

研究課題別評価書

1. 研究課題名

コヒーレント物質波制御による電子・光子の操作

2. 氏名

長谷宗明

3. 研究のねらい

フェムト秒(fs)パルスレーザーを半導体などの固体表面に照射すると、ラマン過程により位相が揃った格子振動(コヒーレントフォノン)を励起することができる。コヒーレントフォノンの特徴として、その周期的な振動によって試料表面近傍には 10^{-2} ~ 10^{-4} 程度の反射率(透過率)変化が起きている他、フォノンは電子を散乱して移動度を変化させたり、あるいはフォノンの凍結によって構造相転移が起こるといったように物性と深く関係がある。

以上のような背景の中で、最近の研究成果から、コヒーレント物質波(フォノン)は、その振動周期と同期した光パルス列を照射することによって光制御できることが分かってきた。しかし、コヒーレント物質波制御によって、物質波に機能を持たせるという研究は、まだほとんど行われていない。本研究では、コヒーレント物質波の振動振幅、周波数や位相を巧みに光制御する事により、この物質波と相互作用する電子や光子を操作する事を目的とした。具体的には、GaAs 等半導体におけるキャリア移動度を操作したり、テラヘルツフォノンによって変調される光の特性を操作したり、あるいは強誘電体等におけるソフトモードの格子変位によって引き起こされる変位型構造相転移を操作することを目指した。

4. 研究成果

(1)テラヘルツ繰り返しパルス列発生とFROGによる評価

コヒーレント物質波(フォノン)を制御するためには、強度と位相が精密に制御されたテラヘルツの繰り返しパルスの光パルス列を発生させなければならない。ここでは、主にマツハ・ツェンダー型干渉計により作成したダブルパルスの FROG(周波数分解光ゲート法)による評価について述べる。マツハ・ツェンダー型干渉計は、自作したステンレス板の上に、ミラーとピエゾステージを固定したものである。理論分解能は、ピエゾステージの分解能 10 nm で決まり、約 66 アト秒(as)であるが、現時点では干渉計のカバーや実験室の温度制御状況から考えて、おおよそ 660 as である。FROG 測定系には、厚さ 80 μm の BBO 結晶を用い、また時間遅延回路には高速スキャン型を採用した。

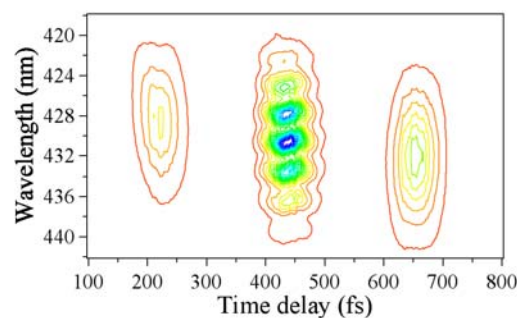


図 1. マツハ・ツェンダー干渉計により作成したダブルパルス(時間間隔 200 fs)の FROG 波形。

ダブルパルスについて得られた典型的な FROG 波形を図 1 に示すが、周波数領域でダブルパルスによるビートが見えているのが分かる。FROG 解析ソフトにより得たパルス幅はそれぞれ約 30 fs であった。本研究では、フォノンの周期(100 fs 程度)に同期させる為、ダブルパルスの位相を制御するところまでは行わなかったが、30 fs クラスのダブルパルスの FROG 波形を正確に測定した例は世界でもまだあまり例がない。

(2)半導体における電子移動度の同定と制御

半導体における移動度の測定をコヒーレントフォノン分光により行う試料として最初に、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

