

# 電子正孔系の物理

大阪大学大学院理学研究科 浅野建一

## 概要

本稿では同数の電子と正孔が共存しつつ熱平衡状態に達した系（電子正孔系）を扱う。このような系は強く光励起した半導体上で実現される。その特徴は、電子間と正孔間に働く斥力と、電子正孔間の引力が共存したフェルミオン系ということである。たったそれだけのことが「物性物理学の縮図」と言える程の多様性をこの系に与える。本稿では、そのエッセンスを学部レベルの量子力学と統計力学を使って解説する。

## 1 はじめに

不純物や格子欠陥がない半導体では、伝導バンドと価電子バンドがバンドギャップによって隔てられており、Fermi 準位はバンドギャップの中心に位置している。バンドギャップに比べて十分に低い温度では、価電子バンドは電子によって完全に占有され、伝導バンドには電子がない。ここにバンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ光を当てると、価電子バンドから伝導バンドへ電子が励起される。このとき価電子バンドには電子の空席ができ、この空席は正電荷を持ったフェルミオンとして振る舞う。半導体物理学の分野では、伝導バンドに励起された電子を単に電子、価電子バンドの空席を正孔と呼ぶ。また、電子と正孔は電荷の運び手なので、電子と正孔を合わせてキャリアと総称する。

励起光の強度を強くすれば作られる電子と正孔の数は増大する (図 1(a))。ただし、電子と正孔の数は厳密に等しい。光励起された電子と正孔は自発的に対消滅して光を放出し、最終的には光励起前の状態へ戻っていく (図 1(c))。このバンド間

緩和の時間スケールはナノ秒オーダーである。一方、キャリアは格子振動によって散乱され、キャリア同士でも散乱が起こる。これらの散乱によって、電子と正孔はバンド内でも緩和し、その時間スケールはピコ秒オーダーである。つまり、バンド内緩和はバンド間緩和に比べて格段に速い。従って、両者の中間の時間スケールでは、多数の電子と正孔が共存しつつ共通の温度に達した（擬似的な）熱平衡状態が実現する (図 1(b))。これが以降で議論する電子正孔系である。この系の特徴は、電子間および正孔間の Coulomb 斥力と、電子正孔間の Coulomb 引力が同時に働いているフェルミオン系であるという点にある。

強い光を当ててしまうと系の温度を下げるのは困難だと思うかもしれない。しかし、間接型半導体（伝導バンドが最小値を取る  $k$  点と価電子バンドが最大値を取る  $k$  点が一致しない半導体）や電子正孔二層系（電子と正孔を空間的に離れた二次元面に閉じ込めた構造）を使うと、バンド間緩和の時間スケールを非常に長くすることができる。つまり、電子と正孔が冷えるまでじっくり待つことができる訳で、かなりの低温が実現可能である。また、Fermi 準位が二つのバンドを同時によぎっているセミメタル（例えば二価金属）では、電子と正孔が多数共存しつつ真の熱平衡状態に達した系がはじめから実現していて、その温度を自在に調節可能である。ただし、光励起された半導体では励起光強度によって電子と正孔の密度を比較的自由に変化させることができるのに対し、セミメタルで電子と正孔の密度を大きく変えるのは難しい。

電子正孔系の理論的研究は約半世紀前にまで遡る。膨大な研究結果の蓄積の末に明らかにされた

ことは、電子正孔系が「物性物理学の縮図」と言える程の多様性を示すという事実である。実際にこの系を研究すると、Mott 転移（相互作用起因の金属絶縁体転移）、Bose-Einstein 凝縮、BCS 状態等、現代の物性論の中核を成す様々なキーワードに遭遇する。これは決して偶然ではない。あらゆる物質は負電荷を持つ電子と、それをちょうど打ち消すだけの正電荷を持つ原子核イオンの集合体であるが、電子正孔系はこれを究極的に簡約化したモデルとみなせる。この意味において、電子正孔系は究極の基礎物性理論の舞台と言うべき系なのだ。必然的に、電子正孔系は様々な他の研究分野と密接な関係を持っている。本稿を読み終えたら、後述する電子正孔系の相図を、液体金属、プラズマ、金属水素、高温超伝導体、冷却原子系、クォーク・グルーオン系の相図と見比べてみてほしい。現れる長さやエネルギーのスケールはまったく異なるものの、相図の特徴に極めて高い類似性があることに気づくだろう。物理現象の universality には本当に驚かされる [1].

電子正孔系の研究は半導体光デバイスへの応用という見地からも重要である。例えば、半導体レーザーでは、高密度の電子正孔プラズマが形成する反転分布が、負の光吸収つまり光学利得（プラズマ利得）を生み出すことを利用する。これまで、半導体光デバイスの物理において、しばしば相互作用効果は二の次のテーマとされてきた経緯がある。しかし実際には、後で見るように、電子正孔系において相互作用効果は大変重要な役割を果たしており、その解明は半導体光デバイスの設計に対して新たな指針を与えることに繋がる。

## 2 電子正孔系のハミルトニアン

本稿では話を簡単にするために、特に断らない限り直接半導体を考える。つまり、伝導バンドの最小点と価電子バンドの最大点は共に波数空間の原点 ( $\Gamma$  点) に位置し、それらはバンドギャップ  $E_g$  で隔てられている。さらに、 $\Gamma$  点近傍で伝導バンドと価電子バンドが共に等方的であることも仮定しよう。このとき、有効質量近似の範囲で ( $\Gamma$

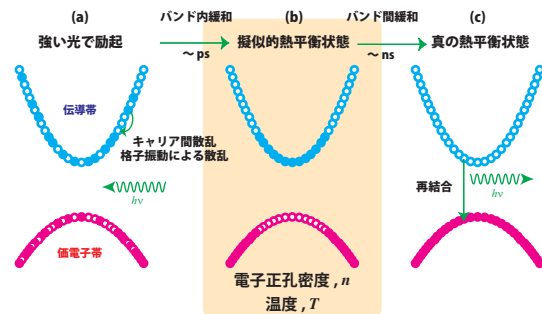


図1 光で強励起した半導体における電子正孔系の実現。(a) 光励起直後の状態, (b) 擬似的な熱平衡状態, (c) 真の熱平衡状態。

点近傍で), 電子と正孔は、それぞれ有効質量  $m_e$ ,  $m_h$  を持つ自由粒子として振る舞う。

電子と正孔は、有効質量だけでなく電荷  $-e$ ,  $+e$  を持っている ( $e$  は素電荷)。二つのキャリア間に働く相互作用を表すポテンシャルは、キャリア間距離を  $r$ ,  $\epsilon_0$  を背景誘電率として、 $\pm e^2/4\pi\epsilon_0 r$  である。ただし、電子間および正孔間に働く斥力相互作用の場合は符号は正、電子正孔間の引力相互作用の場合は符号は負である。

以上まとめると、電子正孔系のハミルトニアンは、シンプルに

$$\mathcal{H} = \sum_{(a,i)} \left( \frac{E_g}{2} + \frac{p_{a,i}^2}{2m_a} \right) + \frac{1}{2} \sum_{(a,i) \neq (a',i')} \frac{z_a z_{a'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_{a,i} - \mathbf{r}_{a',i'}|} \quad (1)$$

と書き下せる。第一項がキャリアの運動エネルギー、第二項がキャリア間の相互作用エネルギーを表す。ここで、 $a = e, h$  でキャリアの種類を区別し、種類  $a$  の  $i$  番目のキャリアの座標と運動量を表す演算子を  $\mathbf{r}_{a,i}$ ,  $\mathbf{p}_{a,i}$  と書いた。また、 $z_e = -1$ ,  $z_h = +1$  はキャリアの電荷の符号を表す。

第二量子化したハミルトニアンも書いておこう。

$$\mathcal{H} = \sum_{a,\mathbf{k},\sigma} \left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_a} \right) c_{a\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{a\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} : (\rho_{e,\mathbf{q}} - \rho_{h,\mathbf{q}}) (\rho_{e,-\mathbf{q}} - \rho_{h,-\mathbf{q}}) : \quad (2)$$

ここで、 $c_{a,k,\sigma}^\dagger$ ,  $c_{a,k,\sigma}$  は波数  $k$ , スピン  $\sigma$  の状態にある種類  $a$  のキャリアを一個消滅・消滅させる演算子、二つのコロンは挟まれた生成・消滅演算子を正規順序に並べ直す操作を表す。また、

$$\rho_{a,q} = \sum_{k,\sigma} c_{a,k-q,\sigma}^\dagger c_{a,k,\sigma} \quad (3)$$

は波数表示した電子あるいは正孔の密度演算子、

$$V_q = \frac{1}{V} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b r} e^{-iq \cdot r} d^3r = \frac{1}{V} \cdot \frac{e^2}{\epsilon_b q^2} \quad (4)$$

は波数表示した相互作用ポテンシャルを表す。ただし、 $V$  は系の体積である。

### 3 励起子

多数の電子と正孔が共存した系について考える前に、一対の電子と正孔だけが存在する場合を考察しておこう。この場合のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = E_g + \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b |r_e - r_h|} \quad (5)$$

となり、水素原子のハミルトニアンと同形である。水素原子の結果をそのまま流用すれば、電子と正孔が束縛状態（励起子）を形成し、そのエネルギーが、

$$E_{K,n} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - E_X \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

と書けることがわかる。第二項は励起子の並進運動による運動エネルギー、第三項は電子と正孔の相対運動が量子化されたことによって生じた離散準位を表しており、 $M = m_e + m_h$  は重心質量、 $\hbar K$  は重心運動量、 $n = 1, 2, \dots$  は主量子数である。また、 $E_X$  は励起子の束縛エネルギーであって、

$$E_X = \frac{me^2}{2(4\pi\epsilon_b)^2 \hbar^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b a_X} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{ma_X^2} \quad (7)$$

と書け、 $m = m_e m_h / M$  は換算質量である。 $a_X$  は励起子 Bohr 半径（励起子の大きさを表す長さ）であって、

$$a_X = \frac{4\pi\epsilon_b \hbar^2}{me^2} \quad (8)$$

と定義される。

典型的な半導体では、電子の静止質量を  $m_0$  として、 $m/m_0 \sim 0.1$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  として  $\epsilon_b/\epsilon_0 \sim 10$  である。水素原子の束縛エネルギーは 13.6eV、Bohr 半径は 0.529 Å であるから、励起子の束縛エネルギーは 10meV ~ 100K 程度、励起子 Bohr 半径は 10nm 弱である。励起子はフェルミオンである電子と正孔の複合粒子であるから、質量  $M$  を持ち、電氣的に中性なボゾンとして振る舞う。 $E_X$  はこのボゾンを破壊して電子と正孔へ乖離させるのに必要な「イオン化エネルギー」を表す。ここで定義した励起子 Bohr 半径  $a_X$  と励起子の束縛エネルギー  $E_X$  は、電子正孔系を考察する際の長さおよびエネルギーの単位として用いられる。この単位系は、電子気体の研究で用いられる Rydberg 単位系に相当している。

水素原子の類似物があるのだとすると、水素原子の類似物もありそうである。この予想は正しく、特殊事情がなければ、反平行スピンを持つ二個の電子と反平行スピンを持つ二個の正孔は束縛状態（励起子分子）を形成する。これら 4つの粒子は異種粒子として扱えるので Pauli 排他律が働かない。そのため、波動関数の軌道部分は節をまったく持たない形状をとることができる。これが、励起子二個でいるよりも低いエネルギーを実現できる最大の理由である。励起子分子を二つの励起子へ乖離させるのに必要なエネルギーを励起子分子の束縛エネルギーと定義すると、励起子分子の束縛エネルギーは、励起子の束縛エネルギーに比べて大体一桁小さな値をとる。従って、励起子分子の存在は  $k_B T \ll 0.1 E_X$  の温度領域、つまり数 K より低い温度にならないと重要にならない。そこで以下ではしばらく、励起子分子形成の効果を無視して議論を進める。

