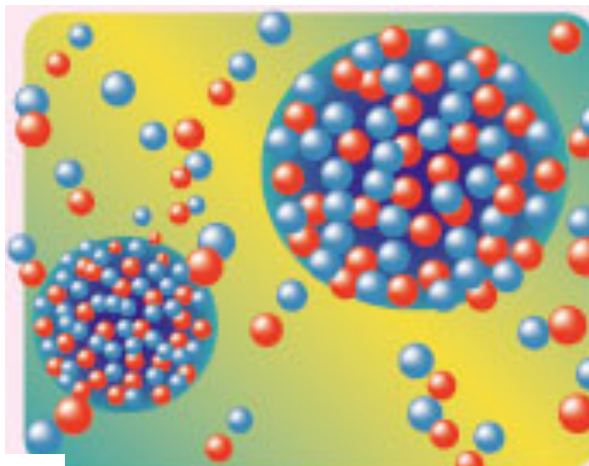


光励起した半導体における 電子・正孔系のドロプレット

大間知 潤子

東大・理・フotonサイエンス研究機構



IV族半導体

A periodic table of elements with a red box highlighting the Group IV elements: Carbon (C), Silicon (Si), and Germanium (Ge). The box is labeled "IV族半導体" in red text. Below the periodic table, there are three small images: a diamond crystal, a silicon crystal, and a germanium crystal, each with its chemical symbol and name below it.

PHOTON FRONTIER
NETWORK

APSA
Advanced Photon Science Alliance

UT-PSC
Photon Science Center of the University of Tokyo

IPST
Institute for Photon Science and Technology
The University of Tokyo

DYCE
Optical Science of Dynamically Coupled Electrons
NanoQuine
Quantum Information Electronics

第4回 ウィンタースクール・中性子星の核物質

2016/2/24-26

本講義の内容

- 0. 本講義の目標
- 1. 光励起した半導体中の電子正孔系
- 2. 相図を簡単に理解しよう
- 3. 電子正孔ドロプレット

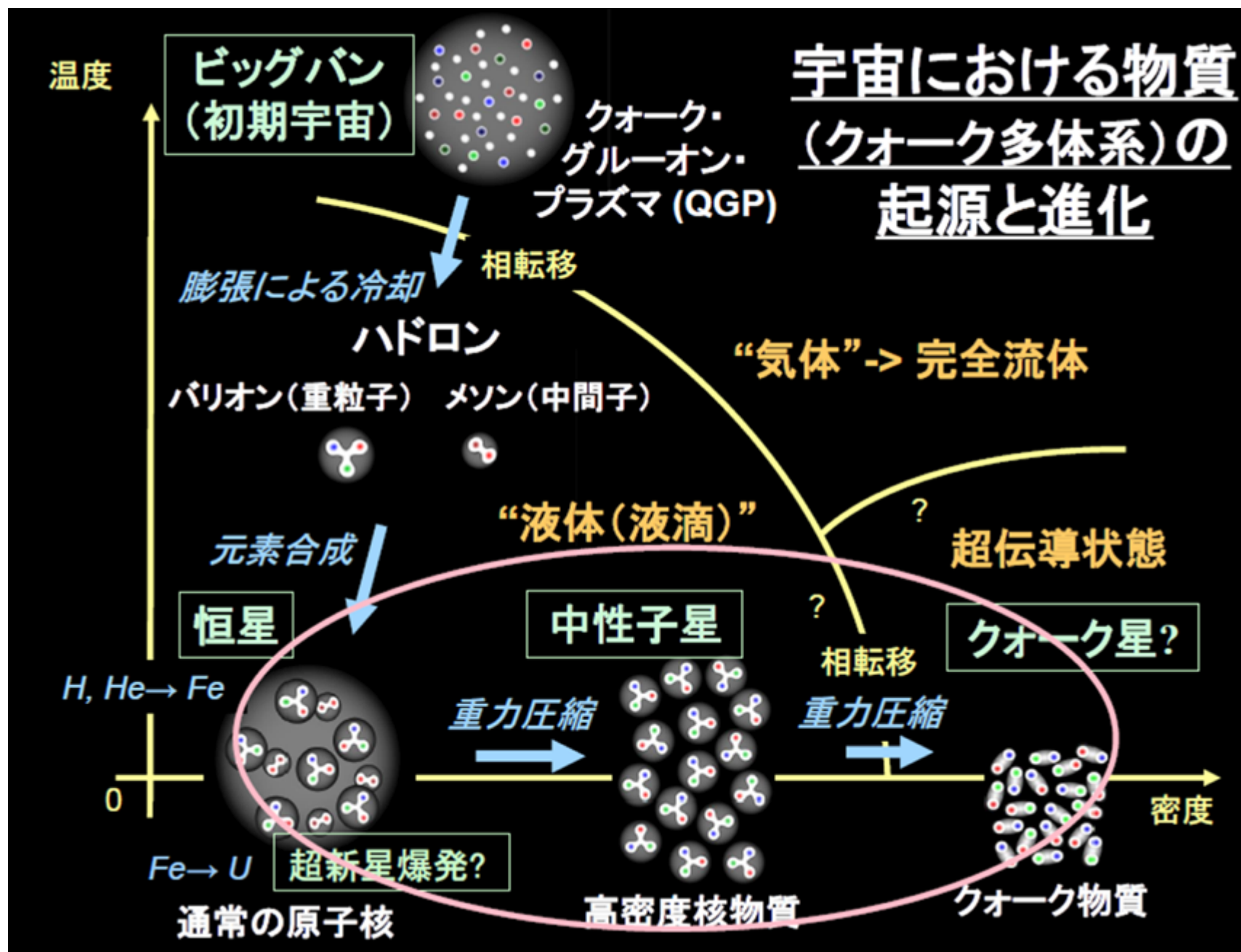
休憩

- 4. ダイヤモンドにおける
電子正孔系の低温相の探索
- 5. 電子正孔系における極低温の
巨視的量子多体状態

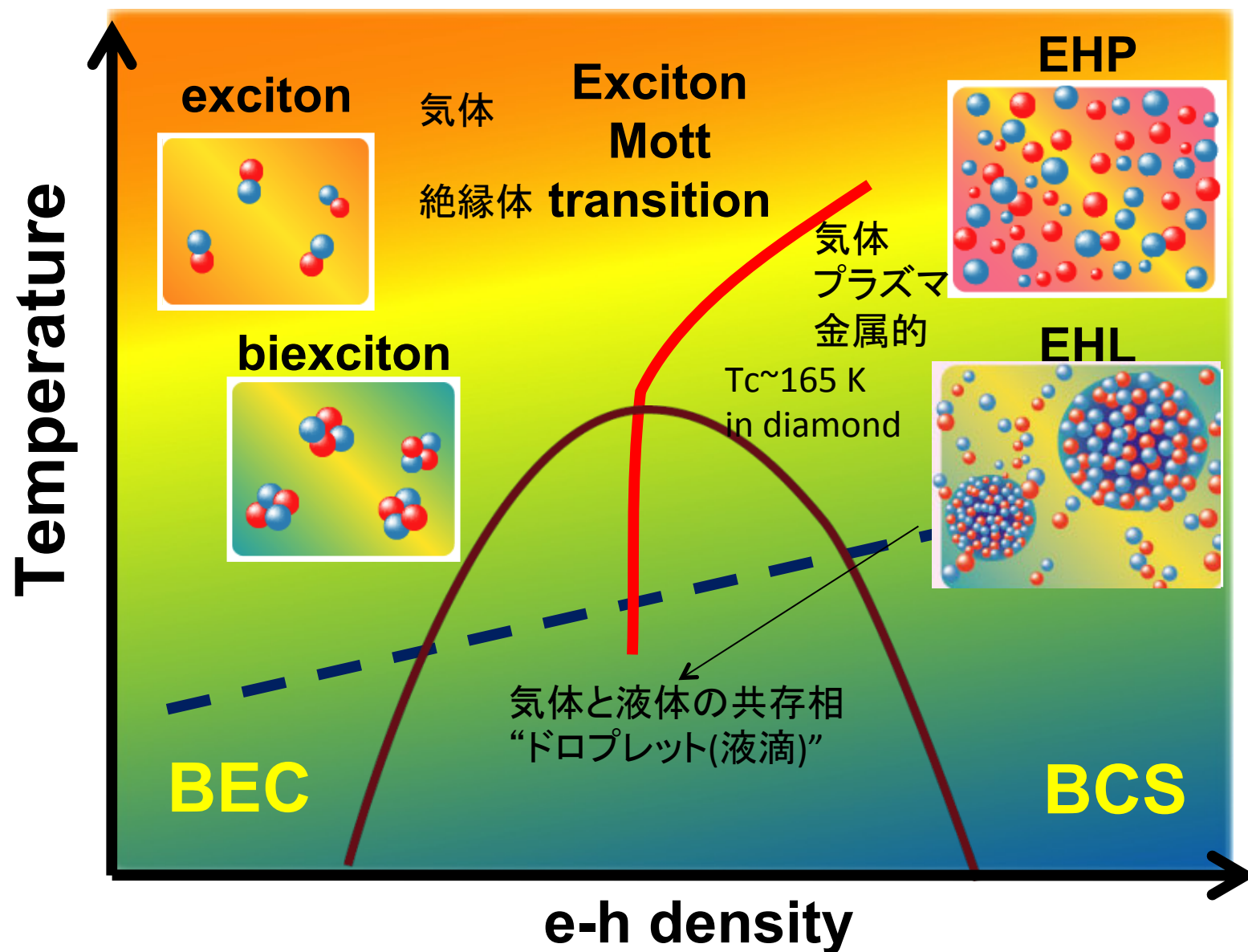
本講義の目標

今回の講義では、“電子正孔系”もフェルミガス模型で議論されることを知ってほしい





電子正孔系の相図 密度 vs 温度



1 光励起した半導体中の電子正孔系

固体のエネルギーバンドと キャリアの有効質量

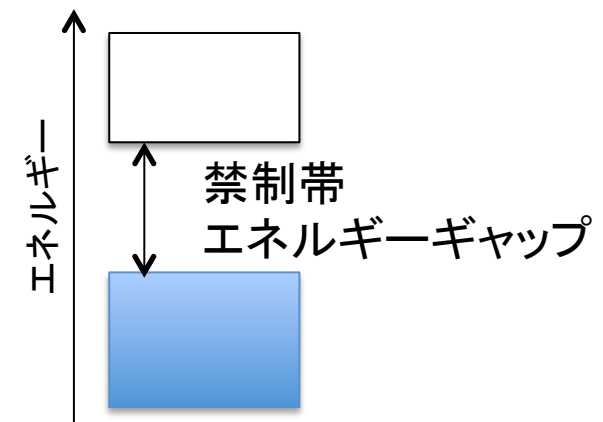
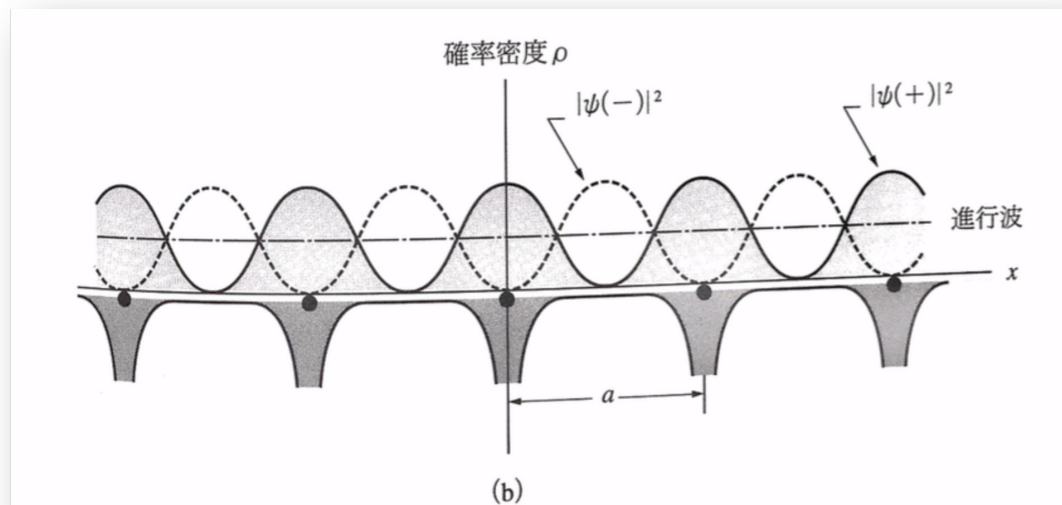
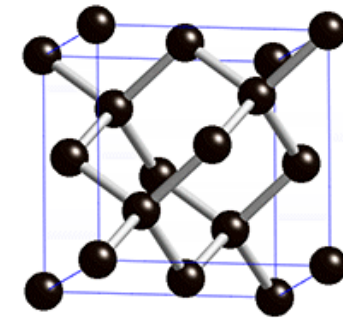
固体は原子が周期的に並んでいる

固体中の電子は、イオン殻の周期ポテンシャルの影響で、自由電子のときと比べて動きづらい

→質量が重くなる

→キャリアの有効質量 $m \sim 0.1 m_e$

(例)ダイヤモンド構造



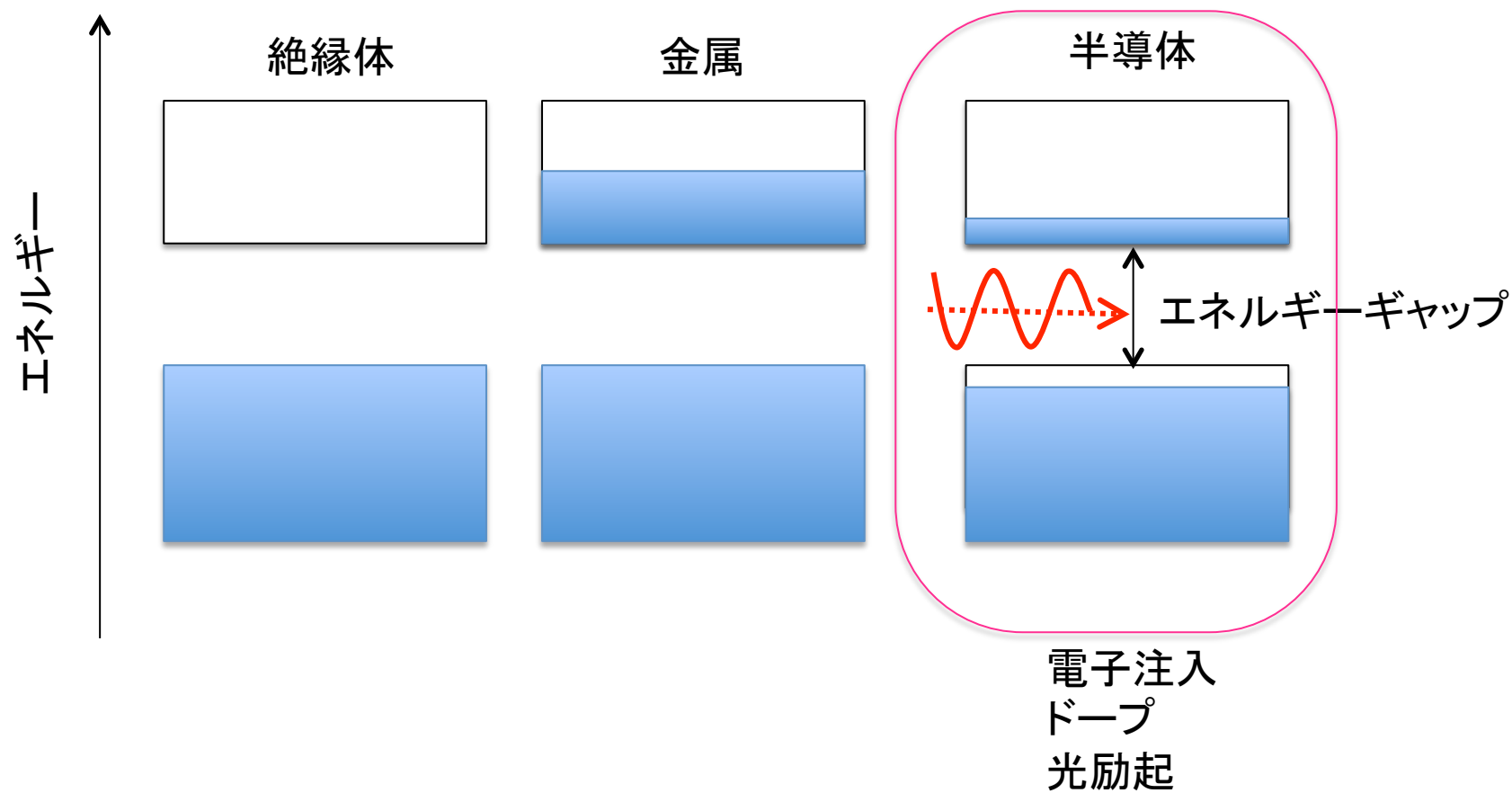
電子(フェルミ粒子)の重要な性質 : パウリの排他律

- 低いエネルギー準位から順々に粒子が配置される
- 同じエネルギー状態に
二つ以上の粒子は占有できない

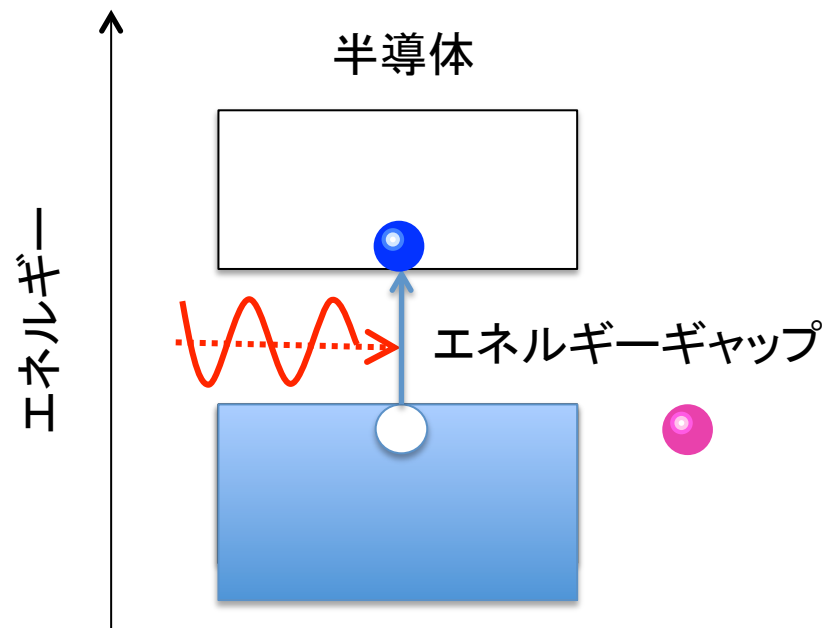


復習

絶縁体、金属、半導体



光励起した半導体中の“電子正孔系”



