コヒーレント物質波制御による電子・光子の操作

長谷 宗明^{1,2}

¹筑波大学大学院 数理物質科学研究科電子・物理工学専攻 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1)

²(独) 科学技術振興機構 さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8)

Manipulation of Electrons and Photons by Controlling Coherent Lattice Vibrations

Muneaki HASE^{1,2}

¹Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

²PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received September 30, 2008)

Under the irradiation of the femtosecond laser pulses, coherent phonons of Raman active modes can be excited through electronic excitation via real or virtual intermediate states. In the last two decades, there have been extensive studies on the generation of coherent phonons and on the dephasing dynamics of coherent phonons, in semimetals, semiconductors, and superconductors from various point of views. Recently, it has been reported that coherent phonons in solids can be optically controlled by the irradiation of terahertz-rate pulse trains whose time periods match to the oscillation period of the coherent phonons. The control of the coherent phonons will enable us to manipulate the phase transitions in solids, the mobility of electrons, and the properties of photons, which are interacting with coherent phonons, by precisely controlling the amplitude, the frequency, and the phase of coherent phonons. In this article, I review recent progresses on coherent phonon spectroscopy with potential applications.

Key Words: Femtosecond laser, Coherent phonon, Phase transition

1. はじめに

近年のレーザー技術の発展には目覚ましいものがあり、1990年頃から100フェムト秒(1フェムト秒=1 fsは 10^{-15} 秒)程度のパルスレーザーが手に入るようになった¹⁾。さらに今では、10 fsを切るパルス幅のレーザーも市販され、また波長域も紫外から赤外に渡るまで広がっている。このようなパルスレーザーの発展に伴い、光物性科学分野においても新しい分光法すなわち時間領域分光法が盛んになった。この手法は、従来ラマン散乱分光などで観測していた固体中のフォノン(格子振動)を、実時間領域で振動波形として観測するものであり、オシロスコープでは観測できないテラヘルツ(10^{12} Hz)領域の高周波数フォノンを見ることに対応する。観測には、ポンプ-プローブ分光法と呼ばれる手法を用いる。励起光で作られたフォノンによる物質の誘電率の変化を、光学的に時間遅延したプローブ光で測定する。励起光はまず電子準位の実励起または仮想励起を行い、それに追隨してラマン過程を経て位相の揃ったフォノン(コヒーレントフォノン)を励起する(Fig. 1)。ここで光学的フォノン

モードの一般座標 $Q(\mathbf{r}, t)$ の運動方程式は、

$$\mu^* \left[\frac{\partial^2 Q(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} + 2\gamma_0 \frac{\partial Q(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \omega_0^2 Q(\mathbf{r}, t) \right] = F(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

Fig. 1 Schematic of the excitation (pump) and observation (probe) of the coherent phonons in solids. τ represent the time delay between the pump and probe pulses.

と書くことができる²⁾。ただしここで μ^* は原子の換算質量、 γ_0 はフォノンのダンピング、 ω_0 はフォノン周波数、また $F(\mathbf{r}, t) = \Re_k E_k(\mathbf{r}, t) E_l(\mathbf{r}, t)$ はフォノンを駆動する外力であり、 $\Re_{kl}$ はラマンテンソルを、 $E_k(\mathbf{r}, t)$ および $E_l(\mathbf{r}, t)$ は、光電場を表す。外力は電場の二乗に比例した非線形な形をしており、これはラマン過程が2光子過程であることに対応している。また上の運動方程式ではフォノンを古典的な波として扱っているが、量子力学的には波動関数のコヒーレントな重ね合わせとも記述できる。従って、コヒーレントフォノンは量子化された波として波動性と粒子性を合わせ持つ物質波と言える。

