

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654090

研究課題名(和文) 波長分解ポンプ・プローブ法によるコヒーレントフォノン場中の電子・格子ダイナミクス

研究課題名(英文) Study of electron-phonon dynamics in coherent phonon fields by using a spectral-resolved pump-probe method

研究代表者

溝口 幸司 (Mizoguchi, Kohji)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10202342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：コヒーレントフォノン場中の電子・格子ダイナミクスを明らかにするため、波長分解ポンプ・プローブ法を用いて、コヒーレントフォノンの特性を調べた。CdTeに対して透明領域の励起において、コヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性は、プローブ光の中心波長からフォノン振動数だけシフトした位置でピークを有し、不透明領域励起では、2倍のフォノン振動数だけシフトした位置でピークを持つことがわかった。この検出エネルギー依存性について、構築した動的誘電応答理論を基に議論を行った結果、検出エネルギー依存性は、コヒーレントフォノン場によって変調された電子遷移の複素誘電率を考慮することで説明できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the properties of coherent phonons using a wavelength-resolved pump-probe method, to clarify the electron-lattice dynamics in coherent phonon fields. At the excitation in the transparent region to CdTe semiconductors, the detection-energy dependence of the phonon amplitude has two peaks at the energy shifted by one-phonon frequency of CdTe from the center wavelength of the probe pulses. On the other hand, the amplitude in the opaque region shows two peaks at the energy shifted by about two times the phonon frequency. We have discussed the detection-energy dependence on the basis of the dynamical dielectric response theory. The dynamical dielectric response theory demonstrates that the detection-energy dependence observed in the transparent and opaque regions can be explained by taking into account the electronic complex dielectric function modulated by coherent phonon fields.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：コヒーレントフォノン 波長分解ポンプ・プローブ法 誘導ラマン散乱 動的誘電応答理論

1. 研究開始当初の背景

コヒーレントフォノンの研究は 1990 年頃から精力的に行われている。コヒーレントフォノンの研究に関して、研究の中心課題の一つはその生成機構の解明である。瞬間的誘導ラマン散乱 (ISRS) 機構、変位励起 (DECP) 機構を始めとするいくつかのモデルが提案されているが、未だに完全な理解には至っていない。一方、コヒーレントフォノンの検出は、主として反射 (あるいは透過) の時間分解ポンプ・プローブ法によって行われているが、従来の手法には実は大きな制約がある。殆どの実験は、時間遅れをかけたプローブパルスの反射 (透過) 強度の積分量を測定するタイプ (積分型ポンプ・プローブ法: Integrated Pump-Probe Method) である。これに対し、反射光をさらにスペクトル分解して検出エネルギーの関数として測定すること (波長分解ポンプ・プローブ法: Wavelength-resolved Pump-Probe Method) により、得られる情報は飛躍的に増大する。コヒーレントフォノン生成過程と検出過程は裏腹の関係にあり、生成機構の解明のためにも積分型ポンプ・プローブ測定ではなく、波長分解ポンプ・プローブ測定が不可欠である。我々はこのことに気づき、いくつかの物質について、コヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性の測定を開始した。その一例として、半金属 Bi のコヒーレントフォノン強度の検出エネルギー依存性について研究を行った。その結果、コヒーレントフォノンの強度の最大値がプローブ光の中心周波数から測ってフォノン振動数の 2 倍だけシフトしているという特徴的な結果を得ている。そこで、波長分解ポンプ・プローブ法を用い、コヒーレントフォノン存在下での電子・格子系ダイナミクスを明らかにするとともに、コヒーレントフォノン生成・検出機構の解明に迫ることを目指した。

2. 研究の目的

超短パルスレーザーを固体試料に照射することで、時空間領域で位相の揃った格子振動 (コヒーレントフォノン) が生成される。生成されたコヒーレントフォノンは、逆に固体中の電子状態に強い摂動を加える。すなわち、コヒーレントフォノンは電子系に位相や分極の揃った強い振動的な外場を印加するツールとみなすことができる。本研究の目的は、このような観点からコヒーレントフォノン場中での電子・格子結合系の動的応答を波長分解ポンプ・プローブ法により精密測定し、振動励起状態でのダイナミクスを解明する新たな分光手法を切り拓くことである。そのための切り札として、①時間分解かつ波長分解された反射スペクトル測定手法の開発と応用 および ②物質系のミクロなモデルに基づく非平衡応答理論の構築とデータ解析を目指す。

