

Title	フェムト秒時間領域におけるコヒーレントフォノンの発生と制御
Author(s)	長谷, 宗明
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3151062">https://doi.org/10.11501/3151062</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

フェムト秒時間領域における  
コヒーレントフォノンの発生と制御

Generation and Control of Coherent Phonons in  
the Femtosecond Time Domain

1998 年

長谷 宗明  
Muneaki Hase

## 目次

諸論	1
第1章 超短光パルスによるコヒーレントフォノンの発生	
1.1 緒言	6
1.2 超短光パルスと物質の相互作用	7
1.3 超短光パルスによるコヒーレントフォノンの発生	10
1.3.1 Displacive Excitation Model	10
1.3.2 ISRS (Impulsive Stimulated Raman Scattering)	13
1.3.3 Ultrafast Screening of Space-Charge Field	16
1.4 コヒーレントフォノンの量子論	20
1.5 コヒーレントフォノンの検出原理と解析	25
1.5.1 反射率変化を介したコヒーレントフォノン観測の原理	25
1.5.2 時間分割フーリエ変換による時間分解スペクトル	28
1.5.3 周波数領域測定 (ラマン散乱) と時間領域測定の対比	29
1.6 結言	31
第2章 半導体・半金属における超高速ダイナミクス	
2.1 緒言	33
2.2 光励起によるキャリアーの生成	33
2.3 励起電子の緩和過程	34
2.4 励起電子によるインコヒーレントフォノン生成	36
2.5 光学フォノンの緩和過程	37
2.6 結言	38
第3章 フェムト秒時間分解フォノンスペクトロスコピー	
3.1 緒言	40
3.2 フェムト秒パルスレーザー	40
3.3 第二高調波発生 (SHG) を利用したパルス幅の測定	45
3.4 試料作成	49
3.5 フェムト秒時間分解反射率測定 of 原理	49
3.6 時間分解 Electro-Optic (E-O) サンプリング測定 of 原理	53
3.7 空間光変調素子を用いたパルス列の発生原理	55
3.8 結言	59
第4章 半金属におけるコヒーレントフォノンの測定	
4.1 緒言	60
4.2 Bi におけるコヒーレントフォノン	61

4.2.1	Biの物理的性質	61
4.2.2	コヒーレントフォノンの温度依存性（ラマン測定との比較）	63
4.2.3	コヒーレントフォノンの初期位相の測定	70
4.2.4	コヒーレントフォノンの励起光強度依存性	71
4.3	Sbにおけるコヒーレントフォノン	74
4.4	Bi-Sb混晶におけるコヒーレントフォノン	78
4.4.1	Bi-Sb混晶の物理的性質	78
4.4.2	Bi-Sb混晶のコヒーレントフォノン測定	79
4.5	結言	84
第5章	半導体におけるコヒーレントフォノンの測定	
5.1	緒言	86
5.2	GaAsの物理的性質	86
5.3	LOフォノン-プラズモン結合モード	88
5.4	GaAsにおけるコヒーレントフォノン	92
5.4.1	半絶縁性（S. I.）GaAsにおける結果	92
5.4.2	n型GaAs ( $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )における結果	94
5.4.3	n型GaAs ( $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )における結果	97
5.5	時間分割フーリエ変換による解析	99
5.6	結言	102
第6章	ダブルパルスを用いたコヒーレントフォノンの制御	
6.1	緒言	104
6.2	ダブルパルスを用いたコヒーレントフォノンの干渉	104
6.3	コヒーレントフォノンの振幅・位相の制御	108
6.4	結言	111
第7章	テラヘルツパルス列を用いたコヒーレントフォノンの制御	
7.1	緒言	112
7.2	空間光変調素子を用いたTHzパルス列の発生	112
7.3	Bi-Sb混晶におけるコヒーレントフォノンの選択励起	115
7.4	結言	118
第8章	総括	119
	謝辞	122
	発表論文リスト	124

## 緒論

## I 研究の背景

これまで固体のフォノンの研究は、ラマン散乱分光や赤外分光など、いわゆる周波数領域の測定によってなされてきた[1]。この周波数領域測定で生成されるフォノンには、位相と波数ベクトルが乱雑なインコヒーレントフォノンである。インコヒーレントフォノンの緩和過程については多くの研究がなされ、非調和項を介したエネルギー緩和が支配的であることが明らかになってきた。近年では、分光器とその周辺の機器の性能向上のおかげで、そのスペクトル分解能はかなり高いものとなっている。例えば波長514.5nmのアルゴンレーザー線を光源とし、焦点距離0.85mのダブルモノクロメーターでラマン散乱光を分光し、マルチチャンネル検出器である液体窒素冷却のCCDカメラを使用した場合、分光器のスリット幅50  $\mu$ mに対して約0.6 $\text{cm}^{-1}$ の分解能が得られる。

一方、ラマン散乱の時間分解測定は、主に時間分解CARS (Coherent Anti-stokes Raman Scattering) を用いて行なわれてきた[2]。しかし、レーザーパルスの時間幅 $\Delta t$  (sec) とバンド幅 $\Delta \nu$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) の間には、 $\Delta t \cdot \Delta \nu = 0.441$  (ガウス型パルスの場合) という不確定性関係がある為、周波数分解能を上げる為に $\Delta \nu$ を小さくすると、 $\Delta t$ は逆に大きくなる。例えば、1 $\text{cm}^{-1}$ の分解能を得るには、パルスの時間幅 $\Delta t$ は約14.7ピコ秒にしなければいけない。この制約からラマン散乱や赤外スペクトルの時間分解測定は、ピコ秒の時間分解が最高であった。それに加えて、格子振動や分子振動のダイナミクスを研究するという観点からは、周波数領域のスペクトルの時間変化を観察するのは間接的であった。

これまで、半導体や分子性結晶、あるいは溶液における電子励起状態のダイナミクスの研究には、時間分解ルミネッセンス測定[3,4]、時間分解光カー効果測定[5~7]、時間分解過渡吸収スペクトル測定等が主に用いられてきた[8]。このように物理、化学分野においては、光パルス励起による時間分解分光法が物質中での高速現象の解明に大きな役割を果たしている。時間分解測定では分解能は、使用する光のパルス幅によって決まる。図(a)には、光パルスの短パルス化の歴史を示した[9]。横軸は西暦年であり、縦軸は測定可能な時間領域つまり、光パルス幅である。1960年にレーザーが発振するまでは、キセノンランプに代表されるフラッシュランプが主流であったが、レーザー発振以来、その時間分解能はピコ秒 (1 ps =  $10^{-12}$ 秒) に到達し、すぐにフェムト秒 (1 fs =  $10^{-15}$ 秒) までたどり着いた。右上の挿入図には1965年~1985年の部分を拡大してあるが、固体レーザーや色素レーザーを用いた技術の発展によって、3桁近くもパルス幅が短くなった様子が分かる。1997年の時点の最短

## 緒論

パルス幅は、固体レーザーのチタン・サファイアレーザーによるもので、5fsである[10]。また、現在では10~100フェムト秒程度の市販の超短パルスレーザーが、簡単に扱える時代になった。中でもモードロック・チタン・サファイアレーザーの安定性は非常に高く、現時点ではフェムト秒パルスレーザーの主流である。このように近年の超短パルスレーザーの発展には目覚ましいものがあり、それに応じて物理測定技術の方も急激に変化しつつある。

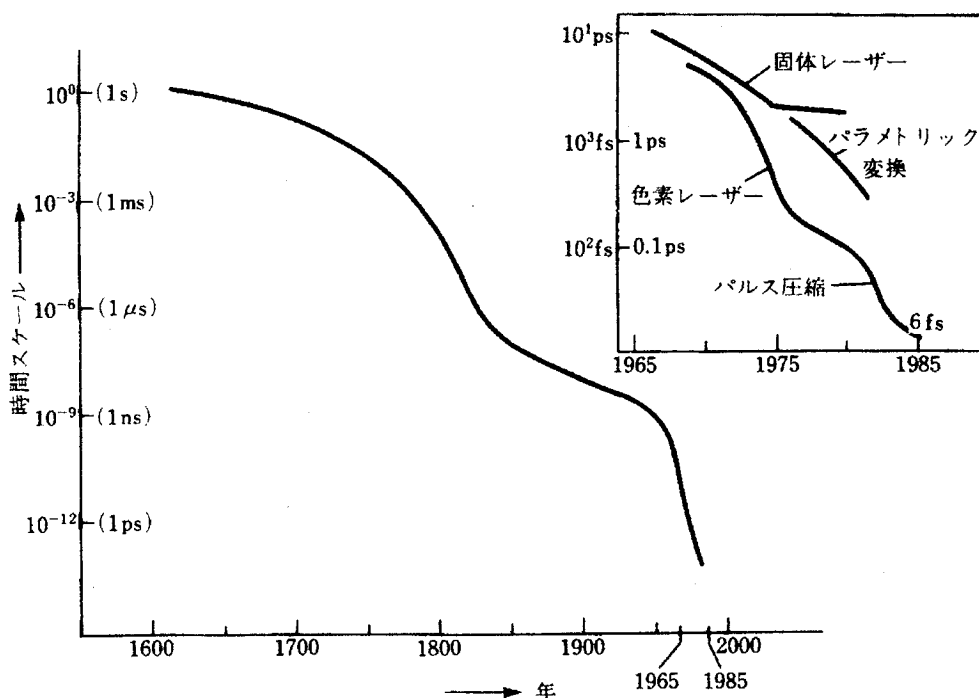


図 (a). 実験で現象が測定された時間スケールの過去4世紀にわたる傾向[9]

以上のような状況の中で、フェムト秒レーザーパルスの照射によってコヒーレントフォノンを発生できることが最近分かり、フェムト秒レーザーを用いた新しい振動分光法として、時間領域分光法が考案された[11]。コヒーレントフォノンは、位相の揃った原子の集団振動であり、従来のラマン散乱分光法で観測していたような位相の不揃いなインコヒーレントフォノンとは性質の異なったものであると考えられ、コヒーレントフォノンの性質（振幅、位相、減衰時間）を明らかにすることが重要な課題になってきた。これまで測定されているコヒーレント振動の観測例は、液体における分子振動[12]、フラーレンの  $C_{60}$  結晶における光学フォノン[13]、半導体の GaAs 結晶またはその超格子における縦光学 (LO) フォノンや音響フォノン[14~16]、誘電体におけるポラリトン[17]、半金属における光学フォノン[18~20]、高温超伝導体  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  における光学フォノン[21] など多岐に渡り、コヒーレントフォノン

## 緒論

の発生メカニズムについても、対象とする物質に対応して様々な理論が考えられている。

コヒーレントフォノン信号はいわゆるポンプ-プローブ法によって、反射率、透過率、光カー効果等の時間変化を測定することにより、直接時間波形として観測される。この手法は、言い換えると超高速の光オシロスコープと言える。得られた時間波形は、フーリエ変換することにより周波数領域のスペクトルに変換されるので、そのピーク周波数から振動モードの同定ができる。また格子振動や分子振動の減衰時間を正確に求めることができる。コヒーレントに格子振動や分子振動を励起し、観測するためには、レーザーのパルス幅がその振動周期よりも十分短くなくてはならない。よって高振動数のフォノンを観測する為にはより短いパルス幅のレーザーが必要になってくる。これまでのところ、最高の振動数のものでは、6フェムト秒の光パルスを使って、 $2000\text{ cm}^{-1}$ 以上までの分子振動を時間領域で観測した例が報告されている[22]。

## II 本研究の目的

本研究では、フェムト秒レーザーを用いて、主に半金属・半導体中でコヒーレントフォノンを発生・検出し、コヒーレントフォノンの性質とそのダイナミクスを調べた。まずコヒーレントフォノン計測技術の確立を目指して測定システムを構築し、パルス幅の短縮化やSN比の向上を図った。本研究では、試作したシステムを用いたコヒーレントフォノンの測定から、コヒーレントフォノンの性質を解明することを第一の目的とした。また、コヒーレントフォノンは位相の揃った原子の集団振動であるから、それらの振動周期に丁度合った励起パルスの列を作ることができれば、原子の集団振動を時間領域で制御することができる可能性を秘めている。これを第二の目的として、THz ( $10^{12}$  Hz) の繰り返しのパルス列を作り、その繰り返し周期をある一つのモードに合わせ、コヒーレントフォノンの振幅制御や、選択的な励起を試みた。

## III 論文の構成

本論文は8章より構成されている。以下に本論文の構成と内容を記す。

第1章では、超短光パルスによって誘起される光学的・物理的現象、及びコヒーレントフォノンの発生メカニズムについて概説する。また、コヒーレントフォノンの量子論、コヒーレントフォノンの観測原理についても述べる。

第2章では、半金属・半導体における電子系及び格子系の超高速ダイナミクスについ

## 緒論

て簡潔に述べる。

第3章では、超短光パルス（フェムト秒パルス）の発生技術と、それを用いた時間分解スペクトロスコピーの原理と測定技術について述べる。コヒーレントフォノン測定に必要な基本技術は、非線形光学効果である第二高調波発生（SHG）を用いたパルス幅の測定法、反射型のポンプ-プローブ分光法、パルス列の発生技術である。

第4章では、半金属（Bi, Sb, 及び Bi-Sb 混晶）中に観測されるコヒーレントフォノンの振幅の励起光強度依存性、及び位相の精密測定について実験結果を示す。また同一試料についてのラマン測定と時間領域分光測定の結果の比較から、コヒーレントフォノンの緩和過程について議論する。

第5章では、半導体（GaAs）におけるコヒーレントLOフォノン-プラズモン結合モードのダイナミクスについて述べる。本研究では、コヒーレント振動の時間変化を時間分割フーリエ解析によって調べ、結合モードの減衰時間を求め、光励起された電子の緩和過程との関係を考察する。

第6章では、コヒーレントフォノンの時間領域における可干渉性をダブルパルス励起によって調べる。種々の時間間隔を持つダブルパルスによって、二組のコヒーレントフォノンを発生させると、干渉が実験的に調べられる。得られた実験結果は、コヒーレントフォノンが複数の光パルス列で制御できることを示唆している。

第7章では、ダブルパルスの延長として5個まで増やしたパルス列を用いて、フォノンの振幅制御と特定フォノンの選択励起を試みた結果について述べる。

第8章では、本論文を総括すると共に、今後の課題について触れる。



参考文献

- [1] 三石明善, 中島信一 : 固体のラマン散乱, 日本物理学会誌 **27** (1972) 815-830.
- [2] F. Valleé and F. Bogani : Phys. Rev. B **43** (1991) 12049-12051.
- [3] J. R. Taylor, M. C. Adams, and W. Sibbett : J. Photochemistry **12** (1980) 127.
- [4] J. A. Kash and J. C. Tsang : in *Light Scattering in Solids VI*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1983), p. 423.
- [5] R. Righini : Science **262** (1993) 1386-1390.
- [6] I. Santa, P. Foggi, R. Righini, and J. H. Williams : J. Phys. Chem. **98** (1994) 7692.
- [7] M. J. Feldstein, P. Vöhringer, and N. F. Scherer : J. Opt. Soc. Am. B **12** (1995) 1500-1510.
- [8] T. Asahi, N. Tamai, T. Uchida, N. Shimo, and H. Masuhara : Chem. Phys. Lett. **234** (1995) 337-342.
- [9] J. Herrmann and B. Wilhelmi : *Lasers for Ultrashort Light Pulses* (Akademie-Verlag, Berlin, 1984).
- [10] A. Baltuska, Z. Wei, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma : Optics Letters **22** (1997) 102-104.
- [11] K. A. Nelson, R. J. Dwayne Miller, D. R. Lutz, and M. D. Fayer : J. Appl. Phys. **53** (1982) 1144-1149.
- [12] Yong-Xin Yan, E. B. Gamble, Jr. , and K. A. Nelson : J. Chem. Phys. **83** (1985) 5391-5399.
- [13] S. B. Hleischer, B. Pevner, D. J. Dougherty, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, E. P. Ippen, and A. F. Hebard : Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2734.
- [14] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz : Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 764.
- [15] T. Pfeifer, T. Dekorsy, W. Kütt, and H. Kurz : Appl. Phys. A **55** (1992) 482.
- [16] K. Mizoguchi, K. Matsutani, S. Nakashima, T. Dekorsy, H. Kurz, and M. Nakayama : Phys. Rev. B **55** (1997) 9336.
- [17] H. J. Bakker, S. Hunsche, and H. Kurz : Phys. Rev. B **69** (1992) 2823-2826.
- [18] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen : Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 1923.
- [19] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin : Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3661.
- [20] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo : Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2474.
- [21] I. I. Mazin, A. I. Liechtenstein, O. Jepsen, O. K. Andersen, and C. O. Rodriguez : Phys. Rev. B **49** (1994) 9210-9213.
- [22] H. L. Fragnito, J. -Y. Bigot, P. C. Becker, and C. V. Shank : Chem. Phys. Lett. **160** (1989) 101.

第1章 超短光パルスによるコヒーレントフォノンの発生

1.1 緒言

近年、フェムト秒 (fs) パルスレーザーが比較的簡単に扱えるようになった。フェムト秒パルスのように非常にパワーの尖塔値が高い光が物質中に照射されると、通常の弱励起光では起こらないような現象が起きる。例えば、強い電場によって非線形光学効果が現われる。また、結晶の格子振動周期より短いパルスで励起すれば、コヒーレントフォノンが生成される。

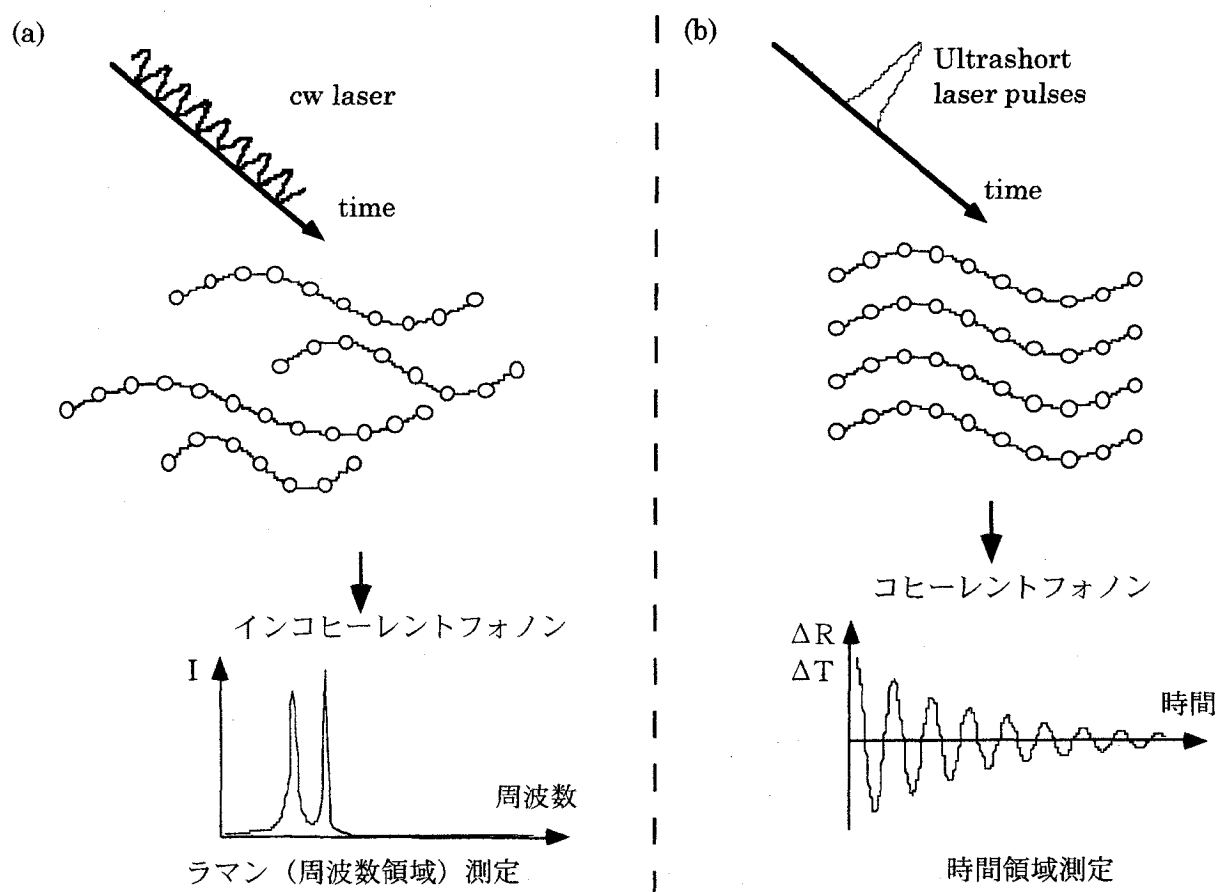


図1.1 周波数領域測定と時間領域測定の比較. (a) ラマン散乱測定によるインコヒーレントフォノンの観測. (b) 反射率 (透過率) 測定によるコヒーレントフォノンの観測

この位相が揃った原子の集団振動であるコヒーレントフォノンの特徴は、同じ波数ベクトルを持ち、同じ波長、同じ位相を持ったフォノンであるということである。これに対して図1.1(a)に示すように、ラマン散乱光として周波数領域で観測されるような熱的に励起さ

れたフォノンは、インコヒーレントで位相が乱雑で波長もバラバラである。一方、超短光パルスレーザーによって励起されたコヒーレントフォノンは、図 1.1(b) に示すように、ポンプ-プローブ法を用いて時間領域で観測される。ここでは、現在考えられているコヒーレントフォノンの発生メカニズムについて説明し、さらにコヒーレントフォノンの量子論について概説する。

## 1.2 超短光パルスと物質の相互作用

媒質の屈折率は一般に、媒質内の原子の配置や電子の分布に依存する。光照射すると、電荷（主に電子）は光電場によって振動し、入射電場に比例した電磁波を発生させる。この時、媒質中を伝搬する電場には位相のずれが生じ、媒質中の位相速度が真空中に比べて変化する。もし入射ビーム強度が小さくて光電場が原子の内部電場に比べて十分小さいときには、この位相のずれは入射光強度には依存しない。以上のような場合を、線形光学の領域という。

一方、光電場の強度が原子の内部電場の強度に近くなると、原子に束縛された電子の分布は、入射光電場により変化するようになり、媒質の屈折率は線形な光学応答の場合とは異なったものとなる。そうすると、境界面での電磁波の反射・屈折や、媒質中の電磁波の伝搬の様子は、入射光強度に依存することになる。これを非線形光学の領域という。非線形とよばれる理由は、媒質が光電場の振幅に対して非線形な応答を示すからである。超短光パルス（パルス幅  $\leq$  ピコ秒）の場合、1 パルス当りのレーザーパワーが非常に大きいので、超短光パルスレーザーが照射された媒質中では様々な非線形な応答が見られる。

光の電磁理論によると、媒質の光電場に対する応答は、一般に次式のように記述される [1-1].

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E(t) E(t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t) E(t) E(t) + \dots \quad (1-1)$$

ここで、 $P(t)$  は媒質に誘起される分極、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $E(t)$  は光電場、 $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)}$   $\dots$  は定数で、非線形感受率と呼ばれる。線形光学の領域では、一次の感受率  $\chi^{(1)}$  は屈折率  $n$  と

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} \quad (1-2)$$

なる関係で結ばれている。この時、高次の項は非常に小さく、第一項  $\epsilon_0 \chi^{(1)} E(t)$  により光学現象をよく説明することができる。二次の項は一次の項に対する補正として、

$$\Delta \chi^{(1)} = \chi^{(2)} E \quad (1-3)$$

のように見なすことができる。典型的な光学材料の  $\chi^{(1)}$  の値は、1 [esu] のオーダーである。海水面での太陽光と同程度の光強度では、光電場の大きさは、10 V/m のオーダーで、 $\Delta\chi^{(1)}$  は  $10^{-8}\sim 10^{-9}$  [esu] のオーダーとなる。

レーザーの強度が大きくなり、もはや高次の項が無視できなくなったとき、高次の感受率  $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  により特徴付けられる媒質の非線形光学応答は、多くの興味ある現象と応用を生み出す。以下の表に代表的な物理現象とそれに関与する非線形感受率をまとめた。

非線形感受率	物理現象	非線形感受率	物理現象
$\chi^{(2)}$	第二高調波発生	$\chi^{(3)}$	誘導ラマン散乱
$\chi^{(2)}$	和・差周波発生	$\chi^{(3)}$	光カー効果
$\chi^{(2)}$	光パラメトリック 増幅・発振	$\chi^{(3)}$	光誘起屈折率変化 (ポッケルス効果)
$\chi^{(3)}$	2光子吸収	$\chi^{(3)}$	自己収束 (Self-focusing)

表 1-1 物理現象とそれに関与する非線形感受率

表に挙げた中で本論文でも特に重要なのは、第二高調波発生、誘導ラマン散乱、光カー効果及び自己収束である。第二高調波発生、誘導ラマン散乱については次章以降に詳しく述べるので、ここでは光カー効果とそれに基づいた自己収束について説明しておく。式 (1-1) において三次の分極のみを取り出すと、

$$P^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E(t) E^*(t) E(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} I(t) E(t) \quad (1-4)$$

ただし、 $I \equiv |E|^2$  である。ここで、この三次の分極と一次の分極を組みあわせて、

$$\begin{aligned} P &= P^{(1)} + P^{(3)} \\ &= \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(3)} I) E \\ &= \chi_{eff} E \end{aligned} \quad (1-5)$$

ここで、 $\chi_{eff}$  は、光の強度に依存した実効感受率である。よって屈折率は、

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 + 4\pi\chi_{eff}} \quad (1-6)$$

であり、三次の感受率の寄与が一次に比べて相対的に小さいとすれば上式は展開できて、

$$\begin{aligned}
 n &\approx \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}} + \frac{1}{2} \frac{4\pi\chi^{(3)}I}{\sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}}} \\
 &= n_0 + 2\pi \frac{\chi^{(3)}}{n_0} I \\
 &= n_0 + n_2 I
 \end{aligned}
 \tag{1-7}$$

となる。ここで、 $n_0$ は物質固有の屈折率、 $n_2$ は非線形な屈折率成分であり、この式を見ると光の強度に比例した成分（比例定数が $n_2$ ）を持つことが分かる。このように、光の強度が強ければ強い程屈折率が変化する効果を光カー効果という。さらに、このような光の強度に依存した屈折率変化が起こると、自己収束という現象が起きる。今、レーザービームの空間的な強度分布を $I(r)$ で表すことにしよう。この時、屈折率は簡単に

$$n = n_0 + n_2 I(r) \tag{1-8}$$

と書ける。レーザービームの強度分布をガウシアン波形で表すと、そのスポットの中心付近では、ガウシアン波形が次の様に近似できる。

$$I(r) = I_0 e^{-\frac{r^2}{a^2}} \approx I_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \tag{1-9}$$

ここで $a$ はビーム径である。この式を(1-8)式に代入すると、

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \tag{1-10}$$

が得られる。これは、図1.2のように中心に行くに従い屈折率が大きいレンズとしての働きを示している。つまり、パルス光のようにピークパワーの大きいレーザービームは、自己の起こす光カー効果によって収束する。この現象を利用すれば、第3章で述べるように、外部から制御をかける必要のないモードロック動作によってパルス発生を行うことができる。

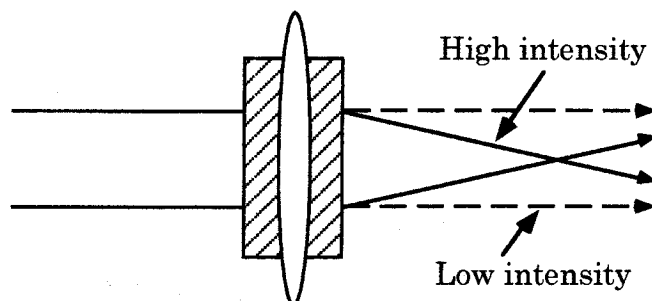


図1.2 自己収束 (Self-focusing)

### 1.3 超短光パルスによるコヒーレントフォノンの発生

超短光パルスは、これまで述べてきたようなマクロスコピックな様々な現象を起こすが、ミクロな立場で見ても、様々な現象を誘起する。ここでは、コヒーレントフォノン、即ち位相の揃った原子の集団振動発生の機構について述べていく。コヒーレントフォノンの発生機構は、大きく分けて3つ考えられており、これまで観測されている物質に対しては、ほぼうまく説明できる。以下にそれらを順に説明する。

#### 1.3.1 Displacive Excitation Model [1-2]

コヒーレントフォノンの発生メカニズムの中でも、古典論的に考えることのできるメカニズムである Displacive excitation of coherent phonons (DECP) 機構を紹介する。これは、分子性結晶あるいは色素溶液における、コヒーレントな分子振動の発生の説明に適しているが、無極性な半金属などの無機物質におけるコヒーレントな格子振動の発生の説明にも適用できると考えられる。ここでは、簡単のため1原子モデルで考えることにする[1-3]。

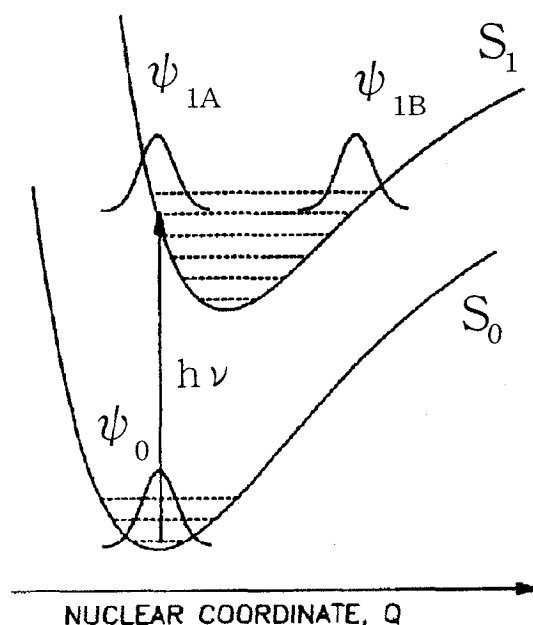


図 1.3 二準位原子系におけるエネルギーダイヤグラム

図 1.3 に 1 原子系における基底電子状態 ( $S_0$ ) と第一励起電子状態 ( $S_1$ ) のエネルギーダイヤグラムを示した。縦軸はエネルギー、横軸は原子核の相対的な位置を表している。また、つり鐘型の波束 ( $\psi_0, \psi_{1A}, \psi_{1B}$ ) は、原子核の存在確率を示している。このような系に

レーザーが照射され電子が励起されるとき、もしレーザーパルスの時間幅 (FWHM) が原子の振動周期よりも十分短ければ、原子核の変位はフランク・コンドンの原理に従う。すなわち、図 1.3 の矢印のように原子核の変位が起きることなく垂直に電子が励起される。その後原子核は、 $S_1$  のポテンシャル曲線に沿って、新しい平衡位置に向かって運動を始める。エネルギー保存則に従うと、原子核は新しい平衡位置を通り過ぎ、一番右端の等エネルギー位置まで移動する。このようにして、原子核は新しい平衡位置を中心にして振動を始めるのである。

これを分子系あるいは格子系に拡張しても基本的なところは同じであり、多原子系になるので、単位胞に含まれる原子数に応じて振動モードの数が多くなる。振動が励起された当初は、同じモード間ではお互いの位相が揃っているため、コヒーレントな振動と言える。ここで重要なのは、発生するコヒーレントな分子振動 (格子振動) の周期に比べて、励起光のパルス幅が短い場合に限られるということである。例えば、100 フェムト秒の振動周期のコヒーレントフォノンを発生させ検出する為には、少なくともパルス幅 50 フェムト秒以下のレーザーパルスを照射しなければならない。このような過程を経て発生するコヒーレントフォノンには、ラマン活性と赤外活性な振動モードの両方があると考えられる。実際、六方晶系に属し DECP 機構でコヒーレントフォノンが発生すると考えられている半導体の Te では、ポンプ-プローブ法を用いて全てのラマン活性なモードが得られ、さらに、その表面から発生する THz 電磁波の測定で、赤外活性な振動モードが見つまっている[1-4]。

以下の取扱いは、有限なパルス幅を持った励起光に対して、励起電子密度の変化と格子の変位を関係づけて記述された DECP 理論を示したものである[1-2]。まず、照射するレーザー光により、物質中に励起される励起電子密度  $n(t)$  のレート方程式を次のように書く。

$$\frac{dn(t)}{dt} = \rho P(t) - \beta n(t) \quad (1-11)$$

ここで、 $\rho$  は定数で、右辺の第一項は、光励起によって生成されるキャリアの生成レートであり、励起光のパワー密度  $P(t)$  に比例するものとする。また第二項は、基底状態への緩和レートを示す。 $\beta$  は緩和レートに関する定数である。DECP 機構で励起されるコヒーレントフォノンは、結晶の対称性を落とさない全対称 ( $A_{1g}$ ) モードすなわち”breathing mode”である。ここで  $A_{1g}$  モードが励起されるのは、基底状態の平衡位置から励起電子密度  $n(t)$  に比例した電子励起状態での新しい原子の平衡位置  $Q_0(t)$  に移っていくためと考える。即ち、

$$Q_0(t) = \kappa n(t) \quad (1-12)$$

であり,  $A_{ig}$ モードの一般座標  $Q(t)$  の運動方程式は,

$$\frac{d^2 Q(t)}{dt^2} = -\omega_0^2(Q(t) - Q_0(t)) - 2\gamma \frac{dQ(t)}{dt} \quad (1-13)$$

と書ける. ここで  $\kappa$  は比例定数,  $\omega_0$  は  $A_{ig}$ モードの角周波数,  $\gamma$  は減衰定数である. 本来, キャリアーの時間応答は,  $n(t) \propto e^{-\beta t}$  で表されるが, 励起パルスは有限の幅を持っているため, キャリアーの時間変化は,

$$n(t) = \rho E_p \int_0^{\infty} g(t - \tau) e^{-\beta \tau} d\tau \quad (1-14)$$

で表わされる. ここで,  $E_p$  は単位面積当りの励起光のエネルギー密度で,  $P(t)$  とは,  $P(t) = E_p \cdot g(t)$  なる関係がある. また,  $g(t)$  は, 励起パルスの規格化された波形を表し,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(t) dt = 1 \quad (1-15)$$

を満たす. これらを用いて (1-13) 式を  $Q(t)$  について解くと,

$$Q(t) = \frac{\omega_0^2 \kappa \rho E_p}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \int_0^{\infty} g(t - \tau) \left[ e^{-\beta \tau} - e^{-\gamma \tau} \left( \cos(\Omega \tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega \tau) \right) \right] d\tau \quad (1-16)$$

を得る. ここで, 周波数  $\Omega$  は,

$$\Omega \equiv \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad (1-17)$$

を満たす. また,

$$\beta' = \beta - \gamma \quad (1-18)$$

である.



1.3.2 ISRS (Impulsive Stimulated Raman Scattering) [1-5]

誘導ラマン散乱の中でも、特に励起光として超短パルスレーザーを用いたときの非線形光学過程のことをISRSと呼ぶ。図1.4には2種類のラマン過程を説明するためのエネルギー準位図を示した。通常のラマン散乱では、図1.4 (a) に示すように周波数 $\omega_1$ の入射光に対して、周波数が $\omega_1 - \omega_v$ のラマン散乱光（ストークス光）が放射される。そして、入射光強度がある一定のしきい値以下では、このラマン散乱過程は自然放出過程である。しかし、 $\omega_2 = \omega_1 - \omega_v$ の周波数の第二の入射光電場が存在し、それが一定の強度を越えると誘導放出の方が支配的になる。このように誘導的に $\omega_v$ の周波数の振動が励起される過程を、特に誘導ラマン散乱という。(図1.4 (b))

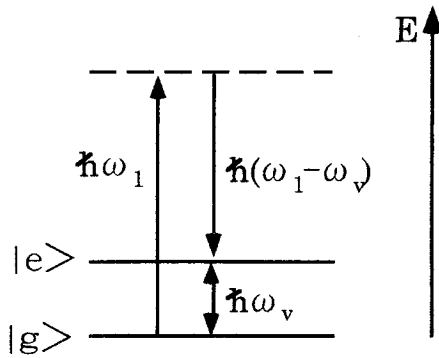


図 1.4 (a) ラマン散乱

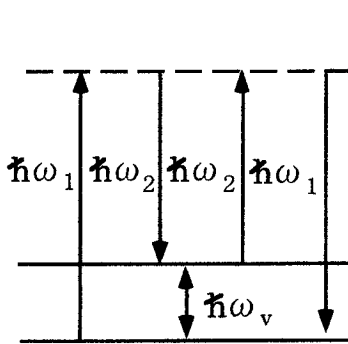


図 1.4 (b) パルス誘導ラマン散乱(ISRS)

フェムト秒パルスレーザーの場合、図 1.5 に示すようにそのバンド幅も広いので、上述の誘導ラマン散乱の条件を満たす二つの周波数成分 $\omega_1$ 、 $\omega_2$ が存在すると考えられる。

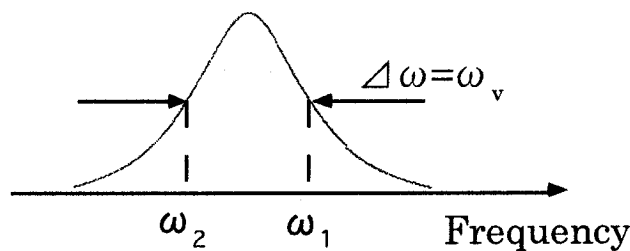


図 1.5 フェムト秒レーザーパルスのスペクトルと ISRS

この時、振動数の高いほうの光 ( $\omega_1$ ) の強度が減少し、振動数の低いほうの光 ( $\omega_2$ ) の強

度が増大し、同時にコヒーレントな光学フォノンが励起されるのである。このような ISRS 過程で励起可能なフォノンの周波数は、励起パルスのバンド幅が広ければ広い程高い。逆に言えば、励起パルスの時間幅が短い程、高い周波数の光学フォノンを励起できる。またこの過程は、ラマン過程なので特に電子励起を必要としない。従って励起レーザー光に対して透明な物質では、電子の実励起が起こらず、主に ISRS の機構でコヒーレントフォノンが発生すると考えられている。図 1.5 で示したように、パルスレーザーのスペクトル幅以内のエネルギーを持つ光学フォノンモードが励起される様子は次式のような半古典的な運動方程式で記述される[1-6].

$$\frac{d^2 Q_j(t)}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ_j(t)}{dt} + \omega_j^2 Q_j(t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial \alpha_{kl}}{\partial Q_j} \right) E_k E_l \quad (1-19)$$

ここで、 $Q_j$  は  $j$  番目の原子の変位、 $\gamma$  は格子振動の減衰定数、 $\omega_j$  は  $j$  番目の原子の振動数、 $m$  は原子の換算質量、 $\alpha_{kl}$  はラマンの感受率、 $E_k = E_k(\omega_1)$  及び  $E_l = E_l(\omega_2)$  は励起パルスの電場である。この方程式は  $\omega_j \geq \gamma$  の under damp の条件では解くことができ、

$$Q_j(t) = Q_0 \exp(-\gamma t) \sin(\omega_j t + \phi) \quad (1-20)$$

となる。ここで、 $Q_0$  は励起パルスの電場強度で決まる初期振幅である。

このパルス誘導ラマン散乱過程は、ただ一つの励起パルスで起こせるが、Nelson らは 2 つの励起パルスをお互い角度で交差させて試料に照射し、波数ベクトルの決まったコヒーレント音響フォノンを発生させた[1-6]。図 1.6 にそのダイアグラムを示す。ここでは、2 つの励起パルスの電場の干渉によって、物質中に過渡的な回折格子を作る。この回折格子は、電場の干渉縞の強度分布に対応した物質の屈折率変化によってできるものであり、周期構造の電場の強い所では、光カー効果や光吸収によって電子励起状態が生成するなど、さまざまな現象が起こっている。この周期的な屈折率変化は、弾性波即ち音響フォノンを発生させる。この時、音響フォノンの振動周期に比べて十分短い励起パルスを照射すれば、音響フォノンはコヒーレントな振動になる。

ISS PULSE SEQUENCE

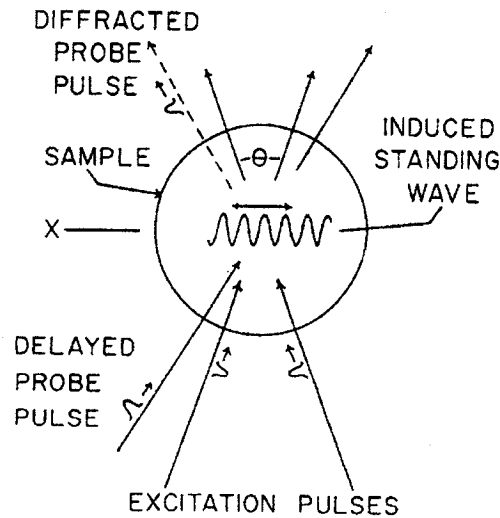


図 1.6 2パルスを用いた ISRS によるコヒーレントフォノンの発生[1-6]

また、2つの励起光の波数ベクトル ( $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ ) と弾性波の波数ベクトル  $\mathbf{k}_p$  の間には、位相整合条件として

$$\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \quad (1-21)$$

なる関係が成り立つので、発生する音響フォノンの波数ベクトルが一意的に決まる。

励起パルスからある時間遅延を与えて照射されたプローブパルスは、先に述べた過渡回折格子によって回折される。このプローブパルスの回折光は、発生した周期的屈折率変化を誘起している励起状態の緩和とともに減衰するが、この信号にコヒーレント音響フォノンによる振動項が重畳してくる。従って、プローブ光の回折光強度の時間変化を測定すれば、光カー効果や電子励起状態の緩和だけでなく、コヒーレント音響フォノンの緩和現象も観測できるわけである。

### 1.3.3 Ultrafast Screening of Space-Charge Field [1-7]

III-V族半導体のように極性のある物質においては、ISRS過程とは少し違った理論がある。これは、表面に空間電場が存在することを基に考えられたモデルである。ここでは、GaAsをモデルにしてLOフォノンがコヒーレントに励起される過程を説明する。まず、1.3.2節の(1-19)式の右辺で与えた外力 $F_j$ を次の式で置き換える。

$$F_j^{Q_j(t)} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) E_k E_l - \frac{e^*}{m \epsilon_{(\infty)} \epsilon_0} P_j^{NL}(t) \quad (1-22)$$

ここで、 $m$ は結晶格子の換算質量、 $e^*$ は有効格子電荷、 $\epsilon_{(\infty)}$ は高周波比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $E_k$ 、 $E_l$ はポンプ光に含まれる二つの電場成分である。 $j$ は媒質の表面に垂直な方向で、 $x=(100)$ 方向を示す。 $k$ 、 $l$ はそれぞれ $y=(010)$ と $z=(001)$ の方向を示す。1.3.2節で述べたラマン過程による成分(第一項)に加えて、極性を持つことによる付加的な成分として非線形分極 $P_j^{NL}$ の寄与(第二項)も含んでいる。よって、式(1-20)は次のように書き直される。

$$\frac{d^2 Q_j(t)}{dt^2} + 2\gamma \frac{dQ_j(t)}{dt} + \omega_j^2 Q_j(t) = \frac{1}{2m} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_V} \right) E_k E_l - \frac{e^*}{m \epsilon_{(\infty)} \epsilon_0} P_j^{NL}(t) \quad (1-23)$$

ここで、非線形分極 $P^{NL}$ は次のように表わされる[1-7]。

$$P_j^{NL}(t) = \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \chi_{jklm}^{(3)} E_k E_l E_m + \int_{-\infty}^t J_j(t') dt' \quad (1-24)$$

ここで、 $\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ は二次及び三次の非線形感受率である。また $J_j(t)$ は、自由電子の運動つまり伝導電流に伴なって発生する分極電流の成分であり、Maxwellの方程式のうちAmpere-Maxwellの法則から導かれる。この分極電流の原因は、後で述べるように表面空間電場において、光励起されたキャリアーのドリフト運動によるものである。この理論では、二次と三次の非線形感受率は考慮にいれず、キャリアーによる過渡的な電流がおもに非線形分極に起因するものとしている。このような電流項が非線形分極に寄与すると考えたとき、(1-23)式の運動方程式は簡単には解けない。また、実際に振動系に有効的にかかる外力が、(1-23)式の右辺の第一項か第二項か決めることは難しいが、以下では第二項(電流項)に

のみ着目して話を進める。

この超高速の電流によるコヒーレント LO フォノンの発生は、次のように理解できる。  
 n 型の極性半導体では、表面電荷層の電場によって図 1.7 (a) のように伝導帯と価電子帯は表面で曲げられている。

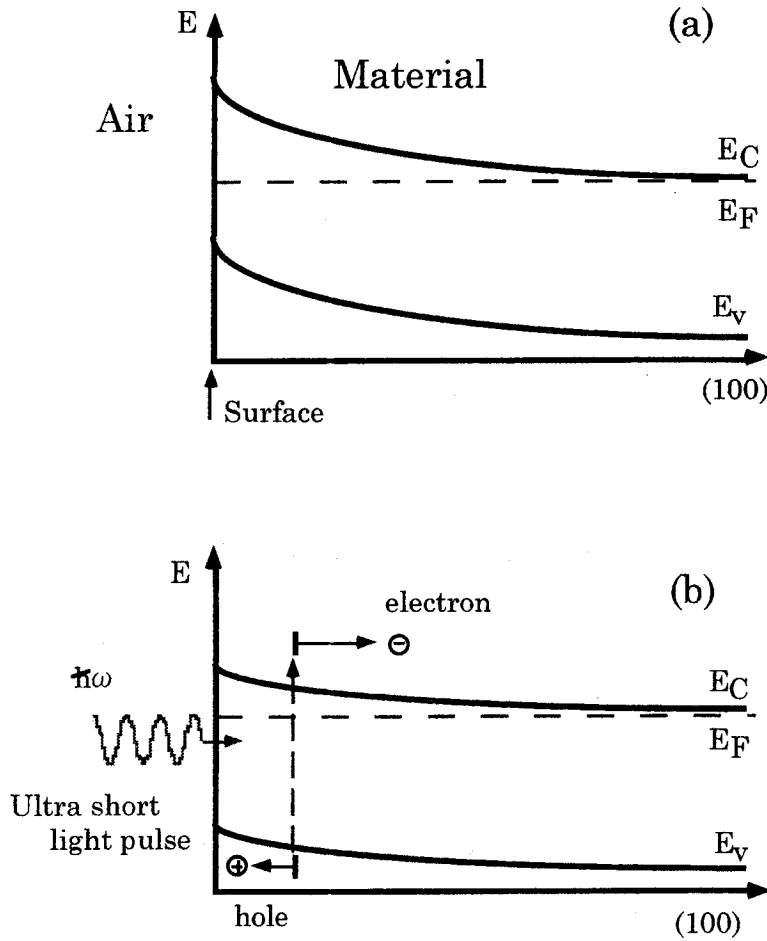


図 1.7 n 型の極性半導体の表面における空間電荷層. (a) 表面電場が存在している状態.  
 (b) 光励起キャリアによって表面電場がスクリーニングされた状態.