2. 半導体・半金属におけるコヒーレントフォノン分光

1990年代後半にかけて、コヒーレントフォノンの励起メカニズムや緩和過程、コヒーレントフォノンの光パルス制御等について世界各国で研究された²⁻⁷⁾。2000年代に入り、コヒーレントフォノンに関する研究は、量子ドット等の半導体ナノ構造などにも応用され⁸⁾、「時間領域分光法」という一般的な手法になった。ドイツのベルリン自由大学では学生実験で半金属Biのコヒーレントフォノン測定を行うくらいである。さて、2000年頃までに明らかになっているコヒーレントフォノンの性質として、(1)低励起強度ではコヒーレントフォノンの振幅は実際の原子の変位に比例している、(2)コヒーレントフォノン励起過程においては光励起された電子と相互作用している(コヒーレントフォノンは電子励起を経てなされる)、(3)コヒーレントフォノンの振幅は、フォノンの周期に同期した光パルス列で制御できる、等が挙げられる。しかし、上記(1)–(3)に関しての新しい知見や応用研究等ブレイクスルーは、2000年以降、非常に少なくなっていた。そこで我々のグループでは、上記(1)に関しては、高強度レーザー(フェムト秒レーザー再生増幅器)を用いることより反射率変化にして $\Delta R/R \approx 10^{-2}$ 程度の大振幅コヒーレントフォノンを励起し、原子変位がリンデマンの融解の判定基準(原子間距離の10%程度)に達する直前のフォノンダイナミクス観測した⁹⁾。この実験で鍵となった技術は、1 kHzの繰り返しのフェムト秒レーザー再生増幅器を用いて如何にして信号を取得するかということであった。光チョッパーを用いたロックイン検出では、中々S/Nを向上させることは困難であったが、レーザーが安定する時を見計らって、光チョッパーの周波数を細かく調整して良い条件を割り出してデータ取得した。解析にかなり時間を要したが、投稿直前になってフォノン国際会議(Phonons 2001)でミシガン大学のグループが同様のデータで論文を出したと聞き、帰国後すぐに論文を投稿した。祈るような思いであったが、何とか出版される運びとなった経緯がある。また、上記(2)に関して、これまでフォノンの周波数が高すぎる(15 THz)あるいは間接遷移型である為、光励起電子生成がフォノンを駆動するほど十分でないという技術的な制約からほとんど研究されていなかった半導体シリコンにおけるコヒーレント光学フォノンの励起及び電子と

の相互作用過程を、波長400 nm、パルス幅10 fsの超短パルスレーザーを用いて明らかにした(Fig. 2)¹⁰⁾。この実験結果は時間依存シュレーディンガー方程式を解くことにより最近再現されている¹¹⁾。このシリコンのコヒーレントフォノンの実験では、一番問題になったのが、時間領域のコヒーレントフォノン分光でラマン分光に勝る何か新しい物理的効果が観測できたか?ということであった。それは実験をした私自身が一番気になっていたことである。共同で実験を行っていたピッツバーグ大学の教授とも数ヶ月に亘る議論を行い、時間-周波数変換(ウェーブレット変換)を行うことで、電子励起→コヒーレントフォノン励起の実時間ダイナミクスを時間分解することが出来、超高速のコヒーレントフォノンと励起キャリアの相互作用過程の観測に繋がった。また、観測したシリコンのキャリア-フォノン相互作用の解釈にはまだ学会などで議論が残るところはあるが、従来の周波数分光では決して得られない光励起直後の電子-格子ダイナミクスを観たことは事実である。さらに、上記(3)に関して、これまではフォノンの振幅のみ制御可能であると考えられていたが、フォノンの周波数が結晶構造の相転移に応じて大きく変化する強誘電性半導体GeTeを試料として選定し、その物質におけるコヒーレントソフトモードの振動周期を、等間隔ではない可変型の光パルス列により制御できることを実験で示した¹²⁾。この実験では当初、構造相転移の制御を狙ったが、転移温度が約

Fig. 2 The time resolved reflectivity (a) and its wavelet transformation (b) of coherent electron-lattice response from n-Si (001) obtained by using 400 nm, 10 fs laser pulses at room temperature.