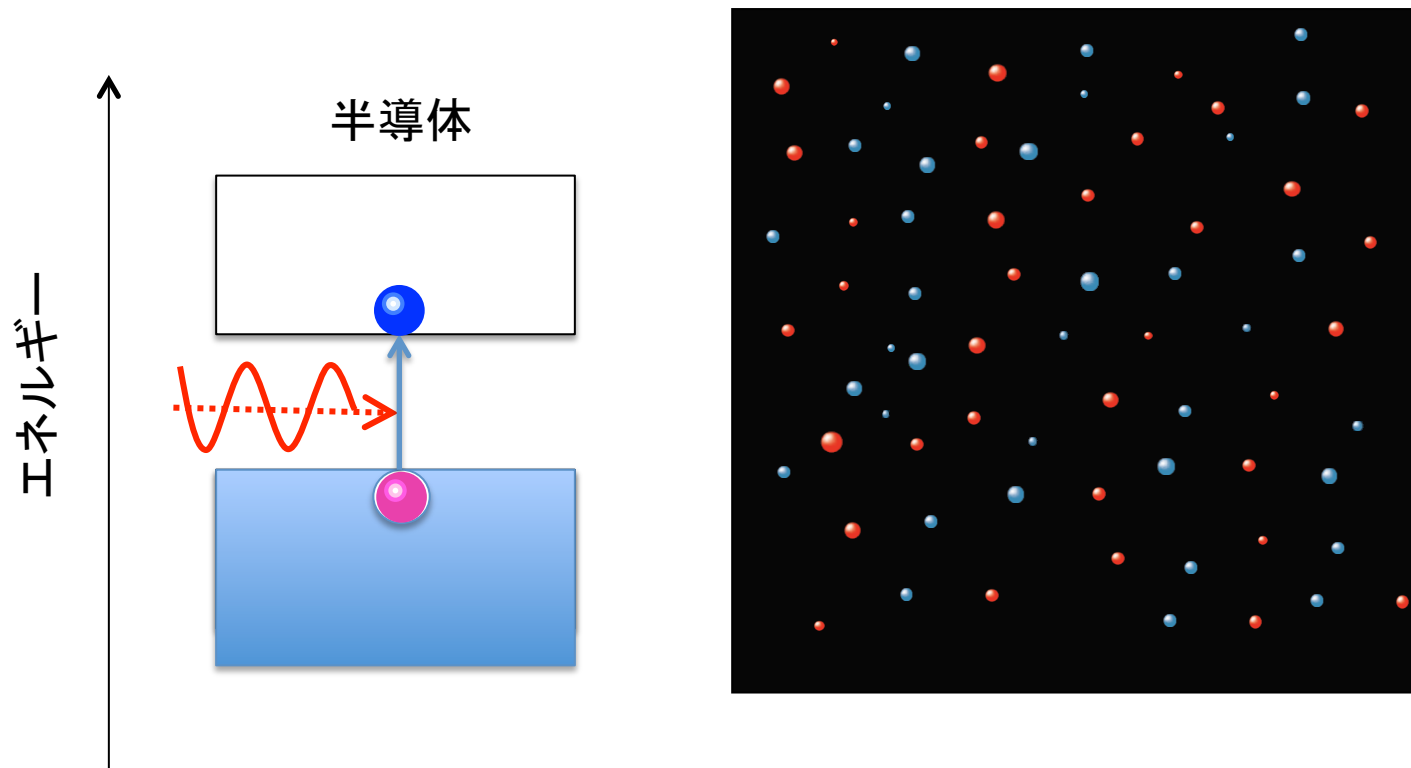
エネルギーギャップ
Ge 0.7 eV ($\lambda=1.7 \mu\text{m}$)
Si 1.2 eV ($\lambda=1.0 \mu\text{m}$)
Diamond 5.5 eV ($\lambda=225 \text{ nm}$)

光励起により電子は
上のエネルギーバンドへ

下のエネルギーバンドは
電氣的にプラスに
下のエネルギーバンドに生じた
プラスの穴＝“正孔(hole)” ●

この励起状態は
電子と正孔の多体問題として
記述される

光励起した半導体中の電子正孔系

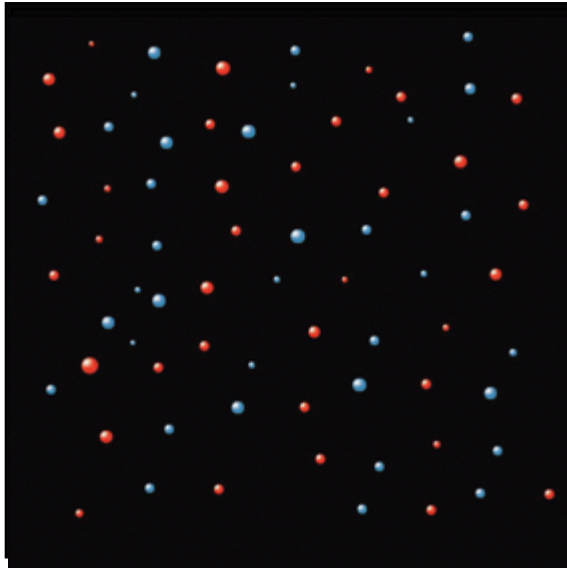


低温

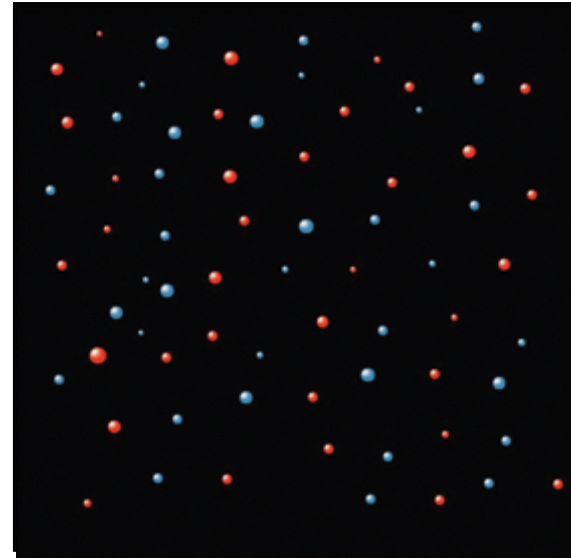


電子と正孔の基底状態？

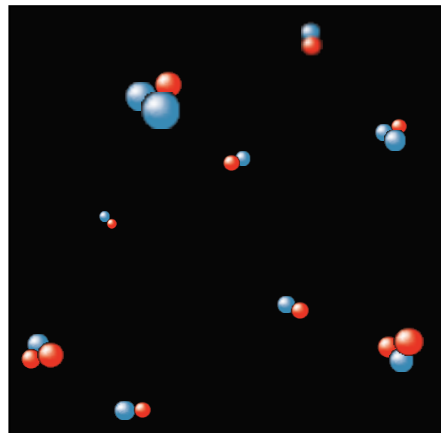
電子正孔系の多彩な物質相



励起子-BEC



励起子-ドロプレット共存

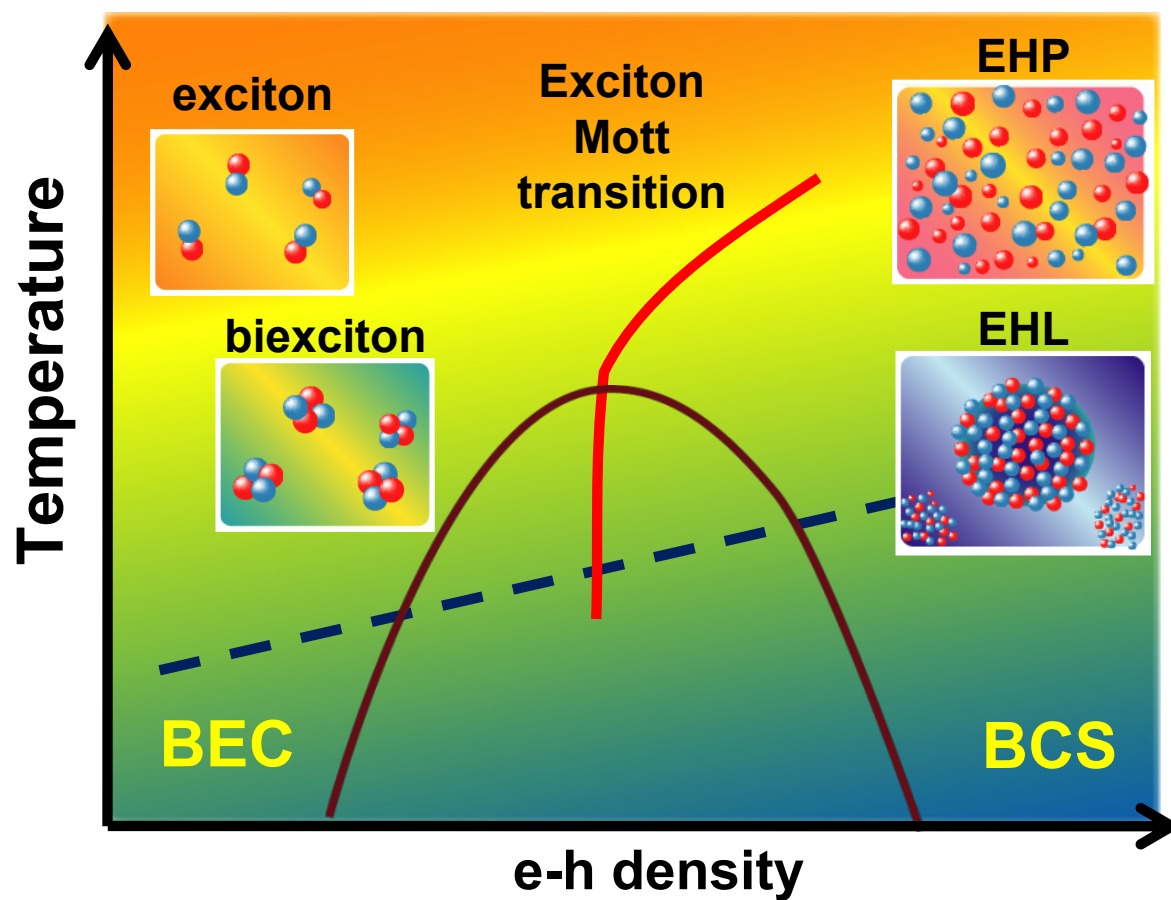


多励起子束縛状態,
励起子-トリオン状態?

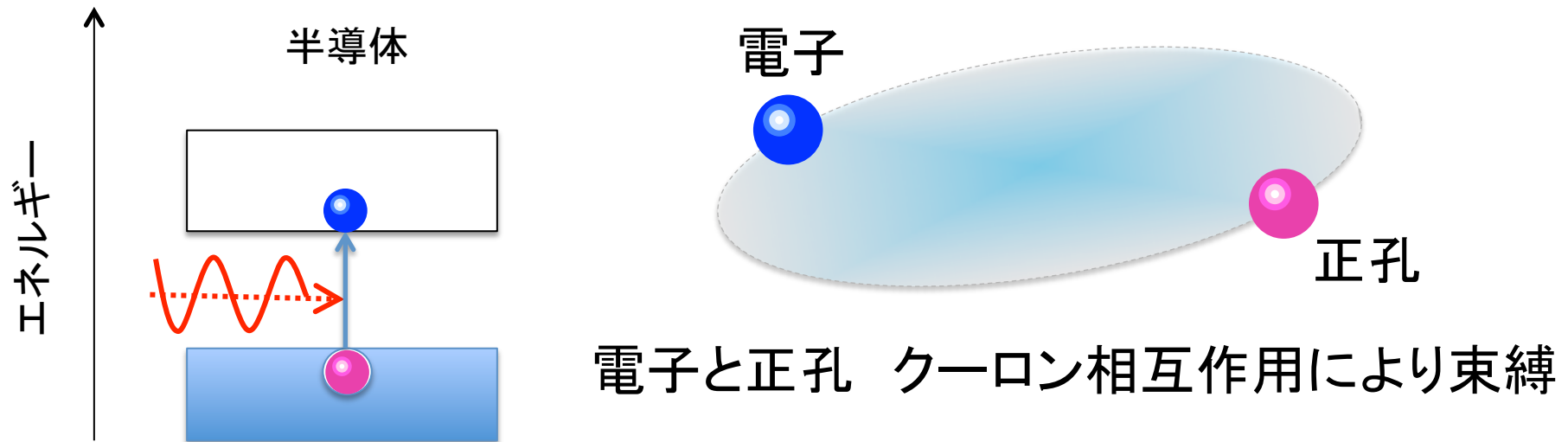


2

相図を簡単に理解しよう

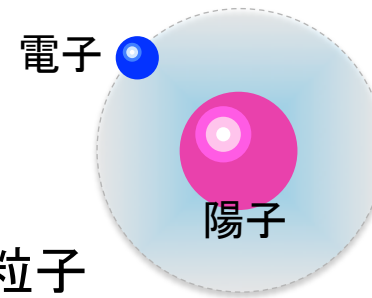


低密度側 “励起子 (exciton)”



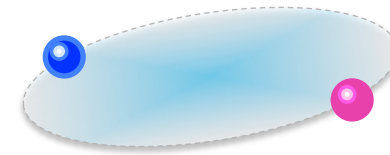
特徴

- (1) 水素原子 (陽子と電子) 様
- (2) フェルミ粒子が二つになってボーズ粒子
- (3) 電気的中性、絶縁体
- (4) 二体だけれど、既に多体。ここに理論計算の難しさがある



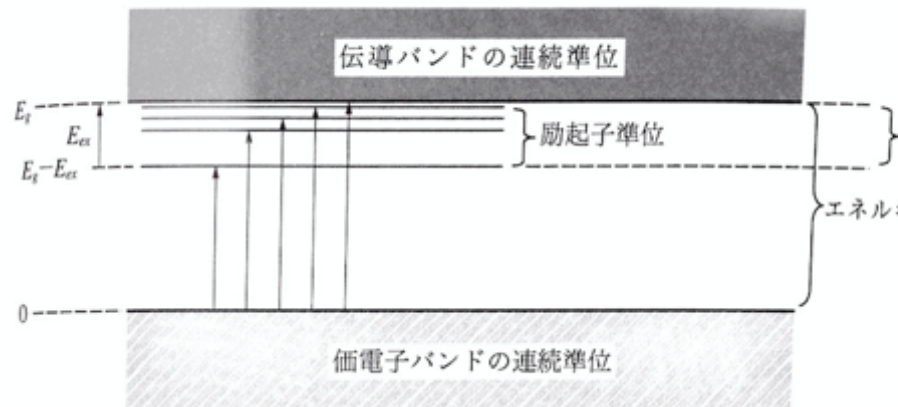
性質(1)

励起子の吸収スペクトル



クーロン相互作用 $U(r) \propto -e^2/r$

励起子のエネルギー準位 $\rightarrow$ 水素原子様 $E = -\frac{e}{2an^2}$



C. Kittel 固体物理学入門, 第8版 15章

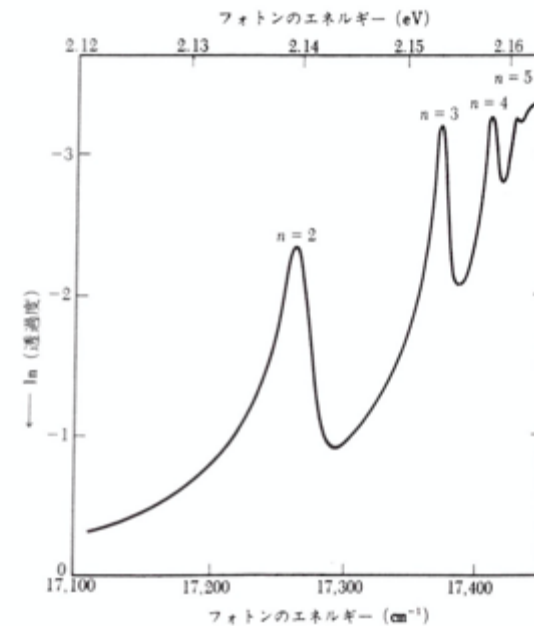


図 10 77K における亜酸化銅 (Cu₂O) の光学的透過度の対数と光子エネルギー

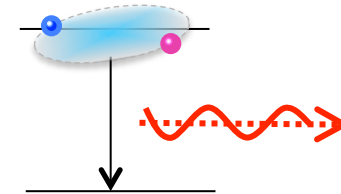
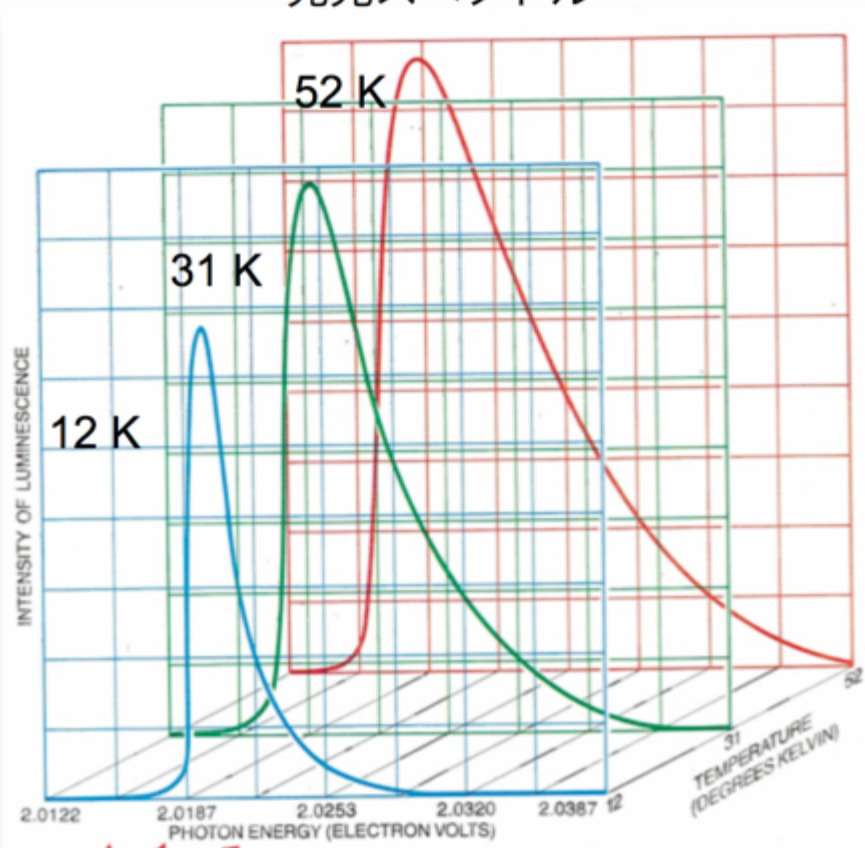


<http://member.tokoha-u.ac.jp/~kuninaka/renewal/spectrum.htm>

性質(2)

励起子からの発光

発光スペクトル



発光を放出して
基底状態に戻る

発光スペクトルは、発光直前の
キャリアの熱運動を反映する

マクスウェル・ボルツマン分布

$$I_{\text{Exciton}} \propto \sqrt{E} \exp(-E / kT)$$

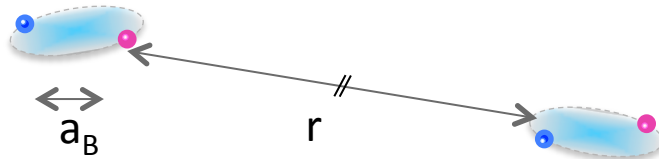
線幅~ 1.3 kT

J. P. Wolfe and A. Mysyrowicz. Excitonic matter. Sci. Am. **250**, 98-107 (1984).

高密度にしていくと...