この結果として静的な電場  $E_s$  が表面と垂直な方向にできる。表面を超短パルスレーザーで照射すると、励起密度に依存して表面電場の静電遮蔽 (スクリーニング) が起こる。図 1.7 (b) に示すように、高強度で照射すると、ポンプ光のパルス終端では光励起キャリア生成のためにフラットバンドに近い状態になる。この結果図のように、自由キャリアの内、電子は  $(100)$  の方向に、正孔は  $(-100)$  の方向にドリフト速度で拡散し、電荷の分離が起こ

り、光起電力が生じる（デンバー効果）。一方、静的な表面電場  $E_s$  は、表面の空間電荷層において結晶格子を分極させ、原子変位  $Q^s$  を与える。

$$Q^s = \frac{\epsilon_0(\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(\infty)})}{Ne^*} E_s \quad (1-25)$$

ここで、 $N$  は単位体積当りの原子対の密度、 $E_s$  は上で定義した静的な表面電場、 $\epsilon_{(0)}$  は静的誘電率である。例えば  $n$  型の GaAs の場合で、典型的な値として  $N_D = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、 $E_s = 310 \text{kV/cm}$  を仮定すると[1-7]、原子変位として  $Q^s = 8 \times 10^{-3} \text{\AA}$  程度の値を見積ることができる。図1.8 には簡単なモデルとして一次元格子を示した。結晶格子は正負イオンの鎖状モデルで与えられる。

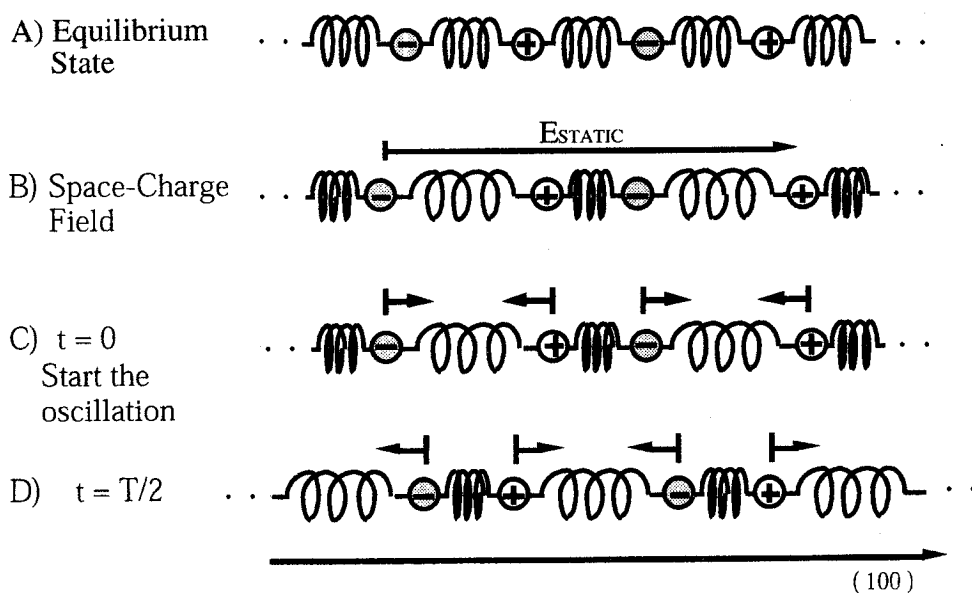


図1.8 一次元格子モデルによるコヒーレントLOフォノン発生の説明

図Aは外場が存在しないときの格子を示す。結晶中では外場が存在するので、静電場が連鎖方向に沿って加えられた時、原子はその電荷に応じて変位する。このようにして図Bの様に連鎖は、縦方向に変形する。そして原子は、スクリーニングにより電場が消えたとき、外場が存在しない場合の平衡位置（図Aの配置）へと緩和する。もしこの過程において振動の減衰が小さければ、原子はその平衡位置を行き過ぎて、位相の揃った連鎖の縦波振動（LOフォノンの振動）が始まる。この様子は、図1.8の図C及びDにそれぞれ違った

時間について示してある。図 C のように、 $t=0$  に電場が消えて縦波振動が始まり、振動周期の半分の時間が経過したとき ( $t = T/2$ ) には、図 D の様な変位になっている。原子は、レーザーパルスで照射された部分全体において、互いに同じ位相の縦波モードで振動する。正電荷及び負電荷を帯びた原子の変位の時間発展  $Q_{\pm}(t)$  は、簡単に書くと

$$Q_{\pm}(t) = Q_0 e^{-\Gamma t} \cos(\omega_{LO} t + \phi_{\pm}) \quad (1-26)$$

の様に書ける。ここで、 $\omega_{LO}$  は LO フォノンの振動数、 $\Gamma$  は減衰定数、 $\phi_{\pm}$  は初期位相で、 $Q_0$  は振動の振幅である。振幅の大きさは、静電場中の原子変位だけでなく、駆動力を決定する分極消滅の速さにも依存している。また、初期位相  $\phi_{\pm}$  の値はこの機構では 0 または  $\pi$  であると考えられている[1-7]。このように、極性半導体の表面では、表面空間電場が光励起されたキャリアーによって変調される。このキャリアーによる光電流は、付加的な分極

$$P_j(t) = \int J_j(t') dt' \quad (1-27)$$

を与える。この分極が極性半導体における、コヒーレント LO フォノン発生 of 主な駆動力となる。

#### 1.4 コヒーレントフォノンの量子論

これまではコヒーレントフォノンというものを取って古典的な波動として扱ってきた。しかし、コヒーレントフォノンが量子論的にみてコヒーレント状態（振幅及び位相の量子ゆらぎが共に最小（真空状態と同じ）の状態）であるかどうかは、現在のところ分かっていない。それでも、フェムト秒パルスによって瞬間的に作られた同じ周波数、波数ベクトルのフォノンであるとみると、コヒーレント状態にかなり近い状態であると考えられる。一方、アメリカのMerlinの研究グループは、 $\text{KTaO}_3$ においてスクイズド状態にあるフォノンの観測を初めて発表した[1-8]。彼らは、70fsのレーザーパルスを用いて、透過率変化を測定することにより二次ラマン線に相当するモードを観測し、これを量子光学における二光子スクイズド状態と関連づけて、スクイズドフォノンであると結論している。このように、フェムト秒レーザーを用いて測定した状態については、量子論からのアプローチが必要不可欠である。ここでは、光のコヒーレント及びスクイズド状態を基にして導かれたフォノンのコヒーレント及びスクイズド状態について述べ、実験的に観測しているコヒーレントフォノンの振幅の持つ意味について考える。

まずは、光の状態でも導入される一般的な話から始める[1-9]。ある演算子  $a$ （例えば消滅演算子）の実部、虚部を  $X_1$ ,  $X_2$  とする。ただし、いまは  $X_1$ ,  $X_2$  の次元は簡単のため考えないことにする。

$$a = \frac{1}{2}(X_1 + iX_2) \quad (1-28)$$

また、変数  $A$  の揺らぎ  $V(A)$ （平方偏差）は次式で定義できる。

$$V(A) = (\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (1-29)$$

さて量子化された電磁場において、2つの共役な物理量  $X_1$ ,  $X_2$  の揺らぎがハイゼンベルグの不確定性関係  $\Delta X_1 \cdot \Delta X_2 \geq 1$  を満たし、且つそれらの揺らぎが共に最小になる状態をコヒーレント状態と定義する。一方、量子化された電磁場において、2つの変数  $X_1$ ,  $X_2$  の揺らぎがハイゼンベルグの不確定性関係  $\Delta X_1 \cdot \Delta X_2 \geq 1$  を満たすが、一方の変数の揺らぎが、不確定性関係の条件下で真空場の揺らぎ、あるいは、コヒーレント状態の揺らぎよりも圧搾（スクイズ）された状態をスクイズド状態と定義する。これら2つの関係を図1.9に示した。



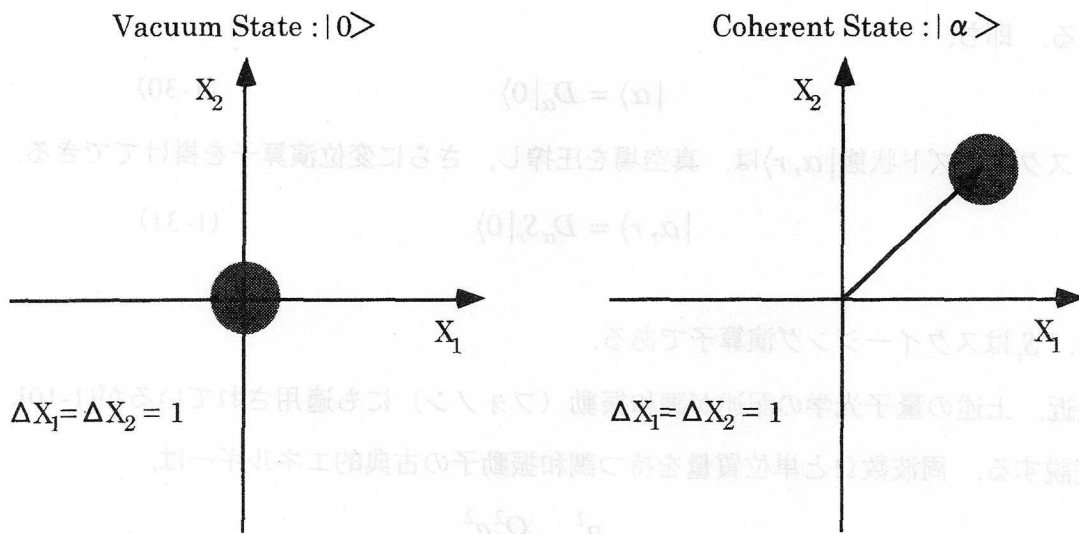


図 1.9 (a) 真空場の状態

図 1.9 (b) コヒーレント状態

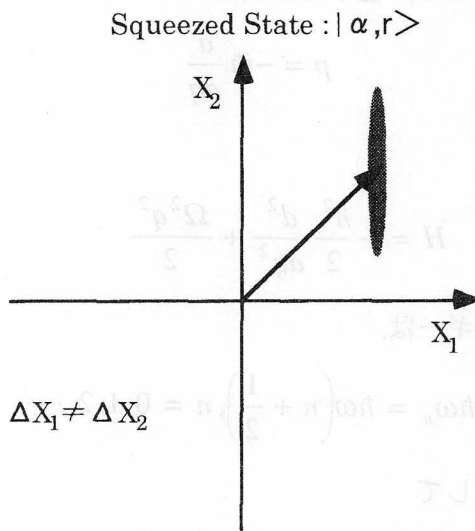


図 1.9 (c) スクイーズド状態

まず、図 1.9 (a)は真空場の状態であり、状態が変位することなく、最小の揺らぎを持っている。この状態のまま変位したものが図 1.9 (b)のコヒーレント状態で、真空場と同じ揺らぎを持っている。一方、図 1.9 (c)のスクイーズド状態はコヒーレント状態で一方の変数（この図の場合は変数  $X_1$ ）の揺らぎが圧搾されており、その揺らぎの大きさは、真空場よりも小さい。光の量子論によると、コヒーレント状態  $|\alpha\rangle$  は真空場の波動関数  $|0\rangle$  に変位演算子  $D_\alpha$  を掛け

てできる。即ち,

$$|\alpha\rangle = D_\alpha|0\rangle \quad (1-30)$$

また、スクイーズド状態 $|\alpha, r\rangle$ は、真空場を圧搾し、さらに変位演算子を掛けてできる。

$$|\alpha, r\rangle = D_\alpha S_r|0\rangle \quad (1-31)$$

ここで、 $S_r$ はスクイーミング演算子である。

最近、上述の量子光学の記述が調和振動（フォノン）にも適用されているが[1-10]、次に、概説する。周波数 $\Omega$ と単位質量を持つ調和振動子の古典的エネルギーは、

$$H_c = \frac{p^2}{2} + \frac{\Omega^2 q^2}{2} \quad (1-32)$$

で与えられる。ここで、 $p$ は振動子の運動量、 $q$ は振動子の変位である。これらの物理量は前述の $X_1, X_2$ に対応する。ここで、量子力学的なハミルトニアンは、対応関係

$$p = -i\hbar \frac{d}{dq} \quad (1-33)$$

を用いると、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{\Omega^2 q^2}{2} \quad (1-34)$$

と得られる。この固有エネルギーは、

$$\hbar\omega_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), n = 0, 1, 2, \dots \quad (1-35)$$

となる。次に新しい演算子として

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\Omega}}(\Omega q + ip), \quad a^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\Omega}}(\Omega q - ip) \quad (1-36)$$

を定義すると、これを逆変換して

$$q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega}}(a + a^*), \quad p = -i\sqrt{\frac{\hbar\Omega}{2}}(a - a^*) \quad (1-37)$$

が得られる。ここで $a$ はフォノンのエネルギーを下げるので消滅演算子、 $a^*$ はフォノンのエネルギーを上げるので生成演算子と呼ばれる。交換関係 $[q, p] = i\hbar$ を用いると、 $a, a^*$ はボソンの交換関係 $[a, a^*] = 1$ を満たす。よってハミルトニアン(1-34)は

$$H = \hbar\Omega\left(a^*a + \frac{1}{2}\right) \quad (1-38)$$

と書ける。最低固有値  $\hbar\omega_0$  をもつ固有状態を  $|0\rangle$  とすると,  $a|0\rangle = 0$  であり, 最低エネルギーは,

$$H|0\rangle = \hbar\Omega\left(a^*a + \frac{1}{2}\right)|0\rangle = \hbar\omega_0|0\rangle \quad (1-39)$$

から分かるように,  $\hbar\omega_0 = \hbar\Omega/2$  (零点エネルギー) である.

フォノンのコヒーレント状態 (Phonon coherent state) は, ハイゼンベルグの不確定性関係

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{1}{2} \left| \langle [p, q] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} \quad (1-40)$$

において最小不確定の状態として定義されるので,

$$(\Delta p \cdot \Delta q)_{coh} = \frac{\hbar}{2} \quad (1-41)$$

である。ここで, 位置と運動量の不確定度はそれぞれ,

$$(\Delta q)_{coh}^2 = \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 = \frac{\hbar}{2\Omega} \quad (1-42)$$

$$(\Delta p)_{coh}^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{\hbar\Omega}{2} \quad (1-43)$$

である。また別の定義の仕方をすれば, Phonon coherent state は, 消滅演算子  $a$  の固有状態である。すなわち,

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (1-44)$$

この状態は, 基底状態 (真空状態) を変位させたものである。すなわち,

$$|\alpha\rangle = D_\alpha|0\rangle \quad (1-45)$$

ただし,  $D_\alpha$  は前にも述べたように変位演算子であり,

$$D_\alpha \equiv \exp(\alpha a^* - \alpha^* a) \quad (1-46)$$

で定義される。一方フォノンのスクイーズド状態 (Phonon squeezed state) は, 圧搾した基底状態を変位させたものであるから, スクイーミング演算子  $S_r = S(r)$  を用いて,

$$|\alpha, r\rangle = D_\alpha S(r)|0\rangle \quad (1-47)$$

と書ける。ここで、

$$S(r) = \exp\left(r(a^*)^2 - r^* a^2\right) \quad (1-48)$$

であり、この演算子は真空状態（基底状態）の円形の偏差領域（揺らぎ）を楕円に変換する。また、 $S(r)$  と  $D_\alpha$  の掛ける順を逆にして表される状態  $|\beta\rangle_g = S(r)D_\beta|0\rangle$  は、Two-phonon coherent state と呼ばれており、スクイージングされたコヒーレント状態であるといえる。

量子論からコヒーレントフォノンを考えるときには、振幅が意味するのは、同じ位相の数量子状態  $|n\rangle$  の重ね合わせであり、状態数を表すと考えられる。しかし、古典論では、コヒーレントフォノンの振幅は実際の変位である。現時点では、観測されるコヒーレントフォノンの振幅をどう扱うべきかきちんと定義されていないが、場面によって量子論的な立場と古典論的な立場を使い分けていくことが大切であろう。本節では、簡潔に量子論からフォノンのコヒーレント状態とスクイーズド状態について述べてきたが、ややもすると概念的にならざるを得ず、これらの考えと実験とを関連づけていくことが今後必要であろう。

## 1.5 コヒーレントフォノンの検出原理と解析

### 1.5.1 反射率変化を介したコヒーレントフォノン観測の原理

反射率変化  $\Delta R/R$  とミクروسコピックな物質中の変化とを直接結び付けることは難しいが、Zeiger らは、DECP 機構に基づいて反射率変化  $\Delta R/R$  を見積っている[1-2] . 彼らによれば、一般的に反射率変化は次のように記述できる.

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial n} \right) n(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial Q} \right) Q(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial T_e} \right) \Delta T_e \right]. \quad (1-49)$$

ここで、 $n(t)$  は励起状態のキャリア密度、 $Q(t)$  は格子振動の一般座標、 $\Delta T_e$  はフェルミレベルにおける電子温度の変化である. 実際のポンプ-プローブ実験では、プローブ光の時間幅が有限な値を持つため、反射率変化はプローブパルスによって時間的に平均化されるので、

$$\frac{\overline{\Delta R}}{R} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial n} \right) \overline{n(t)} + \left( \frac{\partial R}{\partial Q} \right) \overline{Q(t)} + \left( \frac{\partial R}{\partial T_e} \right) \overline{\Delta T_e} \right]. \quad (1-50)$$

となる. ここで、ポンプ光とプローブ光のパルス波形  $g(t)$  は同じなので、(1-50) 式においてのプローブ光による  $n(t)$ 、 $Q(t)$ 、 $\Delta T_e$  の時間平均を次式で定義する.

$$\overline{H(t)} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} H(t') \cdot g(t' - t) dt'. \quad (1-51)$$

ポンプ光に対する  $Q(t)$ 、 $\Delta T_e$  の時間応答も (1-14) 式の  $n(t)$  と似たものであると考えられるので、(1-50) 式の三つの関数  $n(t)$ 、 $Q(t)$ 、 $\Delta T_e$  のポンプ光に対する時間応答は、次式で与えられる.

$$H(t) = \int_0^{\infty} g(t - \tau) \cdot F(\tau) d\tau. \quad (1-52)$$

ただし、ここで  $F(t)$  は  $n(t)$ 、 $Q(t)$ 、 $\Delta T_e$  の三つの関数に置き換えられる. これらから、ポンプ光に対する時間応答を考慮したプローブ光による  $n(t)$ 、 $Q(t)$ 、 $\Delta T_e$  の時間平均は、

$$\overline{H(t)} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \left( \int_0^{\infty} g(t' - \tau) \cdot F(\tau) d\tau \right) \cdot g(t' - t) dt'. \quad (1-53)$$

となる。  $t' - t = x$  と変数変換すると (1-53) 式は、

$$\overline{H(t)} = \int_0^{\infty} G(t - \tau) \cdot F(\tau) d\tau. \quad (1-54)$$

となる。

ここで、パルス波形の自己相関関数  $G(t)$  は次式のように定義される。

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t - \tau) \cdot g(\tau) d\tau. \quad (1-55)$$

よって、 $n(t)$  の時間平均を考慮した時間変化は、

$$\overline{n(t)} = \rho E_p \int_0^{\infty} G(t - \tau) \cdot e^{-\beta t} d\tau. \quad (1-56)$$

で表すことができる。同様にコヒーレントフォノンの一般座標は、(1-16) 式から

$$\overline{Q(t)} = \frac{\omega_0^2 \kappa \rho E_p}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \int_0^{\infty} G(t - \tau) \left[ e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left( \cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \right) \right] d\tau. \quad (1-57)$$

になる。一方、反射率は複素屈折率  $n = n_1 + in_2$  と

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2}. \quad (1-58)$$

で結ばれる。ここで、ポンプ光とプローブ光の周波数  $\omega$  における誘電率は

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = (n_1 + in_2)^2. \quad (1-59)$$

である。式 (1-50) , (1-56) , (1-57) , (1-58) , (1-59) を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\Delta R}}{R} &= A \int_0^{\infty} G(t-\tau) e^{-\beta\tau} d\tau \\ &+ B \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \int_0^{\infty} G(t-\tau) \left[ e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left( \cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \right) \right] d\tau. \end{aligned} \quad (1-60)$$

ここで、A と B はそれぞれ、

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n} \right) + \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} \right) \right] \rho E_p, \\ B &= \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial Q} \right) + \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial Q} \right) \right] \kappa \rho E_p. \end{aligned} \quad (1-61)$$

で与えられる。ポンプ光とプローブ光のパルス幅が十分短く、 $G(t)$  がデルタ関数である  
と見なせると仮定すると、(1-60) 式は、

$$\frac{\overline{\Delta R(t)}}{R} = A e^{-\beta t} + B \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \left[ e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \left( \cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega t) \right) \right]. \quad (1-62)$$

となる。ここで、 $\Omega$  は (1-17) 式 ( $\Omega \equiv \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ ) で与えられ、 $\beta'$  は (1-18) 式  
( $\beta' = \beta - \gamma$ ) で与えられる。この (1-62) 式から、反射率に対するコヒーレントフォノンの  
寄与による振幅成分は、

$$\frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)}. \quad (1-63)$$

で決まることが分かる。また、 $\beta, \gamma \ll \omega_0$  であることと、 $\beta'$  と  $\Omega$  の定義から、 $\beta' \ll \Omega$   
であると考え、(1-62) 式で第二項の括弧中の  $\sin(\Omega t)$  の項は無視でき、振動は  $\cos(\Omega t)$  の  
項が優勢になると考えられる。以上の理論を基に今後、実験で得られた結果を考察する。

1.5.2 時間分割フーリエ変換による時間分解スペクトル

時間領域で測定されたコヒーレントフォノンの振動波形は、フーリエ変換によってスペクトルに変換されるが、このようにして得られたスペクトルは、全ての時間領域の情報を含んでおり、周波数領域測定のラマン散乱測定から得られるスペクトルとほぼ同じ情報を持っている。ここでは、フーリエ変換する際に時間分割することによって近似的な時間分解スペクトルを得る手法を提唱する。

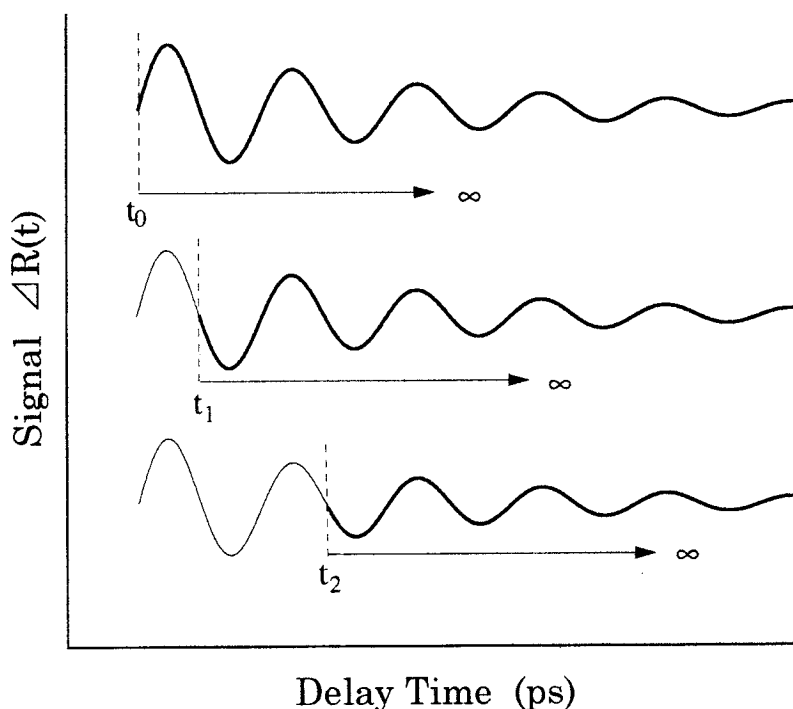


図 1.10 時間分割フーリエ変換の原理

図1.10は時間分割フーリエ変換の原理を示す。コヒーレントフォノンは指数関数的に減衰する振動なので、時間原点 (t=0) からある時間経過した時間  $t_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) 以降の時間領域データのフーリエ変換：

$$I_n(\omega) = \int_{t_n}^{\infty} \left( \frac{\Delta R(t)}{R} \right) \cdot \exp(-i\omega t) dt \tag{1-64}$$

を近似的に時刻  $t = t_n$  の過渡スペクトルと見なすことができる。時間  $t_n$  を +100 fs, +200 fs と



ずらしていった時のスペクトルの時間変化を追えば、それぞれのモードの減衰時間を見積もることができる。本論文では、第5章においてこの時間分割フーリエ変換を用いて実験データを解析した。

### 1.5.3 周波数領域測定（ラマン散乱）と時間領域測定との対比

これまで振動分光法として用いられていたラマン散乱分光法と、時間領域測定であるフェムト秒フォノンスペクトロスコピーは、互いに密接な関係がある。(図1.11) なぜなら、それらの測定法で得られる情報は、フーリエ変換によって結ばれるからである。

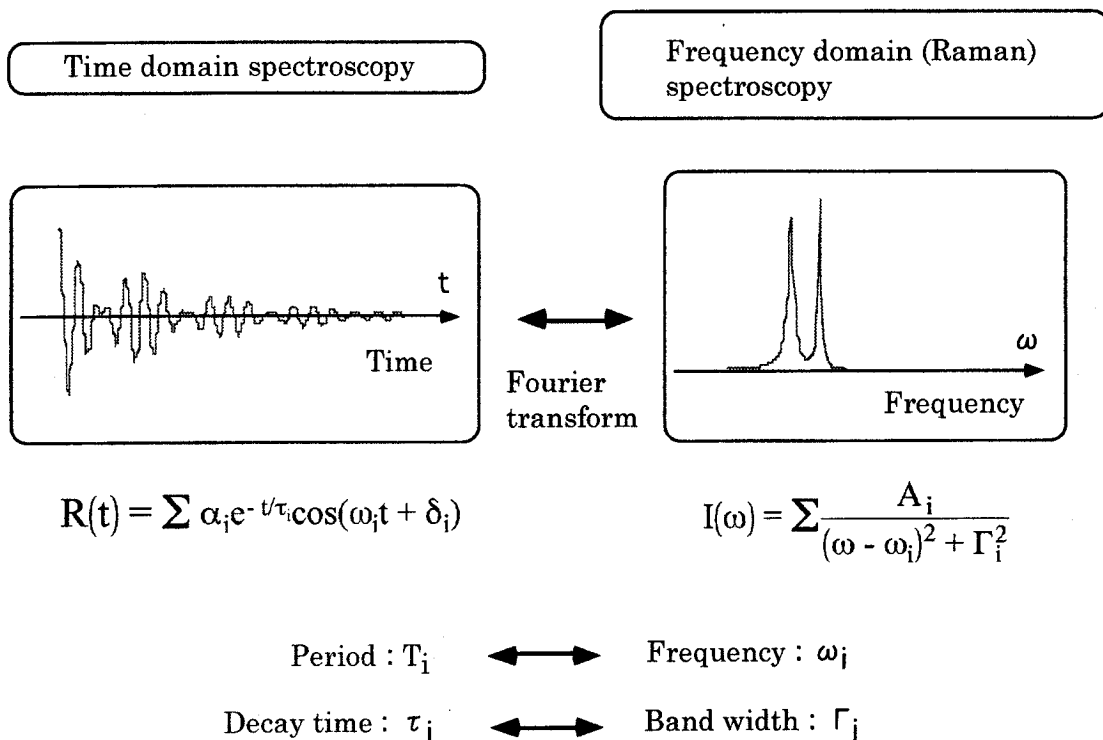


図1.11 周波数領域測定（ラマン散乱）と時間領域測定との対比

図1.11には時間領域測定と周波数領域測定におけるパラメータの対応関係を示した。時間領域での周期  $T$  は周波数領域での周波数  $\omega$  に対応し、同様に減衰時間  $\tau$  はバンド幅  $\Gamma$  に対応する。このことを古典的な物理学を用いて示そう。減衰調和振動子の運動方程式は、

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \frac{2}{\tau} \frac{dQ}{dt} + \omega_0^2 Q = \frac{1}{m} f(t) \quad (1-65)$$

と書ける。ここで  $Q$  は振動子の変位、 $\omega_0$  は振動子の固有振動数、 $f(t)$  はインパルス的な駆動力、 $m$  は振動子の質量、 $\tau = 1/\gamma$  は減衰時間である。（ $\gamma$  は振動子の減衰定数）

(1-65) 式は、ラプラス-フーリエ変換を用いて解くことができ、

$$Q(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau)} F(\omega) \quad (1-66)$$

となる。ここで  $Q(\omega)$  と  $F(\omega)$  はそれぞれフーリエ変換された変位と駆動力である。この式 (1-66) から振動子の系の応答関数

$$\chi(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau)} \quad (1-67)$$

及びその虚部

$$\frac{\text{Im}[\chi(\omega)]}{\omega} = \frac{1}{m\tau} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega/\tau)^2} \quad (1-68)$$

が得られる。揺動・散逸定理によれば、ラマン散乱のスペクトル強度  $I_{RS}(\omega)$  は  $\text{Im}[\chi(\omega)]/\omega$  で与えられる。ラマン散乱によって観測するフォノン、熱平衡状態にあるインコヒーレントなフォノンである。スペクトル強度  $I_{RS}(\omega)$  は、(1-68) 式を使うと共鳴周波数  $\omega_0$  の近傍の  $\omega$  に対して

$$I_{RS}(\omega) = \text{const} \frac{1/\tau}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau)^2} \quad (1-69)$$

のように表される。この式 (1-69) においてラマン線の半値全幅  $\Gamma$  (FWHM, in the unit of  $\text{cm}^{-1}$ ) は、減衰時間  $\tau$  (ps) と

$$\Gamma[\text{cm}^{-1}] = \frac{2}{\tau} \times \frac{1}{2\pi c} = \frac{1}{\pi\tau c} \quad (1-70)$$

の関係式で結ばれ、フォノンの減衰定数は、 $\Gamma (= 2\gamma)$  で与えられる。ここで  $c$  は光速である。また変位  $Q$  の時間相関関数は、 $\text{Im}[\chi(\omega)]/\omega$  のフーリエ変換で与えられる。

$$\phi(t) = \langle Q(0)Q(t) \rangle = \frac{\hbar\omega_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[\chi(\omega)]}{\omega} e^{i\omega t} d\omega \quad (1-71)$$

この時間相関関数は (1-69) を (1-71) に代入すると計算できて、

$$\phi(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega_0 t) \quad (1-72)$$

となる。ここで、 $A$  は時間相関関数の振幅である。久保が輸送現象に対して電流の期待値を時間相関関数で表したように[1-11]、ここでも反射率変化が変位  $Q$  の相関関数で表せると考えると次式が得られる[1-12]。すなわち、

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial Q} \right) \right] \Delta Q \approx \frac{A}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \varepsilon} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial Q} \right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega_0 t) \quad (1-73)$$

ここで、 $\varepsilon$  は誘電率、 $\Delta Q$  は変位  $Q$  の期待値である。このようにして時間領域フォノン測定（反射率測定）から求められるコヒーレントフォノンの減衰時間は、ラマン散乱測定によって求まるインコヒーレントフォノンの減衰定数（スペクトル半値幅）と結び付けられる。

## 1.6 結言

本章では、超短光パルスと物質の相互作用について概説し、さらにコヒーレントフォノンの発生メカニズムについて詳しく述べた。本研究で扱う半導体・半金属では、電子励起を必要とする DECP や Ultrafast Screening 等の発生機構が重要である。コヒーレントフォノン発生のメカニズムについてはまだまだ不透明な部分も多いが、今後の発展に期待される。また、本章で紹介したように、コヒーレントフォノンあるいはスクイズドフォノンを量子論の立場から理解することは、今後ますます必要になるであろう。

さらにここでは、コヒーレントフォノンの検出原理と、反射率変化から引きだされる情報（時間分割フーリエ変換による時間分解スペクトル、ラマンスペクトルとの比較）についても述べた。時間領域測定ではコヒーレントフォノンによって誘電率が変調されるので、反射率の時間変化からコヒーレントフォノンを観測することができる。時間分解反射率測定システムについては、第3章で述べる。今後、反射率測定で得られたコヒーレントフォノン信

号の振幅と位相から、いかにして新しい情報を得るかがキーポイントになるであろう。

参考文献

- [1-1] Y. R. Shen : *The Principles of Nonlinear Optics*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984).
- [1-2] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 768.
- [1-3] H. L. Fragnito, J. -Y. Bigot, P. C. Becker, and C. V. Shank: *Chem. Phys. Lett.* **160** (1989) 101.
- [1-4] T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos, and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 738.
- [1-5] Yong-Xin Yan, E. B. Gamble, Jr., and K. A. Nelson: *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5391-5399.
- [1-6] S. Ruhman, A. G. Joly, and K. A. Nelson: *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24** (1988) 460.
- [1-7] T. Pfeifer, T. Dekorsy, W. Kütt, and H. Kurz: *Appl. Phys. A* **55**, 482 (1992).
- [1-8] G. A. Garrett, A. G. Rojo, A. K. Sood, J. F. Whitaker, and R. Merlin: *Science* **275** (1997) 1638.
- [1-9] D. F. Walls and G. J. Milburn: *Quantum Optics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [1-10] X. Hu and F. Nori: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2419.
- [1-11] R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 570.
- [1-12] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, and K. Sakai: *Phys. Rev. B*, in press.

