

平成21年 5月 27日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007-2008  
 課題番号：19540329  
 研究課題名（和文）赤外パルスレーザーを用いた凝縮系のフォノン・プラズモンの緩和ダイナミクス  
 研究課題名（英文）Relaxation dynamics of phonon-plasmon in condensed matters by using infrared pulse laser  
 研究代表者  
 長谷 宗明 (HASE MUNEAKI)  
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授  
 研究者番号：40354211

## 研究成果の概要：

フェムト秒レーザーを用いた時間分解反射率測定により、n型半導体中のコヒーレント光学フォノン・プラズモン結合モードの観測、ならびに強誘電性半導体及びDVD記録膜材料におけるコヒーレント振動の観測と相変化ダイナミクスに関する研究を行った。その結果、n-GaAsにおけるコヒーレント結合モードの観測と電子移動度の同定に成功した。また、強誘電性半導体及びDVD記録膜材料におけるコヒーレント光学フォノンの振動を測定し、相変化に伴うフォノン周波数や減衰時間の変化を観測した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：超高速分光

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性、フェムト秒レーザー

## 1. 研究開始当初の背景

近年の超短パルスレーザーの発展により、1990年代後半から現在まで、凝縮系における電子励起状態の緩和ダイナミクスやコヒーレントフォノン（位相が揃った格子振動）の励起メカニズム・緩和過程などに関する研究が、ポンプ-プローブ分光法による時間分解反射率（透過・過渡吸収）測定により活発に行われている。一方近年、バンドギャップエネルギー以下の非共鳴型誘導ラマン過程で

もコヒーレントフォノンが励起できることが分かり、ZnO等のワイドギャップ半導体でのコヒーレントフォノンダイナミクスの研究が盛んになりつつある。しかし、GaAsやInPなど近赤外域に直接バンドギャップをもつ半導体でさえ、未だにバンドギャップエネルギー以下の非共鳴型誘導ラマン過程によるコヒーレントフォノンの励起に関する研究はほとんど行われていない。この原因として、通常市販のフェムト秒レーザーの中心波長が、パルス幅や出力を良い状態にするとい

う観点から  $800 \pm 20 \text{ nm}$  に設定されている事が考えられる。バンドギャップエネルギー以下の励起によってコヒーレントフォノンを作り出した時の利点として考えられるのは、(1) GaAs や InP 等では、光励起キャリアを含まない裸の縦波光学 (LO) フォノン-プラズモン結合 (LOPC) モードの測定が出来、従って結合モードの周波数からキャリア濃度の同定が出来る、(2) 相転移物質では、励起パルスによる格子温度の上昇がほとんど無い状態で、光励起によるソフトモードの格子変位の増加による効果のみを取り出すことが出来る、等が挙げられる。

## 2. 研究の目的

以上のような状況を踏まえ、本研究では、バンドギャップ以下の光励起条件下で、非共鳴型誘導ラマン散乱によるコヒーレントフォノン発生を行い、光励起キャリアを含まない裸の LOPC モードのダイナミクスの測定、及び電子-格子相互作用による格子温度の上昇がない場合のコヒーレントソフトフォノンの振動振幅増大に伴う構造相転移のダイナミクスを追う研究を行うことを目的とした。具体的な研究項目は下記の通りである。

(1) GaAs や InP 等の極性半導体において、光励起キャリアを含まない裸の LOPC モードのダイナミクスを測定する。本研究の様にはバンドギャップエネルギー以下の光励起の場合は、表面の空乏層からの LO フォノンの信号は抑えられ、バルク領域のドーパキャリアによるプラズモンと LO フォノンとの結合モードが観測できると考えられる。この様に励起された結合モードの特徴は、物性値としてプラズモンを形成するドーパキャリア密度とそのダンピング (プラズモンの緩和) が反映される点である。従って、ラマン散乱分光と同様にキャリア濃度の同定が出来、しかも、ダンピングは電子の緩和時間を近似的に表す為、キャリア移動度を決められる可能性を持っている。

(2) 強誘電性半導体の GeTe ( $E_g=0.7 \text{ eV}$ )、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $E_g=0.4 \text{ eV}$ ) 等を用いて、構造相転移に関与するソフトモードをコヒーレントに励起する。励起光強度を上げることにより、光励起キャリアを作ることなくコヒーレントソフトフォノンの振幅のみ大きくする事ができれば、電子励起による格子温度上昇のない状態で、フォノンの相転移での役割が理解できると考えられる。

