

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 1 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2014～2017

課題番号：26247049

研究課題名（和文）超低温極限環境電子状態分光による電子正孔系の量子秩序形成の研究

研究課題名（英文）Research on formation of quantum ordered states in ultra cold electron-hole system by spectroscopy of electron states under extreme environments

研究代表者

五神 真（Gonokami, Makoto）

東京大学・本部（総長）・総長

研究者番号：70161809

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 29,100,000円

研究成果の概要（和文）：100 mK台の温度において希釈冷凍機への熱線の流入を抑え、中赤外誘導吸収分光を実現し、バルク励起子のボース凝縮を捉えることに成功した。時空間分解発光分光から、極低温下の励起子冷却過程、輸送等の物理を解明した。高品質ダイヤモンド単結晶において、時間分解紫外発光と中赤外誘導吸収の時間相関分光法を開発し、電子正孔液滴のキャリア密度を評価することに成功した。飛行時間型角度分解光電子分光法を用いて、高収率かつ高分解能での光励起状態計測を可能とするレーザー光電子分光法を開発した。同型の装置では世界最高水準のエネルギー分解能を実現し、半導体やトポロジカル絶縁体の光励起状態の高感度高精度検出を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

極低温領域における精密分光、時間分解分光、吸収分光の開拓に挑戦し、半導体中の高密度電子正孔系が作り出す基底状態、協働現象、動的特性について新たな知見を得た。これにより、バルク半導体での励起子ボース凝縮を直接可視化することに成功し、60年以上の懸案に明確な結論を与えた。また従来の測定法に比べ極めて高収率な光電子分光装置を立ち上げ、高エネルギー分解能測定を実現した。光励起された電子のエネルギーと運動量のダイナミクスを高感度直接観測でき、固体が光励起により示す様々な機能について、電子系の振る舞いを通じて理解する新規手法を得たことは、物理学に限らず光化学など幅広い分野にとって有意義な成果である。

研究成果の概要（英文）：We realized mid-infrared absorption imaging of paraexcitons in cuprous oxide crystal at a temperature of 64 mK via the application of a dilution refrigerator. We observed a Bose-Einstein condensate of paraexcitons below 400 mK by visualizing the exciton cloud in real space using absorption imaging. We also extracted the lifetime, mobility, and diffusion constant of trapped paraexcitons below 1 K from measurements of space- and time-resolved luminescence spectra of paraexcitons.

Furthermore, we constructed a system for laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) using a time-of-flight (ToF) electron analyzer. We also achieved the highest energy resolution of ARPES using the ToF analyzer. The high yield of our analyzer enabled us to observe photo-excited states of topological insulators and semiconductors.

We also succeeded in evaluating the carrier density of Fermi-degenerate electron-hole droplets by measuring mid-infrared dielectric response and ultraviolet emission.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 励起子 光電子分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体励起子系のボース・アインシュタイン凝縮は理論的予想以来 50 年余が経過したが、バルク励起子 BEC 転移の検出、結合量子井戸系、共振器ポラリトン凝縮など、近年研究が世界で活発化している。これらは、物質に内在する多体量子効果が本質的な役割を担うものであり、それを顕に検出することが重要な局面となっている。申請者のグループは、電子正孔系に対する極限的冷却法や精密レーザー分光法の開拓に取り組み、多彩で興味深い実験結果を得てきた。一方で大きな励起子非弾性散乱断面積や励起子生成下の光電流観測など、説明困難な現象も見つかっており、懸案解決に向け、従来の光物性手法を超えた新たな視点の導入が不可欠になっている。また、フェルミ縮退した高密度電子正孔系で極低温の巨視的量子現象を探索する候補として、高密度な電子正孔状態を維持する電子正孔液滴が注目されてきた。申請者のグループはワイドギャップ半導体のダイヤモンドに注目し、時間分解発光測定からキャリア密度が他の IV 属半導体と比べて極めて高いことを示してきた。しかし、キャリア寿命が短く液滴サイズが小さいダイヤモンドの場合、従来の発光形状解析の理論式に液滴サイズ効果を取り入れる必要があり、その評価はモデル依存であった。そのため、キャリア密度を直接評価できる手法の確立が求められている。

