

博士論文（要約）
Doctoral Dissertation (Censored)

半導体中に光誘起された電子正孔 BCS 状態の研究
(Light-induced electron-hole BCS state in semiconductor)

令和元年 12 月博士（理学）申請
A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy
December 2019

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

室谷悠太
Yuta Murotani

Abstract

半導体を光励起すると、負に帯電した電子と正に帯電した正孔の集団が生成される。密度が低ければ、電子と正孔は励起子と呼ばれる束縛状態を作って安定化し、絶縁的な励起子気体を形成する。しかし密度が高くなると、クーロン力の遮蔽によって励起子が不安定化し、金属的な電子正孔プラズマに変化する。この移り変わりのことを励起子モット転移と呼ぶ。励起子は近似的にボース粒子として振る舞うため、低温では励起子気体のボース・アインシュタイン凝縮が起これると考えられているのに対して、電子正孔プラズマはフェルミ面のクーパー不安定性を伴うため、低温では電子正孔クーパー対を作って絶縁的な電子正孔 BCS 状態に転移することが予想されている。これらの量子凝縮相は連続的につながっていると考えられており、BEC-BCS クロスオーバーの名の下にまとめられている。

量子凝縮相の転移温度は低く、また観測手法も確立していないことから、これまで明確な実証はなされていない。しかし、冷却原子系における BEC-BCS クロスオーバーの実現や励起子絶縁体の発見など、最近では近縁領域に目覚ましい進展が見られることから、光励起された半導体における量子凝縮の実現も急務の課題となっている。電子正孔系の量子凝縮相に関しては、単に温度を下げるものの他に、レーザー光のコヒーレンスを使って誘起するという方法が提案されている。すなわち直接遷移型半導体では、量子凝縮の秩序変数である巨視的な電気分極が光と結合しているため、外因的に秩序状態を作り出せる可能性がある。これは自発的な秩序状態とは区別されるが、形式的にはほぼ等価であり、励起光の透過後に自発的な凝縮相が残る場合も予想されている。

そこで本研究では、各種レーザー分光法を用いて、光学的に電子正孔 BCS 状態を作り出すことができるかどうかを調べた。このとき励起光は 1s 励起子に共鳴した狭帯域のパルスとすることで、電子正孔系に与える熱を抑制し、かつ励起子が持つ大きな遷移双極子モーメントを利用することを狙った。試料には典型的な直接遷移型半導体である砒化ガリウムの三次元結晶を用い、格子温度 5 K でコヒーレントな応答を観測することを目指した。

まず、超短パルスを探光とする過渡吸収分光により、強いレーザー光の照射下で確かに電子正孔 BCS 状態に類似した状態が作られるということを実証した。すなわち、励起強度が小さいときは励起子的なドレスト状態の形成を反映した吸収線の分裂が観測されるが、励起強度を増すと低エネルギー側の分枝が消え、高エネルギー側の分枝は幅を広げながら連続吸収帯に接近する。半導体ブロッホ方程式に基づくシミュレーションから、この振る舞いが光誘起された電子正孔 BCS 状態の特徴と解釈されることがわかった。本論文では実験結果とシミュレーション結果の両面から、上記のような励起子的な領域から BCS 的な領域への移り変わりが連続的に起こることを議論する。

次に、電子正孔系の過渡的な光学応答の中でも純粋にコヒーレントな成分を抽出することを目的として、ドレスト状態に対する四光波混合法を構築した。そのために、まずドレスト状態の振る舞いが比較的よくわかっている非共鳴励起条件で測定を行い、四光波混合法がドレスト状態の観測に有効であるということを確認した。具体的には、誘導ハイパーラマン散乱によるストークス放射・反ストーク

クス放射の形で励起子のドレスト状態を観測することができる。

これを踏まえ、光誘起された電子正孔 BCS 状態に四光波混合法を適用し、ドレスト状態の観点からこの状態がどのように観測されるかを調べた。その結果、過渡吸収分光では連続吸収帯等の存在によってやや見づらくなっていたドレスト状態の準位をはっきりと検出することに成功した。特に、励起子モット転移を越えるような高強度励起条件でも明瞭なピークが保たれていることは、光誘起された電子正孔 BCS 状態の重要な性質であると考えられる。全体的な振る舞いは過渡吸収分光の結果と整合し、強励起条件ではピーク位置がバンドギャップエネルギーに接近していることから、やはり BCS 的な相関の形成が支持される。また、四光波混合から分極のダイナミクスを抽出することで、今の実験条件では励起光の照射下でのみ系のコヒーレンスが保たれていることを示した。したがって真の量子凝縮相の実現にはさらなる工夫が必要であると考えられる。

このように、本研究では光誘起された電子正孔 BCS 状態の存在を実証し、その光学的性質を明らかにした。ただし、半導体プロッホ方程式に基づくシミュレーションでは再現できない点も見られ、平均場近似を越えた相関の関与を示唆している。理論的な方面では、このような微視的な相関の振る舞いを含めた精細な理解を構築することが次の課題である。また実験的な方面では、さらなる低温化による真の量子凝縮相の実現や、より広く光駆動による物質相の操作といった課題に向けた技術的発展が望まれる。その中で、本研究が提案したドレスト状態の四光波混合という手法も威力を発揮していくことが期待される。

Abstract

Photoexcited semiconductors accommodate an ensemble of negatively charged electrons and positively charged holes. They form charge-neutral bound excitons to constitute an insulating exciton gas at low density. At high density, on the other hand, screening of Coulomb interaction destabilizes excitons and transforms the system into a metallic electron-hole plasma, known as the exciton Mott transition. At low temperature, the exciton gas is expected to undergo Bose-Einstein condensation because of bosonic nature of excitons, while the electron-hole plasma is considered to turn into an insulating electron-hole BCS state due to Cooper instability of Fermi surfaces. These quantum condensed phases are believed to be connected continuously with each other, which is called BEC-BCS crossover.

In spite of long history of study, quantum condensation of photoexcited electron-hole systems remains still elusive due to low transition temperature and lack of established observation method. However, recent advances in close research areas, such as demonstration of BEC-BCS crossover in ultracold atomic gases and discovery of excitonic insulators, strongly ask for realization of quantum condensation in photoexcited semiconductors. It has been suggested that direct injection of laser coherence might induce quantum condensed states in direct-gap semiconductors because the macroscopic electric polarization, being the order parameter, is coupled with external light field. Though such an induced order is distinguished from a spontaneous one, they are almost equivalent from a theoretical point of view. Even formation of a spontaneous order after transmission of the excitation pulse has been predicted.

This study examines the possibility of light-driven electron-hole BCS state with the use of several spectroscopic techniques. For this purpose, the excitation light was narrowed and tuned to the $1s$ exciton absorption line so as to suppress heat injected into the system, and also to take advantage of a large transition dipole moment of the exciton. One of the typical direct-gap semiconductors, namely, a bulk crystal of gallium arsenide was used as the sample, being kept at 5 K for the sake of induction and detection of coherent response.

First, transient absorption spectroscopy was implemented with an ultrashort probe pulse to demonstrate that an electron-hole BCS-like state is indeed induced under the irradiation of intense laser light. At relatively low excitation intensity, the exciton absorption line shows a splitting due to formation of the excitonic dressed states. With increasing intensity, the lower-energy branch vanishes while the higher-energy branch approaches the absorption continuum with broadening, which is interpreted as a signature of the light-induced BCS state according to a simulation with the semiconductor Bloch equations. A continuous transition from an exci-

tonic region to an BCS-like region driven by the external light field is discussed based on both experimental and theoretical results.

Next, four-wave mixing spectroscopy of the dressed states was established to extract purely coherent optical response of the driven electron-hole system. Nonresonantly formed dressed states of the exciton were chosen as the test case whose characteristics are relatively clear, which confirmed the validity of the four-wave mixing spectroscopy for observation of the dressed states. Specifically, excitonic dressed states manifest themselves as Stokes and anti-Stokes emission in the form of stimulated hyper-Raman scattering.

Following this observation, the light-induced electron-hole BCS state was studied by the four-wave mixing spectroscopy from a viewpoint of the dressed states. Dressed state branches were successfully detected which were somewhat obscure in the transient absorption spectra due to the presence of the absorption continuum. Clear peak structure remained up to the highest excitation intensity beyond the exciton Mott transition, which may be identified as an intrinsic feature of the light-induced electron-hole BCS state. The overall behavior was consistent with the result of the transient absorption spectroscopy. Especially, the anti-Stokes signal approached the band gap energy as intensity increased, which again supports the formation of BCS-type correlation. Dynamics of the light-induced polarization was also extracted from the four-wave mixing measurement to show that the coherence of the system was maintained only under the irradiation of the excitation light in the present experimental condition. This suggests that further elaboration is required to realize of the genuine quantum condensed phases.

In summary, light-driven electron-hole BCS state is demonstrated and its optical properties are studied. However, semiconductor Bloch equations fail to explain some experimental details, which implies participation of higher-order correlations beyond the mean-field approximation. A detailed understanding of such microscopic correlations will remain an open question on the theoretical side. On the experimental side, technical improvement toward the accomplishment of the genuine quantum condensation with further cooling, and more generally, toward optical control of matter, is desired. The four-wave mixing spectroscopy of dressed states suggested by this work may be developed as a beneficial tool along this line.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	光励起された半導体中の量子凝縮相	1
1.2	本論文の目的と構成	3
第 2 章	研究背景	5
2.1	励起子	5
2.2	電子正孔 BCS 状態	9
2.3	非線形光学応答の理論	15
2.4	GaAs の基礎物性	21
第 3 章	実験手法	27
3.1	試料	27
3.2	実験系の概要	29
3.3	過渡吸収分光法	31
3.4	非線形透過測定	36
3.5	四光波混合	39
3.6	テラヘルツ分光法	42
第 4 章	過渡吸収分光による電子正孔 BCS 状態の観測	49
4.1	励起子のドレスト状態	49
4.2	高強度励起下のドレスト状態	51
4.3	理論的考察	58
4.4	超放射の検討	64
第 5 章	励起子ドレスト状態のコヒーレントラマン分光	69
5.1	励起子による誘導ハイパーラマン散乱	69
5.2	ドレスト状態としての解釈	72
5.3	非線形性の起源	75
5.4	伝播の効果	77
第 6 章	四光波混合による電子正孔 BCS 状態の観測	81
6.1	$2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向の四光波混合	81
6.2	$2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向の四光波混合	86
6.3	理論的考察	93

6.4	分極の時間発展	95
第 7 章	総括	97
7.1	本研究のまとめ	97
7.2	今後の展望	98
付録 A	半導体ブロッホ方程式の数値解法	99
付録 B	電子正孔 BCS 状態の一粒子スペクトル関数	103
付録 C	励起子の一粒子スペクトル関数	105
参考文献		107
謝辞		119

第 1 章

序論

1.1 光励起された半導体中の量子凝縮相

半導体を光励起すると、伝導帯に電子、価電子帯に正孔が生成される。これらは結晶中を自由に動き回ることができ、同時にクーロン力を通じて相互に影響を与え合う。このような簡単な構成から、電子正孔系が持つ多彩な相が生まれる。温度と密度が比較的低いときは、電子と正孔が励起子 (exciton) と呼ばれる束縛状態を作り、絶縁的な励起子気体となる。励起子は水素原子様の構造を持ち、加熱すればイオン化することができる。そのため、励起子気体を加熱すると金属的な電子正孔プラズマ (electron-hole plasma, EHP) になる。これは熱的なイオン化だが、励起子を解離させる方法はこれだけではない。励起子気体の密度を上げていけば、励起子のボーア半径内に他の荷電粒子が入り始め、クーロン力が遮蔽されてそのうち束縛が解けてしまう。この現象は一種の絶縁体・金属転移であり、励起子モット転移 (exciton Mott transition, EMT) と呼ばれている [1-4]。

励起子モット転移は、極低温における BEC-BCS クロスオーバーの問題とつながっている。励起子は近似的にボース粒子であるため、励起子気体を十分に冷やせば励起子のボース・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation, BEC) が起こると考えられている [5-7]。他方、高密度な電子正孔プラズマでは励起子が不安定化しているのだから、一見すると BEC のような凝縮現象は起こりそうにない。ところが、我々は超伝導体におけるクーパー不安定性を知っている。縮退した電子気体の中で、わずかでも電子間引力が働けば、低温でフェルミ面が不安定化して超伝導状態になることはよく知られている。これは電子同士が弱く束縛されたクーパー対を作り、協同的に系を安定化させることによるものだった。半導体中の電子正孔プラズマでは、たとえ遮蔽されているにしても電子正孔間のクーロン引力が残っているから、同じように電子と正孔からなる電子正孔クーパー対の凝縮を予想することができる。超伝導の基礎理論であるバーディーン・クーパー・シュリーファー (Bardeen-Cooper-Schrieffer, BCS) 理論 [8] の名を借りて、この状態は電子正孔 BCS 状態 (electron-hole BCS state) と呼ばれている [9, 10]。励起子 BEC と電子正孔 BCS 状態は、表に出るのがボース統計性かフェルミ統計性かという違いはあるものの、どちらも束縛された電子正孔対を作って凝縮している。そのため対密度に対して連続的に移り変わると予想されており、BEC-BCS クロスオーバーの名の下にまとめられている [11, 12]。以上で述べた電子正孔系の振る舞いを図 1.1 の相図にまとめた。

半導体における BEC-BCS クロスオーバーの研究はあまり進んでいない。その理由としては、光励起された電子正孔系の温度を十分に下げるのが難しかったことや、凝縮相を捉える観測手法が確立し

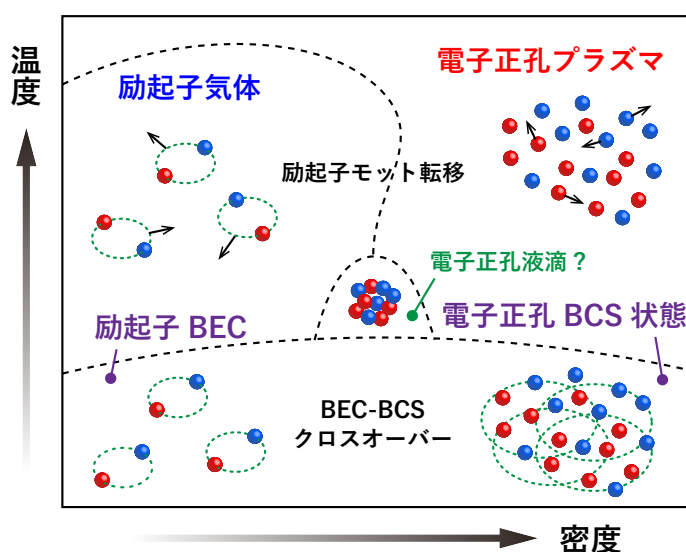


図 1.1 予想される電子正孔系の相図。

ていなかったことが挙げられる。例えば励起子 BEC に関しては、輸送測定や発光測定の結果を凝縮体の形成によって解釈した報告があるが、まだ決定的な証拠は得られていない [13–16]。一方の電子正孔 BCS 状態についても、発光測定の結果からその形成が議論されているものの、広い同意を得るには至っていない [17–22]。電子と正孔が空間的に隔てられた間接励起子 [23–26] や、励起子と共振器光子が強結合したキャビティポラリトン [27–31] といった人工的な系では既に BEC が確立されているが、理想的なバルク半導体における量子凝縮はまだ未解決の問題なのである。

半導体電子正孔系での研究が難航している間に、BEC-BCS クロスオーバーの概念は冷却原子系や励起子ポラリトン系で威力を発揮してきた。まず冷却原子系では、フェッシュバハ共鳴を用いて原子の相互作用長を操作することで、BEC-BCS クロスオーバー現象を実証することに成功している [32–35]。また励起子ポラリトン系では、高密度条件における発光の振る舞いが BCS 領域への転移と結びつけて論じられている [36–40]。この他にも、最近では鉄系超伝導体が BEC 的な強結合性を示す可能性が認識されて注目されるなど、BEC-BCS クロスオーバーの研究は活況を呈している [41, 42]。

さらに、当初の問題設定に近い励起子絶縁体 (excitonic insulator) についても、黒鉛 [43, 44]、 Ta_2NiSe_5 [45–48]、 $1T\text{-TiSe}_2$ [49–51] 等の候補物質が次々に調べられ、電子正孔相関による対凝縮が脚光を浴びるようになった。励起子絶縁体は電子正孔 BCS 状態と等価であるが、狭義にはエネルギー的に近接した電子バンドと正孔バンドが自発的に対形成することによって絶縁化した物質を指す [10]。このように、種々の対凝縮に対する理解が急速に深化してきたことを受けて、光励起された半導体中の電子正孔系についても量子凝縮相の実現が待たれるのである。

半導体電子正孔系における量子凝縮は電子正孔間の直接的なクーロン力によって駆動される。また、キャリア密度がほぼ固定されている励起子絶縁体と異なり、電子正孔系のキャリア密度は光強度によって操作することができる。したがって、クーロン相互作用する粒子系という最も基本的な多体系を調べる上で、電子正孔系は理想的とも言える場なのである。量子凝縮した電子正孔系の実現は、量子力学や統計力学における多体効果という基礎的な問題への理解を深める鍵になることが期待

される。また、量子凝縮相の探索は光デバイスの高機能化・新機能開拓という観点からも重要である。電子正孔 BCS 状態は大きな光学利得を持ち、超放射の源となることが議論されているからである [17–22]。量子凝縮を実現することができれば、それを新たな光源として利用する道が開かれる可能性がある。

さらに、電子正孔系自体の相図を決定するという問題からも、量子凝縮相の実現は待望されている。時間領域テラヘルツ分光法という比較的新しい実験技術を用いることによって、電子正孔系の研究は近年長足の進歩を遂げた。これにより、比較的温度が高いときの励起子モット転移がクロスオーバーとして振る舞う一方 [52,53]、低温では一次転移の兆候も現れるということが明らかになった [54,55]。後者の詳細はまだ解明されていないが、電子正孔クーパ対の前駆的な形成が示唆されていることもあり、励起子モット転移と BEC-BCS クロスオーバーの接続を明らかにすることが相図を完成させる上で重要な課題となっている。

1.2 本論文の目的と構成

本論文はレーザー光による電子正孔 BCS 状態の生成を検証し、光学的に電子正孔系の量子凝縮相に迫ることを目的としたものである。

直接遷移型半導体の場合、励起子 BEC や電子正孔 BCS 状態の秩序変数は巨視的な電気分極であり、光と直接結合している。したがって、コヒーレントなレーザー光を照射することで、外因的に電子正孔 BCS 状態を作り出せる可能性が早くから指摘されていた [56–60]。このとき対の重心運動量は 0 ではないため、自発的な凝縮相とは区別されるが、形式的には秩序変数に外場の寄与が加わるだけではほぼ等価である。そのようにして光誘起された凝縮状態は必ずしもすぐ消えるわけではなく、光パルスの透過後まで残る可能性も提案されている [61,62]。しかし、光を照射すると電子正孔系が高温となり、コヒーレントな応答が抑制される場合が多いためか、これまでは実験的な検証を欠いていた。本論文では、電子正孔対の基底状態である $1s$ 励起子を共鳴的に励起することによって、系に流入する余計な熱を抑えつつ、励起子が持つ大きな遷移双極子モーメントを利用することを狙う。

このように励起子を共鳴的に励起したときの応答はドレスト状態の形成と関係が深い。ドレスト状態は、離調があるときは吸収線のシフトとして観測され [63–67]、共鳴条件では吸収線の分裂として現れる [68–72]。これらは光シュタルク効果 (optical Stark effect) と総称されており、前者のシフトを特に光シュタルクシフト、後者の分裂をラビ分裂 (Rabi splitting) と呼ぶ。光シュタルクシフトが初め BCS 的な形式によって考察されたことからわかるように [64,65,67]、光シュタルク効果と光誘起された電子正孔 BCS 状態は理論的には等価と言ってよいものである。しかし、実験的には励起子モット転移が起こるような高密度領域まで光シュタルク効果の振る舞いを追求した例はなかった。本研究は、このような高密度励起下におけるドレスト状態の振る舞いを調べることを通じて、電子正孔 BCS 状態の可能性を探索する。

光誘起された電子正孔 BCS 状態を検証するにあたって、本論文では主に二つの実験手法を用いる。一つはポンプ・プローブ分光法であり、ポンプ光によって生成された電子正孔系の過渡吸収スペクトルをプローブ光によって測定する。光吸収は系の準位構造を反映するため、過渡的な状態を知る上で最も直接的な方法の一つである。もう一方の手法は四光波混合法であり、ポンプ光によって駆動された電子正孔系によるコヒーレントな非線形光学過程を観測する。純粋にコヒーレントな応答を抽出できるという点で、光駆動された状態の研究には有効な方法であると考えられるが、著者の知る限りこ

第 1 章 序論

れまでドレスト状態の研究に適用された例はない。そこで、本論文ではドレスト状態に対する分光法としての四光波混合法を確立するという事も併せて行う。全体としては、光励起によって電子正孔 BCS 状態が作られるかどうかを実験と理論の組み合わせによって検証し、それが光励起後まで残るかどうか調べることを目的とする。

本論文は次のように構成されている。第 2 章では、研究背景となる励起子及び電子正孔 BCS 状態について概説する。また、解釈に用いる理論的枠組みについても説明し、試料とした砒化ガリウムの物性をまとめる。第 3 章では具体的な試料の特性を述べたのち、実験に用いた諸分光法を解説する。第 4 章ではポンプ・プローブ分光法による実験結果を考察し、光強度の増大とともに励起子的なドレスト状態が BCS 的な状態に変化することを議論する。第 5 章では、四光波混合法がドレスト状態の観測に有効であることを確かめるために、離調の大きな場合の四光波混合を調べる。第 6 章では、光誘起された電子正孔 BCS 状態に対して四光波混合法を適用し、BCS 的なドレスト状態が放射の共鳴ピークとして現れることを考察する。第 7 章で以上の内容を総括し、今後の展望を述べて結びとする。

第 2 章

研究背景

本章では、本論文の背景となる基礎事項について解説する。まず半導体の光学応答を支配する励起子を導入し、次に主眼となる電子正孔 BCS 状態について説明する。続いて非線形光学応答を記述する理論的枠組みを紹介し、最後に試料として用いた GaAs の基礎物性をまとめておく。

2.1 励起子

まず励起子を記述するところから始めよう。簡単のために、価電子帯と伝導帯のスピン自由度を無視した 2 バンド模型を考える。このとき、半導体のバンド構造は次のハミルトニアンによって表される。

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(\epsilon_{e\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \epsilon_{h\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \right) \quad (2.1)$$

ここで $\epsilon_{e\mathbf{k}}$ と $\epsilon_{h\mathbf{k}}$ は電子と正孔のエネルギー分散関係を表し、 $a_{\mathbf{k}}$ と $b_{\mathbf{k}}$ はそれぞれの消滅演算子である。価電子帯と伝導帯を隔てるバンドギャップエネルギーは典型的に電子ボルト (eV) の領域にあり、温度に直すと 10^4 K のオーダーになるから、低温の半導体はほぼ基底状態にあるとみなしてよい。しかし、光励起などによってひとたび電荷キャリアが生成されると、その間のクーロン相互作用が無視できなくなる。これを記述するのは以下のハミルトニアンである。

$$\mathcal{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - 2a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}'}^\dagger b_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right) \quad (2.2)$$

ここで

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \frac{e^2}{\epsilon_b q^2} \quad (2.3)$$

は運動量空間におけるクーロンポテンシャル、 V は系の体積、 $e (< 0)$ は電子の電荷、 ϵ_b は試料の背景誘電率である。全ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C$ が電子正孔系の熱力学的性質を決定する [73]。

2.1.1 ワニエ方程式

さて、 \mathcal{H} は個数演算子

$$\mathcal{N}_e = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \quad \mathcal{N}_h = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \quad (2.4)$$

第 2 章 研究背景

と交換する。したがって多体電子正孔系のエネルギー固有状態として \mathcal{N}_e 及び \mathcal{N}_h との同時固有状態を選ぶことができる。例えば真空 $|0\rangle$ は $\mathcal{H} = 0$, $\mathcal{N}_{e,h} = 0$ という固有値を持つ。次に $\mathcal{N}_{e,h} = 1$ を満たすエネルギー固有状態 $|\psi\rangle$ を探してみよう。そのために

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\alpha\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}+\beta\mathbf{q}}^\dagger |0\rangle \quad (2.5)$$

とおく。ただし α, β は後の便宜上導入した定数であり、 $\alpha + \beta = 1$ を満たすものとする。(2.5) 式に対するシュレーディンガー方程式から、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\psi\rangle &= E|\psi\rangle \\ \Rightarrow [\epsilon_{e(\mathbf{k}+\alpha\mathbf{q})} + \epsilon_{h(-\mathbf{k}+\beta\mathbf{q})}] \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}') &= E\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

が得られる。簡単のために有効質量近似

$$\epsilon_{i\mathbf{k}} = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i} \quad (i = e, h) \quad (2.7)$$

を採用し、 $\alpha = m_e/(m_e + m_h)$ 、 $\beta = m_h/(m_e + m_h)$ と定義すると、(2.6) 式は

$$\left(E_g + \frac{\hbar^2 q^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r} \right) \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}') = E\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) \quad (2.8)$$

と書き直される。ただし E_g はバンドギャップエネルギー、 m_e と m_h は電子と正孔の有効質量、 $M = m_e + m_h$ は電子正孔対の重心質量、 $m_r = m_e m_h / M$ は換算質量である。(2.8) 式は水素原子のシュレーディンガー方程式と等価である。すなわち相対波数 \mathbf{k} についてフーリエ変換すれば

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_r} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b r} \right) \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \left(E - E_g - \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \right) \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

となり、クーロン相互作用する電子正孔対の問題になっていることがわかる。(2.8) 式または (2.9) 式をワニエ方程式 (Wannier equation) と呼び、これらから得られる電子正孔対の束縛状態を励起子 (exciton) と呼ぶ。その波動関数と固有エネルギーは重心波数 \mathbf{K} 、主量子数 n 、軌道量子数 l 、磁気量子数 m によってラベルされ、

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) = \frac{\delta_{\mathbf{q},\mathbf{K}}}{\sqrt{V}} \phi_{nlm}(\mathbf{k}), \quad E = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_b}{n^2} \quad (2.10)$$

のように書くことができる。ここで $\phi_{nlm}(\mathbf{k})$ は相対運動の波動関数であり、

$$E_b = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2}, \quad a_B = \frac{4\pi\epsilon_b \hbar^2}{m_r e^2} \quad (2.11)$$

は励起子束縛エネルギー及び励起子ボア半径である。 $n \in \mathbb{N}$ とすると束縛状態の解しか表せないが、 n を適当に虚数軸上へ拡張すれば連続帯 (continuum) と呼ばれるイオン化状態も含めることができる。

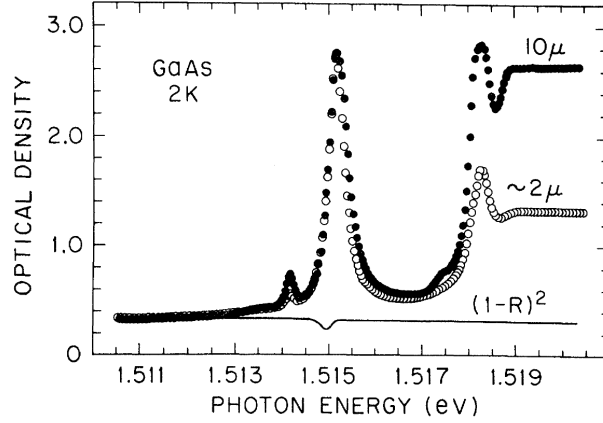


図 2.1 2 K におけるバルク GaAs の光学密度 [76]。試料の厚みは 10 μm 及び 2 μm 。American Physical Society の許可を得て掲載。

2.1.2 光学応答

励起子は半導体の光学応答を考える上での出発点となる。直接遷移型半導体の場合、バンド間の光学遷移は次の相互作用ハミルトニアンによって記述される。

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = - \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{d}_{\text{cv}} \cdot \mathbf{E}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + \text{h.c.} \quad (2.12)$$

ここで \mathbf{d}_{cv} は価電子帯と伝導帯間の遷移双極子モーメントであり、 $\mathbf{E}(t)$ は光の電場を表す。一般に遷移双極子モーメントは \mathbf{k} に依存するが、直接遷移型半導体ではほぼ定数とみなして差し支えない。また、通常光の運動量は電子系にとって十分小さいため、長波長近似を採用して空間的に一様な電場を仮定した。さて、(2.12) 式は $\mathcal{N}_{\text{e,h}}$ を 0 から 1 に増やすため、線形応答を考える際には上で述べた一励起子状態の知識があれば充分である。実際にフェルミの黄金律から感受率 $\chi(\omega)$ を求めると

$$\chi(\omega) = - \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_n \frac{|\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{e}|^2}{\hbar(\omega + i\gamma) - (E_g - E_b/n^2)} \quad (2.13)$$

が得られる [74]。ただし感受率は周波数空間における電場 $\mathbf{E}(\omega)$ と電気分極 $\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega)$ の比例係数を指し、 ϵ_0 は真空の誘電率である。また

$$\boldsymbol{\mu}_n = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{d}_{\text{cv}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{n00}(\mathbf{k}) \quad (2.14)$$

は ns 励起子の遷移双極子モーメント、 \mathbf{e} は電場の偏光ベクトルである。 γ は本来正の微小量であるが、有限値とすることで現象論的に線幅を導入することが多い。具体的に $|\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{e}|^2$ を求めて代入した表式もよく知られており、エリオットの式 (**Elliott formula**) と呼ばれている [73, 75]。

以上のように、直接遷移型半導体において ns 励起子は双極子許容な準位であり、中でも $1s$ 準位が最大の振動子強度を持つ。これは電子正孔間の重なりが大きいためである。2 K において実測されたバルク GaAs の光学密度を図 2.1 に示した [76]。1.515 eV 付近に位置する吸収ピークが $1s$ 励起子に対応し、1.518 eV 付近にあるのが $2s$ 励起子、1.519 eV 以上の平らな領域が連続帯である。このよう

に $1s$ 励起子は $2s$ 励起子と比べても顕著な光吸収を示すため、基底状態にある半導体の光学応答は $1s$ 励起子によって支配される。

したがって、線形応答に関する限りは、 $1s$ 励起子を二準位系として考えても大きな問題はない。このようなモデルは非線形応答を考える上でも有益な出発点になる。しかし、実際には励起子系の非線形応答は二準位模型で記述できない。根本的な問題は、励起子がボソンの励起であってフェルミオンの準位ではないことである。すなわち励起子の生成演算子

$$c_{\lambda}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{nlm}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\alpha\mathbf{q}}^{\dagger} b_{-\mathbf{k}+\beta\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad \lambda = (\mathbf{q}, nlm) \quad (2.15)$$

を定義すると、交換関係

$$[c_{\lambda}, c_{\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda, \lambda'} - O(na_{\text{B}}^3) \quad (2.16)$$

が成り立つことから、密度 n が小さい極限ではボソンとして振る舞うことがわかる [6]。ただ、理想的なボソンはいかなる非線形性も示さないから、現実の非線形応答を説明するためには調和振動子からのずれを考慮しなければならない。(2.16) 式右辺に見られる補正項はその一つである。次項で述べることも関連するが、励起子系の非線形応答は 2.3.2 節で定式化する。

2.1.3 励起子分子

既に見たように、 $\mathcal{N}_{e,h} = 1$ の状態すなわち一励起子状態は比較的簡単に求めることができた。しかし、 $\mathcal{N}_{e,h} = 2$ になると途端に難しくなる。電子と正孔が二個ずつ登場する四体問題となるためである。しかし定性的には、二つの水素原子が束縛して水素分子を作るように、二個の励起子も束縛状態を作りうると予想される。そのような束縛状態は実験的にも観測されており、**励起子分子 (excitonic molecule)** または **biexciton** と呼ばれている。励起子分子は、光学的には二光子吸収によって生成することができるほか、既に存在する励起子に電子正孔対を付加する過程の誘導吸収 (induced absorption) としても観測することができる。

励起子分子の束縛エネルギーは電子と正孔の質量比に依存するが、0 になることはないと考えられている*1。理論的計算によると、質量が同じ極限 (ポジトロニウム極限) から一方が重い極限 (水素極限) までで $0.03E_{\text{b}}$ から $0.3E_{\text{b}}$ までの開きがあり、典型的には $0.1E_{\text{b}}$ 程度とされる [7]。いずれにせよ励起子分子は励起子より不安定であり、高温や高密度では無視して構わない。

また、水素分子に結合性軌道と反結合性軌道があるように、励起子分子についても反結合性軌道を考えることができる。これは物理的には励起子間の斥力相互作用に対応し、実際の励起子は互いに離れ合うことによって安定化しようとする。したがって、二励起子状態は束縛された励起子分子と束縛されていない散乱状態に大別することができる。これらは励起子間相互作用としてまとめられ、前項で触れたような非線形応答の起源となる。

$\mathcal{N}_{e,h}$ をさらに増やしていくと、固有値問題を解くことはほぼ不可能になるが、密度が低く、温度がある程度高い場合には、 $\mathcal{N}_{e,h} > 1$ でも励起子間相互作用を無視することが許される。このとき系はほぼ自由な励起子が共存する系、すなわち励起子気体として振る舞う。このように粒子数が増えると重要になってくるのは $\mathcal{N}_{e,h}$ よりもむしろ密度であり、図 1.1 に示したような密度・温度相図が系の状態を一意に決定する。

*1 ただしパウリの排他律が働くため、基本的に同じスピンの電子対または正孔対を含む励起子分子を作ることはできない。

2.2 電子正孔 BCS 状態

さて、密度が高くなって平均粒子間距離が励起子ボア半径に近づくと、クーロン相互作用が遮蔽されて弱まり、もろもろの束縛状態の束縛が解ける。このとき系は電子と正孔が自由に動き回る電子正孔プラズマに変わる。励起子気体は絶縁的だが、電子正孔プラズマは金属的な電気伝導を示すので、密度の上昇によって引き起こされるこの転移を励起子モット転移と呼ぶ [1-4, 79-84]。

ただ、遮蔽されて弱くなるとはいえ電子正孔間の引力は残るから、電子正孔プラズマ中の電荷キャリアも完全に自由ではない。直感的には、運動する電子は近くの正孔に引き寄せられるため、実効的に重くなったように見えると考えられる。このような振る舞いは実験的にも確かめられており、モット転移直上でキャリアの質量増強が観測されている [54, 55]。詳細な起源はまだ明らかになっていないものの、こうした現象は電子正孔プラズマ中でも電子正孔間の対相関が残っていることに起因すると考えられている。

このように電子正孔間に引力が働く以上、金属におけるクーパー不安定性を思い出せば、十分低温においてはフェルミ面が不安定化し、対形成して凝縮するに至ると予想される。以下ではそのような対凝縮の理論的背景を説明する。

2.2.1 BCS 変分波動関数

まず、準熱平衡状態を考えるために、ユニタリー変換

$$U(t) = \exp\left(it \sum_{j=e,h} \mu_j \mathcal{N}_j / \hbar\right) \quad (2.17)$$

を導入する。ここで $\mathcal{N}_{e,h}$ は (2.4) 式で定義した個数演算子、 $\mu_{e,h}$ は電子および正孔の化学ポテンシャルである。この変換により、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}} &= U\mathcal{H}U^\dagger + i\hbar \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right) U^\dagger \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C - \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E} e^{i\mu t/\hbar}\right) a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger + \text{h.c.} \right] - \sum_{j=e,h} \mu_j \mathcal{N}_j \end{aligned} \quad (2.18)$$

と書き直される。ただし $\mu = \mu_e + \mu_h$ とおいた。(2.18) 式が時間に依存しなければ、準熱平衡状態を考えることができる。これは $\mathbf{E} = 0$ であるか、または回転波近似が成り立ち $\mathbf{E} = \bar{\mathbf{E}}_0 e^{-i\mu t/\hbar}$ と書ける場合である。以下ではこのような場合に限って話を進める。

出発点として、励起された電子と正孔がフェルミ縮退しているとしよう。これはモット密度を超えた高密度領域で比較的低温なら妥当な仮定である。しかし電子と正孔の間には引力が働くから、そのような電子正孔気体は真の基底状態ではない。これは超伝導におけるクーパー不安定性と同様の帰結であり [8]、十分低温になればフェルミ面が不安定化して量子凝縮が起こるはずである。そこで、BCS 型の変分波動関数

$$|\Psi\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger\right) |0\rangle \quad (2.19)$$

を考えてみよう [10, 11]。係数は $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ を満たすものとする。このときエネルギー期待値は

$$F_0 = \langle \bar{\mathcal{H}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{e\mathbf{k}} + \epsilon_{h(-\mathbf{k})} - \mu) v_{\mathbf{k}}^2 - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} (v_{\mathbf{k}}^2 v_{\mathbf{k}'}^2 + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}) - 2 \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{d}_{cv} \cdot \bar{\mathbf{E}}_0) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \quad (2.20)$$

と計算される。ただし $\mathbf{d}_{cv} \cdot \bar{\mathbf{E}}_0 \in \mathbb{R}$ となるように電場の位相を選んだ。停留条件 $\partial F_0 / \partial v_{\mathbf{k}} = 0$ から

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} - (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) \Delta_{\mathbf{k}} = 0 \quad (2.21)$$

が得られる。ここで

$$2\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{e\mathbf{k}} + \epsilon_{h(-\mathbf{k})} - \mu - 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}^2 \quad (2.22)$$

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \mathbf{d}_{cv} \cdot \bar{\mathbf{E}}_0 + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.23)$$

と定義した。(2.21) 式から得られる解

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad 2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}, \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2} \quad (2.24)$$

を (2.22)、(2.23) 式に代入すれば、 $\xi_{\mathbf{k}}$ と $\Delta_{\mathbf{k}}$ に関する自己無撞着方程式が得られる。ただし、これだけでは $\mu_{e,h}$ が定まらない。(2.20) 式は μ の関数だから、実際には μ を決めれば十分であり、そのために拘束条件

$$n = -\frac{1}{V} \frac{\partial F_0}{\partial \mu} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \quad (2.25)$$

が課される。ここで $n = \langle \mathcal{N}_e \rangle / V = \langle \mathcal{N}_h \rangle / V$ は電子正孔対密度である。結局、与えられた n に対して $\xi_{\mathbf{k}}$ 、 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 、 μ を決める連立方程式が (2.22)-(2.25) 式によって与えられる。

通常は $\bar{\mathbf{E}}_0 = 0$ における解を電子正孔 BCS 状態と呼ぶ。このときの (2.23) 式が BCS 理論におけるギャップ方程式と等価になるためである。ただ、超伝導と違ってクーパー対が電荷中性のため、電気伝導は示さない。この観点から、電子正孔クーパー対を励起子に見立てて電子正孔 BCS 状態を励起子絶縁体 (**excitonic insulator**) と呼ぶこともある。これはもともと電子正孔相関によって絶縁化した物質に与えられた名称だが [10]、形式的には光励起された半導体における電子正孔 BCS 状態と等価である。

また、光電場 $\bar{\mathbf{E}}_0 \neq 0$ が BCS 的な状態の源になるということも (2.23) 式から見て取れる。このように秩序変数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ と直接結合した外場が存在するという点が超伝導体との著しい相違である。半導体におけるこの特殊性は光による秩序変数の増強という観点から興味を持たれ [56, 57]、光シュタルク効果 [64, 65] や光双安定性 [59, 60] の理論としても活発に調べられた。ただし、光シュタルク効果の場合 [67] を除いて実験的な検証が進んでいるとは言いがたい。離調を取り仮想励起しか起こさない光シュタルク効果の場合と違い、実励起が起きる状況ではコヒーレントな応答が散乱や熱化などの複雑な過程に埋もれやすいからである。