(3) 半導体・金属等におけるバンド内電子励起 (自由電子による光吸収) や、半導体における価電子帯内バンド間遷移 (SO (split Off) band  $\rightarrow$  HH (Heavy Hole) band) 等の低エネルギー励起状態の緩和ダイナミクスを、主に中赤外パルスレーザーを用いた同一波長のポンプ-プローブ分光によって観測する。

(4) さらに、近赤～中赤外域のパルスレーザー励起とテラヘルツ光によるプローブの組み合わせを模索する為、既に幾つか国内外のグループにおいて利用されている非線形光学結晶 (ZnTe) に加えて、金属薄膜 (Au, Ag 等) における光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生についても実験を行い、励起されたコヒーレントフォノンやプラズモンを直接それらの誘電関数  $\epsilon$  を通じて観測することを試みる予定である。

## 3. 研究の方法

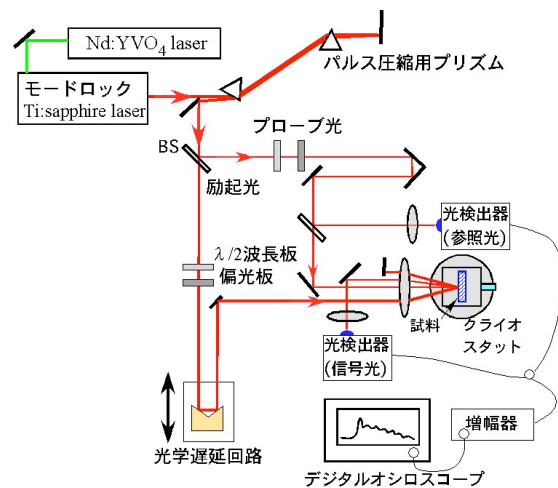


図 1. ポンプ-プローブ法による時間分解反射率変化測定システムの概略図。

時間領域で光励起電子およびコヒーレントフォノンのダイナミクスを観測する方法は、ポンプ-プローブ法によるフェムト秒時間分解反射率測定を用いた (図 1)。使用したレーザー光源は、パルス幅 20fs 以下、中心波長 840 - 890 nm、繰り返し周期約 80 MHz の Ti:sapphire laser である。このレーザーを光源として、リニアスキャン型の時間遅延回路を用いて 20 Hz の高速で時間遅延を反復することにより、デジタルオシロスコープ上で信号積算できるシステムを用いた。このシステムにより、波長領域 840 - 890 nm における固体の時間分解反射率変化を、時間遅延で 15 ps 程度まで、反射率変化 ( $\Delta R/R$ ) の感度にして  $\Delta R/R=10^{-6}$  の大きさまで測定することが可

能になる。また、(独)物質・材料研究機構における OPA システムを用いた中赤外 (1.5~3.0 $\mu\text{m}$ ) ポンプ-プローブ分光システムの立ち上げを行う他、筑波大学では、非線形光学効果を利用したテラヘルツ領域での光発生も行い、中赤外励起-テラヘルツプローブ分光システムの構築と物性への応用も試みたい。さらに、独国カッセル大学物理学専攻と共同で、電子・正孔プラズマとフォノンとの結合のダイナミクスや、強誘電体などにおけるソフトモードの振動振幅増大と構造相転移ダイナミクスとの関係を理論的に解析する。

#### 4. 研究成果

各研究項目の研究成果は下記の通りである。

(1) 半導体試料として最初に、III-V 族半導体の n 型 GaAs を用いた。この極性半導体では、プラズモンと縦波光学 (LO) フォノンとが結合して LO フォノン-プラズモン結合 (LOPC) モードを生成することが知られている。この結合モードのプラズモンライクモードの寿命を測定し、これを緩和時間  $\tau$  として、 $\mu = e\tau/m^*$  の式 ( $e$ : 電子電荷,  $m^*$ : 有効質量) から移動度を求めることを試みた。

