

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22750022

研究課題名（和文） 固体結晶中のコヒーレントフォノン測定と制御に関する新規手法の開発

研究課題名（英文）

Development for new method to measure and control the coherent phonon in solid

研究代表者

坪内 雅明 (TSUBOUCHI MASAOKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：40392039

研究成果の概要（和文）：高強度テラヘルツパルス光源を用いた固体物性制御を目指し、テラヘルツパルス光源の開発、新規テラヘルツ時間分解分光法の開発を行った。テラヘルツパルス光の高強度化に対しては、テラヘルツ光発生デバイスの開発を行い、その性能を評価した。また、光誘起自由電子キャリアのダイナミクスをテラヘルツパルス光で観測する新規手法を開発し、マクスウェル方程式の厳密解析解と比較することにより手法の評価を行った。

研究成果の概要（英文）：I have developed intense THz light source and the new method of time-resolved THz spectroscopy to control the dynamics in solid. I have designed and constructed the new device for intense THz pulse generation, and evaluated it. I have also developed the new method to investigate the photo-induced carrier dynamics in semiconductors by the THz pulse, and evaluated it by comparing with the exact solution of Maxwell's equations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学反応動力学・非線形光学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：レーザー、分子科学、フェムト秒化学、分子制御、量子制御、テラヘルツ

1. 研究開始当初の背景

かつて“未踏領域の光”といわれた THz 光源も、今では波長可変狭帯域連続波や広帯域パルス光が比較的容易に得られるようになり、既に気体・凝縮相・微粒子の低振動領域の基礎的分光研究や、生体組織イメージング等の応用研究など幅広く適用されている。現在は光源の高度化、即ち周波数分解能の向上、周

波数帯域の拡張、パルスの高強度化等が急速に進められている。特に高強度 THz パルス光による化学反応の量子制御が理論的に提案されており[1]、分子モーターや絶対不斉合成への応用の可能性が示唆されている。

一般に THz パルス光は、ZnTe や GaAs などの半導体結晶や LiNbO₃ 等の非線形光学結晶へのフェムト秒パルス光（波長 800 nm）照射による光整流（周波数 $\omega \sim 0$ 成分）発生によ

り得られている。従って THz 光の高強度化には、高パルスエネルギーの励起 800 nm 光源を用いる必要がある。申請者は高強度フェムト秒パルス光の ZnTe 結晶への照射実験を行い、高強度 THz 光の発生を試みた。しかしこの時、比較的低い励起 800 nm 光の強度($\sim 0.5 \text{ mJ/cm}^2$)で THz 光強度の飽和が生じ、高強度 THz 光を得ることができなかった。これは、励起光強度の増大によって結晶とレーザー光との高次非線形相互作用が促進され、光整流以外の過程が誘起された結果、THz 光の発生が阻害されたためであると考えられる。この様な THz 光強度の飽和をもたらす結晶内の非線形現象は、励起光照射後約 5 ps で減衰した。これは室温下の固体結晶におけるコヒーレントフォノン、即ち短パルスレーザーでコヒーレントに励起されたフォノン状態群における、典型的な位相緩和の時定数とほぼ同程度である[2]。

しかし時定数が同等なことは必要条件でしかなく、コヒーレントフォノンが THz 光発生過程に影響を与えていることの立証にはならない。さらに、コヒーレントフォノンの発生機構やダイナミクス自体未だ解明されていない部分が多く、現状の知見からフォノンと THz 光発生との関係を議論することは難しい。

そこで本研究ではコヒーレントフォノン等、光学励起光の照射により生じる諸過程をリアルタイムで観測する新規手法を開発するとともに、諸過程を制御するために高強度テラヘルツ光源の開発を目指した。

【参考文献】

- [1] H. Umeda, *et al.* J. Am. Chem. Soc. **124** (2009) 9265.
 [2] R. Merlin, Solid State Commun. **102** (1997) 207.