一方レーザー光源を用いた光電子分光法は、放射光設備を利用せずに手軽であり、かつ超高エネルギー分解能の角度分解測定が可能なることから近年注目を集めている。本手法は鉄ヒ素系の超伝導体やトポロジカル絶縁体等新規物質の複雑な電子構造の解明に威力を発揮している。さらに、パルス光源を用いる時間分解光電子分光法は電子相の動的変化や、励起状態で出現する過渡的状态を捉えることが可能であり、懸案解決の突破口を開くものと期待される。この黎明期にある新しい分光学を確立することが期待される。

2. 研究の目的

希釈冷凍機を用いた 100 mK 領域での極低温レーザー分光システムと高分解能角度分解レーザー光電子分光計測を中心とする極限環境・精密分光計測法を駆使し、半導体の高密度電子正孔系を極低温に保持し、それらが示す量子凝縮体の物性と動特性を精密に評価し、新規現象の発見を目指す。凝縮体の操作などに向けて、光源の高度化について検討を進める。さらに、高密度電子正孔系の誘導応答測定により、従来の発光形状解析では困難であったダイヤモンドの液滴のキャリア密度の定量的な評価を目指す。また時間分解光電子検出により、低温高密度の電子系の動的挙動を直接測定し、励起子や電子正孔系の凝縮相の電子状態と集団励起モードを捉える。これにより、励起子凝縮による自発的コヒーレンスの発現、金属絶縁体転移に伴う電子分布変化、多励起子束縛状態など電子正孔系の物質相の全貌を解明し、長年の懸案の解決に挑む。

3. 研究の方法

100 mK 以下の極低温下で精密かつ多様なレーザー分光計測を行うシステムを確立する。これを用いてまず極低温のバルク励起子を効果的に蓄積し、準熱平衡下で安定な BEC 状態を実現するとともに、励起子ライマン分光法の適用による凝縮体の直接検出を行う。微弱発光の時間分解測定と組み合わせることで BEC 転移の挙動と励起子 BEC の量子流体としての性質を定量的に捉える。また、外部摂動により集団のコヒーレント運動を誘起し制御する手法を開発する。さらに、ダイヤモンドにおける電子正孔液滴のキャリア密度を直接評価するため、紫外励起 中赤外プローブによる中赤外誘導吸収測定系を構築する。低温において光励起固体系における時間分解・角度分解光電子分光を完成させ、低次元半導体系やトポロジカル絶縁体等多彩な物質系への適用を図る。バルク及び低次元半導体系の光励起状態、特に励起子モット転移や電子正孔液体の電子状態を直接捉えることを目指す。

4. 研究成果

A. 光励起半導体励起子・電子正孔系における量子凝縮相の解明と制御

(A-1) 準熱平衡状態励起子系の安定化された自発的 BEC の観測

希釈冷凍機温度において歪みトラップした亜酸化銅 1s パラ励起子の空間分解発光スペクトルの温度依存性を系統的に測定した。その結果、励起子の輻射再結合過程において放出される光子の運動量が、従来無視される微量とされてきたものの 100 mK 台の温度領域では重要な寄与をもたらすことを実験的に検証した。本結果は直接遷移に伴う運動量保存則より、凝縮体を含む低速な励起子は光子を放出できないことを理論的には意味し、発光観測による凝縮体直接検出の問題点を明らかにしたこととなる。そこで、この問題点を解決するため励起子の内部状態遷移に伴う誘導吸収を用いた、吸収分光法(Lyman 分光法)を導入した。凝縮体も誘導吸収に寄与できるものと期待されるため、上にあげた問題点を克服できる。また、双極子モーメントの値を用いて吸収量から正確な密度算出を行えるのが吸収分光法の利点である。しかし吸収される光が中赤外領域であるため、余計な熱輻射が冷凍機内に流入しないように設計するのが大きな課題となる。BEC 直接検出のためには Lyman 分光法を用いたイメージングを実現する必要がある。そのため予備検証実験としてヘリウム温度において励起子 Lyman イメージングが可能であることを確かめた[論文 8]。さらに希釈冷凍機を使用した実験にこの手法を適用するために、室温の熱輻射が冷凍機内へ流入し系を加熱しないよう中赤外光導入用の窓の帯域や開口を設計した。その結果、実際に希釈冷凍機温度での励起子 Lyman イメージングを実現できた[論文 1]。

