はほとんど一致しているため、強 THz 波プローブは新たな電子正孔対をつくることなく励起子を全てイオン化させ、電子正孔プラズマのみになった状態が透過波形に反映されているものと考えられる。この強 THz 波プローブから得られるスペクトルは線形応答としての光学伝導度・誘電率スペクトルではないが、励起子がイオン化された後の光学伝導度・誘電率を反映することが Sekiguchi らによって説明され

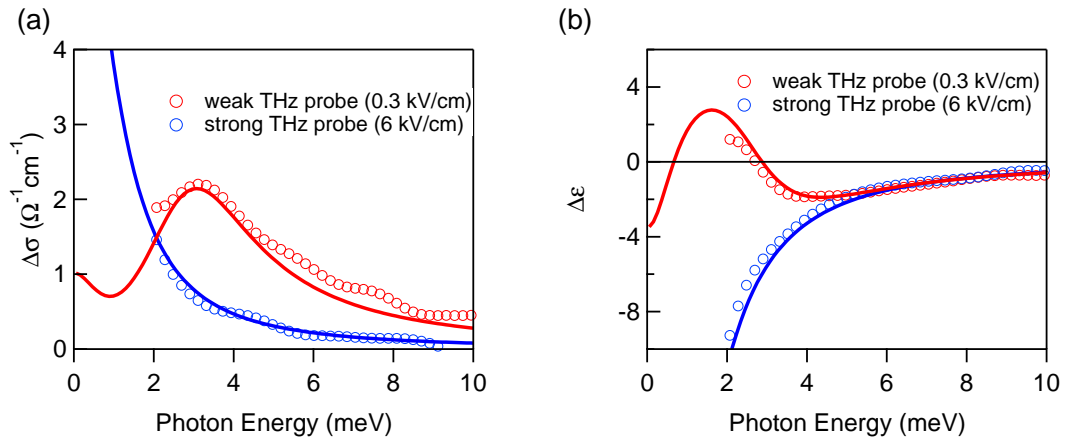


図 6.2 励起子共鳴励起後 10 ps において、弱 THz 波プローブ (0.3 kV/cm) で求められた光学伝導率 ((a))・誘電率スペクトル ((b)) と、強 THz 波プローブ (6.0 kV/cm) の透過波形を同様に解析して得られたスペクトルを比較したもの。実線はフィッティング結果で、赤がドルーデ・ローレンツモデル、青がドルーデモデル。

ている [21]。また実験においても強い THz 波パルスによって励起子がイオン化する様子を弱い THz 波プローブで線形応答として観測するとやはり全電子正孔対密度はほとんど保たれたまま励起子だけがイオン化されドルーデ応答を示すことが示されている [86]。

図 6.3 には強い THz 波プローブで誘電率スペクトルの光励起後の遅延時間依存性を測定した結果を示す。 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps})=1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の条件下では、誘電率スペクトルの変化は 100 ps までの時間スケールでは非常にゆっくりであるのに比べて、 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps})=2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の条件下では 100 ps までにも有意にドルーデウェイトが減少している様子が観測される。これは弱 THz 波プローブで見た図 6.1 の励起子密度の減少ダイナミクスと完全に対応している。もしも励起子密度の減少が、時間経過によって励起子がイオン化することによって起こっているものだとすると、全電子正孔対密度は変化せず図 6.3 ではドルーデウェイトが変化しないはずであるが、実験結果ではトータルの電子正孔対密度も励起子密度の減少にほとんど完全に追随する形で減少していることを示している。よって、共鳴励起後の励起子密度の減少は、イオン化以外の機構が支配的であると言える。

励起子密度減少のメカニズムをより詳細に考えるため、図 6.1 のように測定したスペクトルの励起子密度を各時刻において求め、遅延時間依存性を図 6.4 にプロットした。励起子密度は弱 THz 波プローブから得られたスペクトルに対しては Drude-Lorentz モデルで、強 THz 波プローブから得られたスペクトルに対しては Drude モデルで同時フィッティングを行うことで求めた。スペクトルの定性的な議論の通り、 $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps})=2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の条件下では、励起子密度は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps})=1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の場合と比べて 100 ps までに急激に減衰していることが分かる。また、この減衰ダイナミクスには早い減衰成分と遅い減衰成分がある。各励起強度での減衰ダイナミクスを、現象論的に以下の 2 重指数関数でフィットした結果が実線で示されており、実

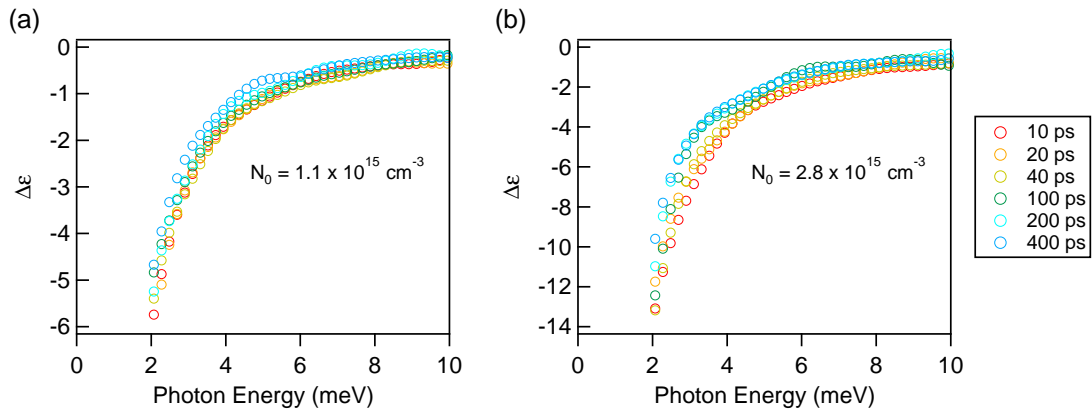


図 6.3 強 THz 波プローブ (6.0 kV/cm) の透過波形を用いて、弱 THz 波プローブの透過波形から誘電率スペクトルを求めるのと同様の手順の解析で得られたスペクトル。(a) は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) は $N_{\text{ex}}(10 \text{ ps}) = 2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

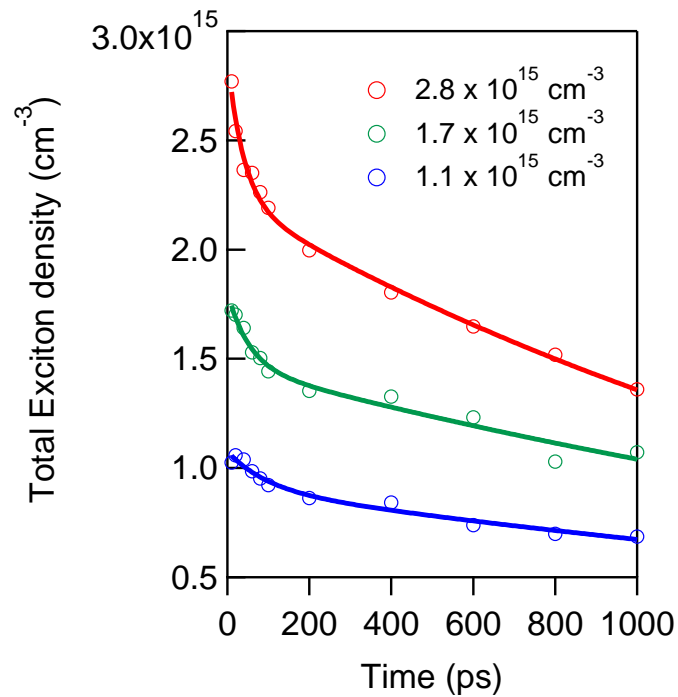


図 6.4 各初期励起子密度における励起子密度の遅延時間依存性。実線は 2 重指数関数によるフィッティング結果で、各励起子密度に応じてフィッティングを行った。

験結果と非常によく一致する。

$$N_{\text{ex}}(t) = N_{\text{fast}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + N_{\text{slow}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right) \quad (6.1)$$

(6.1) 式のフィッティング結果として算出されるパラメータの大きさ N_{fast} 、 N_{slow} 、 τ_{fast} 、 τ_{slow} は初期励起子密度 $N_0 = N_{\text{slow}} + N_{\text{fast}}$ ごとに異なる結果を返した。このパラメータの N_0 依存性を図 6.5 に示した。まず励起子密度に関しては (a) と (b) を見ると、 N_{slow} と N_{fast} は共に N_0 に対してほとんど比例する振る舞いを示す。また寿命については (c) と (d) に示すように、 N_0 の増大に伴い減少する振る舞いを示す。(e)、(f) には (c) と (d) の寿命の逆数を取って表示したが、(c) では概ね τ_{fast}^{-1} が N_0 に比例する振る舞いであるのに対し、(d) では N_0 が 0 に漸近しても τ_{slow}^{-1} が有限の値をとるものと予想される結果となった。よって低密度の極限では減衰の速い成分は現れずに遅い成分のみで書かれ、その時間スケールは数 ns 程度であると考えられ、自由励起子発光の時間スケールと一致するため [74]、遅い減衰の機構は自由励起子発光寿命が支配的であると考えられる。

一方で速い減衰の機構について、(e) のグラフを元で大雑把には $\tau_{\text{slow}}^{-1} = \alpha N_{\text{ex}}$ と書かれることが期待され、励起子密度変化のレート $\frac{dN_{\text{ex}}}{dt}$ を書くと光学遷移許容な自由励起子の発光による $-\frac{N_{\text{ex}}}{\tau_{\text{PL}}}$ (厳密には $-\frac{N_{\text{bright-exciton}}}{\tau_{\text{PL}}}$) の他に、 $-\alpha N_{\text{ex}}^2$ なるタームが存在することを示唆している。このように励起子密度の減少レートが励起子密度の 2 乗に比例する現象は、励起子分子の形成や励起子-励起子非弾性散乱が考えられる。しかしながら、励起子分子が形成された場合でも、励起子分子を構成する 1s 励起子が THz 波に対して誘導吸収を示すことが期待される (実際 CuCl の系において、2つの 1s 励起子から構成される励起子分子から 1s 励起子と 2p 励起子から構成される励起子分子への内部遷移も報告されている [87]) ため、この THz 波プローブで観測される励起子密度の減少には、励起子分子形成の影響は反映されないものと考えられる。ゆえに本実験結果で観測された励起子密度減少は、励起子間非弾性散乱によるものである可能性が高い。

励起子系の非弾性散乱は 2 体の励起子のうち 1 体の励起子の電子・正孔の再結合が非輻射 (オージェ再結合的) もしくは輻射的に起こると考えられているが、中でも輻射的に起こるプロセス (P 発光) はそのダイナミクスが時間分解発光分光の手法で、量子井戸中の励起子系において捉えられている [88, 89]。励起子密度を増加させ発光スペクトルに P 発光が現れたところで、発光の減衰ダイナミクスが 1 つの緩やかな指数減衰にもう 1 つ速い減衰成分が加わり始めることが Nakayama らにより報告されており、彼らはこの速い発光減衰は励起子間非弾性散乱によるものであると結論づけている [88, 89]。本研究でも励起子密度の減少ダイナミクスにおいて類似した振る舞いが見られており、2 段階の減衰のうち速い方の減衰が励起子間非弾性散乱に由来していると考えられる。ただし輻射過程・非輻射過程がそれぞれの程度起こっているかまで具体的に知るのは、本研究の範囲内では困難である。励起子間非弾性散乱について調べるための別のアプローチとしては、時間分解発光測定を行い P 発光の有無を調べるという方法が挙げられる。P 発光が測定できれば、輻射的な非弾性散乱がどの程度起こっているかを定量的に評価することができると期待される。また時間分解発光測定により、励起子分子から 1 つの励起子が再結合して光子

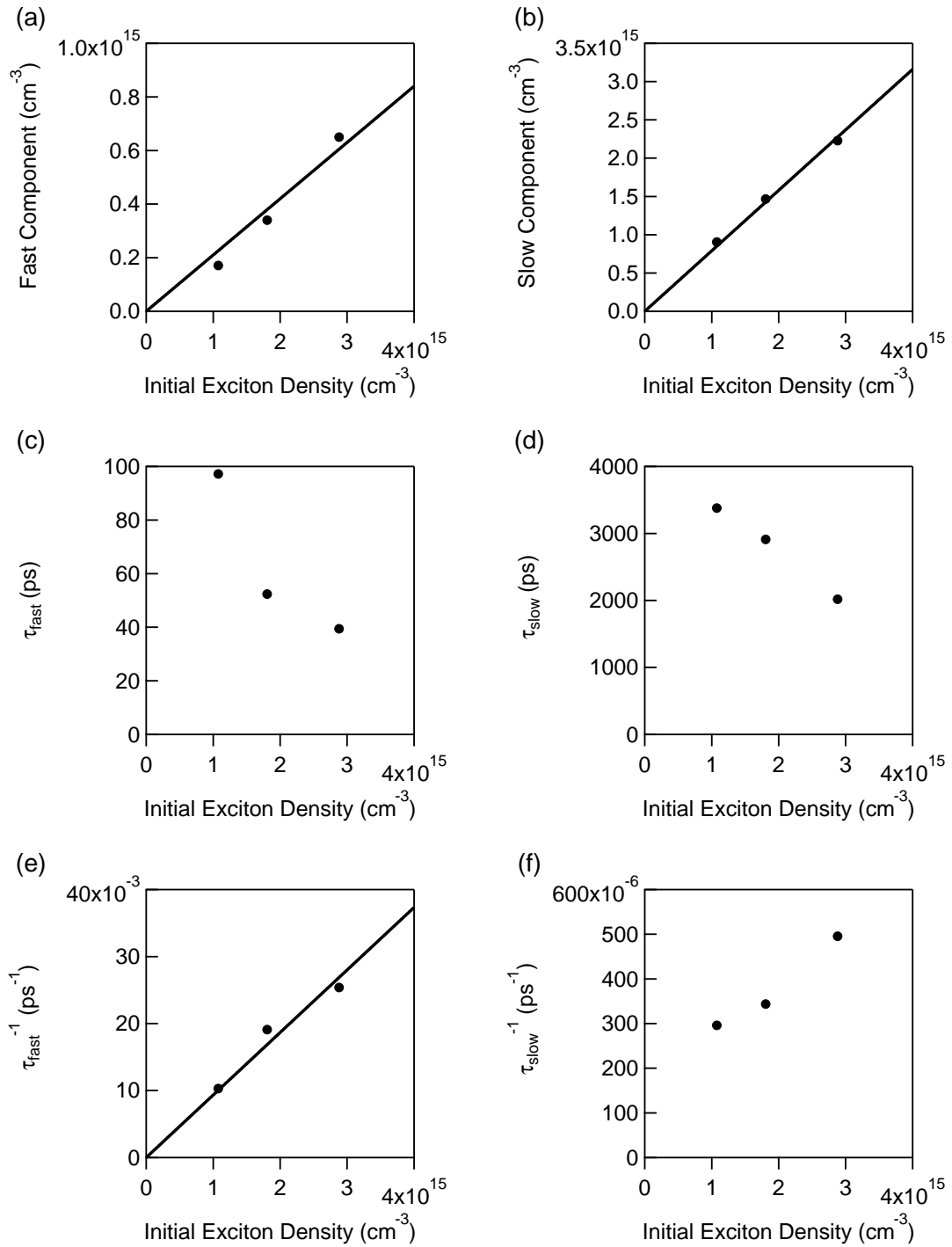


図 6.5 図 6.4 において (6.1) 式を用いたフィッティングで算出されたパラメーター。(a) は N_{fast} 、(b) は N_{slow} 、(c) は τ_{fast} 、(d) は τ_{slow} 、(e) は τ_{fast}^{-1} 、(f) は τ_{slow}^{-1} をプロット。横軸はいずれも $N_0 = N_{\text{slow}} + N_{\text{fast}}$ とした。

を発しもう1つの励起子が残るというプロセスによるM発光を観測することで、励起子分子の形成ダイナミクスの寄与についても知ることができると期待される。しかしながらバルクのGaAsにおける共鳴励起後のP発光とM発光の観測は、1励起子状態とのエネルギー差が非常に小さく、ポンプ光の散乱に埋もれてしまいやすく、非常に難度の高い実験と予想される。

なお励起子分子を形成する場合には、2励起子が束縛エネルギー0.5 meV程度を放出して安定化するため、このエネルギーの分だけ励起子系の温度上昇が起こると考えられる。また、励起子間非弾性散乱が起こっている場合にも、輻射過程・非輻射過程のどちらの場合においても余剰エネルギーが生じて励起子系に与えられると考えられる。後にも述べるとおり、これらのプロセスが励起子系の温度を上昇させ、励起子間相互作用エネルギーの減少にも寄与している可能性がある。

6.1.2 励起子間相互作用エネルギーの減少に対する励起子密度減少の寄与

励起子密度 N_{ex} のダイナミクスが実験から定量的に分かったため、5.3節における励起子ピークシフトのダイナミクスをさらに詳細に議論する。遅延時間依存性も含めて、OPOPの実験で得られたLH-LH励起子間相互作用エネルギー $\Delta E_{\uparrow\uparrow}(t)$ は、スピン依存性およびスピン緩和による時間変化のターム $S(t)$ を用いて、以下のように書くことができる。