2. 研究の目的

高強度テラヘルツパルス光源を用いた固体物性制御を目指し、その基盤技術としてテラヘルツパルス光源の開発、及び新規テラヘルツ時間分解分光法の開発を行った。

まずテラヘルツパルス光の高強度化に対しては、テラヘルツ光発生デバイスの開発を行い、その性能を評価した。また、分光法の開発に対しては、光誘起自由電子キャリアのダイナミクスをテラヘルツパルス光で観測する新規手法を開発し、その有用性について実験、計算の両面から評価した。

3. 研究の方法

(1) テラヘルツパルス光の高強度化

現在高強度テラヘルツパルス光発生装置として主に用いられている、波面傾斜励起光

による LiNbO₃ 結晶でのテラヘルツ光発生を試み、その高強度化を行った。テラヘルツ光高強度化の際の問題として、①結晶のフォノン吸収によるテラヘルツ光の吸収、②デバイスの大口径化があげられるが、各々について対処法を検討し、その設計、製作評価を行った。

(2) 時間分解テラヘルツ分光法の確立

テラヘルツ光を用いて物質の変化を観測、制御する手法を確立するために、まず固体内に光誘起された自由電子キャリアの実時間ダイナミクスの観測手法の新規構築を行った。本手法の有用性、実用性はマクスウェル方程式の厳密解と比較する事で評価した。

4. 研究成果

(1) テラヘルツパルス光の高強度化

LiNbO₃ 結晶を用いたテラヘルツ光発生の高強度化に関わる基礎実験を行った。まず結晶内部でのテラヘルツ光の吸収による減衰を低減するため、15Kまでの極低温でテラヘルツ光発生試験を行った。

図1及び図2にクライオ冷却システムを導入した THz 光発生装置の概略図と写真を示す。結晶を 15K まで冷却し THz 光を発生させることに成功した。THz 光スペクトルの広帯域化は確認されたものの、顕著な強度の増加は観測されなかった。この原因として、結晶冷却により位相整合条件等が変化した可能性があるため、結晶冷却装置内での光軸調整方法の検討を開始し、現在装置の改造を行っている。

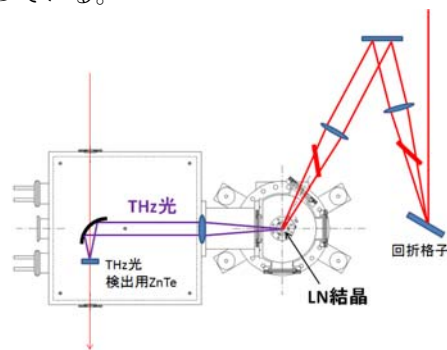


図1：クライオ冷却システムの図



図2：クライオ冷却システムの写真

また、現在申請者の所属機関である日本原子力研究開発機構関西光科学研究所において構築が進められているパルス幅 1 ps 程度の大出力励起光源（波長 1030 nm、パルスエネルギー 10~100 mJ）を用いた高強度 THz 光発生のための新規発生デバイスの開発を行った。

図 3 に示す大口径プリズム結合型の新規テラヘルツデバイスを設計し、その製作を行った。本デバイスは input coupler として熔融石英を配置する。その石英と LiNbO₃ 結晶（厚み 5 mm）の界面に Ta₂O₅ 製の回折格子を設置し、その回折格子により波面傾斜励起光を生成する。熔融石英を配置する理由は、励起光の回折効率を上げるためである（石英を用いない場合の回折効率 4 割に対し、用いた場合は 7 割となる）。励起光により結晶内で THz 光が発生するが、そのままでは界面におけるフレネル反射のため THz 光は大気中に取り出せない。そこで output coupler として高屈折率シリコンプリズムを設置し、このプリズムを介して THz 光を取り出す。励起光は THz 光の発散や余計な非線形現象を避けるために大口径化(10~30 mm)する。そのため、本デバイスの大きさも 10 mm 以上と大きなものとする必要がある。

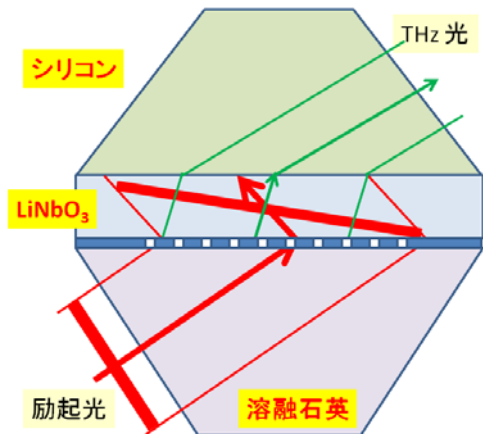


図 3：新規THz光発生デバイス 1

当デバイスの設計、製作を行い、各構成要素の性能試験、及び組み合わせた際の動作確認を行った。各構成要素は設計通り機能したが、それぞれを組み合わせる際、機械的接合によるプリズム結合では、期待した励起光の回折が観察されなかった。これは接合面に混入した空気が原因と考えられ、この問題を回避するための再設計に着手する必要性が生じた。