### 4 相図の定性的理解

約半世紀に渡る長い研究の歴史があるにも関わらず、未だに電子正孔系の相図の全貌が完全に明らかになったとは言い難い。しかし、過去の研究結果をつなぎあわせて整理すると、密度  $n$  と温度  $T$  の平面上に描いた相図の特徴は図 2 のよう

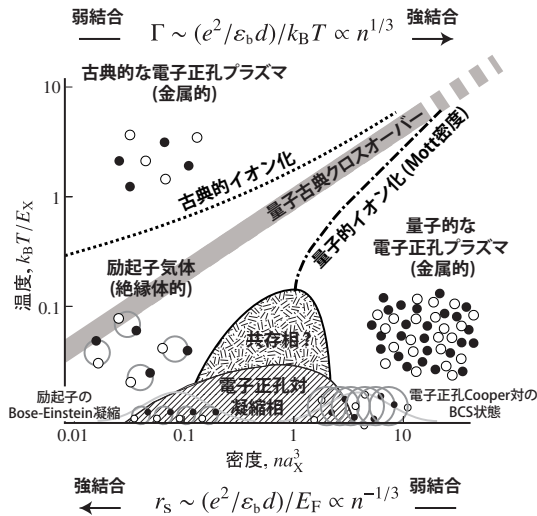


図2 電子正孔系の概念的相図。\$E\_X\$ と \$a\_X\$ は励起子の束縛エネルギーと励起子 Bohr 半径。

になると予想できる。ただしここでは、電子数と正孔数が同じである場合を考えているので、両者共通の密度を単に密度と呼んでいる。また、励起子 Bohr 半径 \$a\_X\$ と励起子の束縛エネルギー \$E\_X\$ をそれぞれ長さとしてエネルギーの単位にとり、密度を \$n a\_X^3\$、温度を \$k\_B T / E\_X\$ と無次元化した。

この概念的な相図を読み解く上で、相互作用の強さを表すパラメーターが何かを理解する必要がある。まず、絶対零度を考えて、電子正孔一对当たりの運動エネルギー (\$E\_g\$ を原点として測る) を、相互作用を無視して見積もると、数係数は除いて、

$$\epsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{5} (\epsilon_{e,F} + \epsilon_{h,F} - E_g) = \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{m d^2} \quad (9)$$

を得る。ここで \$\epsilon\_{e,F}\$ と \$\epsilon\_{h,F}\$ は電子と正孔の Fermi エネルギー、\$k\_F = (3\pi^2 n)^{1/3}\$ は Fermi 波数である (Fermi 波数は電子と正孔で共通であることに注意)。また、\$d = (3/4\pi n)^{1/3} = (9\pi/4)^{1/3} k\_F^{-1}\$ は平均キャリア間距離を表す。一方、電子正孔一对当たりの相互作用エネルギーは、

$$\epsilon_{\text{int}} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b d} \quad (10)$$

程度である。従って、相互作用の強さは、

$$\frac{\epsilon_{\text{int}}}{\epsilon_{\text{kin}}} = \frac{(e^2/4\pi\epsilon_b d)}{\hbar^2/m d^2} \sim \frac{d}{a_X} \quad (11)$$

と表せる。右辺に現れる \$r\_s = d/a\_X\$ は \$r\_s\$ パラメーターと呼ばれている。つまり、低温極限では低密度ほど相互作用が強く、高密度ほど相互作用が弱い。

逆に、高温極限を考えると、電子正孔一对当たりの運動エネルギーは、いわゆる等分配則に従って、

$$\epsilon_{\text{kin}} \sim 2 \cdot \frac{3}{2} k_B T \sim k_B T \quad (12)$$

となる。一方、電子正孔一对当たりの相互作用エネルギーは低温の場合と同じ評価で良い。従って、相互作用の強さは、

$$\frac{\epsilon_{\text{int}}}{\epsilon_{\text{kin}}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b d k_B T} \quad (13)$$

と表せる。右辺に現れる \$\Gamma = e^2/4\pi\epsilon\_b k\_B T\$ は不完全性パラメーターと呼ばれている。つまり、高温極限では低密度ほど相互作用が弱く、高密度ほど相互作用が強い。

こうして低温領域と高温領域では、相互作用の強さの密度依存性が逆転することが分かった。それでは、これら二つの領域の境目はどこにあるのだろうか。上記の考察を見直すと、両領域の違いは運動エネルギーの評価の違いとして現れている。即ち、電子と正孔が量子統計に従っている (Fermi 縮退している) 場合が式 (11) で、古典統計に従っている場合が式 (13) である。両領域の移り変わりは、一種の量子古典クロスオーバーと理解することができ、両領域の境目は、\$k\_B T / (\epsilon\_F^e + \epsilon\_F^h) = \text{定数}\$ という条件式で表せる。この式は、熱的 de Broglie 波長

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (14)$$

を使えば、

$$n \lambda_T^3 = \text{定数} \quad (15)$$

と書くこともできる。熱的 de Broglie 波長は、二つの同種粒子がどのくらい近づいたら量子統計性を考慮しなければならないかを表す長さである。

以上の考察から、相互作用が最も強い領域 (強結合領域) が低密度かつ低温の領域にあることが

明らかになった。ここから、先程述べた量子古典クロスオーバーを表す線に沿って（つまり相図の右上方向に）、相互作用が比較的強い領域が伸びていく。逆に言えば、この線から大きくはずれた領域では相互作用が弱い。つまり、弱結合領域は低密度かつ高温の領域と、高密度かつ低温の領域に広がっている。

まず、低密度かつ低温の強結合領域で何が起こるか考えよう。既に3節で述べたように、電子と正孔が一对だけある系（低密度極限）の基底状態（低温極限）は励起子が形成された状態である。そこから推理すれば、ほとんどの電子と正孔が励起子を作り、これが気体を形成していると予想できる。励起子は電氣的に中性で電荷を運べないから、この励起子気体は絶縁体的な性格を持つ。一旦励起子ができてしまうと励起子間には弱い相互作用しか働かない。励起子間相互作用は低密度にすればするほど弱まるので、系は理想 Bose 気体へ近づいていく。

一方、低密度かつ高温の古典的な弱結合領域、および低温かつ高密度の量子的な弱結合領域では、電子と正孔の間に、もはや励起子を形成するだけの引力が働かない。従って、電子と正孔はバラバラに運動し、電子正孔プラズマが形成される。そこでは、電子と正孔が電流を運ぶので、系は金属的である。低密度領域で温度を上げたり、温度を固定して密度を下げていくと、励起子気体がイオン化し、古典的プラズマへのクロスオーバーが見られる。また、低温において密度を増やすと、励起子気体から量子的電子正孔プラズマへの相転移やクロスオーバーが起こる。この相転移やクロスオーバーは、実際に様々な半導体系で実際に観測されている。

理論的には、極低温においてさらに面白いことが予想される。まず、低密度の励起子気体は近似的に理想 Bose 気体とみなせるから、励起子の化学ポテンシャルが、重心運動量ゼロの励起子のエネルギーに一致する温度、つまり

$$n\Lambda_T^3 = \frac{g\Lambda_T^3}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3K}{e^{\beta\hbar^2 K^2/2M} - 1} = g\zeta(3/2) \quad (16)$$

が満たされる温度で Bose-Einstein 凝縮 (BEC) を起こすと予想される。ここで  $\zeta(x)$  はゼータ関数、 $g$  はスピン自由度やバンドの谷縮重度に起因した励起子の内部自由度で、ここでは電子と正孔のスピン自由度をかけあわせて  $g = 2 \times 2 = 4$  である。また、励起子に対する熱的 de Broglie 波長

$$\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}} = \sqrt{\frac{m}{M}} \lambda_T \quad (17)$$

を導入した。つまり、転移温度は  $n^{2/3}$  に比例する。

一方、高密度かつ低温の（量子的な弱結合領域にある）電子正孔プラズマを冷やしていくと、通常の超伝導と全く同じメカニズムで、電子と正孔の Cooper 対が凝縮し、BCS 状態を形成する。ただし、超伝導の場合とは違い、この Cooper 対は電氣的に中性であるので電流を運べない。従って、この転移に伴って、系は金属から絶縁体に変化する。この意味で、電子正孔 Cooper 対の BCS 状態は励起子絶縁体と呼ばれることもある。高密度領域においては転移温度は BCS 理論に従うので、密度の増大とともに指数関数的に減少するものと考えられる。

現在のところ、低密度領域における励起子の Bose-Einstein 凝縮 (BEC) と電子正孔 Cooper 対の BCS 状態は連続的に繋がっていると信じられている。この BEC-BCS クロスオーバーの描像では、密度の増加と共に、電子正孔対が励起子 Bohr 半径程度のサイズを持つ励起子的なものから、空間的に広がった Cooper 対へ変化する。以下では、電子正孔対が凝縮した相を総称して、対凝縮相と呼ぶ。

以上のように概観すると、熱平衡状態における電子正孔系の相図を考える際の鍵は、絶縁体的な励起子気体から金属的な電子正孔プラズマへのクロスオーバーや相転移、および極低温における対凝縮相への転移にあることがわかる。以下ではこれらの物理をもう少し深く考察しよう。

## 5 古典的な励起子のイオン化

まず、励起子気体が古典的な電子正孔プラズマヘクロスオーバーする現象について考えるため、系を励起子と電子正孔プラズマの混合体とみなし、これを古典統計力学で扱ってみよう [2, 3]. もう少し具体的に言うと、励起子 (X) と乖離した電子 (e) と正孔 (h) の間を行き来する過程



を「化学反応」とみなし、励起子、バラバラになった電子、正孔の間に働く相互作用効果は全て無視して考える。プラズマになっている電子と正孔の密度は共通だから、これを  $n_p$  とおくと、電子と正孔の化学ポテンシャルをそれぞれ  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  とし、

$$\begin{aligned} n_p \lambda_T^3 &= \frac{2\lambda_T^3}{(2\pi)^3} \int e^{-\beta(\hbar^2 k^2/2m_a + E_g/2 - \mu_a)} d^3 k \\ &= 2 \left(\frac{m_a}{m}\right)^{3/2} e^{-\beta(E_g/2 - \mu_a)} \end{aligned} \quad (19)$$

が成り立つ。同様に、励起子の密度を  $n_X = n - n_p$ 、化学ポテンシャルを  $\mu_X$  とすれば、

$$\begin{aligned} n_X \lambda_T^3 &= \frac{4\lambda_T^3}{(2\pi)^3} \int e^{-\beta(\hbar^2 K^2/2M + \epsilon_g - E_X - \mu_X)} d^3 K \\ &= 4 \left(\frac{M}{m}\right)^{3/2} e^{-\beta(E_g - E_X - \mu_X)} \end{aligned} \quad (20)$$

となる。化学平衡が成り立つ条件は、質量作用の法則

$$\mu_X = \mu_e + \mu_h \quad (21)$$

で与えられるから、励起子のイオン化率を

$$\alpha = \frac{n_p}{n} = 1 - \frac{n_X}{n} \quad (22)$$

と定義すると、Saha-Langmuir 方程式

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{n_p^2}{n n_X} = \frac{e^{-E_X/k_B T}}{n \lambda_T^3} \quad (23)$$

を得る。左辺の  $\alpha^2/(1 - \alpha)$  が  $0 \leq \alpha < 1$  において  $\alpha$  の増加関数であり、右辺が温度について増加関数、密度について減少関数であることに注意する

と、温度を上げるか、密度を下げるとイオン化が進む ( $\alpha$  が増大する) ことが分かる。

この結果を定性的に理解するには、Le Chatelier の原理を思い出せば良い。これは「温度や圧力を変化させると、その変化を相殺する向きに化学平衡が移動する。」というものである。励起子が電子と正孔にイオン化する「化学反応」は、励起子の束縛エネルギー分のエネルギーの吸収を伴う「吸熱反応」である。従って、温度を上げると温度上昇を妨げる吸熱反応が進行してイオン化率が増大する。一方、密度を下げて系の圧力を減少させると、全粒子数を増やして圧力を増加させる向きに反応が進み、やはりイオン化率が増大する。

最後に、本節で述べた議論には、励起束縛状態の存在が無視されているという問題点があることを指摘しておく。それらの存在は  $k_B T \gg E_X$  の領域で重要となる。ここでは Saha-Langmuir 方程式をいわゆる Planck-Larkin の分配関数 [4] を用いたものへ修正する必要がある。

## 6 量子的な励起子のイオン化

次に、励起子気体が量子的な (Fermi 縮退した) 電子正孔プラズマヘクロスオーバーする現象について考察しよう。この問題に取り組む際に古くから用いられてきたやり方は、電子正孔プラズマに埋め込まれた励起子の安定性を調べるといったものである [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. その際、(1) 電子正孔プラズマによる遮蔽、(2) バンドギャップのくりこみ (3) Pauli ブロッキングの3つの効果をバランスよく考慮する必要がある。以下では、これらの要素について一つずつ考えていこう。

以下で述べるのは、光物性物理学の分野で半導体 Bloch 方程式 [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] と呼ばれている手法である。ここでは、通常の教科書とは若干異なる形で (初等的に) 解説する。Green 関数や運動方程式の方法に習熟している人には、かえってまどろっこしいだろう。その場合は直接参考文献を読んでほしい。

### 6.1 電子正孔プラズマによる静電遮蔽

密度  $n$  の電子正孔プラズマ中に電荷  $Q$  の点電荷を置いたとしよう. この点電荷は座標原点に置く. もし電子と正孔の空間分布が一様のまま変化しなければ, この点電荷が作るスカラーポテンシャルは,

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_b r} \quad (24)$$

と書ける.