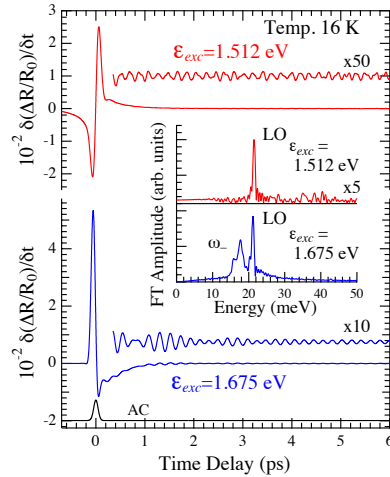


図 1. 通常のポンプ・プローブ法で測定した CdTe における時間分解反射率変化の時間微分。上の時間領域信号がポンプ光のエネルギー 1.512 eV で励起した場合の結果であり、下の時間領域信号が 1.675 eV で励起子場合の結果である。挿入図は、それぞれの時間分解反射率変化の信号から、振動成分を抜き出し、フーリエ変化したスペクトルを示す。

3. 研究の方法

コヒーレントフォノン場中での電子・格子系のダイナミクスを明らかにするため、広帯域の波長分解ポンプ・プローブ法を用いて、種々の測定条件下におけるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性を調べ、コヒーレントフォノンの生成・検出機構についての統一的モデルを提唱する。その後、提唱したモデルを検証するため、ポンプ光の偏光方向依存性を明らかにし、提唱したモデルの妥当性を検討する。特に、吸収端近傍においては、コヒーレントフォノン場により励起キャリアや励起子が大きく変調される。そこで、励起子共鳴近傍における時間分解反射率変化および検出周波数依存性を測定し、振動励起状態での電子・格子系のダイナミクスを解明する。測定試料として、CdTe 半導体結晶を主に用いる。

4. 研究成果

(1) 半導体 CdTe におけるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性

各励起エネルギーにおける半導体 CdTe におけるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性を明らかにする前に、まず、CdTe のバンドギャップエネルギー (約 16 K における $E_g = 1.605$ eV / 772 nm) に対して、ポンプレーザーの中心エネルギーが低い場合 (1.512 eV: 透明領域の励起波長) と高い場合 (1.675 eV: 不透明領域の励起波長) で、通常のポンプ・プローブ法 (積分型ポンプ・プローブ法) を用いて、コヒーレントフォノンによる振動プロファイルを測定した (図 1)。また、両励起エネルギーで得られた振動プロファイル

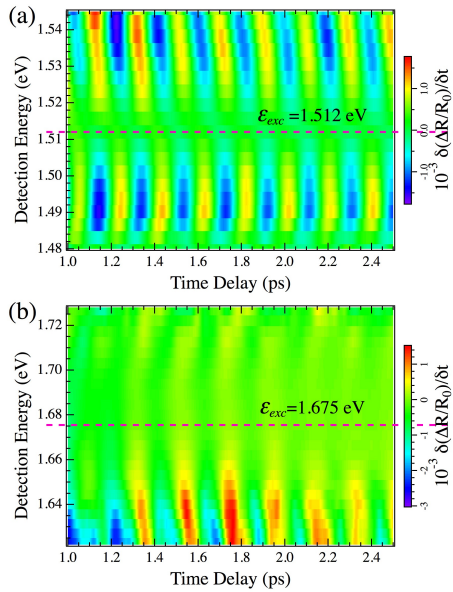


図 2. 波長分解ポンプ・プローブ法を用いて観測された様々な検出エネルギーにおけるコヒーレントフォノン振動プロファイルのイメージマップ。(a)はポンプ光の中心エネルギー（励起エネルギー）が 1.512 eV の結果であり、(b) は励起エネルギーが 1.675 eV の結果である。

をフーリエ変換したスペクトルを挿入図に示した。両フーリエ変換スペクトルに、約 21.5 meV あたりにシャープなモードが観測されている。このエネルギーが CdTe の縦光学 (LO) フォノンのエネルギー (ϵ_{ph}) と一致していることから、この振動は、CdTe におけるコヒーレント LO フォノンによるモードである。測定結果から明らかなように、透明領域で励起した場合のコヒーレントフォノンによる振動振幅は、不透明領域で励起した場合と比べて小さいことがわかる。