そこで図 4 に示すデバイスを再設計した。

LiNbO₃結晶の表面にGaAsの薄膜を蒸着し、その薄膜上に回折格子を工作する。励起光がLiNbO₃結晶に入射と同時にLiNbO₃結晶内でパルス波面が傾斜し、結晶内でTHz光が発生する。当デバイスはinput couplerとoutput couplerを取り除き、LiNbO₃結晶単体で動作するように設計された。そのため回折効率の低減、フレネル反射の増大が図 3 に示したデバイス 1 に比べて顕著になるが、接合に関する問題を回避できるため、第一弾デバイスとして適している。現在設計を終え、LiNbO₃結晶上への薄膜の蒸着にも成功し、回折格子の工作に取りかかっている。

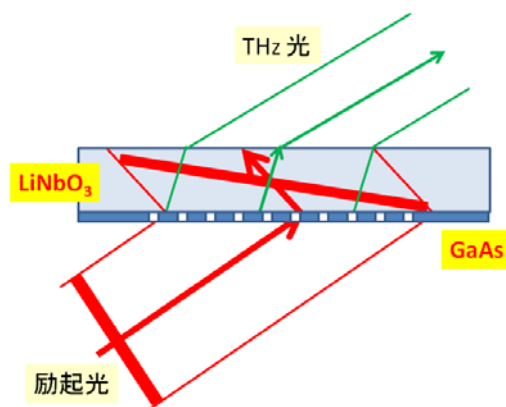


図 4：新規THz光発生デバイス 2

(2) 時間分解テラヘルツ分光法の確立

シリコン表面への近赤外光照射により生成されるキャリアは、THz 領域の光に強く影響を与えるため THz 光透過の阻害要因となる一方、THz 光の光スイッチ等の疑似光学素子としての利用が提案されている。キャリアによる精密な THz 光の光学制御を行うためには、キャリアのシリコン内空間分布とダイナミクスを精査する必要がある。そこで本研究では、光学励起・THz 検出時間分解測定法を用いて、シリコン内部のキャリアダイナミクスを直接測定する手法を開発した。

半導体表面近傍に生成したキャリアを測定する際、検出光を照射してその反射特性を観測する手法が一般に行われている。特に THz 光を検出光として用いた場合、反射光の電場振幅を直接観測できるため、反射率だけでなく位相シフトまで容易に測定する事が可能となる。従来法では、検出光を励起光と同じ方向から照射して反射特性を観測することによりキャリア分布やダイナミクスの観測を行ってきた。この場合、検出光は最もキャリア濃度の濃い結晶表面で反射されてしまい、内部の状態を直接観測することはできなかった (図 5)。

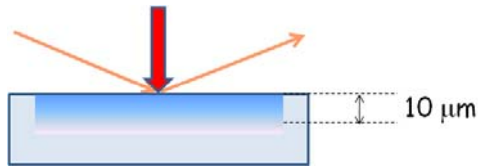


図5：従来法概念図

シリコンの場合、波長 800 nm の励起光により表面から約 10 μm の領域にキャリアが生成される。検出光を表面から照射した場合、その結晶内部のキャリア分布やダイナミクスを直接観測することは難しい。

そこで本研究では、裏面反射テラヘルツ光を用いた新規検出手法を開発し、シリコン結晶内部のキャリアを直接内側から観測することを試みた。図6に本手法の概念図を示す。シリコン表面に入射した THz パルス光 (中心周波数 1 THz) は (t_1)、裏面に到達すると一部反射し入射面に戻る (t_2)。THz 光に続くシリコンへの近赤外励起光 (波長 800 nm) 照射により生成したキャリアは、内部反射 THz 光に影響を与える。キャリアと相互作用後、THz 光は入射面で再度反射され (t_3)、裏面を透過した後その時間波形が電気光学効果法により検出される (t_4)。