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow}(t) = S(t)g(t)N_{\text{ex}}(t) \quad (6.2)$$

直線偏光ポンプの場合には励起後10 ps程度で速やかに $S(t)$ は一定値をとるようになると考えられ、以下では10 ps以降に限って議論を行う。 $N_{\text{ex}}(t)$ には、 $N_{\text{ex}}(t = 10 \text{ ps}) = 2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときの励起子密度減少ダイナミクスを表す(6.1)式を用いる。また、 $t = 10 \text{ ps}$ において(6.2)式から $S(t = 10 \text{ ps})g(t = 10 \text{ ps})$ を求める。ここから、 $S(t)g(t)$ が一定値 $S(t = 10 \text{ ps})g(t = 10 \text{ ps})$ を取り続けると考えたときの $\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{\text{simulation}}(t)$ を以下のように求めることができる。

$$\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{\text{simulation}}(t) = S(t = 10 \text{ ps})g(t = 10 \text{ ps})N_{\text{ex}}(t) \quad (6.3)$$

これが励起子密度減少のみを考慮したときに予想されるLH励起子ピークシフトダイナミクスである。

図6.6の(a)には(6.3)式のグラフを、図5.9(b)のグラフと合わせてプロットした。これを見ると、10~30 ps程度の領域においては2つの曲線は比較的よく一致するが、30 ps以降ではずれ始め、200 psでは実験で求められた $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ は $\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{\text{simulation}}$ の半分程度となっている。この2つの曲線の不一致は、実験で観測された励起子間相互作用エネルギーの時間発展に伴う減少は、励起子密度の減少だけでは説明できず、相互作用強度 g も時間発展に伴って減少していることを示している。

また(6.2)式を(6.3)式で割ることにより、

$$\frac{\Delta E_{\uparrow\uparrow}(t)}{\Delta E_{\uparrow\uparrow}^{\text{simulation}}(t)} = \frac{g(t)}{g(t = 10 \text{ ps})} \quad (6.4)$$

のように10 psの相互作用強度で規格化した相対相互作用強度 $g(t)/g(t = 10 \text{ ps})$ の時間発展が分かる。図6.6(b)には、(6.4)式で計算される $g(t)/g(t = 10 \text{ ps})$ をプロッ

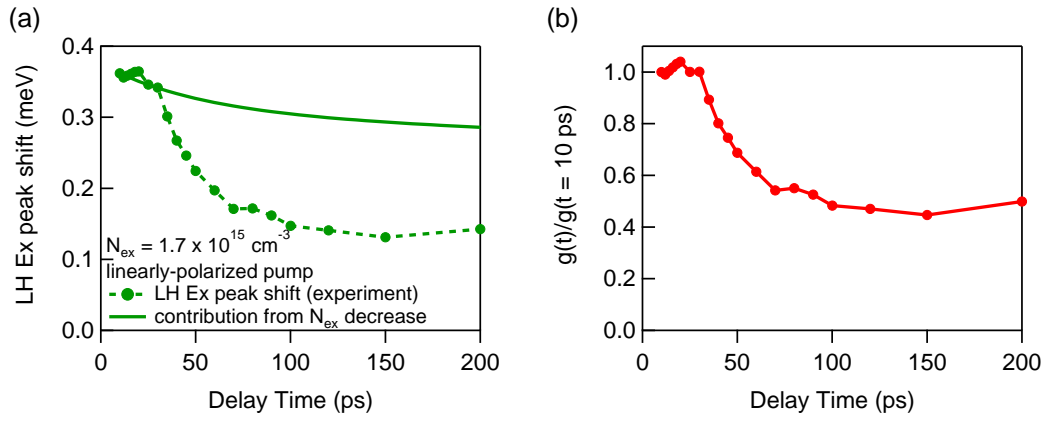


図 6.6 (a) 点線: 図 5.9 の (b) を再掲。実線: (6.3) 式で表される励起子間相互作用エネルギーの減少に対する、励起子密度減少の効果 (6.1) 式の寄与。(b) 相互作用強度 $g(t)$ の、 $g(t = 10 \text{ ps})$ に対する相対値。(a) の点線のデータを実線のデータで割り算することにより得られる。

トした。30 ps までは $g(t)/g(t = 10 \text{ ps})$ はほぼ 1 を取るのに対し、それ以降は減少し 100 ps で 0.5 程度に収束する。このようにして、励起子共鳴励起後の LH ピークシフトのダイナミクスは励起子密度の減少では説明できず、励起子間相互作用強度が時間経過に伴い変化する様子を捉えている。

6.2 励起子間相互作用強度の減少の起源

時間経過に伴って励起子系で変化するパラメーターは、(1) スピン状態、(2) 励起子密度、(3) 励起子系の温度 (励起子の k 空間における分布) が挙げられる。このうち (1) スピン状態に関しては、(6.2) 式のように相互作用強度 g とスピントーム S は分離されていて g はスピン状態の時間発展に依存しない上に、直線偏光ポンプ下の 10 ps 以降では各スピンの励起子密度の割合は一定とみなせるため、 g の遅延時間依存性の理由にはなりえない。(2) 励起子密度も前節において分離されており、 g のダイナミクスとは無関係であると考えられる。

一方 (3) 励起子系の温度が変化した場合には、以下のように同じハミルトニアンを用いて計算しても N 励起子系全体の量子統計力学で計算される相互作用エネルギーの期待値が変化することがある。Röpke らは Bethe-Salpeter 方程式に始まりグリーン関数法を用い、1 次ボルン近似・摂動論の範囲で励起子系の有限温度での相互作用強度を計算した [90]。彼らの計算によると、相互作用強度の direct interaction term $g_{\text{direct}}(T)$ (絶対零度では (2.24) 式に対応) と exchange interaction term $g_{\text{exchange}}(T)$ (絶対零度では (2.25) 式に対応) は以下のように書かれる。

$$g_{\text{direct}}(T) = \frac{8\sqrt{\pi}\gamma E_b}{k_B T (1 + \gamma)^2} \int_0^\infty dy \left[\frac{1}{(1 + s_e)^2} - \frac{1}{(1 + s_h)^2} \right]^2 \exp(-y^2) \quad (6.5)$$

$$g_{\text{exchange}}(T) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy y^2 \exp(-y^2) \{A(s_e) + A(s_h)\} \quad (6.6)$$

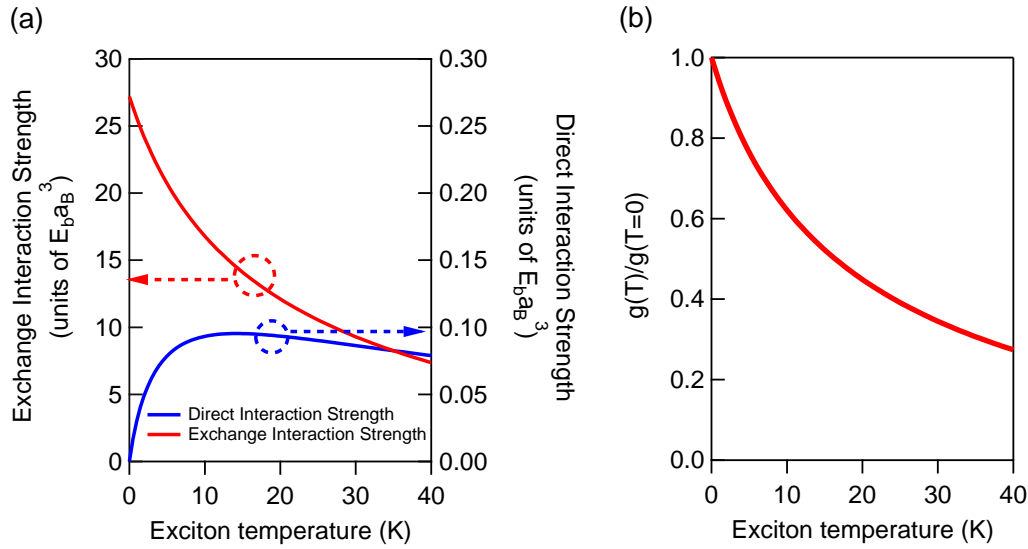


図 6.7 励起子間相互作用強度の、励起子系の温度に対する依存性を計算した結果。(a) 直接相互作用の項と交換相互作用の項を別々に表示。(b) 直接項と交換項の和であるトータルの相互作用強度 $g(T)$ を、絶対零度における値 $g(T = 0)$ で規格化したもの。

E_b は励起子束縛エネルギーで、 γ は電子と正孔の有効質量比 m_e/m_h 、 $s_e = \frac{\gamma k_B T y^2}{4E_b}$ 、 $s_h = \frac{k_B T y^2}{4E_b \gamma}$ である。また $A(s)$ は以下の関数を表し、励起子間相互作用タームのフーリエ変換に該当する。

$$A(s) = \frac{\pi}{(1+s)^5} \left[8 - 7s - 10s^2 - \frac{31}{6}s^3 - s^4 + \frac{s + \frac{11}{2}s^2 - (1 + 6s + 21s^2)\ln(1+s)}{5s^3} \right] \quad (6.7)$$

本研究における励起子間相互作用強度の温度依存性を考えるために表 3.1 の値を用いて (6.5) 式・(6.6) 式を各温度に対して計算すると、図 6.7(a) のようになった。direct term は右縦軸、exchange term は左縦軸になっていることに注意すると、40 K までの高温領域においても励起子間相互作用強度として支配的なのは exchange term であるとわかる。また、この exchange term は温度に対して単調減少の振る舞いを示しているが、これは定性的には、高温になり熱分布に従って $k = 0$ 以外の波数空間にも電子・正孔が存在し始めることで、 $k = 0$ 付近に重みを持つ極低温と比べて電子・正孔の位相空間充填効果が緩和されるためであると考えられる。この計算結果は、6.1.2 節で述べた励起子間相互作用強度 g の減少は共鳴励起後の励起子系の温度上昇に対応するものと解釈できる可能性を示唆する。

また図 6.7(b) にはトータルの相互作用強度 $g(T) = g_{\text{direct}}(T) + g_{\text{exchange}}(T)$ を絶対零度での値で規格化した相対相互作用強度 $g(T)/g(T = 0 \text{ K})$ を示した。励起子間相互作用強度の時間変化が励起子系の温度変化によるものであると仮定すると、図 6.7(b) の計算結果をもとに実験で求められた励起後 10 ps に対する相対相互作用強度 $g(t)/g(t = 10 \text{ ps})$ から励起子系の温度がどこまで上昇しているのか具体的に求めることができる。いま、励起子共鳴励起直後 10 ps において励起子間相互

作用エネルギーが絶対零度における相互作用エネルギーの理論値とよく一致したという 5.1 節の結果から、10 ps においては励起子は極低温状態にあると仮定すると、図 6.6(b) における $g(t)/g(t = 10 \text{ ps})$ と図 6.7(b) における $g(T)/g(T = 0 \text{ K})$ について、 $g(t)/g(t = 10 \text{ ps}) \simeq g(T)/g(T = 0 \text{ K})$ の関係が成立する。特に励起子ピークシフト量が収束する 100 ps 以降においては $g(t)/g(t = 10 \text{ ps}) \simeq 0.5$ であり、 $g(T)/g(T = 0 \text{ K}) \simeq 0.5$ となる励起子系の温度 T は 15 K 程度であることが図 6.7(b) から分かる。

以上のような励起子系の温度が励起直後の極低温状態から 15 K 程度まで上昇しているという推察の妥当性は慎重に議論する必要があるが、本研究の範囲で励起子共鳴励起された直後の励起子系の温度は、付録 C に述べるとおり 1~2 K 程度と考えられ、格子温度 (この実験状況では 5 K) よりも低くなっており、励起子系の「温度」は時間経過に伴い励起子系とフォノンの相互作用などで次第に格子温度まで上昇していくと考えられ、この部分は上記の解釈と整合する。

また、励起子-フォノン相互作用が本実験で見えている相互作用強度のダイナミクスの要因であるとするれば、格子温度を変化させることによって励起子系の熱化速度も変化し、励起子ピークシフトのダイナミクスにも変化が生じうる。格子温度を上げて測定を行うことで、励起子系の温度上昇が速くなり、ピークシフトの減少ダイナミクスも速くなると期待される。

しかし一方、15 K という温度は本実験の格子温度 5 K を上回るものであり、単純な励起子系とフォノンとの相互作用では説明は難しい。このような mismatch が起こる原因として、励起子間非弾性散乱によって生まれた余剰エネルギーが励起子系に与えられることで格子温度を上回っている可能性が挙げられる。

このように、実験で捉えられた励起子間相互作用強度の減少ダイナミクスが共鳴励起後の励起子系の温度上昇に対応しているか否かは、励起子系の温度変化の機構が複雑であることが予想されるために不明瞭である。しかしながら本節の冒頭でも述べたように、励起子系の状態を特徴づける物理量のうち励起子間相互作用強度の減少に寄与しうるパラメーターは温度以外には考えにくい。そこで本研究ではもう少しこの励起子の「温度」の変化について考え続けることにする。

6.3 励起子ピークシフトダイナミクスの格子温度依存性と励起子-格子相互作用

励起子系の温度変化が格子との相互作用により引き起こされていて、共鳴励起でつくられた当初は低温であった励起子が温められているのだとすると、格子温度を変化させることによって励起子系の昇温が加速され、励起子間相互作用強度の減衰も速くなることが期待される。これを検証するために、4 章・5 章と同様の OPOP の測定を格子温度を変化させながら行った。

このときに注意しなければならないのは、ポンプが当たっていないときのバンド間吸収スペクトルが格子温度に依存して変化するということである。バンドギャップエネルギーは格子温度が高いほど小さくなっていく。そして励起子吸収ピークは温度上昇とともに幅が広がって不明瞭になっていき、さらにバンドギャップのシフトに引きずられ、ピークの位置も低エネルギー側にシフトしていく。そこでまずはバ

