

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	挾間 優治
論文題目	Excitonic fine structure and nonequilibrium phase transition of the electron-hole system in diamond (ダイヤモンドの励起子微細構造と電子正孔系における非平衡相転移の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、間接遷移型のワイドギャップ半導体であるダイヤモンドに高分解レーザー分光の手法を適用し、光励起により生成される電子正孔系の気液相転移現象を詳細に調べたものである。電子と正孔のクーロン束縛対である励起子の微細構造を明らかにして長年の論争に決着をつけるとともに、気液相転移の臨界点より十分低温の領域では電子正孔系の非平衡性に起因した相分離を伴わない転移が生じることを初めて実験的に見出した。</p> <p>第一章では、光励起下の半導体に関する過去の報告例を挙げながら研究の背景を説明し、本研究の目的と意義を述べている。第二章では、ダイヤモンドの結晶構造や基礎光学過程を説明している。また、半導体中に光励起により生成される電子と正孔の複合体、すなわち、励起子、電子正孔液体、ポリエキシトンや、それらがもたらす平衡、非平衡の気液相転移現象について説明している。</p> <p>第三章では、ダイヤモンドの励起子準位に見られる微細構造を明らかにした実験について詳しく述べている。まず、高分解の吸収、発光スペクトルの取得により、励起子に光学許容な4つの準位が存在することを示している。それらの振動子強度を説明するために光遷移確率を計算し、各準位の励起子波動関数を求めた。励起子の微細構造には、電子正孔交換相互作用と価電子帯のスピン軌道相互作用に加えて、伝導帯のバンド端における有効質量の非等方性が強く影響することを提示している。</p> <p>第四章では、前章で明らかにした微細構造の知見に基づき、低温かつ高密度の電子正孔系を、半導体結晶を破壊することなく高効率に生成する手法を開拓した研究について述べている。フォノン吸収端付近に励起光の光子エネルギーを合わせることにより、電子正孔の密度を<math>10^{18} \text{ cm}^{-3}</math>まで上げつつ有効温度を15 Kに抑え、高密度低温状態を実現できることを示した。第五章では、この励起手法を用いて電子正孔系の密度と温度を細かく変化させ、励起子と電子正孔液体との間の気液相転移を詳細に調べた研究について述べている。30 K以下の広い密度領域で、複数の励起子が結合したポリエキシトン状態を観測した。これは、低温で転移が相分離を伴わないことを意味しており、その原因が光励起状態特有の系の非平衡性にあることをシミュレーション結果との比較により明らかにした。</p> <p>第六章では、本研究で明らかにした知見をまとめて結論を述べるとともに、本研究の将来展望を説明している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

光励起下の半導体中に生成される電子正孔系は、その密度や温度に依存して多彩な物質相を形成する。特に、間接遷移型半導体では、伝導帯の多谷バンド構造に起因して、励起子と電子正孔液体が空間相分離した気液共存相が臨界温度以下で安定化する。電子正孔系における気液相転移現象に関してはシリコンやゲルマニウムを用いて古くから研究が行われており、核形成のダイナミクスやバンド縮退の解除による相境界の変化などが知られている。電子正孔対は有限の寿命のうちに再結合により基底状態に戻ることから、散逸を伴う開放系をなす。そのため、共存相の臨界点よりも十分に低温にすると、核形成時間が寿命よりも長くなり、相転移に非平衡性の影響が出るものと理論的に予測された。しかしながら、実験的にそのような現象はこれまで観測されてこなかった。その理由は、シリコンやゲルマニウムでは励起子寿命が長く準熱平衡状態が達成されることと、臨界温度が低いために非平衡性が顕在化するような低温状態を実現することが困難であったためである。

そこで、本論文では、シリコンと同型のバンド構造を有するダイヤモンドに着目した。ダイヤモンドにおける気液共存相の臨界温度は165 Kと極めて高く、再結合寿命は約1ナノ秒と短い。そのため、気液相転移における非平衡性は60 K以下で現れることが予想されている。しかし、ダイヤモンドの結晶成長技術は近年まで未発達であったため半導体としての諸特性が知られていないことに加え、大きなバンドギャップエネルギーに対応する深紫外の光源が汎用的ではないことにより電子正孔系の光励起手法も十分には確立されていなかった。本論文では、励起子の微細構造を明らかにし、低温高密度の励起子を生成する新しい手法を開拓して、励起子と電子正孔液体との間の非平衡相転移を詳しく調べた。

本論文ではまず、ノンドープの高純度ダイヤモンド単結晶を用いて、励起子の微細構造を明らかにした。深紫外領域で 1 meV を切る高分解能の吸収、発光スペクトルを取得し、励起子のフォノン側線に光学許容な 4 つの準位が現れることを示した。フォノンのモードに依存して各準位の振動子強度が異なる点に着目し、各準位の励起子波動関数を決定した。すなわち、フォノン介在光遷移確率を計算することにより選択則を導出し、実験結果と比較することで各準位の励起子波動関数の具体的な表式を明らかにした。このことにより、各準位のスピン配位や価電子帯の混成状態が明らかになった。また、ダイヤモンドの励起子微細構造には、電子正孔交換相互作用、価電子帯のスピン軌道相互作用に加えて、伝導帯のバンド端における有効質量の非等方性が強く影響していることを明確に示した。従来、励起子の微細構造については、交換相互作用とスピン軌道相互作用の競合のみが取り上げられてきた。本成果は、ダイヤモンドにおいて 50 年来コンセンサスが得られていなかったそれらの大小関係を決定し、微細構造の分裂機構に対して明快な見解を与えている。

次に、狭線幅の波長可変レーザーを励起光源として、低温高密度の電子正孔系を生成するのに最適な励起手法を開拓した。一般に光励起半導体では、光源から電子系に与えられる過剰エネルギーのために、電子系の温度が結晶の格子温度より上がってしまう。この温度上昇を最小限に抑えるために、フォノン吸収端での光学過

程を用いて、運動エネルギーを与えずに励起子をバンドの底に作ることを狙った。結晶の熱容量を考慮したモデル計算と実験値との間に定量的な一致を得たことから、熱化の機構を同定し最適な励起条件を割り出すことができた。さらに、この励起手法を活用して励起子と電子正孔液体との間の気液相転移を詳細に調べ、30 K 以下の広い密度領域でポリエキシトンからの発光を観測した。ポリエキシトン発光のスペクトル解析をダイヤモンドでは初めて行い、電子正孔対のサイズ分布の密度依存性をもとに、気液相分離を伴わない転移が起きていることを示した。また、その原因は励起状態特有の系の非平衡性にあることを、シミュレーション結果との比較により明らかにした。

以上のように、本論文は、半導体の光励起状態において競合的に起きる相互作用として、従来とは本質的に異なる有効質量異方性という効果の存在を明確に示し、基礎物理学として重要な帰結を提示している。また、本論文で得られた知見は、非平衡系における相転移現象や少数多体系の物理という観点から、広い関連分野において大きな意義を持ち、今後の実験および理論研究にインパクトを与えるものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月15日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 2015 年 6 月 20 日以降