

学位論文

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

(Electron-Hole Correlation around Exciton Mott Transition  
Investigated by Terahertz Spectroscopy)

平成27年12月博士（理学）申請

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻

関口文哉

# Abstract

半導体に対してバンドギャップを超える光を照射すると、正負の電荷対＝電子と正孔の対励起が起こる。対励起が高密度に起こると、半導体中には互いにクーロン相関し、全体として電荷中性な電子正孔の多体系ができる。この系はその温度・密度に応じて多様な相をとり、凝縮系物理に普遍的な多くの現象を内包しているが、中でも励起子モット転移は非常に基礎的で興味深い問題である。本研究は励起子モット転移の性質を解明することを目的としている。

低温・低密度領域では電子と正孔がクーロン引力によって水素原子様に束縛した励起子が形成される。励起子は電荷中性の擬ボソンであり、励起子相は絶縁的である。一方、密度が増加し平均粒子間距離が減少すると励起子は不安定化し、高密度領域では金属的な電子正孔プラズマとなる。高密度領域での励起子の解離は、クーロン相互作用が遮蔽効果によって実効的に短距離化するために生じると考えることができる。この励起子相から電子正孔プラズマ相への移り変わりを励起子モット転移と呼ぶ。励起子モット転移は、クーロン相互作用の変化により引き起こされる絶縁体金属転移という、物性物理において非常に基礎的な現象である。更に、電子正孔の対相関という観点からみると、低密度励起子相、高密度プラズマ相はそれぞれ強結合・弱結合領域であり、励起子モット転移は BEC-BCS クロスオーバー（凝縮系に普遍的な現象であり、電子正孔系においても長い探究の歴史がある）を考える上での基礎を与える。

励起子モット転移の研究には長い歴史があるが、その転移の性質について、すなわち励起子から電子正孔プラズマへの移り変わりが相転移なのかクロスオーバーかといった問題や、モット転移密度では電子正孔の相関はどうなっているかという問題は、未だに明らかになっていない。本研究ではこの問題の実験からの解明を目指し、テラヘルツ分光法を用いた実験を行った。典型的な半導体において、電子正孔相関の重要なエネルギースケール、すなわち励起子の束縛エネルギーや電子正孔プラズマのプラズマ周波数は meV の低エネルギー領域に存在するため、テラヘルツ分光法を用いれば相の移り変わりを敏感に峻別できる。さらにテラヘルツ分光法の強力な点は、ピコ秒程度の時間分解能で、電子正孔系の複素誘電率をクラマース-クロニッヒ変換なしで決定できることである。

励起子モット転移については過去に多くの理論的・実験的研究が成されてきたが、そのほとんどが有限温度・準熱平衡での性質を対象としてきた。従来の描像では、キャリア密度が増加すると、クーロン力が遮蔽されることにより励起子の束縛エネルギー  $E_b$  が連続的に減少していき、 $E_b = 0$  となった密度でモット転移に至ると考えられていた。しかし、近年これに反する実験結果が報告され、議論になっている。そこで本研究では Ge を用いて、有限温度・準熱平衡での励起子モット転移の観測を行った。Ge は間接遷移型半導体であり、光励起キャリアがマイクロ秒程度の長い寿命を持つため、電子正孔系は寿命内に格子系との準熱平衡に到達する。比較的高温の領域 ( $k_B T / E_b \geq 0.2$ ) で、伝導度、誘電率スペクトルの密度・温度依存性を調べ、さらに各スペクトルに対してドルーデ-ローレンツモデルによるフィッティングを行い、励起子と電子正孔プラズマの各密度を求めた。これにより、モット転移において本質的な量である励起子イオン化率  $\alpha$  を実験的に決定することができた。測定した温度領域では、 $\alpha$  の密度依存性は連続的であり、励起子モット転移はクロスオーバーとして観測された。さらに、得られた  $\alpha$  を温度-密度相図上にマップし、励起子相関が強く現れる領域を調べた。その結果、高温・低密度ではエントロピーの効果によ

て、低温・高密度ではモット転移によってイオン化率が高くなり、励起子が安定な領域は低温・低密度の領域に限定されていることが明らかになった。また、一連の測定において、モット転移近傍まで密度が上昇しても、励起子の  $1s$ - $2p$  遷移エネルギーはほとんど変化しないことが分かった。この観測結果は、励起子束縛エネルギーの連続的な減少を考える従来の描像とは相容れないものであり、励起子相関の性質が遮蔽効果に対して堅牢であることを示唆している。この性質は Ge に限らず、他の物質系での観測結果と併せて、半導体電子正孔系に普遍的なものであると考えられる。

モット転移についてさらに興味深い問題として、古くはランダウやモット自身が議論しているように、長距離のクーロン力が働く系では低温でモット転移が 1 次転移になるという予想がある。また、近年の理論計算からは温度-密度相図上で極低温のモット転移点近傍に空間不均一性を伴う特異な領域が存在することが示唆されている。このようなモット転移の異常性に実験から迫るため、本研究では励起子共鳴励起に着目した。直接遷移型半導体の励起子  $1s$  準位を共鳴的に光励起した場合、 $1s$  励起子のみが高密度に存在する状態が初期状態として生成される。熱的に励起された電子正孔プラズマ成分がないことを考えると、この状況は極低温の励起子高密度状態と捉えることができ、極低温でのモット転移と対比することができる。

実験に用いた試料は直接遷移型半導体である GaAs であり、結晶の基底状態から励起子状態への光学遷移が大きな振動子強度を持つため、共鳴励起により高密度に励起子を生成できる。光励起には  $4f$  光学系とスリットにより、再生増幅器からの超短パルスレーザーを狭線幅化・波長選択した光パルスを用いた。本研究の特徴は、弱い電場強度と強い電場強度をもつ 2 種類のテラヘルツプローブを用いて、電子正孔相関の効果を実験的に抽出する点である。弱い電場強度をもつテラヘルツ波で系をプローブすると、励起子と電子正孔プラズマの両方の寄与を含む線形応答の複素誘電率スペクトルが得られるが、 $3 \text{ kV/cm}$  程度の強い電場強度をもつテラヘルツ波によってプローブすると系の応答は自由な電子正孔プラズマのものが得られる。これは、強いテラヘルツ電場の印加によって GaAs の励起子が完全にイオン化していることを反映している。この現象に着目し、測定から得られる伝導度・誘電率スペクトルのプローブテラヘルツ電場強度に依存した変化を見ることで、電子正孔相関効果が応答関数に与える影響を抽出できることが明らかになった。この手法を用いて、まず非共鳴バンド間励起後のキャリアダイナミクスを調べたところ、励起直後の電子正孔プラズマが時間とともに冷却され、 $1 \text{ ns}$  スケールの時間をかけて励起子が形成される様子を観測することに成功した。

次に、励起子共鳴励起でのモット転移を観測した結果、モット密度を超えた高密度領域において、異常金属的な状態 (CM) が実現することが示唆された。CM は自由なドルーデ的金属に比べ、低エネルギーの伝導度スペクトルウェイトが抑制され、その分が高エネルギー側へ移行している。拡張ドルーデモデルを用いた解析では、CM の特徴は質量増強や散乱率の特殊な周波数依存性として観測された。さらに、格子温度が  $60 \text{ K}$  を超える高温の領域では、LO フォノンによる温度上昇によって CM が失われることも分かり、CM は励起子共鳴励起によって低温で実現する特異な電子正孔相関の現れであることが分かった。加えて、CM の形成・消失のダイナミクスを調べた結果、その実現は過渡的であることが明らかになった。CM は数十から数ピコ秒程度の有限の時間をかけて形成され、その後比較的長い時間をかけて消失するが、それぞれの時間は高密度ほど速くなることが分かった。CM の形成は、長く議論されてきた未解決問題であるモット転移の低温での特異性の現れであり、冷却原子系から強相関物質まで広範な凝縮系物理に新たな視点を与えるものと考えられる。

# Abstract

Electron and hole (e-h) systems photoexcited in semiconductors exhibits a variety of phases depending on their temperature and density, and offer an intriguing playground to study the universal properties in condensed matters. Exciton Mott transition is one of the most interesting problem in this system, which still remains as an open problem despite its long history of investigation. The goal of this thesis is to reveal the nature of the exciton Mott transition.

At low temperature, an electron and a hole are bound to form a hydrogenlike quasiparticles, referred to as exciton. Excitons are charge-neutral quasi-bosonic particles, so the excitonic gas phase is insulating. As the e-h pair density increases and the mean interparticle distance approaches the exciton Bohr radius, the Coulomb interactions between electrons and holes start to be screened and become effectively short-range. Then, excitons become unstable due to this screening effect and finally dissociate into unbound electrons and holes, termed as e-h plasma (EHP). This transition or crossover from the insulating exciton gas phase to the metallic EHP phase is referred to as exciton Mott transition (EMT). EMT is an insulator-to-metal transition triggered by the change of the inter-particle Coulomb interaction, which is a fundamental and universal problem in condensed matter physics. In terms of the pair correlation, EMT can be viewed as the transition from a strong coupling regime to a weak coupling regime, so it should be related to the crossover problem between exciton Bose-Einstein condensation and e-h BCS state in the quantum degenerate regime.

Although the research on the EMT has a long history, the nature of the transition is still elusive. Is the EMT a phase transition or a crossover at low temperature? What is character of e-h correlation around the Mott transition density? In this thesis, we have performed the optical-pump and terahertz(THz)-probe spectroscopy to investigate these problems. Combined with the pulsed optical pump, THz spectroscopy provides us time-resolved complex dielectric functions with picosecond time resolution without using Kramers-Kronig relation. Since the exciton binding energies and plasma frequencies of EHPs in typical semiconductors locate in the low energy region of meV scales ( $\sim$ THz), THz spectroscopy provides a useful spectral information on the many-body correlation in the e-h systems. Importantly, by utilizing nonlinear THz spectroscopy we clearly demonstrated the extraction of the e-h correlation from the optical conductivity spectra.

Most of the previous researches on the EMT have been conducted under equilibrium condition at relatively high temperatures. In the conventional picture of the EMT, the binding energy of the excitons  $E_b$  is continuously reduced due to the screening of the Coulomb interaction, and the Mott transition occurs when  $E_b$  become zero. However, several recent experiments have suggested that this picture of the EMT is not valid, indicating the necessity of further investigation to understand the EMT. In this thesis, we investigated the EMT under quasi thermal equilibrium in Ge. Ge is an indirect semiconductor, and photoexcited carriers in Ge

---

have a long lifetime of several microseconds. Within this long lifetime the photoexcited e-h system thermalizes with the lattice system, so they can reach a quasiequilibrium state. We have systematically measured the temperature and the density dependence of optical conductivity and dielectric function spectra of the e-h system in the relatively high temperature region ( $k_B T/E_b > 0.2$ ). The densities of the excitons and the EHPs were evaluated by fitting the spectra with Drude-Lorentz model. From the density of each species, we deduced the ionization ratio  $\alpha$  of the excitons, which is a relevant quantity for the discussion of the EMT.  $\alpha$  varies continuously with changing the temperature and the density, which indicates that the EMT is a crossover in the investigated temperature region. Furthermore, we succeeded in determining the temperature-density phase diagram in terms of  $\alpha$ . This ionization map revealed that excitons ionize due to (1) the entropy effect in high temperature and low density region, and (2) the Mott transition in low temperature and high density region. It was shown that excitons are stable only in the low temperature and low density region. Around the Mott density, the  $1s$ - $2p$  excitonic transition energy hardly shifts with increasing density. This behavior conflicts with the conventional picture which assumes the continuous reduction of  $E_b$ , suggesting that the excitonic correlation is robust against the screening effect. Combined with the previous reports on other materials, we conclude that the robustness of the excitonic correlation in the EHP phase is a universal character in the e-h systems in semiconductors.

A long-standing problem of the EMT as initially discussed by Landau and Mott is that Mott transition in the system with the long-range Coulomb interaction can be first order phase transition in the low temperature regime. Recent theoretical works suggest the existence of the spatially inhomogeneous region around the Mott density at extremely low temperature. To explore such an anomaly concerning the Mott transition, we performed the resonant excitation of  $1s$  excitons. The resonant photoexcitation of  $1s$  excitons in a direct gap semiconductor leads to the generation of an unusual e-h system where only high-density  $1s$  excitons exist without excess energies until the system is thermalized. Because this purely-excitonic high-density system resembles the case at extremely low temperature, the properties of the e-h system created by exciton-resonant excitation is quite intriguing for the study of the EMT. We used a bulk GaAs as the sample, which is a typical direct gap semiconductor in which the  $1s$  exciton state is directly excited from the crystal ground state by light. We performed optical-pump and THz-probe experiments, with the optical-pump pulse tuned to the resonance of  $1s$  excitons. The unique and important point in this thesis is that we used a weak and a strong THz probe pulse so as to extract the e-h correlation. While the spectra probed by weak THz pulse show linear responses of e-h system including both contributions of the excitons and EHP, the spectra probed by the strong THz pulse show the response of purely metallic EHP because the strong THz electric field as much as 3 kV/cm completely dissociates the excitons into the EHP. Accordingly, the difference between the weak and the strong THz probe clearly exhibits the effect of e-h correlation even in the vicinity of the Mott density where the bare spectra of linear response are complicated.

By using this method, we first investigated the carrier dynamics after the nonresonant excitation above the band gap. We observed the formation of excitons in a timescale of  $\sim 1$  ns, which is attributed to the cooling of the photoexcited e-h system. Next, we studied the EMT under resonant excitation of  $1s$  excitons. We found a striking feature inherent in the exciton-resonant excitation that an anomalous metallic phase emerges above the Mott density. We call

---

this anomalous phase as “correlated metal (CM)”. Compared to the Drude response of uncorrelated EHP, the CM is characterized by the suppression of the optical conductivity in the low energy region; the low energy spectral weight is transferred to the higher energy region. We analyzed the charge carrier dynamics in the CM by using extended Drude model, which clearly shows the mass enhancement and the frequency dependent scattering rate, similar to those observed in correlated electron systems including high TC cuprates. The CM phase emerges only through the resonant excitation of excitons, and it disappears when the lattice temperature is raised above 60 K. The observed lattice-temperature dependence was interpreted as the disturbance of the CM phase due to LO phonon absorption. These behaviors suggest that the CM originates from e-h correlation and appears only at low temperature regime. In addition, the formation dynamics of the CM were found to exhibit a finite incubation time, suggesting the first order character of phase transition. The emergence of the CM is a manifestation of the anomaly of the Mott transition in low temperature region, which has been discussed for decades but elusive until now, and provides a new perspective to the subjects in large area of condensed matter physics such as cold atoms and strongly correlated materials.

---

# 目次

第 1 章	研究背景	1
1.1	半導体電子正孔系の概論	1
1.2	半導体 GaAs, Ge の基礎物性	3
1.2.1	バンド構造と光学遷移	3
1.2.2	有効質量及び各種パラメータ	4
1.2.3	励起子	9
1.2.4	ドルーデモデル 電子正孔プラズマの記述	10
1.3	励起子モット転移	14
1.3.1	モット転移	14
1.3.2	電子正孔系におけるモット転移	15
1.3.3	気相液相転移	23
1.4	本研究の目的	26
1.5	本研究の構成	26
第 2 章	実験手法	28
2.1	テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)	28
2.2	テラヘルツ電磁波の発生と検出	28
2.2.1	発生	28
2.2.2	検出	29
2.3	光学系	33
2.4	複素誘電率の解析	37
第 3 章	準熱平衡における励起子モット転移	
	-間接遷移型半導体 Ge-	43
3.1	実験系	44
3.2	実験結果	45
3.2.1	伝導度・誘電率スペクトル 密度依存性	45
3.2.2	励起子イオン化率	48
3.2.3	まとめ	52
第 4 章	非平衡における励起子モット転移	
	-直接遷移型半導体 GaAs-	53
4.1	試料特性および実験系	53



---

4.1.1	試料特性 . . . . .	53
4.1.2	励起光の波長選択 . . . . .	55
4.2	テラヘルツ電場強度に依存した応答変化 -電子正孔相関効果の抽出- . . . . .	57
4.3	非共鳴バンド間励起におけるキャリアダイナミクス . . . . .	62
4.3.1	電子正孔系の冷却に伴う励起子形成ダイナミクス . . . . .	62
4.3.2	発光 (PL) ダイナミクスとの比較 . . . . .	66
4.3.3	準熱平衡での励起子モット転移 . . . . .	69
4.4	励起子共鳴励起での励起子モット転移 . . . . .	71
4.5	異常金属状態 (CM) の性質 . . . . .	74
4.5.1	拡張ドルーデモデルを用いた解析 . . . . .	74
4.5.2	ダイナミクス . . . . .	78
4.5.3	格子温度依存性 . . . . .	84
4.5.4	考察 . . . . .	88
4.5.5	まとめ . . . . .	89
<b>第 5 章</b>	<b>総括</b>	<b>90</b>
5.1	本研究のまとめ . . . . .	90
5.2	今後の展望 . . . . .	91
<b>第 6 章</b>	<b>付録</b>	<b>92</b>
6.1	電子正孔液滴の誘電率 -有効媒質理論による計算- . . . . .	92
6.2	各種励起条件下での CM スペクトル . . . . .	95
6.2.1	LH1s 励起子共鳴励起での CM スペクトルのダイナミクス . . . . .	95
6.2.2	円偏光励起 . . . . .	95
6.2.3	試料両面からの励起 . . . . .	96
	<b>参考文献</b>	<b>98</b>

# 第1章 研究背景

本章では、半導体中に光励起された電子正孔系の物理について概観した後、本研究で試料に用いる GaAs, Ge の基礎的な物性について説明する。その後、本論文の主題である励起子モット転移の研究背景について述べ、本研究の目的を纏める。

## 1.1 半導体電子正孔系の概論

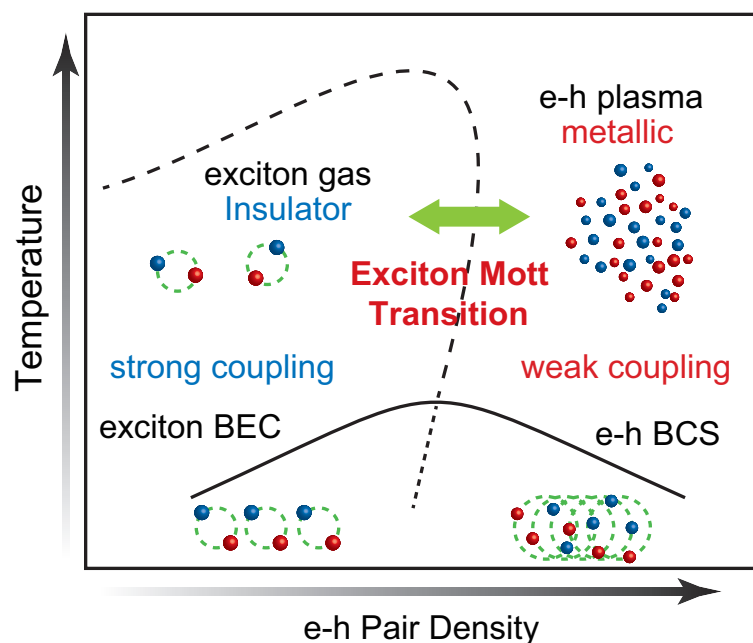


図 1.1: 半導体に光励起された電子正孔系の相図（概念図）。

半導体に対してバンドギャップを超える光を照射すると、伝導帯に電子、価電子帯に正孔が励起され、これらは結晶中を自由に動き回る（遍歴性を持つ）。光励起は正負の電荷対＝電子と正孔の対励起であり、強い光の照射によって対励起が高密度に起こると、電子と正孔の多体系が形成される。この電子正孔系は互いにクーロン相互作用する荷電粒子（フェルミオン）の多体系であり、全体としては電荷中性である。その単純で基本的な成り立ちから、電子正孔系は凝縮系に普遍的な多くの物理を内包している。

電子正孔系はその温度・密度に応じて多様な相を示す。図 1.1 は概念的な電子正孔系の相図を表している。

低温・低密度の領域では、一对の電子と正孔がクーロン引力によって水素原子型に束縛した励起子が形成される。励起子は電荷中性の擬ボソンであるため、励起子相は絶縁的である。一方、電子正孔の密度を増加させていくと、平均粒子間距離も減少し、結果励起子の波動関数も互いに重なり出す。この結果励起子は不安定化し、高密度領域では励起子は解離し、電子正孔はプラズマ状態となる。この電子正孔プラズマは、伝導を担う電子・正孔の集合であるため金属的である。

密度増加に伴う励起子相から電子正孔プラズマ相への移り変わりを励起子モット転移と呼ぶ。(尚、この移り変わりが相転移であるかクロスオーバーであるかは大きな問題であるが、ここでは慣例に倣い、この現象に対する呼称として”励起子モット転移”を用いる)。この現象は、クーロン相互作用の遮蔽効果によって捉えることができる。すなわち、電子正孔の密度が増加すると、クーロン相互作用が遮蔽効果によって短距離化し、その遮蔽長が励起子ボーア半径と同程度になると束縛状態としての励起子が保てなくなり、電子正孔プラズマ状態へ移行する [1]。この視点に立つと、励起子モット転移はクーロン相関の変化による絶縁体-金属転移であり、凝縮系物理において非常に基礎的な問題である [2, 3, 4, 5]。(密度増加による遮蔽長の変化の対応として、例えば冷却原子気体の実験においては、フェッシュバッハ共鳴を用いて相互作用長の操作が行われる。)

電子正孔系が量子多体系の分野で注目を集めてきた理由の一つに、極低温における量子凝縮への期待がある。励起子は低密度領域では擬似的なボソンと見なせるので、極低温でボース-アインシュタイン凝縮 (BEC) を起こすと考えられる。励起子 BEC を目指し過去に多くの研究がなされ、実現の間接的な証拠も示されつつあるが、未だに励起子 BEC 状態の性質は明らかになっていない [6, 7]。一方、極低温の高密度領域では、電子と正孔がクーパー対を形成し、BCS 状態が実現することが理論的に予想される。従って、極低温の電子正孔系では、密度の増加によって励起子 BEC から電子正孔 BCS への移り変わりが期待される [8, 9]。

電子正孔の対相関の観点から言えば、低密度・励起子相は強結合であり、高密度・電子正孔プラズマは弱結合領域である。従って、励起子モット転移は弱結合-強結合領域の移り変わりであり、極低温の BEC-BCS クロスオーバー問題を考える際の出発点を与えている。

また、電子正孔系が有する他の状態変化として、気相液相転移が知られている。これは文字通り、水蒸気が水滴に凝縮するのと同じ 1 次相転移であり、ある低温の臨界温度以下で電子正孔の高密度の凝縮体＝電子正孔液滴が形成される。電子正孔液滴は Ge や Si のような間接遷移型半導体で安定に存在し、実際に観測されている [10, 11]。この気相液相転移が励起子モット転移とどう関連するか (競合・共存問題) についても議論されている [11, 12]。

このように、励起子モット転移は凝縮系の多体相関効果を考える上で普遍的・基礎的な題材であると言える。以下ではまず、本研究で試料に用いる半導体 GaAs, Ge の基礎的な物性を説明した後、励起子モット転移の具体的な議論及び先行研究を紹介する。

## 1.2 半導体 GaAs, Ge の基礎物性

### 1.2.1 バンド構造と光学遷移

図 1.2 に GaAs と Ge のバンド構造を示す [13]。

GaAs は価電子帯の頂点、伝導帯の底がともに  $\Gamma$  点に存在する典型的な直接遷移型半導体である。伝導帯が Ga 4s 軌道由来、価電子帯が As 4p 軌道由来であり、バンドギャップを超えるエネルギーの光を吸収または放出することでバンド間遷移が可能である。光の運動量はバンド図 1.2 においては非常に小さいため、光学遷移は価電子帯と伝導帯の間の、ほぼ垂直の電子遷移と見なされる。GaAs のような直接遷移型の場合、光電場の 1 次の摂動でバンド間の光学遷移が可能である。このため、一般論として、直接遷移型半導体は光を吸収しやすく、励起されたキャリアは輻射再結合しやすい。GaAs の光励起キャリアの再結合寿命は数 ns 程度のスケールである。

一方 Ge は、価電子帯の頂点が  $\Gamma$  点、伝導帯の底が L 点に存在する間接遷移型半導体である。このため、価電子帯と伝導帯の間での光吸収・放出による電子遷移は、運動量保存を満たすためにフォノンの放出・吸収を伴う。この過程は 2 次以上の摂動によって計算され、直接遷移型半導体に比べその遷移率は非常に小さい値となる。従って、Ge に光励起された電子・正孔はマイクロ秒スケールの非常に長い輻射寿命を持つ。この長い寿命内に電子格子相互作用によって電子正孔系は格子系との準熱平衡状態に達する。

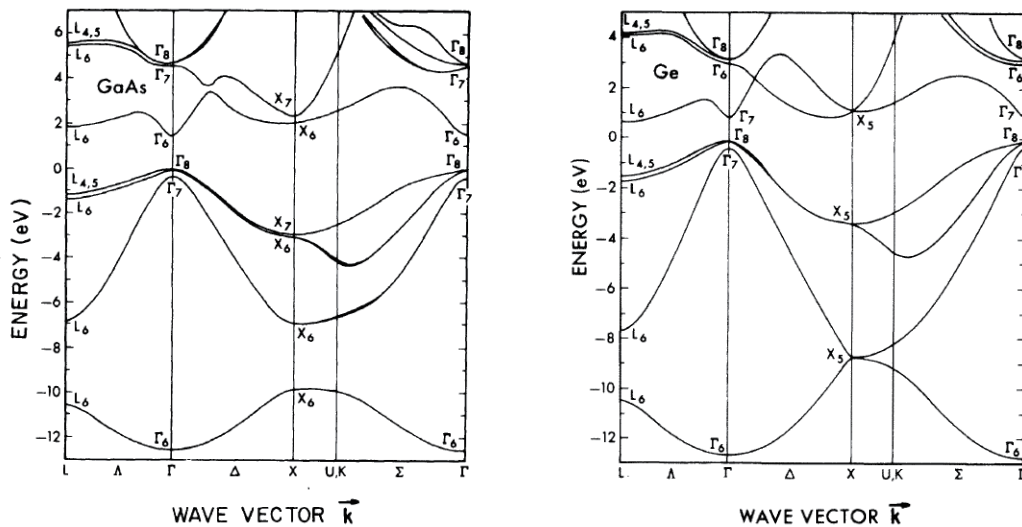


図 1.2: エネルギーに依存する非局所的擬ポテンシャル計算による GaAs(左) および Ge(右) のバンド構造 [13]

GaAs 及び Ge のバンド間光学遷移の概念を図 1.3 に示す。GaAs は  $\Gamma$  点での直接遷移が許容で、低温におけるギャップエネルギーは  $E_g \sim 1.52$  eV である。

Ge は間接遷移型 (図 1.3 の青実線) で、低温での間接遷移ギャップは  $E_g \sim 0.74$  eV である。応用上最もよく用いられる Si ( $E_g \sim 1.2$  eV) よりも小さいギャップエネルギーを持つ。一方、直接遷移ギャップ  $E_g \sim 0.90$  eV も近いエネルギーに存在する (図 1.3 の赤点線)。このため、 $0.90$  eV (=

1380 nm) より高いエネルギーを持つ光に対しては直接遷移が起こり、吸収が強くなる。

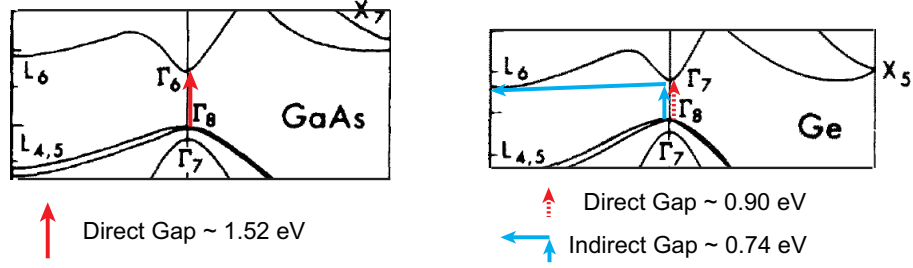


図 1.3: GaAs, Ge のバンドギャップ近傍の構造 [13]。ギャップエネルギーは低温 ( $\sim 10$  K) での値を記した。

### 1.2.2 有効質量及び各種パラメータ

GaAs の伝導帯の底は  $\Gamma$  点にあり、 $\Gamma$  点近傍では伝導帯のエネルギー分散はほぼ等方的である。従って、光励起された電子のエネルギーは

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.1)$$

で与えられ、伝導帯の電子質量は  $m_e = 0.066m_0$  である [14]。

GaAs の価電子帯のエネルギー分散はバンドパラメータ  $A, B, C$  を用いて、

$$E(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[ Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)} \right] \quad (1.2)$$

と表される。価電子帯の頂点を 0 としており、+ が軽い正孔 (LH: light hole)、- が重い正孔 (HH: heavy hole) に対応する。各パラメータの値は、 $A = 6.98, B = 4.5, C = 6.24$  と求められている [15]。式 (1.2) で表される正孔バンドは ( $C \neq 0$  のとき) 異方性をもつが、これを球形近似することで、正孔の有効質量  $m_{\text{LH}} = 0.08m_0, m_{\text{HH}} = 0.50m_0$  が求められる [16]。

LH バンドと HH バンドが  $\Gamma$  点で縮退している場合、GaAs を光励起すると、LH, HH バンドそれぞれに正孔が生成する。従って、軽い正孔と重い正孔の 2 種類の正孔が混在することになる。そこで、これらをまとめて扱う場合の正孔の有効質量  $m_h$  について以下で考える。実際には、本研究で用いた試料では格子不整合による歪の影響で LH, HH バンドは厳密には縮退しておらず、LH バンドが HH バンドより 1.8 meV だけ高エネルギー側に存在している。詳細は第 4 章で述べる。

光励起によって、価電子帯に正孔が生成された場合、その熱平衡状態での分布は図 1.4(a) のようになる。正孔のフェルミ面は LH バンド, HH バンドに共通の位置にあり、励起密度の増加とともに深くなっていく。このとき、軽い正孔と重い正孔の密度の比も励起密度の増加とともに変わっていく。例えば、フェルミ面が 1.8 meV より小さければ正孔はすべて軽い正孔で構成されるが、励起密度が増加してくると重い正孔の割合も増加していく。

そこで、熱平衡における LH, HH の密度比を、励起密度（＝全正孔密度）の関数として計算し、そこから有効正孔質量  $m_h$  を求めたものを図 1.4(b) に示す。これより、励起密度が  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  より小さい領域では軽い正孔が支配的で  $m_h \sim m_{\text{LH}}$  だが、これより高密度側では重い正孔の寄与により  $m_h$  が密度とともに増大していく。

さらに、電子正孔系全体の応答として、電子と正孔の調和平均から光学的な有効質量  $\mu$  を求めると

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (1.3)$$

光学応答における質量が式 (1.3) で与えられることは、例えばドルーデ型の応答を考えれば理解できる。質量  $m$ , 密度  $N$  の粒子集団のドルーデモデルの光学伝導度は、

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (1.4)$$

の形で与えられる。従って、電子系、正孔系がそれぞれ独立にドルーデ応答を示すとき、その総体としての応答は

$$\sigma(\omega) = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} + \frac{n_h e^2 \tau}{m_h} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (1.5)$$

$$= \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \frac{n_{\text{pair}} e^2 \tau}{1 - i\omega\tau} \quad (1.6)$$

となる。ここで、 $n_e = n_h = n_{\text{pair}}$  を用い、散乱時間  $\tau$  は共通とした。これより、電子正孔対 ( $e$ - $h$  pair) としての有効質量は  $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$  で与えられることが分かる。

また、励起子の応答を考えた場合、 $\mu$  は電子正孔の相対運動に関する有効質量に対応する。この対応は次のように理解できる。励起子は電荷中性であるため、その光学応答は電子正孔の相対運動が作る分極によって与えられる。よって、励起子の光学伝導度  $\sigma(\omega)$  は内部遷移 ( $1s$ - $2p$  遷移など) の振動子によって与えられ、それに対応する質量は  $\mu$  である。伝導度の総和即ち、全エネルギー範囲で積分した伝導度  $\int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega$  が粒子の密度  $N$  と質量  $m$  を用いて、 $N/m$  で決まることを意味しており、そこに粒子間の相互作用の効果は現れない。具体的に言えば、系の状態変化により伝導度スペクトル  $\sigma(\omega)$  の”形状”が変わっても、そのスペクトルウェイトの総量は変化しない。これを踏まえると、高温の電子正孔プラズマを冷却して励起子に状態が変化しても、そこでは相互作用の効果が変わっているだけなので、両者の質量は同じ  $\mu$  で与えられると考えられる。

図 1.4(c) に  $\mu$  の励起密度依存性を示している。これを見ると、 $\mu$  の密度依存性は非常に小さいことが分かる。これは、電子の質量  $m_e$  が小さいため、 $\mu$  に対する電子の寄与が大きく、結果として正孔質量の変化の影響が小さく抑えられるためである。そこで本研究では電子正孔対の質量を定数として、実験で扱う代表的な密度  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  付近の値  $\mu = 0.044m_0$  を用いた。

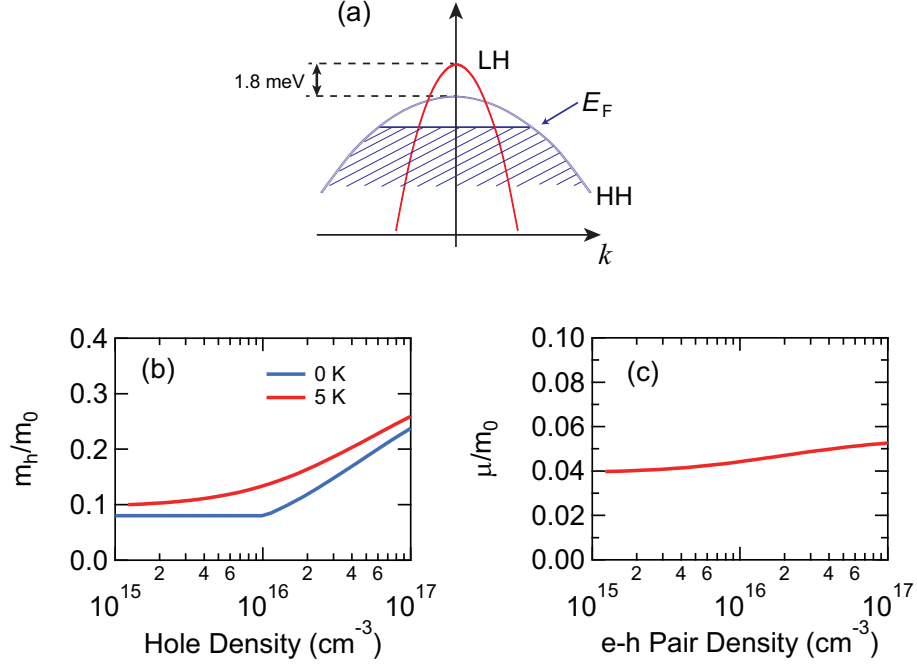


図 1.4: (a): 光励起後の価電子帯の正孔分布のイメージ。(b): GaAs の有効正孔質量  $m_h$  の励起密度依存性。(c): GaAs 電子正孔系の有効質量  $\mu$  の励起密度依存性。温度は 5 K で計算した。

Ge の伝導帯の底は L 点にあり、4 個のバレーをもつ構造となっている。伝導帯に光励起された電子の等エネルギー面は楕円型

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_{et}}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_{el}}k_z^2 \quad (1.7)$$

で与えられる。この  $m_{el}$ 、 $m_{et}$  を用いて光学質量  $m_{oe}$ 、状態密度質量  $m_{de}$  が

$$m_{oe} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_{et}} + \frac{1}{m_{el}} \right) \quad (1.8)$$

$$m_{de} = m_{et}^{2/3} m_{el}^{1/3} \quad (1.9)$$

によって定義される。

Ge の価電子帯について、式 (1.2) におけるバンドパラメータは  $A = 13.38$ ,  $B = 8.48$ ,  $C = 13.15$  となっている [10]。

Rose らによると、自由な正孔のドルーデ応答に用いる有効質量を (1.2) から球形近似を用いずに計算すると、

$$m_h^{plas} = 0.224m_0 \quad (1.10)$$

が得られる [17]。この  $m_h^{plas}$  と電子の光学質量  $m_{oe}$  を用いて、Ge の電子正孔系のドルーデ応答に用いる質量  $\mu$  は、

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{oe}} + \frac{1}{m_h^{plas}} \quad (1.11)$$

$$(1.12)$$

で計算され、 $\mu = 0.078m_0$  となる。

GaAs, Ge の基礎的な各種物性定数を以下に示す。

表 1.1: GaAs の基礎物性定数

物理量		値	単位	文献
格子パラメータ、背景誘電率等				
格子定数	$a$	5.65325	Å	[16]
音速 (LA フォノン)	$v_{LA}$	$5.2 \times 10^3$	ms <sup>-1</sup>	[18]
音速 (TA フォノン)	$v_{TA}$	$3.0 \times 10^3$	ms <sup>-1</sup>	[18]
LO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{LO}(\Gamma_{15})$	35.4 ( $T = 296$ K)	meV	[19]
		36.4 ( $T = 95$ K)	meV	[19]
TO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{TO}(\Gamma_{15})$	33.2 ( $T = 296$ K)	meV	[19]
		33.4 ( $T = 95$ K)	meV	[19]
バンドギャップ	$E_g$	1.429 ( $T = 296$ K)	eV	[20]
		1.519 ( $T = 0$ K)	eV	[21]
背景誘電率	$\epsilon_b$	13.18 ( $T = 300$ K)		[22]
		12.74 ( $T = 75.6$ K)		[22]
電子バンドパラメータ				
質量	$m_e$	0.066	$m_0$	[14]
正孔バンドパラメータ				
A		6.98		[15]
B		4.5		[15]
C		6.24		[15]
軽い正孔質量	$m_{LH}$	0.08	$m_0$	[16]
重い正孔質量	$m_{HH}$	0.50	$m_0$	[16]
スピン・軌道分裂エネルギー	$\Delta_{\Gamma_7-\Gamma_8}$	0.33	eV	[20]



表 1.2: Ge の基礎物性定数

物理量		値	単位	文献
格子パラメータ、背景誘電率等				
格子定数	$a$	5.65740	Å	[24]
音速	$v_1$	$4.96 \times 10^3$ (77 K)	$\text{ms}^{-1}$	[24]
	$v_2$	$3.57 \times 10^3$ (77 K)	$\text{ms}^{-1}$	[24]
LTO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{\text{LTO}}(\Gamma_{25'})$	37.3	meV	[24]
LAO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{\text{LAO}}(\text{X}_1)$	28.6	meV	[24]
TO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{\text{TO}}(\text{X}_4)$	34.2	meV	[24]
	$\hbar\omega_{\text{TO}}(\text{L}_3)$	34.8	meV	[24]
LO フォノンエネルギー	$\hbar\omega_{\text{LO}}(\text{L}_1)$	30.6	meV	[24]
間接遷移ギャップ	$E_{\text{g,ind}}$	0.664 ( $T = 291$ K)	eV	[24]
		0.741 ( $T = 4.2$ K)	eV	[24]
直接遷移ギャップ	$E_{\text{g,dir}}$	0.805 ( $T = 293$ K)	eV	[24]
		0.898 ( $T = 1.5$ K)	eV	[24]
背景誘電率	$\epsilon_{\text{b}}$	16.2 ( $T = 300$ K)		[24]
		15.6 (low temp)		
電子バンドパラメータ				
縦質量	$m_{el}$	1.58	$m_0$	[10]
横質量	$m_{et}$	0.082	$m_0$	[10]
光学質量	$m_{oe}$	0.12	$m_0$	[10]
状態密度質量	$m_{de}$	0.22	$m_0$	[10]
正孔バンドパラメータ				
A		13.38		[10]
B		8.48		[10]
C		13.15		[10]
軽い正孔質量	$m_{\text{LH}}$	0.042	$m_0$	[10]
重い正孔質量	$m_{\text{HH}}$	0.347	$m_0$	[10]
有効正孔質量	$m_h^{plas}$	0.224	$m_0$	[17]
スピン・軌道分裂エネルギー	$\Delta_{\Gamma_7-\Gamma_8}$	0.30	eV	[24]

### 1.2.3 励起子

前述の光学遷移によって形成された励起状態を考える際、電子間のクーロン相関を考慮すると、波数空間において価電子帯の1点  $k$  に正孔が、伝導帯の1点  $k+q$  に電子が励起された状態は良い状態 (エネルギー固有状態) ではない。電子と正孔のクーロン引力を考慮し、(波数保存を満たす) 1 対の電子正孔状態の重ね合わせによって波束を作り、ハートリー・フォック近似を用いて励起固有状態を求めると、電子正孔の相対運動について、次のワニエ方程式が得られる。

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} - \frac{4\pi e^2}{\epsilon_b} \cdot \frac{1}{r} \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1.13)$$

ここで、 $\mu$  は電子正孔の相対運動に関する換算質量であり、ドルーデ応答に用いる光学質量と同一である。

この方程式は水素原子のシュレーディンガー方程式と同一の形であり、電子と正孔が水素原子型の束縛状態を形成することが分かる。この束縛状態を励起子と呼ぶ。3次元系での束縛エネルギーは、主量子数  $n$  を用いて、

$$E_n = -E_b \frac{1}{n^2} \quad (1.14)$$

$$E_b = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon_b^2} = \frac{\mu}{m_0} \cdot \frac{1}{\epsilon_b^2} \text{Ry} \quad (1.15)$$

で表される。Ry = 13.6 eV は水素原子の束縛エネルギーである。

また、励起子のボーア半径は、 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  を用いて

$$a_{\text{ex}} = \epsilon_b \frac{m_0}{\mu} a_0 \quad (1.16)$$

と表される。

以下に、GaAs, Ge, 及び Si の励起子の各パラメータを示す。

表 1.3: 各半導体の励起子パラメータ

半導体	背景誘電率 $\epsilon_b$	換算質量 $\mu$	1s 束縛エネルギー $E_b(\text{meV})$	励起子ボーア半径 $a_{\text{ex}}(\text{\AA})$
GaAs	12.74	0.044	4.2 [25]	110 [26]
Ge	15.6	0.078	4.36	106
Si	11.8	0.123 [27]	14.7 [28]	49

励起子の生成を表す演算子は十分低密度ではボソンの交換関係を満たす。よって、低密度領域では励起子は電荷中性なボソンと見なされる。

励起子の実験的な観測として、主に伝導帯と価電子帯のバンド間遷移を観測する発光測定 (PL: Photoluminescence) や光吸収測定と、励起子内部遷移の共鳴を観測する手法がある。前者は半導体のギャップエネルギー (eV スケール、可視光から赤外光領域) の光を用いるが、後者は励起子の束縛エネルギー (meV スケール) の光を必要とし、フーリエ変換遠赤外分光法 (FTIR) やテラヘルツ分光法が用いられる。

図 1.5(b) に、バルク GaAs のバンドギャップ近傍での光吸収スペクトルの例を示す [25]。バンドギャップよりも低エネルギー側に、1s, 2s 励起子準位による鋭い吸収が見られる。これより、ギャップ端より低エネルギー側に水素原子型の束縛状態ができていていることが見て取れる。

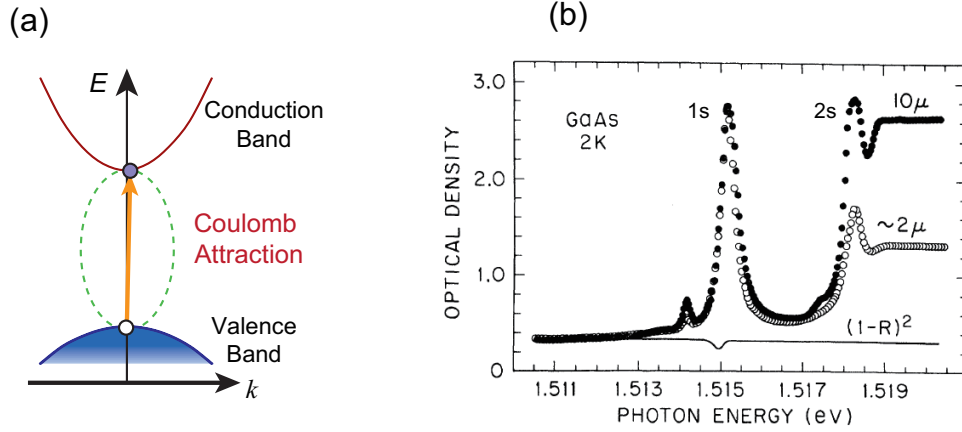


図 1.5: (a): 励起された電子正孔対の間にはクーロン相互作用が働く。(b): GaAs のバンドギャップエネルギー近傍の光吸収スペクトル [25]。

#### 1.2.4 ドルーデモデル 電子正孔プラズマの記述

本項では、自由な電子正孔プラズマの低エネルギー応答をよく再現するドルーデモデルについて記述する。

電場  $E(t)$  中におかれた自由な荷電粒子集団の運動を考える。粒子の運動について一定の緩和時間  $\tau$  を過程すると、運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} + m \frac{1}{\tau} v = -eE(t) \quad (1.17)$$