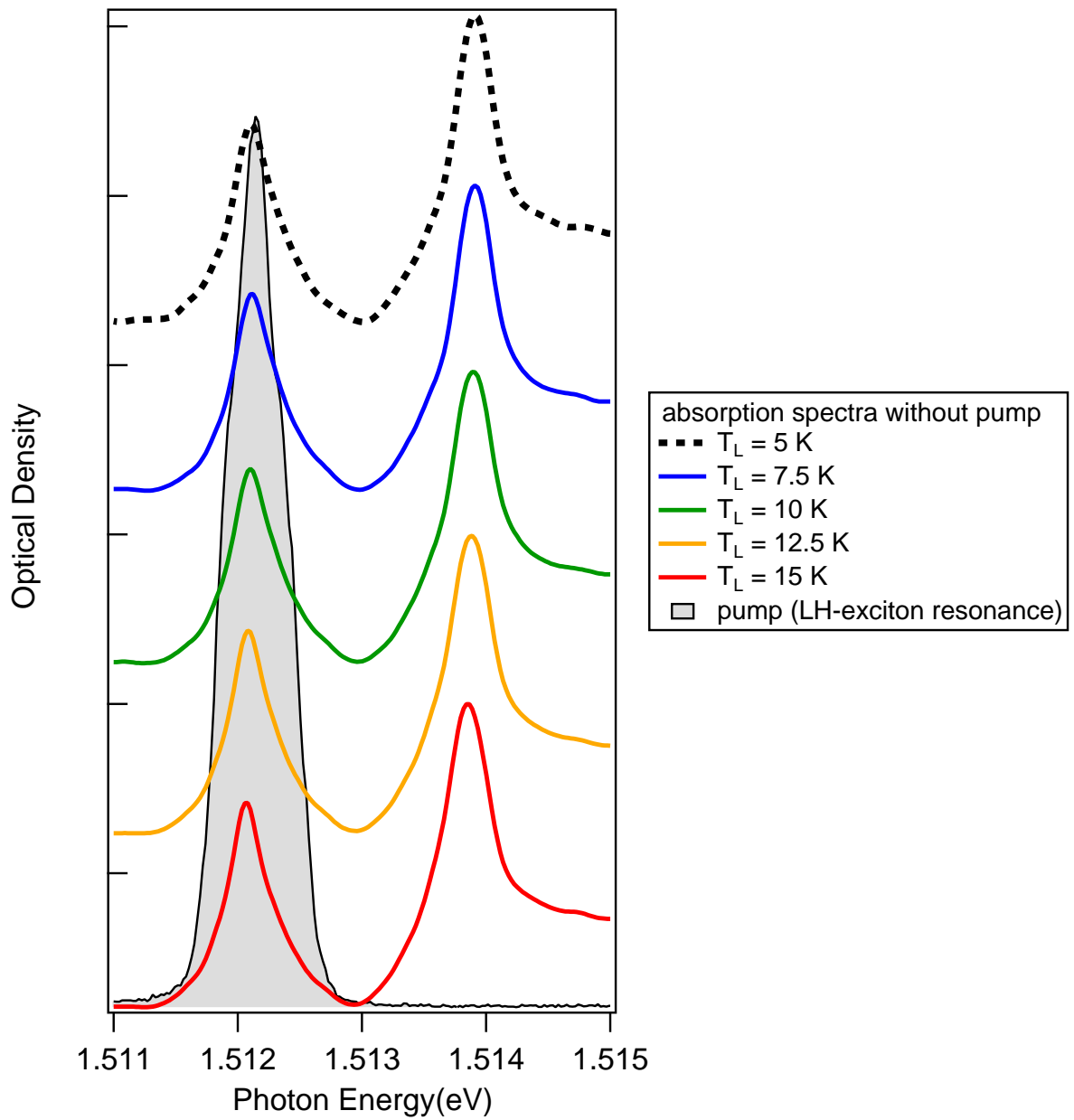


図 6.8 ポンプなしでのバンド間吸収スペクトルの格子温度依存性と近赤外光ポンプのスペクトル。

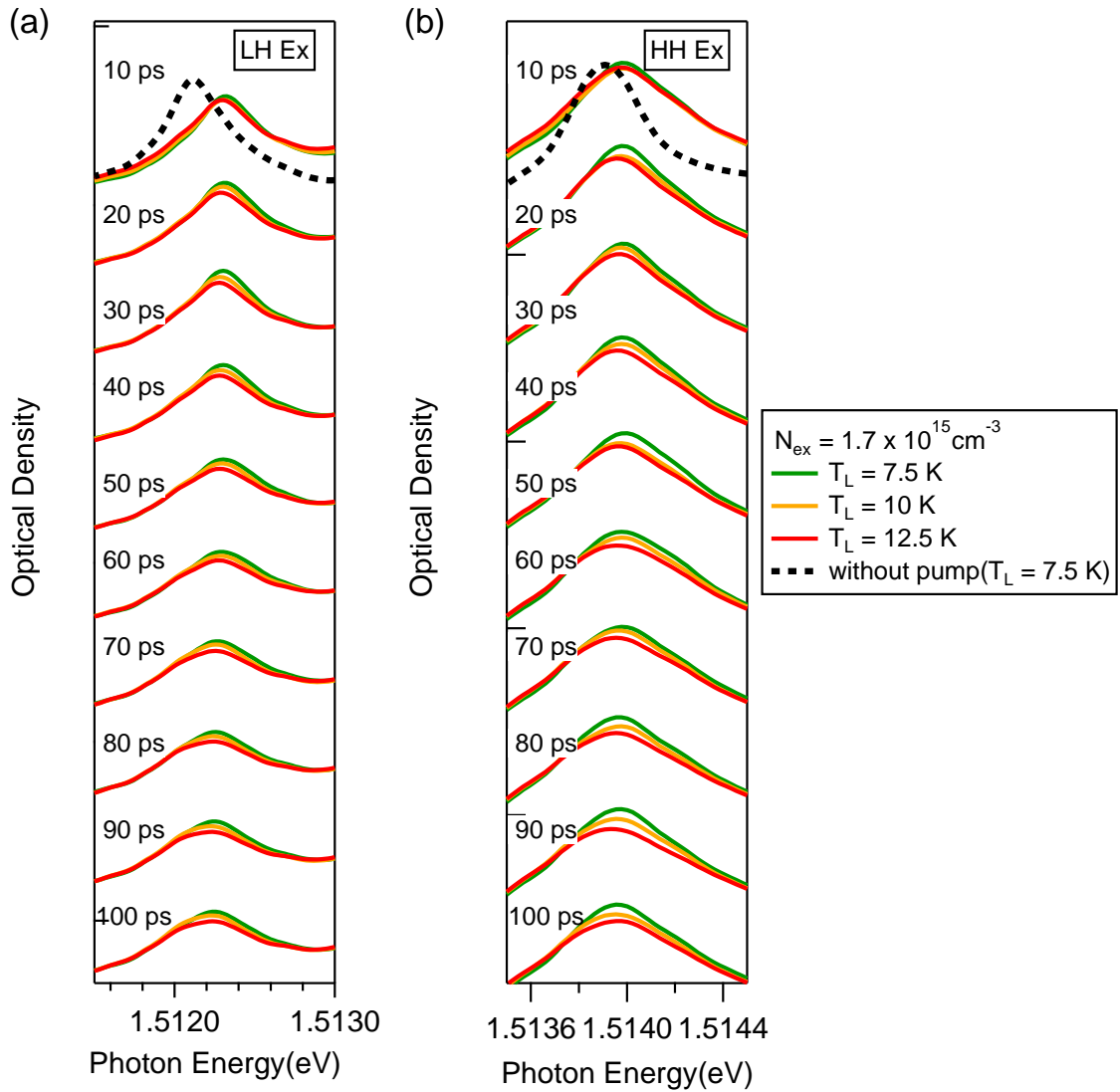


図 6.9 直線偏光ポンプで LH 励起子共鳴励起し励起子密度 $N_{ex}(10 \text{ ps})=1.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときのスペクトルダイナミクスの格子温度依存性。(a) LH 励起子ピークシフトのダイナミクス。(b) HH 励起子ピークシフトのダイナミクス。

バンド間吸収スペクトルの格子温度依存性を確認したところ、図 6.8 のようになった。これを見ると、15 K 程度までの温度の範囲内では励起子吸収ピークの変化はごくわずかであることがわかる。よって本実験においては格子温度によってポンプ光のエネルギーを変化させることなく、直線偏光による LH 共鳴励起条件 (図 3.2 の (1) のスペクトルを持つポンプ光) で、同程度の励起子密度となるような強度のポンプ光のもと OPOP 測定を 3 種類の格子温度 ($T_L = 7.5$ K、10 K、12.5 K) で行った。なお、励起子密度はこれらの格子温度ではほとんど変わらなかった。

6.3.1 実験結果

図 6.9 には励起子ピークシフトのダイナミクスを (a) LH 励起子ピーク、(b) HH 励起子ピークに分けてそれぞれ表示した。ポンプ後の励起子ピークは格子温度が上がるに従ってややブロードになり高さも下がっていくが、これは温度上昇に伴う励起子吸収の均一広がりを反映している。一方で格子温度によるピークのシフト量の差

はLH励起子の場合もHH励起子の場合もほとんどない。また時間経過しても励起子のピークシフト量の変化の仕方は、格子温度による差はほとんど見られない。このことから、この温度領域においてLH励起子間相互作用強度の減衰ダイナミクスに対する励起子-格子相互作用による寄与は非常に小さいと考えられる。この励起子-格子相互作用による熱化がどのようにして起こるか、次節では理論的に議論する。

6.3.2 励起子-格子相互作用による励起子温度上昇のシミュレーション

本節では初期状態として絶対零度、またはBEC転移温度以下の極低温の励起子がフォノンの効果によってどのように格子温度まで漸近していくかを数値計算でシミュレーションし、実験結果における励起子-格子相互作用の寄与について議論する。励起子-格子相互作用を示すハミルトニアンは、重心運動量 \mathbf{K} の1s励起子の生成(消滅)演算子を $c_{\mathbf{K}}^{\dagger}(c_{\mathbf{K}})$ 、またフォノンの生成(消滅)演算子を $p_{\mathbf{q}}^{\dagger}(p_{\mathbf{q}})$ とすると、以下のように書かれる。

$$H_{\text{ex-phonon}} = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi} \left(C_{\pi}(\mathbf{q}) p_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{K}} + C_{\pi}^{*}(\mathbf{q}) p_{\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{K}+\mathbf{q}} c_{\mathbf{K}}^{\dagger} \right) = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi} h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) \quad (6.8)$$

$C_{\pi}(\mathbf{q})$ 、 $C_{\pi}^{*}(\mathbf{q})$ は偏向 π のフォノンと励起子の相互作用係数である。また励起子のスピンに関しては、簡単のためここでは考慮しない。(6.8)式のハミルトニアンをもとに運動量 \mathbf{K} の励起子が \mathbf{q} の運動量を受け取る際に変化する偏向 π のフォノンの数 $N_{\mathbf{q}, \pi}$ は以下のようにフェルミの黄金律を用いて書かれる。

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\mathbf{q}, \pi}}{dt} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{2\pi}{\hbar} & \left[|\langle \mathbf{K} - \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} + 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle|^2 \right. \\ & \left. - |\langle \mathbf{K} + \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} - 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle|^2 \right] \\ & \times S(\mathbf{K}, \mathbf{q}) \delta(E_{\text{ex}}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) - (E_{\text{ex}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}, \pi})) \end{aligned} \quad (6.9)$$

ここで $S(\mathbf{K}, \mathbf{q}) = \langle \sigma_{\mathbf{K}+\mathbf{q}} = \pm 1/2 | \sigma_{\mathbf{K}} = \pm 1/2 \rangle$ は励起子を構成する電子・正孔のスピン量子化軸が \mathbf{q} だけ変化することによるスピンファクターであり、また $E_{\text{ex}}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$ は励起子の重心運動量、 $\omega_{\mathbf{q}, \pi}$ は運動量 \mathbf{q} のフォノンの周波数を示す。対応するフォノン1つのエネルギー $\hbar\omega_{\mathbf{q}, \pi}$ をこの式にかけて、 \mathbf{q} 、 π に関して足し上げることで励起子系が格子系から単位時間当たりに受け取るエネルギーが $\frac{dE}{dt} = \sum_{\mathbf{q}, \pi} \hbar\omega_{\mathbf{q}, \pi} \frac{dN_{\mathbf{q}, \pi}}{dt}$

と記述され、また励起子系の比熱 $C(T) = \frac{dE}{dT}$ を用いて単位時間当たりの温度変化は $\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dE}{dT}\right)^{-1} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{C(T)} \frac{dE}{dt}$ と書かれるため、熱平衡状態が保たれたまま温度変化すると仮定したときの励起子系の温度の時間変化は、

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{C(T)} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi} 2\pi\omega_{\mathbf{q}, \pi} & \left[|\langle \mathbf{K} - \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} + 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle|^2 \right. \\ & \left. - |\langle \mathbf{K} + \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} - 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle|^2 \right] \\ & \times S(\mathbf{K}, \mathbf{q}) \delta(E_{\text{ex}}(\mathbf{K} + \mathbf{q}) - (E_{\text{ex}}(\mathbf{K}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}, \pi})) \end{aligned} \quad (6.10)$$

に従う。

さて、(6.10) 式の計算を行う上での詳細を以下 (1)~(5) に分けて述べる。

(1) スピンファクター $S(\mathbf{K}, \mathbf{q})$ は一般に $0 \leq S(\mathbf{K}, \mathbf{q}) \leq 1$ で \mathbf{q} に依存する値であるが、これを厳密に取り入れて計算すると非常に複雑な数値計算となるため、本計算では簡単のため $S(\mathbf{K}, \mathbf{q}) = 1$ として計算した。そのため温度の時間変化は速めに見積もられている。

(2) $|\langle \mathbf{K} \pm \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} \mp 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle|$ については以下のように記述される。

$$|\langle \mathbf{K} \pm \mathbf{q}, N_{\mathbf{q}, \pi} \mp 1 | h(\mathbf{K}, \mathbf{q}, \pi) | \mathbf{K}, N_{\mathbf{q}, \pi} \rangle| = \begin{cases} C_{\pi}(q) \sqrt{n_{\mathbf{q}, \pi} b_{\mathbf{K}+\mathbf{q}} (b_{\mathbf{K}} + 1)} \\ C_{\pi}^*(q) \sqrt{(n_{\mathbf{q}, \pi} + 1) b_{\mathbf{K}-\mathbf{q}} (b_{\mathbf{K}} + 1)} \end{cases} \quad (6.11)$$

$n_{\mathbf{q}, \pi}$ はフォノンの熱分布を示すボース分布関数で、格子温度 T_L を用いて以下のように表される。

$$n_{\mathbf{q}, \pi} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}, \pi}}{k_B T_L}\right) - 1} \quad (6.12)$$

$b_{\mathbf{K}}$ も励起子の熱分布を示すボース分布関数だが、こちらの温度は T で表され、また化学ポテンシャル μ が入る。

$$b_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{\text{ex}}(\mathbf{K}) - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (6.13)$$

(3) 励起子-格子相互作用係数 $C_{\pi}(\mathbf{q})$ は伝導帯電子-格子相互作用係数 $C_{e, \pi}(\mathbf{q})$ と価電子帯正孔-格子相互作用結合定数 $C_{h, \pi}(\mathbf{q})$ (正孔と格子の相互作用は価電子帯電子の相互作用定数で書く) から以下のように書き表される。

$$\begin{cases} C_{\pi}(q) = \int_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \{ C_{e, \pi}(\mathbf{q}) \phi_{1s}^*(\mathbf{k} + \alpha_h \mathbf{q}) \phi_{1s}(\mathbf{k}) - C_{h, \pi}(\mathbf{q}) \phi_{1s}^*(\mathbf{k} - \alpha_e \mathbf{q}) \phi_{1s}(\mathbf{k}) \} \\ C_{\pi}^*(q) = \int_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \{ C_{e, \pi}^*(\mathbf{q}) \phi_{1s}(\mathbf{k} + \alpha_h \mathbf{q}) \phi_{1s}^*(\mathbf{k}) - C_{h, \pi}^*(\mathbf{q}) \phi_{1s}(\mathbf{k} - \alpha_e \mathbf{q}) \phi_{1s}^*(\mathbf{k}) \} \end{cases} \quad (6.14)$$

\mathbf{k} は電子と正孔の相対運動量を表し、 $\alpha_x = \frac{m_x}{m_e + m_h}$ ($x = e, h$) であり、また $\phi_{1s}(\mathbf{k})$ は励起子の $1s$ 波動関数のフーリエ変換であり、これは以下のようにして導かれる。本来電子-格子相互作用に基づくハミルトニアンは、

$$H_{e, h\text{-phonon}} = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \pi, \\ x=e, h}} \left(C_{x, \pi}(q) p_{\mathbf{q}} x_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} x_{\mathbf{k}} + C_{x, \pi}^*(q) p_{\mathbf{q}}^{\dagger} x_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} x_{\mathbf{k}}^{\dagger} \right) \text{ のように書かれ、励起子}$$

とフォノンの相互作用は厳密には電子とフォノンの相互作用および正孔とフォノンの相互作用の和で書かれる。電子・正孔が励起子を構成する場合には、相対運動量 \mathbf{k} で積分し (6.14) 式のように書き、励起子が完全なボゾンであると近似して第2量子化することで (6.8) 式を得る。

表 6.1 GaAs 中の励起子の音響フォノンによる温度の時間変化の計算に用いたパラメータ。

各種パラメータ	表式	値	単位	文献
格子定数	a	5.65325 (300 K)	Å	[93]
質量密度	ρ	5.3	g/cm^3	[93]
比誘電率	ϵ	12.5	なし	[94]
音速 (l 偏向)	u_l	4.8 (300 K)	km/s	[93]
音速 (t 偏向)	u_t	3.34 (300 K)	km/s	[93]
励起子有効ボーア半径	a_B	134.9	Å	[92]
変形ポテンシャル (伝導帯)	$D_{ac,e}$	-9.3	eV	[93]
変形ポテンシャル (価電子帯)	$D_{ac,h}$	2.3	eV	[93]
圧電係数	e_{14}	0.16	C/m ²	[93]

(4) この相互作用に寄与するフォノンとして、まず大きく分けて光学フォノンと音響フォノンがあるが、バルク GaAs における光学フォノンは 40 K 以下の温度ではほとんどポピュレーションがなく不活性であるため [91]、15 K 以下の格子温度では音響フォノン散乱のみを考える。音響フォノンによる電子の散乱プロセスは変形ポテンシャル (deformation potential, DP) 散乱 (縦波のみが寄与) と圧電ポテンシャル (piezo-electric, PE) 散乱の 2 種類が考えられ、それぞれの散乱プロセスに応じた電子 (正孔)-格子相互作用係数は以下のように表される。

$$C_{e(h),\pi}(\mathbf{q}) = \begin{cases} iD_{ac,e(h)}\sqrt{\frac{q}{2Mu_l}}\delta_{\pi,l} & \text{(DP scattering process)} \\ \frac{ee_{pz}(\mathbf{q})}{\epsilon}\sqrt{\frac{1}{2Mu_\pi q}} & \text{(PE scattering process)} \end{cases} \quad (6.15)$$

M は励起子系が存在する領域体積分の結晶質量、 $D_{ac,e(h)}$ は変形ポテンシャルと呼ばれる量、 $e_{pz}(\mathbf{q})$ は波数 \mathbf{q} の格子振動に対する圧電応答であり、圧電係数 e_{14} を用いて $e_{pz}(\mathbf{q}) = e_{14}(\epsilon^{ijk}q_iq_j\pi_k)\frac{1}{q^2}$ のように書かれる。 u_π は偏向 $\pi (= l, t)$ の音速を表し、音響フォノン 1 つのエネルギーは $\hbar\omega_{q,\pi} = \hbar u_\pi q$ のように表される。低温においては変形ポテンシャル散乱はほとんど寄与しないため [92]、ここでは圧電ポテンシャル散乱のみを考える。なお、本研究の計算で用いた各種パラメーターは表 6.1 のようにまとめた。