なお、上の議論では遮蔽を無視したが、実際には励起されたキャリアがクーロン相互作用を遮蔽する。このときの誘電関数は一般に周波数に依存するが、遮蔽されたクーロンポテンシャルを静的な関数形 $V_{\mathbf{q}}^s$ に落とし込んで近似することも多い。この場合は基本的に

$$V_{\mathbf{q}} \rightarrow V_{\mathbf{q}}^s \quad (2.26)$$

と置き換えればよいが、一つだけ追加の補正が必要となる。遮蔽は荷電粒子が周囲の電荷分布を再構成して自ら安定化することにより生じるため、その安定化エネルギーも考慮しておかなければならないのである。この結果、一粒子エネルギー (2.7) が

$$\epsilon_{i\mathbf{k}} \rightarrow \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (V_{\mathbf{q}} - V_{\mathbf{q}}^s) \quad (2.27)$$

と修正される。それ以外は上記の計算を辿ればよい。(2.27) 式右辺の最終項はクーロン孔 (Coulomb hole) 自己エネルギーと呼ばれる [85]。

2.2.2 BEC-BCS クロスオーバー

さて、前項ではフェルミ縮退した電子正孔気体を出発点としたが、(2.22)-(2.25) 式自体は密度によらず解くことができる。では、フェルミ縮退が起こらないような低密度極限において電子正孔 BCS 状態はどのような状態になるのだろうか。まず、(2.25) 式の密度 n が十分小さいことから $v_{\mathbf{k}} \ll 1$ が要請される。そこで、(2.23) 式を $v_{\mathbf{k}}$ について線形化しよう。すると

$$(\epsilon_{e\mathbf{k}} + \epsilon_{h(-\mathbf{k})} - \mu) v_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} = \mathbf{d}_{cv} \cdot \bar{\mathbf{E}}_0 \quad (2.28)$$

が得られる。 $\bar{\mathbf{E}}_0 = 0$ とすると、これは μ をエネルギー固有値とするワニエ方程式 (2.8) に等しい。つまり

$$\mu = E_g - E_b, \quad v_{\mathbf{k}} = \sqrt{n} \phi_{\mathbf{k}} \quad (2.29)$$

という解を持つ [6, 11, 86]。ただし

$$\phi_{\mathbf{k}} = \frac{8\sqrt{\pi} a_B^3}{(1 + a_B^2 k^2)^2} \quad (2.30)$$

は $1s$ 励起子の波動関数である。このとき、BCS 変分波動関数 (2.19) は

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &\simeq \prod_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{n\phi_{\mathbf{k}}^2}{2} + \sqrt{n}\phi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger \right) |0\rangle \\ &\simeq e^{-N/2 + \sqrt{N} c^\dagger} |0\rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

と書き換えられる。ここで $N = nV$ は電子正孔対の個数、

$$c^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger \quad (2.32)$$

は (2.15) 式で導入した $1s$ 励起子の生成演算子である。(2.31) 式は $1s$ 励起子のコヒーレント状態に他ならない [87]。同時にこれは励起子のボース・アインシュタイン凝縮 (**Bose-Einstein condensation, BEC**) をも意味している。なぜなら BEC においては全ての励起子が同じ位相を持ち、したがって大きな個数揺らぎを示すコヒーレント状態の形を取るはずだからである [11]。

以上により、低密度極限では (2.22)-(2.25) 式が励起子 BEC に帰着することがわかった。一方、高密度領域では電子正孔 BCS 状態が得られることを既に見ている。よってこれら二つの量子凝縮相は共通の波動関数 (2.19) を介して連続的に移行すると考えられる。そこで、この移り変わりを

BEC-BCS クロスオーバーと呼ぶ [88, 89]。BEC はボース粒子の統計性、BCS 状態はフェルミ粒子の統計性に起因する凝縮相だから、見かけの性格はだいぶ異なるが、定性的にはどちらも電子と正孔が対を作って凝縮しているのであって、その束縛が強いかわい（励起子か電子正孔クーバー対か）という違いしかない。よって、それらが連続的につながるのは自然なことである。

ただ、ここで調べたのは絶対零度における量子凝縮相であった。粒子の統計性を問題にするなら、むしろ有限温度における凝縮相の振る舞い、特に転移温度 T_c の密度依存性を調べるべきである。一つの方法は、超伝導の BCS 理論を参考にして準粒子の熱的分布を取り入れることである。そのために、まず生成消滅演算子

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & -v_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

で記述される準粒子に対して BCS 状態 (2.19) が真空になっていることに注意する。すなわち

$$\alpha_{\mathbf{k}}|\Psi\rangle = \beta_{-\mathbf{k}}|\Psi\rangle = 0 \quad (2.34)$$

が成り立つから、一粒子励起状態として

$$|\Psi'\rangle = \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger|\Psi\rangle \text{ または } \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger|\Psi\rangle \quad (2.35)$$

を考えるのが自然である。これらはいずれも

$$\langle\Psi'|\hat{\mathcal{H}}|\Psi'\rangle - F_0 = E_{\mathbf{k}} \quad (2.36)$$

を満たすので、 $E_{\mathbf{k}}$ は一粒子励起のエネルギー分散関係と解釈される。この励起はボゴリューボフ (Bogoliubov) 準粒子 [56, 57] またはガリツキー・エレシン (Galitskii-Elesin) 準粒子 [90, 91] と呼ばれる。これら準粒子の熱分布を考慮すると、ギャップ方程式 (2.23) に修正が加わり、したがって $E_{\mathbf{k}}$ 自身も変化する。このようにして修正された自己無撞着方程式を解き、 $\Delta_{\mathbf{k}} \neq 0$ の解が出現する温度を T_c とすれば、転移温度の密度依存性が求められる。この方法は平均場近似によってハミルトニアンを直接対角化するのと等価である [56]。

もっとも、これらの手法は BCS 領域ではうまくいくが、BEC 領域の T_c を記述することができない。それは電子正孔対の重心運動を無視しているためである。BEC は粒子の熱運動が凍結していくことだから、有限温度では重心運動との関係こそが重要となる。この効果は秩序変数の揺らぎを考えれば取り入れることができる [12]。具体的には、ファインマンダイアグラムやハバード・ストラトノビッチ変換を用いてガウシアン揺らぎの寄与を入れたグラントポテンシャルを求め、ギャップ方程式 (2.23) や粒子数方程式 (2.25) を修正する。その結果、例えば密度 n はフェルミオンの寄与とボソンの寄与が足し合わさったものとなり、両極限におけるフェルミ統計性とボース統計性を内挿した振る舞いが得られる。

短距離相互作用する粒子系の転移温度を計算した例を図 2.2 に示す [35, 92, 93]。 k_F はフェルミ波数、 E_F はフェルミエネルギーの意味を持つ。密度を固定すると、これは相互作用長 a 、温度 T に対する相図となる。 $a < 0$ の領域は結合が弱く、凝縮は BCS 状態の形を取る。実際、このときの転移温度 T_c は BCS 理論から予想される転移温度 T^* に近い。一方 $a > 0$ の領域は結合が強く、凝縮は BEC の形を取る。このときの転移温度は定数 $T_c = 0.218E_F$ となる。このように、揺らぎを取り入れた理論は BEC 側と BCS 側を連続的につないだものとなっている。揺らぎの代わりに T 行列を考えることでより精密に多体効果を扱う理論も構築されているが、転移温度はあまり修正されない [94, 95]。

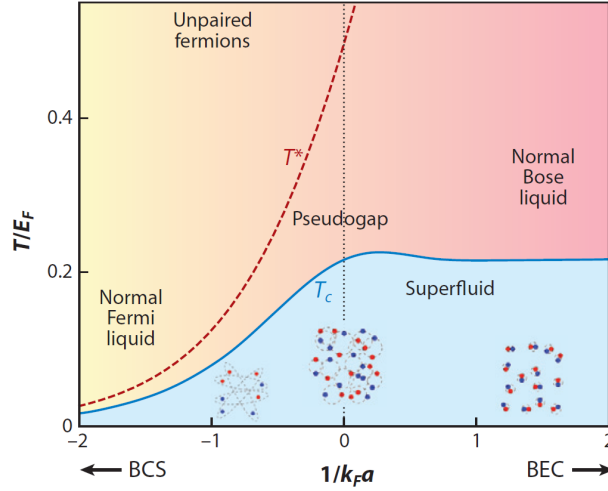


図 2.2 短距離相互作用する粒子系のグローバル相図 [35]。 k_F はフェルミ波数、 E_F はフェルミエネルギー、 a は相互作用長、 T は温度を表す。 T_c が量子凝縮の転移温度。 T^* は BCS 理論から予想される転移温度で、クーパー対が破壊される温度に対応する。Annual Reviews の許可を得て掲載。

また短距離相互作用を長距離相互作用に変えて電子正孔系を扱った研究もあり、定性的にはよく似た相図が得られている [96]。

2.2.3 実験的観測の試み

電子正孔 BCS 状態を特徴づけるのは、微視的分極

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}} &\equiv \langle b_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \rangle \\ &= \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} e^{-i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (2.37)$$

が値を持つことである。したがって $P_{\mathbf{k}}$ を電子正孔 BCS 状態の秩序変数とみなしてもよい。ただ、 $P_{\mathbf{k}}$ は巨視的電気分極

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \mathbf{d}_{cv}^* \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} + \text{c.c.} \quad (2.38)$$

を生み出すから、不可避免的に光を放射する [97]。レーザー光を照射してこの状態を誘起した場合には、それでも入射電場 $\bar{\mathbf{E}}_0$ が補正されるに過ぎないが、自発的に電子正孔 BCS 状態を形成した場合には、コヒーレントな光を放射しながら緩和していく可能性がある。実際、文献 [18–21] は超放射の観測をもって電子正孔 BCS 状態の根拠としている。また、文献 [98] も新たな発光ピークの成長を電子正孔クーパー対形成の前駆現象と解釈した。このように、発光の振る舞いから電子正孔 BCS 状態の形成が議論されてはいるが、発光特性だけでは情報量がやや少なく、学界の同意を得るには至っていない。

電子正孔 BCS 状態は、むしろ吸収スペクトルに特異な構造を示すことが予想されている。BCS 理論に基づき、絶対零度における量子凝縮相の吸収スペクトルを計算した例を図 2.3 に示す [99, 100]。最も左側の線は基底状態の応答に対応し、 $1s$ 励起子の吸収線と連続吸収帯を示している。有限の対密度を導入して BEC 領域に入ると励起子吸収線がブルーシフトしていくが、これは励起子間相互作用

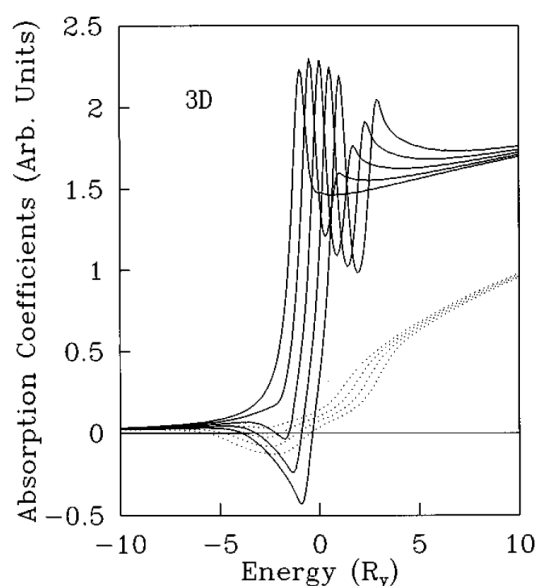


図 2.3 絶対零度で計算された量子凝縮相の吸収スペクトル [99]。吸収ピークがブルーシフトするに従って密度が増えており、最も左側の線が密度 0 に対応する。破線はクーロン力を無視した場合。American Physical Society より許可を得て掲載。

用の影響である。高密度化して BCS 領域に入ると、ブルーシフトした吸収線の位置が当初のバンドギャップエネルギーを超えるだけでなく、その高エネルギー側に二つ目の吸収ピークが現れ、低エネルギー側には光学利得が現れる（図中最も右側の線）。これは他では見られない構造であるため、過渡吸収測定は電子正孔 BCS 状態に対して敏感であると期待される。

このような吸収スペクトルの構造は集団励起という観点からも興味深い。一般に連続的対称性が自発的に破れると、南部・ゴールドストーンモード (Nambu-Goldstone mode) という低エネルギーの集団励起が生じる [101–103]。連続的対称性を位相の回転で表せば、これは位相が変動するモード、すなわち位相モードに対応する。一方、位相の自由度には振幅の自由度が付随するため、加えて振幅モードが出現する場合がある。位相を変えるには無限小のエネルギーがあればよい（より正確には、エネルギーが化学ポテンシャルに等しい）のに対して、振幅は系の状態を変えなければ変化しないため、振幅モードは有限のエネルギーを持つ（より正確には、エネルギーが化学ポテンシャルから離れている）。実は、図 2.3 でブルーシフトしていく吸収線は南部・ゴールドストーンモードに対応し、新たに出現する吸収ピークと利得ピークは振幅モードに対応している [104–106]。振幅モードは最近超伝導体で調べられて注目を集めており [107–110]、電子正孔系でも同様の現象が観測されるかどうかは面白い問題である。

なお、バンド間ではなくバンド内の光応答で見ると、励起子 BEC も電子正孔 BCS 状態も励起子気体と同じ絶縁相であるために、はっきりと区別がつかない可能性がある [111]。テラヘルツ分光法はバンド内の光応答を観測するものであり、励起子モット転移の研究には強力であったが、BEC-BCS クロスオーバーの研究には適していないかもしれない。バンド間の光応答を調べた方がより確実に量子凝縮相を検出できると考えられる。

さて、実は自発的な量子凝縮相は双極子許容な電子正孔対ではなく、双極子禁制な電子正孔対を使って起こるといふ提案もなされている [112, 113]。これは電磁場との結合を加味すると、後者のエ

エネルギーがやや安定になるためである。この場合、 $\mathbf{d}_{cv} = 0$ より (2.38) 式の電気分極は 0 となり、凝縮体からの発光は抑制される。しかし図 2.3 のような吸収スペクトルの振る舞いはほぼ変わらないと予想されるため、やはりバンド間遷移の分光は量子凝縮相を捉える有力な方法になっていると考えられる。

2.3 非線形光学応答の理論

本研究は光学的な手法によって電子正孔 BCS 状態に迫ろうとするものである。そこで、本節では実験結果の解釈やシミュレーションに用いる非線形光学応答の理論を紹介する。

2.3.1 二準位模型

最も簡単なのは、線形応答で卓越している $1s$ 励起子の吸収線を二準位系とみなす模型である。この場合、有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{\epsilon}{2} (e^\dagger e - g^\dagger g) - (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E}) e^\dagger g - (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E})^* g^\dagger e \quad (2.39)$$

と書かれる。ここで g^\dagger 、 e^\dagger はそれぞれ基底状態と励起状態の電子を生成する演算子、 ϵ は遷移エネルギーで、今の場合は励起子のエネルギーに相当する。このハミルトニアンから運動方程式を求めると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p = \epsilon p - (1 - 2n) \mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p \Big|_{\text{relax}} \quad (2.40)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} n = (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E})^* p - (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E}) p^* + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} n \Big|_{\text{relax}} \quad (2.41)$$

が得られる。ただし変数

$$p = \langle g^\dagger e \rangle, \quad n = \langle e^\dagger e \rangle = 1 - \langle g^\dagger g \rangle \quad (2.42)$$

を導入し、添え字 relax でラベルされた緩和項を導入した。二準位系の有効密度を $v^{-1} = (\pi a_B)^{-3}$ に設定すれば、電気分極

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v} \mathbf{d}_{cv}^* p + \text{c.c.} \quad (2.43)$$

から $1s$ 励起子の線形応答 (2.13) を再現することができる。

二準系は基礎的かつ簡単な模型だから、非線形応答を考察する出発点として有意義であるが、正確な解釈のためには不十分である。特に電子正孔間のクーロン引力を取り入れなければ正しく励起子を記述したことにならず、BCS 的な相関も記述できない。そこで、次は既に導入した電子正孔描像で光学応答を考える。

2.3.2 半導体ブロッホ方程式

(2.1)、(2.2)、(2.12) 式のハミルトニアンを使ってハイゼンベルク方程式を立てると、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}} &= (\epsilon_{e\mathbf{k}} + \epsilon_{h(-\mathbf{k})}) P_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}'} - (1 - n_{e\mathbf{k}} - n_{h(-\mathbf{k})}) \mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E} \\ &\quad - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle b_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + b_{-\mathbf{k}'}^\dagger b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} \right. \\ &\quad \left. - b_{-\mathbf{k}'}^\dagger b_{-\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} n_{e\mathbf{k}} &= (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E})^* P_{\mathbf{k}} - (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E}) P_{\mathbf{k}}^* \\ &\quad + \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right. \\ &\quad \left. + a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} n_{h(-\mathbf{k})} &= (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E})^* P_{\mathbf{k}} - (\mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E}) P_{\mathbf{k}}^* \\ &\quad + \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}'} b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}} - b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}'+\mathbf{q}} b_{-\mathbf{k}'}^\dagger b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \right. \\ &\quad \left. + a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger b_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} - a_{\mathbf{k}'}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.46)$$

が得られる。ここで

$$P_{\mathbf{k}} = \langle b_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \rangle, \quad n_{e\mathbf{k}} = \langle a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \rangle, \quad n_{h(-\mathbf{k})} = \langle b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (2.47)$$

と定義した。 $P_{\mathbf{k}}$ は微視的分極 (microscopic polarization) または単に分極と呼ばれ、 $n_{i\mathbf{k}}$ は電子と正孔の分布 (population) である。(2.44)-(2.46) 式は一体密度行列*2に対する運動方程式だが、いずれも右辺は二体密度行列を含んでいる。仮に後者に対する運動方程式を立てれば、そこには三体密度行列が現れるだろう。このように、相互作用する粒子系の運動方程式が閉じないことは多体系の階層問題 (hierarchy problem) と呼ばれ、古くから理論物理学の課題となってきた。これを平均場近似によって処理するのが半導体ブロッホ方程式 (semiconductor Bloch equations, SBE) である。例えば $\langle b_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger \rangle \simeq \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}} n_{e\mathbf{k}'}$ 等と近似することにより、(2.44)-(2.46) 式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} - (1 - n_{e\mathbf{k}} - n_{h(-\mathbf{k})}) \hbar \Omega_{\mathbf{k}} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}} \Big|_{\text{scat}} \quad (2.48)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} n_{e\mathbf{k}} = \Omega_{\mathbf{k}}^* P_{\mathbf{k}} - P_{\mathbf{k}}^* \Omega_{\mathbf{k}} + i \frac{\partial}{\partial t} n_{e\mathbf{k}} \Big|_{\text{scat}} \quad (2.49)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} n_{h(-\mathbf{k})} = \Omega_{\mathbf{k}}^* P_{\mathbf{k}} - P_{\mathbf{k}}^* \Omega_{\mathbf{k}} + i \frac{\partial}{\partial t} n_{h(-\mathbf{k})} \Big|_{\text{scat}} \quad (2.50)$$

と書き直される。ここで

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{e\mathbf{k}} + \epsilon_{h(-\mathbf{k})} - \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} (n_{e\mathbf{k}'} + n_{h(-\mathbf{k}')}) \quad (2.51)$$

$$\hbar \Omega_{\mathbf{k}} = \mathbf{d}_{cv} \cdot \mathbf{E} + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}'} \quad (2.52)$$

*2 ここでは文献 [114] に倣い、 $2n$ 個の生成消滅演算子の積の期待値を n 体密度行列と呼ぶ。

と定義したほか、添え字 *scat* でラベルされた散乱項 (scattering terms) を導入した。揺らぎの効果
を散乱項に押し込めたと考えれば、形式的に (2.48)、(2.49) 式は厳密である。しかし実際には何らか
の近似によってこれらを簡単化することが多い。最も簡単なのは、いくつかの緩和定数を導入して

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k}} \right|_{\text{scat}} = -\frac{P_{\mathbf{k}}}{T_2}, \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} n_{i\mathbf{k}} \right|_{\text{scat}} = -\frac{n_{i\mathbf{k}}}{\tau} - \frac{n_{i\mathbf{k}} - f_{i\mathbf{k}}}{T_1} \quad (i = e, h) \quad (2.53)$$

とするモデルである。 T_2 は位相緩和時間 (dephasing time)、 τ は発光再結合等による励起キャリア
の寿命、また $f_{i\mathbf{k}}$ は $n_{i\mathbf{k}}$ が近づくべきフェルミ分布関数を表し、 T_1 は散乱時間と解される。緩和定数
に励起密度依存性を持たせるなどの拡張もできるが、いずれにせよ $P_{\mathbf{k}}$ と $n_{i\mathbf{k}}$ に対して運動方程式は
閉じる。これらの時間発展がわかれば、電気分極

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{d}_{cv}^* P_{\mathbf{k}} + \text{c.c.} \quad (2.54)$$

および励起された対密度

$$n = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{e\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{h\mathbf{k}} \quad (2.55)$$

を計算することができる。

$T_2^{-1} = \gamma$ とおくと、SBE は (2.13) 式を再現する [115]。言い換えれば平均場近似は線形応答に関し
て厳密である。しかし SBE の最大の利点是非摂動論的な領域まで扱えることであろう。(2.48)-(2.50)
式は外場に対する摂動展開を含まないため、形式的には何次までの応答でも記述できる。実際、非線
形性の大きな高密度領域に入れば、励起子や励起子分子の相関はあまり重要ではなくなり、一体密度
行列による記述がよい近似になると考えられる。また、既にキャリアが存在する状態 $n_{i\mathbf{k}} = f_{i\mathbf{k}} \neq 0$
から出発することで、励起された半導体の光学応答を考えることもできる。例えば半導体レーザーの
理論ではこのようなモデルが使われた [116–118]。BCS 理論は平均場近似と相性がよいため、電子正
孔 BCS 状態も SBE と等価な枠組みで議論されることが多い [59, 60]。

一方で SBE の最大の欠点は、三次の非線形応答を正しく記述できないことであろう。半導体に光
子が二個入ってくれば二励起子状態を作れるが、平均場近似は励起子分子の存在を無視するから、既
に最低次の非線形応答において SBE は破綻する。この問題を回避するために考案されたのが次に述
べる手法である。

2.3.3 弱く相互作用するボソン模型

微視的な立場からは、(2.44)-(2.46) 式右辺の評価を改善すれば、非線形応答をより正しく扱えると
考えられる。そのためには二体密度行列の運動方程式を解かなければならないが、高次の相関と結び
ついているため厳密に計算することは不可能であった。しかし、実は外場に対する次数を制限すれば
閉じた方程式系を得ることができる。例えば三次の非線形応答を考える場合、電場について四次以上
になる量は 0 とみなしてよく、結果として高次の相関関数は考える必要がなくなる。そのため無限個
の連立方程式が途中で打ち切られる。このようにして非線形応答を考える方法をダイナミクスに制御
された打ち切り方式 (**Dynamics-controlled truncation scheme, DCTS**) と呼ぶ [119, 120]。
ただ、実際に二体密度行列の運動方程式を解くのは難しいため、励起状態の中でも重要なもの、例え
ば $1s$ 励起子や励起子分子など、少数の準位のみ取り込む手法が考案された [121–123]。

第2章 研究背景

一方、電子正孔描像のハミルトニアンから出発するのではなく、初めから励起子を基底として有効モデルを構築する考え方もある。この場合は光学遷移の非調和性を少数のパラメーターによって表すことになり、やや現象論に傾く半面、計算結果と物理的起源の対応がわかりやすい。このように励起子描像で非線形応答を考える方法を弱く相互作用するボソン模型 (**Weakly interacting boson model, WIBM**) と呼ぶ [124–128]。この方法は、実は $1s$ 励起子や励起子分子などの限られた準位の振る舞いに注目する限り、DCTS とほぼ等価になることがわかっている [128]。電子正孔描像のハミルトニアンは確井変換 (Usui transformation) などによって励起子描像に書き直せるから [129–136]、これは半ば当然のことでもある。ただ、WIBM の利点は非調和性のパラメーターを現象論的に選べることであろう。電子正孔描像から出発した場合、近似の程度によって非調和性の評価がやや変わるといことが問題になっていたが [136]、WIBM はその煩雑さから解放されていると言える。そこで、以下では見通しのよい WIBM に従って三次の非線形応答を定式化する。

まずはボソンとしての励起子に着目し、一体のハミルトニアン

$$H_X = \sum_{\sigma} \epsilon_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \quad (2.56)$$

を導入する。ここで c_{σ}^{\dagger} (c_{σ}) は $1s$ 励起子の生成 (消滅) 演算子であり、交換関係 $[c_{\sigma}, c_{\sigma'}^{\dagger}] = \delta_{\sigma, \sigma'}$ に従う。また添え字 σ は励起子の種類を表し、 ϵ_{σ} はその固有エネルギーである。ここでは同種励起子を念頭に置き、励起子の種類をスピン $\sigma = \pm$ で代表させるが、異種励起子を含む系に拡張するのは容易である。さて、二体の励起子状態まで考えると励起子間相互作用を取り入れなければならない、

$$H_{XX} = \frac{v}{V} \left(\frac{R}{2} \sum_{\sigma} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} c_{\sigma} + W c_{+}^{\dagger} c_{-}^{\dagger} c_{-} c_{+} \right) \quad (2.57)$$

という項がハミルトニアンに追加される。ここで $v = \pi a_B^3$ は励起子の体積、 R は同スピン励起子間の相互作用エネルギー、 W は逆スピン励起子間の相互作用エネルギーである。ここまでの定式化では二励起子状態が $(1/\sqrt{2})c_{+}^{\dagger}c_{+}^{\dagger}|0\rangle$ 等の波動関数で表される。しかし励起子分子が存在する場合、その波動関数は $c_{+}^{\dagger}c_{-}^{\dagger}|0\rangle$ という形で書けない。したがって、新たに励起子分子の生成演算子 d^{\dagger} を導入して

$$H_B = \epsilon_B d^{\dagger} d, \quad H_{XB} = \sqrt{\frac{v}{V}} K \left(c_{+}^{\dagger} c_{-}^{\dagger} d + d^{\dagger} c_{-} c_{+} \right) \quad (2.58)$$

という項を追加する必要がある。このうち H_B は励起子分子の固有エネルギー ϵ_B を与え、 H_{XB} は励起子のペアが励起子分子に転換する過程 (およびその逆) を表している。以上で励起準位の構造は取り込めたので、最後に光との相互作用

$$H_{\text{int}} = -\sqrt{\frac{V}{v}} \sum_{\sigma} (\mathbf{d}_{\sigma} \cdot \mathbf{E}) c_{\sigma}^{\dagger} \left(1 - \frac{v}{V} \nu c_{\sigma}^{\dagger} c_{\sigma} \right) + \text{h.c.} \quad (2.59)$$

を取り入れる。ここで \mathbf{d}_{σ} はバンド間遷移双極子モーメント、 ν は位相空間充填効果 (phase space filling effect) を表すパラメーターである*3。結局、WIBM の全ハミルトニアンは

$$H = H_X + H_{XX} + H_B + H_{XB} + H_{\text{int}} \quad (2.60)$$

と与えられる [128, 137, 138]。

*3 $1s$ 励起子自身の遷移双極子モーメントは $\boldsymbol{\mu}_{\sigma} = \sqrt{V/v} \mathbf{d}_{\sigma}$ となり、(2.14) 式の定義と整合する。

今興味があるのは三次までの非線形応答である。そこで励起子および励起子分子の分極

$$p_\sigma = \sqrt{\frac{v}{V}} \left\langle c_\sigma - \frac{v}{V} \nu c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\sigma \right\rangle, \quad B = \sqrt{\frac{v}{V}} \langle d \rangle \quad (2.61)$$

を導入し、ハイゼンベルク方程式を立てると、電場の三次までで

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} p_\pm = (\epsilon_\pm + R|p_\pm|^2 + W|p_\mp|^2) p_\pm + K p_\mp^* B - (\mathbf{d}_\pm \cdot \mathbf{E}) (1 - 4\nu|p_\pm|^2) \quad (2.62)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} B = \epsilon_B B + K p_+ p_- \quad (2.63)$$

が得られる。ただし複合同順である。(2.62)、(2.63) 式は $\langle c_\sigma^\dagger c_\sigma c_\sigma \rangle \simeq \langle c_\sigma^\dagger \rangle \langle c_\sigma \rangle \langle c_\sigma \rangle$ 等の近似を用いているため、厳密には緩和がない場合（コヒーレント極限）でしか成り立たない。しかし、入射光のパルス幅が緩和時間より短い場合や、実励起が無視できる非共鳴励起条件においては、単に $\epsilon_\sigma \rightarrow \epsilon_\sigma - i\hbar\gamma_\sigma$ 、 $\epsilon_B \rightarrow \epsilon_B - i\hbar\gamma_B$ と置き換えて緩和を取り入れることが許される。このとき R や W にも虚部を入れることで、励起に誘起された緩和（excitation-induced dephasing）も考慮できる。最終的に、電気分極は

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v} \sum_\sigma \mathbf{d}_\sigma^* p_\sigma + \text{c.c.} \quad (2.64)$$

から計算される。

SBE から得られる方程式と (2.62)、(2.63) 式を等置すると

$$R = \frac{26E_b}{3}, \quad W = 0, \quad \nu = \frac{7}{4} \quad (2.65)$$

が得られる [65, 73, 122, 123]。WIBM においてもこのセットを一つの出発点としてよいであろう。しかし K は励起子分子波動関数の詳細に依存するため簡単には決まらない*4。結局のところ、これらのパラメーターを自由に選ぶ余地を残すのが WIBM の考え方である。

WIBM は励起子が持つ非調和性を全て取り入れているから、低次の応答を考察するのに適している。一方、非摂動論的な領域は SBE でなければ扱えない。このように SBE と WIBM は相補的な理論になっていると言える。しかし、SBE もあくまで近似的な枠組みであって、高次の応答を厳密に記述できるわけではない。そのためモデルとしての妥当性には常に注意を払っておく必要がある。

2.3.4 光の伝播

さて、ここまでの議論は長波長近似を採用していた。電子系にとってはそれで事足りるとしても、我々が直接検出するのは試料内部を伝播した光だから、電場の波数ベクトルも適当に考慮しておかなければならない。以下では SBE の場合を例に取ってその方法を議論する。

長波長近似の意味するところは、電子から見て光電場がほぼ一様に見えるということであるが、逆に光から見て電子の応答がほぼ局所的だと言うこともできる。したがって (2.48)-(2.52) 式中の $P_{\mathbf{k}}$ 、 $n_{i\mathbf{k}}$ 、 \mathbf{E} 等を単に位置 \mathbf{r} に依存するものと読み替えてよい。このように、電場の空間変化を残しつつ

*4 ただし、応答関数の総和則から $W \simeq -K^2/\xi_B$ という弱い拘束条件を課すことはできる [138, 139]。ここで $\xi_B = \epsilon_+ + \epsilon_- - \epsilon_B$ は励起子分子の束縛エネルギーである。

第 2 章 研究背景

も応答を局所的に求める方法は断熱近似 (adiabatic approximation) と呼ばれる。簡単のために光学的に薄い試料を考え、平面波が二本入射したとすると、電場は

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0(t)e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_1(t)e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \\ &= e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{E}_0(t) + \mathbf{E}_1(t)e^{i\phi_d}]\end{aligned}\quad (2.66)$$

と書ける。ここで \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_1 はポンプ光とプローブ光の波数ベクトルであり、

$$\phi_d = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (2.67)$$

は方向位相 (directional phase) と呼ばれる。なお、ここでは回転波近似を採用して電場の複素共役成分は考えない。さて、

$$\begin{aligned}P_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \tilde{P}_{\mathbf{k}}(\phi_d), \quad n_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_{i\mathbf{k}}(\phi_d), \\ \Omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \tilde{\Omega}_{\mathbf{k}}(\phi_d), \quad \epsilon_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}(\phi_d)\end{aligned}\quad (2.68)$$

とおくと、(2.48)-(2.52) 式は単純にチルダを付けた量の方程式として読み替えられる。ただし (2.52) 式中の \mathbf{E} は

$$\tilde{\mathbf{E}}(\phi_d) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 e^{i\phi_d} \quad (2.69)$$

に置き換わる。これは ϕ_d について周期 2π の関数になっているので、電子系の応答も同じ周期性を持つ。したがって

$$\tilde{P}_{\mathbf{k}}(\phi_d) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \tilde{P}_{\mathbf{k},m} e^{im\phi_d}, \quad \tilde{n}_{i\mathbf{k}} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \tilde{n}_{i\mathbf{k},m} e^{im\phi_d} \quad (2.70)$$

とフーリエ級数展開できる。同じように $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}(\phi_d)$ 、 $\tilde{\Omega}_{\mathbf{k}}(\phi_d)$ も展開すると、その展開係数は

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k},m} = \delta_{m,0}(\epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})}) - \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} (\tilde{n}_{\mathbf{e}\mathbf{k}',m} + \tilde{n}_{\mathbf{h}\mathbf{k}',m}) \quad (2.71)$$

$$\tilde{\Omega}_{\mathbf{k},m} = \mathbf{d}_{\mathbf{c}\mathbf{v}} \cdot (\delta_{m,0} \mathbf{E}_0 + \delta_{m,1} \mathbf{E}_1) + \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \tilde{P}_{\mathbf{k}',m} \quad (2.72)$$

と与えられる。結局、(2.54) 式の電気分極は

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{i[(1-m)\mathbf{k}_0 + m\mathbf{k}_1] \cdot \mathbf{r}} \times \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{d}_{\mathbf{c}\mathbf{v}}^* \tilde{P}_{\mathbf{k},m}(t) + \text{c.c.} \quad (2.73)$$

と表される [73, 140–142]。

記法を簡単化するために以下ではチルダを外し、また $n_{\mathbf{e}\mathbf{k}} = n_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} = n_{\mathbf{k}}$ とおこう。フーリエ成分 $P_{\mathbf{k},m}$ は電場を介して m の異なる全ての成分と結合している (具体的な運動方程式は文献 [143] を参照)。しかし、プローブ光が十分弱ければ、その電場 \mathbf{E}_1 に対する摂動展開によって有限個の閉じた方程式が得られる。まず、 \mathbf{E}_1 について 0 次の量は $P_{\mathbf{k},0}$ と $n_{\mathbf{k},0}$ のみであり

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},0} = \epsilon_{\mathbf{k},0} P_{\mathbf{k},0} - (1 - 2n_{\mathbf{k},0}) \hbar \Omega_{\mathbf{k},0} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},0} \Big|_{\text{scat}} \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},0} = 2 \text{Im} (\Omega_{\mathbf{k},0}^* P_{\mathbf{k},0}) + \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},0} \Big|_{\text{scat}} \quad (2.75)$$

に従う。これは通常目にする SBE で電場を \mathbf{E}_0 としたものに他ならない。 $P_{\mathbf{k},0}$ は \mathbf{k}_0 方向に伝播する電気分極を作るが、 \mathbf{E}_0 については無限次の効果を含んでいる。次に \mathbf{E}_1 について 1 次の量は $P_{\mathbf{k},\pm 1}$ と $n_{\mathbf{k},\pm 1}$ の四成分あり、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},\pm 1} &= \epsilon_{\mathbf{k},0} P_{\mathbf{k},\pm 1} - (1 - 2n_{\mathbf{k},0}) \hbar \Omega_{\mathbf{k},\pm 1} \\ &\quad + \epsilon_{\mathbf{k},\pm 1} P_{\mathbf{k},0} + 2n_{\mathbf{k},\pm 1} \hbar \Omega_{\mathbf{k},0} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},\pm 1} \Big|_{\text{scat}} \end{aligned} \quad (2.76)$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\pm 1} &= \Omega_{\mathbf{k},0}^* P_{\mathbf{k},\pm 1} - P_{\mathbf{k},0}^* \Omega_{\mathbf{k},\pm 1} \\ &\quad + \Omega_{\mathbf{k},\mp 1}^* P_{\mathbf{k},0} - P_{\mathbf{k},\mp 1}^* \Omega_{\mathbf{k},0} + i \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\pm 1} \Big|_{\text{scat}} \end{aligned} \quad (2.77)$$

に従う。ただし複号同順である。 $P_{1,\mathbf{k}}$ は \mathbf{k}_1 方向に伝播する電気分極を作るから、プローブ光の線形応答を表すが、ポンプ光によって変調される効果を含んでいる。したがっていわゆるポンプ・プローブ信号を記述する。一方、 $P_{-1,\mathbf{k}}$ が作る電気分極とそれによる放射は $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向に伝播する。特に \mathbf{E}_0 の最低次では $P_{-1,\mathbf{k}} \propto E_0^2 E_1^*$ となるため、これは四光波混合 (**Four-wave mixing, FWM**) の一つである。もっとも、ポンプ光が誘起したダイナミクスの非線形性が大きければ、六光波混合や八光波混合といった高次の過程も寄与するから、厳密な意味での四光波混合とは限らない。しかし伝播する向きは変わらないため、本論文では全ての寄与を合わせて四光波混合と呼ぶことにする。

\mathbf{E}_1 について 2 次の項まで考えると、 $P_{\mathbf{k},\pm 2}$ 、 $n_{\mathbf{k},\pm 2}$ が対応する成分であり、

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},\pm 2} &= \epsilon_{\mathbf{k},0} P_{\mathbf{k},\pm 2} - (1 - 2n_{\mathbf{k},0}) \hbar \Omega_{\mathbf{k},\pm 2} + \epsilon_{\mathbf{k},\pm 1} P_{\mathbf{k},\pm 1} + 2n_{\mathbf{k},\pm 1} \hbar \Omega_{\mathbf{k},\pm 1} \\ &\quad + \epsilon_{\mathbf{k},\pm 2} P_{\mathbf{k},0} + 2n_{\mathbf{k},\pm 2} \hbar \Omega_{\mathbf{k},0} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{\mathbf{k},\pm 2} \Big|_{\text{scat}} \end{aligned} \quad (2.78)$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\pm 2} &= \Omega_{\mathbf{k},0}^* P_{\mathbf{k},\pm 2} - P_{\mathbf{k},0}^* \Omega_{\mathbf{k},\pm 2} + \Omega_{\mathbf{k},\mp 1}^* P_{\mathbf{k},\pm 1} - P_{\mathbf{k},\mp 1}^* \Omega_{\mathbf{k},\pm 1} \\ &\quad + \Omega_{\mathbf{k},\mp 2}^* P_{\mathbf{k},0} - P_{\mathbf{k},\mp 2}^* \Omega_{\mathbf{k},0} + i \frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k},\pm 2} \Big|_{\text{scat}} \end{aligned} \quad (2.79)$$

に従う。ただし複号同順である。実際には $P_{\mathbf{k},0}$ 、 $n_{\mathbf{k},0}$ も \mathbf{E}_1 の二次に比例した補正を受けるが、(2.78)、(2.79) 式の中では高次の寄与になるため無視して構わない。 $P_{\mathbf{k},2}$ は $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向に伝播する四光波混合の分極、 $P_{\mathbf{k},-2}$ は $3\mathbf{k}_0 - 2\mathbf{k}_1$ 方向に伝播する六光波混合の分極を作り出す。

実際に半導体ブロッホ方程式を用いて数値計算する際には、クーロンポテンシャル $V_{\mathbf{q}}$ の $\mathbf{q} = 0$ における特異性をうまく回避しなければならない。そのための処方を付録 A で述べる。

2.4 GaAs の基礎物性

本章の最後に、本研究で試料として用いた砒化ガリウム (GaAs) の基礎的な物性をまとめておく。

2.4.1 バンド構造

GaAs は閃亜鉛鉱型構造の結晶であり、点群 T_d に属する。図 2.4 に擬ポテンシャル法を用いて計算された電子のエネルギー分散関係を示した [144]。 Γ 点で 1.5 eV 程度の値をとるのが伝導帯、0 eV に位置するのが価電子帯である。伝導帯はガリウム (Ga) 原子の 4s 軌道、価電子帯はヒ素 (As) 原子の 4p 軌道に由来するため、その間の遷移は双極子許容になっている。さらに前者の底 (Γ_6) と後