と書ける。粒子が受ける散乱過程の断面積は粒子の状態に依存しないことを過程している。このため、粒子が受ける抵抗は単純に散乱のイベント数で決まり、式 (1.17) において、抵抗は速度 (= 単位時間に進む距離) に比例している。式 (1.17) で、電場を切った状態  $E(t) = 0$  においては、速度  $v(t)$  は時間  $\tau$  で指数関数的に減衰する。これが定数  $\tau$  を用いた緩和時間近似の意味するところであり、上述の粒子状態に無関係な散乱過程の帰結である。

式 (1.17) の解は線形応答の範囲で次のように表せる。

$$v(\omega) = -\frac{e\tau}{m} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} E(\omega) \quad (1.18)$$

伝導度  $\sigma(\omega)$  は、電流密度  $j(\omega) = -env(\omega)$  と電場  $E(\omega)$  の関係式

$$j(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega) \quad (1.19)$$

として定義され、ドルーデモデルでの伝導度は

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (1.20)$$

で与えられる。また、誘電率  $\epsilon(\omega)$  は分極  $p(t) = -enr(t)$  の応答関数であり、

$$\epsilon(\omega) = -\frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad (1.21)$$

で与えられる。但し、SI 単位系での表現で、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。

図 1.6 に、式 (1.20), (1.21) による伝導度  $\sigma(\omega)$ , 誘電率  $\epsilon(\omega)$  の計算結果を示す。粒子の質量と背景誘電率は GaAs のものを用い、密度は  $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  とした。

(a)-(d) は散乱率  $1/\tau = 3 \text{ meV}$  で計算した結果である。(a) が伝導度  $\sigma(\omega)$  実部、(c) が誘電率  $\epsilon(\omega)$  実部であり、本研究では主にこの 2 組のスペクトルで物性を議論する。(a) を見ると、ドルーデモデルの  $\sigma(\omega)$  は高エネルギー側に向かって単調に減少することが分かる。DC 極限 (周波数 0) での値は系の直流伝導度に対応し、 $n/m$  に比例する。この DC 極限の値から高周波側に向かって、幅  $\sim 1/\tau$  程度で伝導度が減衰する。これは次のように理解できる。

伝導度の実部、すなわち実電流はエネルギーの散逸を表す。例えばジュール熱は  $j(t) \cdot E(t)$  の長時間平均値である。また、伝導度の実部は屈折率の虚部に繋がっており、屈折率の虚部が電磁波の吸収を与える。

粒子が受ける散乱の時間スケールは  $\tau$  であるため、周期が  $\tau$  よりも短い、すなわち周波数が  $1/\tau$  よりも十分速い振動電場に対しては、粒子は散逸のない完全導体のように振る舞う。すなわち、伝導度の実部は高周波ほど小さくなり、そのスケールは  $1/\tau$  で決まっている。

では、 $1/\tau$  よりも十分速い電場に対する粒子の応答 (或いは完全導体の応答) はどうなっているであろうか? そのような場合は、式 (1.17) において、左辺第 2 項を落とせばよく ( $\tau \rightarrow 0$ )、結果、粒子は電場と位相が  $\pi/4$  ずれた振動をする。このとき、電場は粒子に仕事をしない (1 周期の振動の間に粒子にする仕事が 0 になる)。よって、(当然ながら) 外部にエネルギーの散逸は起こらず、電磁波は位相のみが変化する。参考のため、非常に長い緩和時間  $1/\tau = 0.01 \text{ meV}$  を用いて計算した  $\sigma(\omega)$  を図 1.6(e), (f) に示しておく。伝導度実部は DC 極限にウェイトが集約され、デルタ関数に近づく。伝導度虚部は  $1/\omega$  の形に近づくが、この形状は完全導体性の指標として、超伝導の分光で観測される。このような場合、有限の周波数に対しては  $\sigma(\omega)$  は純虚数となる。

一方、散乱寿命  $\tau$  が短くなると、粒子の振動の電場との位相差は  $\pi/4$  からずれ始める。このような場合、電場は粒子に仕事をし、外部へのエネルギーの散逸に繋がる。これが高周波への  $\sigma(\omega)$  実部の発達と対応している。(尚、総和則から、伝導度実部の全スペクトルウェイトは保存しており、DC 極限から高周波側へのスペクトルウェイトの移動が起こる。)

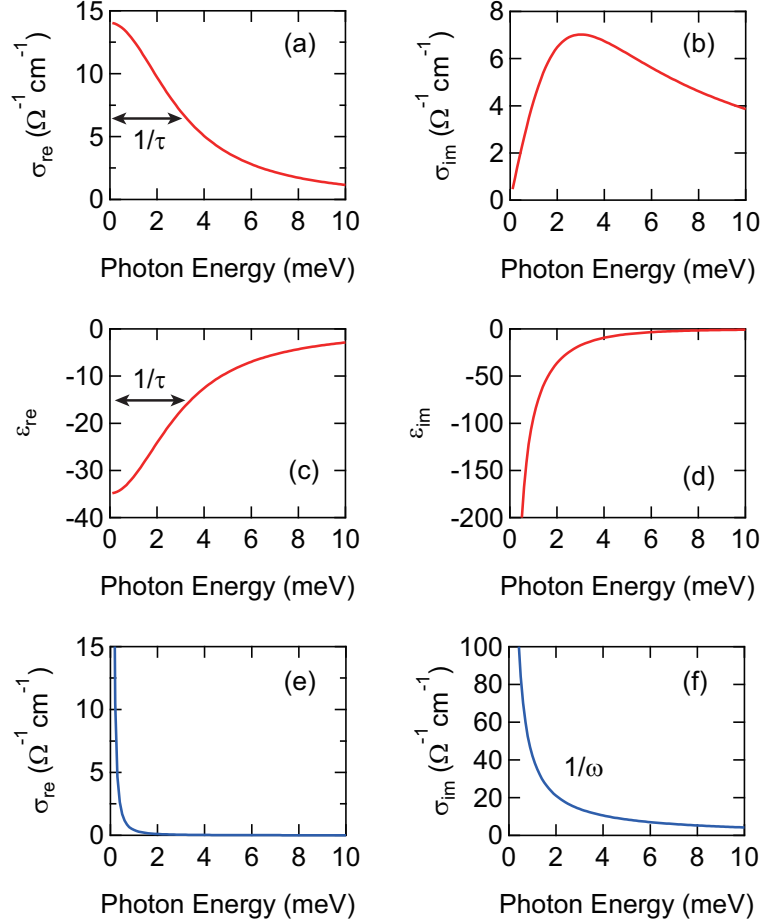


図 1.6: (a), (b), (c), (d): 密度  $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 散乱率  $1/\tau = 3 \text{ meV}$  での複素伝導度  $\sigma(\omega)$  の実部・虚部、及び複素誘電率  $\epsilon(\omega)$  の実部・虚部。(e), (f): 密度  $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 散乱率  $1/\tau = 0.01 \text{ meV}$  での複素伝導度  $\sigma(\omega)$  の実部・虚部。

さて、ドルーデモデルは、自由な電子正孔プラズマのテラヘルツ領域の応答をよく再現する。これを以下で議論する。

順序が前後してしまうが、ここでは第 4 章で扱う GaAs に光励起した電子正孔プラズマのデータを用いる。図 1.7(a), (b) が試料温度 300 K での電子正孔プラズマの伝導度実部  $\sigma(\omega)$ , 誘電率実部  $\epsilon(\omega)$  スペクトルの例であり、ドルーデモデルを用いたフィッティング (実線) が非常に良いことが分かる。

ここで参考のために、電子正孔系ではなく、1 種類の粒子で構成された電子ガスの応答を考えてみよう。フェルミ面がはっきりした 3 次元の縮退電子ガスについては、低エネルギー応答はランダウのフェルミ液体理論によって記述できる。このとき、フェルミ面近傍の準粒子寿命  $\tau$  について、 $1/\tau \propto 1/\omega^2$  となることが知られている。すなわち、低エネルギーほどの散乱寿命が長くなる。これは、フェルミ面近傍の電子が他の電子との相互作用で散乱する過程を考えた場合、エネルギーと運動量の保存を満たす低エネルギーの散乱はパウリブロッキングによって著しく制限されることに起因している。

以上を考えると、フェルミ縮退した低温領域の電子ガスでは  $\tau$  を定数とするドルーデモデルは

適用できないように思われる。しかし、電子正孔系は電子と正孔の2種類の粒子で構成されるため、電子-正孔間の散乱過程が支配的に効いた結果、低エネルギー応答がドルーデモデルでよく再現できるようになると考えられる。

電子・正孔の散乱過程について考察するため、ドルーデモデルの幅  $1/\tau$  の振る舞いを調べる。300 K から 5 K までの試料温度 (格子温度) で電子正孔プラズマのスペクトルに対してドルーデフィッティングを行い、その幅  $1/\tau$  の温度、密度依存性を調べた。(尚、励起光はバンドギャップより高エネルギー (非共鳴励起) で、ポンプ-プローブ遅延時間は  $t_{pp} = 10$  ps とした。この励起条件では光励起された系は電子正孔プラズマによって構成されている。)

図 1.7(c) に、各温度での  $1/\tau$  の密度依存性をプロットした。格子温度 300 K のデータを見ると、 $1/\tau$  は密度に対して単調に増加している。これは電子-正孔間の散乱が密度とともに増加することを考えれば自然である。格子温度を 300 K から 140 K に下げると、 $1/\tau$  は曲線の傾きは変わらず、全体の値 (オフセット) が小さくなる。これはフォノン散乱の効果が抑制されたことに対応する。格子温度をさらに 70 K に下げても、 $1/\tau$  の値や傾きにほぼ変化はないことから、140 K より低温側ではフォノン散乱の寄与 (電子-格子相互作用) はほぼ無視できると考えられる。一方、最低温度 5 K においては、70 K, 140 K のものと比べて  $1/\tau$  の値は逆に増大しており、その性質は特に低密度側では顕著である。これは、電子正孔の温度が下がったことによって、電子正孔相関の効果が大きくなったことを反映していると考えられる。言い方を変えると、電子正孔の速度が遅くなったことが、電子正孔間の実効的な散乱断面積の増加に繋がっている [30]。

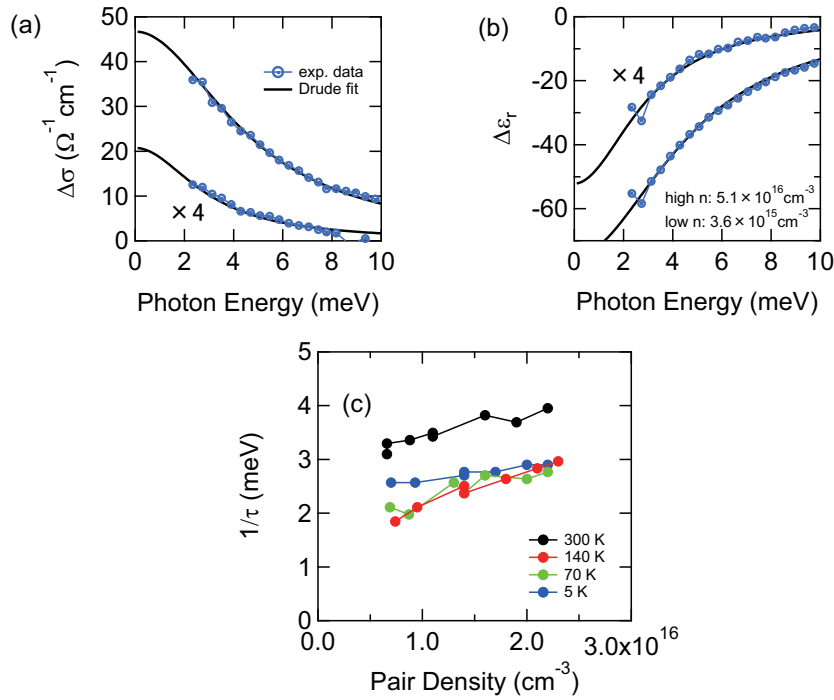


図 1.7: (a), (b): バルク GaAs の、室温、非共鳴バンド間励起、ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp} = 10$  ps での伝導度実部  $\Delta\sigma(\omega)$  および誘電率実部  $\Delta\epsilon(\omega)$ 。密度は低密度  $3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 、高密度  $5.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  であり、ともにドルーデモデル (黒実線) によってよく再現される。(c): 各温度において、ドルーデモデルでフィットした幅  $1/\tau$  の密度依存性。

## 1.3 励起子モット転移

### 1.3.1 モット転移

モット転移は一般に、多体系における相互作用の変化に起因した絶縁体-金属転移を指す。従って、凝縮系が普遍的に有する物理現象である。

事実、モット転移が現れる系は多岐に亘る。例を挙げれば、ドーピングされた半導体、遷移金属化合物、低温希ガス固体、液体金属、等々、更に原子核や QGP の物理にも通じるものがある [3, 4, 31]。このように非常に広大な領域の、その長い歴史を網羅するのは困難であるが、ここではその物理の普遍性を表した Edwards らによる論文を紹介する [32]。

Mott は、絶縁体-金属転移の臨界密度  $n_C$  と、その絶縁相におけるボーア半径  $a_B$  が、 $n^{1/3}a_B \sim 0.2$  の関係にあると提案した [5]。Edwards らは、様々な系での  $n_C$  と  $a_B$  のデータを集め、次の一般則を示した。

$$n_C^{1/3} a_B = 0.26 \pm 0.05 \quad (1.22)$$

$a_B$  は低密度領域における束縛状態の波動関数 (局在) の広がりを表している。図 1.8 は  $a_B$  と  $n_C$  の実験値をプロットしたものであり、式 (1.22) が 10 桁近くに亘る広大な密度範囲を記述できることが分かる。

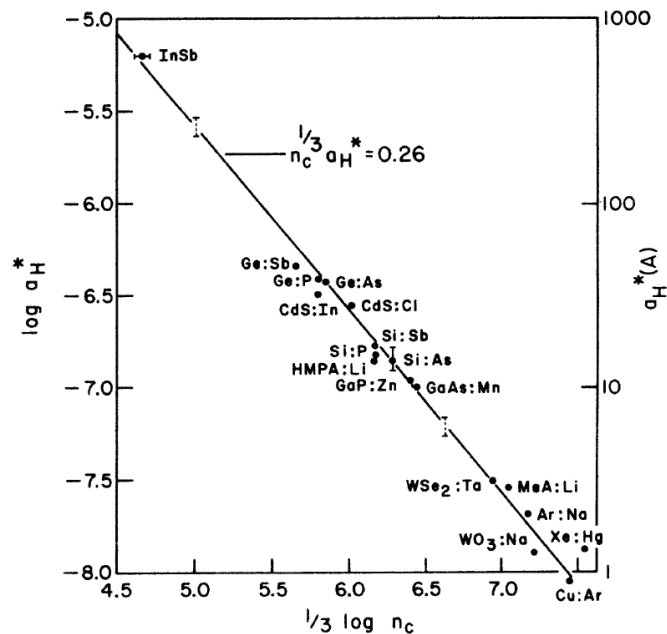


図 1.8: 様々な系における臨界密度  $n_C$  とボーア半径  $a_B$  のプロット [32]。

では、モット転移は実際にどのように起こるのか、またその臨界密度近傍での電子状態はどのようなであろうか？特に、本研究では慣例に倣いモット転移という言葉を用いているが、Mott 自身が指摘しているように [3]、そもそも絶縁体から金属への移り変わりは相転移であるか、或いは連続的なクロスオーバーであるかは大きな問題である。

これについて、古くは1943年にLandauが、長距離のクーロン力が働く系の絶縁体-金属転移は1次転移であると議論している[33]。これによると、絶縁体と金属は、絶対零度における伝導度にギャップが存在するか否かの違いがあり、あらゆる物理量を連続に保ったまま(潜熱なしで)絶縁相から金属相に移ることは不可能である。さらに有限温度の場合もこの1次相転移性は変わらないと主張している。Landauは水銀を念頭に置き、絶縁体-金属転移と気相液相転移について、図1.9のような相図を提案した。詳細は後述するが、Riceらはこれに密接に関連した議論を電子正孔系において展開した[11, 34]。

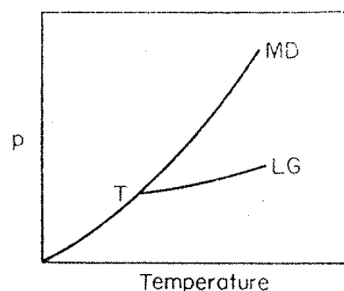


図 1.9: 水銀を念頭においた Landau による相図 [33]。T は 3 重点、LG(Liquid-Gas) が気相液相境界、MD(Metal-Dielectric) が金属-絶縁体境界線を表す。

絶縁体-金属間の移り変わりとして、例えばモット-ハバードモデルでは相転移性が現れる。ハバードモデルでは背景に格子系があり、短距離の電子間相互作用を考える。ここでは、バンド幅  $W$  の大きさが電子の遍歴性(格子間のホッピングの大きさ)を反映し、エネルギー  $U$  をオンサイトの電子間反発の大きさとする、 $W/U \sim 1.15$  により絶縁体-金属の転移点を判定できる[35]。このとき、格子1サイトの2重占有率に跳びが現れ、移り変わりは相転移的であると言える。

しかし、背景格子のない連続系でモット”相転移”が報告された例はほとんどない。次項では、連続系である電子正孔系のモット転移について述べる。

### 1.3.2 電子正孔系におけるモット転移

電子正孔系の成り立ちはシンプルで、自由に動き回る正と負の荷電粒子の集合であり、粒子間には長距離のクーロン相関が働く。従って、モット転移を研究する舞台として魅力的であると言える。

以下では、励起子モット転移の基本的な描像を説明する。

励起子は1対の電子と正孔の束縛状態であるが、電子正孔の多体系においてクーロン相互作用は周りの電荷による遮蔽の影響を受ける。従って、電子正孔密度が高くなると、励起子の束縛エネルギーは低下していき、ある密度(モット転移密度)で束縛状態が消滅する。これが励起子モット転移の従来の描像である。

クーロン力の遮蔽効果について簡単に述べる。試験電荷を電子集団に入れたとき、試験電荷が作るポテンシャルによる電荷分布の変動  $\delta n$  が大きくないとしてポアソン方程式を解くことで、次



のような短距離型（湯川型）の相互作用が得られる。

$$V_{\text{screened}}(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r} \quad (1.23)$$

$\kappa^{-1}$  がクーロン力の到達する有効距離を与え、遮蔽長と呼ばれる。

ここで、電荷分布としてボルツマン分布を仮定するとデバイ-ヒュッケル近似での遮蔽長が得られ、フェルミ縮退した分布を考えた場合トーマス-フェルミ近似での遮蔽長が得られる。

$$\kappa_{\text{D-H}} = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{k_B T}} \quad (1.24)$$

$$\kappa_{\text{T-F}} = \sqrt{\frac{6\pi n e^2}{E_F}} \quad (1.25)$$

デバイ-ヒュッケル近似の遮蔽によりモット転移密度を計算すると、 $\kappa^{-1} = 0.84 a_B$  が束縛状態が存在する境界であり [1]、モット転移密度は、

$$n_{\text{D-H}} = \frac{(1.19)^2 \epsilon_b k_B T}{8\pi e^2 a_B^2} \quad (1.26)$$

となる。

一方、トーマス-フェルミ近似の遮蔽を用いてモット転移密度を計算すると [36]、

$$n_{\text{T-F}}^{1/3} a_B \sim 0.25 \quad (1.27)$$

が得られ、これは前述の式 (1.22) と一致している。（但し、Nightingale らによると [36]、Ge や Si のように多数バレー構造をもつ半導体の場合、トーマス-フェルミ近似をそのまま用いるとモット転移密度は式 (1.22) の値から逸脱し、実験値とも合わなくなる。これは、バンド縮重の効果によりフェルミ波数が小さくなった結果、トーマス-フェルミ近似が破綻し始めるため、動的な遮蔽を取り入れて計算した結果は式 (1.22) に近い形となる）

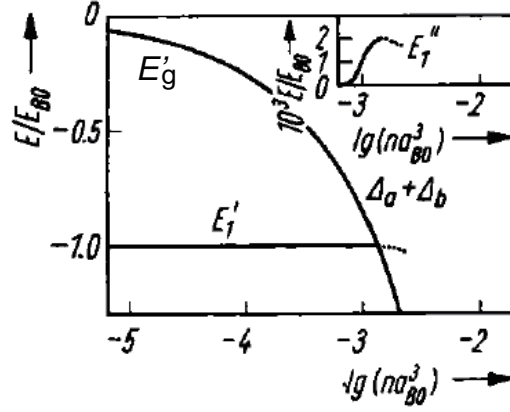


図 1.10: 連続準位 (バンド端) と励起子  $1s$  準位エネルギーの密度依存性。温度は  $k_B T/E_b = 0.1$ 。[37]

次に、この遮蔽効果がモット転移を”どう引き起こすか”を考える。図 1.10 は Zimmermann らによる計算結果で、励起子  $1s$  準位とバンドのギャップ端 (連続準位の端) のエネルギーが密度増加とともにどう変化するかを表している [37]。電荷密度が増加すると、自由な電荷が作る分極の効果がギャップエネルギーに繰り込まれ、バンドギャップは小さくなる (これは真空の分極エネルギーが遮蔽されていることに対応する)。この効果をバンドギャップの繰り込み (BGR: Band gap renormalization) と呼ぶ。一方、励起子の束縛エネルギー  $E_b$  は、図 1.10 での励起子  $1s$  準位  $E'_1$  とギャップ端  $E'_g$  の差に対応しており、遮蔽効果によって小さくなっていくことが分かる。ここで、BGR と  $E_b$  の減少との相殺により、励起子  $1s$  準位はほぼ一定のエネルギーに保たれることが知られている [41, 39]。これは励起子が電荷中性の粒子であることの現れであると言われる。密度を上げていき、ギャップ端が励起子  $1s$  準位に重なったとき、励起子束縛エネルギー  $E_b = 0$  となり、励起子モット転移が起こる。

ここまでの議論について注意すべき重要な点は、クーロン相互作用の遮蔽は主に自由なキャリア (電子または正孔) によって行われることである。仮に電子正孔が、電荷中性な束縛状態である励起子を形成した場合、クーロン遮蔽の効果は極端に弱くなると考えられる。すなわち、クーロン相互作用の遮蔽効果は系の状態 (励起子相か電子正孔プラズマ相か) に強く依存する。

有限温度の熱平衡状態の場合、一般に電子正孔系内では、励起子と電子正孔プラズマが混在している。従って、励起子モット転移を正確に議論するためには、励起子と電子正孔系の熱的な競合関係を正しく取り扱う必要がある。つまり励起子と電子正孔プラズマの密度の比率 = 励起子イオン化率  $\alpha$  が重要な量となる。これによって、電子正孔系のクーロン相関が自己無撞着に求められ、系の熱平衡状態の性質が議論できる。

このような問題意識のもと、多くの理論的な研究がなされてきた [38, 39, 40, 41, 42]。ここでは一例として、Yoshioka らによる 1 次元電子正孔系の熱平衡状態を表した相図 [39] を紹介する。

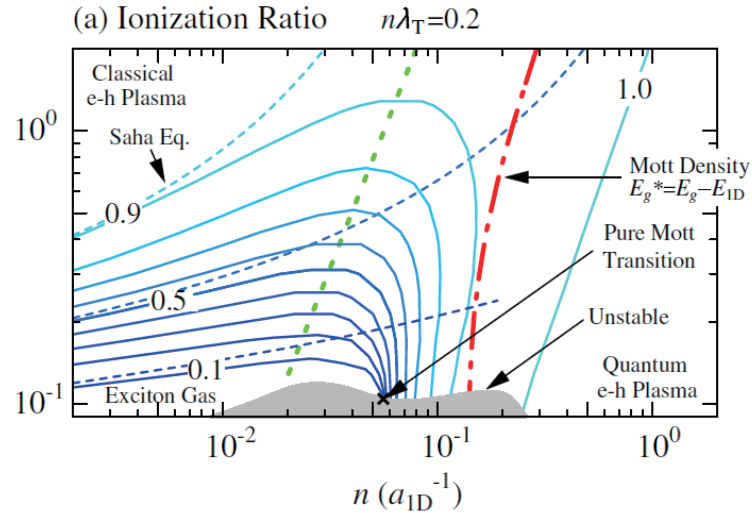


図 1.11: 理論計算による、1次元電子正孔系における励起子イオン化率の相図 [39]

Yoshioka らは 1 次元の電子正孔系の熱平衡状態について、screened  $T$ -matrix 近似と呼ばれる手法を用いて自己無撞着に自己エネルギーを決定し、励起子イオン化率や化学ポテンシャルなどのパラメータの温度・密度依存性を計算した。図 1.11 は、密度-温度の相図上にイオン化率  $\alpha$  の等値線を描いたものである。彼らの計算の特徴は、遮蔽効果への寄与として自由な電子正孔プラズマのみを取り込み、励起子形成による遮蔽効果の低下を考慮して、任意のイオン化率での電子正孔状態を計算している点である。

図 1.11 は多くの重要な性質を示唆している。イオン化率  $\alpha$  は高温・低密度の領域と低温・高密度の領域で高くなっており、Yoshioka らは前者を古典的プラズマ（古典気体のイオン化を記述する Saha 方程式に従う）、後者を量子的プラズマ（モット転移によりイオン化した状態）と呼んでいる。イオン化率の等値線を見ると、比較的高温では密度上昇に伴いイオン化率が緩やかに増加し、励起子から電子正孔プラズマへクロスオーバーすることが分かる。一方、低温では等値線が一点に集中し、従って密度上昇に対してイオン化率に跳びが生じる。また、更に低温では等温圧縮率が発散する領域が出現し、電子正孔の空間的な不均一性が生じる。これらの特異な振る舞いについては後に詳述する。

ここからは、励起子モット転移の実験の先行研究を紹介する。電子正孔系に限っても、モット転移に関連した研究の量は膨大である。ここでは、本研究と関連が深い、もしくは視点の近いものを数点だけ紹介する。

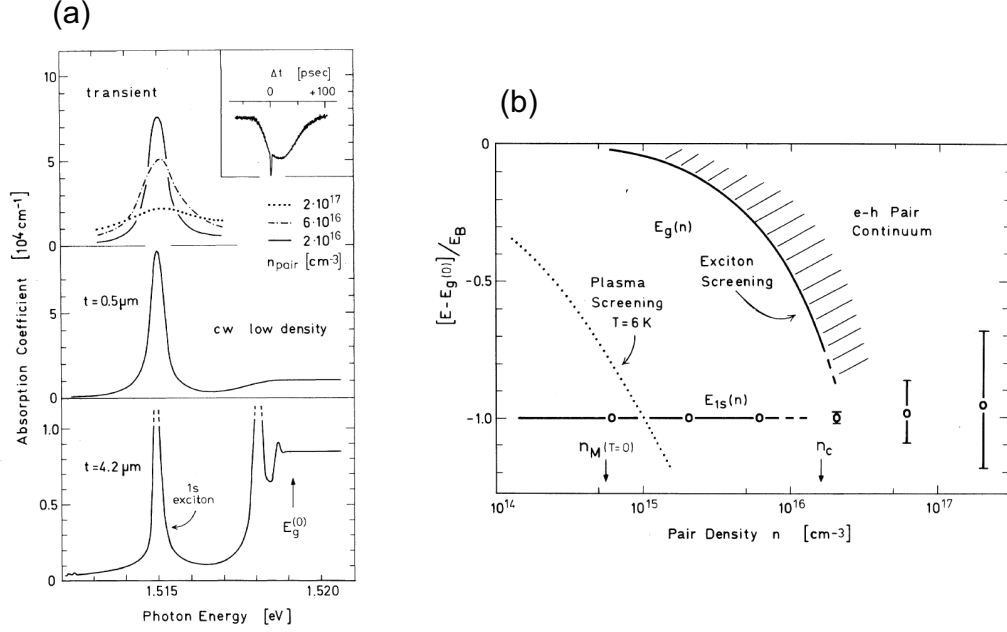


図 1.12: (a): 上段が励起子  $1s$  準位による吸収ピークのパルス光励起による変化を表す (ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp} = 8 \text{ ps}$ )。中段は弱い連続光励起、下段が光励起のない場合の吸収スペクトル。(b): 励起子  $1s$  準位の励起密度依存性。[26]

励起子モット転移の観測には様々な手法が用いられてきた。その中でも光ポンプ-光プローブ分光法は、モット転移のような高密度励起現象を観測するのにシンプルかつ強力な手法である。この手法は、まずポンプ光により電子正孔系を試料に生成し、その後、プローブ光によってバンド間の光学遷移を観測することで、励起子準位やバンドギャップ端での光吸収がどう変化したかを調べる。

図 1.12 は、Fehrenbach らによる観測結果 [26] で、図 1.12(a) が励起子およびギャップ端の吸収スペクトルに対応する。上段が励起子  $1s$  準位による吸収ピークの光励起による変化を表す。ポンプ光とプローブ光の間の遅延時間  $t_{pp}$  は  $8 \text{ ps}$  である。光励起によって高密度の電子正孔が生成されると、励起子  $1s$  準位の吸収線は次第にブロードになり、やがて失われていくことが分かる。単純には、励起子  $1s$  準位が消失する密度がモット転移密度に対応していると解釈できる。図 1.12(b) が励起子  $1s$  準位の密度依存性で、前述の図 1.10 のエネルギーダイアグラムに相当する実験データである。彼らは、励起光の条件によってモット転移密度が大きく異なると主張した [26, 43]。励起光のエネルギーがバンドギャップより大きい場合、電子正孔系は  $t_{pp} = 8 \text{ ps}$  ではほぼ電子正孔プラズマで構成される。すなわち、励起子イオン化率  $\alpha = 1$  である。しかし、励起光のエネルギーを励起子  $1s$  準位エネルギーに合わせて励起子を共鳴励起すると、 $\alpha = 0$  が期待される。この 2 つの励起条件ではモット転移密度が大きく異なり、電子正孔プラズマの場合では  $\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度であるのに対し、励起子の場合は  $\sim 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度と一桁以上大きくなっている。この結果は、前述の励起子形成による遮蔽効果の抑制を顕著に示している。励起子が形成されていれば、クーロン相関の遮蔽は抑制され、結果モット転移が起きにくくなる。

次に、図 1.10 を用いて述べた従来の励起子モット転移の描像に反する振る舞いを示した近年の実験結果を紹介する。

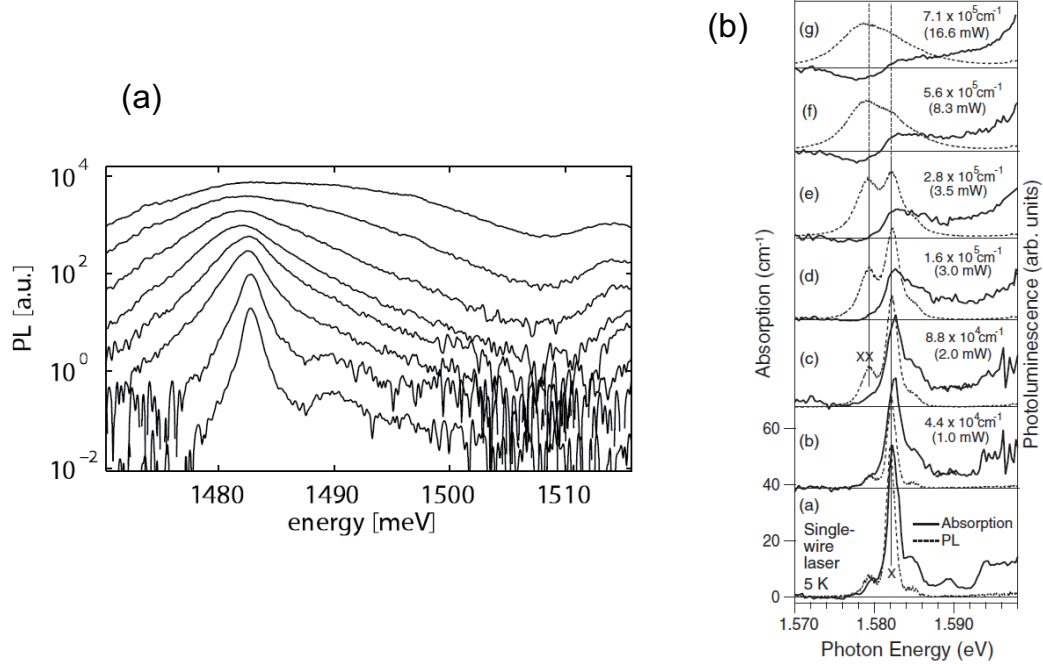


図 1.13: (a): 2次元系 (InGaAs 単一量子井戸) における時間分解 PL スペクトル (光励起後から ~150 ps) の励起密度依存性。試料温度は 30 K[44]。 (b): 1次元系 (GaAs T 型単一量子細線) における PL, 吸収スペクトル。試料温度は 5 K[45]。

励起子の観測として最も代表的な手法はやはり発光 (PL) 測定であろう。図 1.13(a) は Kappei らによって測定された、InGaAs の単一量子井戸、すなわち 2次元の電子正孔系での時間分解 PL スペクトル (光励起後約 150 ps) の密度依存性である [44]。また、図 1.13(b) は Hayamizu らによる GaAs T 型単一量子細線、すなわち 1次元の電子正孔系の CW 励起下での PL 及び吸収スペクトルである [45]。図 1.13(a), (b) どちらも、励起密度の増加に伴い励起子  $1s$  準位からの発光がブロードになっていき、最終的に電子正孔プラズマからの発光に移り変わっていく。この移り変わりは連続的で、密度増加により励起子が支配的な領域から電子正孔プラズマの割合がだんだんと増えていく様子が観測されている。

彼らの観測では共通して、励起子  $1s$  準位はシフトしていない。これは励起子の電荷中性から予想されるものだが、同時にバンドギャップ端の低エネルギーシフト (BGR) も観測されなかった。この事実は、励起子束縛エネルギー  $E_b$  の減少が観測されていないことを意味している。従って彼らの結果は、励起子モット転移が束縛エネルギー  $E_b$  の減少によってではなく、励起子準位のブロードニングによって引き起こされることを示唆している。

これまで挙げた実験 (光吸収や発光測定) は、半導体のバンド間遷移をプローブとして用いている。しかし、これらの手法では、モット転移において本質的な量であるイオン化率  $\alpha$  を決定することができない。

そこで最後に、近年著しく発展してきたテラヘルツ分光法による研究を紹介する。詳しくは第2章で述べるが、テラヘルツ分光は低エネルギー領域での分光法であり、物質の meV 領域の複素誘電率を時間分解して測定できる。この手法は現在様々な物性測定に用いられており、電子正孔系の研究にも新たな展開を与えた [46, 47, 48, 49])。典型的な励起子束縛エネルギー  $E_b$  や、電子正孔プラズマのプラズマ周波数などがまさに meV のエネルギーであり、これらに直接アクセスできることが強みである。ちなみに、eV スケールの光によるバンド間遷移と比較して、この低エネルギーのテラヘルツ応答は電子正孔系のバンド内遷移に対応している。

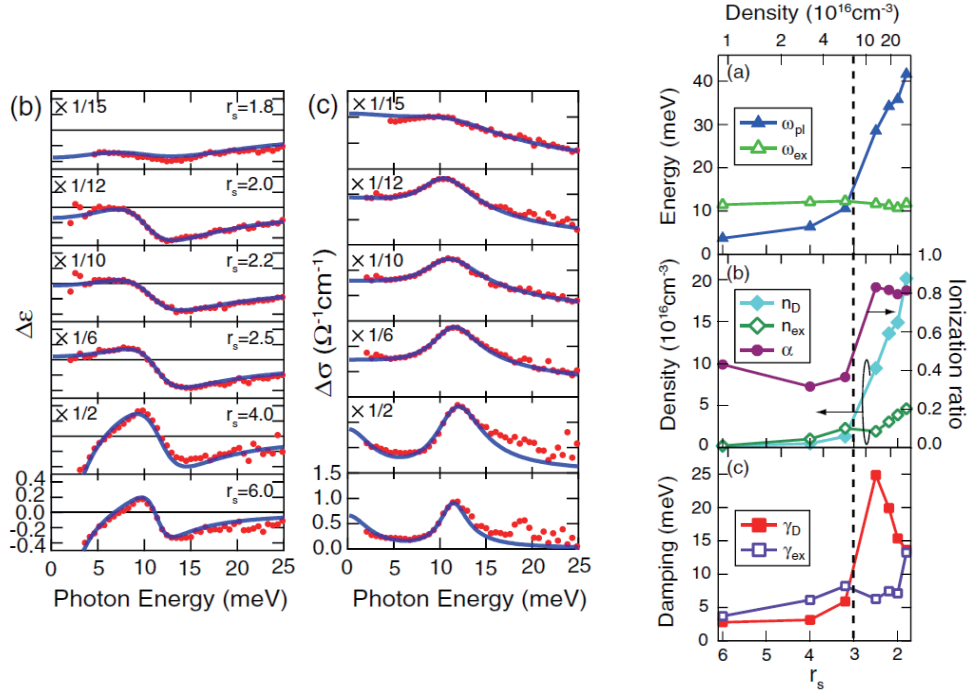


図 1.14: 左側: 30 K における誘電率実部と伝導度実部の密度依存性。ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp} = 4$  ns。右側: ドルーデ-ローレンツモデルによるスペクトルのフィッティングから得られた各パラメータの振る舞い。上段が励起子  $1s$ - $2p$  共鳴周波数及びドルーデのプラズマ周波数。中段に励起子・ドルーデ成分の密度及び励起子イオン化率の密度依存性が示されている。下段は各成分の散乱率。縦破線は random phase approximation(RPA) による静的なプラズマ遮蔽を用いて計算されたモット転移密度の理論値を表す。[50]

ここでは、Suzuki らによる、テラヘルツ分光法を用いた Si における励起子モット転移の観測を紹介する [50]。Suzuki らは、Si に光励起した電子正孔系の性質を、遅延時間  $t_{pp} = 4$  ns をつけたテラヘルツプローブ波により測定した。 $t_{pp} = 4$  ns では電子正孔系は格子系との準熱平衡にほぼ達している。この実験で重要な点は、測定した meV 領域の複素誘電率に対しドルーデ-ローレンツモデルによるフィッティングを行い、各温度・密度での励起子イオン化率  $\alpha$  を実験的に決定したことである。

図 1.14 に示されているように、理論計算によるモット転移密度付近で  $\alpha$  が増大している。しかし、増大したイオン化率がモット転移密度以上で 1 になっていない。また、モット転移密度近傍の高密度領域においても、励起子の  $1s$ - $2p$  内部遷移エネルギーはほぼ一定の値に留まっている。こ



これらの結果は、やはり従来の励起子モット転移の理解とは相容れないものであり、モット転移密度を超えた領域でも励起子相関が残っていることを示している。

以上見てきたように、励起子モット転移の研究には長い歴史があり、様々な手法を用いてその性質が調べられてきた。これらの研究結果では、モット転移は連続的なクロスオーバーとして現れており、転移密度はモットの判定式 (1.22) にほぼ整合している。しかし、モット転移密度近傍での電子正孔状態が十分に理解されているとは言えず、さらなる実験的解明が必要である。

さらに、本研究では新たな問題意識として、非平衡における励起子モット転移を考えたい。

これまでの励起子モット転移の研究では、理論・実験共に、主に熱平衡における電子正孔系の性質を対象にしてきた。有限温度の熱平衡状態では、密度増加に伴い、励起子イオン化率  $\alpha$  が連続的に上昇していく”モットクロスオーバー”が観測されるのは自然なように思われる。では、そのような励起子と電子正孔プラズマの混合状態（＝熱力学的な競合）から離れて、純粋に励起子の密度のみを増やしていった場合、モット転移はどのように起こるであろうか？このような励起子のみが存在する非平衡状態は、実験的には、励起子  $1s$  準位を共鳴的に光励起すれば実現できると期待される。

この”励起子共鳴励起での非平衡モット転移”について、次のような問題が考えられる。

1. モット転移の性質が変わるか？有限温度・熱平衡でクロスオーバーだったものが、相転移性を獲得するか？
2. 非平衡状態特有の、特異な準安定状態が実現することはないか？また、モット転移した先は、通常の自由な電子正孔プラズマと同じなのか？
3. 少々乱暴な議論だが、モット転移ぎりぎりまで励起子イオン化率  $\alpha = 0$  という状況は、熱平衡では絶対零度に対応している。従って、励起子共鳴励起でのモット転移は、極低温での BEC-BCS クロスオーバーと対比させられるかもしれない。

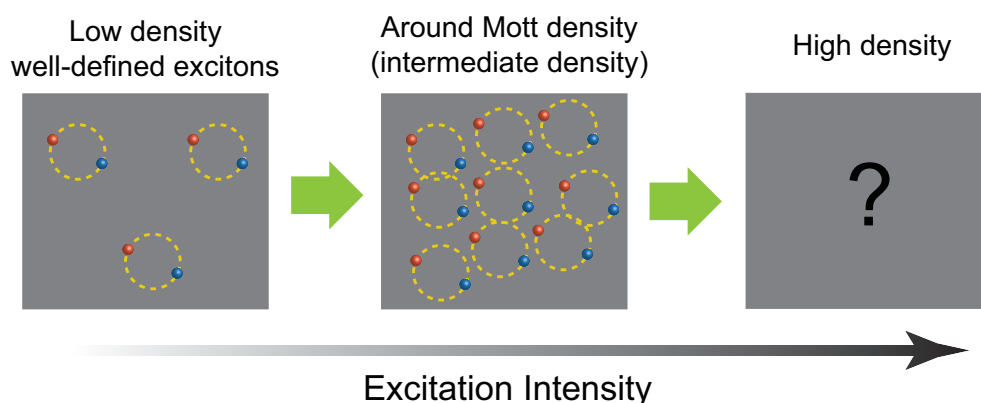


図 1.15: 励起子共鳴励起でのモット転移。

特に (1) に関しては、励起子モット転移が低温で 1 次転移になることは古くから理論的に提案されている。ここでの鍵は電子正孔系の相互作用が長距離クーロン相互作用であることである。前述したように、実効的な相互作用を与える遮蔽長  $\kappa^{-1}$  は励起子イオン化率  $\alpha$  に依存する。 $\alpha$  が大きい程 (自由な電子正孔プラズマが多いほど)  $\kappa^{-1}$  は小さくなる。しかし同時に、 $\alpha$  の大きさは  $\kappa^{-1}$  によって決められているとも言える。 $\kappa^{-1}$  がボーア半径  $a_B$  と同程度になったときにモット転移が起こり、 $\alpha$  は増大するのである。このように、 $\alpha$  と  $\kappa^{-1}$  は互いに依存し合っている。

この結果、例えば低密度の励起子相から密度を増加させていったとき、 $\alpha = 0$  (すべて励起子) である間は遮蔽効果は発達せず、高密度でも励起子状態を保てる。しかし一度イオン化が起こると、急激に遮蔽が発達し  $\alpha$  は増大する。逆に高密度の電子正孔プラズマ相から密度を下げていったとき、 $\alpha \sim 1$  (すべて電子正孔プラズマ) であるうちは、強い遮蔽効果によってなかなか励起子を形成できない。このような考察から、低温領域ではイオン化率  $\alpha$  の曲線が図 1.16 のようなヒステリシスを示すのではないかという議論がなされている [38, 51, 52]。これが実際に起きれば、励起子モット転移は 1 次転移性を獲得すると考えられる。前述の Yoshioka らの計算 (図 1.11) で言うと、低温領域で  $\alpha$  の等値線が一点に集中し、密度上昇に対して  $\alpha$  に跳びが生じることが、モットの 1 次転移の現れと考えられる。