(5) 励起子の比熱を計算するにあたり、理想ボース気体であると仮定する。BEC の転移温度は $T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{N}{g\zeta(3/2)}\right)^{2/3}$ であるが、 $T \geq T_c$ における励起子系のエネルギー

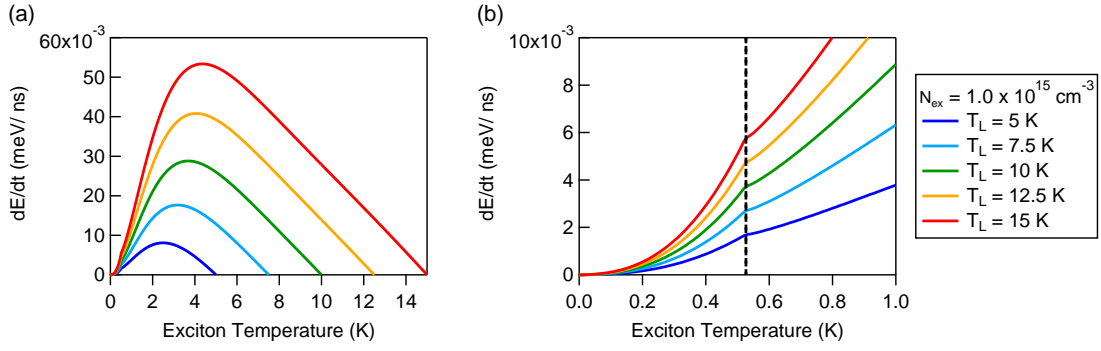


図 6.10 (a) 励起子密度 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときに、1つの励起子がフォノンから単位時間あたりに受け取るエネルギー $\frac{dE}{dt}$ を各格子温度 T_L に対して計算した結果。(b) BEC 転移温度 T_c 付近を拡大したもの。

ギー E と粒子数密度 N_{ex} は以下のように書かれる。

$$E = \frac{3}{2}g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} k_B T g_{5/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right) \quad (6.16)$$

$$N_{\text{ex}} = g \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_{3/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right)$$

g はスピン縮重度で本研究の場合は 4 である。また関数 $g_n(z)$ を $g_n(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n}$ のように定義する。転移温度以上 ($T \geq T_c$) においては (6.16) 式を逆に解くことで $\mu(N_{\text{ex}}, T)$ が求められ、この解はボース分布関数にも代入される。一方で転移温度以下 ($T \leq T_c$) では、化学ポテンシャルは $\mu = 0$ である。このことに注意し 1 粒子あたりの比熱 $C(T)$ が以下のように計算される。

$$C(T) = \begin{cases} \frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)} k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & (T \leq T_c) \\ k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left[\frac{15g_{5/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right)}{4\zeta(3/2)} - \frac{9 \left[g_{3/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right) \right]^2}{4\zeta(3/2)g_{1/2} \left(\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right)} \right] & (T \geq T_c) \end{cases} \quad (6.17)$$

これらの点に注意し、励起子密度 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ として計算を進めた。まず励起子系がフォノンから単位時間あたりに受け取るエネルギー $\frac{dE}{dt}$ が励起子温度に応じてどのように変化するかを各格子温度 T_L に対して計算したところ、図 6.11 のようになった。(a) を見ると励起子温度 $0 \leq T \leq T_L$ の範囲で励起子が受け取るエネルギーは正の値を取ることが確認できる。(b) では BEC 転移温度 T_c 付近を拡大したグラフになっており、 $T = T_c$ において励起子の化学ポテンシャルが 0 でない値になり始めることにより $\frac{dE}{dt}$ の T に対する変化率に飛びが生じていることが分かる。

次に図 (a) には (6.17) 式を計算した結果を示す。これもやはり T_c においてカスプが生じており、高温極限ではボルツマン理想気体の比熱 $\frac{3}{2}k_B$ に漸近する様子が確認

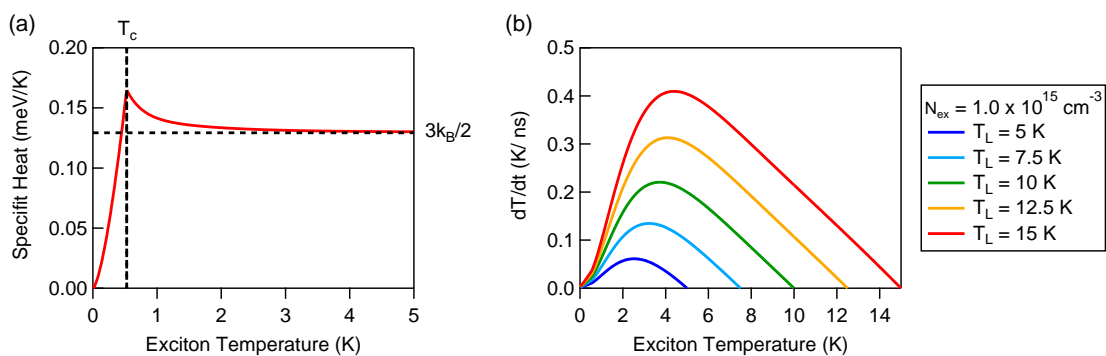


図 6.11 (a) 励起子密度 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のときの 1 励起子あたりの比熱。(b) 図と (a) の結果を合わせて求められた $\frac{dT}{dt}$ の励起子温度依存性。

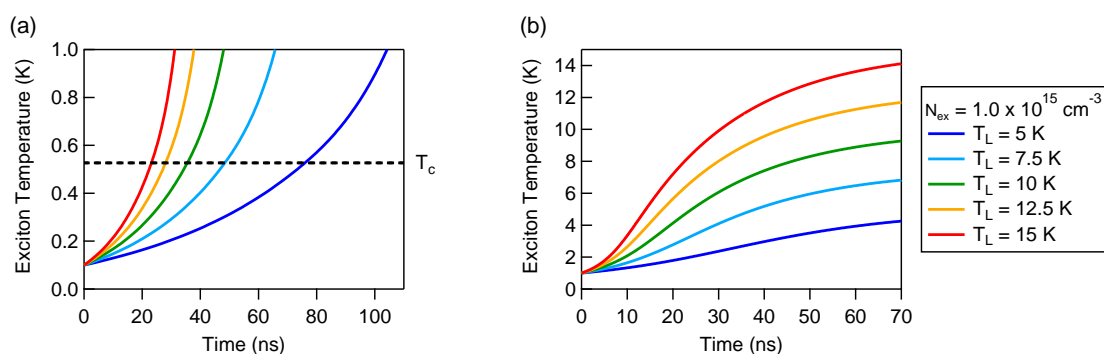


図 6.12 励起子密度 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ における励起子系の温度上昇ダイナミクス。(a) 初期励起子温度が 0.1 K (T_c 以下) の場合。(b) 初期励起子温度が 1 K (T_c 以上) の場合。

できる。ここまでの結果を用いて $\frac{dT}{dt}$ を計算すると、(b) のような結果が得られ、格子温度が数 K 程度の場合には励起子の昇温速度は 1 ns で高々 0.1 K のオーダーであることが分かる。

6.3.3 計算結果・考察

図 6.11 のように求めた $\frac{dT}{dt}$ の T 依存性から初期励起子温度が T_c 以下の場合 (0.1 K) と T_c 以上の場合 (1 K) の 2 通りで T の t 依存性を解いたところ、図 6.12 のような結果が得られた。初期励起子温度 0.1 K (T_c 以下) のときの結果である (a) を見ると、格子温度が高いほど上昇速度が速くなるものの、BEC 転移温度を超えるのはこの計算の範囲では少なくとも 20 ns 以上待たなければならないことが分かる。次に (b) を見ると、BEC していない領域から格子温度まで到達するのは 70 ns 以上かかることが見てとれる。 1 K の温度上昇にも少なくとも数 ns 以上かかることを考えると、本実験でのダイナミクスの時間スケール ($< 1 \text{ ns}$) においては、フォノンによる励起子系の温度上昇への寄与はほとんどないことがわかる。実験ではピークシフトのダイナミクスが格子温度に依存せず、励起子格子相互作用がこの時間スケールでは効い

ていないという結果であったが、上記の計算結果はこの実験結果と矛盾のないものになっている。励起子間相互作用強度が 200 ps までの時間スケールで減少しているという実験結果を励起子系の温度上昇によるものと解釈する際には、このように励起子格子相互作用による熱化が起こっていないことを鑑みると、励起子系に対して 100 ps 程度の時間スケールで熱源として働くものが何かを考える必要がある。

そこで 6.1 節の議論を思い返すと、同程度の時間スケールで励起子密度の減少が起こっており、もしもこの時間スケールでの密度減少が励起子間非弾性散乱に起因するものだとすれば、この散乱過程で生じる余剰エネルギーが励起子系に与えられる可能性が考えられる。しかしこの余剰エネルギーの大きさは、非弾性散乱が輻射過程か非輻射過程かで大きく変わってくる。輻射過程 (P 発光) のプロセスにおいては、再結合する励起子のエネルギー約 1.5 eV の大部分が発光により放出され、残りわずかな部分が衝突したもう一方の励起子に与えられる。それに対し非輻射過程においては励起子の再結合のエネルギー約 1.5 eV が全て衝突するもう一方の励起子に与えられる。これらを踏まえ、6.2 節で見たように励起子系の温度が 15 K 程度まで上昇していると考え、輻射過程と非輻射過程の寄与を定性的に考える。もしも 15 K 程度までの励起子系の温度上昇がすべて非輻射の非弾性散乱過程によって引き起こされているものだとすると、励起子 1 つの非輻射再結合で約 1.5 eV \simeq 15000 K のエネルギーを放出するため、最大でも系全体の 1000 分の 1 程度の励起子の非輻射再結合で 15 K 程度までの温度上昇が可能となる。一方で THz 波プローブの実験で見た励起子密度減少のダイナミクスでは、速い減衰成分により全体の 2 割程度の密度減少が見られ、これは非輻射過程において励起子の温度上昇を考えたときの全体の 1000 分の 1 程度の密度減少よりもはるかに大きいことから、THz 波プローブの実験で観測された励起子密度減少には非輻射過程はわずかな寄与しかなく、主には輻射過程によって引き起こされているものであると考えられる。しかしこれらの励起子非弾性散乱をそれぞれ定量的に議論するには、先述の通り励起子共鳴励起後の P 発光の有無を発光から調べ、その時間スケールが本研究と同程度であるか、時間分解発光の測定を行う必要がある。

なお、励起子系の温度が 15 K 程度まで上昇していると考えるにあたっては、励起子-格子相互作用によって励起子系が格子温度まで冷却される際の時間スケールもまた、本研究の観測時間領域の範囲外であるかどうかを確かめておく必要がある。そこで 6.3.2 項の計算と同様にして、初期励起子温度 15 K から励起子-格子相互作用によって格子温度まで冷却されるプロセスを計算し、図 6.13 に結果を示した。(a) の通り、格子温度まで冷却されるのに 100 ns 程度の時間を要し、特に励起子系の温度 15 K から 1 K 下がるのにかかる時間は (b) の通り 2 ns 程度であり、やはり本研究の観測時間領域ではこの冷却効果も無視できる。

6.4 本章のまとめ

5 章の最後に調べた励起子共鳴励起後の励起子ピークシフトのダイナミクスがスピンドダイナミクス以外の何に由来する現象かを調べたところ、励起子密度の減少のみならず励起子間相互作用強度そのものが 100 ps 以内に、励起後 10 ps における強度の半分程度まで減少しているということが分かった。励起子間相互作用強度が励

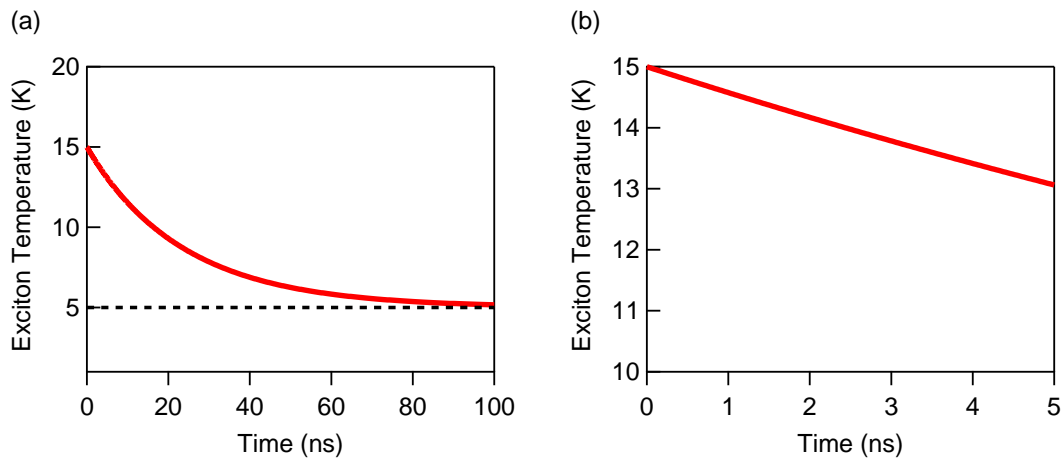


図 6.13 励起子密度 $N_{\text{ex}} = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、初期励起子温度 15 K のときの、励起子-格子相互作用による励起子系冷却ダイナミクス。格子温度は 5 K とし、点線で示した。(a) 100 ns までの温度変化。(b) (a) のグラフにおける 5 ns までの部分を拡大したもの。

起子系の温度の上昇と共に減少するという理論計算の結果を考慮すると、共鳴励起直後に比べ励起子系の温度が上がっているという可能性が浮かび上がった。しかしながら励起子-格子相互作用に関する数値シミュレーションを行った結果、フォノンの吸収による励起子系の温度上昇は非常に遅く、観測時間領域では無視できるほど小さいことが分かった。また実験においても、格子温度を変化させても励起子ピークシフト量の減少時間には、有意な変化は見られなかった。従って励起子間非弾性散乱などのプロセスが励起子系の温度上昇に寄与している可能性が高いと考えられる。ただしこの非弾性散乱のメカニズムの詳細や寄与の定量的な解明には至らなかった。

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ・新奇性

本研究は励起子 BEC の性質の理解にも直結する問題として、3次元励起子系での励起子間相互作用とそれによる励起子エネルギーの変化を実験から調べることを目的として行った。そのためにキャリアの有効質量が小さく、直接遷移型半導体であるバルクの GaAs を対象に、LH 励起子共鳴励起後のダイナミクスをバンド間光吸収スペクトルと THz 帯の光学伝導度・誘電率スペクトルの両面から調べた。

まず、円偏光の近赤外光ポンプ-近赤外光プローブの実験において、LH-LH 励起子分子の誘導吸収に加えて、HH-LH 混合励起子分子の誘導吸収をバルクの GaAs において初めて観測した。この2種類の励起子分子の誘導吸収がポンプ後にどのように時間変化するかを調べ、レート方程式を用いたモデルに基づいて励起子を構成する電子・正孔のスピン緩和時間を評価することができた。これにより、LH 励起子共鳴励起後に、各スピンを持った LH 励起子のポピュレーションがスピン緩和でどのように変化するかを推定することができるようになった。この手法は bright 励起子のポピュレーションダイナミクスを直接捉える時間分解発光の実験手法とは異なり、dark 励起子と bright 励起子の両方のポピュレーションの見積もりが可能になるという点で新しい。

次に励起後 10 ps において、励起子吸収線の励起子間相互作用によるピークシフト量を、ポンプ光によりつくられる励起子の密度を変化させながら測定することで、励起子間相互作用による1励起子エネルギーの変化量が励起子密度に比例する様子を捉え、励起子間相互作用エネルギーを定量的に評価した。過去の研究においては励起子密度はポンプ光のフォトンフラックスから見積もられていたが、吸収飽和の影響などで正確性にかけていた。そこで本研究では THz 波プローブを用いて、励起子の内部遷移から励起子密度を正確に見積もることで、その値に基づき励起子間相互作用エネルギーを定量的に評価することに成功した。また相互作用エネルギーを絶対零度における平均場近似・摂動論で計算される値と比較したところ、位相空間充填効果などによるエネルギーシフトが実験結果とよく一致することが分かった。さらに、量子モンテカルロ法で計算された励起子の s 波散乱長から平均場エネルギーシフトを見積もり、平均場近似による計算結果および実験結果との比較を通じて、反平行スピンを持つ励起子同士にも斥力相互作用が働くことを実験結果から明らかにした。平均場近似の理論計算ではこのような斥力相互作用が現れないために実験結果と一致しなかったものの、量子モンテカルロ法の計算結果ではこのような2励起子同士の s 波散乱長が正の値をとることが示されており、これを取り入れることで実験結果を平均場近似に基づく計算よりもよく再現した。