## 第2章 半導体・半金属における超高速ダイナミクス[2-1]

### 2.1 緒言

半導体や半金属内の電子系、フォノン系によって引き起こされる静的な物理的性質は、これまでホール測定、反射スペクトル測定、ラマン散乱測定等によって研究されているが、動的な過程については、まだまだ未知の部分が多い。例えば、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を半導体に照射すると、価電子帯から伝導帯に電子が励起され、新たな自由キャリアーが生成する。この光によって励起された電子（正孔）は様々な系と相互作用しながらエネルギー緩和を起し、やがて元の状態に戻る。同じバンド内でのキャリアーの緩和は、 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒の時間内に起こる。従ってこのような動的な物理過程を調べるためには、短パルスレーザーを用いた時間分解測定が必要となってくるわけである。ここでは、半導体や半金属などレーザー光によって励起された電子系とフォノン系で見られる様々な緩和現象について述べる。

### 2.2 光励起によるキャリアーの生成

レーザー光を半導体に照射すると、いくつかの種類のプロセスで電子が励起される。図 2.1 には直接遷移型半導体において考えられる4つの電子励起過程を示した。(a)は1光子過程であり、バンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを持つ1個の光子（フォトン）が1個の電子-正孔対を作る過程である。半導体ではこのようにして生成された電子や正孔が自由キャリアーとなる。しかし低温では、電子と正孔はクーロン引力を及ぼしあい、その結果、電気的には中性な励起子（エキシトン）ができる。1光子過程での励起キャリアー密度は媒質の反射率  $R$ 、吸収係数  $\alpha$ 、レーザー光のパワー密度  $F$  から計算できて、

$$N \approx \frac{(1-R)F\alpha}{\hbar\omega} \quad (2-1)$$

となる。(b)は非線形過程でもある2光子吸収過程である。つまり2個のフォトンから1個の電子-正孔対を作る過程である。同じように3個のフォトンから1個の電子-正孔対を作る3光子吸収過程もある。このようないわゆる多光子過程の起こる確率は、1光子過程の起こる確率に比べて非常に小さい。しかし、レーザー光の強度が大きくなればその確率も大きくなる。具体的にはピコ秒パルスよりもフェムト秒パルスの方が、ピークパワーが大きいのので、多光子吸収過程の遷移確率は大きい。

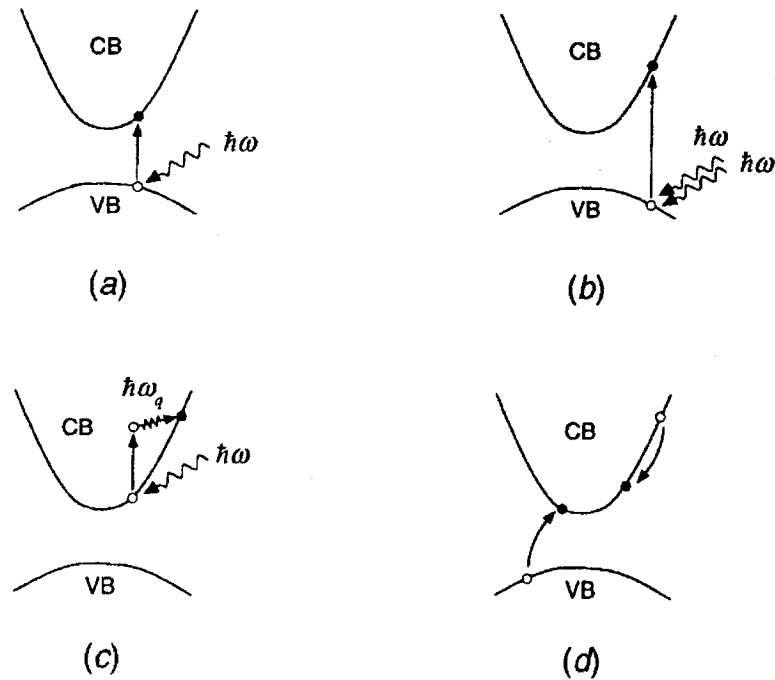


図 2.1 直接遷移型半導体における光励起過程[2-1]

(c)は伝導帯にある電子が光を吸収し、さらに高い電子準位に上がる過程である。この場合、波数ベクトルが保存するために、光子-電子相互作用以外にフォノン-電子相互作用が必要になる。このようにして上の準位に上がった電子は、ホットエレクトロンと呼ばれ、非平衡な電子状態密度分布を作る。(d)は余剰エネルギーを持った高い準位の電子が、エネルギーを吐き出し低い準位に無輻射緩和し、その余剰エネルギーを価電子帯の電子が受け取って伝導帯に上がる過程である。このとき電子系ではエネルギー保存則が成り立つが、全体のキャリアー密度は増えることになる。

### 2.3 励起電子の緩和過程

有限のエネルギー幅を持ったレーザー光は、自由電子を伝導帯のある一定のエネルギーレベルにまで励起する。図 2.2 はこのように励起された電子の緩和過程の内、主な 4 種類の過程を示した。

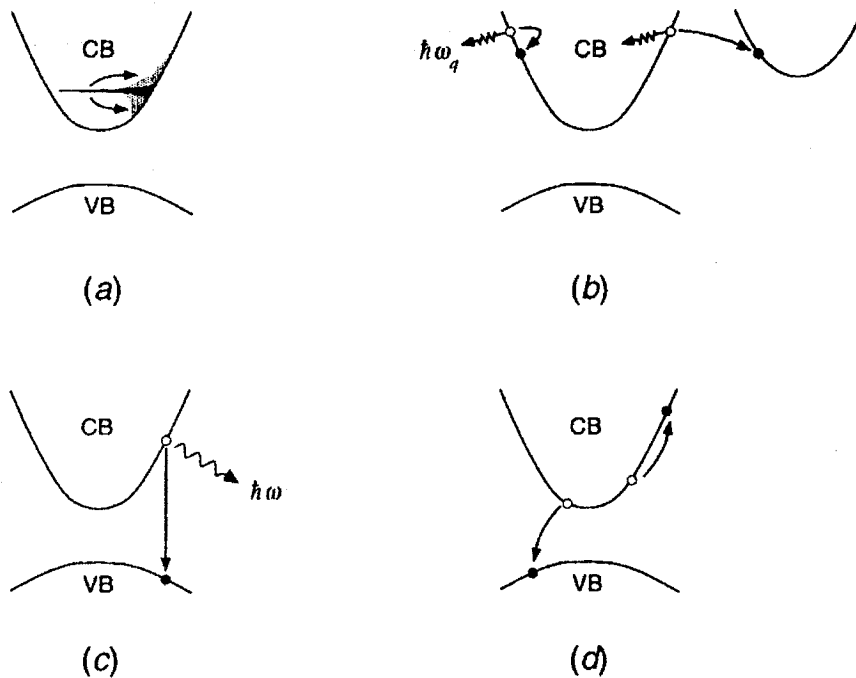


図2.2 半導体における励起電子の緩和過程[2-1]

(a)は、キャリア-キャリア散乱を示している。これは、図の濃い部分で示されたような励起光によって励起された非平衡電子状態密度が、矢印のように熱的に平衡な状態密度に再分配される過程である。この現象が起こる時間スケールは非常に短かく、数10~100フェムト秒程度であると考えられている。また、この散乱過程では電子系のエネルギーもキャリア密度も変わらない。(b)はフォノンを介した非弾性散乱の一種で、電子の谷間散乱(intervalley scattering)とバンド内散乱(intravalley scattering)を示している。これらの現象は、高い準位まで光励起された電子に見られるもので、波数ベクトルの変化が小さいバンド内散乱は、フレリッヒ相互作用による電子-光学フォノン散乱によって起こり、波数ベクトルの変化が大きいバンド間散乱は変形ポテンシャル(deformation potential)を通じて起こる。自由電子と正孔は、輻射型または無輻射型の再結合によっても緩和する。(c)は、同じ波数ベクトルの電子と正孔が再結合し、光を放射する輻射型緩和過程を示している。この過程は0.1~1nsの時間スケールで起こることが知られている。逆に(d)は、電子と正孔の再結合でも、光を放射しない無輻射型であり、オージェ再結合と呼ばれる。ここでは、電子と正孔が第三のキャリアを介してエネルギーと運動量のやり取りを行い、再結合する。

2.4 励起電子によるインコヒーレントフォノン生成

これまでは光励起された電子が伝導帯から価電子帯に緩和していく過程を述べてきたが、光励起された電子はまたその緩和の過程で光学フォノンを作ることが知られている。それはカスケードモデルと呼ばれており、図2.3のように理解できる[2-2].

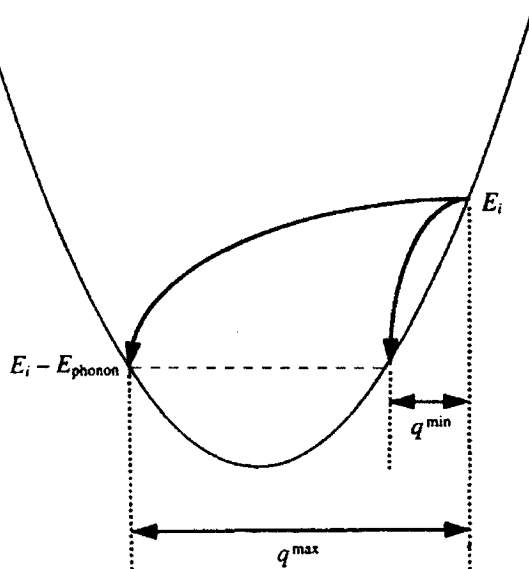


図2.3 カスケードモデルによるインコヒーレントフォノンの生成[2-2]

図のように伝導帯の底よりも高い準位に光励起された電子が、電子-格子相互作用を介して光学フォノンを放出しながらバンド内で緩和する。この時、波数ベクトル及びエネルギーが保存するように電子が遷移する。この過程が起こった後の伝導電子の状態密度は、エネルギー的に離散的になり、そのエネルギーの飛びは放出されるフォノン1個のエネルギーに等しい。光励起された電子のエネルギーを  $E_i$ 、生成されるフォノンのエネルギーを  $E_{phonon}$ 、電子の有効質量を  $m$  とする。図のように簡単のためパラボラ型の伝導帯を考えると、電子がバンド内緩和して生成される光学フォノンの波数ベクトルの最小値と最大値は、

$$q_{min} = \sqrt{2m/\hbar^2} \left( \sqrt{E_i} - \sqrt{E_i - E_{phonon}} \right) \quad (2-2)$$

$$q_{max} = \sqrt{2m/\hbar^2} \left( \sqrt{E_i} + \sqrt{E_i - E_{phonon}} \right) \quad (2-3)$$



で与えられる。例えばGaAsの $\Gamma$ -valleyの電子で、伝導帯の底から200 meVのエネルギーを持っていたとすると、 $q_{min} \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_{max} \approx 1.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ となる。また、電子-フォノン相互作用の強さは、フォノンの波数ベクトルの2乗の逆数に比例するので、カスケード過程で生成された光学フォノンの状態密度は、 $q_{min}$ の近傍で非常に強いピークを持つ。この電子の緩和過程で生成される光学フォノンは非平衡なフォノンで、その位相は、完全に乱雑でインコヒーレントである。

2.5 光学フォノンの緩和過程

前節で説明したように電子の緩和と共に非平衡な光学フォノンが生成し、やがてこれらのフォノンも基底準位に緩和することになる。この緩和過程は時間分解CARSによって研究されており、結晶中の光学フォノンがフォノン-フォノン相互作用の結果、いくつかの音響フォノンに分かれて緩和すると考えられている[2-3,4].

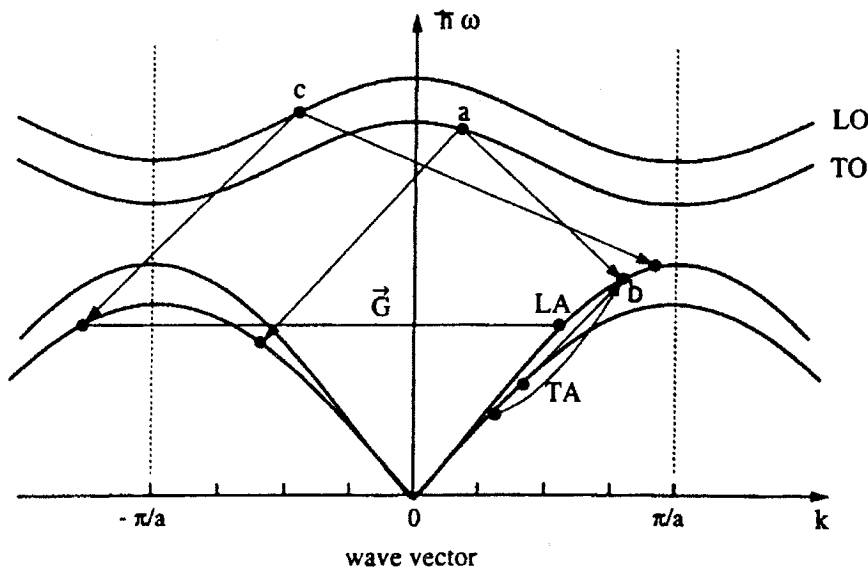


図2.4 半導体・半金属における光学フォノンの緩和過程[2-5]

図2.4はフォノンの分散曲線上に、考える光学フォノンの緩和過程を示したものである[2-5]. 図中で(a)の点で示した緩和過程は、1個のTOフォノンが、

$$\hbar\omega_{TO} = \hbar\omega_{LA} + \hbar\omega_{TA}, \quad \mathbf{k}_{TO} = \mathbf{k}_{LA} + \mathbf{k}_{TA} \quad (2-4)$$

なるエネルギーと運動量保存則を満たし、2個の音響フォノン (TA+LA) に分かれて消滅するものである。(b)の点で示した過程は、2個のTAフォノンが、

$$\hbar\omega_{TA_1} + \hbar\omega_{TA_2} = \hbar\omega_{LA}, \quad \mathbf{k}_{TA_1} + \mathbf{k}_{TA_2} = \mathbf{k}_{LA} \quad (2-5)$$

なるエネルギーと運動量保存則を満たし、1個のLAフォノンを生成する過程である。これら2つの過程は3個のフォノンが関与した3フォノン過程であり、結晶格子の非調和相互作用に起因している。また、(c)の点で示した緩和過程は、ウムクラップ過程と呼ばれ大きな運動量変化を伴う。この過程は1個のLOフォノンが、

$$\hbar\omega_{LA_1} + \hbar\omega_{LA_2} = \hbar\omega_{LO}, \quad \mathbf{k}_{LA_1} + \mathbf{k}_{LA_2} = \mathbf{k}_{LO} + \mathbf{G} \quad (2-6)$$

なるエネルギーと運動量保存則を満たし、2個のLAフォノンに分かれて消滅するものである。この時、図2.4にも示すようにフォノンの衝突によって生じた大きい波数ベクトルを第2ブリルアンゾーンから第1ブリルアンゾーンに還元する為、(a)や(b)の過程にはない逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ が加わっている。通常の光学フォノンの緩和過程は、図2.4中の(a)のような3フォノン過程であり、例えばGaAsでは、LOフォノンがTAフォノンとそれと逆の波数ベクトルをもつLOフォノンを生成して消滅するというモデルがある[2-4]。また、InPでは、LOフォノンがTAフォノンとTOフォノン、及び $\hbar\omega_{LO}/2$ のエネルギーを持つ音響フォノンを生成して消滅するというモデルが提案されている[2-4]。このように非平衡な光学フォノンは、音響フォノンを放出して消滅し、やがては熱エネルギーの拡散という形でエネルギーを失うのである。

## 2.6 結言

本章では、半導体・半金属における電子、格子系の超高速ダイナミクスについて概説した。光励起された電子は、電子-電子あるいは電子-格子相互作用によって電子、格子系にエネルギーを渡し、そのエネルギーを最終的には熱エネルギーに変換して失う。また、この電子の緩和過程の副産物として非平衡な光学フォノンが生成され、それらのフォノンもフォノン-フォノン相互作用によって緩和し、最終的には熱エネルギーを放出して消滅する。このような緩和過程はエネルギー緩和過程であり、位相緩和過程とは違っている。コヒー

レントフォノンの緩和過程については未だに良く分かっていないので、本章で述べた現象論を基に第4章で実験結果を考察する。

#### 参考文献

- [2-1] E. Mazur : in *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, edited by Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1997).
- [2-2] J. Shah : Chapter 3~5 in *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, edited by M. Cardona (Springer Series in Solid-State Sciences, 1996).
- [2-3] F. Valleé and F. Bogani: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12049-12051.
- [2-4] F. Vallée: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 2460.
- [2-5] C. F. Klingshirn : *Semiconductor Optics*, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995).

### 第3章 フェムト秒時間分解フォノンスペクトロスコピー

#### 3.1 緒言

フェムト秒パルスレーザーが普及したのは1990年頃であるから、物質の物理・化学特性の測定に使用されるようになってからまだ日は浅い。また、現在でも年々フェムト秒パルスレーザーの短パルス化、安定化、高出力化を目指して改良が続けられている。ここでは、フェムト秒レーザー及びそれを用いた時間分解フォノンスペクトロスコピーの手法について述べる。

#### 3.2 フェムト秒パルスレーザー

近年、フェムト秒 (fs) パルスレーザーが比較的簡単に扱えるようになったとは言え、レーザーを使って物理計測をするに当たっては、フェムト秒パルスレーザーの発振原理や、調整方法等を熟知しておくことが必須である。ここでは、もっともポピュラーなフェムト秒レーザーであるモードロックTi:サファイアレーザーについて概説し、如何にして100 fs以下のレーザーパルスを扱うかについて述べる。フェムト秒レーザーの共振器は図 3.1 に示すように主に3つの要素で構成される[3-1]。

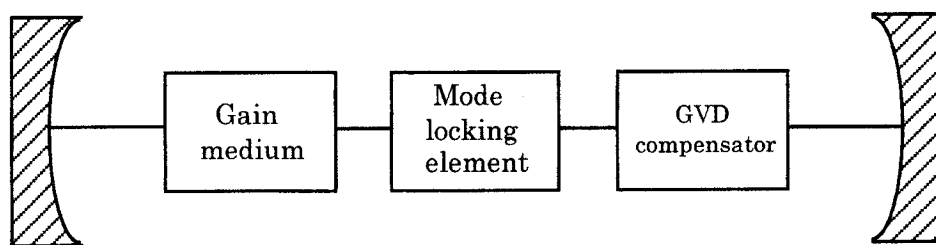


図 3.1 フェムト秒レーザーの共振器の構成

まず第一に利得媒質 (Gain medium) は、非常に多くのモード (周波数) を誘導発振させるために、広い利得帯域幅をもつものでなくてはならない。次に cw 発振したレーザー光のモードを固定し、パルス化するためのモードロッカー (Mode locking element) 及び、共振器内で群速度分散 (Group Velocity Dispersion) を補償するための素子 (主に分散プリズム) が必要である。図 3.2には固体レーザーであるモードロックTi:サファイアレーザーの共振器の略図を示した。

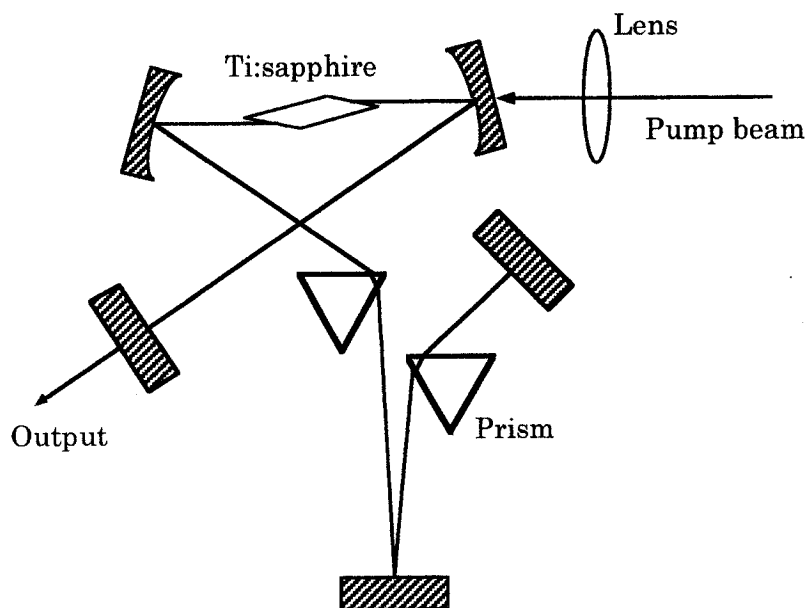


図3.2 Mode locked Ti:sapphire laser の共振器

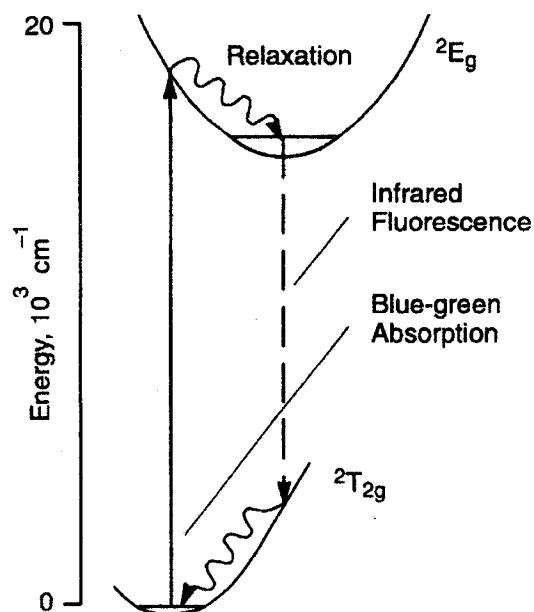


図3.3 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電子構造

利得媒質は、チタンをドープしたサファイア (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) である。この結晶は図3.3に示すような電子準位構造を持っており、図3.4に示すように、紫外～可視の吸収バンドと赤外域の発光バンドを持っている。

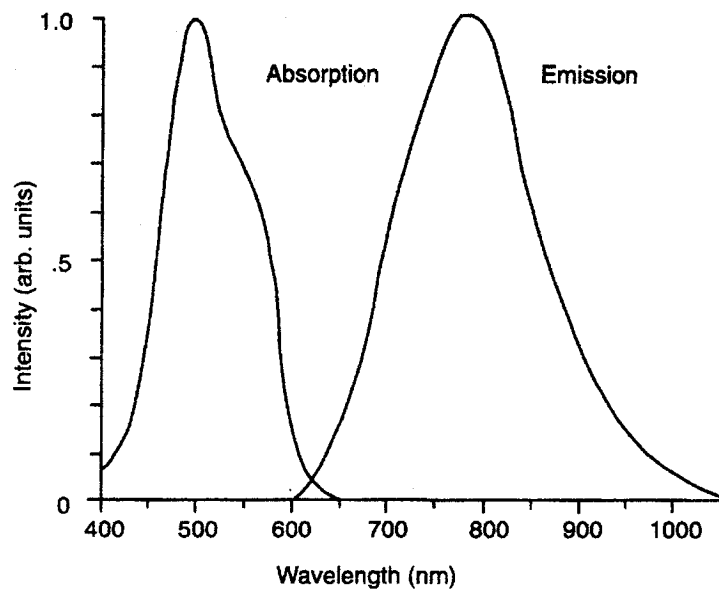


図 3.4 Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の吸収及び発光スペクトル

このような吸収スペクトルを Ti:sapphire 結晶が持っているので、図 3.2 における Ti:サファイアの励起レーザーには、通常、波長 514.5nm のアルゴンイオン (Ar<sup>+</sup>) レーザー線または、YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) が用いられる。この励起レーザーはレンズにより Ti:サファイア結晶に集光される。Ti:サファイア結晶は、図を見ても分かるが反射による損失を最小にするため、Brewster 角でカットされている。後で詳しく述べるが Ti:サファイア結晶は、利得媒質であると同時に、カーレンズ効果によってモードロックを起こす媒質でもある。共振器内で発振したフェムト秒パルスは、1 組のプリズム対によってパルス幅の補償を受けた後、Output カップラーから出ていく。

次に、Ti:sapphire laser の cw 発振について述べる。図 3.5 には、cw レーザーの利得及び損失スペクトルを示した。図中には、多くの共振器内のモード (cavity modes) が利得スペクトル内に示されている。それらのモードの周波数間隔は、 $\Delta\omega = 2\pi(c/2L)$  である。ここで、 $2L$  は共振器の 1 往復分の長さ、 $c$  は光速である。cw Ti:サファイアレーザーでは、図中で中心に位置する最も利得の大きいモードのみが発振し、その他のモードは発振することはない。このように発振した cw laser は、様々な位相を持ったモード (multi-mode) の集まりである。

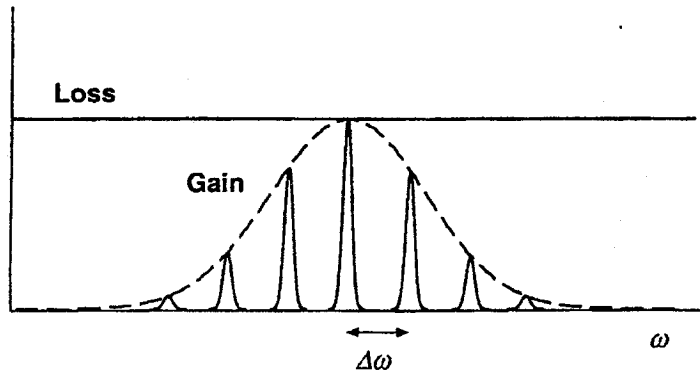


図 3.5 cw Ti:sapphire laser における利得・損失スペクトル

モードロックとは、レーザー共振器内の異なった周波数のモード間の位相関係を固定する動作のことである。レーザー光の電場は、周波数領域における  $n$  個の cavity modes の和で記述される。

$$E(\omega) = \sum_n E_n(\omega_n) e^{i\phi_n} \quad (3-1)$$

ここで、もし位相  $\phi_n$  がランダムであれば、レーザー光は連続的な強度が揺らいだ信号 (cw 光) になるだろう。しかし、もし位相  $\phi_n$  が全て等しければ、全てのモードが加えあわされ、共振器内で発振する短パルス光になるであろう。このモードロック動作には、Spectra-physics 社製の Tsunami で採用されている AOM (Acousto-optic Modulator) を用いた能動型や、受動型などいくつかの種類があるが、ここでは最も採用率の高い KLM (Kerr Lens Mode-locking) について説明する。この手法は、非線形光学効果である光カー効果に基づいている。図 3.6 にこの KLM の一例を示す。KLM が適用される媒質は、レーザー共振器内のレーザー媒質である。この図では、絞りの開度によって可能な 2 種類の配置を示している。左の方は、矢印の方向から小さいスポット径のビームが入り、スポット径が大きくなって出ていく。右の方は、矢印の方向から大きいスポット径のビームが入り、小さく絞られて出ていく。ここで、絞りはより効率的にカーレンズ効果を起こすために入れているものである。つまり、cw 光は光のピークパワーが低いので、高次の非線形効果である光カー効果は起きない。よって cw 光は図のように集光されず、絞りによって遮られる。一方、なんらかのきっかけでパルス化した光は、レーザー共振器内を何往復もするうちでもカーレンズ効果によって生き残り、やがては共振器内で位相が固定されてしまう。

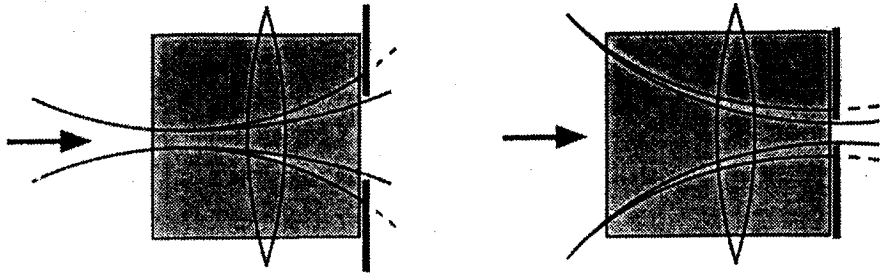


図3.6 KLM (Kerr Lens Mode locking)の例[3-1]

このように KLM は、特に外部から制御をかける必要のないモードロック動作 (self mode locking) なのである。



### 3.3 第二高調波発生 (SHG) を利用したパルス幅の測定

コヒーレントフォノンを発生・検出するためには、フェムト秒台の高い時間分解能を持った測定システムが必要である。時間分解能は、用いるレーザー光のパルス時間幅で決まるので、できるだけ短いパルスを使う必要がある。また、十分に位相の揃ったコヒーレントフォノンを励起するには、試料の位置でのパルス幅を狭くすることが重要になってくる。そこで、フェムト秒のパルス幅を正確に測定する手法について述べていくことにする。

1834年以來用いられてきた機械的・電子光学的ストリークカメラは、ピコ秒領域まではパルス波形測定法として有効な手法であるが、サブピコ秒以下の領域では、測定することは困難である。そこで、フェムト秒の時間領域でのパルス波形の測定は、非線形光学結晶を用いた強度相関法によって行われてきた。相関法は、特にエレクトロニクス分野で長い年月の間用いられてきた手法で、この方法では信号  $S(t)$  はそれ自身あるいは補助的な信号  $H(t)$  との間で数学的な相関がとられる。信号  $S(t)$  とそれ自身との相関を自己相関関数  $G(\tau)$ 、補助的な信号  $H(t)$  との相関を相互相関関数  $K(\tau)$  と呼び、次の様な式で定義される。自己相関関数は、

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \cdot S(t - \tau) dt \quad (3-2)$$

また、相互相関関数は、

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \cdot H(t - \tau) dt \quad (3-3)$$

である。これらの相関関数は、時間的に積分した形で測定され、その積分値は二つの間の遅延時間  $\tau$  に依存する。ある条件の下では、 $G(\tau)$  あるいは  $K(\tau)$  の測定結果から真の信号  $S(\tau)$  の時間発展を計算することができる。例えば信号が次の式

$$S(t) = S_0 \exp\left[\frac{-4(\ln 2)t^2}{\tau_s^2}\right] \quad (3-4)$$

で与えられる Gauss 型をしていたとすると、自己相関関数も同様に Gauss 型をしており、次の式でその半値幅  $\tau_A$  から信号の半値幅  $\tau_s$  を決定できる。即ち、

$$\tau_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \tau_A \quad (3-5)$$

である。

一方、スペクトルバンド幅からパルス幅を決定することもできる。ただしこの場合、既にその光パルスがフーリエ変換限界 (transform limit) であることが分かっている場合にのみ可能である。このフーリエ変換限界のパルスとは、与えられたスペクトルの半値幅  $\Delta\nu$  に対して最も短い時間幅を持つパルスのことをいう。この時、スペクトルの半値幅  $\Delta\nu$  とパルス半値幅  $\tau_s$  の間には、 $C_B$  をパルス波形に依存する1のオーダーの定数として、

$$\frac{\Delta\nu}{2\pi} \tau_s = C_B \quad (3-6)$$

なる関係があることが知られている。表 3.1 にはいくつかのパルス波形に対して  $\tau_s/\tau_A$  の値と、 $C_B$  の値をまとめた。

Function	$S(t)$	$\tau_s/\tau_A$	$C_B$
Square	$S(t) = 1;  t  \leq \tau_s/2$ $0;  t  \geq \tau_s/2$	1	1
Diffraction Function	$S(t) = \frac{\sin^2(t/\tau_s)}{(t/\tau_s)}$	0.751	0.886
Gaussian	$S(t) = \exp\left[-\frac{(4 \ln 2)t^2}{\tau_s^2}\right]$	0.707	0.441
Hyperbolic Secant	$S(t) = \operatorname{sech}^2\left[\frac{1.76t}{\tau_s}\right]$	0.648	0.315
Lorentzian	$S(t) = \frac{1}{1 + \left(\frac{4t^2}{\tau_s^2}\right)}$	0.500	0.221
Symmetric two-side Exponential	$S(t) = \exp\left[-\frac{(\ln 2)t}{\tau_s}\right]$	0.413	0.142

表 3.1 自己相関法におけるパルス波形と  $\tau_s/\tau_A$ ,  $C_B$  の値との相関関係

さて、本研究で用いた第二高調波発生 (SHG) による強度自己相関関数の測定法について述べる。強度自己相関関数は、

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) dt \quad (3-7)$$

で与えられる。ここで $\tau$ は遅延時間である。この自己相関関数は $I(t)$ と $I(t - \tau)$ という二つの強さが、同時に大きい場合にのみ大きい値をとる。第二高調波発生は電場の二乗に比例して変化する二次の非線形分極によって引き起こされる。この時、周波数 $\omega_2$ の電磁波が $\omega_2 = \omega_1 + \omega_1$ を満たす周波数 $\omega_1$ の電場から成長する。そして、この第二高調波が実効的に発生するためには、位相整合条件 $\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$ を満足する必要がある。図3.7にSHGによる強度自己相関関数の測定光学系を示す。

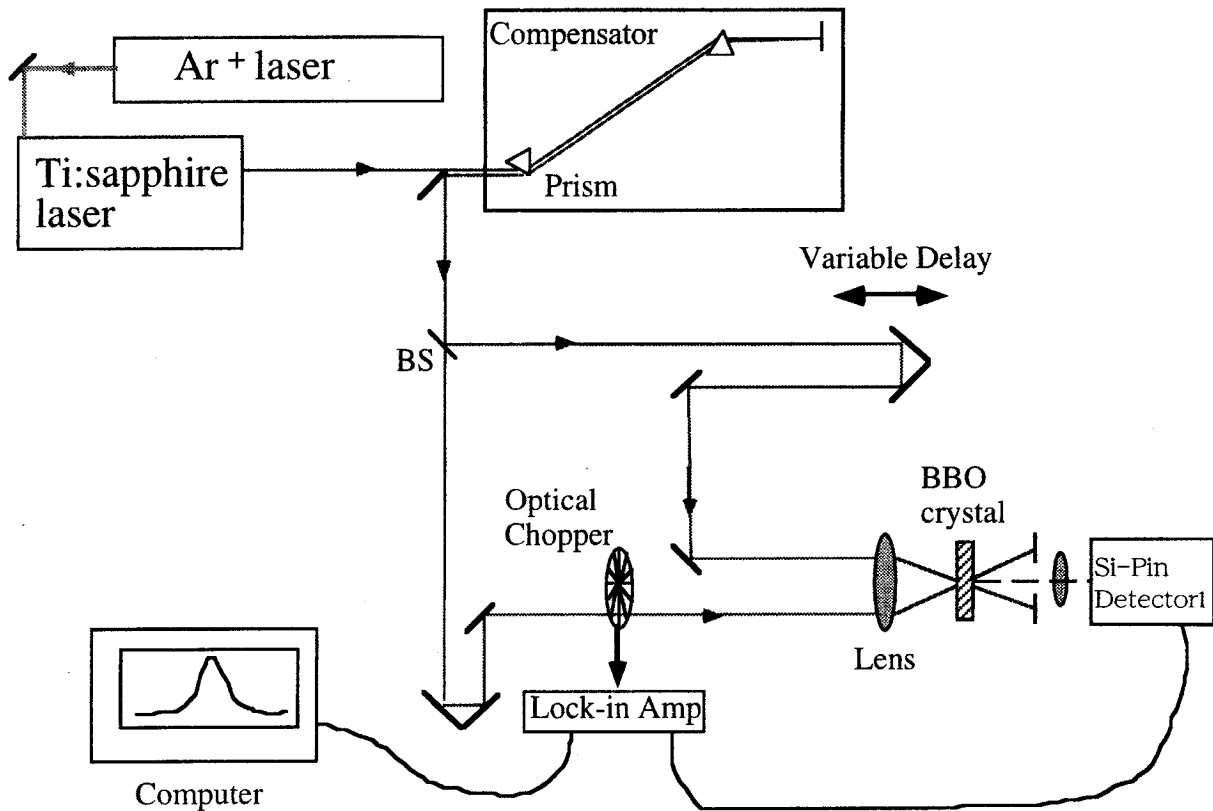


図3.7 自己相関法による超短光パルス波形の測定

周波数 $\omega_1$ のレーザービームは、ビームスプリッター (BS) で二つに分けられ、一方はマイクロ・ステッピングモーターで駆動される移動ステージ上のレトロリフレクターによって、進行方向と逆向き且つ平行に反射される。レトロリフレクターの移動 (Variable delay) によって他方のパルスとの光学遅延が生じる。また、信号のSN比を上げる為に、一方のビームは

機械的に約 2kHz でチョップされ、SHG 信号をロックイン検出器で検出している。このような光路を通った後、互いに平行に進む二つの光束は、レンズ ( $f = 50 \text{ mm}$ ) で非線形光学結晶の BBO 結晶 (厚さ約  $500 \mu\text{m}$ ) に集光される。この時、結晶の向きを位相整合条件を満たすように回転すると、周波数  $\omega_2 = 2\omega_1$  の第二高調波が図の点線の向きに発生する。周波数  $\omega_1$  の残った光はフィルターによって吸収される。第二高調波は、可視域において高速応答特性を持つシリコン・p-i-n フォトダイオードで光電流として検出される。検出された信号はロックインアンプで増幅され、遅延時間に対してプロットされる。

図 3.8 にサンプル位置に BBO 結晶を配置して測定したフェムト秒レーザーパルス (Mode locked Ti:sapphire Laser, 中心波長  $800 \text{ nm}$ , バンド幅 = 約  $50 \text{ nm}$ ) の強度自己相関波形 (オートコリレーション波形) を示す。縦軸は第二高調波の光強度で任意単位である。横軸は、遅延時間で単位はピコ秒である。この波形を表 3.1 中で示した関数のうち、Hyperbolic Secant 関数を用いてフィッティングし、オートコリレーションの半値幅  $\tau_A$  を求めた。図中で実線が実験データ、×マークがフィッティングした波形である。求められた  $\tau_A$  の値は、 $40 \text{ fs}$  であった。よって表 3.1 から、真のパルス幅は、

$$\tau_s = 0.648 \times \tau_A \approx 25 \text{ fs} \quad (3-8)$$

と求まる。ここで、相関幅は、システムの時間分解能を与えるので、 $40 \text{ fs}$  の値から逆算すると、約  $25 \text{ THz}$  ( $= 833 \text{ cm}^{-1}$ ) までのコヒーレントフォノンを観測することができる。

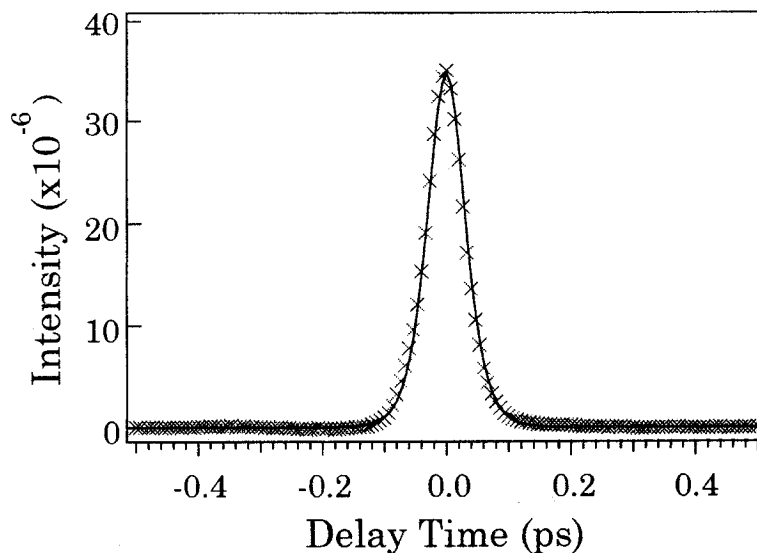


図 3.8 SHG によって測定したレーザーパルスの自己相関波形

### 3.4 試料作成

実験に用いた試料のうち、半金属 (Bi, Sb, 及び Bi-Sb 混晶) については真空蒸着法によって作成したものと、鏡面研磨した単結晶 (Bi のみ) を用いた。また、GaAs はバルク結晶を用いた。半金属の試料は、和光純薬製の純度 99.999 % 多結晶をソースとして、あらかじめ有機洗浄とフッ酸による酸化膜の除去を行ったシリコン (100) 基板上に、真空蒸着した。この時の蒸着速度は、約  $5 \text{ \AA/s}$  であり、真空度は  $\sim 10^{-6}$  Torr, 基板温度は  $20^\circ\text{C}$  である。膜厚は、水晶振動子でモニターしながら、シャッターの開閉によって制御した。一方、混晶 ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ) については、得ようとする混晶比で二つの結晶を石英管に封入し、これをバーナーで熱して溶かし、冷却固化した多結晶をソースとして、同様な方法で真空蒸着した。なお、混晶蒸着膜の混晶比は、日本電子製マイクロアナライザを用いて、EPMA (electron probe micro analysis) により最終的に決定した。

作製した蒸着フィルムの膜厚は、ビスマス、アンチモン、混晶それぞれについて  $1000 \text{ \AA}$  である。これらの膜厚の誤差は、 $\pm 10 \text{ \AA}$  である。また、ビスマスについて光の侵入長を見積っておくと、波長が  $800 \text{ nm}$  の光に対して、垂直入射で強度が  $1e$  になる深さは、約  $1300 \text{ \AA}$  である。実際には垂直入射ではなく、 $5\sim 10$  度程度の入射角を持っているので、光の侵入長はもう少し短いと考えられるが、 $1000 \text{ \AA}$  程度の膜厚の試料に対しては十分な膜厚であり、多重反射などの影響はないものと考えられる。

### 3.5 フェムト秒時間分解反射率測定の実験原理

半金属や半導体などの、可視光に対して不透明な物質のコヒーレントフォノンの発生と検出は、ポンプ-プローブ法による反射率変化測定によって行われている。本研究でもフェムト秒の時間分解能を持つポンプ-プローブ測定システムを用いて、実験を行った。

図 3.9 に測定光学系を示す。使用したパルスレーザーは、アルゴンイオンレーザー (Coherent 社製 INNOVA, 出力が  $5.5 \text{ W}$ ) を励起光源とした Coherent 社製の Mira-Seed であり、パルスレーザーの発振波長は約  $800 \text{ nm}$  で、バンド幅は約  $50 \text{ nm}$ , 繰り返し  $76 \text{ MHz}$ , パルス幅は 3.3 節で測定したように約  $25 \text{ fs}$  である。このパルス幅は、本システムで得られた最短パルス幅であり、図 3.9 中の Compensator と呼ばれる石英製の分散プリズム対によって、後の光学系における波長分散によるパルス幅の広がりが補償された結果得られるものである。その後レーザービームは、ビームスプリッターでポンプ光とプローブ光の二つに分けられる。

プローブ光は、 $\lambda/2$  波長板によって偏光を 90 度回転させ、その後パルス・ステップマイクロステージ (model LTS-100X, シグマ光機 製) 上のレトロリフレクターによって、進行方向と逆向き且つ平行に反射される。またその一部は、ハーフミラーによって分けられ、参照光となる。一方ポンプ光は、レトロリフレクターによって、進行方向と逆向き且つ平行に反射された後、機械的に約 2 kHz でチョップされる。このようにして平行光にされた二光束は、平凸レンズ (焦点距離 50 mm) によって試料上に集光される。