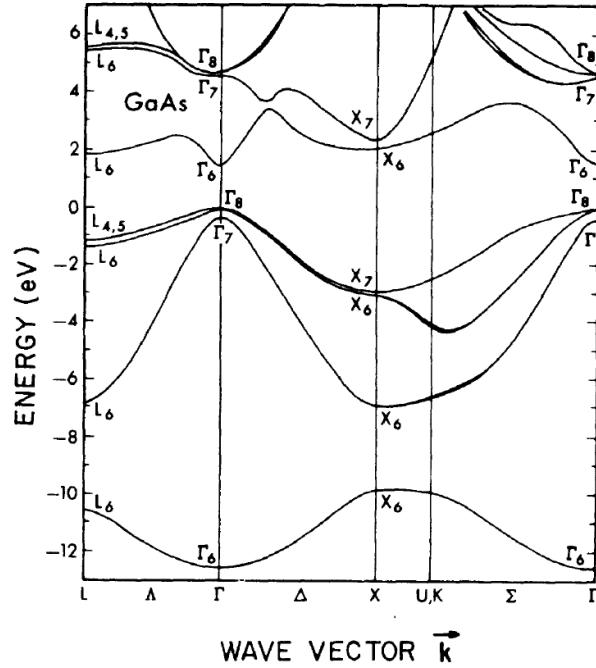


図 2.4 非局所擬ポテンシャル法によって計算された GaAs のエネルギー分散関係 [144]。American Physical Society の許可を得て掲載。

者の頂点 (Γ_8) がともに Γ 点に位置するため、典型的な直接遷移型半導体である。バンドギャップエネルギーは温度に依存し、室温で 1.426 eV、4.2 K で 1.5177 eV となる [145]。

まず伝導帯について見ると、スピン自由度により二重縮退している。そのエネルギー分散関係は Γ 点近傍でほぼ等方的であり、

$$\epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.80)$$

と近似できる。ただしバンドギャップの中心をエネルギー原点とした。有効質量 m_e はサイクロトロン共鳴法によって $m_e = 0.066m_0$ と求められている [146]。なお、 $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ kg は真空中の電子質量である。

次に価電子帯は、既に述べたように As 原子の 4p 軌道に由来することから軌道角運動量 $l = 1$ を持ち、スピン角運動量 $s = 1/2$ と合成すると 6 つの自由度を持つ。しかしスピン軌道相互作用が働くため、 Γ 点では全角運動量 $j = 1/2$ の状態 (Γ_7) と $j = 3/2$ の状態 (Γ_8) が分裂する。前者のバンドはスプリットオフ (split-off) バンドと呼ばれ、価電子帯の頂点からスピン軌道分裂エネルギー $\Delta_0 = 0.34$ eV だけ離れている [145] ため、バンド端近傍の現象では無視できる。一方 $j = 3/2$ の状態は Γ 点で四重縮退しているが、この点を離れると二重縮退した二つのグループに分かれる。具体的には、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論より

$$\epsilon_{\mathbf{h}\mathbf{k}} = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right] \quad (2.81)$$

というエネルギー分散関係に従う [147]。有効質量の違いから、正号の分枝は軽い正孔 (light hole, LH)、負号の分枝は重い正孔 (heavy hole, HH) と呼ばれている。全角運動量の z 成分を j_z と書

バンド	l	j	j_z	有効質量	呼称
伝導帯	0	1/2	$\pm 1/2$	0.066	(電子)
価電子帯	1	3/2	$\pm 1/2$	0.08	軽い正孔
			$\pm 3/2$	0.50	重い正孔
		1/2	$\pm 1/2$	0.165	スプリットオフ正孔

表 2.1 GaAs の Γ 点における各バンドの性質。 l は軌道角運動量、 j は全角運動量、 j_z はその z 成分。有効質量の単位は真空中の電子質量 $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ kg。価電子帯の有効質量は正孔として示す。なお、本文中で言及しなかったスプリットオフ正孔の有効質量は文献 [149] による。

けば、軽い正孔は $j_z = \pm 1/2$ 、重い正孔は $j_z = \pm 3/2$ に対応する。(2.81) 式中の係数はサイクロトロン共鳴法によって $A = 6.98$ 、 $|B| = 4.5$ 、 $|C| = 6.2$ と求められている [148]。(2.81) 式の分散関係は本来等方的でないが、球面近似をして有効質量を計算すると $m_{\text{LH}} = 0.08m_0$ 、 $m_{\text{HH}} = 0.50m_0$ となる [149]。

以上で述べた各バンドの性質を表 2.1 にまとめた。

2.4.2 励起子

バンドギャップ近傍において、励起子は $s = 1/2$ の電子と $j = 3/2$ の正孔から構成される。このうち電子は軌道角運動量を持たず、スピン軌道相互作用の影響を受けないから、励起子状態の対称性はほぼ正孔によって決まる。すなわち、重い正孔と軽い正孔が Γ 点で縮退していたように、これらから作られる $1s$ 励起子も Γ 点で縮退し、よって同じ束縛エネルギーを持つ。 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論によって計算すると、束縛エネルギーは主に

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{A}{m_0} \quad (2.82)$$

という有効換算質量によって決まり、 B や C は摂動論的な補正を加えるに過ぎない [150, 151]。具体的な値は吸収分光法によって $E_b = 4.2$ meV と決定されており [76]、またボーア半径に関しては $a_B = 11$ nm が報告されている [152]。

本研究で用いた試料のように結晶にひずみがかわると、軽い正孔を含む励起子と重い正孔を含む励起子の縮退が解ける。そこで前者を軽い正孔励起子 (**Light hole exciton, LX**)、後者を重い正孔励起子 (**Heavy hole exciton, HX**) と呼んで区別する。図 2.5 に両者の双極子許容な遷移を示した。本図は一電子状態を基底としており、上下の横線はそれぞれ伝導帯および価電子帯を表している。また s_z は伝導帯電子のスピン、 $\bar{j}_z = -j_z$ は価電子帯電子の全角運動量である。角運動量の保存から、左回り円偏光 (σ_+) は $s_z - \bar{j}_z = +1$ の遷移を起こし、右回り円偏光 (σ_-) は $s_z - \bar{j}_z = -1$ の遷移を起こす。このように双極子許容な励起子は明るい励起子 (bright exciton) とも呼ばれ、一方禁制な組み合わせの励起子は暗い励起子 (dark exciton) と呼ばれる。

光学応答の観点から重要なのは、エネルギー差に加え、軽い正孔励起子と重い正孔励起子を持つ振動子強度の違いである。励起子を構成する際に価電子帯の波動関数が混成することにより、軽い正孔励起子と重い正孔励起子を持つ振動子強度の比は 1:3 となる [153]。したがって、概して光との相互作用は重い正孔励起子の方が大きい。

最後にポラリトン効果について触れておく。物質中の電磁波は励起子の分極と相互作用しながら伝

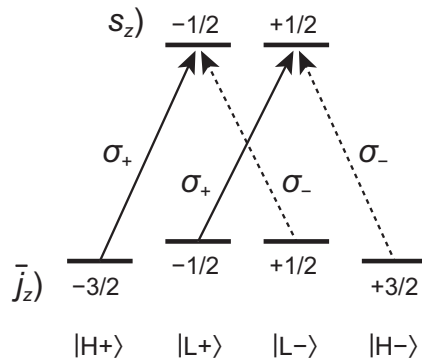


図 2.5 双極子許容な 1s 励起子の遷移。横線は電子の準位で、伝導帯電子のスピン s_z または価電子帯電子の角運動量 $\bar{j}_z = -j_z$ によってラベルされている。実線の矢印は左回り円偏光 (σ_+)、破線の矢印は右回り円偏光 (σ_-) による遷移を表す。下部の状態ベクトルは生成される励起子の波動関数。H は重い正孔励起子、L は軽い正孔励起子を意味し、続く符号は電子と正孔について合成した全角運動量の z 成分 (± 1)。

種類	束縛エネルギー	ボーア半径	LT 分裂エネルギー	振動子強度
軽い正孔励起子	4.2 meV	11 nm	0.08 meV	1
重い正孔励起子				3

表 2.2 GaAs における双極子許容な 1s 励起子の性質。振動子強度は相対値。

播するため、光子と励起子を独立に扱うことは厳密には正しくない。実際には光子と励起子が混成した励起子ポラリトンが素励起子となり、上方分枝 (upper branch) と下方分枝 (lower branch) と呼ばれる二つの分散関係に分かれる。上方分枝がもともとの励起子エネルギーからシフトした量は LT 分裂エネルギー*5と呼ばれ、GaAs では共鳴ブリルアン散乱を用いた測定から $\Delta_{LT} = 0.08$ meV と求められている [154]。この数値から、励起子の吸収線幅が臨界値 $\Gamma_c = 0.3$ meV よりも大きければポラリトン効果を見逃しても構わないことが示される [153, 155]。線幅は励起子間散乱によっても増えるため、励起密度が 10^{15} cm⁻³ を超えた場合にはポラリトン効果が消失する [156]。

以上で述べた励起子の性質を表 2.2 にまとめた。

2.4.3 励起子分子

二つの励起子に含まれる電子と正孔がいずれもスピンを共有していない場合、これらは励起子分子を作ることができる。双極子許容な励起子の組み合わせで作られる励起子分子の準位を図 2.6 に示した。この図は多体系の固有状態を基底としており、真空から一励起子状態への遷移は図 2.5 と等価である。一励起子状態から励起子分子への遷移は、例えば過渡吸収分光においては励起子吸収線より低エネルギー側の誘導吸収 (induced absorption) として現れる。二つの軽い正孔励起子、または二つの重い正孔励起子からなる励起子分子はそれぞれ軽い正孔励起子分子 (**Light hole biexciton, LB**) 及び重い正孔励起子分子 (**Heavy hole biexciton, HB**) と呼ばれ、逆向き円偏光の組み合わせで励起される。一方、軽い正孔励起子と重い正孔励起子からなる励起子分子は混合励起子分子 (**Mixed**

*5 LT 分裂エネルギーの本来の定義は縦励起子と横励起子のエネルギー差だが、励起子ポラリトンとも関係した量となる。

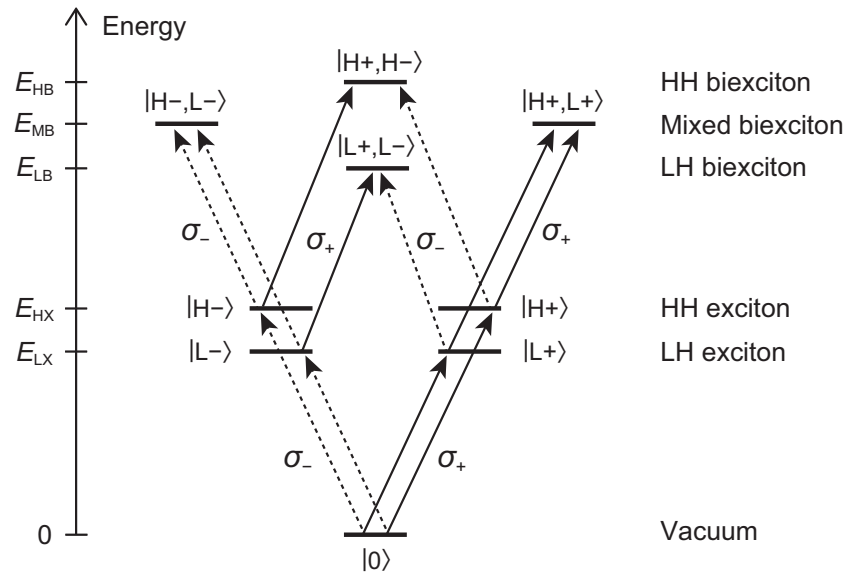


図 2.6 二励起子状態までの光学遷移。横線は多体系の準位を表し、右端に名称が与えられている。実線の矢印は左回り円偏光 (σ_+)、破線の矢印は右回り円偏光 (σ_-) による遷移。

文献	LH 励起子分子	混合励起子分子	HH 励起子分子
Pelant & Valenta [158]	~ 0.4 meV		
高山 [157]	0.56 meV	0.47 meV	-
Jiang <i>et al.</i> [160]	0.2 meV	1 meV	-
Wilmer <i>et al.</i> [159]	1 meV	1.2 meV	2 meV

表 2.3 バルク GaAs における励起子分子の束縛エネルギー。

biexciton, MB) と呼ばれ、こちらは同じ円偏光の組み合わせで励起することができる。

バルク GaAs の励起子分子は束縛エネルギーが小さく分解するのが難しいため、報告例は限られている。最近の過渡吸収分光による研究では軽い正孔励起子分子と混合励起子分子が観測され、それぞれ 0.56 meV、0.47 meV という束縛エネルギーが報告されている [157]。これらは従来バルク GaAs で推定されてきた励起子分子の束縛エネルギー 0.4 meV に近い [158]。一方、二次元分光法を用いた研究では軽い正孔、混合、重い正孔の各励起子分子について 1 meV、1.2 meV、2 meV という束縛エネルギーが与えられており [159]、上記の報告よりも大きな値となっている。四光波混合による報告でも混合励起子分子については同じ傾向がある [160]。しかし、これらの研究で用いられた試料はひずみが大きく、重い正孔と軽い正孔の分裂が励起子束縛エネルギーを超えているから、理想的なバルクから逸脱している可能性がある。文献 [157] で用いられた試料はひずみによる分裂が励起子束縛エネルギーより小さいため、よりバルク GaAs の性質を反映していると考えられる。以上で述べた励起子分子束縛エネルギーの文献値を表 2.3 にまとめた。

第 3 章

実験手法

本章では、本研究で用いた試料と実験手法について説明する。

3.1 試料

本研究で用いた試料は分子線エピタキシー（MBE）法によって成長させた (100) 面の GaAs 結晶である。試料はプリンストン大学工学部電気工学科の Pfeiffer グループから提供を受け、また光学測定のための化学処理は東京大学物性研究所の秋山研究室にご協力いただいた。

3.1.1 試料構造

図 3.1 に試料の構造を示す。左図にあるように、結晶成長は (100) 面の GaAs 基板に行われ、厚さ $1\ \mu\text{m}$ の GaAs 層を厚さ $1.698\ \mu\text{m}$ の $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ 層が挟み込む形になっている。土台となった基板およびバッファ層の GaAs は光学測定上不要であるため、エッチングによって除去し、右図のように光を入射させるための 2-3 mm 径の穴を開けた。このとき $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ 層はエッチングを停止させるストップ層として働く。また、 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ は GaAs のバンドギャップ周辺で透明だから、光学測定においては無視できる。

測定の際は図 3.2 の Sample のように銅製の試料ホルダーに固定した。試料を覆うマスクには 2

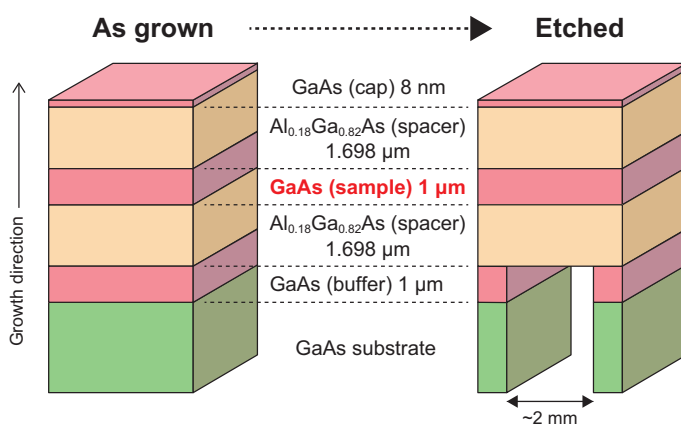


図 3.1 MBE 成長させた GaAs の試料構造。エッチングされた領域は実際にはほぼ円形である。

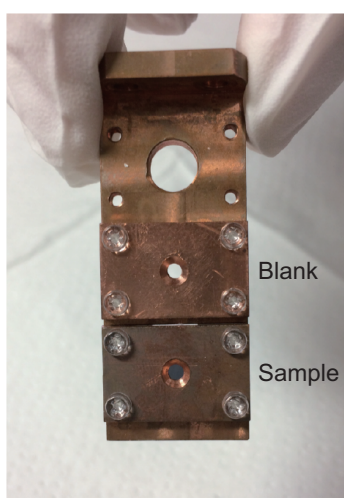


図 3.2 試料ホルダー。

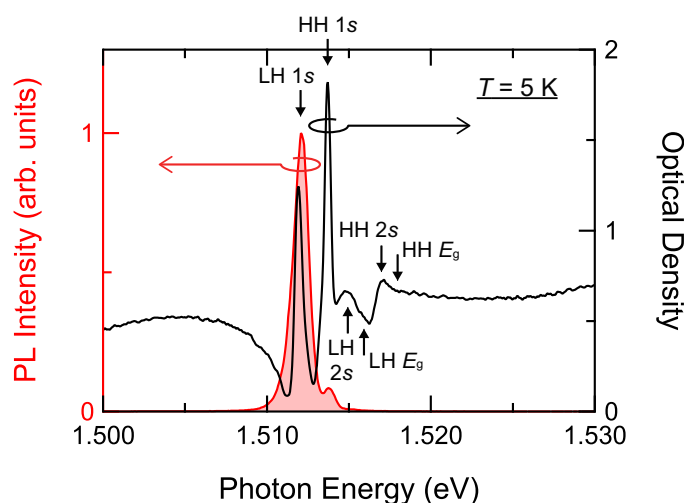


図 3.3 5 K における試料の発光スペクトルおよび光学密度。

mm 径の穴が開けられており、ここから光が入射する。以下で述べるようにポンプ光やテラヘルツ光はビーム系が 2 mm を超えているため、その透過率を求める際には同じ径の穴（図中の Blank）を通して入射強度を測った。試料はヘリウムフロー型クライオスタット内に保持され、ヘリウム雰囲気下で 5 K まで冷却される。

3.1.2 光学特性

5 K における試料の発光 (Photoluminescence, PL) スペクトルおよび光学密度 (Optical density, OD) を図 3.3 に示す。まず光学密度を見ると、1.5120 eV と 1.5137 eV に鋭い吸収線が見られる。これらはそれぞれ軽い正孔励起子と重い正孔励起子の 1s 準位に対応する。軽い正孔・重い正孔間に分裂が生じているのは、GaAs と $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ の格子不整合により GaAs 層に引っ張りひずみがかかっているためである。しかし分裂は励起子束縛エネルギー $E_b = 4.2$ meV よりも小さいから、これらの励起子は十分にバルクの性質を保っていると考えられる。実際、2s 準位の吸収は 1s 準位よりも 3 meV 程度上方に現れており、理想的なバルクで予想される位置 ($3E_b/4 = 3.15$ meV) に近い。線幅や自由誘導減衰 (free induction decay) の測定から、1s 励起子の位相緩和時間は 4 ps と見積もられる [161]。なお、1.511 eV 以下は透明領域であり、観測されるなだらかな構造は試料内多重反射による干渉縞である。

次に発光スペクトルを見ると、軽い正孔励起子からの発光が顕著である。この図では発光ピークが吸収ピークよりやや高エネルギー側にあるが、これらは試料内の位置によっても若干変化する。ひずみのかかり方に由来するそのような不均一性はあるものの、試料全体で 0.5 meV 程度に収まり、また束縛励起子からの発光がほとんど見られないことから、結晶の純度は非常に高いと考えられる。また、重い正孔励起子からの発光も若干観測されている。これは励起子系の熱的分布を反映している。

最後に GaAs における二次的非線形光学効果に触れておく。閃亜鉛鉱型構造の物質は反転対称性を持たないため、一般に二次的非線形感受率を持っている。GaAs は比較的その値が大きいことで知られ [162]、光整流によるテラヘルツ光源として用いられることもある [163]。しかし以下で示すように、本研究で用いた (100) 面の結晶の場合この効果はほぼ無視してよい。閃亜鉛鉱型構造の物質にお

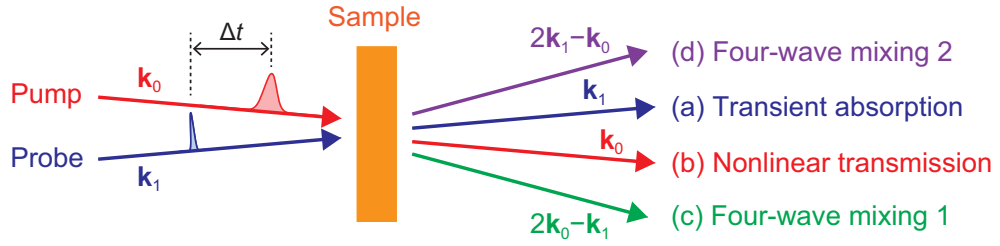


図 3.4 2 パルスを用いた非線形光学測定概念図。

いて、二次の非線形分極は

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_3) = 4\epsilon_0 d_{36} \begin{pmatrix} E_y(\omega_1)E_z(\omega_2) + E_z(\omega_1)E_y(\omega_2) \\ E_z(\omega_1)E_x(\omega_2) + E_x(\omega_1)E_z(\omega_2) \\ E_x(\omega_1)E_y(\omega_2) + E_y(\omega_1)E_x(\omega_2) \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

と与えられる [162]。ここで $\omega_{1,2}$ は入射光の二つの周波数成分、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ は放射の周波数を表す。また $d_{36} = \chi_{xyz}^{(2)}/2$ は 0 でない値を持つ非線形光学係数 (nonlinear optical coefficient) である。光が [001] 方向に入射する場合、 $E_z = 0$ であるため $P_x^{(2)} = P_y^{(2)} = 0$ となる。また、左回り円偏光を考えると、

$$\mathbf{E}(\omega_{1,2}) = \frac{E_{1,2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \operatorname{sgn}(\omega_{1,2}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

となるから、テラヘルツ波を放射する $\omega_1 > 0$ 、 $\omega_2 < 0$ のような成分に関して $P_z^{(2)} = 0$ が得られ、 $\mathbf{P}^{(2)}$ がゼロになることがわかる。右回り円偏光の場合でも同じである。実際には一部のビームは有限の入射角を持つが、その角度は試料内部で 3° 程度であり、十分小さいと考えられる。また、GaAs は位相整合条件が悪いことでも知られているため [162]、本研究では光励起によって試料内部にテラヘルツ電場が誘起される効果は無視できると考える。

3.2 実験系の概要

本研究の基本的な手法はポンプ・プローブ分光 (pump-probe spectroscopy) に則っている。すなわち、強いポンプ光によって試料内に励起子のドレスト状態を作り、弱いプローブ光によってその過渡的な応答を調べるといったものである。ただ、狭い意味でのポンプ・プローブ分光、例えば過渡吸収分光に限られるものではなく、コヒーレントな非線形過程である四光波混合 (four-wave mixing, FWM) の観測も含んでいる [164]。個々の測定の詳細は後の節に譲り、本節ではまず実験の全体像を概観しておく。

(a) 過渡吸収分光

図 3.4 に実験系概念図を示した。基本的にはどの実験でもポンプ光とプローブ光の二つの近赤外パルスを使う。このうちポンプ光は狭帯域の強いパルスであり、試料中に励起子や電子正孔対を生成する。それより遅延時間 Δt だけ遅れて入射するプローブ光は広帯域の弱いパルスであり、その透過光を検出すれば、ポンプ光によって変調された過渡的な吸収スペクトルを知ることができる。これが図中 (a) の過渡吸収分光法 (transient absorption spectroscopy) である。帯域が広いというこ

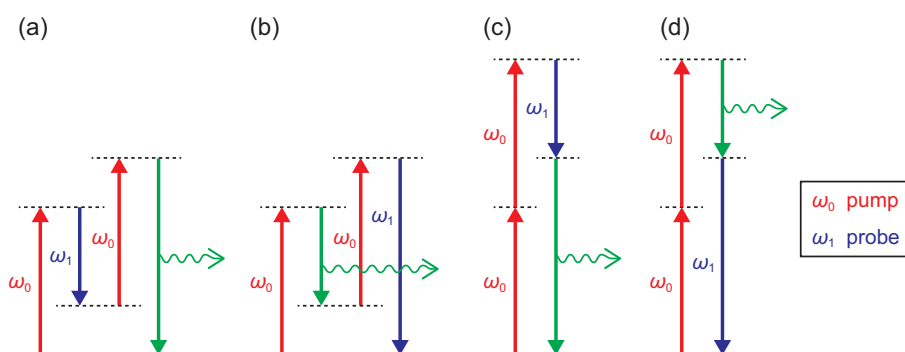


図 3.5 四光波混合に寄与する四つの過程。実線は始状態、破線は中間状態。上下方向の矢印は光学遷移を表し、波線の矢印が四光波混合の放射を示す。

とはパルス幅が短いということの意味するから、この手法は広い周波数帯における感度と高い時間分解能を併せ持つ。光学遷移自体を観測手段とするため、非平衡状態における励起準位の構造を最も直接的に知ることができる方法である。

(b) 非線形透過測定

一方、高強度励起では試料を透過したポンプ光自身も非線形応答の影響を受けている。そこで、プローブ光は一旦遮り、強度依存したポンプ光の透過率を測るのが (b) の非線形透過測定 (**nonlinear transmission measurement**) である。光学的に厚い試料では、これは試料内部をポンプ光がどのように伝播したかという観点からも重要である。そこで本研究では、超短パルスとの相互相関測定 (**crosscorrelation measurement**) により、試料を透過したポンプ光の包絡関数を調べることもここに含めた。

(c) 四光波混合 1

以上はいずれも入射パルスの透過光を検出していたが、一方の光パルスで作られた分極が位相緩和する前にもう一方の光パルスが入射するような時間領域では、四光波混合という非線形過程によってどちらのパルスとも異なる向きにも光が放射される。これは図 3.5 のような過程に由来し、ポンプ光とプローブ光の波数ベクトルを \mathbf{k}_0 、 \mathbf{k}_1 とすると、 $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向に伝播する。ポンプ光はほぼ単色だから、非線形光学における共鳴現象を思い出せば [162]、プローブ光の入射エネルギー ω_1 または放射のエネルギー $2\omega_0 - \omega_1$ が何らかの遷移に共鳴したときに強い放射が起こると期待される。また、高強度励起においては、ポンプ光はドレスト状態を生成する役割をも果たす。したがって、ポンプ光でドレスト状態を作りつつ、プローブ光を入射して四光波混合を起こすことによって、ドレスト状態のエネルギー構造を検出することができると思われる。

これは広く言ってコヒーレントラマン分光法 (**coherent Raman spectroscopy**) の一種であり、類似の手法が主に化学の分野で用いられてきた [165–168]。そこでは狭帯域のポンプ光と広帯域のプローブ光を同時に試料に照射することで、振動準位による誘導ラマン散乱が観測されている。この手法は振動分光として高い時間分解能とエネルギー分解能を併せ持つため、光励起された分子の超高速ダイナミクスを調べるために使われてきた。最近になって、従来はラマン散乱の補助だけを担っていたポンプ光にドレスト状態の生成を兼ねさせるという考え方も提案されており [169]、本研究におけ

手法	伝播の向き	検出周波数	ポンプ光の次数	プローブ光の次数
(a) 過渡吸収分光	\mathbf{k}_1	ω_1	$0 \rightarrow \infty$	1
(b) 非線形透過測定	\mathbf{k}_0	ω_0	$1 \rightarrow \infty$	0
(c) 四光波混合 1	$2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$	$2\omega_0 - \omega_1$	$2 \rightarrow \infty$	1
(d) 四光波混合 2	$2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$	$2\omega_1 - \omega_0$	$1 \rightarrow \infty$	2

表 3.1 2 パルスを用いた非線形光学測定の概要。信号光が伝播する向きとその周波数、および非線形分極における各電場の冪を示す。下付き添え字 0, 1 はそれぞれポンプ光とプローブ光を表す。なおポンプ光の次数において、矢印の左側は最低次の場合を指し、右側は非摂動論領域を意味する。

る四光波混合の捉え方はこれに近いと言える。

(d) 四光波混合 2

プローブ光を強くしていくと、先述の信号に加え、新たに $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向へ周波数 $2\omega_1 - \omega_0$ の放射が起こる。これも四光波混合に属し、ポンプ光とプローブ光の役割を入れ替えたようなものであるが、今度の信号はプローブ光強度の二乗に比例する。したがってポンプ光のみならずプローブ光も非線形応答を生み出せる領域に入るため、解釈を行う上では慎重になる必要がある。しかし二準位系に立ち戻って考えると、この信号はまずポンプ光が分極を作り、それとプローブ光が干渉して励起密度の波が生じ、プローブ光自身がそれに回折されることで現れるものだった [162]。したがって、プローブ光のパルス幅が十分短ければ、信号はプローブ光が入射した時刻における電気分極の大きさを反映する。これはポンプ光が誘起した電気分極の時間発展を直接観測できることを意味している。その観点から、本研究ではこの信号にも注目して測定を試みた。

以上で述べた各手法の特徴を表 3.1 にまとめた。これは検出する光が伝播する向きとその周波数、および非線形分極における各電場の次数を示している。本研究ではポンプ光強度に対する依存性に注目するため、ポンプ光の次数の欄では最低次の場合を矢印の左側に記し、右側には極限非線形領域の場合を表して ∞ と書いておいた。

3.3 過渡吸収分光法

本節から具体的な実験系の説明に入る。まずは過渡吸収分光についてである。

3.3.1 光学系

図 3.6 に光学系の模式図を示した。本実験は励起密度の評価のためにテラヘルツ分光系を組み込んでいる。以下、図中の各部について詳しく説明する。

Nd:YVO₄ Laser (CW レーザー。Verdi, Coherent Inc.)

Modelocked Ti:Sapphire Laser (オシレーター。Micra, Coherent Inc.)

Regenerative Amplifier (再生増幅器。Legend Elite, Coherent Inc.)

光源。一段目の Nd:YVO₄ レーザーは、半導体レーザーの出力を種として波長 1064 nm の連続波

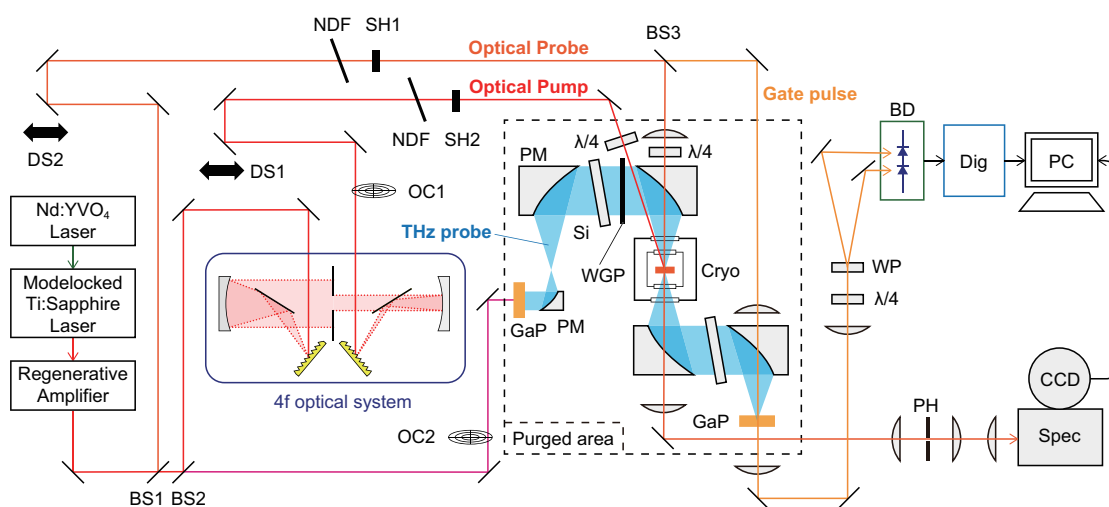


図 3.6 近赤外・テラヘルツ帯における過渡吸収分光の光学系。

(continuous wave, CW) を発生させ、LBO 結晶に通して波長 532 nm の二倍波を出射する。二段目の Ti:sapphire レーザーは、モード同期によって繰り返し周波数 80 MHz、中心波長 800 nm の超短パルスを生成する。三段目の再生増幅器はこのパルスが強め、繰り返し周波数 1 kHz、パルス幅 30 fs、パルスエネルギー 2.5 mJ の出力を得る。

BS: Beam splitter (ビームスプリッター)

レーザー光を用途ごとに分割する。まず、BS1 の反射光はプローブ光として使われる。この光は弱くてよいため、ビームサンプラーという低反射率のものを用いた。後で述べるように、プローブ光はテラヘルツ波検出用のゲート光にも転用されるため、1:1 の BS3 でさらに分けられている。一方 BS2 は反射率と透過率の比が 1:3 のものであり、反射光はポンプ光、透過光はテラヘルツ波発生用の光源として使った。

DS: Delay stage (遅延ステージ)

各ビームの光路長を制御する。DS1 はポンプ光・プローブ光間の遅延時間を変える。DS2 はテラヘルツパルスに対してゲート光の遅延時間を変える。

SH: Optical shutter (光学シャッター)

光路を開閉し、試料に入射する光の組み合わせを変える。

4f optical system (4f 光学系)

ポンプ光のスペクトル狭窄化を行う。詳細は以下で述べる。

$\lambda/4$: Quarter waveplate (1/4 波長版)

直線偏光を円偏光に変える。光源の出力は水平方向に偏光しているため、ポンプ光およびプローブ光の偏光を制御するために使った。

NDF: Neutral density filter (中性密度フィルター)

透過光の強度を変える。ポンプ光およびプローブ光の強度を制御した。

Cryo: Cryostat (クライオスタット)

試料を冷やすための容器。特にダイナミック型と呼ばれる種類を使った。これは液体ヘリウムを真空ポンプで引き、蒸発した低温の気体を直接サンプル槽に流して冷却するものである。サンプル槽は断熱真空槽で囲われている。ポンプ光とプローブ光は光学窓から入って試料に入射し、再び光学窓を通過して外に出てくる。窓は基本的に SiO₂ 製とし、テラヘルツ光を使う場合のみダイヤモンドおよび Tsurupica 製の窓を用いた。

PH: Pinhole (ピンホール)

直径 100 μm の穴。試料を透過したプローブ光を一旦集光して通し、ポンプ光の散乱光を除去するために使った。この使い方は空間フィルター (spatial filter) と呼ばれる。

Spec: Spectrometer (分光器。Acton SP2500, Princeton Instruments Inc.)

可視～近赤外域の分光器。プローブ光を分光する。分解能は 0.09 nm、分散は 1.52 nm/mm。測定の際は入射スリットを 30-50 μm の範囲に設定した。

CCD: Charge-coupled device (電荷結合素子)

撮像素子。上記の分光器に接続されており、波長を横軸、空間座標を縦軸とする二次元空間上に光強度をマップする。熱ノイズを避けるために液体窒素で $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却される。典型的な露光時間は一つのデータにつき 1 秒であり、このときデータはレーザーパルス 1000 発分の和となる。露光の動作は光源の繰り返しと同期していないため、集積されるデータには 1 パルス分程度の揺らぎが生じうるが、これは十分無視できると考えられる。

PC: Personal computer (コンピューター)

測定機器の制御やデータ集積のために用いた。

以下はテラヘルツ分光において使われる。

OC: Optical chopper (光学チョッパー)

羽付きの回転円盤。各ビームの繰り返し周波数を決める。OC1 はテラヘルツパルスの繰り返しを 500 Hz に減らし、OC2 はポンプ光の繰り返しを 250 Hz に減らす。ゲート光は 1 kHz のままである。

GaP: Gallium Phosphide (リン化ガリウム)

テラヘルツ波発生および検出用の非線形光学結晶。原理は 3.6 節で述べる。

PM: Parabolic mirror (放物面鏡)

金コーティングされた放物面鏡。テラヘルツ波はレンズで集光できないため代わりに使う。

Si: Silicon (シリコン)

テラヘルツ波を通し、近赤外光を遮断する。後者はテラヘルツ波を発生させるために用いた励起光や試料を透過したポンプ光など。

WGP: Wire grid polarizer (ワイヤーグリッド偏光子)

金属のワイヤーが等間隔に並んだもの。ワイヤーと直交する偏光のみ透過する。テラヘルツ波の偏光を整えるために用いた。

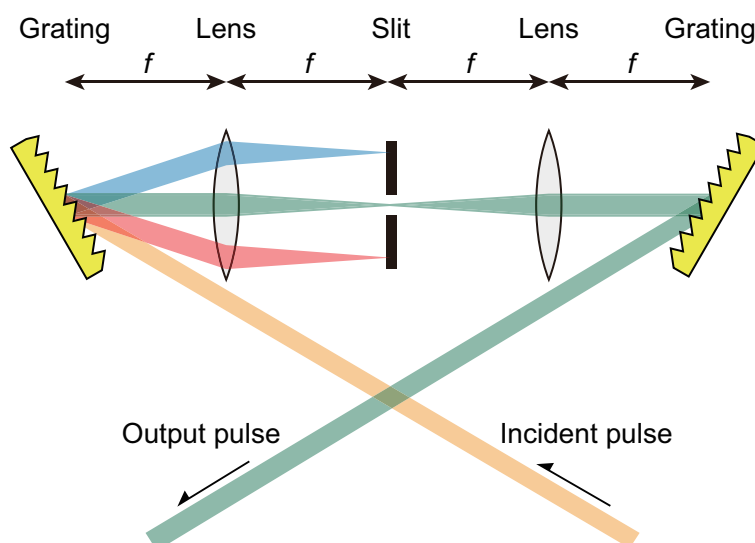


図 3.7 4f 光学系の基本形。

Purged area (パージ領域)

湿度 0.1 % 以下の乾燥空気を満たす領域。大気中の水分子によってテラヘルツ波が吸収されるのを防ぐ。

WP: Wollaston prism (ウォラストンプリズム)

後述する電気光学サンプリングの系の一部。直交する直線偏光を分離し、異なる向きに出射させる。

BD: Balanced detector (バランス検出器)

上で分けた二つの偏光成分を検出し、強度の差を出力する電子回路。

Dig: Digitizer (デジタイザー。PXI-5124, National Instruments Corp.)

高速 AD コンバーターの機能を持つ。1 kHz で入射する信号を個別に記録することができる。

3.3.2 4f 光学系による狭帯域化

次に 4f 光学系の原理を説明する。

基本となる光学系を図 3.7 に示した。これは回折格子・両凸レンズ・スリット・両凸レンズ・回折格子をレンズの焦点 f ずつ離して並べたもので、全体の長さが $4f$ に等しいために 4f 光学系の名がある。なお、より一般にはスリットの代わりに空間変調器が置かれるが、ここでは本研究の目的に合わせてスリットを示した。図の右下から入射した光は左端の回折格子によって分光され、両凸レンズによってスリット上に集光される。ここでスリットを通り抜けた波長だけが逆変換によって平行ビームに戻され、左下に向かって出射する。これにより、ビームプロファイルを変えることなくパルスを選択帯域化することができる。本研究では色収差を防ぐため、レンズの代わりに凹面鏡を用いた (図 3.6 参照)。この場合も原理は全く同じである。

狭帯域化されたポンプ光の代表的なパワースペクトルを図 3.8(a) の赤線として示す。青線はプローブ光のスペクトルであり、4f 光学系に入射する前の光源と等価である。プローブ光がプロット領域の外まではみ出しているのに対し、ポンプ光は半値全幅 0.7 meV となっており、4f 光学系に

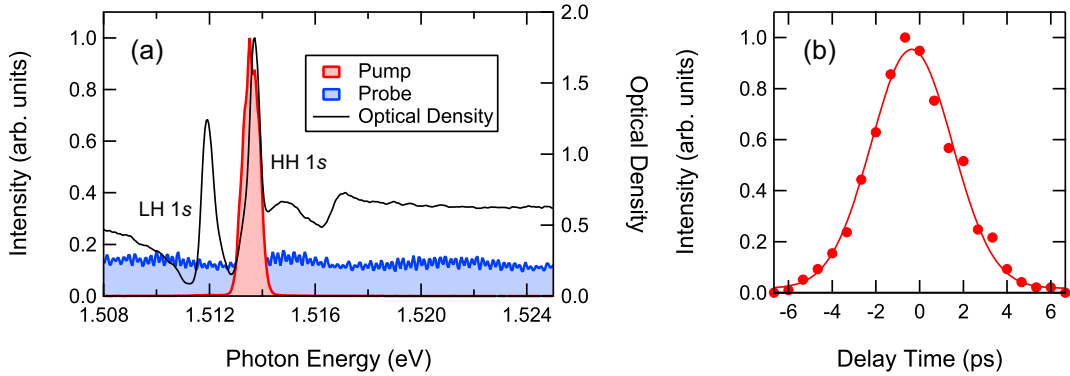


図 3.8 狭帯域化したポンプ光。(a) ポンプ光のワースペクトル (赤線)。青線はプローブ光のワースペクトル、黒線は 5 K における試料の光学密度。(b) ポンプ光の強度自己相関波形。丸が測定値、実線はガウス関数によるフィッティング結果。

よって帯域が狭められたことがわかる。また黒線の光学密度と比べると、重い正孔励起子吸収線に共鳴しており、励起子を選択的に励起する条件になっている。図 3.8(b) にはこのパルスの自己相関 (autocorrelation) 信号を示した。ガウス型のパルスを仮定してパルス幅を求めると、半値全幅 (full width at half maximum, FWHM) で 3.1 ps となる。これは光源のパルス幅 30 fs に比べて二桁大きな値であり、狭帯域化によってパルス幅が伸びたことを表している。

ここで 4f 光学系の分解能を評価しておこう。図 3.9(a) のように、波長 λ の光が入射角 α で回折格子に入射し、角度 β に回折されるものとする。このとき

$$\sin \alpha + \sin \beta = Nm\lambda \quad (3.3)$$

が成り立つ。ここで $N = d^{-1}$ は回折格子の刻線数、 d は格子周期、 m は回折の次数である。今は一次回折光を使うため $m = 1$ とする。(3.3) 式より、波長が微小量 $\Delta\lambda$ だけ異なる成分は

$$\Delta\beta = \frac{N\Delta\lambda}{\cos \beta} \quad (3.4)$$

だけ回折角がずれる。この結果、4f 光学系において凹面鏡に到達するまでに、波長 λ の光と波長 $\lambda + \Delta\lambda$ の光は距離

$$\Delta x = f\Delta\beta \quad (3.5)$$

だけ離れる。実際にはどの波長も共通のビーム径 D を持っているため、 Δx は波長ごとのビーム中心の間隔とみなすべきである。さて、4f 光学系の凹面鏡は全ての波長を平行にしつつ、スリット上に集光する (図 3.7 参照)。よって各波長の集光点の間隔は Δx に等しい。一方で回折限界により、図 3.9(b) のように、集光点でのビーム径 (ビームウェスト) は有限の値 δx となる。したがって方程式 $\Delta x = \delta x$ から $\Delta\lambda$ を求めれば装置が決定する波長分解能が得られる。 δx を見積もると、

$$\delta x = \frac{0.61\lambda}{\text{NA}} \simeq \frac{0.61\lambda}{D/2f} \quad (3.6)$$

程度となる。ここで $\text{NA} = \sin(\tan^{-1} D/2f)$ は開口数であるが、通常 1 よりも十分小さい。結局、波長分解能は

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1.22 \cos \beta}{ND} \quad (3.7)$$

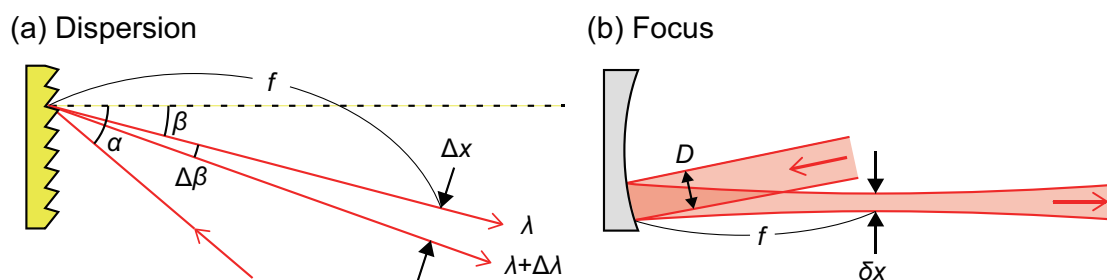


図 3.9 (a) 回折格子による波長分解。(b) 凹面鏡による集光。

となり、 f に依存しない。これは焦点距離が大きくなると各波長はより遠ざかるものの、回折限界が悪化して相殺されてしまうためである。ただし Δx が f に比例するため、分散は焦点距離に反比例して小さくなる。本研究で用いた条件 $\lambda = 820 \text{ nm}$ 、 $f = 300 \text{ mm}$ 、 $N = 1200 \text{ mm}^{-1}$ 、 $\beta = 20^\circ$ 、 $D = 5 \text{ mm}$ を用いると

$$\Delta\lambda = 0.16 \text{ nm} \quad (3.8)$$

が得られ、実験的に得られた最小の線幅 $\Delta\lambda \simeq 0.3 \text{ nm}$ とオーダーで一致する。なお、図 3.8 を含め、実際の実験はスリットをやや広げバンド幅 0.4 nm 程度の条件で行った。

3.3.3 実験条件

図 2.5 や図 2.6 で見たような光学遷移の基底を分解するために、本研究ではテラヘルツ波を除いてポンプ光もプローブ光も円偏光とした。また、ポンプ光とプローブ光を空間的に分離するために、試料表面への入射角をそれぞれ 10° および 0° に設定した。このとき試料内部に侵入したポンプ光は厳密に言えば楕円偏光になるが、ヘリシティの反転する割合は強度で 10^{-4} に満たないため無視してよい。また、試料内でポンプ光の屈折角が 3° になることから、ポンプ光とプローブ光の進行方向が異なることによる偏光のミスマッチは強度で 1% 以下に抑えられており、十分無視できると考えられる。

一様に励起された領域を観測するために、ポンプ光のビーム径は 1.5 mm 、プローブ光のビーム径は $80 \mu\text{m}$ とした。また、測定の際はプローブ光を十分に弱めた。

3.4 非線形透過測定

次に、ポンプ光に対する非線形透過測定について説明する。

3.4.1 光学系

透過率を測るだけであれば、単にポンプ光を検出器に導けばよい。しかし、本研究では試料を透過することによってポンプ光のパルス形状がどのように変化したかにも注目する。そこで図 3.10 のような光学系を組み、相互相関測定によってポンプ光の包絡関数を求めた。

ここではプローブ光をリファレンス光として転用し、ポンプ光とともに β -メタホウ酸バリウム (BaB_2O_4 , BBO) 結晶へ集光して和周波を発生させる (sum frequency generation, SFG)。その源

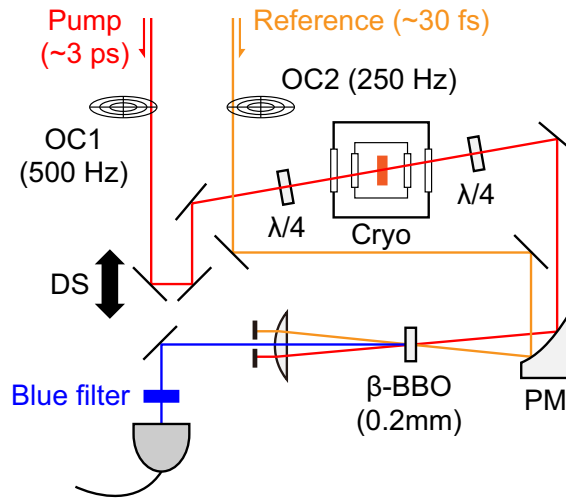


図 3.10 ポンプ光の伝播測定。

となる二次の非線形分極は

$$P^{(2)}(t) = 4\epsilon_0 d_{\text{eff}} E_0(t) E_1(t - \Delta t) \quad (3.9)$$

のように書ける。ここで d_{eff} は実効的な非線形光学係数であり、 $E_0(t)$ と $E_1(t)$ はそれぞれポンプ光とリファレンス光の電場、 Δt はそれらの遅延時間である [162]。ポンプ光を $E_0(t) = \bar{E}_0(t)e^{-i\omega_0 t} + \text{c.c.}$ のように書き、包絡関数 $\bar{E}_0(t)$ がリファレンス光のパルス幅よりもゆっくり変化するとすると、非線形分極は

$$P^{(2)}(t) = 4\epsilon_0 d_{\text{eff}} \bar{E}_0(\Delta t) e^{-i\omega_0 t} E_1(t - \Delta t) + \text{c.c.} \quad (3.10)$$

と近似することができる。これをフーリエ変換して和周波成分を取り出すと、

$$|P^{(2)}(\omega)|^2 = 16\epsilon_0^2 |d_{\text{eff}}|^2 I_0(\Delta t) I_1(\omega - \omega_0) \quad (3.11)$$

が得られる。ここで $I_0(t) = |\bar{E}_0(t)|^2$ は実時間上のポンプ光強度、 $I_1(\omega) = |E_1(\omega)|^2$ は周波数空間におけるリファレンス光のパワースペクトルである。放射される和周波の強度はほぼ $|P^{(2)}(\omega)|^2$ に比例するため、それを検出することによってポンプ光の包絡関数 $I_0(t)$ を求めることができる。ただし、実際にはリファレンス光のパルス幅が時間分解能を決定する。

3.4.2 測定系の評価

図 3.11(a) に分光した和周波の例を示す。試料は挿入せず、スペクトル狭窄化したポンプ光をそのまま BBO 結晶に入射した場合である。ただし、和周波のスペクトル（破線）はポンプ光の光子エネルギー 1.51367 eV だけ横軸をずらした。(3.11) 式によれば、和周波のパワースペクトルはリファレンス光のパワースペクトル（広帯域の実線）を単にシフトしたものになるが、実際には位相整合条件によって帯域が制限される。ここではリファレンス光の約七割のバンド幅となっている。

実際の測定では和周波を分光せず、単に強度を測った。試料を挿入せずにポンプ光とリファレンス光の遅延時間を変えて検出した相互相関信号を図 3.11(b) に示す。一見してわかるように、遅延時間 0 ps の主ピークの前後に振動構造が見られる。これは 4f 光学系によってポンプ光の波長切り出

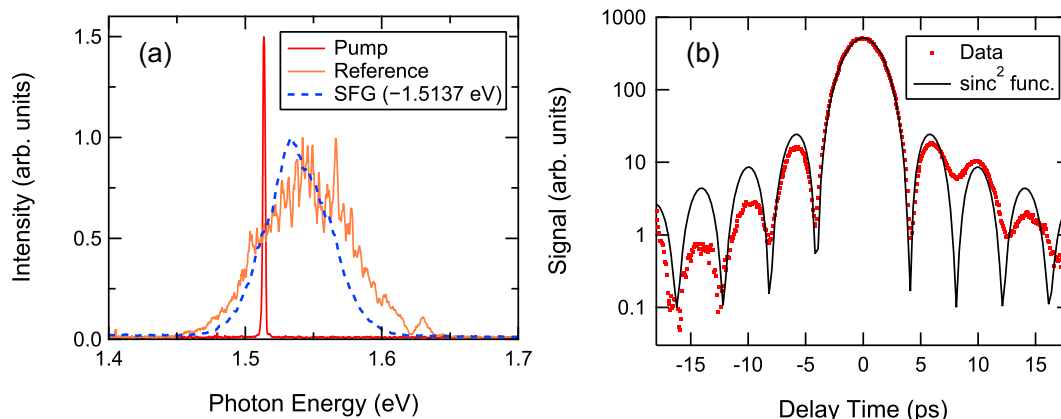


図 3.11 相互相関測定の実例。(a) ポンプ光（狭帯域の実線）、リファレンス光（広帯域の実線）、および和周波（破線）のパワースペクトル。和周波のみ横軸を 1.51367 eV だけずらした。(b) 相互相関信号の遅延時間依存性。点が実験結果を表し、実線は sinc 関数を使った補助線。ただし、補助線については有限のオフセットをつけている。

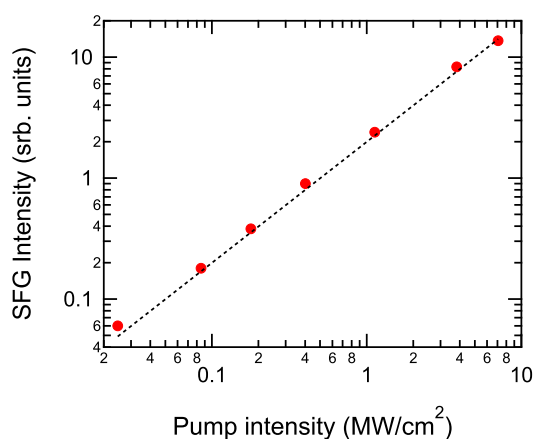


図 3.12 ポンプ光強度に対する和周波の強度。丸が実験値、破線は原点を通る直線によるフィット。

しを行ったためである。周波数空間で矩形の強度分布を持つ理想的なパルスは、その幅を W として $I_0(t) \propto \text{sinc}^2(Wt/2)$ という包絡関数を示す。ポンプ光のバンド幅の実測値 $\hbar W = 0.68$ meV を用いてこの関数を描いてみると（実線）、確かに観測された振動構造を定性的に再現することがわかる。もちろんポンプ光のスペクトルは完全な矩形ではないため、厳密に一致するわけではない。いずれにせよ、中心のピークに比べて裾の振動は二桁程度小さいため、実際にはほぼ無視して構わないと考えられる。なお、相互相関信号の半値全幅は 3.6 ps であり、自己相関測定から見積もったパルス幅よりも長くなっているが、これは実際のポンプ光がガウス型のパルスではないことによる。

入射光の強度が大きくなると、高次の非線形効果が起こるようになり、(3.11) 式が使えなくなる可能性がある。本研究は幅広い強度のポンプ光を用いるため、この点で問題が起こらないように注意を払っておかなければならない。そこで、ポンプ光の強度に対する和周波の強度を図 3.12 に示した。丸が測定値であり、破線は原点を通る直線によるフィッティング結果を表している。和周波強度がポンプ光強度に比例することから、実験で用いる強度の範囲で (3.11) 式が十分に成立することが確認さ

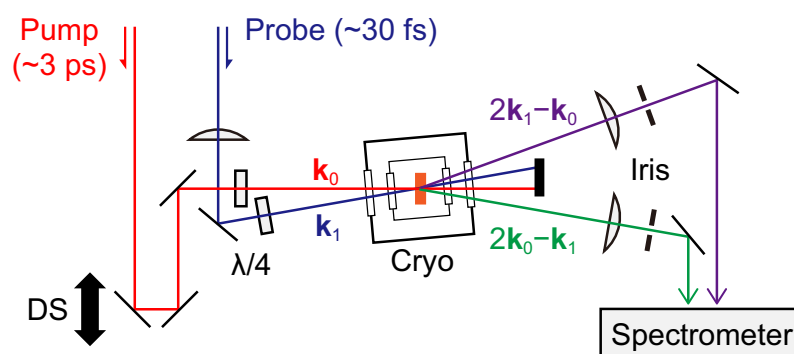
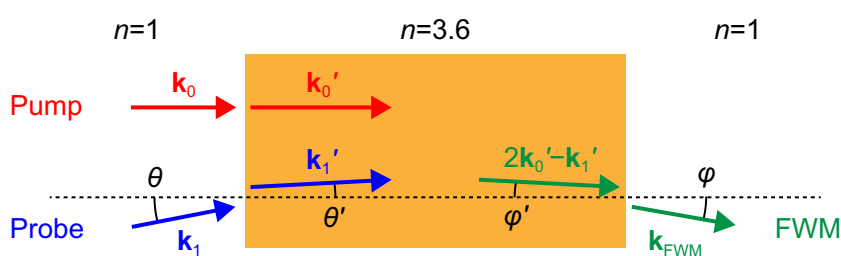


図 3.13 四光波混合の測定系。

図 3.14 $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向の四光波混合光が伝播する様子。橙色の部分を試料を表す。

λ	760 nm	840 nm
k_1	$8.3 \mu\text{m}^{-1}$	$7.5 \mu\text{m}^{-1}$
φ	12.9°	10.5°
$\Delta k \cdot l$	0.09	0.07

表 3.2 プローブ光のスペクトルの両端に由来する四光波混合光の性質。 k_1 はプローブ光自身の波数、 φ は信号の出射角、 $\Delta k \cdot l$ は位相整合条件からのずれを表す。

れる。

3.5 四光波混合

続いて四光波混合の測定法について説明する。

3.5.1 光学系

図 3.13 に光学系の模式図を示した。既に述べた通り、四光波混合の信号には $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向に出るものと $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向に出るものの二種類があり、実際の測定では各々別個に測ったが、図では両者をまとめて表示している。なお、絞り (iris) はポンプ光やプローブ光の散乱項を除去するためのものである。一様に励起された領域からの信号を得るために、この実験ではポンプ光のビーム径を 1.5 mm、プローブ光のビーム径を 0.25 mm とした。

プローブ光は広帯域のため、厳密に言えば \mathbf{k}_1 の異なる成分を含んでいる。したがって放射される四光波混合光の向きにも有限の広がりがある。この効果を見積もっておこう。

図 3.14 に光が伝播する様子の模式図を示した。この実験では試料に対するポンプ光の入射角を 0° 、プローブ光の入射角を $\theta = 11^\circ$ とした。試料の屈折率を $n = 3.6$ とすると、スネルの法則により、プローブ光の屈折角は $\theta' = 3.0^\circ$ となる。なお、AlGaAs 層と GaAs 層界面における屈折は無視できる。さて、ポンプ光はほぼ単色であり、波長が約 820 nm だから、真空中での波数は $k_0 = 7.7 \mu\text{m}^{-1}$ 、試料内での波数は $k'_0 = 27.6 \mu\text{m}^{-1}$ となる。一方、プローブ光は 760-840 nm 程度のバンド幅を持っているため、波数 k_1 も表 3.2 の二段目に示したような広がりを持つ。これから試料内での波数 $k'_1 = nk_1$ を求めれば、四光波混合の源が持つ波数ベクトル $2\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}'_1$ を計算することができる。これと試料表面に対する垂線がなす角度 φ' を求め、スネルの法則によって出射角 φ を求めると同表三段目のようになる。実際の信号の広がりはこの角度分布にプローブ光の発散角 $\sim 0.3^\circ$ を足したものになると考えられるが、これはあまり重要な寄与ではない。結局、 $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向の四光波混合は $\varphi = 10\text{-}13^\circ$ 程度の角度分布を持ちうるということがわかった。図 3.13 の測定系はそれらを漏れなく集められるように構築されたため、特定の波長域の信号を取り落とす心配はない。同様に $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向の信号も全て検出可能な範囲にある。

この考察に関連して、位相整合条件についても付言しておく。四光波混合の源が持つ波数ベクトル $2\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}'_1$ は周波数 $2\omega_0 - \omega_1$ を持つ光の波数ベクトルと厳密には一致しない。このような状況で相互作用長が長くなると、非線形分極からの放射がかえって弱め合う場合がある [162]。この効果は波数の齟齬 $\Delta k = |2\mathbf{k}'_0 - \mathbf{k}'_1| - n(2\omega_0 - \omega_1)/c$ と相互作用長 l をかけ合わせた $\Delta k \cdot l$ という無次元量によって評価され、これが 1 より十分小さければ近似的に位相整合条件が満たされているとみなせる。今の場合、相互作用長はおおむね GaAs 層の厚み $l = 1 \mu\text{m}$ としてよい。これに基づいて $\Delta k \cdot l$ を計算すると、表 3.2 の最下段に示したように 0.1 を下回るから、放射の破壊的な干渉はおおむね無視できると考えられる。

3.5.2 室温での予備測定

低温での測定に移る前に、室温で正しく信号が測れるかどうかを調べておく必要がある。ポンプ光のバンド幅を広げ、室温で GaAs 試料からの四光波混合信号を測定した結果を図 3.15(b), (c) に示す。これらはそれぞれ $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 、 $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向に伝播してきたものである。比較のために、図 3.15(a) には BBO 結晶を用いて測定したポンプ光とプローブ光の相互相関信号を併せてプロットした。既に述べた通り、4f 光学系によって狭帯域化したポンプ光は sinc 関数様の包絡関数を持っているため、相互相関信号は振動構造を示す。それに対応して四光波混合信号にも振動が見られるが、(b) と (c) では遅延時間依存性が大きく異なる。これは自己回折されるのがポンプ光かプローブ光かという違いによっている。まず (b) の $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 信号で回折されるのはポンプ光である。ポンプ光はパルス幅が長いので、プローブ光が入射して過渡的回折格子を作るのが早いほど回折される光も多くなる。このため負の遅延時間で観測される信号が大きくなる。一方 (c) の $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 信号で回折されるのはプローブ光であり、パルス幅が短いので、信号はおおむねポンプ光が作った即時的な分極の大きさに比例する。室温のように位相緩和が速い場合、この信号は相互相関信号に近づくと考えられるが、このことは図 3.15(a) と (c) の比較からも確かめられる。

上記の考察が正しいことを確かめるために、二準位系を考えてシミュレーションした結果を図 3.15(e), (f) に示す。ポンプ光は sinc 型の包絡関数で 0.4 ps のパルス幅を持つものとし、プローブ光のパルス幅は 60 fs に設定した。このときの相互相関信号は図 3.15(d) のようになり、実測された (a)

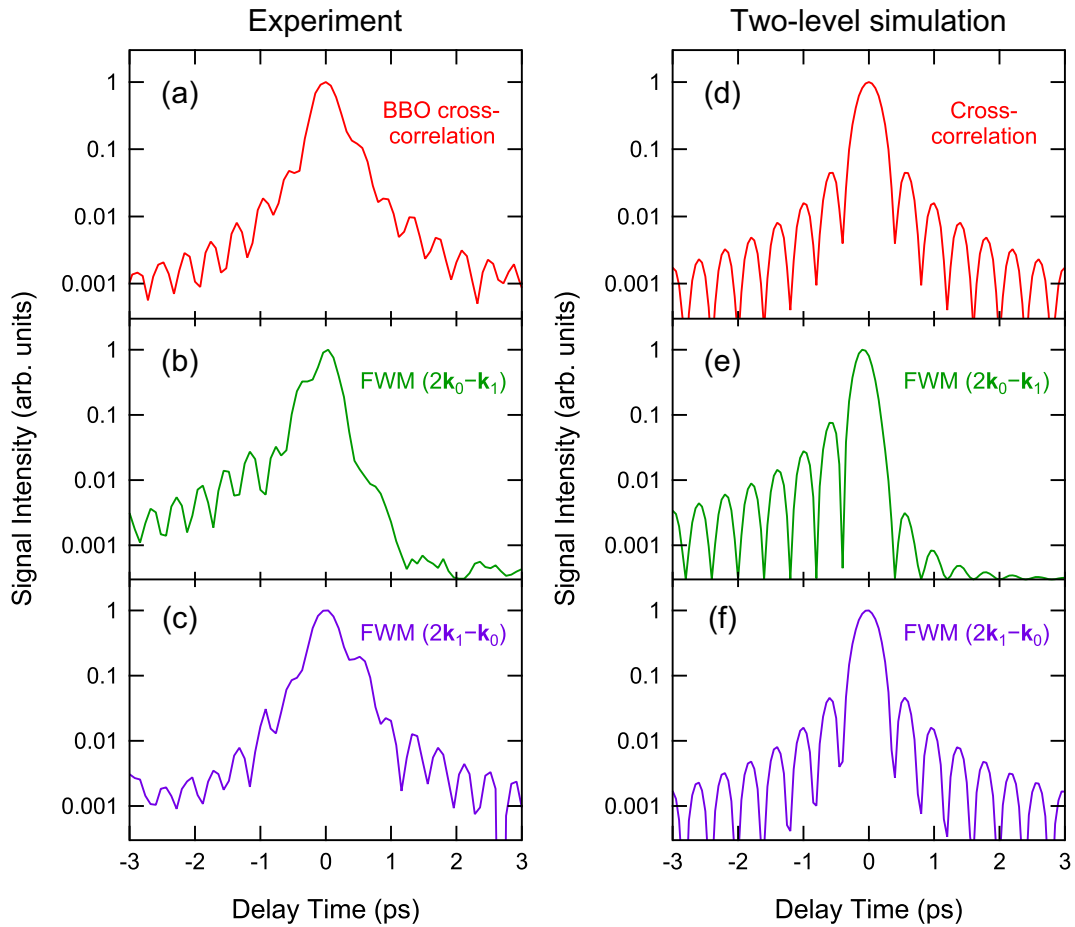


図 3.15 室温における四光波混合測定の結果。(a) BBO 結晶によるポンプ光とプローブ光の相互相関信号。(b), (c) GaAs 試料における四光波混合信号の強度で、それぞれ $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ および $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向のもの。(d) 相互相関信号のシミュレーション。(e), (f) 二準位系による四光波混合のシミュレーション結果で、それぞれ (a) と (b) に対応する。(b) と (e) のみオフセットを付けた。

をおおむね再現している。室温において GaAs のバンドギャップは 870 nm 付近に位置し、820 nm 周辺は連続帯に相当するため、二準位系はポンプ光と共鳴しているものとした。ただし位相緩和時間を 10 fs と短く設定している。図 3.15(e), (f) を (b), (c) と比較すると、このモデルが実験結果を定性的に再現することがわかる。二準位系は非常に単純化されたモデルだが、四光波混合の大まかな特徴はつかんでいると期待されるため、図 3.15(b), (c) の測定は望むべき信号を正しく取得できていると考えられる。

3.5.3 低温での予備測定

室温での測定は信号を発見するという意味合いが強いため、強度依存性には留意しなかったが、低温で測定するにはプローブ光の強度を最適化しておかなければならない。そのためにポンプ光の強度を弱め、プローブ光の強度 I_{probe} を変えながら四光波混合の強度を測った。

まず、 $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 方向の信号の場合を図 3.16(a) に示す。このときの格子温度は 5 K であり、ポンプ光は重い正孔励起子吸収線に共鳴している。プローブ光強度が小さいとき、信号強度 I_{FWM} は I_{probe}

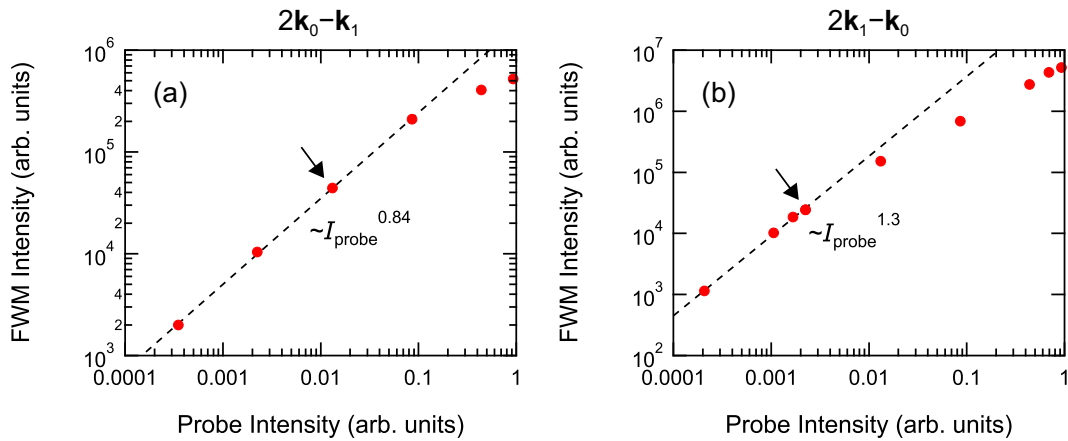


図 3.16 四光波混合のプロープ光強度依存性。(a) $2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ 信号の場合。(b) $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 信号の場合。主な測定は矢印を付けた強度で実施した。

の 0.84 乗に比例する。 $\chi^{(3)}$ 領域においては $I_{\text{FWM}} \propto I_{\text{probe}}$ が予想される振る舞いであり、実験結果はおおむねそれに従っているとみなせる。測定の際は図中で矢印を付けた強度を選んだ。

一方、 $2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 方向の信号の場合は図 3.16(b) のようであった。弱励起時の信号強度は $I_{\text{FWM}} \propto I_{\text{probe}}^{1.3}$ に従うが、これは予想される振る舞い $I_{\text{FWM}} \propto I_{\text{probe}}^2$ から外れている。よって理想的な摂動論領域から逸脱している可能性があるものの、これ以上にプローブ光を弱めると信号を観測できなくなってしまうため、やむを得ずこの強度域で測定を行った。信号を分光したときのスペクトル形状はほぼ強度に依存しなかったため、理想的な条件からのずれは比較的小さいと期待される（図中の目盛で $I_{\text{probe}} > 0.01$ になるとスペクトルの形状が著しく変化する）。

3.6 テラヘルツ分光法

最後に、励起密度を評価するために用いたテラヘルツ分光法の概略を述べる。

3.6.1 テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ波とは、遠赤外線の中でも周波数 1 THz、波長 300 μm 周辺の電磁波のことである。光子エネルギーで言えば 1 THz が 4.135 meV に当たる。典型的な励起子の $1s-2p$ 遷移や電子正孔プラズマのドルーデ応答がこのエネルギー領域に位置するため、半導体の光励起状態を調べるためのプローブとして盛んに利用されてきた [52, 53, 55, 170–178]。本研究では光励起によってテラヘルツ領域に移動されたスペクトルウェイトを測ることにより、励起された電子正孔対の密度を評価した。

ここで採用したテラヘルツ時間領域分光法 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) では、テラヘルツ波の電場波形を時間分解して測ることにより、強度と位相の情報を同時に得る。これはパワースペクトルしか得られない従来の赤外分光法と異なる点であり、キャリアエンベロープ位相 (carrier envelope phase) の安定したテラヘルツ電磁波パルスを発生させる技術が確立して初めて可能になった。超短パルスレーザーと非線形光学現象をベースとして動作するため、超高速分光との相性がよく、半導体以外にも超伝導体や電荷密度波物質などさまざまな物質のポンプ・プローブ分光に応用されている。

3.6.2 発生法

プローブとなるテラヘルツ波は、図 3.6 のように、(110) 面の GaP 結晶に近赤外超短パルスを照射することによって発生させた。これは光整流 (**optical rectification**) と呼ばれる効果であり、原理は以下のようになっている [179, 180]。

GaP は反転対称性の破れた結晶であるため、強い光を当てると二次の非線形分極

$$P_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k(t) \quad (3.12)$$

が生じる。ただしここでは非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の分散を無視した。ゆっくり変化する振幅 $\bar{\mathbf{E}}(t)$ とキャリア周波数 Ω を使い、入射電場を

$$\mathbf{E}(t) = \bar{\mathbf{E}}(t)e^{-i\Omega t} + \text{c.c.} \quad (3.13)$$

と書くと、(3.12) 式は

$$\begin{aligned} P_i^{(2)}(t) = & \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} [\bar{E}_j(t)\bar{E}_k(t)e^{-2i\Omega t} + \bar{E}_j^*(t)\bar{E}_k^*(t)e^{2i\Omega t}] \\ & + \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} [\bar{E}_j(t)\bar{E}_k^*(t) + \bar{E}_j^*(t)\bar{E}_k(t)] \end{aligned} \quad (3.14)$$

と書き直される。右辺一行目は周波数の高い二倍波の成分だからここでは考えない。右辺二行目がテラヘルツ波を放射する。すなわち、パルス幅 100 fs 程度の超短パルスを用いれば、分極からの放射がちょうどテラヘルツ帯に位置する。本研究では入射光を集光せず、平行ビームとして GaP 結晶に照射したため、放射パルスの電場は

$$\mathcal{E}(t) \propto \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}^{(2)}(t) \quad (3.15)$$

に従う [180]。ただし、実際の波形は群速度分散や帯域の制限などによって変化する。

周波数領域でこの現象を見ておくと、(3.14) 式をフーリエ変換することによって

$$P_i^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \int \frac{d\omega'}{2\pi} E_j(\omega + \omega') E_k^*(\omega') \quad (3.16)$$

が得られ、周波数 $\omega + \omega'$ の電場と周波数 ω' の電場から周波数 ω の放射が起こることがわかる。このように二つの光波からその差の周波数を持つ放射が得られることを差周波発生 (**difference frequency generation**) と言う。上記のテラヘルツ波は差周波として発生していると言うことができ、特に単一のパルス内でこの過程が起こるのが光整流である。入射光の帯域が広いほど可能な周波数差も大きくなるため、広帯域のテラヘルツパルスを得るには入射光にもバンド幅の広い超短パルスを用いるのが有利である。ただし、実際にはフォノンによる吸収や位相整合条件、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の分散等により、放射の帯域は制限される。

3.6.3 検出法

テラヘルツ波の検出にも GaP 結晶における二次の非線形光学効果を用いた。今、電場をテラヘルツ電場 $\mathcal{E}(t)$ と近赤外超短パルス $\mathbf{E}(t)$ に分け、(3.12) 式を線形応答と足し合わせると、電束密度と

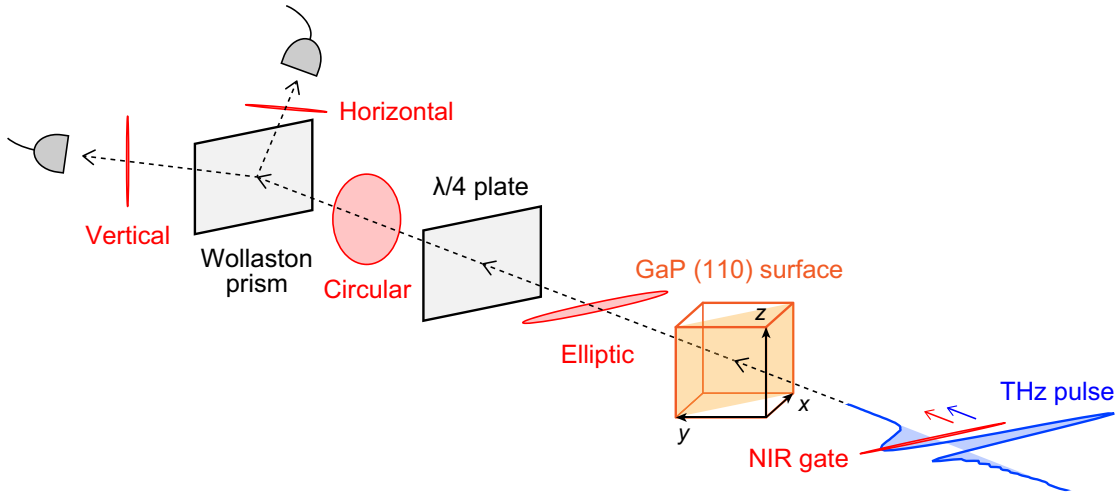


図 3.17 電気光学サンプリングの模式図。

して

$$D_i(t) = \sum_j \left[\delta_{ij} \epsilon + 2\epsilon_0 \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_k(t) \right] E_j(t) \quad (3.17)$$

が得られる。なお、二倍波などの成分には興味がないため省いた。 $\epsilon = \epsilon_0 n^2$ は近赤外域の誘電率、 n は屈折率である。テラヘルツ電場が超短パルスのパルス幅に比べてゆっくり変化するとき、角かっこ内は超短パルスが感じる実効的な誘電率とみなすことができる。このように物質に電場をかけたとき、電場に比例した屈折率変化が起こることをポッケルス効果 (**Pockels effect**) と呼ぶ。そして、テラヘルツパルスと超短パルスの時間差を変えながらポッケルス効果の大きさを測り、テラヘルツ電場波形を得るのが電気光学サンプリング (**Electro-optic sampling**) である [179]。このときの近赤外超短パルスはゲート光またはサンプリング光と呼ばれる。

(110) 面の閃亜鉛鉱型結晶を用いる場合、図 3.17 のようにテラヘルツパルスの偏光を $[1\bar{1}0]$ 方向に向ける。このとき、結晶軸に沿った xyz 座標系で

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}(t) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

と書ける。GaP は閃亜鉛鉱型構造の結晶だから、二次の非線形分極は (3.1) 式で書け、

$$\mathbf{D}(t) = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & -\delta/\sqrt{2} \\ 0 & \epsilon & \delta/\sqrt{2} \\ -\delta/\sqrt{2} & \delta/\sqrt{2} & \epsilon \end{pmatrix} \mathbf{E}(t), \quad \delta = 4\epsilon_0 d_{36} \mathcal{E}(t_g) \quad (3.19)$$

が得られる。ここでテラヘルツパルスの周波数をほぼ 0 とおき、ゲート光の遅延時間を t_g とした。3×3 行列の部分ポッケルス効果の影響を受けた誘電率テンソルであり、固有値と固有ベクトルをセットで書くと

$$\left[\epsilon - \delta, \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \right], \left[\epsilon, \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \right], \left[\epsilon + \delta, \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \right] \quad (3.20)$$

となる。この基底を使うと、 $[1\bar{1}0]$ 方向に偏光したゲート光は

$$\mathbf{E}_{\text{in}}(t) = \frac{E_{\text{in}}(t)}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \right] \quad (3.21)$$

と分解される。このパルスは GaP 結晶中を伝播する間に位相を獲得し、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{out}}(t) &= \frac{E_{\text{in}}(t)}{\sqrt{2}} \left[e^{in-\omega d/c} \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} + e^{in+\omega d/c} \begin{pmatrix} 1/2 \\ -1/2 \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \right] \\ &\simeq \frac{E_{\text{in}}(t)}{\sqrt{2}} e^{in\omega d/c} \begin{pmatrix} \cos \Gamma/2 \\ -\cos \Gamma/2 \\ \sqrt{2}i \sin \Gamma/2 \end{pmatrix}, \quad \Gamma = -\frac{\omega d \delta}{n\epsilon_0 c} \end{aligned} \quad (3.22)$$

という形になって透過する。ここで ω はゲート光の周波数、

$$n_{\pm} = \sqrt{\frac{\epsilon \pm \delta}{\epsilon_0}} \simeq n \pm \frac{\delta}{2\epsilon_0 n} \quad (3.23)$$

はテラヘルツ電場によって変調された屈折率、 d は GaP 結晶の厚みである。テラヘルツ電場が十分小さければ Γ を微小量とみなしてよく、

$$\mathbf{E}_{\text{out}}(t) \simeq e^{in\omega d/c} \left[\mathbf{E}_{\text{in}}(t) + i\frac{\Gamma}{2} E_{\text{in}}(t) \hat{\mathbf{z}} \right] \quad (3.24)$$

が得られる。なお $\hat{\mathbf{z}}$ は z 軸方向の単位ベクトルである。入射波は直線偏光であったが、ポッケルス効果によって生じた複屈折のために (3.24) 式は楕円偏光になっている。電気光学サンプリングでは、一旦これを $1/4$ 波長板に通して

$$\mathbf{E}(t) = \frac{e^{in\omega d/c}}{\sqrt{2}} E_{\text{in}}(t) \left[\left(1 + \frac{\Gamma}{2}\right) \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} - i \left(1 - \frac{\Gamma}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \quad (3.25)$$

に変えたのち、ウォラストンプリズムで s 偏光と p 偏光を分け、バランス検出器でそれぞれの強度の差を測る。この強度差は

$$\Delta I = \frac{I}{2} \left[\left(1 + \frac{\Gamma}{2}\right)^2 - \left(1 - \frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right] = \Gamma I \quad (3.26)$$