また直線偏光ポンプにより、励起子間相互作用エネルギーにスピン緩和の影響がなくなるような状況で、ポンプ後の遅延時間を変化させながら励起子吸収ピークシ

フトを計測すると、この高エネルギーシフト量は励起後約 30 ps 後から数十 ps かけて減少していく振る舞いが観測された。そして THz 波プローブを用いて励起子密度の減少ダイナミクスを評価して、ピークシフト量の減少ダイナミクスへの寄与を計算した結果、このシフト量の減少ダイナミクスは励起子密度の減少だけでは説明できず、励起子間相互作用強度そのものが共鳴励起後数十 ps かけて減少していることが分かった。励起子間相互作用強度が励起子共鳴励起後に減少する様子を観測したのは、本研究が初めてである。この相互作用強度の減少の起源のひとつには励起子系の温度上昇が挙げられるが、格子温度を変えた測定からはピークシフトダイナミクスがほとんど温度に依存しないという実験結果を、そして励起子格子相互作用による励起子系の温度上昇のシミュレーションからは、格子温度までの熱化に数十 ns かかるという計算結果を得た。もしも相互作用強度の減少ダイナミクスが励起子系の温度上昇によるものであるとすれば、励起子系の熱化において励起子格子相互作用の寄与は無視できるほど小さく、励起子系に数十 ps の時間スケールで熱を与えるような機構が存在することが考えられ、励起子間非弾性散乱が寄与している可能性が最も高いと考えられる。このことを確かめるため、励起子密度の減少のダイナミクスをテラヘルツ分光から定量的に明らかにし、確かに励起後数十 ps 程度の時間領域で励起子非弾性散乱によるものと考えられる励起子密度の減少が起きていることを解明した。

7.2 今後の展望

本研究では THz 波プローブによって励起子密度減少のダイナミクスにおける励起子非弾性散乱の兆候を捉えることに成功し、その過程が励起子系の温度上昇をもたらしている可能性が高いと結論付けたが、輻射過程 (P 発光) と非輻射過程がそれぞれの程度起きているのかという定量的な理解には至らなかった。励起子非弾性散乱の各メカニズムをさらに定量的に理解するには他の実験手法と組み合わせることが望ましく、例えば (技術的には大変難しいが) 励起子共鳴励起下での時間分解発光測定をバルクの GaAs において行い、P 発光の時間変化が観測されるかどうかを確かめる必要がある。また、時間分解された発光スペクトルにおいて 1 励起子発光のスペクトルの形状から励起子系の温度がどのように変化しているのかが調べられると大変面白い。

また本研究における励起子スピン緩和の評価においても、上記の励起子密度減少のメカニズムを正しく理解することができれば、改めて励起子のスピン緩和に基づくレート方程式を修正し実験結果を再度評価することで、より正確にスピン緩和時間を求めることが可能となる。

本研究で着目した励起子間相互作用や非弾性散乱、スピンダイナミクスは、励起子 BEC の基本的性質の理解にはもちろん、ボソン系・フェルミオン系の物理という量子力学全体に関わる本質的な問題である。今後もこれらの観点からの励起子物性の研究の進展が、様々な領域の物理学に新たな知見を与えるものと期待される。

付録A 励起子スピン状態の表示とエネルギーシフトの計算

A.1 1励起子のスピン状態の表示と平均場近似の範囲でのエネルギーシフト

バルク GaAs における伝導帯電子のスピン大きさは $S = \frac{1}{2} \left(S_z = \pm \frac{1}{2} \right)$ であるのに対し、価電子帯正孔のスピンは $J = \frac{3}{2} \left(J_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right)$ であり、 $J_z = \pm \frac{1}{2}$ の正孔が「軽い正孔」(LH)、 $J_z = \pm \frac{3}{2}$ の正孔が「重い正孔」(HH) に対応する。これらから合成される励起子スピン状態の組み合わせは $2 \times 4 = 8$ パターンあり、励起子の合計スピン状態 F は、これら 2 種類のスピンを合成して以下のように書かれる。

$$\begin{aligned}
 |F^{\text{ex}} = 2, F_z^{\text{ex}} = +2\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= |S_z^e = +\frac{1}{2}, J_z^h = +\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |2, +1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{2} |-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} + \frac{\sqrt{3}}{2} |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |1, +1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{\sqrt{3}}{2} |-\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} - \frac{1}{2} |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |2, 0\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} + \frac{1}{\sqrt{2}} |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |1, 0\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} - \frac{1}{\sqrt{2}} |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |1, -1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{\sqrt{3}}{2} |+\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} - \frac{1}{2} |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |2, -1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{2} |+\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} + \frac{\sqrt{3}}{2} |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
 |2, -2\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= |-\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\rangle_{S_z^e, J_z^h}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

理想的なバルク試料では Γ 点 ($k = 0$) で LH バンドと HH バンドが混ざっているため、このように LH 励起子と HH 励起子を混ぜて励起子スピンを考える。

一方で量子井戸の場合、あるいは本研究で用いた試料の場合のように、価電子帯の LH バンドと HH バンドの縮退が解けているような場合には、LH 励起子と HH 励起子のスピン状態は (A.1) 式のように混ざっておらず、別々のものであると考える。LH 励起子のスピン状態 F は、2 つのスピン $\frac{1}{2}$ を合成して以下のように書かれる。

$$\begin{aligned}
|1, +1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|1, 0\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|1, -1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|0, 0\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h}
\end{aligned} \tag{A.2}$$

一方で HH 励起子のスピン状態 F は以下のように書かれる。

$$\begin{aligned}
|2, +2\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|2, +1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| -\frac{1}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|2, -1\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| +\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h} \\
|2, -2\rangle_{F^{\text{ex}}, F_z^{\text{ex}}} &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle_{S_z^e, J_z^h}
\end{aligned} \tag{A.3}$$

また、本研究で LH-LH 励起子間相互作用のスピン依存性を計算する際には (A.2) 式を元に計算した。この計算の概要を以下述べておく。なおここからは電子・正孔のスピンにおいて \uparrow はスピン $+1/2$ 、 \downarrow はスピン $-1/2$ を示す。

例えば $\mathbf{F}'_2 = \mathbf{F}'_1 = \mathbf{F}_2 = \mathbf{F}_1 = \{1, +1\}$ の場合を考えると (2.29) 式は、

$$\begin{aligned}
S^{\text{ex}}(\mathbf{F}'_2, \mathbf{F}'_1, \mathbf{F}_2, \mathbf{F}_1) &= S^{\text{ex}}(\{1, +1\}, \{1, +1\}, \{1, +1\}, \{1, +1\}) \\
&= \langle 1, +1 | S_{1z}^e = \uparrow, J_{2z}^h = \uparrow \rangle \langle 1, +1 | S_{2z}^e = \uparrow, J_{1z}^h = \uparrow \rangle \\
&\times \langle 1, +1 | S_{2z}^e = \uparrow, J_{2z}^h = \uparrow \rangle \langle 1, +1 | S_{1z}^e = \uparrow, J_{1z}^h = \uparrow \rangle \\
&= 1
\end{aligned} \tag{A.4}$$

のように計算される。(2.27) 式にこの結果を用いて、direct Coulomb の項を無視すると、(2.26) 式の和の中身における $\mathbf{F}'_2 = \mathbf{F}'_1 = \mathbf{F}_2 = \mathbf{F}_1 = \{1, +1\}$ の項は、 $c_{\mathbf{K}, \{1, +1\}}^\dagger = c_{\mathbf{K}, \uparrow \uparrow}^\dagger$ などのような書き換えを通じて、

$$1 \times U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \uparrow \uparrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \uparrow} \tag{A.5}$$

のように計算される。同様に、他の $\mathbf{F}'_2, \mathbf{F}'_1, \mathbf{F}_2, \mathbf{F}_1$ の組み合わせでも (2.29) 式を計算するが、この時 $F'_{2z} + F'_{1z} = F_{2z} + F_{1z}$ を満たし、かつ電子・正孔のいずれか一方のスピンが交換される場合のみを考えればよい。このように計算し相互作用ハミルトニアン H_{int} には以下の 8 種類が生き残る。

$$\begin{aligned}
H_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{q}} U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) (c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \uparrow \uparrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \uparrow} + c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \uparrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \uparrow} \\
&+ c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \downarrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \uparrow} + c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \uparrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \downarrow} \\
&+ c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \uparrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \downarrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \downarrow} + c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \downarrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \downarrow \uparrow} c_{\mathbf{K}_1, \uparrow \downarrow} \\
&+ c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \uparrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \downarrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \downarrow \uparrow} + c_{\mathbf{K}_2 + \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1 - \mathbf{q}, \downarrow \downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2, \downarrow \downarrow} c_{\mathbf{K}_1, \downarrow \downarrow})
\end{aligned} \tag{A.6}$$

これを (2.25) 式と同様に計算することで、系全体での相互作用エネルギーは 1 次摂動の範囲で、

$$\begin{aligned}
E_{int} &= \langle N_{\uparrow\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}, N_{\downarrow\uparrow}, N_{\downarrow\downarrow} | H_{int} | N_{\uparrow\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}, N_{\downarrow\uparrow}, N_{\downarrow\downarrow} \rangle \\
&= \frac{13\pi}{3} E_b a_B^3 (N_{\uparrow\uparrow}^2 + N_{\uparrow\downarrow}^2 + N_{\downarrow\uparrow}^2 + N_{\downarrow\downarrow}^2 \\
&\quad + N_{\uparrow\uparrow} N_{\uparrow\downarrow} + N_{\uparrow\uparrow} N_{\downarrow\uparrow} + N_{\uparrow\downarrow} N_{\downarrow\downarrow} + N_{\downarrow\uparrow} N_{\downarrow\downarrow})
\end{aligned} \tag{A.7}$$

と表すことができる。これを $N_{\uparrow\uparrow}$ 、 $N_{\uparrow\downarrow}$ 、 $N_{\downarrow\uparrow}$ 、 $N_{\downarrow\downarrow}$ で微分することにより各励起子のエネルギーシフト $\Delta E_{\uparrow\uparrow}$ 、 $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ 、 $\Delta E_{\downarrow\uparrow}$ 、 $\Delta E_{\downarrow\downarrow}$ が計算され、(5.1) 式が得られる。

なお相互作用ハミルトニアンを書き下すにあたり、そもそもスピンを考慮しない場合においても $\frac{1}{2}$ がかかっているのは、本質的に同じ散乱過程を示すタームを重複してカウントすることを防ぐためである。実際 $U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{K}_1}$ について、変数 \mathbf{K}_1 と \mathbf{K}_2 を入れ替え、さらにボソン演算子の交換関係に従い $c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q}}^\dagger$ と $c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q}}^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{K}_1}$ と $c_{\mathbf{K}_2}$ をそれぞれ交換すると、 $U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{K}_1}$ となり、さらにポテンシャルの対称性から $U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) = U^{\text{ex}}(-\mathbf{q})$ であることを考えると、 $U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{K}_1} = U^{\text{ex}}(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{K}_1}$ であり、相互作用ハミルトニアンで \mathbf{q} に関して全空間で和をとると、本質的に同じこの 2 項がそのまま足し上げられてしまっていて 2 倍の相互作用になってしまうため、 $\frac{1}{2}$ をかける、あるいは和をとる際に $K_1 \leq K_2$ などの条件を付けて重複を防ぐ必要がある。

スピンを考慮し、スピンに関する和を取る場合にも同様にして、このような重複を防ぐ必要があると考えられる。例えば $U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow}$ について同様の入れ替え操作を行うと、 $U^{\text{ex}}(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow}$ と等しいことがわかる。同様にして、実は以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
&U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow} \\
&= U^{\text{ex}}(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow} \\
&= U^{\text{ex}}(\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow} \\
&= U^{\text{ex}}(-\mathbf{q}) c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q},\uparrow\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{K}_2,\uparrow\downarrow} c_{\mathbf{K}_1,\uparrow\downarrow}
\end{aligned} \tag{A.8}$$

このため (2.26) 式ではスピンについても全ての場合の和を取ると (A.8) 式において等価である 4 つ全てが出てきてしまい、最初に $\frac{1}{2}$ がかかっていたものの、重複度 2 が残ったままになってしまう。本付録でのここまでの計算ではこの重複を除いているが、この重複を残したまま計算すると、(5.1) 式は以下のように変化する。

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{\uparrow\uparrow} \\ \Delta E_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta E_{\downarrow\uparrow} \\ \Delta E_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{26}{3} \pi E_{\text{ex}} a_B^3 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \tag{A.9}$$

この計算結果を解釈すると、2 電子と 2 正孔がともにスピンの揃った場合の励起子間相互作用によるエネルギーシフトと 2 電子のみスピンの揃う場合、2 正孔のみスピンの揃う場合の励起子間相互作用によるエネルギーシフトが同等であるという結果であり、電子も正孔もパウリの排他律が効く場合の方が、電子のみ、あるいは正孔のみのパウリの排他律が効く場合よりも強い斥力相互作用を受けるという予想に

反していて不自然なものである。そして実は Fernández-Rossier らによる励起子間相互作用のスピン依存性の計算 [51] において導出された (2.30) 式は、(A.3) 式を元にスピントーム (2.29) 式を計算して得られたものであり、(A.9) 式と全く同じ形をしているが、これはスピンに関する和をとるときの重複の効果を考慮しなかったためではないかと推測する。

また、HH-LH 励起子間相互作用によるエネルギーシフトについても LH-LH 励起子間相互作用の場合とほとんど全く同様に計算した (ただしこの計算に当たっては、HH 励起子の波動関数と LH 励起子の波動関数が同じであると近似して計算した。) が、上記と同様重複が生じるため、これを除いて (5.5) 式を導いた。この計算においてもスピンに関する重複を考慮しないでそのまま全ての和をとって計算すると、

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{+2} \\ \Delta E_{+1} \\ \Delta E_{-1} \\ \Delta E_{-2} \end{pmatrix} = \frac{26}{3} \pi E_{\text{ex}} a_B^3 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{\uparrow\uparrow} \\ N_{\uparrow\downarrow} \\ N_{\downarrow\uparrow} \\ N_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

となり、(5.5) 式のちょうど 2 倍のエネルギーシフトを予言する。しかしながらこれも (A.9) 式の考察と同様、HH 励起子と LH 励起子は電子のスピンが等しくなることはあっても正孔のスピンが決して等しくならぬにも関わらず、そのエネルギーシフトが 2 電子のスピンと 2 正孔のスピンがともに等しい場合の斥力相互作用エネルギーシフトと同じであるというのは不自然であると考えられる。また、実験結果は HH-LH 励起子間相互作用によるエネルギーシフトは LH-LH 励起子間相互作用によるエネルギーシフトの約半分程度であり、(A.9) 式と (A.10) 式ではなく、(5.1) 式と (5.5) 式を支持するものになっている。以上の観点から、本研究では (5.1) 式と (5.5) 式が正しいと判断しシミュレーションに利用した。

A.2 2 励起子のスピン表示と s 波散乱による励起子エネルギーシフト

以下では (A.3) 式で表される LH 励起子 2 つの合成スピン表示を考える。LH 励起子のスピンは $F = 1, 0$ で表されるため、2 励起子の合成スピンとして 0, 1, 2 が考えられる。2 励起子の合成スピン状態を $F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}$ で書くと、以下のように書かれる。

$$\begin{pmatrix} |2, +2\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} \\ |2, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} \\ |2, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} \\ |2, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} \\ |2, -2\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} \\ |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} \\ |0, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} |1, +1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, +1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, +1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, +1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, -1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, +1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, -1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, -1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, +1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, -1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, -1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, -1\rangle_{F^2, F_z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{pmatrix} |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} \\ |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} \\ |0, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |1, +1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |0, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |0, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |1, -1\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |0, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |0, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, +1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |0, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |0, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |1, -1\rangle_{F^2, F_z^2} \\ |0, 0\rangle_{F^1, F_z^1} \otimes |0, 0\rangle_{F^2, F_z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

ここで A は以下のような行列。

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

また、Shunway らによる s 波散乱長の計算 [52] においては表 2.3 のように $|F^{\text{total}}, F^1, F^2\rangle_{\text{ex}}$ の形で書かれており、 $|S_z^{1e}, J_z^{1h}\rangle_1 \otimes |S_z^{2e}, J_z^{2h}\rangle_2$ のような電子・正孔のスピンの描像での散乱過程を考えるには、やはり Clebsch-Gordan 係数を用いて $|F^{\text{total}}, F^1, F^2\rangle_{\text{ex}}$ の描像との対応を書き直さなければならない。まず $|F^{\text{total}}, F^1, F^2\rangle_{\text{ex}}$ での表記は、(A.11)