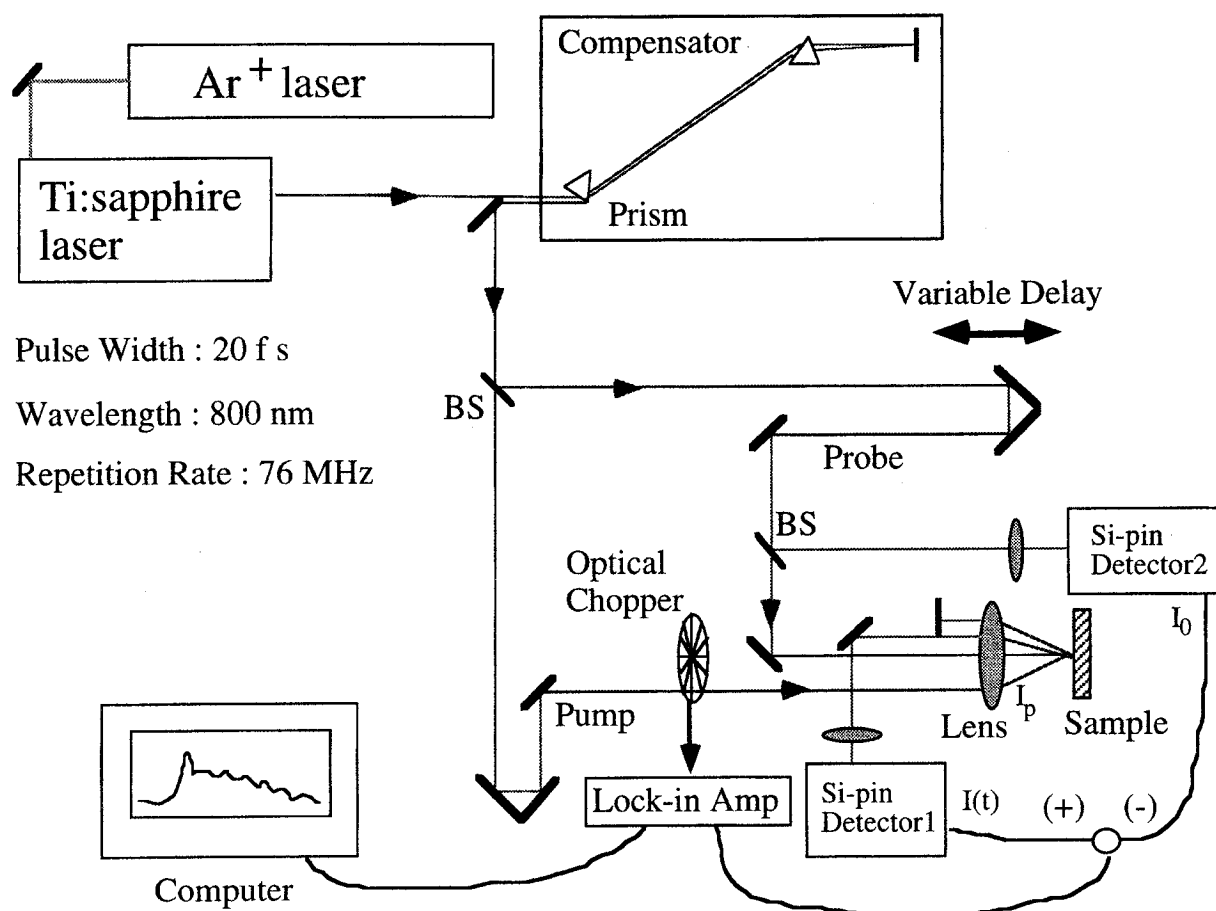


図 3.9 ポンプ-プローブ法による時間分解反射率測定

試料からの反射光のうち、ポンプ光はカットし、プローブ光のみをレンズ (焦点距離 50 mm) で集光して、光検出器 (Detector1) に入れる。この光検出器には、可視～近赤外域において高速応答特性を持つ Si-p-i-n フォトダイオード (浜松ホトニクス社 製) を用いた。本研究では、信号の SN 比を向上させる為、差動型検出法を用いた。即ち、ハーフミラーによって分けられた参照光もレンズで集光して光検出器 (Detector2) に入れ、この光電流出力

の符号が負になるようにバイアス電圧をかけておく。試料からの反射プローブ光の光電流出力の符号は正になるようにしておき、これと参照光の光電流の和を検出するのである。このようにすることで、光源の揺らぎの補償をすることができて、定常状態（参照光）と非定常状態（試料からの反射プローブ光）の差を非常に SN 比よく検出できる。この信号は、電流入力-電圧出力のプリアンプ（model SR-570, Stanford Research Systems 製）によって増幅された後、ロックインアンプ（model LI-575, NF回路設計社 製）によって 2 kHz の周波数で変調された成分のみを増幅し、デジタルマルチメーターに電圧として表示する。パルス・ステップマイクロステージは、ステージコントローラー（model Mark-5A, シグマ光機製）によってコントロールされるが、反射率の時間変化を測定するには、ステージを 1 ステップ（本測定では 1~3  $\mu\text{m}$ , 時間に換算すると 6.6 ~19.8 fs）動かす毎にデジタルマルチメーターの値を読まなければいけないので、 GPIB ボードを用いてコンピューター（NEC, PC98-RA）によって制御・測定した。測定プログラムは、N88BASIC を用いて記述した。この測定で 1024 点（6.67 fs $\times$ 1024 = 6.83 ps）のデータを測定するのに、約 3 分要した。

さて、このようにして得られる信号は、定常状態と非定常状態のプローブ光の強度差である。これから時間依存する反射率変化  $\Delta R(t)/R$  を得るには、

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \frac{\frac{I(t) - I_0}{I_p}}{\frac{I_0}{I_p}} = \frac{I(t) - I_0}{I_0} \quad (3-9)$$

を計算すればよい。ここで、図 3.10 に示すように  $I_p$  は定常状態のプローブ光強度（ポンプ光を入射する前の時間における、プローブ光の反射光強度）、 $I(t)$  は非定常状態のプローブ光強度（ポンプ光を入射した後の時間における、プローブ光の反射光強度）である。実際の実験では、参照光の前の可変 ND フィルターによって、参照光の強度  $I_0$  と  $I_p$  が等しくなるよう調節している。よって、得られた信号をプリアンプとロックインアンプの増幅率で割り算をし、さらに参照光のプローブ光強度（ $I_0$ ）で割ってやればよいことになる。このシステムで測定可能な反射率変化の最低値は、 $\Delta R/R \approx 10^{-6}$  程度である。

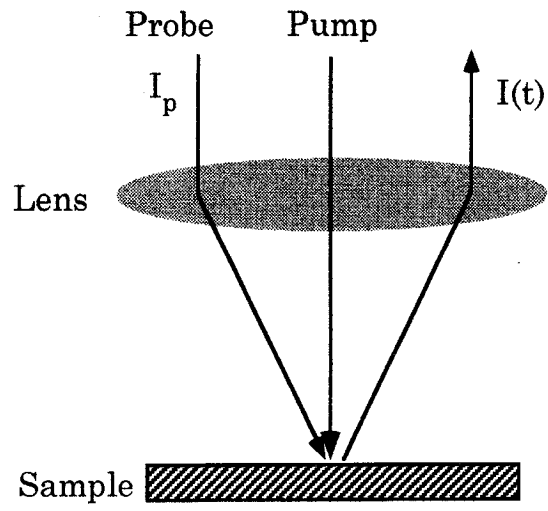


図3.10 試料付近におけるプローブ光強度



3.6 時間分解 Electro-Optic (E-O) サンプリング測定法の原理[3-2]

3.5 節では、一般的な時間分解反射率測定について説明した。この節では、電気光学効果を感度よく測定するための特殊な反射率測定法である” Electro-Optic (E-O) サンプリング測定”について述べる。この手法は、高速回路技術において、超高速 IC などの動特性を高効率で試験・評価するための非接触の電圧波形測定法として開発されたものである。E-O サンプリングは、ポッケルス効果（光誘起屈折率変化）と呼ばれる古くから知られた物理現象を利用している。ポッケルス効果は、屈折率変化が印加電界強度に比例する現象である。E-O サンプリングでは、ポンプ光の光電場によって誘起された屈折率変化をプローブ光で検出する。

この実験は一般的な時間分解反射率測定の光学系において、試料から反射されたプローブ光の位置に偏光ビームスプリッターを加えることで行うことができる。実験配置図を図 3.11 に示す。

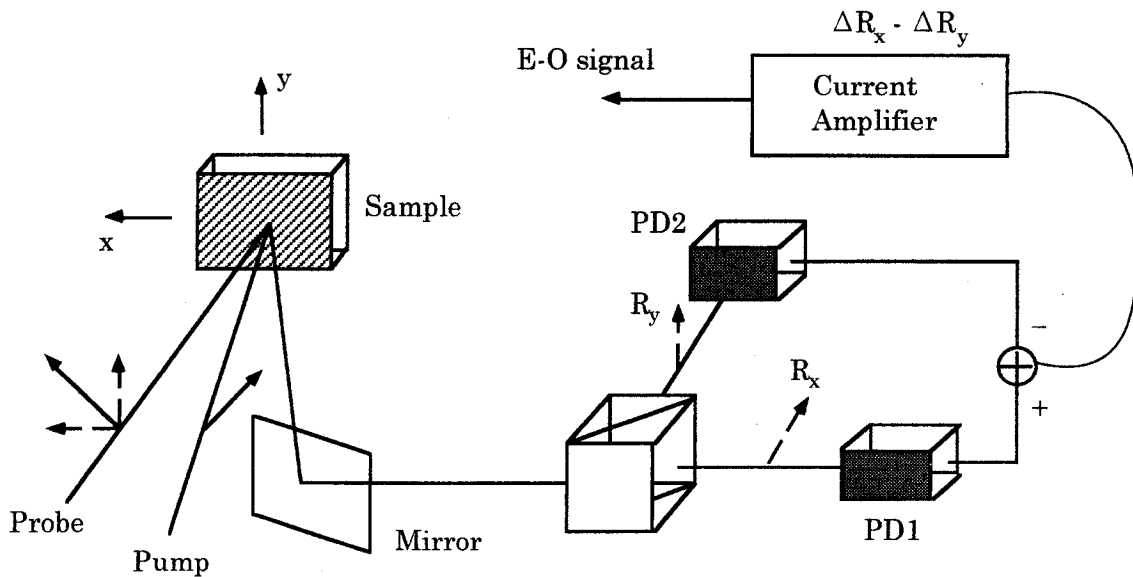


図 3.11 E-O サンプリング測定法の原理

この測定のポイントは、試料のある結晶軸に対して、プローブ光を 45 度傾けた偏光で入射させることである。この結晶軸は例えば、(100) GaAs の場合、 $X = (0\bar{1}\bar{1})$ 、 $Y = (0\bar{1}1)$  にすればよい。ポンプ光の偏光方向はプローブ光のそれに対して 90 度傾ける。試料からの反射光のうち、プローブ光のみをミラーで取りだし、偏光ビームス

プリッター (PBS) によって X 方向と Y 方向の偏光成分に分ける. これらのそれぞれの成分をシリコン・p-i-n フォトダイオードで受光し, 3.5 節と同様な方法で反射プローブ光の X 成分 ( $R_x$ ) と Y 成分 ( $R_y$ ) の差を, 差動増幅して検出する. このようにして非等方的な反射率変化  $\Delta R_x - \Delta R_y$  を E-O シグナルとして測定することができる.

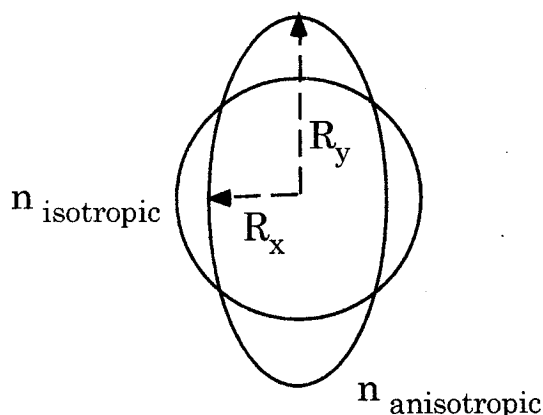


図 3.12 Electro-Optic effect

さて, この E-O サンプリング測定で検出される信号の意味について考えてみる. 図 3.12 に示すように, ポッケルス効果 (光誘起屈折率変化) による屈折率変化が等方的であれば, X 成分と Y 成分が打ち消し合った結果, E-O シグナルはキャンセルされてゼロになるであろう. しかし, 屈折率変化が非等方的であれば, E-O シグナルはキャンセルされずに有限な値を残す. つまりポッケルス効果によって生じた物質の複屈折率度を検出できるのである. これは光カー効果の測定によく似ている.

この手法をコヒーレントフォノンの検出に用いることは, 主に Kurz らによって行われている[3-2]. この手法を用いる意義は, 等方的な屈折率変化を誘起する励起電子の成分, または等方的なモード (例えば  $A_{1g}$  モード) の成分を小さくすることによって, 非等方的な屈折率変化を誘起するモードも検出できることである. GaAs の場合, 励起電子による屈折率変化が, 反射率変化に大きなバックグラウンドを与える. その結果, コヒーレントフォノンの振動成分が相対的に小さくなり, フォノンの観測が困難になるので, E-O サンプリングで励起電子の寄与を小さくしている. また, Te や Bi の場合, 通常の反射率変化測定では, 等方的な  $A_{1g}$  モードしか検出できないが, この  $A_{1g}$  モードの寄与を E-O サンプリングによって減少させると,  $E_g$  モードの

ような非対称のラマンテンソルを持つモードも検出できるのである[3-3,4].

#### 3.7 空間光変調素子を用いたパルス列の発生原理

ここではまず、Bi や Sb のラマン活性なモード (2.0~4.5 THz) に同期して励起するため、数 THz の繰り返しのパルス列を作る為の手法を簡潔に述べる。この手法は最初に Weiner によって提案されたもので[3-5]、空間的なフーリエ変換を用いることによって、単一レーザーパルスからパルス列を作ることができる。その原理は大きく分けて二つあり、一つはレーザーのスペクトルに振幅変調を与えるもので[3-5]、もう一つは位相変調を与えるものである[3-6~8]。しかし近年、振幅変調と位相変調を組み合わせたものも考案されている[3-9]。位相変調あるいは振幅変調のみの周波数フィルターでは、任意の繰り返し周期のパルス列は作れても、任意の包絡線のパルス列を作るとは非常に難しい。しかし、振幅変調と位相変調を組み合わせた周波数フィルターを用いると、任意の包絡線のパルス列を作ることが比較的簡単にできる。特にパルス数とフォノンの振幅の関係（振幅が線形に増加するのか、非線形に増加するのか）を調べるためには、矩形型の包絡線を持つパルス列が適当であると思われる。

本研究では、振幅及び位相変調を与えることが可能な空間液晶光変調素子 (SLM: Spatial Light Modulator) を周波数フィルターとして用いて、矩形型のパルス列を発生させた。パルス列発生に用いる光学系を図 3.13 に示す。光学系は、二つの回折格子 (1200 本/mm) と、二つの平凸レンズ ( $f=150$  mm) , 及び SLM によりなっている。一つ目の回折格子とレンズによって、入射光が空間的にフーリエ変換される。その後、空間的に広がった入射光は SLM である変調を受け、二つ目のレンズと回折格子によって、フーリエ逆変換される。

図 3.13 を見ても分かるように、入射レーザー光は回折格子によって波長ごとに分散されるので、液晶部分を通過するときには、空間的にフーリエ変換された幅の広いビームとなる。この光が、波長ごとに位相変調を受け、波長ごとに光路差が生まれる。これがただ一つの光パルスからパルス列が作られる原因である。

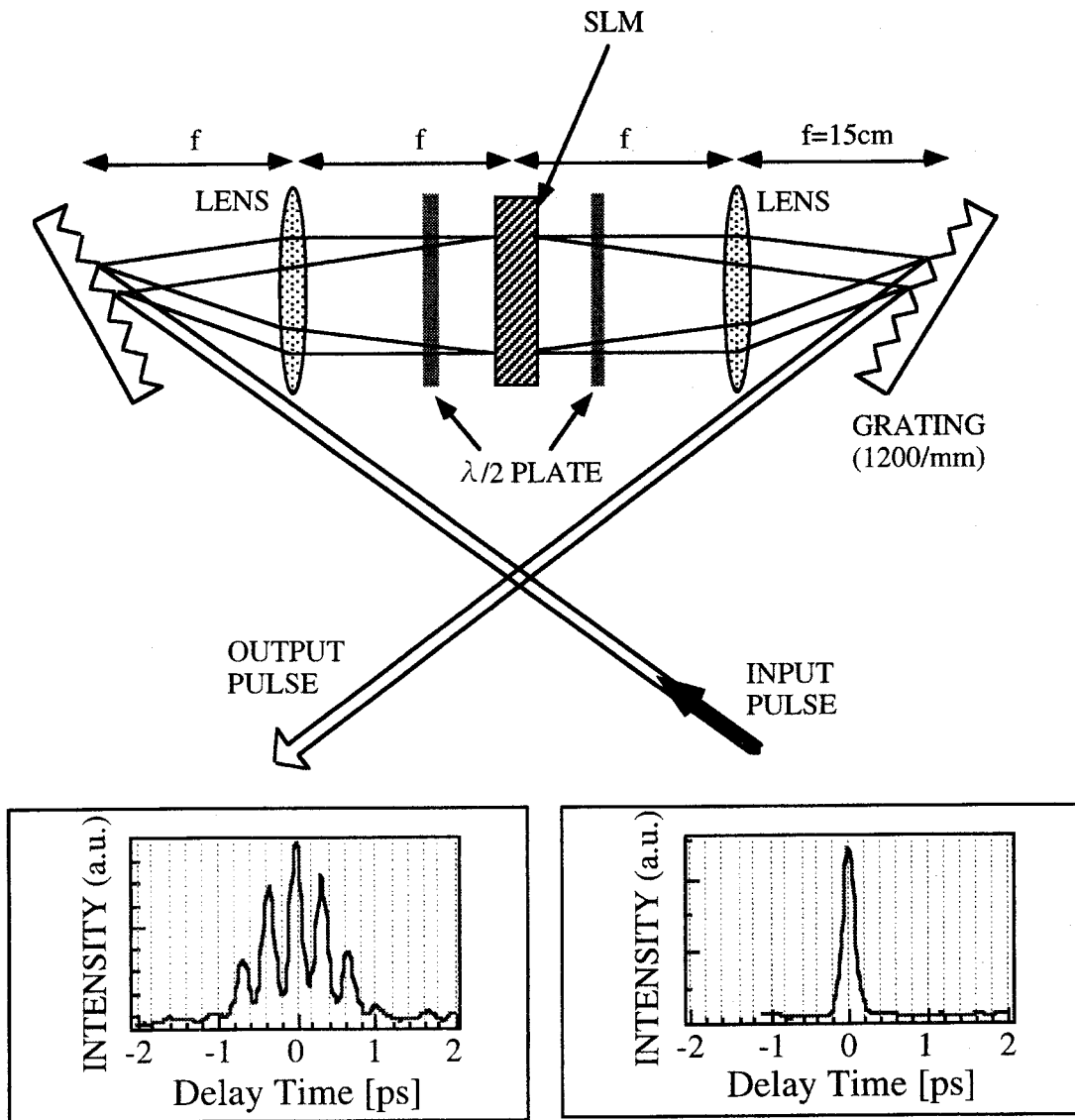


図 3.13 SLM を用いた THz パルス列の発生装置

この SLM は、ネマチック液晶を用いた光変調器であり、光が通過する液晶部分（広さが  $12.8\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ）には、幅  $97\text{ }\mu\text{m}$  の電極が 128 個付けられている。その様子を 図 3.14 に示す。それぞれの電極は  $3\text{ }\mu\text{m}$  ずつ離されているので、電極に電圧を与えて液晶の屈折率を変えたときの、一番細かい周期的屈折率パターンの繰り返しは、 $100\text{ }\mu\text{m}$  である。このそれぞれの電極には、ほぼ連続的に違った電圧を加えることができる。その結果、電極毎に違った屈折率を誘起することができる。このように、ある周期的なパターンで屈折率を変化させると、液晶部分を通過した光は空間

的な位相変調を受ける。この SLM を 2 枚重ねて、1 つの光学素子としたもの (Cambridge Research & Instrumentation, USA 社製) があり、これを用いると、それぞれの SLM の 128 個ある電極に与える電圧値のパターンによって、様々な包絡線と繰り返し周期を持つパルス列を作ることができる。

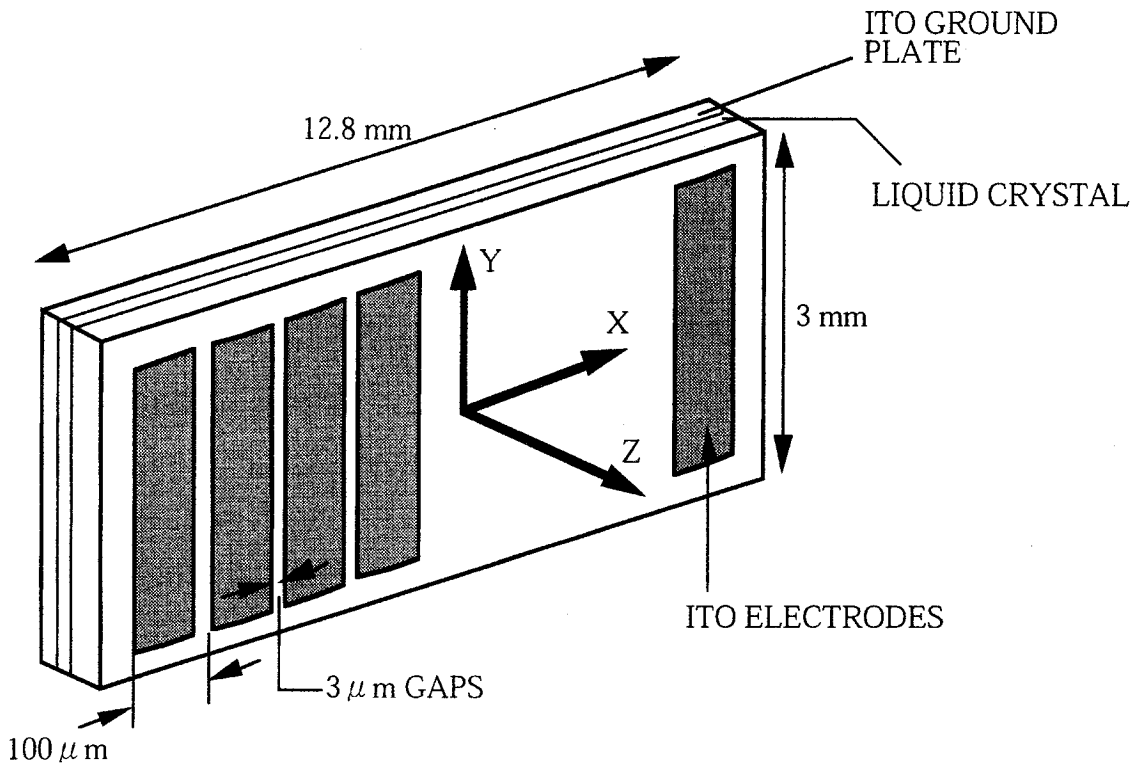


図 3.14 Spatial Light Modulator の構成

次に二つの SLM を用いてパルスの振幅・位相を変調できることを簡単に示す[3-1]. 図 3.14 に示したように X, Y, Z 軸を決めると、入射光パルスの電場ベクトルは、

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (3-10)$$

で与えられる。図 3.13 にもあるように、回折格子の時点では横 (y) 偏光であるレーザー光が、 $\lambda/2$ 波長板によって  $+45^\circ$  偏光に回転され、 $+45^\circ$  の偏光子を通過して SLM に入射する。その後、 $-45^\circ$  の偏光子を通過し、再び  $\lambda/2$ 波長板によってその偏光が横 (y) 偏光に戻る。つまり、SLM の前後では、

$$P_{45^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad P_{-45^\circ} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3-11)$$

で表される偏光子があるわけである。また、2つのSLMは、それぞれx軸、y軸方向に液晶分子が配向していて、

$$M_x = \begin{bmatrix} e^{i\theta_x} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad M_y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta_y} \end{bmatrix} \quad (3-12)$$

で表される要素を持つ。2つのSLM及びそれらの前後の偏光子の4つの要素で与えられるベクトルは、(3-11)、(3-12)式を組みあわせると、

$$P_{45^\circ} \cdot M_x \cdot M_y \cdot P_{-45^\circ} = \begin{bmatrix} m & m \\ -m & -m \end{bmatrix} \quad (3-13)$$

ただし、 $m = \frac{1}{4}(e^{i\theta_x} - e^{i\theta_y})$  である。

よってそれらの素子を通過した出射光の光電場は、

$$\mathbf{E}_{out} = \begin{bmatrix} m & m \\ -m & -m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = 2m \begin{bmatrix} E_x + E_y \\ -(E_x + E_y) \end{bmatrix} \quad (3-14)$$

となるので、XY平面で見ると $-45^\circ$ の偏光になっているのが分かる。ここで、 $\delta$ と $\sigma$ を

$$\delta \equiv \frac{1}{2}(\theta_x - \theta_y), \quad \sigma \equiv \frac{1}{2}(\theta_x + \theta_y) \quad (3-15)$$

で定義すると、

$$m = \sin(\delta) \cdot e^{i\sigma} \quad (3-16)$$

となるから、 $\delta$ の項によって振幅が、 $\sigma$ の項によって位相が独立に制御できることが分かる。実際にはSLMのn個(図3.14の場合はn=128)の電極に与える電圧を数列によって表し、式(3-16)を用いて整形後のパルス波形を計算する。その数列は、

$$S = \{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n\} \quad (3-17)$$

で表されるようなものであり[3-10],  $\phi_i (i = 1, 2, 3, \dots, n)$ は, (3-15) 式の  $\theta_x, \theta_y$  に対応する. このパルス列発生技術をコヒーレントフォノンの制御に適用した結果は, 第7章で述べる.

### 3.8 結言

本章ではフェムト秒レーザーの発振原理や, 非線形効果(第二高調波発生)を用いたフェムト秒パルス幅の測定法, フェムト秒時間分解反射率測定 of 原理などについて述べた. また, 応用的な技術として, 非等方的な屈折率変化を測定できるE-Oサンプリング測定法の原理と, コヒーレントフォノンの選択励起に用いるパルス列の発生原理についても述べた. この新しいフォノンスペクトロスコピーの技術は, 今後さらに改良されるであろう. また照射系に顕微鏡を用いることによって, コヒーレントフォノンのマッピング等も可能になると考えられる.

### 参考文献

- [3-1] Eli N. Glezer: in *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, edited by Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1997).
- [3-2] T. Pfeifer, T. Dekorsy, W. Kütt, and H. Kurz: *Appl. Phys. A* **55** (1992) 482.
- [3-3] T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos, and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 738.
- [3-4] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, M. Hangyo: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2474.
- [3-5] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. M. Kirschner: *J. Opt. Soc. Am. B* **5** (1988) 1563-1572.
- [3-6] A. M. Weiner and D. E. Leaird: *Optics Letters* **15** (1990) 51-53.
- [3-7] K. Takasago, M. Takekawa, F. Kannari, M. Tani, and K. Sakai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1430-L1433.
- [3-8] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert: *IEEE J. Quantum Electron.* **28** (1992) 908-920.
- [3-9] M. M. Wefers and K. A. Nelson: *Optics Letters* **18** (1993) 2032-2034.
- [3-10] 板野哲也: “フェムト秒パルス列によるコヒーレントフォノンのモード選択励起”, 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (1998).

## 第4章 半金属におけるコヒーレントフォノンの測定

## 4.1 緒言

半金属の Bi, Sb におけるコヒーレントフォノンの発生と検出は, Cheng らによって既に報告されている[4-1]. これらのコヒーレントフォノンの発生メカニズムについては第1章で述べたが, 半金属では, 電子励起による瞬間的な格子平衡位置の変化が駆動力になっていると考えられている (DECP メカニズム). 半金属におけるコヒーレントフォノンの振幅は  $\Delta R/R = 10^{-3} \sim 10^{-4}$  であり, 半導体の GaAs の  $\Delta R/R = 10^{-5} \sim 10^{-6}$  に比べてかなり大きく, Bi, Sb におけるコヒーレントフォノンの性質については非常に興味を持たれている. 本章では, 標準試料として半金属の Bi を選び, 様々な条件下でのコヒーレントフォノンの測定から, その性質を詳しく調べた. Kash らは, 時間分解 CARS を用いて, 直接フォノンの横緩和時間  $T_2$  を求め, (1-70) 式を用いて cw ラマンスペクトルの半値幅から計算される寿命と比較した[4-2]. その結果, GaAs, Ge, GaP, ZnSe において, 両測定における寿命はほぼ一致したことを報告した. 但し, CARS から求められた寿命の方が, 10% 程大きい値になっている. 本研究では, コヒーレントフォノンの温度依存性を測定し, ラマン散乱測定の結果と比較した. また, コヒーレントフォノン振動の初期位相が, 発生メカニズムと関連して議論されているが[4-3], より短いパルスを用いて位相を正確に決定し, 両者の関連を明らかにすることが望まれる. ここでは, Bi や Sb のフォノンの周期 ( $A_{1g}$  モードについてそれぞれ  $T_{Bi} = 340 \text{ fs}$ ,  $T_{Sb} = 220 \text{ fs}$ ) に比べて十分短い 20 fs のレーザーパルスを用いて Bi, Sb のコヒーレントフォノンの位相を決定した. さらに, E-O サンプリング法を用いて,  $A_{1g}$  モード以外のモード ( $E_g$ ) が検出できるかどうかを調べた.

Bi-Sb の混晶は, Ge-Si の混晶と同じように 3 モードタイプの合金である. すなわち, これらの結晶では各母体に由来したフォノンモードが 2 つと, 混晶の構造に由来したフォノンモードが 1 つ, 合わせて 3 つの光学フォノンが存在する[4-4]. ただし, Bi-Sb 混晶は三方晶系なので, 3 つの  $A_{1g}$  モードに加えて, 2 つの  $E_g$  モードも存在する. 一般に混晶は, 結晶構造が類似でしかも格子定数が近い二つ以上の母体から作ることができる. Bi と Sb も同じ結晶構造 (三方晶) で, 格子定数も Bi が  $a = 4.7459 \text{ \AA}$ , Sb が  $a = 4.5066 \text{ \AA}$  なので混晶ができる. しかし, 混晶では, 結晶格子のミクロな歪みのためフォノンのダンピングも大きい. それは, ラマンスペクトルが非常にブロードであることから容易に想像がつく. そ



ここで、ここではこのダンピングの大きさを時間領域で測定すると共に、混晶比によって変化するであろう各モード (Bi-Bi, Sb-Sb, Bi-Sb それぞれの  $A_{1g}$  対称モードの伸縮振動に対応する) の周波数をラマン測定の結果と比較した。

## 4.2 Bi におけるコヒーレントフォノン

### 4.2.1 Bi の物理的性質

ビスマス (Bi), アンチモン (Sb) の結晶構造は、図 4.1(a) に示すように砒素型構造を持っており、三方晶系 (trigonal) に属する。このような結晶は  $D_{3d}$  ( $R\bar{3}m$ ) の点群に属する。基本単位格子に2個の原子を含み、ラマン活性なモードは、次に示すようなラマンテンソルを持つ  $A_{1g}$  モードと  $E_g$  モードが存在する。但し、 $E_g$  モードは2重に縮退している[4-5]。

$$A_{1g}: \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad E_g: \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-1)$$

ここで、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  はそれぞれ違う値を持った定数である。

$A_{1g}$  モードは、図 4.1(b) に示すように原子が  $c$  軸 (Trigonal Axis) 方向に変位する全対称振動である。また、 $E_g$  モードは、図 4.1(c) に示すように原子が  $c$  軸に垂直方向に変位する振動である。 $A_{1g}$  モードの室温における周波数は、 $97 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 2.9 \text{ THz}$ ) であり、 $E_g$  モードの室温における周波数は、 $71 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 2.2 \text{ THz}$ ) である。

ビスマスのフェルミレベル付近のバンド構造を図 4.2 に示す[4-6]。ビスマスは半金属であるので、L 点の伝導帯と T 点の価電子帯がエネルギー的にオーバーラップしている。このため室温でも少量の自由キャリアー (価電子帯にはホール、伝導帯には電子) が存在し、自由キャリアー密度が  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  程度の半導体に比べてかなり高い伝導電子濃度を持っている。

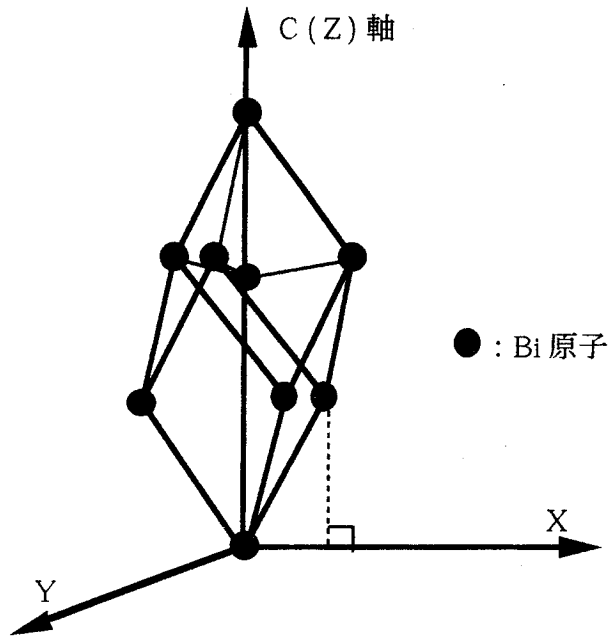


図4.1(a) Bi の基本単位格子

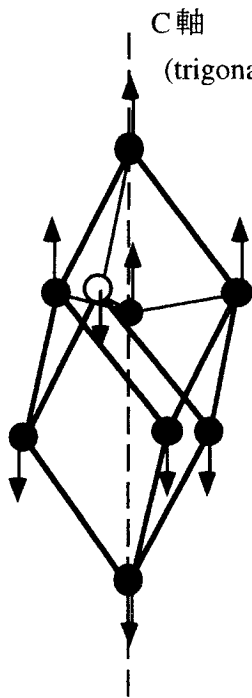


図4.1(b)  $A_{1g}$  モードの原子変位

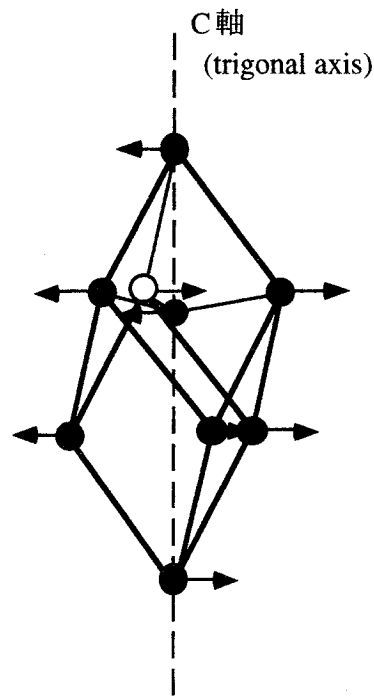


図4.1(c)  $E_g$  モードの原子変位

また、L 点においてはバンドギャップが存在し、それは約13 ~ 15 meV である。ゆえに、このような物質に可視～近赤外の波長のレーザーを照射すると、電子はかなり高い伝導帯準

位にまで励起されることになる。半金属の場合、このような電子励起がコヒーレントフォノン発生に寄与していると考えられる。

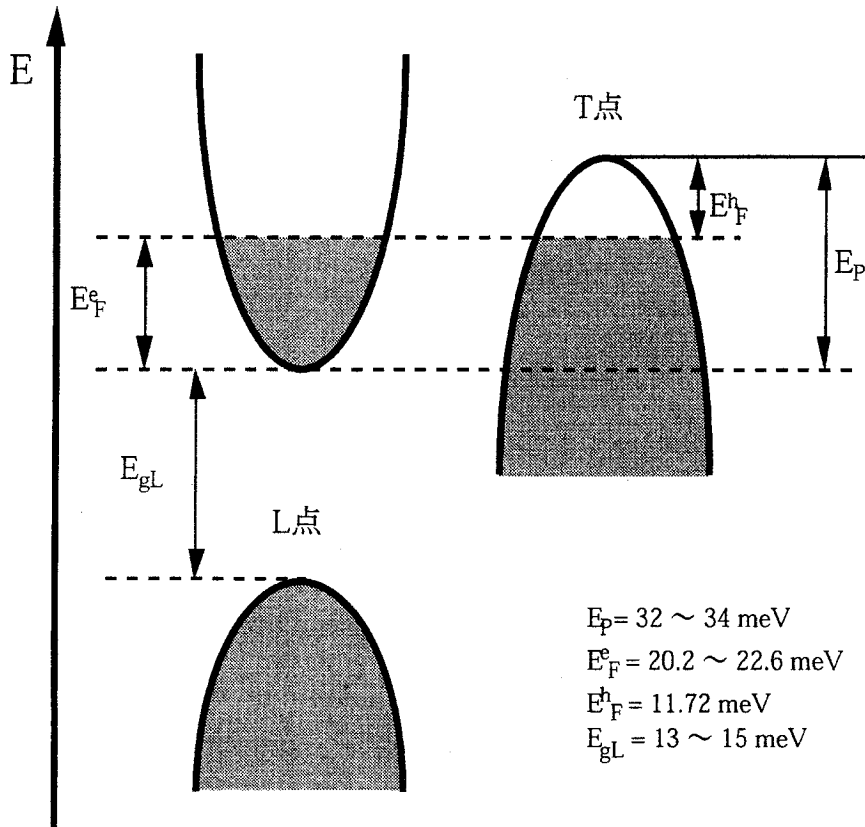


図4.2 Bi のフェルミレベル付近のバンド構造

#### 4.2.2 コヒーレントフォノンの温度依存性 (ラマン測定との比較)

時間分解反射率測定法を用いてBi 薄膜の様々な温度で得られた反射率変化を図4.3に示す。この測定は、サンプリング間隔が約20fs (光路にして3 μm), データ点数が2048点で行ったものである。縦軸は反射率変化で横軸はプローブ光の遅延時間である。比較的ゆっくり立ち上がり減衰するバックグラウンドに加えて、コヒーレントフォノンの振動が見られた。Bi のバンド構造から考えて、このバックグラウンドの減衰は、励起された電子が、励起状態から基底状態に緩和することを示していると考えられる。コヒーレントフォノンの振動は低温になればなる程、寿命が延びていることが分かる。振動の減衰は、エネルギー緩和 (または縦緩和) と位相緩和 (または横緩和) によるものと考えられるが、コヒーレン

トフォノンの緩和過程については、後で述べる。

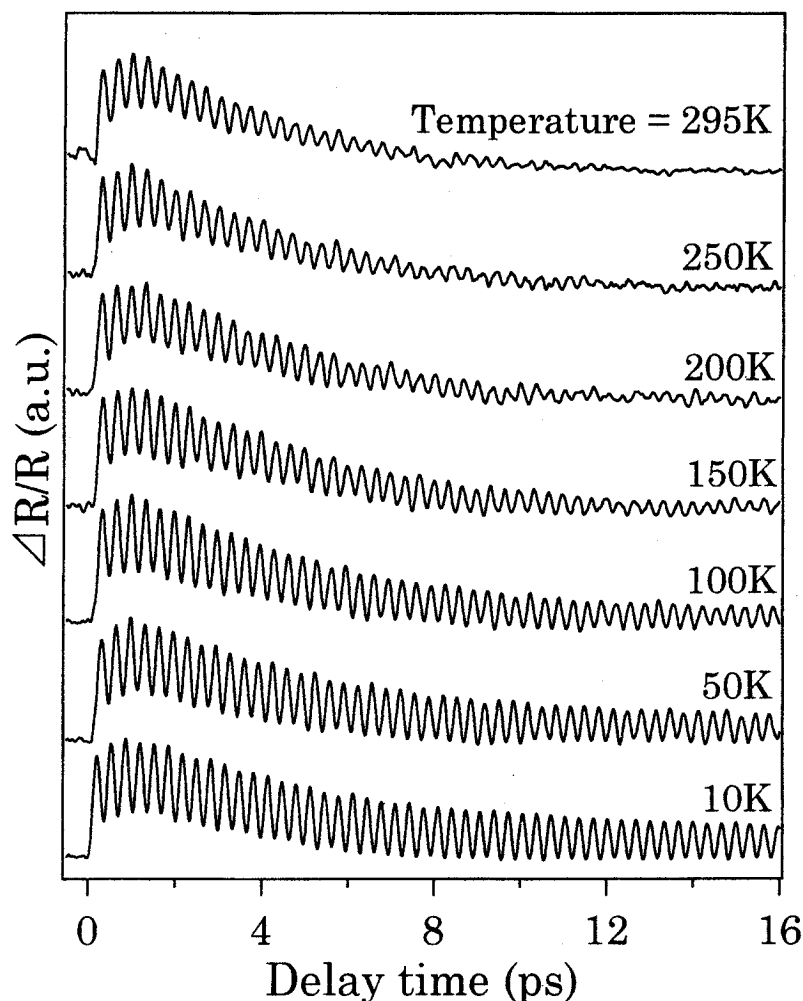


図 4.3 Biにおけるコヒーレントフォノンの温度依存性

図 4.3 の反射率変化について、振動の振幅の大きさ、フォノンの減衰時間、位相、励起電子の緩和時間などを決定するために、次のような式で実験データをフィッティングした。

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega t + \phi) + B \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right] + const. \quad (4-2)$$

ここで、第一項は、コヒーレントフォノンによる振動項を表す。第二項は励起電子によるバックグラウンドを表し、指数関数の差の形によって実験データにフィットさせることができた。  $A$  は振動項の振幅、 $\tau$  は振動項の減衰定数、 $\omega$  はフォノンの周波数、 $\phi$  は初期位相、 $B$  は、バックグラウンドの大きさを表す定数で、 $\tau_1$ 、 $\tau_2$  はそれぞれバックグラウンドの減

衰時間と立ち上がり時間である。295 Kで得られたコヒーレントフォノンの周波数は、 $97.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 2.93 \text{ THz}$ )であった。これは、全対称の $A_{1g}$ モードであり、既に報告されている文献値と良く一致する[4-1]。このように通常の反射率測定では、 $A_{1g}$ モードのみが観測され、 $E_g$ モードは観測されないが、後の4.3節で述べるようにE-Oサンプリング法を用いると $E_g$ モードも観測可能である。実際Biにおいても、 $E_g$ モードの観測に初めて成功した[4-7]。また、Bi単結晶の(001)面及び(111)面についても室温、低温の測定を行ったが、薄膜とほぼ同様の結果が得られた。

図4.4には、このフィッティングによって得られたコヒーレントフォノンの周波数及びラマン散乱測定から得られたインコヒーレントフォノンの周波数を温度に対してプロットした。また図中にはコヒーレントフォノンの振幅も示した。この図からコヒーレントフォノンとインコヒーレントフォノンの周波数が、広い温度範囲で良く一致していることが分かる。また、この周波数は、低温になるに従い高周波数側にシフトしているが、これは、温度の低下と共に格子が硬くなる為である。一方、コヒーレントフォノンの振幅は、低温になるに従い、大きくなることが分かった。通常、熱平衡状態にあるインコヒーレントなフォノンの振幅は、高温になればなる程大きくなるので、コヒーレントフォノンの振幅の振舞いは逆である。この結果については、フォノンの減衰定数と関連づけて最後に考察する。

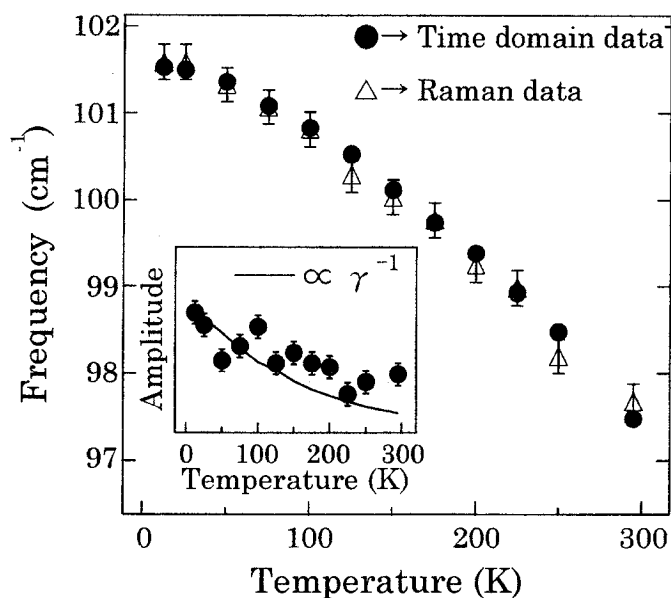


図4.4 Biの $A_{1g}$ モードの周波数の温度変化。ラマン測定は、Ti:sapphire laser ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ )を用いた。

式 (4-2) と反射率変化のプロファイルとのフィッティングによって求めたコヒーレントフォノンの減衰時間  $\tau$  から, (1-70) 式を用いて減衰率  $\Gamma$  を求めた. 図4.5は, このようにして求めた  $\Gamma$  を温度に対してプロットしたものである. 図中には, ラマン散乱測定で得られたスペクトル幅 (FWHM) から求めたインコヒーレントフォノンの減衰率も示した. このスペクトル幅は, 装置関数 (スリット関数と Ti:sapphire laser のスペクトル幅から求めた) による補正が施されている [4-8]. 両者は広い温度範囲でほぼ一致しているが, 低温ではわずかなズレが見受けられる. このズレの原因として考えられるのは, まず cw レーザーとフェムト秒パルスレーザーがサンプル表面層に与える温度上昇量の違いが考えられる. その他の理由としては, フォノンの減衰率を決めるパラメーターとしての純位相緩和の寄与が考えられる. 一般に, フォノンの位相緩和による減衰定数は, 結晶の非調和項による光学フォノンのエネルギー緩和と, その他の位相緩和, 例えばフォノン-フォノン相互作用による  $k$  空間における純位相緩和の和で記述される [4-9].

$$\frac{1}{T_{dephase}} = \frac{1}{2T_{energy}} + \frac{1}{T_{pure}} \quad (4-3)$$

ここで,  $T_{dephase}$  はフォノンの位相緩和による減衰時間,  $T_{energy}$  は非調和項による光学フォノンのエネルギー緩和,  $T_{pure}$  は純位相緩和による減衰時間である. (4-3) 式で減衰時間の逆数, 即ち減衰定数 (decay rate) は周波数の次元を持ち, スペクトル幅に対応する.