ここで、まず光励起キャリアの移動度への影響を調べる為、GaAs のバンドギャップ (GaAs: 1.43eV) 以上の励起エネルギーで結合モードを励起し、ドーパキャリア及び光励起キャリアから生成した LOPC モードを観測することを狙った。図 2 には、この測定によって得られた n 型 GaAs における反射率変化信号及びそのフーリエ変換 (FT) スペクトルを示す。どちらの励起キャリア密度でも明確に LOPC モードの上の分枝 ( $L_+$ モード) が 15~20 THz 付近に観測されていることが分かる。この時間領域信号をさらにウェーブレット解析して得られた結果を図 3 に示すが、観測されたピークのうち、プラズモンライクな LOPC モード ( $L_+$ モード) の緩和時間が  $N_{\text{exc}}=1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合で約 79 fs であることが分かった。これから得られる移動度は、約  $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。この値はホール測定による結果 ( $2300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) に比べると若干小さいが、キャリア密度が高い領域での電子-正孔散乱により移動度が低下していると考えられる。本成果は Applied Physics Letters 誌に掲載された。

次にレーザーの中心波長を約 860 nm (=1.44 eV) に調整し、n 型 GaAs において同様の測定を行った結果、この場合光励起キャリアの生成がほとんどないので、LOPC モー

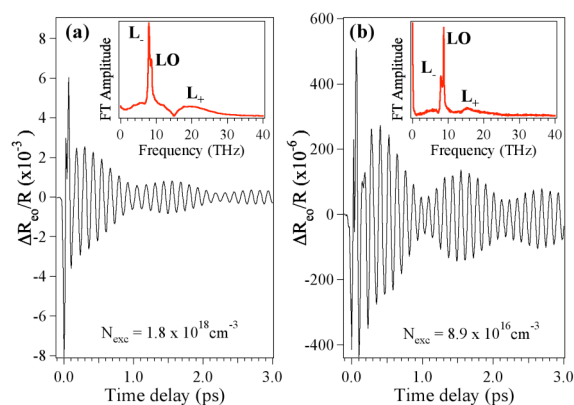


図 2. n 型 GaAs (ドーパ密度= $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) におけるコヒーレント LOPC モードの時間波形及びそのフーリエ変換スペクトル。(a) 励起キャリア密度が  $N_{\text{exc}}=1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合、(b)  $N_{\text{exc}}=8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の場合。

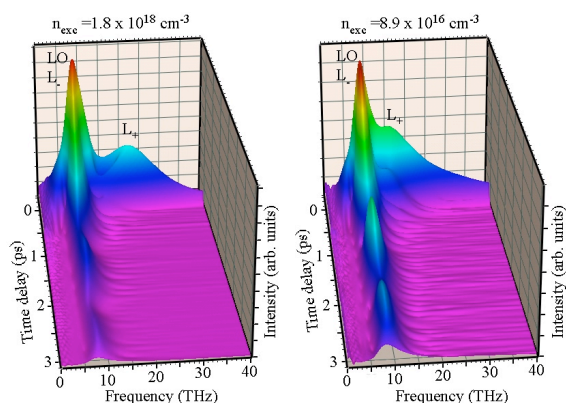


図 3. n 型 GaAs (ドーパ密度= $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) におけるコヒーレント LOPC モードのウェーブレット変換スペクトル。 $N_{\text{exc}}=1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合 (左) と  $N_{\text{exc}}=8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  の場合 (右)。

ドの上の分枝 ( $L_+$ モード) の周波数が 15 THz 以下まで低下して観測された。またこの  $L_+$ モードの緩和時間も  $N_{\text{exc}}=1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の場合で約 180 fs と長いことが分かった。これは光励起キャリアを生成しないことによる電子-正孔散乱の減少効果によるものと考えられる。

(2) まず、強誘電性半導体の  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  におけるコヒーレントソフトモードを光励起により生成させ、その転移温度 ( $T_c$ ) 前後でのフォノンダイナミクス測定を試みた。試料は  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  ( $x=0.07$ ) であり、測定はフェムト秒再生増幅器 (パルス幅約 200 fs, 波長 800 nm, 繰り返し 100 kHz) を用いた時間分解反射率測定である。その結果、図 4 に示すように、コヒーレントソフトモードの温度依存性 (8~200 K) が実時間波形として得られた。ここで、実験データは次式でフィットした。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = H(t) [Ae^{-t/\tau_A} + Be^{-t/\tau_B} + Ce^{-\gamma t} \cos(\omega t + \phi)] \quad (1)$$