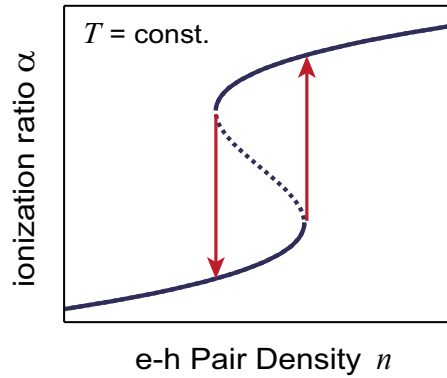


図 1.16: 低温領域で予想されるイオン化率のヒステリシスの可能性。横軸が密度、縦軸が励起子イオン化率  $\alpha$ 。

### 1.3.3 気相液相転移

最後に、モット転移の他に電子正孔系が示す相転移として知られる、気相液相転移について触れておく。これは、電子正孔系が臨界温度より低温で高密度の凝縮体を形成する 1 次相転移である。この凝縮相を電子正孔液滴と呼び、高密度の電子正孔液滴と低密度の気体との 2 相共存状態が実現する。

気相液相転移に関しては、その熱力学や形成・消滅ダイナミクス、圧力や磁場などの外場に対する応答まで、過去に様々な研究が成されてきた。詳細は [10] 及び [11] を参照されたい。

電子正孔液滴が形成される起源についても詳細は [10, 11] に譲り、ここではごく簡単なモデルでの説明に留める。



まず、電荷中性の多電子系において一般的な次のハミルトニアンを考える。以下では1電子あたりのエネルギーを導出するが、十分高密度領域では電子・正孔ともに独立な縮退フェルミガスと見なせるため、電子正孔対のエネルギーも同様の表式となる。

$$H = H_{el} + H_b + H_{el-b} \quad (1.28)$$

$H_{el}$  は電子系、 $H_b$  は背景正電荷、 $H_{el-b}$  は電子と正電荷の相互作用エネルギーを表す。ジェリウム模型（背景正電荷が空間的に一様）を用いると、式 (1.28) は次の形になる。

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q} \neq 0} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \frac{4\pi}{q^2} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma_1}^\dagger a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \sigma_2}^\dagger a_{\mathbf{p}\sigma_2} a_{\mathbf{k}\sigma_1} \quad (1.29)$$

縮退した電子気体について、高密度極限で式 (1.29) の1電子あたりの基底状態のエネルギーを求めると、 $A > 0, B > 0$  として、以下のようなになる [11, 53]。

$$E/N = \frac{A}{r_s^2} - \frac{B}{r_s} + \dots \quad (1.30)$$

但し、 $r_s = r_0/a_B$  は平均粒子間距離  $r_0$  とボーア半径  $a_B$  の比である。

式 (1.30) の第一項が運動エネルギー、第二項が交換エネルギーであり、残りの項がクーロン相関エネルギーである。

ここから分かるように、運動エネルギーの寄与は  $r_s^{-2}$  でスケールするのに対し、交換エネルギーは  $r_s^{-1}$  のスケールである。これは直観的には次のように捉えられる。密に詰まった粒子の位置の不確定性を  $r_s$  程度とすると、運動量の不確定性は  $r_s^{-1}$ 、よって運動エネルギーは  $r_s^{-2}$  のスケールとなる。一方、クーロン相互作用は粒子間距離  $r_s^{-1}$  でスケールする。このため、高密度 ( $r_s \rightarrow 0$ ) になるほど運動エネルギーの効果が支配的になり、系は弱相関になっていく。

式 (1.30) を見ると、 $E/N$  は有限の密度で極小値をもつことが分かる。すなわち、系のエネルギーを最小にする密度が存在する。（ここから、アルカリ金属などの電子密度を導くことができる。）

高密度領域での電子正孔系について考えると、モット密度より十分高密度側では、励起子相関の効果は小さく、電子系・正孔系それぞれを（クーロン相互作用のある）フェルミ液体として扱うであろう。従って電子正孔系についても、 $E/N$  の極小値を与える密度、すなわち凝縮する液滴密度があることが予想される。

ただし、この  $E/N$  の極小値が励起子の束縛エネルギー  $E_b$  よりも高エネルギー側にある場合、最低エネルギー状態（＝基底状態）は励起子となり、電子正孔液滴が形成されることはない。従って、“ $E/N$  の極小値＝電子正孔液滴の凝縮エネルギー”と  $E_b$  の比較が重要である。等方的な直接遷移2バンド系の半導体では、 $E/N$  の極小値は  $E_b$  よりも僅かに小さい程度であるが、実際には  $E/N$  の正確な計算は非常に難しい。何故なら、式 (1.30) におけるクーロン相関エネルギーの寄与を考慮する必要があり、 $E/N$  の計算結果が多体相関の取り扱い方に依存してしまうからである。

[11]

一方、Geのような多数バレー構造をもつ間接遷移型半導体の場合は、バンド縮重度や異方性のために、バンド縮重がない場合に比べてフェルミ波数がより小さくなり、式(1.30)の運動エネルギーの寄与が相対的に小さくなる。この結果、 $E/N$ の極小値がより深くなり、電子正孔液滴への凝縮がより安定になる。このため、GeやSiでは気相液相転移が安定に存在し、低温領域では電子正孔液滴と低密度の電子正孔ガスの相分離が起こることが知られている。

後述する第3章でGe電子正孔系の相図を示すが、そこでの液滴・低密度ガスの相分離曲線は次の式により計算した[54]。

$$\frac{n_l - n_g}{n_c^{LG}} = \frac{7}{2} \left[ 1 - \frac{T}{T_c^{LG}} \right]^\beta \quad (1.31)$$

$$\frac{n_l + n_g}{2n_c^{LG}} = 1 + \frac{3}{4} \left[ 1 - \frac{T}{T_c^{LG}} \right] \quad (1.32)$$

電子正孔液滴の観測は多数の先行研究があるが、ここでは Timusk らによる遠赤外光吸収測定による観測を図1.17に紹介する[55]。

非ドープ Ge を試料として、1.7 K の低温において、9 meV 付近にピークをもつブロードな吸収が観測されており、これは電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴に相当する。(電子正孔液滴を金属的な微粒子と見れば、テラヘルツ波が電子正孔液滴によってレイリー散乱していると捉えられる。)

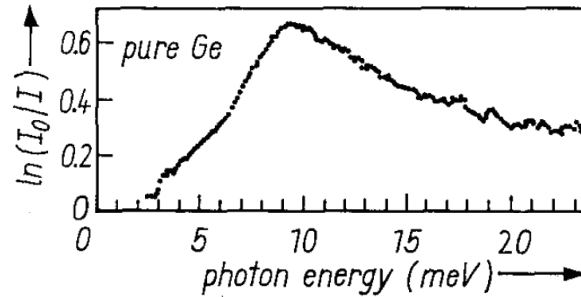


図 1.17: 1.7 K、非ドープ Ge における遠赤外光吸収測定。[55]。

Rice らは、気相液相転移と励起子モット転移の関係性について議論した[11, 12, 34]。彼らは、Landau の提案を引用しながら、電子正孔系において、2つの絶縁体-金属転移の境界線が存在する可能性を提唱した。これを表現したものが図1.18である[12]。図1.18(a)は、通常の気相液相転移における2相共存曲線であり、これとモット転移が競合した結果、図1.18(b)のような相境界曲線が現れるというものである。これに類似した兆候は、Yoshioka らの計算結果(図1.11)にも見られている。

実験的には、このような”2つの相転移”を示唆する報告はあるものの[34, 56]、その証拠を明確に示した実験はない。このような気相液相転移との競合が、励起子共鳴励起での非平衡モット転移に与える影響も興味深い(難しい)問題である。

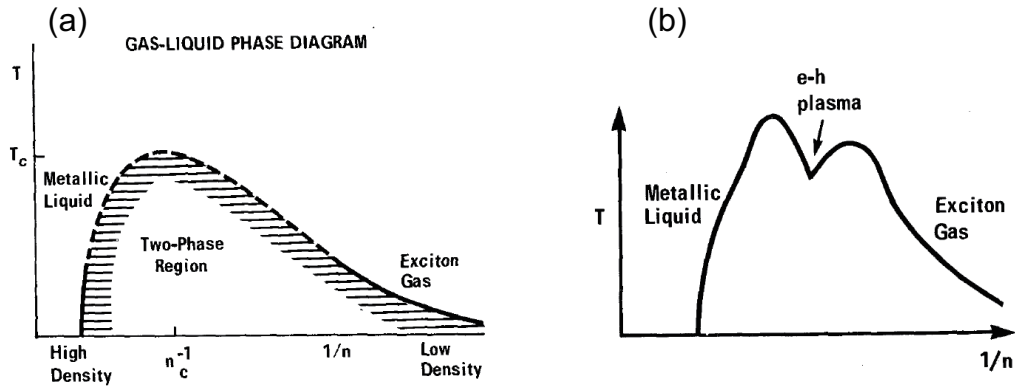


図 1.18: (a): 典型的な気相液相転移の 2 相共存曲線。 (b): Rice らが提案した、気相液相転移とモット転移が競合した相図 [12]。

## 1.4 本研究の目的

以上で述べた問題意識に基づき、励起子モット転移の性質を調べるため、主に次の 2 つの実験を行う。励起子や電子正孔プラズマの低エネルギー応答からモット転移の性質を議論するために、実験手法として光ポンプ-テラヘルツ分光法を用いる。

1. まず、熱平衡における励起子モット転移、特にモット密度近傍での電子正孔相関の性質を調べる。Si における光ポンプ-テラヘルツ分光の結果から、励起子相関が遮蔽効果に対してロバストな性質を持つことが示唆されたが、これが電子正孔系に普遍的な性質であるか、或いは Si 特有のものであるかは重要な問題である。そこで本研究では試料としてバルク Ge を用いて実験を行う。Ge は間接遷移型半導体であり、光励起キャリアがマイクロ秒程度の長い寿命を持つため、電子正孔系は寿命内に格子系との準熱平衡に到達する。これを利用して、準熱平衡におけるモット密度近傍での励起子イオン化率や  $1s$ - $2p$  遷移エネルギーの振る舞いについて議論する。
2. 励起子共鳴励起条件下の非平衡モット転移について調べるため、バルク GaAs を試料として実験を行う。GaAs は直接遷移型半導体であり、結晶の基底状態から励起子状態への光学遷移が大きな振動子強度を持つため、共鳴励起により高密度に励起子を生成できる。この非平衡な高密度励起子状態を調べ、その密度依存性から励起子共鳴励起でのモット転移の性質を議論する。

## 1.5 本研究の構成

以下に本論文の構成を記す。

第 2 章では、本研究の主な測定手法であるテラヘルツ分光法について説明する。まず、テラヘルツ電磁波の発生及び検出の原理と実際の光学系について説明し、次に、得られたテラヘルツ波の電場波形から試料に励起された電子正孔系の複素誘電率を決定する方法について述べる。

第3章では、準熱平衡における励起子モット転移の性質について調べるために、間接遷移型半導体 Ge を試料として行った実験の結果を述べる。光励起された電子正孔系が格子系とほぼ熱平衡になる、ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp} = 8.5 \text{ ns}$  における伝導度・誘電率スペクトルについて、その密度・温度依存性を調べる。さらに、得られたスペクトルをドルーデ-ローレンツモデルに基づいたフィッティングにより励起子と電子正孔プラズマの2成分に分解し、励起子イオン化率を求め、その振る舞いを議論する。

第4章では、直接遷移型半導体 GaAs を試料として行った実験について述べる。まず、基礎的な試料の光学特性と、励起子共鳴励起のための4f光学系を用いた励起光の波長選択の方法について説明する。次に、プローブテラヘルツ電場の強度に応じた電子正孔系の応答の変化について議論し、弱電場極限と強電場極限での伝導度・誘電率のスペクトルの違いが電子正孔相関の効果を反映していることを述べる。この手法を用いてまず、バンド間非共鳴励起における電子正孔系の冷却ダイナミクスを調べる。次に、励起子共鳴励起でのモット転移について、様々な角度からその特徴を議論する。

最後に、本論文を総括し、今後の展望を述べる。

## 第2章 実験手法

### 2.1 テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

本節では、本研究の主な測定手法であるテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) の解説として、プローブに用いるテラヘルツ波の発生と検出の原理、実際の光学系、及び、得られたテラヘルツ電場の波形から複素誘電率を導く手法について述べる。

テラヘルツ周波数帯はエネルギーにして meV のスケールであり、様々な物質のフォノンやプラズモン、超伝導や電荷密度波のギャップから電子のサイクロトロン共鳴など、物性を特徴づける重要な励起が数多く存在する領域である。本研究の対象である半導体中の電子正孔系においても、電子正孔プラズマのプラズマ周波数や励起子の  $1s$ - $2p$  内部遷移がテラヘルツ帯に存在する。この周波数帯は、エレクトロニクスのカバーする帯域 ( $\sim$ GHz 帯まで) とフォトニクスの帯域 ( $\sim$ PHz 周辺) の中間に位置する、いわば技術の狭間の領域であり、従来アクセスが難しかった。このエネルギー領域の物質の光学応答は、過去には例えばフーリエ変換遠赤外分光法 (FTIR) を用いて研究が行われてきた。FTIR はインコヒーレントな光源 (熱光源) を用いた干渉測定であり、測定から得られる情報は定常状態のスペクトルに限られている。また、複素誘電率を求めるためにはクラマース-クローニツヒ変換を用いた解析が必要で、そのためには非常に広い周波数領域を測定しなければならない。

しかし、近年の固体ベースの短パルスレーザー技術の進歩により、THz-TDS の手法が確立され、物性測定に盛んに用いられるようになってきた。THz-TDS はテラヘルツ電場パルスの時間波形を決定できるため、振幅と位相の情報を同時に測定でき、クラマース-クローニツヒ変換なしで複素誘電率を求めることができる。また、プローブが数 ps 程度のパルス波であるために、時間分解した情報を得ることが可能である。例えば、パルス光励起と組み合わせたポンプ-プローブ分光法を使えば、励起状態の時間発展を測定することができる。本研究ではこの光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法を用いて、Ge, GaAs に光励起された電子正孔系の性質を、その meV スケール (2-10 meV) の低エネルギー応答から議論する。

### 2.2 テラヘルツ電磁波の発生と検出

#### 2.2.1 発生

テラヘルツ電磁波発生には 2 次の非線形光学効果である光整流法を用い、結晶として GaP (厚さ  $350\ \mu\text{m}$ , 面方位 (110)) を用いた。

非線形光学結晶に光電場を照射すると 2 次の分極

$$P_i^{(2)}(t) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k^*(t) \quad (2.1)$$

が誘起され、この分極振動によりテラヘルツ電磁波が放射される。輻射されるテラヘルツ電場は式 (2.1) を時間に関して 2 階微分したものに比例し、

$$E_i^{\text{rad}}(t) \propto \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_i^{(2)}(t) \quad (2.2)$$

となる。

周波数領域で考えるために、式 (2.1) をフーリエ変換する。

$$P_i^{(2)}(\Omega) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \int E_j(\omega + \Omega) E_k^*(\omega) d\omega \quad (2.3)$$

ここで、非線形光学結晶の感受率テンソル  $\chi_{ijk}^{(2)}$  は周波数によらないものとした。以上から、テラヘルツ電磁波は照射する光源パルスの差周波 (DFG) として発生され、光源のスペクトル幅が広い、すなわちパルス幅が短い程広帯域のテラヘルツ電磁波の発生が可能となる。

入射光として、光の振動周期より緩やかに包絡関数が時間変化するガウシアンパルスを考える。

$$E_i(t) = E_i e^{-t^2/\tau^2} e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

この電場によって引き起こされる 2 次分極は、

$$P_i^{(2)}(t) \propto \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \left( E_j e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} e^{-i\omega t} \right) \left( E_k^* e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} e^{i\omega t} \right) \quad (2.5)$$

$$= \left( \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k^* \right) e^{-2\frac{t^2}{\tau^2}} \quad (2.6)$$

入射光の偏光を固定すると、2 次分極はパルス光電場の包絡関数の 2 乗に比例することが分かる。この時間 2 階微分がテラヘルツ電場の起源となる。また、入射光の振動位相 (Carrier Envelope Phase) は消去されており、入射光の包絡線によってテラヘルツ電場の波形が決まる。実際には結晶のフォノン共鳴による吸収や、 $\chi_{ijk}^{(2)}$  の周波数依存性による群速度分散があるため、発生するテラヘルツ電磁波の帯域は制限される。

### 2.2.2 検出

テラヘルツ電磁波の検出は電気光学サンプリング (EO サンプリング) 法によって行った。検出用の EO 結晶は、第 3 章の Ge の測定では厚さ 370  $\mu\text{m}$  の GaP(110)、第 4 章の GaAs の測定では厚さ 1 mm の ZnTe(110) を用いた。

以下、EO サンプリング法について説明する。2 次の非線形光学結晶に電場を印加すると、屈折率には電場の 1 次に比例した変化が生じる (ポッケルス効果)。従ってテラヘルツ電磁波が結晶に

入射したとき、屈折率はテラヘルツ波の電場に比例した変調を受け、方位によって屈折率に差が生じる＝複屈折性を帯びる。ここにテラヘルツパルスよりも十分時間幅の短い直線偏光のフェムト秒光パルスを透過させると、複屈折によって光パルスの偏光が変化し、楕円偏光になる。この偏光の変化の大きさから、結晶に印加されているテラヘルツ電場の大きさと向きを決定することができる。この手法を電気光学 (EO) サンプリング法と呼ぶ。また、検出に用いるフェムト秒光パルスをゲート光と呼ぶ。

複屈折結晶 (以降 EO 結晶と呼ぶ) の (110) 面にテラヘルツ電磁波とゲート光が入射する場合について、図 2.1 のような座標系を定義する。テラヘルツ電磁波、ゲート光の座標系を  $x'y'z'$  系 (伝播方向  $x'$ )、結晶の座標系を  $xyz$  系とし、 $z, z'$  軸を同一とする。面方位は (110) であるため、 $xyz$  系は、 $z$  軸中心に  $x'y'z'$  系を  $\pi/4$  回転させた関係になっている。ここで、テラヘルツ電場が誘起するポッケルス効果により、光学主軸は  $xyz$  系から新たな座標系  $XYZ$  系へ移り、主軸方向の屈折率も変化する。以下この変化を具体的に求めていく。

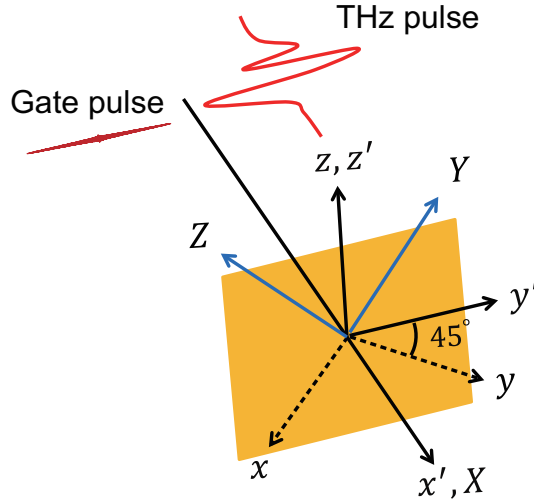


図 2.1: 各々の座標系。EO 結晶の主軸方向を  $xyz$  系、テラヘルツ電磁波とゲート光を  $x'y'z'$  系、テラヘルツ電場印加による新たな EO 結晶の主軸方向を  $XYZ$  系とする。実験ではテラヘルツ電磁波とゲート光は  $y'$  偏光となっている。

外部電場が印加され、ポッケルス効果が生じた媒質の屈折率楕円体は、

$$\left(\frac{1}{n_x^2 + n_1^2}\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2 + n_2^2}\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2 + n_3^2}\right)z^2 + \frac{1}{n_4^2}yz + \frac{1}{n_5^2}zx + \frac{1}{n_6^2}xy = 1 \quad (2.7)$$

と表すことができる。ここで、電気光学テンソル  $r_{ij}$  を

$$\frac{1}{n_i^2} = \sum_j^3 r_{ij} E_j \quad (2.8)$$

のように定義する。GaP, ZnTe のような閃亜鉛鉱 (Zinc-Blende) 構造の結晶の場合、電気光学テンソル  $r_{ij}$  は

$$r_{ij} = \begin{cases} r & \text{for } (i, j) = (4, 1), (5, 2), (6, 3) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.9)$$

と簡略される。 $r$  の値は、GaP が 0.88 pm/V, ZnTe が 4.04 pm/V である。  
これより、式 (2.7) は、

$$\begin{pmatrix} x & y & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{n^2} & rE_z & rE_y \\ rE_z & \frac{1}{n^2} & rE_x \\ rE_y & rE_x & \frac{1}{n^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = 1 \quad (2.10)$$

と表される。

テラヘルツ電場を  $x'y'z'$  系で、

$$\mathbf{E}' = \begin{pmatrix} 0 \\ -E\sin\phi \\ E\cos\phi \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

と表すと、屈折率楕円体の式 (2.10) を  $x'y'z'$  系に変換し、

$$\begin{pmatrix} x' & y' & z' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{n^2} + rE\cos\phi & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n^2} - rE\cos\phi & rE\sin\phi \\ 0 & rE\sin\phi & \frac{1}{n^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = 1 \quad (2.12)$$

が得られる。

この  $3 \times 3$  行列を対角化して、固有値は

$$\lambda_1 = \frac{1}{n^2} + rE\cos\phi \quad (2.13)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{n^2} + rE \frac{-\cos\phi + \sqrt{1 + 3\sin^2\phi}}{2} \equiv \frac{1}{n^2} + rE\alpha \quad (2.14)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{n^2} + rE \frac{\cos\phi + \sqrt{1 + 3\sin^2\phi}}{2} \equiv \frac{1}{n^2} - rE\beta \quad (2.15)$$

となり、固有ベクトルは

$$X = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$$Y = \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \sin^2\phi}} \begin{pmatrix} 0 \\ \alpha \\ \sin\phi \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\beta^2 + \sin^2\phi}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\beta \\ \sin\phi \end{pmatrix} \quad (2.18)$$



と求まる。

以上の計算より、テラヘルツ電磁波の座標系において式 (2.10) の屈折率楕円体は、対角化された新たな光学主軸  $XYZ$  系において、

$$n_X^2 = \frac{1}{\lambda_1} \sim n(1 - \frac{1}{2}n^2rE\cos\phi) \quad (2.19)$$

$$n_Y^2 = \frac{1}{\lambda_2} \sim n(1 - \frac{1}{2}n^2rE\alpha) \quad (2.20)$$

$$n_Z^2 = \frac{1}{\lambda_3} \sim n(1 - \frac{1}{2}n^2rE\beta) \quad (2.21)$$

のような屈折率を持つ。ただし、テラヘルツ電場強度は十分小さいとした。

テラヘルツ電場の偏光を  $y'$  軸方向とすると、

$$n_X = n \quad (2.22)$$

$$n_Y \sim n + \frac{1}{2}n^3rE \quad (2.23)$$

$$n_Z \sim n - \frac{1}{2}n^3rE \quad (2.24)$$

となり、 $Y, Z$  軸方向の屈折率に差が生じている。

この結果、ゲート光は EO 結晶の厚み  $d$  だけ進むとき、 $Y, Z$  成分の間に位相差

$$\Gamma = \frac{2\omega}{c}n^3rdE \quad (2.25)$$

が生じ、ゲート光の偏光状態が直線偏光から楕円偏光へ変化する。その楕円率は、結晶透過後のゲート光を  $\lambda/4$  波長板に通し、ウォラストンプリズムを用いて  $Y$  成分と  $Z$  成分を分けて、その差分強度を測ることで検出できる。これをバランス検出という。(テラヘルツ電場がないとき、ゲート光は直線偏光なので、 $\lambda/4$  波長板通過後は円偏光となり、差分強度は 0 となる。)

テラヘルツ電場強度が小さい場合、この差分強度 (バランス信号) はテラヘルツ電場の大きさに比例する。テラヘルツ電場がなく円偏光 (差分強度 0) の場合に片方の検出フォトダイオードに流れる電流を  $I$  とし、テラヘルツ電場によって変調された楕円偏光の  $Y, Z$  成分によるフォトダイオードの電流の差分を  $\Delta I$  とすると、

$$E = \frac{\lambda}{2\pi dn^3r} \frac{\Delta I}{I} \quad (2.26)$$

となる。これを用いて、EO 結晶に印加されたテラヘルツ電場が求められる。

ここで、式 (2.26) でのテラヘルツ電場  $E$  は、ゲート光が EO 結晶を透過している間に結晶中に印加されているテラヘルツ電場である。ゲート光はテラヘルツ電場よりもパルス時間幅が短いため、結晶に印加されているテラヘルツ電場の大きさはゲート光にとっては一定とみなされる。ここで、テラヘルツ波とゲート光の EO 結晶への入射のタイミングを変化させると、ゲート光が感じる電場はテラヘルツ電場の波形に対応して変化する。すなわち、ゲート光のテラヘルツ波に対

する遅延時間を変化させながら差分強度  $\Delta I$  を測定することで、テラヘルツ電場の時間波形を決定することができる。

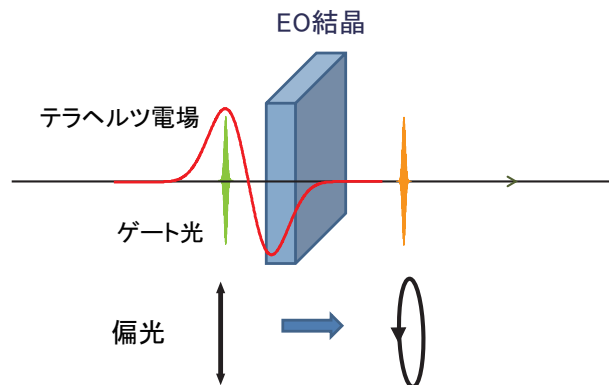


図 2.2: EO サンプリングの概念図

## 2.3 光学系

本節では、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の手法について記述する。

図 2.3(a) は、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の実空間イメージを表している。試料に励起光（ポンプ光）が入射して電子正孔系を生成した後、遅延時間  $\Delta t$  をおいてプローブのテラヘルツ波を試料に導き、透過したテラヘルツ波の波形から電子正孔系の情報を引き出す。図 2.3(b) は  $k$  空間でのイメージで、ここでは第 4 章の直接遷移型 GaAs の共鳴励起の場合を例示した。まず、近赤外領域のポンプ光（eV スケール）によりバンド間遷移が起き、 $1s$  励起子が生成される。この励起子の性質を観測するため、 $1s$ - $2p$  内部遷移をテラヘルツプローブにより検出する。

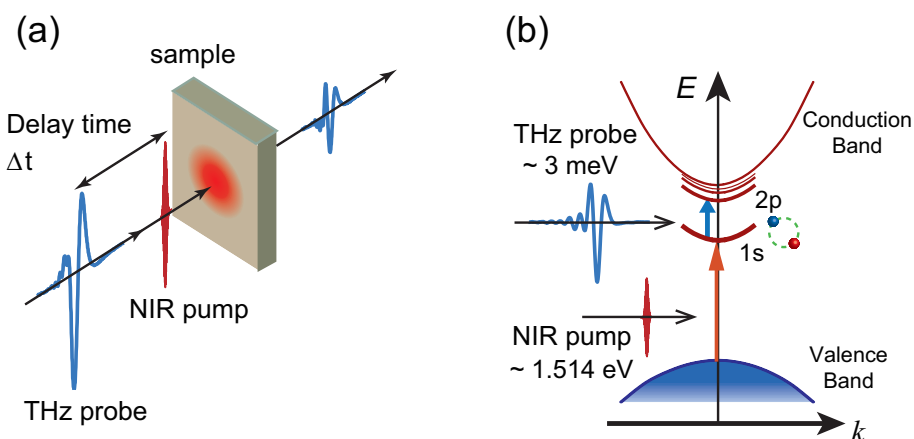


図 2.3: 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の概念図。(a):実空間配置イメージ。(b): $k$  空間でのイメージ。ここでは直接遷移型 GaAs の  $1s$  励起子を共鳴励起した場合のイメージを示している。

以下では、実際に本研究で用いた測定系について説明する。

レーザー光源は波長 800 nm、パルス幅  $\sim 30$  fs の超短パルスレーザーである。この光源は以下の段階を経て得られる。

1. レーザーダイオードを励起光として、利得媒質 Nd:YVO<sub>4</sub> 結晶から波長 1064 nm の CW レーザーを得る。さらに LBO 結晶により 2 倍波を取ることで波長 532 nm の出力を得る。(COHERENT 社 Verdi)
2. (1) を励起光源として、モードロック Ti:Sapphire レーザーにより、中心波長 800 nm、スペクトル幅  $\sim 80$  nm の広帯域フェムト秒パルスを生成する。繰り返し周波数は 80 MHz である。(COHERENT 社 Micra)
3. (2) をシード光として、チャープパルス増幅 (CPA) を用いた再生増幅により、中心波長 800 nm、パルス幅  $\sim 30$  fs、スペクトル幅  $\sim 70$  nm、繰り返し周波数 1 kHz、パルスエネルギー  $\sim 2.5$  mJ/pulse の特性を持つ出力を得る。(COHERENT 社 Legend)

上で述べた再生増幅器からの出力パルスを 3 つに分け、光励起パルス、プローブテラヘルツ波の発生、および EO 検出のゲート光に用いる。図 2.4 が測定光学系の構成図である。

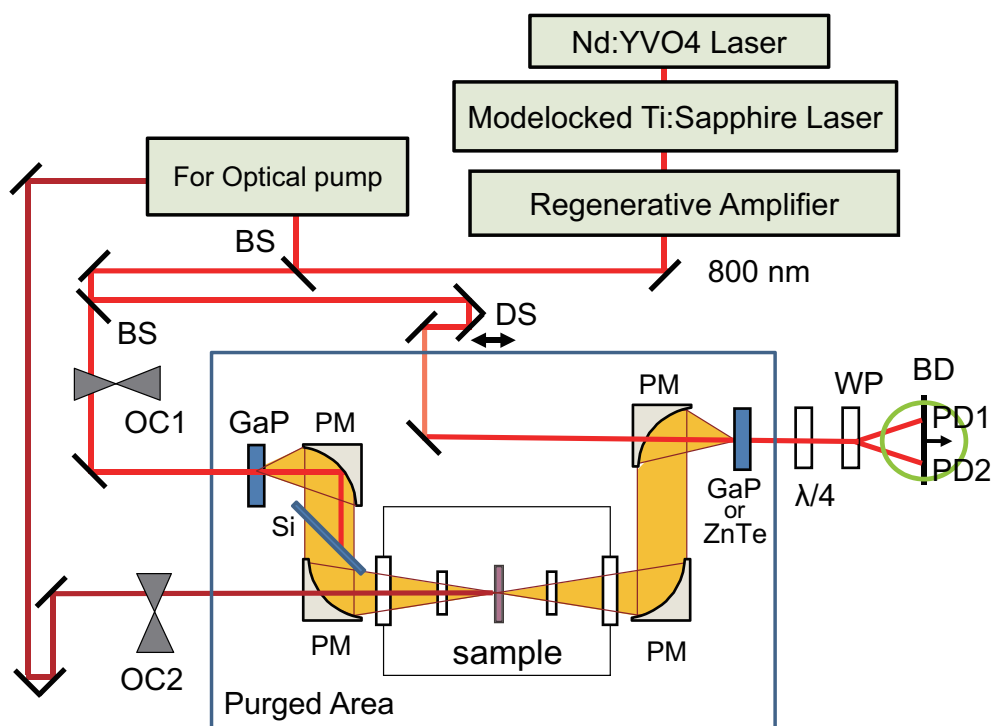


図 2.4: 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光測定的光学系

図中に示された光学機器の略語は以下のものを表す。

BS : ビームスプリッター

OC : 光学チョッパー

DS : ディレイステージ

テラヘルツ発生用のパルスの光路長を変化させることで、検出用 GaP 結晶でのテラヘルツパルスとゲート光パルスのタイミングをスイープする。

**PM** : 放物面鏡。口径は 2 インチで、試料前後の放物面鏡対の焦点距離は  $2f = 152.4 \text{ mm}$

$\lambda/4$  :  $\lambda/4$  波長板

**WP** : ウォラストンプリズム

**BD** : バランスディテクター (PD : フォトダイオード)

**Purged Area** : 水蒸気によるテラヘルツ波の吸収を防ぐため、テラヘルツ波が伝播する空間を箱で覆い、中を乾燥空気で置換する。

本研究では、光励起パルスとして再生増幅器の出力をそのまま用いるのではなく、望ましい励起条件を達成するために光の特性を変換する。例えば第 3 章の Ge においては光パラメトリック増幅器 (OPA) を用いて波長を変換し、また第 4 章の GaAs では 4f 光学系とスリットを用いて励起光のスペクトル幅を狭くする。詳細は各々の章で述べる。

テラヘルツ波の発生には GaP 結晶を用いた。発生したテラヘルツ波を 2 枚の放物面鏡で試料に絞り込み、透過したものを再び 2 枚の放物面鏡で光整流結晶に対して絞り込む。尚、図 2.4 では簡単のために略しているが、実際のテラヘルツ波発生まわりの正確な光学系は図 2.5 のようになっている。光源のビーム径が  $\sim 1 \text{ cm}$  程度と大きいため、GaP 結晶から発生するテラヘルツ波も同じビーム径をもつコリメートされた進行波であり、これを試料に絞り込むために図 2.5 の方式を用いた。本実験のように、高強度で、特に短パルスの光源を使う場合、結晶に対してに光を絞ると結晶が損傷してしまうため、このような方式を用いた。

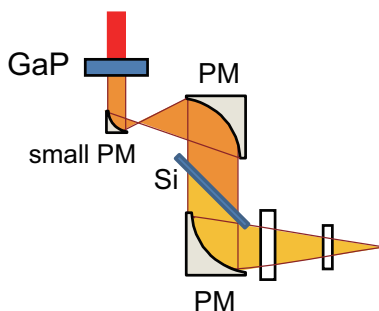


図 2.5: 小さい放物面鏡を用いた大口径ビームからのテラヘルツ波発生。Legend のビーム径は  $2 \text{ cm}$  程度であり、小さい放物面鏡は口径  $12.7 \text{ mm}$ 、焦点距離  $2f = 15 \text{ mm}$ 。

次に、光学チョッパーの役割について説明する。図 2.4 の OC1 を  $500\text{Hz}$ 、OC2 を  $250\text{Hz}$  で回転させ、チョッパーがない場合に  $1\text{kHz}$  で発生する各パルスを以下のような 4 つのパターンに分割する。

タイミング	1 ms	2 ms	3 ms	4 ms
ゲート光	有	有	有	有
プローブテラヘルツ電場	有	無	有	無
ポンプ光	有	無	無	無

表 2.1: 4 ms の間のゲート光によって観測される信号のプローブテラヘルツ電磁波、ポンプ光の有無

ゲート光の経路にチョッパーはないため、ゲート光は常にバランス検出され、1 kHz のバランス信号が取れる。そのバランス信号は表 2.1 の 4 つのパターンに分類される。このうち、3 ms の信号から 4 ms の信号を引き算すれば、光励起されていない試料を透過したテラヘルツ電場の情報を得ることができる。テラヘルツ電場が有る場合の信号からない場合の信号を差し引いているので、テラヘルツ電場による信号の変化のみを抽出し、余分なオフセットや 1 kHz より遅いノイズ成分は除去される (例を 2.6 に示す)。さらに、1 ms から 2 ms を引き算すれば、ポンプ光により励起された試料を透過したテラヘルツ電場の信号が得られる。纏めると、1 ms - 2ms の差分信号から光励起された場合の波形、3 ms - 4 ms の差分信号から光励起されていない場合の波形が得られる。

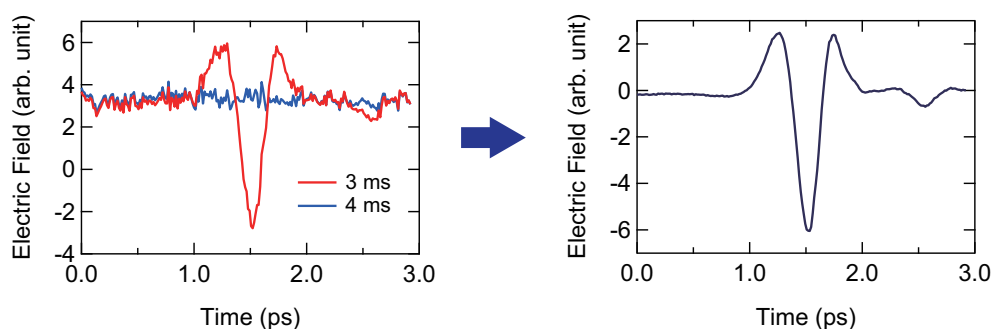


図 2.6: 文中説明の 3 ms, 4 ms のタイミングでの信号 (左) と、その引き算により得られるテラヘルツの電場波形 (右) の例。

以上述べた光学系で得られたテラヘルツ電場パルスの時間波形とパワースペクトルの一例を図 (2.7) に示す。スペクトル帯域は 2 - 10 meV 程度であり、この領域の複素誘電率スペクトルを議論していく。

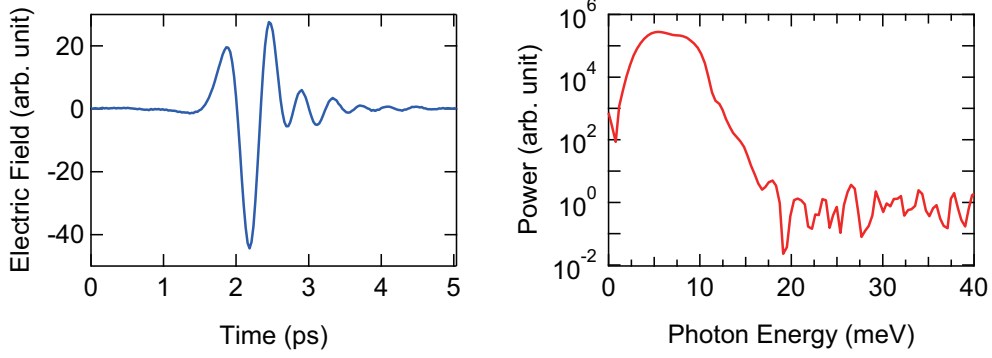


図 2.7: 図 2.4 の光学系で得られたテラヘルツ電場の時間波形 (左) とパワースペクトル (右)

## 2.4 複素誘電率の解析

光ポンプ-テラヘルツプローブ分光により得られたテラヘルツ電磁波の波形から、励起光照射後の電子正孔系の複素誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  を求める手法について述べる。

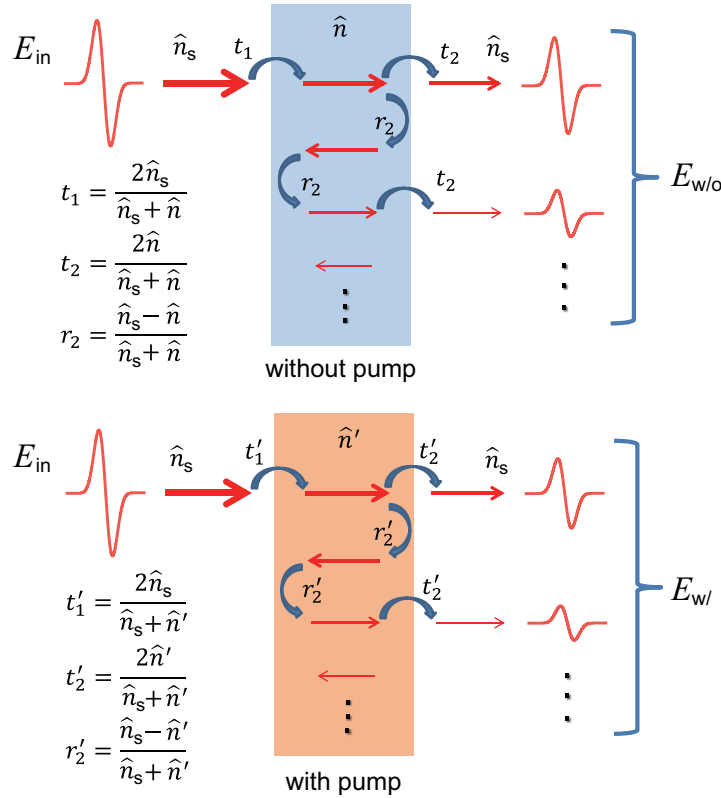


図 2.8: プローブテラヘルツ電場のサンプル内への入射・多重反射と透過の模式図

試料に入射したテラヘルツ電場  $E_{\text{in}}$  は、試料界面で多重反射を起こして透過する。図 2.8 のように、励起光を照射しない場合の試料の複素屈折率を  $\hat{n}$ 、光励起を照射した場合の複素屈折率を  $\hat{n}'$  とし、試料外部の屈折率を  $\hat{n}_s$  とする。外部から試料内部への振幅透過率を  $t_1$ 、試料内部から外部

への振幅透過率を  $t_2$ 、試料内での振幅反射率を  $r_2$  とする。試料の厚さを  $d$  とすると、励起光がない場合の透過電場  $E_{w/o}$  は、

$$\begin{aligned}
 E_{w/o}(\omega) &= t_1 e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} t_2 + t_1 e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} r_2 e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} r_2 e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} t_2 + \dots \\
 &= t_1 e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} t_2 \sum_{m=0}^{\infty} \left( r_2^2 e^{i \frac{2\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} \right)^m \\
 &= \frac{4\hat{n}(\omega)\hat{n}_s}{(\hat{n}(\omega) + \hat{n}_s)^2} e^{i \frac{\hat{n}(\omega)\omega d}{c}} \frac{1}{1 - \frac{(\hat{n}_s - \hat{n}(\omega))^2}{(\hat{n}_s + \hat{n}(\omega))^2} e^{i \frac{2\hat{n}(\omega)\omega d}{c}}}
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

となる。光励起状態の透過電場も同様に表され、光励起による複素透過率の変化（＝光励起された電子正孔系の複素透過率） $\hat{t}(\omega)$  は、

$$\begin{aligned}
 \hat{t}(\omega) &= \frac{E_w(\omega)}{E_{w/o}(\omega)} \\
 &= \frac{\hat{n}'(\omega)}{\hat{n}(\omega)} \cdot \frac{(\hat{n}(\omega) + \hat{n}_s)^2}{(\hat{n}'(\omega) + \hat{n}_s)^2} e^{i \frac{(\hat{n}'(\omega) - \hat{n}(\omega))\omega d}{c}} \frac{1 - \frac{(\hat{n}_s - \hat{n}(\omega))^2}{(\hat{n}_s + \hat{n}(\omega))^2} e^{i \frac{2\hat{n}(\omega)\omega d}{c}}}{1 - \frac{(\hat{n}_s - \hat{n}'(\omega))^2}{(\hat{n}_s + \hat{n}'(\omega))^2} e^{i \frac{2\hat{n}'(\omega)\omega d}{c}}}
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

と表される。よって、複素透過率  $\hat{t}(\omega)$  を実験から決定し、(2.28) を数値的に解くことで、原理的には電子正孔系の複素屈折率を決定できる。さらに、以下の単純な変換により複素誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$ 、複素伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$  が導出される (SI 単位系での表現)。

$$\Delta\epsilon(\omega) = n^2(\omega) \tag{2.29}$$

$$\Delta\sigma(\omega) = -i\omega\epsilon_0(\Delta\epsilon(\omega) - \epsilon_b) \tag{2.30}$$

$$\tag{2.31}$$

しかし、試料界面での反射パルスの振幅が大きく、その多重パルスの重ね合わせで基本波（第一透過パルス）の形が著しく変化する場合、式 (2.28) を用いた数値解析で完全に透過電場の干渉効果を再現することは困難である。例えば、試料の厚さ  $d$  がプローブ領域内で不均一だった場合、試料の各点での多重反射が異なる干渉効果を与える。これを単純に式 (2.28) を用いて解析すると、得られた誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルに厚さ不均一性に由来した干渉が残ってしまう（スペクトルが波打つ）。

特に、第3章で扱うバルク Ge については、比較的高い屈折率  $n = 3.95$  を持つため、屈折率  $n = 1$  の空気との界面での反射率が大きい。多重反射による第2パルスの振幅を与える  $(r_2)^2$  は 0.36 にもなる。それに加えて、試料の厚さが 80  $\mu\text{m}$  とテラヘルツ波の波長と同程度であり、試料内のパルスの多重反射による干渉で透過波形が著しく変化してしまう。この問題を解決するため、Ge の測定においては、試料を表面からバルク SiC、裏面からバルク Si で挟み込んだ。Si, SiC 基板は 500  $\mu\text{m}$  程度の厚いものを用いており、これらからの多重反射パルスは時間的に離れているため、容易