しかし実際には, 点電荷と逆符号の電荷を持つキャリアは座標原点の近傍に集まり, 同符号の電荷を持つキャリアが座標原点から遠ざかって, 新しい電荷分布を生じ, スカラーポテンシャル  $\phi(\mathbf{r})$  は  $\phi_0(\mathbf{r})$  よりも弱まる. これが遮蔽効果である.  $\phi(\mathbf{r})$  が空間的にゆっくりと変化していたとすると, 位置  $\mathbf{r}$  において, 電子や正孔のバンドがそれぞれ  $z_a e \phi(\mathbf{r})$  だけシフトしたとみなせるから, 電子および正孔密度の  $n$  からのずれは,  $\phi(\mathbf{r})$  に関して一次近似で,

$$\delta n_a(\mathbf{r}) = 2 \int D_a(\epsilon) (f(\epsilon - \mu_a + z_a e \phi(\mathbf{r})) - f(\epsilon - \mu_a)) d\epsilon \quad (25)$$

$$= 2z_a e \phi(\mathbf{r}) \int_{E_g/2}^{+\infty} D_a(\epsilon) f'(\epsilon - \mu_a) d\epsilon \quad (26)$$

と評価できる. ここで,

$$D_a(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta\left(\epsilon - \frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_a}\right) d^3 \mathbf{k} \\ = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m_a}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon - \frac{E_g}{2}} \theta\left(\epsilon - \frac{E_g}{2}\right) \quad (27)$$

は一スピンの状態密度,  $f(\epsilon) = (e^{\beta\epsilon} + 1)^{-1}$  は Fermi 分布関数,  $\theta(x)$  は  $x > 0$  で 1,  $x < 0$  で 0 となる階段関数である.

従って,  $\phi(\mathbf{r})$  を決める Poisson 方程式は

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon_b} \left( Q \delta^3(\mathbf{r}) + e \sum_a z_a \delta n_a(\mathbf{r}) \right) \\ = -\frac{Q}{\epsilon_b} \delta^3(\mathbf{r}) + \ell^{-2} \phi(\mathbf{r}) \quad (28)$$

$$\ell^{-2} = -\frac{2e^2}{\epsilon_b} \sum_{a=e,h} \int D_a(\epsilon) f'(\epsilon - \mu_a) d\epsilon \quad (29)$$

と書ける ( $\delta^3(\mathbf{r})$  は三次元空間版のデルタ関数). 上方程式を Fourier 変換し, 波数表示に直すと,

$$-q^2 \phi(\mathbf{q}) = -\frac{Q}{\epsilon_b} + \ell^{-2} \phi(\mathbf{q}) \quad (30)$$

となり, これを解いて,

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{Q}{\epsilon(\mathbf{q}) q^2}, \quad \epsilon(\mathbf{q}) = \epsilon_b \left( 1 + \frac{1}{q^2 \ell^2} \right) \quad (31)$$

を得る. 再び実空間表示に戻せば,

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \phi(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3 \mathbf{q} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_b r} e^{-r/\ell} \quad (32)$$

が導かれる. つまり, スカラーポテンシャルは  $\ell$  程度の長さで減衰する形 (湯川型) に変形される.

$\ell$  は遮閉長と呼ばれる. 古典的な電子正孔プラズマに対しては,  $f(\epsilon - \mu_a) \sim e^{-\beta(\epsilon - \mu_a)}$ ,  $n = 2 \int D_a(\epsilon) f(\epsilon - \mu_a) d\epsilon$  であるので,

$$\ell = \ell_{\text{DH}} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_b k_B T}{2ne^2}} \quad (33)$$

となる. これを Debye-Hückel の遮閉長と呼ぶ. 一方, 量子的な (Fermi 縮退した) 電子正孔プラズマに対しては,  $\epsilon_{a,F}$  を Fermi エネルギーとして,  $-f'(\epsilon - \mu_a) \sim \delta(\epsilon - \epsilon_{a,F})$  と近似できるので,

$$\ell = \ell_{\text{TF}} \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_b}{2e^2 \sum_a D_a(\epsilon_{a,F})}} = \sqrt{\frac{\pi^2 \hbar^2 \epsilon_b}{e^2 k_F M}} \quad (34)$$

となる. これを Thomas-Fermi の遮閉長と呼ぶ.

Mott は, 遮閉長  $\ell$  が励起子 Bohr 半径  $a_X$  よりも十分小さくなると, 励起子束縛状態が不安定になると考えた (Mott の判定法) [5]. 数値的に調べると,

$$a_X / \ell = 1.19 \quad (35)$$

において湯川型ポテンシャルは束縛状態を持たなくなる [14]. この結果に Debye-Hückel の遮閉長を代入すると [15], 励起子が不安定になる密度 (Mott 密度) として,

$$na_X^3 = \frac{1.19^2}{16\pi} \times \frac{k_B T}{E_X} = 0.028 \times \frac{k_B T}{E_X} \quad (36)$$

を得る.

## 6.2 バンドギャップのくりこみ

次に、電子正孔プラズマ中の一電子（あるいは一正孔）に着目しよう。周囲にいる他の電子や正孔と相互作用することにより、一電子（一正孔）エネルギーは有効的なものへ繰り込まれる。元の一電子（一正孔）エネルギー  $\hbar^2 k^2 / 2m_a + E_g / 2$  から補正は自己エネルギーと呼ばれる。以下ではこれを遮蔽された Hartree-Fock 近似 [8, 9, 10, 11, 12] の範囲で議論しよう。

まず、自己エネルギーを古典的に見積もろう。電子正孔プラズマ中の一電子（一正孔）に着目すると、それは電子正孔プラズマに埋め込まれた電荷であるから、前項で行なった議論が適用できる。着目した電子（正孔）の周りでは、他の電子（正孔）が遠ざかり、正孔（電子）が近づいて、一様分布からずれた新しい電荷分布が形成される。つまり、各電子（正孔）は常に遮蔽効果によって生じた電荷分布（Coulomb 孔と呼ばれる）を身に纏っている。この効果から生じる静電エネルギーは、

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,i} z_a e (\phi(\mathbf{r}_{a,i}) - \phi_0(\mathbf{r}_{a,i})) \quad (37)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{z_a e}{4\pi\epsilon_b |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a,i}|} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a,i}|/\ell} \quad (38)$$

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \frac{z_a e}{4\pi\epsilon_b |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a,i}|} \quad (39)$$

である。ここで、 $U$  の表式に  $1/2$  の因子を付けてキャリア間相互作用を二度重複して数えるのを防ぎ、 $\phi$  から  $\phi_0$  を引いて、着目した電子（正孔）自身が作るスカラーポテンシャルの寄与を除いている。 $U$  を実際に計算すると、

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{a,i} \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b r} e^{-r/\ell} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b r} \right) \\ &= \sum_{a,i} \left( -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b \ell} \right) \end{aligned} \quad (40)$$

となる。この結果から導かれる自己エネルギーは、

$$\Sigma_a^{(\text{CH})} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b \ell} \quad (41)$$

であり、これを Coulomb 孔自己エネルギーと呼ぶ。

次に自己エネルギーに対する量子効果を考えよう。量子効果の中で最も重要なのは、Pauli 排他律である。一つの電子（正孔）に着目すると、その位置には同じスピンを持つ電子（正孔）が近寄れない領域（交換孔）ができる。そのため、交換孔がなかったときには存在していた斥力相互作用がなくなり、有効的に一電子（一正孔）エネルギーが減少する。

この効果を考えるにあたっては、第二量子化されたハミルトニアン (2) を使うのが便利である。ハミルトニアン第二項を  $\mathcal{U}$  とし、その熱力学的平均値を相互作用がないときのハミルトニアンを使って計算すれば、一次摂動で相互作用効果を評価したことになる。Bloch-de Dominics の定理（有限温度版の Wick の定理）を適用すれば、ただちに、

$$\langle \mathcal{U} \rangle_0 = - \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} (f_{e,\mathbf{k}} f_{e,\mathbf{k}'} + f_{h,\mathbf{k}} f_{h,\mathbf{k}'}) \quad (42)$$

を得る。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$  は相互作用を無視したハミルトニアンを使って熱力学的な平均値を計算することを意味し、一電子（一正孔）エネルギーを  $\epsilon_{a,\mathbf{k}}$  として、

$$f_{a,\mathbf{k}} = \langle c_{a,\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{a,\mathbf{k},\sigma} \rangle_0 = f(\epsilon_{a,\mathbf{k}} - \mu_a) \quad (43)$$

である。式 (42) から導かれる自己エネルギー

$$\Sigma_a^{(\text{ex})}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \frac{\delta \langle \mathcal{U} \rangle_0}{\delta f_{a,\mathbf{k}}} = - \sum_{\mathbf{k}' (\neq \mathbf{k})} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} f_{a,\mathbf{k}'}$$

が交換自己エネルギーに他ならない。

上で求めた交換自己エネルギーには遮蔽効果が考慮されていない。これを取り込むには、相互作用ポテンシャル  $V_{\mathbf{q}} = V^{-1} e^2 / 4\pi\epsilon_b q^2$  を遮蔽された形

$$W_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{e^2}{\epsilon(\mathbf{q}) q^2} \quad (44)$$

に置き換えればよい。その結果、次式が得られる。

$$\Sigma_a^{(\text{sc-ex})}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} f_{a,\mathbf{k}'} \quad (45)$$



実際には式 (31) の  $\epsilon(\mathbf{q})$  をそのまま使わず、大きな  $q$  における関数形に修正を加えた (静的極限をとった) プラズモンポール近似の結果、

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2}, \quad \omega_q^2 = \omega_p^2 (1 + q^2 \ell^2) + Cq^4 \quad (46)$$

を用いることが多い。ここで、 $\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0}$  はプラズマ振動数、 $C$  は半経験的な定数である。

以上の考察から、一電子 (一正孔) エネルギーの評価として、

$$\epsilon_{a,\mathbf{k}} = \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m_a} + \Sigma_a^{(\text{CH})} + \Sigma_a^{(\text{sc-ex})}(\mathbf{k}) \quad (47)$$