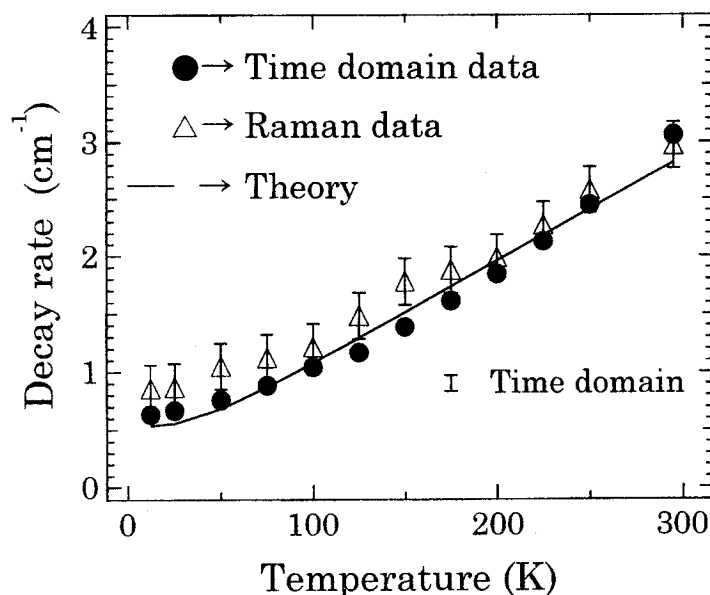


図4.5 Bi の  $A_{1g}$  モードの減衰定数の温度変化. Theory は (4-4) 式によるもの.

ラマン散乱光として周波数領域で観測されるような熱的に励起されたフォノンは、インコヒーレントで、周波数は同じであるが、波数ベクトルは乱雑であると考えられる。一方、フェムト秒パルスによって生成されたコヒーレントフォノンは、同じ周波数とほぼ同じ波数ベクトルを持っていると考えられる。従って、インコヒーレントフォノンについては、フォノン-フォノン相互作用による  $k$  空間における純位相緩和の寄与が考えられるが、コヒーレントフォノンについては、各フォノンの波数が揃っているのだから純位相緩和に寄与は小さいと考えられる。つまり、コヒーレントフォノンの緩和は、結晶の非調和項による光学フォノンのエネルギー緩和が支配的であると考えられる。図 4.5 を見るとインコヒーレントフォノンの減衰率の方が少し大きい値になっており、(4-3) 式に見るように純位相緩和による減衰定数分だけわずかに大きくなっているものと考えられる。

光学フォノンのエネルギー緩和（縦緩和）は、いくつかのモデルが考えられている。例えば GaAs では、LO フォノンが TA フォノンとそれと逆の波数ベクトルをもつ LO フォノンを生成して消滅するというモデルがある[4-10]。また、InP では、LO フォノンが TA フォノンと TO フォノン、及び  $\hbar\omega_{LO}/2$  のエネルギーを持つフォノンを生成して消滅するというモデルがある[4-10]。Bi においてはそのようなモデルの報告例はないが、ここでは励起された光学フォノン（波数ベクトルが  $\mathbf{k}$ 、エネルギーが  $\hbar\omega_0$ ）が、波数ベクトルとエネルギーが保存する 2 つの音響フォノン（例えば波数ベクトルが  $\mathbf{k}$  と  $-\mathbf{k}$ 、エネルギーが  $\hbar\omega_0/2$  と  $\hbar\omega_0/2$ ）を生成して消滅するという overtone モデルを考える。この過程を表す半値幅  $\Gamma$  の温度依存性は、

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[ 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0/2}{k_B T}\right)} \right] \quad (4-4)$$

で与えられる[4-10]。ここで、 $\Gamma_0$  は温度に依存しない真の半値幅で、均一広がりである。また、 $k_B$  はボルツマン定数である。時間領域測定で得られたコヒーレントフォノンの減衰定数  $\Gamma$ （即ちスペクトル半値幅）の温度依存性を、(4-4) 式を用いてフィッティングし、図 4.5 に実線で示した。フィッティングによって得られた  $\Gamma_0$  の値は、 $0.478 \text{ cm}^{-1}$  であり、(4-4) 式によるフィッティング曲線は、時間領域測定の実験データ値に良く一致している。この結

果は、Bi のコヒーレントフォノン ( $A_{1g}$  モード) の減衰が、エネルギー緩和過程に支配されていることを裏付けている。次にBiのコヒーレントフォノン ( $A_{1g}$  モード) のエネルギー緩和を、overtone モデルとして考え、実際に可能な緩和過程を Bi のフォノンの分散曲線 (図 4.6) 上に記した[4-11]。励起された  $A_{1g}$  モードの光学的コヒーレントフォノンは、 $\Gamma$  点の  $k = 0$  のフォノンとして、 $\pm \Lambda'$  の音響フォノンに緩和するとしたとき、エネルギー保存則及び運動量保存則を満たす事が分かる。

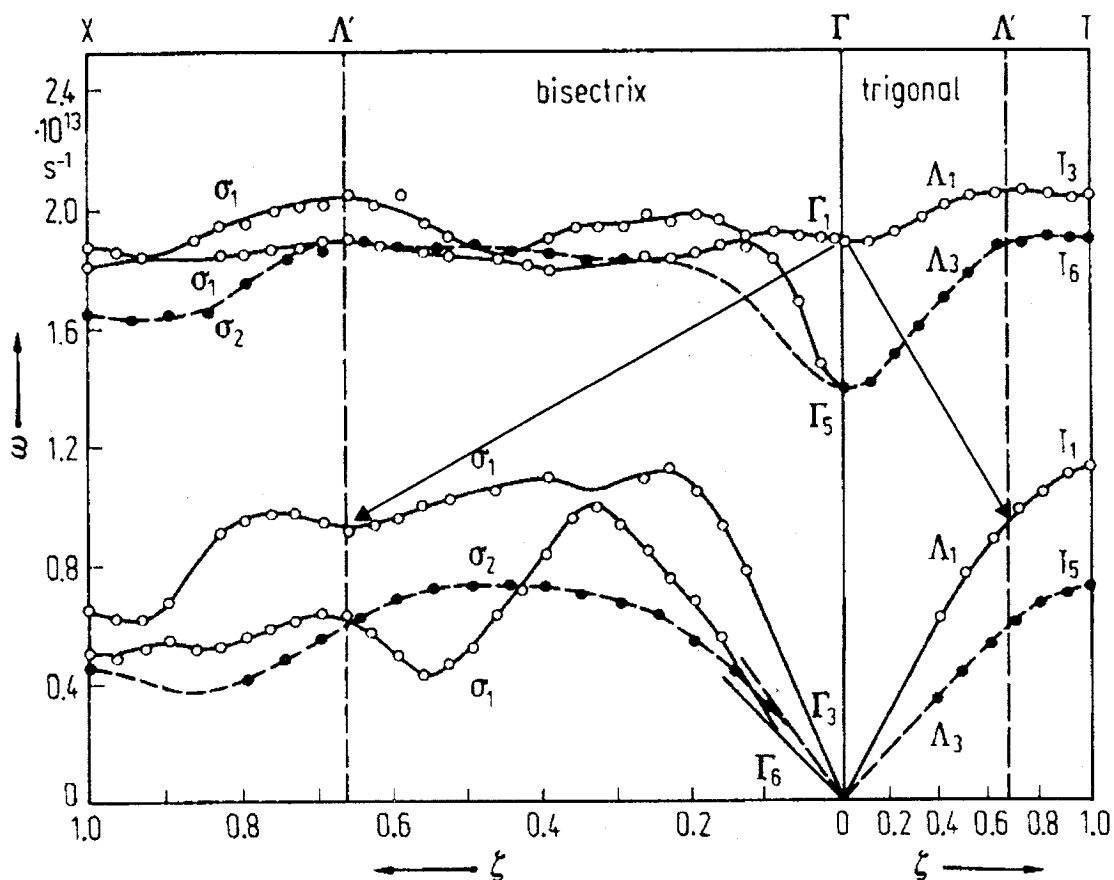


図 4.6 Biにおけるフォノンの分散曲線[4-11]. 2本の矢印で示した緩和が可能である。

最後に図 4.4 の挿入図で示したコヒーレントフォノンの振幅の温度依存性について考察する。Zeigerらの理論によればコヒーレントフォノンの振幅は、(1-63) 式で与えられる[4-12]。もしキャリアーの減衰定数である  $\beta$  が温度に依存しないならば、(1-63) 式で与えられるコヒーレントフォノンの振幅が、フォノンの減衰定数  $\gamma$  の減少と共に小さくなってしまふことを示している。しかし、図 4.5 で見たように減衰定数は温度と共に減少するので、低温でコヒ



ーレントフォノンの振幅が増加するという実験事実を (1-63) 式から説明できない。そこで少し見方を変えて、コヒーレントフォノンの振幅の温度特性を考察する。インパルスの外力に対する振動子の時間応答は、時間相関関数を用いて表現されることがある。久保は、調和振動子の時間相関関数を (1-69) 式の代わりに (1-68) 式を用いて計算した[4-13]。その結果は、

$$\phi(t) = \frac{\pi I_f}{2m^2 \gamma \omega_0^2} \exp(-\gamma t) \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{\Omega^2}} \cdot \cos \left[ \Omega t - \tan^{-1} \left( \frac{\gamma}{\Omega} \right) \right]. \quad (4-5)$$

である。ここで、 $\Omega \equiv \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$  であり、 $\gamma = 1/\tau$  はフォノンの減衰定数である。また運動方程式におけるインパルスのな駆動力  $f(t)$  は  $\delta$  関数とする。よってそのフーリエ変換  $I_f(\omega)$  は定数と見なす。すなわち

$$I_f(\omega) = I_f = \text{const.} \quad (4-6)$$

である。また、(1-72) 式において求めた相関関数との違いは、 $\varphi = \tan^{-1}(\gamma/\Omega)$  という初期位相が存在する点である。さて、(4-5) 式において  $\sqrt{1 + \gamma^2/\Omega^2}$  の項は  $\gamma \ll \Omega$  の under damp の条件下では 1 に等しいと見なせるので、結局 (4-5) 式の振幅部分は定数を除けば  $1/\gamma$  に依存することになる。図 4.4 の挿入図には図 4.5 で得られた減衰定数の値から  $1/\gamma$  を求め、規格化したものを示した。これを見ると、コヒーレントフォノンの振幅の温度依存性がほぼ再現されており、コヒーレントフォノンの振幅がフォノンの減衰定数と非常に密接な関係を持っていることが明らかになった。

### 4.2.3 コヒーレントフォノンの初期位相の測定

超短パルスを用いたフォノンの時間領域測定の特長の一つに、フォノンの位相の測定ができることがあると述べたが、この位相は一体どのような情報をもたらしてくれるのだろうか、第1章のコヒーレントフォノンの発生メカニズムの説明の中で、初期位相と発生メカニズムが関係あるのではないかと考えられていることを述べた。しかし、いくつかの文献をみると、測定された初期位相の値は、ばらついている[4-3,12]。この一つの理由としては、これまで実験に用いられたレーザーのパルス幅(50~80fs)が、観測されるコヒーレントフォノンの周期(200~400 fs)に比べて十分に短くなく、実験者によって初期位相の実験誤差が異なることが考えられる。本論文では、周期に比べて十分短いと考えられるパルスレーザー(パルス幅が20fs)を用いて、精密に初期位相を測定した。また、このように測定された位相から得られる情報についても考察する。

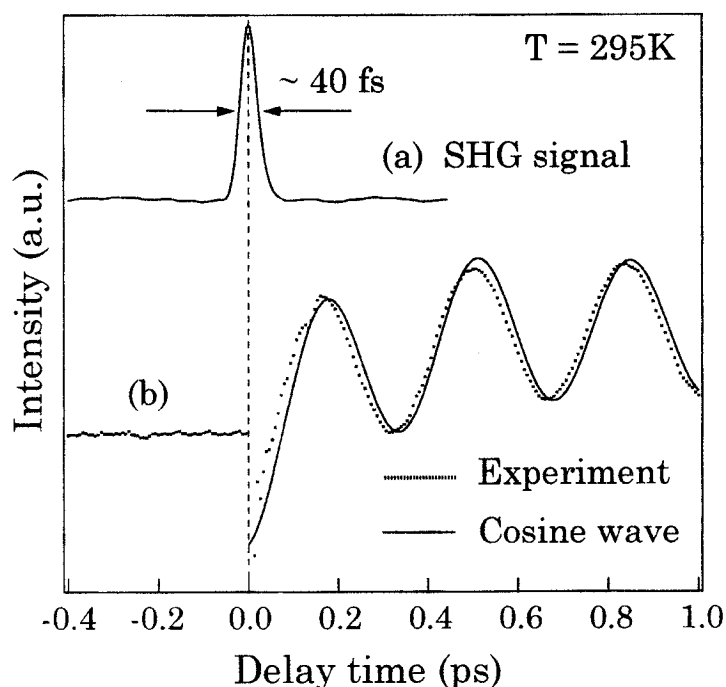


図4.7 Bi単結晶における初期位相の測定。(a) SHGによって測定したパルスの自己相関関数。(b) Biにおいて得られたコヒーレントフォノン信号。

図4.7は、20 fsのパルス幅を持つレーザーを用いて、 $1 \mu\text{m}$  (= 6.6 fs)のステップ(時間間隔)で測定したデータである。試料は、Bi単結晶の(001)面(c面)で、295 Kの温度で測定した。(a)は、実際に実験で使用したレーザーパルスの自己相関波形であり、第二高

調波発生(SHG)法によって測定したものである。相関幅が40fsであったので実際の幅は、表3-1を参考にして補正係数0.648を掛けると25fsとなる。このパルス幅 $\Delta\tau$ のフォノンの振動周期 $T$ に対する比率は、 $\Delta\tau/T \approx 0.07$ である。このパルスの自己相関波形のピーク位置によって遅延時間の零時間が正確に決定できる。(b)は、 $A_{1g}$ モードに対応するコヒーレントフォノンの信号であり、点線が実験データ、実線が位相零の cosine 波形  $\cos(\omega t)$  である。コヒーレントフォノン信号は、ほぼ cosine 波形に一致するが、このコヒーレントフォノン信号を(4-2)式を用いてフィッティングして得られた初期位相は、 $\phi = +15.4 \pm 1^\circ$ であった。Zeigerらによって報告されているBiの $A_{1g}$ モードの初期位相の値は $\phi = -13 \pm 13^\circ$ であるが[4-12]、彼らの実験では約60 fsのパルスが用いられたので、実験誤差は大きいと考えられる。これらの位相測定から言えることは、コヒーレントフォノンの初期位相は零ではなく、有限の値を持っており、 $\cos(\omega t + \phi)$ で表されることである。コヒーレントフォノンの初期位相と、発生メカニズムとは関係があると考えられており、DECPメカニズムでは、電子励起によって格子のポテンシャルが遮蔽され、瞬間的に原子の平衡位置がずれるので、振動は cosine 関数的に振舞い、ISRSメカニズムでは原子の熱平衡位置の周りの振動が誘起されるので、sine関数的に振る舞うと考えられている[4-14]。図4.7の実験結果は、Biの $A_{1g}$ モードが主にDECPによって発生すると考えられるものだが、位相のズレはISRSの寄与があることを示唆していると考えられる[4-15]。

#### 4.2.4 コヒーレントフォノンの励起光強度依存性

発生したコヒーレントフォノンの振幅と励起電子密度の関係を調べるために、プローブ光の強度は一定にしたままポンプ光の強度を変えて、コヒーレントフォノンの振幅を測定した。ただし、試料前の集光レンズは $f = 50 \text{ mm}$ のものであった。励起光強度を変えた実験の結果、ポンプ光のパワーが200 mW以下の場合にはフォノンの振幅が励起光強度、即ち励起電子密度に比例していることが分かった[4-16]。以上のように、励起光強度依存性を調べて分かったことは、 $f = 50 \text{ mm}$ のレンズで集光されたレーザー光の強度領域 ( $\approx 10 \mu \text{ J/cm}^2$ ) では、発生するコヒーレントフォノンは、まだ線形な領域の現象であるということである。コヒーレントフォノンを非線形な領域の現象として観測するには、レーザーパルスの増幅が必要だと考えられるが、ここでは、対物レンズを用いてエネルギー密度を高くすることによって非線形な現象が見られないかを調べた。

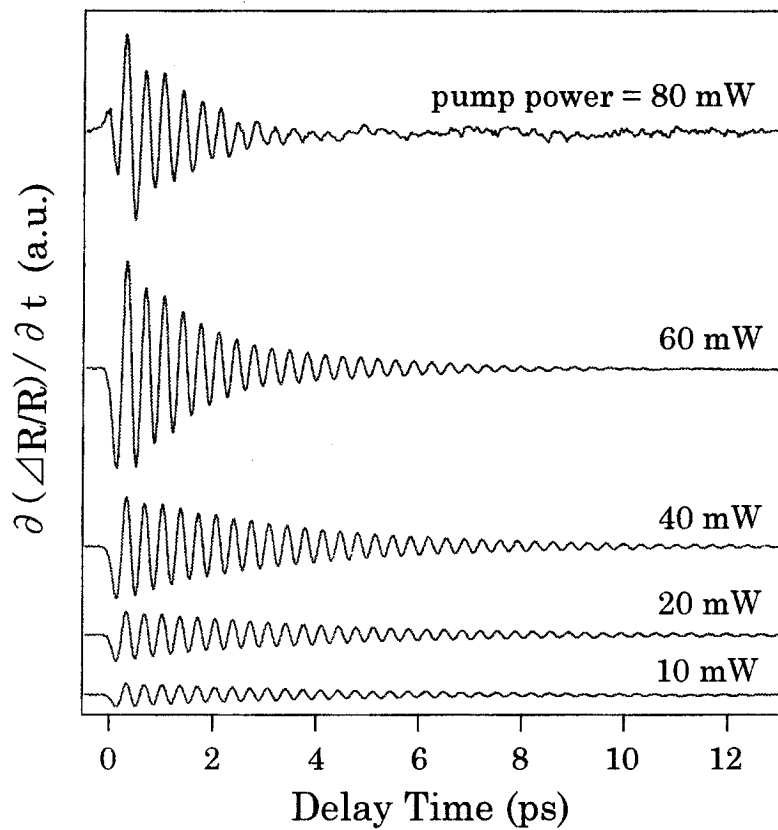


図4.8 Biにおける対物レンズを用いた励起光強度依存性（縦軸は時間微分をとった）

図4.8は、試料前の集光レンズに  $NA = 0.55$  ,  $f = 8 \text{ mm}$  の顕微鏡用対物レンズを用いて測定したBiのコヒーレントフォノンである。この時、見積もったパワー密度は、 $\approx 1 \text{ mJ/cm}^2$  である。ただし、縦軸の反射率変化は微分信号で測定した。60 mWまでは、振幅が線形的に増加しているが、80 mWでは、振幅は飽和し始めている。また、コヒーレントフォノンの減衰時間もパワーの増加と共に短くなっていることが分かる。この時間領域データをフーリエ変換したものが図4.9である。 $A_{1g}$ モードに対応するコヒーレントフォノンのスペクトル強度は、励起光強度の増加と共に大きくなるが、一方では、スペクトル幅は次第に幅広くなり、周波数も低波数側にシフトしている。この現象は、フォノンの振幅が大きくなったことで原子の変位の高次の項が無視できなくなり、熱膨張が起これば振動が柔らかくなったものと考えられる。

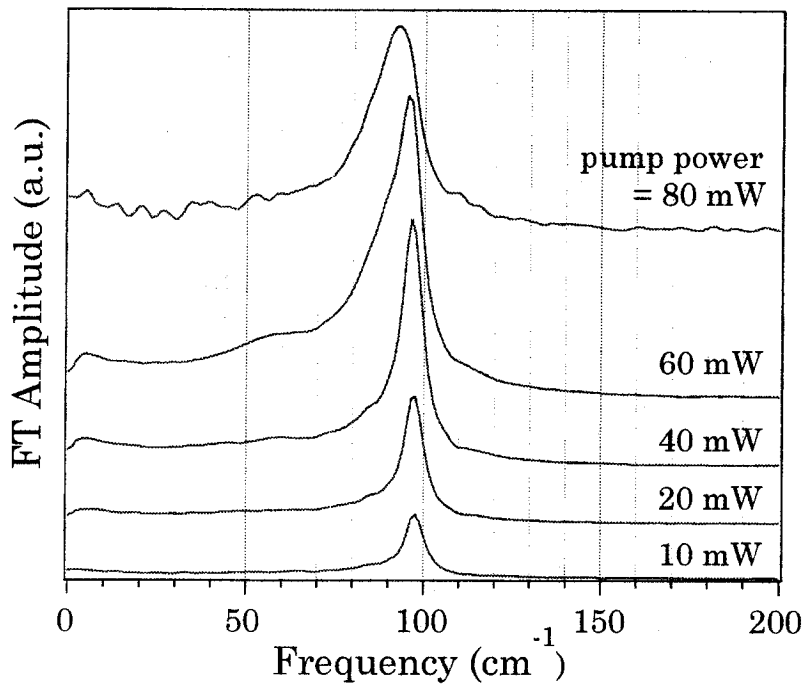


図4.9 時間領域データをフーリエ変換したスペクトル

### 4.3 Sb におけるコヒーレントフォノン

半金属のアンチモン (Sb) は Bi と同じように、1990 年に初めてコヒーレントフォノンが観測された物質である[4-17]. ここでは、過去の実験よりもパルス幅の短いレーザーを用いて、初期位相の測定等を行い、過去の実験データと比較した.

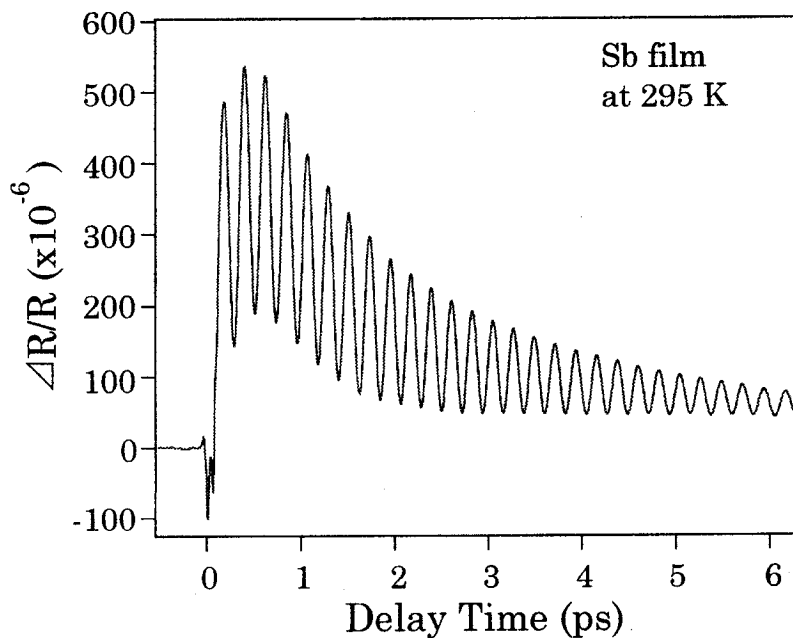


図4.10 Sbにおけるコヒーレントフォノン

図4.10はSbにおいて測定されたコヒーレントフォノン信号である. 励起電子によるバックグラウンド成分とそれに重畳したフォノンによる振動項が観測された. この振動項は、約2.5psで減衰した. また、振動の振幅は、 $\Delta R/R = 2 \times 10^{-4}$ であった.

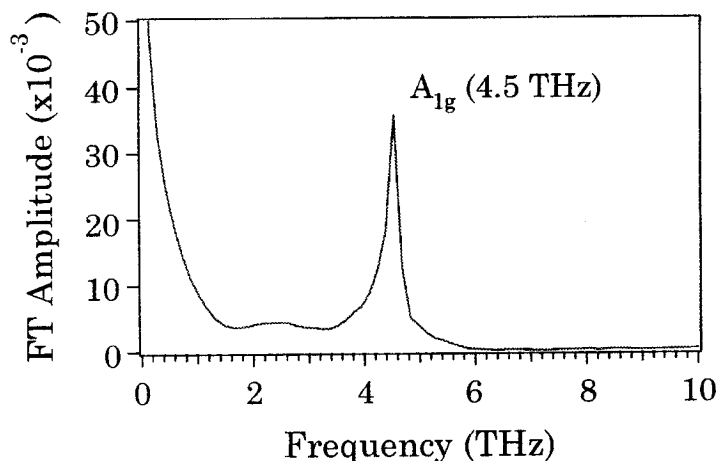


図4.11 フーリエ変換されたスペクトル

このデータをフーリエ変換すると、図 4.11 が得られた。このスペクトルを見ると、観測されたフォノンが 4.5 THz ( $=150 \text{ cm}^{-1}$ ) の  $A_{1g}$  モードであることが分かる。この実験結果は、過去の文献値と良く一致している[4-12,18]。

また、図 4.12 は、コヒーレントフォノンの 1 ps までの部分を、SHG 波形と同時に描いたものである。この時のレーザーのパルス幅は、25 fs であり、過去の報告時のパルス幅 (50 ~ 70 fs) に比べて十分短い[4-3,12]。図中には、実線で位相が零の cosine 波形  $\cos(\omega t)$  を示し、波線で実験データを示した。この図からも分かるように、4.5 THz の  $A_{1g}$  モードに対応するコヒーレントフォノンの振動波形は、cosine 振動から大きくずれており、sin 振動に近い。Bi の場合も同様にズレが見られたが、その値 ( $\phi = 15.4 \pm 1^\circ$ ) より大きい。実際、減衰振動でデータをフィッティングして得られた初期位相の値は、Sb に対して  $\phi = 74 \pm 1^\circ$  であった。この値は、過去に測定されたデータよりも大きい。Garrett らは、Sb の  $A_{1g}$  モードの位相について、 $\phi = 23 \pm 11^\circ$  と報告しているが[4-12]、Zeiger らの報告では、位相は  $\phi = 3 \pm 4^\circ$  であった[4-3]。このように実験ごとに初期位相にばらつきがあるわけである。どれを真の値とするかは難しいが、本研究で用いたパルス幅が最も短く、従って初期位相に対する実験誤差が一番小さいと考えるので、Sb の初期位相として  $\phi = 74^\circ$  が最も正しい値と考える。

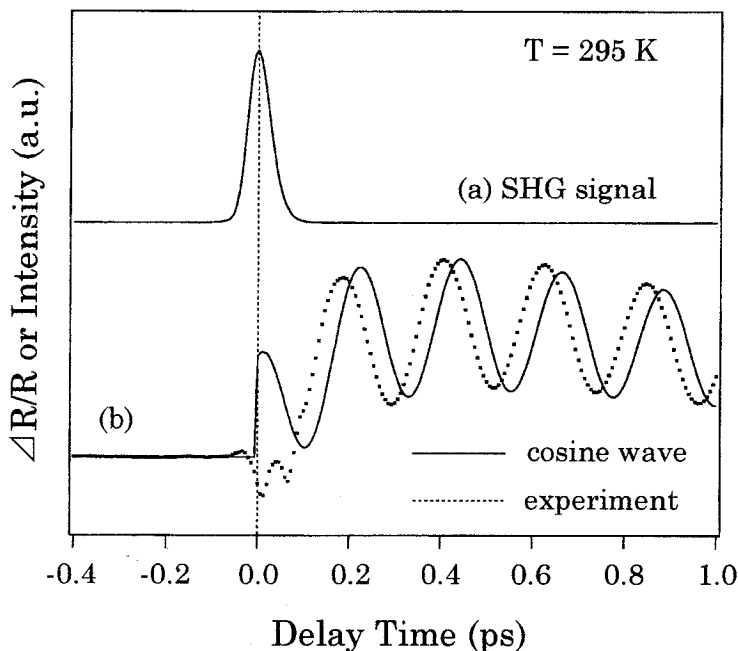


図 4.12 Sb における  $A_{1g}$  モードの初期位相の決定。(a) SHG によって測定したパルスの自己相関関数。(b) Sb において得られたコヒーレントフォノン信号。

次に、Sb の E-O サンプルング測定の結果について述べる。ここまでの測定では、通常の反射率測定を用いてきたので、等方的なモードである  $A_{1g}$  モードしか観測できなかった。Sb については既に  $E_g$  モードの観測が報告されているが [4-3,18]，それはポンプ-プローブ法においてポンパルスとプローブパルスの偏光配置を変えて  $A_{1g}$  モードと  $E_g$  モードを別々に測定したものであった。ここでは、E-O サンプルング測定法を用いて2つのモードを同時に測定した。図 4.13(a)は、室温において E-O サンプルング測定によって得られた反射率変化である。振動波形にうなり現象が現れており、2つ以上の振動モードの存在を示している。

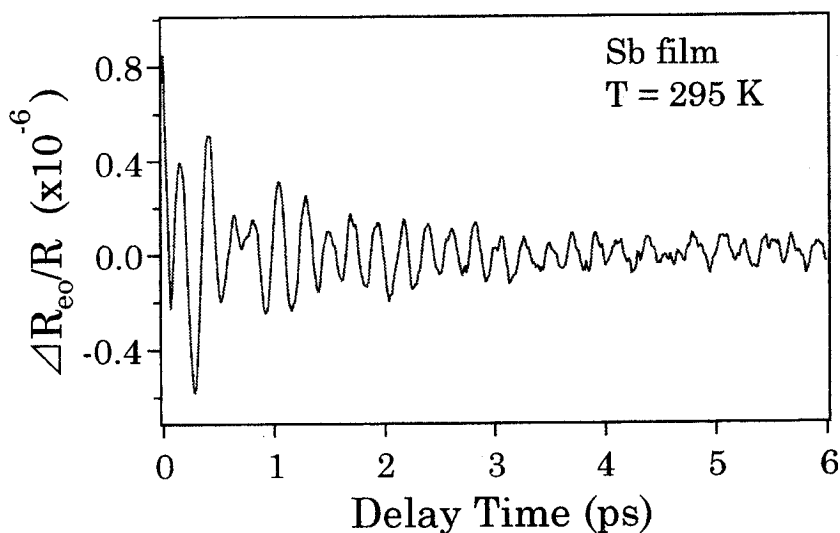


図 4.13 (a) E-O サンプルング測定による Sb のコヒーレントフォノン信号

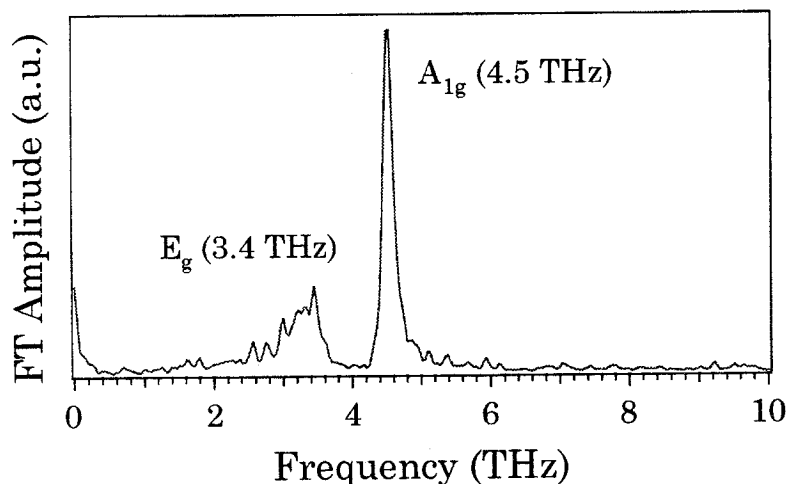


図 4.13 (b) E-O サンプルングで得られたデータのフーリエ変換スペクトル



図 4.13(a)の時間領域の波形をフーリエ変換して得られたスペクトルが、図 4.13(b)である。A<sub>1g</sub>モードとE<sub>g</sub>モードの両者が現れていることが分かる。このように、E-O サンプリング法によってE<sub>g</sub>モードを観測することができた。図 4.13(a)の時間波形を(4-2)式でフィッティングしてA<sub>1g</sub>モードとE<sub>g</sub>モードの振幅、減衰時間を求めたところ、A<sub>1g</sub>モードの振幅が $\Delta R/R = 3.5 \times 10^{-7}$ 、減衰時間が2.0 ps、E<sub>g</sub>モードの振幅が $\Delta R/R = 3.9 \times 10^{-7}$ 、減衰時間が0.8 psであった。さらにA<sub>1g</sub>モードとE<sub>g</sub>モードでは、初期位相が相対値で約22°異なることが分かった。もし、初期位相とコヒーレントフォノンの発生メカニズムの間に4.2.3節で述べたような関係があるとすれば、例えばA<sub>1g</sub>モードはDECPが主な駆動力になって発生し、E<sub>g</sub>モードはISRSが主な駆動力になって発生するという考察も可能だが、現時点では、このモード間の位相差の原因についてはよく分かっていない。

#### 4.4 Bi-Sb 混晶におけるコヒーレントフォノン

##### 4.4.1 Bi-Sb 混晶の物理的性質

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶は、その混晶比  $x$  によって半金属から半導体になる物質である。しかしながら、半導体におけるバンドギャップは非常に小さく、室温においては半導体と半金属の区別はつきにくい。図 4.14 は  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶の混晶比  $x$  が  $0 \leq x \leq 0.25$  の範囲におけるバンドギャップ近傍のバンド構造である[4-19]。

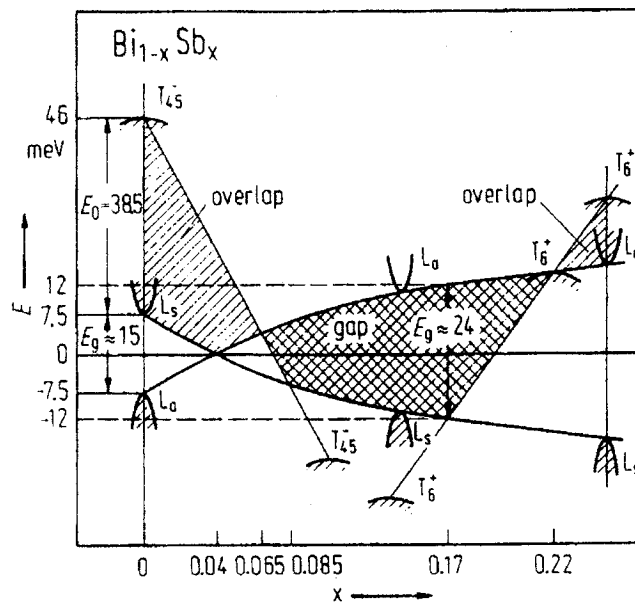


図 4.14  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶における  $0 \leq x \leq 0.25$  の範囲のバンド構造[4-19].  
(図中で網で示した範囲が半導体になる.)