低密度

$$r (n^{-1/3}) \gg a_B$$



低密度では絶縁体

→各励起子は周りの電荷を感じていない

密度上げると、キャリア間距離近づく

二つの励起子が束縛→“励起子分子 (biexciton)”

さらに上がると

→周りの電荷の影響が無視できなくなる

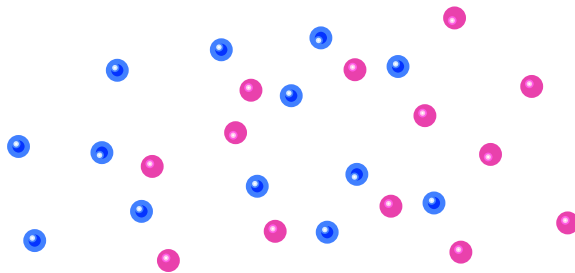
➤ 束縛状態からフリーキャリアへ

“金属絶縁体転移 (or 励起子モット転移)”

$$n_{\text{転移}} \sim 1/a_B^3$$

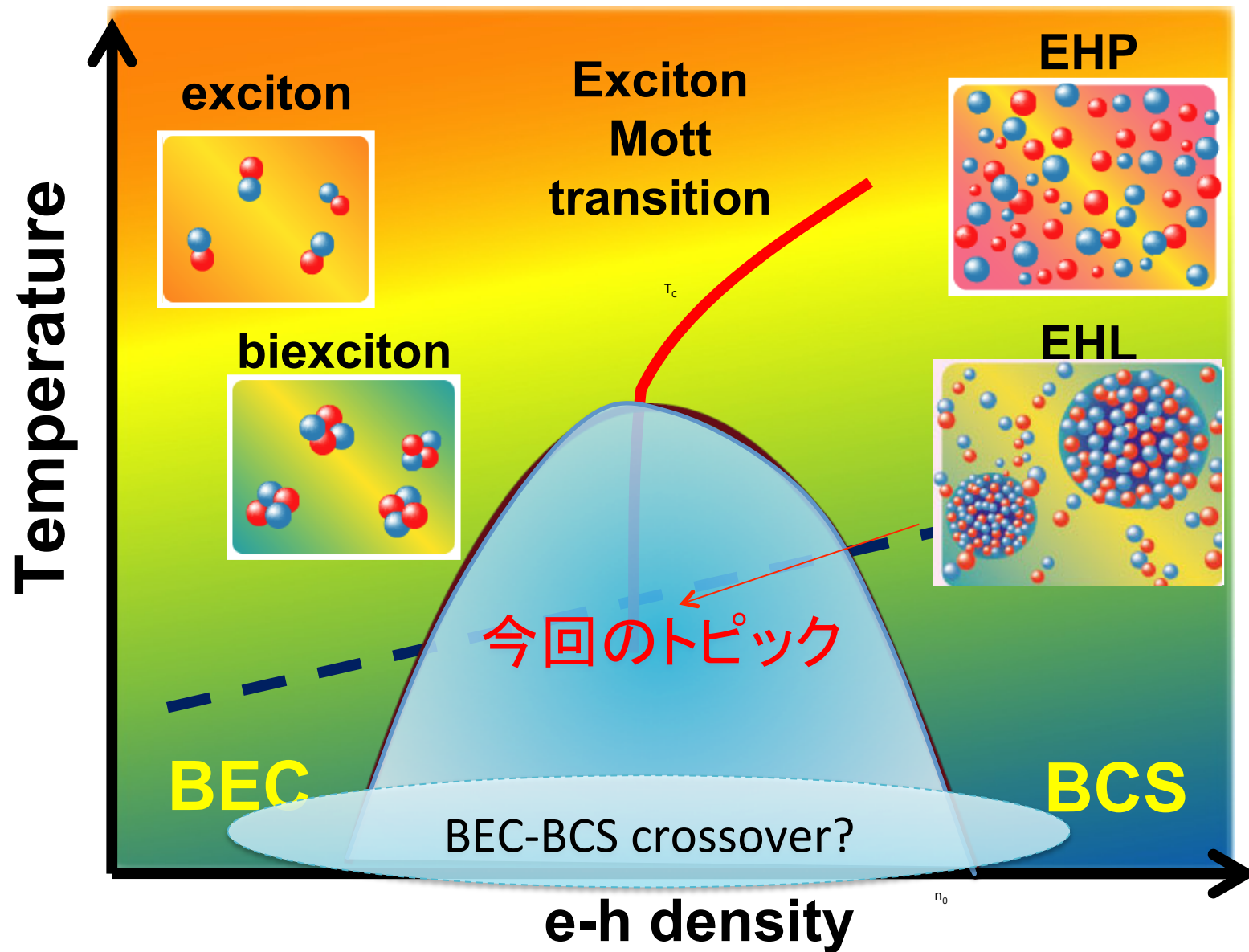
高密度

$$r (n^{-1/3}) < a_B$$



“電子正孔プラズマ (EHP)”

相図 密度 vs 温度

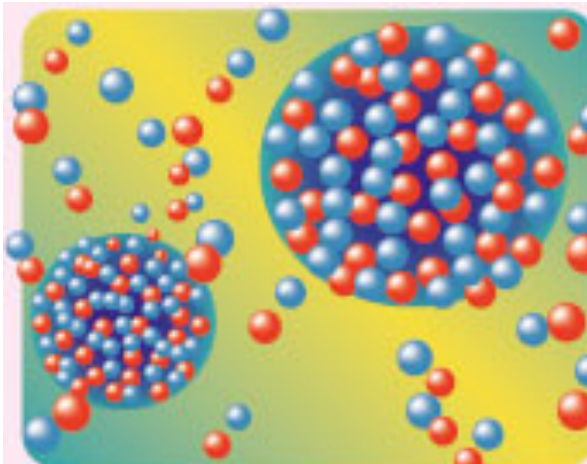


3

電子正孔ドロプレット

電子正孔液滴 (EHD)

ある温度以下で、励起子ガス中に
密度一定のプラズマが空間凝縮した状態

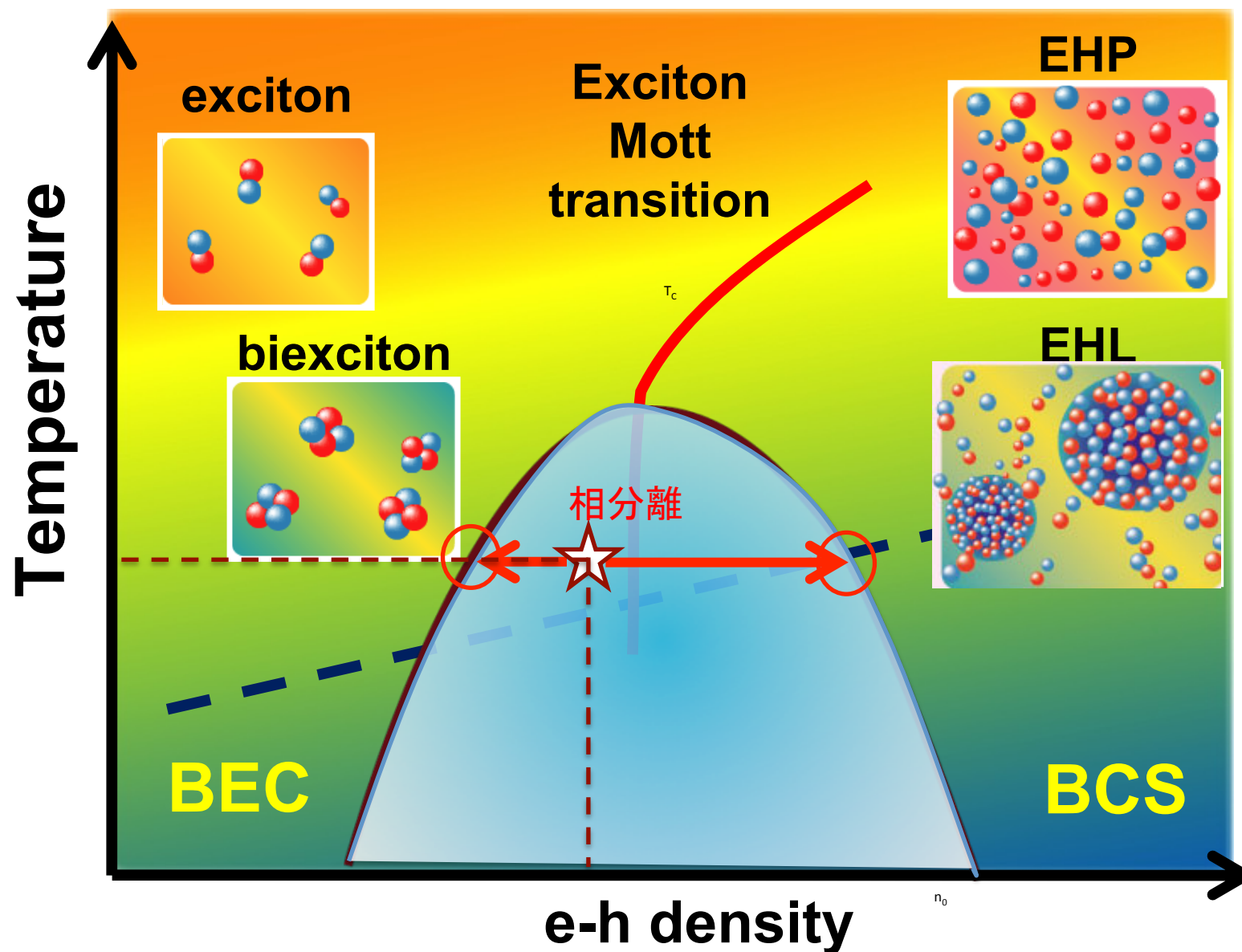


1968 Keldysh 理論として提案
1970' 液滴がゲルマニウムで観測
70's-80's Ge, Siにおいて多数の研究
2000 Diamond で液滴観測



水蒸気が飽和して水滴

再度 電子正孔系の相図



液滴の写真

VOLUME 34, NUMBER 20

PHYSICAL REVIEW LETTERS

19 MAY 1975

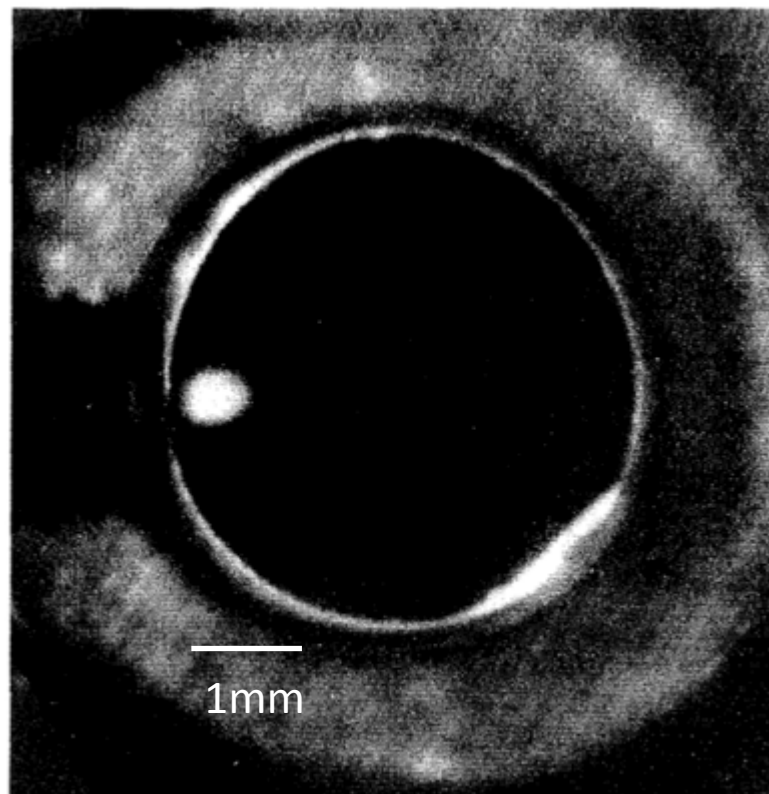
Photograph of an Electron-Hole Drop in Germanium*

J. P. Wolfe, W. L. Hansen, E. E. Haller, R. S. Markiewicz, C. Kittel, and C. D. Jeffries
University of California, Berkeley, California 94720
(Received 21 April 1975)

We present the first photograph of an electron-hole drop in germanium.

Germanium
巨視的な液滴を観測

$$n=0.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$



レビュー論文

19 September 1975, Volume 189, Number 4207

SCIENCE

Electron-Hole Condensation in Semiconductors

Electrons and holes condense into freely moving liquid metallic droplets, a plasma phase with novel properties.

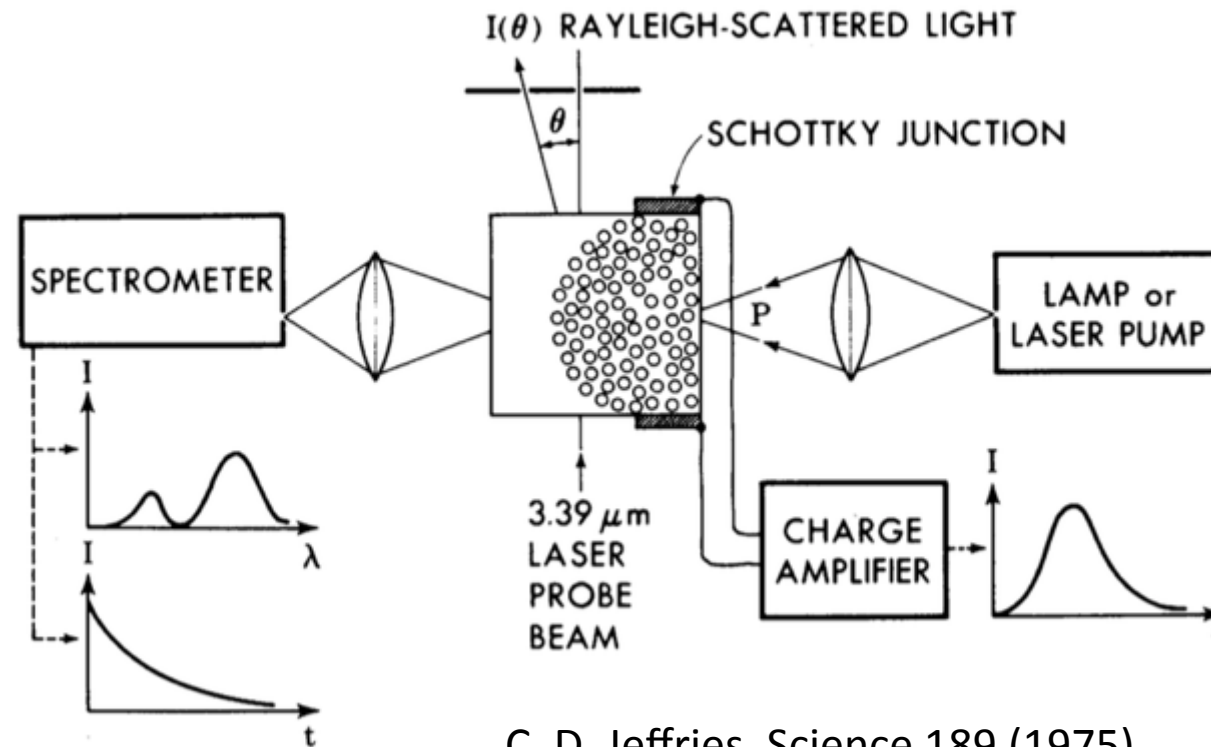
Carson D. Jeffries

study their properties? Exactly what are their properties and how do they compare with those expected theoretically? In this article I will review the work in this field and try to answer these questions.

Formation of Excitons

Most studies have been made on single crystals of Ge, for which the pertinent bands of energy states $E(k)$ of an electron of momentum $\hbar k$ are shown in Fig. 1. At liquid helium temperatures ($T \approx 4^\circ\text{K}$) the valence bands are completely filled and the conduction bands completely empty: a crystal of pure Ge is a perfect insulator. In-

“ドロプレット”の実験的証拠



C. D. Jeffries, Science 189 (1975).

- 発光測定→粒子の統計分布:フェルミ分布関数
- 電流測定→金属的かどうか
- 光散乱測定→サイズ測定

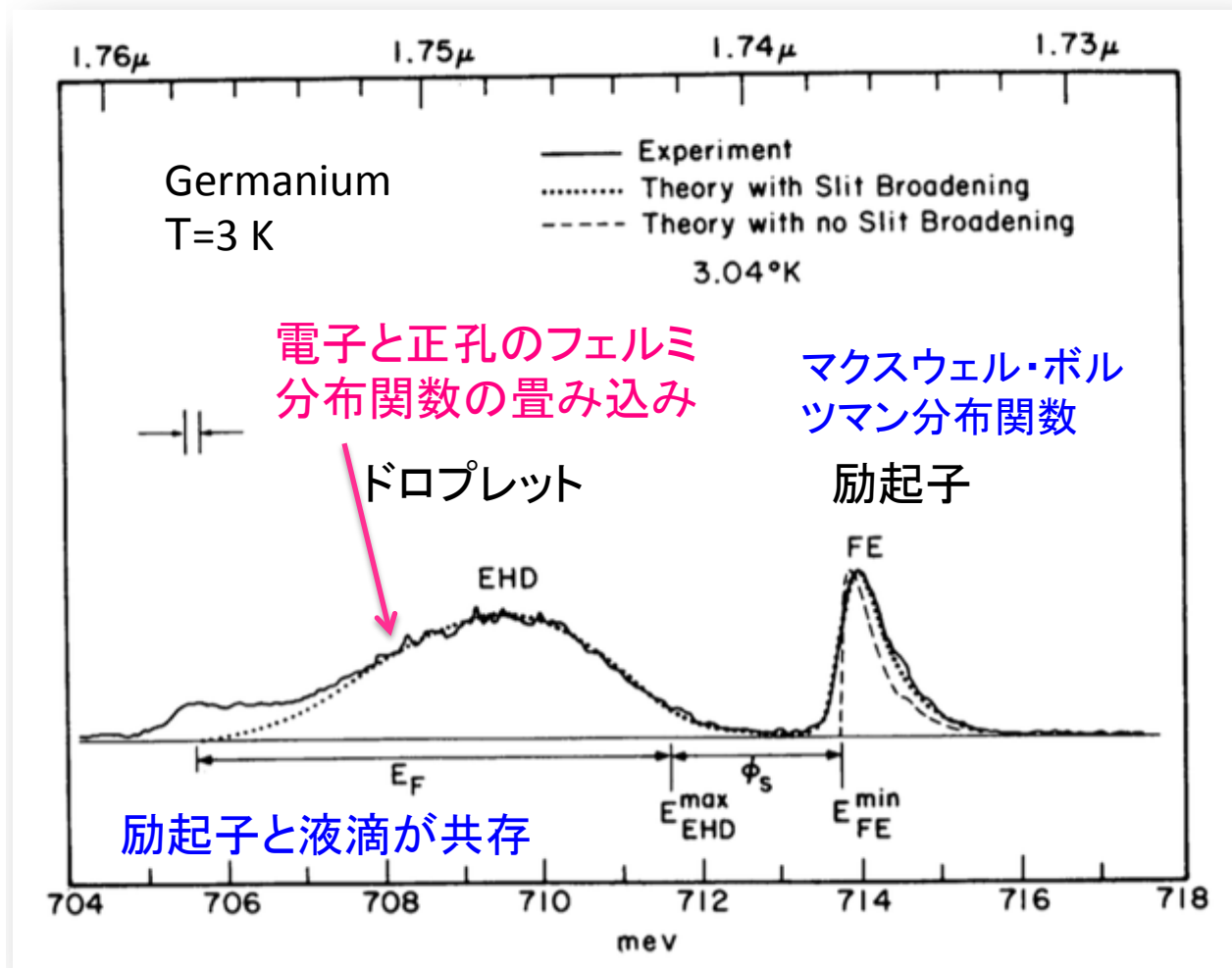
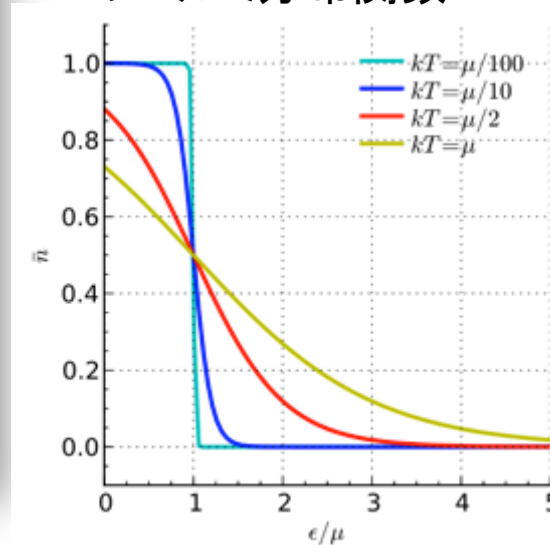
液滴の実験的証拠 その1