が導かれた。右辺に現れる  $\epsilon(\mathbf{q})$  と  $f_{a,\mathbf{k}}$  が  $\epsilon_{a,\mathbf{k}}$  に依存している (遮蔽長  $\ell$  は、式 (29) の状態密度を  $D_a(\epsilon) = (2\pi)^{-3} \int \delta(\epsilon - \epsilon_{a,\mathbf{k}}) d^3\mathbf{k}$  に置換して再計算するものとする)、上式は  $\epsilon_{a,\mathbf{k}}$  に関する自己無撞着方程式になっている。実際に数値計算を行うと、自己エネルギーが主に電子や正孔のバンドのシフトに効き、有効質量に対する補正は小さいことがわかる。つまり、リジッドバンドシフトの近似、

$$\epsilon_{a,\mathbf{k}} \sim \frac{E_g^*}{2} + \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m_a} \quad (48)$$

$$E_g^* = E_g + \sum_a \Sigma_a^{(\text{CH})} + \sum_a \Sigma_a^{(\text{sc-ex})}(0) \quad (49)$$

が良く成り立つ。結局、一電子 (一正孔) エネルギーの議論では、くりこまれたバンドギャップ  $E_g^*$  が最も重要な量となる。

### 6.3 電子正孔散乱の T 行列

準備が整ったので、電子正孔プラズマ中に埋め込まれた励起子のエネルギーを考えよう。一電子 (一正孔) エネルギーとして、前項で求めた  $\epsilon_{a,\mathbf{k}}$  を使い、電子正孔間相互作用に遮閉された相互作用  $-W_q$  を使って計算すれば良いと思うかも知れないが、それでは不足である。電子正孔プラズマを構成する電子や正孔によってあらかじめ占有されている状態は、Pauli 排他律のために励起子を作る際には使えない。この Pauli ブロッキング効果が

励起子を不安定化する点を適切に考慮する必要がある。

そのためには電子正孔間散乱の T 行列を考えるのが良い [16]。散乱前の電子と正孔の波数を  $(\mathbf{k}_i, -\mathbf{k}_i)$ 、電子正孔対のエネルギーを  $E$  とする。電子正孔対の重心運動量はゼロであり、散乱によって変化しないことに注意しよう。電子と正孔が何回か散乱した後、それぞれの波数が  $(\mathbf{k}_f, -\mathbf{k}_f)$  になったとし、その遷移振幅 (T 行列の行列要素) を  $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}(E)$  と書こう。補足しておく、 $(\mathbf{k}_i, -\mathbf{k}_i)$  の状態が他の状態へ散乱されるレート  $\tau^{-1}$  を Fermi の黄金律と同じ形に書いたとき、遷移振幅は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_f} |T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}(E)|^2 \delta(E - \epsilon_{e, \mathbf{k}_f} - \epsilon_{h, -\mathbf{k}_f}) \times (1 - f_{e, \mathbf{k}_f})(1 - f_{h, -\mathbf{k}_f}) \quad (50)$$

という形で現れる。

以下では、 $n$  回電子と正孔が散乱される過程の寄与 ( $n$  次の寄与) を  $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(n)}(E)$  とする。一次の寄与は、遮蔽された電子正孔間相互作用  $-W_q$  として、単に次式で表される。

$$T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(1)}(E) = -W_{\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i} \quad (51)$$

二次の寄与はさらに  $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2a)}(E)$  と  $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2b)}(E)$  に分かれる。 $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2a)}(E)$  は、 $(\mathbf{k}_i, -\mathbf{k}_i)$  の状態が  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態へ散乱され、さらに  $(\mathbf{k}_f, -\mathbf{k}_f)$  へ散乱される過程に対応する。状態  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  が占有されていない場合にだけこの過程が可能であることに注意し、二次摂動の公式を使って計算すると、

$$T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2a)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{(1 - f_{e, \mathbf{k}})(1 - f_{h, -\mathbf{k}}) W_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_i} W_{\mathbf{k}_f - \mathbf{k}}}{E - \epsilon_{e, \mathbf{k}} - \epsilon_{h, -\mathbf{k}}} \quad (52)$$

を得る。一方、 $T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2b)}(E)$  は、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態が  $(\mathbf{k}_f, -\mathbf{k}_f)$  の状態へ散乱され、 $(\mathbf{k}_i, -\mathbf{k}_i)$  の状態が空席になった  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態へ散乱される過程に対応する。この過程は  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態が占有されている場合にのみ許されるので、

$$T_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}^{(2b)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{e, \mathbf{k}} f_{h, -\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}_f - \mathbf{k}} W_{\mathbf{k} - \mathbf{k}_i}}{\epsilon_{e, \mathbf{k}} + \epsilon_{h, -\mathbf{k}} - E} \quad (53)$$

である。これら二つの寄与を足し上げると、

$$T_{k_i, k_f}^{(2)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{(1 - f_{e, \mathbf{k}} - f_{h, -\mathbf{k}}) W_{k_i - \mathbf{k}} W_{\mathbf{k} - k_f}}{E - \epsilon_{e, \mathbf{k}} - \epsilon_{h, -\mathbf{k}}} \quad (54)$$

が得られる。ここで、 $1 - f_{e, \mathbf{k}} - f_{h, -\mathbf{k}}$  が Pauli ブロッキング効果を表す。そこでこれを Pauli ブロッキング因子と呼ぶ。

ここで、行列要素が

$$[\hat{W}]_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \quad (55)$$

$$[\hat{F}]_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = (1 - f_{e, \mathbf{k}} - f_{h, -\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (56)$$

$$[\hat{H}_0]_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = (\epsilon_{e, \mathbf{k}} + \epsilon_{h, -\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (57)$$

で与えられる行列  $\hat{W}$ ,  $\hat{F}$ ,  $\hat{H}_0$  を導入すると便利である。これらを用いると、T 行列に対する一次および二次の寄与を、

$$\hat{T}^{(1)}(E) = -\hat{W} \quad (58)$$

$$\hat{T}^{(2)}(E) = \hat{W} (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{F} \hat{W} \quad (59)$$

と表せる。 $n$  次の過程では同様の散乱が繰り返されると考えると、

$$\hat{T}^{(n)}(E) = -\hat{W} \left( -(E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{F} \hat{W} \right)^{n-1} \quad (60)$$

となり、すべての次数の寄与を足しあげることによって、多重散乱を表す T 行列が

$$\begin{aligned} \hat{T}(E) &= \sum_{n=1}^{+\infty} \hat{T}^{(n)}(E) \\ &= -\sum_{n=1}^{+\infty} \hat{W} \left( -(E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{F} \hat{W} \right)^{n-1} \\ &= -\hat{W} + \hat{W} (E - \hat{H}_{\text{eff}})^{-1} \hat{F} \hat{W} \quad (61) \\ \hat{H}_{\text{eff}} &= \hat{H}_0 - \hat{F} \hat{W} \quad (62) \end{aligned}$$

と求まる。二次までの寄与を考慮した表式において、 $\hat{H}_0$  を  $\hat{H}_{\text{eff}}$  に置き換えた形をしている。

#### 6.4 プラズマ利得開始密度と Mott 密度

Pauli ブロッキング因子 (対角行列  $\hat{F}$  の要素) が、

$$1 - f_{e, \mathbf{k}} - f_{h, -\mathbf{k}} = f_{e, \mathbf{k}} f_{h, \mathbf{k}} / g_{eh, \mathbf{k}} \quad (63)$$

と書けることに注意しよう。ここで、

$$g_{eh, \mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{e, \mathbf{k}} + \epsilon_{h, -\mathbf{k}} - \mu)} - 1} \quad (64)$$

は、波数が  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の電子正孔対に対して定義した Bose 分布関数であり、

$$\mu = \mu_e + \mu_h \quad (65)$$

は電子正孔化学ポテンシャルと呼ばれる。

温度を固定して密度の関数として考えたとき、一般に  $E_g^*$  は減少関数で、 $\mu$  は増加関数である。従って、

$$E_g^* = \mu \quad (66)$$

を満たす密度  $n = n_{\text{gain}}$  より低密度側では、 $\epsilon_{e, \mathbf{k}} + \epsilon_{h, -\mathbf{k}} - \mu \geq E_g^* - \mu > 0$  が成り立ち、 $g_{eh, \mathbf{k}} > 0$  が保証されるから、任意の  $\mathbf{k}$  に対して Pauli ブロッキング因子が正となり、 $\hat{F}$  は正値行列となる。逆に、 $n_{\text{gain}}$  より高密度では  $\hat{F}$  は正値ではない。

この密度  $n_{\text{gain}}$  は、レーザー発振の源である光学利得を考える上で重要である。このことを確認するために、吸収利得スペクトルを計算しよう。ここでは電子正孔プラズマによる寄与だけを考慮することにして、相互作用効果として自己エネルギー補正だけを考慮、励起子効果 (T 行列による補正) を無視して、Fermi の黄金律で計算する。光を吸収して波数が  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の電子と正孔が作られる過程は、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態が占有されていないときに可能だから、光吸収スペクトルは、

$$P_{\text{abs}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |d|^2 \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{e, \mathbf{k}})(1 - f_{h, -\mathbf{k}}) \times \delta(\hbar\omega - \epsilon_{e, \mathbf{k}} - \epsilon_{h, -\mathbf{k}}) \quad (67)$$

と表せる。ここで  $\omega$  は光の振動数で、 $d$  はバンド間遷移に対応する双極子モーメントの行列要素である。一方、波数が  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の電子と正孔が対消滅して光を放出する過程は、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  の状態が占有されていないときに可能だから、誘導放出スペクトルは、

$$P_{\text{emi}}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |d|^2 \sum_{\mathbf{k}} f_{e, \mathbf{k}} f_{h, -\mathbf{k}} \times \delta(\hbar\omega - \epsilon_{e, \mathbf{k}} - \epsilon_{h, -\mathbf{k}}) \quad (68)$$

となる。光放出を「負の光吸収」と見なし、全体でどれだけの光吸収があるかを考えたのが吸収利得スペクトルであり、これは、

$$P_{\text{abs-gain}}(\omega) = P_{\text{abs}}(\omega) - P_{\text{emi}}(\omega) \\ = \frac{2\pi}{\hbar} |d|^2 \sum_{\mathbf{k}} (1 - f_{e,\mathbf{k}} - f_{h,-\mathbf{k}}) \\ \times \delta(\hbar\omega - \epsilon_{e,\mathbf{k}} - \epsilon_{h,-\mathbf{k}}) \quad (69)$$

と書ける。右辺に Pauli ブロッキング因子が現れていることに注意しよう。  $n < n_{\text{gain}} (E_g^* > \mu)$  では  $P_{\text{abs-gain}}(\omega)$  は常に正だが、  $n > n_{\text{gain}} (E_g^* < \mu)$  では、  $\hbar\omega < \mu$  において  $P_{\text{abs-gain}}(\omega)$  が負となる（光学利得が生じる）。この意味で  $n = n_{\text{gain}}$  をプラズマ利得開始密度と呼ぶことにしよう（透明キャリア密度と呼ぶこともある）。

上では励起子効果を完全に無視したが、電子正孔散乱の T 行列による補正を考慮すると、系がほとんど完全な電子正孔プラズマになっている場合でも、  $\hbar\omega \sim \mu$  において吸収利得スペクトルの構造が増強される。この傾向は特に低温において顕著で、励起子的増強と呼ばれている。しかし、  $n = n_{\text{gain}}$  において電子正孔プラズマが光学利得に寄与し始めるという物理は、励起子効果を考慮しても変わらない。

リジッドバンドの近似が良く成り立つ場合、密度と電子や正孔の化学ポテンシャルとの対応は、

$$n = \frac{2}{(2\pi)^2} \int d^3\mathbf{k} \frac{d^3\mathbf{k}}{e^{\beta(\epsilon_{a,\mathbf{k}} - \mu_a)} + 1} \\ = \frac{2}{n\lambda_T^3} \left(\frac{m}{m_a}\right)^{3/2} I_{1/2}(\beta(\mu_a - \epsilon_{a,\mathbf{k}=0})) \quad (70)$$

となる。ただし、

$$I_\nu(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \int_0^{+\infty} \frac{y^\nu dy}{e^{y-x} + 1} \quad (71)$$