次に、波長分解ポンプ・プローブ法を用いて、様々な検出エネルギーでコヒーレントフォノンによる時間領域信号を測定した。その時間領域信号の振動成分のイメージマップを図 2 に示す。透明領域励起および不透明領域励起ともに、観測されているコヒーレントフォノンの振幅は、検出エネルギーとともに大きく変化していることがわかる。また、透明領域で励起した時のコヒーレントフォノンの振動プロファイルにおいて、パルスレーザーの中心エネルギーより高エネルギー側と低エネルギー側に観測される振動の位相が 180 度だけシフトしている一方、不透明領域励起では、高エネルギー側と低エネルギー側の振動に位相シフトは殆ど観測されていない。

次に、図 2 に示す振動成分をフーリエ変換することで、コヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性を調べた(図 3)。図 3 は、コヒーレントフォノンの振幅を、パルスレーザーの中心エネルギーと検出エネルギーとのエネルギー差 ($\delta\epsilon$) に対して、コヒーレントフォノンの振幅をプロットしたものである。

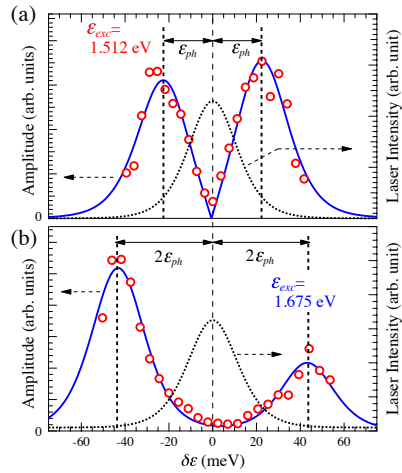


図 3. パルスレーザーの中心エネルギーと検出エネルギーとのエネルギー差 ($\delta\epsilon$) に対するコヒーレントフォノン振幅依存性。(a)は励起エネルギーが 1.512 eV の結果であり、(b) は励起エネルギーが 1.675 eV の結果である。

コヒーレントフォノン振幅が $\delta\epsilon$ に対して明確に変化しており、中心エネルギーからシフトしたエネルギーでピークをとっていることがわかる。コヒーレントフォノン振幅がピークを有しているエネルギー (ϵ_s) は、透明領域励起では約 22 meV であり、不透明領域の励起では約 43 meV である。CdTe のコヒーレントフォノンのエネルギーと比較すると、透明領域では $\epsilon_s \sim \epsilon_{ph}$ であり、不透明領域では $\epsilon_s \sim 2\epsilon_{ph}$ である。この励起エネルギーによる、コヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性に観測されるエネルギーシフト (ϵ_s) の違いが、現在までのコヒーレントフォノンの生成・検出過程の議論に複雑さを生じさせたものと考えられる。

励起エネルギーによって、このエネルギーシフト (ϵ_s) がどのように変化するか、また、コヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性がどのように変化するかを明らかにするため、ポンプ光の中心エネルギーを変えて、

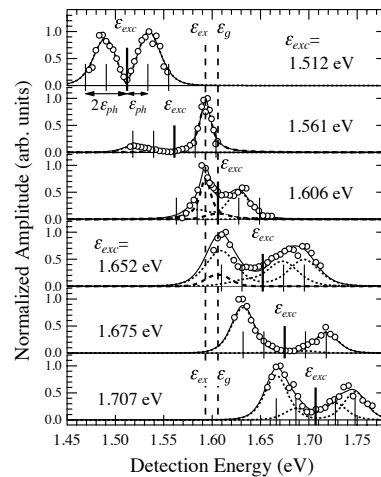


図 4. 様々な励起エネルギーにおけるコヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性

波長分解ポンプ・プローブ測定を行った。得られた各励起エネルギーにおけるコヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性を図4に示す。ここで、励起エネルギーを、CdTeの励起子エネルギーやバンドギャップエネルギー（共鳴領域）をまたいで、透明領域から不透明領域へと変化させた。図から明らかのように、励起エネルギーを変えることで、コヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性の形状が大きく変化している。特に、励起エネルギーが共鳴領域に近い時は、励起子エネルギーでコヒーレントフォノン振幅が大きくなっていることがわかる。また、不透明領域の励起エネルギーにおいても、励起エネルギーが変わることで、 $\epsilon_s \sim 2\epsilon_{ph}$ 以外に、 $\epsilon_s \sim \epsilon_{ph}$ のエネルギーシフトでもコヒーレントフォノン振幅が強くなることわかる。この励起エネルギーによって、コヒーレントフォノン振幅の検出エネルギー依存性の形状が変化する原因を明らかにするため、動的誘電応答理論を構築し、CdTeにおけるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性についての理論計算を行った。