更に精密分光による励起子温度評価に基づき、吸収イメージングを行っている最中の励起子温度を 100mK 台に保ちながら BEC 転移密度を超えるような高密度領域での吸収イメージングを実行した。そこで励起子発光観測と Lyman 分光法に基づく密度評価とを合わせた系統的解析をもとに、高密度励起子生成時において励起子実空間密度分布の中心に現れる凝縮体を初めて観測することに成功した。さらに凝縮体の特徴を解析することによって、パラ励起子系の凝縮も原子系と同様に弱く相互作用するボソンとして扱うことが可能であり、また励起子間には弱い斥力が働いていることを見いだした。一方、励起子系全体に含まれる凝縮体の割合が、従来のボース・アインシュタイン凝縮を記述する理論の予想とは大きく異なる振る舞いを示すことを発見した。

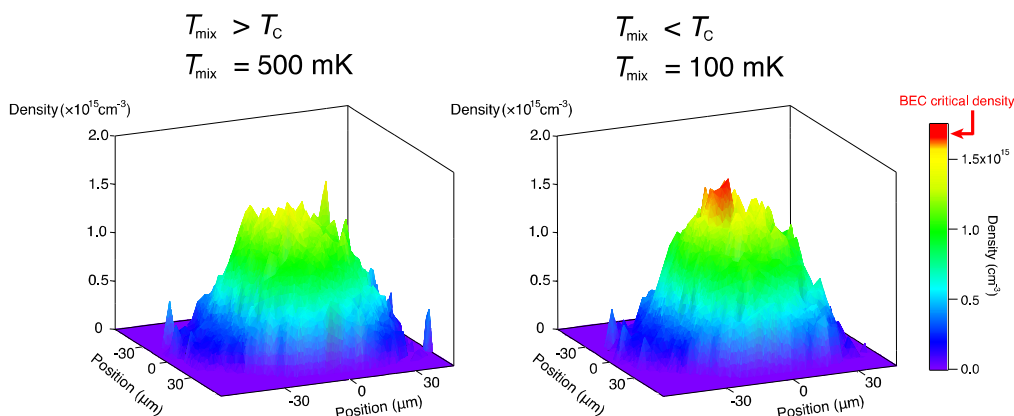


図 1：励起子のボース・アインシュタイン凝縮体の観測[論文 1]

本報告では中赤外吸収イメージングによって半導体結晶中の 3 次元ポテンシャルに捕獲されたパラ励起子集団の密度分布を測定している。(左)凝縮体が形成されない条件を満たさない比較的高温 (0.5 ケルビン) での励起子密度分布 (右)凝縮体が形成される条件を満たした低温 (0.1 ケルビン) での励起子密度分布

比較的高温の条件では見られなかった、空間的に局所的な高密度領域(図中：赤色のピーク)がポテンシャルの中心に現れている。BEC の条件を満たす低温かつ高密度の時のみに現れるこの信号が励起子のボース・アインシュタイン凝縮体である。

また同温度領域で励起子発光の時間分解分光を行い、パラ励起子がトラップに蓄積される様子を詳細に観測した[論文 4]。観測結果の解析を進め、本研究で到達した前人未到の温度領域にて初めて、寿命、移動度、拡散係数などの励起子ダイナミクスに関わるパラメータを抽出した。その結果、本研究の対象としている亜酸化銅中の励起子は極低温下でも不純物散乱などの影響を受けない極限的な状態であることが確認された。さらにトラップポテンシャル中の励起子が理想的なボース粒子と同様の空間分布を実現するには 1K 以下の極低温環境が必要ということも明らかにした。この知見は、上記の BEC に関わる結果の解析の上でも重要な結果である。