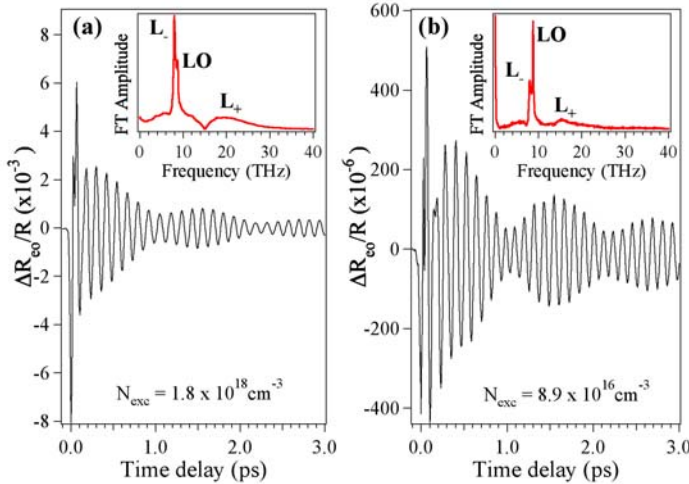


図 2. n型GaAs(ドーパ密度= $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)におけるコヒーレントLOPCモードの時間波形及びそのFTスペクトル。(a) 励起キャリア密度が $N_{\text{exc}} = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合、(b) $N_{\text{exc}} = 8.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の場合。

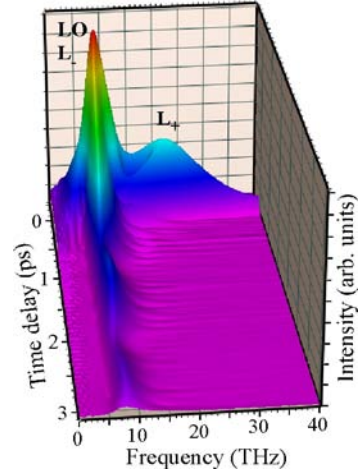


図 3. n型GaAs(ドーパ密度= $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)におけるコヒーレントLOPCモードのウェーブレット変換スペクトル。 $N_{\text{exc}} = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合。

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 τ 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、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。実験は新たに導入したチタン・サファイヤレーザー(パルス幅約 20 fs, 中心波長 815 nm, 繰り返し 80 MHz)を用いて、ファーストスキャン方式による高速スキャンとポンプ-プローブ分光による時間分解反射率測定系を組み合わせた。これにより反射率変化にして $\Delta R/R \approx 10^{-7}$ の信号まで測定できる超高分解能を得ることができた。図2には、この測定によって得られたn-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($N_{\text{exc}} = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合)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。

本研究ではさらに、コヒーレントLOフォノンの振幅を、テラヘルツ光パルス列を用いてコヒーレントに増強させたり、インコヒーレントに消滅させたりし、格子振動のコヒーレンスの電子移動度への影響を調べた。まず、図4は時間依存シュレーディンガー方程式をn-GaAsのLOPCモードに適用して得られたテラヘルツ繰り返し光パルス列励起の場合のコヒーレントLOPCモード信号のシミュレーションである。

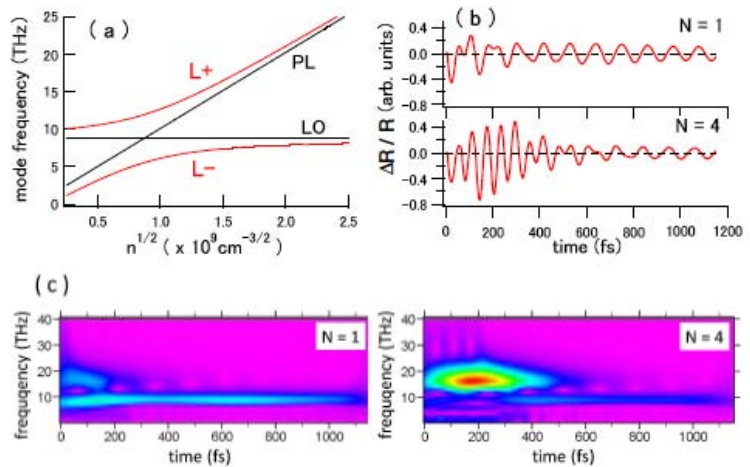


図 4. n 型 GaAs におけるコヒーレント LOPC モードのパルス列励起のシミュレーション。(a) LOPC モード周波数のキャリア密度依存性、(b) パルス数が $N=1,4$ の場合の時間依存シュレーディンガー方程式により計算した時間波形。(c)は(b)のウェーブレット変換スペクトル。

パルス列の時間周期が L_+ モードの周期に同期した時に、 L_+ モードの振幅の増強が起こり同時に若干であるが緩和時間の伸びが見て取れる。実際の実験では、まず、ダブルパルスをマッハ・ツェンダー型干渉計により作成して実験を行ったところ、シミュレーションと同様に L_+ モードの周期に同期した場合はLOフォノンの振動が抑制され非常に強い L_+ モードが観測された。しかし、このダブルパルス励起時の L_+ モードの緩和時間は、理論予測のように伸びるという結果にはならなかった。パルス列を最低でも4個程度作る必要があると考えられる。しかし、コヒーレントLOPCモードの寿命から移動度を見積もるという手法は確立できたと考えている。

(3) 強誘電体および光記録材料における構造相転移の制御

ここではまず、強誘電性半導体の $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 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 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ($x=0.07$)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5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。

$$\frac{\Delta R}{R_0} = H(t) \left[A e^{-t/\tau_A} + B e^{-t/\tau_B} + C e^{-\gamma t} \cos(\omega t + \phi) \right] \quad (1)$$

ただし $H(t)$ はHeaviside関数、 A , B , C は振幅、 τ_A , τ_B はキャリアバックグラウンドの緩和時間、 γ はフォノンの減衰定数、 ω は周波数、 ϕ 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(図6)から転移温度が約 160 ± 5 Kであることが分かった。この物質では図5を見れば明らかのように、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 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ 中の格子欠陥によるフォノン散乱が考えられるが、パルス列励起を行うには緩和時間が短すぎると言える。すなわち、パルス列で励起してもすぐに減衰してしまう可能性が高いのである。

そこで、産総研近接場光応用工学研究センターで作製されたDVD記録膜材料($Ge_2Sb_2Te_5$)に焦点を移し引き続き構造相転移の操作に取り組んだ。試料にas-grown膜(アモルファス)及びanneal膜(結晶)であり、図7に示すように、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した。ここで、3.66 THzのピークは $GeTe_4$ の正四面体構造による4.7 THzのピークはTe-Te鎖による A_1 モードである。

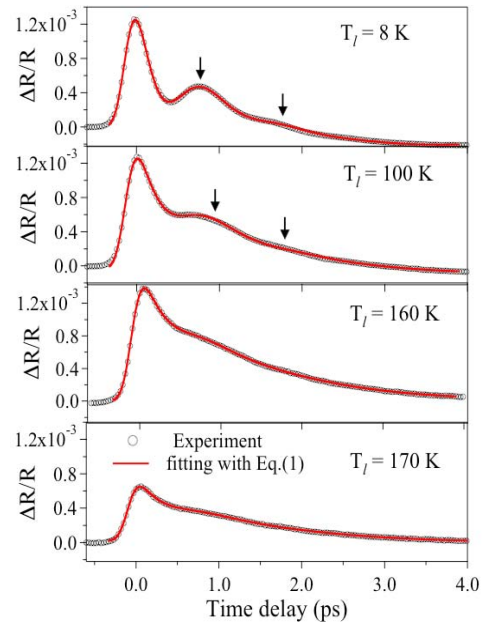


図 5. 強誘電性半導体 $Pb_{1-x}Ge_xTe$ におけるコヒーレントソフトモード及び電子応答による反射率変化の温度依存性。赤線は式(1)によるフィットを示す。また矢印は振動成分を示す。

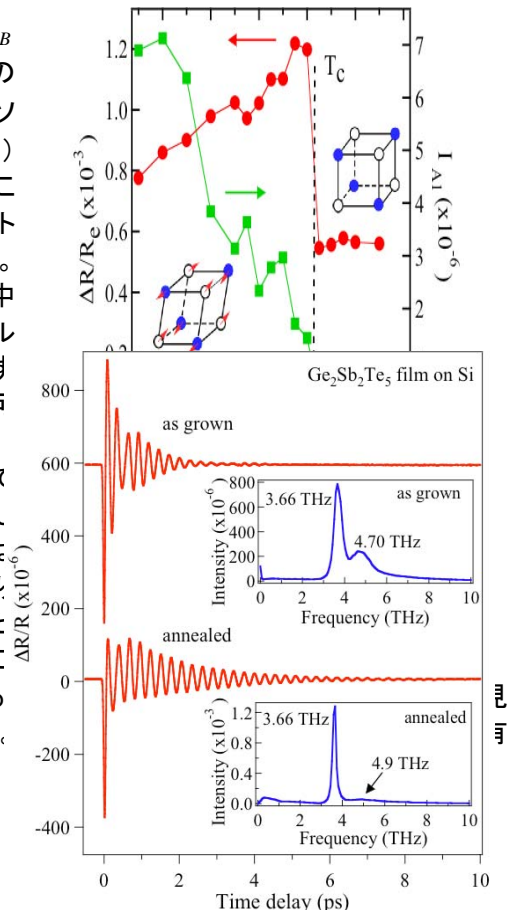


図 7. $Ge_2Sb_2Te_5$ におけるコヒーレント A_1 モードの時間波形およびFTスペクトル(挿入図)。

望なGe₂Sb₂Te₅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。またこのGe₂Sb₂Te₅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、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、Ge₂Sb₂Te₅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。このGe₂Sb₂Te₅にもマツハ・ツェンダー型干渉計により作成したダブルパルス照射しコヒーレントフォノンの振る舞いを調べたが、フォノンの周期に同期したダブルパルスによりコヒーレントフォノンの振幅が制御できることを確かめた。アモルファス⇄結晶の相変化の光制御に関するより精密な測定は今後の課題としたい。これらの相転移物質以外の強誘電体LaAlO₃においてもコヒーレントフォノン信号が得られており、大振幅($\Delta R/R \sim 10^{-3}$)且つ、その寿命が100 ps以上と非常に長いことからフォノン・モジュレーターへの応用も期待できる。

5. 自己評価

さきがけの目標として、(1)半導体における電子移動度の制御、(2)強誘電体における構造相転移の制御、(3)フォノン・モジュレーターの開発の3つを掲げた。特に当初の目標としては第1項目の電子移動度の制御に重点を置くこととしていた。その意味では、(i)コヒーレントLOPCモードから電子移動度の同定を行ったこと(2本の論文と特許にて報告)、(ii)理論的にコヒーレントLOPCモードのパルス列励起によりL₊モードの緩和時間が変化しうることを予測したこと(1本の論文にて報告)、(iii)ダブルパルスを用いたコヒーレントLOPCモードの共鳴励起の実験を行い、少なくともL₊モードの増強は確認できたこと、等の結果から電子移動度の制御に向けて集中的に研究に取り組めたと感じている。しかし、当初、液晶変調素子として反射型のものLCOS(Liquid Crystal on Silicon)を利用したパルス波形整形方法の確立とコヒーレントフォノン制御への応用を目指していたが、本研究で用いた20 fsクラスのレーザーパルスでの波形整形はかなり難易度が高く、最後にマツハ・ツェンダー型干渉計により作成したダブルパルス列による実験を行うことになった。LCOSを用いた波形整形は応用範囲が広いと考えられるので、今後も引き続き研究していく。また、第2項目についても、既に実用化されている相変化材料Ge₂Sb₂Te₅に巡り会うことが出来、最後には、ダブルパルス励起によるコヒーレントフォノン制御に関するデータも取得できた。アモルファス⇄結晶の相変化の光制御に関する測定は今後の課題である。最後に第3項目のフォノン・モジュレーターについては、モジュレーターとしての候補(LaAlO₃)は発見したものの、研究を展開する時間が十分になかったことが悔やまれる。しかし、今後も引き続き研究を継続していく所存である。

6. 研究総括の見解

本研究では、コヒーレント物質波の振動振幅、周波数、位相を巧みに光制御し、この物質波と相互作用する電子や光子を操作する事を目的とした。主たる成果は次の3点である。

- ① コヒーレントLOPCモードから電子移動度の同定を行った。
- ② 理論的にコヒーレントLOPCモードのパルス列励起により、L₊モードの緩和時間が変化しうることを予測した。
- ③ ダブルパルスを用いたコヒーレントLOPCモードの共鳴励起にてL₊モードの増強を確認。

コヒーレントLOPCモードの寿命から移動度を見積もるという手法確立まで至ったことは意義あることである。

研究成果は、8編の原著論文、9件の招待講演に纏められている。この研究結果に基づく特許1件を出願している。

更に、強誘電体および光記録材料における構造相転移の制御にも範囲を広げ、次世代のDVD記録膜材料として有望なGe₂Sb₂Te₅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。また、フォノンの周期に同期したダブルパルスによりコヒーレントフォノンの振幅を制御する、などの成果を上げている。

これらの結果は、大振幅($\Delta R/R \sim 10^{-3}$)且つ、その寿命が100 ps以上と非常に長いことからフォノン・モジュレーターへの応用が期待できる。今後さらに、アト秒精度のコヒーレント物質波制御への展開を期待したい。

7. 主な論文等

(A) さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

(1) 論文(原著論文)発表 論文(国際)

- ・ M. Hase, “Carrier mobility in a polar semiconductor measured by an optical pump-probe technique”, Applied Physics Letters, Vol. 101, pp. 235501 (2008).
- ・ 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”, Physical Review Letters Vol. **101**, pp. 235501 (2008).
- ・ R. Lu, M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and S. Sugai, “Ultrafast Critical Dynamics of a Ferroelectric Phase Transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ”, Physical Review B Vol. **75**, pp. 012107 (2007).
- ・ J. D. Lee, J. Inoue, and M. Hase, “Ultrafast Fano Resonance between Optical Phonons and Electron-Hole Pairs at the Onset of Quasiparticle Generation in a Semiconductor”, Physical Review Letters Vol. **97**, pp.157405 (2006).
- ・ M. Hase, J. Demsar, M. Kitajima, “Photoinduced Fano-resonance of coherent phonons in zinc”, Physical Review B Vol. **74**, pp.212301 (2006).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

・特開 2008-2960

発明者: 長谷宗明、北島正弘

発明の名称: 固体のキャリア移動度測定方法

出願人: 独立行政法人 物質・材料研究機構

出願日: 平成 18 年 6 月 22 日

(3) 受賞

- ・ 2008 年 3 月 日本物理学会若手奨励賞(領域5)
「コヒーレント・フォノン分光による半金属・半導体の電子・格子ダイナミクスの研究」、(社)日本物理学会

(4) 著書

- ・ 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, Vol. 37, No.1, pp.23-27 (2009).

(5) 学会発表

- ・ 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年秋季大会、2008年09月
- ・ 宮本恵信、長谷宗明、富永淳二、“ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 超格子における閉じ込めコヒーレント光学フォノンの実時間観測”、日本物理学会 2008年秋季大会、2008年9月。

- Yoshinobu Miyamoto, Muneaki Hase, and Junji Tominaga, "Ultrafast spectroscopy of coherent optical phonons in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ superlattices", The 6th Conference on Ultrafast Surface Dynamics (USD6), 2008年7月.
- Muneaki Hase, "Ultrafast Dynamics of Plasmon-phonon Coupling: Estimation of Electron Mobility in GaAs", 15th International Conference on Nonequilibrium Carrier Dynamics in Semiconductors, 2007年7月.
- Muneaki Hase, Masahiro Kitajima, and Jure Demsar, "Femtosecond Dynamics of Fano-resonance in Zn", 15th International Conference on Ultrafast Phenomena, 2006年7月.

(6)招待講演

- 長谷宗明、“フェムト秒パルス波形整形とコヒーレントフォノン制御”、シンポジウム「フェムト秒レーザーパルス波形整形技術の基礎と新しい応用展開」、2009年3月.
- 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、2008年5月.
- 長谷宗明、“コヒーレントフォノン分光による半金属・半導体の電子・格子ダイナミクスの研究”、日本物理学会 第63回年次大会、2008年3月.
- 長谷 宗明、“固体中におけるコヒーレント THz フォノンの発生と制御”、第4回超高速光エレクトロニクス研究会、2006年3月.
- M. Hase, "Transient Fano-interferences of coherent optical phonons", Gordon Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Santa Ynez Valley Marriott Buellton, CA, USA, February 5-10, (2006).

(B)その他の主な成果

なし