(2) 動的誘電応答理論によるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性の解析

上で述べたように、ポンプ光の中心エネルギー（励起エネルギー）を変えると、波長分解ポンプ・プローブ法で観測されるコヒーレントフォノンによる時間領域信号の検出エネルギー依存性が大きく変化することがわかった。そこで、励起エネルギーと共に変化するコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性を明らかにするために、本研究ではコヒーレントフォノンの検出過程を記述する動的誘電応答理論の構築を行った。

物質系のモデルハミルトニアンとして、価電子帯と伝導帯からなる2バンドモデルを仮定し、始状態として、価電子帯が占有され、伝導帯は空状態を考える。また、コヒーレントフォノンとして、 Γ 点のLOフォノンを考える。空間反転対称性のない結晶では、フォノンとの変形ポテンシャル相互作用によりバンドギャップの値が変調される。これらの効果を取り入れたハミルトニアンを考えることで、コヒーレントフォノンによって生成された分極の時間変化を計算することができる。また、反射型ポンプ・プローブ法において、プローブ光の電場 (E_{pr}) は、ポンプ光によって誘起された物質中の分極の時間変化 (ΔP) によって、変調されることから、その時間分解反射率変化は、

$$\Delta R(\epsilon)/R_0(\epsilon) = \text{Im}[\Delta P(\epsilon)E_{pr}(\epsilon)] / |E_{pr}(\epsilon)|^2 \quad (1)$$

と表される。ここで、 ϵ は検出エネルギーを示す。動的誘電応答理論を用いて、コヒーレントフォノン場によって変調された電子遷移による分極率の時間変化を計算し、時間分解反射率変化のエネルギー依存性を調べた。理

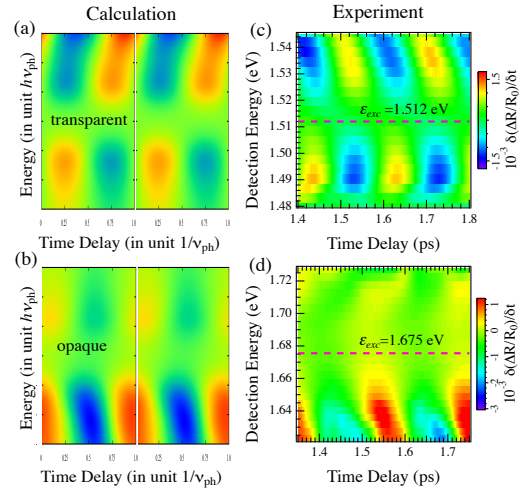


図5. 動的誘電応答理論を用いて計算されたコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性のイメージマップ。(a)は、透明領域 (1.512 eV) における計算結果。(b)は、不透明領域 (1.675 eV) における計算結果。(c)および(d)は、それぞれ、図2で得られた透明領域および不透明領域における実験結果。

論計算されたコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性のイメージマップを図5に示す。また、理論計算と比較するために、図2に示す実験で得られたイメージマップをあわせて示す。理論計算によって得られたコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性のイメージマップは実験結果と非常に良く一致していることがわかる。これは、動的誘電応答理論において、電子遷移に関する複素誘電率を考慮することで、コヒーレントフォノンの振動プロファイルを再現することができることを意味している。さらに、共鳴励起下におけるコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性についても、動的誘電応答理論を用いて計算をおこなった。その結果、励起子エネルギー付近でコヒーレントフォノンの振幅が著しく増強されることを再現することに成功している。