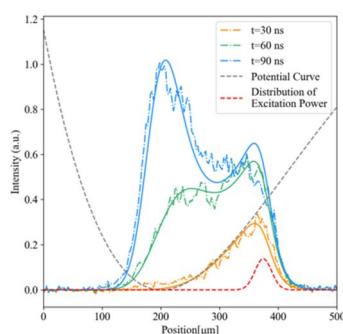


図 2：励起子発光の時空間分解測定と励起子ダイナミクスパラメータを用いたフィッティング[論文 4]

(A-2)非平衡励起子系の量子凝縮

本研究では液滴のキャリア密度に依存するプラズマ周波数が中赤外領域にあることに注目し、紫外励起 中赤外プローブによる中赤外誘導吸収(MIR-IA)測定系を構築した[論文 2]。また誘電応答の理論計算により、中赤外領域は液滴の表面プラズモン応答と励起子の内部遷移 (1s 状態からイオン化状態への遷移) がスペクトル上で重なることが分かった。本研究では試料の温度を 60 K に設定し、MIR-IA 測定に加え、紫外領域の時間分解発光測定により励起子および液滴から

の発光の時間応答も調べた。これら二成分の発光の時間応答特性を利用して MIR-IA の時間応答を解析することで、MIR-IA スペクトルから液滴の表面プラズモン応答を分離した(図 3)。有効媒質モデルを用いた解析から、液滴の体積占有率の緩和時間は 1 ns であるのに対し、キャリア密度は液滴形成後から 2 ns まで $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の高い密度を維持することが分かった。さらに、AC 伝導度の緩和レートは $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ で、これは IV 属半導体の中で最大であることが分かった。光周波数領域のドルーデ応答に基づく理論計算から、AC 伝導度の緩和レートは表面プラズモン応答の共鳴ピーク波長に近い中赤外領域で最大となり、これは電子正孔間の散乱過程で説明できることが分かった。一方、低周波数領域では緩和レートは減少し、その値は温度が下がるほど減少することが計算で導かれた。本手法によりダイヤモンドの液滴のキャリア密度を直接評価することが可能になった。また、その極めて高い密度からダイヤモンドの液滴が極低温での巨視的量子現象の探索の舞台になり得ることを示した。ダイヤモンドでは電子正孔 BCS 状態のギャップエネルギーはテラヘルツ (THz) 領域にあると予測され、上記の計算で求めた電子正孔散乱レートはギャップエネルギー近傍において極めて低く、その観測を妨げないことも確認できた。

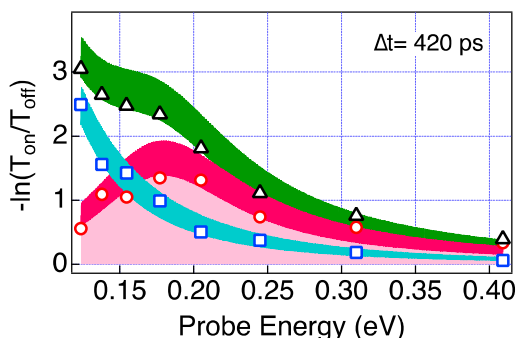


図 3: ダイヤモンドの光励起から 420 ps 後の中赤外誘導吸収スペクトル (三角)。丸と四角はそれぞれ、液滴の表面プラズモン応答と励起子の内部遷移に由来する誘電応答である。実線は有効媒質モデルに基づく理論解析によるものである。[論文2]

B. レーザー角度分解光電子分光による光励起状態の新検出法開拓

高分解能なレーザー光電子分光法を確立するために、飛行時間型角度分解光電子分光装置の分解能向上を目指した。分解能を低下させる原因となる磁場発生源を注意深く除去し、また電子レンズの最適化を行った。試料として蒸着金を 8K に冷却し、ピコ秒モード同期チタンサファイアレーザーの四倍波を入射した際の光電子を観測して装置の分解能を評価した。その結果、エネルギー分解能として数 meV が得られ、同型の装置での世界最高性能を実現した。また、トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 を試料とし、定常状態においてこの系特有の表面状態を明瞭に観測した。(図 4)