発光スペクトル

発光スペクトルは、発光直前のキャリアの熱運動を反映する

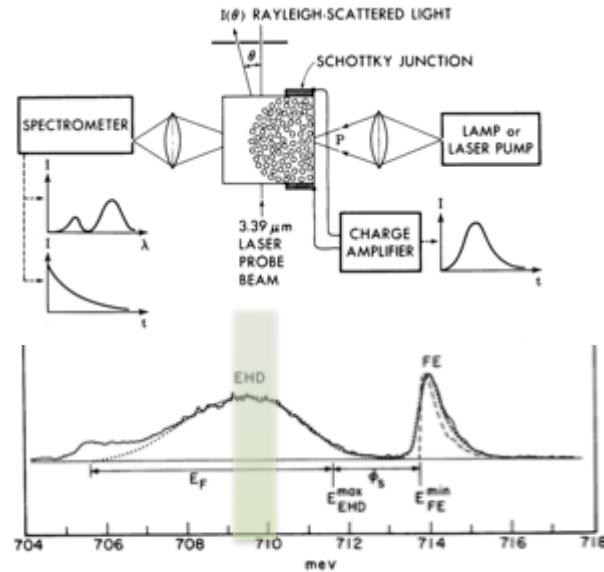
$$I_{\text{EHD}} \propto \int_0^{\Delta E} \sqrt{E} \sqrt{\Delta E - E} f_e f_h dE$$

フェルミ分布関数



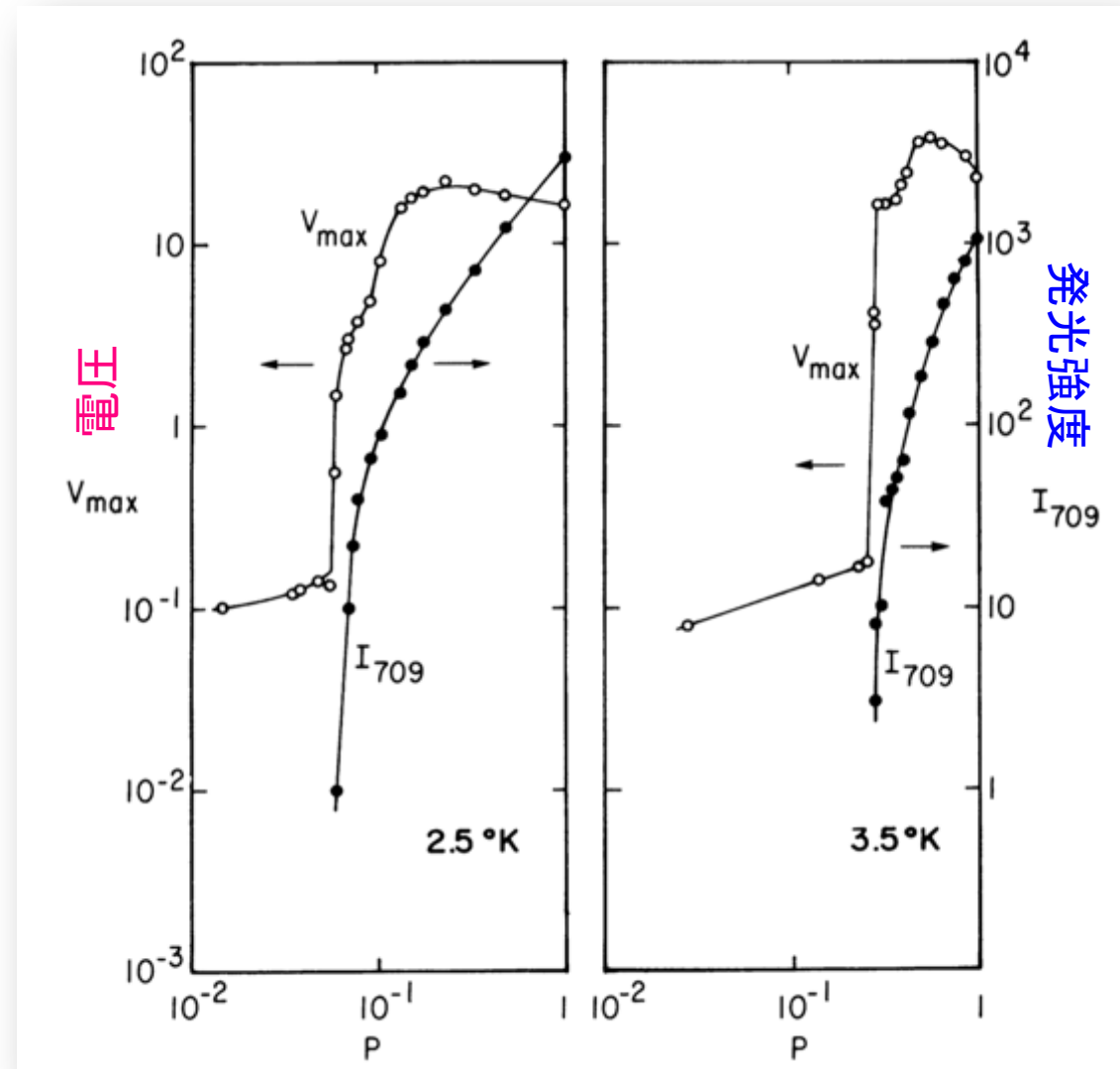
T. K. Lo, Solid state commun. 15, 1231 (1974).

液滴の実験的証拠 その2



709meVからの発光の増強
に従い、電圧が増加
→金属的

液滴であることの証拠

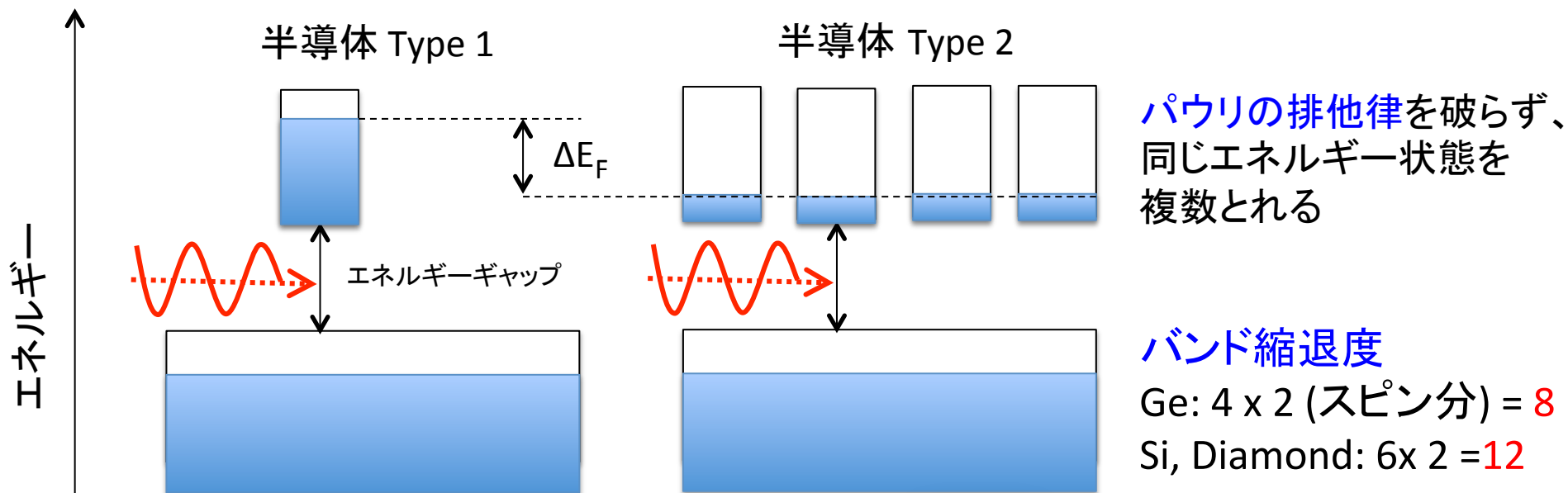


電子正孔ドロプレットの理論

- 二体の励起子でさえ多体問題
- 励起子分子でさえ束縛状態が安定か求めるのは困難
- 高密度なドロプレットの理論は難しい
- 平均場近似を使って

電子正孔一対あたりのエネルギーを考える

バンド縮退がある物質の フェルミエネルギー



バンド縮退がある物質は エネルギー的に得をする

フェルミエネルギー

- フェルミ粒子の数密度 n
- エネルギーバンド縮退度 g
- 平均粒子間距離 $d \sim 1/(n/g)^{1/3}$

バンド縮退度

Ge: $g_{(e)} = 8$

Si, Diamond: $g_{(e)} = 12$

(昨日の牧島先生の記述に沿って書いてみる)

- 不確定性関係よりフェルミ運動量

$$q_F \sim h/d = h(n/g)^{1/3}$$

- フェルミエネルギー

$$E_F = q_F^2/2m \sim h^2/2m \cdot (n/g)^{2/3} \propto g^{-2/3}$$

$$\text{運動エネルギー} \quad E_{kin.} = 3/5 \cdot E_F \propto g^{-2/3}$$

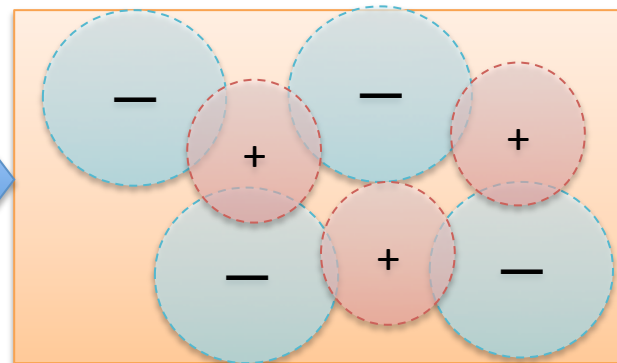
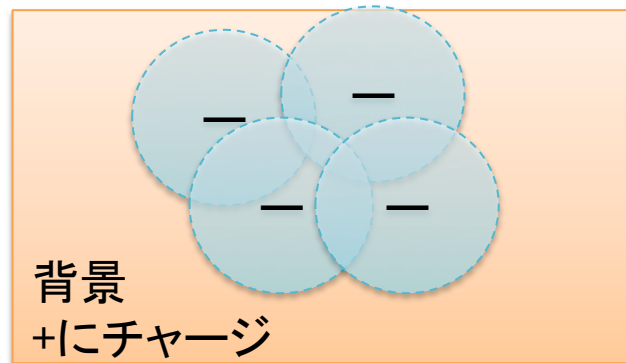
電子正孔一対あたりのエネルギー =運動エネルギー + クーロンエネルギー

クーロンエネルギー = 交換エネルギー + 相関エネルギー

交換エネルギー(Exchange Energy) (< 0) $\propto n^{1/3}$

パウリの排他律により

エネルギー、スピン状態が同じ電子は互いに避け合う



互いに引き離されて、
結局は引力相互作用になる

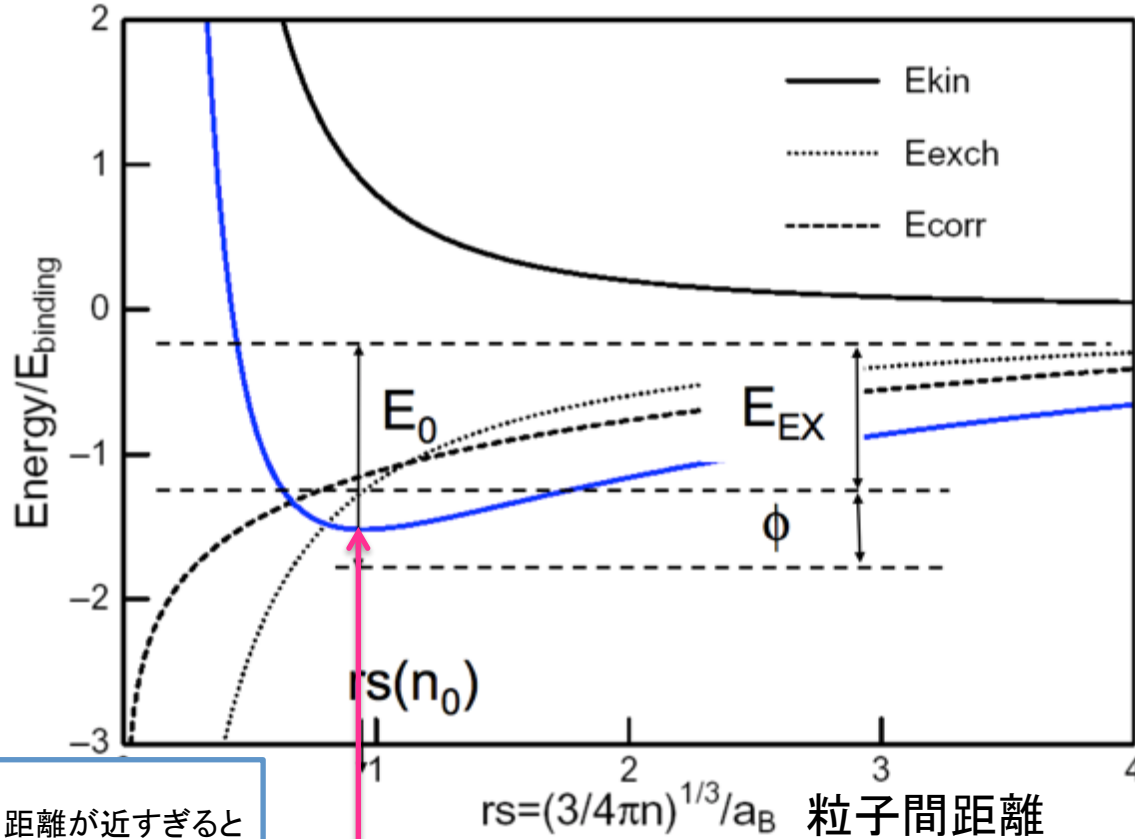
相関エネルギー(E_{corr}) (< 0 、密度の関数)

スピンが異なる電子、正孔同士の相関エネルギー

バンド縮退した半導体では 液滴が形成される

P. Vashishta and R. K. Kalia, Phys. Rev. B **25**, 6492 (1982).

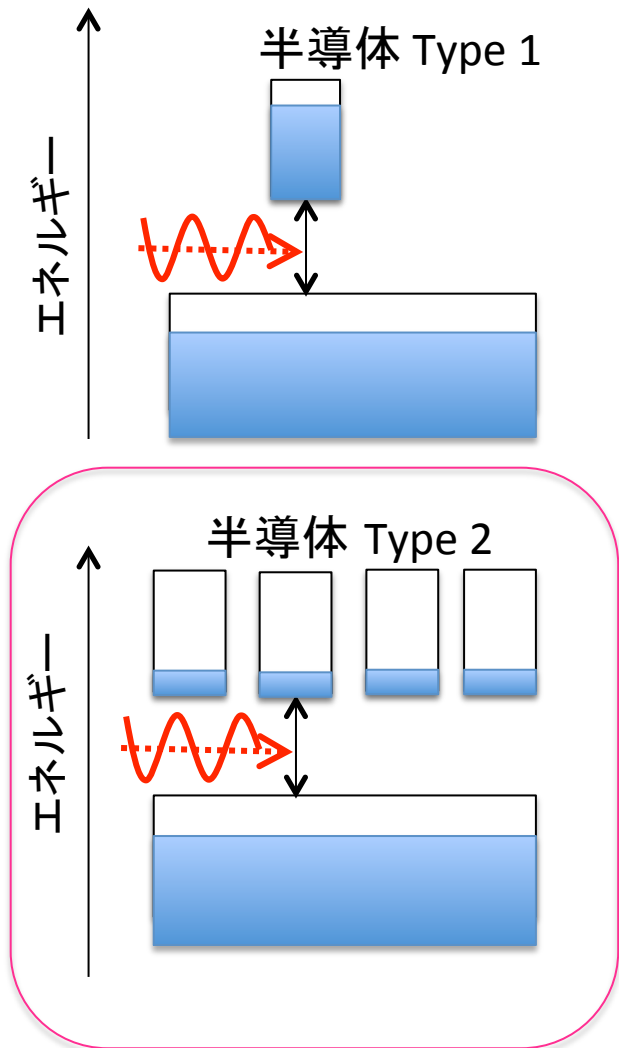
電子正孔一対あたりのエネルギー
=運動エネルギー + クーロンエネルギー
> 励起子の束縛エネルギー => 液滴が安定に



距離が近すぎると
運動エネルギー
大きくなってしまふ

安定な液体状態

距離が離れてい
ると、クーロン相
互作用的に損





<http://www.bluenile.com/diamond-jewelry/diamond-earrings>

Type IIa single-crystal diamond

Nitrogen < 50 ppb

Boron < 1 ppb

500mm

4

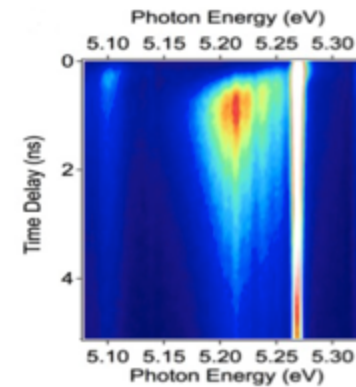
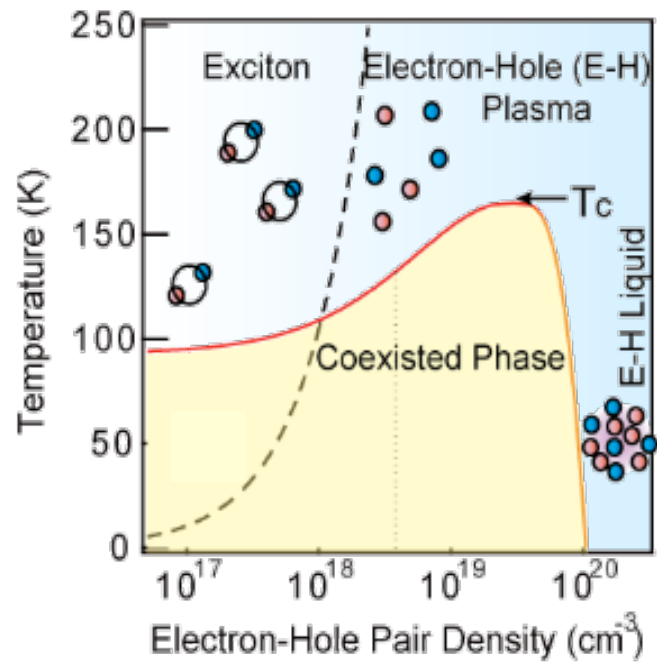
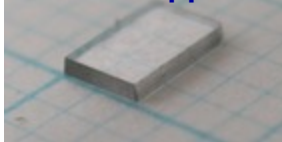
ダイヤモンドにおける 電子正孔系の低温相の探索