(3) 波長分解ポンプ・プローブ法によるコヒーレントフォノンのポンプ光偏光依存性

図2に示しているように、共鳴励起条件下では、励起子エネルギー付近でコヒーレントフォノンの振幅が著しく増強される。これは、動的誘電応答理論から考察すると、電子遷移に関する複素誘電率の特異性に起因すると考えられ、コヒーレントフォノンの検出過程において、共鳴効果が生じていると予想される。そこで、本研究では、コヒーレントフォノンのポンプ光の偏光依存性を調べることを目的に研究を行った。測定は、波長分解ポンプ・プローブ法を用いて、ポンプ光の偏光を変えながら、コヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性を調べた。

図6は、透明領域励起、および、不透明領

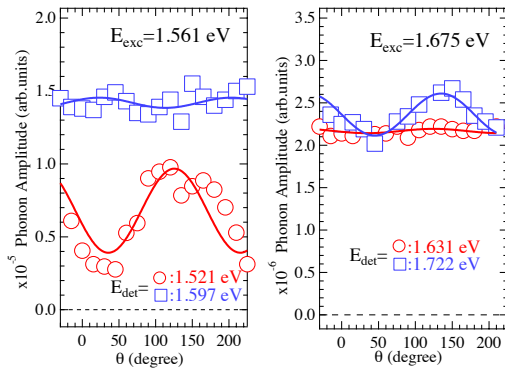


図 6. 透明領域励起 ($E_{exc}=1.561$ eV), および, 不透明領域励起 ($E_{exc}=1.675$ eV) において, ある検出エネルギー (E_{det}) でのコヒーレントフォノン振幅のポンプ光の偏光依存性。実線は, 式(2)によるフィッティング結果を示す。

域励起において, ある検出エネルギーでのコヒーレントフォノン振幅のポンプ光の偏光依存性を示す。透明領域励起および不透明領域励起において, 検出エネルギーが励起子エネルギーから離れている場合, ポンプ光の偏光に対してコヒーレントフォノンの振幅が180度の周期で正弦関数的な振る舞いを示している。一方, 検出エネルギーが励起子エネルギーに近い時, コヒーレントフォノン振幅のポンプ光の偏光依存性はほぼ一定の値を示している。コヒーレントフォノン振幅の偏光依存性については, Yee らによって議論されており, 非共鳴誘導ラマン散乱過程および共鳴誘導ラマン散乱過程を考慮することで, 下記の式のように表すことができる。

$$A_{ph} = \alpha + \beta \cos 2(\theta - \phi) \quad (2)$$

ここで, α は共鳴ラマン散乱テンソルの成分を示し, β は非共鳴ラマン散乱テンソルの成分を示す。また, θ は, p 偏光に対するポンプ光の偏光角を示し, ϕ は結晶軸 $\langle 100 \rangle$ 軸と p 偏光に対するずれ角を示す。上式を用いて, コヒーレントフォノン振幅の偏光依存性をフィッティングし, 各検出エネルギーにおける非共鳴ラマン散乱テンソルの成分と共鳴ラマン散乱テンソルの成分との比 (α/β) を求めた。図 6 における実線がフィッティング結果であり, 実験結果を再現している。

非共鳴ラマン散乱テンソルの成分と共鳴ラマン散乱テンソルの成分との比 (α/β) における検出エネルギー依存性を図 7 に示す。 α/β の検出エネルギー依存性から, 非共鳴ラマン散乱テンソルの成分がエネルギー依存性を示さないとした場合, 共鳴ラマン散乱テンソルの成分が励起子エネルギー付近で共鳴的に大きくなっていると考えられる。すなわち, 励起子エネルギー付近での共鳴効果を表していると考えられる。そこで, α/β の検出エネルギー依存性に対して, 共鳴ラマン散乱テンソルのエネルギー依存性を

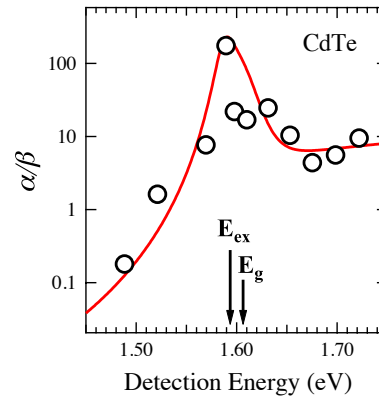


図 7. 非共鳴ラマン散乱テンソルの成分と共鳴ラマン散乱テンソルの成分との比 (α/β) における検出エネルギー依存性。 E_{ex} は励起子エネルギーを示し, E_g は CdTe のバンドギャップエネルギーを示す。