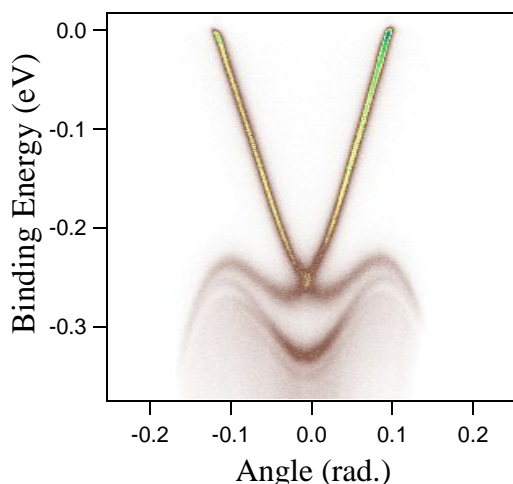


図 4: Bi_2Te_3 の表面状態のエネルギー・角度分解光電子分光の結果

またレーザー光源を用いた角度分解光電子分光測定において、低い運動エネルギーの光電子を取り扱うことで高精度な測定を達成できる一方で、試料まわりの物質の仕事関数の分布に起因して生じる静電場が光電子の放出角度の正確な把握を阻害することを見出し、試料形状や試料を保持する基板の仕事関数の違いによる光電子放出角度の変化を注意深く観察した。試料としてバンド分散形状のよく知られたトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 を用い、ピコ秒モード同期チタンサファイアレーザーの四倍波を試料上の異なる位置に入射して角度分解光電子分光を行うことで、試料の側面や基板による静電場の影響を議論した。さらに、同レーザーの第二高調波を Bi_2Te_3 に照射して光励起し、直後に光電子放出用の第四高調波を照射することで、光励起に由来した過

渡的な励起電子状態の角度分解光電子分光を行うことに成功し、励起された非占有バンドの分散関係を観測できることを実証した。このことは、本研究室が導入した飛行時間型角度分解光電子分光装置が従来の半球型の光電子装置に比べ収率が高く、本研究課題を始めとする光励起状態観測に適した装置であることを示している。

次に光電子分光による半導体中の電子正孔系の観測を実現するために、光電子放出に伴う試料の帯電を抑制する方法を検討した。その結果、レーザーの第二高調波によってバンド間励起された半導体 GaSe 中の光励起電子分布を低温 (~9K) において観察することに成功した。

また、ストリークカメラによる発光観測を光電子分光と同時に行うシステムを立ち上げ、光物性分野で蓄積されてきた、時間分解発光スペクトルの意味について光電子分光の側面から新たな知見を得る可能性を広げた。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

1. Yusuke Morita, Kosuke Yoshioka, and Makoto Kuwata-Gonokami, “Observation of Bose-Einstein condensates of excitons in a bulk semiconductor” *Nature Communications* Vol.13, 5388/1-9 (2022). (DOI: 10.1038/s41467-022-33103-4)
2. J.Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, and M. Kuwata-Gonokami, “Mid-infrared dielectric response of Fermi-degenerate electron-hole droplets in diamond”, *Phys. Rev. B* Vol.106, 235205/1-11 (2022) (DOI: 10.1103/PhysRevB.106.235205)
3. Peiyu Xia, Makoto Kuwata-Gonokami, and Kosuke Yoshioka, “Geometrical analysis of Kerr-lens mode-locking for high-peak-power ultrafast oscillators”, *Japanese Journal of Applied Physics* 59(6) 062002/1-6 (2020) (DOI: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab9278>)
4. Yusuke Morita, Hirosuke Suzuki, Kosuke Yoshioka, and Makoto Kuwata-Gonokami, “Observation of ultrahigh mobility excitons in a strain field by space- and time-resolved spectroscopy at subkelvin temperatures”, *Phys. Rev. B* Vol. 100, 035206/1-13 (2019) (DOI:10.1103/PhysRevB.100.035206)
5. K. Yoshioka, J. Omachi, M. Sakano, T. Shimojima, K. Ishizaka, and M. Kuwata-Gonokami, “Gigahertz-repetition-rate, narrowband-deep-ultraviolet light source for minimization of acquisition time in high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy”, *Rev. Sci. Instrum.* 90 (12), 123109/1-6 (2019) (DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5124342>)
6. D. Bossini, K. Konishi, S. Toyoda, T. Arima, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, “Femtosecond activation of magnetoelectricity”, *Nature Physics* Vol.14 P370-374 (2018) (DOI:10.1038/s41567-017-0036-1)
7. J. B. Heroux, M. Kuwata-Gonokami, “Photoexcited Carrier Dynamics in InAs, GaAs”, and InSb Probed by Terahertz Excitation Spectroscopy, *Physical Review Applied* Vol.7 P054001/1-13 (2017) (DOI:10.1103/PhysRevApplied.7.054001)
8. K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, “Absorption imaging of trapped 1s paraexcitons in bulk Cu₂O”, *Phys. Rev. B* Vol.91 195204/1-5 (2015) (DOI:10.1103/PhysRevB.91.195207)