に分離できる。またどちらも波長 1450 nm の励起光に対しては透明である。Si は  $n = 3.42$  と、Ge に近い屈折率を持つため、Si-Ge 界面での反射振幅は非常に小さくなる。励起光を照射する側である試料表面で接触する媒質は可視光に対して透明な材質を用いる必要があるため、屈折率  $n \sim 2.7$  の SiC の基板を用いた（厳密には波長 1450 nm の励起光に対して透明であればよいが、試料が目で見えないと測定の調整が難しい）。尚、挟み込み方は単純に Si, 試料, SiC の順に重ねてサンプルホルダに固定し、SiC 側から試料を見込む側に見えるニュートンリングがなるべく均一に消えるようにネジを締めるだけである。これにより、 $(r_2)^2$  の値は 0.013 程度にまで小さくなり、多重反射による干渉効果の影響を小さくすることができた。そこでは、多重反射を考慮せず、式 (2.27) において基本波に対応する第一項のみを考慮する解析で十分妥当なスペクトルが得られた。

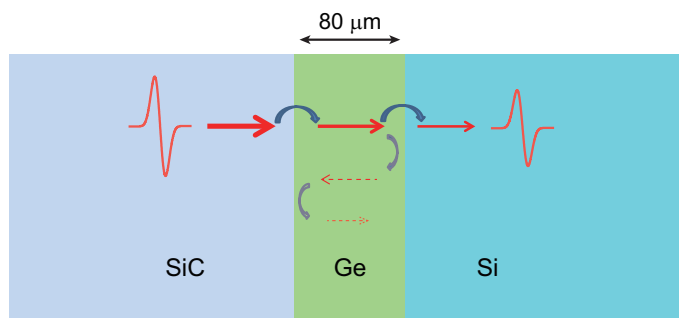


図 2.9: SiC 基板, Ge (試料), Si 基板の配置でのテラヘルツ分光。

一方、第 4 章で扱う GaAs の測定では、数値計算をせず、近似を用いて解析的に複素誘電率を決定した。この計算は Kaindl らによる解析 [49] を参考にしている。

試料特性の詳細は第 4 章で述べるが、本研究で用いるバルク GaAs は厚さ 1 μm の薄いエピタキシャル層であり、その両面を厚さ 1.7 μm の  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層に挟まれている。光励起により、GaAs 層のみにキャリアが励起され、これをテラヘルツ分光で調べるのが本研究の目的である。しかし、プローブテラヘルツ電場は、外部（空気）から入射し、 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層, GaAs 層,  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層の 3 層を透過し、また外部へと出ていく。この際、各々の界面で反射も起こるため、この試料構造を反映した解析を行わなければ正しい誘電率スペクトルは得られない。

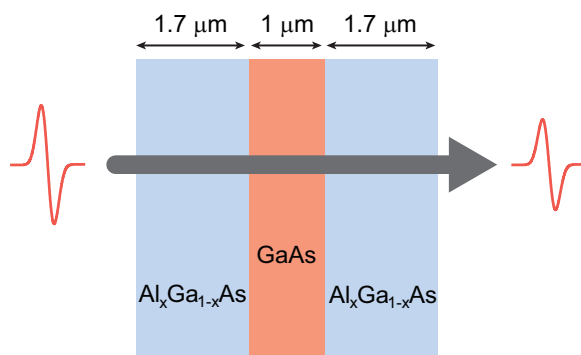


図 2.10: GaAs のテラヘルツ分光。



以下では、3層膜中の電場の伝播を転送行列を用いて表現する [57]。図 2.11 のように、試料に入射する電場を  $E_0$  とし、多層構造での伝播を考える。各界面の左での電場を  $E$ 、右での電場を  $E'$  と表記し、右へ進行する電場を  $E^+$ 、左へ進行する電場を  $E^-$  で表す。例えば、 $m-1$  番目から  $m$  番目の層に向かって入射する電場を  $E_{m-1}^+$ 、その界面で反射する電場を  $E_{m-1}^-$  とし、 $m$  番目の層に透過する電場を  $E_m^+$ 、逆に  $m$  から  $m-1$  番目の層へ向かって進行する電場を  $E_{m-1}^-$  とする。

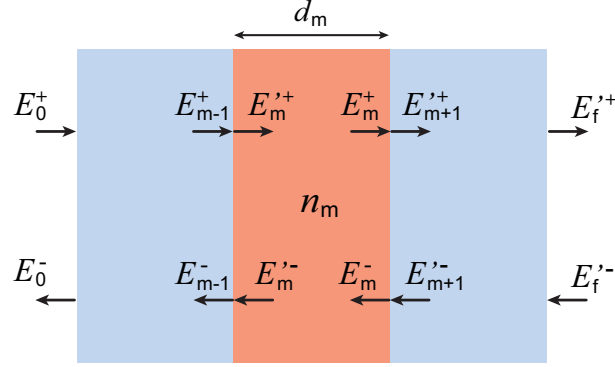


図 2.11: 行列表現における透過・反射電場の定義。

$m-1$  から  $m$  番目の層への入射に関して、振幅透過率・反射率（複素量）は

$$t_{m-1,m} = \frac{2n_{m-1}}{n_{m-1} + n_m} \quad (2.32)$$

$$r_{m-1,m} = \frac{n_m - n_{m-1}}{n_m + n_{m-1}} \quad (2.33)$$

のように書ける。定常的な連続波の伝播を考えると、 $m-1$ ,  $m$  層の界面での透過、反射電場の関係は、

$$E_m'^+ = t_{m-1,m} E_{m-1}^+ + r_{m,m-1} E_m'^- \quad (2.34)$$

$$E_{m-1}^- = t_{m,m-1} E_m'^- + r_{m-1,m} E_{m-1}^+ \quad (2.35)$$

式 (2.31), (2.32) を変形し、(2.29), (2.30) の表式を用いて整理すると、各電場成分は次のような簡単な関係で書ける。 $(t_{m,m-1}, r_{m,m-1})$  を消去し、係数として  $t_{m-1,m}, r_{m-1,m}$  のみが現れている。

$$\begin{pmatrix} E_{m-1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{pmatrix} = I_{m-1,m} \begin{pmatrix} E_m'^+ \\ E_m'^- \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

$$I_{m-1,m} = \frac{1}{t_{m-1,m}} \begin{pmatrix} 1 & r_{m-1,m} \\ r_{m-1,m} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

また、各々の層の中を伝播する際に獲得する位相を考えると、

$$\begin{pmatrix} E_m'^+ \\ E_m'^- \end{pmatrix} = P_m \begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$P_m = \begin{pmatrix} e^{-ikn_md_m} & 0 \\ 0 & e^{ikn_md_m} \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

以上を用いて、入射電場 ( $E_0^+$ ,  $E_0^-$ ) と最終的な透過電場 ( $E_f^+$ ,  $E_f^-$ ) は以下の関係で与えられる。

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = I_{0,1} P_1 I_{1,2} P_2 I_{2,3} P_3 I_{2,3} \begin{pmatrix} E_f'^+ \\ E_f'^- \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} E_f'^+ \\ E_f'^- \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

$$T = I_{0,1} P_1 I_{1,2} P_2 I_{2,3} P_3 I_{2,3} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

実験に用いるプローブテラヘルツ波のようなパルス電場も、単色連続波の重ね合わせと考えればその応答は式 (2.40) で表せる。最終的に試料を透過して進行する電場を検出する。検出点を無限遠とし、反射電場  $E_f^- = 0$  とすると、複素振幅透過率  $t$  は次のように表される。

$$t = \frac{E_f'^+}{E_0^+} = \frac{1}{T_{11}} \quad (2.42)$$

この表式を用いると、光励起により GaAs 層の誘電率が変化したとき、それが試料全体としての透過率にどう影響するかを計算できる。例えば、GaAs 層にドルーデ型の誘電率を加えることによって生じるテラヘルツ領域の透過率変化を計算したものが図 2.12(a) の実線である。基本的には自由キャリアの吸収によって低エネルギー側の透過率が下がっており、透過率変化  $\Delta T/T$  が負になっている。一方で GaAs 層の光学距離も変化するため、試料全体としての多重反射による干渉条件が変わる影響で、高エネルギー側では  $\Delta T/T$  が正になる領域も出てきている。図 2.12(a) には GaAs 層に電子正孔プラズマを励起したときの実験データもプロットしており、ドルーデモデルのパラメータを適当に設定すれば、実験結果をよく再現できることが分かる。

ここまでは近似を用いずに透過率を計算したが、式 (2.40), (2.42) は表式が少々煩雑である。そこで、試料が光学的に薄いことに着目し近似を行う。

試料各層の厚みはプローブテラヘルツ電場の波長  $\sim 300 \mu\text{m}$  に対してずっと小さいため、各層内を伝播する間の位相シフトは非常に小さい ( $kn_md_m \ll 1$ )。これを用いて近似を行うと、最終的に試料全体の複素透過率  $t(\omega)$  と GaAs 層の複素誘電率  $\epsilon(\omega)$  は以下の関係式で表される。

$$t(\omega) = \frac{2}{2 - \epsilon(\omega)A + B} \quad (2.43)$$

$$A = i\frac{\omega}{c}d_M(1 - i\frac{\omega}{c}2d_L) \quad (2.44)$$

$$B = -i\frac{\omega}{c}(d_M + 2d_L(1 + n_L^2)) \quad (2.45)$$

但し、 $d_M = 1.0 \mu\text{m}$ ,  $n_M = 3.57$  は GaAs 層、 $d_L = 1.7 \mu\text{m}$ ,  $n_L = 3.50$  は  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層の厚さと屈折率である。これより、光励起による複素誘電率の変化、すなわち電子正孔系の複素誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  は次式により求めることができる。

$$\Delta\epsilon(\omega) = \frac{E_{w/}(\omega) - E_{w/o}(\omega)}{E_{w/}(\omega)} \left( \frac{2+B}{A} - n_M^2 \right) \quad (2.46)$$

以下では式 (2.46) の妥当性を確認する。

同じドルーデモデルの複素誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  から出発して、式 (2.46) を用いて計算した透過率変化と、式 (2.42) を用いて計算したものとを比べたものを図 2.12(a)-(d) に示す。図 2.12(a), (c), (d) を見ると、本実験で扱うテラヘルツ領域 (2 - 10 meV) では、両者にほとんど違いはなく、式 (2.46) で用いた近似は妥当であることが確認できる。一方、図 2.12(b) を見ると、50 meV 程度の高エネルギー領域では両者の振る舞いに僅かな違いが生じており、これは波長の短くなる高エネルギー側では試料厚さが波長と同程度になるために、上の近似が破綻し始めていることを表している。

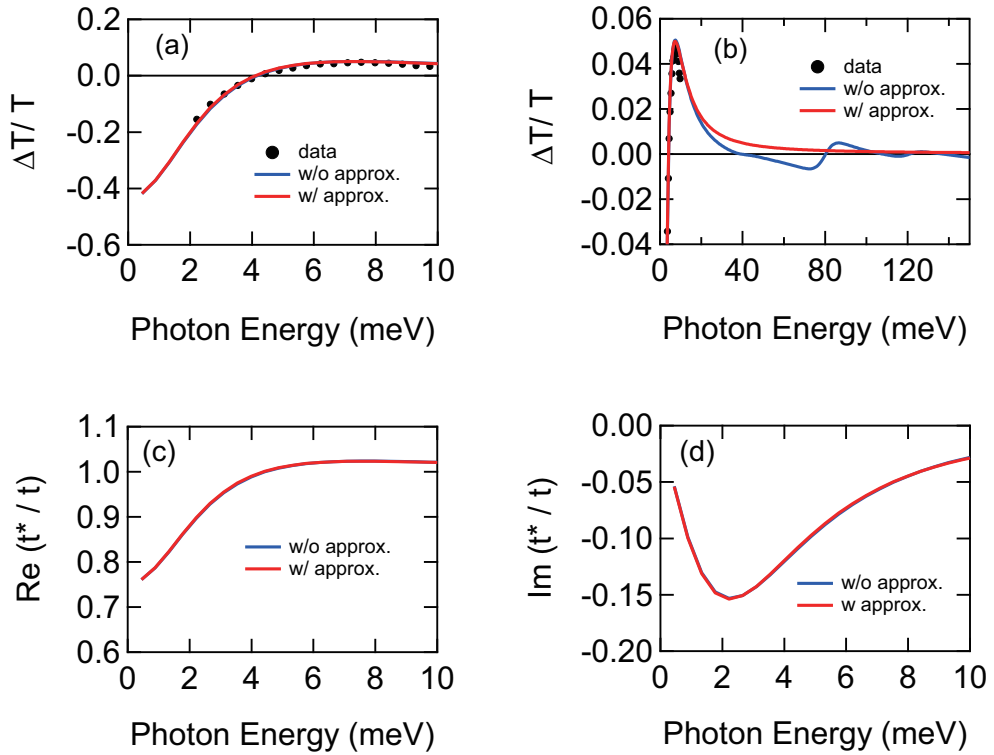


図 2.12: 試料が光学的に薄いことによる近似式 (2.46) を用いて計算したものを赤実線、近似を用いない式 (2.42) による計算を青実線で表している。(a), (b): 強度透過率変化。実験データの一部も点で示している。(c), (d): 複素透過率変化の実部と虚部。

### 第3章 準熱平衡における励起子モット転移 -間接遷移型半導体 Ge-

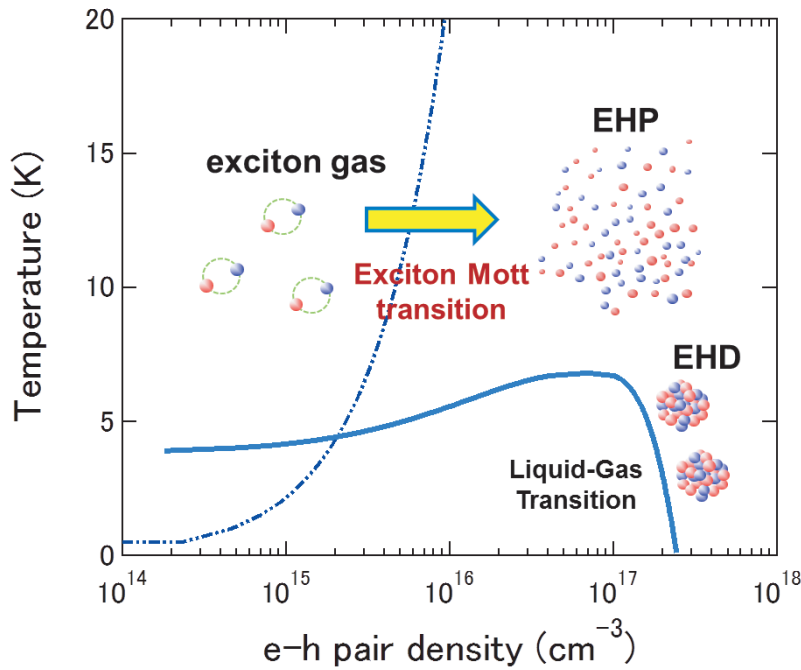


図 3.1: 準熱平衡における Ge 電子正孔系の相図

本章では、準熱平衡状態における励起子モット転移の性質を議論する。試料は間接遷移型半導体であるバルク Ge を用いる。

Ge は比較的大きな背景誘電率  $\epsilon_b = 15.6$  を持つ典型的な間接遷移型半導体であり、光励起されたキャリアはマイクロ秒スケールの長い寿命を持つ [10] (Ge の励起子の寿命に関しては  $2 \mu s$  から  $30 \mu s$  程度の値が報告されている)。この長い寿命内に電子正孔系は格子系との準熱平衡に到達するため、光励起後十分に長い遅延時間において系をプローブすれば、電子正孔系の準熱平衡状態における振る舞いを観測できる。

図 3.1 に Ge における電子正孔系の相図を示す。点破線は Ge の背景誘電率  $\epsilon_b = 15.6$ 、励起子ボーア半径  $a_B = 106 \text{ \AA}$  を用いてデバイ-ヒュッケル近似の遮蔽により計算されたモット密度  $n_{DH}$  である。相図の低密度-励起子領域から高密度-電子正孔プラズマ領域への移り変わり、モット密度近傍での電子正孔相関の性質を調べることが本実験の目的である。

Ge のように多数バレー構造をもつ間接遷移型半導体の場合、電子正孔系は低温で気相液相転移

### 3.1 実験系

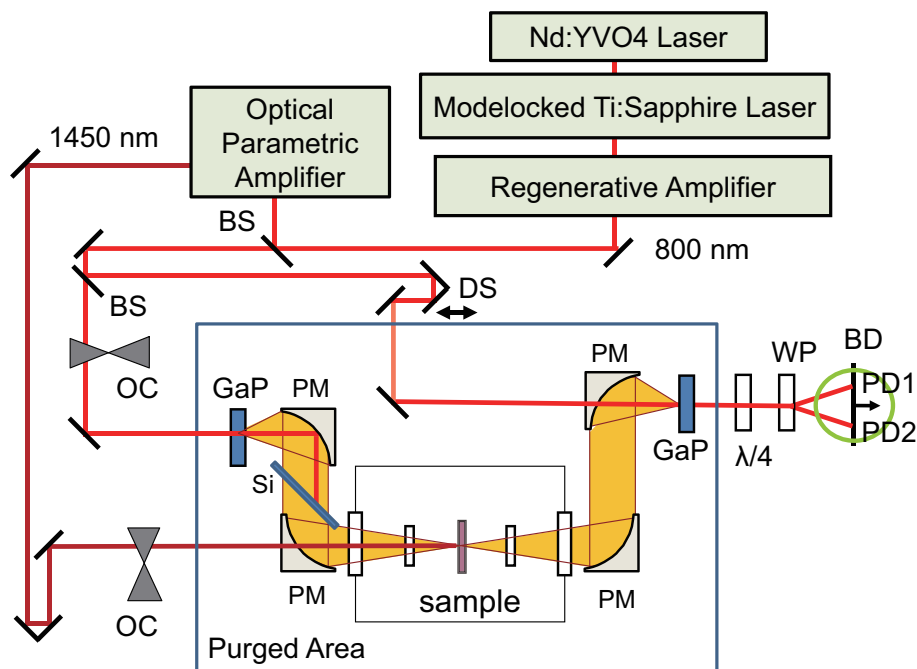


図 3.2: 中赤外光ポンプ-テラヘルツプローブ分光測定的光学系

本実験で用いた Ge 結晶は Czochralski 法で成長した市販 (MTI Corporation) の非ドーパ (n-type) 単結晶である。室温での抵抗率は 53.3-57.9  $\Omega\text{cm}$ , ドーパント濃度は  $10^{14}\text{ cm}^{-3}$  以下で、面方位は (100) である。また、後述する一様励起のために、厚さは 85  $\mu\text{m}$  に機械研磨した。

図 3.2 に本章における実験の光学系の概念図を示す。再生増幅器の出力パルス（中心波長 800 nm, 時間幅 25 fs）を 3 つに分け、それぞれテラヘルツプローブパルス発生、検出、および光励起に用いる。Ge の低温における直接遷移のギャップエネルギーは  $\sim 1380$  nm ( $\sim 900$  meV) に存在するため、800 nm の光をそのまま励起に用いると、直接遷移による高い吸収係数のために光励起キャリアが試料の表面近傍  $\sim 1$   $\mu$ m に集中し、試料奥行方向に大きな密度勾配ができてしまう。これを

避けるため、光励起には、光パラメトリック増幅器（OPA）を用いて波長を 1450 nm (855 meV) に変換したものを用いた。この波長は直接遷移ギャップには届かないが、間接ギャップエネルギー  $\sim 1670$  nm (744 meV) より大きい。この波長に対する低温 ( $\sim 20$  K) での侵入長は  $\sim 300$   $\mu\text{m}$ [58] であり、試料の厚さ 85  $\mu\text{m}$  より十分長いため、試料に一樣に電子正孔を励起することができる。

ポンプ-プローブ遅延時間は 8.5 ns に固定して測定を行った。この遅延時間においては、試料温度 4.0 K で電子正孔液滴 (EHD) の形成が確認された。EHD のサイズ ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) はテラヘルツ波 (波長  $\sim 100\mu\text{m}$  のスケール) に対して十分小さいため、EHD はテラヘルツ波に対して金属的な微粒子のように振る舞う。その結果、EHD によるテラヘルツ波のレイリー散乱が起こり、 $\Delta\sigma(\omega)$  では 7 meV 付近を中心としたブロードなピークが観測された (図 3.3)。この結果は、電子正孔系の温度が気相液相転移の臨界温度  $T_C = 6.5$  K 以下に冷却されたことを意味しており (図 3.1 参照)、したがってこの遅延時間において電子正孔温度と格子温度との差は大きくても 2.5 K 以下であると見積もられる。これより、電子正孔系はほぼ準熱平衡に達したと見なす。

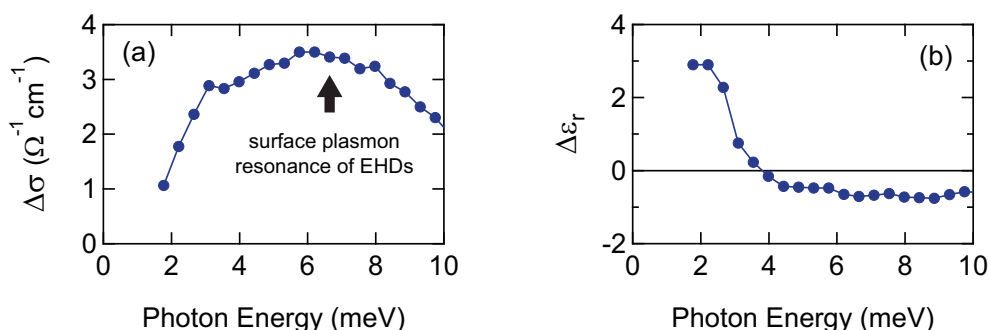


図 3.3: 4 K における伝導率実部 (a)、誘電率実部 (b)。光励起強度は、8 K において  $\sim 7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度の密度を与える強度。

## 3.2 実験結果

### 3.2.1 伝導度・誘電率スペクトル 密度依存性

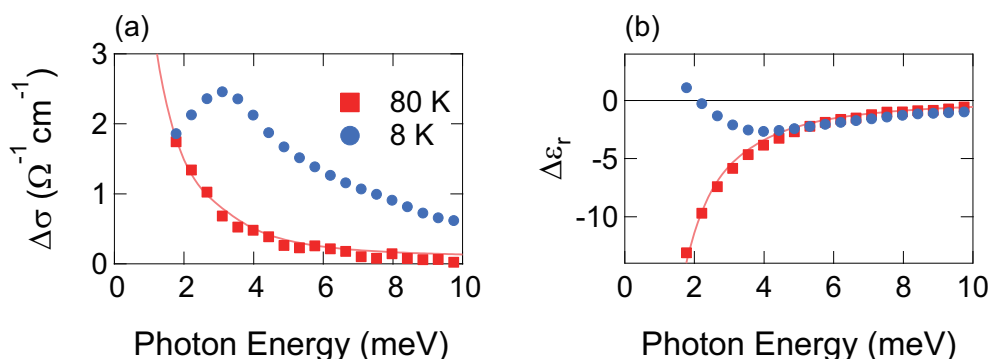


図 3.4: 80 K および 8 K における伝導率実部 (a)、誘電率実部 (b)。密度は  $\sim 3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  で、実線はドルーデモデルによるフィッティング。

図 3.4 は格子温度 80 K（高温）および 8 K（低温）における電子正孔系の光学伝導度実部  $\Delta\sigma(\omega)$ 、誘電率実部  $\Delta\epsilon(\omega)$  である。励起密度はほぼ同一で、低密度領域  $\sim 3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  である。

励起子の束縛エネルギー  $E_b = 4.2 \text{ meV} \sim 50 \text{ K}$  よりも高温の 80 K においては、 $\Delta\sigma(\omega), \Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルはともに単調な形状をしており、ドルーデモデルでよく再現される。これは系が電子正孔プラズマ状態であることを示している。一方、温度を 8 K まで冷却すると、 $\Delta\sigma(\omega)$  には 3 meV 付近にピーク構造が現れ、 $\Delta\epsilon(\omega)$  にもローレンツ型の分散構造が現れる。この 3 meV のピークは Ge 励起子の  $1s$ - $2p$  内部遷移の共鳴に対応しており、励起子が形成されていることを示している。

これらのスペクトルを定量的に議論するため、電子正孔系の複素誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  を以下のドルーデ-ローレンツモデルを用いて解析する。（ここでは SI 単位系を用いている。）

$$\Delta\epsilon(\omega) = \epsilon_b + \Delta\epsilon_D(\omega) + \Delta\epsilon_{ex}(\omega) + \Delta\epsilon_{lh-hh}(\omega) \quad (3.1)$$

$$\Delta\epsilon_D(\omega) = -\frac{e^2 n_D}{\epsilon_0 \mu} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} \quad (3.2)$$

$$\Delta\epsilon_{ex}(\omega) = -\frac{e^2 n_{ex}}{\epsilon_0 \mu} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_{ex}^2 + i\omega\gamma_{ex}} \quad (3.3)$$

$$\Delta\epsilon_{lh-hh}(\omega) = -\frac{e^2 n_{total}}{\epsilon_0 \mu} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_{lh-hh}^2 + i\omega\gamma_{lh-hh}} \quad (3.4)$$

ここで、 $\epsilon_b = 15.6$ 、 $\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1} = 0.078m_0$ 、 $n_{total} = n_D + n_{ex}$  である。

上式で、第二項  $\Delta\epsilon_D$  は電子正孔プラズマによるドルーデ型の寄与、第三項  $\Delta\epsilon_{ex}$  は励起子内部遷移によるローレンツ型の寄与を表している。第四項  $\Delta\epsilon_{lh-hh}$  は価電子帯間遷移、すなわち軽い正孔から重い正孔への遷移による寄与を近似的にローレンツ型で代表させたものである。この近似の妥当性については [59, 60] に記載しており、ここでは省略する。

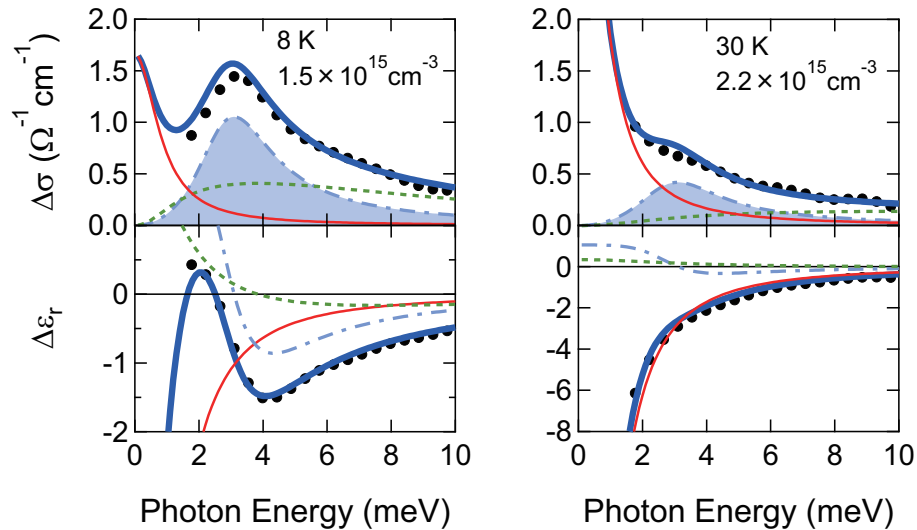


図 3.5: フィッティングによる成分分解の例（左が 8 K、右が 30 K）。赤実線が電子正孔プラズマによるドルーデ型、青点破線が励起子によるローレンツ型、緑破線が lh-hh 遷移の寄与を表す。

図 3.5 に上述の誘電関数を用いて実験で得られたスペクトルをフィッティングした例を示す。このフィッティングにより、励起子/電子正孔プラズマのそれぞれの密度を決定することができる。

以上を踏まえて、ここから励起子モット転移の性質を調べていく。

図 3.6 は温度 8 K における  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルの密度依存性を示している。実線は上述の誘電関数によるフィッティング曲線である。低密度領域では、励起子  $1s$ - $2p$  遷移の共鳴（図中の逆三角形）が 3 meV 付近に明確に現れているが、密度を上げていくとこの構造は不明瞭になり、高密度側では電子正孔プラズマによるドルーデ型のスペクトルに近づいていく。

ここで一連のスペクトル変化について以下の性質が確認された。

(1) スペクトルの変化は連続的であり、励起子から電子正孔プラズマへの移り変わりがクロスオーバーであることを表している。

(2)  $1s$ - $2p$  遷移共鳴のエネルギーはモット転移の過程においてほとんどその変化していない（モット密度付近の高密度領域において密度増加に伴うエネルギーのシフトは観測されない）。これについては次項で議論する。

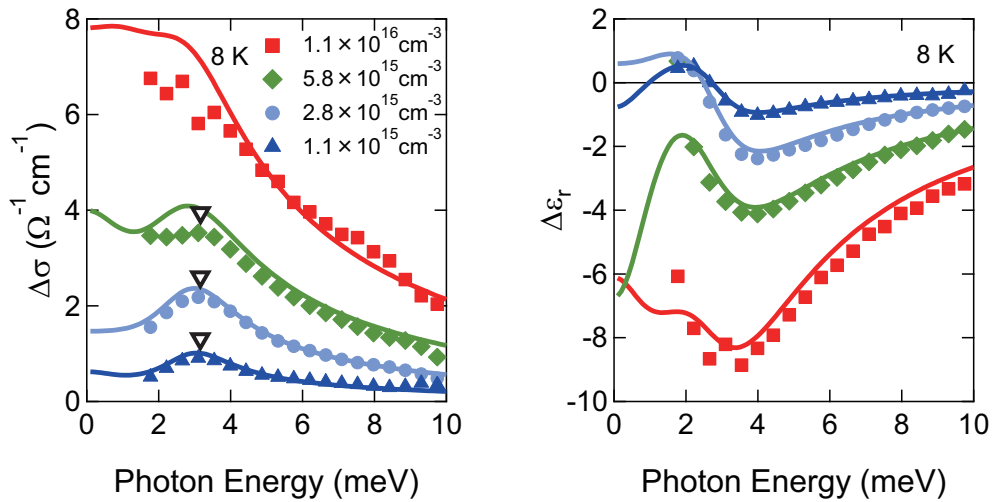


図 3.6: 8 K における  $\Delta\sigma(\omega)$  (左) および  $\Delta\epsilon(\omega)$  (右) スペクトルの密度依存性。実線はドルーデ-ローレンツモデルによるフィッティング。



## 3.2.2 励起子イオン化率

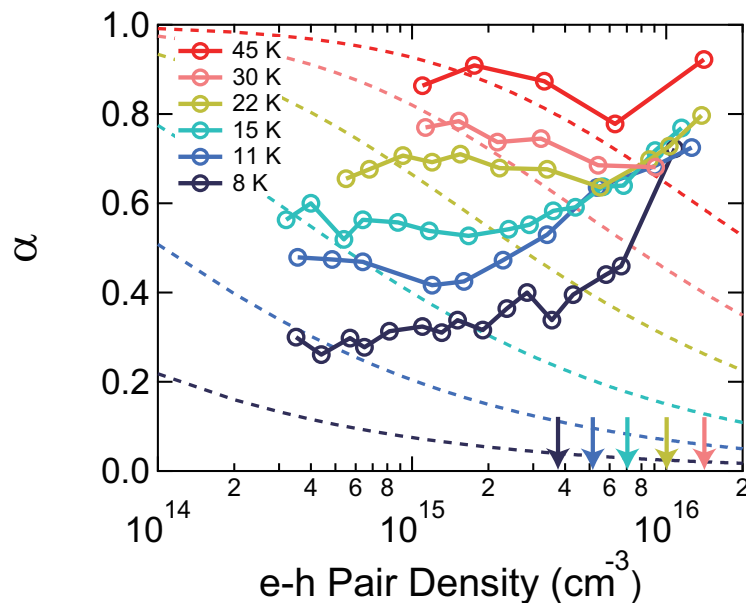


図 3.7: 各温度における励起子イオン化率の密度依存性。破線は式 (3.5) による計算値、矢印は各温度における  $n_{DH}$  を表す。

熱平衡においては、励起子と電子正孔プラズマの競合によって系の性質が決まり、従ってモット転移の定量的な記述においては励起子のイオン化率が本質的な量である。そこで、フィッティングにより得られた各成分の密度  $n_D$ 、 $n_{ex}$  から、励起子のイオン化率  $\alpha = n_D/n_{total}$  を求め、その振る舞いを議論する。

図 3.7 はイオン化率  $\alpha$  の密度依存性を各温度についてプロットしたものである。図中下部の矢印は各温度におけるデバイ-ヒュッケル遮蔽型モット密度  $n_{DH}$  (式 1.26) を表している。 $n_{DH}$  を超えた高密度領域では、どの温度でもイオン化率  $\alpha$  は密度とともに増大し 1 に近づいている。特に 8 K では、 $\alpha$  は  $n_{total} \sim 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  付近で大きく増大しており、この密度はモットの判定基準  $n_C^{1/3} a_B = 0.26$  により計算される臨界密度  $n_C \sim 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  とも近い値となっている [32]。

一方、 $n_{DH}$  より低密度側では、密度低下による  $\alpha$  の減少は見られず、寧ろ平坦・或いは僅かに増大する傾向にある。この振る舞いはエントロピーの効果を考えると理解できる。

まず、低密度領域のイオン化率  $\alpha$  をエントロピー効果に照らして考察する。

励起子と電子正孔プラズマの熱平衡を 2 粒子分子のイオン化および再結合過程として古典的に扱う（各種粒子についてボルツマン分布を用いる）と、イオン化率  $\alpha$  は質量作用の法則に従う。このとき、 $\alpha$  は Saha の方程式を用いて以下のように表せる。（導出については、例えば [61] 等を参照されたい。）

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{n_{\text{total}}\lambda_T^3} \exp\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi\mu_d k_B T}} \quad (3.6)$$

ここで、 $E_b = 4.2 \text{ meV}$  は励起子のイオン化エネルギー、 $\mu_d = m_{\text{de}}m_{\text{dh}}/m_{\text{dex}}$  である。 $\lambda_T$  は励起子の換算質量を用いた熱的ド・ブroy波長の形をしており、状態密度質量として  $m_{\text{de}} = 0.22m_0$ ,  $m_{\text{dh}} = 0.36m_0$ ,  $m_{\text{dex}} = 0.60m_0$  を用いた。

これにより計算された  $\alpha$  は図 3.7 中に破線で描かれており、密度増加とともに  $\alpha$  は単調に減少していることが分かる。これは直観的には励起子のイオン化と再結合の競合の結果として理解できる。励起子の熱的なイオン化レートは  $n_{\text{ex}}$  に比例する一方、再形成レートは  $n_e n_h = n_D^2$  に比例すると考えられるため、高密度になるほど再形成レートが勝り、 $\alpha$  は減少する。

15 K 以上の温度では、低密度極限での  $\alpha$  の実験値は式 (3.5) による計算値に近く、系が古典領域にあることを示唆している。密度増加に伴い  $\alpha$  の値は式 (3.5) の曲線からずれてより大きな値を取るが、このずれは低温ほど顕著になる（より低い密度からずれ始める）。この振る舞いは (1) 電子正孔相関の変化と、(2) 統計性の変化により理解できる。

(1) クーロン引力の遮蔽効果は低温ほど大きくなるため、モット密度は低温ほど低密度化する ( $n_{\text{DH}}$  は温度に比例している)。このため、励起子のイオン化は低温になるほどより低密度から始まる。

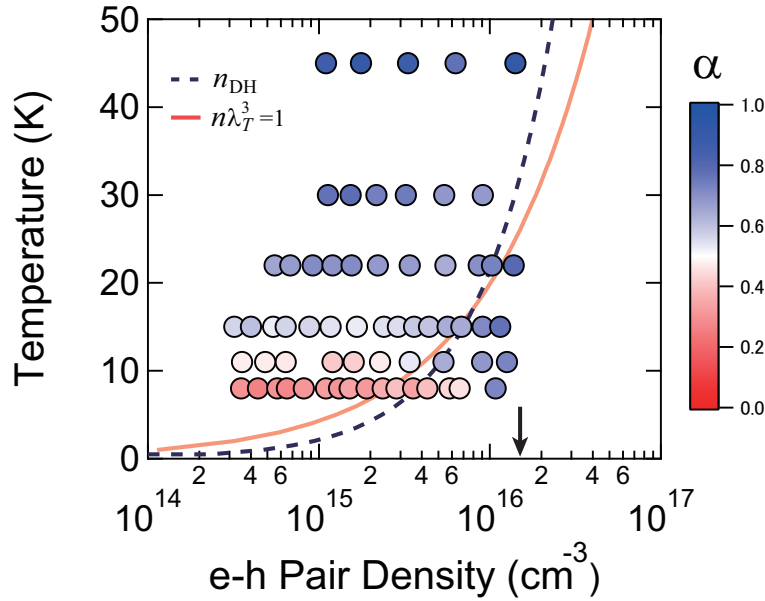


図 3.8: 相図上のイオン化率。破線は文中 (1) のデバイ-ヒュッケル遮蔽型モット密度  $n_{\text{DH}}$  曲線 (式 1.26)、実線は文中 (2) の古典・量子境界  $n_{\text{total}}\lambda_T^3 = 1$ 。矢印はモットの臨界密度  $n_C \sim 2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

(2) また、式 (3.5) からのずれは古典統計性からの逸脱と捉えることもできる。古典・量子領域の判定を熱的ド・ブroy波長  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  と平均粒子間距離  $r \sim n_{\text{total}}^{-1/3}$  の比較により行う

と、古典領域は  $\lambda_T < r$  : 高温・低密度領域、量子領域は  $\lambda_T > r$  : 低温・高密度領域となる。この比較は、 $n_{\text{total}}\lambda_T^3$  の値で評価でき、相図上で低温・高密度領域から  $n_{\text{total}}\lambda_T^3 \sim 1$  の曲線に近づくほど式 (3.5) からのずれが顕著になると予想される。相図 3.8 上に  $n_{\text{total}}\lambda_T^3 = 1$  の曲線を示すが、これを見ると低温では  $\lambda_T$  が大きくなる分、より低い密度で  $n_{\text{total}}\lambda_T^3 = 1$  に近づき、量子性が効き始めると考えられる。

図 3.8 は得られたイオン化率  $\alpha$  を相図上にマップしたもので、電子正孔系の相図上で励起子が安定な領域を可視化したものである。破線、矢印はそれぞれ  $n_{\text{DH}}$ ,  $n_{\text{C}}$  を表し、実線が  $n_{\text{total}}\lambda_T^3 = 1$  の曲線を表す。図 3.8 から、高温・低密度領域ではエントロピー効果によって、低温・高密度領域ではモット転移によって励起子がイオン化しており、励起子が安定な領域は低温かつ低密度の領域であることが分かる。これは近年の理論計算による結果 [39, 40, 42] とよく整合している。

以上の結果を踏まえ、 $1s$ - $2p$  遷移共鳴のエネルギーがモット転移の過程において変化しないことについて考察する。

励起子を水素原子型のボソンとして捉えた場合、モット転移近傍での束縛エネルギー  $E_b$  の減少はそのまま  $1s$ - $2p$  遷移エネルギーの減少に繋がるはずであり、本実験結果はモット転移を  $E_b$  の連続的な減少・消失によって説明する従来の描像とは相容れない。

励起子のエネルギー準位とバンド端（連続準位）の密度依存性を考えると、前述した様に、遮蔽効果による束縛エネルギー  $E_b$  の減少と、バンドギャップの繰り込み（BGR）が相殺するために、励起子  $1s$  準位はほぼ一定のエネルギーに留まることが知られている。実際我々の実験においても、Ge とほぼ同じ励起子束縛エネルギー  $E_b = 4.2$  meV をもつ GaAs については、準熱平衡モット転移の過程において励起子準位のシフトは観測されなかった。（Ge の励起子  $1s$  準位は比較的長波長  $\sim 1670$  nm にあり、本実験では検出器の感度が足りず直接観測することができなかった。）

従って、 $1s$ - $2p$  遷移共鳴のエネルギーが変化しないという実験結果は、励起子  $2p$  準位も密度に対してほとんどシフトしないことを意味する。しかし、 $2p$  準位の束縛エネルギーは  $1s$  準位の  $1/4$  程度であることを考えると、 $2p$  準位が失われる密度はモット密度に比べてずっと小さいはずであり、 $1s$ - $2p$  遷移共鳴がモット密度近傍までエネルギーを変えずに保たれていることは不思議である。

ロバストな  $1s$ - $2p$  遷移共鳴の起源として、まず考えられるのが励起子形成による遮蔽効果の抑制である。電子正孔系内のクーロン相関を考えると、電荷中性である励起子による遮蔽効果は小さいと考えられる（対して金属的である電子正孔プラズマは効果的にクーロン引力を遮蔽する）。従って、電子正孔の殆どが励起子を形成していれば（イオン化率  $\alpha \sim 0$  であれば）、 $n_{\text{total}}$  が増大してもバンドギャップの繰り込み (BGR) は抑えられ、励起子束縛エネルギーの変化は小さくなる。しかし、 $\alpha$  の実験値はモット密度以下の低密度領域でも有限の値 ( $\alpha > 0.25$ ) を取っており、この説明は実験結果とあまり整合しない。例えば 8 K、 $n_{\text{total}} = 5.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  においては  $n_{\text{D}} = 2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 0.7n_{\text{DH}}$  の電子正孔プラズマが存在する中、 $1s$ - $2p$  遷移共鳴が 3 meV に明確に観測されている（図 3.6 参照）。

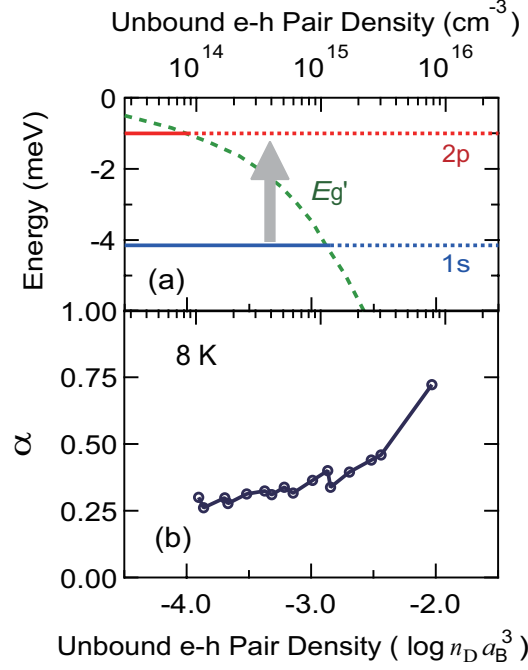


図 3.9: 電子正孔プラズマ密度  $n_{\text{DH}}$  を横軸に取ったエネルギーダイアグラム (a) 及び 8 K におけるイオン化率  $\alpha$  (b)。

図 3.9 は、エネルギー準位図および 8 K におけるイオン化率  $\alpha$  の、電子正孔プラズマ密度  $n_{\text{DH}}$  に対する依存性である。ここでは  $n_{\text{DH}}$  を横軸に取っているため、上述の励起子形成の効果を考慮する必要がない。バンド端  $E'_g$  の密度依存性は [37] による計算結果を用いた。イオン化率  $\alpha$  が増大する密度は  $E'_g$  が励起子  $1s$  準位に到達する密度（束縛エネルギーが消失する密度）と一致している。そこで、モット転移近傍で  $E'_g$  が励起子  $1s$  準位に到達していると考え、それより 1 桁程度小さい密度で  $E'_g$  は  $2p$  準位に到達しているはずである。従って、 $1s$ - $2p$  遷移が一定のエネルギーで振動子強度を保っていることは、 $2p$  準位が  $E'_g$  より上の連続準位の中に（何らかの散乱状態として）生き残っていることを示唆している。つまり、低密度領域のボソンとしての励起子束縛状態は、密度を上げていくと、高密度側での電子正孔プラズマ中の特殊な電子正孔対相関に連続的に移り変わっていくと考えられる。モット密度は、平均粒子間距離と励起子ボーア半径が同程度となる密度領域であり、電子正孔プラズマのプラズマ周波数と励起子束縛エネルギーも同程度となる。このような領域では、電子正孔対について考える際、多体相関を背景誘電率に繰り込んで、励起子という 2 体問題に落とし込む（平均場的な）描像は非常に困難で、動的な揺らぎの効果が本質的な役割を果たしていると考えられる。

モット密度を十分に超えた高密度領域でも励起子相関が残っていることは、Si での実験 [50] や低次元電子正孔系の理論計算 [40] でも指摘されている。従って、励起子相関の性質が遮蔽効果に対して鈍感（ロバスト）であるという観測は、半導体電子正孔系において普遍的な性質であると考えられる。