式・(A.12) 式左辺とは以下のように対応する。

$$\begin{aligned}
|2, 1, 1\rangle_{\text{ex}} &= \begin{cases} |2, +2\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 \\ |2, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 \\ |2, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 \\ |2, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^4 \\ |2, -2\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}} = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^5 \end{cases} \\
|1, 1, 1\rangle_{\text{ex}} &= \begin{cases} |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} = |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} = |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} = |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 \end{cases} \\
|0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} &= |0, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(1)} \\
|1, 1, 0\rangle_{\text{ex}} &= \begin{cases} |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} = |1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}^1 \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} = |1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}^2 \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)} = |1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}^3 \end{cases} \\
|1, 0, 1\rangle_{\text{ex}} &= \begin{cases} |1, +1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} = |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^1 \\ |1, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} = |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^2 \\ |1, -1\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(3)} = |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^3 \end{cases} \\
|0, 0, 0\rangle_{\text{ex}} &= |0, 0\rangle_{F^{\text{total}}, F_z^{\text{total}}}^{(2)}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$|2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}$ のように直交するスピン状態が複数あるものには便宜上 (A.14) 式でナンバリングした。これらの 2 励起子スピン状態を用いて、電子・正孔のスピン描像 $|S_z^{1e}, J_z^{1h}\rangle \otimes |S_z^{2e}, J_z^{2h}\rangle$ は、(A.2) 式と (A.11) 式・(A.12) 式を逆に解くことで、以下のように表せる (\uparrow はスピン $+1/2$ 、 \downarrow はスピン $-1/2$ を示す)。

$$|\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 = |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 \tag{A.15}$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{2} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 - \frac{1}{2} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^3 \tag{A.16}$$

$$|\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 = \frac{1}{2} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 + \frac{1}{2} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^2$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{2} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 - \frac{1}{2} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^3 \tag{A.17}$$

$$|\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{2} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 + \frac{1}{2} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^2$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 + \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} - \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2 \tag{A.18}$$

$$|\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\downarrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 + \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} + \frac{1}{\sqrt{2}} |1, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^2$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 - \frac{1}{2\sqrt{3}} |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} - \frac{1}{2} |0, 0, 0\rangle_{\text{ex}} - \frac{1}{2} |1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}^2 + \frac{1}{2} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^2$$

$$|\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} |2, 1, 1\rangle_{\text{ex}}^3 - \frac{1}{2\sqrt{3}} |0, 1, 1\rangle_{\text{ex}} - \frac{1}{2} |0, 0, 0\rangle_{\text{ex}} + \frac{1}{2} |1, 1, 0\rangle_{\text{ex}}^2 - \frac{1}{2} |1, 0, 1\rangle_{\text{ex}}^2 \tag{A.19}$$

ここまで示した2つずつの電子・正孔のスピン状態は全てではないが、本研究で議論する $|\uparrow\uparrow\rangle$ の励起子1つに着目したときの相互作用エネルギーを考える際は以上で十分である。さて絶対零度において励起子間距離が s 波散乱長よりも十分長ければ、励起子間相互作用ハミルトニアンは2励起子スピン状態ごとの始状態・終状態の組み合わせごとに以下のように記述できる。

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{F^1, F^2, F^1', F^2', \\ \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{q}}} \frac{4\pi\hbar^2 a_s (|F^{\text{total}}, F^1, F^2\rangle_{\text{ex}} \rightarrow |F^{\text{total}'}, F^1', F^2'\rangle_{\text{ex}})}{m} \times c_{\mathbf{K}_1+\mathbf{q}, F^1}^\dagger c_{\mathbf{K}_2-\mathbf{q}, F^2}^\dagger c_{\mathbf{K}_1, F^1} c_{\mathbf{K}_2, F^2} \quad (\text{A.20})$$

ここでのスピンに関する和のとり方は、A.1節で議論したように、本質的に同じ散乱過程を示すタームを重複してカウントしないようにすることに注意する。一方で相互作用においてスピンのフリップは起こらず、交換のみが起こるとして、 $|\uparrow\uparrow\rangle$ の励起子のスピンの携わる相互作用プロセスは以下が考えられる。

$$\begin{aligned} |\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 &\rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\uparrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 &\rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\uparrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 &\rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_{2'} \\ |\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 &\rightarrow |\downarrow\uparrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 &\rightarrow |\uparrow\uparrow\rangle_{1'} \otimes |\downarrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 &\rightarrow |\downarrow\downarrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 &\rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle_{1'} \otimes |\downarrow\uparrow\rangle_{2'} \\ |\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 &\rightarrow |\downarrow\uparrow\rangle_{1'} \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_{2'} \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

平均場近似・1次摂動の範囲で、系全体での単位体積あたりの励起子間相互作用エネルギーのうち $|\uparrow\uparrow\rangle$ の励起子が寄与する部分を計算すると [35]、

$$\begin{aligned} E_{int, \uparrow\uparrow} &= \begin{pmatrix} \langle \uparrow\uparrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \uparrow\downarrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \uparrow\uparrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\downarrow|_{2'} \\ \langle \downarrow\uparrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \uparrow\uparrow|_{1'} \otimes \langle \downarrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \downarrow\downarrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \uparrow\downarrow|_{1'} \otimes \langle \downarrow\uparrow|_{2'} \\ \langle \downarrow\uparrow|_{1'} \otimes \langle \uparrow\downarrow|_{2'} \end{pmatrix}^t H_{int} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 \\ |\uparrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 \\ |\uparrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 \\ |\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 \\ |\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 \\ |\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 \\ |\downarrow\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\downarrow\rangle_2 \\ |\downarrow\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\uparrow\rangle_2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{4\pi\hbar^2}{m} (a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} N_{\uparrow\uparrow}^2 + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + a_{s(110)}^{\text{LH-LH}}}{2} N_{\uparrow\uparrow} N_{\uparrow\downarrow} + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + a_{s(110)}^{\text{LH-LH}}}{2} N_{\uparrow\uparrow} N_{\downarrow\uparrow} \\ &\quad + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} + 2a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}}{3} N_{\uparrow\uparrow} N_{\downarrow\downarrow} \\ &\quad + \frac{a_{s(211)}^{\text{LH-LH}} - a_{s(011)}^{\text{LH-LH}} - \sqrt{12}a_{s(011)}^{\text{LH-LH}}}{3} \sqrt{N_{\uparrow\uparrow} N_{\uparrow\downarrow} N_{\downarrow\uparrow} N_{\downarrow\downarrow}}) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

この変形においては Shumway らの計算結果に従い、表 2.3 のように散乱長が 0 でない散乱プロセスのみを残した。これを $N_{\uparrow\uparrow}$ で微分することで、(5.3) 式を得る。ここで (A.22) 式の計算にあたっては、(5.3) 式の導出をより簡単にするため、励起子の BEC の成分がないと仮定して計算を行った。厳密には 1.1.1 項で述べたように、相互作用エネルギーにおける凝縮成分の密度の係数は非凝縮成分の密度の係数の半分であり、励起子 BEC が起こっている場合には $k = 0$ (最低エネルギー状態) におけるエネルギーシフトは (5.3) 式とは少し異なる形になる。しかしながら $k \neq 0$ におけるエネルギーシフトについては、1.1.1 項にも示したように凝縮成分の有無に依存せず、全励起子密度に依存する形で (5.3) 式のように書かれる。本研究において、近赤外光プローブでつくられる励起子の重心運動量は厳密には $k \neq 0$ であるため、凝縮成分と非凝縮成分の寄与の違いを考える必要はない。そのため、(5.3) 式を用いたシミュレーションと実験結果を比較するのが妥当であると考えられる。

なお、HH-LH 励起子間散乱による平均場エネルギーシフトも全く同様にして計算することが可能であるが、この散乱プロセスにおける s 波散乱長の理論値は 2 つの LH 励起子同士の散乱を考える場合に比べてスピン分解して考えるのが現状困難であり、シミュレーションすることは難しい。しかしながら、本研究における HH-LH 励起子間相互作用エネルギーの定量評価の結果は、理論に先立って各スピンチャンネルにおける異種励起子間の s 波散乱長を与えうるものである。

付録B バンド間非共鳴励起後の振る舞い

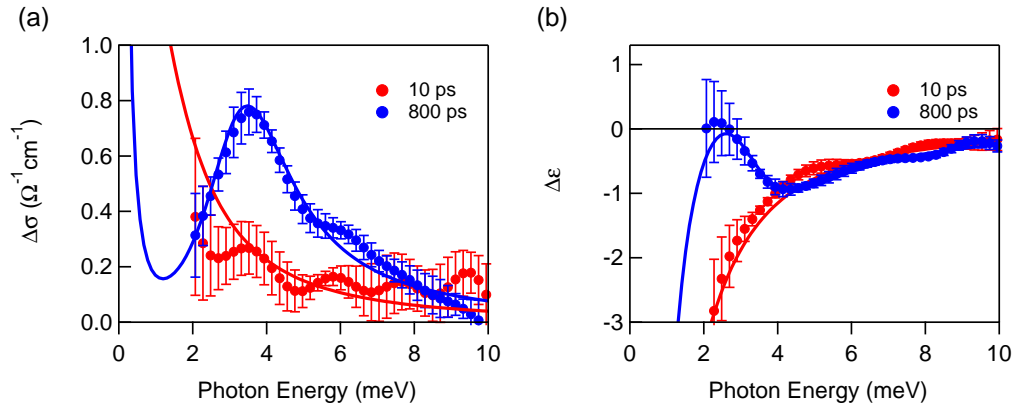


図 B.1 バンド間非共鳴励起後 10 ps 後と 800 ps 後に THz 波プローブで測定された、全電子正孔対密度 $7.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ における (a) 光学伝導度スペクトルと (b) 誘電率スペクトル。赤線は Drude モデルによるフィッティング結果を示し、青線は Drude-Lorentz モデルによるフィッティング結果を示す。

励起子共鳴励起後の振る舞いととの比較のために、バンド間非共鳴励起の条件でも測定を行った。励起条件は図 3.2 における (2) と同じであり、ポンプ光のスペクトルは青線で示されている。

図 B.1 にはテラヘルツ分光で求められた非共鳴励起後の光学伝導度・誘電率スペクトルを示す。励起直後 10 ps においては、スペクトルは Drude モデルによるフィッティングでよく説明され、電子正孔系はほとんど自由キャリアの状態であることを示す。この Drude モデルによるフィッティングの結果、電子正孔対密度は $7.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。それに対して 800 ps においては、3 meV 付近において伝導率スペクトルに Lorentz 型のウェイトが、誘電率スペクトルには分散型の構造が現れており、一方で Drude ウェイトは大きく減少している。このことは、非共鳴励起でつくられた自由キャリアが冷却され、励起子を形成していることを示す。この 800 ps のスペクトルを Drude-Lorentz モデルでフィットすると、励起子成分が $6.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、自由キャリア成分が $2.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と求められた。

次に図 B.2 にバンド間光吸収スペクトルにおける、非共鳴励起後のダイナミクスを示す。励起後 100 ps 程度までは、励起子共鳴励起後で見えていたような、励起子吸収ピークの高エネルギーシフトは観測されていない。すなわち、非共鳴励起条件のポンプ光で励起された電子正孔プラズマが励起子のエネルギーシフトに与える影響は小さいことを示している。従ってこの結果は、励起子共鳴励起後のピークシフトはわずかに存在する自由キャリアの影響ではなく、あくまでポンプ光でつくられた励起子とプローブ光でつくられる励起子の間に働く相互作用に起因するものだと

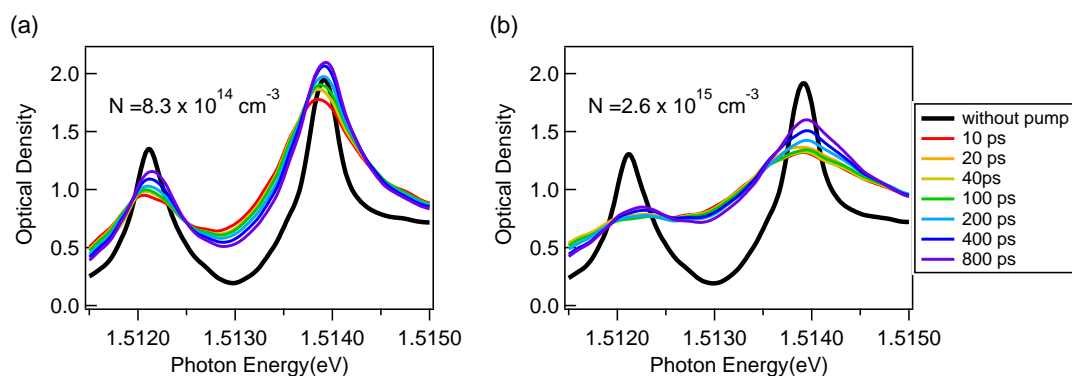


図 B.2 バンド間光吸収スペクトルで見た、バンド間非共鳴励起後のスペクトルダイナミクス。(a) は全電子正孔対密度 $8.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) は $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ におけるスペクトル。

いうことを決定づけるものである。

一方で 800 ps 経過すると、ポンプ光が当たっていないときと比べて高エネルギー側にシフトしていて、更に励起子吸収ピークの高さが大きくなっている。この結果は、時間経過とともにキャリアが冷却され励起子が形成されることにより、その励起子とプローブ光で作られる励起子の間に働く相互作用を反映しているものと考えられる。また励起子吸収ピークの高さが大きくなっているのは、はじめ自由キャリアの影響 (excitation induced dephasing, EID) で大きくブリーチングしていたのが、励起子形成に伴い自由キャリア密度が減少することで EID が緩和されていることを反映しているものと考えられる。

付録C 励起子共鳴励起でつくられた励起子系の「温度」

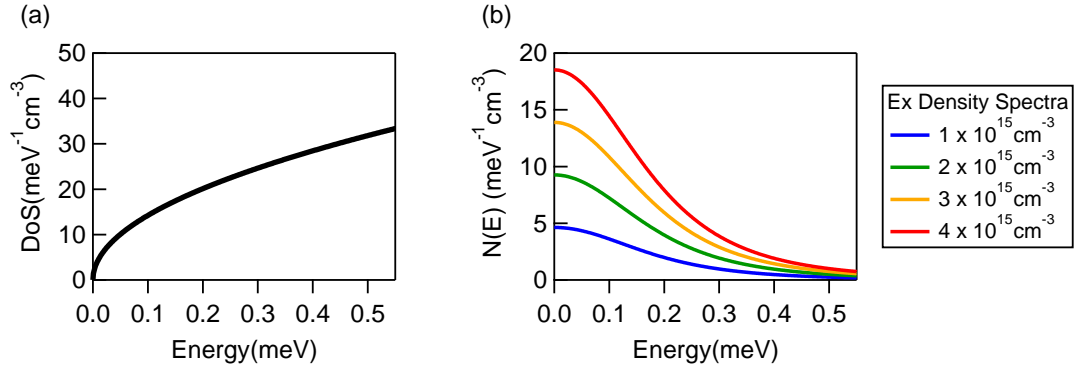


図 C.1 (a) 本研究における励起子系の、単位体積密度あたりの状態密度関数。(b) 中心エネルギーを0として、共鳴励起のポンプ光のスペクトルを半値全幅0.55 meVのローレンツ関数で再現し、各励起子密度についてエネルギーに対する粒子数スペクトル $N(E)$ をプロットしたもの。

共鳴励起でつくられた励起子系のエネルギー分布は、特に励起直後はその励起光のスペクトルおよび吸収線幅によって決まり、熱分布で定まるわけではないために、励起子系の温度を定義することは難しい。しかしながら励起光と励起子吸収線のスペクトルから共鳴励起直後の励起子系の分布関数に対応する量を考え、これを再現するボース分布関数を考えることで熱平衡状態で定義される「温度」に対応する量を抽出することは可能である。

まず3次元ボース粒子系の統計力学において、熱平衡における粒子数を計算する際には、ボース分布関数 $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) - 1}$ と単位体積あたりの状態密度関

数 $D(E) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2}$ (スピン縮重度は4とした。またこのグラフを図C.1(a)に示している) を用いて、

$$N = \int_0^{\infty} dE D(E) f(E) \quad (\text{C.1})$$

のように計算される。この $D(E)f(E)$ は各エネルギーを持つ粒子数密度のスペクトル関数とみなすことが可能である。励起子吸収線のスペクトルと共鳴励起のポンプ光のスペクトルを掛け合わせたものが、共鳴励起で初期状態としてつくられる励起子系の粒子数密度スペクトルにそのまま対応すると考えれば、逆にこのスペクトル関数を状態密度関数で除することにより、共鳴励起直後の励起子の分布関数が計算される。