ダイヤモンドにおける電子正孔系の低温相の探索



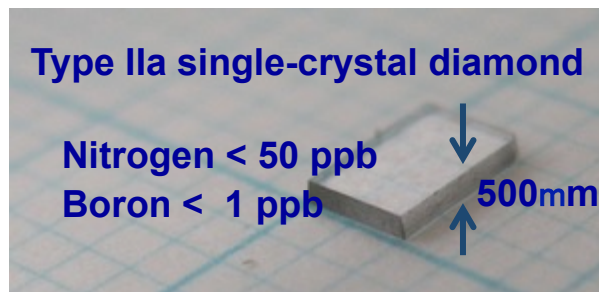
Type IIa single-crystal
diamond

Nitrogen < 50 ppb
Boron < 1 ppb

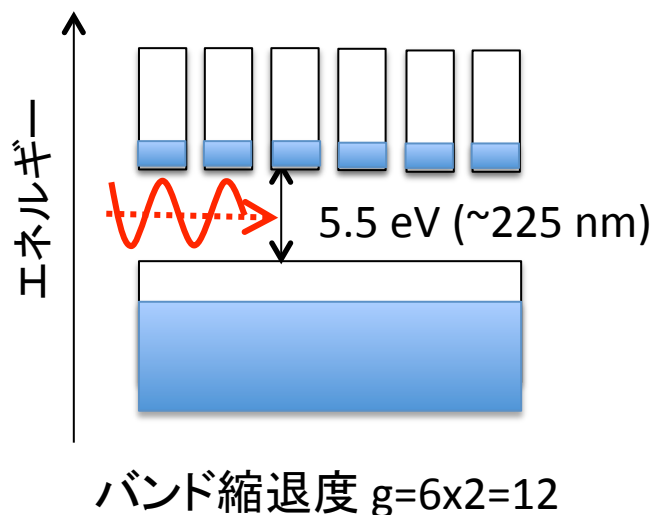


4-2 ダイヤモンドにおける 電子正孔ドロプレット

IV族半導体：ダイヤモンドの特徴

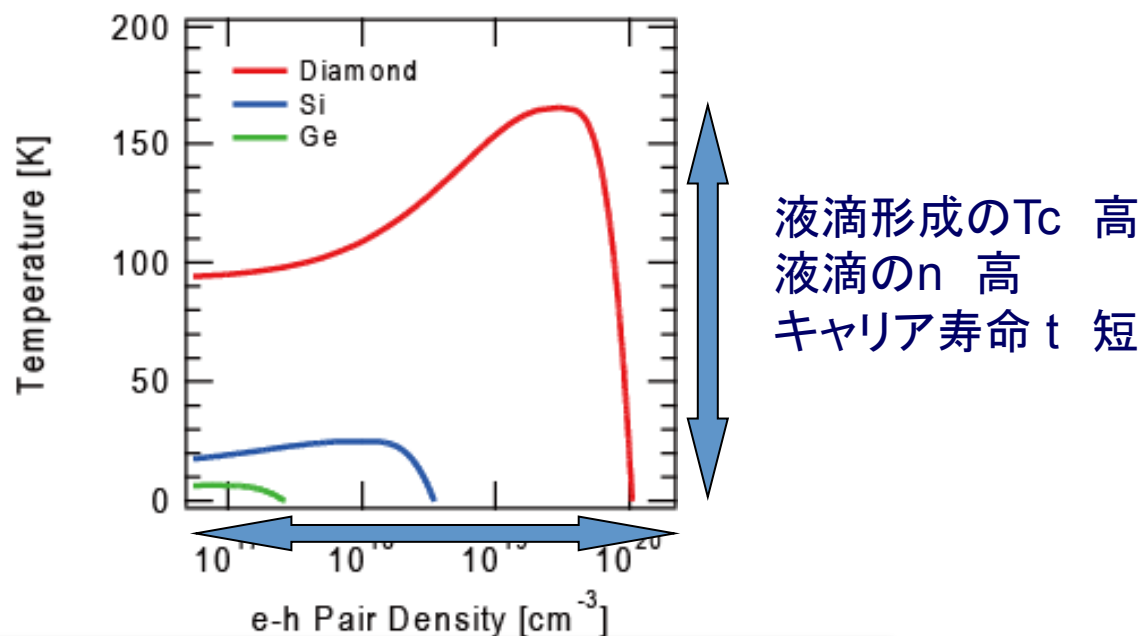


HPHT作製法
単結晶ダイヤモンド
東京ガス堀内氏 提供



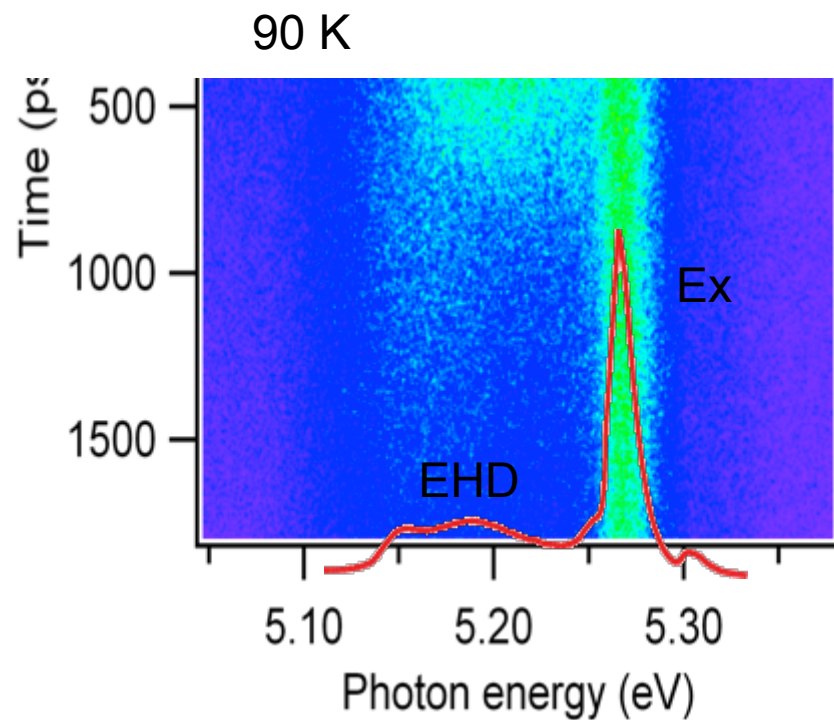
密度 臨界温度 寿命				
	E _b , meV	n ₀ , cm ⁻³	T _c , K	t
Ge	2	3x10 ¹⁷	6.5	85 ms
Si	8	3x10 ¹⁸	25	165 ns
Diamond	50	1x10²⁰	165	1 ns

Shimano et al., Phys. Rev. Lett. 88, 057404 (2002).

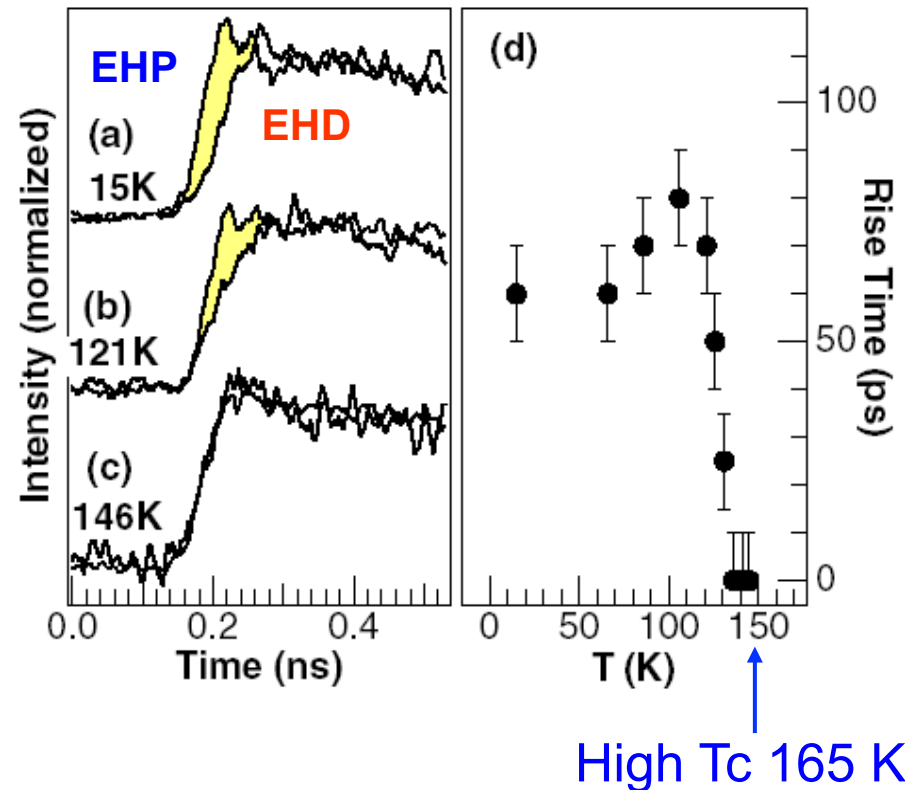
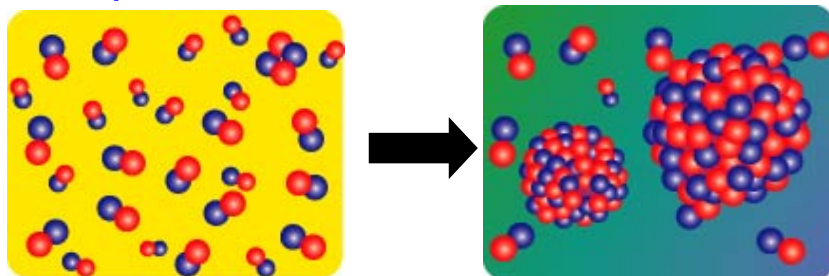


電子正孔系の系統的な研究に適する

時間分解発光測定法による物質相の評価



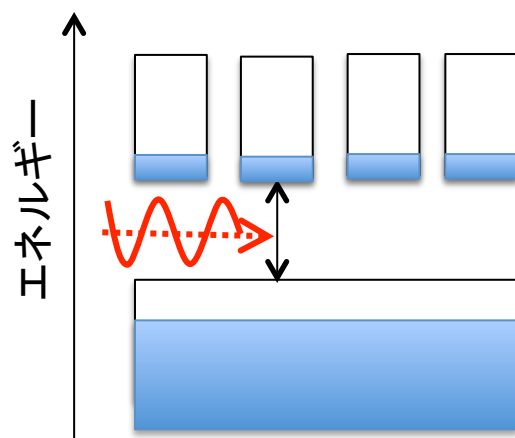
Supersaturated state during the droplet formation



寿命の短いダイヤモンドで
液滴発光を観測

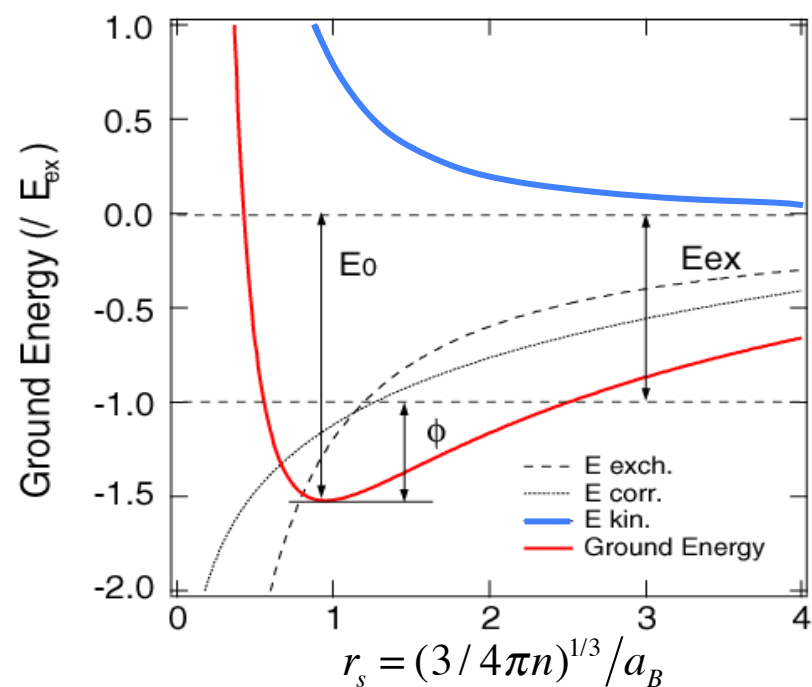
R. Shimano et al., Phys. Rev. Lett. **88** 057404 (2002).
M. Nagai et al., Phys. Rev. B **68**, 081202(R) (2003).

液滴が形成される条件



電子正孔一対のエネルギー

$$E_{total} = E_{kinetic} + E_{exchange} + E_{correlation}$$



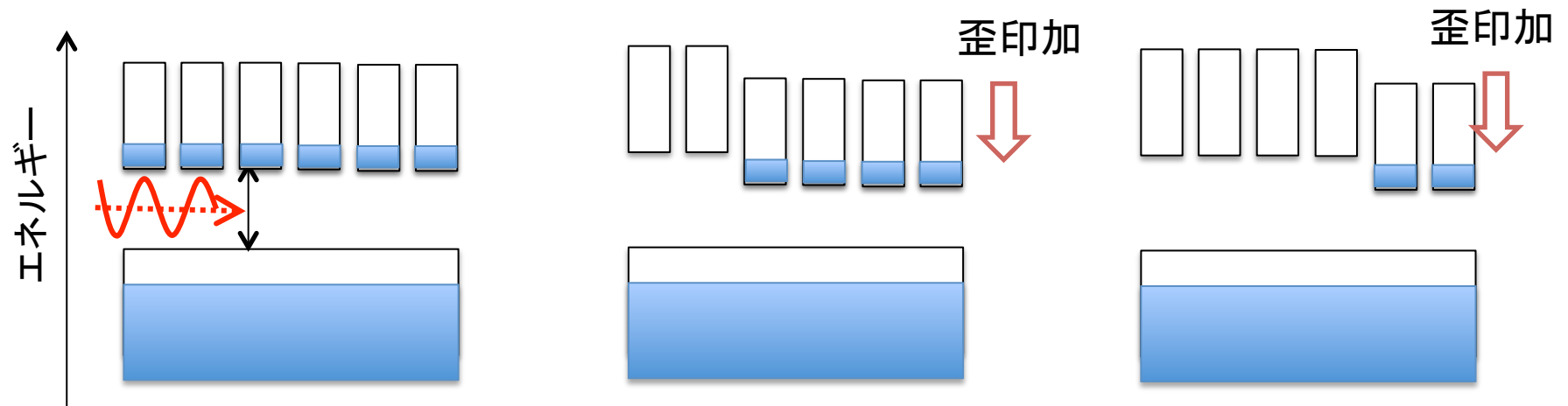
運動エネルギー

交換エネルギー

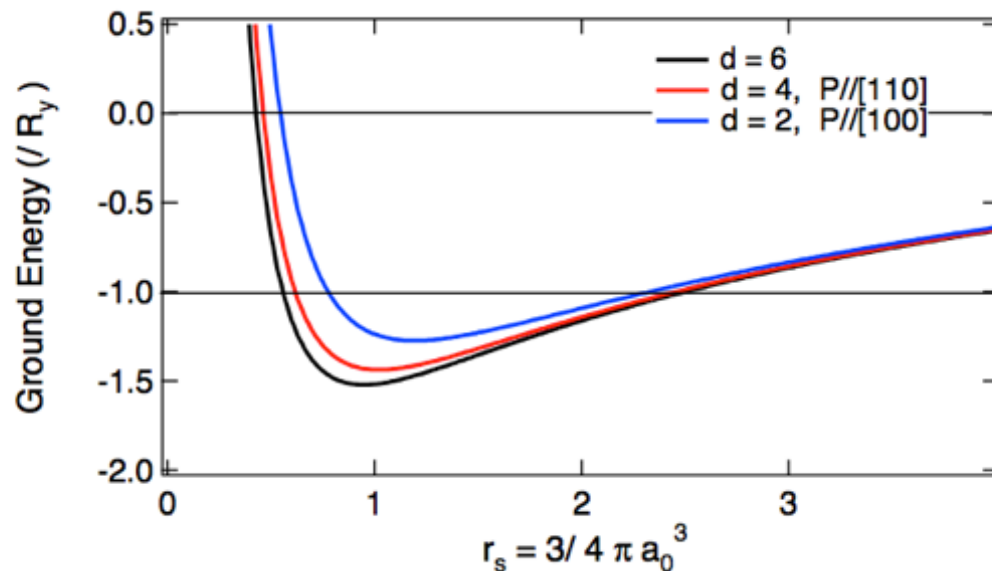
相関エネルギー

マルチバレー構造を有する半導体は、電子正孔液滴を形成する

歪印加でバンド構造を変化

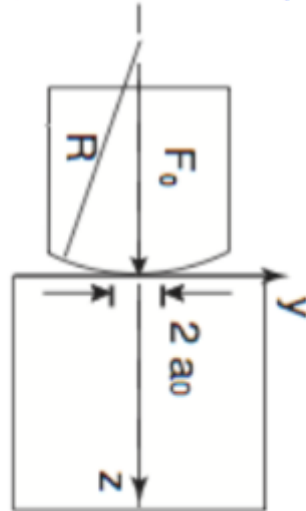


バンド縮退度 $g=6 \times 2 \rightarrow g=4 \times 2 \rightarrow g=2 \times 2$

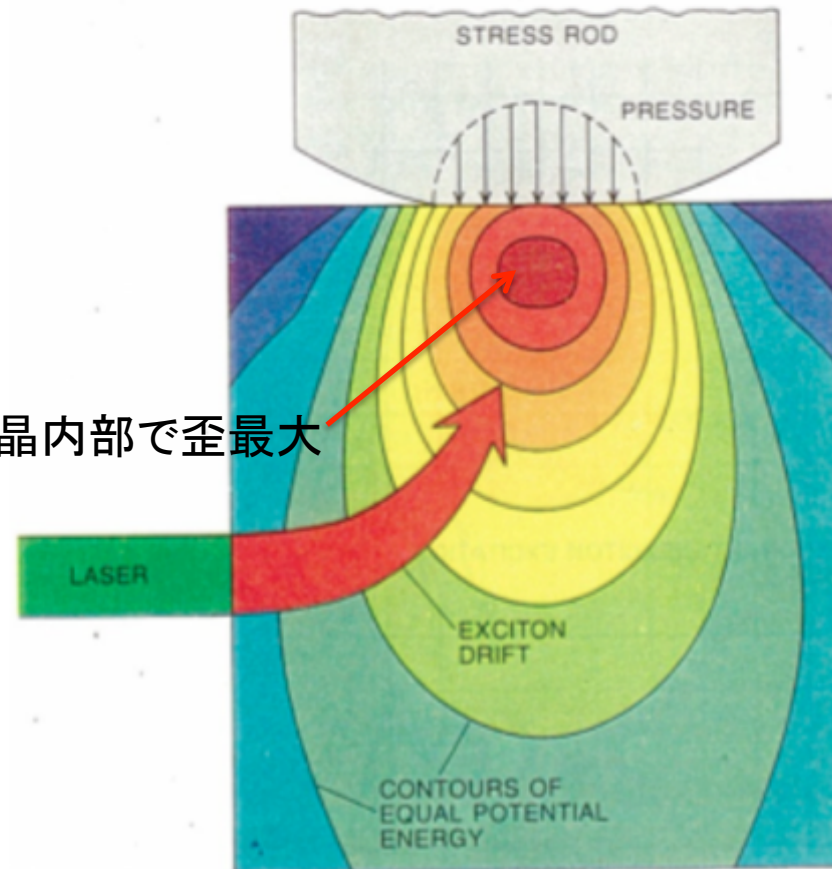


歪み印加装置

ヘルチアンコンタクト



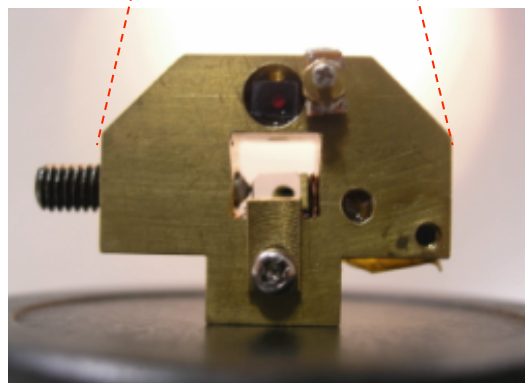
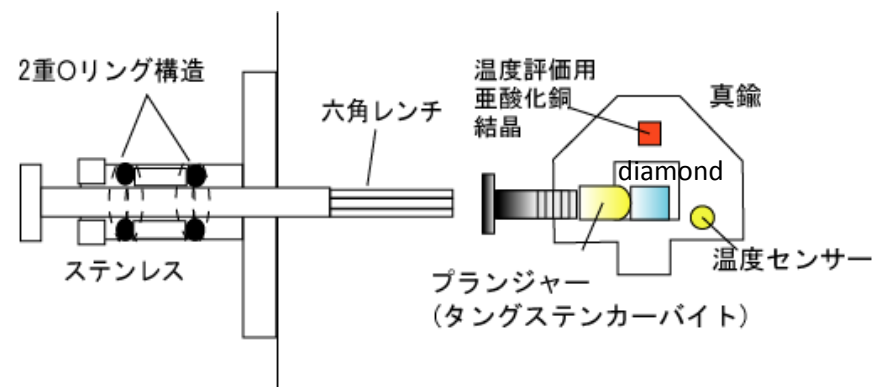
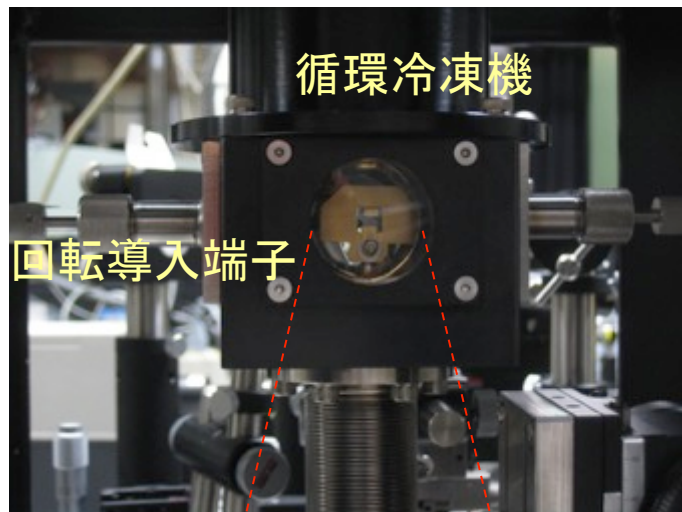
結晶内部で歪最大