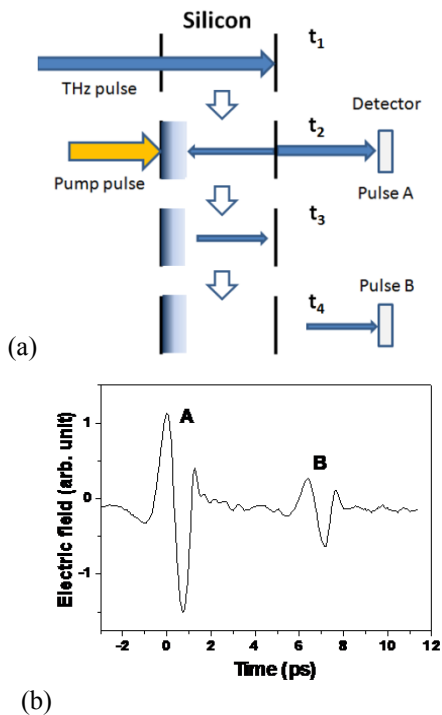


図6：(a) 本手法の概念図。(b) 右図は本手法で観測される THz パルス波形の例。裏面反射せずに透過した THz 光はパルス A として観測される。一方裏面反射し、キャリアと相互作用した THz 光は遅延時間をおいてパルス B として観測される。本手法ではパルス B に着目する。

図7に本研究で用いた実験装置図を示す。波長 800 nm、時間幅 130 fs、パルスエネルギー 800 μJ のフェムト秒パルスを、150 μJ , 600 μJ , 5 μJ の 3 パルスに分け、それぞれサンプルの光学励起、THz 光発生、THz 光検出のために用いた。THz 光発生用励起光は、直径 8 mm のビーム径の平行光として ZnTe 結晶 (厚さ 1 mm) に照射され、中心周波数 1 THz、帯域 0.2 ~ 2.5 THz の THz 光を得た。発生した THz 光は 4-f レンズ光学系に導入され、光学励起光と同軸にサンプル結晶 (シリコン単結晶 $t=0.28\text{ mm}$) に照射された。サンプルを透過した THz 光は検出光と同軸に第二の ZnTe 結晶 (厚さ 1 mm) に照射し、THz 光が ZnTe 結晶内に誘起した電気光学効果による検出光の偏光回転度を測定する事により、THz 光の電場波形の観測を行った。

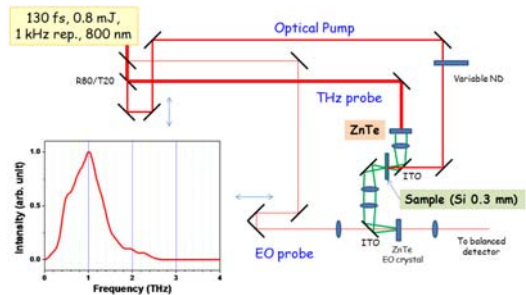


図7：実験装置の概念図。挿入図は本手法で用いた検出 THz 光のスペクトル

図8に、光学ポンプ・THzプローブの間の遅延時間を変えながら内部反射 THz 光の波形を測定した結果を示す。励起光強度が低く、キャリア密度が低い場合 (図8(a))、THz 光はキャリアに吸収され内部反射の効率が減少した。キャリア密度が上昇すると (図8(b))、内部反射 THz 光は位相が反転 (π シフト) すると共に、時間が進むにつれて位相が早い時間にシフトした。位相反転は、シリコン表面近傍のキャリア濃度が充分高く THz 光に対して金属表面として作用したため、自由端反射から固定端反射へと変化したために生じたと考えられる。また位相シフトは、シリコン内部のキャリアによる境界面が励起光強度の上昇と共にシリコン内部に進行するためと考えられる。

図8(b)で現れた位相シフトを詳しく見るために、キャリア密度 (励起光強度) を変えながら位相シフトを観測した結果を図9に示す。方対数プロットをした場合実験結果は直線でよくフィットされた。これはシリコン内部のキャリア分布が深さ方向に指数関数的に減衰していると考えた場合説明できる。