と与えられる。ここで I は検出される各偏光成分の強度の和である。非線形光学係数 d_{36} の代わりに電気光学係数 (electro-optic coefficient)

$$r_{41} = -\frac{4}{n^4} d_{36} \quad (3.27)$$

を導入し [179]、テラヘルツ電場に対する表式を求めると

$$\mathcal{E}(t_g) = \frac{\lambda}{2\pi d n^3 r_{41}} \frac{\Delta I}{I} \quad (3.28)$$

が得られる。ただしこれは GaP 結晶内での値であり、真空中での値が知りたければ結晶表面での反射を補正しなければならない。電気光学係数 r_{41} はポッケルス効果の記述によく使われ、GaP では $r_{41} = 0.88$ pm/V であることが知られている [181]。また屈折率は $n = 3.18$ である [182]。

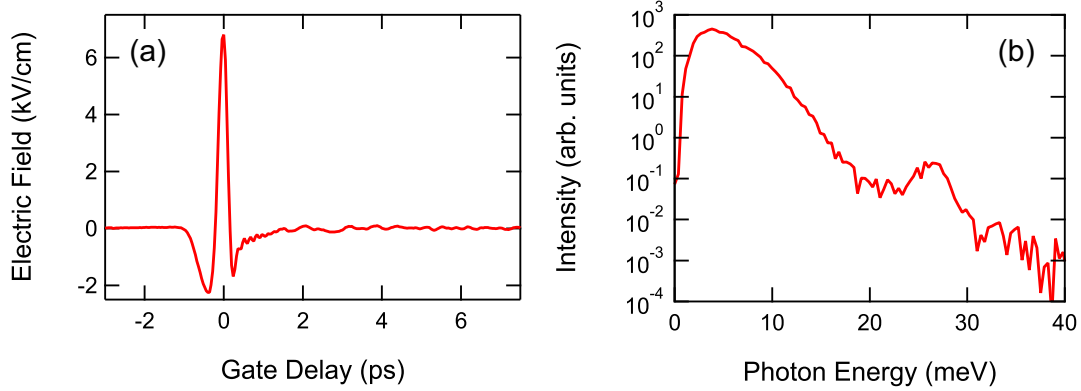


図 3.18 (a) 電気光学サンプリングによって得たテラヘルツパルスの電場波形。(b) テラヘルツパルスのパワースペクトル。

本研究で実際に得た電場波形を図 3.18(a) に示す。ほぼ単一周期の短パルスであり、発生法のところで述べたことと整合している。これをフーリエ変換してパワースペクトルを求めると図 3.18(b) のようになる。電場波形が 1 ps 程度の周期を持つことから、スペクトルは周波数 1 THz すなわち光子エネルギー 4 meV 付近で最大となっている。なお、発生・検出とも用いた GaP 結晶の厚みは 380 μm である。

3.6.4 誘電率解析

既に述べた通り、テラヘルツ時間領域分光法は強度と位相の情報を同時に得るため、透過測定から試料の複素誘電率を求めることができる。本研究で用いた試料はテラヘルツ波に対して光学的に薄いため、薄膜に対する以下の解析が有効である [174]。

光励起する前の GaAs は絶縁体であり、屈折率 $n_M = 3.57$ も既知である。したがって光励起による誘電率の変化 $\Delta\epsilon(\omega)$ さえわかればよい。導出は省いて結果のみ記すと

$$\Delta\epsilon(\omega) = \frac{\mathcal{E}_{\text{wp}}(\omega) - \mathcal{E}_{\text{np}}(\omega)}{\mathcal{E}_{\text{wp}}(\omega)} \left(\frac{2+B}{A} - n_M^2 \right) \quad (3.29)$$

と計算することができる [54]。ここで $\mathcal{E}_{\text{wp}}(\omega)$ と $\mathcal{E}_{\text{np}}(\omega)$ はそれぞれ試料を光励起した場合としなかった場合の透過テラヘルツ電場である。また

$$A = i\frac{\omega}{c}d_M, \quad B = -i\frac{\omega}{c} [d_M + 2d_L(1 + n_L^2)] \quad (3.30)$$

において、 $c = 300 \mu\text{m}/\text{ps}$ は光速、 $d_M = 1 \mu\text{m}$ と $d_L = 1.7 \mu\text{m}$ はサンプル層およびスペーサー層の厚み、 $n_L = 3.50$ はスペーサー層の屈折率である。

光励起後の励起密度を知るために、本研究では比較的強いテラヘルツパルスを用いて $\Delta\epsilon(\omega)$ を求めた。この場合、パルスの立ち上がりで全ての電子正孔対がイオン化されるため、テラヘルツ波は金属的な応答を感じる。そこで、測定結果をドルーデモデル

$$\Delta\epsilon(\omega) = -\frac{e^2 n}{m_r \epsilon_0} \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.31)$$

でフィッティングすれば、対密度 n を算出することができる。ただし γ はダンピングレートである。

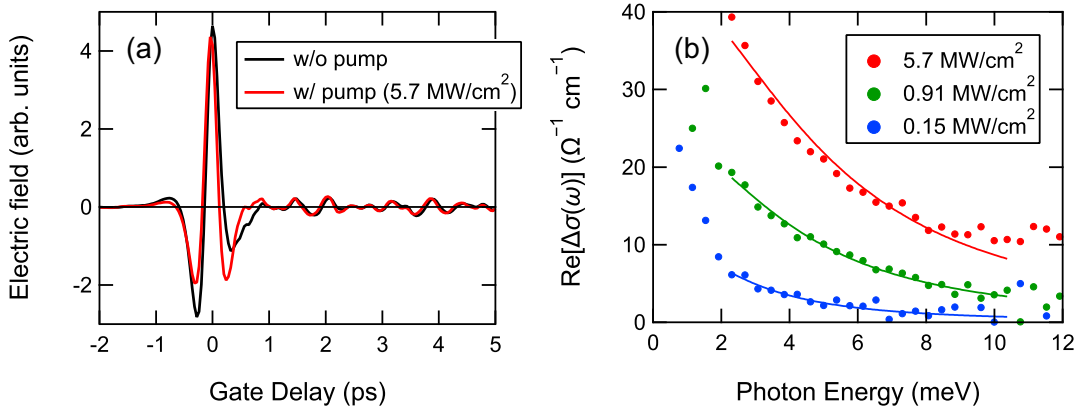


図 3.19 (a) 試料を透過したテラヘルツパルスの電場波形。黒線は試料を光励起していない場合で、赤線は強度 $I = 5.7 \text{ MW/cm}^2$ のポンプ光で励起した後 50 ps における透過波。(b) 誘電率解析によって算出された光学伝導度の実部 (丸)。実線はドルーデモデルによるフィッティング。

スペクトルウェイトを決定するという観点からは、弱いテラヘルツパルスを用いて純粋な線形応答を測った方が直接的である。しかしこの場合、低温の電子正孔系が持つ複雑な電子正孔相関のために誘電率の解釈が難しくなり、限られた帯域 (2-10 meV) の結果からではスペクトルウェイトを決定しづらい。強いテラヘルツパルスを用いる上記の手法は非線形応答を利用するため変則的だが、スペクトルウェイトを求める上ではおおむね正しい結果を与えることがわかっている [55]。

本研究で用いたテラヘルツ波は、図 3.18(a) のように、真空中での電場尖頭値が 7 kV/cm に達している。界面での反射を考慮すると、試料内部での尖頭値は $\mathcal{E}_0 = 5.4 \text{ kV/cm}$ と見積もられる [183]。このとき励起子内部の電場勾配は $|e|\mathcal{E}_0 a_B = 7.6 \text{ meV} \simeq 1.8 E_b$ となり、束縛状態をイオン化するのに十分な大きさになっている。

試料を透過したテラヘルツ電場波形の例を図 3.19(a) に示す。赤線が試料を光励起した後 50 ps における透過波、黒線は光励起していない場合の透過波である。光励起するとテラヘルツ波が感じる金属的な応答が強まるため、反射が増えて透過波は減る。これらから誘電率解析によって算出した光学伝導度

$$\Delta\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0\Delta\epsilon(\omega) \quad (3.32)$$

の実部を図 3.19(b) にプロットした。ここには三つの励起強度の場合を示したが、いずれもドルーデモデル (3.31) によってよくフィッティングすることができる (実線)。ただし電子正孔対の換算質量は、ひずみによる重い正孔と軽い正孔の混成を加味して $m_r = 0.046m_0$ とした [183]。フィッティングの結果は第 4 章の図 4.4 で示すが、モット密度 $n_M \simeq 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ をまたいで前後一桁程度の密度領域をカバーしている。バルク GaAs の再結合寿命は 1 ns 程度と長いので、光励起後 50 ps における対密度はほぼポンプ光によって生成された対密度に等しいと考えられる。

第 4 章

過渡吸収分光による 電子正孔 BCS 状態の観測

本章では、強いレーザー光によって駆動された電子正孔系を過渡吸収分光によって調べた結果について報告する [184]。以下の測定はいずれも格子温度 5 K で実施した。高密度領域に到達しやすくなるため、本研究では主に遷移双極子モーメントの大きな重い正孔 $1s$ 励起子を選んで光励起している。励起強度 I はビーム径とパルス幅から推定されるエネルギー流束のピーク値として示し*1、またポンプ光とプローブ光の偏光の組み合わせを順に (σ_-, σ_+) などと書く。

4.1 励起子のドレスト状態

高強度励起について議論する前に、比較的弱い励起強度の場合を調べておこう。励起強度 $I = 0.07$ MW/cm² における過渡吸収スペクトルを図 4.1 に示した。ポンプ光とプローブ光は (a) において同じ向きの円偏光、(b) において逆向きの円偏光になっている。

まず (a) の重い正孔励起子 (HH) に注目すると、 $0 \leq \Delta t \leq 1$ ps において吸収線の分裂が観測される。この準位はポンプ光によって駆動されている遷移に他ならないから、上記の振舞いは励起子のラビ分裂 (Rabi splitting) と解される。すなわち励起子が光子の衣をまとい、ドレスト状態 (dressed state) と呼ばれる二つの準位に分かれるのである [69–72]。この過程は図 4.2(a) のように図示される [185]。励起子を近似的に二準位系と考えると、共鳴励起条件において、電子が基底状態にあり光子が n 個ある状態 $|g, n\rangle$ と、電子が励起状態にあり光子が $n - 1$ 個ある状態 $|e, n - 1\rangle$ はほぼ縮退している。しかしこれらは遷移双極子モーメントを介して相互作用するため、実際には準位反発が起きて縮退が解ける。 $n \gg 1$ の場合、この分裂はラビ周波数に一致する。ここへ弱いプローブ光を入射すると分裂した準位間の遷移が観測される。以上はコヒーレントな振動電場との相互作用によって生じる効果のため、分裂はおおむねポンプ光 (パルス幅 3.1 ps) が照射されている間にのみ起こり、 $\Delta t \geq 2$ ps ではほぼ消失する。

実際には励起子が理想的な二準位系ではないために、それとは異なる振る舞いも示す。例えば二準位系を共鳴励起したときの分裂は左右対称に起こるが [185]、図 4.1(a) の分裂は左右非対称であり、高エネルギー側のピークが低エネルギー側のピークよりも大きい。これは励起子間の斥力相互作用により、密度が増えるに従って共鳴エネルギーがブルーシフトしていくためである [70–72]。すなわち

*1 パワーメーターの較正を改善したため、 I の値は論文 [184] のものとは異なっている。

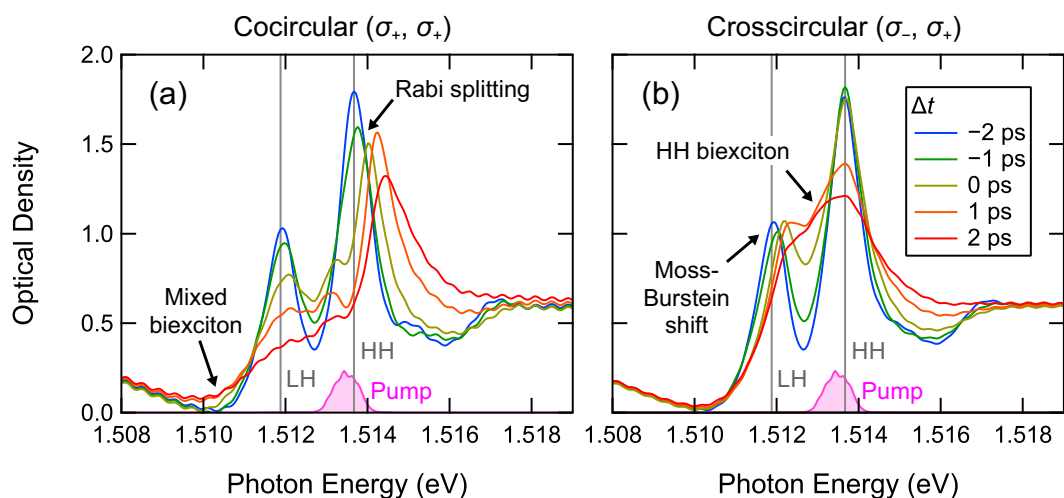


図 4.1 励起強度 $I = 0.07 \text{ MW/cm}^2$ における過渡吸収スペクトルの遅延時間依存性。(a) ポンプ光とプローブ光の偏光が同じ場合。(b) ポンプ光とプローブ光の偏光が異なる場合。縦線は軽い正孔励起子 (LH) と重い正孔励起子 (HH) のエネルギーを示す。色塗りの線はポンプ光のパワースペクトル。

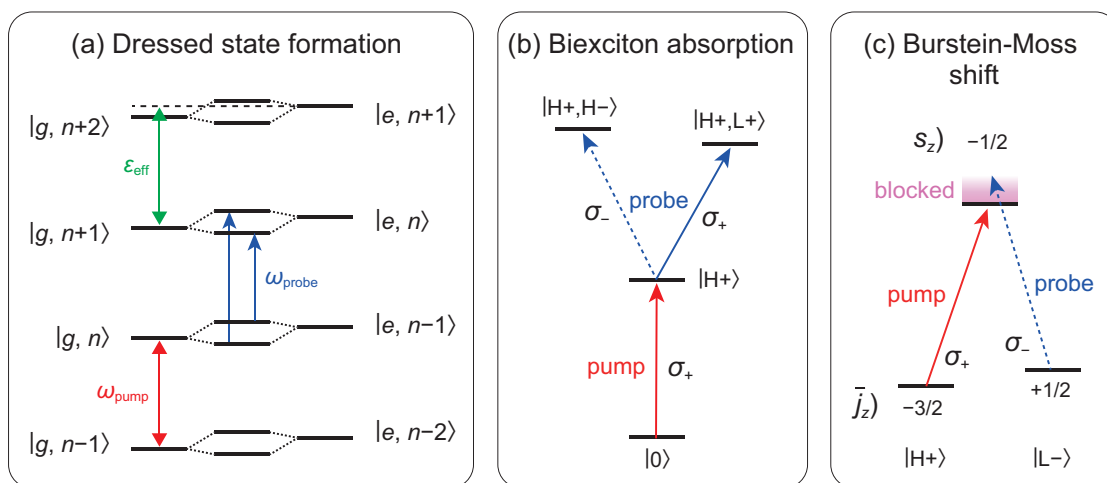


図 4.2 比較的弱い励起強度における非線形応答の起源。(a) ドレスト状態の生成。 ω_{pump} と ω_{probe} はそれぞれポンプ光とプローブ光の周波数、 ϵ_{eff} は実効的な共鳴エネルギーを表す。励起子間相互作用により、 ϵ_{eff} は励起子のエネルギーよりも大きくなる。(b) 励起子分子による誘導吸収。図 2.6 の励起子描像に基づく。(c) パウリブロッキングによるバースタイン・モスシフト。図 2.5 の電子描像に基づく。

光励起によって実効的な離調が生じ、繰り込まれた共鳴エネルギーより低エネルギー側を駆動することになるために、分裂したピークのうち高エネルギー側のウェイトが大きくなるのである。実際、ポンプ光が過ぎ去って分裂が消えた後にはブルーシフトした吸収線が残る ($\Delta t = 2 \text{ ps}$ を参照)。このように理想的な二準位系とは異なる振る舞いも示すものの、基本的にはドレスト状態の形成として理解してよい。

次に図 4.1(a) の軽い正孔励起子吸収線 (LH) を見てみよう。ポンプ光の照射とともに、低エネルギー側の 1.510 eV 付近に吸収の増大が見られる。2.4.3 節で見た通り、同じ円偏光で作られる軽い

正孔励起子と重い正孔励起子のペアは混合励起子分子を作ることができるから、上記の振舞いは図 4.2(b) に示したような励起子分子の誘導吸収に由来する可能性がある [157, 186–188]。ただ、励起子間散乱によって吸収線がブロードニングする効果もあるため明確ではない。これに比べると、図 4.1(b) における重い正孔励起子分子の方がはっきりしている。すなわち、重い正孔励起子の低エネルギー側に顕著な吸収の増加が見られ、重い正孔励起子分子による誘導吸収と解釈される (図 4.2(b))。ただ、二つの励起子吸収線に挟まれるという位置のため、ピークを分離して取り出すのは難しい。

なお、GaAs の量子井戸では、左回り円偏光で重い正孔励起子を励起し、右回り円偏光で重い正孔励起子を観測したとき、励起子分子の信号が現れるのに加えて励起子吸収線も分裂することが報告されている [71, 72]。これは一励起子状態から二励起子散乱状態への遷移もポンプ光によって駆動されるため、図 4.2(a) と同じようにドレスト状態が作られるためである。しかしその分裂は同じ円偏光を用いた場合に比べると目立たない [71, 72]。バルクは量子井戸より励起子束縛エネルギーが小さく、軽い正孔励起子も近接していることから、ここでは分裂を分解するに至らず、励起子分子の信号のみが観測されたと考えられる。

最後に図 4.1(b) の軽い正孔励起子を見ると、ブルーシフトしているのが明らかである。これはポンプ光によって作られた励起子が軽い正孔励起子の生成を阻害することによる。すなわち、ポンプ光が作る重い正孔励起子と逆回り円偏光のプローブ光が作る軽い正孔励起子は図 2.5 で見たように電子を共有している。したがってポンプ光が励起子を生成した後では、プローブ光が励起子を作るためにバンド端近傍の電子を利用することができず、図 4.2(c) のようにやや高エネルギー側の状態を使わざるをえない。そのため吸収線がブルーシフトするのである。このように何らかの過程でキャリアがドーピングされたとき、吸収端がブルーシフトすることをバースタイン・モスシフト (Burstein-Moss shift) と呼ぶ [189, 190]。光ドーピングされた伝導帯と占有された価電子帯との間に作られるという点で、このときの軽い正孔励起子はマハン励起子 (Mahan exciton) に似ている [191]。なお、もし励起子自体の準位構造が図 4.2(c) のような Λ 型の三準位系であるならば、ポンプされた準位がドレスト状態を作るため、プローブする吸収線も分裂するはずである [185]。しかし、ここでは単に吸収線がブルーシフトするだけで分裂は観測されていない。これは図 4.2(c) があくまで電子描像に基づく模式図であって、真のエネルギー固有状態を示しているわけではないことによると考えられる。

4.2 高強度励起下のドレスト状態

以上のように、比較的弱い励起強度における応答は励起子を基底とした非線形性でよく理解することができた。では励起子モット転移が起こるような高密度領域に達した場合はどうだろうか。図 4.3 に遅延時間 $\Delta t = 0$ ps における過渡吸収スペクトルの励起強度依存性を示す。(a) はポンプ光とプローブ光が同じ円偏光の場合、(b) は逆回り円偏光の場合である。

まず、ドレスト状態を形成する (a) の重い正孔励起子に注目すると、 $I \leq 0.91$ MW/cm² においては励起強度の増大に伴い分裂幅が大きくなっていく。これはラビ周波数が増大するためである。一方、 $I \geq 3.1$ MW/cm² になると分裂したピークのうち低エネルギー側の分枝が消失し、高エネルギー側の分枝はブロードニングしながらバンド端 (HH E_g) に接近していく。バンド端はイオン化した電子正孔対の状態に対応するから、この励起強度において励起子的な描像が破綻することは明らかである。

このことはテラヘルツ分光法によって評価した励起密度からも確かめられる。ポンプ光を照射して

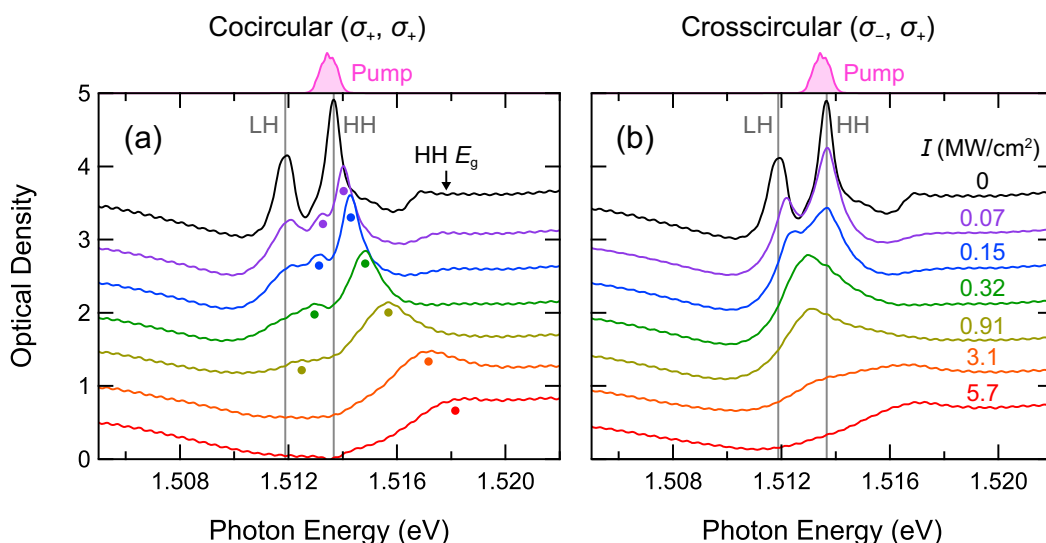


図 4.3 遅延時間 $\Delta t = 0$ ps における過渡吸収スペクトルの励起強度依存性。見やすくするため垂直方向にオフセットを付けている。(a) ポンプ光とプローブ光の偏光が同じ場合。ドレスト状態のピーク位置を点で示す。(b) ポンプ光とプローブ光の偏光が異なる場合。縦線は軽い正孔励起子 (LH) と重い正孔励起子 (HH) のエネルギーを示す。色塗りの線はポンプ光のパワースペクトル。

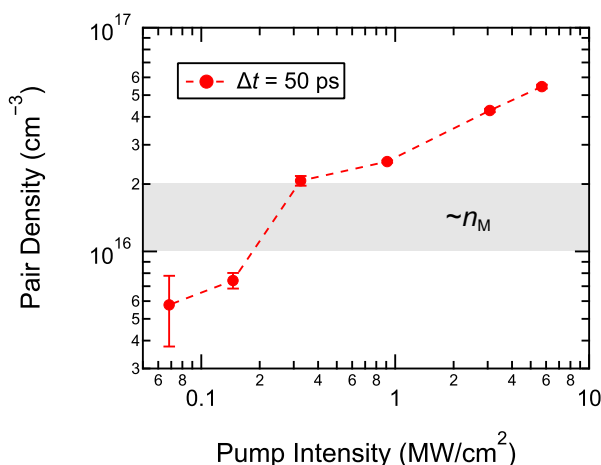


図 4.4 励起後 50 ps における電子正孔対密度。エラーバーはフィッティング誤差。モット密度 n_M が位置すると予想される領域を灰色に塗った [55, 85, 152]。

から 50 ps 後の電子正孔対密度を図 4.4 に示した。キャリアの再結合寿命 ~ 1 ns [192] より十分早いところで測っているため、これはほぼ光励起直後の励起密度に等しいと考えられる。灰色に塗った部分はモット密度 n_M の文献値が位置する領域であり、下限 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ は実験において励起子の特徴が見られなくなる密度 [55]、上限 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ は理論的に予想される値である [85, 152]。この図から、励起強度 $I \gtrsim 1 \text{ MW/cm}^2$ は既にモット密度を超えていることがわかる。時刻 $\Delta t = 0$ ps における正確な密度はわからないものの、この強度域で励起子的な描像が破綻するのは妥当と言えよう。

図 4.3 に見える他の吸収線にも触れておくと、まず (a) の軽い正孔励起子は単調にブリーチングしていきただけである。一方 (b) の軽い正孔励起子はバースタイン・モシフトが増大していき、 $I = 0.32$

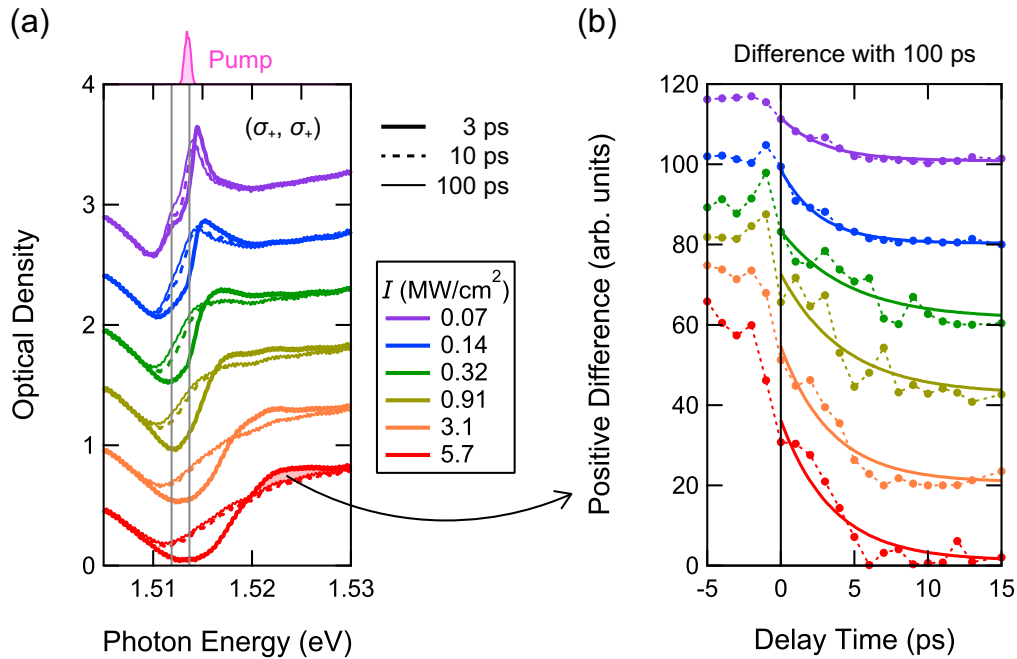


図 4.5 光励起後の緩和。(a) $\Delta t = 3$ ps (太線)、10 ps (破線)、100 ps (細線) における過渡吸収スペクトル。ポンプ光とプローブ光はともに左回り円偏光 (σ_+)。見やすくするため励起強度ごと垂直方向にずらした。垂直線は軽い正孔励起子および重い正孔励起子のエネルギー。枠外上部にあるのはポンプ光のパワースペクトル。(b) 過渡吸収スペクトルから $\Delta t = 100$ ps のものを引き、正の部分を積分したもの。例えば $I = 5.7$ MW/cm²、 $\Delta t = 3$ ps の場合は (a) で色を塗った部分の面積に等しい。励起強度ごと垂直方向にずらした。実線は指数関数によるフィッティング結果。

MW/cm² で重い正孔励起子分子の信号と融合する。以降は軽い正孔励起子・重い正孔励起子ともにブリーチングしていく。いずれの場合もブリーチングの起源は励起子間散乱や励起子モット転移と考えられる。ここで見られる範囲では、ポンプ光のコヒーレンスに由来する信号はドレスト状態の形成に限られるので、以下では (a) の重い正孔励起子の振る舞いに絞って考察する。

さて、最大の励起強度 $I = 5.7$ MW/cm² において、ポンプしたエネルギー 1.5137 eV における光学密度は 0 になっている (図 4.3(a) 参照)。これはプローブ光に対して試料が透明化したことを意味しており、背景に干渉縞があることを考えれば利得が発生している可能性もある。このような振る舞いは、仮にコヒーレンスがなくても高密度励起された半導体において予想されることである。すなわち、励起されたキャリアがバンド端近傍に蓄積すればパウリブロッキングによって吸収が抑制され [152, 193, 194]、反転分布に達すれば光学利得が生じる [195–197]。では、図 4.3(a) における重い正孔励起子の振る舞いも、コヒーレンスを伴わない励起キャリアの分布だけから理解できるのだろうか。

これを検証するために、光励起後の吸収スペクトルを調べてみよう。図 4.5(a) に励起後 $\Delta t = 3$ 、10、100 ps における過渡吸収スペクトルを示した。ポンプ光とプローブ光はいずれも左回り円偏光 (σ_+) である。まず $\Delta t = 3$ ps (太線) を見ると、 $I = 0.07$ MW/cm² においては重い正孔励起子のブルーシフトが観測される。励起強度を上げていくとこの吸収線がブロードニングしながらブルーシフトしていき、 $I = 5.7$ MW/cm² では吸収端のような構造に変化する。これらはいずれも図 4.3 で見たドレスト状態の構造から派生している。遅延時間がポンプ光のパルス幅と同程度であることから、光注入されたコヒーレンスがまだ残っており、ドレスト状態の名残が現れていると解釈できる。

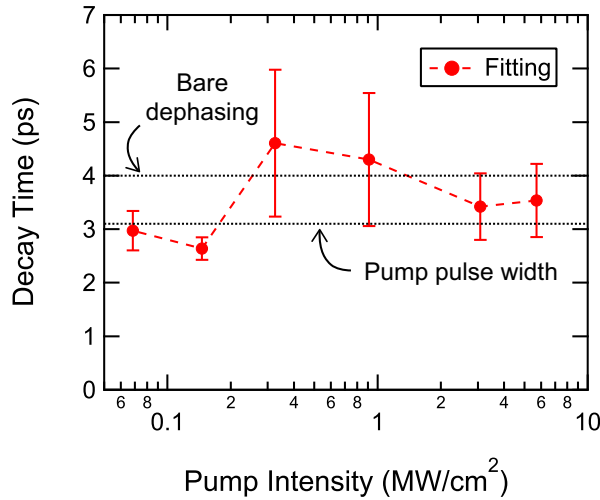


図 4.6 コヒーレントな信号の減衰時間。フィッティング誤差をエラーバーとして示す。波線はポンプ光のパルス幅 (3.1 ps) および励起子の位相緩和時間 (4 ps)。

一方 $\Delta t = 10$ ps (破線) では、遅延時間がポンプ光のパルス幅 (3.1 ps) より長く、位相緩和時間 (4 ps [161]) も超えていることから、既にコヒーレンスは失われている。まず $I = 0.07$ MW/cm² の場合を見ると、重い正孔励起子のブルーシフトが緩和され、もともとの共鳴エネルギーに近づいている。これは光電場の存在による光シュタルクシフトが消失したためと考えられる。励起強度を上げるとともにこのピークはブロードニングしていくが、 $\Delta t = 3$ ps の場合と違って明確なブルーシフトが見られない。最大の強度 $I = 5.7$ MW/cm² ではピークが見えなくなり、緩やかな形状になっている。 $\hbar\omega = 1.514$ eV 付近に見られるこれらの構造はクーロン増強 (Coulomb enhancement) された吸収と理解される [116–118, 198–203]。すなわち、インコヒーレントな励起キャリアが存在すると励起子の吸収が抑制されるが、電子正孔間にクーロン引力が働くことにより、なおもバンドギャップ付近の吸収が増強されるのである。理論的な計算では、温度 10 K で $n \lesssim 4 \times 10^{16}$ cm⁻³ ならば光学利得があまり目立たず、励起子エネルギー周辺にピークまたは吸収端のような構造が現れると予想されており [201, 202]、図 4.5(a) における振舞いと整合する。このスペクトル形状は $\Delta t = 100$ ps (細線) に至ってもほとんど変わらず、電子正孔系の熱化が 10 ps 以内にほぼ完了しているということを示唆している。

このように、 $\Delta t = 10, 100$ ps では既にコヒーレンスが消失しており、単純に励起キャリアの分布が過渡応答を決定していると考えられる。それに対し、 $\Delta t \simeq 0$ ps ではポンプ光が系を駆動し続けているため、コヒーレントな応答も現れると考えるのが自然である。 $\Delta t = 3$ ps と 10 ps の間に見られた違いはこの効果に帰せられる。もっとも、光励起されたキャリアが熱化するのにも有限の時間がかかるから、分布が時間変化することの寄与もないとは言えない。そこで、 $\Delta t \geq 0$ ps におけるスペクトルの変化が主として何に由来するのかを調べるために、緩和の時間スケールを評価してみよう。

ここでは $\Delta t = 100$ ps を準熱平衡状態の参照スペクトルとみなし、過渡吸収スペクトルから参照スペクトルを差し引いたものを差分スペクトルとする。そして、特に正の部分の積分値を非平衡性の指標とする。正值を選ぶのはコヒーレンスによって増強された吸収を抽出するためである。図 4.5(b) にその遅延時間依存性を示した。ややノイズが大きいものの、いずれの励起強度においても $\Delta t \geq 0$

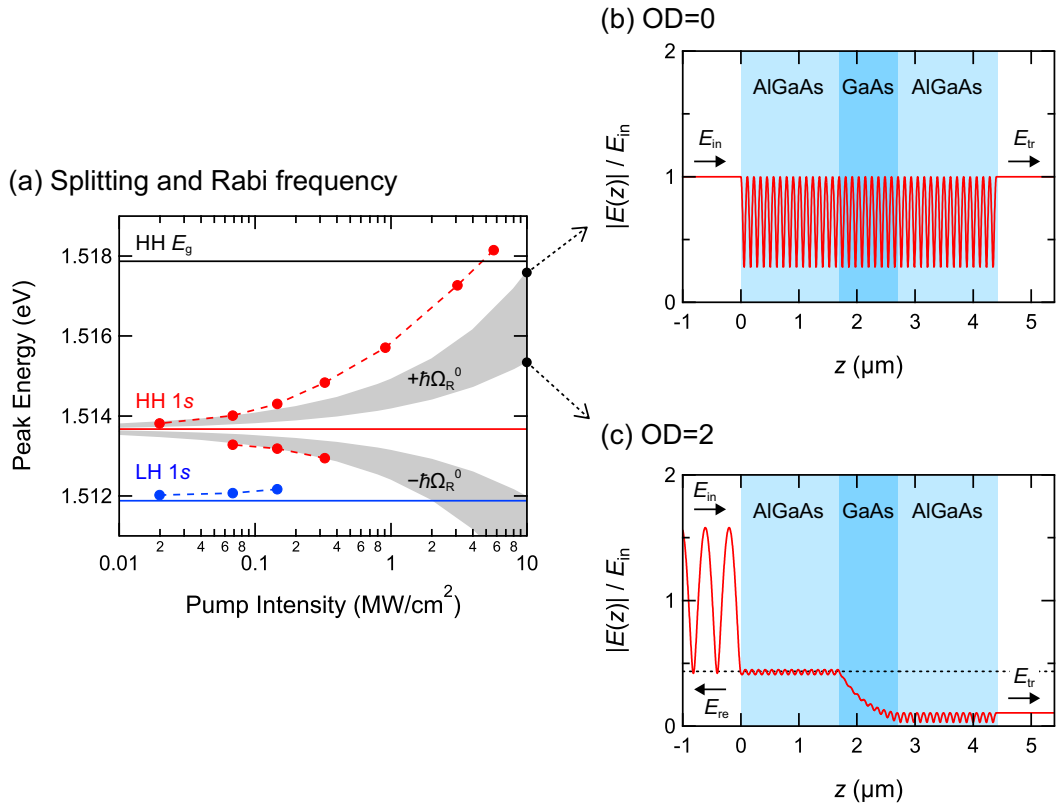


図 4.7 $\Delta t = 0$ ps における分裂の励起強度依存性。(a) 重い正孔励起子 (赤) および軽い正孔励起子 (青) のピーク位置。水平の線は低密度極限における励起子エネルギーおよび重い正孔のバンドギャップ (HH E_g)。灰色の領域は重い正孔励起子のエネルギーに裸のラビ周波数 $\hbar\Omega_R^0$ を足し引きしたものを表し、予想される最小値から最大値までの分布を示している。(b) 最大のラビ周波数を与える配置。吸収飽和と干渉によってポンプ光の光学密度が 0 になった場合に相当する。AlGaAs の屈折率 n_L と GaAs の屈折率 n_M をともに 3.6 とし、光子エネルギー 1.527 eV の光が試料に垂直に入射する場合の電場振幅 $|E(z)|$ を計算した。(c) 最小のラビ周波数を与える配置。ポンプ光が光学密度 2 を感じる場合に相当する。この場合、GaAs 表層に侵入する電場はほぼ入射電場に AlGaAs のフレネル係数をかけたもの (破線) に等しい。 $n_M = 3.6 + 0.24i$ とし、光子エネルギーを 1.514 eV として計算した。

ps ではほぼ単調に信号が減衰していくことがわかる。この減衰を指数関数でフィッティングしたものを実線として示し、得られた時定数を図 4.6 にプロットした。エラーバーはフィッティング誤差である。図 4.4 の対密度と見比べると、モット密度をまたぐ幅広い領域にわたり、信号の緩和時間がほぼ一定 (3-4 ps) になっていることがわかる。キャリア間散乱は密度と相関して増大するはずだから、この緩和時間はキャリア間散乱で決まっているのではない。むしろ波線として示したポンプ光のパルス幅 (3.1 ps) および励起子の位相緩和時間 (4 ps) に近くなっている。しかし、光励起されると位相緩和時間は短くなるから [73]、上記の緩和時間は主にポンプ光のパルス幅で決まっていると推定される。これは $\Delta t \simeq 0$ ps において、コヒーレントな外場の存在が特徴的なスペクトル構造を生み出しているということを意味する。以上により、図 4.3(a) における重い正孔励起子の振る舞いは、モット密度を超えた領域におけるドレスト状態の形成を反映していると考えられる。

このような高密度領域におけるドレスト状態は、励起子的なドレスト状態からどのように移行する

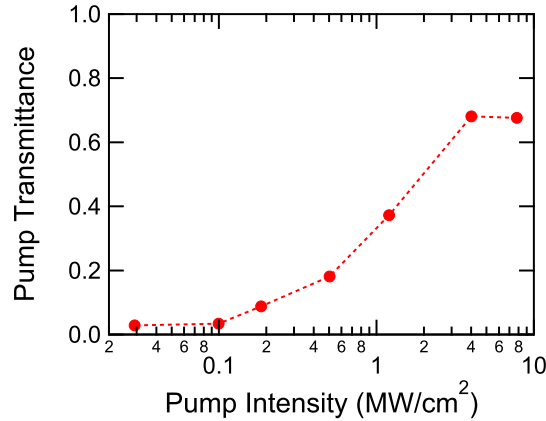


図 4.8 ポンプ光の非線形透過率。試料に入射するポンプ光強度と透過した強度から求めた。

ものなのだろうか。図 4.7(a) に、分裂したピーク位置の励起強度依存性を示した（赤い丸）。ただし、ブロードニングが大きい場合にはおよその位置を選び、ピークを識別できない場合には省略した。分裂したピークのうち高エネルギー側の分枝を見ると、励起強度に対して単調なブルーシフトを示しており、最大の励起強度では重い正孔のバンドギャップ（HH E_g ）付近に達する。このシフトは強度に対して滑らかであり、閾値や飽和のような振る舞いは見られない。よって、モット密度を超えてもドレスト状態は連続的に移り変わっていくものようである。