J. P. Wolfe and A. Mysyrowicz. Excitonic matter. Sci. Am. **250**, 98-107 (1984).

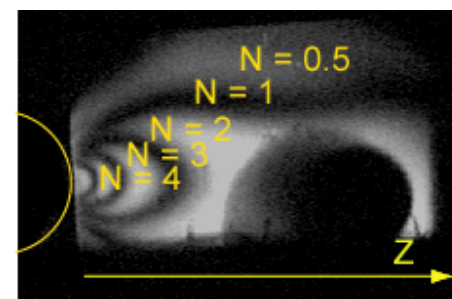
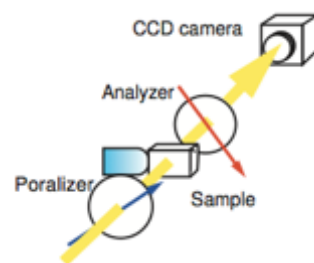
- 圧力の空間分布が形成される
- 電子正孔液滴の形成を空間制御可能

歪印加装置の作製



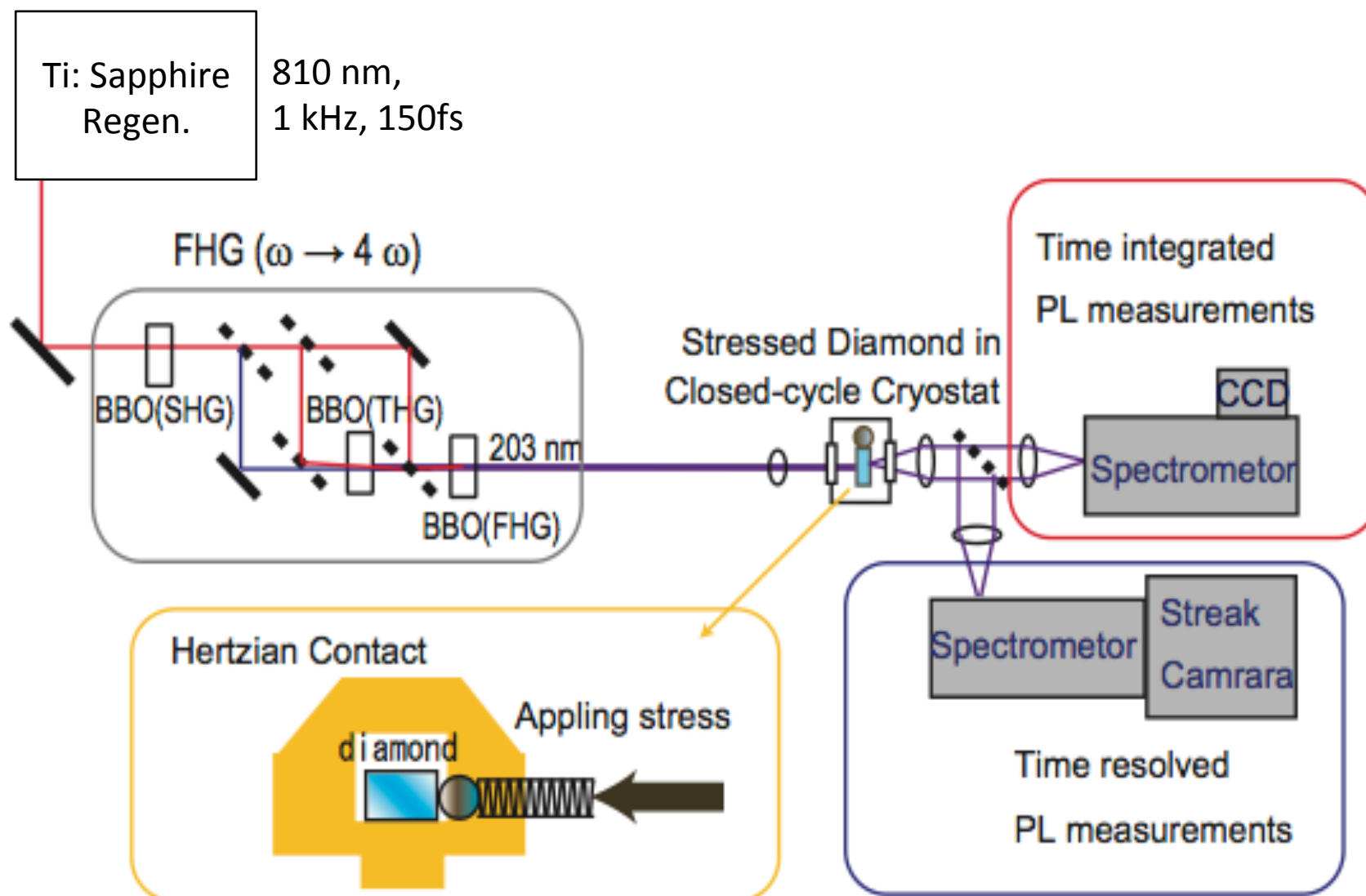
- ✓ 熱接触なしに外部から操作可能
- ✓ タングステンカーバイト球で歪印加

クロスニコル配置による歪分布の評価



干渉縞 $N = 4$ まで観測 (室温)
 $P_{\max} = 2.5 \text{ GPa}$ @ 接触面から $100 \mu\text{m}$

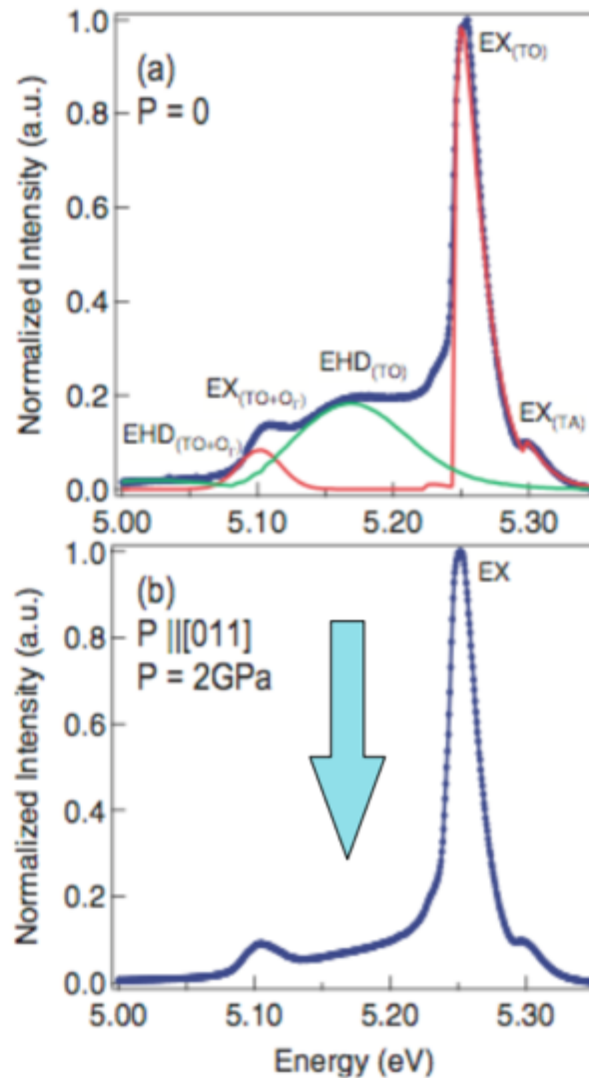
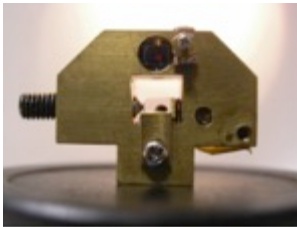
実験配置



歪印加により液滴形成が抑制

温度120 K

励起強度 1.6 mW



2 GPaの歪み印加下
液滴発光強度が減少

液滴形成の臨界温度
10 K低下

歪印加の伝導帯の縮退度により液滴相の制御を実現

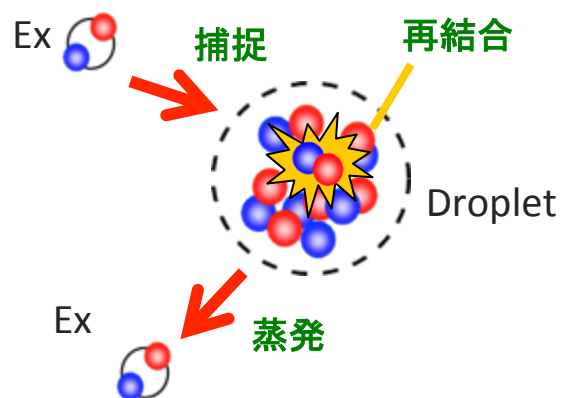
4-2 さらに低温へ

- 温度を低くしていくとどうなるのか
- 多励起子束縛状態の観測

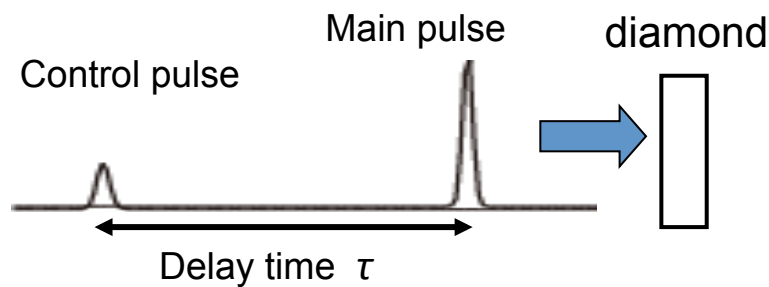
液滴形成の加速と液滴の安定性の評価

電子正孔液滴の形成過程

実験法: ダブルパルス励起



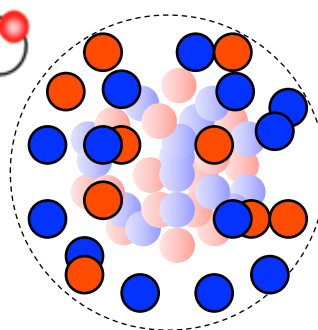
Ti: sapphire Regen. の四倍波
203 nm, 1 kHz, 150 fs



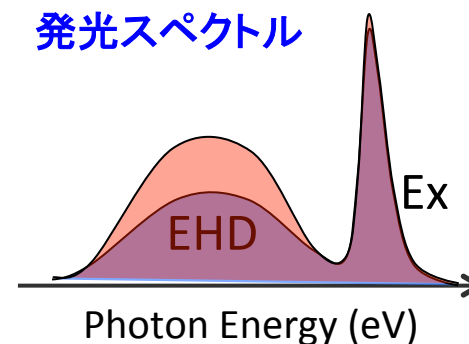
Control pulse

キャリア注入

液滴形成の加速

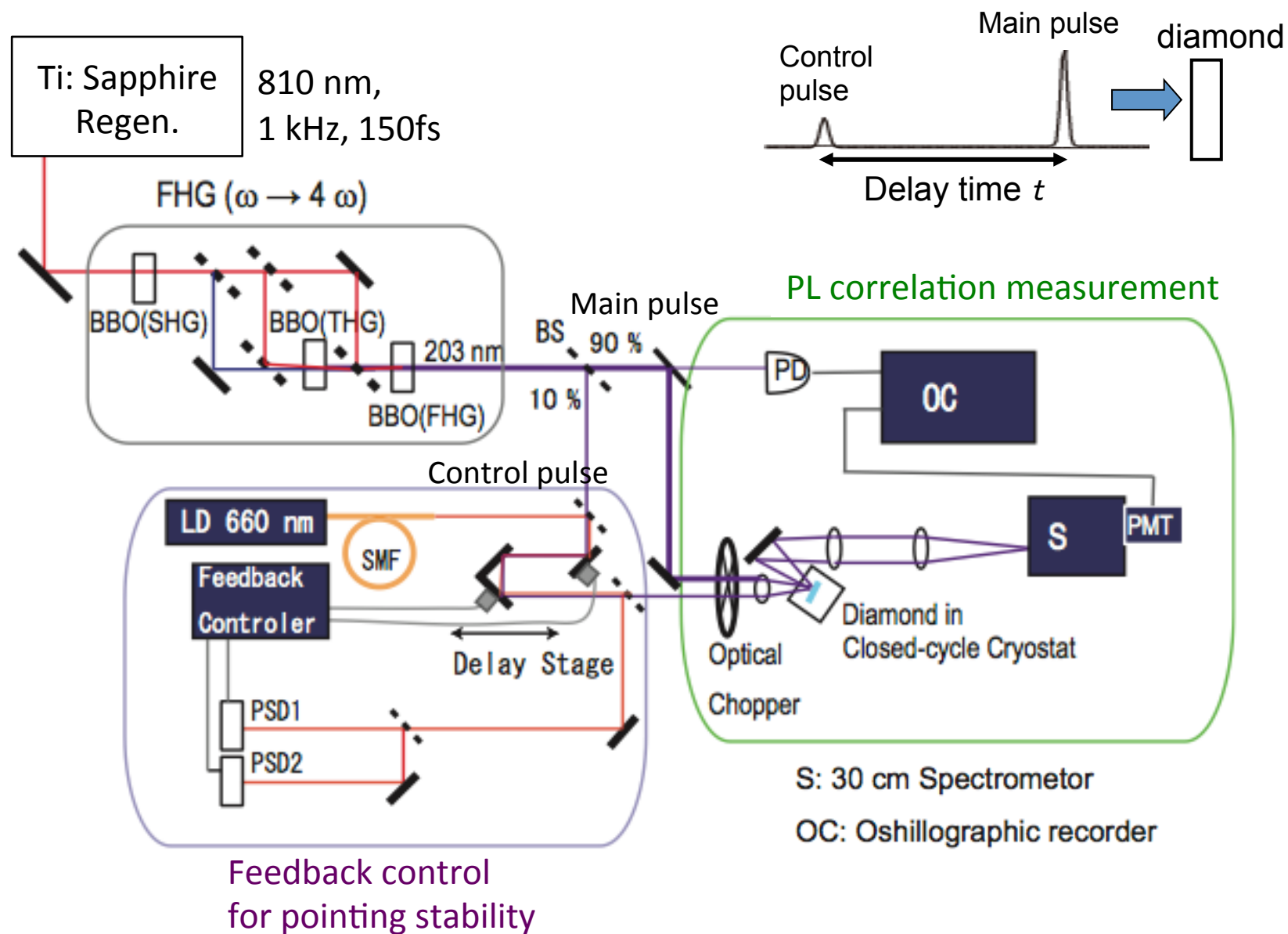


発光スペクトル



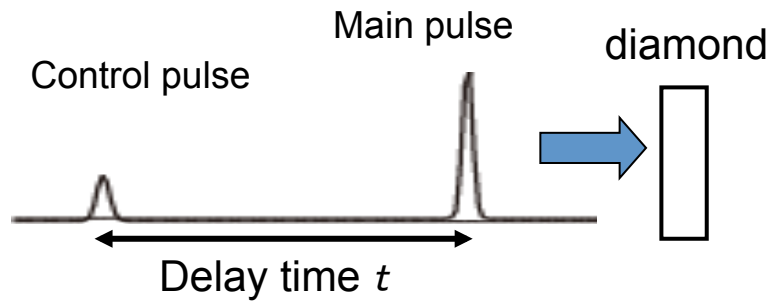
キャリア注入による発光増強度を調べ、
液滴形成の安定度を調べる

実験配置



低温で液滴形成が不安定化

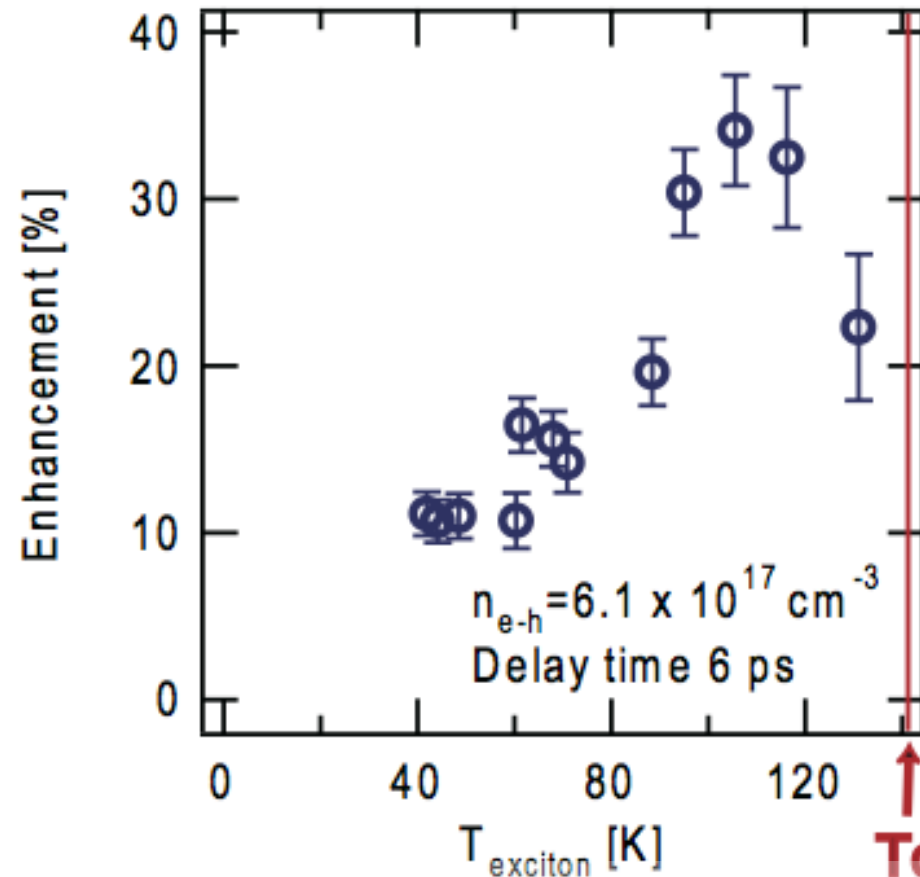
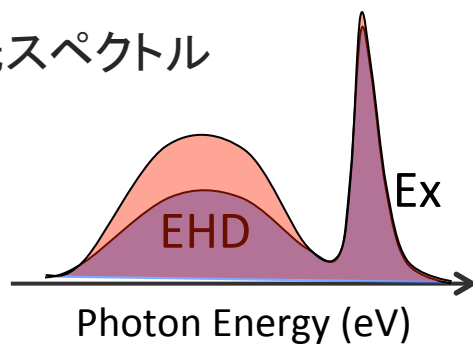
液滴発光増強度の温度依存性