図を見ると、半導体になる範囲が、 $0.06 \leq x \leq 0.22$  程度であることが分かる。  $x = 0.18$  におけるバンドギャップは  $24 \text{ meV}$  であり、室温での熱エネルギーが  $k_B T \approx 26 \text{ meV}$  であるから、室温では熱的に伝導帯に励起された電子によって半金属になってしまう。しかし、極低温 (4 K 程度) になれば、半導体になった効果が期待できるであろう。また  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶は、置換型の合金に分類され、3 モードタイプの  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  混晶と同じように3つの ( $A_{1g}$  タイプの) 光学フォノンが存在する[4-4]。これらは、それぞれ Bi-Bi, Bi-Sb, Sb-Sb 原子対の伸縮振動に起因し、混晶比によって周波数がシフトする。このような現象についてはラマン散乱測定によって研究されているが[4-20]、格子力学の点からも非常に興味深い物質である。本研究では、第7章のコヒーレントフォノンの選択励起に用いる試料としてこの  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶を選び、本章ではま

ず、混晶のコヒーレントフォノンの性質を詳しく調べた。

#### 4.4.2 Bi-Sb 混晶のコヒーレントフォノン測定

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶において混晶比  $x$  を色々変えたときの時間分解反射率測定の結果を 図 4.15 に示す。上から順に  $x = 0, 0.18, 0.43, 0.69, 0.75, 0.90, 1.0$  の試料の結果を示した。

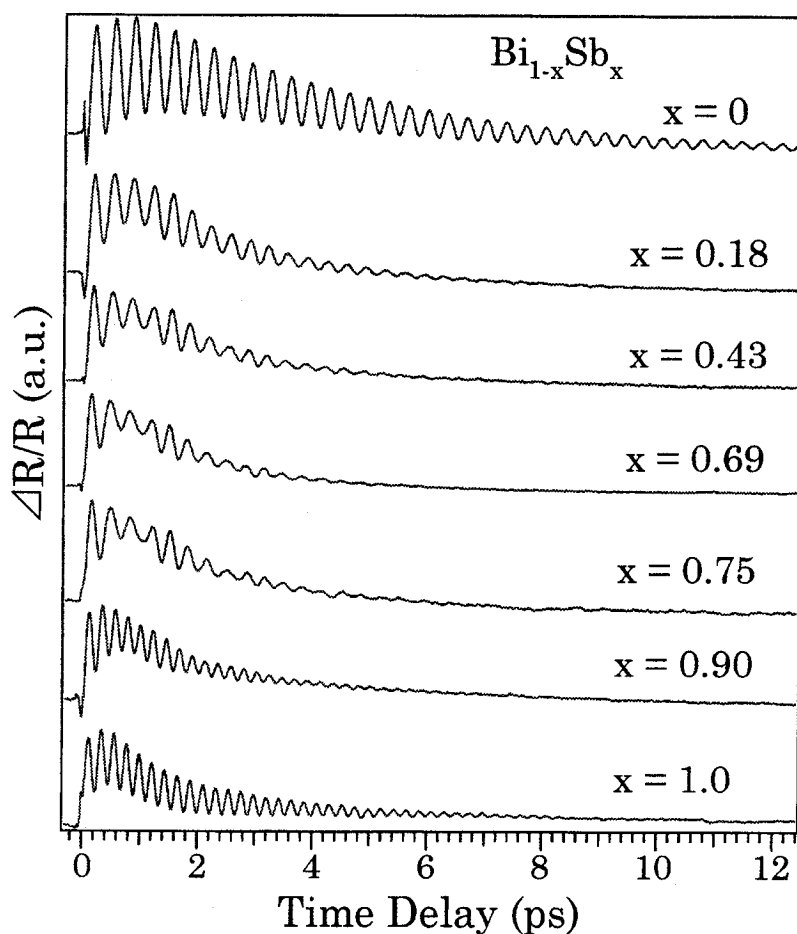


図 4.15  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶におけるコヒーレントフォノン

混晶の組成比が各母体から離れるにつれてフォノンのダンピングが大きくなり、振動の減衰時間が速くなっていることが分かる。特に  $x = 0.69$  の時のダンピングが大きい。これらの時間波形を高速フーリエ変換し、スペクトルとしたものが 図 4.16 である。

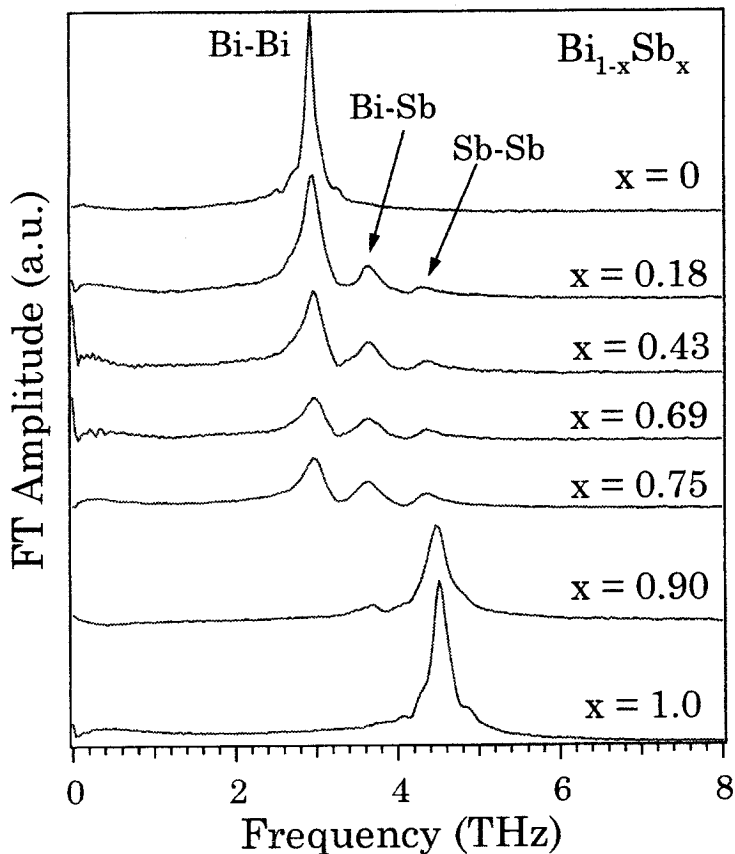


図4.16 時間領域データのフーリエ変換スペクトル

この図から混晶比によるスペクトルの変化がよく分かる。Sbの割合が少ない時には、Bi-Bi伸縮振動の $A_{1g}$ モード ( $2.93 \text{ THz} = 97.7 \text{ cm}^{-1}$ ) が圧倒的に強い。しかし、 $x = 0.18$  から徐々に $3.6 \text{ THz} (=120 \text{ cm}^{-1})$  付近にブロードなピークが現れる。これはBi-Sb伸縮振動による混晶の $A_{1g}$ モードである。 $x = 0.69$  ではその傾向が一番顕著であるが、同時にSb-Sb伸縮振動の $A_{1g}$ モード ( $4.5 \text{ THz} = 150 \text{ cm}^{-1}$ ) も現れている。混晶ではこれらの3つの $A_{1g}$ モードの周波数が混晶比に従ってシフトしている。また、それぞれのモードの波形をLorentz関数でフィッティングした結果、若干の不均一広がりがあるものの単一の周波数のLorentz波形でほぼ再現することができたので、スペクトルの広がり、ほぼ均一に広がったものであることが分かった。

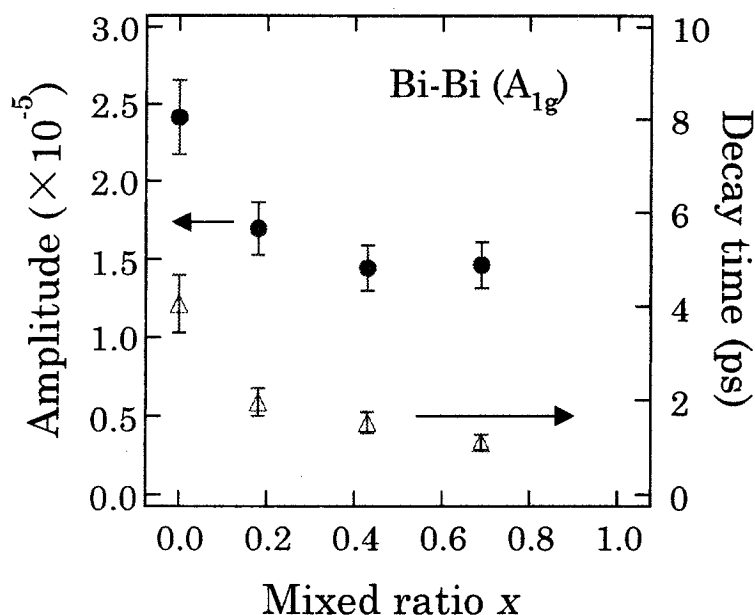


図4.17 Bi-Biモードの振幅及び減衰時間

混晶比によってコヒーレントフォノンの振動振幅や減衰時間がどのように変化するかを示したものが図4.17である。対象にしたモードはBi-Bi伸縮振動の $A_{1g}$ モードである。振幅は混晶比が $0 \leq x \leq 0.75$ の範囲で次第に小さくなっており、0.8以上では、もはやBi-Bi伸縮振動の $A_{1g}$ モードは観測されなかった。減衰時間は混晶比が $0 \leq x \leq 0.75$ の範囲で次第に減少している。

反射率変化におけるフォノンの振幅は、古典的に考えればコヒーレントフォノンの変位を反映しており、量子論的に考えれば、コヒーレントフォノンの数を反映している。図4.17の結果で振幅の減少は、Bi-Bi伸縮振動に対応するフォノンの空間的コヒーレンスの低下を表していると考えられる。また減衰時間はフォノンの寿命であるから、図4.17の結果は、混晶比の増加に伴い、光学フォノンのエネルギー緩和による減衰が大きくなったと考えられる。

同じ混晶試料のラマン散乱測定で得られたスペクトルを図4.18に示す。スペクトル線は多い時で4つ出ているが、全ての混晶比のスペクトルを合わせると、Bi-Bi伸縮振動の $A_{1g}$ モードと $E_g$ モード、Bi-Sb伸縮振動の $A_{1g}$ モード、Sb-Sb伸縮振動の $A_{1g}$ モードと $E_g$ モードの5つが全て観測されている。

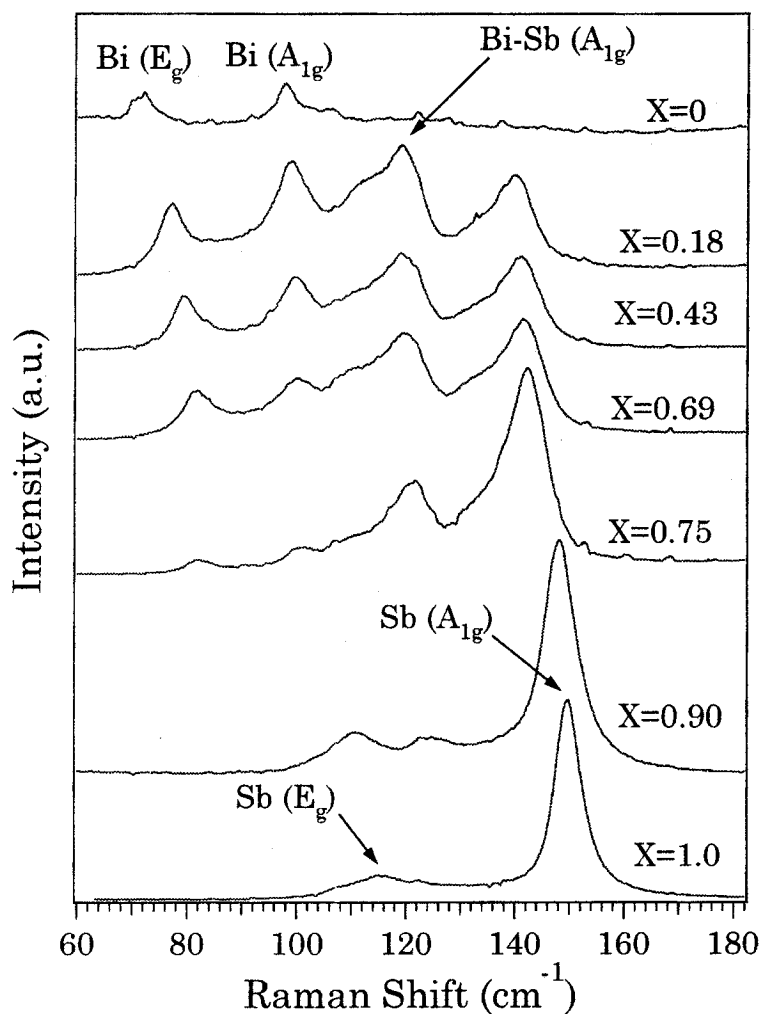


図4.18  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶におけるラマンスペクトル ( $\lambda_{ex} = 514.5\text{nm}$ )

図4.17の時間領域データから得られたスペクトルと比べると、各バンドの強度比が違うことに気づく。これは、単結晶のBiとSbにラマン散乱断面積の共鳴効果（励起波長依存性）がある為である[4-5]。また、ラマンスペクトルは、コヒーレントフォノンのフーリエ変換スペクトルに比べると、低波数側に裾を引いており、スペクトルの非対称性が大きいことが分かった。

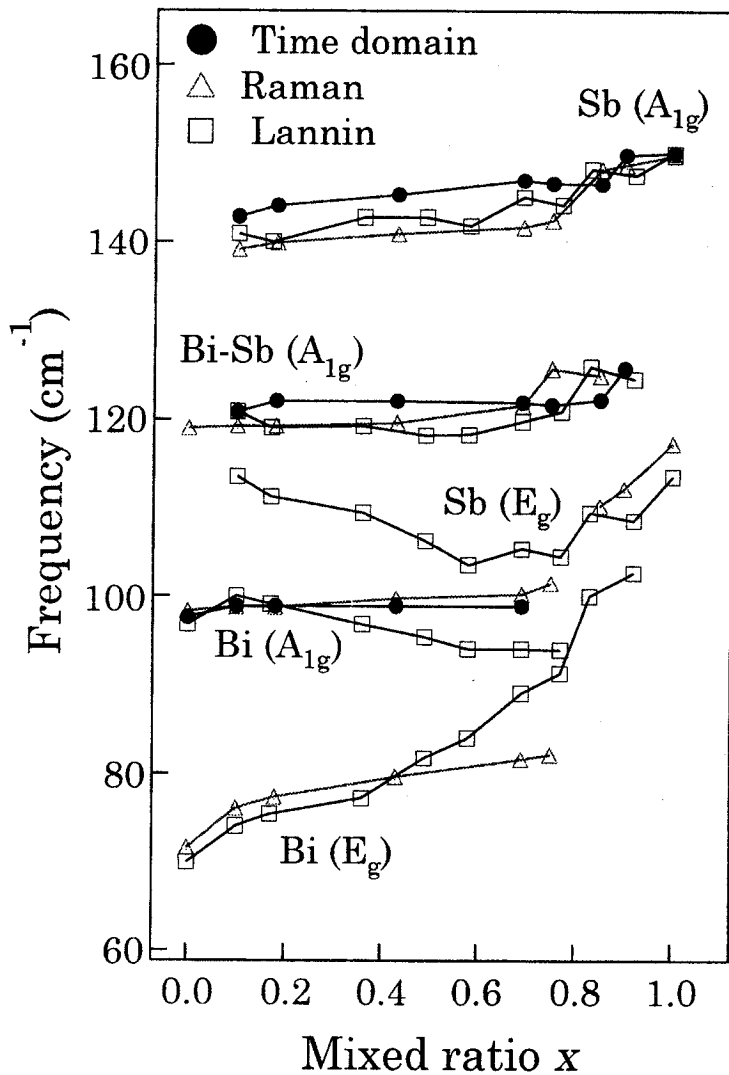


図4.19 時間領域測定とラマン測定で得られたフォノンの周波数の比較

図4.19は、時間領域データのフーリエ変換と、ラマン散乱測定によって得られたフォノンの周波数を混晶比の関数として示した。各モードの周波数の混晶比依存性は、Lanninらによってラマン測定から単結晶の  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶でも求められている[4-20]。彼らの結果を比較のため図中に示した。E<sub>g</sub>モードのコヒーレントフォンは観測はできなかったが、3つのA<sub>1g</sub>モードについて時間領域のデータとラマン散乱から得られたデータとが、ほぼ一致している。この結果はコヒーレントフォノン測定がアモルファス等の乱雑系のスペクトロスコピーとしても有用である可能性を示唆している。

#### 4.5 結言

本章では、Bi, Sb, 及び  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶を用いてコヒーレントフォノンの発生と検出を行い、コヒーレントフォノンの振幅、位相、減衰時間について解析を行った。その結果明らかになったことは、次の通りである。

(1) Biにおいてコヒーレントフォノンの減衰時間から得られた減衰率（スペクトル幅）と、ラマン測定から得られたスペクトル幅（フォノンのエネルギー緩和時間の逆数に対応する）とが広い温度範囲でほぼ一致した。このことから、コヒーレント光学フォノンの減衰は、主として結晶の非調和項による音響フォノンへのエネルギー緩和であると結論された。

(2) Bi, Sbで25 fsの超短パルスを用いて、コヒーレントフォノンの初期位相を正確に求めた。それらの位相の値は、過去に報告されている値とは一致しなかった。これは、これまでの実験よりも十分短いレーザーパルスを用いたからである。Biの  $A_{1g}$  モードの位相は、cosine波に近く、Sbの  $A_{1g}$  モードの位相は、cosine波からはずれておりsine波に近かった。このことから、BiではDECPがコヒーレントフォノンの発生メカニズムの主流を占めており、SbではDECPに加えてISRSがコヒーレントフォノンの発生メカニズムとして存在するのではないかと考えられる。

(3) Bi, SbにおいてE-Oサンプリング測定を行った結果、 $A_{1g}$ モードと $E_g$ モードの両方を観測することができた。

(4)  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  混晶では、初めて乱雑系におけるコヒーレントフォノンを観測した。コヒーレントフォノンの振幅及び減衰時間は、混晶比に依存することが確かめられた。今後、アモルファス系におけるコヒーレントフォノン測定が期待される。



参考文献

- [4-1] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen: Appl. Phys. Lett. **59** (1991)1923.
- [4-2] J. A. Kash and J. C. Tsang: in *Light Scattering in Solids VI*, edited by M. Cardona and G. Guntherodt (Springer-Verlag, Berlin, 1983), p. 423.
- [4-3] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3661.
- [4-4] Z. Sui, H. H. Burke, and I. Herman: Phys. Rev. B **48** (1993) 2162.
- [4-5] J. B. Renucci, W. Richter, M. Cardona, and E. Schönherr: Phys. Stat. Sol. B **60** (1973) 299.
- [4-6] Yu. A. Bogod and A. Libinson: Solid State Communications **96** (1995) 609.
- [4-7] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2474.
- [4-8] H. Shen and Fred H. Pollak: Appl. Phys. Lett. **45** (1984) 692.
- [4-9] W. von der Osten, V. Langer, and H. Stolz: *Coherent Optical Interactions in Semiconductors*, edited by R. T. Phillips (Plenum Press, New York, 1994).
- [4-10] F. Vallée: Phys. Rev. B **49** (1994) 2460.
- [4-11] Y. Eckstein, A. W. Lawson, and D. H. Reneker: J. Appl. Phys. **31** (1960) 1534.
- [4-12] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **45** (1992) 768.
- [4-13] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume: in *Statistical Physics II*, edited by M. Cardona, P. Fulde, K. von Klitzing, and H. -J. Queisser (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [4-14] Eric Mazur: in *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, edited by Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1997).
- [4-15] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, and K. Sakai: Phys. Rev. B, in press.
- [4-16] 長谷宗明 : “フェムト秒時間領域における半金属のフォノンダイナミクス”, 大阪大学大学院工学研究科 修士論文 (1996).
- [4-17] T. K. Cheng, S. D. Bronson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen: Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1004.
- [4-18] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin: Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS'96) Technical Digest (1996) 178.
- [4-19] N. B. Brandt, S. M. Chudinov, and V. G. Karavaev: Sov. Phys. JETP **34** (1972) 368.
- [4-20] J. S. Lannin: Phys. Rev. B **19** (1979) 2390.

## 第5章 半導体におけるコヒーレントフォノンの測定

### 5.1 緒言

半導体における超高速の物理現象（主に光励起キャリアのダイナミクス）については第2章で述べたが、それらの自由キャリアとコヒーレントフォノンの相互作用や、コヒーレントフォノンの発生メカニズムに関しては、未だ明らかでない点がある。また、光励起キャリアは、励起子（エキシトン）や電子・正孔プラズモンを形成するが、それらの緩和ダイナミクスも非常に興味を持たれており、国内外で活発に研究が行われている。GaAsにおけるコヒーレントLOフォノンの報告は、主にKurzのグループによってされている[5-1~3]。また近年Choらは、GaAsにおいてコヒーレントに励起されたプラズモン-フォノン結合モードを初めて観測した[5-4]。彼らはキャリアドーピング量の異なった試料を用いて時間分解反射率測定を行い、結合モードの下の分枝 ( $L_-$ ) の周波数が、元々ドーピングしたキャリア密度と、光励起されたキャリア密度の和に依存することを示した。しかし、パルス幅が十分短くなかったので、上の分枝 ( $L_+$ ) は観測されなかった。さらに、コヒーレントに励起されたプラズモン-フォノン結合モードの理論的研究もなされている[5-5]。この章では、半導体のGaAsにおいて観測されたコヒーレントフォノンと、キャリアの緩和ダイナミクスを関連づけて、コヒーレントフォノンがどのように生成・緩和していくのか調べた。

### 5.2 GaAsの物理的性質

III-V化合物半導体のGaAsは、最も普及している半導体の一つで、デバイスとしての応用範囲は広い。結晶構造は図5.1に示すように閃亜鉛鉱型構造をもっている[5-6]。この結晶構造の基本単位格子は、Ga原子とAs原子が1個ずつ含まれる。このようにGaAsの場合、単位胞に2個の原子を含むので、3個の音響フォノンと3個の光学フォノンが存在する。GaAsは極性結晶なので光学フォノンは、縦波光学(LO)フォノンと、二重縮退した横波光学(TO)フォノンに分裂する。図5.2(a)にGaAsのフォノンの分散曲線を示す。

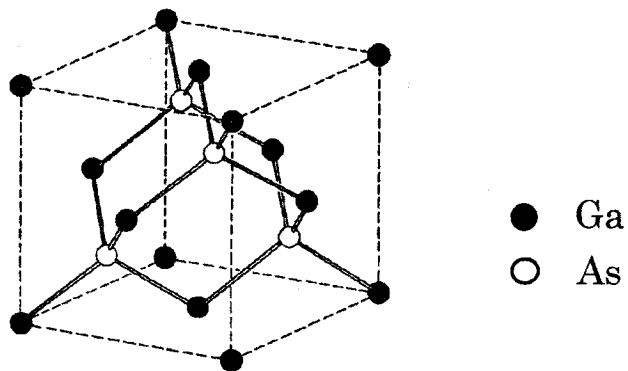


図 5.1 閃亜鉛鉱型の結晶構造[5-6]

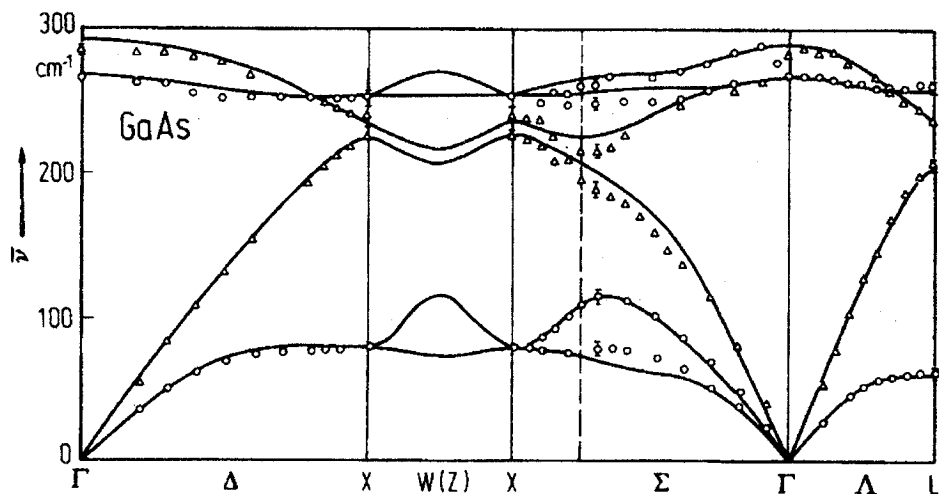


図 5.2(a) GaAs のフォノン分散曲線[5-6]

図 5.2(b)には Luie によって計算された GaAs の電子のバンド構造を示した[5-6]. この図に示すように GaAs は直接遷移型半導体であり,  $\Gamma$  点での電子遷移確率が大きい. バンドギャップは,  $\Gamma$  点で 1.43 eV (300 K) であり, Ti:sapphire レーザー光の中心波長が約 800 nm (= 1.55 eV) なので, Ti:sapphire レーザー光によって価電子帯から伝導帯への電子励起が可能である.

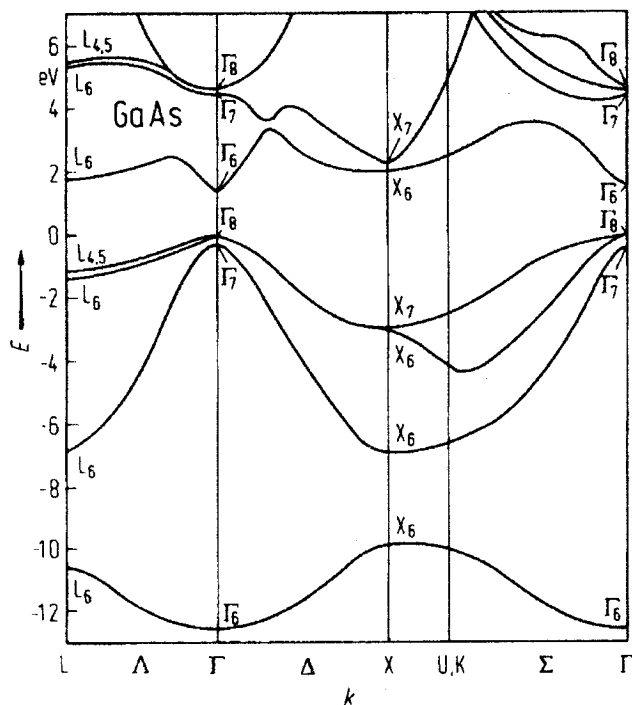


図 5.2(b) GaAs のバンド構造[5-6]

通常不純物を意図的にドーピングしていない GaAs の自由キャリアー密度は、 $10^{13} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  程度の値であるが、例えば II 族の Be をドーピングすると、P 型の GaAs ができ、VI 族の Si をドーピングすると、n 型の GaAs になる。このようにドーピングによって、キャリアー密度を、 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度まで上げることができる。自由キャリアーを含む極性半導体では、素励起として LO フォノン-プラズモン結合モードが存在する。この結合モードのコヒーレント振動の振舞いは、半導体内のキャリアーの超高速ダイナミクスや電子-格子相互作用に対する重要な情報を与えるものと考えられる。次にこの LO フォノン-プラズモン結合モードについて簡潔に説明する。

### 5.3 LO フォノン-プラズモン結合モード

金属や半金属、半導体における電子ガスの集団振動 (collective motion) の取扱いにプラズマの考えが有効であると発見されて以来、固体プラズマは固体物理において非常に興味を持たれるようになった[5-7]。自由電子ガスの集団運動の特性を表すプラズマ振動の周波数  $\omega_p$  は、次式で与えられる。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}} \quad (5-1)$$

ここで、 $n$ は電子密度、 $e$ は電子の電荷、 $m$ は電子の質量である。この時電子気体の角周波数 $\omega$ に対する誘電関数は、

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5-2)$$

のように書ける。また、誘電関数と物質中の素励起の間には、物質と真空との境界条件から導かれる関係がある。即ち、

$$\epsilon(\omega) = \infty \quad \text{横励起} \quad (5-3)$$

$$\epsilon(\omega) = 0 \quad \text{縦励起} \quad (5-4)$$

のように横励起、縦励起の条件が誘電関数で決まる。ここで、横励起とは、波の進行方向と垂直方向に電場が生じる素励起であり、縦励起とは、波の進行方向に電場が生じる素励起である。磁場が存在しない結晶中の電子の運動を考え、電子の減衰がない場合の誘電関数を求めると、

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}} \quad (5-5)$$

である。 $m^*$ は結晶中における電子の有効質量である。ここで縦励起の分散関係を求めるために $\epsilon = 0$ とおくと、

$$\omega = \omega_p \equiv \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m^*}} \quad (5-6)$$

となるのでプラズマ励起は縦励起であることが分かる。

プラズマは縦励起であるから、電磁波とは結合しないが、縦波フォノンとは結合する。その結果として新しい結合モードが生じる。この結合モードの周波数がどのような振舞いをするかは誘電関数を求めれば分かる。フォノンとプラズモンの減衰を考慮した結合モード全体の誘電関数は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} - \epsilon_\infty \frac{\omega_p'^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (5-7)$$

で与えられる[5-8]。ここで、 $\epsilon_\infty$ は光学的な誘電率、 $\gamma$ は光学フォノンの減衰定数、 $\Gamma$ はプラ

ズモンの減衰定数,  $\omega_T$ は光学的横波 (TO) フォノンの振動数,  $\omega_L$ は光学的縦波 (LO) フォノンの振動数である. また,  $\omega_p'^2 = \sqrt{4\pi n e^2 / m^* \epsilon_\infty}$  とする. 縦励起のモードは  $\epsilon = 0$  で定められるから, (5-7) 式を零とおくと,

$$\omega^4 + i(\gamma + \Gamma)\omega^3 - (\omega_p'^2 + \omega_L^2 + \gamma\Gamma)\omega^2 - i(\omega_L^2\Gamma + \omega_p'^2\gamma) + \omega_p'^2\omega_T^2 = 0. \quad (5-8)$$

なる  $\omega$  に関する 4 次方程式を得る. この解が減衰を考慮に入れた時の結合モードの周波数を与える. (5-8) 式は簡単には解けないので, 通常は減衰を無視した時の結合モードの周波数が用いられる. これは, 次の様にして求まる[5-7]. 光学的格子振動の励起の誘電関数に対する寄与は,

$$\epsilon_L(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\omega_T^2 - \omega^2} \omega_T^2 \quad (5-9)$$

で与えられる. ここで前と同様に  $\omega_T$ は光学的横波 (TO) フォノンの振動数で,  $\epsilon_0$ は静的,  $\epsilon_\infty$ は光学的な誘電率である. 光学的縦波 (LO) フォノンの振動数  $\omega_L$ は, Lyddane-Sachs-Teller の関係

$$\omega_L = \omega_T \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (5-10)$$

によって定められる[5-7]. よって全体の誘電関数は, 内殻電子 (束縛電子) からの寄与  $\epsilon_\infty$  とプラズマからの寄与  $-\omega_p^2/\omega^2$  とを (5-9) 式に加えて,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (5-11)$$

で与えられる. 縦励起のモードは  $\epsilon = 0$  で定められるから, その周波数は (5-11) 式を零とおいて得られる  $\omega^2$  に対する二次式を解いて,

$$\omega_\pm^2 = \frac{1}{2} \left\{ \omega_L^2 + \omega_p'^2 \pm \sqrt{(\omega_L^2 + \omega_p'^2)^2 - 4\omega_p'^2\omega_T^2} \right\} \quad (5-12)$$

となる。ただし  $\omega_p^2 = \sqrt{4\pi n e^2 / m^* \epsilon_\infty}$  とする。

この  $\omega_\pm$  はそれぞれ LO フォノン-プラズモン結合モードの上の分枝 ( $L_+$ ) 及び下の分枝 ( $L_-$ ) の周波数を表している。この  $\omega_\pm$  を  $\sqrt{n}$  の関数として描くと、図5.3のようになり、プラズマとLOフォノンが結合している様子が良く分かる[5-9]。即ち、 $L_+$ モードは、キャリア密度が低くなるとLOフォノンの周波数に近くなり、フォノンのように振る舞う。また、キャリア密度が高くなると周波数は(5-6)式で与えられるプラズマ周波数に近づき、プラズマ的に振る舞う。一方、 $L_-$ モードは、キャリア密度が低くなると周波数は(5-6)式で与えられるプラズマ周波数に近づき、プラズマ的に振る舞う。また、キャリア密度が高くなるとTOフォノンの周波数に近くなり、フォノンのように振る舞う。

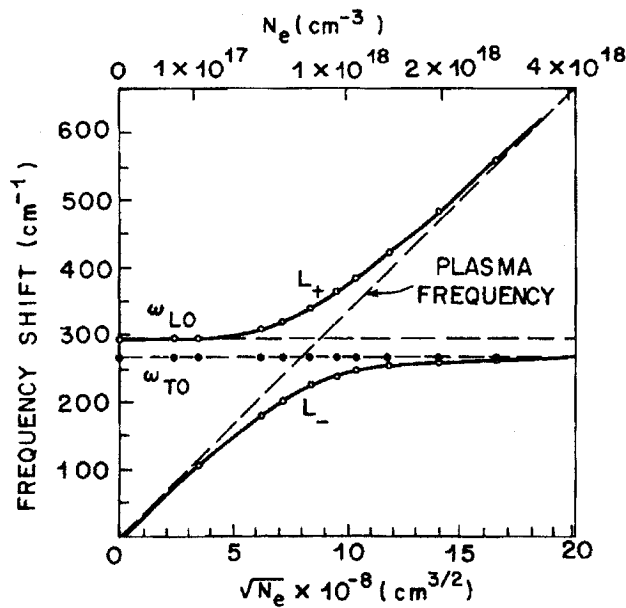


図5.3 LO フォノン-プラズモン結合モードの周波数の電子密度による変化[5-9]

## 5.4 GaAsにおけるコヒーレントフォノン

### 5.4.1 半絶縁性 (S. I.) GaAsにおける結果

図5.4に semi-insulator (S.I.) の GaAs において得られた時間分解反射率変化を示す。第3章でも述べたが、反射率変化には励起電子による寄与が現れる。この図で指数関数的に減衰する信号は、励起電子の緩和によるものと考えられる[5-10].

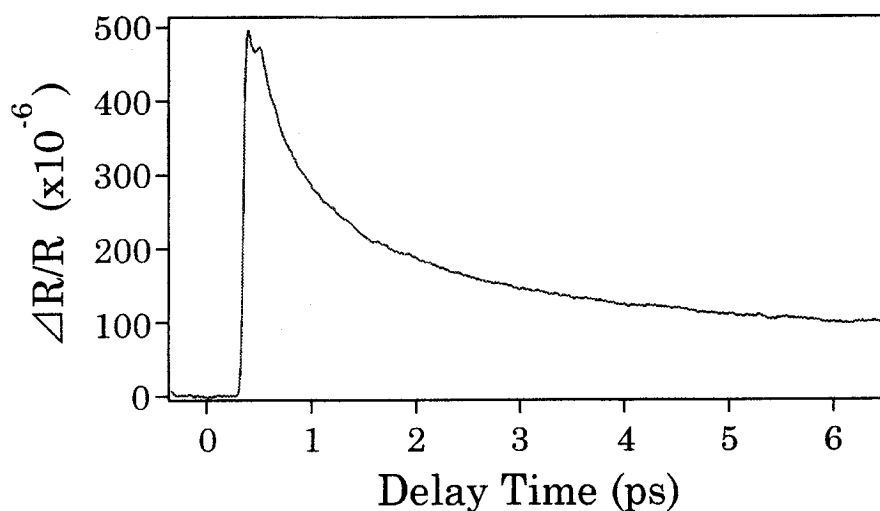


図 5.4 S.I. GaAs における時間分解反射率変化

図 5.4 では、コヒーレントフォノンの振動は見えていないが、これは励起電子によるバックグラウンドが信号に占める割合が大きく、隠れてしまっていて見えないためである。この励起電子によるバックグラウンドを取り除いてコヒーレントフォノン信号を観測するために、E-O サンプリング測定を行い、さらに時間微分信号を検出する必要がある。その結果を図 5.5 (a)に示す。この時、励起光のパワー、サンプル上でのスポット径、GaAsの800nmでの光吸収係数等から見積もった励起電子密度の最大値は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。図 5.5 (a)の挿入図は、さらにバックグラウンドを除去し、振動成分のみを取り出したデータである。



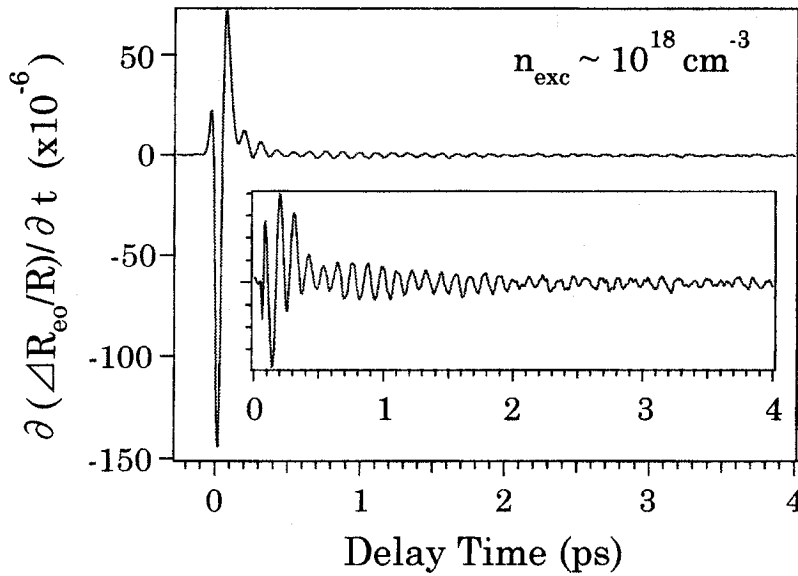


図 5.5 (a) E-O サンプリング測定によるコヒーレントフォノンの観測

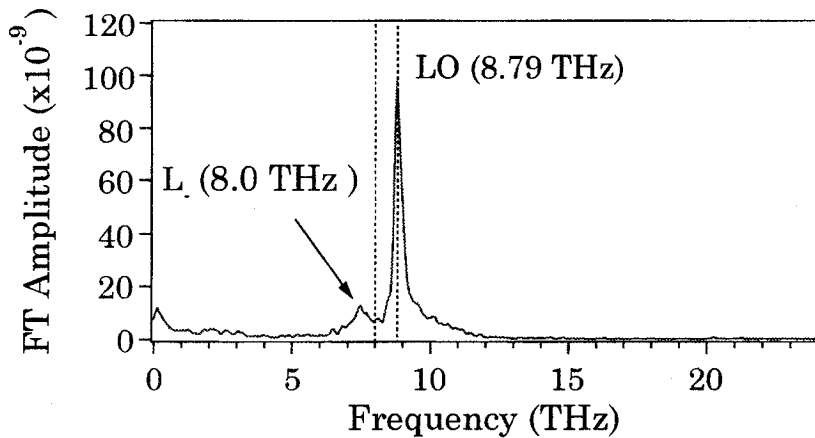


図 5.5 (b) 時間領域データののフーリエ変換スペクトル

このデータをフーリエ変換すると、図 5.5 (b) のようなスペクトルが得られた。これを見ると、LO フォノンが 8.8 THz ( $= 290 \text{ cm}^{-1}$ ) 付近に強く現われているのが分かる。このバンドは非常にシャープであるから、寿命に換算すると長いわけである。また、TO フォノンの周波数 8.0 THz ( $= 267 \text{ cm}^{-1}$ ) よりも低波数の位置 7.47 THz ( $= 249 \text{ cm}^{-1}$ ) に、強度が弱くブロードなバンドが観測された。このモードは、LO フォノン-プラズモン結合モードの下の分枝である L\_モードであると考えられる。5.3 節で示した結合モードのキャリア密度依存性からすると、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア密度では L\_モードの周波数は、かなり TO フォノンに

近く、LOフォノンの周波数よりも高振動数側に上の分枝L<sub>+</sub>モードも観測されるはずであるが、この実験では観測されていない。このことについては5.5節でもう一度言及し、議論する。

#### 5.4.2 n型 GaAs ( $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) における結果

次に、n型のGaAsにおいて得られた結果について述べる。図5.6はドーピング密度が $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料で励起キャリア密度を $n_{\text{exc}} = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ まで変化したときのE-Oサンプリング測定の結果である。

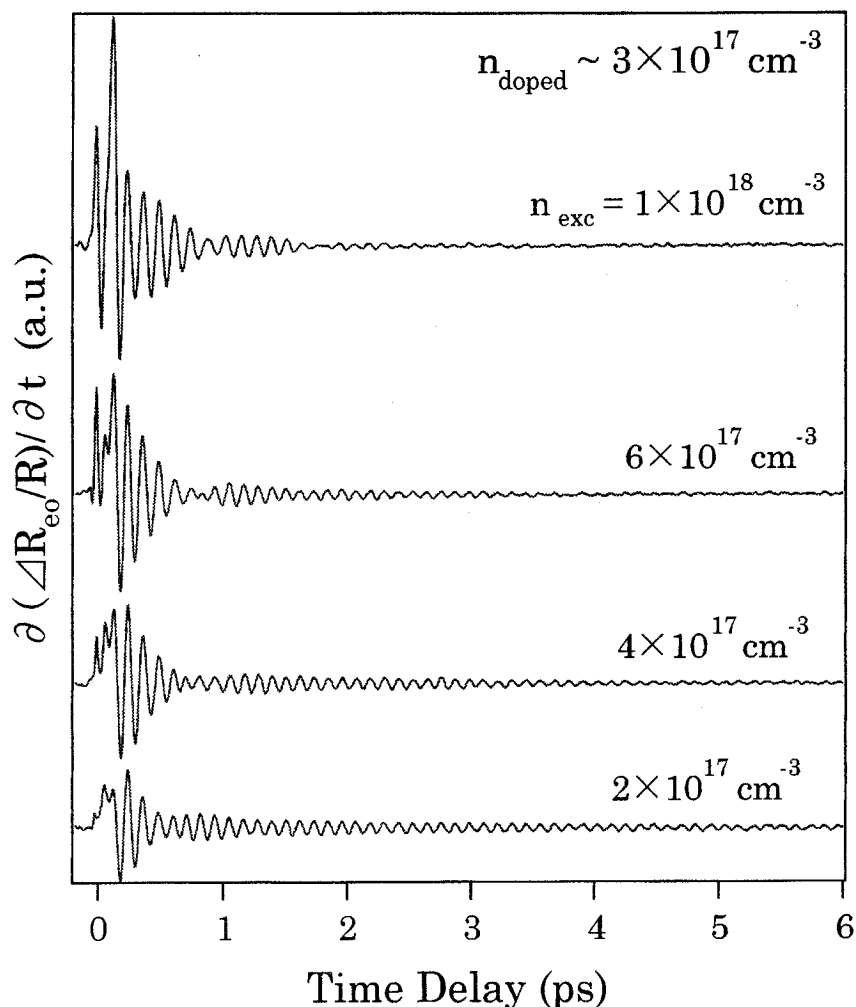


図5.6 n-GaAsにおける時間分解E-Oサンプリング測定の結果

縦軸に反射率変化を時間微分したものを取った。この図を見ると、励起密度の変化に伴ない振動波形が大きく変化していることが分かる。特に低パワーの励起では寿命の長い振動が見られるが、高励起密度になると、寿命が短くなっている。また、振動波形にうなり現象が見られる。これは、図5.7のフーリエ変換スペクトルで示すように、主に2つの振動モードが存在しそれらの周波数差で振幅変調されているからである。