図C.1(b)には励起子密度スペクトルをプロットした。ここで、本研究におけるポンプ光のスペクトルと励起子吸収線のスペクトルはほとんど同じ半値全幅になって

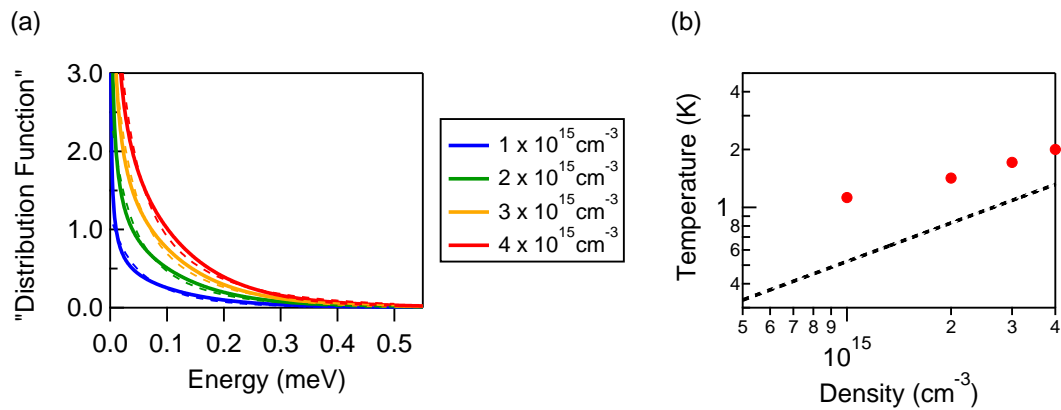


図 C.2 (a) ポンプ光のスペクトルから得た励起子系のスペクトル関数を励起子の状態密度関数で除することで得られた「分布関数」。点線はそれぞれボース分布関数によるフィッティングの結果を示す。(b) (a) のフィッティングで得られた「温度」を各励起子密度に対しプロットしたもの。点線は BEC 転移温度を示す。

いたため、半値全幅 0.55 meV (ポンプ光の半値全幅) のローレンツ関数の 2 乗で再現し、合計の励起子密度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで変化させた。また、分布関数でのフィッティングを行って考えるためにエネルギーで見て上半分のみが分布に寄与するものとした。上述の通り、これらを図 C.1(a) に示した $D(E)$ で除することにより、励起直後の励起子の「分布関数」を得る。

図 C.2(a) にはこのようにして計算した「分布関数」をプロットした。これをボース分布関数で、温度 T と化学ポテンシャル μ をフィッティングパラメータとし、0.005 meV から 0.5 meV の範囲でフィットした結果を点線で示している。また図 C.2(b) にはこのフィッティング結果のうち、 T を各励起子密度に対してプロットした。これを見ると、共鳴励起後の励起子系の「温度」は 1~2 K 程度と考えることができる。

付録D 格子不整合による GaAs の価電子帯バンドの変調

本研究で用いたバルク GaAs 試料における励起子吸収線の分裂は、GaAs 層とそれを挟み込む AlGaAs 層における格子不整合が原因と考えられる。この歪みによる価電子帯バンドの変調について、主に文献 [42, 69] に沿って補足する。

D.1 Luttinger-Kohn ハミルトニアン

まず歪みがない、理想的なバルクの系における価電子帯正孔のエネルギー分散関係は、正孔描像で以下の Luttinger-Kohn ハミルトニアンを対角化することにより記述される [42]。

$$H_v = \begin{pmatrix} P+Q & -S & R & 0 & S/\sqrt{2} & -\sqrt{2}R \\ -S^* & P-Q & 0 & R & \sqrt{2}Q & -\sqrt{3/2}S \\ R^* & 0 & P-Q & S & -\sqrt{3/2}S^* & -\sqrt{2}Q \\ 0 & R^* & S^* & P+Q & \sqrt{2}R^* & S^*/\sqrt{2} \\ S^*/\sqrt{2} & \sqrt{2}Q & -\sqrt{3/2}S & \sqrt{2}R & P+\Delta_{\text{SO}} & 0 \\ -\sqrt{2}R^* & -\sqrt{3/2}S^* & -\sqrt{2}Q & S/\sqrt{2} & 0 & P+\Delta_{\text{SO}} \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

ここで行列要素は、 $|3/2, +3/2\rangle, |3/2, +1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle, |1/2, +1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle$ の順に示した ($|3/2, \pm 3/2\rangle$ が重い正孔 (HH) バンド、 $|3/2, \pm 1/2\rangle$ が軽い正孔 (LH) バンド、 $|1/2, \pm 1/2\rangle$ が、スピン軌道相互作用によって他のバンドからは大きく離れたスプリットオフ正孔バンドを表す)。また P, Q, R, S は以下のように記述される。

$$\begin{aligned} P &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ Q &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \\ R &= \frac{\sqrt{3}\hbar^2}{2m_0} [-\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) + 2i\gamma_3 k_x k_y] \\ S &= \frac{\sqrt{3}\hbar^2}{m_0} \gamma_3 (k_x - ik_y) k_z \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ は Luttinger パラメータと呼ばれ、文献 [48] では以下のように A, B, C の形で与えられている。

$$A = \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 = 6.98, \quad B = \frac{\hbar^2}{m_0} \gamma_2 = 4.5, \quad C = \frac{\sqrt{3}\hbar^2}{m_0} \sqrt{\gamma_3^2 - \gamma_2^2} = 6.2 \quad (\text{D.3})$$

また、 Δ_{SO} はスピン軌道相互作用分裂の大きさを表し、GaAs では 341 meV 程度 [44] である。

次に [001] 方向へ応力を加えたときの歪みの効果は電子描像で以下のハミルトニアンで表される [42, 95]。(簡単のため、行列要素は $|3/2, \pm 3/2\rangle, |3/2, \pm 1/2\rangle, |1/2, \pm 1/2\rangle$ の順にした。)

$$H_s = \begin{pmatrix} -\delta E_H - \frac{\delta E_{001}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\delta E_H + \frac{\delta E_{001}}{2} & \frac{\delta E'_{001}}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{\delta E'_{001}}{\sqrt{2}} & -\delta E_H \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

静水圧変形エネルギーシフト (δE_H および $\delta E'_H$) と正方晶変形エネルギーシフト (δE_{001} および $\delta E'_{001}$) は歪みテンソル e_{ij} によって以下のように表される。

$$\begin{aligned} \delta E_H &= (a_1 + a_2)(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\ \delta E'_H &= (a_1 - 2a_2)(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) \\ \delta E_{001} &= 2(b_1 + 2b_2)(e_{zz} - e_{xx}) \\ \delta E'_{001} &= 2(b_1 - b_2)(e_{zz} - e_{xx}) \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

と表される。 a_1, a_2 は静水圧変形ポテンシャル、 b_1, b_2 は正方晶変形ポテンシャルと呼ばれ、添え字の 1 と 2 はそれぞれ軌道角運動量に対する歪み、スピン軌道相互作用に対する歪みの効果を表している、一般に $a_1 \gg a_2, b_1 \gg b_2$ である。特に静水圧変形ポテンシャルによるエネルギーシフトについては対角項にしか影響しておらず、また $\delta E_H \simeq \delta E'_H$ であり全ての価電子帯に同等に影響していると考えてよいため、ここでは $\delta E_H = \delta E'_H = 0$ として考える。

ここで Pollak による計算 [96] を参照すると、最終的に (D.4) 式によって HH・LH バンドが Γ 点において受けるエネルギーシフトは、 $-H_v + H_s$ と $-H_v$ の固有値の差を計算することにより以下のように書かれる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{HH}} &= -\frac{1}{2}\delta E_{001} \\ \Delta E_{\text{LH}} &= +\frac{1}{2}\delta E_{001} + \frac{(\delta E'_{001})^2}{2\Delta_{\text{SO}}} + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

$\Delta_{\text{SO}} \gg \delta E'_{001}$ である限り、 Γ 点での HH バンド・LH バンドのエネルギー差は δE_{001} と表される。本研究で用いた試料では LH 励起子と HH 励起子のエネルギー差は 1.7 meV であったため、 $\delta E_{001} = 1.7$ meV として価電子帯の計算を行う。

D.2 歪みの効果込みでの価電子帯バンドの計算結果

前節で説明した通り、 $\delta E_{001} = 1.7$ meV のもと $-H_v + H_s$ を対角化し、[001] 方向 (面直) と [100] 方向 (面内) でのエネルギー分散関係を図 D.2(a) に示した。左側には [001] 方向 (面直) のバンド分散を示しており、赤のバンドは曲率が大きく有効質量が軽いのに対して青のバンドは曲率が小さく有効質量が重くなっている。(a) の赤のバンドにおける理想的なバルクの HH、LH の寄与を図 D.2(b) に、そして (a) の青の

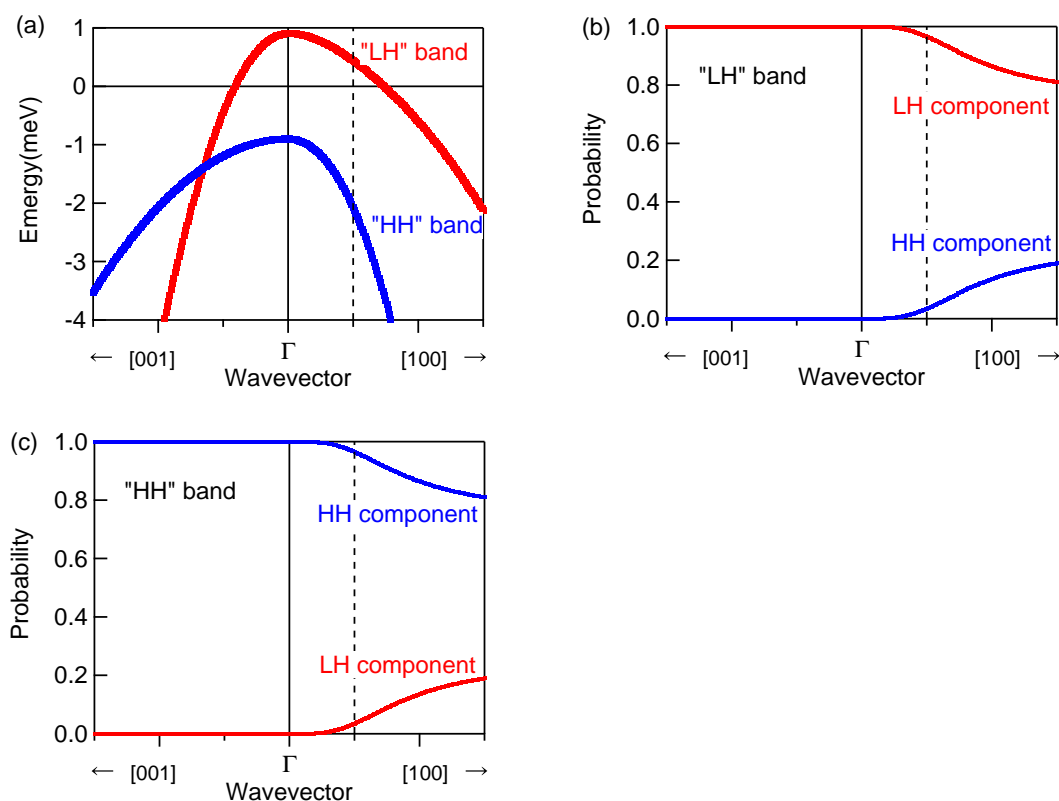


図 D.1 D.1 節で述べた説明に基づくバンド計算の結果。(a) エネルギー分散関係。(b) (a) における“LH”バンドにおける LH の成分と HH の成分の k 依存性。(c) (a) における“HH”バンドにおける LH の成分と HH の成分の k 依存性。

バンドについても同様に図 D.2(c) に示した。このことから、(a) の赤のバンドは LH バンドに由来し、青のバンドは HH バンドに由来することが分かる。(以降、便宜上 (a) の赤のバンドを“LH”バンド、青のバンドを“HH”バンドと呼ぶ。)

一方で図 D.2(a) の右側には [100] 方向 (面内) の分散関係を示していて、[001] 方向とは異なり“LH”バンドの有効質量が“HH”バンドの有効質量よりも大きくなっている。このような有効質量の逆転は量子井戸系でも観測される有名な現象である。また各バンドへの寄与は、 Γ 点から点線で示した部分までの領域では [001] 方向と変わらず“LH”バンドは LH の寄与が、“HH”バンドは HH 寄与が支配的であるが、点線よりも k_x が大きくなるに従って“LH”バンドには HH バンドの寄与が、そして“HH”バンドには LH バンドの寄与が現れる。この点線の位置をバンドが混ざり始めるポイントととらえ、その波数とエネルギー (“LH”バンドにおいて頂点から測定したときのエネルギー差) を求めると、 $k_x = 5.6 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$ 、 $E_{\text{LH}}(k = 5.6 \times 10^6 \text{ m}^{-3}) = 0.47 \text{ meV}$ である。この波数は励起光の持つ波数よりも大きく、さらに励起光はほとんど面直方向に進むために面内成分の波数は十分小さいことから、本研究の範囲では LH と HH の混成の効果はほとんど無視できると考えられる。

参考文献

- [1] J. M. Blatt, K. W. Böer, and W. Brandt. Bose-Einstein Condensation of Excitons. *Phys. Rev.* 126, p.1691, 1962
- [2] D. Jérôme, T. M. Rice, and W. Kohn. Excitonic Insulator. *Phys. Rev.* 158, p. 462, 1967.
- [3] Y. Tomio, K. Honda, and T. Ogawa, Excitonic BCS-BEC crossover at finite temperature: Effects of repulsion and electron-hole mass difference. *Phys. Rev. B*, Vol. 73, p. 235108, 2006.
- [4] D. Kremp, D. Semkat and K. Henneberger. BEC-BCS transition in excitonic systems. *J. Phys: Conf. Ser.* 220, p. 012004, 2010.
- [5] L. V. Keldysh and A. N. Kozlov. Collective Properties of Excitons in Semiconductors. *Sov. Phys. JETP*, Vol. 27, No. 3, 978, 1968.
- [6] E. Hanamura. Theory of the High Density Exciton. I. *J. Phys. Soc. Jpn.* 29, p. 50, 1970.
- [7] E. Hanamura and H. Haug. Condensation Effects of Excitons. *Phys. Rep.* 33, No.4, p. 209, 1977.
- [8] R. Zimmermann. Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors (TEUBNER-TEXTE zur Physik Band 18). Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1988.
- [9] R. Zimmerman. Bose-Einstein condensation of excitons: Promise and disappointment, in: *Problems of Condensed Matter Physics - Quantum Coherence Phenomena in Electron-Hole and Coupled Matter-Light Systems*, edited by A. L. Ivanov and S. G. Tikhodeev. Oxford University Press, p. 281, 2007.
- [10] H. Haug and S. W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, 4 edition, 2004.
- [11] H. Haug and S. Schmitt-Rink. Electron theory of the optical properties of laserexcited semiconductors. *Prog. Quant. Electr.*, Vol. 9, p. 3, 1984.
- [12] S. A. Moskalenko and D. W. Snoke. *Quantum Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons: And Coherent Nonlinear Optics with Excitons*. Cambridge University Press, 2000.
- [13] C. Comte and P. Nozières. Exciton Bose condensation: the ground state of an electron-hole gas - I. Mean field description of a simplified model. *J. Phys. France* 43, p.1069, 1982.