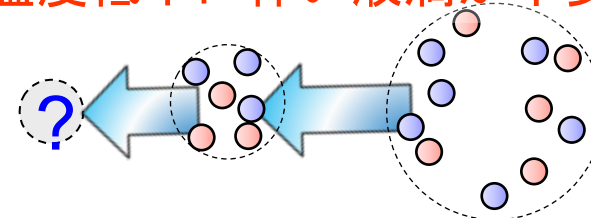
液滴発光増強度の定義

$$\Delta I = \frac{I_{M+C} - (I_M + I_C)}{I_M}.$$

発光スペクトル



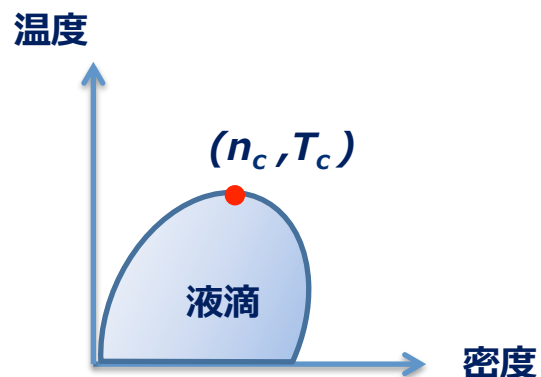
温度低下に伴い液滴が不安定化



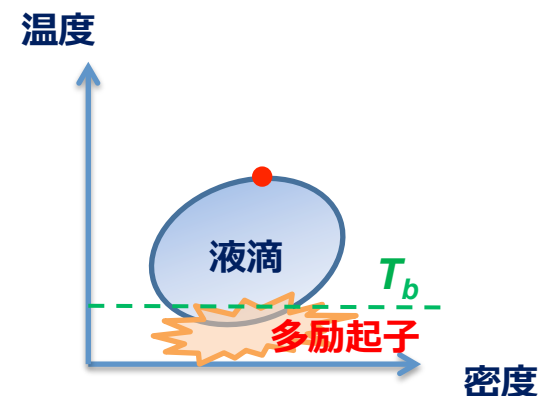
J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, and M. Kuwata-Gonokami,
J. Phys. C: Conf. **148**, 012051-1-3 (2009).

低温での多励起子状態の形成（理論）

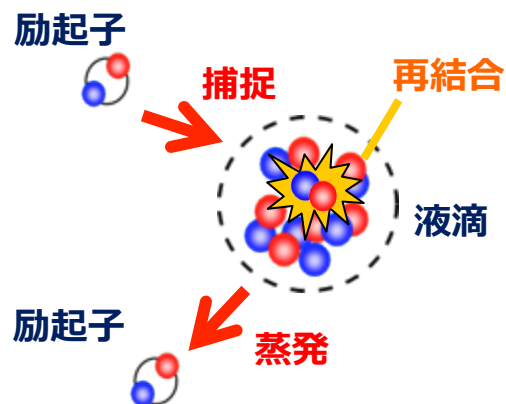
熱平衡状態の相図



有限寿命の系での相図



電子正孔液滴の形成過程



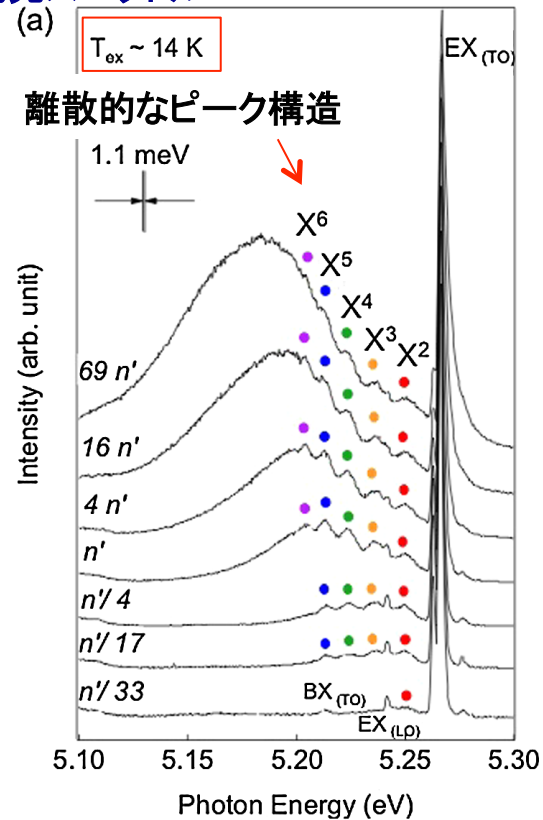
低温で核形成過程が抑制される
ことにより、多励起子の形成が
期待される。

REFERENCES

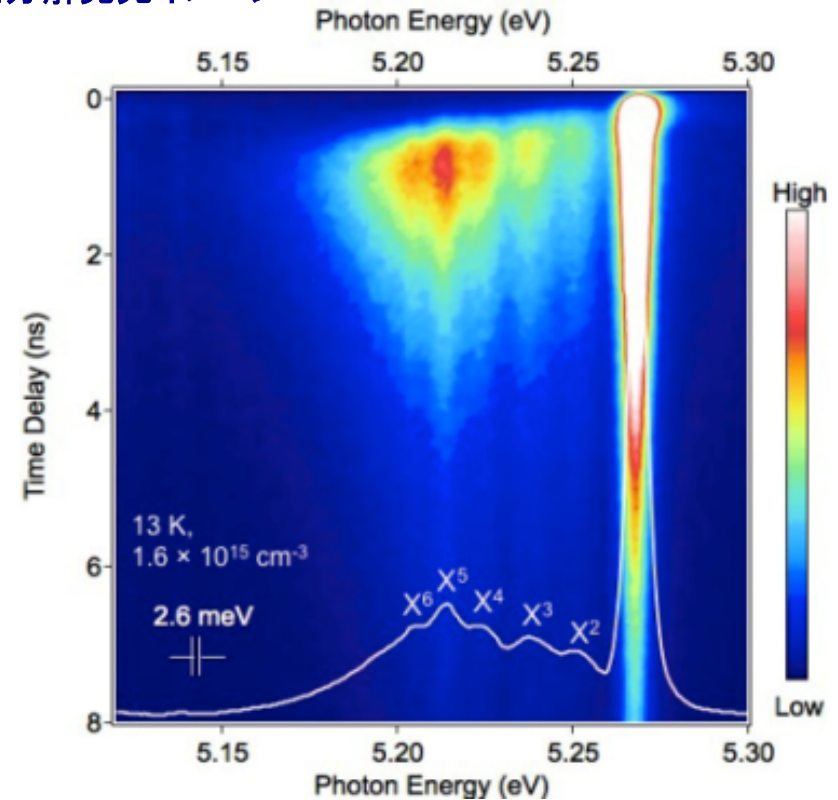
- [1] R.N. Silver, Phys. Rev. B 12 5689 (1975).
- [2] M. Combescot and R. Combescot, Phys. Lett. A 56 228 (1976).

ダイヤモンドにおける多励起子束縛状態

発光スペクトル



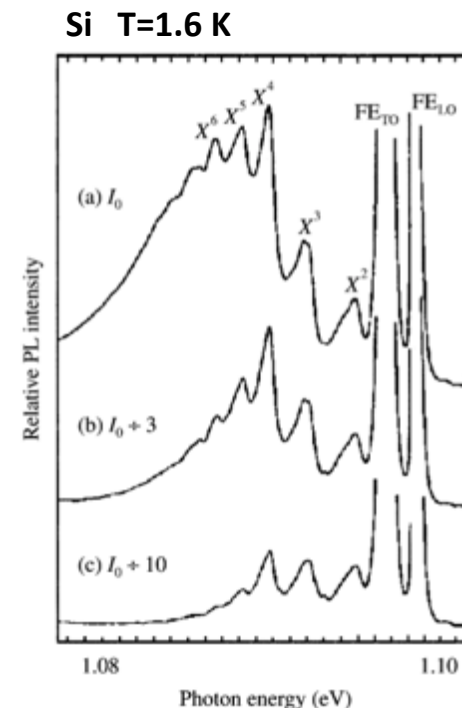
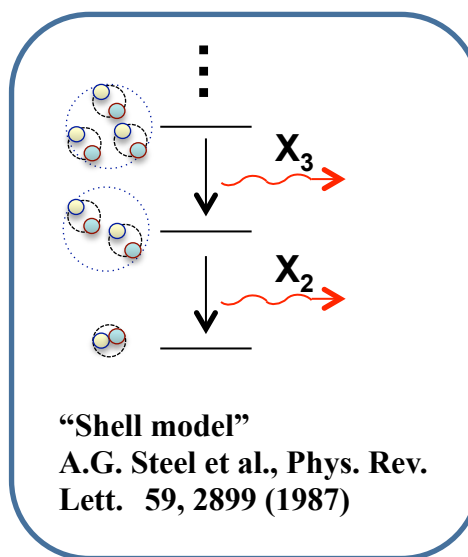
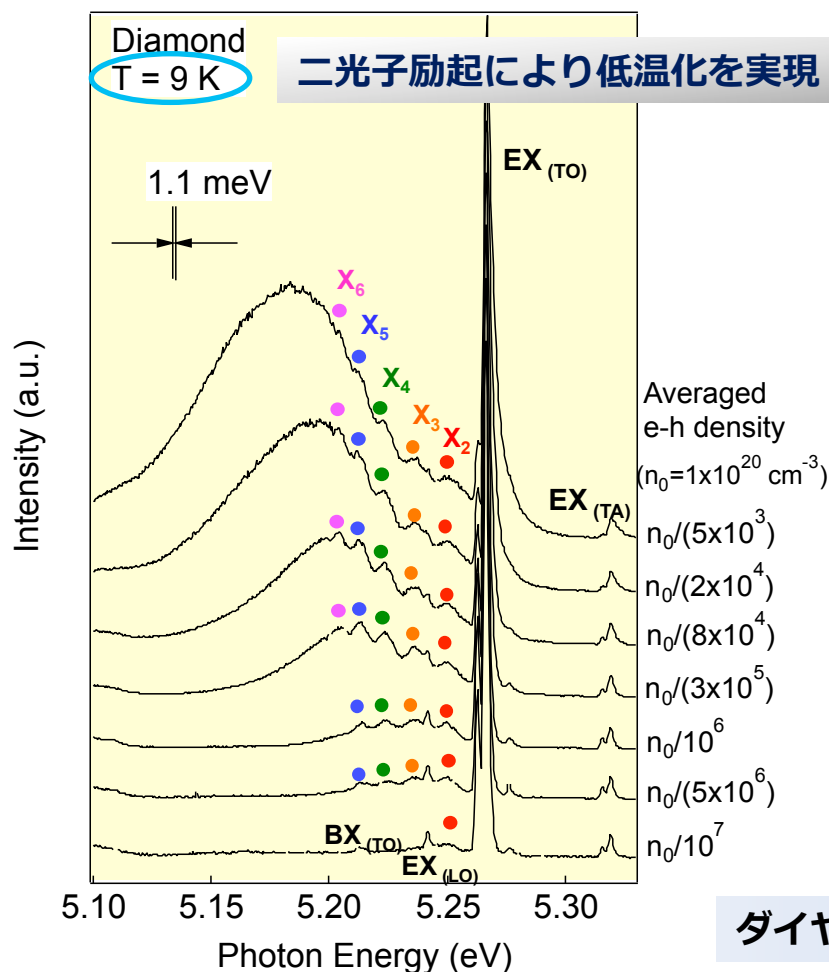
時間分解発光イメージ



J. Omachi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 026402 (2013).

ダイヤモンドにおける多励起子の発光

T. Suzuki et al., JPS Meeting (March 2009)
J. Omachi et al., NOEKS 10 (August 2010)



M. L. W. Thewalt et al.,
Proceedings of the 23rd ICPS
(1996) p.341

ダイヤモンドにおいて多励起子からの発光を観測。

シリコンでよく知られている束縛励起子複合体 (bound exciton complex) とは異なり、不純物に束縛されていない複数 (N個) の自由励起子の束縛状態である。

励起子におけるユニバーサルな少数多体系

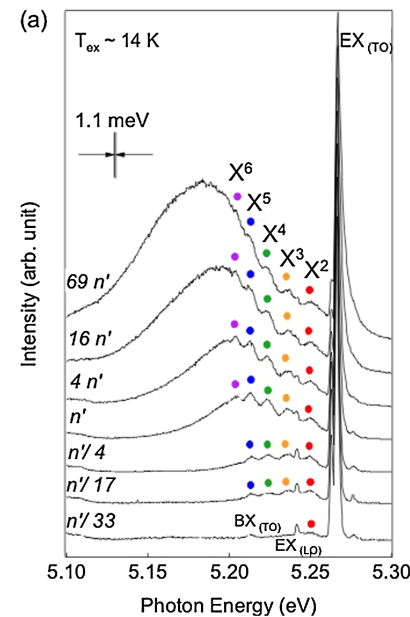
J. Omachi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 026402 (2013).

	X^2	X^3	X^4	X^5	X^6
Energy (eV)	5.250	5.237	5.225	5.214	5.204
$(EX - X^N)/R$ in diamond	0.15	0.31	0.46	0.60	0.73
$(EX - X^N)/R$ in silicon [11]	0.10	0.30	0.46	0.55	0.66

↪ ほぼ一致

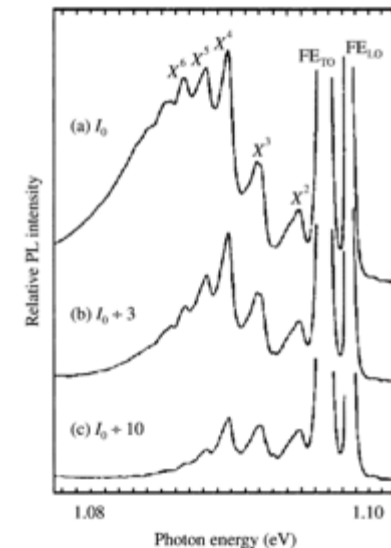
Diamond

(our work)



Silicon

M. L. W. Thewalt *et al.*,
Proceedings of the
23rd ICPS (1996) p.341



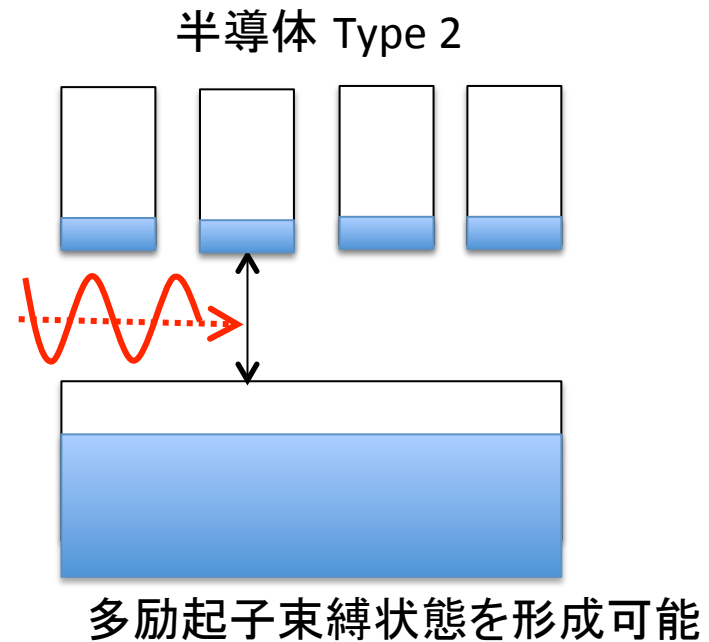
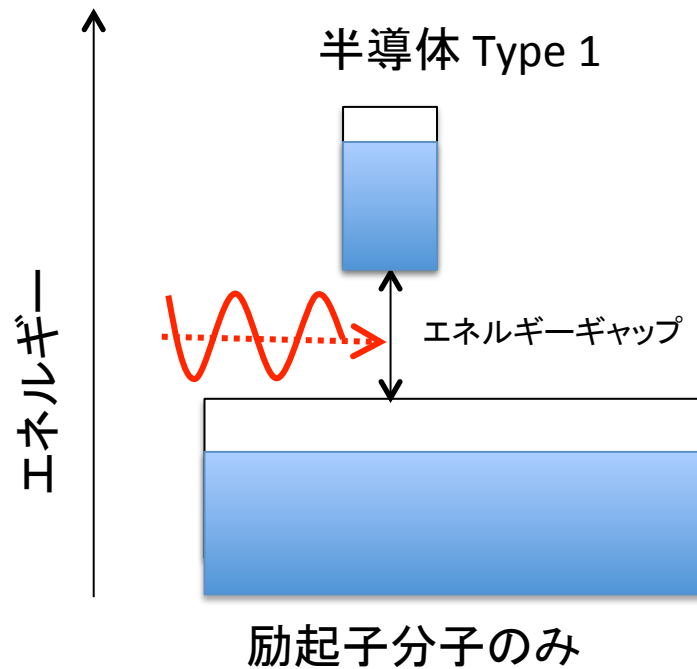
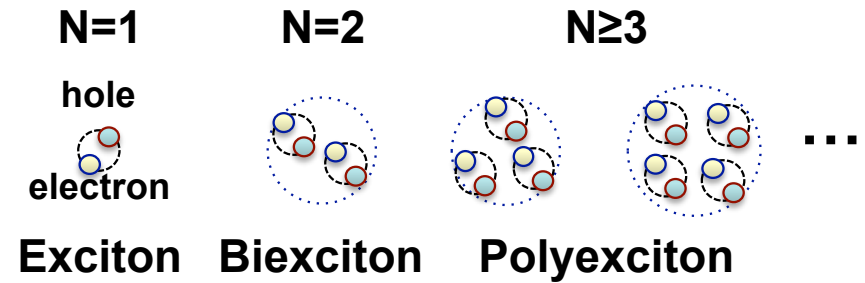
冷却原子の少数多体系のユニバーサルな物理(エフィモフの物理)と類似

(V. N. Efimov, Yad. Fiz. 12, 1080 (1970).)