は完全 Fermi-Dirac 積分である。電子と正孔の有効質量の差が小さいとして、式 (70) の右辺において  $I_{1/2}(\beta(\mu_a - \epsilon_{a,\mathbf{k}=0})) \sim I_{1/2}(0)$  と近似すれば、プラズマ利得開始密度を与える方程式として、

$$n_{\text{gain}} \lambda_T^3 = 2 \left(\frac{M}{m}\right)^{3/4} I_{1/2}(0) \sim 1.530 \times \left(\frac{M}{m}\right)^{3/4} \quad (72)$$

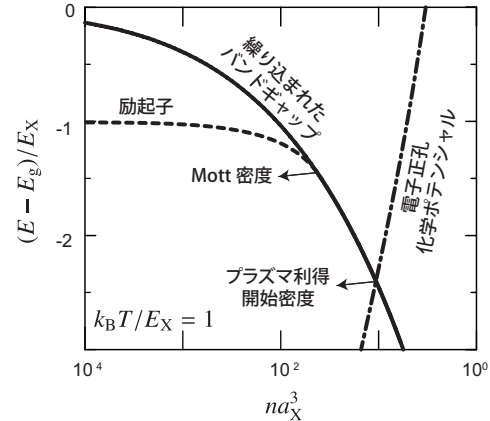


図3 電子正孔プラズマに埋め込まれた1s励起子準位の密度依存性（破線）。くりこまれたバンドギャップ（実線）と電子正孔化学ポテンシャル（一点鎖線）の密度依存性もあわせて示す。温度は  $k_B T/E_X = 1$ 。

を得る。雑に言えば、プラズマ利得のはじまりは、電子正孔プラズマが Fermi 縮退した領域へ突入することを意味する。そのため、プラズマ利得開始密度を与える条件が古典-量子クロスオーバーの形 ( $n\lambda_T^3 = \text{一定}$ ) になったのである。プラズマ利得開始密度が相互作用によらないことにも注意しよう。教科書で見かける、相互作用効果を無視した議論を使っても、幸運なことにプラズマ利得開始密度については正しい結果が得られる。

さて、プラズマ利得開始密度より低密度側をより詳しく調べよう。この密度領域では  $\hat{F}$  が正值であるので、 $\hat{F}^{1/2}$  を定義でき、

$$\hat{H}'_{\text{eff}} = \hat{F}^{-1/2} \hat{H}_{\text{eff}} \hat{F}^{1/2} = \hat{H}_0 - \hat{F}^{1/2} \hat{W} \hat{F}^{1/2} \quad (73)$$

を定義できる ( $\hat{F}^{-1/2} \hat{H}_0 = \hat{H}_0 \hat{F}^{-1/2}$  に注意)。一般に  $\hat{F} \hat{W} \neq \hat{W} \hat{F}$  であるため、 $\hat{H}'_{\text{eff}}$  は非エルミートだが、 $\hat{H}'_{\text{eff}}$  は  $\hat{H}_{\text{eff}}$  と同じ固有値を持ち、しかもエルミートなので取り扱いやすい。 $\hat{H}'_{\text{eff}}$  の基底エネルギー  $E_{1s}^*$  が  $E_g^*$  よりも低ければ、 $E = E_{1s}^*$  において散乱レートが発散する散乱チャンネルがあることになる。これは束縛状態の形成を意味し、 $E_{1s}^*$  はくりこまれた1s励起子準位という意味を獲得する。密度を上げると、遮蔽効果と Pauli ブロッキング効果によって、有効相互作用  $\hat{F}^{1/2} \hat{W} \hat{F}^{1/2}$  は弱

められ、有効束縛エネルギー  $E_X^* = E_g^* - E_{1s}^*$  は減少する。有効束縛エネルギーがゼロとなる密度が Mott 密度を与える。

なお、対凝縮が起こらない温度領域では必ず  $n_{\text{Mott}} \leq n_{\text{gain}}$  である。低密度極限では、 $E_{1s}^*$ ,  $E_g^*$ ,  $\mu$  の大小関係は  $\mu < E_{1s}^* < E_g^*$  の順であるから、もし  $n_{\text{gain}} < n_{\text{Mott}}$ , つまり  $E_g^*$  が  $E_{1s}^*$  と交わる密度よりも低密度で  $\mu$  と交わるなら、 $n_{\text{gain}}$  よりもさらに低密度で  $\mu$  は  $E_{1s}^*$  と交差しているはずである。しかし、 $E_{1s}^* = \mu$  は励起子の Bose-Einstein 凝縮を意味するから、この可能性は排除される。

最後に Mott 密度を求める方法として、半導体 Bloch 方程式 (T 行列) を用いた方法と、6.1 節で述べた Mott の判定法を比較しておこう。リジッドバンドの近似がよく成り立つ場合には、自己エネルギーを考慮したとしても電子と正孔の質量は  $m_e$  と  $m_h$  のままであるので、Mott 密度に関して言えば、Mott の判定法と半導体 Bloch 方程式の方法の違いは、有効引力相互作用が  $\hat{W}$  か、 $\hat{F}^{1/2}\hat{W}\hat{F}^{1/2}$  かという一点に集約される。三次元電子正孔系では、遮蔽効果が Pauli ブロッキング効果よりも重要であり、式 (36) でも大雑把に Mott 密度を評価できる。一方、低次元系では、電子正孔間引力がどんなに弱くても必ず束縛状態ができるため [17],  $n \leq n_{\text{gain}}$  において常に束縛状態が存在し、 $n_{\text{Mott}} = n_{\text{gain}}$  となる。低次元系では遮蔽効果よりも Pauli ブロッキング効果の方が重要であり、Mott の判定法は役に立たない。

図 3 に本節で述べた方法で計算した、くりこまれた 1s 励起子準位  $E_{1s}^*$ , くりこまれたバンドギャップ  $E_g^*$ , 電子正孔化学ポテンシャル  $\mu$  を示す。温度は  $k_B T/E_X = 1$  に固定している。 $E_g^*$  は密度の関数としてすみやかに減少する関数であるのに対し、 $E_X^*$  の密度依存性は極めて小さい。励起子は電氣的に中性な複合粒子であるため、背景に存在する電子正孔プラズマの影響を受けにくいことがその原因だと考えられる。この事実を反映して、有効励起子束縛エネルギー  $E_g^* - E_X^*$  はすみやかに減少し、Mott 密度で  $E_X^*$  の曲線が  $E_g^*$  の曲線にマージする。この Mott 密度と比べると、 $E_g^*$

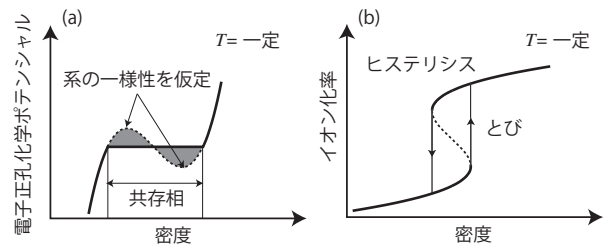


図 4 一次相転移の概念図。(a) 気液相転移における電子正孔化学ポテンシャルの密度依存性の消失。(b) 純粋な Mott 転移においてイオン化率の密度依存性に現れる不連続などび。

と  $\mu$  が交差するプラズマ利得開始密度はかなり大きい。

## 7 一次相転移

現在、「励起子 Mott 転移」という用語は、励起子気体と電子正孔プラズマ間のクロスオーバー・相転移一般を漠然と指して使われている。しかし、本稿では以下の三つの概念を区別して扱いたい。

- (1) **励起子 Mott クロスオーバー**：前節で述べた量子的な励起子のイオン化。背景にある電子正孔プラズマの影響を受け、励起子の有効束縛エネルギーが減少し、**Mott 密度**で消失する。このときバンド間光吸収スペクトルにおける励起子ピークも消える。
- (2) **気液相転移**：励起子気体と電子正孔プラズマの間で起こる気液相転移。両者の二相共存を伴う一次相転移であり、共存相の中では、電子正孔化学ポテンシャル（電子と正孔の化学ポテンシャルの和）に密度依存性がない（図 4(a)）。
- (3) **純粋な Mott 転移**：励起子気体相と電子正孔プラズマ相の間で起こる、励起子のイオン化率が不連続に変化する一次相転移。通常はヒステリシスを伴う（図 4(b)）。

前節で述べた (1) は相転移ではなく、あくまでもクロスオーバーである。従って、ここではあえて「励起子 Mott クロスオーバー」と呼ぶ。以下では、真の相転移である、(2) および (3) の可能性を議論

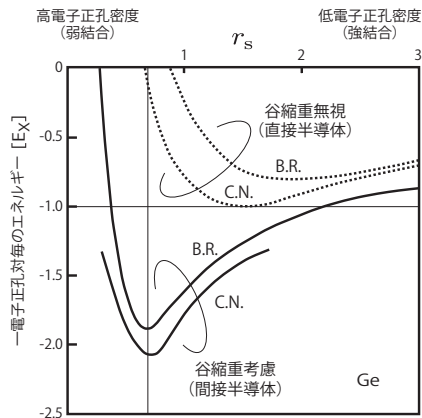


図5 Geの物質パラメータを使って計算された、電子正孔一対当たりの基底エネルギー。Brinkman-Rice[19], Combescot-Nozières[20]の結果をそれぞれB.R., C.N.で示す。

する。

### 7.1 気液相転移

相転移を議論する場合には熱力学関数を議論しなければならない。簡単のために、系が対凝縮しないまま電子正孔プラズマを形成しているという仮定の下で絶対零度を考え、摂動論を使って一電子正孔対当たりの系のエネルギーを計算しよう。4節で行った定性的な議論を思い出し、一電子正孔対当たりに換算した基底エネルギーを評価すると、 $A > 0, B > 0$ を数係数として

$$\begin{aligned} \epsilon(r_s) &\sim A \frac{\hbar^2}{md^2} - B \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b d} \\ &= 2E_X \left( \frac{A}{r_s^2} - \frac{B}{r_s} \right) \end{aligned} \quad (74)$$

を得る。ここで、エネルギーの原点を裸の(繰り込まれていない)バンドギャップ  $E_g$  に選んだ。つまり、 $\epsilon(r_s)$  は  $r_s \rightarrow +0$  (高密度極限) で  $r_s^{-2}$  に比例して正の無限大へ発散し、 $r_s \rightarrow +\infty$  (低密度極限) では  $-r_s^{-1}$  に比例して負からゼロへ漸近する。そして、ある  $r_s$  の値(ある密度  $n_{\min}$ ) で最小値  $\epsilon_{\min}$  をとる。対凝縮していない電子正孔プラズマを仮定する限り、より精密な近似を行なったとしても、最小値が現れるという結果自体は変わらない。

ただし、低密度極限で  $\epsilon(r_s) \rightarrow -0$  という結果は、電子正孔プラズマを仮定して得られた結果であることに注意しなければならない。実際には、低密度極限では励起子効果を取り入れた計算を行うと、 $r_s \rightarrow +\infty$  (低密度極限) において  $\epsilon(r_s) \rightarrow -E_X$  という結果を得るはずである。従って、最小値  $\epsilon_{\min}$  が  $-E_X$  (励起子の  $1s$  準位) を下回るかどうかの問題である。もし下回れば、大きな  $r_s$  (低密度) の領域で励起子効果を取り入れたとしても  $\epsilon(r_s)$  が最小点を持つことになる。これは、 $n < n_{\min}$  では、空間的に一様な状態であるより、一様性を壊して密度が  $n_{\min}$  の塊(電子正孔液滴)を形成し、**相分離(密度の異なる二相の共存)**を生じた方が全系のエネルギーとして得をすることを意味する。

相分離の可能性を最初に指摘したのは Keldish である [18]。図5に示した Brinkman と Rice[19], および Combescot と Nozières[20]の局所場補正を考慮した乱雑位相近似の計算によると、直接半導体では  $\epsilon_{\min}$  が  $-E_X$  を下回るかどうかかなり微妙な線であるが、間接半導体では明確に下回っている。この違いは谷縮退の効果によって運動エネルギーの損が減少することによっている。実際に実験においても、バルクの間接半導体において、励起子気体中に電子正孔の液滴が形成され、相分離が起こることが確認されている [21]。

有限温度を考える場合には [22, 23, 24], 密度と電子正孔化学ポテンシャルの平面上に等温曲線を描くと良い。系の一様性を仮定して計算した等温曲線が、図4(a)の点線のように、密度の非単調な関数になる場合、即ち、等温圧縮率が発散したり負になる場合は、相分離の前兆を見ている可能性がある。実際に相分離が起こる密度の範囲は Maxwell の等面積則によって定まり、そこでは電子正孔化学ポテンシャルの密度依存性がない。

### 7.2 純粋な Mott 転移の可能性

もう一つの一次相転移の可能性として、図4(b)のように、低密度側と高密度側のイオン化率(全密度に対する電子正孔プラズマの割合)が滑らか

に繋がらないタイプが考えられる。これは**純粋な Mott 転移**というべきもので、通常はヒステリシスを伴う。これは Hubbard 模型で議論されている Mott-Hubbard 転移の類似物であり、イオン化率の跳びは、Mott-Hubbard モデルにおける金属絶縁体転移で議論される二重占有率の跳びに相当する。

純粋な Mott 転移に対する Snoise の定性的な説明 [25, 26] を紹介しよう。6.1 節で議論した Mott 密度 (36) は、完全にイオン化した電子正孔プラズマ中に埋め込まれた励起子の安定性から導かれた。今度はこれとは逆に、ほとんど励起子気体になっている状況を想定して、励起子の安定性を調べよう。イオン化率が  $\alpha \ll 1$  であること仮定し、Saha-Langmuir 方程式 (23) を用いると、電子正孔プラズマの密度  $n_p = n\alpha$  を、

$$n_p a_X^3 \sim (n a_X^3)^{1/2} \left( \frac{k_B T}{4\pi E_X} \right)^{3/4} e^{-E_X/2k_B T} \quad (75)$$

と評価できる。電氣的に中性な励起子は遮蔽に参加できず、電子正孔プラズマの成分だけが遮蔽長  $\ell_{DH}$  を決めると考えると、式 (36) において  $n$  を  $n_p$  を置き換えた条件が導かれ、そこから励起子が不安定になる密度  $n_{ion}$  として、

$$\begin{aligned} n_{ion} a_X^3 &\sim (4\pi)^{3/2} \left( \frac{1.19^2}{16\pi} \right)^2 \times \left( \frac{k_B T}{E_X} \right)^{1/2} e^{E_X/k_B T} \\ &= 2.8 \times 10^{-5} \times \left( \frac{k_B T}{E_X} \right)^{1/2} e^{E_X/k_B T} \end{aligned} \quad (76)$$

が得られる。

高温では  $k_B T/E_X$  と  $(k_B T/E_X)^{1/2}$  の因子の違いが効いて  $n_{ion} < n_{Mott}$  が満たされる。遮蔽効果による励起子の不安定化を、励起子気体側（低密度側）から調べたのが  $n_{ion}$ 、電子正孔プラズマ側（高密度側）から調べたのが  $n_{Mott}$  なのだからこの結果は納得しやすい。しかし低温では、式 (76) 中の指数関数  $e^{E_X/k_B T}$  が効いて  $n_{Mott} < n_{ion}$  という異常な結果になる。この場合、励起子の不安定化の機構にヒステリシスがあることになり、イオン化のとびを伴う一次相転移が起こる可能性が出てくる。上述の議論はかなり乱暴なものなので、そのまま鵜呑みにはできない。しかし、純粋な Mott 転移

がもし起こるのだとすれば、励起子の形成が遮蔽を抑制する効果が重要な役割を果たすという点は正しいだろう。

## 8 対凝縮相

低密度・低温領域では、励起子はほぼ「ボゾン」として振る舞うので、冷却された励起子気体が Bose-Einstein 凝縮 (BEC) を起こす可能性がある [27]。一方、高密度領域でも、極低温では超伝導と類似の機構により電子正孔 Cooper 対が凝縮した Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 的状態が現れると予想されている [28, 29]。そうすると、これら二つの量子状態の関連性が問題となる。現在のところ、両者はクロスオーバー (BES-BCS クロスオーバー) で繋がっていると理解されている。その根拠は、BCS 変分波動関数が、高密度 (弱結合) 領域における BCS 的状態から、低密度 (強結合) 領域の励起子 BEC までを統一的に記述できることにある [30, 31, 32]。もう少し具体的に言うと、凝縮する電子正孔対の空間的な広がり  $\xi$  が Cooper 対的なものから励起子的なものへ連続的に変化する。

絶対零度における BEC-BCS クロスオーバーの描像を認めると、今度は対凝縮の転移温度がどのようにクロスオーバーするのかが問題となる。Fermi 面近傍にある電子と正孔が Cooper 対を形成することによって得するエネルギーを Cooper 対の束縛エネルギーと呼ぼう。ここで、Cooper 対の束縛エネルギーと励起子の有効束縛エネルギーの違いに注意しよう。電子正孔対のエネルギーが、電位正孔化学ポテンシャルよりどれだけ低いかを測ったのが Cooper 対の束縛エネルギー、くりこまれたバンドギャップエネルギーよりどれだけ低いかを測ったのが有効励起子束縛エネルギーである。弱結合 (高密度) 領域で、高温の電子正孔古典プラズマを冷やすと、まず古典的な電子正孔プラズマから量子的な電子正孔プラズマへのクロスオーバー (Fermi 縮退) がおき、さらに電子正孔 Cooper 対の束縛エネルギーより温度が低くなったところで、Cooper 対形成と対凝縮を同時に

起して BCS 相に入る。他方、強結合（低密度）領域において、高温の電子正孔古典プラズマを冷やすと、まず、Saha-Langmuir 方程式に従って、古典的な励起子気体が形成され、さらに温度を下げると古典的な励起子気体から量子的な励起子気体への転移、つまり Bose-Einstein 凝縮が起こる。結局、転移温度は、弱結合極限で BCS 理論で示される増大を示し、強結合極限で、式 (16) で決まる BEC の転移温度へ漸近する。

両極限での転移温度の振る舞いを内挿したのが Nozières と Schmitt-Rink の理論である [33]。この理論では、対凝縮の転移温度において「対感受率」

$$\chi_{\text{pair}} = -\frac{1}{V} \sum_{kk'} \left[ \frac{1}{\mu - \hat{H}_{\text{eff}}} \hat{F} \right]_{kk'} \quad (77)$$

が発散することを利用する (Thouless の判定法)。ここで、 $\mu_e$  と  $\mu_h$  を単純に

$$n = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} f_{a,\mathbf{k}} \quad (78)$$

から決めて  $\mu = \mu_e + \mu_h$  とすれば、求まる転移温度は BCS 理論による結果に一致する。Nozières と Schmitt-Rink の理論では、T 行列の寄与を考慮した熱力学ポテンシャル  $\Omega(T, V, \mu)$  を求めておいて、熱力学関係式

$$n = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (79)$$

から  $\mu$  を決定する。この手続きで  $\mu$  を決めると、強結合極限における転移温度が正しく BEC 転移温度に漸近するように BCS 理論の結果が修正される。

Nozières と Schmitt-Rink の理論では、問題の単純化のために、同じ質量を持つ二種類のフェルミオンが、短距離型の引力で相互作用するモデルが考察された。そこで計算された転移温度のデータを、散乱長  $a_s$  と Fermi 波数  $k_F$  を組み合わせた無次元量  $1/k_F a_s$  を使って整理し直したのが図 6 である [34]。実際には、短距離相互作用は遮蔽された電子正孔間相互作用を表すので、 $a_s$  自身が密度依存性を持つと考えねばならない。正の散乱長は励起子 Bohr 半径の意味を持つから、 $1/k_F a_s = 0$  は、

電子正孔対が励起子を作るかどうかの境目を表しており、大雑把に言って Mott 密度に対応する。 $1/k_F a_s$  が負である領域が弱結合（高密度）領域、正である領域が強結合（低密度）領域である。

対凝縮相が実現していることを実験的に確認するのは極めて難しい。その主な理由は、(1) 電子正孔が再結合するまでの時間内に系を極低温まで冷やすことが極めて難しいこと、(2) 対凝縮を検知する有効な手段が必ずしも確立していないことの二つである。低密度の励起子気体は Bose-Einstein 凝縮を実現する舞台として古くから期待されていたが、こうした事情で、実証段階において冷却原子系や励起子ポラリトン系に先を越されてしまった（既に対凝縮は実現しており、その存在を実験的に証明できなかったかもしれない）。しかし最近、電子正孔二層系で対凝縮相（厳密に言えば Berezinskii-Kosterlitz-Thouless 転移であろう）を実現したという報告 [35, 36] や、亜酸化銅で励起子 Bose-Einstein 凝縮の前駆現象を観測したという報告 [37] があり、(1) の問題点は遂に解決されつつある。

## 9 擬一次元電子正孔系のグローバル相図

初等的な量子力学と統計力学だけを使って議論をしたかったので、「classic な」理論ばかりを解説することになった。ここから先では相補的な意味で、最新の研究結果である擬一次元電子正孔系のグローバル相図について取り上げる。細かい導出等は省略するので、内容についてもっと詳しく知りたい方は、我々の原論文 [16, 38] を直接参照して欲しい。

実は現在に至っても、電子正孔系の熱平衡状態に関する理論的な理解、特に励起子 Mott 転移・クロスオーバーに関する理解は「classic な」ものからあまり大きく前進していない。同じく相互作用起因の金属絶縁体転移・クロスオーバーである Hubbard 系の Mott-Hubbard 転移・クロスオーバーに対する理解の進展と比べると、大きく立ち遅れている。Hubbard 系の理論研究における、ここ数

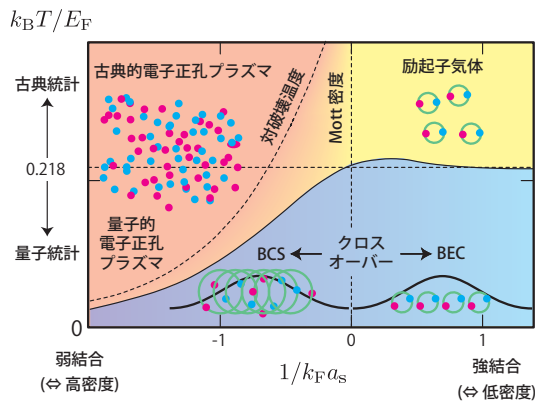


図6 対凝縮転移温度に現れるBCS-BECクロスオーバー．仮想的に電子正孔間引力を短距離相互作用へ置き換え，その散乱長を $a_s$ とした．電子と正孔の有効質量は同じであるとし，電子および正孔のスピンの自由度，および電子間・正孔間の斥力相互作用は無視されている． $E_F$ は電子(正孔)のFermiエネルギー， $k_F$ はFermi波数である[34]．

十年間のブレークスルーは，動的平均場近似[39]をはじめとして，弱相関から強相関領域までを統一的に扱える手法が開発されたことにあった．電子正孔系においても，弱相関から強相関領域までをカバーし，図2に示したような「グローバル相図」を，概念図を超えて実際に描いてみせる理論を構築できれば大きな前進となるだろう．そのためは，古典的なパラメータ領域に適用範囲が限定されるSaha-Langmuir方程式や，完全な電子正孔プラズマの不安定性しか調べない半導体Bloch方程式の方法では役不足になってくる．

以下では，擬一次元電子正孔系に着目する．その理由の一つはもちろん，理論的な扱いが単純になって，少々面倒な計算手法でも適用可能になることにある．しかし，もっと大きな動機づけは，最近になって非常に高品位な電子正孔系が実現されたことにある．これにより，理論と実験を定量的に比較することに意味がでてきた．次節でより詳しく述べるように，この系にはレーザーデバイスへの応用に対する強い期待が寄せられており，