### 3.2.3 まとめ

本章では、準熱平衡における励起子モット転移の性質を明らかにするため、光励起キャリアの寿命が長い間接遷移型半導体 Ge を試料として実験を行った。励起には OPA により波長を 1450 nm に変換した光パルスを用いた。

ポンプ-プローブ遅延時間を  $t_{pp} = 8.5$  ns に固定し、気相液相転移の臨界温度  $T_C = 6.5$  K よりも高温の 8 K 以上の領域で、伝導度、誘電率スペクトルの密度・温度依存性を調べた。さらに各スペクトルに対してドルーデ-ローレンツモデルによるフィッティングを行い、励起子と電子正孔プラズマの各密度を求めることで、励起子イオン化率  $\alpha$  を決定し、その振る舞いについて考察を行った。また、得られた  $\alpha$  を相図上にマップすることで、励起子相関が強く現れる領域を可視化した。ここでは、高温・低密度ではエントロピーの効果によって、低温・高密度ではモット転移によってイオン化率が高くなり、励起子が安定な領域は低温・低密度の領域に限られていることが分かった。

測定した 8 K 以上の温度領域では、 $\alpha$  の密度依存性は連続的であり、励起子モット転移はクロスオーバーとして観測された。その過程において、励起子の  $1s$ - $2p$  遷移エネルギーはモット密度近傍の高密度領域においても変化しなかった。この観測結果は従来の励起子モット転移の描像とは相容れないものであり、励起子相関が遮蔽効果に対してロバストであることを示唆している。さらに、実験結果の定量的な考察から、モット転移密度近傍では励起子  $2p$  準位が特殊な相関状態として生き残っている可能性を提案した。

## 第4章 非平衡における励起子モット転移 -直接遷移型半導体 GaAs-

本章では、直接遷移型半導体 GaAs を用いて、励起子共鳴励起条件下での非平衡モット転移の性質の解明を目指す。GaAs のような直接遷移型半導体は励起子準位でのバンド間光吸収が大きな振動子強度を持つため、共鳴励起により高密度に励起子を生成することができる。

実験を進める過程で、プローブテラヘルツの電場強度を強くすると、励起子が強電場効果によってイオン化する現象を発見した。そこで、本研究では電子正孔相関の効果を抽出する手段として、テラヘルツ電場強度に対する系の応答の非線形性を用いることとした。この手法を用いて、まず始めに非共鳴バンド間励起後のキャリアダイナミクスを調べ、電子正孔系の冷却に伴う相関効果の発達について議論する。次に、励起子共鳴励起により実現する高密度状態について調べ、その特異性について様々な面から考察する。

### 4.1 試料特性および実験系

#### 4.1.1 試料特性

本実験に用いた試料は分子線エピタキシー法（MBE）により成長させた結晶である。MBE による結晶成長は Princeton 大学の Pfeiffer 研究室に依頼し、作成された試料のウェットエッチングによる基板除去などのプロセスは東京大学物性研究所の秋山研究室に協力して頂いた。

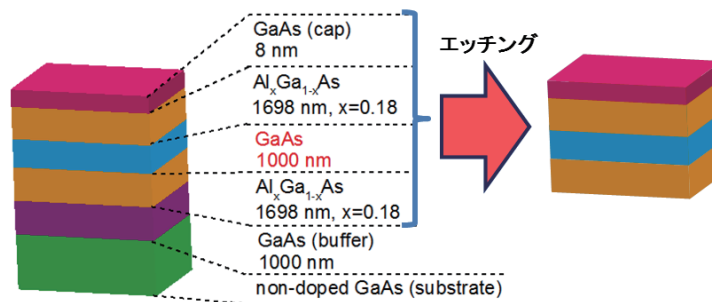


図 4.1: サンプル構造。ウェットエッチングにより基板を除去し、厚さ  $\sim 4.4\mu\text{m}$  の膜を作成した。

試料構造を図 4.1 に示す。厚さ  $1\mu\text{m}$  の高品質の GaAs 層は厚さ  $1.7\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層に挟まれている。試料を光励起した際に、 $1\mu\text{m}$  の高品質 GaAs 層を透過した光が基板の GaAs を励起してしまうと基板からの信号が測定に混じってしまう。これを避けるため、ウェットエッチング

により基板を除去し、厚さ  $\sim 4.4\mu\text{m}$ 、直径 3 mm 程度の膜を作成した。これをフリースタANDINGでクライオスタットに入れ、透過配置でテラヘルツ分光を行った。

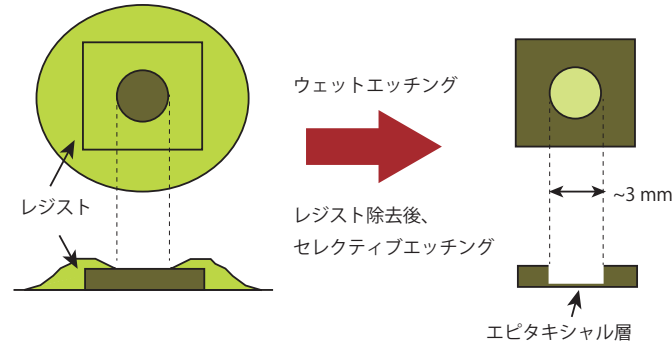


図 4.2: ウェットエッチングの行程イメージ。エッチングレートの速い  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}_2$  混合液で基板を  $100\mu\text{m}$  程度まで薄くした後、基板側を上にして図のようにフォトリソでエッチング領域以外の試料を保護する。この状態でまず  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$  混合液で約  $20\mu\text{m}$  までエッチングし、その後レジストを除去する。最後に  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  によるセレクトィブエッチングで基板をすべて除去する ( $\text{AlAs}$  に対するエッチングレートが遅いため、 $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  のエピタキシャル層に到達するとエッチングが止まる)。

図 4.3 に試料の温度 5 K でのバンド端近傍の光学特性を示す。青が光吸収度スペクトル、赤が低密度励起（非共鳴バンド間励起）における発光 (PL) スペクトルである。吸収スペクトルには鋭く大きな吸収線が 2 つあり、それぞれ電子と軽い正孔 (LH: Light Hole)・重い正孔 (HH: Heavy Hole) により形成される励起子の  $1s$  準位に対応している。それぞれ 3 meV 高エネルギー側には  $2s$  準位による小さな吸収ピークも確認できる。LH と HH の 1.8 meV の分裂は  $\text{GaAs}$  層と上下の  $\text{Al}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$  層の間の格子不整合により  $\text{GaAs}$  層に引っ張り歪がかかっているためと考えられる。吸収の大きな高エネルギー側のピークを HH (角運動量  $J_z = 3/2$  の価電子帯) と判断した。一方、PL スペクトルを見ると、最低エネルギー準位である LH 励起子の  $1s$  準位からの発光が支配的であり、加えて僅かに HH 励起子の  $1s$  準位からの発光も確認できる。

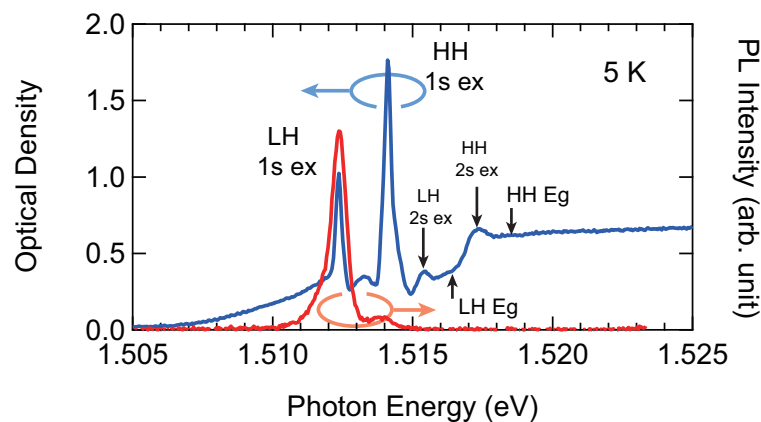
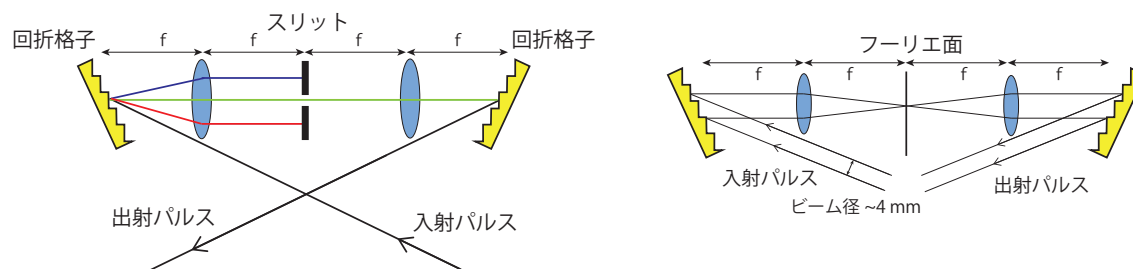


図 4.3: バンド端近傍での吸収スペクトル（青）と、非共鳴・低密度励起での PL スペクトル（赤）。



## 4.1.2 励起光の波長選択

図 4.4:  $4f$  光学系による励起光の波長選択（狭線幅化）。

励起子のみを共鳴的に励起するためには、図 4.3 において確認される励起子  $1s$  準位のみを選択的に光で励起すればよい。しかし、再生増幅器 (COHERENT 社 Legend) の出力はパルス幅  $\sim 30$  fs の短パルスで、周波数領域（波長領域）では非常にブロードなバンド幅を持っているため、そのままでは選択的に励起子準位を励起することはできない。そこで、 $4f$  光学系とスリットを用いて励起光の狭線幅化を行う。

図 4.4 に  $4f$  光学系による励起光の波長選択の概念図を示す。入射した短パルスは回折格子により波長ごとに異なる角度に分かれ、焦点距離の位置に置かれたレンズにより平行光になる。ここで、フーリエ面に置かれたスリットにより特定の波長のみが透過し、対称なレンズと回折格子によりパルス幅・ビーム径が圧縮されて出力される。レンズとスリットの距離もそれぞれ焦点距離  $f$  になっているのは、もともと入射光が有限のビーム径 (Legend の場合 2 cm 程度) を持っているため、スリットの位置でビームが絞られるようにするためである。これにより、ビームの右端と左端で波長選択が同じになる。尚、図 4.5 に示したように、実際の光学系では色収差によるパルスのチャープを避けるため、透過型のレンズではなく凹面鏡を用いた。回折格子の刻印数は 1200 本/mm、凹面鏡の焦点距離は 300 mm である。

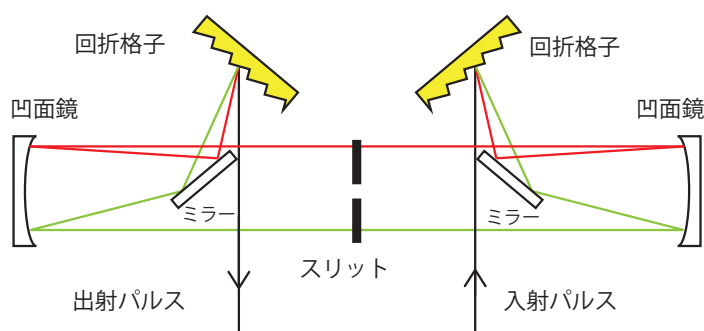
図 4.5: 実際の  $4f$  光学系。使用した回折格子の刻印数は 1200 本/mm、レンズ (凹面鏡) の焦点距離は 300 mm。

図 4.6 に波長選択した励起光のスペクトルと、自己相関測定によるパルス幅の見積もりを示す。パルスの時間幅は、ガウス型の形状を仮定して自己相関測定の信号幅を  $1/\sqrt{2}$  倍して求めた。バ



バンド幅を 3 meV（波長では 820 nm 付近を中心として幅 2 nm 程度）程度まで小さくしたためにパルス幅は 2 ps 程度まで大きくなっている。

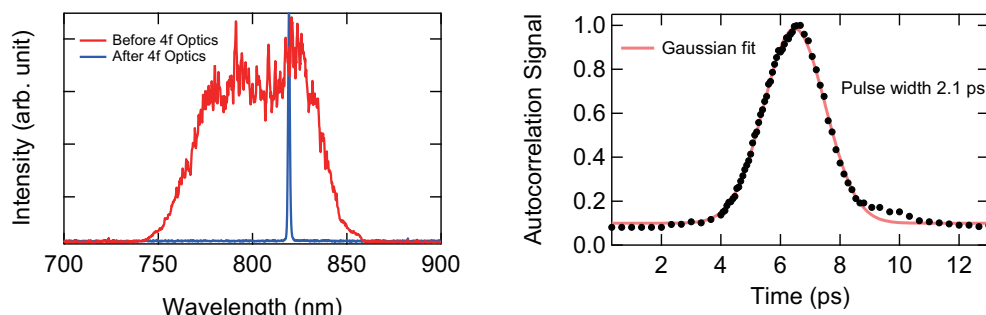


図 4.6: (左) 元の再生増幅器幅 (COHERENT 社 Legend) からの短パルス ( $\sim 30$  fs) 光源のバンド幅と、4f 光学系とスリットにより波長選択した励起光のスペクトル。(右) 狭線幅化された励起光の強度自己相関波形 (Autocorrelation signal)。パルスの時間幅 2.1 ps は、ガウス型のパルスを仮定し、自己相関関数の時間幅を  $1/\sqrt{2}$  倍して求めた値である。

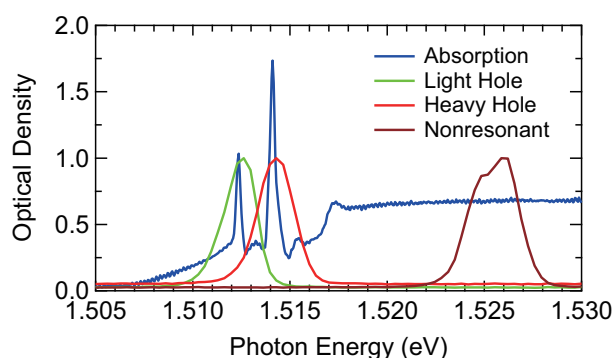


図 4.7: 励起子共鳴励起 (LH exciton, HH exciton) および非共鳴励起の励起光のスペクトル。

図 4.7 に光学濃度スペクトルと使用した励起光のスペクトルを重ねて示す。励起光の波長は 4f 光学系内のスリットの位置を変えることで調整できる。本実験では、LH, HH 励起子の  $1s$  準位の共鳴励起、およびバンド端より高エネルギー側の非共鳴励起を行い、生成された電子正孔状態を測定した。

図 4.8 は実際の光学系の構成である。後述するように、本実験ではテラヘルツプローブの電場強度を変化させて、テラヘルツ電場の強い極限と弱い極限での応答を比較する。テラヘルツ電場強度の調整には 6 枚の絶縁性 Si ウエハ (厚さ  $500 \mu\text{m}$  程度) を用い、弱いテラヘルツプローブの場合はサンプルの前に、強いテラヘルツプローブの場合はサンプルを透過した後にウエハを置いた。テラヘルツパルスの電場強度は Si 表面の反射で  $\sim 0.7$  倍になるので、6 枚のウエハを透過させることで  $\sim 0.1$  倍に減衰する。さらにテラヘルツを弱める場合には GaP に入射する光強度 (Legend の出力) を ND フィルタにより弱めた。プローブテラヘルツは厚さ  $300 \mu\text{m}$  の GaP(110) で発生する一方、電場強度を弱めたプローブパルスを検出するために、EO 結晶には厚さ 1 mm の ZnTe(110)



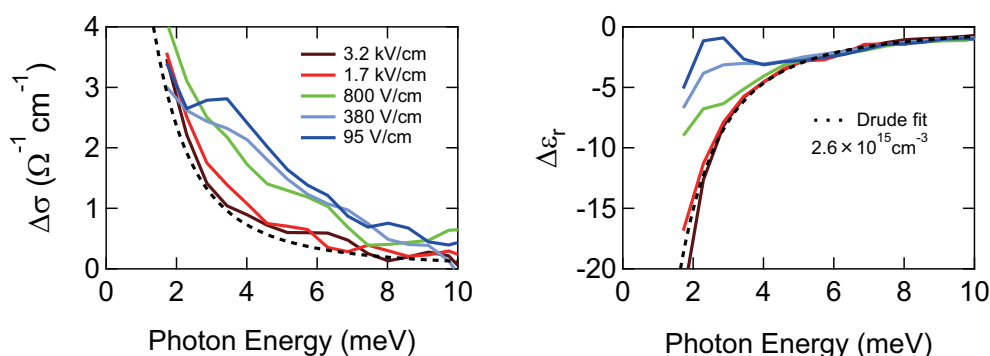


図 4.9: 試料温度 5 K、非共鳴・低密度励起、 $t_{pp} = 1000$  ps における伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$ 、誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  のプローブテラヘルツ電場強度依存性。強いテラヘルツプローブによるスペクトルをドルーデモデルでフィットした密度は  $n = 2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

ここで、テラヘルツプローブの電場強度を上げていくと、この励起子の共鳴構造は失われていき、最高ピーク電場強度 3.2 kV/cm においてはスペクトルは単調な形に漸近していることが分かる。最強電場 3.2 kV/cm でのスペクトルは単純なドルーデモデルでよく再現される。この振る舞いは、強いテラヘルツ電場の印加によって励起子がイオン化し、自由な電子正孔プラズマに変化する現象を反映している。

ここで、本研究ではドルーデモデルで記述されるプラズマ状態を”自由な”状態と呼ぶ。ドルーデモデルは、速度に比例した抵抗を受ける自由な荷電粒子（キャリア）の応答を記述するモデルで、キャリアが受ける散乱はエネルギーに依存しない一定の値として扱っている。よって、電子正孔間の多体相関の効果で、その散乱に何らかの特徴が出てくれば、ドルーデモデルからは逸脱した応答が現れる。図 4.9 の場合では、励起子が形成されることにより、弱い電場強度のプローブでの応答関数は励起子内部遷移に共鳴構造をもつローレンツ型の応答になっている。

図 4.10 は、励起子  $1s$ - $2p$  遷移エネルギー 3 meV 付近の伝導率のスペクトルウェイトがテラヘルツ電場強度に依存して減少する様子を示している。縦軸は  $\Delta\sigma(\omega)$  を 2.3 meV から 4.6 meV まで積分した値で、最高強度 3.2 kV/cm での値を基準 0 としている。この図から、 $\Delta\sigma(\omega)$  スペクトルにおける励起子の寄与が電場強度の増大とともに単調に失われていることが分かる。

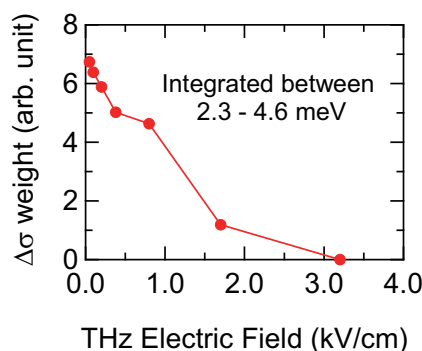


図 4.10: 励起子  $1s$ - $2p$  遷移エネルギー付近 (2.3 - 4.6 meV) の伝導率スペクトルウェイトの THz 電場強度に対する依存性。ドルーデモデルで再現される最高強度 3.2 kV/cm での値を基準 0 とした。

励起子のイオン化の機構としては、単純な光学遷移の他に、

(1) テラヘルツ強電場によって誘起されるトンネルイオン化（ツェナートンネリング）の効果

(2) 系に混在している電子正孔プラズマ（自由キャリア）が電場によって加速され、衝突によって励起子をイオン化する過程

などが考えられる。特に電場誘起のトンネルイオン化については、励起子を構成する電子正孔対が感じている束縛電場の大きさ  $E_C$  を、ボーア半径  $a_B$  と励起子束縛エネルギー  $E_b$  を用いて  $ea_B E_C \sim E_b$  と評価すると、 $E_C$  程度の電場が印加されると励起子のイオン化が始まると考えられる。バルク GaAs の値  $a_B = 110 \text{ \AA}$ 、 $E_b = 4.2 \text{ meV}$  から見積もると、 $E_C \sim E_b/ea_B = 3.8 \text{ kV/cm}$  となり、この値に近い強度を実験で実現していることが分かる。

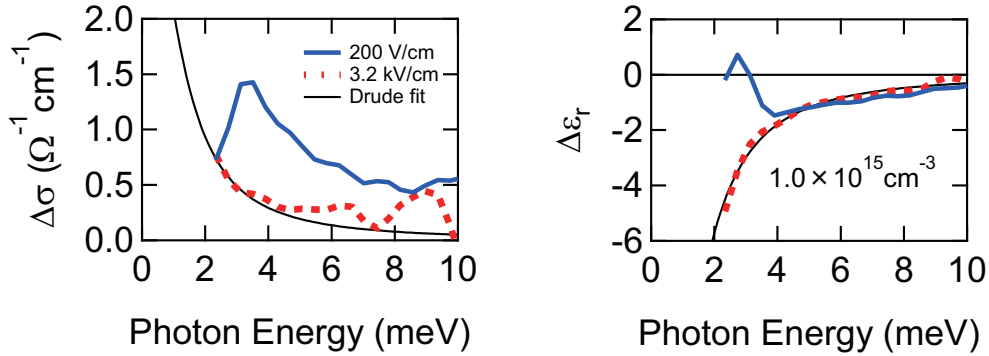


図 4.11: 試料温度 5 K、共鳴・低密度励起、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$  における弱電場（青実線）/強電場（赤破線）プローブでの伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$ 、誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトル。強電場プローブによるスペクトルをドルーデモデルでフィットした密度は  $n = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

図 4.11 は、励起子共鳴・低密度励起における、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$  での弱電場・強電場テラヘルツプローブそれぞれの  $\Delta\sigma(\omega)$ 、 $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルである。それぞれのプローブテラヘルツのピーク電場強度は、弱電場:  $200 \text{ V/cm}$ 、強電場:  $3.2 \text{ kV/cm}$  である。共鳴励起の場合、励起直後では系に電子正孔プラズマ成分は存在しない（イオン化率  $\alpha \sim 0$ ）と考えられるため、イオン化機構における (2) の効果は小さく、(1) の過程の寄与が大きいと予想される。しかし、(2) によるイオン化はアバランシェ崩壊の様に起こると考えられ、実際にはイオン化した電子正孔が僅かでも存在すれば (2) の寄与が大きくなる可能性もあり、正確な理解にはより系統的な測定からの考察が必要である。

ここで、より根源的な問題は、強電場テラヘルツプローブにより得られた  $\Delta\sigma(\omega)$ 、 $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルは、当然ながら線形応答関数からは逸脱した量であるという事実である。従って、伝導率の総和則  $\Delta\sigma(\omega)$  が成立しない可能性がある。しかし、本研究では弱/強電場スペクトルに反映されるキャリア密度は同じものと仮定して議論していく。この仮定の妥当性について以下で議論する。

まず、本実験で用いた強電場テラヘルツのピーク電場強度  $3.2 \text{ kV/cm}$  は、[63] に報告されているような GaAs での衝突励起によるバンド間遷移を引き起こすような強度領域  $\sim 1 \text{ MV/cm}$  よりもずっと小さく、全キャリア密度が強電場プローブパルスにより増加しているということは考え難い。

次に、実際に弱/強電場プローブのスペクトルにおけるキャリア密度を図 4.11 の  $\Delta\sigma(\omega)$  から比較してみる。弱電場プローブのスペクトルにおけるキャリア密度（励起子密度）は、スペクトルの帯域外の領域の補間の方法によって多少の違いが生じるが、実験データを直線で外挿すると  $n = 9.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  程度となり、データを一つのローレンツモデルでフィッティングすると  $n = 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられる（図 4.12 参照）。一方、強電場プローブのスペクトルに対するドルーデモデルによるフィッティングでは密度は  $n = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられ、弱/強電場プローブでキャリア密度はほぼ一致している。

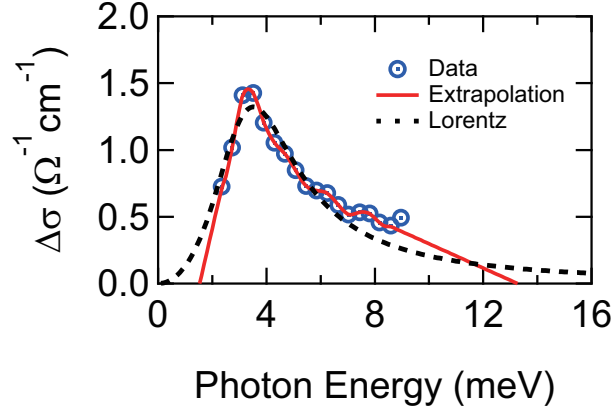


図 4.12: 図 4.11 の弱電場プローブの  $\Delta\sigma(\omega)$  におけるキャリア密度の見積もり。実線がデータ領域外を直線で外挿したもので、破線が一つのローレンツモデルによるフィッティング結果。

更に、プローブ電場強度に依存したスペクトル変化は室温では一切観測されない（図 4.13）。このことも、強電場スペクトルから見積もられる密度が妥当な密度であることを支持している。

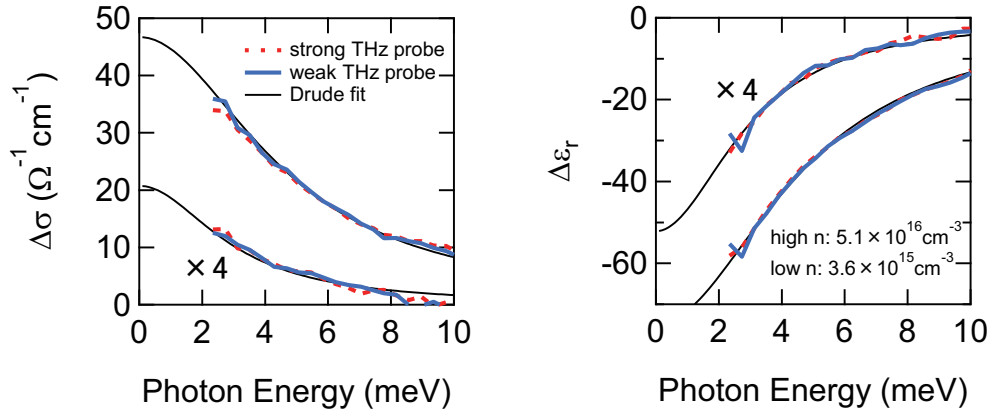


図 4.13: 室温における非共鳴、 $t_{pp} = 10 \text{ ps}$  における伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$ 、誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  のプローブテラヘルツ電場強度依存性。ドルーデモデルでフィットした密度は高密度:  $n = 5.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、低密度:  $n = 3.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

以上の議論から、低温で観測されるプローブ電場強度に対する依存性は、励起子が形成されることによって現れたもので、スペクトル変化は強いテラヘルツプローブ電場により励起子が電子

正孔プラズマへと解離したことを表していると結論付けられる。ここで重要なことは、この現象が半導体中に形成された励起子の密度、すなわち電子正孔相関効果の強さ・性質を如実に反映しているという点である。つまり、弱/強電場プローブのスペクトルを比較することで、電子正孔相関効果の存在と性質を、モデルなどに依存せずに実験データから直接抽出できる。

近年、高強度テラヘルツ波の発生技術とその利用が浸透してきたことにより、強いテラヘルツ電場が起こす新奇な非線形効果が注目され、盛んに研究されている。例としてそのごく一部を挙げると、高強度テラヘルツ波による  $\text{VO}_2$  の絶縁破壊 [62]、GaAs におけるキャリア加速・衝突イオン化によるキャリア増幅 [63]、BCS 超伝導体のヒッグスモード励起と第 3 高調波発生 [64, 65] などが報告されている。本節の観測と関連が深い研究としては、Ge 結晶中の Ga アクセプター準位のテラヘルツ強電場によるトンネルイオン化が観測されている [66]。本実験でのテラヘルツ強電場による励起子のイオン化は、その現象自体が興味深いものであり、その性質を詳しく理解するにはより系統的な測定と、何より線形応答関数を反映するプローブを用いることが望まれる。すなわち、励起子のイオン化を起こすテラヘルツパルスとは独立した別のテラヘルツプローブパルスを用意し、光ポンプ-テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ分光へと測定系を発展させる。これは技術的に高度な実験であり、今後取り組むべき課題である。

本研究では、あくまでテラヘルツ電場に対する非線形性を ” 利用 ” することで、逆に系に働いている多体相関の効果を抽出することとした。本章の以下の実験では、プローブテラヘルツ波のピーク電場強度として、弱電場: 200 V/cm, 強電場: 3.2 kV/cm のものを用いた。



### 4.3 非共鳴バンド間励起におけるキャリアダイナミクス

前節で述べたテラヘルツ電場強度依存性による電子正孔相関効果の抽出法を用いて、本節ではまず、非共鳴バンド間励起におけるキャリアダイナミクスを調べる。本実験では、バンド端より 5 meV 程度高エネルギーを励起するため（図 4.7 参照）、励起直後に生成される状態は比較的高温の電子正孔プラズマである（励起子 1s 準位から測った余剰エネルギー  $\sim 9$  meV  $\sim 100$  K）。高温の電子正孔プラズマはその後時間経過とともに格子系によって冷却され準熱平衡に近づいていくが、密度がモット密度より小さければ励起子が形成される。（実際、図 4.3 を見ると、非共鳴・低密度励起での発光スペクトルでは励起子からの発光が支配的であることがわかる。）このように初期状態では自由な電子正孔プラズマであった系に、時間とともに励起子相関が発達していく様子を、前節の手法を用いることで明瞭に観測することができる。

#### 4.3.1 電子正孔系の冷却に伴う励起子形成ダイナミクス

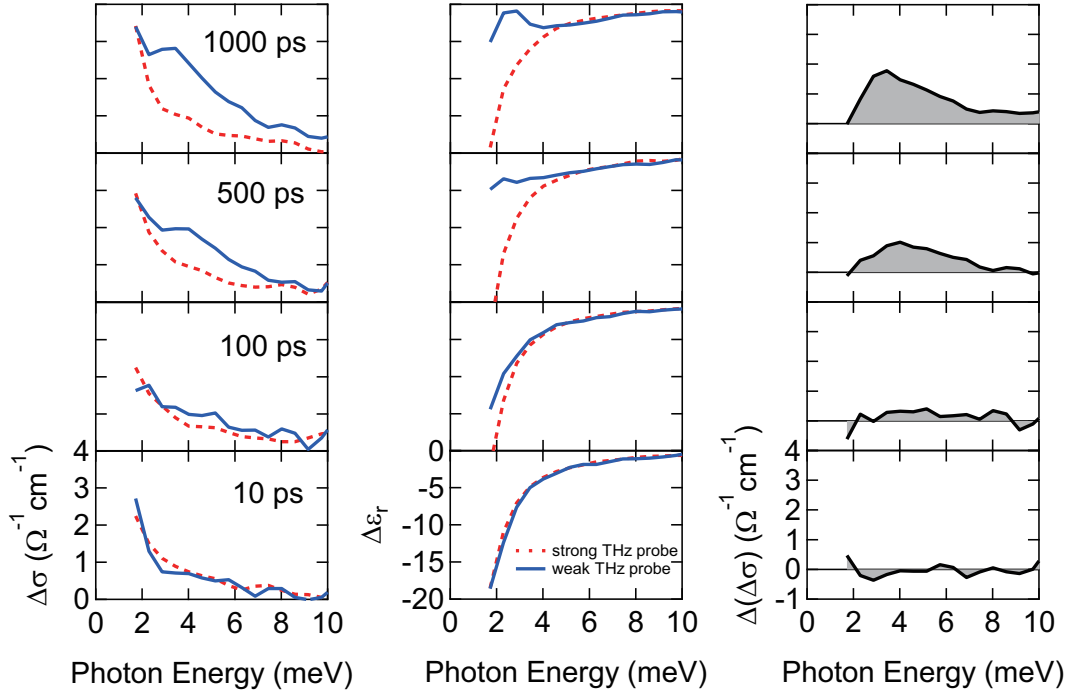


図 4.14: 非共鳴・低密度励起での、各時刻における  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  および差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトル。密度は励起直後  $t_{pp} = 10$  ps で  $n = 2.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

図 4.14 は、非共鳴・低密度励起条件での  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルの時間発展を表している。励起直後  $t_{pp} = 10$  ps のキャリア密度は  $n = 2.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であり、GaAs でのモットの判定基準  $n_C^{1/3} a_B = 0.26$  から求まる臨界密度  $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $a_B = 110 \text{ \AA}$  を使用) より十分小さい。

$t_{pp} = 10$  ps においては、 $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルの電場強度依存性はほとんどなく、ともにドルーデ型のスペクトルになっている。これは前述のように、励起直後の状態が高温の電子正孔プラズマであることを意味している。一方、時間経過とともに弱電場プローブでのスペクトルは

強電場プローブのスペクトルから外れていき、 $t_{pp} = 1000$  ps においては励起子  $1s-2p$  遷移エネルギーの 3 meV 付近に、 $\Delta\sigma(\omega)$  では 3 meV 付近にピーク、 $\Delta\epsilon(\omega)$  ではローレンツ型分散が現れる。図 4.14 右列には、弱/強電場プローブでの伝導率の差分  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルを示している。このスペクトルウェイトが励起子の密度を反映しており、この条件では励起子が  $\sim 1$  ns 程度の時間をかけて形成されていることが分かる。

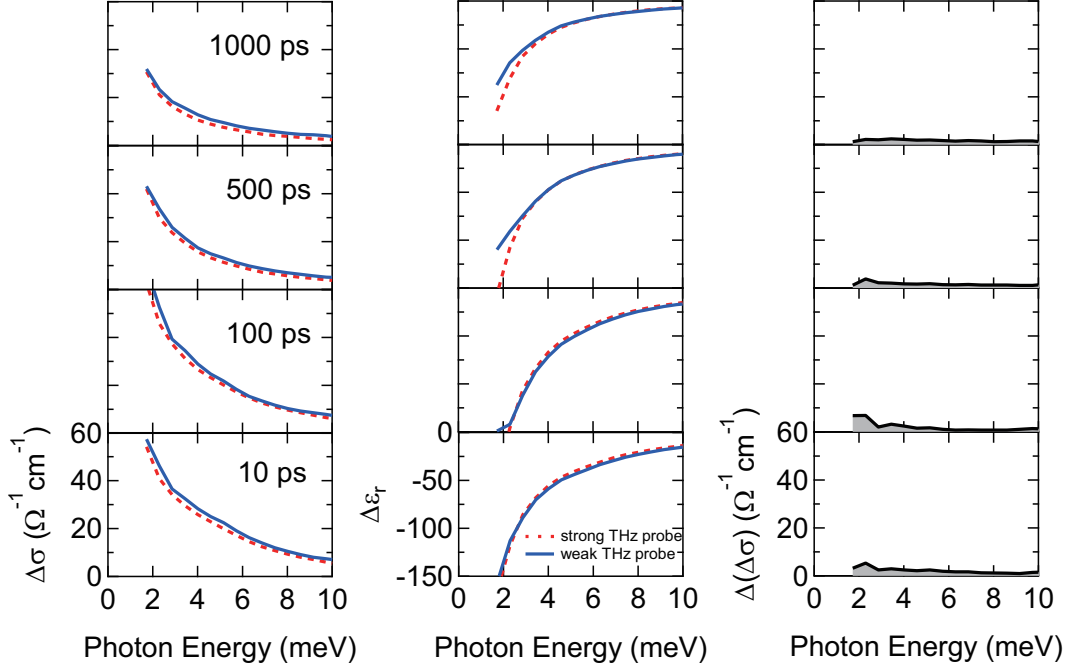


図 4.15: 非共鳴・高密度励起での、各時刻における  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  および差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトル。密度は励起直後  $t_{pp} = 10$  ps で  $n = 4.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

一方、図 4.15 は非共鳴・高密度励起条件で同様の観測を行った結果である。励起直後  $t_{pp} = 10$  ps のキャリア密度は  $n = 4.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  で  $n_C$  を超えた高密度領域である。この条件では差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  のウェイトはほとんど発達せず、1 ns の時間が経過しても僅かに  $\Delta\epsilon(\omega)$  の低周波側の大きさが抑制される程度である。これはモット転移を超えた高密度領域のため、温度が低下しても系のイオン化率が下がらないことを表している。

励起子形成ダイナミクスをより詳しく見るために、図 4.16 に差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展を示す。縦軸には、励起子共鳴を反映するエネルギー領域 2.2 - 6.6 meV で  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  を積分した量をとる。

図 4.16(a) は低密度領域のダイナミクスを示している。最低密度では、1 ns の時間範囲で時間経過とともにウェイトが増え続けていることが分かる。励起密度を上げると励起子ウェイトも増えていくが、初期密度  $n = 9.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  のダイナミクスを見ると、 $t_{pp} \sim 500$  ps 付近で励起子形成が飽和している様子が確認できる。これは、モット密度に近い高密度領域のために、電子正孔温度が下がってもイオン化率の減少が小さいためと考えられる。関連して、図 4.16(b) にはモット密度より高密度側のダイナミクスを示しており、図 (a) と違い、励起強度を上げて励起子ウェイト



イトは増加していない ( $n = 4.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  では寧ろ小さくなっている)。

系全体としての性質、つまり全系に対する励起子相関の寄与の大きさを議論するために、図 4.16(c) には、(a,b) のスペクトルウェイトダイナミクスを各点における全電子正孔密度で規格化したものを示した。これを見ると、励起密度の増加とともに励起子の寄与は単調に減少していることが分かる。

以上で述べた内容については、図 4.16(d) に示す通り、差分誘電率  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  にも同様の振る舞いが観測される。

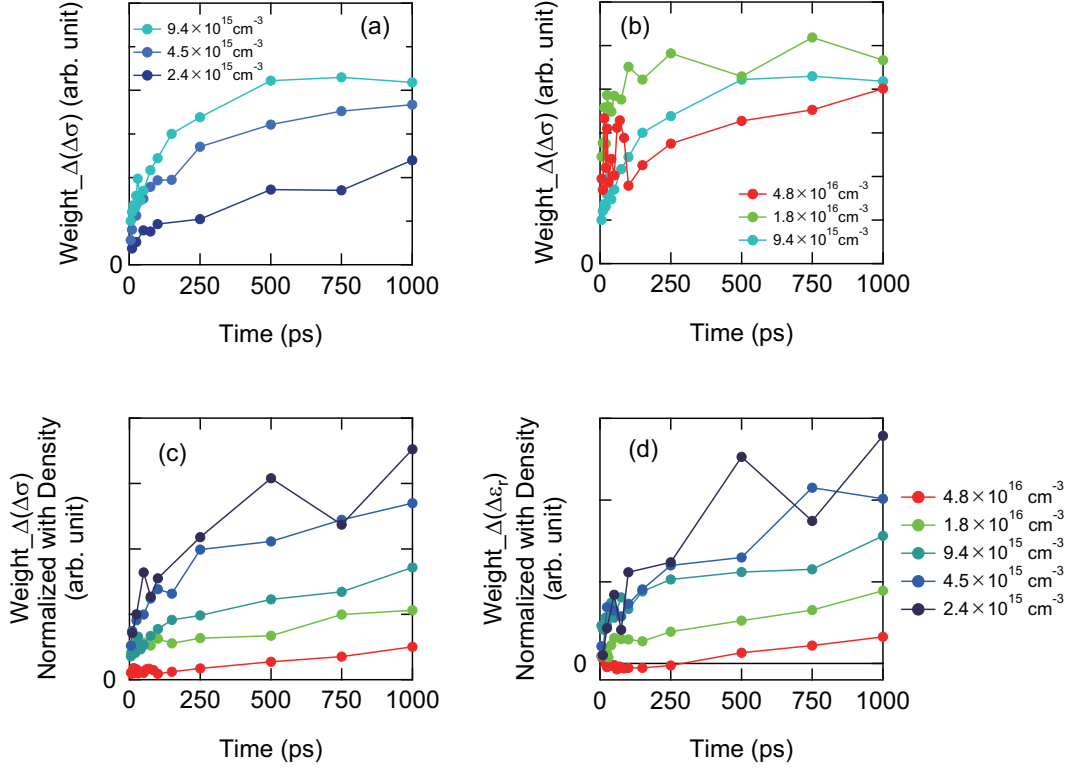


図 4.16: 非共鳴励起での差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  のスペクトルウェイトの時間発展。スペクトルの積分範囲は 2.2 - 6.6 meV である。(a) はモット転移より低密度側、(b) は高密度側。(c), (d) は  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  スペクトルウェイトを各点における密度（全電子正孔密度）で規格化したもの。図中の密度は励起直後の全電子正孔密度である。

ここまでの議論では、 $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  を 2.2 - 6.6 meV の限られたエネルギー領域で積分しているため、そのスペクトルウェイトは励起子の密度だけでなく、その線幅にも影響されてしまう。この影響について調べるため、次に示す単純なモデルで  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  スペクトルのシミュレーションを行った。

励起子の誘電率を 3 meV (1s-2p 遷移エネルギー) に共鳴をもつローレンツモデル  $\Delta\epsilon_{\text{ex}}(\omega)$  で表し、これが同じ密度の電子正孔プラズマに解離したとする。電子正孔プラズマの誘電率をドルーデモデル  $\Delta\epsilon_{\text{D}}(\omega)$  で表すと、差分誘電率は次のように表せる。

$$\Delta(\Delta\epsilon(\omega)) = \Delta\epsilon_{\text{ex}}(\omega) - \Delta\epsilon_{\text{D}}(\omega) \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{\text{ex}}(\omega) = -\frac{e^2 n}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\text{ex}}^2 + i\omega\gamma_{\text{ex}}} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_{\text{D}}(\omega) = -\frac{e^2 n}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{D}}} \quad (4.3)$$

$$(4.4)$$

図 4.17 に、上式で表した差分スペクトルが励起子共鳴の線幅  $\gamma_{\text{ex}}$  にどう依存するかを計算した結果を示す。図 4.17(a), (c) は  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の  $\gamma_{\text{ex}}$  に対する依存性を示している。 $\gamma_{\text{ex}}$  が大きくなると、励起子由来の  $\Delta\sigma(\omega)$  が積分するエネルギー領域 (2.2 - 6.6 meV) の外に流出してしまうため、2.2 meV - 6.6 meV の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  のウェイトは単調に小さくなる ((c) 参照)。一方、図 4.17(b), (d) を見ると、 $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  では逆に  $\gamma_{\text{ex}}$  の増大に対してスペクトルウェイトは増加していることが分かる。すなわち、線幅  $\gamma_{\text{ex}}$  の寄与が支配的ならば、 $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  と  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  は定性的に異なる振る舞いを示す。しかし、前述のように、両者に定性的な違いは認められないため、本節で述べた性質は励起子の密度の発達を反映したものと言える。

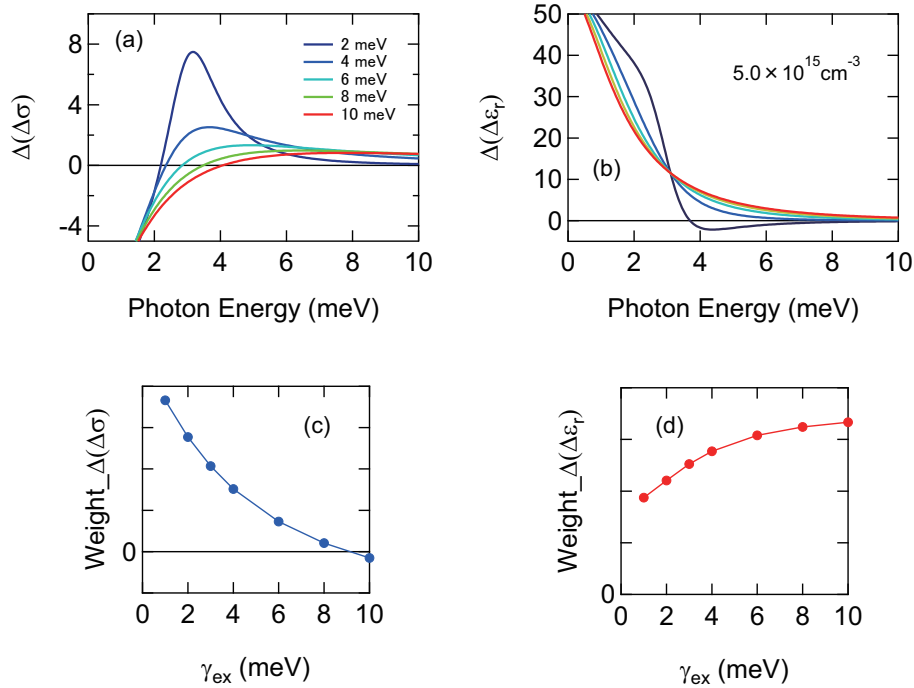


図 4.17: (a), (b) は単純なローレンツモデルからドルーデモデルへの変化を仮定した場合の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  のスペクトルの計算。密度は  $n = 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  で計算しているが、線幅  $\gamma_{\text{ex}}$  に対する依存性は密度に依らない。ドルーデモデルの緩和定数  $\gamma_{\text{D}}$  を 2 meV に固定し、ローレンツモデルの緩和定数  $\gamma_{\text{ex}}$  を変化させた。(c), (d) は 2.2 - 6.6 meV で  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  を積分したウェイトの変化の様子。