多励起子束縛状態

40 年前、
Kittelが多谷構造の半導体において
多励起子束縛状態の存在を预言

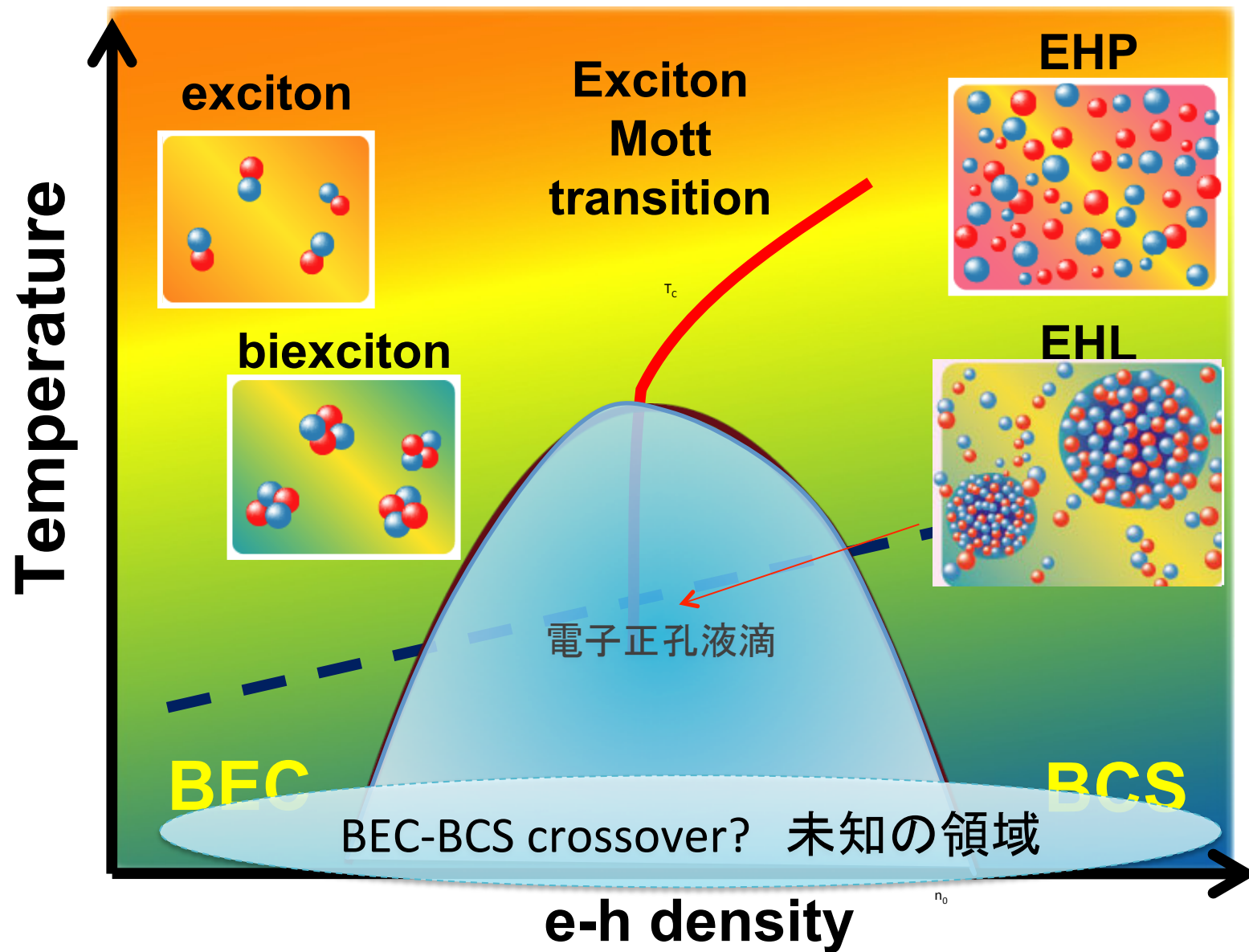
C. Kittel *et al.* Phys. Lett. 42A, 189 (1972).



5

電子正孔系における極低温の 巨視的量子多体状態

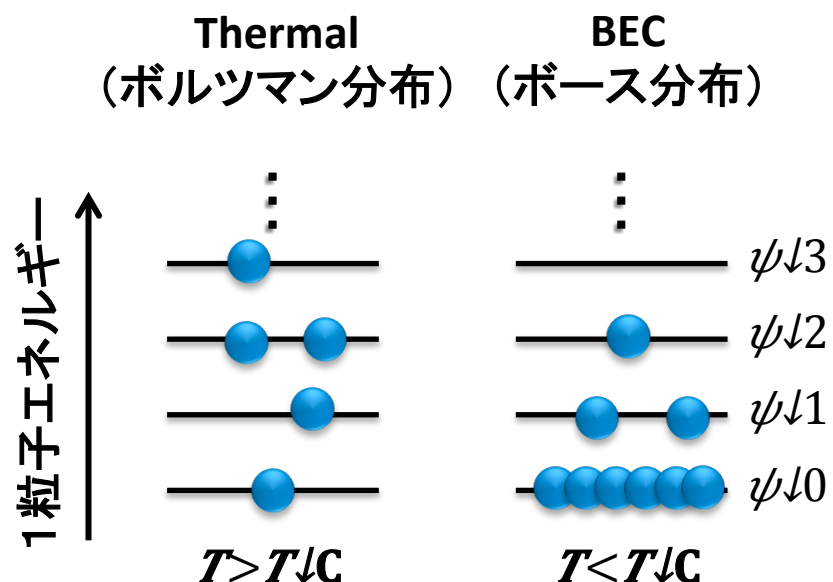
相図 密度 vs 温度



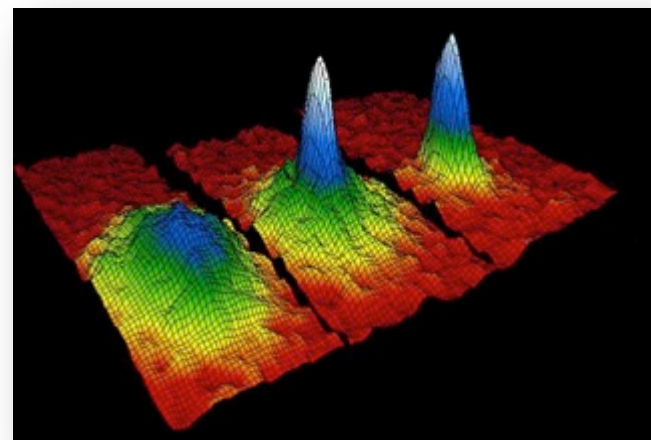
励起子ボーズアインシュタイン凝縮 (Exciton BEC)

アインシュタイン

「理想ボーズ気体では、マクロな数の粒子が最低エネルギーの1粒子状態を占める温度が存在する」



冷却原子では既の実現
運動量空間 (^{87}Rb BEC)



[JILAのホームページより]

$$k_B T_c = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{1}{2.612} \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$



亜酸化銅における励起子BEC

K. Yoshioka

ARTICLE

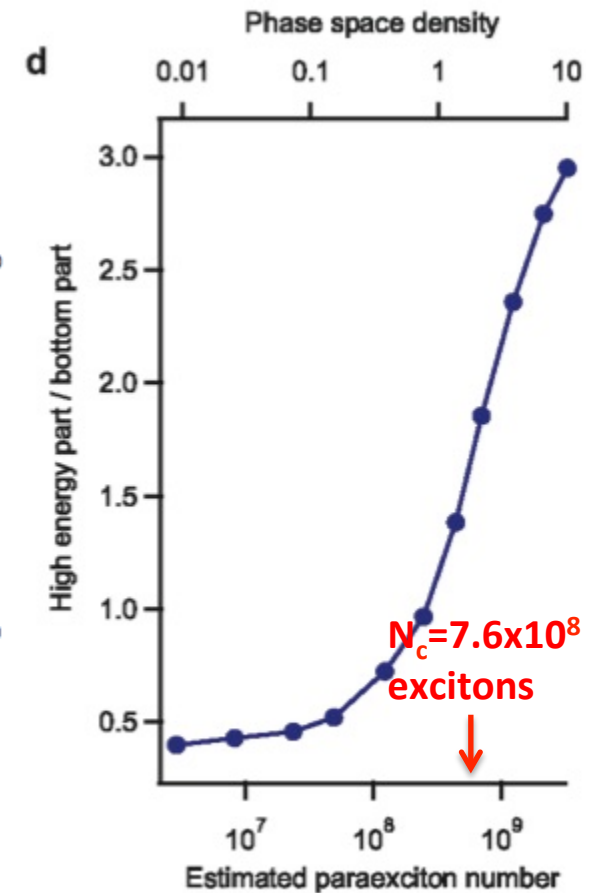
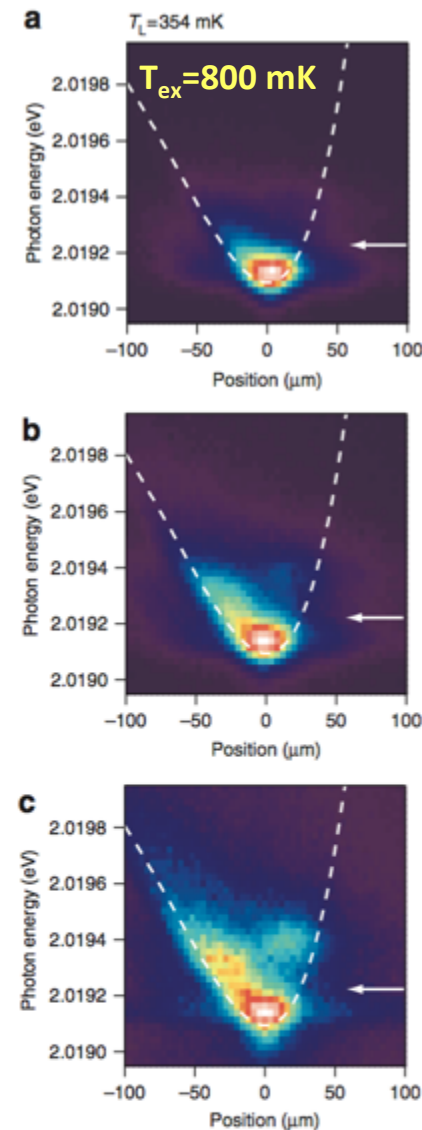
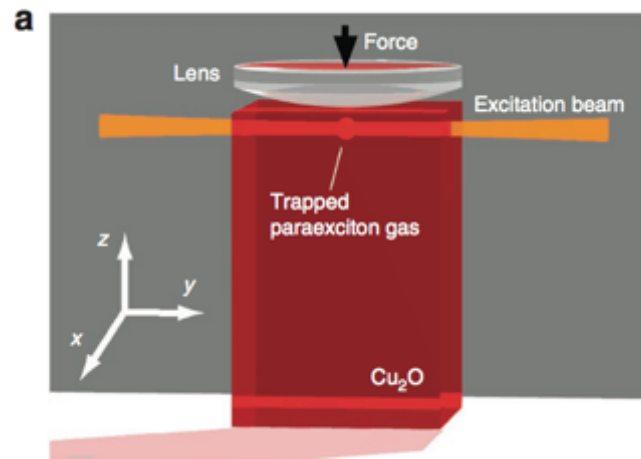
Received 21 Mar 2011 | Accepted 4 May 2011 | Published 31 May 2011

DOI: 10.1038/ncomms1335

Transition to a Bose-Einstein condensate and relaxation explosion of excitons at sub-Kelvin temperatures

Kosuke Yoshioka^{1,3}, Eunmi Chae^{2,3,†} & Makoto Kuwata-Gonokami^{1,3,4}

T~800mKにおいて
励起子BECの存在を示唆する
現象を観測！



- K. Yoshioka et al., Nat. commun. 1335, 1 (2011).
- K. Yoshioka et al., New J. Phys. 14,055024 (2012).
- K. Yoshioka et al., Phys. Rev. B 88 041201(R) (2013).

電子正孔BCSとBEC-BCSクロスオーバー

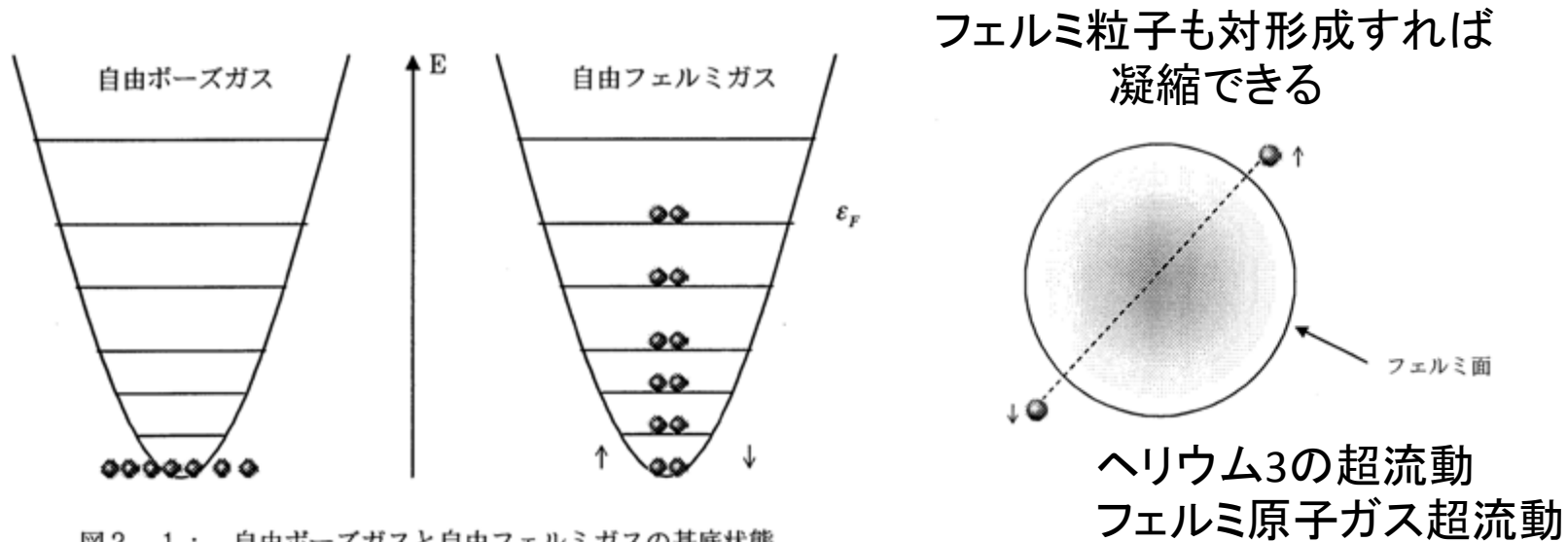
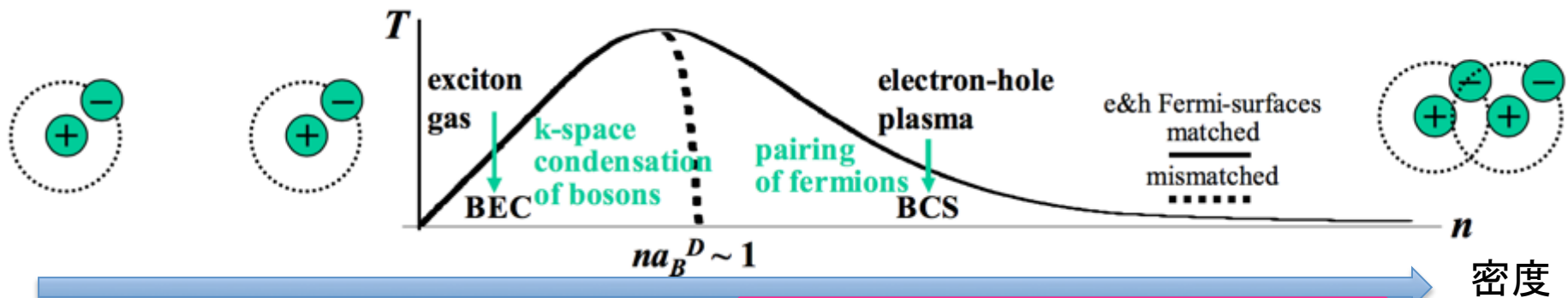


図2. 1 : 自由ボーズガスと自由フェルミガスの基底状態
大橋 洋士 先生の資料から



相互作用の大きさ

低密度側
励起子

Strong coupling

高密度側

電子正孔液滴、or プラズマ

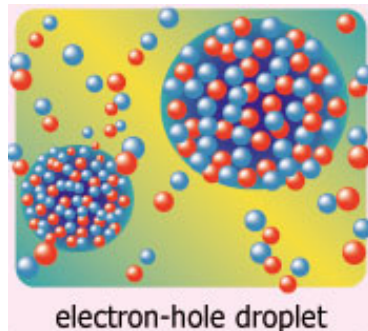
パウリの排他律により

Weak coupling

P.B. Littlewood, P.R. Eastham, J.M.J. Keeling, F.M. Marchetti, B.D. Simons, J. Phys. C: Solid State Phys. 16, S3597 (2004)

電子正孔BCSを発現し得る モデルの探索

- 高密度で密度一定な液滴(EHD)が有力候補
- 実現可能な温度領域で $T/T_F \ll 0.1$ となるのはダイヤモンド



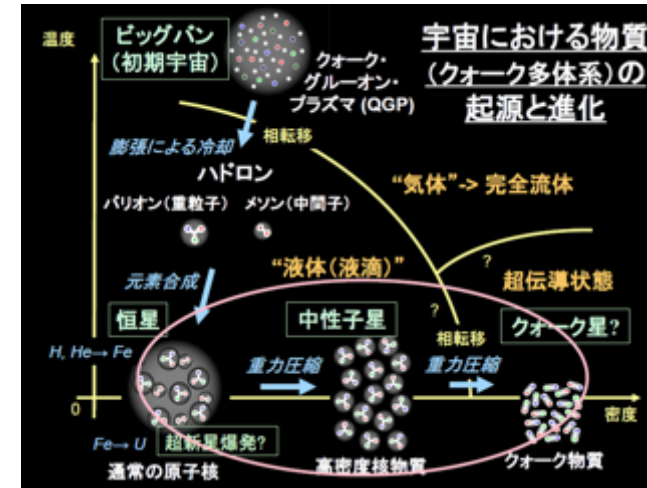
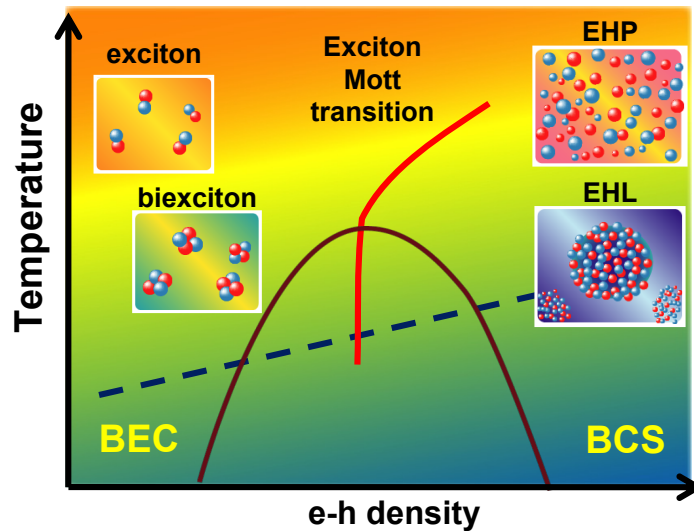
	n_0	T/T_F (T=2 K)
▶ Diamond	$1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	0.003
Si	$3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	0.02
Ge	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	0.05

液滴は異種のフェルミオンから構成されてどのような量子多体現象を発現するか興味深い

BEC-BCSクロスオーバー: P. Nozier, J. Low Temp. Phys. 59, 195 (1985). など
電子正孔系のBCS状態の最近の理論研究: 奈良先端大 稲垣先生

講義のまとめ

- 電子正孔系は励起密度を変えることでボーズ粒子からフェルミ粒子までの性質を示す。



田村先生のスライドより

- 電子正孔ドロプレットはバンド縮退のある半導体で観測できる。
- 極低温においては巨視的な量子多体現象の発現が予測されている。