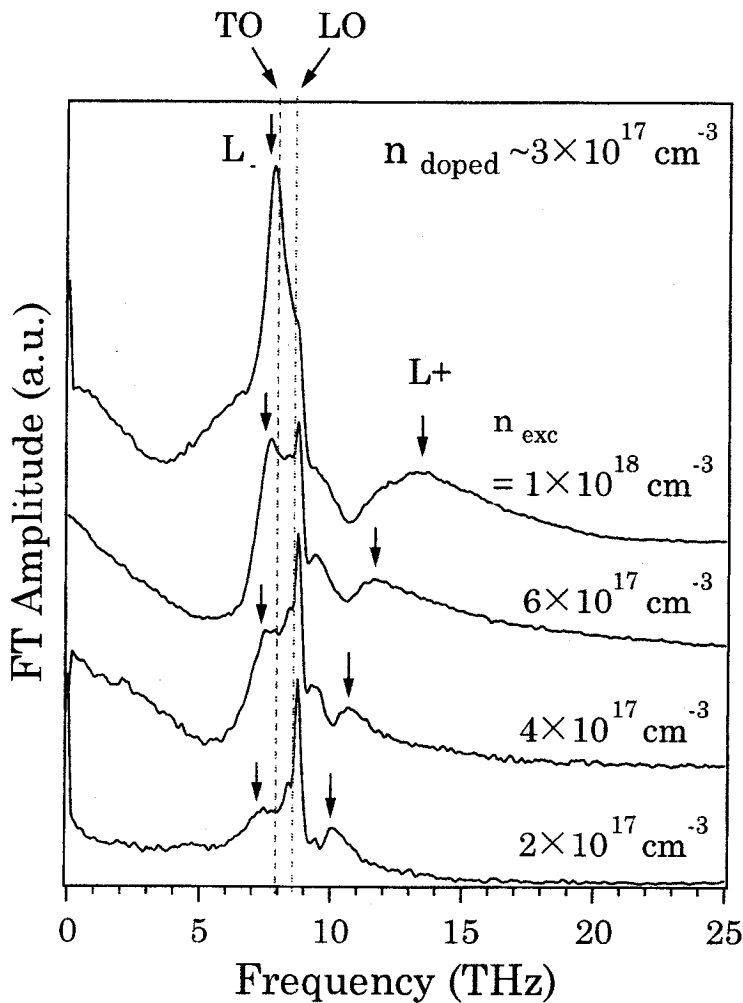


図5.7 時間領域波形のフーリエ変換スペクトル

図5.7は、時間領域のデータをフーリエ変換して得られたスペクトルである。図中にプラズマとは結合しない時のLO及びTOフォノンの周波数を矢印で示した。励起キャリア密度が小さいときは、鋭いLOフォノンのピークがあり、また、LOフォノン-プラズモン結合モードもL<sub>+</sub>、Lモード共に見られた。これらの結合モードは、光励起キャリア密度の

増加と共に  $L_+$  モードは高周波数側にシフトし幅が広くなり、 $L_-$  モードは高周波数側にシフトし幅が狭くなった。これは、キャリア密度の増加と共に  $L_+$  モードはプラズマ的になり、 $L_-$  モードはフォノンのようになったためである。 $L_+$  モードは、結合モードに特徴的な高波数側に裾を引くようなスペクトル広がりを持つことが分かる。これらの結合モードのピーク周波数をキャリア密度の平方根に対してプロットしたものが図 5.8 である。ただし、ここで横軸のキャリア密度は、元々ドーパされているバックグラウンドのキャリア密度 ( $n_{dop} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) に光励起されたキャリア密度を加えたものである。

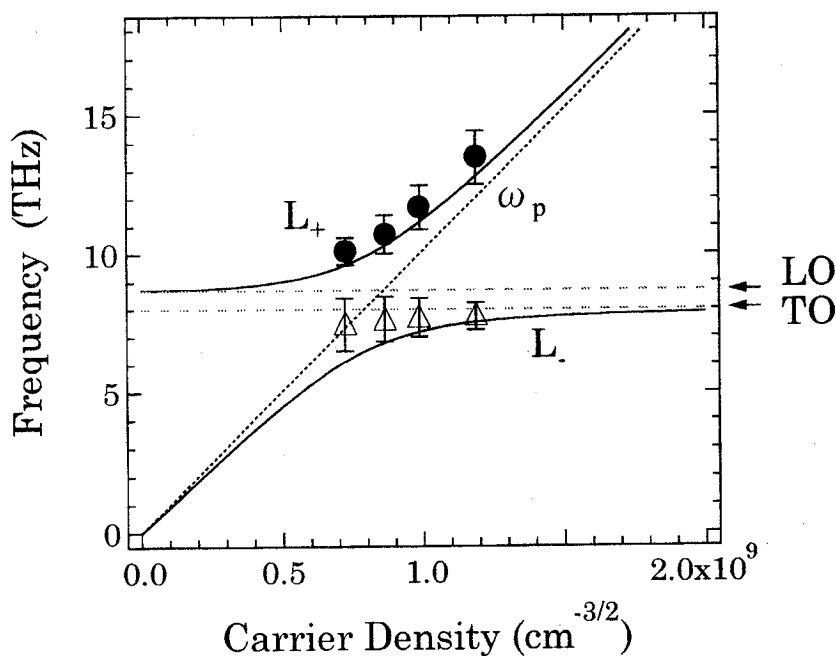


図 5.8 キャリア密度と結合モードの周波数の関係

また、減衰を考慮しない場合の結合モード理論を用いて計算した (5-12) 式の周波数を図中に実線で示し、(5-6) 式で与えられるプラズマ周波数  $\omega_p$  を点線で示した。

図を見ると、 $L_+$  モードについては理論曲線と実験値とが実験誤差内で一致しているが、 $L_-$  モードについては、キャリア密度が低くなれば成程、理論曲線からずれることが分かった。この原因は、理論曲線では考えなかったプラズモンの減衰項が周波数に与える影響であると考えられるが[5-11]、今のところ良く分かっていない。結論として、 $L_-$  モードの振動数については若干のズレが見られるが、コヒーレントに励起された LO フォノン-プラズモン結合モードの周波数が、元々ドーパされているバックグラウンドのキャリア密度に光励起されたキャリア密度を加えたもので決まるといふ Cho らの実験結果と一致した[5-4]。

5.4.3 n型 GaAs ( $n=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) における結果

次に、さらに高濃度にドーブされた n 型の GaAs において得られた結果について述べる。図 5.9 はドーピング密度が  $n_{\text{dop}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の試料で励起キャリア密度を  $n_{\text{exc}} = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  から  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  まで変化させたときの E-O サンプリング測定の結果である。縦軸に反射率変化の時間微分をとった。

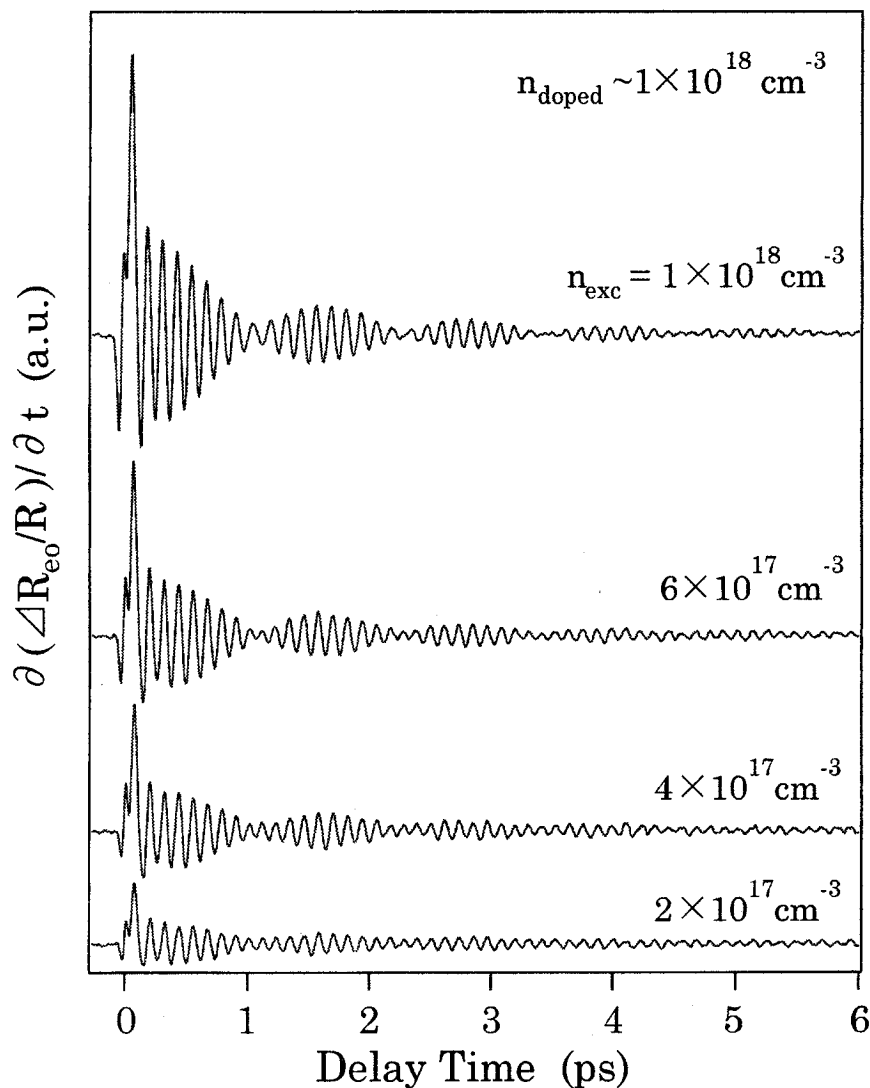


図 5.9 n-GaAs における時間分解 E-O サンプリングの結果

これを見ると振動波形の励起密度依存性は、前節で示した  $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の試料の結果に比べて小さいことが分かる。低い励起パワーでも高い励起パワーの場合でも寿命の長い振動が見られ、振動波形にうなり現象が見られる。これは、前節と同じように、主に2つの振動モードが存在しそれらの周波数差で振幅変調されているからである。図 5.10 は時間領域の信

号をフーリエ変換して得られたスペクトルである。

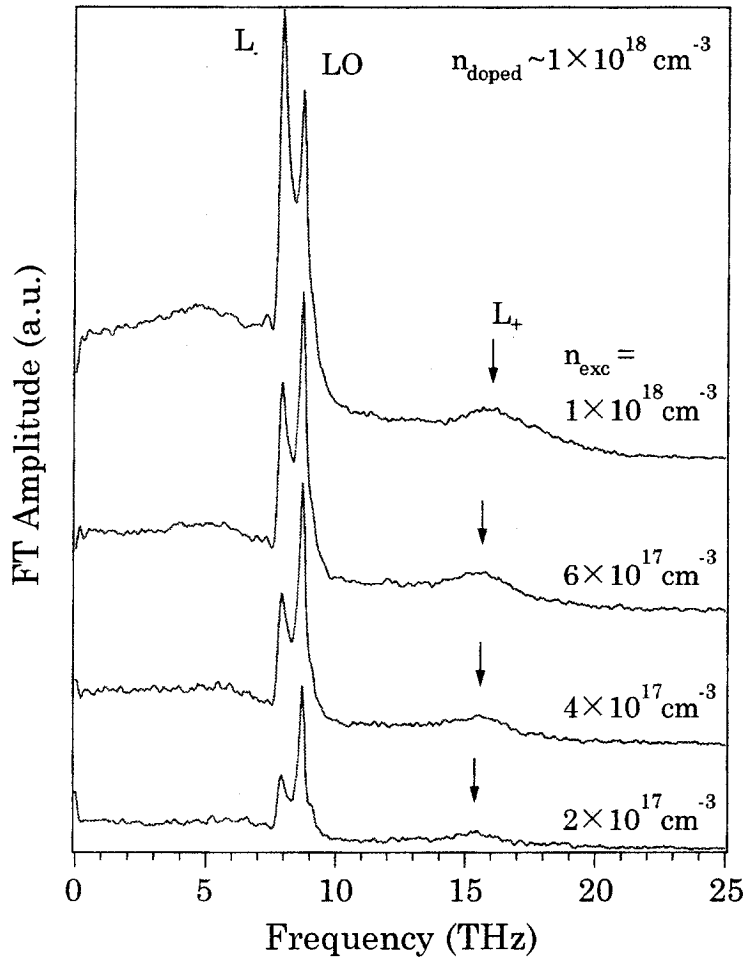


図5.10 時間領域データのフーリエ変換スペクトル

励起キャリアー密度が小さいときは、鋭いLOフォノンのピークが観測され、また、LOフォノン-プラズモン結合モードに対しても  $L_+$ 、 $L_-$  分枝が共に見られた。これらの結合モードにおいては、励起キャリアー密度の増加と共に  $L_+$  モードは高周波数側にシフトしながら幅が広くなり、 $L_-$  モードはほとんどシフトすることなく LO フォノンに対する相対強度が強くなった。 $L_+$  モードの波形の変化は、ドーピング密度が  $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の試料に比べるとかなり小さいことが分かる。これは、光励起されるキャリアー密度が、元々高濃度にドーピングされているキャリアー密度以下だからであると考えられる。すなわち、コヒーレントに励起されたLOフォノン-プラズモン結合モードが、元々ドーピングされているバックグラウンドのキャリアー密度に光励起されたキャリアー密度を加えたもので決まるということを示す

ものである。

### 5.5 時間分割フーリエ変換による解析

図 5.7 や図 5.10 のスペクトルを見ても分かるように、 $L_+$ モードや $L_-$ モードといった LO フォノン-プラズモン結合モードのスペクトル波形は、単純な Lorentz 型ではなく高周波数側や低周波数側に裾を引いた様な形になっている。このために時間領域のコヒーレントフォノン振動を減衰振動の線形結合でフィッティングして、それぞれのモードの減衰時間を求めることは不可能である。そこで、1.5.2 節で述べた時間分割フーリエ変換を用いて時間分解スペクトルを近似的に求め、LO フォノン-プラズモン結合モードの減衰時間を見積もる。

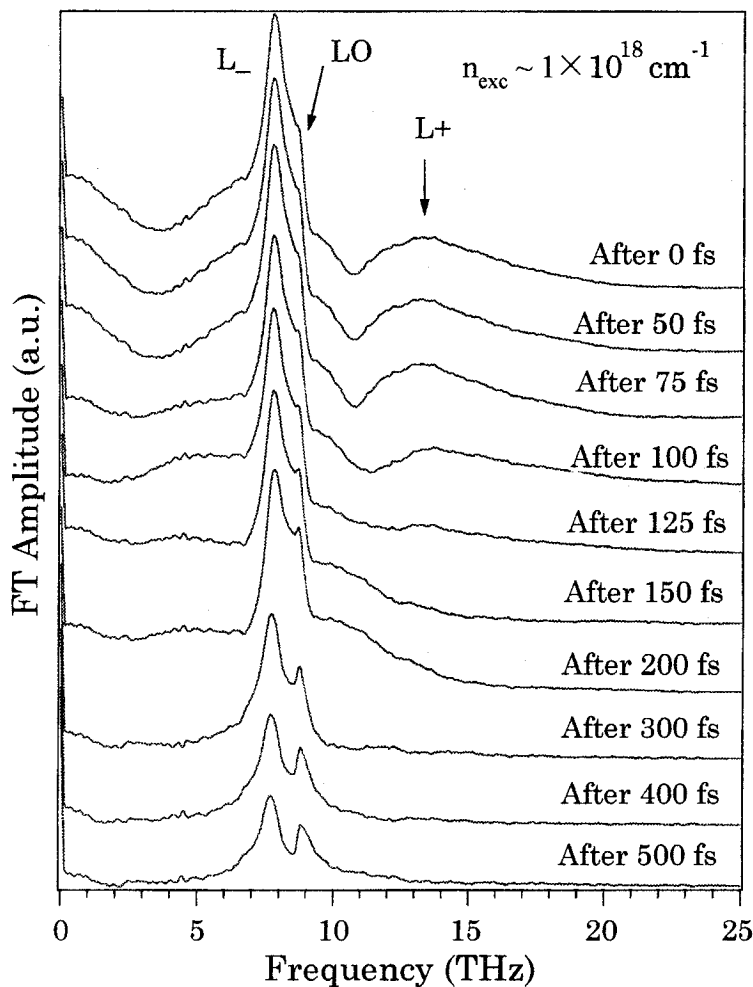


図 5.11  $n$ -GaAs ( $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) における時間分割フーリエ変換スペクトル

図5.11は、n-GaAs ( $n_{\text{dop}}=3\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ )の試料について、時間分割フーリエ変換で得られたスペクトルである。この時の光励起キャリアー密度は、 $n_{\text{exc}}=1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である。図中にLO,  $L_{+}$ ,  $L_{-}$ モードを矢印で示した。時間分割した時間 $t_n$ はスペクトルの右に示した。まず $L_{+}$ モードに着目すると、大体100~125 fsで減衰していることが分かる。また、 $L_{-}$ モードに着目すると、時間の経過と共にスペクトル強度は減衰しているが、500 fs経った後でも完全に減衰していない。明らかに $L_{+}$ モードに比べると、寿命が長いことが分かる。一方LOフォノンは、時間がまだ初期の時には $L_{-}$ モードの肩のようにしか見えていないが、時間の経過と共にはっきりとしたピークとなって現れ、500 fs経った後でも消滅していない。本来、スペクトルの幅は減衰時間の逆数に対応するので、幅の広い $L_{+}$ モードの減衰時間が短く、幅の狭い $L_{-}$ モードやLOフォノンの減衰時間が長いという結果は妥当である。また $L_{+}$ ,  $L_{-}$ モードは、電子の集団振動であるプラズモンとフォノンが結合したモードであるから、これらのモードの寿命は、電子の緩和と何らかの関係があるはずである。

時間分解吸収スペクトル測定などによって求められている励起電子のキャリア-キャリア散乱の時間は、約100 fsである[5-12]。また、2.4節で説明したカスケードモデルにおいて、励起電子が緩和して1個のLOフォノンを放出するのに要する時間も約100 fsである[5-13]。しかし、Leitenstorferらによると、キャリアー密度が $\sim 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 程度の時は励起電子の緩和過程はLOフォノンを放出する過程が支配的であり、キャリアー密度が $\sim 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 以上の時は励起電子の緩和過程は、キャリア-キャリア散乱が支配的になる[5-14]。従って、元々 $3\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ のキャリアー密度があり、且つ $1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ の励起キャリアーが存在する場合、キャリア-キャリア散乱によって電子は緩和すると考えられる。図5.11で求めた $L_{+}$ モードの緩和時間は、キャリアーの再結合時間(10~100 ps)に比べて十分短く、キャリア-キャリア散乱の時間スケールであるから、フェムト秒パルスで励起されたLOフォノン-プラズモン結合モードの $L_{+}$ モードの緩和は、励起電子のキャリア-キャリア散乱(電子-電子または電子-正孔散乱)によって起こるものと結論される。

図5.12は、n-GaAs ( $n_{\text{dop}}=1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ )の試料について、時間分割フーリエ変換で得られたスペクトルである。この時の光励起キャリアー密度は、 $n_{\text{exc}}=1\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ である。まず、 $L_{-}$ モードに着目すると、時間の経過と共にスペクトル強度は減衰しているが、減衰はLOフォノンと同じような振舞いをしていて、1000 fs経った後でも消滅していない。この寿命は、明らかに $L_{+}$ モードに比べると長いことが分かる。またこの $L_{-}$ モードの寿命は、前に示した



$n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料の時に比べると、500 fs経った後でもほとんど減衰していない。これは $L_-$ モードがよりフォノンのようになったことを示している。

また、 $L_+$ モードに着目すると、およそ100 fsで減衰していることが分かる。この時間は、前に示した $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料の時に比べて若干短いように思われる。励起電子のキャリア-キャリア散乱による減衰定数は、キャリア密度の二乗に依存するので、キャリア密度が高くなるにつれて $L_+$ モードの減衰時間は短くなるはずである。高濃度の試料の方が $L_+$ モードの減衰時間が若干短いという結果は、この推測を満たしており、妥当であると考えられる。

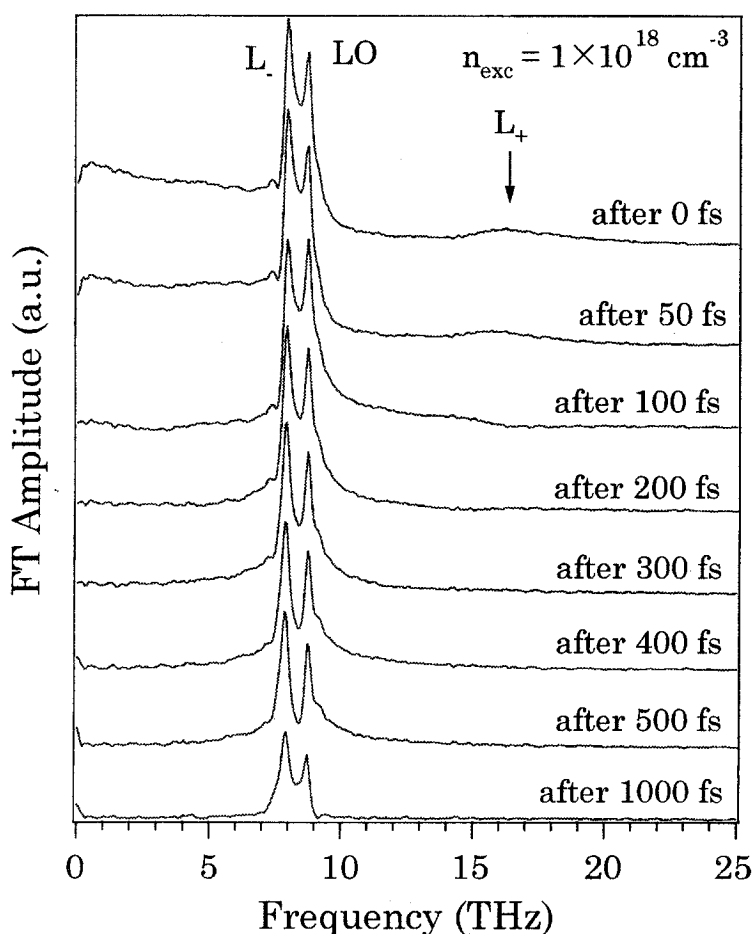


図 5.12  $n\text{-GaAs}$  ( $n_{\text{dop}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) における時間分割フーリエスペクトル

5.4.1 節において、元々自由キャリア密度の低い半絶縁性 (semi-insulator) の GaAs では、励起キャリア密度が  $n_{\text{exc}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合でも  $L_+$ モードは観測されなかった。これは、5.4.2 節で結論づけたように、コヒーレントに励起された LO フォノン-プラズモン結合

モードの周波数が、元々ドーブされているバックグラウンドのキャリアー密度に光励起されたキャリアー密度を加えたもので決まるということに矛盾する。なぜなら、キャリアー密度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  程度あれば、図 5.3 によると少なくとも  $L_+$ モードが LO フォノンの高周波数側に観測されるはずである。この事実は、元々ある程度のキャリアー密度があって、LO フォノン-プラズモン結合モードが存在していなければ、コヒーレントな結合モードが発生しないということを示している。

## 5.6 結言

本章では、半導体の GaAs の 3 種類のキャリアードーブ密度を持つ試料においてコヒーレントフォノンを観測した結果について述べた。本章で明らかになったことは次の通りである。

(1) n-GaAs ( $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の試料において観測されたコヒーレント LO フォノン-プラズモン結合モードの周波数が、光励起キャリアー密度に強く依存し、元々ドーブされているバックグラウンドのキャリアー密度に光励起されたキャリアー密度を加えたもので決まることが分かった。

(2) n-GaAs ( $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) の試料において観測された  $L_+$ モードの減衰時間は、時間分割フーリエ変換によって求められ、 $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の試料については減衰時間は約 125 fs、 $n_{\text{dop}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の試料については減衰時間は約 100 fs であった。この時間は、キャリアー-キャリア散乱による電子の緩和時間にほぼ等しく、キャリアー密度に依存することから、コヒーレント LO フォノン-プラズモン結合モードの  $L_+$ モードがキャリアー-キャリア散乱によって減衰することを示した。

(3) 元々ドーブされているキャリアー密度の低い半絶縁性 (semi-insulator) の GaAs では、励起キャリアー密度が  $n_{\text{exc}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合でも  $L_+$ モードは観測されなかった。このことから、元々ある程度のキャリアー密度があり、LO フォノン-プラズモン結合モードが存在していないとコヒーレントな結合モードが発生しないということが明らかになった。

参考文献

- [5-1] G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 764.
- [5-2] T. Pfeifer, T. Dekorsy, W. Kütt, and H. Kurz: Appl. Phys. A **55** (1992) 482.
- [5-3] T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Kütt, and H. Kurz: Phys. Rev. B **47** (1993) 3842.
- [5-4] G. C. Cho, T. Dekorsy, H. J. Bakker, R. Hövel, and H. Kurz: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4062.
- [5-5] A. V. Kuznetsov and C. J. Stanton: Phys. Rev. B **51** (1995) 7555.
- [5-6] Charles Kittel: キッテル固体物理学入門 (丸善, 東京, 1988).
- [5-7] 川村 肇 : 固体プラズマ (朝倉書店, 東京, 1972).
- [5-8] R. Fukasawa and S. Perkowitz: Phys. Rev. B **50** (1994) 14119.
- [5-9] A. Mooradian and A. L. McWhorter: Phys. Rev. Lett. **19** (1967) 849.
- [5-10] 安倍 元 : “低温成長 GaAs の分光学的手法を用いた物性評価に関する研究”, 博士学位論文, 大阪大学 (1996).
- [5-11] R. Fukasawa and S. Perkowitz: Jpn. J. Appl. Phys **35** (1996) 132-133.
- [5-12] J. A. Kash and J. C. Tsang: in *Light scattering in Solids IV*, edited by M. Cardona and G. Gütherodt (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991).
- [5-13] Jagdeep Shah: chapter 3~5 in *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, edited by M. Cardona (Springer Series in Solid-State Sciences, 1996).
- [5-14] A. Leitenstorfer, C. Fürst, A. Laubereau, and W. Kaiser: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1545.

## 第6章 ダブルパルスを用いたコヒーレントフォノンの制御

### 6.1 緒言

コヒーレントフォノンとはまさに可干渉性をもったフォノンであるが、その性質を明らかにした実験例は少なく、また可干渉性を有効に利用した実験例も少ない。例えば Kurz らは、半導体の GaAs を用いて、コヒーレント LO フォノンをダブルパルスによって制御している[6-1]。この実験では、ダブルパルスによって生成された2組のコヒーレント LO フォノンが、ダブルパルスの時間差によって強めあったり弱めあったりする現象が観測されている。また Nelson らは、分子性結晶の  $\alpha$ -ペリレンを用いて、THz パルスストレインによるコヒーレントフォノンの選択励起を行った[6-2,3]。この実験では、非常に多くの励起された振動モードの内、THz パルスストレインで同期されたモードのみが選択的に増幅されることが確かめられた。パルスストレインを用いた実験の新しい展開として考えられることは、一つは構造相転移への応用である。

通常、ある固体物質の温度を上げていくと、ある温度で固体から液体へと相を変化させる相転移を起こすが、その他に、同じ固相でありながら、ある結晶構造から違う結晶構造へ構造を変化させる相転移（構造相転移）を示す固体も存在する。この典型的な例が強誘電体である。また、この構造相転移のうち、転移には大きく分けて二種類の相転移が存在する。秩序-無秩序相転移と、変位型相転移がそれであるが、そのうち変位型構造相転移はソフトモードと呼ばれるフォノンが相転移に関与し、転移点に近づくにつれて振幅が発散し、周波数が零になる。もし、フェムト秒レーザーを用いてソフトモードの変位や周波数を自由自在に操ることができれば、レーザー光を使って構造相転移を制御することができるかも知れない[6-4]。

このような応用を念頭においた上で、まず二つの励起パルスを使ってコヒーレントフォノンの可干渉性を確かめる実験を行った。また、次章では、パルス列のパルスの数を3個以上に増やし、ただ一つのモードを繰り返し励起することにより、コヒーレントフォノンの振幅がどこまで大きくなるか、また振幅の非線形的な増加はあるかについて調べた。

### 6.2 ダブルパルスを用いたコヒーレントフォノンの干渉

実験の光学系を 図 6.1 に示す。ダブルパルスを作る為に励起光をマイケルソン干渉計を用いて二分し、一方のミラー (Mirror 1) をステッピングモーターで動かすことにより二つの

パルス間の時間差  $\Delta t$  を自由に変えられるようにする。二分された励起光は、再び一光束にされプローブ光と平行にされた後、試料に照射される。第一励起パルスは、時刻  $t = 0$  にコヒーレントフォノンを発生させ、第二励起パルスは、時刻  $t = \Delta t$  にコヒーレントフォノンを発生させる。これらのフォノンがどのように相互作用するかを調べる。

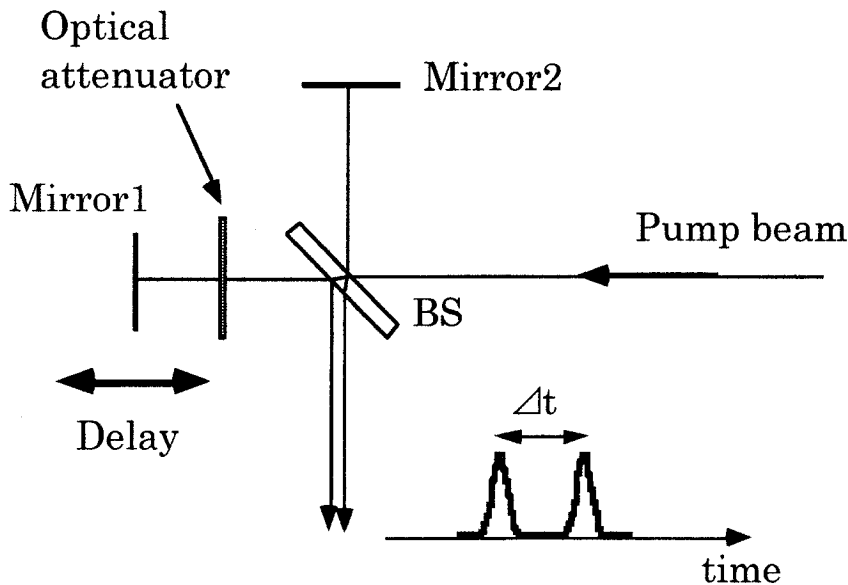


図 6.1 マイケルソン干渉計によるダブルパルスの発生

図 6.2 には、ダブルパルス励起光のどちらか一方をカットし、ただ一つの励起パルスを用いて測定した反射率変化を示した。(a) は、第一励起パルスによって発生したコヒーレントフォノンであり、(b) は、第二励起パルスによって発生したコヒーレントフォノンである。この実験では、Mirror 1 の前に光減衰器 (Optical attenuator) を挿入し第二励起パルスの強度を第一励起パルスの強度よりも弱めている。その結果図 6.2 では、第二励起パルスによって発生したコヒーレントフォノン(b)の方の振幅が、第一励起パルスによって発生したコヒーレントフォノン(a)の振幅よりも小さくなっている。このようにすると、第二励起パルスを Bi の  $A_{1g}$  モードの 4 周期目以降に照射した時に、その時刻での第一励起パルスによるコヒーレントフォノンの減衰を考慮して、両者の振幅を一致させることができる。また、フーリエ変換して得られたパワースペクトルは、図 6.2 中に示したが、これは Bi の  $A_{1g}$  モード ( $97.7 \text{ cm}^{-1} = 2.93 \text{ THz}$ ) に他ならない。

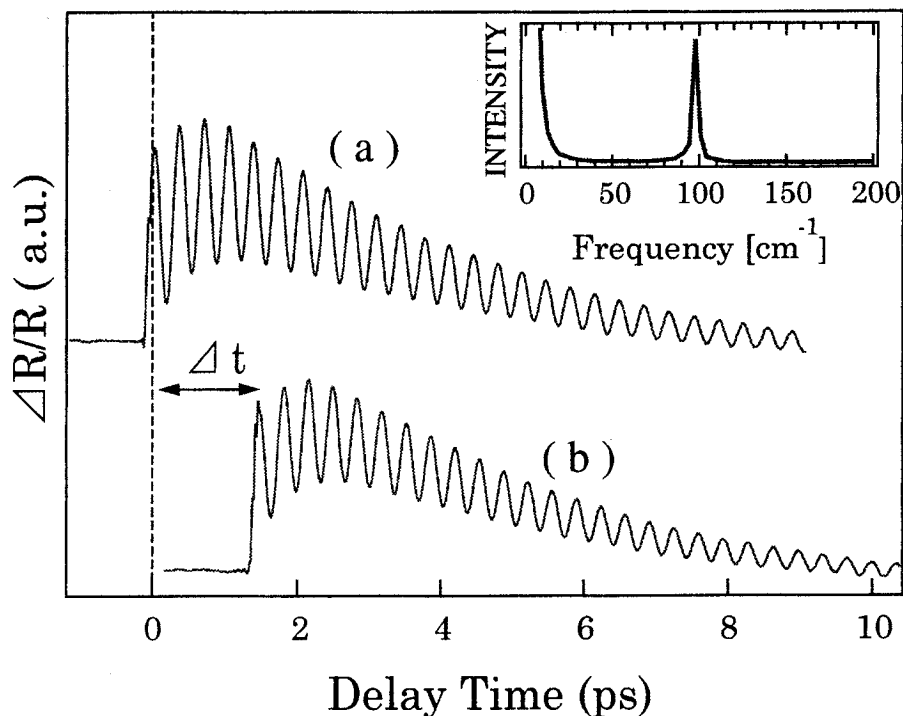


図6.2 単一パルスによるコヒーレントフォノン. (a) 第一励起パルスによって発生したコヒーレントフォノン. (b) 第二励起パルスによって発生したコヒーレントフォノン. また図中のスペクトルは、コヒーレント振動をフーリエ変換して得られたもの.

つぎに、二つの励起パルスにある時間差  $\Delta t$  を与えて試料に照射した. 図6.3に、 $\Delta t = 4 T \sim 5 T$  の間で適当な間隔をあけて測定した反射率変化を示した. ここで、 $T$  は  $A_{1g}$  モードの振動の周期 (約 340 fs) である.  $\Delta t = 4 T, 5 T$  の時には、コヒーレントフォノンが強め合い、その振幅が約二倍に増加していることが分かる. また  $\Delta t = 4.5 T$  の時には、位相が反転した2組のコヒーレントフォノンが打ち消し合って、その合成波の振幅がほぼゼロになっている. これは明らかに、時間差  $\Delta t$  で発生した二つのコヒーレントフォノンが、お互いに干渉したことを示している. 図6.4には、 $\Delta t = 5 T \sim 6 T$  の間で適当な間隔をあけて測定した反射率変化を示した. これも同じように、 $\Delta t = 5 T, 6 T$  の時には、コヒーレントフォノンの位相が揃うため2組のフォノンが強め合い、その振幅が約二倍に増加していることが分かる. また  $\Delta t = 5.5 T$  の時には、位相が反転した2組のコヒーレントフォノンが打ち消し合って、その合成波の振幅が小さくなっている. しかしこの図6.4の結果では、図6.3で見られたように、振幅がほぼ零になることはなかった. これは、 $\Delta t = 4.5 T$  の時に、第一励起パルスによって発生したコヒーレントフォノンの振幅と、第二励起パルスによって発

生じたコヒーレントフォノンの振幅を一致させるように光減衰器を調節した為である。

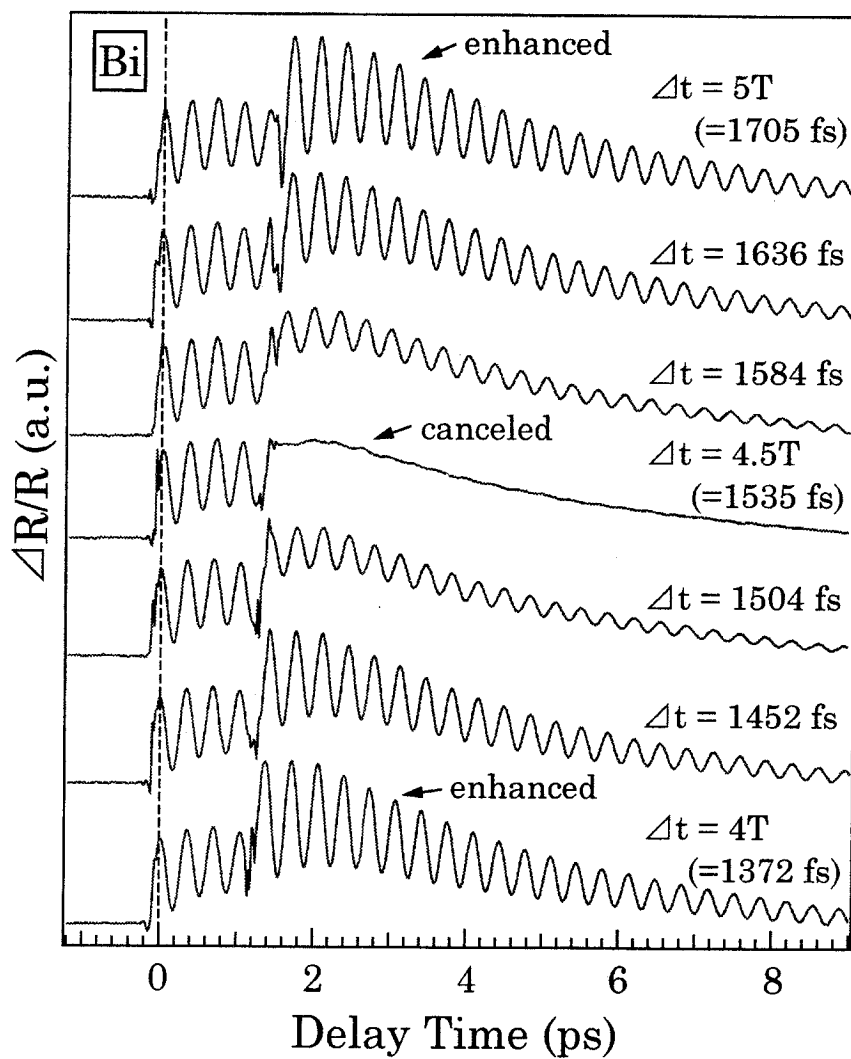


図 6.3 ダブルパルス励起によるコヒーレントフォノンの制御 ( $\Delta t = 4T \sim 5T$ )

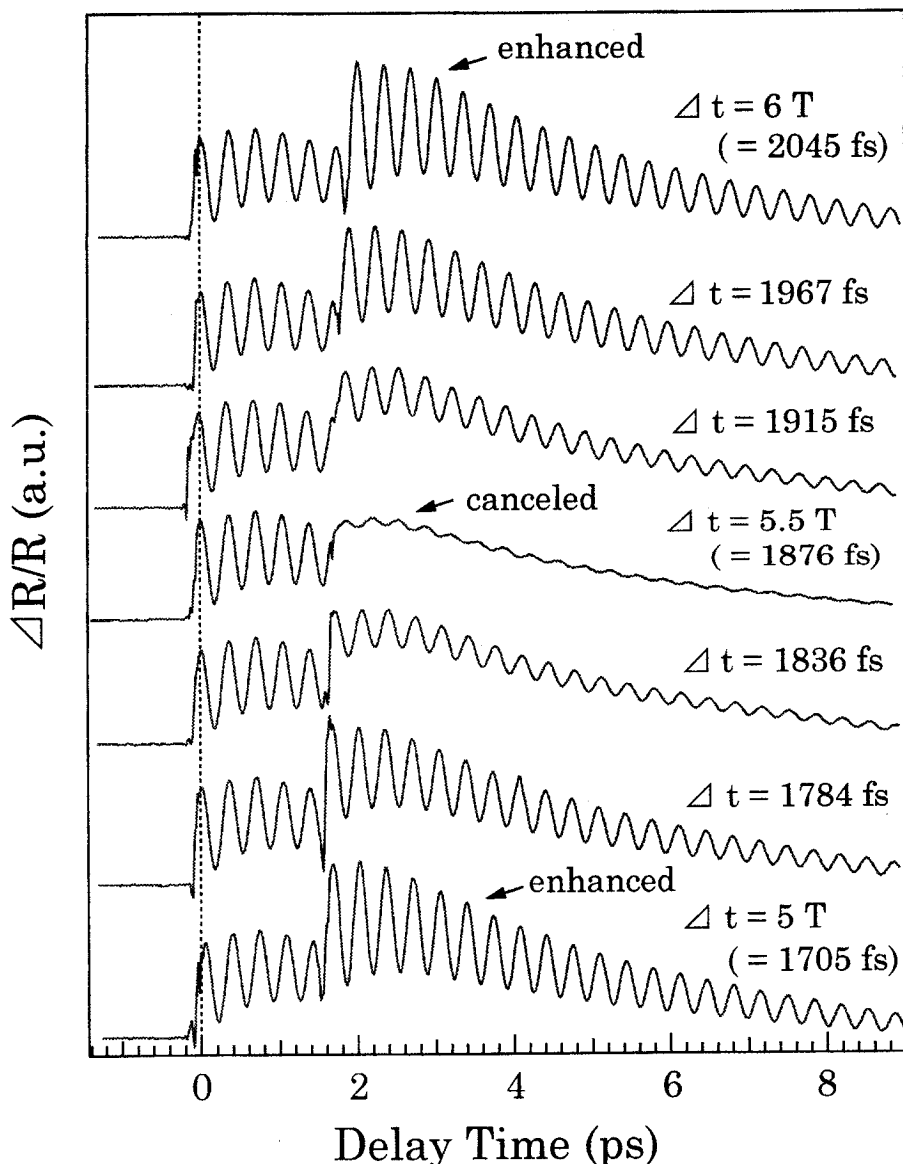


図 6.4 ダブルパルス励起によるコヒーレントフォノンの制御 ( $\Delta t = 5T \sim 6T$ )