### 4.3.2 発光 (PL) ダイナミクスとの比較

前項では、弱/強電場テラヘルツの差分スペクトルから励起子の形成ダイナミクスを議論した。そこでは、励起子相関効果をスペクトルの変化として直接検出できるが、励起子の密度に関しては、励起子共鳴や電子正孔プラズマのドルーデ応答の幅の影響を考慮する必要があり、定量的な決定は難しい。

一方、励起子形成ダイナミクスについては過去多くの研究で、発光 (PL) スペクトルの時間発展から議論されてきた。PL スペクトルを用いた議論で問題となるのは、励起子の密度と発光強度の対応関係である。実際に形成された励起子のうち、発光に寄与する＝輻射再結合できる励起子は、励起子の重心運動量と光子の運動量  $\hbar k$  が一致したもののみである。すなわち、光子の運動量は非常に小さいことを考えれば、運動量空間で熱的に分布した励起子のうち、運動量  $k \sim 0$  の”冷えた”励起子のみが PL スペクトルに現れる。

ここでさらに複雑なことに、近年の Kira らの理論計算から、PL スペクトルの中の励起子のエネルギーでの発光強度には、実際に形成された励起子の他に、電子正孔プラズマからの発光も寄与していることが示唆された [67, 68]。この理論によると、仮に励起子が存在せず、電子正孔プラズマのみで系が構成されていても、電子正孔間の多体効果によって、電子正孔が再結合する際に放出する光子のエネルギーは励起子束縛エネルギー  $E_b$  だけバンドギャップより低くなる、つまり  $1s$  励起子のエネルギーに発光ピークが現れる。この理論が従来の PL スペクトルの解釈に大きな変更を与えるか否かについては論争になっており [69, 70, 49]、GaAs の励起子発光を考える上では注意が必要である。一方、テラヘルツ分光を用いた励起子の測定は、上述の (1) 重心運動量  $k \sim 0$  の制限、(2) 電子正孔プラズマからの励起子発光、の曖昧さが現れない点で優れている。

本項では比較のため、ほぼ同じ励起条件における PL スペクトルの時間発展を調べる。

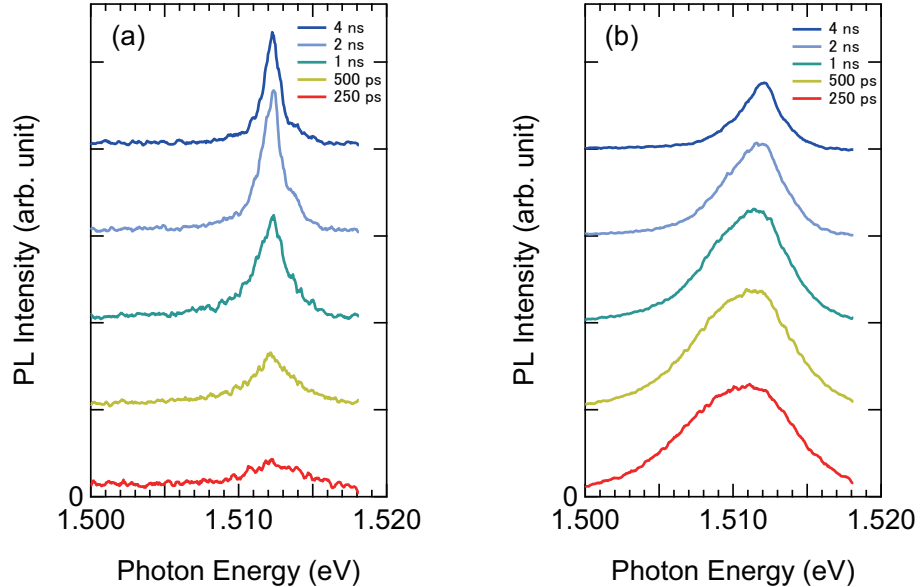


図 4.18: 非共鳴励起での PL スペクトルの時間発展。(a) は低密度  $n \sim 3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) は高密度側  $n \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

図 4.18 に、非共鳴励起、(a) 低密度励起および (b) 高密度励起での PL スペクトルの時間発展を示す。

まず、低密度励起の場合 (a) について見てみる。励起後 250 ps では、強度が弱くブロードな発光スペクトルが現れており、そのピークは LH1s 励起子準位エネルギーに位置している。時間経過とともにこの発光スペクトルは鋭くなり、強度も増大していく。このダイナミクスは電子正孔系の冷却に伴う励起子の形成とその冷却による  $k \sim 0$  成分の増加、および発光幅の減少を表しており、その時間が ns スケールであることは前項のテラヘルツ分光による観測とも整合している。また、PL スペクトルのピーク位置が励起直後から変化せず、PL 強度がほぼ 0 から単調に増加していることから、この密度領域  $n \sim 3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  での発光は励起子に支配されることが分かる (励起直後から存在する電子正孔プラズマは発光にほとんど寄与していない)。

一方、高密度励起の場合 (b) では、励起後 250 ps には既に強い発光が現れており、そのスペクトルは特に低エネルギー側に裾を引いた形をしている。発光ピークは LH1s 励起子付近に存在するが、その形状はブロードでありピークは目立たない。この発光は時間とともに幅が小さくなっていき、ns スケールでは強度も減衰していることが分かる。これは低密度 (a) の振る舞いと異なっており、高密度領域では電子正孔プラズマの寄与が大きいことが分かる。

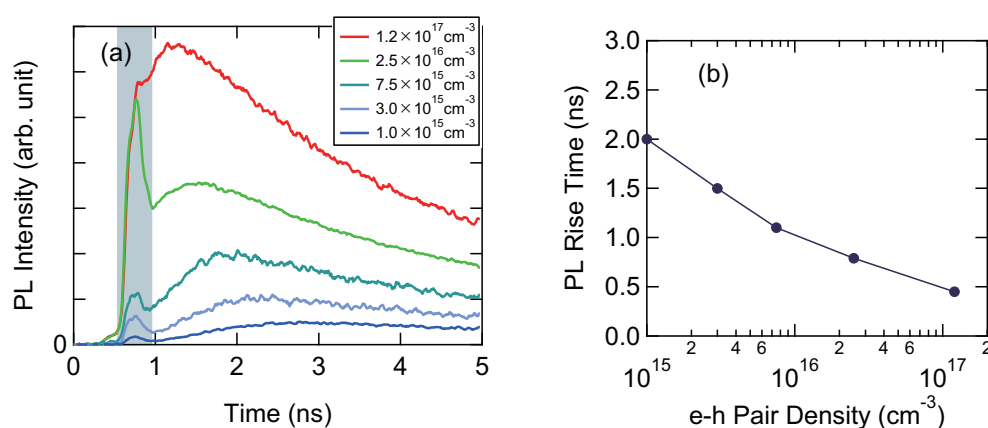


図 4.19: (a) 様々な励起強度（非共鳴）での LH1s 励起子エネルギー付近 (1.510 - 1.514 eV) の発光強度の時間発展。図中の密度は励起直後の全電子正孔密度を表す。影の部分は励起光の散乱が測定量に混ざっている時間領域である。(b) 発光強度の立ち上がり時間（極大値までにかかる時間）の密度依存性。

図 4.19(a) に、様々な励起強度での LH1s 励起子エネルギー付近 (1.510 - 1.514 eV) の発光強度の時間発展を示す。低密度励起  $n \sim 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  では 2 ns 程度の長い時間をかけて発光が発達しており、前述のように励起子の形成および冷却過程に対応している。ここで、冷却がもたらす効果としては、重心運動量  $k \sim 0$  の励起子の増加と、発光スペクトル幅の減少による観測エネルギー領域 (1.510 - 1.514 eV) の強度の増加が挙げられる。

この発光の立ち上がりは励起密度の増加とともに速くなっている。図 4.19(b) に、発光の立ち上がり時間の励起密度依存性を示す。これを見ると、立ち上がり時間は最高密度  $n \sim 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで単調・連続的に短くなっていることが分かる。この振る舞いの意味することとして (1) 励起子

形成の高速化と、(2) 励起子の  $k \sim 0$  への冷却の高速化、の2つが可能性として挙げられる。

まず、(1) の効果については、前項のテラヘルツ分光の結果の図 4.17(a) で実際に確認できる。励起子密度の立ち上がり時間が短くなる原因としては、高密度側でモット密度に近づくことによる励起子形成飽和の効果が考えられる。密度が増加すれば、単位時間あたりに形成される励起子の量が増え、 $n(t)$  の傾きが大きくなるが、ある程度の密度になると、モット転移効果によって励起子が形成されなくなるため、 $n(t)$  の最大値までの立ち上がり時間は短くなっていく。一方、(2) に関しては、電子正孔系の冷却は格子系との相互作用（フォノン放出による冷却）によって起こるため、高密度側で冷却が高速化する理由がなく、可能性は低い。

前節のテラヘルツ分光の結果では、高密度側では励起子相関の強さは飽和していたが、図 4.19(a) では発光強度は高密度側でも増加し続けていることが分かる。特にモット密度を超えた  $n \sim 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  では、励起直後から有限の値を持っている、もしくは図 4.19(b) に示した励起子形成時間とは異なる非常に速い発光の発達があることが見て取れる。この励起直後からの発光は電子正孔プラズマによって与えられていると考えられる。ここで、図 4.19(a) でプロットしている量は LH1s 励起子エネルギー付近での発光強度であるため、Kira らの理論の通り電子正孔プラズマが励起子発光に寄与していると考えられることもできる。しかし、図 4.18(b) の 250 ps のスペクトルから分かるように、高密度での PL スペクトルは非常にブロードである。そこでより単純な解釈として、高密度領域での繰り込まれたバンドギャップ端が LH1s 励起子エネルギーより低エネルギー側に存在しており、そこから高エネルギー側に向けて発光する “自由な” 電子正孔プラズマのブロードなスペクトルが LH1s 励起子エネルギーを含んでいるだけとも考えられる。電子正孔プラズマからの発光スペクトルを説明するために Kira らの理論が必須であるかの議論には、他の物質での励起子発光を調べて比較するなど、より系統的な実験が必要である。

## 4.3.3 準熱平衡での励起子モット転移

4.2.2 項では非共鳴励起後の電子正孔系の時間発展（冷却ダイナミクス）を調べた。そこでは、図 4.16 に見られるように、およそ 1 ns 程度の時間をかけて系が冷却され、励起子が形成されていることが確認された。そこで、本項では  $t_{pp} = 1$  ns において、電子正孔系の温度は格子系のそれに近づいていると見なし、その時刻での系の性質の密度依存性を調べることで、準熱平衡での励起子モット転移について議論する。

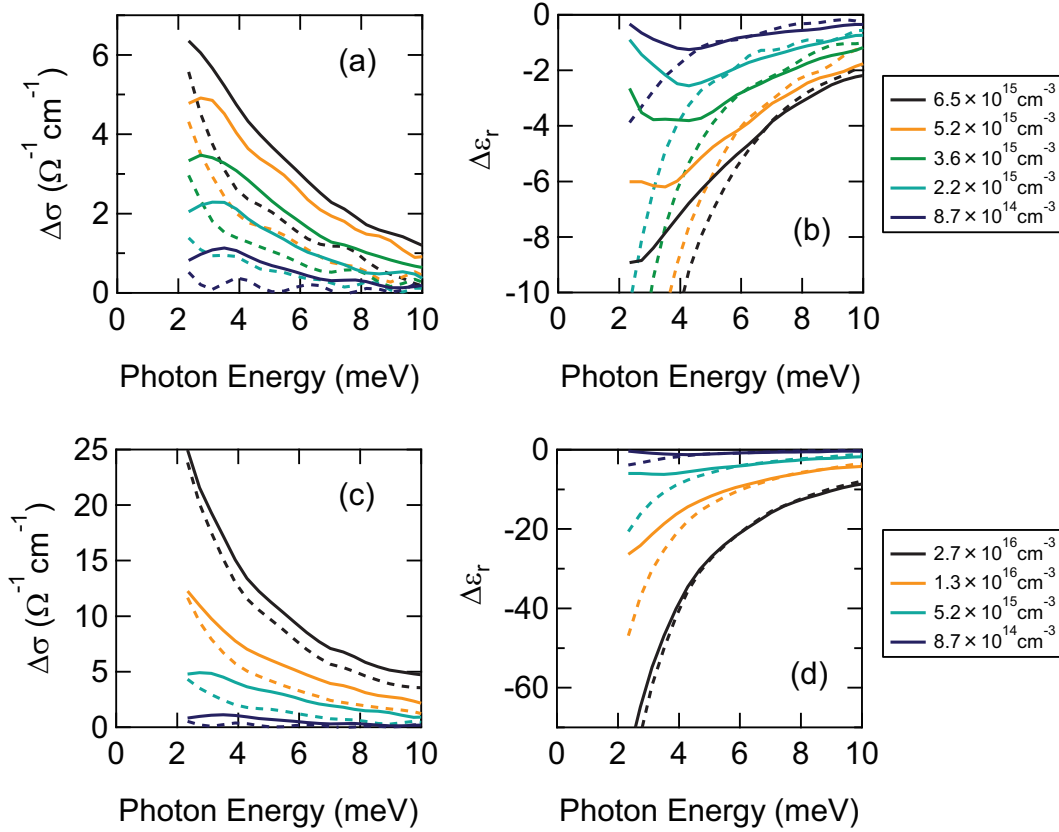


図 4.20: 非共鳴励起、 $t_{pp} = 1$  ns での  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  の密度依存性。青実線が弱電場テラヘルツプローブ、赤実線が強電場テラヘルツプローブでのスペクトル。(a), (b) が比較的低密度領域、(c), (d) がより高密度領域まで示したもの。

図 4.20 に、伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$ 、誘電率  $\Delta\epsilon(\omega)$  の密度依存性を示す。まず、図 4.20(a), (b) における弱電場プローブでのスペクトル（青実線）の振る舞いを調べる。低密度領域では、 $\Delta\sigma(\omega)$  では 3 meV 付近にピークが、 $\Delta\epsilon(\omega)$  ではローレンツ型分散が現れており、励起子の  $1s$ - $2p$  遷移共鳴が現れていることが分かる。この励起子共鳴は密度増加とともに失われ、 $n = 6.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  では  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  ともに単調な形状になっている。一方、強電場プローブでのスペクトル（赤破線）は密度が増加しても常にドルーデ型の形状をしており、自由な電子正孔プラズマの応答を示している。ここで注目すべきことは、励起子共鳴が失われた  $n = 6.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  においても、依然として弱/強電場プローブスペクトルの間の差異が残っている点である。このスペクトル差異は、更に密度を上げ、 $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を超えた領域（図 4.20(c), (d) 参照）においても生き残って

いる。

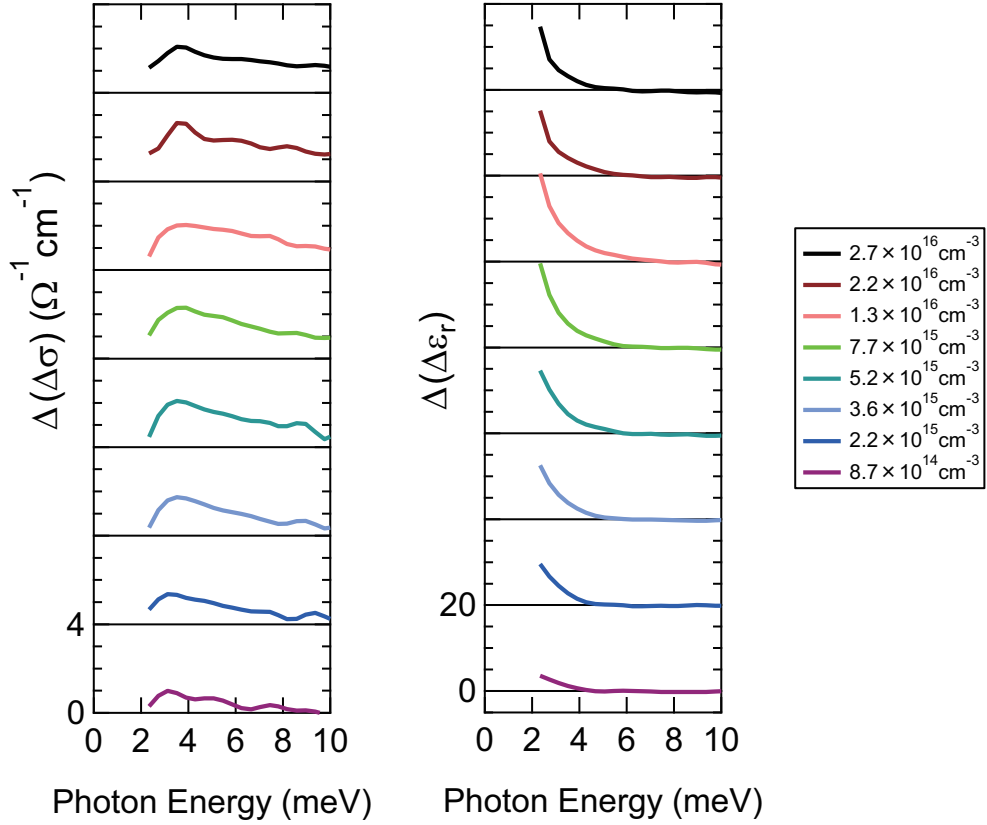


図 4.21: 非共鳴励起、 $t_{pp} = 1$  ns での弱/強電場プローブ差分スペクトル  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  の密度依存性。

図 4.21 に、弱/強電場プローブ差分スペクトル  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  の密度依存性を示す。これより、モット転移密度を超えた高密度領域でも、系は自由な電子正孔プラズマではなく、電子正孔相関の効果が残っていることが分かる。この効果が系に与える影響を  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルから見ると、励起子共鳴が残存しつつも、そのスペクトルが 3 meV より高エネルギーまでフラットにテールを引くような恰好をしている。また、モット転移の過程で励起子  $1s-2p$  遷移共鳴のエネルギーに明確なシフトは見られない。

以上で述べた事実、電子正孔相関の効果がモット転移を超えた高密度のプラズマ領域でも残存していることは、前章で扱った Ge や、Si における準熱平衡での励起子モット転移の観測結果 [50] と整合している。



## 4.4 励起子共鳴励起での励起子モット転移

本節では、本研究の主たる目的である、励起子共鳴励起条件下でのモット転移の観測を行う。図 4.7 に示した波長の励起光を用いることで、LH1s 励起子、または HH1s 励起子を共鳴的に生成し、そこで実現する電子正孔系の性質を調べる。

有限温度の熱平衡状態の場合、密度増加に伴いモット転移はクロスオーバー的に起こるため、電子正孔プラズマが共存した状態で励起子イオン化率が上昇していた。一方、励起子共鳴励起の場合、励起直後には最低エネルギー準位である 1s 励起子のみが存在すると考えられる。このような条件で励起密度を上げていったとき、モット転移が熱平衡のものとは定性的に異なる振る舞いを示す可能性がある。また、そのような非平衡モット転移においては、熱平衡では実現しない特殊な状態が現れることも期待される。

そこでまず、共鳴励起後  $t_{pp} = 10$  ps での電子正孔状態の密度依存性を調べる。

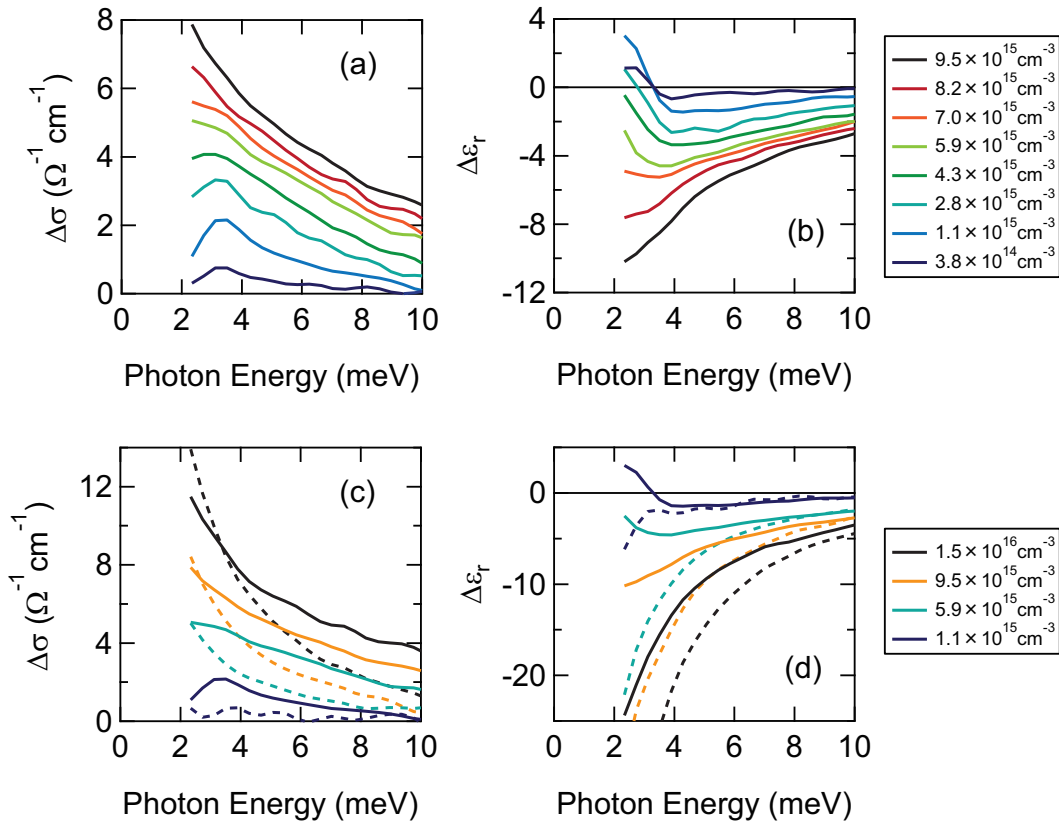


図 4.22: LH1s 励起子共鳴励起、 $t_{pp} = 10$  ps での  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  の密度依存性。(a), (b) は弱電場テラヘルツプローブでのスペクトルを、低密度から  $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  付近まで示したもの。(c), (d) では、強電場テラヘルツプローブでのスペクトルを赤破線で重ねて示しており、より高密度側まで示した。

図 4.22 に、LH1s 励起子準位を共鳴励起した場合の、時刻  $t_{pp} = 10$  ps での伝導率実部  $\Delta\sigma(\omega)$ , 誘電率実部  $\Delta\epsilon(\omega)$  の密度依存性を示す。図 4.22(a), (b) は、弱電場テラヘルツプローブでのスペ



クトルを、低密度側から臨界密度  $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  付近まで密度を上げていったときの変化を表している。低密度側では、励起子  $1s$ - $2p$  遷移共鳴が  $3 \text{ meV}$  付近に明確に現れており、確かに共鳴励起によって励起直後から励起子が形成されていることが分かる。さらに、前節で図 4.12 を用いて議論した通り、 $n \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  程度の低密度領域では励起子の密度と全電子正孔密度が一致するため、系はほぼ励起子のみで構成された状態であると言える。

図 4.22 中で低密度領域の励起子共鳴構造は、非共鳴励起  $t_{pp} = 1 \text{ ns}$  で観測されたもの（図 4.20 参照）に比べると鋭くなっている。鋭さの要因としては、(1) 励起子束縛状態を阻害する自由キャリア（電子正孔プラズマ）が存在しないこと、(2) 図 4.20 の状態と比べて（正確には定義できないが）電子正孔温度が低いこと、が考えられる。この鋭い励起子共鳴と、ドルーデ型の応答を与える電子正孔プラズマの不在によって、低密度で  $\Delta\epsilon(\omega)$  は  $3 \text{ meV}$  以下のエネルギーで正の値を取っている。

励起密度を上げていくと、励起子共鳴構造はブロードになっていき、 $n = 9.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  では完全に失われ、スペクトルは単調な構造へと変化する。ここで、これまでの観測と同じように、 $1s$ - $2p$  遷移共鳴エネルギーはシフトせずに、一定の値に留まったまま共鳴が失われている。従って、励起子  $1s$ - $2p$  遷移共鳴のエネルギーがモット転移の過程で一定に保たれるという事実は、熱平衡状態のみならず、励起子共鳴励起でのモット転移においても成り立つ普遍性を持っていると言える。

さらに考察を進めるべく、図 4.22(c), (d) にはより高密度の領域までのスペクトルを、強電場テラヘルツプローブによるスペクトル（赤破線）との比較で示す。ここでも前節での準熱平衡の場合と同様、密度が  $n_C$  を超えて励起子共鳴が完全に失われた後も、弱/強電場プローブスペクトルの間の差異が残っている。さらに (c) の最高密度のスペクトルを見ると、弱電場プローブでの  $\Delta\sigma(\omega)$  が強電場のものと比べて、低エネルギー領域でウェイトが小さくなっていることが分かる。これは、準熱平衡では見られなかった特殊な振る舞いであり、共鳴励起でモット密度を超えてなお密度を上げると、低エネルギーの  $\Delta\sigma(\omega)$  が抑制されることを示している。

図 4.23 に、HH1s 励起子準位を共鳴励起して同様に行った測定結果を示す。図 4.23(a), (b) から分かるように、モット転移の定性的な振る舞いは全く同じである。図 4.23(c), (d) では、LH 共鳴で示したものよりさらに高密度の領域まで到達しており、前述の性質がより顕著に現れている。 $n_C$  を超えた高密度領域に行くにつれ、強電場プローブ（赤破線）に比べ、弱電場プローブ（青実線）は低エネルギー側の  $\Delta\sigma(\omega)$  が抑制され、そのスペクトルウェイトが高エネルギー側に移っていく振る舞いが顕著になっていく。分かりやすいよう、図 4.23(e), (f) に、最低・最高密度の弱/強電場スペクトルの差異を描いた。この結果は、励起子共鳴励起において、モット転移を超えた高密度領域では、電子正孔相関効果が系をより絶縁的にしていることを意味している。この共鳴励起の場合に実現する異常金属的な状態を、本研究では暫定的に Correlated Metal (CM) と呼ぶことにする。

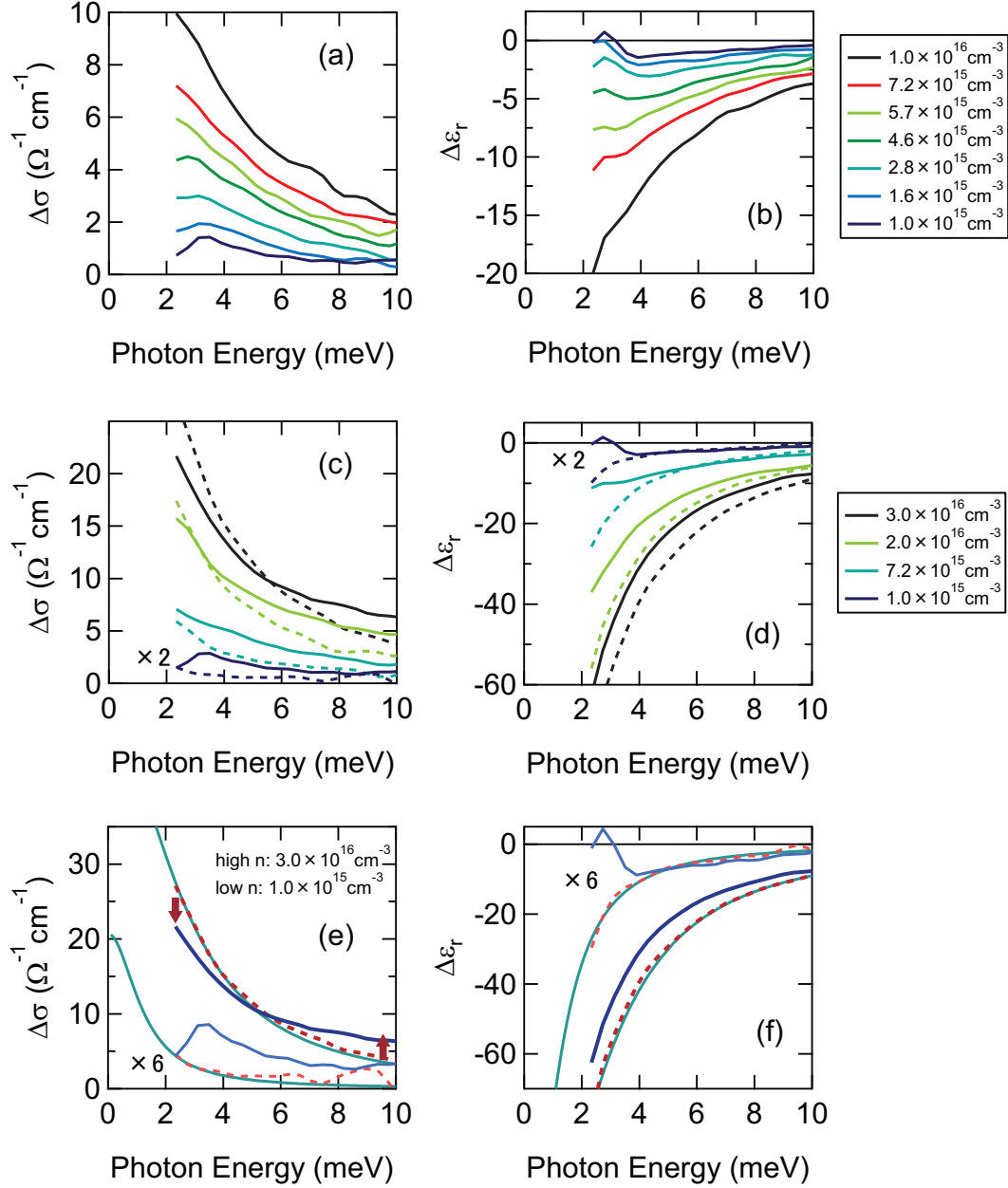


図 4.23: HH1s 励起子共鳴励起、 $t_{pp} = 10$  ps での  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  の密度依存性。(a), (b) は弱電場テラヘルツプローブでのスペクトルを、低密度から  $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  付近まで示したものの。(c), (d) では、強電場テラヘルツプローブでのスペクトルを赤破線で重ねて示しており、より高密度側まで示した。(e), (f) は、(c), (d) の最低・最高密度のみを描いたもので、灰色実線は強電場プローブスペクトルに対するドルーデフィットを表す。

図 4.24 には、HH1s 励起子共鳴励起の場合の、差分スペクトル  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  の密度依存性を示している。差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性を見ると、CM の出現に伴う  $\Delta\sigma(\omega)$  のスペクトルウェイト移行が明瞭に確認できる。低密度では、励起子共鳴を反映して、3 meV にピークをもつ正のスペクトルウェイトが確認できる。密度を上げていくと、 $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を超えたあたりから低エネルギー側のウェイトの減少が始まり、最高密度  $n = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  では

5 meV 以下の低エネルギー領域で負のスペクトルとなっている。この減少した分の  $\Delta\sigma(\omega)$  ウェイトはより高エネルギー側に移っていることが確認できる。

図 4.24 を図 4.21 と比較すると、励起子共鳴励起で実現する高密度状態の特殊性 (CM の存在) が明確になる。

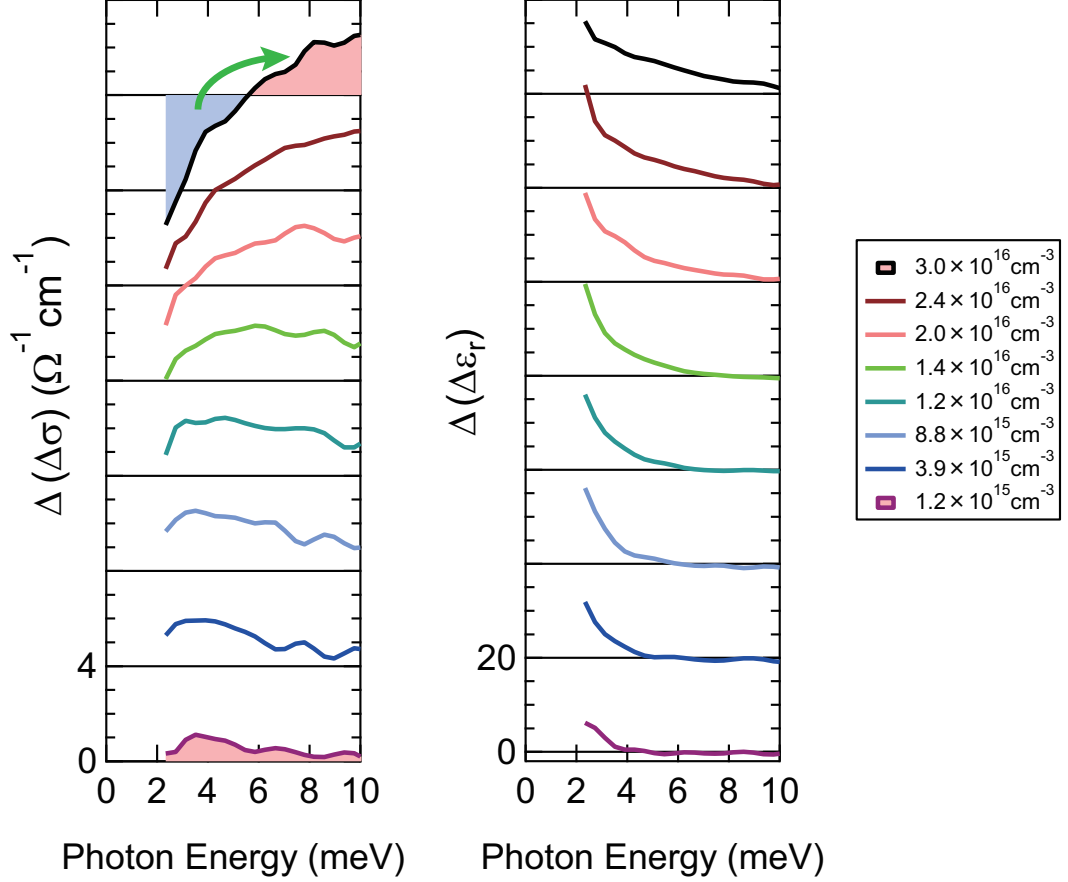


図 4.24: 共鳴励起、 $t_{pp} = 10$  ps での差分スペクトル  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$ ,  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  の密度依存性。

## 4.5 異常金属状態 (CM) の性質

### 4.5.1 拡張ドルーデモデルを用いた解析

前節では、励起子共鳴励起条件で、モット転移を超えた高密度励起を行った場合、 $t = 10$  ps において、ドルーデ的金属状態に比べて低エネルギー側の伝導度が抑制された状態 (= CM) が実現することが明らかになった。本節では、この CM の異常性を別の角度から述べるため、拡張ドルーデモデルを用いた解析を行う。

ドルーデモデルは、準粒子寿命 (散乱時間) がエネルギーに依らない一定の値  $\tau$  であるとしてキャリアの応答を計算するため、キャリアに対する散乱断面積はエネルギーに依らず、キャリアの運動を古典的に考えた場合、速度に比例した抵抗を受けることになる。拡張ドルーデモデルでは、この散乱時間を以下のようにエネルギー依存性をもつ複素量に拡張する。

$$1/\tau = M(\omega) = 1/\tau(\omega) - i\omega\lambda(\omega) \quad (4.5)$$

$M(\omega)$  はメモリー関数と呼ばれる。この拡張のもとで、複素光学伝導率は以下のように表される。

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau^*(\omega)}{m^*(\omega)} \frac{1}{1 - i\omega\tau^*(\omega)} \quad (4.6)$$

ただし、 $m^*(\omega)/m = 1 + \lambda(\omega)$ ,  $1/\tau^*(\omega) = (1 + \lambda(\omega))/\tau(\omega)$  である。この表式は、ドルーデモデルにおける  $m, \tau$  を  $m^*(\omega), \tau(\omega)$  に置き換えたものになっている。従って、このモデルでは、相互作用の効果によるエネルギー特性は、質量増強  $m^*(\omega)/m$  と、散乱率  $1/\tau^*(\omega)$  のスペクトルとして表現される。拡張ドルーデモデルは、遷移金属化合物や重いフェルミオン系、高温超伝導などの相互作用効果が強い系の赤外光学応答の解析に用いられてきた [71, 72]。

伝導率・誘電率実部  $\sigma(\omega), \epsilon(\omega)$  と、質量増強・散乱率  $m^*(\omega)/m, 1/\tau(\omega)$  の関係は次式のように書ける。(SI 単位系での表現)

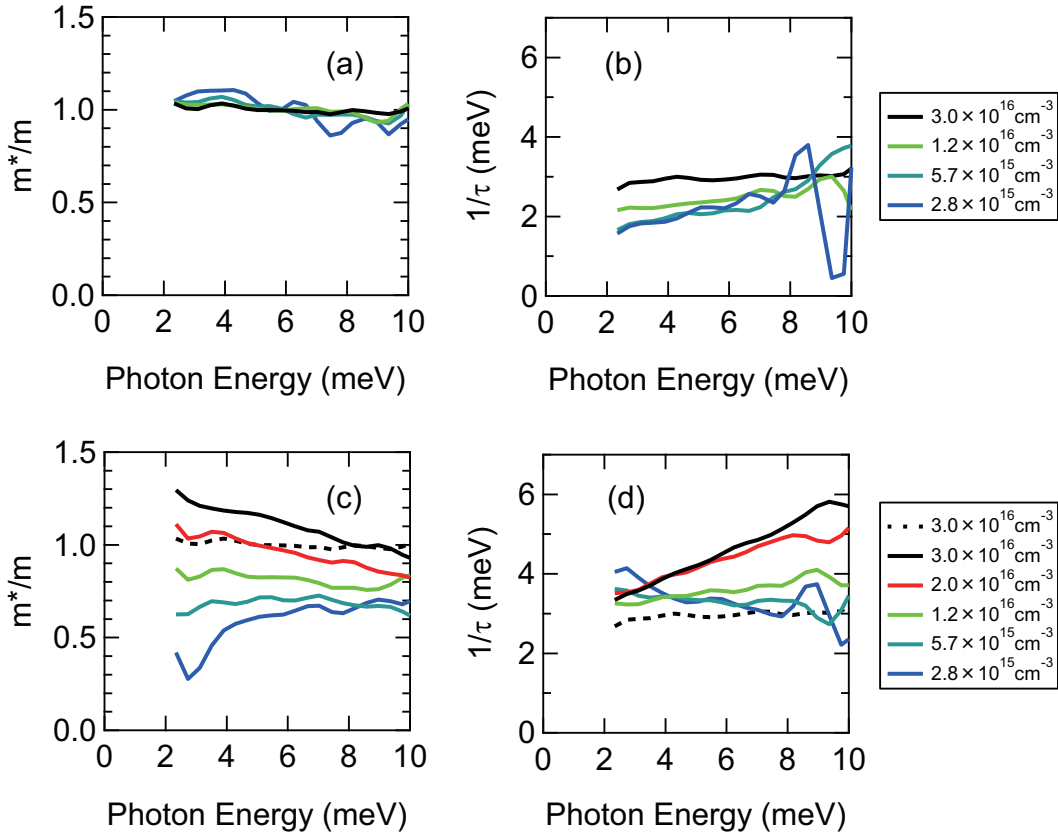


図 4.25: HH1s 励起子共鳴励起、 $t_{pp} = 10$  ps での拡張ドルーデモデルを用いた解析結果。(a), (b): 強電場テラヘルツプローブでの質量増強  $m^*/m(\omega)$  と散乱率  $1/\tau(\omega)$  スペクトルの密度依存性。(c), (d): 弱電場テラヘルツプローブでの  $m^*/m(\omega)$  と  $1/\tau(\omega)$  スペクトルの密度依存性。比較のため、最高密度での強電場プローブの結果も破線で描いている。

$$\frac{m^*(\omega)}{m} = 1 + \lambda(\omega) = -\frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 m \omega} \text{Im} \left( \frac{1}{\sigma(\omega)} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 m} \text{Re} \left( \frac{1}{\sigma(\omega)} \right) \quad (4.8)$$

式 (4.7), (4.8) を用いて、前出の  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  を  $m^*(\omega)/m$ ,  $1/\tau(\omega)$  に変換する。その際、キャリア密度  $N$  の値は  $m^*(\omega)/m$ ,  $1/\tau(\omega)$  のスペクトル形状には影響しないが、絶対値には効いてくる。ここでは、ドルーデモデルでよく記述できる強電場プローブのスペクトルにおいて  $m^*(\omega)/m = 1$  となるように  $N$  を決定した。

図 4.25 に、得られた  $m^*(\omega)/m$ ,  $1/\tau(\omega)$  スペクトルの密度依存性を示す。図 4.25(a), (b) は強電場プローブ、(c), (d) は弱電場プローブでのスペクトルである。(a) を見ると、強電場プローブでは質量増強  $m^*(\omega)/m$  にエネルギー依存性はほとんどなく、一定の値を取っていることが分かる。(b) の散乱率  $1/\tau(\omega)$  に関しても、低密度では僅かに正の傾きが見られるものの、高密度側ではほぼ平坦なスペクトルとなっている。これは、強電場でのスペクトルが単純なドルーデモデルでよく再現されることを、 $m^*(\omega)/m$ ,  $1/\tau(\omega)$  がほぼ一定である（エネルギー依存性がない）ことから再確認したものである。(b) に関しては、高密度化に伴い散乱率  $1/\tau(\omega)$  の絶対値が増加しているが、これは密度が高くなると電子-正孔間の散乱頻度が増加することを表している。

一方、弱電場プローブの図 4.25(c), (d) のスペクトルは、電子正孔相関効果を反映して、大きく性質が異なっている。まず、(c) の質量増強  $m^*(\omega)/m$  を見てみる。励起子が支配的である低密度領域では、 $1s-2p$  遷移共鳴を反映して、3 meV 付近にディップが現れている。このような領域では、系は完全に絶縁的で、その応答は励起子共鳴によるローレンツ型振動子で表される。従って、ドルーデモデルを拡張することで導出した  $m^*(\omega)/m$  という量の物理的解釈は曖昧になるが、励起子の形成という強い電子正孔相関効果がディップ構造という形で現れている。密度を上げモット転移  $n_C$  に近づいていくと、この励起子効果は失われていくが、 $n_C$  を超えてさらに高密度領域に入ると、 $m^*(\omega)/m$  は低エネルギー領域に向かって増大するような形状に変化する。これを単純に解釈すれば、低エネルギーの摂動に対しては質量が重くなっているということであり、CM の性質＝低エネルギー伝導率  $\Delta\sigma(\omega)$  の抑制に対応している。CM の異常性は (d) の散乱率  $1/\tau(\omega)$  でも確認できる。 $n_C$  を超えた高密度領域では  $1/\tau(\omega)$  が高エネルギー側に向かって急激に増大する振る舞いが現れる。

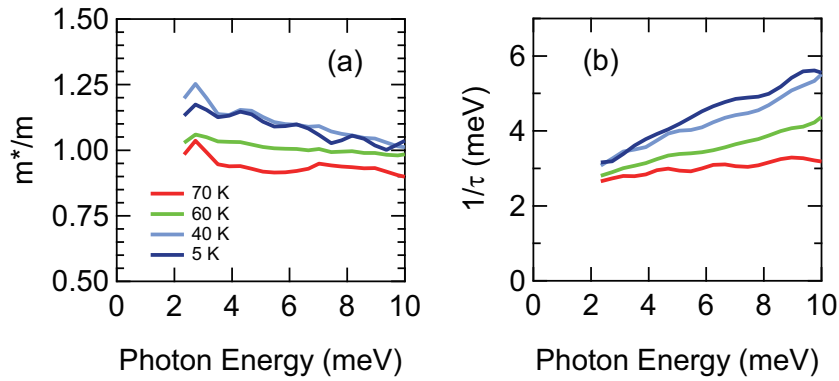


図 4.26: (a), (b): 弱電場テラヘルツプローブでの  $m^*/m(\omega)$  と  $1/\tau(\omega)$  スペクトルの温度依存性。密度は最高密度に固定している。