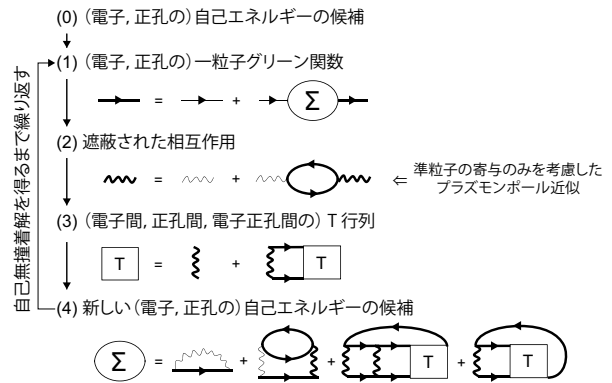


図7 Feynmanダイアグラムで表した計算のフローチャート．細い実線は自由粒子に対する一粒子グリーン関数，太い実線は真の一粒子グリーン関数，細い波線は元々のCoulomb相互作用ポテンシャル，太い波線は遮蔽されたCoulomb相互作用を表す．

こうした比較は応用学的にも価値がある．ここでは，秋山グループの実験[40, 41]に用いられたT型量子細線を念頭に置き，観測された(一次元)励起子の束縛エネルギー $E_{1D} = 14\text{meV}$ (励起子Bohr半径は $a_{1D} = \hbar / \sqrt{2mE_{1D}} = 8.09\text{nm}$ )を再現するように，閉じ込め方向の形状を定めた細線モデルを用いる．

我々が用いた計算手法は，励起子形成による遮蔽効果の抑制を考慮に入れた，遮蔽された自己無撞着はしご近似である．そのフローチャートを図7に示した．詳細は割愛するが，ポイントは三つある．第一のポイントは，電子間，正孔間，電子正孔間散乱のT行列を，電子や正孔の自己エネルギーに反映させ，両者を自己無撞着に決定した点である．このとき，電子正孔間散乱のT行列を通じて電子と正孔の自己エネルギーや一粒子グリーン関数に励起子束縛状態の情報が入る．第二のポイントは系の「プラズマ度」を評価するイオン化率を導入した点である．具体的には，電子と正孔の一粒子グリーン関数から，相互作用がくりこまれた自由に動ける電子(正孔)のエネルギー分散を計算し，それらがFermi分布に従うとして密度 $n_p$ を決め，これを真の電子(正孔)の密度 $n$ で割ってイオン化率と定めている．第三のポイント



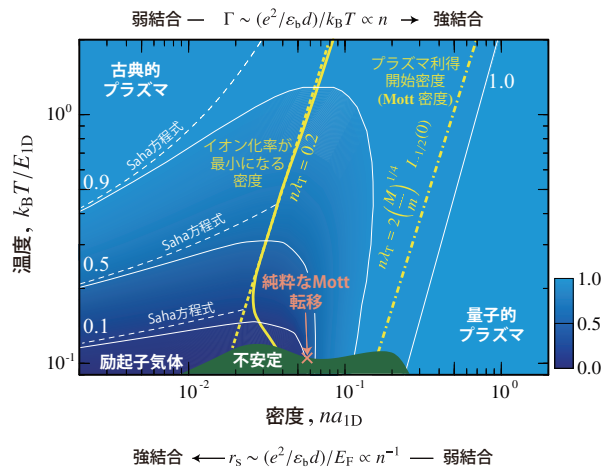


図 8 電子正孔密度-温度平面上に強度プロットしたイオン化率。電子正孔密度の単位は一次元励起子 Bohr 半径の逆数で  $a_{1D}^{-1} = 1.24 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ 、温度の単位は  $E_{1D}/k_B = 162\text{K}$  である。細い実線と破線はそれぞれ、イオン化率の値が 0.1, 0.5, 0.9 の等高線を、我々の手法と Saha-Langmuir 方程式を用いて計算した結果。太い実線は固定された温度でイオン化率が最小になる点を結んだ線で、低温を除き  $n\lambda_T = 0.2$  が表す太い点線に一致する。太い鎖線は、式 (81) で表されるプラズマ利得開始密度を表す。灰色の部分は空間的に一様な熱力学的状態が不安定になる領域。ばつ印は純粋な Mott 転移が起こる点。

はイオン化率の情報を遮蔽効果に反映させ、励起子形成による遮蔽効果の抑制を考慮したことである。具体的には  $n_p$  の密度だけが遮蔽に寄与するとして、静的なプラズモンポール近似を使って遮蔽関数を計算した。

実は、この定式化の原型はすでに 1980 年代に Stoltz と Zimmermann により提案されていたのだが [7, 42]、当時の計算機では現実的な系への適用が難しかった。そのような計算が可能になったのはつい最近のことである [43]。有効相互作用をイオン化率で特徴付け、これを自己無撞着に決める発想は、強相関電子系で用いられる守谷-川畑の SCR 理論 [44] や二粒子自己無撞着近似 [45] のそれに近い。

計算の結果得られたイオン化率を、密度（電子あるいは正孔の線密度）を横軸、温度を縦軸に

とった平面上に図示したのが図 8 である。イオン化率という新たな尺度を導入したことで、励起子 Mott クロスオーバーの全貌が可視化されていることが分かる。ここでは量子細線系で計算された励起子の Bohr 半径  $a_{1D}$  と束縛エネルギー  $E_{1D}$  を使って、密度と温度を無次元化している。相図の左上（低密度・高温）と右下（高密度・低温）にはイオン化率はほぼ 1 の領域があり、それらはそれぞれ古典的および量子的な電子正孔プラズマを表している。一方、イオン化率が非常に低い領域は、相図の左下（低温・低密度）の範囲に留まり、そこではほぼ純粋な励起子気体が実現している。また、イオン化率の等高線が低密度極限で Saha-Langmuir 方程式の結果に漸近すること（古典極限の結果が正しく再現されること）を確認できる。

上記の結果は 4 節と同様の考察により理解できる。ただし空間次元が 3 次元から 1 次元へ変わったので  $d = 1/n$  となることに注意しなければならない。量子統計性が効く領域では、相互作用の強さは  $r_s$  パラメーター  $r_s = d/a_{1D} = 1/na_{1D}$  で表され、密度を上げると相互作用効果は弱まる。一方、古典統計力学が適用できる領域では、相互作用の強さは不完全性パラメーター  $\Gamma = e^2/4\pi\epsilon_0 dk_B T = e^2 n/4\pi\epsilon_0 k_B T$  で表され、密度を上げると相互作用効果が強まる。従って、相互作用が最も強い領域は低密度かつ低温の領域にあり、そこから  $n\lambda_T = 1$  で表される古典-量子クロスオーバーの先に沿って相互作用が強い領域が伸びていくはずである。実際に、固定された温度でイオン化率が最低となる点（相互作用が最も強い点）を相図上で結ぶと、この線は低温を除いて

$$n\lambda_T \sim 0.2 \tag{80}$$

という条件で良く近似できる。

既に 6.4 節で指摘したように、低次元電子正孔系では励起子の不安定化を考える際に、遮蔽よりも Pauli ブロッキング効果が重要であり、Mott 密度はプラズマ利得開始密度に一致する。さらにプラズマ利得開始密度は、三次元電子正孔系に対し

て式 (72) を導いたのと同様の考察により、

$$n_{\text{gain}}\lambda_T = n_{\text{Mott}}\lambda_T \sim 2(M/m)^{1/4} I_{-1/2}(0) \\ \sim 1.21 \times (M/m)^{1/4} \quad (81)$$

と評価できる. 実際にこの条件を相図に書き込むと (鎖線), これが  $\alpha = 1$  の線に隣接しながら, ほぼ平行に走り,  $n_{\text{gain}}$  が Mott 密度としての意味を持つことを確認できる.

低温でイオン化率が小さい領域では, 励起子形成による遮蔽効果の抑制により励起子がより安定化する傾向があり, 密度を上げてイオン化率がすぐには上がらずギリギリまで「粘る」. その結果, 上述のイオン化率の急激な上昇がより狭い密度の範囲内で起こり (変化がより急激になり), 最終的にばつ印で示した点において不連続な跳びを示して純粋な Mott 転移となる.

共存相を伴う一次相転移の可能性も示唆されている. 実際, 低温領域にある灰色の領域の境界では等温圧縮率が発散しており, (少なくとも) その内部では, 空間的に一様な熱力学状態が不安定である. この計算では励起子分子相関 (4 体相関) が無視されているため, こうした一次相転移の可能性に関してはまだ検討の余地があるが, 我々の手法が, 励起子 Mott クロスオーバーと, 二種類の一次相転移の全てを同一の枠組みの中で扱っていることは特筆すべき点である.

なお (少なくとも計算を行ったパラメータの範囲内では) 対凝縮は起こらないという結果が得られた. これは低次元性によって量子ゆらぎが増大し, 対凝縮が抑制されたためだと考えられる. 短距離相互作用する 1 次元系および 2 次元系では, Mermin-Wagner の定理 [46] により, 対凝縮が起こらないことが保証されている. 電子正孔系では長距離 Coulomb 相互作用があるので, この定理を直接適用することはできないが, 少なくとも高密度極限では遮蔽により有効相互作用が短距離化されるため対凝縮は起こらない. 一方, 理想的な 1 次元および 2 次元ボーズ気体は Bose-Einstein 凝縮しないので, 低密度極限でも対凝縮はない. 結局, BEC-BCS クロスオーバーを信じる限り, 擬 1

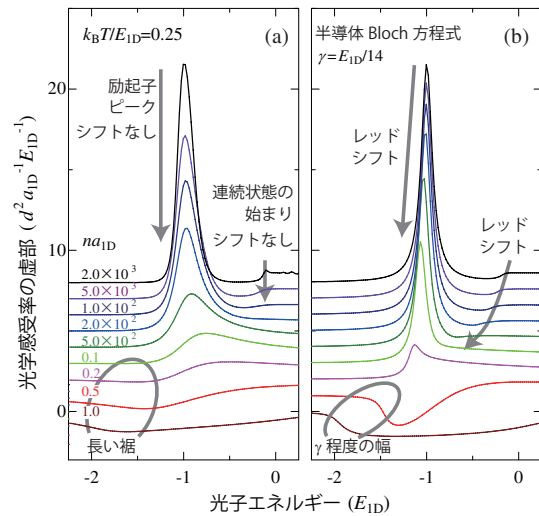


図 9 温度  $k_B T = 0.25 E_{ID}$  におけるバンド間光吸収・利得スペクトル (単位長さあたりのバンド間光学感受率の虚部). (a) 遮閉された自己無撞着 T 行列近似による結果. (b) 半導体 Bloch 方程式による結果. 後者にのみ  $\gamma = E_{ID}/14 = 1 \text{ meV}$  の半値幅を持つ Lorentz 分布を畳み込んである. 光子エネルギーは裸のバンドギャップを原点に, 一次元励起子の束縛エネルギー  $E_{ID} = 14 \text{ meV}$  を単位にして測る.  $d$  は双極子モーメントの行列要素の絶対値.

次元および 2 次元電子正孔系では全密度領域で有限温度の対凝縮は起こらないと予想される (ただし二次元の場合は, Berezinskii-Kosterlitz-Thouless 転移は起きて良い). 我々の結果はこの予想を裏付けるものである.