- [14] C. Comte and P. Nozières. Exciton Bose condensation: the ground state of an electron-hole gas - II. Spin states, screening and band structure effects. *J. Phys. France* 43, p.1083, 1982.
- [15] R. Zimmermann. Excitons and Electron-Hole Plasma: A Ground State Calculation. *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 76, p. 191, 1976.
- [16] R. Zimmermann, K. Kilimann, W. D. Kraeft, D. Kremp, and G. Röpke. Dynamical screening and self-energy of excitons in the electron-hole plasma. *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 90, p. 175, 1978.
- [17] K. Yoshioka, E. Chae and M. Kuwata-Gonokami. Transition to a Bose-Einstein condensate and relaxation explosion of excitons at sub-Kelvin temperatures. *Nat. Commn.* 2, p. 328, 2011
- [18] R. Huber, R. A. Kaindl, B. A. Schmid, and D. S. Chemla. Broadband terahertz study of excitonic resonances in the high-density regime in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells. *Phys. Rev. B*, Vol. 72, p. 161314, 2005.
- [19] T. Suzuki and R. Shimano. Exciton Mott transition in Si revealed by terahertz spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 109, p. 046402, 2012.
- [20] F. Sekiguchi and R. Shimano. Excitonic Correlation in the Mott crossover regime in Ge. *Phys. Rev. B*, Vol. 91, p. 155202, 2015.
- [21] F. Sekiguchi, T. Mochizuki, C. Kim, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and R. Shimano. Anomalous Metal Phase Emergent on the Verge of an Exciton Mott Transition. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 118, p. 067401, 2017.
- [22] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla and D. A. B. Miller. Theory of Excitonic Optical Nonlinearities in Semiconductor Quantum-Well Structures. *Phys. Rev. B*, Vol. 32, p. 6601, 1985.
- [23] J. Inoue, T. Brandes, and A. Shimizu. Renormalized Bosonic Interaction of Excitons. *Phys. Rev. B*, Vol. 61, p. 2863, 2000.
- [24] Nguyen Ba An and Hoang Ngoc Cam. Interaction between Excitons in 3D and 2D Laser-Excited Semiconductors. *Czech. J. Phys.*, Vol. 41, p. 73, 1991.
- [25] Nguyen Ba An, Hoang Ngoc Cam and Nguyen Trung Dan. Spin-Dependent Exciton-Exciton Interaction Potential in Two- and Three-Dimensional Semiconductors under Excitation. *J. Phys.: Condens. Matter* Vol. 3, p. 3317, 1991.
- [26] N. Peyghambarian, H. M. Gibbs, and J. L. Jewell. Blue Shift of the Exciton Resonance due to Exciton-Exciton Interactions in a Multiple-Quantum-Well Structure. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 53, p. 2433, 1984.
- [27] D. Hulin, A. Mysyrowicz, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, H. Morkoç, H. M. Gibbs and N. Peyghambarian. Well-Size Dependence of Exciton Blue

- Shift of the Exciton Resonance in GaAs Multiple-Quantum-Well Structure. *Phys. Rev. B*, Vol. 33, p. 4389, 1986.
- [28] T. Amand, X. Marie, B. Baylac, B. Dareys, J. Barrau, M. Brousseau, R. Planel and D.J. Dunstan. Enhanced exciton blue shift in spin polarized dense exciton system in quantum wells. *Phys. Lett. A*. Vol. 193, p.105, 1994.
- [29] G. W. Fehrenbach, W. Schäfer, J. Treusch, and R. G. Ulbrich. Transient optical spectra of a dense exciton gas in a direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 49, p. 1281, 1982.
- [30] A. L. Fetter and J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [31] M. Kuwata-Gonokami, S. Inouye, H. Suzuura, M. Shirane, R. Shimano, T. Someya and H. Sakaki. Parametric Scattering of Cavity Polaritons. *Phys. Rev. Lett*, Vol. 79, p. 1341, 1997.
- [32] E. P. Gross. Structure of a quantized vortex in boson systems. *Il Nuovo Cimento*, Vol. 20, 3, p.454, 1961.
- [33] L. P. Pitaevskii. Vortex Lines in an Imperfect Bose Gas. *Sov. Phys. JETP* Vol. 13, No. 2, p.451, 1961.
- [34] J. J. Sakurai 著、San Fu Tuan 編、桜井明夫 訳. 現代の量子力学 (下). 吉岡書店, 1989.
- [35] Christopher J. Pethick 著、Henrik Smith 著、町田一成 訳、ボーズ・アインシュタイン凝縮. 吉岡書店, 2005.
- [36] John Weiner, Vanderlei S. Bagnato, Sergio Zilio, and Paul S. Julienne. Experiments and theory in cold and ultracold collisions. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 71, 1, 1999.
- [37] K. Huang and C. N. Yang. Quantum-Mechanical Many-Body Problem with Hard-Sphere Interaction. *Phys. Rev.*, Vol. 105, 3, p.767, 1957.
- [38] T. C. Killian, D. G. Fried, L. Willmann, D. Landhuis, S. C. Moss, T. J. Greytak, and D. Kleppner. Cold Collision Frequency Shift of the 1S-2S Transition in Hydrogen. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 81, p. 3807, 1998.
- [39] S. Utsunomiya, L. Tian, G. Roumpos, C. W. Lai, N. Kumada, T. Fujisawa, M. Kuwata-Gonokami, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel and Y. Yamamoto. Observation of Bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates. *Nat. Phys.* Vol.4, p. 700, 2008.
- [40] G. W. Fehrenbach, W. Schäfer and R. G. Ulbrich. Quantum Excitonic versus Plasma Screening in Highly Excited Gallium Arsenide. *J. Lumin.*, Vol. 30, p. 154, 1985.

- [41] T. C. Damen, Karl Leo, Jagdeep Shah and J. E. Cunningham. Spin relaxation and thermalization of excitons in GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 58, p. 1902, 1991.
- [42] 中山正昭. 半導体の光物性. コロナ社, 初版, 2013.
- [43] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen. Nonlocal pseudopotential calculation for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 14, p. 556, 1976.
- [44] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III - V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, 5815, 2001.
- [45] J. S. Blakemore. Intrinsic density n_i (T) in GaAs: Deduced from band gap and effective mass parameters and derived independently from Cr acceptor capture and emission coefficients. *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, p. 530, 1982.
- [46] T. S. Moss and T. D. F. Hawkins. Infrared absorption in gallium arsenide. *Infrared Phys.*, Vol. 1, p. 111, 1962.
- [47] M. Kozhevnikov, B. M. Ashkinadze, E. Cohen, and A. Ron. Low-temperature electron mobility studied by cyclotron resonance in ultrapure GaAs crystals. *Phys. Rev. B*, Vol. 52, p. 17165, 1995.
- [48] M. S. Skolnick, A. K. Jain, R. A. Stradling, J. Leotin, J. C. Ousset, and S. Askenazy. An investigation of the anisotropy of the valence band of GaAs by cyclotron resonance. *J. Phys. C*, Vol. 9, p. 2809, 1976.
- [49] S. Adachi. *Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*. World Scientific, Singapore, 2, 2002.
- [50] 浜口智尋. 半導体物理. 朝倉書店, 第2版, 2007.
- [51] J. Fernández-Rossier, C. Tejedor, L. Muñoz, and L. Viña. Polarized interacting exciton gas in quantum wells and bulk semiconductors. *Phys. Rev. B* Vol. 54, p. 11582, 1996.
- [52] J. Shumway and D. M. Ceperley. Quantum Monte Carlo treatment of elastic exciton-exciton scattering. *Phys. Rev. B*, Vol. 63, p. 165209, 2001.
- [53] H. P. Wagner, W. Langbein, and J. M. Hvam. Mixed biexcitons in single quantum wells. *Phys. Rev. B* Vol. 59, p. 4584, 1999.
- [54] T. Meier, S. W. Koch, Mark Philips and Hailin Wang. Strong coupling of heavy- and light-holed excitons induced by many-body correlations. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, p. 012605, 2000.
- [55] T. Ostatnický, O. Crégut, M. Gallart, P. Gilliot, B. Hönerlage, and J.-P. Likforman. Electron- and hole-spin relaxation within excitons in GaAs quantum wells by non-degenerate pump-and-probe measurements. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, p. 165311, 2007.

- [56] I. Pelant and J. Valenta. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford University Press, 2012.
- [57] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. C. Gossard, and O. Munteanu. Biexcitons in GaAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, Vol. 25, p. 6545, 1982.
- [58] Brian L. Wilmer, Daniel Webber, Joseph M. Ashley, Kimberley C. Hall, and Alan D. Bristow. Role of strain on the coherent properties of GaAs excitons and biexcitons. *Phys. Rev. B*, Vol. 94, p. 075207-1, 2016.
- [59] O. Madelung, M. Shulz and H. Weiss. *Physics of Group IV Elementz and III-V Compounds*. Landolt-Börnstein New Series, Group III, Vol. 17a, Springer, 1982.
- [60] Igor Žutić, Jaroslav Fabian and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 76, p. 323, 2004.
- [61] R. Elliott. Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors. *Phys. Rev.*, Vol. 96, p. 266, 1954.
- [62] Y. Yafet. *g* Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons. *Solid State Phys.* Vol. 14, p. 1, 1963.
- [63] D'Yakonov-Perel. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Sov. Phys. Solid. State*, Vol. 13, p. 3023, 1972.
- [64] X. Marie *et al.*, International Conference on the Physics of Semiconductors, 24, 1255, 1998.
- [65] D. J. Hilton and C. L. Tang. Optical Orientation and Femtosecond Relaxation of Spin-Polarized Holes in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 89, p. 146601, 2002.
- [66] M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva and L. J. Sham. Exciton spin dynamics in quantum wells. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, p. 15776, 1993.
- [67] G. E. Pikus and G. L. Bir. Exchange Interaction in Excitons in Semiconductors. *Sov. Phys. JETP* Vol. 33, No. 1, p.108, 1971.
- [68] Y. Chen, B. Gil, P. Lefebvre and H. Mathieu. Exchange effects on excitons in quantum wells. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, p. 6429, 1988.
- [69] 室谷悠太、「過渡吸収分光による GaAs 中に光励起された低温電子正孔系の研究」、修士学位論文、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 2016.
- [70] 服部利明. 非線形光学入門. 裳華房, 第2版, 2014.
- [71] 谷正彦、山本晃司. ”電気光学結晶を用いたテラヘルツパルス波検出技術”、*オプトロニクス* 30(8), p. 93, 2011.
- [72] J. Hebling, A. G. Stepanov, G. Almasi, B. Bartal, and J. Kuhl. Tunable THz pulse generation by optical rectification of ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts. *Appl. Phys. B* 78, p. 593, 2004.

- [73] R. A. Kaindl, D. Hgele, M. A. Carnahan, and D. S. Chemla. Transient terahertz spectroscopy of excitons and unbound carriers in quasi-two-dimensional electron-hole gases. *Phys. Rev. B*, Vol. 79, p. 045320, 2009.
- [74] G. Gilliland. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R* 18, p. 99, 1997.
- [75] Anne C. Schaefer and Duncan G. Steel. Nonlinear Optical Response of the GaAs Exciton Polariton. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 79, p. 4870, 1997.
- [76] Okikazu Akimoto and Eiichi Hanamura. Excitonic Molecule. I. Calculation of the Binding Energy. *J Phys. Soc. Jpn*, Vol. 33, p. 1537, 1972.
- [77] Wei-Tai Huang. Binding Energy of Excitonic Molecules in Isotropic Semiconductors. *Phys. Stat. Sol. B*, Vol. 60, p. 309, 1973.
- [78] Michael A. Lee, P. Vashishta, and R. K. Kalia. Ground State of Excitonic Molecules by the Green's-Function Monte Carlo Method. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 51, p. 2422, 1983.
- [79] Dario Bressanini, Massimo Mella, and Gabriele Morosi. Stability of four-unit-charge systems: A quantum Monte Carlo study. *Phys. Rev. A*, Vol.55, p.200, 1997.
- [80] W. F. Brinkman, T. M. Rice, and Brian Bell. The Excitonic Molecule. *Phys. Rev. B*, Vol. 8, p. 1570, 1973.
- [81] W. Ekardt, K. Lösch, and D. Bimberg. Determination of the analytical and the nonanalytical part of the exchange interaction of InP and GaAs from polariton spectra in intermediate magnetic fields. *Phys. Rev. B*, Vol. 20, p. 3303, 1979.
- [82] Shiue-Yuan Shiau , Monique Combescot, and Yia-Chung Chang. Electronic structure and absorption spectrum of biexciton obtained by using exciton basis. *Ann. Phys.* Vol. 336 p. 309, 2013.
- [83] A. Bivas, Vu Duy Phach, Hönerlage, and, J. B. Grun. Induced Absorption Due to Exciton-Biexciton Transitions in CuCl. *Phys. Stat. Sol. (b)*. Vol. 84, p. 235, 1977.
- [84] M. J. Jamieson, A. Dalgarno, and M. Kimura. Scattering lengths and effective ranges for He-He and spin-polarized H-H and D-D scattering. *Phys. Rev. A*, Vol. 51, p. 2626, 1995.
- [85] M. J. Jamieson, A. Dalgarno, and J. N. Yukich. Elastic scattering of hydrogen atoms at low temperatures. *Phys. Rev. A* Vol. 46, p. 6956, 1992.
- [86] 高山正行、「バルク GaAs における光励起電子正孔系の非線形テラヘルツ分光」、修士学位論文、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻、2015.

- [87] K. Miyajima, K. Sakaniwa, and M. Sugawara. Optical transitions from the lowest to higher exciton and biexciton Rydberg states in CuCl. *Phys. Rev. B*, Vol. 94, p. 195209, 2016.
- [88] M. Nakayama and K. Sakaguchi. Photoluminescence dynamics of exciton-exciton scattering in a lightly alloyed InGaN thin film. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p. 261904, 2008.
- [89] Yoshiaki Furukawa, Hideo Takeuchi, and Masaaki Nakayama. Polariton Characteristics of Photoluminescence Dynamics of Exciton-Exciton Scattering in GaAs/AlAs Multiple Quantum Wells. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 83, p. 054709, 2014.
- [90] G. Röpke, T. Seifert, H. Stolz and R. Zimmermann. Influence of Exciton Gas and Electron-Hole Plasma on Exciton Energy Levels. *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 100, p. 215, 1980.
- [91] M. Pugnet, J. Collet, and A. Cornet. Cooling of hot electron-hole plasmas in the presence of screened electron-phonon interactions. *Solid State Commun.*, 38, p. 531, 1981.
- [92] S. Rudin and T. L. Reinecke. Exciton-acoustic-phonon linewidths in GaAs bulk and quantum wells, *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 165311(R), 2002.
- [93] Sadao Adachi. GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. *J. Appl. Phys.* Vol. 58, R1, 1985.
- [94] Evan O. Kane. Exciton dispersion in degenerate bands. *Phys. Rev. B*, Vol. 11, p. 3850, 1975.
- [95] F. H. Pollak and M. Cardona. Piezo-Electroreflectance in Ge, GaAs, and Si. *Phys. Rev.*, Vol. 172, p. 816, 1968.
- [96] F. H. Pollak. Modulation spectroscopy under uniaxial stress. *Surf. Sci.*, Vol. 37, p. 869, 1973.

謝辞

修士・博士課程の生活と研究活動においては多くの方々にお世話になり、そのお陰でこの博士論文を作成することができました。以下、短文ではありますが感謝の意を述べさせていただきます。

指導教員の島野亮教授には学部4年生の頃からお世話になりました。光励起電子正孔系という研究テーマをいただき、物理学の基本的なことから実験の手法、解析や結果の解釈など、研究に関して非常に多くの助言をいただき、議論に付き合ってくださいました。島野教授との議論の中では、研究の方向性や次に何をすべきかが具体的にみえただけでなく、研究全般における基礎的な考え方や視点を学ぶことができ、一人の研究者として自ら考え行動する力をつけることができました。

東京大学物性研究所の秋山英文教授のグループには GaAs 試料に関し全面的にご協力をいただきました。秋山教授のご仲介により Princeton 工科大学工学部電気工学科の Loren N. Pfeiffer 先生のグループから高品質なバルク GaAs 試料をご提供いただきました。また基板エッチング処理などの試料加工についても秋山研究室の専任研究員の金昌秀氏にご協力いただき、テラヘルツ領域での測定にあたり大変理想的な試料構造を実現していただき、さらに試料に関する多くのノウハウをいただきました。数々のご協力に深く感謝申し上げます。

また、東京大学物性研究所の常次研究室の江馬英信氏と東京大学光量子科学センターの小芦研究室の前田健人氏には、2017年度後期の特別実験において私の実験をサポートしていただき、また本論文の第6章における励起子-格子相互作用のシミュレーションの基礎を築いていただきました。私の研究をより実りあるものにしていただき、深く感謝申し上げます。

島野研究室の前任の助教でいらっしゃった東京大学物性研究所の松永隆佑准教授には、学部4年生から博士2年までの約5年間お世話になり、基礎的な実験技術や細かい解析の手法、プレゼンテーションの方法、物理学、研究生活などあらゆる場面で大変丁寧にご指導いただきました。また私がどのように研究を進めていけばよいのか悩んでいるときも親身になって相談に乗っていただきました。

島野研究室の吉川尚孝助教には博士2年の1月からお世話になり、短い期間でありながら電子正孔系に関する多くの議論をしていただき、実験においても大変多くの助言をいただきました。研究生活においても多くのことを相談させていただき、最後まで大変充実した研究生活を送ることができました。

研究室の先輩である関口文哉氏、濱田裕紀氏、湯本郷氏からは私が大学院に入学したときから、様々な実験技術やプログラミングについて大変丁寧に教えていただきました。同期の富田圭祐氏は学部4年生のころから博士課程3年目まで同じ研究室で苦楽を共にし、研究に対する真摯な姿勢から多くの刺激をいただきました。私と同じく電子正孔系を研究対象としていた後輩である室谷悠太氏には、実験結果の解釈や理論に関する細部の議論を数多くしていただき、大変多くの観点やヒントを

授けていただきました。泊開人氏、勝見恒太氏、澤野拓也氏、飯田雄大氏、丹羽宏彰氏、礒山和基氏、菅沼大貴氏は大変勤勉で、後輩ながらも見習うべきものが多く、時に私の研究に対しても新たな視点を授けていただきました。今後も活躍を期待しています。

リーディング大学院 ALPS で私の副指導教員を務めていただいた湯本潤司教授には、異なる視点から私の研究へのアドバイスを多くいただき、また私が研究活動や就職活動で躓いたときにも非常に親身になって支えていただきました。多方面でサポートいただき、深く感謝申し上げます。

また研究で直接関わった方々だけでなく、物理学専攻の友人や研究活動の中で知り合った方々、趣味を共有し楽しい時間を過ごさせてくれた友人達など、大変多くの方々に私の研究生活を支えていただきました。これからも公私共に、人との繋がりを大切にしていきたいと思えます。

そして修士2年次から私を経済的に支えて下さり、他の学術分野の研究にも触れながら多くの大学院生と交流する機会をいただき、さらにキャリアパスを考える様々なきっかけを作ってくださった ALPS にも感謝の意を述べたいと思えます。

最後に、これまで私の日々の生活を様々な面で支え常に温かく見守ってくれた家族に、心から感謝の意を示したいと思えます。