ただし  $H(t)$  は Heaviside 関数、 $A, B, C$  は振幅、 $\tau_A, \tau_B$  はキャリアバックグラウンドの緩和時間、 $\gamma$  はフォノンの減衰定数、 $\omega$  は周波数、 $\phi$  は初期位相である。また、ソフトモードの周波数変化と電子応答成分の変化から転移温度が約  $160 \pm 5$  K であることが分かった。この物質では、図 4 を見れば明らかなように、コヒーレントソフトフォノンの緩和時間が異常に短いことが分かる。この原因としては、不安定な混晶である  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  中の格子欠陥によるフォノン散乱が考えられる。本成果は Physics Review B 誌に掲載された。

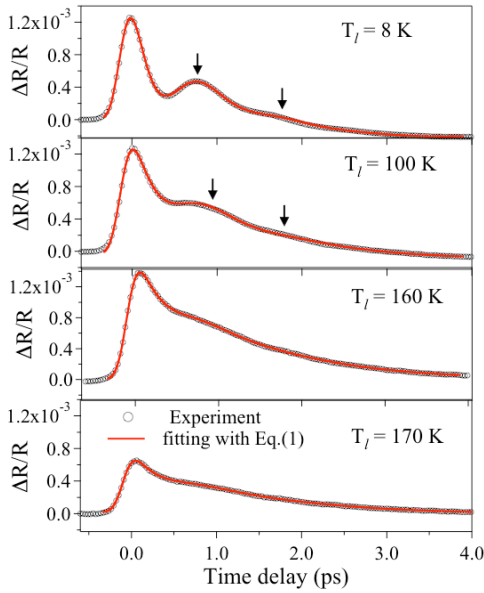


図 4. 強誘電性半導体  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  におけるコヒーレントソフトモード及び電子応答による反射率変化の温度依存性。赤線は式 (1) によるフィットを示す。また矢印は振動成分を示す。

次に、DVD 記録膜材料 ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) における相変化ダイナミクス観測を行った。試料はシリコン基板上に成長させた  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の as-grown 膜 (アモルファス) 及び anneal 膜 (結晶) であり、結晶構造を良く反映した明確なコヒーレントフォノン信号をそれぞれの膜で観測することができた。さらに、図 5 に示すように、次世代の DVD 記録膜材料として有望な  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  超格子試料におけるコヒーレント光学フォノンの実時間観測にも成功した。ここで、 $3.66$  THz のピークは  $\text{GeTe}_4$  の正四面体構造による  $A_1$  モード、またアモルファスで比較的強く見える  $4.7$  THz のピークは  $\text{Te-Te}$  鎖による  $A_1$  モードである。またこの  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  超格子におけるコヒーレントフォノンの温度依存性を測定したところ、

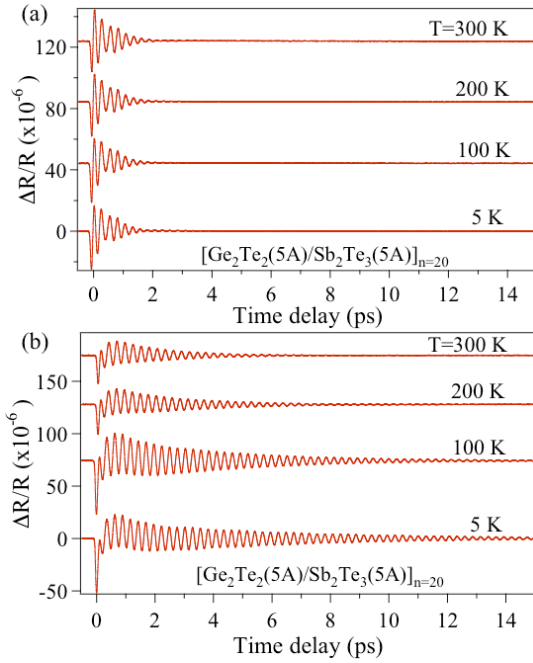


図 5.  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  超格子におけるコヒーレント  $A_1$  モードの時間波形。(a) は as-grown 膜、(b) は anneal 膜である。

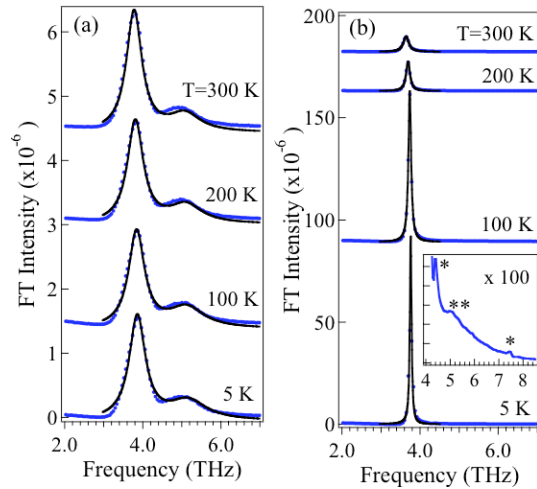


図 6.  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  超格子におけるコヒーレント  $A_1$  モードの時間波形のフーリエ変換スペクトル。(a) は as-grown 膜、(b) は anneal 膜である。また挿入図は  $5$  K のスペクトルの拡大図である。