## 10 擬一次元電子正孔系のバンド間光学応答

古くから, 擬一次元電子正孔系は低閾値, 高微分利得のレーザーデバイスの候補として期待されてきた [47, 48]. 一次元系ではバンド端での状態密度が発散し, プラズマ利得の低エネルギー端における増強につながると考えられていたからである. しかし, これはあくまで相互作用を無視した場合の話 [49, 50] であって, 相互作用効果を考慮した場合には, 一次元性がかえって不利な材料になりうる. 実際, 一般に低次元電子正孔系では, 閉じ込め効果と遮蔽効果の抑制によって励起子が

著しく安定化するので [51, 52], プラズマ利得の機構に不利に働く可能性がある。また, 一次元ではたとえ低温かつ Fermi 準位近傍であってもキャリア間散乱時間が短くなり (非 Fermi 液体の特性), 利得スペクトルの線幅が著しく増大し, 光学利得スペクトルのピークの高さが抑えられる恐れがある。こうした理由から, 擬一次元電子正孔系における相互作用効果については, 実験的にも理論的にも深い関心が寄せられている。そこで, 前節の計算で得られた電子正孔間 T 行列と, 電子と正孔の一粒粒子グリーン関数から, 周波数  $\omega$  の光を吸収・放出するバンド間遷移に対する感受率  $\chi(\omega)$  を計算した。その虚部は光吸収利得スペクトルを与える。

まず, 擬一次元電子正孔系の光吸収利得スペクトルについての先行研究について簡単に触れておこう。図 9(b) に, 半導体 Bloch 方程式で計算された光吸収利得スペクトル [53, 54] を示した。この方法でも, 電子正孔密度を上げていくと Mott 密度近傍で励起子ピークが消失し, プラズマ利得開始密度を超えたところから光学利得が成長する様子は記述できている。しかし, 以下の三点において, 実験での観測結果 [40, 41, 55] を再現できていない。

- (1) 励起子ピークが電子正孔密度の上昇とともに低エネルギー側へシフトしている。実験では励起子ピークの位置は Mott 密度ぎりぎりまでほとんど動かない。
- (2) 連続準位への遷移が始まるエネルギー端, 即ち, 繰り込まれたバンドギャップが, 非常に低い電子正孔密度から大きく低エネルギー側へシフトしている。実験で観測されるエネルギー端は, 低電子正孔密度ではほとんど動かず, 電子正孔密度の上昇と共に線幅の増大によりスペクトルからは読み取れなくなる。
- (3) キャリア間散乱によってつく線幅が完全に無視されている。現象論的に半値幅  $\gamma$  の Lorentz 分布をたたみ込んでごまかすのだが, そのつけが高密度領域の光学利得スペクトル

に顕著に現れる。実際, 実験で観測される, 光学利得スペクトルの長く低エネルギー側に伸びた裾を再現できない。

特にキャリア間散乱効果の無視は大きな問題である。既述のように, これが一次元系の重要な特徴の一つであるからである。Wang と Das Sarma は Schmitt-Rink らの手法を用いて問題の打開を図った [56]。この方法では, 電子と正孔の自己エネルギーのエネルギー依存性, つまりキャリア間散乱による線幅の効果が考慮される。彼らの計算は, 不動の励起子ピークを再現し (1) の問題点を解決しているが, (2) の問題は解決できておらず, (3) については, キャリア間散乱が異常に増大しすぎて, 非常に高い電子正孔密度でも光学利得が現れないという非物理的な結果になっている。その原因は T 行列を求める際に二粒子 Green 関数の周波数依存性を近似的に扱った [57] ためと考えられる。まさに痛し痒しの状況である。

図 9(a) に示すように, 我々の計算は上の全ての問題を一気に解決する。即ち (1) 不動の励起子ピーク, (2) 低電子正孔密度におけるバンドギャップ繰り込みの抑制, (3) スペクトルの長い低エネルギー側への裾の三点をうまく再現している。スペクトルの線幅が若干大きく見積られる傾向にあるが, 最新の実験データとの定量的な比較にも十分耐える。実験データのあらゆる側面を, 人工的なフィッティングパラメーターなしに再現しているという事実は, 我々の計算手法の正当性を示していると言って良いだろう。ちなみに, 低密度電子正孔密度において, 励起子ピークの位置と繰り込まれたバンドギャップの両者がほとんどシフトしないという結果は, 我々が以前に開発した, 励起子気体描像を出発点とする自己無撞着理論の結果とも合致する [58]。

## 11 おわりに

以上駆け足で, 電子正孔系の理論研究の半世紀に渡る歴史を振り返り, 我々の最新の研究のハイライトを紹介した。テラヘルツ光を用いて励起子

の内部遷移を観測することにより、イオン化率を直接観測することが可能になってきたこと [59] などを見ると、イオン化率を考えることは今後ますます重要になるだろう。一次相転移の議論については、励起子分子相関 [60] が入っていないなど、我々の手法にはまだ荒削りな部分が多く、今後の改善が必要である。実験的な証拠もないが、最近の光ルミネッセンススペクトルで観測された 2 ピーク構造 [40] が、相分離の前駆現象である可能性がある。こうした相転移を本当に実験で観測するには、電子正孔対の対消滅の寿命を相当長くしなければならぬが、高品位なタイプ II 型の半導体ヘテロ構造を使えば、この問題もクリアされ、近い将来に実験的研究が大きく前進することが見込まれる。

電子正孔系は古い研究テーマではあるが、現在、試料の質の向上、新たな光学手法（特にテラヘルツ光）の開発等により、実験的研究が大きく進展しつつある。理論的にも、新たな手法の開発、数値計算機の性能の向上など土壌が整ってきており、研究を推進する新たな好機が訪れていると言えるだろう。そこで得られる知見は物理学の他の分野にも大きなインパクトを与えるものとなる。

### 参考文献

- [1] R. Redmer, B. Holst, and F. Hensel, eds., *Metal-to-Nonmetal Transitions* (Springer, Berlin, 2010).
- [2] M. N. Saha, Proc. Roy. Soc. A **99**, 135 (1921).
- [3] K. H. Kingdon and I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 148 (1923).
- [4] A. I. Larkin, ZhETF, **38**, 1896 (1960) [Sov. Phys. JETP **11**, 1363 (1960)].
- [5] N. F. Mott, Phil. Mag. **6**, 287 (1961).
- [6] R. Zimmermann, K. Kilimann, W. D. Kraeft, D. Kremp, and G. Röpke, phys. stat. sol.(b) **90**, 175 (1978).
- [7] R. Zimmermann, *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors (TEUBNER-TEXTE zur Physik Band 18)* (Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1988).
- [8] S. Schmitt-Rink, J. Löwenau, and H. Haug, Z. Phys. B **47**, 13 (1982).
- [9] J. P. Löwenau, S. Schmitt-Rink and H. Haug, Phys. Rev. Lett. **49**, 1511 (1982).
- [10] H. Haug, and S. Schmitt-Rink, Prog. Quant. Electr., **9**, 3 (1984).
- [11] M. Lindberg and S. W. Koch, Phys. Rev. B **38**, 3342 (1988).
- [12] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, 5th ed. (World Scientific, Singapore, 2009).
- [13] D. Kremp, M. Schlanges and W.-D. Kraeft, *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas* (Springer, Berlin, 2005).
- [14] F. J. Rogers, H. C. Graboske, Jr. and D. J. Harmood, Phys. Rev. A **1**, 1577 (1970).
- [15]  $\ell_{DH}$  と  $\ell_{TF}$  のどちらが良い近似になるかの境は、Fermi 縮退がはじまるプラズマ利得開始密度 (6.4 節参照) の近くにある。Mott 密度はこの密度よりも低いので、ここでは  $\ell \sim \ell_{DH}$  とするのが良い。
- [16] T. Yoshioka and K. Asano, Phys. Rev. B **86**, 115314 (2012).
- [17] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory)*, 3rd ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1958), Sec. 45, Problems 1 and 2.
- [18] L. V. Keldish, Proc. IX ICPS (Moscow, 1968) p. 1303.
- [19] W. F. Brinkman and T. M. Rice, Phys. Rev. B **7**, 1508 (1973).
- [20] M. Combescot and P. Nozières, J. Phys. C **5**, 2369 (1972).
- [21] J. C. Hensel, T. G. Phillips, and G. A. Thomas, Solid State Physics **32**, 88 (1977).
- [22] R. N. Silver, Phys. Rev. B **8**, 2403 (1973).
- [23] G. Mahler, Phys. Rev. B **11**, 4050 (1975).
- [24] H. Haug, Z. Phys. B **24**, 351 (1976).
- [25] D. W. Snoke and J. D. Crawford, Phys. Rev. E **52**, 5796 (1995).
- [26] S. A. Moskalenko and D. W. Snoke, *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons* (Cambridge University Press, U.K., 2000).
- [27] L. V. Keldish and A. N. Kozlov, Zh. Eksp. Teor. Pis'ma **5**, 238 (1967); Zh. Eksp. Teor. Fiz. **54**, 978 (1968). [Sov. Phys. JETP **27**, 521 (1968).]
- [28] J. des Cloizeaux, J. Phys. Chem. Solids **26**, 259 (1965).
- [29] L. V. Keldish and Yu. V. Kopaev, Fiz. Tverd. Tela **6**, 2791(1964). [Sov. Phys. Solid State **6**, 2219 (1965).]
- [30] D. M. Eagles, Phys. Rev. **186**, 456 (1969).
- [31] C. Comte and P. Nozières, J. Physique **43** 1069 (1982); *ibid* **43** 1083 (1982).
- [32] A. J. Leggett, J. Physique, Colloq. C **7**, 19 (1980).

- [33] P. Nozières and S. Schmitt-Rink, *Low. Temp. Phys.*, **59**, 195 (1985).
- [34] C. A. R. Sá de Melo, M. Randeria, and J. R. Engelbrecht, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3202 (1993).
- [35] L. V. Butov, A. C. Gossard, and D. S. Chemla, *Nature* **418**, 751 (2002).
- [36] S. Yang, A. Hammack, M. M. Fogler, L. V. Butov, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187402 (2006).
- [37] K. Yoshioka, E. Chae, and M. Kuwata-Gonokami, *Nat. Commun.* **2**, 328 (2011).
- [38] T. Yoshioka and K. Asano, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 256403 (2011).
- [39] A. George, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
- [40] Y. Hayamizu, M. Yoshita, Y. Takahashi, H. Akiyama, C. Z. Ning, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 167403 (2007).
- [41] M. Yoshita, M. Okano, P. Huai, H. Akiyama, L. N. Pfeiffer, K. W. West, K. Kamide, K. Asano, and T. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn* **80**, 114716 (2011).
- [42] R. Zimmermann and H. Stoltz, *Phys. Stat. Sol. B* **131**, 151 (1985); H. Stoltz and R. Zimmermann, *ibid*, **94**, 135 (1979).
- [43] N. H. Kwong, G. Rupper, and R. Binder, *Phys. Rev. B* **79**, 155205 (2009).
- [44] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn* **34** 639 (1973); *ibid* **35** 669 (1973).
- [45] Y. M. Vil'k and A.-M. S. Tremblay, *J. Phys. I France* **7**, 1309 (1997).
- [46] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966); *ibid* **17**, 1307 (1966).
- [47] E. Kapon, D. M. Hwang, and R. Bhat, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 430 (1989).
- [48] W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, M. M. Dignam, A. Pinczuk, K. W. West, S. L. McCall, and R. Hull, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4071 (1993).
- [49] Y. Arakawa and H. Sakaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939 (1982).
- [50] M. Asada, Y. Miyamoto, and Y. Suematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L95 (1985).
- [51] R. Loudon, *Am. J. Phys.* **27**, 649 (1959).
- [52] T. Ogawa and T. Takagahara, *Phys. Rev. B* **43**, 14325 (1991).
- [53] S. Benner and H. Haug, *Europhys. Lett.* **16**, 579 (1991).
- [54] P. Huai, H. Akiyama, Y. Tomio, and T. Ogawa, *Jpn. J. App. Phys.* **46**, L1071 (2007).
- [55] R. Ambigapathy, I. Bar-Joseph, D. Y. Oberli, S. Haacke, M. J. Brasil, F. Reinhardt, E. Kapon, and B. Deveaud, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3579 (1997).
- [56] D. W. Wang and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **64**, 195313 (2001).
- [57] K. Shindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 278 (1970).
- [58] T. Hanamiya, K. Asano and T. Ogawa, *Physica E* **40**, 1401 (2008).
- [59] 例えば, T. Suzuki and R. Shimano, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 046402 (2012).
- [60] K. Asano and T. Ogawa, *J. Lumin.* **112**, 200 (2005).