この振舞いを理論的に予想されるラビ周波数とも比較しておく。図 4.7(a) には二準位系の場合に予想されるピーク位置 $\epsilon_H \pm \hbar\Omega_R^0$ を併せてプロットした（灰色の領域）。ここで $\Omega_R^0 = d_{cv}\bar{E}_0/\hbar$ はバンド間遷移双極子モーメント d_{cv} とポンプ光の電場振幅 \bar{E}_0 から計算される裸のラビ周波数を表す。 d_{cv} はバンド端における吸収係数 $\alpha(E_g) = 9400 \text{ cm}^{-1}$ [204] と理論式 $\alpha(E_g) = 2\pi\alpha|d_{cv}|^2 E_g/n_M e^2 a_B^3 E_b$ [73] から求めた。ただし、このままだと重い正孔と軽い正孔の寄与が混ざってしまうので、 $d_{cv} \rightarrow (\sqrt{3}/2)d_{cv} = 4.5 \text{ \AA} \times e$ と補正した。一方 \bar{E}_0 については励起強度 I から推定したが、試料内を光がどのように伝播するかによって値が変わる。例えば、弱励起極限ではポンプ光が強く吸収されるため、試料表面での電場振幅が最大となり、その値は入射電場 E_{in} に AlGaAs のフレネル透過係数をかけたものにほぼ等しい。これは図 4.7(c) のようにポンプ光が伝播する場合である。一方、吸収飽和と干渉によってポンプ光の光学密度が実効的に 0 になった場合には電場振幅が増大し、入射電場の振幅 E_{in} と一致する。これは図 4.7(b) のように伝播する場合である。実際には有限の入射角があるためさらに複雑だが、 $\bar{E}_0 = E_{in}$ は上限を与えていると考えられる。そこで、図 4.7(a) に示したラビ周波数の広がり、(b) の場合を上限、(c) の場合を下限としたものである。

まず、励起強度が小さい場合は下限を見るべきである。これと $I < 0.1 \text{ MW/cm}^2$ の実験結果を比較すると、計算よりも実験の方が分裂が大きくなっている。これは励起子が二準位系ではなく多体系であるということによっている。実際、ラビ振動を考察した研究でも、クーロン相互作用と共鳴効果によって実効的なラビ周波数が Ω_R^0 の二倍程度に増えるということが示されている [205, 206]。図 4.7(a) でも同じオーダーの増強が見られるから、この領域は励起子的なドレスト状態と見て間違いないだろう。一方、励起強度が大きときは吸収飽和が起こるため、 Ω_R^0 は上限に近づいていくと考えられる。このことは図 4.8 に示したポンプ光の非線形透過率からも確かめられる。この図から、励起強度が 0.1 MW/cm^2 を超えたあたりで吸収が飽和し始め、 4 MW/cm^2 あたりでほぼ一定値に落ち着

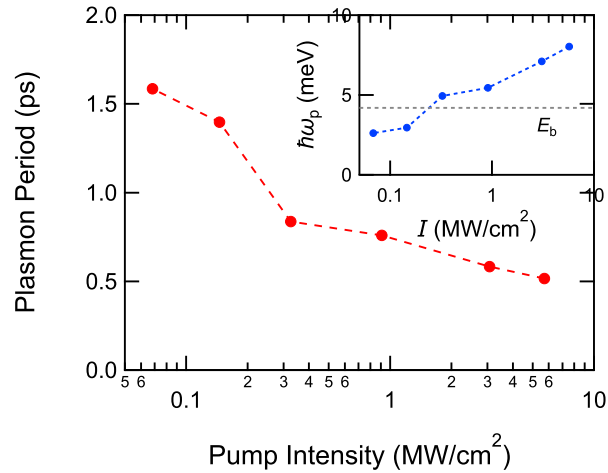


図 4.9 プラズマ振動の周期 $2\pi\omega_p^{-1}$ 。図 4.4 の励起密度から求めた。インセットはプラズマ振動数 $\hbar\omega_p$ をエネルギーの次元で示したもの。 $E_b = 4.2$ meV は励起子束縛エネルギー。

くことが読み取れる*2。最大の透過率は 0.7 に達しており、試料内部の電場は上限に近づいているはずである。さて、このような吸収飽和の影響を加味しても、図 4.7(a) のピークシフトは裸のラビ周波数より大きくなっている。この振る舞いは励起子効果によるラビ周波数の増強が高密度領域まで外挿されたものとみなすことができる。逆に言えば、モット転移によって励起子効果が消失するような振る舞いは見えていない。このことは、モット密度を超えるような励起強度においても、ポンプ光のパルス内ではまだ自由な電子正孔気体には変化していないということを示唆する。

考えられる理由の一つは、光励起によって単純にモット密度を超えたとしても、遮蔽が成長するまでには有限の時間がかかるということである。例えば、自由な電子正孔プラズマを励起した場合にも、遮蔽が成長するまでにプラズマ振動の周期程度の時間がかかることが知られている [73, 171]。この効果を見積もるために、図 4.4 の励起密度からプラズマ周波数 $\omega_p = \sqrt{ne^2/m_r\epsilon_b} = 4\sqrt{\pi n a_B^3} (E_b/\hbar)$ を求め、その周期 $2\pi\omega_p^{-1}$ を図 4.9 にプロットした。最大の励起強度 $I = 5.7$ MW/cm² で周期は 0.5 ps 程度となるが、これはポンプ光のパルス幅 3.1 ps と比べてそれほど短いわけではない。励起子による遮蔽は電子正孔プラズマの遮蔽よりも弱いため、励起子を共鳴励起した場合には遮蔽の成長がより遅くなるということが予想される。

また、レーザー光の存在下ではキャリア間のクーロン散乱が抑制されるということも示されている [69, 70]。したがってポンプ光の存在自体が遮蔽の成長を阻害しているとも考えられる。いずれにせよ、遅延時間 $\Delta t = 0$ ps においてまだ遮蔽が成長していないと考えるのは妥当である。この観点からすれば、ポンプ光が過ぎ去った後における図 4.5(b) の時間発展はモット転移のダイナミクスを反映している可能性もある。しかし、過去にテラヘルツ分光によって観測された一次転移的な振る舞い [55] はここでは見られていない。近赤外分光とテラヘルツ分光は異なる光学遷移を観測するため、捉えられる現象も異なるのかもしれない。本研究ではモット転移のダイナミクスではなくコヒーレンスの消失を観測していると考えるのが自然であろう。

以上の知見をまとめると、高強度励起下のドレスト状態は励起子のドレスト状態から連続的に派生

*2 吸収飽和の閾値 $I_{th} \sim 0.5$ MW/cm² は図 4.4 で見たモット転移の位置に近いが、これはモット密度近傍で励起子吸収が抑制されることを考えれば自然である。

し、バンド端近傍で特有のスペクトル構造を示すということが明らかになった。

4.3 理論的考察

このような高密度領域におけるドレスト状態の微視的な構造を調べるために、量子力学的な理論に基づいたシミュレーションを行う。密度の高いところに注目するため、ここでは 2.3.2 節で述べた半導体プロッホ方程式を採用した。このモデルは量子井戸における励起子のドレスト状態をよく記述することが知られている [70]。今は駆動された電子正孔対の振る舞いに興味があるため、軽い正孔励起子を無視し、重い正孔と電子のみを考慮した 2 バンドモデルを考える。また、定性的な理解が得られれば十分と考え、試料内における光の伝播は無視する。

シミュレーションで使ったパラメーターについて述べておく。キャリアの再結合寿命 $T_1 \sim 1$ ns は興味ある時間スケール ~ 1 ps に比べて十分長いから、簡単のために $T_1^{-1} = 0$ とする。また、既に述べたようにキャリア間のクーロン散乱はレーザー光が存在すると抑制されるため [69]、同様に単純化して $\tau^{-1} = 0$ とおいた。この場合 $n_{\mathbf{e}\mathbf{k}} = n_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} = n_{\mathbf{k}}$ は単一の変数となる。これらの近似はインコヒーレントなキャリア分布の緩和に関わるものだから、コヒーレントな応答の考察には大きな影響を与えないと考えられる。一方、位相緩和時間 T_2 は低密度極限で 4 ps と見積もられるが [183]、光励起による減少を考慮して 1 ps に設定した。この値は高密度励起状態における位相緩和時間としては比較的大きい [207]。しかし、位相緩和に関してもレーザー光による抑制が予想されており [69]、現に励起光が作る分極の位相緩和時間は量子井戸の場合 2 ps を下回らないと報告されているため [208]、上記の値は実際の緩和時間のよい目安になっていると期待される。ポンプ光とプローブ光のパルス幅は強度の半値全幅でそれぞれ 2 ps、50 fs とした。

シミュレーションによって得られた励起密度の時間発展を図 4.10(a) に示す。 E_0 はポンプ光の電場振幅を表し、単位は E_b/d_{cv} である。また、枠外の線はポンプ光およびプローブ光の強度波形である。励起強度が小さい場合 ($E_0 = 0.01$) には単調な密度増加が見られるが、強度を上げていくとラビ振動の特徴が現れてくる [205, 206]。このような時間発展において、時刻 $t = 0$ ps でプローブ光を入射したときの過渡吸収スペクトルを計算したのが図 4.10(b) である。枠内最上段に示した線形の吸収スペクトルは明瞭な 1s 励起子の吸収線を示している。ポンプ光を照射するとこのピークが分裂し、励起強度の増大とともに分裂幅が大きくなってゆく。このとき、常に高エネルギー側のピークの方が低エネルギー側のピークより大きい。最大の励起強度 ($E_0 = 0.06$) に達すると、低エネルギー側の分枝は消失し、バンド端 ($\hbar\omega = E_g$) 付近にブロードな構造が観測される。これらの特徴は図 4.3(a) で調べた重い正孔励起子の振る舞いをよく再現している。よって、今考えている問題に対して半導体プロッホ方程式がよいモデルになっていることが確かめられる。

ただし、定量的には実験結果よりも分裂幅が大きくなっている。図 4.10(b) からピークエネルギーを抽出し、裸のラビ周波数 $\hbar\Omega_R^0 = 2d_{cv}E_0$ に対してプロットしたのが図 4.10(c) である。なお $\hbar\Omega_R^0 \leq 0.04E_b$ ($E_0 \leq 0.02$ に対応) では二つのガウシアンによるフィッティング結果を用い、それ以外では最大となる位置を選んだ。図中には励起子のエネルギーから測った裸のラビ周波数 $\pm\hbar\Omega_R^0$ も実線として示したが、特に高エネルギー側のピーク (赤丸) は $+\hbar\Omega_R^0$ よりも 6 倍程度大きくなっている。ピーク位置が裸のラビ周波数からずれること自体は既に述べた通り予想されることである [205, 206]。しかし図 4.7(a) と見比べると、 $+\hbar\Omega_R^0$ からのずれは実験よりも計算の方が大きくなっている。その理由としては、平均場近似が非線形性を過大評価している可能性や、試料内を伝播する間にポンプ光が

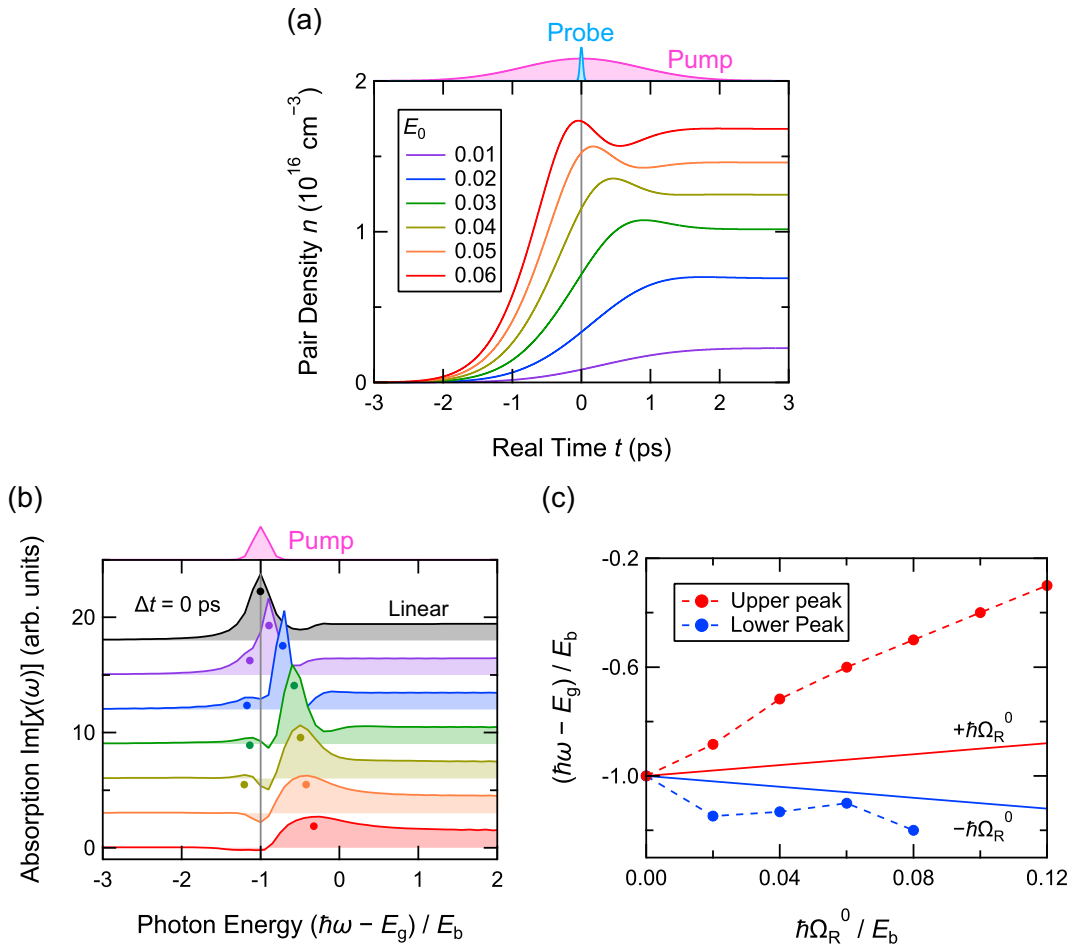


図 4.10 半導体ブロッホ方程式によるシミュレーション。(a) 励起密度の時間発展。 E_0 はポンプ光の電場振幅で、単位は E_b/d_{cv} 。色塗りの線はポンプ光及び $\Delta t = 0$ ps におけるプローブ光の強度波形を表す。(b) $\Delta t = 0$ ps における過渡吸収スペクトル。見やすくするため上下にずらし、ピーク位置に丸を付けた。垂直線はポンプ光の光子エネルギー。枠外の線はポンプ光のパワースペクトル。(c) 裸のラビ周波数 $\hbar\Omega_R^0 = 2d_{cv}E_0$ に対する分裂したピークエネルギーの依存性。実線は励起子のエネルギーから測った裸のラビ周波数 $\pm\hbar\Omega_R^0$ 。

弱められたことによる影響も考えられる。しかし、ラビ周波数の評価には遷移双極子モーメント d_{cv} の見積もりやパワーメーターの較正に由来する誤差もあると考えられるため、必ずしも理論との差を定量的に議論できる保証はない。本論文では定性的な振る舞いを解析できれば十分と考え、実験との定量的なずれは無視することにする。

さて、 $E_0 = 0.03$ の場合を例に取り、電子正孔系が微視的にどう時間発展したかを調べてみよう。図 4.11(a) に電子正孔極 $|P_{\mathbf{k}}|$ の時間変化を示した。図の右側には、各スナップショットの時刻に対応するように、ポンプ光の強度波形（実線）と密度の時間発展（破線）を併せてプロットしている。まず、励起開始直後 ($t \simeq -2$ ps) の $P_{\mathbf{k}}$ は $k = 0$ で最大である。 $P_{\mathbf{k}}$ は波数空間における電子正孔対の波動関数とみなせるため [85, 209]、これは共鳴励起された $1s$ 励起子の波動関数に対応している。しかし、励起が進んで $t \simeq 0$ ps になると、 $P_{\mathbf{k}}$ は有限の波数で最大となる。これはフェルミ波数近傍でピークを持つ超伝導クーパ対の波動関数と類似している [59, 210]。では、今の場合も $P_{\mathbf{k}}$ のピー

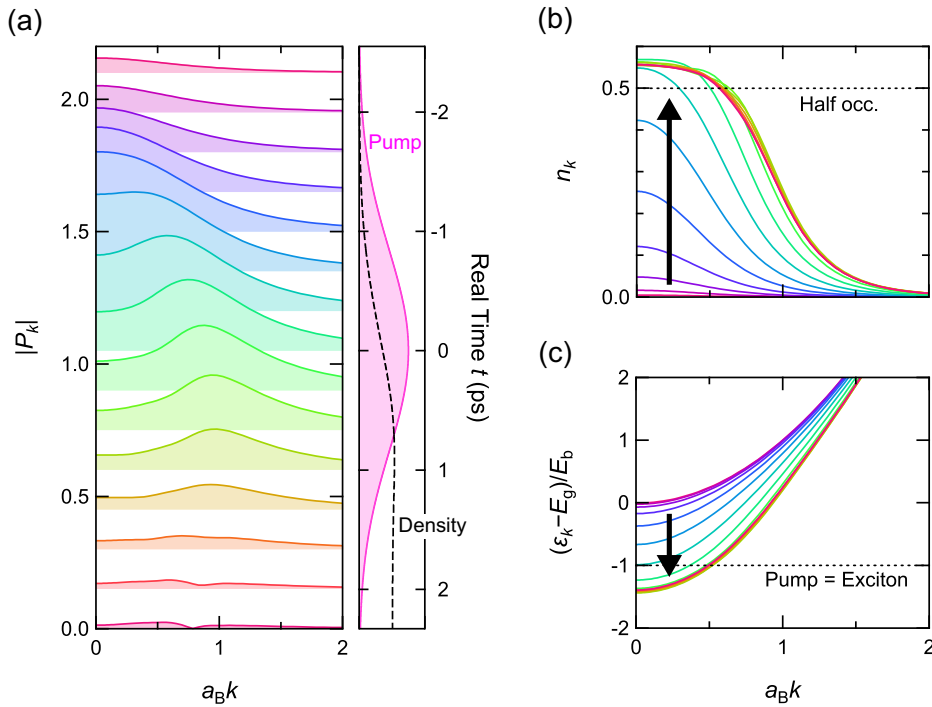


図 4.11 電場振幅 $E_0 = 0.03$ のポンプ光で励起された系の時間発展。(a) 波数空間における分極 $P_{\mathbf{k}}$ の絶対値。見やすくするため上下にずらした。グラフの右側には、各スナップショットのゼロ線が時刻と対応するように、ポンプ光の強度波形 (実線) と密度の時間変化 (破線) を示した。(b) 電子の分布 $n_{\mathbf{k}}$ 。矢印の向きに時間発展する。破線は占有数 0.5 を表す。(c) 繰り込まれた電子正孔対エネルギー $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 。矢印の向きに時間発展する。破線はポンプ光の光子エネルギーすなわち励起子のエネルギーを表す。

ク位置をフェルミ波数と結びつけることができるだろうか。図 4.11(b) のように電子の分布をプロットしてみると、光励起の進展に従って反転分布 ($n_{\mathbf{k}} \geq 0.5$) が生じており、境界 $n_{\mathbf{k}} = 0.5$ を擬フェルミ面とみなせば、その位置が確かに $P_{\mathbf{k}}$ のピーク位置と同じオーダー ($a_B k \sim 1$) になっていることがわかる。この相関をより見やすくするため、図 4.12(b) に $P_{\mathbf{k}}$ のピーク位置 (四角) と $n_{\mathbf{k}} = 0.5$ となる波数 (上向き三角) の時間発展をプロットした。光励起の進展につれ、二つの量は類似した変化を示している。実は、 $T_2^{-1} = 0$ として緩和過程を無視した場合には、

$$|P_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{4} - \left(n_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}\right)^2 \quad (4.1)$$

が成り立つため [73, 209]、 $P_{\mathbf{k}}$ がピークになる位置と $n_{\mathbf{k}} = 0.5$ となる位置は厳密に一致する。したがって $T_2^{-1} \neq 0$ の場合もこれら二つの量が相関するのは自然である。擬フェルミ面の形成とクーパ対的な波動関数の出現が相関していることから、この状態は BCS 的なものであると言える。

また、この現象は励起子モット転移と関連させて理解することもできる。繰り込まれた電子正孔対エネルギー $\epsilon_{\mathbf{k}}$ [(2.51) 式] の時間発展を図 4.11(c) に示した。光励起すると多体効果によってバンドギャップの繰り込み (band gap renormalization) が起こり、実効的なバンドギャップエネルギー

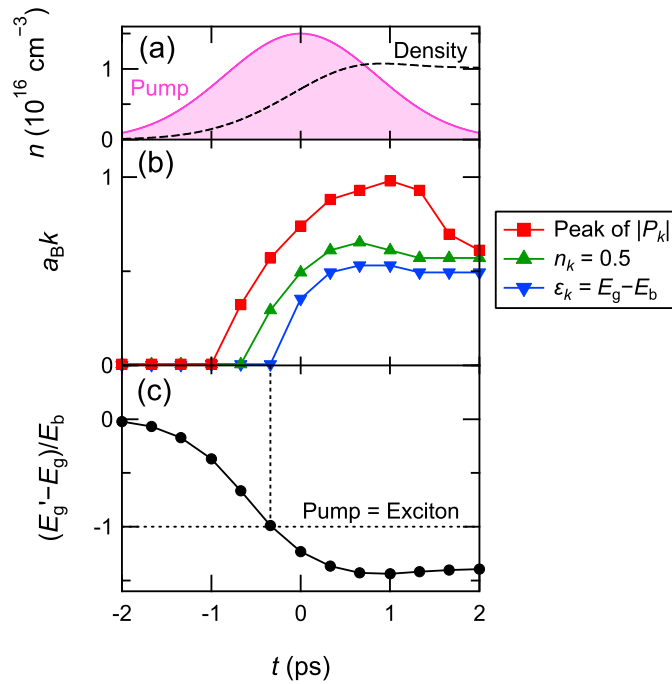


図 4.12 系を特徴づける量の時間発展。ポンプ光の電場振幅は $E_0 = 0.03$ 。(a) ポンプ光強度 (実線) および励起密度 (破線)。(b) $|P_k|$ のピーク位置 (四角)、 $n_k = 0.5$ となる波数 (上向き三角)、および $\epsilon_k = E_g - E_b$ となる波数 (下向き三角)。後者二つに関しては、 $k = 0$ は解がないことを表す。(c) 繰り込まれたバンドギャップエネルギー $E'_g = \min \epsilon_k$ の値。

$E'_g = \min \epsilon_k$ が減少する*3。この結果、励起強度が比較的大きければある時刻で E'_g が励起子エネルギー $E_g - E_b$ を下回る。図 4.12(c) にはこの時間変化を具体的に示した。このように励起密度に応じてエネルギーが変化する自由な電子正孔対と違い、電荷中性な励起子は密度によらずエネルギーがほぼ一定であることが知られている [1, 152]。したがって、自由な電子正孔対のエネルギーが励起子のエネルギーを下回る条件、すなわち $E'_g < E_g - E_b$ となることは励起子モット転移の簡便な目安となる。さて、今は励起子エネルギーがポンプ光の光子エネルギーと等しいから、 $E'_g < E_g - E_b$ になると特定の相対波数 k を持つ電子正孔対が共鳴的に駆動され始める (図 4.11(c) 参照)。このことは有限の波数で分極 P_k が最大になることを助けると考えられる。実際、図 4.12(b) には共鳴条件 $\epsilon_k = E_g - E_b$ を満たす波数 k の位置を下向きの三角としてプロットしたが、これは他の二つの量と相関した振る舞いを示している。したがって、おおむね励起子モット転移が起こるところで BCS 的な状態が生成されると言える。これは電子正孔プラズマの低温相として電子正孔 BCS 状態が現れることと整合している。

以上のように、系を特徴づける量 P_k 、 n_k 、 ϵ_k の振る舞いから光駆動による電子正孔 BCS 状態の実現を結論付け、励起子モット転移との関連を見出した。しかし、超伝導における BCS 状態を特徴づけているのはむしろ超伝導ギャップとそれに影響された状態密度の構造である。では、上で議論した電子正孔 BCS 状態において、状態密度はどのように変化しているだろうか。非平衡状態での状態

*3 一般にバンドギャップの繰り込みはクーロン力の遮蔽 (クーロン自己エネルギー) とパウリの排他律 (交換自己エネルギー) に起因するが、ここでは後者の寄与が取り入れられている。

密度は簡単に定義できないが、ここでは

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}}(t) &= P_{\mathbf{k}}(t_0)e^{-i\omega_0(t-t_0)}, \quad n_{\mathbf{k}}(t) = n_{\mathbf{k}}(t_0), \\ \Omega_{\mathbf{k}}(t) &= \Omega_{\mathbf{k}}(t_0)e^{-i\omega_0(t-t_0)}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}}(t) = \epsilon_{\mathbf{k}}(t_0) \end{aligned} \quad (4.2)$$

という仮想的な定常状態を考えて過渡的な状態密度を求める。ただし ω_0 は駆動場すなわちポンプ光の中心周波数とし、右辺の $P_{\mathbf{k}}(t_0)$ 、 $n_{\mathbf{k}}(t_0)$ 等は半導体ブロッホ方程式を積分して得られた時刻 t_0 における値とする。半導体ブロッホ方程式は平均場近似に基づいているため、状態密度も比較的簡単に求めることができる。導出は付録 B に譲り、結果のみ書くと、一粒子スペクトル関数が

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= u_{\mathbf{k}}^2 \left[\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - E_{\mathbf{k}}^{\alpha}) + \delta(\hbar\omega + E_{-\mathbf{k}}^{\beta}) \right] \\ &\quad + v_{\mathbf{k}}^2 \left[\delta(\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}^{\alpha}) + \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0 + E_{-\mathbf{k}}^{\beta}) \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

と与えられ、状態密度は

$$\rho(E) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, E/\hbar) \quad (4.4)$$

から計算される。ここで

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) \quad (4.5)$$

はスペクトル重みを表し、

$$\xi_{\mathbf{k}} = \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_0}{2}, \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\hbar\Omega_{\mathbf{k}}|^2} \quad (4.6)$$

を用いて定義されている。また、

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha} = E_{\mathbf{k}} + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - \hbar\omega_0}{2}, \quad E_{-\mathbf{k}}^{\beta} = E_{\mathbf{k}} - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - \hbar\omega_0}{2} \quad (4.7)$$

は一粒子エネルギーに相当する。(4.3) 式はデルタ関数の形をしているため、過渡的なエネルギー分散関係を表すものと解することができる。

(4.3) 式によって得られたスペクトル関数の時間発展を図 4.13(a) に示した。ただし、ポンプ光の電場振幅は $E_0 = 0.03$ である。今は重い正孔励起子に興味があるため、電子と正孔の質量比を $m_e/m_h = 0.132$ とした [146, 149]。まず、左端は光励起する前に対応し、伝導帯（上段）と価電子帯（下段）のエネルギー分散関係が現れている。光励起が始まると (α 、 β)、伝導帯から E_b だけ離れたところに価電子帯の形を持つ新たな分枝が現れ、同様に価電子帯から E_b だけ離れたところに伝導帯の形を持つ分枝が現れる。これらは励起子サテライトと呼ばれ、一粒子スペクトル上で励起子の存在を特徴付けるものである [2, 83, 84, 211–215]。付録 C にその導出を付した。一方、励起が進んでパルス終端に近づくと (δ 、 ϵ)、近接する二つの分枝の間隔が縮小し、むしろ一つのエネルギーバンド内にギャップが開いたような構造に変わっていく。これは電子正孔 BCS 状態の特徴に他ならない [56, 59, 65, 210]。このときギャップの働きをするのは繰り込まれたラビ周波数 $|\hbar\Omega_{\mathbf{k}}|$ であるが、位相緩和によって $\Omega_{\mathbf{k}}$ は減衰していくため、十分時間がたった後には右端の図のようにバンドギャップのシフトしたエネルギー分散関係が残される。なお、実際には遮蔽や散乱によってエネルギー分散関係がさらに変化していくと考えられるが、その過程はここでは議論しない。

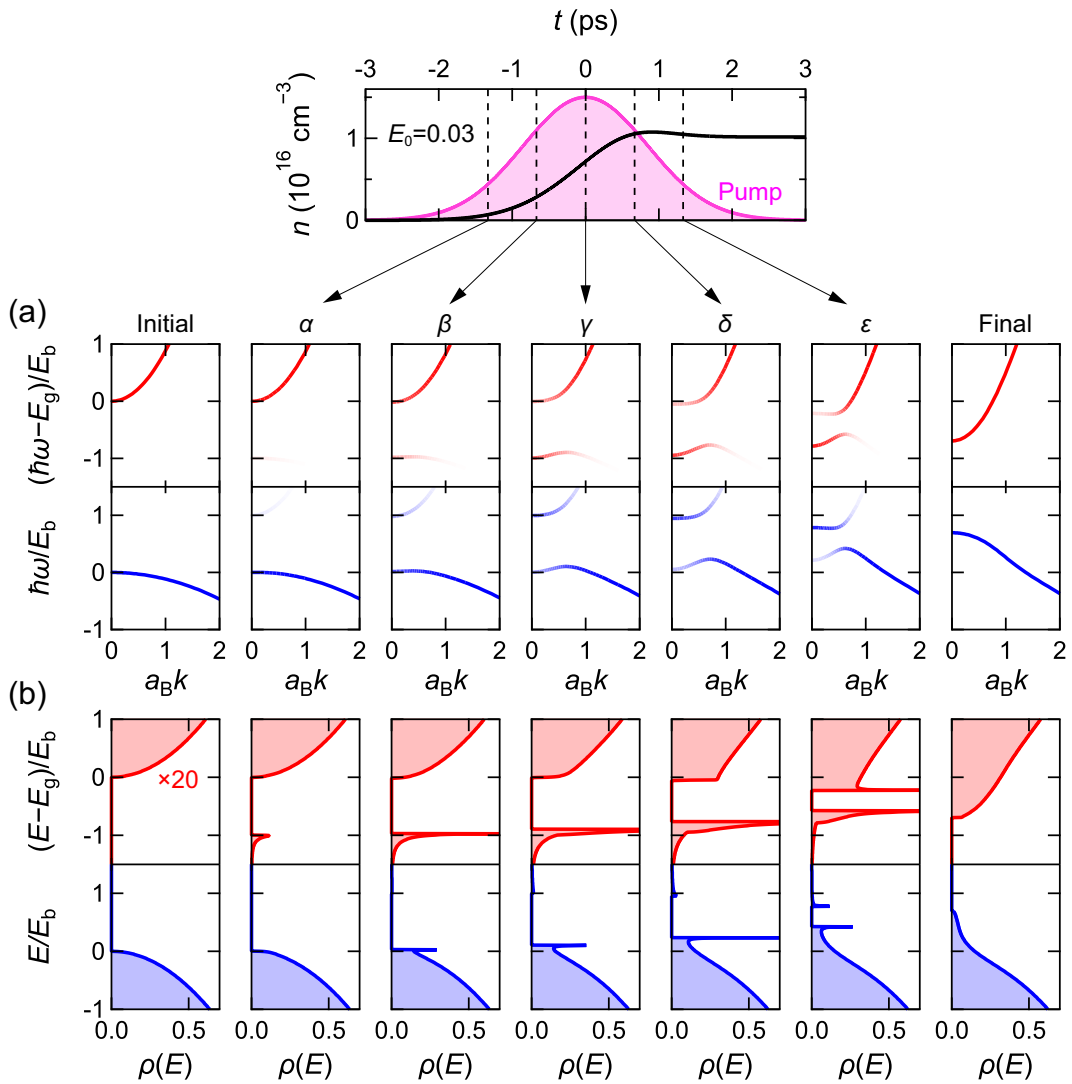


図 4.13 エネルギー空間で見た系の時間発展。ポンプ光の電場振幅は $E_0 = 0.03$ 。(a) 一粒子スペクトル関数。(4.3) 式の共鳴を係数で重み付けして示す。(b) 状態密度。伝導帯 (上段) については 20 倍して示す。

図 4.13(b) には (a) の一粒子スペクトル関数から計算した状態密度の時間発展を示した。光励起が始まった直後 (α) には、特に伝導帯の低エネルギー側に励起子サテライトが顕著である。このとき価電子帯側の励起子サテライトが不明瞭なのは、元になる伝導帯の状態密度が小さいからである。光励起の最終段階 (ϵ) になると、上記の構造がギャップを持つ連続帯の形状に変わっている。これは光励起によって系が励起子的な状態から BCS 的な状態へと変化したことを表している。

ここで見た「励起子的な状態」はコヒーレントなものだから、励起子 BEC に類似したものと言ってもよいだろう。実際、光励起された励起子の位相空間密度を見積もると 1 を超えるため、重心運動量を持つとはいえ BEC に近い状態になっている*4。すると、上記の時間発展は BEC 領域から

*4 実空間における密度はわかっているから、位相空間密度を求めるには運動量空間における分布を調べればよい。簡単のためにポンプ光が試料に垂直に入射する場合を考える。まず、試料平面に平行な運動量は保存するため、励起子は光子のそ

BCS 領域への移行として捉えることができる。このように状態密度や一粒子スペクトル関数から見た BEC-BCS クロスオーバー現象は初め冷却原子系で議論されていた [88, 94, 95]。最近になって同じ観点が励起子絶縁体を含む電子正孔系にも拡張されている [216, 217]。その契機となったのは、角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) の発展により、一粒子スペクトルを観測する手法が成熟してきたことだろう。例えば励起子絶縁体に関しては、 Ta_2NiSe_5 の時間分解 ARPES の結果から、この物質が励起子絶縁体であるということが議論された [47, 48]。光励起された半導体でも、ARPES を用いてキャリア分布や励起子を観測する試みがなされつつある [218–221]。励起子に関しては理論的提案がやや先行しているが、ようやく実験的な兆候が捉えられるようになってきたことを考えると、本項で詳述した光誘起電子正孔 BCS 状態についても ARPES によるギャップ構造の直接観測に期待が持たれる。しかし、現時点ではまだ技術的に難しいようである。最大の問題は時間分解能とエネルギー分解能を両立しなければならないことであろう。本研究ではピコ秒パルスを励起光に用いたため、過渡的な応答を調べるにはサブピコ秒の時間分解能が要求される。ところが、誘起される BCS ギャップは励起子束縛エネルギー $E_b = 4.2 \text{ meV}$ と同程度と考えられるから、サブ meV のエネルギー分解能がなければならない。これは不確定性原理によって許される限界を越えている。取りうる対策としては、励起光のパルス幅を伸ばすか、強度を上げて BCS ギャップの大きさを増強することが考えられる。いずれにせよ、励起光の強度は十分に大きくなければならないので、現在の技術では容易でない。しかし将来、分解能の向上と実験条件の最適化によって図 4.13 のようなギャップ構造を観測することができれば、光誘起電子正孔 BCS 状態の研究において大きな進歩となるだろう。

4.4 超放射の検討

さて、文献 [18–21] は超蛍光 (superfluorescence) の観測をもって電子正孔 BCS 状態の証拠としている。超蛍光とは、狭義には物質を光励起したのち、有限の遅延時間を経て多数の双極子の位相が揃い、高強度かつコヒーレントな電磁波が放射される現象である [185]。上記の文献は光励起を電流注入に代え、半導体レーザーからの超蛍光を観測した。著者らの主張によれば、この超蛍光は初め反転分布からの自然放出によって起動され、誘導放出によって増幅されつつ系全体にコヒーレンスを行き渡らせたのち、協同的な再結合によって減衰していくものであるという [22]。そして、コヒーレンスを獲得した電子正孔系は電子正孔 BCS 状態になっているとする。実験的に到達したキャリア密度 $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ において BEC 的な転移温度が室温を超えることがその傍証とされた。しかし、BEC の転移温度は BCS 領域の転移温度を過大評価することが知られているため、転移温度に関する議論は鵜呑みにできない [92]。また、超蛍光ならば放射の強度が励起密度の二乗に比例するはずであるが、そのような振る舞いが観測されていないことも奇妙である [20]。電子系のコヒーレンスを要求しない増幅された自然放出 (amplified spontaneous emission, ASE) として説明される可能性も残っている。ただ、電子正孔 BCS 状態の持つコヒーレントな電気分極が光を放射して消失してい

れを単純に引き継ぐ。ポンプ光のビーム径は 1 mm のオーダーなので、試料平面内の波数分布は 1 mm^{-1} 程度の広がりを持ち、波数軸上の密度はその逆数 1 mm のオーダーとなる。一方、試料平面に垂直な運動を考えると、励起子はポラリトンのボトルネック領域周辺に作られて重心運動する。ボトルネック領域の波数は光子のエネルギーと励起子のエネルギーが交差する位置から $k = 28 \mu\text{m}^{-1}$ と求められる。よって波数分布の広がりが高々 $100 \mu\text{m}^{-1}$ のオーダーとなり、波数軸上の密度は $100^{-1} \mu\text{m}$ 程度となる。結局、波数空間における密度は $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 100^{-1} \mu\text{m} \sim 10^{-8} \text{ cm}^3$ と見積もられる。実空間における密度 n を掛け合わせると、 $n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ では既に 1 を大きく超えていることがわかる。

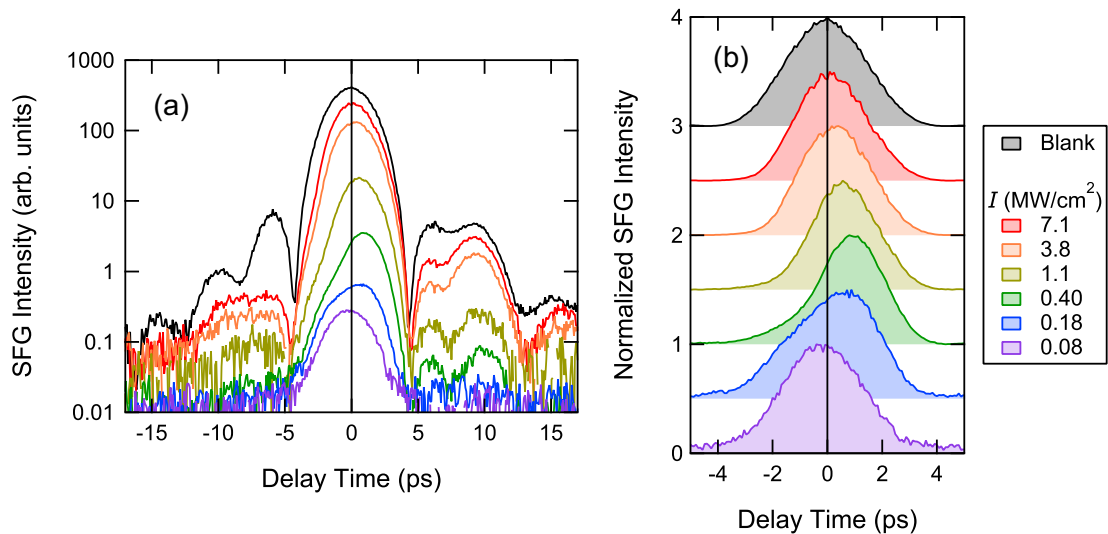


図 4.14 試料を透過したポンプ光の強度包絡関数。(a) 励起強度依存性。対数スケールで示した。最上部の線は試料を挿入しなかった場合 (blank)。(b) 遅延時間 0 ps 周辺の拡大図。線形スケールで示した。最大値を 1 に規格化し、見やすくするため上下にずらしている。

く可能性は確かに無視できない。本研究ではレーザー光のコヒーレンスによって電子正孔 BCS 状態を生成しているため、ポンプ光が通過した後の分極がどのように振る舞うかに興味を持たれる。そこで、光誘起された電子正孔 BCS 状態の場合に超放射が起こるかどうかを検証してみよう。超放射 (superradiance) とは超蛍光を含む現象であるが、双極子の位相が揃う過程を問わないものであり、外場によって位相の揃った状態を作り出す今の場合にはより適切な用語である [185]。

そのために、3.4 節で述べた相互相関測定によって試料を透過したポンプ光の包絡関数を決定した。ポンプ光のコヒーレンスに由来する超放射が起こるとすれば、それはポンプ光と同じ向きに伝播し、また再現性を持っているはずだからである。相互相関信号の強度依存性を図 4.14(a) に示す。黒線は試料を挿入しなかった場合であり、遅延時間 0 ps で最大となる生のパルス形状を示している。その前後の振動は、3.4 節で述べた通り、スペクトル狭窄化に由来する。

さて、最小の励起強度 $I = 0.08 \text{ MW/cm}^2$ (紫) の場合を見ると、透過パルスのピーク位置は 0 ps からほぼ変わっていない。このことはポラリトン効果が無視できることを意味している。光子と励起子が混成して励起子ポラリトンを作った場合には、共鳴付近の群速度が非常に小さくなることにより、試料の厚みから予想されるよりも光が遅れて透過することがある [222–224]。バルク GaAs の場合、弱励起極限で励起子共鳴における群速度は $c/2000$ に達するため [222]、厚さ $1 \mu\text{m}$ の試料を透過するのにかかる時間は 6 ps 程度となり、相互相関測定で十分識別できるはずである。しかしそれが観測されていないのは、入射強度が比較的大きいため吸収線のブロードニングが起こり*5、ポラリトンがよい素励起でなくなっていることに起因すると考えられる。実際、過去の研究で励起密度が 10^{15} cm^{-3} を超えるとポラリトン効果が消失することが示されているが [156]、本研究で扱う励起密度は図 4.4 に示した通り $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を超えている。したがってポラリトン効果は無視した本章の考察は図 4.14(a) から正当化される。

*5 入射パルス自身の強度に依存するブロードニングという意味で、パワーブロードニング (power broadening) と呼ばれる。

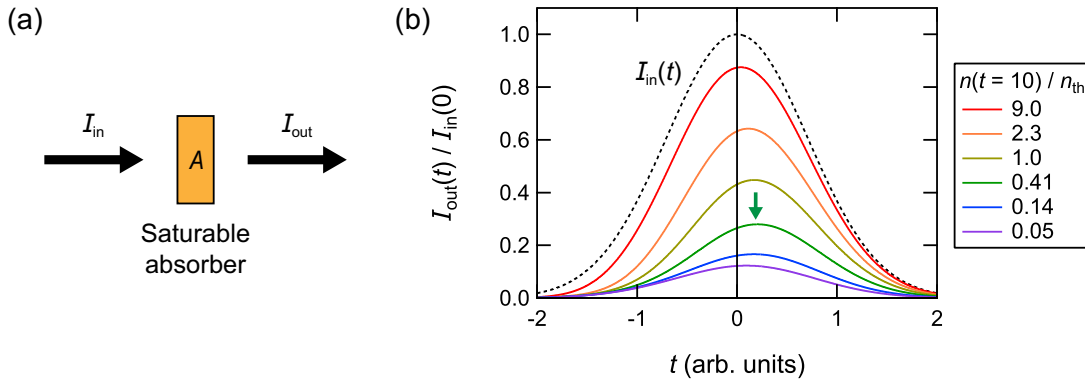


図 4.15 過飽和吸収体のモデル計算。(a) 非線形透過の模式図。入射光 I_{in} のうち割合 A が吸収され、残りが透過する。 A は励起密度に依存する。(b) 透過したパルス形状の強度依存性。ただし $A_0 = 0.9$ とした。破線は入射光。入射強度はパルス透過後の励起密度 $n(t = 10)$ で表し、最も遅れたピークの位置を矢印で示した。

しかし励起強度を上げてゆくと、包絡線の最大となる時刻がやや後退し、 $I = 0.40 \text{ MW/cm}^2$ で +1 ps 程度に達する (図 4.14 の緑線)。さらに強度を上げるとピークは再び 0 ps に戻っていく。この様子を見やすくするため、遅延時間 0 ps 付近を拡大したのが図 4.14(b) である。 $I = 0.40 \text{ MW/cm}^2$ 付近でのみピーク位置が遅れている様子が明瞭に見取れる。

これは過飽和吸収体 (saturable absorber) の振る舞いとして理解される [225]。すなわち、励起強度が小さければポンプ光は線形の吸収を感じながら伝播していくが、強度がある程度大きくなるとパルス前半部によって吸収が飽和するため、後半部はあまり吸収されずに透過する。この結果、ピーク位置が後の時刻にずれるのである。さらに強度を大きくすると、パルスの大部分が飽和した吸収を感じるため、かえってピーク位置が元に戻る。例えば簡単なモデルとして、励起密度に対して飽和する図 4.15(a) のような吸収体を考えてみよう。入射してくる光子のうち割合 A が励起子に変換されるとすると、その密度 n は励起強度 I_{in} に対し

$$\frac{\partial n}{\partial t} \propto AI_{in} \quad (4.8)$$

に従って増加する。しかし吸収が密度の閾値 n_{th} で飽和する場合、 A は

$$A = \frac{A_0}{1 + n/n_{th}} \quad (4.9)$$

のような密度依存性を持つ。反射を無視すれば、吸収体を透過してくる光の強度は

$$I_{out} = (1 - A)I_{in} \quad (4.10)$$

と書けるから、(4.8)、(4.9) 式を解くことによって透過パルスの形状 I_{out} を求めることができる。このようにしてシミュレーションした透過光の強度依存性を図 4.15(b) に示した。励起後の密度 $n(t = 10)$ が閾値 n_{th} から離れているときは入射光のピークと透過光のピークがほぼ一致するが、 $n(t = 10) \sim n_{th}$ の領域では透過光のピークが遅れることがわかる。実験結果を見ても、図 4.14(b) でピークが最も遅れる強度 $I = 0.4 \text{ MW/cm}^2$ は図 4.8 で吸収が飽和し始める強度に近く、図 4.4 におけるモット密度にも近い。上記のモデルは物質中の光の伝播を無視しており、また吸収飽和の起源

を励起密度だけに帰しているが、透過パルスの形状を定性的には説明しているだろう。より正確には前項で述べたようなコヒーレントな応答が吸収飽和の起源になっていると考えられる。

逆に言えば、透過したポンプ光のパルス形状を見る限り、過飽和吸収体を逸脱するような振る舞いは観測されていないということである。励起パルスの後に尾を引いて残るような超放射の兆候は見られない。結局、光が作った分極による放射は入射光自身の伝播と分かちがたく結びついているから、単なる透過波と超放射というようには分離できないとも考えられる。以上のように、本測定では光誘起された電子正孔 BCS 状態からの超放射は観測されなかった。しかし、今の実験条件では励起光と超放射との区別がつきにくく、文献 [18-21] における超蛍光の役割を励起光自身が担っているとも考えられる。その観点からすれば、超放射が見られないことは電子正孔 BCS 状態の実現を否定するものではなく、光誘起した場合の特徴とみなしてよいだろう。

第 5 章

励起子ドレスト状態の コヒーレントラマン分光

本章については、5年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

第 6 章

四光波混合による 電子正孔 BCS 状態の観測

本章については、5 年以内に雑誌等で刊行予定のため、非公開。

第7章

総括

7.1 本研究のまとめ

本研究は半導体中の電子正孔 BCS 状態を光学的に生成できるかどうかを検証し、またそれがどのような光学的性質を示すかを調べるために行った。そのために励起光にはコヒーレントなレーザー光を用い、さらに電子正孔対として最も安定な $1s$ 励起子吸収線に共鳴した波長を選ぶことで、可能な限り電子正孔系に流入する熱を抑えつつ高密度励起条件に到達することを目指した。また、試料としては 5 K に冷やしたバルク GaAs を用いた。

まず、光吸収の変化を超高速に検出できる過渡吸収分光を用いて、試料が光励起されている間の光学応答を調べた。励起強度が比較的小さいときは、単に励起子のドレスト状態が吸収線の分裂として観測される。ただし励起子間に斥力相互作用が働くために、高エネルギー側のピークは低エネルギー側のピークよりも常に大きい。励起強度を上げていくと、このうち低エネルギー側のものはほぼ消失し、高エネルギー側のものはブロードニングしながらバンド端にまで到達する。この領域では、テラヘルツ分光法によって見積もられた対密度は既に励起子モット転移の条件を越えている。したがって励起子的な描像は破綻しており、高密度な電子正孔系における相関を考慮しなければならない。このうちインコヒーレントなクーロン増強効果ではスペクトルの時間発展を説明できず、コヒーレントなレーザー光によって BCS 的な相関が作られていることが示唆される。

このような光駆動された状態について理解を深めるために、微視的な理論である半導体ブロッホ方程式を用いてシミュレーションを行った。まず過渡吸収スペクトルを計算することで、実験結果を定性的に再現することに成功し、光駆動下の半導体という問題に対して半導体ブロッホ方程式がよいモデルになっていることを確かめた。次に計算された電子正孔間の微視的分極 $P_{\mathbf{k}}$ を調べた結果、励起強度の増大とともに、電子正孔対の構造が励起子的なものから電子正孔クーパー対的なものに変化するということがわかった。このことは、実験においても高強度励起下で電子正孔 BCS 的な状態が生成されていたということを強く支持する。バンドギャップの線り込みやキャリア分布に関する考察からは、BCS 的な相関の形成が励起子モット転移や擬フェルミ面の形成と相関したものであるということが示された。

過渡吸収分光は直接エネルギー準位の構造を捉えられるという点で強力であったが、半面、連続吸収帯等が背景となることによって純粋にコヒーレントな応答が見にくくなるという問題がある。そこで、今度は四光波混合法を用いて電子正孔系のコヒーレンスに由来する光学応答を抽出することを試みた。そのためにまずドレスト状態の振る舞いが比較的良好にわかっている非共鳴励起条件において測

定を行い、四光波混合法がドレスト状態の観測に有効であるということを確認した。

次に共鳴励起条件において四光波混合の測定を行い、励起強度が大きくなるとストークス光・レイリー散乱・反ストークス光の 3 ピーク構造が現れるということを示した。二準位系に対する考察から、これらはドレスト状態に由来する応答とみなせるが、一方では励起子が不安定化して BCS 的な相関が現れる領域であることから、特に BCS 的なドレスト状態の形成を反映したものであると考えられる。すなわち、過渡吸収分光では連続帯と重なってしまい区別しづらかったドレスト状態の分枝を、四光波混合によってはっきりと観測することに成功した。しかしながら、半導体ブロッホ方程式はそれらの振る舞いを完全に説明することができず、一部を定性的に再現するに留まる。大まかな振る舞いは平均場近似によって理解できるとしても、それを越えた高次相関の効果も現れている可能性が高く、その解析は今後の理論的研究に待ちたい。

7.2 今後の展望

本研究では、光励起後まで量子凝縮状態が残るという理論的予測 [61, 62] に対しては否定的な結果が得られた。考えられる理由の一つは、用いた格子温度が凝縮相を保つのに十分な低温ではなかったことである。BCS 理論に基づいて対密度 $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ における転移温度を見積もると 0.4 K 程度となり [98]、本研究で用いた 5 K よりも低くなる。格子温度をこれよりも低く設定しておいた場合に、光誘起された凝縮状態が後々まで持続するかどうかは面白い問題である。ただ、一方ではキャリア間散乱によってコヒーレンスが不可避免的に破壊されてしまうことも考えられ、光駆動から真の量子凝縮相に到達することはできない可能性もある。これは電子正孔 BCS 状態がキャリア間散乱に対して堅牢なのかということにも関わる重要な問題である。

また、一般に BEC や BCS 状態は超流動性を伴うと考えられており、光駆動された状態についてもそれが成り立つかどうかは興味深い。励起された電子正孔対は光子から運動量を受け取るが、その向きには摩擦なく運動し続けられるのか、また異なる向きにはどうなのかといった問題を考えることができる。励起子を例に取れば、散乱レートの減少は遷移の幅を狭くすると考えられるので、テラヘルツ分光法による $1s$ - $2p$ 遷移の観測が効果的なプローブになるかもしれない [230, 231]。ただ、1 ps 程度のパルス幅を持つテラヘルツパルスを用いてサブピコ秒の時間発展を測定できるかどうかは議論になっており [232]、まだ解決を見ていない。また、電子正孔 BCS 状態がどのようなバンド内吸収を示すかについては理論的予測が少なく [111, 233]、テラヘルツ分光法が威力を発揮するかどうかは不明瞭である。より直接的な輸送測定を行うことも考えられるが、ポンプ光が照射されている間の非常に短い時間における超流動性を検出しなければならないため、工夫した測定法が必要となるだろう。

観測手法という観点から言えば、光学測定は基本的にエネルギーに関する情報しか得られないのに対して、近年では運動量に関する情報まで得られる角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) の発展が目覚ましい。特にエネルギー分解能や時間分解能の向上が図られ、例えば励起子絶縁体における非平衡状態の研究に成果を挙げている [47, 48, 51]。本研究では光励起されている間の一粒子スペクトル関数を理論的に調べたが、それを時間分解 ARPES によって実際に観測できれば、電子正孔 BCS 状態の強力な証拠となるだろう。最近になってそのような理論的提案もなされており [217]、光励起された半導体中の BEC-BCS クロスオーバーはにわかに注目を集めている。分解能や検出感度の向上、適切な試料選択などを通じて、光駆動された物質の非平衡状態を調べることがこれから ARPES の潮流となっていくことが期待される。

付録 A

半導体ブロッホ方程式の数値解法

半導体ブロッホ方程式 (2.48)-(2.50) を解くにあたっては、

$$I(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} F(\mathbf{k}') \quad (\text{A.1})$$

という形の積分を計算する必要がある。ここで

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \frac{8\pi E_b a_B}{q^2} \quad (\text{A.2})$$

は (2.3) 式でも導入したクーロンポテンシャルであり、 $F(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} の関数である。光励起は形式的に系の回転対称性を破らない、すなわち $P_{\mathbf{k}}$ や $n_{i\mathbf{k}}$ が $k = |\mathbf{k}|$ の関数となるため、 $F(\mathbf{k})$ も k にのみ依存する場合を考えれば十分である。このとき (A.1) 式は

$$\begin{aligned} I(k) &= \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{8\pi E_b a_B}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} F(k') \\ &= \frac{2E_b a_B}{\pi} \int_0^\infty dk' \frac{k'}{k} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| F(k') \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

と書き換えられるが、最右辺の被積分関数は $k' = k$ において対数発散するため、数値計算上扱いづらい。そこで、これを回避するために

$$I(k) = I_1(k) + I_2(k) \quad (\text{A.4})$$

ただし

$$I_1(k) = \frac{2E_b a_B}{\pi} \int_0^\infty dk' \frac{k'}{k} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| [F(k') - F(k)W(k, k')] \quad (\text{A.5})$$

$$I_2(k) = \frac{2E_b a_B}{\pi} \int_0^\infty dk' \frac{k'}{k} \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| F(k)W(k, k') \quad (\text{A.6})$$

と書き直す。補助関数 $W(k, k')$ は

- $I_1(k)$ の被積分関数が $k' \rightarrow k$ で 0 になること
- $I_2(k)$ が解析的に計算できること

が成り立つように選ぶ（第一の条件は $W(k, k) = 1$ を要求する）。そのような関数として、例えば

$$\begin{aligned} W(k, k') &= \frac{2k^2}{k^2 + k'^2} \\ W(k, k') &= \frac{4k^4}{(k^2 + k'^2)^2} \\ W(k, k') &= \frac{2k^4}{k'^2(k^2 + k'^2)} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

が知られている [73, 200, 234]。ここでは $I_2(k)$ を計算しやすい二番目の $W(k, k')$ を選択する。すると

$$I_2(k) = \pi E_b a_B k F(k) \quad (\text{A.8})$$

となる。一方、 $I_1(k)$ は数値的に求める必要があり、

$$I_1(k_i) \simeq \frac{2E_b a_B}{\pi} \sum_{j=1}^N w_j \frac{k_j}{k_i} \ln \left| \frac{k_i + k_j}{k_i - k_j} \right| [F(k_j) - F(k_i)W(k_i, k_j)] \quad (\text{A.9})$$

から計算される。ここで k_i ($i = 1, 2, \dots, N$) は離散化された波数、 w_i は各点の重みである。具体的な k_i 、 w_i の選び方は数値積分法に依存する。重要な点は、 j に関する和から $j = i$ を除外してよいことである。以上によって被積分関数の特異性を回避することができた。

k' の積分区間を上限 k_{\max} で打ち切り、ガウス求積を用いることにすると、 N 次のルジャンドル多項式 $P_N(x)$ の零点を x_i ($i = 1, 2, \dots, N$) として

$$k_i = \frac{k_{\max}}{2}(x_i + 1), \quad w_i = \frac{k_{\max}}{2} \times \frac{2(1 - x_i^2)}{[NP_{N-1}(x_i)]^2} \quad (\text{A.10})$$

が与えられる。本論文では典型的に $N = 150$ 、 $k_{\max} = 7/a_B$ を用いた。

時間発展の計算に移る前に、この方法でワニエ方程式 (2.8) が正しく解けることを確かめておくことよい。波数を離散化したことにより、 ns 励起子に対するワニエ方程式は

$$\begin{aligned} E_b(a_B k)^2 \psi(k) - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \psi(k') &= E \psi(k) \\ \Rightarrow [E_b(a_B k_i)^2 - \pi E_b a_B k_i] \psi(k_i) \\ - \frac{2E_b a_B}{\pi} \sum_{j \neq i} w_j \frac{k_j}{k_i} \ln \left| \frac{k_i + k_j}{k_i - k_j} \right| [\psi(k_j) - \psi(k_i)W(k_i, k_j)] &= E \psi(k_i) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

と書き換えられる。これは N 次元ベクトル $\{\psi(k_i)\}$ に対する固有値問題だから、行列の対角化によって固有値を求められる。

実際に得られた固有値スペクトルの例を図 A.1 に示す (丸)。エネルギーが低いとき、これらは解析解 $-E_b/n^2$ に近い (実線)。実際、 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 励起子のエネルギーはそれぞれ $-1.007E_b$ 、 $-0.252E_b$ 、 $-0.112E_b$ となっており、理想的な場合をよく近似している。 $n \gtrsim 20$ で解析解からのずれが顕著になり、連続帯の解が始まるが、これは波数を有限自由度にしたことによる。準位間隔がダンピングレートよりも小さければこれで十分であり、妥当な吸収スペクトルが得られる。

本論文では時間発展を求める際にかえる跳び法 (leap-frog method) を用いた。これは、時間依存する関数 $f(t)$ を

$$f(t_{m+2}) = f(t_m) + 2\Delta t \frac{\partial f}{\partial t}(t_{m+1}) \quad (\text{A.12})$$

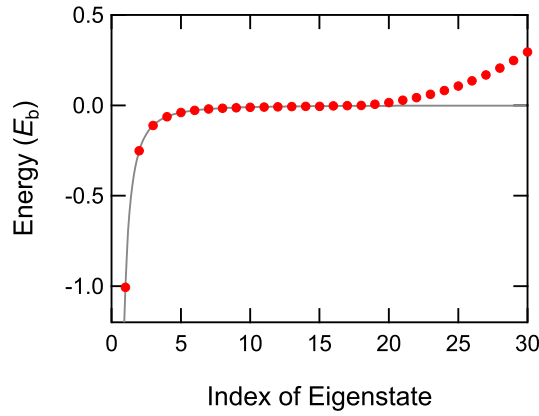


図 A.1 数値計算によって得られた固有状態のスペクトル (丸)。実線は解析解 $-E_b/n^2$ を表す。

に従って漸化的に求めていくものである。ただし $t_m = m\Delta t$ は間隔 Δt で離散化された時間である。低密度励起の場合、この方法は $\Delta t < \hbar/\|H\|$ であれば安定であることが保証されている [235]。ただし $\|H\|$ は上で解析したワニエ方程式が持つ最大の固有値を表す。本論文では高密度励起を考えるため、余裕を持って $\Delta t = 0.002\hbar/E_b$ とした。

$P_{\mathbf{k}} = P(k)$ と $n_{i\mathbf{k}} = n_i(k)$ が求めれば、対密度 n と分極 \mathbf{P} を

$$n = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{e\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi^2} \sum_j w_j k_j^2 n_e(k_j) \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{d}_{cv}^* P_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2\pi^2} \mathbf{d}_{cv}^* \sum_j w_j k_j^2 P(k_j) \quad (\text{A.14})$$

に従って計算することができる。なお、光励起された電子正孔対はスピン偏極しているため、平衡状態でよく行われるようにスピン縮退度をかける必要はない。

付録 B

電子正孔 BCS 状態の 一粒子スペクトル関数

本章では、平均場近似に基づいて電子正孔 BCS 状態における一粒子スペクトル関数を計算する。相互作用ハミルトニアン (2.2) に平均場近似を施すと、全ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{\text{int}}$ は

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger & b_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_{e\mathbf{k}} & -\hbar\Omega_{\mathbf{k}} \\ -\hbar\Omega_{\mathbf{k}}^* & -\tilde{\epsilon}_{h(-\mathbf{k})} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} + (\text{c-number}) \quad (\text{B.1})$$

と書き直される。ここで

$$\tilde{\epsilon}_{i\mathbf{k}} = \epsilon_{i\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} n_{i\mathbf{k}'} \quad (i = e, h) \quad (\text{B.2})$$

であり、 $\Omega_{\mathbf{k}}$ は (2.52) 式で定義した。平均場ハミルトニアン (B.1) からハイゼンベルク方程式を立てれば半導体ブロッホ方程式 (2.44)-(2.45) が得られる。そこで、逆に $\tilde{\epsilon}_{i\mathbf{k}}$ 、 $\Omega_{\mathbf{k}}$ 等を半導体ブロッホ方程式によって求めることができる。さて、ここで (2.17) 式のユニタリー変換 $U(t)$ を作用させると

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}} &= U\mathcal{H}U^\dagger + i\hbar \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right) U^\dagger \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}}^\dagger & b_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\epsilon}_{e\mathbf{k}} - \mu_e & -\hbar\Omega_{\mathbf{k}} e^{i\mu t/\hbar} \\ -\hbar\Omega_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mu t/\hbar} & -\tilde{\epsilon}_{h(-\mathbf{k})} + \mu_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} + (\text{c-number}) \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

が得られる。もし $\tilde{\epsilon}_{i\mathbf{k}}$ が定数であり、 $\Omega_{\mathbf{k}} \propto e^{-i\mu t/\hbar}$ であるならば、(B.3) 式は対角化することができる。これらの条件は定常状態の電子正孔 BCS 状態なら成立するが、光学的に誘起された非平衡状態では一般に成り立たない。しかし、時間変化がゆっくり起こる場合には近似的に成立し、その場合 μ は励起光の光子エネルギー $\hbar\omega_0$ に一致する（このとき μ_i は化学ポテンシャルとしての意味を失うため、 $\mu_e = \hbar\omega_0$ 、 $\mu_h = 0$ としてよい）。より一般の場合にも、上記の定常条件を満たす仮想的な系を考えることは可能である。そこで (B.3) 式を対角化すると

$$\bar{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger & \beta_{-\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}}^\alpha & 0 \\ 0 & -E_{-\mathbf{k}}^\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} + (\text{c-number}) \quad (\text{B.4})$$

が得られる。ここでボゴリューボフ変換

$$\begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}} \\ b_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbf{k}} \\ \beta_{-\mathbf{k}}^\dagger \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

を用い、

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right), \quad |v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right),$$

$$\xi_{\mathbf{k}} = \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{e}\mathbf{k}} + \tilde{\epsilon}_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - \mu}{2}, \quad E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\hbar\Omega_{\mathbf{k}}|^2} \quad (\text{B.6})$$

とおいた。エネルギー固有値は

$$E_{\mathbf{k}}^{\alpha} = E_{\mathbf{k}} + \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{e}\mathbf{k}} - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - \mu_{\mathbf{e}} + \mu_{\mathbf{h}}}{2},$$

$$E_{-\mathbf{k}}^{\beta} = E_{\mathbf{k}} - \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{e}\mathbf{k}} - \tilde{\epsilon}_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - \mu_{\mathbf{e}} + \mu_{\mathbf{h}}}{2} \quad (\text{B.7})$$

と与えられる。

ハミルトニアンが対角化されれば、一粒子グリーン関数

$$G(\mathbf{k}, t - t') = \frac{1}{i\hbar} \langle T a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(t') \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle T b_{-\mathbf{k}}^{\dagger}(t) b_{-\mathbf{k}}(t') \rangle \quad (\text{B.8})$$

を計算するのは容易である [236]。ここで T は時間順序演算子であり、

$$a_{\mathbf{k}}(t) = \left[e^{i\tilde{\mathcal{H}}t/\hbar} U(t) \right] a_{\mathbf{k}} \left[U^{\dagger}(t) e^{-i\tilde{\mathcal{H}}t/\hbar} \right],$$

$$b_{\mathbf{k}}(t) = \left[e^{i\tilde{\mathcal{H}}t/\hbar} U(t) \right] b_{\mathbf{k}} \left[U^{\dagger}(t) e^{-i\tilde{\mathcal{H}}t/\hbar} \right] \quad (\text{B.9})$$

はハイゼンベルク描像における消滅演算子である。期待値をボゴリューボフ準粒子の真空について取ると、

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G(\mathbf{k}, t)$$

$$= \frac{u_{\mathbf{k}}^2}{\hbar(\omega + i0) - (\mu + E_{\mathbf{k}}^{\alpha})} + \frac{u_{\mathbf{k}}^2}{\hbar(\omega - i0) + E_{-\mathbf{k}}^{\beta}}$$

$$+ \frac{|v_{\mathbf{k}}|^2}{\hbar(\omega + i0) - E_{\mathbf{k}}^{\alpha}} + \frac{|v_{\mathbf{k}}|^2}{\hbar(\omega - i0) - (\mu - E_{-\mathbf{k}}^{\beta})} \quad (\text{B.10})$$

が得られる。これよりスペクトル関数

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega + i0)$$

$$= u_{\mathbf{k}}^2 \left[\delta(\hbar\omega - \mu - E_{\mathbf{k}}^{\alpha}) + \delta(\hbar\omega + E_{-\mathbf{k}}^{\beta}) \right]$$

$$+ |v_{\mathbf{k}}|^2 \left[\delta(\hbar\omega - E_{\mathbf{k}}^{\alpha}) + \delta(\hbar\omega - \mu + E_{-\mathbf{k}}^{\beta}) \right] \quad (\text{B.11})$$

が求まり、状態密度

$$\rho(E) = \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, E/\hbar) \quad (\text{B.12})$$

を計算することができる [74]。

付録 C

励起子の一粒子スペクトル関数

本章では、平均場近似を使わずに一励起子状態のスペクトル関数を計算する [211]。

既に述べた通り、電子の一粒子グリーン関数は (B.8) 式で定義されるが、今度はハイゼンベルク描像を

$$a_{\mathbf{k}}(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, \quad b_{\mathbf{k}}(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} b_{\mathbf{k}} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (\text{C.1})$$

のように取る。ここで $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C$ は (2.1) 式と (2.2) の和とする。まず $t > t'$ の場合、(2.5) 式の $|\psi\rangle$ で期待値を取ることで

$$G(\mathbf{k}, t > 0) = \frac{1}{i\hbar} e^{iEt/\hbar} \langle \psi | \left(a_{\mathbf{k}} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} a_{\mathbf{k}}^\dagger + b_{-\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} b_{-\mathbf{k}} \right) | \psi \rangle \quad (\text{C.2})$$

が得られる。ここで、 $a_{\mathbf{k}}^\dagger |\psi\rangle$ は \mathcal{H} の固有状態ではないが、電荷中性な励起子と電子の相互作用は弱いから、

$$\mathcal{H} a_{\mathbf{k}}^\dagger |\psi\rangle \simeq (E + \epsilon_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}}^\dagger |\psi\rangle \quad (\text{C.3})$$

と近似できる。一方、 $b_{-\mathbf{k}} |\psi\rangle = -\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} + \beta\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger |0\rangle$ はエネルギー固有状態であり

$$\mathcal{H} b_{-\mathbf{k}} |\psi\rangle = \epsilon_{\mathbf{e}(\mathbf{k}+\mathbf{q})} b_{-\mathbf{k}} |\psi\rangle \quad (\text{C.4})$$

に従う。これより

$$G(\mathbf{k}, t > 0) \simeq \frac{1}{i\hbar} (1 - |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} - \alpha\mathbf{q})|^2) e^{-i\epsilon_{\mathbf{k}}t/\hbar} + \frac{1}{i\hbar} |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} + \beta\mathbf{q})|^2 e^{-i(\epsilon_{\mathbf{e}(\mathbf{k}+\mathbf{q})} - E)t/\hbar} \quad (\text{C.5})$$

が得られる。同様の計算によって

$$G(\mathbf{k}, t < 0) \simeq -\frac{1}{i\hbar} |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} - \alpha\mathbf{q})|^2 e^{-i(E - \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k}+\mathbf{q}))}t/\hbar} - \frac{1}{i\hbar} (1 - |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} + \beta\mathbf{q})|^2) e^{i\epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})}t/\hbar} \quad (\text{C.6})$$

も導くことができる。結局、スペクトル関数は

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega + i0) \simeq (1 - |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} - \alpha\mathbf{q})|^2) \delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}}) + (1 - |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} + \beta\mathbf{q})|^2) \delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})}) + |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} - \alpha\mathbf{q})|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k}+\mathbf{q})} - E) + |\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{k} + \beta\mathbf{q})|^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} + E) \quad (\text{C.7})$$

と計算される。

簡単のために、静止した $1s$ 励起子が一つある状況を考えよう ($\mathbf{q} = 0$)。このとき

$$A(\mathbf{k}, \omega) \simeq (1 - n\phi_{\mathbf{k}}^2) [\delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}}) + \delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})})] + n\phi_{\mathbf{k}}^2 [\delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - E_{1s}) + \delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} + E_{1s})] \quad (\text{C.8})$$

となる。ここで $n = 1/V$ を励起子の密度とみなし、 $E_{1s} = E_g - E_b$ とおいた。 $\phi_{\mathbf{k}}$ は (2.30) 式で与えた $1s$ 励起子の波動関数である。 $n \rightarrow 0$ において (C.8) 式は真空の場合と一致し、伝導帯の分枝 $\hbar\omega = \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}}$ と価電子帯の分枝 $\hbar\omega = -\epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})}$ を示すのみである。しかし励起子が存在すると、伝導帯近傍の $\hbar\omega = E_{1s} - \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})}$ および価電子帯近傍の $\hbar\omega = \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} - E_{1s}$ という新たな分枝が出現する。励起子間相互作用を無視してよければ、希薄な励起子気体においても上記のスペクトル関数が有効であろう。

前章で述べた平均場近似による方法でも (C.8) 式を再現することができる。 $1s$ 励起子を共鳴的に励起した場合、分極と分布は密度 n の最低次で

$$P_{\mathbf{k}} = \sqrt{n}\phi_{\mathbf{k}}e^{-i\omega_0 t}, \quad n_{i\mathbf{k}} = |P_{\mathbf{k}}|^2 \quad (\text{C.9})$$

と書ける。このとき $\omega_0 = E_{1s}/\hbar$ は励起子エネルギーに一致する。これらを (B.11) 式に代入すると、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = (1 - n\phi_{\mathbf{k}}^2) [\delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}}) + \delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} + \delta_{\mathbf{k}})] + n\phi_{\mathbf{k}}^2 [\delta(\hbar\omega + \epsilon_{\mathbf{h}(-\mathbf{k})} - E_{1s}) + \delta(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{e}\mathbf{k}} + E_{1s})] + O(n^2) \quad (\text{C.10})$$

が得られる。ただし電場は既がない ($\mathbf{E} = 0$) とし、

$$\delta_{\mathbf{k}} = n \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} (\phi_{\mathbf{k}} - \phi_{\mathbf{k}'}) \phi_{\mathbf{k}'} \quad (\text{C.11})$$

とおいた。 $\delta_{\mathbf{k}}$ を無視すると (C.10) 式は (C.8) 式に一致する。したがって平均場近似に基づく前章の方法は励起子的一粒子スペクトル関数を再現することがわかる^{*1}。ただし、(C.9) 式は専らコヒーレントな励起子のみを表しているため、インコヒーレントな励起子の寄与を取り込むには平均場近似を越える必要がある [215]。それでも励起子が不安定化するモット密度以上では妥当な近似になっていると考えられる。

^{*1} 実は、(C.3) 式右辺の近似的なエネルギー固有値を期待値 $\langle \psi | a_{\mathbf{k}} \mathcal{H} a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi \rangle / \langle \psi | a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger | \psi \rangle$ で置き換えると、 $\delta_{\mathbf{k}}$ まで含めて (C.10) 式と (C.8) 式が一致することが示せる。この $\delta_{\mathbf{k}}$ は電子と励起子の相互作用エネルギーに相当し、クーロン相互作用と交換相互作用に起因する。

参考文献

- [1] 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* **90**, 175 (1978).
- [2] H. Stolz and R. Zimmermann, “Correlated Pairs and a Mass Action Law in Two-Component Fermi Systems,” *Phys. Stat. Sol. B* **94**, 135 (1979).
- [3] R. Zimmermann and H. Stolz, “The Mass Action Law in Two-Component Fermi Systems Revisited,” *Phys. Stat. Sol. B* **131**, 151 (1985).
- [4] D. Guerci, M. Capone, and M. Fabrizio, “Exciton Mott transition revisited,” *Phys. Rev. Materials* **3**, 054605 (2019).
- [5] J. M. Blatt, K. W. Böer, and W. Brandt, “Bose-Einstein Condensation of Excitons,” *Phys. Rev.* **126**, 1691 (1962).
- [6] L. V. Keldysh and A. N. Kozlov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **54**, 978 (1968) [“Collective Properties of Excitons in Semiconductors,” *Sov. Phys. JETP* **27**, 521 (1968)].
- [7] E. Hanamura and H. Haug, “Condensation Effects of Excitons,” *Phys. Rep.* **33**, 209 (1977).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity,” *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [9] L. V. Keldysh and Yu. V. Kopayev, *Fiz. Tverd. Tela* **6**, 2791 (1964) [“Possible Instability of the Semimetallic State toward Coulomb Interaction,” *Sov. Phys. Solid State* **6**, 2219 (1965)].
- [10] D. Jérôme, T. M. Rice, and W. Kohn, “Excitonic Insulator,” *Phys. Rev.* **158**, 462 (1967).
- [11] C. Comte and P. Nozières, “Exciton Bose condensation: the ground state of an e-h gas I. Mean field description of a simplified model,” *J. Phys.* **43**, 1069 (1982).
- [12] P. Nozières and S. Schmitt-Rink, “Bose Condensation in an Attractive Fermion Gas: From Weak to Strong Coupling Superconductivity,” *J. Low Temp. Phys.* **59**, 195 (1985).
- [13] E. Fortin, S. Fafard, and A. Mysyrowicz, “Exciton Transport in Cu₂O: Evidence for Excitonic Superfluidity?” *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3951 (1993).
- [14] J. L. Lin and J. P. Wolfe, “Bose-Einstein Condensation of Paraexcitons in Stressed Cu₂O,” *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1222 (1993).
- [15] K. Yoshioka, E. Chae, and M. Kuwata-Gonokami, “Transition to a Bose-Einstein condensate and relaxation explosion of excitons at sub-Kelvin temperatures,” *Nat. Commun.* **2**, 328 (2011).
- [16] D. C. Dai and A. P. Monkman, “Observation of superfluorescence from a quantum ensemble of coherent excitons in a ZnTe crystal: Evidence for spontaneous Bose-Einstein condensation of excitons,” *Phys. Rev. B* **84**, 115206 (2011).
- [17] M. E. Flatté, E. Runge, and H. Ehrenreich, “Coherent exciton lasing in ZnSe/ZnCdSe quantum wells?” *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1313 (1995).
- [18] P. P. Vasil’ev, H. Kan, H. Ohta, and T. Hiruma, “Condensation of Electron-Hole Pairs in Bulk GaAs at Room Temperature under Conditions of Femtosecond Cooperative Emission,” *J. Exp. Theor. Phys.* **93**, 1288 (2001).
- [19] P. P. Vasil’ev, H. Kan, H. Ohta, and T. Hiruma, “Experimental evidence of condensation of electron-hole pairs at room temperature during femtosecond cooperative emission,” *Phys. Rev. B* **64**, 195209 (2001).

- [20] P. P. Vasil'ev, H. Kan, H. Ohta, and T. Hiruma, "Properties of electrons and holes during femtosecond cooperative emission," *Quantum Electron.* **31**, 870 (2001).
- [21] P. P. Vasil'ev, H. Kan, H. Ohta, and T. Hiruma, "Coherent Electron-Hole BCS State: Study of Dynamics," *J. Exp. Theor. Phys.* **96**, 310 (2003).
- [22] P. P. Vasil'ev and I. V. Smetanin, "Condensation of electron-hole pairs in a degenerate semiconductor at room temperature," *Phys. Rev. B* **74**, 125206 (2006).
- [23] L.V. Butov, A. Zrenner, G. Abstreiter, G. Böhm, and G. Weimann, "Condensation of Indirect Excitons in Coupled AlAs/GaAs Quantum Wells," *Phys. Rev. Lett.* **73**, 304 (1994).
- [24] L.V. Butov, A. L. Ivanov, A. Imamoglu, P. B. Littlewood, A. A. Shashkin, V. T. Dolgoplov, K. L. Campman, and A. C. Gossard, "Stimulated Scattering of Indirect Excitons in Coupled Quantum Wells: Signature of a Degenerate Bose-Gas of Excitons," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5608 (2001).
- [25] L. V. Butov, A. C. Gossard, and D. S. Chemla, "Macroscopically ordered state in an exciton system," *Nature* **418**, 751 (2002).
- [26] J. P. Eisenstein and A. H. MacDonald, "Bose-Einstein condensation of excitons in bilayer electron systems," *Nature* **432**, 691 (2004).
- [27] H. Deng, G. Weihs, C. Santori, J. Bloch, Y. Yamamoto, "Condensation of Semiconductor Microcavity Exciton Polaritons," *Science* **298**, 199 (2002).
- [28] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and L. S. Dang, "Bose-Einstein condensation of exciton polaritons," *Nature* **443**, 409 (2006).
- [29] 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.* **4**, 700 (2008).
- [30] T. Byrnes, N. Y. Kim, and Y. Yamamoto, "Exciton-polariton condensates," *Nat. Phys.* **10**, 803 (2014).
- [31] Y. Sun, P. Wen, Y. Yoon, G. Liu, M. Steger, L. N. Pfeiffer, K. West, D. W. Snoke, and K. A. Nelson, "Bose-Einstein Condensation of Long-Lifetime Polaritons in Thermal Equilibrium," *Phys. Rev. Lett.* **118**, 016602 (2017).
- [32] C. A. Regal, M. Greiner, and D. S. Jin, "Observation of Resonance Condensation of Fermionic Atom Pairs," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 040403 (2004).
- [33] M. W. Zwierlein, C. A. Stan, C. H. Schunck, S. M. F. Raupach, A. J. Kerman, and W. Ketterle, "Condensation of Pairs of Fermionic Atoms near a Feshbach Resonance," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 120403 (2004).
- [34] S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, and S. Stringari, "Theory of ultracold atomic Fermi gases," *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1215 (2008).
- [35] M. Randeria and E. Taylor, "Crossover from Bardeen-Cooper-Schrieffer to Bose-Einstein Condensation and the Unitary Fermi Gas," *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 209 (2014).
- [36] M. Yamaguchi, K. Kamide, R. Nii, T. Ogawa, and Y. Yamamoto, "Second Thresholds in BEC-BCS-Laser Crossover of Exciton-Polariton Systems," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 026404 (2013).
- [37] V.-N. Phan, K. W. Becker, and H. Fehske, "Ground-state and spectral signatures of cavity exciton-polariton condensates," *Phys. Rev. B* **93**, 075138 (2016).
- [38] T. Horikiri, M. Yamaguchi, K. Kamide, Y. Matsuo, T. Byrnes, N. Ishida, A. Löffler, S. Höfling, Y. Shikano, T. Ogawa, A. Forchel, and Y. Yamamoto, "High-energy side-peak emission of exciton-polariton condensates in high density regime," *Sci. Rep.* **6**, 25655 (2016).
- [39] T. Horikiri, T. Byrnes, K. Kusudo, N. Ishida, Y. Matsuo, Y. Shikano, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel, and Y. Yamamoto, "Highly excited exciton-polariton condensates," *Phys. Rev. B* **95**, 245122 (2017).
- [40] J. Hu, Z. Wang, S. Kim, H. Deng, S. Brodbeck, C. Schneider, S. Höfling, N. H. Kwong, and R. Binder, "Signatures of a Bardeen-Cooper-Schrieffer Polariton Laser," arXiv:1902.00142.

- [41] Y. Lubashevsky, E. Lahoud, K. Chashka, D. Podolsky, and A. Kanigel, “Shallow pockets and very strong coupling superconductivity in $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$,” *Nat. Phys.* **8**, 309 (2012).
- [42] K. Okazaki, Y. Ito, Y. Ota, Y. Kotani, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, S. Niitaka, T. Hanaguri, H. Takagi, A. Chainani, and S. Shin, “Superconductivity in an electron band just above the Fermi level: possible route to BCS-BEC superconductivity,” *Sci. Rep.* **4**, 4109 (2014).
- [43] K. Akiba, A. Miyake, H. Yaguchi, A. Matsuo, K. Kindo, and M. Tokunaga, “Possible Excitonic Phase of Graphite in the Quantum Limit State,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 054709 (2015).
- [44] Z. Zhu, R. D. McDonald, A. Shekhter, B. J. Ramshaw, K. A. Modic, F. F. Balakirev, and N. Harrison, “Magnetic field tuning of an excitonic insulator between the weak and strong coupling regimes in quantum limit graphite,” *Sci. Rep.* **7**, 1733 (2017).
- [45] K. Seki, Y. Wakisaka, T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, T. Sudayama, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, and Y. Ohta, “Excitonic Bose-Einstein condensation in Ta_2NiSe_5 above room temperature,” *Phys. Rev. B* **90**, 155116 (2014).
- [46] Y. F. Lu, H. Kono, T. I. Larkin, A. W. Rost, T. Takayama, A. V. Boris, B. Keimer, and H. Takagi, “Zero-gap semiconductor to excitonic insulator transition in Ta_2NiSe_5 ,” *Nat. Commun.* **8**, 14408 (2017).
- [47] S. Mor, M. Herzog, D. Golež, P. Werner, M. Eckstein, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, C. Monney, and J. Stähler, “Ultrafast Electronic Band Gap Control in an Excitonic Insulator,” *Phys. Rev. Lett.* **119**, 086401 (2017).
- [48] K. Okazaki, Y. Ogawa, T. Suzuki, T. Yamamoto, T. Someya, S. Michimae, M. Watanabe, Y. Lu, M. Nohara, H. Takagi, N. Katayama, H. Sawa, M. Fujisawa, T. Kanai, N. Ishii, J. Itatani, T. Mizokawa, and S. Shin, “Photo-induced semimetallic states realised in electron-hole coupled insulators,” *Nat. Commun.* **9**, 4322 (2018).
- [49] A. Kogar, M. S. Rak, S. Vig, A. A. Husain, F. Flicker, Y. I. Joe, L. Venema, G. J. MacDougall, T. C. Chiang, E. Fradkin, J. van Wezel, and P. Abbamonte, “Signatures of exciton condensation in a transition metal dichalcogenide,” *Science* **358**, 1314 (2017).
- [50] D. J. Campbell, C. Eckberg, P. Y. Zavalij, H.-H. Kung, E. Razzoli, M. Michiardi, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, A. Damascelli, and J. Paglione, “Intrinsic insulating ground state in transition metal dichalcogenide TiSe_2 ,” *Phys. Rev. Materials* **3**, 053402 (2019).
- [51] H. Hedayat, C. J. Sayers, D. Bugini, C. Dallera, D. Wolverson, T. Batten, S. Karbassi, S. Friedemann, G. Cerullo, J. van Wezel, S. R. Clark, E. Carpene, and E. Da Como, “Excitonic and lattice contributions to the charge density wave in $1T\text{-TiSe}_2$ revealed by a phonon bottleneck,” *Phys. Rev. Research* **1**, 023029 (2019).
- [52] T. Suzuki and R. Shimano, “Exciton Mott Transition in Si Revealed By Terahertz Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 046402 (2012).
- [53] F. Sekiguchi and R. Shimano, “Excitonic correlation in the Mott crossover regime in Ge,” *Phys. Rev. B* **91**, 155202 (2015). **78**, 593 (2004).
- [54] 関口文哉、「テラヘルツ分光法による励起子モット転移近傍の電子正孔相関の研究」、博士学位論文、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (2016)。
- [55] 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.* **118**, 067401 (2017).
- [56] C. Comte and G. Mahler, “Dynamic Stark effect in interacting electron-hole systems: Light-enhanced excitons,” *Phys. Rev. B* **34**, 7164 (1986).
- [57] C. Comte and G. Mahler, “Excitonic reference state of a model semiconductor in the dynamic Stark regime,” *Phys. Rev. B* **38**, 10517 (1988).
- [58] S. Glutsch and R. Zimmermann, “Coherent optics for pumping near the absorption edge,” *Phys.*

- Rev. B **45**, 5857 (1992).
- [59] T. Iida, Y. Hasegawa, H. Higashimura, M. Aihara, “Density bistability in an interacting electron-hole system in coherently excited semiconductors,” Phys. Rev. B **47**, 9328 (1993).
- [60] T. J. Inagaki, T. Iida, and M. Aihara, “Many-body theory of pump-probe spectra for highly excited semiconductors,” Phys. Rev. B **62**, 10852 (2000).
- [61] Th. Östreich and K. Schönhammer, “Non-stationary excitonic-insulator states in photoexcited semiconductors,” Z. Phys. B **91**, 189 (1993).
- [62] K. Hannewald, S. Glutsch, and F. Bechstedt, “Excitonic insulator through coherent pulse excitation?” J. Phys.: Condens. Matter **13**, 275 (2001).
- [63] A. Mysyrowicz, D. Hulin, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, and H. Morkoç, “‘Dressed Excitons’ in a Multiple-Quantum-Well Structure: Evidence for an Optical Stark Effect with Femtosecond Response Time,” Phys. Rev. Lett. **56**, 2748 (1986).
- [64] S. Schmitt-Rink and D. S. Chemla, “Collective Excitations and the Dynamical Stark Effect in a Coherently Driven Exciton System,” Phys. Rev. Lett. **57**, 2752 (1986).
- [65] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and H. Haug, “Nonequilibrium theory of the optical Stark effect and spectral hole burning in semiconductors,” Phys. Rev. B **37**, 941 (1988).
- [66] M. Combescot and R. Combescot, “Excitonic Stark Shift: A Coupling to ‘Semivirtual’ Biexcitons,” Phys. Rev. Lett. **61**, 117 (1988).
- [67] D. S. Chemla, W. H. Knox, D. A. B. Miller, S. Schmitt-Rink, J. B. Stark, R. Zimmermann, “The Excitonic Optical Stark Effect in Semiconductor Quantum Wells Probed with Femtosecond Optical Pulses,” J. Lumin. **44**, 233 (1989).
- [68] R. Shimano and M. Kuwata-Gonokami, “Observation of Autler-Townes splitting of biexcitons in CuCl,” Phys. Rev. Lett. **72**, 530 (1994).
- [69] C. Ciuti, C. Piermarocchi, V. Savona, P. E. Selbmann, P. Schwendimann, and A. Quattropani, “Strongly Driven Exciton Resonances in Quantum Wells: Light-Induced Dressing versus Coulomb Scattering,” Phys. Rev. Lett. **84**, 1752 (2000).
- [70] M. Saba, F. Quochi, C. Ciuti, D. Martin, J.-L. Staehli, B. Deveaud, A. Mura, and G. Bongiovanni, “Direct observation of the excitonic ac Stark splitting in a quantum well,” Phys. Rev. B **62**, R16322 (2000).
- [71] M. Phillips and H. Wang, “Spin Coherence and Electromagnetically Induced Transparency via Exciton Correlations,” Phys. Rev. Lett. **89**, 186401 (2002).
- [72] M. C. Phillips and H. Wang, “Exciton spin coherence and electromagnetically induced transparency in the transient optical response of GaAs quantum wells,” Phys. Rev. B **69**, 115337 (2004).
- [73] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, Fifth Edition (2009).
- [74] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, Second Edition (2014).
- [75] R. J. Elliott, “Intensity of Optical Absorption by Excitons,” Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- [76] D. D. Sell, “Resolved Free-Exciton Transitions in the Optical-Absorption Spectrum of GaAs,” Phys. Rev. B **6**, 3750 (1972).
- [77] D. W. Snoke and J. D. Crawford, “Hysteresis in the Mott transition between plasma and insulating gas,” Phys. Rev. E **52**, 5796 (1995).
- [78] S. Arndt, W. D. Kraeft, and J. Seide, “Two-Particle Energy Spectrum in Dense Electron-Hole Plasmas,” Phys. Stat. Sol. B **194**, 601 (1996).
- [79] S. W. Koch, W. Hoyer, M. Kira, and V. S. Filinov, “Exciton ionization in semiconductors,” Phys. Stat. Sol. B **238**, 404 (2003).
- [80] D. Semkat, F. Richter, D. Kremp, G. Manzke, W.-D. Kraeft, and K. Henneberger, “Ionization equilibrium in an excited semiconductor: Mott transition versus Bose-Einstein condensation,” Phys. Rev. B **80**, 155201 (2009).
- [81] T. Yoshioka and K. Asano, “Exciton-Mott Physics in a Quasi-One-Dimensional Electron-Hole

- System,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 256403 (2011).
- [82] G Manzke, D Semkat, and H Stolz, “Mott transition of excitons in GaAs-GaAlAs quantum wells,” *New J. Phys.* **14**, 095002 (2012).
- [83] T. Yoshioka and K. Asano, “Classical-quantum crossovers in quasi-one-dimensional electron-hole systems: Exciton-Mott physics and interband optical spectra,” *Phys. Rev. B* **86**, 115314 (2012).
- [84] K. Asano and T. Yoshioka, “Exciton-Mott Physics in Two-Dimensional Electron-Hole Systems: Phase Diagram and Single-Particle Spectra,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 084702 (2014).
- [85] H. Haug and S. Schmitt-Rink, “Electron Theory of the Optical Properties of Laser-Excited Semiconductors,” *Prog. Quantum Electron.* **9**, 3 (1984).
- [86] R. Zimmermann, “Excitons and Electron-Hole Plasma. A Ground State Calculation,” *Phys. Stat. Sol. B* **76**, 191 (1976).
- [87] L. V. Keldysh, “Coherent states of excitons,” *Physics Uspekhi* **60**, 1180 (2017).
- [88] Q. Chen, J. Stajic, S. Tan, and K. Levin, “BCS-BEC crossover: From high temperature superconductors to ultracold superfluids,” *Phys. Rep.* **412**, 1 (2005).
- [89] T. Ogawa, Y. Tomio, and K. Asano, “Quantum condensation in electron-hole systems: excitonic BEC-BCS crossover and biexciton,” *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 295205 (2007). crystallization
- [90] V. M. Galitskiĭ, S. P. Goreslavskiĭ, and V. F. Elesin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **57**, 207 (1969) [“Electric and Magnetic Properties of a Semiconductor in the Field of a Strong Electromagnetic Wave,” *Sov. Phys. JETP* **30**, 117 (1970)].
- [91] L. V. Keldysh, “Correlations in the Coherent Transient Electron-Hole System,” *Phys. Stat. Sol. B* **188**, 11 (1995).
- [92] C. A. R. Sa de Melo, M. Randeria, and J. R. Engelbrecht, “Crossover from BCS to Bose Superconductivity: Transition Temperature and Time-Dependent Ginzburg-Landau Theory,” *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3202 (1993).
- [93] M. Randeria, “Pre-pairing for condensation,” *Nat. Phys.* **6**, 561 (2010).
- [94] S. Tsuchiya, R. Watanabe, and Y. Ohashi, “Single-particle properties and pseudogap effects in the BCS-BEC crossover regime of an ultracoled Fermi gas above T_c ,” *Phys. Rev. A* **80**, 033613 (2009).
- [95] R. Watanabe, S. Tsuchiya, and Y. Ohashi, “Superfluid density of states and pseudogap phenomenon in the BCS-BEC crossover regime of a superfluid Fermi gas,” *Phys. Rev. A* **82**, 043630 (2010).
- [96] D. Kremp, D. Semkat, and K. Henneberger, “Quantum condensation in electron-hole plasmas,” *Phys. Rev. B* **78**, 125315 (2008).
- [97] G. Mazza and A. Georges, “Superradiant Quantum Materials,” *Phys. Rev. Lett.* **122**, 017401 (2019).
- [98] M. A. M. Versteegh, A. J. van Lange, H. T. C. Stoof, and J. I. Dijkhuis, “Observation of preformed electron-hole Cooper pairs in highly excited ZnO,” *Phys. Rev. B* **85**, 195206 (2012).
- [99] H. Chu and Y. C. Chang, “Theory of optical spectra of exciton condensates,” *Phys. Rev. B* **54**, 5020 (1996).
- [100] H. Chu and Y. C. Chang, “Optical spectra of exciton condensates in semiconductor quantum wells,” *Europhys. Lett.* **35**, 535 (1996).
- [101] Y. Nambu, “Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity,” *Phys. Rev.* **117**, 648 (1960).
- [102] J. Goldstone, “Field theories with ‘superconductor’ solutions,” *Nuovo Cimento* **19**, 154 (1961).
- [103] J. Goldstone, A. Salam, and S. Weinberg, “Broken symmetries,” *Phys. Rev.* **127**, 965 (1962).
- [104] R. Côté and A. Griffin, “Excitonic modes in a Bose-condensed electron-hole gas in the pairing approximation,” *Phys. Rev. B* **37**, 4539 (1988).
- [105] Z. Koinov, “Direct optical transitions in semiconductors in the presence of the exciton condensed phase,” *Phys. Rev. B* **72**, 085203 (2005).

- [106] Z. G. Koinov, M. Fortes, M. de Llano, and M. A. Solís, “Unified description of collective modes in superconductors and semiconductors with an exciton condensed phase,” *Phys. Stat. Sol. B* **247**, 2207 (2010).
- [107] R. Matsunaga, Y. I. Hamada, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, and R. Shimano, “Higgs Amplitude Mode in the BCS Superconductors $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$ Induced by Terahertz Pulse Excitation,” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057002 (2013).
- [108] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, and R. Shimano, “Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor,” *Science* **345**, 1145 (2014).
- [109] R. Matsunaga and R. Shimano, “Nonlinear terahertz spectroscopy of Higgs mode in s-wave superconductors,” *Phys. Scr.* **92**, 024003 (2017).
- [110] K. Katsumi, N. Tsuji, Y. I. Hamada, R. Matsunaga, J. Schneeloch, R. D. Zhong, G. D. Gu, H. Aoki, Y. Gallais, and R. Shimano, “Higgs Mode in the d-Wave Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Driven by an Intense Terahertz Pulse,” *Phys. Rev. Lett.* **120**, 117001 (2018).
- [111] Y. T. H. Le and T. J. Inagaki, “Density dependence of the terahertz absorption spectra in optically excited semiconductors,” *Phys. Stat. Sol. B* **252**, 589 (2015).
- [112] M. Combescot, O. Betbeder-Matibet, and R. Combescot, “Bose-Einstein Condensation in Semiconductors: The Key Role of Dark Excitons,” *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176403 (2007).
- [113] R. Combescot and M. Combescot, “‘Gray’ BCS Condensate of Excitons and Internal Josephson Effect,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026401 (2012).
- [114] W. D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke, *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*, Springer (1986).
- [115] M. Lindberg and S. W. Koch, “Effective Bloch equations for semiconductors,” *Phys. Rev. B* **38**, 3342 (1988).
- [116] H. Haug and S. W. Koch, “Semiconductor laser theory with many-body effects,” *Phys. Rev. A* **39**, 1887 (1989).
- [117] C. Ell, H. Haug, and S. W. Koch, “Many-body effects in gain and refractive-index spectra of bulk and quantum-well semiconductor lasers,” *Opt. Lett.* **14**, 356 (1989).
- [118] C. Ell, R. Blank, S. Benner, and H. Haug, “Simplified calculations of the optical spectra of two- and three-dimensional laser-excited semiconductors,” *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 2006 (1989).
- [119] V. M. Axt and A. Stahl, “A dynamics-controlled truncation scheme for the hierarchy of density matrices in semiconductor optics,” *Z. Phys. B* **93**, 195 (1994).
- [120] V. M. Axt and A. Stahl, “The role of the biexciton in a dynamic density matrix theory of the semiconductor band edge,” *Z. Phys. B* **93**, 205 (1994).
- [121] I. Balslev and E. Hanamura, “The role of biexcitons in induced absorption and the dynamical Stark effect,” *Solid State Commun.* **72**, 843 (1989).
- [122] W. Schäfer, D. S. Kim, J. Shah, T. C. Damen, J. E. Cunningham, K. W. Goossen, L. N. Pfeiffer, and K. Köhler, “Femtosecond coherent fields induced by many-particle correlations in transient four-wave mixing,” *Phys. Rev. B* **53**, 16429 (1996).
- [123] C. Sieh, T. Meier, A. Knorr, F. Jahnke, P. Thomas, and S. W. Koch, “Influence of carrier correlations on the excitonic optical response including disorder and microcavity effects,” *Eur. Phys. J. B* **11**, 407 (1999).
- [124] M. Kuwata-Gonokami, S. Inouye, H. Suzuura, M. Shirane, R. Shimano, T. Someya, and H. Sakaki, “Parametric Scattering of Cavity Polaritons,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1341 (1997).
- [125] H. Suzuura, Yu. P. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami, “Four-wave mixing theory in a cavity-polariton system,” *Solid State Commun.* **108**, 289 (1998).
- [126] M. Shirane, C. Ramkumar, Yu. P. Svirko, H. Suzuura, S. Inouye, R. Shimano, T. Someya, H. Sakaki, and M. Kuwata-Gonokami, “Degenerate four-wave mixing measurements on an exciton-photon coupled system in a semiconductor microcavity,” *Phys. Rev. B* **58**, 7978 (1998).

- [127] Yu. P. Svirko, M. Shirane, H. Suzuura, M. Kuwata-Gonokami, “Four-Wave Mixing Theory at the Excitonic Resonance: Weakly Interacting Boson Model,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 674 (1999).
- [128] M. Kuwata-Gonokami, T. Aoki, C. Ramkumar, R. Shimano, and Yu. P. Svirko, “Role of exciton-exciton interaction on resonant third-order nonlinear optical response,” *J. Lumin.* **87-89**, 162 (2000).
- [129] T. Usui, “Excitations in a High Density Electron Gas. I,” *Prog. Theor. Phys.* **23**, 787 (1960).
- [130] E. Hanamura, “Theory of the High Density Exciton. I,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 50 (1970).
- [131] E. Hanamura, “Theory of Many Wannier Excitons. I,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 1545 (1974).
- [132] E. Hanamura, “Theory of Many Wannier Excitons. II. Absence of Self-Induced Transparency,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 1553 (1974).
- [133] T. Hiroshima, “Nonresonant excitonic optical nonlinearity in semiconductors,” *Phys. Rev. B* **40**, 3862 (1989).
- [134] J. Inoue, T. Brandes, and A. Shimizu, “Effective Hamiltonian for Excitons with Spin Degrees of Freedom,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3384 (1998).
- [135] A. Thilagam, “Exciton-exciton interaction in semiconductor quantum wells,” *Phys. Rev. B* **63**, 045321 (2001).
- [136] S. Okumura and T. Ogawa, “Boson representation of two-exciton correlations: An exact treatment of composite-particle effects,” *Phys. Rev. B* **65**, 035105 (2001).
- [137] 島野亮, 「励起子系の超高速コヒーレント非線形光学応答の研究」、博士学位論文、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (2000)。
- [138] 青木隆朗, 「半導体における励起子間相互作用と非線形光学応答の研究」、博士学位論文、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 (2001)。
- [139] Th. Östreich, K. Schönhammer, L. J. Sham, “Theory of exciton-exciton correlation in nonlinear optical response,” *Phys. Rev. B* **58**, 12920 (1998).
- [140] L. Bányai, D. B. Tran Thoai, E. Reitsamer, H. Haug, D. Steinbach, M. U. Wehner, M. Wegener, T. Marschner, and W. Stolz, “Exciton-LO-Phonon Quantum Kinetics: Evidence of Memory Effects in Bulk GaAs,” *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2188 (1995).
- [141] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer (1996).
- [142] Q. T. Vu and H. Haug, “Detection of light-induced band gaps by ultrafast femtosecond pump and probe spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **71**, 035305 (2005).
- [143] M. Lindberg, R. Binder, and S. W. Koch, “Theory of the semiconductor photon echo,” *Phys. Rev. A* **45**, 1865 (1992).
- [144] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blend semiconductors,” *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [145] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, “Interband critical points of GaAs and their temperature dependence,” *Phys. Rev. B* **35**, 9174 (1987).
- [146] 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* **52**, 17165 (1995).
- [147] G. Dresselhaus, A. F. Kip, and C. Kittel, “Cyclotron Resonance of Electrons and Holes in Silicon and Germanium Crystals,” *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).
- [148] 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: Solid State Phys.* **9**, 2809 (1976).
- [149] S. Adachi, *GaAs and Related Materials: Bulk Semiconducting and Superlattice Properties*, World Scientific (1994).
- [150] A. Baldereschi and N. O. Lipari, “Direct Exciton Spectrum in Diamond and Zinc-Blende Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **25**, 373 (1970).
- [151] A. Baldereschi and N. O. Lipari, “Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with De-

- generate Bands,” *Phys. Rev. B* **3**, 439 (1971).
- [152] 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.* **49**, 1281 (1982).
- [153] 中山正昭著、「半導体の光物性」、コロナ社 (2013)。
- [154] R. G. Ulbrich and C. Weisbuch, “Resonant Brillouin Scattering of Excitonic Polaritons in Gallium Arsenide,” *Phys. Rev. Lett.* **38**, 865 (1977).
- [155] A. Tredicucci, Y. Chen, F. Bassani, J. Massies, C. Deparis, and G. Neu, “Center-of-mass quantization of excitons and polariton interference in GaAs thin layers,” *Phys. Rev. B* **47**, 10348 (1993).
- [156] A. C. Schaefer and D. G. Steel, “Nonlinear Optical Response of the GaAs Exciton Polariton,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4870 (1997).
- [157] 高山正行、「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」、博士学位論文、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (2019)。
- [158] I. Pelant and J. Valenta, *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*, Oxford University Press (2012).
- [159] B. L. Wilmer, D. Webber, J. M. Ashley, K. C. Hall, and A. D. Bristow, “Role of strain on the coherent properties of GaAs excitons and biexcitons,” *Phys. Rev. B* **94**, 075207 (2016).
- [160] M. Jiang, A. C. Schaefer, and D. G. Steel, “Polarization dependence of the frequency-domain four-wave mixing response of excitons in GaAs,” *Phys. Rev. B* **51**, 16714 (1995).
- [161] Y. Murotani, M. Takayama, F. Sekiguchi, C. Kim, H. Akiyama, and R. Shimano, “Terahertz field-induced ionization and perturbed free induction decay of excitons in bulk GaAs,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 114001 (2018).
- [162] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Third Edition (2008).
- [163] A. Ghalgaoui, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, C. Flytzanis, and K. Biermann, “Resonant Second-Order Nonlinear Terahertz Response of Gallium Arsenide,” *Phys. Rev. Lett.* **121**, 266602 (2018).
- [164] J. Shah, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, Springer, Second Enlarged Edition (1999).
- [165] M. Yoshizawa and M. Kurosawa, “Femtosecond time-resolved Raman spectroscopy using stimulated Raman scattering,” *Phys. Rev. A* **61**, 013808 (1999).
- [166] D. W. McCamant, P. Kukura, and R. A. Mathies, “Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy: Application to the Ultrafast Internal Conversion in β -Carotene,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 8208 (2003).
- [167] D. W. McCamant, P. Kukura, S. Yoon, and R. A. Mathies, “Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods,” *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4971 (2004).
- [168] G. Batignani, D. Bossini, N. Di Palo, C. Ferrante, E. Pontecorvo, G. Cerullo, A. Kimel, and T. Scopigno, “Probing ultrafast photo-induced dynamics of the exchange energy in a Heisenberg antiferromagnet,” *Nat. Photon.* **9**, 506 (2015).
- [169] Z. Zhang, F. Wen, J. Che, D. Zhang, C. Li, Y. Zhang, and M. Xiao, “Dressed Gain from the Parametrically Amplified Four-Wave Mixing Process in an Atomic Vapor,” *Sci. Rep.* **5**, 15058 (2015).
- [170] M. C. Beard, G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer, “Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000).
- [171] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, “How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma,” *Nature* **414**, 286 (2001).
- [172] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich, and D. S. Chemla, “Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron-hole gas,” *Nature* **423**, 734 (2003).
- [173] R. Huber, R. A. Kaindl, B. A. Schmid, 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* **72**, 161314(R) (2005).
- [174] R. A. Kaindl, D. Hägele, 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* **79**, 045320 (2009).
- [175] T. Suzuki and R. Shimano, “Time-Resolved Formation of Excitons and Electron-Hole Droplets in Si Studied Using Terahertz Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 057401 (2009).
- [176] T. Suzuki and R. Shimano, “Cooling dynamics of photoexcited carriers in Si studied using optical pump and terahertz probe spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **83**, 085207 (2011).
- [177] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, “Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy,” *Rev. Mod. Phys.* **83**, 543 (2011).
- [178] Q. Zhang, Y. Wang, W. Gao, Z. Long, J. D. Watson, M. J. Manfra, A. Belyanin, and J. Kono, “Stability of High-Density Two-Dimensional Excitons against a Mott Transition in High Magnetic Fields Probed by Coherent Terahertz Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **117**, 207402 (2016).
- [179] 服部利明著、「非線形光学入門」、裳華房 (2009)。
- [180] 大野木哲也、田中耕一郎著、「電磁気学 II」、東京図書 (2017)。
- [181] Yu. Berozashvili, S. Machavariani, A. Natsvlishvili, and A. Chirakadze, “Dispersion of the linear electro-optic coefficients and the non-linear susceptibility in GaP,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 682 (1989).
- [182] J. Hebling, A. G. Stepanov, G. Almási, B. Bartal, and J. Kuhl, “Tunable THz pulse generation by optical rectification of ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts,” *Appl. Phys. B*
- [183] 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 (2017)。
- [184] Y. Murotani, C. Kim, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West, and R. Shimano, “Light-Driven Electron-Hole Bardeen-Cooper-Schrieffer-Like State in Bulk GaAs,” *Phys. Rev. Lett.* **123**, 197401 (2019).
- [185] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (2003).
- [186] C. Sieh, T. Meier, F. Jahnke, A. Knorr, S. W. Koch, P. Brick, M. Hübner, C. Ell, J. Prineas, G. Khitrova, and H. M. Gibbs, “Coulomb Memory Signatures in the Excitonic Optical Stark Effect,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3112 (1999).
- [187] T. Meier, S. W. Koch, M. Phillips, and H. Wang, “Strong coupling of heavy- and light-hole excitons induced by many-body correlations,” *Phys. Rev. B* **62**, 12605 (2000).
- [188] T. Ostatnický, O. Crégut, M. Gallart, P. Gilliot, B. Hönerlage, J.-P. Likforman, “Electron- and hole-spin relaxation within excitons in GaAs quantum wells by non-degenerate pump-and-probe measurements,” *Phys. Rev. B* **75**, 165311 (2007).
- [189] E. Burstein, “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb,” *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954).
- [190] T. S. Moss, “The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide,” *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 775 (1954).
- [191] G. D. Mahan, “Excitons in Degenerate Semiconductors,” *Phys. Rev.* **153**, 882 (1967).
- [192] G. W. ‘t Hooft, W. A. J. A. van der Poel, L. W. Molenkamp, and C. T. Foxon, “Giant oscillator strength of free excitons in GaAs,” *Phys. Rev. B* **35**, 8281 (1987).
- [193] J. Shah, R. F. Leheny, and W. Wiegmann, “Low-temperature absorption spectrum in GaAs in the presence of optical pumping,” *Phys. Rev. B* **16**, 1577 (1977).
- [194] C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny, and J. Shah, “Dynamics of Photoexcited GaAs Band-Edge Absorption with Subpicosecond Resolution,” *Phys. Rev. Lett.* **42**, 112 (1979).
- [195] K. L. Shaklee and R. F. Leheny, “Direct Determination of Optical Gain in Semiconductor Crystals,” *Appl. Phys. Lett.* **18**, 475 (1971).
- [196] K. L. Shaklee, R. F. Leheny, and R. E. Nahory, “Optical Gain in Lightly Doped GaAs,” *Appl. Phys. Lett.* **19**, 302 (1971).

- [197] O. Hildebrand, B. O. Faltermeier, and M. H. Pilkuhn, “Direct Determination of Reduced Band Gap and Chemical Potential in an Electron-Hole Plasma in High-Purity GaAs,” *Solid State Commun.* **19**, 841 (1976).
- [198] R. Zimmermann, “Final State Interactions in the Gain and Absorption Spectra of Electron-Hole Liquids,” *Phys. Stat. Sol. B* **86**, K63 (1978).
- [199] H. Haug and D. B. Tran Thoai, “Gain Spectrum of an e-h Liquid in Direct Gap Semiconductors,” *Phys. Stat. Sol. B* **98**, 581 (1980).
- [200] S. Schmitt-Rink, J. Löwenau, and H. Haug, “Theory of Absorption and Refraction of Direct-Gap Semiconductors with Arbitrary Free-Carrier Concentrations,” *Z. Phys. B* **47**, 13 (1982).
- [201] J. P. Löwenau, S. Schmitt-Rink, and H. Haug, “Many-Body Theory of Optical Bistability in Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1511 (1982).
- [202] W. Schäfer, R. Binder, and K. H. Schuldt, “The Influence of Dynamical Correlations in Semiconductor Plasmas on Optical Spectra,” *Z. Phys. B* **70**, 145 (1988).
- [203] N. H. Kwong, G. Rupper, and R. Binder, “Self-consistent T-matrix theory of semiconductor light-absorption and luminescence,” *Phys. Rev. B* **79**, 155205 (2009).
- [204] M. D. Sturge, “Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV,” *Phys. Rev.* **127**, 768 (1962).
- [205] R. Binder, S. W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, and W. Schäfer, “Ultrafast Adiabatic Following in Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **65**, 899 (1990).
- [206] A. Schülzgen, R. Binder, M. E. Donovan, M. Lindberg, K. Wundke, H. M. Gibbs, G. Khitrova, and N. Peyghambarian, “Direct Observation of Excitonic Rabi Oscillations in Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2346 (1999).
- [207] R. Löwenich, C. W. Lai, D. Hägele, D. S. Chemla, and W. Schäfer, “Semiconductor polarization dynamics from the coherent to the incoherent regime: Theory and experiment,” *Phys. Rev. B* **66**, 045306 (2002).
- [208] B. Pal and A. S. Vengurlekar, “Excitonic polarization dephasing under strong resonant pulsed excitation in GaAs quantum wells,” *Phys. Rev. B* **66**, 155337 (2002).
- [209] M. Kira and S. W. Koch, “Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy,” *Prog. Quantum Electron.* **30**, 155 (2006).
- [210] T. J. Inagaki and M. Aihara, “Many-body theory for luminescence spectra in high-density electron-hole systems,” *Phys. Rev. B* **65**, 205204 (2002).
- [211] E. Perfetto, D. Sangalli, A. Marini, and G. Stefanucci, “First-principles approach to excitons in time-resolved and angle-resolved photoemission spectra,” *Phys. Rev. B* **94**, 245303 (2016).
- [212] A. Steinhoff, M. Florian, M. Rösner, G. Schönhoff, T. O. Wehling, and F. Jahnke, “Exciton fission in monolayer transition metal dichalcogenide semiconductors,” *Nat. Commun.* **8**, 1166 (2017).
- [213] A. Rustagi and A. F. Kemper, “Photoemission signature of excitons,” *Phys. Rev. B* **97**, 235310 (2018).
- [214] A. Rustagi and A. F. Kemper, “Coherent excitonic quantum beats in time-resolved photoemission measurements,” *Phys. Rev. B* **99**, 125303 (2019).
- [215] D. Christiansen, M. Selig, E. Malic, R. Ernstorfer, and A. Knorr, “Theory of exciton dynamics in time-resolved ARPES: Intra- and intervalley scattering in two-dimensional semiconductors,” *Phys. Rev. B* **100**, 205401 (2019).
- [216] D. Ihle, M. Pfaffertott, E. Burovski, F. X. Bronold, and H. Fehske, “Bound state formation and the nature of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model,” *Phys. Rev. B* **78**, 193103 (2008).
- [217] E. Perfetto, D. Sangalli, A. Marini, and G. Stefanucci, “Pump driven normal-to-excitonic insulator transition: Josephson oscillations and signatures of BEC-BCS crossover in time-resolved ARPES,” *Phys. Rev. Materials* **3**, 124601 (2019).
- [218] J. Kanasaki, H. Tanimura, and K. Tanimura, “Imaging Energy-, Momentum-, and Time-Resolved

- Distributions of Photoinjected Hot Electrons in GaAs,” *Phys. Rev. Lett.* **113**, 237401 (2014).
- [219] H. Tanimura, J. Kanasaki, K. Tanimura, J. Sjakste, N. Vast, M. Calandra, and F. Mauri, “Formation of hot-electron ensembles quasiequilibrated in momentum space by ultrafast momentum scattering of highly excited hot electrons photoinjected into the Γ valley of GaAs,” *Phys. Rev. B* **93**, 161203(R) (2016).
- [220] 松井宏樹、嵐田雄介、平野大輔、森田悠介、大間知潤子、O. E. Tereshchenko、吉岡孝高、湯本潤司、五神真、「角度分解光電子分光による半導体 GaSe の光励起状態の観測」、日本物理学会第 73 回年次大会、23aK503-10、東京理科大学 (2018)。
- [221] K. Dani, “Time-resolved Photoemission Spectroscopies of Semiconductor Systems,” *Fundamental Optical Processes in Semiconductors 2019*, Tu3.3, Banff (2019).
- [222] R. G. Ulbrich and G. W. Fehrenbach, “Polariton Wave Packet Propagation in the Exciton Resonance of a Semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.* **43**, 963 (1979).
- [223] Y. Segawa, Y. Aoyagi, and S. Namba, “Anomalously slow group velocity of upper branch polariton in CuCl,” *Solid State Commun.* **32**, 229 (1979).
- [224] T. Itoh, P. Lavallard, J. Reydellet, C. Benoit à la Guillaume, “Time of flight of excitonic polaritons in CdSe,” *Solid State Commun.* **37**, 925 (1981).
- [225] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrafast Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, Second Edition (2006).
- [226] J.-P. Likforman, M. Joffre, and D. Hulin, “Hyper-Raman Gain due to Excitons Coherently Driven with Femtosecond Pulses,” *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3716 (1997).
- [227] J. J. Hopfield, “Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals,” *Phys. Rev.* **112**, 1555 (1958).
- [228] L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold, and C. W. Tu, “Ultrafast Phase Relaxation of Excitons via Exciton-Exciton and Exciton-Electron Collisions,” *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1635 (1986).
- [229] L. Schultheis, J. Kuhl, A. Honold, and C. W. Tu, “Picosecond Phase Coherence and Orientational Relaxation of Excitons in GaAs,” *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1797 (1986).
- [230] M. Ö. Oktel and L. S. Levitov, “Optical Excitations in a Nonideal Bose Gas,” *Phys. Rev. Lett.* **83**, 6 (1999).
- [231] K. Johnsen and G. M. Kavoulakis, “Probing Bose-Einstein Condensation of Excitons with Electromagnetic Radiation,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, 858 (2001).
- [232] J. Orenstein and J. S. Dodge, “Terahertz time-domain spectroscopy of transient metallic and superconducting states,” *Phys. Rev. B* **92**, 134507 (2015).
- [233] T. J. Inagaki and M. Aihara, “Infrared absorption in high-density electron-hole systems: The role of quantum fluctuations,” *Phys. Rev. B* **66**, 075204 (2002).
- [234] D. Dunn, “Optical absorption by excitons: II,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 2801 (1977).
- [235] S. Glutsch, D. S. Chemla, and F. Bechstedt, “Numerical calculation of the optical absorption in semiconductor quantum structures,” *Phys. Rev. B* **54**, 11592 (1996).
- [236] P. Coleman, *Introduction to Many-Body Physics*, Cambridge University Press (2015).

謝辞

博士課程の三年間で本研究を遂行し、内容をまとめ上げるに当たり、多くの方のご指導やご協力で支えられました。以下に感謝を述べて本論文の結びとします。

指導教員の島野亮教授は、迷路のような半導体電子正孔系の海で迷うことのないよう常に道筋を示してくださいました。本研究は実験結果に対する先生の卓抜な洞察と、研究の方向性に対する鋭い直感がなければなしえなかったと思います。

東京大学物性研究所の秋山英文教授は、高品質な試料をご提供くださったのみならず、試料処理のために研究室の設備を快く貸してくださいました。

秋山研究室の金昌秀特任研究員には試料作製やエッチング処理の労を執っていただきました。私にもご指導いただき、慣れない作業で迷惑もかけてしまいましたが良い経験になりました。

Princeton 大学の Loren N. Pfeiffer 先生と Kenneth W. West 先生は、秋山先生を通じて上質な試料を提供してくださいました。

博士課程一年の一月から助教として着任された吉川尚孝氏には、同じく半導体物理を背景とされていたこともあり、実験から解釈まで多くの有益な助言をいただきました。

前任の助教である松永隆佑氏（現東京大学准教授）には、修士課程から博士課程の始めにかけて、実験の基礎や研究発表の方法について指導していただきました。

特任助教の中村祥子氏には、クライオスタットの修理や冷却装置の扱いなど、主に低温技術の分野でたびたびご協力いただきました。

昨年度末に博士課程を卒業された高山正行氏には、電子正孔系チームの先輩として最も長く師事し、実験技術から解析・解釈のことまで最も多くを教わりました。

同じく電子正孔系チームの先輩だった関口文哉氏からは、修士課程でポンプ・プローブ分光の基礎を学びましたが、それが本研究にも生かされています。

テーマは異なりましたが、研究室の先輩であった濱田裕紀氏、湯本郷氏、富田圭祐氏は、それぞれの得意に応じて研究活動の諸相を支えてくださいました。

博士課程二年の勝見恒太氏、博士課程一年の丹羽宏彰氏、修士課程二年の礒山和基氏・菅沼大貴氏、修士課程一年の西田森彦氏・平井誉主在氏は、みな勤勉かつアクティブであり、どんどん成果を出しています。このような後輩に囲まれて研究できるのは楽しいことであり、日々活力を貰いました。

修士課程の同期で、陰に陽に私の研究を応援してくださった泊開人氏にも感謝します。

フォトンサイエンス・リーディング大学院（ALPS）の副指導教員である工学系研究科の香取秀俊教授には、工学者として応用の観点から鋭い助言や提案をいただきました。

日本学術振興会からは、特別研究員（DC2）として私の研究活動を支援していただきました。

低温センター事務室の佐々木陽子氏と物理学専攻事務室の庭田まゆ子氏には、予算の管理や書類仕事において多大なサポートをしていただきました。

最後に、私の研究と生活を身近で見守ってくれた家族と親族に深い感謝を捧げます。