フォノンの緩和時間が結晶状態では高温になるにつれて短くなり、従って非調和項による光学フォノン→音響フォノンのエネルギー緩和に支配されることが分かった。一方、アモルファス超格子では、フォノン緩和時間が温度によらず一定であり、従って非調和項の寄与がなくフォノン-欠陥 (空孔) 散乱が支配的である事が分かった。この結果は、これまで分子動力学計算などでしか分からなかった、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  系相変化材料中に空孔が存



在することを実験的に示したことになる。本成果は *Physics Review B* 誌に掲載された。

項目(3)と(4)に関しては、特に項目(2)のDVD記録膜材料における研究の思わぬ進展等から、2年間のうちに成果を出せるまで実験を進めることができなかつた。

(3)に関しては、OPAシステムにより発生させた中赤外パルスを用いたポンプ-プローブ光学系の構築が後一步の所であり、(4)に関しては今後の研究課題としたい。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

① M. Hase, Y. Miyamoto, and J. Tominaga, "Ultrafast dephasing of coherent optical phonons in atomically controlled GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattices", *Phys. Rev. B*, Vol. 79, pp. 174112 (2009). (査読有り)

② M. Hase, "Carrier mobility in a polar semiconductor measured by an optical pump-probe technique", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, pp.112111 (2009). (査読有り)

URL : <http://hdl.handle.net/2241/102005>

③ J. D. Lee and M. Hase, "Coherent optical control of the ultrafast dephasing of phonon-plasmon coupling in a polar semiconductor using pulse train of below-band-gap excitation", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 101, pp.235501 (2008). (査読有り)

URL : <http://hdl.handle.net/2241/101292>

④ K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, L. Wirtz, A. Rubio, and H. Petek, "Ultrafast electron-phonon decoupling in graphite", *Phys. Rev. B* Vol.77, pp.121402(R) (2008). (査読有り)

⑤ M. Hase, "Ultrafast Dynamics of Plasmon-phonon Coupling: Estimation of Electron Mobility in GaAs", *Physica Status Solidi (c)* Vol. 5, pp. 364-366 (2008). (査読有り)

[学会発表] (計5件)

① 甲斐健志、長谷宗明, "p-InAsにおけるプラズモン-フォノン結合モードのフェムト秒実時間観測", 日本物理学会 2008年秋期大会, 岩手大学, 2008年9月20-23日.

② Y. Miyamoto, M. Hase, J. Tominaga, "Ultrafast spectroscopy of coherent optical phonons in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> superlattices", 6th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Kloster Banz, Germany, 2008年7月20-25日.

③ 長谷宗明, "コヒーレントフォノン分光による超光速格子ダイナミクスと物性制御への応用", 第7回理研・分子研合同シンポジウム エクストリームフォトニクス研究, 理化学研究所, 2008年5月15日.

④ 甲斐健志、長谷宗明, "InAsにおけるプラズモン-フォノン結合モードのフェムト秒実時間観測およびキャリア移動度の評価", 日本物理学会 第63回年次大会, 近畿大学(東大阪市), 2008年3月26日.

⑤ K. Kai and M. Hase, "Femtosecond observation of coherent plasmon-phonon coupled modes in InAs: application to estimation of carrier mobility", The First International Symposium on Interdisciplinary Materials Science, エポカルつくば(つくば市) 2008年3月13日.

[図書] (計1件)

長谷宗明, "コヒーレント物質波制御による電子・光子の操作", レーザー研究(レーザー学会出版) Vol. 37, NO.1, pp.23-27 (2009).

[その他]

ホームページ

<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~mhase/indexJ.html>

受賞

日本物理学会若手奨励賞(2008年3月25日受賞)。

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷 宗明 (HASE MUNEAKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・

准教授

研究者番号 : 40354211

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

北島 正弘 (KITAJIMA MASAHIRO)

防衛大学校・応用科学群応用物理学科・教授

研究者番号 : 00343830