図 4.26 は、最高密度  $n = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  での、 $m^*(\omega)/m$ ,  $1/\tau(\omega)$  スペクトルの格子温度に対する依存性である。これを見ると、CM による異常は 40 K 付近まではほぼ変わらず保たれるのに対して、60 K 付近から急に減衰し、70 K ではほぼ失われていることが分かる。この格子温度依存性については後に詳しく議論する。ここで、図 4.26(b) において、温度の上昇とともに散乱率  $1/\tau(\omega)$  が減少していることも特徴的である。格子温度が上昇すれば、 $1/\tau(\omega)$  に対するフォノンによる散乱の寄与は増大するはずである。従ってこの  $1/\tau(\omega)$  の減少は、CM の異常金属性を与えているものが電子-格子相互作用ではなく、低温で発達する電子正孔相関の効果であることを裏付けている。

## 4.5.2 ダイナミクス

前項までの観測で、励起子共鳴励起により高密度に電子正孔を励起すると、励起後  $t_{pp} = 10$  ps において異常金属的な状態 = CM が現れることが分かった。そこで本項では、この CM が光励起後どのようにして形成され、その後どのように時間発展していくか、そのダイナミクスを調べていく。

まず始めに、高い時間分解能で励起直後の高速なダイナミクスを調べるため、プローブテラヘルツ波の電場強度の光励起による変化  $\Delta E_{probe}$  を信号として観測し、その時間発展を調べていく。

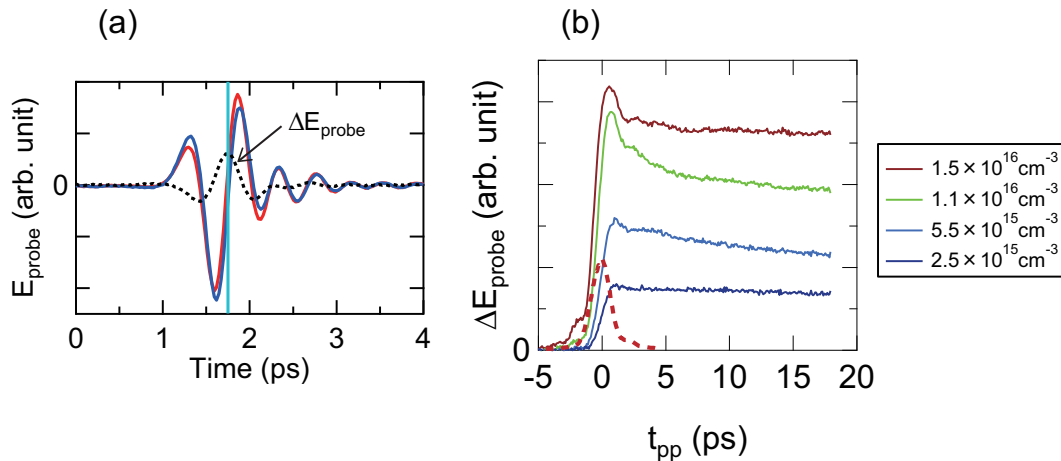


図 4.27: (a) 励起子共鳴励起によるプローブテラヘルツ電場波形の変化の例。青実線は光励起しない場合に試料を透過したプローブ電場波形（弱電場）、赤実線が光励起した試料を透過したプローブ電場波形で、黒点線が両者の差分（＝光励起によるプローブ電場波形の変化）を表す。水色実線で示した時刻における差分電場強度（黒点線の大きさ）が、ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp}$  に対してどう発達していくかを調べる。図 (a) 中に例示した波形変化は HH1s 励起子共鳴での高密度励起  $n = 3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $t_{pp} = 10$  ps の条件での場合である。(b): LH1s 励起子共鳴励起での様々な励起密度における、弱電場でのプローブ電場強度変化  $\Delta E_{probe}$  の  $t_{pp}$  依存性（光励起ダイナミクス）。赤破線は時間スケールの参考のため、自己相関測定から見積もった励起光のパルス時間幅を重ねて示したもの（但し、ガウス型波形を仮定した）。

図 4.27(a) に、光励起によって生じるプローブテラヘルツ電場の波形変化の例を示す。光励起なし＝電子正孔系が存在しない場合、試料を透過した電場は青実線のような形をしているが、光励起によって電子正孔系が作られ、それがテラヘルツ電場を吸収することで波形が赤実線の形に変化する。この差分をとると、黒点線の電場変化  $\Delta E_{probe}(t)$  が得られる。ここで、波形変化が最大になる“時刻”（ポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp}$  とは異なることに注意）は水色線の時刻であり、ここでの値  $\Delta E_{probe}$  を考えよう。この  $\Delta E_{probe}$  は励起強度が強ければ大きな値を取るであろうし、光励起後に電子正孔系の状態が時間経過（ $t_{pp}$  の増加）とともに変化すれば  $\Delta E_{probe}$  にも変化が現れるであろう。ここで、水色線の時刻での  $\Delta E_{probe}$  のみに注目すれば、プローブパルスの時間軸上での 1 点のみの変化を追うことになり、スペクトルの情報が得られない代わりに高い時間分解能

が得られる。測定としては、プローブテラヘルツパルスの EO 検出において、ゲート光のタイミングを固定し、テラヘルツ電場強度の変化  $\Delta E_{\text{probe}}$  を  $t_{\text{pp}}$  の関数としてプロットする。

図 4.27(b) は、LH1s 励起子共鳴励起の場合の  $\Delta E_{\text{probe}}$  の時間発展ダイナミクスである。プローブは弱電場のテラヘルツである。まず低密度  $n = 2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  を見てみると、およそ励起光パルスの時間幅程度で信号が立ち上がり、その後ほぼ一定の値を取っていることが分かる。これは、共鳴励起によって瞬時に励起子が形成され、その後一定の状態に留まっていることを示唆している。(20 ps という時間領域は ns スケールの励起子の寿命に比べてずっと短いので、再結合による励起子の減少は無視できる)

一方、励起密度を上げていくと、モット転移近傍から  $\Delta E_{\text{probe}}$  のダイナミクスが変化する。光励起によって信号が瞬時に立ち上がるものの、その後は 10 ps から数 ps の時間をかけて信号が減少する振る舞いが現れる。この信号の減少は高密度になるほど速くなっていることが分かる。

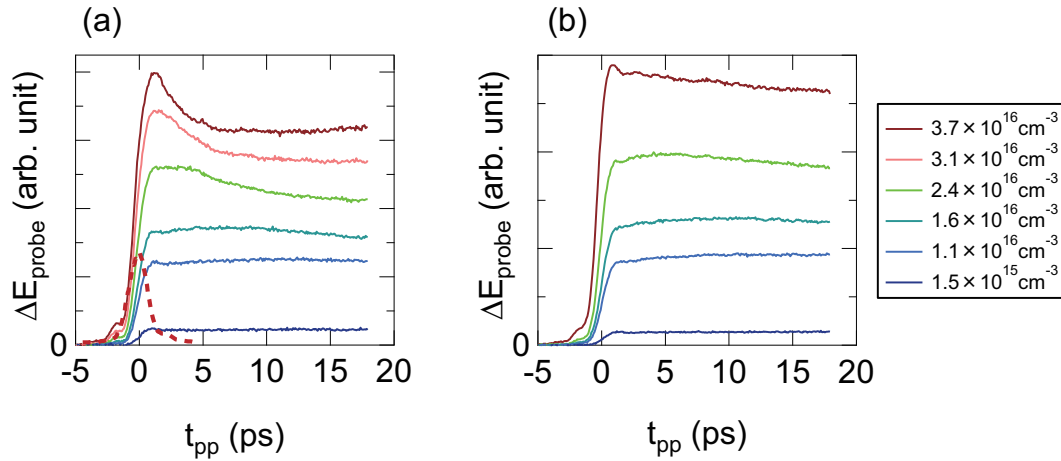


図 4.28: HH1s 励起子共鳴励起での様々な励起密度における、(a) 弱電場, (b) 強電場での  $\Delta E_{\text{probe}}$  の  $t_{\text{pp}}$  依存性 (光励起ダイナミクス)。赤破線は強度自己相関測定から見積もった励起光パルスの時間波形を表す (但しガウス型パルスを仮定した)。

図 4.28 は、同様の測定を HH1s 励起子共鳴励起で行った場合の  $\Delta E_{\text{probe}}$  のダイナミクスである。図 4.28(a) が弱電場プローブでのダイナミクスを表している。ここでもやはり、低密度では光励起後は  $\Delta E_{\text{probe}}$  が一定の値であるのに対し、モット密度  $n_C$  を超えた高密度領域では  $\Delta E_{\text{probe}}$  が励起直後の値から減少する振る舞いが現れている。また、その減衰時間が高密度側で短くなる点も同様である。

ここで、強電場プローブテラヘルツを用いた場合の結果を図 4.28(b) に示す。ここには、弱電場プローブのときのような  $\Delta E_{\text{probe}}$  の減少は明確には現れていない。従って、上述の  $\Delta E_{\text{probe}}$  の減少は何らかの電子正孔相関効果の発達に関連していると推測される。



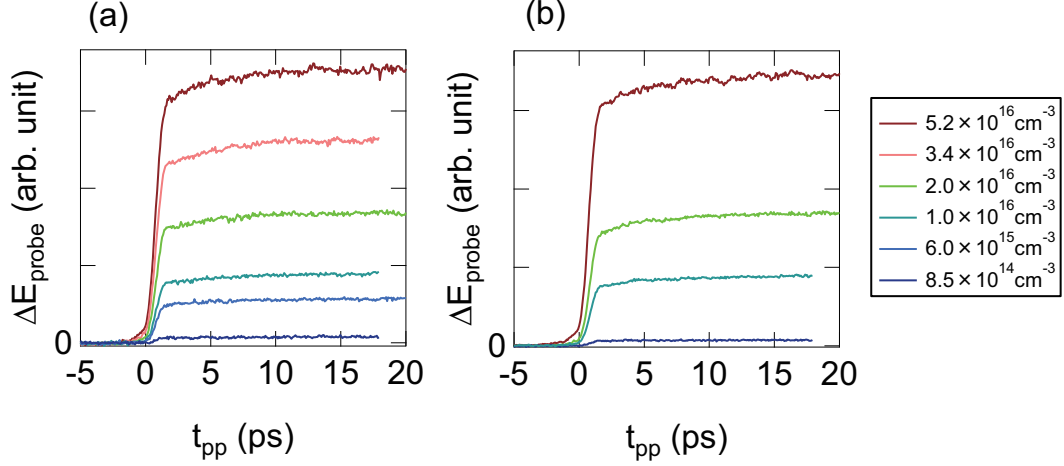


図 4.29: 非共鳴励起での様々な励起密度における、(a) 弱電場, (b) 強電場での  $\Delta E_{\text{probe}}$  の  $t_{\text{pp}}$  依存性（光励起ダイナミクス）。

最後に、比較のため、非共鳴励起の場合の  $\Delta E_{\text{probe}}$  のダイナミクスを図 4.29 に示す。非共鳴励起の場合、励起直後は高温の電子正孔プラズマが生成されるため、そこでの電子正孔相関の効果は小さい（4.3.1 項参照）。このため、図 4.29(a), (b) の弱/強電場プローブでの結果にほとんど違いはない。また、予想されたように、高密度領域でも  $\Delta E_{\text{probe}}$  が減少する振る舞いは現れなかった。

以上のプローブ電場強度  $\Delta E_{\text{probe}}$  の時間発展から、モット転移を超えた高密度領域では 10 ps から数 ps 程度の時間スケールで、何らかの特殊な電子正孔相関が発達していることが示唆された。しかし、 $\Delta E_{\text{probe}}$  の信号からでは、実際に系がどのような状態になっているか、その性質を知るのは難しい。そこで、ここからは、物理的な解釈が明瞭な  $\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルの時間発展を議論していくこととする。スペクトルの時間発展を議論する場合、時間分解能は基本的にプローブのパルス幅で決まり、ここではおよそ 2 ps 程度である。

$\Delta\sigma(\omega)$ ,  $\Delta\epsilon(\omega)$  スペクトルは、図 4.27(a) のようなプローブテラヘルツパルスの時間波形をフーリエ変換することで得られる。ここではプローブパルスは 2 ps 程度の時間幅を持っているため、このパルスが試料内に入射するのにかかる時間もやはり 2 ps 程度である。この“パルスが系をプローブしている”時間内で、系の性質は一定であると考えて誘電率解析を行うため、この時間スケールよりも速く変化する現象をスペクトルから議論する場合には注意を要する。このような状況での応答関数の取り扱いについては最近 Orenstein らにより問題提起がなされ [74]、議論が行われている。本研究では、例えば図 4.28(a) のダイナミクスをスペクトルから議論する。この際、 $t_{\text{pp}} = 0$  付近の、励起光パルス時間内に急激に変化が起こるような領域ではスペクトルの解釈は難しいが、その後の時間領域に関しては変化が比較的緩やかなので、 $\pm 1$  ps 程度の時間幅で平均されたスペクトルを議論しても、その解釈や議論に大きな問題は生じないと考えられる。

図 4.30(a) に、1sHH 励起子共鳴励起、 $t_{\text{pp}} = 10$  ps での弱/強電場プローブ差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性を再び示す。4.4 節（図 4.24）で議論したように、低密度では励起子共鳴により 3 meV

付近に正のスペクトルウェイトがあるが、高密度では CM による負のスペクトルウェイトに変化する。従って、3 meV 付近の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の値が系の性質を反映していると考えられる。以下では、図 4.30(a) 中の破線で囲まれたエネルギー範囲でのスペクトルウェイト  $\int_{2.3\text{meV}}^{4.7\text{meV}} \Delta(\Delta\sigma(\omega))d\omega$  が光励起後どのように時間発展するかを調べる。

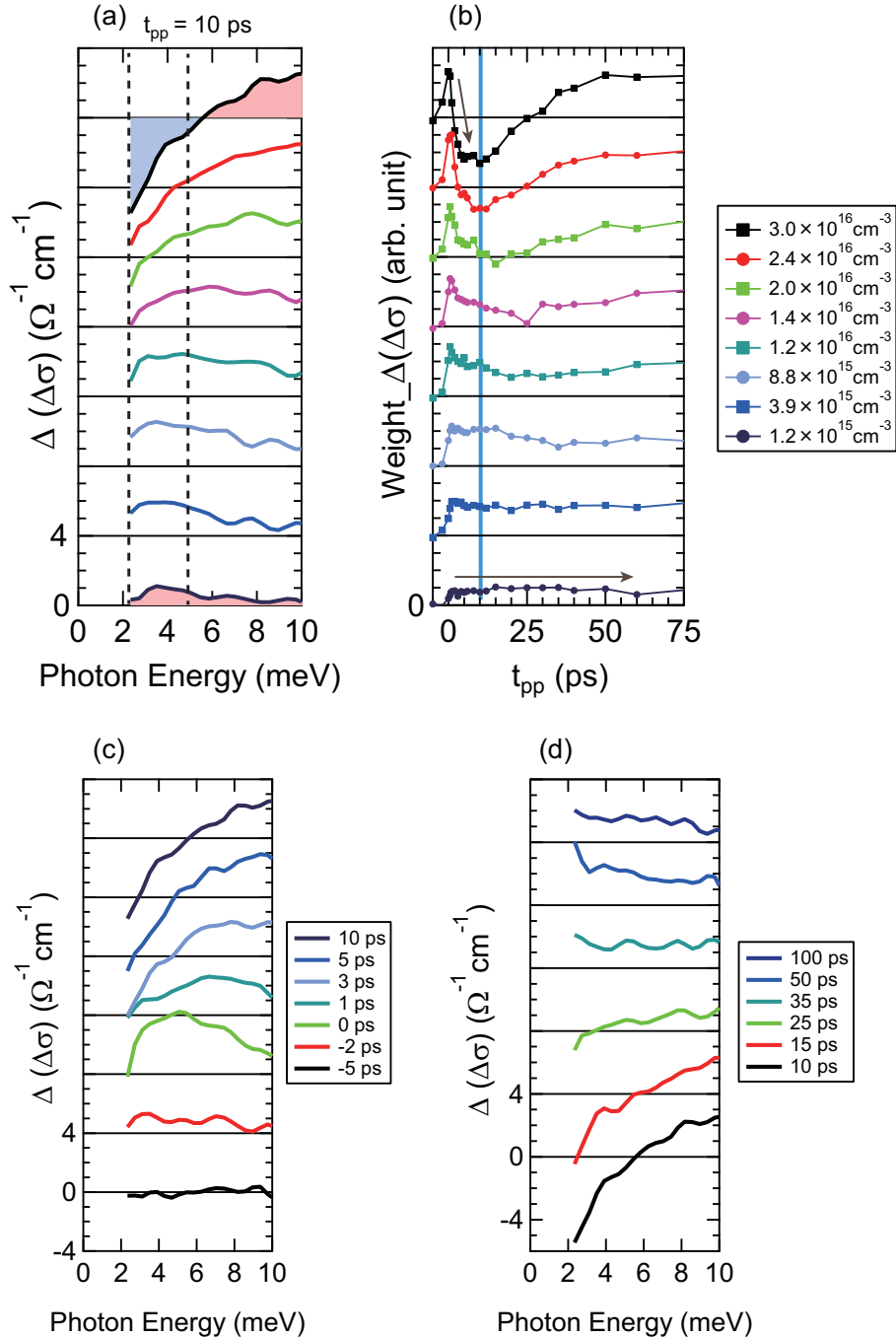


図 4.30: (a) 1sHH 励起子共鳴励起、 $t_{pp} = 10$  ps での差分伝導率  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性。2.3-4.7 meV の範囲で積分したスペクトルウェイトの時間発展を (b) に示している。(b) の水色縦線は  $t_{pp} = 10$  ps を表す。(c), (d) は最高密度  $n = 3.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの時間発展。

図 4.30(b) は、各密度での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  ウェイトの時間発展を示している。低密度では  $t_{pp}$  でウェイトが瞬時に立ち上がり、その後ほぼ一定の値に留まっている。これは  $\Delta E_{probe}$  でのダイナミクスと一致しており、瞬時に形成された励起子が一定の密度に保たれている様子を表している。しかし、密度を上げてモット密度  $n_C$  を横切ると、一度立ち上がったウェイトが時間とともに減少する振る舞いが現れ、この傾向は高密度ほど顕著になる。この  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  ウェイトの減少が CM の形成に対応している。最高密度では  $t_{pp} = 5$  ps の時点でウェイトは負の値を取っており、図 4.30(a) に示した  $t_{pp} = 10$  ps においては CM が十分に発達していることが分かる。

参考のため、最高密度  $n = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  での時間発展を全エネルギー領域の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルで見たものを図 4.30(c), (d) に示しておく。

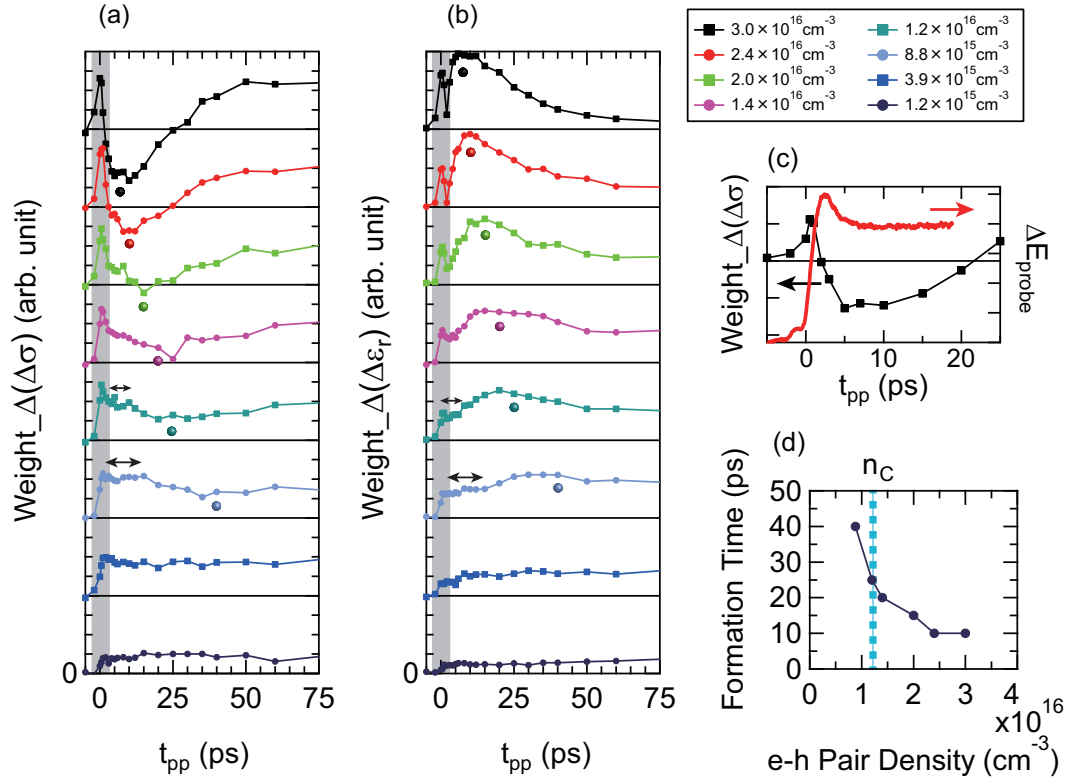


図 4.31: (a)  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  および、(b)  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  ウェイトの時間発展。影を付けた時間領域は光励起パルスとプローブテラヘルツパルスが時間的に重なっている領域である。(c): 最高密度における  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  ウェイトのダイナミクスを  $\Delta E_{probe}$  と比較したもの。(d): (a) において、減少したウェイトが極小値を取るまでにかかる時間を各密度でプロットしたもの。

図 4.31(a), (b) は、 $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  とともに  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展を示したものである。尚、図 4.24 を見れば分かる通り、CM の形成が  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  に与える影響は観測エネルギー領域全体にブロードに亘っているため、スペクトルウェイトの積分範囲は 2.3 - 9.5 meV とした。影を付けた領域は励起光パルスとテラヘルツプローブパルスが時間的に重なる時間領域を表しており、前述のようにこの範囲のスペクトルの解釈は難解であるため、ここでは議論しない。

図 4.31(a) を見ると、上で述べた CM の形成が高密度ほど速くなっていることが分かる。この CM 形成ダイナミクスは (b) の  $\Delta(\Delta\epsilon(\omega))$  ウェイトの時間発展でも同様に確認できる。図 4.31(c)

には、最高密度での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  ウェイトと  $\Delta E_{\text{probe}}$  の比較を示しており、 $\Delta E_{\text{probe}}$  のダイナミクスから示唆された高密度での相関の発達 は CM の形成に対応していることが分かる。図 4.31(d) には、CM 形成時間の密度依存性を示しており、 $n_C$  近傍から CM が現れ、高密度側ほど素早く形成されている。この傾向もやはり  $\Delta E_{\text{probe}}$  での観測と一致している。

一方、一度形成された CM はその後安定には存在せず、時間とともに失われることが、図 4.31(a), (b) から分かる。この CM の消失時間は形成時間に比べると長い。また高密度になるほど消失ダイナミクスも高速化している様子が見て取れる。

CM が形成されている  $t_{\text{pp}} = 10$  ps と、CM が失われた  $t_{\text{pp}} = 100$  ps、および準熱平衡に対応する非共鳴励起  $t_{\text{pp}} = 1$  ns の 3 つの条件での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルを比較したものを図 4.32 に示す。これを見ると、(b) の CM が失われた  $t_{\text{pp}} = 100$  ps でのスペクトルは、(c) の準熱平衡におけるスペクトルと似ている。従って、励起子共鳴励起の  $t_{\text{pp}} = 10$  ps で形成された CM は、何らかの機構での熱化によって失われ、その後の状態は準熱平衡に近いものとなっていることが分かる。

CM 消失の理由としてまず考えられるのが、格子系からの熱流入である。共鳴励起された電子正孔系にとって、格子系は有限温度 5 K の熱源であるため、電子-格子相互作用によって系の温度が上昇し、結果一時的に形成した CM を保てなくなる、というシナリオである。しかし、後に述べるように、この消失ダイナミクスは格子温度に対して鈍感で、5 K から 40 K の範囲では消失時間にほとんど変化がない。また、密度が高くなると熱化が速くなる理由もこのシナリオでは説明できない。

高密度ほど熱化が速くなることは、電子正孔間の非弾性散乱過程が CM の消失に寄与している可能性を想起させる。例えば、オージェ過程は、電子正孔対が再結合する際、そのエネルギーを光子として放出せずに他のキャリアに与えるという 3 体の非輻射散乱過程であり、これによってキャリアはバンドギャップエネルギー  $\sim 1.5$  eV に相当する高いエネルギーを受け取る。このような散乱過程は高密度ほど顕著になり、オージェ過程で言えば  $dn/dt \propto -n^3$  である。単純に、室温での GaAs のオージェ係数  $C \sim 7 \times 10^{-30} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$  [73] を用いてオージェ過程により発生する熱を見積もると、この寄与は十分無視できるほど小さい。例えば、 $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の電子正孔系で 10 ps の間に発生する熱量は  $1 \text{ } \mu\text{eV}/\text{pair}$  程度である。しかし第 1 章でも述べたように、室温の場合と違い、相関効果が大きい低温では電子正孔散乱の断面積も大きくなるため [30]、必ずしもこの見積もりから非輻射再結合の寄与を排除できない。

以上で明らかになったことを並べると、

- ・励起子共鳴条件で、モット密度  $n_C$  を超えて励起された電子正孔系は、その初期状態から有限の時間をかけてより安定な状態である CM に移行する。
- ・CM への移行は高密度ほど速く起こる。
- ・CM の形成は過渡的であり、形成時間に比べると長い時間をかけて準熱平衡状態へと移行する。

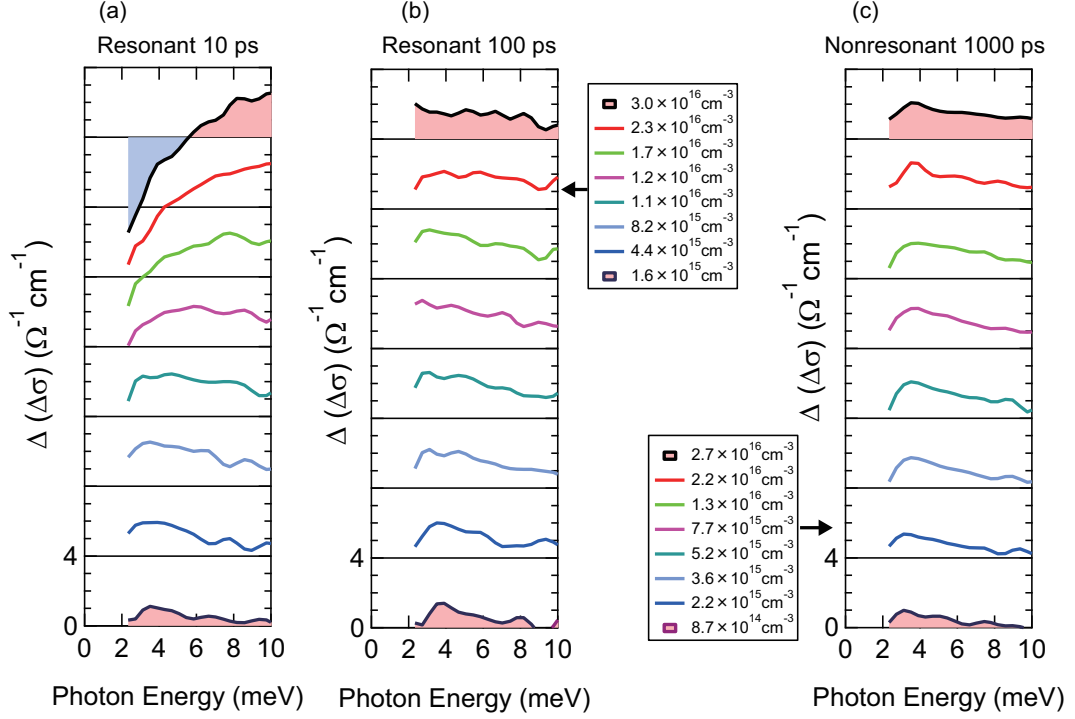


図 4.32: (a)  $t_{\text{pp}} = 10 \text{ ps}$ , (b)  $t_{\text{pp}} = 100 \text{ ps}$ , および (c) 非共鳴励起  $t_{\text{pp}} = 1 \text{ ns}$  での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性。

ここで、図 4.31(a), (b) を詳しく見ると、モット密度  $n_C$  付近では CM 形成ダイナミクスが単調でないことが分かる。図 (a), (b) 中に両矢印で示したように、光励起が完了してから CM 形成が始まるまでに有限の時間遅れが存在しているように見える。これより、CM 形成に至るまでに 2 つの段階（励起直後から一定の状態に留まる段階と、実際に CM 形成が始まり  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトが減る段階）があると捉えると、この過程を核形成とその成長のダイナミクスに対応している可能性がある。すなわち、励起直後の状態は熱平衡から外れた、いわばモット密度を超えて励起子を無理やり生成した状態であり、非平衡な極低温状態と見なすことができる。そこから CM 相が核形成し、ドメインとして成長していくという描像である。このようなダイナミクスは、励起子から電子正孔プラズマへ連続的に移り変わるような、モット “クロスオーバー” では考えづらい過程であり、モット転移が 1 次転移性を獲得している可能性を示唆している。

#### 4.5.3 格子温度依存性

これまでの観測では、CM の形成とその性質を格子温度 5 K の環境で調べてきた。一方、4.5.1 項の図 4.26 で見たように、格子温度を上げていくとやがて CM は形成されなくなっていく。本項では、この格子温度依存性について詳しく調べる。

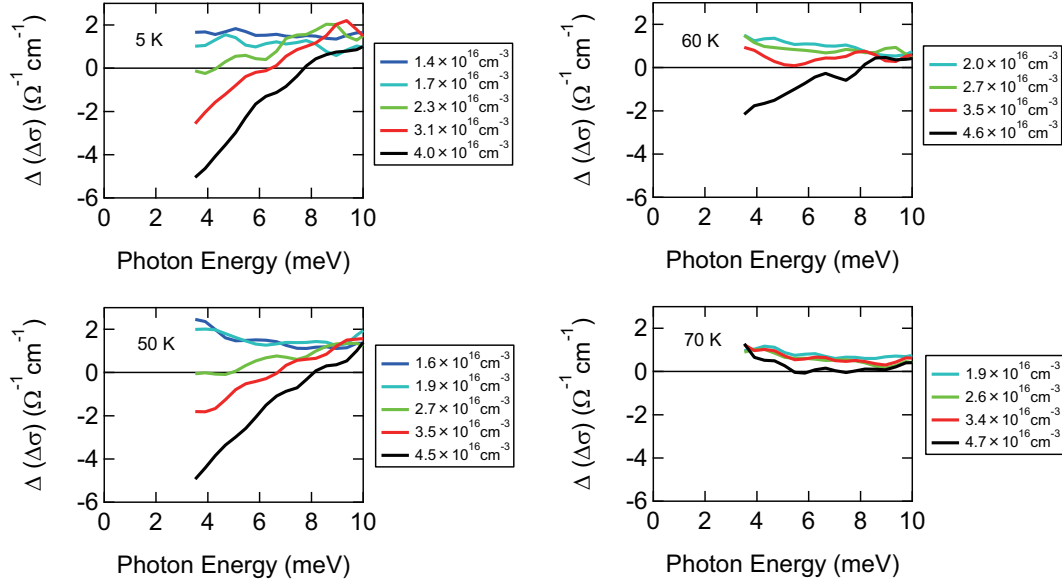


図 4.33:  $t_{pp} = 10$  ps, CM 形成密度付近の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性を、5 K から 70 K まで比較したもの。尚、このスペクトルの測定の際には、強いテラヘルツ電場の印加にはプラズマから発生したパルスを用い、プローブには GaP 結晶から発生した弱いテラヘルツ電場を用いた。

図 4.33 は、 $t_{pp} = 10$  ps で、CM が形成される密度付近での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの振る舞いを、格子温度 5 K から 70 K まで比較したものである。5 K では  $n_C \sim 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  を超えると CM が形成され始めており、この振る舞いは 50 K でもほぼ同様である。しかし、60 K においては CM 形成が抑制されており、70 K では最高密度においても CM の特徴である低エネルギーでの負の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトル＝低エネルギー伝導率の抑制が見られない。

では、CM の形成ダイナミクスは格子温度上昇とともにどのように変化しているであろうか。図 4.34 に、光励起の強度を固定したときの  $\Delta E_{\text{probe}}$  および  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展を示している。格子温度の上昇に伴い励起子吸収の線幅がブロードになる影響で、励起光強度を固定しても、温度上昇とともに励起される電子正孔密度は多少変化してしまう。本実験では高温側で励起される密度は増加する傾向にあり、5 K で  $n = 3.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  である一方、70 K で  $n = 4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  となっている。

図 4.34(a) は  $\Delta E_{\text{probe}}$  時間発展の格子温度依存性を表している。これを見ると、5 K から 40 K までの温度領域では CM 形成ダイナミクスにほとんど変化はないことが分かる。しかし、50 K から 60 K の間に急激に CM の特徴が失われている。70 K においては光励起後のダイナミクスは単調なものとなり、これは非共鳴励起（図 4.29 参照）のものに近くなっている。

図 4.34(b) に、同様の格子温度依存性を  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展で見たものを示す。 $\Delta E_{\text{probe}}$  での観測と同様、5 K と 40 K で、CM 形成・消失のダイナミクスに変化は見られない。4.5.2 項でも述べたが、CM 消失にかかる時間もほとんど変わっていない。この結果から、低温での CM の形成および消失過程に対して、電子-格子相互作用の寄与は小さいと言える。

多少ノイズが大きいデータではあるが、50 K 付近からの CM の抑制も図 4.34(b) に現れている。



光励起後の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  ウェイトの減少が小さくなっていき、70 K ではほぼ完全に CM が抑制されている。

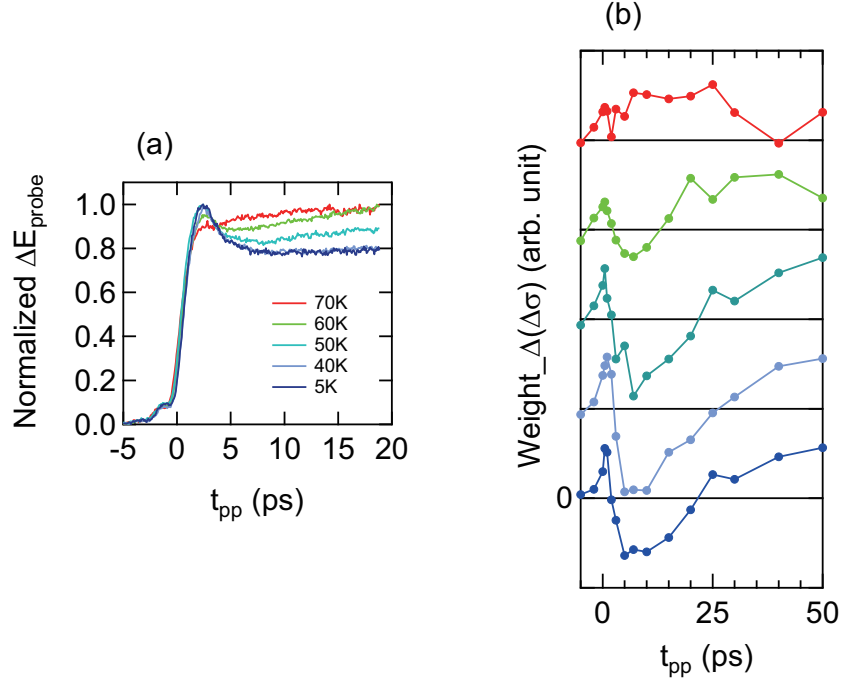


図 4.34: CM 形成密度での (a)  $\Delta E_{\text{probe}}$  と (b)  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展の格子温度依存性。密度は 5 K で  $n = 3.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、70 K で  $n = 4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

以上で、CM 形成の性質には格子温度 40 K まではほとんど変化が見られないが、50 - 60 K 付近から急激に抑制されていき、70 K ではほぼ完全に消失していることが分かった。この振る舞いは、格子温度の上昇に伴う LO フォノン密度の増加によって電子正孔系が加熱される効果で理解できる。GaAs の LO フォノンエネルギー  $\hbar\omega_{\text{LO}} = 36 \text{ meV}$  を用いて [19]、ボース分布関数

$$N(T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\text{LO}}/k_B T) - 1} \quad (4.9)$$

を計算すると、 $N(T)$  の温度依存性は図 4.35 のようになる。これを見ると、60 K 付近から LO フォノンの密度が急激に増加することが分かる。従って 60 K より高温の格子温度では、励起子共鳴励起によって生成された電子正孔系の温度が LO フォノンとの相互作用によって上昇するために、CM の形成が抑制されていると考えられる。これより、CM は低温で実現する準安定状態であると言える。

因みに、GaAs に光励起された電子正孔系とフォノンとの相互作用については、(本節の状況と逆に) 非共鳴励起によって生成された高温の電子正孔プラズマが低温の格子系によって冷却される過程が先行研究で調べられており、そこでも電子正孔温度が 40 K 以上の高温の領域で、LO フォノンとの相互作用が大きくなる結果、冷却率が大きくなることが知られている [75]。

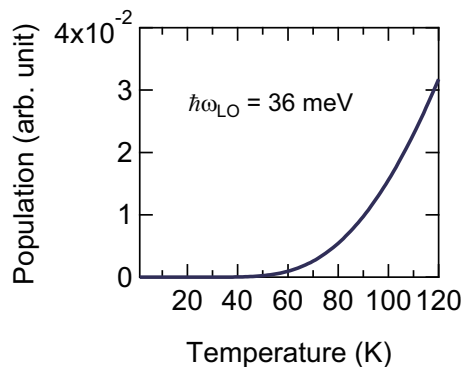


図 4.35: ボース分布関数（式 (4.9)）により計算した LO フォノン占有数  $N(T)$  の温度依存性。

次に他の可能性として、格子温度の上昇とともに、もともとの  $1s$  励起子の光吸収スペクトルがブロードニング、ブリーチングして、共鳴励起の初期状態の性質が変わったために CM が形成されない、というシナリオを考えてみる。そこで、励起子  $1s$  準位の変化を調べるために、図 4.36 でバンド端近傍での吸収スペクトルの温度依存性を見てみる。

格子温度の上昇とともにバンドギャップエネルギーが縮小するため、LH, HH  $1s$  励起子のエネルギー準位も低エネルギー側にシフトしている。ここで重要なことに、70 K を超えた温度領域においても、 $1s$  励起子による大きな吸収ピークが（LH, HH とともに）健在である。また、吸収の線幅については、図 4.37 にプロットしたように、60 K 付近から徐々に HH  $1s$  励起子準位のブロードニングが始まっている。ただし、80 K においても、線幅は高々 0.6 meV 程度であり、励起子束縛エネルギー  $E_b = 4.2$  meV に比べてずっと小さい。

これらの結果から、本実験の温度領域で  $1s$  励起子による鋭い吸収はほとんど失われておらず、励起子  $1s$  準位共鳴かつ高密度励起、という条件は格子温度が 70 K を超えても変わっていないと考えられる。

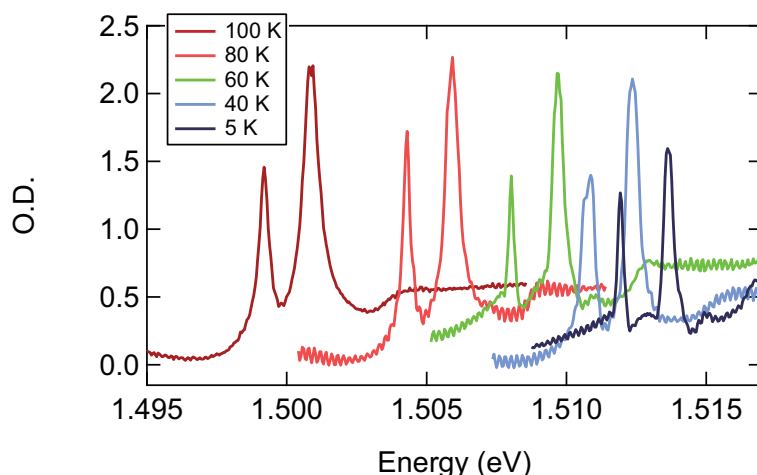


図 4.36: バンド端近傍の吸収スペクトルの温度依存性。見やすさのため、各温度について励起子吸収線の近傍のエネルギー領域のみを表示している。線幅が非常に鋭い領域では、半値全幅の読み取りにノイズが乗りやすい。



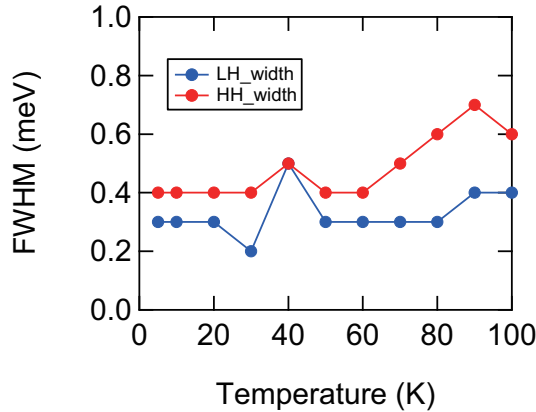


図 4.37: 励起子吸収線幅の温度依存性。

#### 4.5.4 考察

最後に、CM の物理的起源について、その候補を考えてみる。

CM はモット転移を超えた高密度領域で実現する異常金属状態であり、その性質は伝導度  $\Delta\sigma(\omega)$  スペクトルにおいて、低エネルギーのスペクトルウェイトが高エネルギー側へ移行する振る舞いで特徴づけられる。この性質は差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  で顕著に観測されるが、弱電場テラヘルツプローブでのスペクトルに対して拡張ドルーデモデルを用いた解析結果においても顕わになっている。また、様々な観測結果が、CM は電子正孔相関の効果で実現していることを示している。

この観測結果を単純にまとめると、励起子共鳴励起による（擬似的な）極低温状態において励起子の密度を上げていくと、モット転移密度を超えた領域から特殊な電子正孔相関が発達する、ということになる。これを BEC-BCS クロスオーバーの問題と照らし合わせれば、CM は BCS 的な電子正孔相関の発達に対応しているのではないかと予想される。この視点から見れば、CM の特徴である、低エネルギー側の伝導度の抑制（或いは拡張ドルーデモデルで見た質量増強）は、BCS ギャップが低エネルギー側に開きかけている、擬ギャップ的な状態と解釈できる。

一方、4.5.2 項で見たように、ダイナミクスの詳細な観察からは、CM の形成は 1 次相転移的であることが示唆されている。この場合、何らかの空間的な不均一性が発生している可能性があり、これが異常金属的な応答の起源となっているというシナリオも考えられる。

ここで、空間不均一性が生じる起源として、モット転移の他に気相液相転移がある。第 1 章で述べたように、間接遷移型の Ge や Si に比べ、GaAs のような直接遷移型半導体では液滴凝縮のエネルギー利得は小さく、電子正孔の寿命も短い。従って電子正孔液滴の安定性は非常に低く、実験で観測された例もないが、本研究のような励起子共鳴励起条件下で、数 10 ps 程度の時間だけ過渡的に形成される可能性を完全に排除できるかは議論の余地がある。Rice らが議論したように [11, 12]、極低温でのモット転移と気相液相転移が競合している領域に本研究がアクセスしている可能性はある。

但し、本研究の一連のスペクトルにおいては、電子正孔液滴に特有の表面プラズモン共鳴が見えていない ([10, 11, 55] および付録 6.1 参照)。従って、一般的な（自明な）気相液相転移における、

高密度の液滴と低密度の電子正孔ガスの 2 相共存では、CM のスペクトルを説明することはできない。よって、少なくとも CM の形成は、励起子共鳴励起によってモット転移が有限温度・熱平衡とは異なる性質を獲得した帰結であると結論することができる。

### 4.5.5 まとめ

本章では、励起子共鳴励起でのモット転移を調べるため、直接遷移型半導体 GaAs を試料として実験を行った。励起には、再生増幅器から出力される超短パルスを用いた 4f 光学系とスリットを用いて波長選択（狭線幅化）した光を用いた。