計算し, フィッティングした結果が図中の実線である。フィッティング結果は, 実験結果と非常に良い一致を示しており, 各検出エネルギーで観測されるコヒーレントフォノン振幅の偏光依存性は, コヒーレントフォノンの検出過程に起因していると考えられる。今後は, 先で構築した動的誘導応答理論を用いて, α/β の検出エネルギー依存性を示すことができるかどうかについて検討する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① S. Isshiki, G. Oohata, K. Mizoguchi, "Characteristics of coherent transverse optical phonon in CuI thin films on Au nano-films", *Eur. Phys. J. B* **86**, 172 (2013). (査読有)
- ② K. Mizoguchi, R. Morishita, and G. Oohata, "Generation of coherent phonons in a CdTe single crystal using an ultrafast two-phonon laser-excitation process", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 077402 (2013). (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 土井洋平, 大島悟郎, 溝口幸司, 「種々の検出エネルギーで測定した CdTe 中のコヒーレントフォノンのポンプ光偏光依存性」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 29pPSA-69, 東海大学 (2014 年 3 月 29 日) (査読無)
- ② 一色翔太, 大島悟郎, 溝口幸司, 「金ナノ薄膜上 CuI 薄膜におけるコヒーレントフォノンの増強」, 日本物理学会 第 68 回年次大会, 29aEH-4, 広島大学, (2013 年 3 月 29 日) (査読無) .
- ③ 森祐紀, 大島悟郎, 溝口幸司, 「CdTe のコヒーレントフォノンの各検出エネルギーに対する偏光依存性」, 日本物理

- 学会 第 68 回年次大会, 29aEJ-11, 広島大学, (2013 年 3 月 29 日) (査読無) .
- ④ 森祐紀, 大島悟郎, 溝口幸司, 水本義彦, 萱沼洋輔, 「共鳴励起近傍における CdTe のコヒーレントフォノン検出エネルギー依存性」, 第 23 回 光物性研究会, IA-18, 大阪市立大学, (2012 年 12 月 7 日) (査読無) .
- ⑤ 萱沼洋輔, 水本義彦, 森祐紀, 大島悟郎, 溝口幸司, 「コヒーレントフォノン分光法で私たちは何を見ているのか?」, 第 23 回 光物性研究会, IIIA-74, 大阪市立大学, (2012 年 12 月 8 日) (査読無) .
- ⑥ 森祐紀, 大島悟郎, 溝口幸司, 「共鳴励起近傍における CdTe のコヒーレントフォノンの検出エネルギー依存性」, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 18pPSB-16, 横浜国立大学, (2012 年 9 月 18 日) (査読無) .
- ⑦ 萱沼洋輔, 水本義彦, 溝口幸司, 大島悟郎, 「コヒーレントフォノン場におけるスペクトル分解反射率変調の理論」, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 19aHB-1, 横浜国立大学, (2012 年 9 月 19 日) (査読無) .
- ⑧ S. Isshiki, G. Oohata, K. Mizoguchi, “Characteristics of coherent transverse optical phonon in CuI thin films on Au nanofilms”, EXCON2012 (the 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials), P040, Groningen, The Netherlands, (2012 年 7 月 3 日) (査読有) .
- ⑨ Yosuke Kayanuma, Yoshihiko Mizumoto, Kohji Mizoguchi, “Detection-Frequency Resolved Measurement of Coherent Phonons as a Probe of the Dielectric Functions in Semiconductors”, ICOOPMA2012 (Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications), 1C2-4, Nara, Japan, (2012 年 6 月 4 日) (査読有) .

[図書] (計 0 件)

無し

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

無し

○取得状況 (計 0 件)

無し

[その他]

ホームページ等

<http://www.p.s.osakafu-u.ac.jp/~hikari/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝口 幸司 (MIZOGUCHI, Kohji)
大阪府立大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：10202342

(2) 研究分担者

萱沼 洋輔 (KAYANUMA, Yosuke)
大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・教授
研究者番号：80124569

大島 悟郎 (OOHATA, Goro)
大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：10464653

(3) 連携研究者

無し