キャリア密度 10^{18} cm^{-3} の際、周波数 1 THz の THz 光に対して境界面は表面から $35 \mu\text{m}$ ほど内側に染みこむことがわかった。

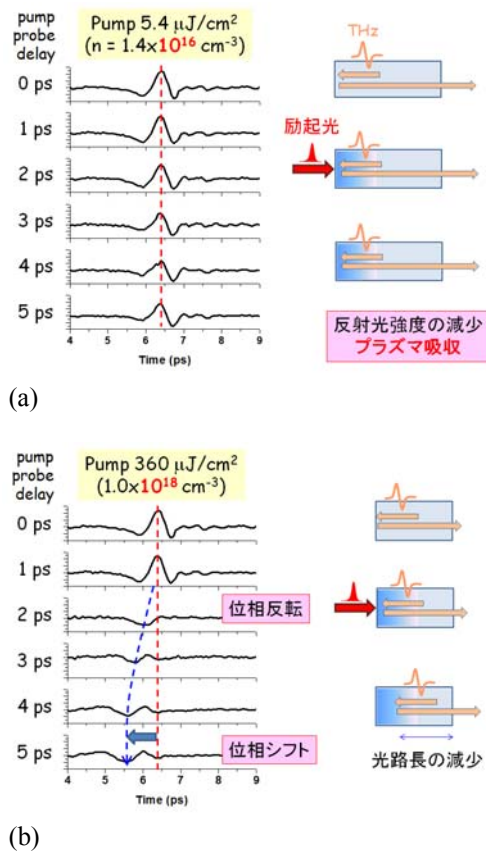


図 8 : (a) キャリア密度 $1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (b) 10^{18} cm^{-3} の時の内部反射 THz 光波形の時間変化。

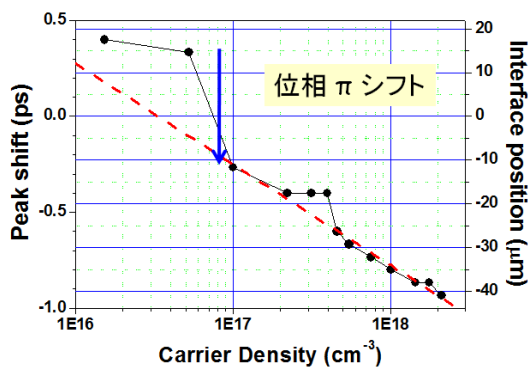


図 9 : キャリア密度と位相シフトとの関係

このように、本研究で構築した手法により、シリコン結晶内のキャリアが THz 検出光に与える影響から、シリコン内部のキャリア分布とそのダイナミクスを直接観測することが可能となった。これは、今後開発を進める高強度 THz 光源におけるデバイス開発のための物性研究に対して大きく貢献すると共

に、半導体物性研究における重要な知見を与えることが期待される。

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 1 件)

- ① Susumu Kuma, Hiroko Nakahara, Masaaki Tsubouchi, Akira Takahashi, Majd Mustafa, Goeun Sim, Takamasa Momose, and Andrey F. Vilesov, "Laser induced fluorescence spectroscopy of tetracene with large Ar, Ne, and H_2 clusters in superfluid He nanodroplets", Journal of Physical Chemistry A, 115, 7392-7399, (2011), 査読有、DOI: 10.1021/jp203341r

[学会発表] (計 2 件)

- ① 坪内雅明、横山淳、永井正也、大島康裕、"時間分解テラヘルツ分光によるシリコン内部のキャリアダイナミクス測定"、2011年(平成23年)秋期第72回応用物理学会学術講演会、2011年9月2日、山形大学
- ② 坪内雅明、"新規テラヘルツ時間分解分光法の開発と固体物性研究への応用"、第4回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム、2011年11月14日、名古屋キャッスルプラザホテル

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：分子の選択的励起方法およびこれを用いた同位体分離方法、同位体分析方法、分子の選択的励起装置、同位体分離装置

発明者：横山啓一、松岡雷士、赤木 浩、笠嶋辰也、坪内雅明、横山 淳

権利者：日本原子力研究開発機構

種類：U. S. Patent Application

番号：No. 12/923, 444

出願年月日：2010年9月22日

国内外の別：外国 (アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪内 雅明 (TSUBOUCHI MASA AKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・

量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：40392039

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし