

アト秒時間分解計測による電子・格子相互作用の研究

Electron-phonon interaction studied by atto-time resolved measurements

(分子科学学会推薦)

代表研究者 名古屋大学大学院理学研究科化学専攻 加藤景子 Nagoya University Keiko Kato

Semiconductors are the basis of present technologies such as electronics, computing, communications, and optoelectronics. The operation of semiconductor-based devices is dominated with electron motions. Recently, it is revealed that electromagnetic field of light could control the electron motions in atto-time region, which corresponds to peta-hertz operating frequency. However, the speed of real electronic devices is limited on the order of tera-hertz (i.e., pico-second time region) due to the scattering of carrier-carrier and carrier-phonon. To reach peta-hertz operation frequency, it is essential to understand how electromagnetic field of light drives electronic and atomic motions in materials. In the present study, we investigated carrier and phonon dynamics with atto- or femto-second laser pulses. First, we have developed time-resolved reflectivity measurements for the observation of electronic and atomic polarizations. To overcome the low intensity and large fluctuation of ultrashort laser pulses, we utilized simultaneous uses of boxcar integration and lock-in detection. By using sub-10 fs laser pulses, we succeeded to observe 10^{-3} transient reflectivity change in bismuth film. Second, we investigated nitrogen-doping effects on ultrafast carrier and phonon dynamics in diamonds. With the nitrogen doping, two-photon absorption caused the real transition from the impurity level to the conduction band while one-photon absorption, that is, the virtual transition drives atomic polarizations (i.e., phonons). Through the polarization dependence of virtual and real transitions, it is found that anisotropic carrier distribution is requisite for the generation of phonons in diamonds.

研究目的

現代の高度情報化社会において半導体が担う役割は極めて大きく、コンピューターから光通信まであらゆる情報処理デバイスの基幹材料として用いられている。半導体デバイスの動作原理は、電界によって駆動される電子の高速運動に基づく。一方、近年の研究によれば、光電界によって駆動される電子の応答が、アト秒(10^{-18} 秒)の時間領域一周波数にしてペタヘルツに達していることが明らかになった[1]。しかし、現行の電子デバイスで利用されている半導体中の電子の応答時間はピコ秒(10^{-12} 秒)程度にとどまる。これは、デバイスの動作速度を支配する電子の運動が電子・電子相互作用や電子・格子相互作用

を通じて電子や格子振動から影響を受けるためである。よって、光によって電子の動きを活用する為には、半導体における電子・電子間相互作用ならびに電子・原子間相互作用を理解することが必要不可欠である。

本研究ではアト秒・フェムト秒の超短パルス光により、固体の電子・格子ダイナミクスの実時間観測に挑戦する。実験では光励起によって電子分極から原子分極、つまり格子振動へ如何に発展するかを反射率の時間変化を通じて観測する。同知見は光電界によって電子および原子の運動(すなわち格子振動)を制御するうえで重要な基礎知見である。アト秒・フェムト秒の時間領域で電子や原子の動きを制御で

できれば、THz(10^{12} Hz)領域にある現行の電子デバイスの動作限界の打破につながると考える。そこで本研究では、以下の2つの課題に取り組んだ。

【課題 1: 極端紫外領域超短パルス光による時間分解反射計測装置の開発】

アト秒パルス光は、時間幅が短いゆえに光量が少ない。また、アト秒の時間領域に到達するために極端紫外領域への波長変換を要するが、その際に高次高調波発生過程と呼ばれる高次の非線形過程を利用するために強度ふらつきも大きい。以上の理由からアト秒パルス光を用いた計測は、比較的大きな光学変化を示す電子分極を中心に研究が行われてきた[1]。一方、原子分極は電子分極と比較すると一般的に10~100倍程度弱い光学変化を示す。本研究では原子分極由来の微小光学変化を検出するために、試料から得られる全反射量を検出することで信号強度を稼いだ。さらにボックスカー積分によってデューティ比を改善し、ロックイン検出を併用することで感度向上を図った。なお、本研究期間中に信号を観測するのに十分なアト秒パルス光の強度が確保できなかった。そのため、課題1ではアト秒パルス光と同じ極端紫外領域であるが時間幅がフェムト秒の光を用いて計測を行った。

【課題 2: 10 フェムト秒近赤外高強度超短パルス光による窒素ドーパダイヤモンドの過渡反射計測】

ダイヤモンドはレーザー損傷閾値が高いことから高強度レーザーを用いた非線形光学特性に関する研究が精力的に行われている。さらに近年の研究により、ダイヤモンドの非線形光学特性が窒素不純物の導入によって制御できることが明らかになりつつある[2]。本研究ではダイヤモンドの非線形光学特性における窒素不純物の影響を明らかにするために、10フェムト秒近赤外超短パルス光を用いた時間分解反射率計測を行った。

研究経過と考察

【課題 1: 極端紫外領域超短パルス光による時間分解反射計測装置の開発】

本研究で製作した極端紫外領域超短パルス光によ

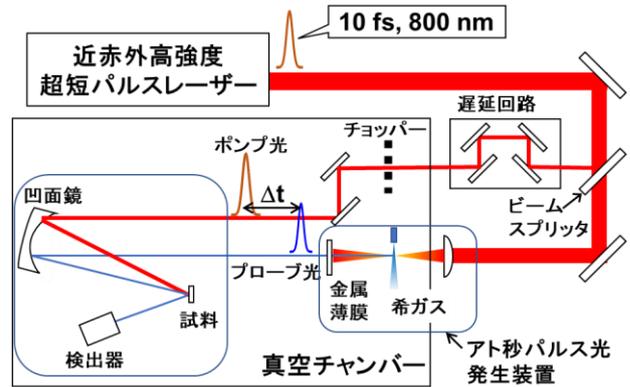


Fig. 1. Experimental setup for time-resolved reflectivity measurements with ultrashort laser pulses in extreme-ultraviolet region.

る時間分解反射計測装置を図1に示す。実験では、チタンサファイアレーザー再生増幅器(中心波長800 nm、時間幅50 fs、繰り返し周波数1 kHz)を光源として用いた。光源から得られた出力をArガスで充填された中空ファイバーおよび分散補償ミラーから構成されるパルス圧縮光学系に導入することで時間幅10 fsの高強度超短パルス光を得た。得られたパルス光をビームスプリッタによりポンプ光とプローブ光に分割した。プローブ光は真空チャンバ内に導入したArガスへ集光し、高次高調波発生過程を介して極端紫外領域(波長35 nm)へ波長変換した。波長変換後のプローブ光は、ポンプ光と時間差(Δt)を設けた後に凹面鏡を用いて共に試料へ集光して照射した。なお、ポンプ光はチョッパーによって強度変調(周波数 f_0)を行った。試料から反射したプローブ光は、ポンプ光の変調周波数 f_0 に同期したロックイン検出を行うことで、ポンプ光によって試料中に励起された光学変化を検出した。

図2にビスマス薄膜の過渡反射率信号を示す。過渡反射率は時間0で立ち上がり、数ピコ秒かけて減衰した。本結果は、ポンプ光照射によって価電子帯から伝導帯へ励起されたキャリア応答に由来する信

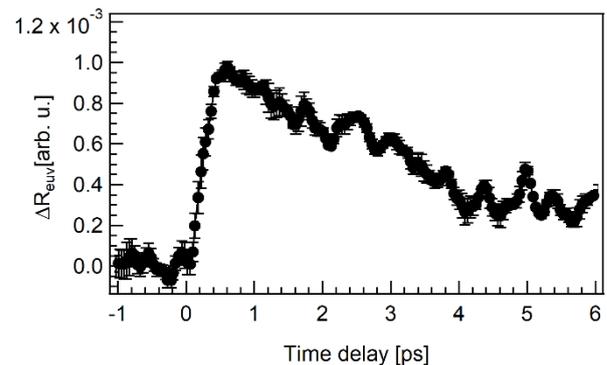


Fig. 2. Time-resolved reflectivity in bismuth film.

号であると考えられる。また、既出報告[3]との比較から、観測された信号は $\Delta R/R \sim 10^{-3}$ レベル(ここで、 ΔR はポンプ光によって誘起される反射率変化、 R はポンプ光を照射していないときの反射率)の光学変化に相当すると推測され、従来手法[1]と比較すると10倍程度感度を向上することができた。本研究期間中に原子分極(フォノン)に由来する信号の観測には至らなかったが、原子分極由来の光学変化($\Delta R/R \sim 10^{-3}$ レベル)の検出が可能な感度を確立した。今後は試料の条件を整えることで原子分極を観測する。そして、電子分極と原子分極の位相関係について調べることで、物質中で光電界の位相情報がいかに伝搬し、失われていくか、その起源を明らかにする。

【課題 2:近赤外高強度超短パルス光による窒素ドープダイヤモンドの過渡反射計測】

実験では、高温高压法によって作成した type Ib (窒素不純物濃度 30-40 ppm) と type IIa (窒素不純物なし)の単結晶基板(001)面を試料として用いた。実験では、ポンプ光とプローブの偏光は、結晶軸([110]軸)に

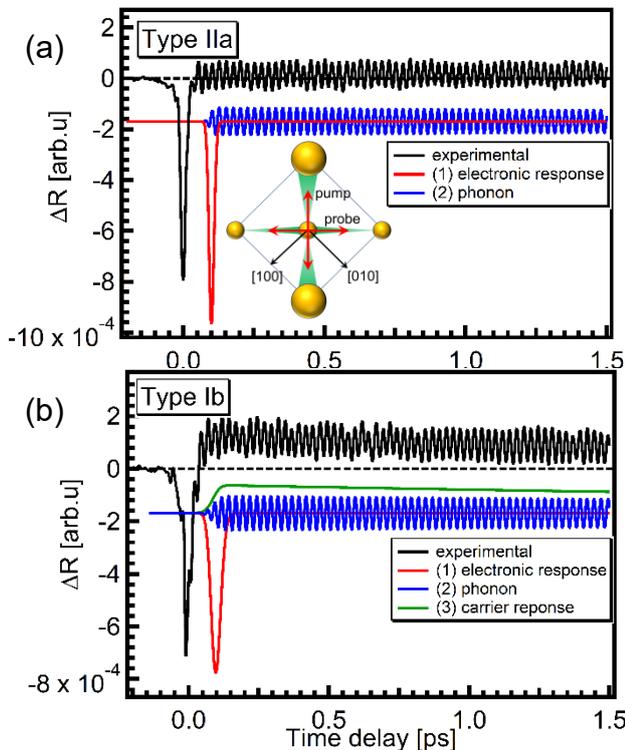


Fig. 3. Time-resolved reflectivity measurements of (a) type-IIa and (b) type-Ib diamonds, respectively. Experimental results (black) are decomposed into three components, (1) electronic response (red), (2) phonon (blue), and (3) free-carrier response (green).

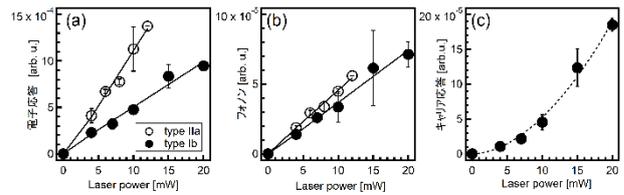


Fig. 4. Power dependences of (a) electronic response, (b) phonon, and (c) carrier response, respectively. Open and solid circles correspond to the results of type-IIa and type-Ib diamonds, respectively. Solid and dotted lines are fitted results with linear and quadratic functions, respectively.

対してそれぞれ平行、垂直とした(図3(a)挿入図)。

図3にダイヤモンドの過渡反射率を示す。いずれの試料とも、遅延時間0において仮想遷移に由来する鋭い応答(1)、図2赤線)と周期25 fsの振動成分(2)、図2青線)を示した。type Ibでは、これら2成分に加えて数ピコ秒で緩和する成分(3)、緑線)を観測した。以降、上記の3成分を(1)電子応答、(2)フォノン、(3)キャリア応答と呼ぶ。各成分の生成機構を理解するために、レーザー強度依存性を調べたところ、(1)電子応答と(2)フォノンの振幅はレーザー強度に対して線形(図4(a)および(b))、(3)キャリア応答は2次の依存性を示した(図4(c))。1光子分のエネルギーが1.55 eVであり、ダイヤモンドのバンドギャップ(以下、 E_g とする)が5.5 eVであることから、(1)電子応答と(2)フォノンは仮想遷移による1光子過程で生成したものと考えられる。一方、type Ibでのみ観測されたキャリア応答は不純物準位から2光子吸収によって伝導帯へ遷移を介して生成した自由キャリアの緩和過程に由来すると考える。

超短パルスレーザーによって生成されるフォノンの生成機構は、光のエネルギーと E_g との大小関係に応じて仮想遷移型と実励起型の2つに大別される。また、光のエネルギーが E_g より大きくなって実励起が起きると、フォノンの生成機構は仮想遷移型から実励起型へ移行する[4]。しかしながら、ダイヤモンドでは窒素不純物によって実励起が可能になってもフォノンの生成機構は仮想遷移型のままであった。実際、時間分解反射率においてフォノンはサイン型の初期位相を示しており、仮想遷移がフォノンの駆動機構であることが支持されている[4, 5]。

なぜ、ダイヤモンドのフォノンの生成機構は実励起型へ移行しなかったのか?本研究ではダイヤモンドのフォノンの生成機構について考察するために偏

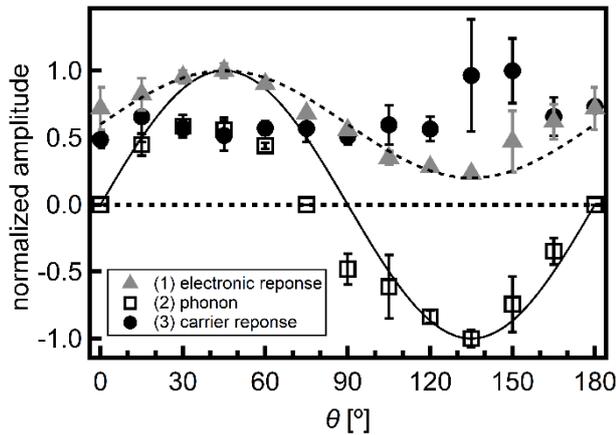


Fig. 5. Polarization dependences of (1) electronic response (triangles), (2) phonon (squares), and (3) carrier response (circles), respectively. Amplitudes are normalized with each maximum. Solid and dotted line are the fitted results with $\sin(2\theta)$ and $\sin(2\theta) + \text{constant}$, respectively.

光依存性を計測した。[110]軸に対するポンプ光の偏光のなす角度を θ とし、それぞれの成分の振幅の偏光依存性を図5に示した。(1)電子応答と(2)フォノンレーザ偏光が結晶軸[110]軸に平行な時に極値を持つ偏光依存性を示したが、(3)キャリア応答は偏光依存性を示さなかった。(2)フォノンが示した $\sin(2\theta)$ の偏光依存性は既出結果[6]と一致しており、ラマン選択則で説明できる。このような $\sin(2\theta)$ の偏光依存性に従うフォノンは、結晶軸に沿って非等方な分布を持つ電荷によって駆動されることが理論研究によって指摘されている[7]。一方、(3)キャリア応答が偏光依存性を示さなかったのは、空間的にランダムに存在する不純物の分布を反映したためである。そして、結晶軸に対して等方的な分布を有する不純物由来のキャリアでは(2)フォノンの駆動力にはならなかったと考える。実際、フォノンの駆動力となった仮想遷移由来の(1)電子応答は、レーザ偏光が結晶軸に平行な時に極値を示しており、結晶軸に対して非等方な分布を持つ(図5▲)。以上から、等方的な分布を持つ不純物由来のキャリアではフォノンの駆動力にならず、結晶軸に沿った非等方な電荷分布がフォノンの駆動には必要であることがわかった。

本研究を通じて、フェムト秒・アト秒時間領域において電子ならびに原子分極ダイナミクスを観測するための手法が確立された。今後はパルス幅をさらに短くし、アト秒時間領域における電子分極ならびに原子分極ダイナミクスの観測を目指す。

参考文献

- [1] R. Geneux *et al.*, *Phil. Trans. Royal Soc. A*, **377**, 2017.063 (2019).
- [2] M. Motojima *et al.*, *Opt. Exp.* **27**, 32217 (2019).
- [3] K. Kato *et al.*, *Opt. Exp.* **28**, 1595 (2020).
- [4] Y. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. B*, **82**, 155110 (2010).
- [5] R. Merlin, *Solid State Commun.* **102**, 207 (1997).
- [6] I. Takagi *et al.*, *Solid State Commun.* **350**, 114747 (2022).
- [7] R. Scholz *et al.*, *Phys. Rev. B*, **47**, 16229 (1993).

研究の発表

口頭発表

1. 山崎航、小栗克弥、菱川明栄、加藤景子、“高強度超短パルスレーザーによる窒素ドーパダイヤモンドのキャリア・フォノンダイナミクス”、第70回応用物理学会春季学術講演会、2023/3/17、上智大学
2. 山崎航、菱川明栄、加藤景子、“高強度超短パルスレーザーによる窒素ドーパダイヤモンドの時間分解反射率計測”、第54回中部化学関係協会支部連合秋季大会、2023/11/11、三重大学