本実験では、プローブに用いるテラヘルツ波の電場強度を 3.2 kV/cm 程度まで強くすると、バルク GaAs の励起子がテラヘルツ電場によってイオン化する現象を発見した。この現象に着目し、測定から得られる伝導度・誘電率スペクトルから電子正孔相関効果を抽出する手段として、プローブテラヘルツ波の電場強度に対する応答関数の変化を用いることを考案した。この手法を用いて、まず非共鳴バンド間励起後のキャリアダイナミクスを調べた。その結果、励起直後の電子正孔プラズマが時間とともに冷却され、1 ns スケールの時間をかけて励起子が形成される様子が観測された。また、テラヘルツ分光により調べた励起子形成ダイナミクスと、発光スペクトルの時間発展とを比較し、電子正孔相関の発達について考察を行った。

次に、励起子共鳴励起でのモット転移について議論するため、1s 励起子共鳴励起後 10 ps 後の伝導度・誘電率スペクトルの密度依存性を調べた。そこでは、モット密度を超えた高密度領域において、異常金属的な状態 (CM) が実現することが示唆された。CM は自由なドルーデ的金属に比べ、伝導度スペクトルにおいて低エネルギーのスペクトルウェイトが抑制され、その分が高エネルギー側へ移行するという特徴を持つ。拡張ドルーデモデルを用いた解析では、CM の特徴は質量が低エネルギー側に向かって、散乱率が高エネルギー側に向かって単調に増加するという、特殊な周波数依存性として現れる。さらに、格子温度が 60 K を超える高温の領域では、LO フォノンによる温度上昇によって CM が失われることも分かり、CM は励起子共鳴励起によって低温で実現する特異な電子正孔相関の現れであることが分かった。さらに、CM の形成・消失のダイナミクスを調べた結果、CM の形成には有限の時間 (密度  $n = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  において 10 ps 以下) を要するが、その実現は過渡的で、比較的長い時間をかけて消失することが分かった。この形成・消失時間はともに高密度側で短くなり、また光励起から CM 形成ダイナミクスの開始までに有限の時間遅れがあることから、CM の形成が 1 次転移的である可能性が示唆された。この CM の起源について現在、(1) 電子正孔 BCS 状態の前駆現象、(2) 励起子モット転移が 1 次転移性を獲得したことによる空間不均一状態、などの候補を考えている。

## 第5章 総括

### 5.1 本研究のまとめ

本研究では、半導体における励起子モット転移の性質を調べるため、Ge 及び GaAs を試料として、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法を用いた実験を行った。

まず、準熱平衡における励起子モット転移の性質を明らかにするため、間接遷移型半導体である Ge を試料として実験を行った。温度 8 K よりも高温の領域 ( $k_B T/E_b \geq 0.2$ ) で、伝導度、誘電率スペクトルの密度・温度依存性を調べた。さらに各スペクトルに対してドルーデ-ローレンツモデルによるフィッティングを行い、励起子と電子正孔プラズマの各密度を求め、励起子イオン化率  $\alpha$  の振る舞いを調べた。測定した 8 K 以上の温度領域では、 $\alpha$  の密度依存性は連続的であり、励起子モット転移はクロスオーバーとして観測された。さらに、得られた  $\alpha$  を温度-密度相図上にマップし、励起子相関が強く現れる領域を調べた。そこでは、高温・低密度ではエントロピーの効果によって、低温・高密度ではモット転移によってイオン化率が高くなり、励起子が安定な領域は低温・低密度の領域に限られていることが明らかになった。

一連の測定において、モット転移近傍まで密度が上昇しても、励起子の  $1s$ - $2p$  遷移エネルギーはほとんど変化しなかった。この観測結果は、励起子束縛エネルギーの連続的な減少を考える従来の励起子モット転移の描像とは相容れないものであり、励起子相関の性質が遮蔽効果に対して堅牢（ロバスト）であることを示唆している。この性質は Ge に限らず、他の物質系での観測結果と併せて、半導体電子正孔系に普遍的なものであると考えられる。

さらに、低温で古くから期待されているモット転移の異常に迫るため、励起子共鳴励起での（非平衡）モット転移について調べた。試料としては直接遷移型半導体である GaAs を用い、狭線幅化・波長選択した光パルスにより励起を行った。測定においては、プローブテラヘルツ波の電場強度に関する応答の変化を用いることで、電子正孔相関の効果を抽出する手法を考案した。この手法を用いて、まず非共鳴バンド間励起後のキャリアダイナミクスを調べた。その結果、励起直後の電子正孔プラズマが時間とともに格子系によって冷却され、1 ns 程度の時間をかけて励起子が形成される様子を観測することができた。

励起子共鳴励起においては、モット密度を超えた高密度領域において、異常金属的な状態 (CM) が実現することが示唆された。CM は自由なドルーデ的金属に比べ、低エネルギーの伝導度スペクトルウェイトが抑制され、その分が高エネルギー側へ移行している。拡張ドルーデモデルを用いた解析では、CM の特徴は質量増強や散乱率の特殊な周波数依存性として観測された。さらに、格子温度が 60 K を超える高温の領域では、LO フォノンによる温度上昇によって CM が失われる

ことも分かり、CM は励起子共鳴励起によって低温で実現する特異な電子正孔相関の現れであることが分かった。さらに、CM の形成・消失のダイナミクスを調べた結果、その実現は過渡的で、有限の時間をかけて形成され、その後消失することが分かった。この CM の起源について現在、(1) 電子正孔 BCS 状態の前駆現象、(2) 励起子モット転移が 1 次転移性を獲得したことによる空間不均一状態、の候補を考えている。この起源がどちらであるにせよ、CM の形成は、長く議論されてきたモット転移の低温での特異性の現れであり、冷却原子系から強相関物質まで広範な凝縮系物理に新たな視点を与えるものと考えられる。

## 5.2 今後の展望

本論中でも述べたが、プローブテラヘルツ波の強弱に応じた応答変化により低エネルギーの励起子相関を抽出する手法は、新しい視点の反面、その応答変化を理論的に（厳密に）裏付けることが難しい。そこで将来的には、さらに測定系を発展させ、光ポンプ-テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ分光を立ち上げることが望まれる。これにより、テラヘルツ強電場の効果を線形応答関数の変化として議論することができ、テラヘルツ強電場による励起子のイオン化メカニズムを明らかにすることができるだろう。

本研究の主たる発見は、励起子共鳴励起条件で高密度に電子正孔を生成したとき、過渡的に異常金属状態 (CM) が形成されることである。CM の特異な低エネルギー応答と、その時間発展について調べてきたが、その物理的な起源を決定付けるためには、他の測定手法とも組み合わせる等、様々な角度からより多くの情報を得る必要がある。

まず考えられるのは、光ポンプ-光プローブ分光による測定である。CM の形成により、バンドギャップ端の構造に異常が生じれば、それがバンド間の光学遷移として観測できるかもしれない。また、時間分解発光スペクトルを数 ps レベルの分解能で測定できれば、CM の起源として有力な情報が得られる可能性がある。特に、CM が電子正孔 BCS 状態と関連しているのならば、電子正孔系にコヒーレントな分極が形成され、CM が形成されている時間に超放射のような現象が起こっている可能性もある。さらに、CM が空間不均一性を伴うかどうかの判定には、空間分解能の高い測定が必要である。これには例えば、光励起と近接場顕微鏡を組み合わせ、時間分解かつ空間分解のできる測定系を立ち上げる必要がある。

CM の過渡的な形成は、長い研究の歴史があるモット転移の物理の本質的な問題に関わっている可能性がある。今後のさらなる研究が、モット転移に新たな知見を与えることが期待される。

## 第6章 付録

### 6.1 電子正孔液滴の誘電率 -有効媒質理論による計算-

第4章の終わりに、励起子共鳴・強励起により実現するCMの起源について考察し、その中で電子正孔液滴の形成の可能性に触れたが、本節ではこれについて詳しく述べる。議論の流れとしては、液滴凝縮のような高密度相と低密度相の空間的な分離によって生じる誘電率の変化（ドルーデモデルからの逸脱）を有効媒質理論を用いてシミュレーションし、それだけではCMの性質を再現できないことを示す。

気相液相転移により電子正孔液滴が形成された場合、図6.1の様に系は高密度の液滴凝縮領域と、低密度の希薄気体領域に相分離する。このとき、系の低エネルギー応答には特徴的な電子正孔液滴の表面プラズモン共鳴が現れる[10, 11, 55]。この様子をBruggemanの有効媒質理論を用いて計算し、結果を実験データと比較する。

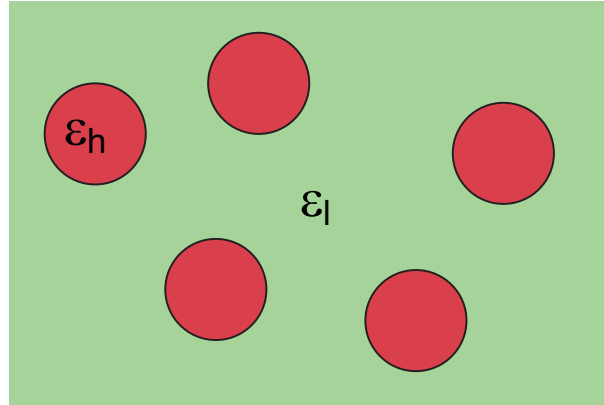


図 6.1: 高密度領域（誘電率  $\epsilon_h$ ）と低密度領域（ $\epsilon_l$ ）が共存している状況で、系全体としての実効的な誘電率  $\epsilon_{\text{eff}}$  を求める。

図6.1の様に、液滴凝縮相の誘電率を  $\epsilon_h$ 、低密度領域の誘電率を  $\epsilon_l$  とする。液滴のサイズ（空間不均一性のスケール）がプローブテラヘルツ波の波長よりも十分小さい場合、テラヘルツ分光測定で得られる情報である（系全体として平均化された）実効的な誘電率  $\epsilon_{\text{eff}}$  を求める。液滴相の体積分率を  $f$  とすると、Bruggemannの有効媒質モデルでは  $\epsilon_{\text{eff}}$  は以下の式によって決定できる[76]。

$$f \frac{\epsilon_h - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_h + 2\epsilon_{\text{eff}}} + (1 - f) \frac{\epsilon_l - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_l + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (6.1)$$

$$\epsilon_h(\omega) = \epsilon_b - \frac{e^2 n_{\text{high}}}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{high}}} \quad (6.2)$$

$$\epsilon_l(\omega) = \epsilon_b - \frac{e^2 n_{\text{low}}}{\epsilon_0 \mu} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma_{\text{low}}} \quad (6.3)$$

上式において  $\epsilon_h, \epsilon_l$  に高密度、低密度のドルーデモデルを用いたときに、 $\epsilon_{\text{eff}}$  が CM の誘電率を再現するかを調べる。以下、HH 励起子共鳴励起での最高密度 ( $n = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) で現れる CM に注目して議論する。

まず、CM はモット密度を超えた高密度側、 $n > 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から出現することを考えると、低密度相  $\epsilon_l$  に用いる密度は  $n_{\text{low}} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  としてよいであろう。高密度相  $\epsilon_h$  を与える密度が問題になるが、強電場テラヘルツプローブの結果から、系の全密度は  $n_{\text{total}} = 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  は決まっている。従って、高密度相の密度  $n_{\text{high}}$  と体積分率  $f$  は以下の関係で書ける。

$$n_{\text{high}} f + n_{\text{low}} (1 - f) = n_{\text{total}} \quad (6.4)$$

従って、 $n_{\text{high}}$  を決めれば（適当な散乱率のもとで）実効誘電率  $\epsilon_{\text{eff}}$  を計算できる。

図 6.2(a), (b) に、 $n_{\text{high}}$  を  $6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  から  $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  まで変化させたときに、式 6.1 により計算される実効的な伝導度実部  $\sigma_{\text{eff}}$ 、誘電率実部  $\epsilon_{\text{eff}}$  を示す。散乱率は  $\gamma_{\text{high}}, \gamma_{\text{low}}$  ともに 3 meV に固定した。(a) を見ると、単純なドルーデモデル、すなわち系が均一な場合に比べ、低エネルギー領域の伝導度が減少し、高エネルギー側に新たなピーク構造が形成されていることが分かる。このピークは  $n_{\text{high}}$  が大きくなるほど高周波にシフトしており、高密度凝縮体による表面プラズモン共鳴に対応している。この図 6.2(a), (b) の特徴は、実験で観測された CM の性質を再現しているようにも見える。

しかし、図 6.2(c), (d) に示された、拡張ドルーデモデル表現での質量増強  $m^*/m$  と散乱率  $1/\tau$  の振る舞いは、CM のものとは定性的に異なっている。これらにおいては、表面プラズモン共鳴が  $m^*/m$  ではキंक構造、 $1/\tau$  ではピーク構造として明確に現れている。この構造は、図 6.2(e), (f) に示す通り、高密度相のドルーデモデル  $\epsilon_h$  中に用いる散乱率  $\gamma_{\text{high}}$  を変化させても失われることはない。このような特徴的な構造は実験結果には現れておらず、従ってこの単純な 2 相分離モデルでは CM の性質を説明できない。すなわち、CM の起源を単純な電子正孔液滴の形成で説明することは困難である。

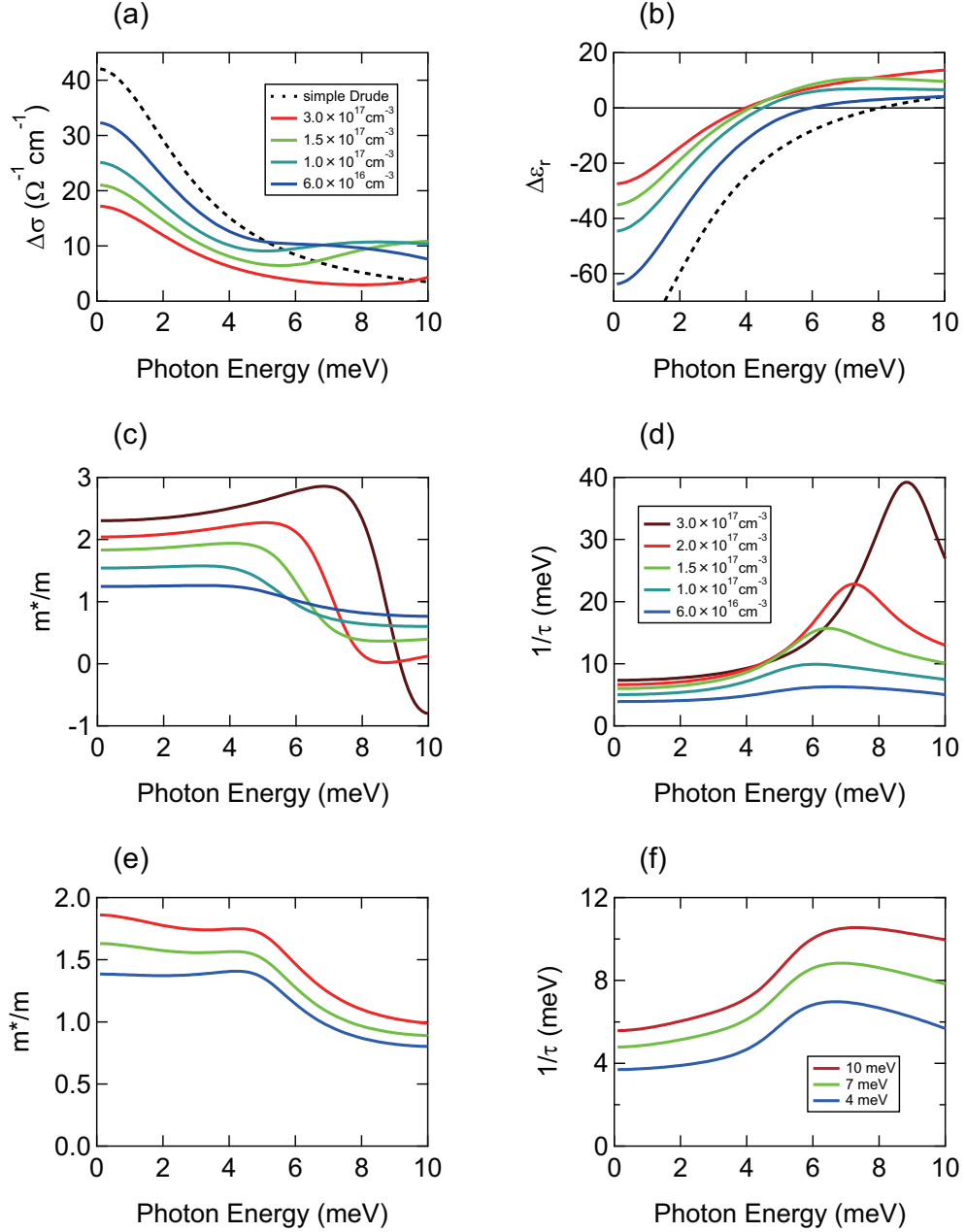


図 6.2: Bruggeman の有効媒質モデルを用いて計算した液滴形成状態（凝縮領域と希薄領域の混合）が与える (a) 光学伝導度および (b) 誘電率実部。散乱率を 3 meV に固定し、凝縮相の密度を変えたときの振る舞いを示している。(c), (d) は (a), (b) に示した複素誘電率から計算した拡張ドルーデモデル表現での質量増強および散乱率。(e), (f) には、 $n_{\text{high}} = 6.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  に固定し、 $\gamma_{\text{high}}$  を 4 meV から 10 meV まで変化させた結果を示す。

## 6.2 各種励起条件下での CM スペクトル

### 6.2.1 LH1s 励起子共鳴励起での CM スペクトルのダイナミクス

本論文中で述べた通り、LH1s 励起子共鳴励起においても、高密度側で CM は形成される。図 6.3(a) は LH1s 励起子共鳴励起での弱/強電場テラヘルツプローブの差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性を表しており、HH1s 励起子共鳴の場合と同様に CM の特徴が現れている。図 6.3(b) には、低エネルギー領域（2.3 meV から 4.7 meV の範囲）の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトのダイナミクスを示している。光励起後の CM 形成によるスペクトルウェイトの減少が、モット密度近傍から高密度側に行くほど顕著になり、その形成時間と消失時間が高密度ほど速くなっていることが分かる。この特徴は HH1s 励起子共鳴での観測と一致している。尚、ここではポンプ-プローブ遅延時間  $t_{pp} \sim 0$  ps 近傍の領域は測定していない。

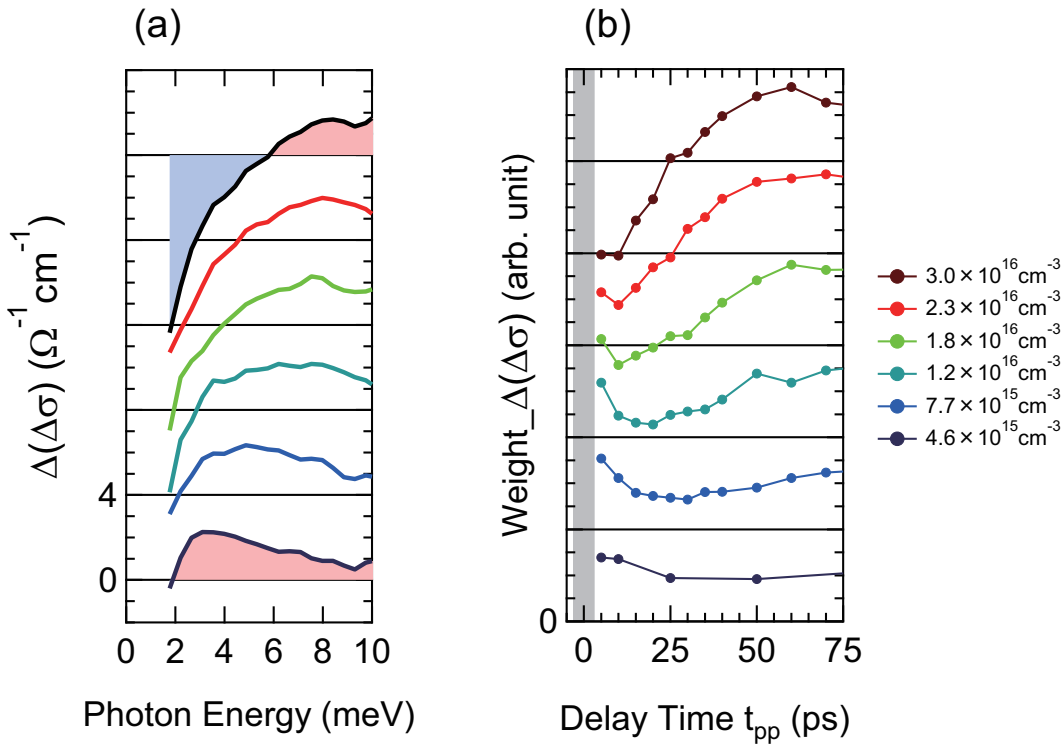


図 6.3:  $t_{pp} = 10$  ps、CM 形成密度付近の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性を、5 K から 70 K まで比較したもの。

### 6.2.2 円偏光励起

CM 形成の起源に関して、励起子-励起子間の相互作用が果たす役割について考える。一般的に、2つの励起子間には長距離ではファンデルワールス引力が働く。一方、2つの励起子が同じ角運動量をもつ場合、パウリ反発により短距離での斥力が働き、このような場合励起子分子は形成されない [12]。このように、励起子間の相互作用は角運動量に依存している。この自由度は励起光の偏光と結びついており、円偏光によって生成された励起子は特定の角運動量 ( $+\hbar$  or  $-\hbar$ ) を持ち、



斥力相互作用が働く。一方、直線偏光は右回り・左回り円偏光の重ね合わせであり、生成された励起子間の斥力の効果は弱まる（斥力が働かない組み合わせが半数）。

そこで、HH1s 励起子共鳴励起の場合に、励起光を円偏光にした場合に、CM の性質に変化が生じるかを調べた。

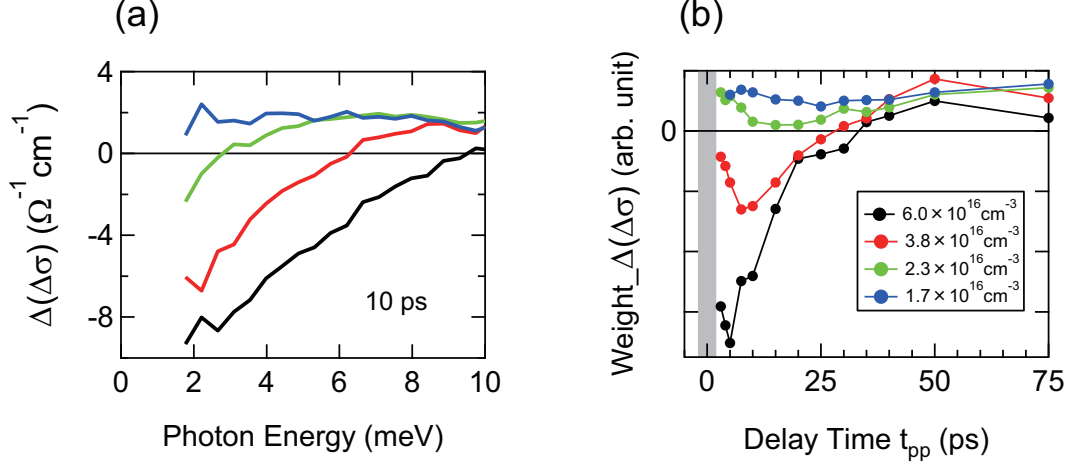


図 6.4: (a) 円偏光・HH1s 励起子共鳴励起での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性 ( $t_{pp} = 10$  ps)。 (b)  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイト (2.3 meV から 4.7 meV) のダイナミクス。

図 6.4(a) は円偏光励起での差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  の密度依存性を表しており、直線偏光の場合と同様に低エネルギー側で負の信号が表しており、CM の形成が確認できる。図 6.4(b) には低エネルギー (2.3 meV から 4.7 meV) の  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展を示しており、やはり CM の形成・消失ダイナミクスに大きな変化は見られなかった。

この結果は、(1)CM の形成機構が励起子の角運動量にはあまり依存しない、或いは (2) モット密度以上の高密度領域では励起子角運動量の緩和が CM 形成時間に比べて速いために、実験に円偏光励起の効果が反映されない、の可能性が考えられる。尚、(2) に関して参考として、GaAs 量子井戸では 50 ps 程度の励起子スピン緩和時間が報告されている [77]。

### 6.2.3 試料両面からの励起

本項では、CM のスペクトルを解釈する上での、試料奥行方向に対する密度の不均一性の効果を検証する。本論文中第 4 章の図 ?? の吸光度スペクトルを見ると、LH1s 励起子の吸収ピークでの光学密度は  $\sim 1$  であり、試料の厚さ  $1 \mu\text{m}$  に対して LH1s 励起子共鳴の光の侵入長は  $\sim 0.44 \mu\text{m}$  と見積もられる。実際には、モット密度を超えるような高密度励起を行った場合、励起子の吸収線はブロードニングし吸光度ピーク値も小さくなるため、実効的な侵入長は長くなると考えられる。この見積もりから、励起光をビームスプリッタで 2 つに分割し、試料の表裏両面から励起光を入射した場合、実効的な侵入長は  $\geq 0.9 \mu\text{m}$  となり、試料の奥行方向の密度不均一性の効果はほぼ抑えられると考えられる。よって、この両面励起の条件で CM の性質に変化が生じるかを調べた。

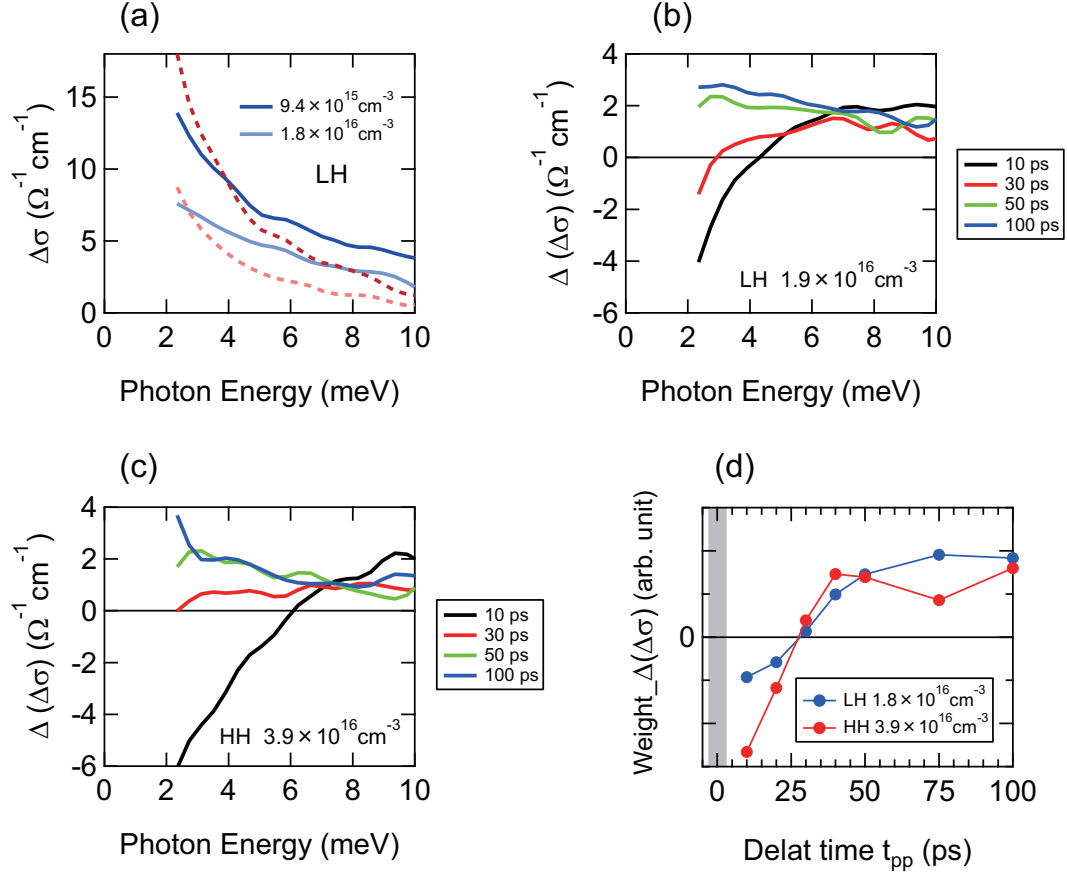


図 6.5: (a)LH1s 励起子共鳴・両面励起、 $t_{pp}=10$  ps で、実線が弱電場/破線が強電場テラヘルツプローブでの  $\Delta\sigma(\omega)$  スペクトル。(b) が (a) から求めた差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性。(c)HH1s 励起子共鳴・両面励起、 $t_{pp}=10$  ps での差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性。(d) が LH, HH 共鳴それぞれの高密度での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイト (2.3 meV から 4.7 meV) のダイナミクス。

図 6.5(a) は、LH1s 励起子共鳴・両面励起を行った際の、 $t_{pp} = 10$  ps での弱/強電場テラヘルツプローブの伝導度  $\Delta\sigma(\omega)$  スペクトルであり、図 6.5(b) が差分伝導度  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性である。また、図 6.5(c) は同様に HH1s 励起子共鳴・両面励起での  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルの密度依存性である。さらに、図 6.5(d) に LH, HH 励起子共鳴それぞれでの高密度励起の低エネルギー (2.3 meV から 4.7 meV)  $\Delta(\Delta\sigma(\omega))$  スペクトルウェイトの時間発展を示している。一連の振る舞いは本論文で述べた CM の性質を再現しており、試料奥行方向の密度不均一性の効果は CM の形成に対して重要ではないと言える。

## 参考文献

- [1] F. J. Rogers, H. C. Graboske, Jr., and D. J. Harwood, Bound Eigenstates of the Static Screened Coulomb Potential. *Phys. Rev. A* **1**, 1577 (1970).
- [2] N. F. Mott, The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals, *Proc. Phys. Soc.* **A62**, 416 (1949).
- [3] N. F. Mott, Metal-insulator transition, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 677 (1968).
- [4] N. F. Mott, Metal-insulator transitions, *Contemporary Phys.* **14**, 401 (1973).
- [5] N. F. Mott, The transition to the metallic state, *Rhil. Mag.* **6**, 287 (1961).
- [6] S. A. Moskalenko and D. W. Snoke, Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons: And Coherent Nonlinear Optics with Excitons Cambridge University Press, Cambridge, (2000)
- [7] 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).
- [8] P. Nozières, S. Schmitt-Rink, Bose condensation in an attractive fermion gas: From weak to strong coupling superconductivity, *J. Low. Temp. Phys.* **59**, 195 (1985).
- [9] C. A. R. Sà de Melo, Mohit Randeria, and Jan R. Engelbrecht, Crossover from BCS to Bose superconductivity: Transition temperature and time-dependent Ginzburg-Landau theory, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3202 (1993).
- [10] Electron-hole droplets in semiconductors, edited by C. D. Jeffries and L. V. Keldysh, North-Holland, Modern problems in condensed matter sciences, Vol. **6** (1983)
- [11] J. C. Hensel, T. G. Phillips, T. M. Rice, G. A. Thomas, Solid State Physics Vol. **32**, ACADEMIC PRESS, (1977)
- [12] T. M. Rice, Semiconductor-metal transitions, Physics of Highly Excited States in Solids Vol. **57**, 144, (1976)
- [13] James R. Chelikowsky and Marvin L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).

- 
- [14] M. Kozhevnikov, B. M. Ashkinadze, E. Cohen, and Arza Ron, Low-temperature electron mobility studied by cyclotron resonance in ultrapure GaAs crystals. *Phys. Rev. B* **52**, 17165 (1995).
- [15] M S Skolnick, A K Jain, R A Stradling, J Leotin and J C Ousset, An investigation of the anisotropy of the valence band of GaAs by cyclotron resonance. *J. Phys. C* **9**, 2809 (1976).
- [16] S. Adachi, Bulk Semiconducting and Superlattice Properties. World Scientific, Singapore, (2002).
- [17] J. H. Rose, H. B. Shore and T. M. Rice, Infrared absorption and scattering by electron-hole droplets in Ge. *Phys. Rev. B* **17**, 752 (1978).
- [18] E. Vass, Theory of the input power-dependence of the electron heating in n-inversion layers. *Solid State Commun.* **55**, 847 (1985).
- [19] G. Dolling and J. L. T. Waugh, Lattice Dynamics, R. F. Wallis ed. Pergamon Press, Oxford (1965)
- [20] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, Interband critical points of GaAs and their temperature dependence. *Phys. Rev. B* **35**, 9174 (1987).
- [21] P. Pfeffer and W. Zawadzki, Five-level kp model for the conduction and valence bands of GaAs and InP. *Phys. Rev. B* **53**, 12813 (1996).
- [22] G. A. Samara, Temperature and pressure dependences of the dielectric constants of semiconductors. *Phys. Rev. B* **27**, 3494 (1983).
- [23] T. -C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono, and D. E. Eastman, Angle-resolved photoemission, valence-band dispersions  $E(\vec{k})$ , and electron and hole lifetimes for GaAs. *Phys. Rev. B* **21**, 3513 (1980).
- [24] T. P. McLean, Progress in Semiconductor, Vol. **5**, A. F. Gibson ed., Heywood, London 1960.
- [25] D. D. Sell, Resolved Free-Exciton Transitions in the Optical-Absorption Spectrum of GaAs. *Phys. Rev. B* **6**, 3750 (1972).
- [26] 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).
- [27] N. O. Lipari, A. Baldereschi, Energy Levels of Indirect Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands. *Phys. Rev. B* **3**, 2497 (1971).
- [28] N. O. Lipari, M. Altarelli, Theory of Indirect Excitons in Semiconductors. *Phys. Rev. B* **15**, 4883 (1977).

- 
- [29] 斯波弘行著、固体の電子論 (パリティ物理学コース)、丸善 (1996)
  - [30] 御子柴宣夫著、西澤潤一編、半導体の物理 [改訂版]、半導体工学シリーズ 2、培風館 (2009 改訂第 13 刷発行)
  - [31] R. Redmer, B. Holst, and F. Hensel, Metal-to-Nonmetal Transtions, Springer, Berlin (2010).
  - [32] P. P. Edwards and M. J. Sienko, Universality aspects of the metal-nonmetal transition in condensed media. *Phys. Rev. B* **17**, 2575 (1978)
  - [33] L. D. Landau and G. Zeldovich, *Acta Phys. Chim. USSR* **18**, 194 (1943).
  - [34] G. A. Thomas, J. B. Mock, and M. Capizzi, Mott distortion of the electron-hole fluid phase diagram. *Phys. Rev. B* **18**, 4250 (1978).
  - [35] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. *Proc. R. Soc. A* **276**, 238 (1963) ; *ibid.* **281**, 49 (1964)
  - [36] J. B. Krieger and M. Nightingale, Dielectric Screening and the Mott Transition in Many-Valley Semiconductors. *Phys. Rev. B* **4**, 1266 (1971).
  - [37] 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).
  - [38] H. Stolz and R. Zimmermann, Correlated pairs and a mass action law in two-component Fermi systems excitons in an electron-hole plasma. *Phys. Stat. Sol. (b)* **94**, 135 (1979).
  - [39] T. Yoshioka and K. Asano, Exciton-Mott Physics in a Quasi-One-Dimensional Electron-Hole System. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 256403 (2011).
  - [40] K. Asano and T. Yoshioka, Excitonmott physics in twodimensional electronhole systems: Phase diagram and singleparticle spectra. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 084702 (2014).
  - [41] 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)
  - [42] G. Manzke, D. Semkat, and H. Stolz, Mott transition of excitons in GaAs-GaAlAs quantum wells. *New J. Phys.* **14**, 095002 (2012).
  - [43] G.W. Fehrenbach, W. Sch' afer and R.G. Ulbrich, Excitonic versus plasma screening in highly excited gallium arsenide. *J. Lumin.* **30**, 154 (1985).
  - [44] L. Kappei, J. Szczytko, F. Morier-Genoud, and B. Deveaud, Direct Observation of the Mott Transition in an Optically Excited Semiconductor Quantum Well. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147403 (2005).

- [45] Y. Hayamizu, M. Yoshita, Y. Takahashi, H. Akiyama, C. Z. Ning, Loren N. Pfeiffer and Ken W. West, Biexciton Gain and the Mott Transition in GaAs Quantum Wires. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167403 (2007).
- [46] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter and A. Leitenstorfer, How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electronhole plasma. *Nature* **414**, 286 (2001)
- [47] 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 electronhole gas. *Nature* **423**, 734 (2003)
- [48] Rupert Huber, Robert A. Kaindl, Ben A. Schmid, and Daniel S. Chemla, Broadband terahertz study of excitonic resonances in the high-density regime in GaAs/  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  quantum wells. *Phys. Rev. B* **72**, 161314(R) (2005)
- [49] 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)
- [50] T. Suzuki and R. Shimano, Exciton Mott Transition in Si Revealed by Terahertz Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 046402 (2012)
- [51] I. Balslev, The Mott transition in cold semiconductors. *Solid State Commun.* **27**, 545 (1978).
- [52] D. W. Snoke and J. D. Crawford, Hysteresis in the Mott transition between plasma and insulating gas. *Phys. Rev. E* **52**, 5796 (1995).
- [53] A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems, Dover Publications, Mineola, New York (2003).
- [54] E. A. Guggenheim, The Principle of Corresponding States. *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- [55] T. Timusk, A. Silin, Far-infrared absorption of electronhole drops in pure and doped germanium. *Phys. Stat. Sol. (b)* **69**, 87 (1975).
- [56] A. H. Simon, S. J. Kirch, and J. P. Wolfe, Excitonic phase diagram in unstressed Ge. *Phys. Rev. B* **46**, 10098 (1992).
- [57] 鈴木 剛、”テラヘルツ分光法による励起子モット転移の研究” 2016 年 博士学位論文（東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻）
- [58] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts, Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Ge, *Phys. Rev.* **108**, 1377 (1957).

- 
- [59] F. Suzuki and R. Shimano, Excitonic correlation in the Mott crossover regime in Ge. *Phys. Rev. B* **91**, 155202 (2015)
  - [60] 関口 文哉, ”テラヘルツ分光法による Ge における励起子モット転移の研究” 2013 年 修士学位論文 (東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻)
  - [61] 久保亮五編、大学演習 熱学・統計力学、裳華房 (2008 修訂第 56 版発行)
  - [62] Mengkun Liu, Harold Y. Hwang, Hu Tao, Andrew C. Strikwerda, Kebin Fan, George R. Keiser, Aaron J. Sternbach, Kevin G. West, Salinporn Kittiwatanakul, Jiwei Lu, Stuart A. Wolf, Fiorenzo G. Omenetto, Xin Zhang, Keith A. Nelson and Richard D. Averitt, Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial. *Nature* **487**, 345 (2012)
  - [63] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya and K. Tanaka, Extraordinary carrier multiplication gated by a picosecond electric field pulse. *Nature Commun.* **2**, 594 (2011)
  - [64] Ryusuke Matsunaga, Yuki I. Hamada, Kazumasa Makise, Yoshinori Uzawa, Hirotaka Terai, Zhen Wang, and Ryo 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)
  - [65] Ryusuke Matsunaga, Naoto Tsuji, Hiroyuki Fujita, Arata Sugioka, Kazumasa Makise, Yoshinori Uzawa, Hirotaka Terai, Zhen Wang, Hideo Aoki, Ryo Shimano, Light-induced collective pseudospin precession resonating with Higgs mode in a superconductor. *Science* **345**, 1145 (2014)
  - [66] Y. Mukai, H. Hirori, and K. Tanaka, Electric field ionization of gallium acceptors in germanium induced by single-cycle terahertz pulses. *Phys. Rev. B* **87**, 201202(R) (2013)
  - [67] M. Kira, F. Jahnke, and S. W. Koch, Microscopic Theory of Excitonic Signatures in Semiconductor Photoluminescence. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3263 (1998)
  - [68] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova and H. M. Gibbs, Semiconductor excitons in new light. *Nature Mater.* **5**, 523 (2006)
  - [69] I. Galbraith, R. Chari, S. Pellegrini, P. J. Phillips, C. J. Dent, A. F. G. van der Meer, D. G. Clarke, A. K. Kar, G. S. Buller, C. R. Pidgeon, B. N. Murdin, J. Allam, and G. Strasser, Excitonic signatures in the photoluminescence and terahertz absorption of a  $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  multiple quantum well. *Phys. Rev. B* **71**, 073302 (2005)
  - [70] J. Szczytko, L. Kappei, J. Berney, F. Morier-Genoud, M. T. Portella-Oberli, and B. Deveaud, Origin of excitonic luminescence in quantum wells: Direct comparison of the exciton population and Coulomb correlated plasma models. *Phys. Rev. B* **71**, 195313 (2005)

- [71] D. N. Basov and T. Timusk, Electrodynamics of high-Tc superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 721 (2005)
- [72] J. Hwang, T. Timusk and G. D. Gu, High-transition-temperature superconductivity in the absence of the magnetic-resonance mode. *Nature* **427**, 714 (2004)
- [73] U. Strauss, W. W. Rhle and K. Köhler, Auger recombination in intrinsic GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 55 (1993)
- [74] J. Orenstein and J. S. Dodge, Terahertz time-domain spectroscopy of transient metallic and superconducting states. *Phys. Rev. B* **92**, 134507 (2015)
- [75] M. Pugnet, J. Collet and A. Cornet, Cooling of hot electron-hole plasmas in the presence of screened electron-phonon interactions. *Solid State Commun.* **38**, 531 (1981).
- [76] G. L. Carr, S. Perkowitz, and D. B. Tanner, Infrared and Millimeter Waves. Academic Press, New York, Vol. **13** (1985)
- [77] T. C. Damen, K. Leo, J. Shah, and J. E. Cunningham, Spin relaxation and thermalization of excitons in GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1902 (1991)



# 謝辞

修士・博士課程の研究活動では多くの方々のお世話になり、その支えのお蔭でこの博士論文を作成することができました。以下に短文ですが感謝の言葉を述べさせていただきます。

指導教員の島野亮教授には、学部4年生の頃から6年間にわたりご指導を賜りました。修士課程からは本研究のテーマを頂き、毎日のように丁寧な議論をして頂きました。先生との議論の中で実際の研究内容だけでなく、研究者としての基礎的な視点や考え方を学ぶことができたと思います。

東京大学物性研究所の秋山英文准教授のグループには、GaAs 試料の作成に関して全面的にご協力頂きました。秋山先生の御仲介で、Princeton 大学の Loren N. Pfeiffer 先生のグループから高品質なバルク GaAs 試料を提供して頂きました。また、基板のエッチング処理など実験のための試料加工に関しては、当時秋山研究室の助教であった望月敏光さんにノウハウの構築から協力して頂き、非常にデリケートな試料構造を実現して頂きました。更に、本論文中第4章の時間分解発光測定は、秋山研究室のストリークカメラを使用させて頂き、測定は博士課程の伊藤隆さんに協力して頂きました。数々のご協力を深く感謝致します。

大阪大学の浅野建一准教授は、本研究のテーマである電子正孔系におけるモット転移に関して精力的に理論研究をされており、学会などでお会いした際には非常に有益な議論・コメントをして頂きました。お蔭で研究の視点が整理され理解が深まりました。

島野研究室の松永隆佑助教には、私が大学院に入学したときから研究生活のあらゆる場面でお世話になりました。研究者としての常識から光物性の専門的知識まで様々なことを教えて頂き、日常生活の中で物理に限らず様々な相談に付き合って頂きました。

研究室の先輩である鈴木剛氏、柳済允氏、柴垣和広氏には、同じ半導体電子正孔系をテーマとしていたこともあり、実際に共に作業をしながら実験の基礎を教えて頂きました。同期の山崎貴弘氏とは、研究生活の苦楽を共にしながら修士課程を過ごしました。湯本郷氏、濱田裕紀氏、鮫田佳奈里氏、高山正行氏、富田圭祐氏、泊開人氏、室谷悠太氏は研究熱心で、後輩ながら教えられること、見習うべきものも多々ありました。今後も期待しています。

修士課程1年後期からはフォトンサイエンス・リーディング大学院 (ALPS) に経済的な支援を頂きました。また海外派遣プログラムにより Rice 大学の河野淳一郎教授のグループに2ヶ月間滞在し共同研究を行うという、貴重な経験をさせて頂きました、ALPS と河野研究室の方々に感謝致します。

研究で直接関わった人だけでなく、自分は物理学科の友人や研究活動の中で知り合った多くの人々に支えられてきました。これからも人との繋がりを大切にしていきたいと思います。

これまで自分を支えてくださった方々、そして常に温かく見守ってくれた家族に、感謝の意を示したいと思います。