[学会発表](計71件)

1. Kosuke Yoshioka: Mid-infrared absorption imaging of a quantum degenerate exciton gas in cuprous oxide at 100 mK, The 19th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'16), Paris, France (2016/7) (invited)
2. Yusuke Morita, Hirosuke Suzuki, Kosuke Yoshioka: Lyman induced absorption imaging of very cold excitons in cuprous oxide using adilution refrigerator, 8th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ICSCE8), Edinburgh, Scotland (2016/4)
3. M. Kuwata-Gonokami: Towards stable Bose-Einstein condensation of dark excitons in bulk cuprous oxide at 100 mK, Fundamental optical processes in semiconductors (FOPS2015), Breckenridge, USA (2015/8)
4. K. Yoshioka, E. Chae, and M. Kuwata-Gonokami: Absorption imaging of 1s paraexcitons in a strain-induced trap in Cu₂O using excitonic 1s-2p Transitions, FOPS2015, Breckenridge, USA (2015/8)
5. Y. Morita, H. Suzuki, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami: Lyman spectroscopy of quantum degenerate excitons in Cu₂O, FOPS2015, Breckenridge, USA (2015/8)
6. H. Suzuki, Y. Morita, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami: Cooling dynamics of trapped paraexcitons in Cu₂O at sub-Kelvin temperatures, FOPS2015, Breckenridge, USA (2015/8)

7. K. Yoshioka: The quest for Bose-Einstein condensation of excitons in a bulk semiconductor at 100 mK, 12th US-Japan Seminar, "Many body quantum systems from quantum gases to metrology and information processing", Madison, Wisconsin, US (2015/09) (invited)
8. K. Yoshioka: Excitons in Cu₂O: towards a stable Bose-Einstein condensate of bulk excitons at sub-Kelvin temperatures, International Winter School on the Physics of Indirect Excitons, Les Houches, France (2015/3) (invited)
9. K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami: Mid-infrared absorption imaging of trapped paraexcitons in cuprous oxide, Conference on Lasers and Electro-Optics 2014 (CLEO 2014) San Jose, CA, USA (2014/6)
10. M. Kuwata-Gonokami: Bose-Einstein condensation of excitons in a bulk semiconductor crystal at dilution temperature, Koshiba Hall, The University of Tokyo, Japan (2014/4) (International Conference Organizer)
11. K. Yoshioka, Y. Morita, H. Suzuki, and M. Kuwata-Gonokami: Towards a stable Bose-Einstein condensate of trapped paraexcitons in Cu₂O at sub-100 mK temperatures, The 7th International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems (ISSCE-7), The Prince Hakone, Hakone-machi, Ashigarashimo-gun, Kanagawa-ken, Japan (2014/4) (invited)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

出願番号: 特願 2020-030878 「光学定数測定装置および光学定数の測定方法」

発明者: 平野大輔、五神真、吉岡孝高

出願日: 2020年8月14日

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.gono.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 吉岡 孝高

ローマ字氏名: YOSHIOKA Kosuke

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 大学院工学系研究科附属 光量子科学研究センター

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 70451804

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 森田 悠介

ローマ字氏名: MORITA Yusuke

(3)研究協力者

研究協力者氏名: 小西 邦昭

ローマ字氏名: KONISHI Kuniaki

(4)研究協力者

研究協力者氏名: 嵐田 雄介

ローマ字氏名: ARASHIDA Yusuke

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。