### 6.3 コヒーレントフォノンの振幅・位相の制御

図 6.3 や図 6.4 の結果からだけでは、干渉による振幅の変化が正確には分からないので、 $\Delta t$  を  $4T \sim 6T$  の間で、約 27 fs 間隔で変化させてコヒーレントフォノン発生による反射率変化を測定した。その結果得られた  $t = \Delta t$  (干渉直後) でのコヒーレントフォノンの振幅及び位相を縦軸とり、横軸にダブルパルスの時間差  $\Delta t$  をとって 図 6.5 (a)と(b)にプロットした。これからすぐに振幅の変化が正弦波的であることが分かる。しかし位相については、合成波の振幅が零となる時間  $\Delta t = 4.5T, 5.5T$  の時に飛びが見られた。



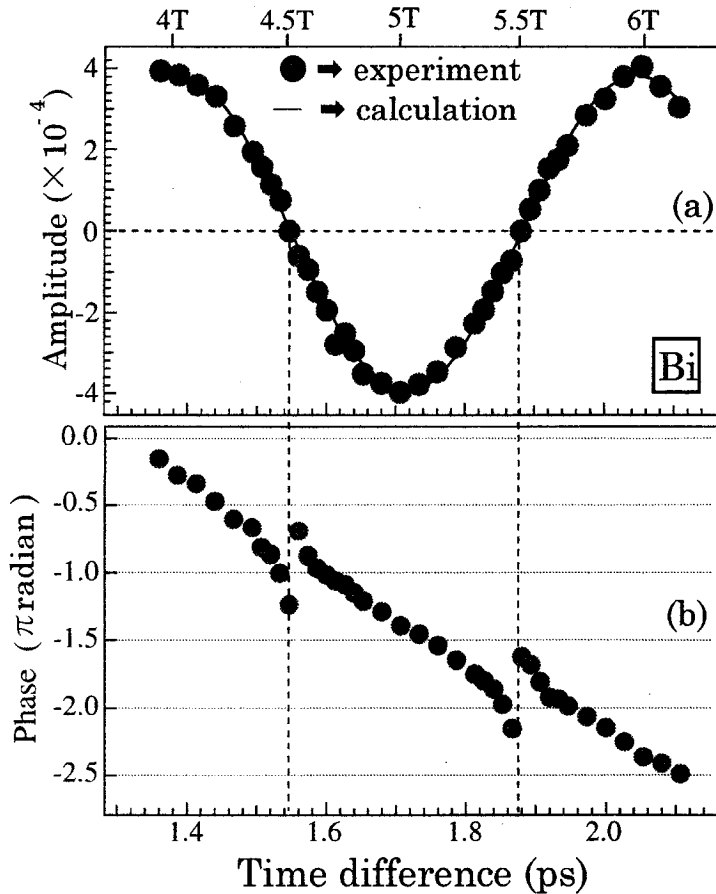


図 6.5 第2パルス励起直後のコヒーレントフォノンの振幅と位相

振幅の振舞いについては、コヒーレントフォノンの干渉が、二つの波の重ね合わせで記述できるという前提で、以下のように簡単に説明される[6-5]. 今、反射率変化のうち、コヒーレントフォノンによる振動部分のみを考える. 時刻  $t=0$  に第一励起パルスによって発生したフォノンの振幅の時間発展を次式で表す.

$$\psi_1(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega t + \phi) \quad (6-1)$$

ここで  $A$  はコヒーレントフォノンの振幅,  $\tau$  はフォノンの減衰時間,  $\omega$  はフォノンの角周波数,  $\phi$  は初期位相である. 同様に, 時刻  $t=\Delta t$  に第二励起パルスによって発生したフォノンの振幅の時間発展を次式で表す. ここで  $B (< A)$  はコヒーレントフォノンの振幅である.

$$\psi_2(t) = B \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right) \cos[\omega(t - \Delta t) + \phi] \quad (6-2)$$

ただし時刻  $t = \Delta t$  での両者の振幅は等しくとっているため、 $B = A \exp(-\Delta t/\tau)$  を (6-2) 式に代入して、

$$\psi_2(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos[\omega(t - \Delta t) + \phi] \quad (6-3)$$

これらのフォノンの重ね合わせは、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \psi_1(t) + \psi_2(t) &= A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos(\omega t + \phi) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos[\omega(t - \Delta t) + \phi] \\ &= 2A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \cos\left(\frac{\omega\Delta t}{2}\right) \cdot \cos\left[\omega\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \phi\right]. \end{aligned} \quad (6-4)$$

これより、時刻  $t = \Delta t$  (干渉直後) におけるコヒーレントフォノンの振幅は、

$$2A \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau}\right) \cdot \cos\left(\frac{\omega\Delta t}{2}\right) \quad (6-5)$$

で与えられ、合成波の位相は、

$$\phi = \phi - \frac{\omega\Delta t}{2} \quad (6-6)$$

で与えられる。図 6.5 (a)には、この計算から求めた正弦波 (6-5) 式を実線で示した。ただしこのとき用いたパラメータは、 $A = 1.98 \times 10^4$ ,  $\tau = 3.71$  ps,  $\omega = 2\pi \times 2.93$  [THz] = 18.4 radian である。この計算が実験値によく一致していることが分かる。よって、コヒーレントフォノンの干渉は、単純な波の重ね合わせで記述されることが分かった。また、干渉による振幅の増大率は最大で二倍であり、これは励起光強度依存性から得られたコヒーレントフォノンの振幅の線形性からすると妥当である。また上述の計算によると、位相に関しては (6-6) 式を見ても分かるように、 $\Delta t$  に関して線形的に変化するはずである。しかし、図 6.5 (b) に見られるように不連続な変化をする位相の飛びに関しては、線形結合による単純な波の重ね合わせではなく、フォノン-フォノンの結合の影響や非線形効果など空間的なコヒーレンスの存在を示唆していると考えられ、今後詳しく調べ追究する必要がある。

#### 6.4 結言

本章で明らかになったことは次の通りである。

(1) マイケルソン干渉計を用いて発生させたダブルパルスでコヒーレントフォノンを励起することによって、その振幅を倍増させること及び消滅させることができた。

(2) 時間差を持ったダブルパルスによって生成した2組のコヒーレントフォノンの干渉直後の振幅は、調和振動の線形結合で説明することができた。これは、コヒーレントフォノンが時間領域で可干渉であることを示している。

(3) ダブルパルスによって生成した2組のコヒーレントフォノンの合成波の位相は、振幅が極小値をとる時、即ち位相が $\pi$ ずれた2組のコヒーレントフォノンが発生した時に、不連続な飛びを持つことが初めて分かった。これは、調和振動の線形結合で説明することができなかった。この飛びは、フォノン-フォノンの結合の影響や非線形効果など空間的なコヒーレンスの存在を示唆していると考えている。

以上のようにコヒーレントフォノンが実際に可干渉であることが実験で確かめられたわけであるが、この性質を利用すれば、フォノンの振幅を徐々に大きくしていったり、ある特定のコヒーレントなフォノンモードを増幅或いは消滅させたりすることができるであろう。

#### 参考文献

- [6-1] T. Dekorsy, W. A. Kütt, T. Pfeifer, and H. Kurz: *Europhys. Lett.* **23** (1993) 223.
- [6-2] A. M. Weiner, D. E. Leaird, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson: *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991) 1264.
- [6-3] A. M. Weiner, D. E. Leaird, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson: *Science* **247** (1990) 1317.
- [6-4] M. Hase, T. Itano, K. Mizoguchi, and S. Nakashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L 281.
- [6-5] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2474.

## 第7章 テラヘルツパルス列を用いたコヒーレントフォノンの制御

### 7.1 緒言

もし非常にピークパワーの大きいレーザーパルス(例えば通常のTi:sapphire laser 光を $10^5 \sim 10^6$ 倍まで増幅した光パルス)でコヒーレントフォノンを励起すると、励起された電子がコヒーレントフォノン発生を引きがねとなる場合には、励起電子数の飽和にともないコヒーレントフォノンの振幅も飽和するであろう。また、試料の損傷も大きくなるだろう。しかし、ピークパワーの大きいレーザーパルスをいくつものパルス列に分割して励起光にすれば、振幅の飽和が防げるのではないだろうか。実際 Weiner らは、フェムト秒パルスで THz 電磁波を発生させる際、単一パルスの励起光のパワーを次第に大きくしていくと、発生する電磁波の振幅が飽和するが、テラヘルツパルス列を励起光に用いると、電磁波の振幅が飽和することなく線形的に増大することを確認した[7-1]。この実験事実から考えると、コヒーレントフォノンでも同様の励起光強度依存性が得られると期待される。ここでは、3.7 節で説明したように、空間光変調素子 (Spatial Light Modulator; SLM) を用いて単一のフェムト秒パルスから数発のパルス列を発生させ[7-2~7]、それをコヒーレントフォノンの励起に用いた。

### 7.2 空間光変調素子を用いた THz パルス列の発生

図 7.1 には、周期が 340 fs (=2.9THz) の矩形型パルス列ができるように数列のパターンを計算し、それらのパターンで電圧を与え、その結果得られたパルス列を示した。この波形は、プローブパルスとパルス列の相互相関波形である。パルス数は、最大5個まで作ることができた。作られたパルス列の一つ一つのパルスの半値幅は、入射パルスとほぼ同じであった。Bi の実在する二つの振動モードの周波数は、 $A_{1g}$ モード (2.9 THz) と  $E_g$ モード (2.2 THz) なので、図 7.1 のパルス列は、Bi-Bi 伸縮モードの周期にほぼ一致する。また、パルス列の包絡線も矩形になっており、パルス数の増加に伴ってコヒーレントフォノンの振幅がどのように大きくなっていくかが分かるはずである。図 7.2 は、周期が 680 fs (=1.45 THz) の矩形型パルス列の相互相関波形を示した。この場合もパルス数は、最大5個まで作ることができた。図 7.1 及び 7.2 において、共にパルス列の両サイドに非常に弱い強度のパルスが残って出ているが、これはレーザーのスペクトルの非対称性がもたらした寄生的なパルスであると考えられる。

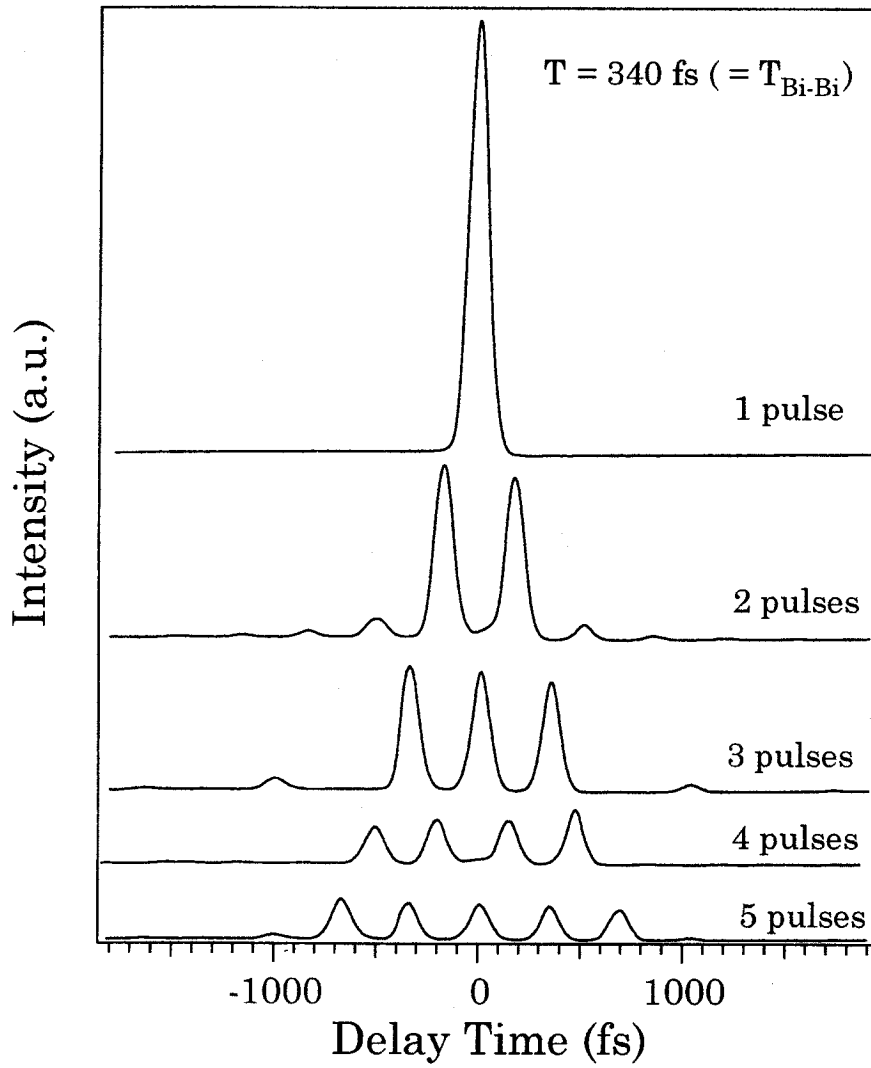


図7.1 SLMを用いて発生させたパルス列の相互相関波形  
(周期はBi-Biモードに一致)

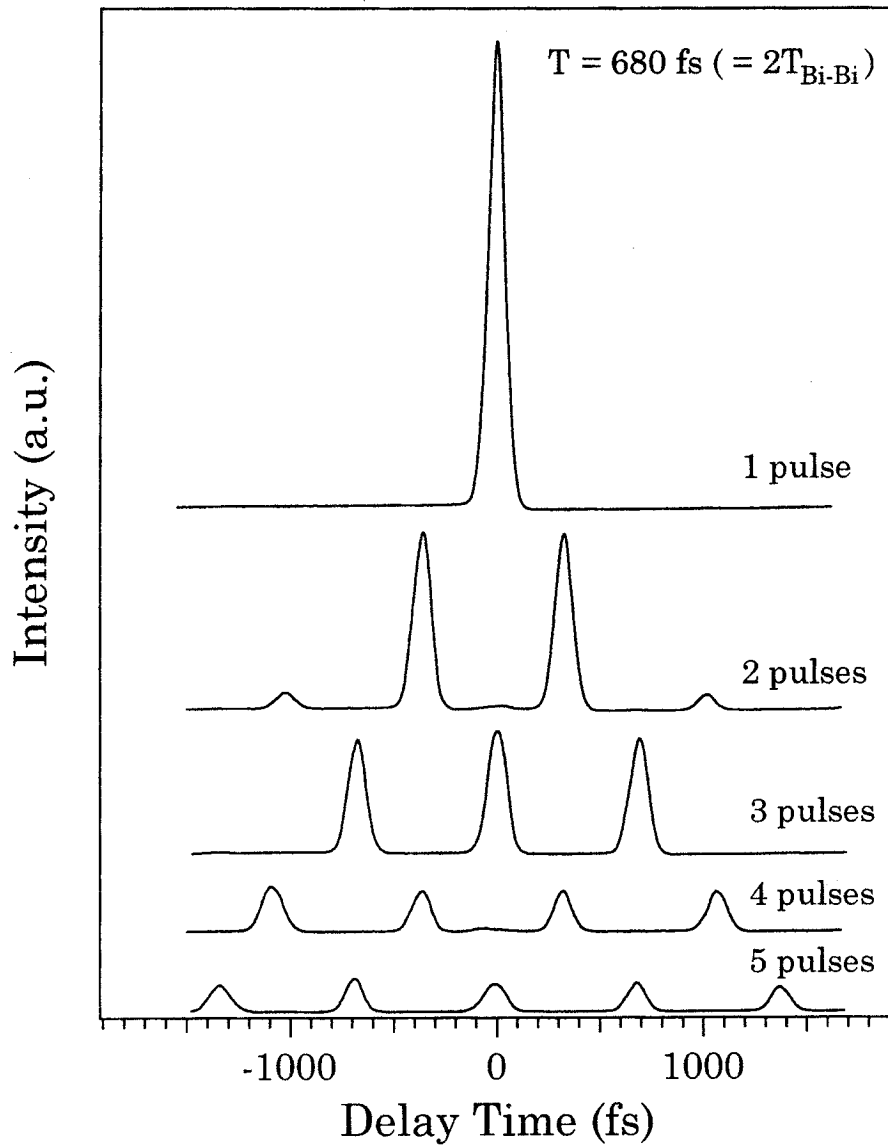


図7.2 SLMを用いて発生させたパルス列の相互相関波形  
(周期は Bi-Bi モードの倍周期に一致)

7.3 Bi-Sb 混晶におけるコヒーレントフォノンの選択励起

ここでは 7.2 節で発生させたパルス列を、実際にコヒーレントフォノンの励起光として用いた実験結果を示す。試料には  $\text{Bi}_{31}\text{Sb}_{69}$  混晶を用いた。また、この時の励起光のパワー密度は、 $13\mu\text{J}/\text{cm}^2$  であった。図 7.3 は図 7.1 で示した THz パルス列を用いて Bi-Bi モードの選択励起を行った結果である。

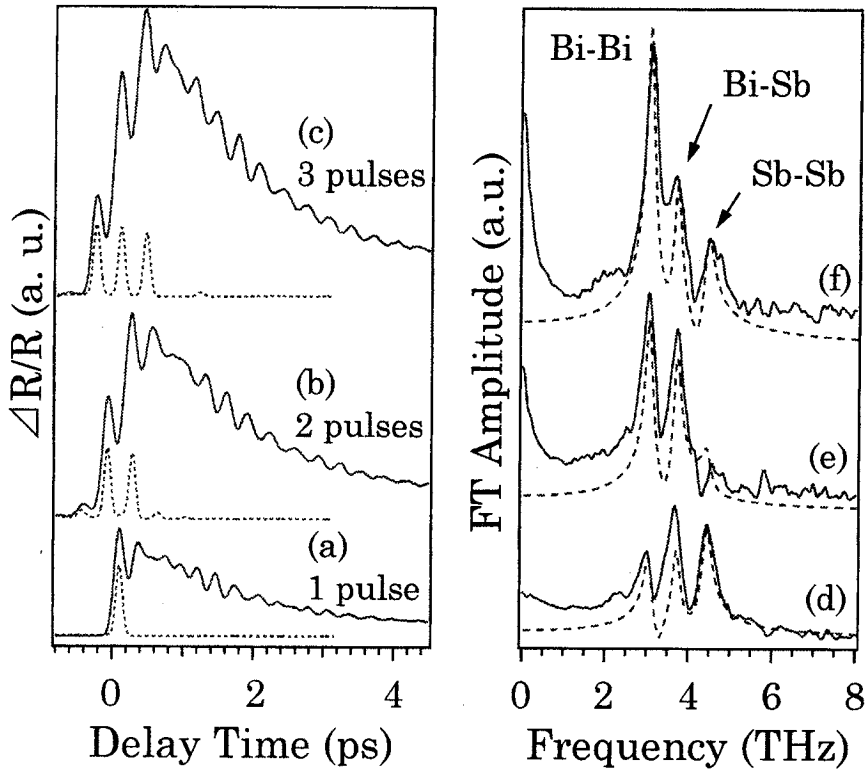


図 7.3 THz パルス列による Bi-Bi モードの選択励起。

図 7.3 において(a)-(c)は、パルス数を 1 個から 3 個まで変えたときの反射率変化である。ただし、縦軸の反射率変化は、パルス列の平均的な 1 パルス当りの強度で規格化したものである。コヒーレントフォノンの励起に実際に用いたパルス列の SHG 波形を波線で示した。また、(d)-(f)は、(a)-(c)の時間領域データをフーリエ変換して得られたスペクトルである。1 個のパルスでは、Bi-Bi (3.02 THz) , Bi-Sb (3.67 THz) , Sb-Sb (4.40 THz) の振動に対応するピークが見られる。パルス数の増加に伴い、Bi-Bi モードのみが選択的に励起されていることが分かる。(d)-(f)に波線で示したスペクトルは、(a)の時間領域データを減衰振動でフィッティングして得られたパラメータ (振幅, 減衰時間, 周波数) を基に、次の減衰振動の線形結合の式を用いて計算したものである[7-8,9].

$$f(t) = \sum_{m,n} A_n \exp[-\gamma_n(t - m\Delta t)] \cos[\omega_n(t - m\Delta t)]. \quad (7-1)$$

ここで、 $A_n$ は振幅、 $\gamma_n$ は減衰定数（減衰時間の逆数）、 $\omega_n$ は $n$ 番目のモードの周波数、 $\Delta t$ はパルス列の時間周期である。この計算と実験結果はほぼ一致している。

図7.4は図7.2で示したTHzパルス列（周期が680 fs）を用いてBi-Bi、Sb-Sbモードを選択的に増大させ、Bi-Sbモードを消滅させた実験結果である。

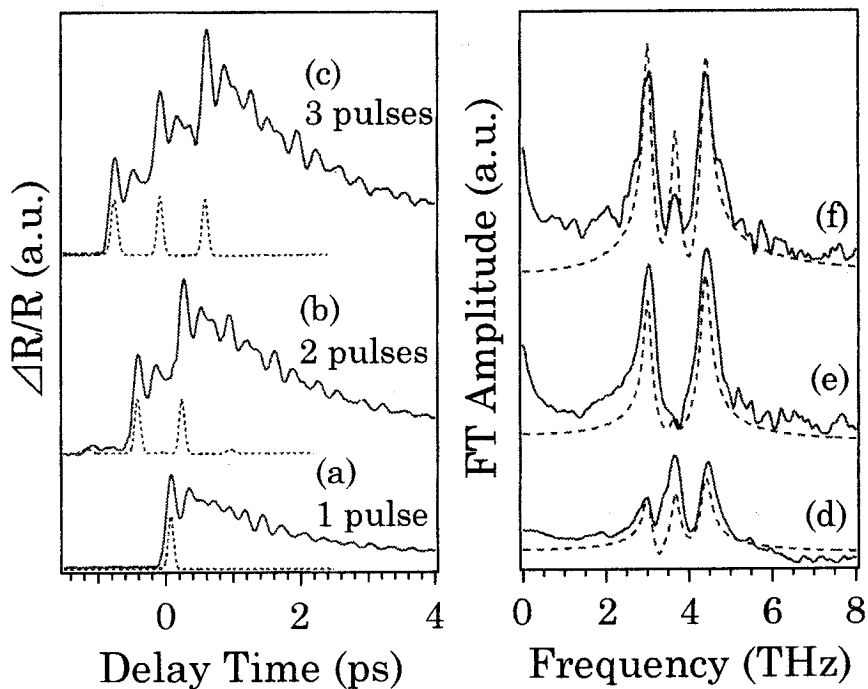


図7.4 THzパルス列によるBi-BiモードとSb-Sbモードの選択励起

図7.4において(a)-(c)は、パルス数を1個から3個まで変えたときの反射率変化である。ただし、縦軸の反射率変化は、パルス列の平均的な1パルス当りの強度で規格化したものである。コヒーレントフォノンの励起に実際に用いたパルス列のSHG波形を波線で示した。また、(d)-(f)は、(a)-(c)の時間領域データをフーリエ変換して得られたスペクトルである。1個のパルスでは、Bi-Bi (3.02 THz)、Bi-Sb (3.67 THz)、Sb-Sb (4.40 THz)の振動に対応するピークが見られる。パルス数が2個の時、Bi-Bi及びSb-Sbモードが選択的に励起され、Bi-Sbモードのみが消滅していることが分かる。しかし、また3個の時にBi-Sbモードが僅かに観測されているのが分かる。この結果は以下のように説明できる。この時用いたパルス



列の周期  $T_p$  は,  $T_p = 2T_{Bi} \approx 3T_{Sb}$  なる関係を満たしており, Bi-Bi と Sb-Sb のモードは位相が合うので次第に強度は大きくなり, Bi-Sb のモードだけは上のような関係がないので, 位相が合わずパルス数が2個の時に消滅する. そしてパルス数が3個目の時にBi-Sbモードが再び生成されるため観測されると考えられる.

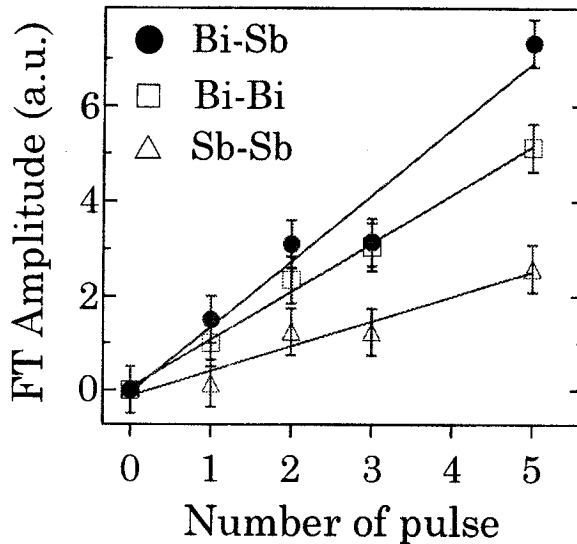


図7.5 THzパルス列のパルス数とコヒーレントフォノンのスペクトル強度の関係

この実験のように矩形型のパルス列を用いたときは, コヒーレントフォノンの振幅がパルス数の増加に伴ってどのように変化するのかが分かる. 図7.5は, Bi-Bi, Bi-Sb, Sb-Sb伸縮振動のそれぞれのモードについて, 横軸にパルス数, 縦軸にフーリエ変換スペクトルのピーク強度をプロットしたものである. 全てのモードの振幅がパルス数に対して線形的に増加しているのが分かった.

以上のように実際にテラヘルツの繰り返しのパルス列を, 半金属中のコヒーレントフォノンの発生に用いたわけであるが, ここでも振幅が非線形に増加する現象は見られなかった. これは, 今励起光として用いているレーザー光の強度では, コヒーレントフォノンの発生は, 線形光学的現象の領域にあるからであろう. 今後の課題として, レーザー光を再生増幅し, パルスのピークパワーを現在の  $10^5 \sim 10^6$  倍にすることが挙げられる. このような非常に強い励起光を試料に照射すると, フォノンの増幅などの非線形効果, 同一又は異なる周波数を持つフォノン同士のフォノン-フォノンの結合など, 格子変位の二次よりも高い非調和項による非調和効果が起こる可能性がある. もしそのような現象が時間領域で観測できれば, 周

波数領域の分光法では決して得られない、フォノンの動的な振る舞いが分かるかもしれない。

#### 7.4 結言

本章では、THzの繰り返しのパルス列を励起光として用いることによって、コヒーレントフォノンの選択励起を行った。得られた結果としては、

(1) Bi-Bi伸縮モードの周期に一致したパルス列を用いて、Bi-Bi伸縮モードのみを選択的に励起し、振幅を大きくすることができた。

(2) Bi-Bi伸縮モードとSb-Sb伸縮モードの周期の整数倍の周期を持ったパルス列を用いて、Bi-Bi、Sb-Sb伸縮モードを増大させ、Bi-Sb伸縮モードのみを消滅させることができた。

(3) ある特定のモードをパルス列で選択的に励起する場合、その振幅がパルス数に対して線形的に増加することが分かった。

このように、実際に固体のフォノンにTHzパルス列を適用し、フォノンの振幅を制御できることを初めて示した。

#### 参考文献

- [7-1] Y. Liu, S.-Gyu Park, and A. M. Weiner: *Optics Letters* **21** (1996) 1762-1764.
- [7-2] A. M. Weiner, J. P. Heritage, and E. M. Kirschner: *J. Opt. Soc. Am. B* **5** (1988) 1563-1572.
- [7-3] A. M. Weiner and D. E. Leaird: *Optics Letters* **15** (1990) 51-53.
- [7-4] K. Takasago, M. Takekawa, F. Kannari, M. Tani, and K. Sakai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1430-L1433.
- [7-5] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert: *IEEE J. Quantum Electron.* **28**(1992) 908-920.
- [7-6] M. M. Wefers and K. A. Nelson: *Optics Letters* **18** (1993) 2032-2034.
- [7-7] E. Mazur : in *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, edited by Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1997).
- [7-8] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, M. Hangyo: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2474-2476.
- [7-9] M. Hase, T. Itano, K. Mizoguchi, and S. Nakashima : *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1998) L281-L283.

## 第8章 総括

フェムト秒レーザーパルスによって励起されたコヒーレントフォノンとは、位相の揃った原子の集団振動であり、時間領域におけるコヒーレントフォノンの測定は、フォノンのコヒーレンスが失われていく様子をモニターできる画期的な分光法である。本研究では、これまでの周波数領域の分光法であったラマン散乱分光法とは違った全く新しい手法で、コヒーレントフォノンのダイナミクスについて調べた。このフェムト秒レーザーを用いた時間領域分光法を用いると、フォノンの振幅、位相、減衰時間を精密に計測できるだけでなく、フォノンの選択励起といったことまで可能なことが分かった。これは、従来のラマン分光法ではできなかったことである。

緒論では、短パルスレーザーの発展を基に、この研究の背景と、この研究の意義について簡単に述べた。また、本論文の構成について述べた。

第1章では、超短光パルスと物質の相互作用、及びそれによって起こるマクロスコピックな現象について概説した。次に、フェムト秒パルスによってコヒーレントフォノンが発生するメカニズムについて、考えられている3つの理論（DECP, ISRS, Ultrafast Screening）について概説した。また、量子光学からみたコヒーレント状態、あるいはスクイズド状態について述べた。さらに、フェムト秒レーザーによって生成されたコヒーレントフォノンの検出手法の原理について述べ、コヒーレントフォノンの時間発展を解析する手法として時間分割フーリエ変換法、及び周波数領域分光との比較法を提案した。

第2章では、半導体、半金属において、光励起された電子がどのような過程で緩和するのか、また励起状態のフォノンがどのようにしてエネルギーを失っていくのか、その緩和過程について述べた。

第3章では、フェムト秒パルスレーザーの発振原理、フェムト秒レーザーパルスの測定技術について概説し、コヒーレントフォノンを時間領域で発生・検出するために必要なポンプ-プローブ測定法について述べた。また、異方性のあるフォノンの検出と、信号のSN比向上のために用いたE-Oサンプリング法について述べた。

第4章では、半金属のBi, Sb, Bi-Sb混晶を試料とし、コヒーレントフォノンを発生させて時間領域で検出し、その性質を調べた。Biにおいてコヒーレントフォノンの減衰時間から得られた減衰率（フーリエ変換スペクトルにおけるバンド幅）と、ラ

マン測定から得られたスペクトル幅とが広い温度範囲でほぼ一致することを明らかにした。結晶ではラマンスペクトルの幅はフォノンのエネルギー緩和時間の逆数に対応することから、Biにおけるコヒーレントフォノンの減衰は、結晶の非調和項によるエネルギー緩和によるものであると結論した。Bi, Sbで25 fsの超短パルスを用いて、コヒーレントフォノンの初期位相を正確に求めた。SbにおいてE-Oサンプリング測定を行った結果、 $A_{1g}$ モードと $E_g$ モード両者のコヒーレントフォノンを観測することができた。Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>混晶では、コヒーレントフォノンを観測し、そのフーリエ変換スペクトルとラマンスペクトルとの比較からフーリエ変換スペクトルの非対称性がラマンバンドに比べて小さいことを見出した。また、混晶比によって変化する3つのモードの周波数に対して、時間領域測定とラマン測定の結果は、ほぼ一致することを示した。

第5章では、半導体のGaAsの3種類のキャリアドープ密度を持つ試料においてコヒーレントフォノンを観測した。n-GaAs ( $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )の試料において観測されたコヒーレントLOフォノン-プラズモン結合モードの周波数が光励起キャリア密度に強く依存し、その周波数が、元々ドープされているバックグラウンドのキャリア密度と光励起されたキャリア密度の和に依存することを確かめた。n-GaAs ( $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )の試料において、観測された高振動数分枝 ( $L_+$ モード)の減衰時間を時間分割フーリエ変換法によって求め、 $n_{\text{dop}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の試料については約125 fsの減衰時間を、 $n_{\text{dop}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の試料については約100 fsの減衰時間を得た。この時間は、キャリア-キャリア散乱による電子の緩和時間にほぼ等しく、且つキャリア密度に依存することから、 $L_+$ モードはキャリア-キャリア散乱によって減衰すると結論した。元々ドープされているキャリア密度が低い半絶縁性 (semi-insulator) のGaAsでは、光励起キャリア密度が  $n_{\text{exc}} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合でも $L_+$ モードは観測されなかった。このことから、バックグラウンドキャリア密度がある程度高く、LOフォノン-プラズモン結合モードが存在する試料でないと、コヒーレントな結合モードが発生しないということが分かった。

第6章では、コヒーレントフォノンが互いに可干渉であることを確かめ、またコヒーレントフォノンの振幅・位相の制御を試みた。ダブルパルスを用いた励起法によって、コヒーレントフォノンを生成 (倍増) 及び消滅させることができた。時間差を持ったダブルパルスによって生成した2組のコヒーレントフォノンの干渉直後の振幅は、調和振動の線形結合で説明することができた。これは、コヒーレントフォノン

が時間領域で可干渉であることを示している。また、ダブルパルスによって生成した2組のコヒーレントフォノンの合成波の位相は、振幅が極小値をとる時、即ち位相が $\pi$ ずれた2組のコヒーレントフォノンが発生した時に、不連続な飛びを持つことが初めて分かった。これは、調和振動の線形結合で説明することができなかった。この飛びは、フォノン-フォノンの結合の影響や非線形効果など空間的なコヒーレンスの存在を示唆していると考えられる。

第7章では、空間光変調素子 (SLM) を用いて THz の繰り返しのパルス列を発生させ、それを励起光としてコヒーレントフォノンの選択励起を行った。その結果、Bi-Sb 混晶において Bi-Bi 振動のみあるいは、Bi-Bi と Sb-Sb 振動のみを選択的に励起し、振幅を増大させることができた。

最後に、フェムト秒時間領域でのコヒーレントフォノン及び電子励起状態の測定における今後の課題について述べる。

本研究では、単色波長 (800 nm = 1.55 eV) のポンプ-プローブ法を用いて半金属、半導体のコヒーレントフォノンのダイナミクスを研究した。ほとんどの物質でコヒーレントフォノンの発生が電子励起を必要とするため、半導体であれば、バンドギャップの狭い試料に限定されてしまうので、ワイドギャップ半導体や誘電体の測定は行っていない。しかし、近年 GaN や SiC などのワイドギャップ半導体の研究が盛んになってきた。これらの材料のコヒーレントフォノンの研究には、波長可変の短波長レーザーを用いたポンプ-プローブ法が必要になるであろう。例えば、Ti:sapphire レーザーの基本波 (800 nm) と二倍波 (400 nm) を光源とした2波長のポンプ-プローブ法は、励起するエネルギー準位とプローブするエネルギー準位が違うので、電子の緩和がより分かりやすく測定できるであろう。また、可視、紫外はもちろん、赤外あるいはX線領域までの波長でフェムト秒パルスが得られる可能性が大きくなってきた。今後、コヒーレントフォノンが測定できる物質が劇的に広がるであろう。

本研究の目的の一つが、コヒーレントフォノンによる固体の構造相転移の制御であったわけであるが、現時点ではコヒーレントフォノンの生成・消滅といった振幅や位相の制御に留まった。しかし、本研究で特定のモードだけを選択的に励起できることが確かめられたので、将来、高出力のパルスレーザー光源を用いてソフトモードの振幅を増大させれば、構造相転移を制御できる可能性が開けてきた。

謝辞

本研究は、中島信一 教授の御指導のもと、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものである。研究を行うにあたり、多くの方々に御協力いただきました。ここに謹んで感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、終始懇切な御指導、御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 中島信一 先生に心より厚く御礼申し上げます。本学大学院工学研究科教授 増原 宏 先生、本学大学院工学研究科教授 伊東一良 先生、本学産業科学研究所教授 豊田順一 先生、本学超伝導エレクトロニクス研究センター教授 萩行正憲 先生、本学大学院工学研究科助教授 播磨 弘 先生には論文作成にあたり詳しく御検討をいただき、また有益な御教示をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究で用いた測定装置の立ち上げから、実験データに関する有益な議論ならびに御助言をいただきました本学大学院工学研究科助手 溝口幸司 先生、同助手 木曾田賢治 先生に心から感謝いたします。

郵政省通信総合研究所関西支所 (KARC) 第二特別研究室長 阪井清美 博士、同所コヒーレンス技術研究室 主任研究官 谷 正彦 博士には、システムの立ち上げ及び実験において御指導していただき、また有益な御助言をいただきました。心から御礼申し上げます。

中島研究グループの諸先輩方、諸兄には度ならぬ御支援、御協力をしていただきました。本研究に関する実験において、御助言と御協力していただいた安部 元 博士 (現 三菱電機)、長島 健 博士 (現 関西新技術研究所) に心から感謝いたします。本論文作成にあたり実験を共にしていただいた松谷 圭 氏 (現 村田製作所)、板野哲也 氏 (現 キヤノン) に深く感謝いたします。中島研究グループの大学院博士前期課程 宮丸文章 氏、細田 亨 氏、井上俊明 氏、藤澤 剛 氏、四方朋子 氏、中嶋 誠 氏、曾根義博 氏の各氏には日々の研究生活はもとより、実験などあらゆる面で温かい励ましと御協力をしていただきました。ここに心から感謝いたします。研究室秘書の藤井直子 様には日々の研究生活において、事務的な面での御協力と温かい励ましをいただきました。心から御礼申し上げます。

## 謝辞

本研究の一部は、大阪大学ベンチャービジネスラボラトリー（VBL）において行なわれました。VBLの関係者の皆様に心から感謝いたします。また、本学超伝導エレクトロニクス研究センターの斗内政吉 助教授をはじめ、同センターの大学院博士前期課程の各氏には試料作成等で御協力していただきました。心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員として御支援をいただきました。ここに謹んで感謝いたします。

堀田純一 博士（現 北海道大学助手）には、日々の大学での研究生活において、お互いに励ましあいました。ここにあらためて感謝いたします。

最後に長い学生生活において、いつも励ましていただいた両親に深く感謝いたします。

1998年7月

長谷 宗明

発表論文リスト

学術論文雑誌

1. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo:  
“Optical control of coherent optical phonons in bismuth films.”  
Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2474-2476.
2. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, F. Miyamaru, S. Nakashima, R. Fukasawa, M. Tani,  
and K. Sakai:  
“Dynamics of coherent plasmon-phonon coupled modes in GaAs using ultrashort laser  
pulses.”  
J. Luminescence **76&77** (1998) 68-71.
3. M. Hase, T. Itano, K. Mizoguchi, and S. Nakashima:  
“Selective enhancement of coherent optical phonons using THz-rate pulse train”  
Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L281-L283.
4. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima and K. Sakai:  
“Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses.”  
Phys. Rev. B, in press.
5. K. Mizoguchi, K. Matsutani, M. Hase, S. Nakashima, and M. Nakayama:  
“Resonance effect of coherent folded acoustic phonons generated by ultrashort light pulses in  
GaAs/AlAs superlattices.”  
Physica B, in press.
6. K. Kisoda, M. Hase, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, H. Negishi, and M. Inoue:  
“Coherent phonons from the CDW state in  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.”  
Phys. Rev. B, submitted.
7. 中島信一、長谷宗明、溝口幸司、播磨 弘：  
“固体におけるコヒーレントフォノン”  
表面科学 **19** (1998) 64-71.
8. 中島信一、長谷宗明、溝口幸司：  
“フェムト秒領域のコヒーレントフォノンの振る舞い”  
日本物理学会誌, in press.



国際会議・国際ワークショップ

1. K. Mizoguchi, M. Hase, H. Abe, H. Harima, and S. Nakashima:  
“Generation and Control of coherent Phonons in Semimetals.”  
Proc. The International Workshop on Novel Terahertz Technology, KARC, Kobe, Japan  
(1995) 31.
2. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, F. Miyamaru, S. Nakashima, R. Fukasawa, M. Tani,  
and K. Sakai:  
“Observation of coherent oscillations in semiconducting materials using ultrafast laser pulses.”  
Proc. The Fourth International Workshop on Femtosecond Technology, Tukuba, Japan  
(1997) 121.
3. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, F. Miyamaru, S. Nakashima, R. Fukasawa, M. Tani,  
and K. Sakai:  
“Dynamics of coherent plasmon-phonon coupled modes in GaAs using ultrashort laser  
pulses.” The 11th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of  
Solids, Aparthotel, Mittelberg, Austria/Germany (1997).
4. K. Mizoguchi, K. Matsutani, M. Hase, S. Nakashima, and M. Nakayama:  
“Resonance effect of coherent folded acoustic phonons generated by ultrashort light pulses in  
GaAs/AlAs superlattices.”, Proc. The 12th International Conference on the Electronic  
Properties of Two-Dimensional Systems, Tokyo, Japan (1997).
5. M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, and K. Sakai:  
“Coherent LO phonon-plasmon coupled modes in semiconductors.”  
Proc. The Fifth International Workshop on Femtosecond Technology, Tukuba, Japan (1998) 146.
6. M. Hase, K. Mizoguchi, S. Nakashima, and K. Sakai:  
“Generation of Coherent THz phonons in Bi-Sb mixed crystals.”  
Proc. The International Workshop on Current Topics of Laser Technology, Kobe, Japan (1998).
7. K. Mizoguchi, M. Hase, S. Nakashima, and M. Nakayama:  
“Study of coherent folded acoustic phonons by pump-probe technique.”  
Proc. The International Workshop on Current Topics of Laser Technology, Kobe, Japan (1998).