625 Kのこの物質では、レーザー照射による熱の効果か、フォノンの大振幅化による効果かを見極めることが難しく、結局相転移点の低温側から相転移近傍までのフォノンダイナミクスを観測するに留まった。しかし、可変型の光パルス列を用いてフォノンの強制励起を行いフォノン振動数のソフト化を誘起したという新規性はあったのではないかと確信している。以上、ここで紹介した研究の後、特に大振幅コヒーレントフォノンに関しては、リンデマンの融解の判定基準に達する直前のフォノンダイナミクスを、今度はX線パルスプローブで観測しようという試みが欧米のグループでなされ¹³⁾、非常に活発な議論がついに最近でもなされている¹⁴⁾。また、ドイツのグループでは、時間分解2光子光電子分光法を用いてコヒーレントフォノンを観測するというデモンストレーションもなされた¹⁵⁾。しかしここまで来ると、従来光学的な手法(反射率や透過率変化)で観測されてきたコヒーレントフォノンを違ったプローブ手段でさらに高精度に測定するといったことになり、もちろん原子変位の絶対値がX線パルスプローブで測定できるといった利点はあるものの、本当の意味でブレイクスルーにはならないのかも知れない。このような状況の中で、2005年以降、私は次のようなモチベーションであくまで近赤外域のコヒーレントフォノン分光の応用を目指した。

3. コヒーレントフォノン分光の応用

フォノン(格子振動)は、固体物理学では電子を散乱する邪魔者として扱われ、このフォノン散乱を避ける為に極低温にして実験が行われる場面が多いのは事実である。しかし、このフォノンをもし自由自在に制御できれば、様々な物性を制御できるというのがそもそものモチ

ベーションである。例えば、近年、デバイスの極微細化が進み実現しつつあるナノメートルサイズのデバイスについて考える。電子の平均自由行程がデバイスサイズ以下になると、電子が格子振動や格子欠陥に散乱されない領域(バリスティック伝導領域)になる事が分かっている。もしこの領域が実現できれば、電界効果トランジスタ(FET)等のデバイス中で、電子はソースからドレインまで散乱されることなく進み、スイッチング速度が劇的に速いトランジスタが実現できる。しかし現在、バリスティック伝導に関する研究は、ほとんどが電子線リソグラフィ等の微細加工技術に依存したデバイスサイズを小さくする手法を取っているが、もし時間的に位相が揃って(コヒーレントに)整然と振動する格子振動の状態を物質中に作ることができれば、そのコヒーレントフォノンの間をくぐり抜ける電子の平均自由行程は、時間的に乱雑に熱振動している格子振動の間をくぐり抜ける電子の平均自由行程よりも長くなると期待できる。また一方、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 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 程度の反射率変化が誘起されている点が挙げられるが、光学フォノンの場合は、テラヘルツ(THz)領域にもなるこの反射率変化を積極的に利用すれば、光を振幅変調する事も可能になると考えられる。さらに、固体中のフォノンは構造相転移と密接に関係している。特に変位型強誘電体では、ソフトモードと呼ばれる低周波数のフォノンが存在し、このソフトモードの変位により相転移が起こると考えられている。従って、コヒーレントソフトモードを光制御できれば、構造相転移の操作が可能になると期待できる(Fig. 3)。

ここで、これらの応用研究テーマのうち、電子移動度の評価及び制御について少し紹介すると、まず、最初に

Fig. 3 Possible applications of coherent phonon spectroscopy by controlling coherent lattice vibrations.

移動度の評価をどのように行うかを検討した。その結果、電子の集団励起であるプラズモンと縦波光学(LO)フォノンが結合する極性半導体に限っては、プラズマ的な結合モードの寿命を観測することにより、その寿命を近似的にキャリアの緩和時間と見なして公式 $\mu = e\tau/m^*$ より移動度を求めるという提案をした¹⁶⁾。例えばn型GaAsでは、Fig. 4に示すように時間分解反射率変化の信号をウェーブレット解析することにより、プラズマ的な結合モード(L₊)の寿命を得たあと移動度を求めたところ、ホール測定によって得られた移動度と良い一致を示している¹⁶⁾。次に、電子の移動度をどのようにして制御するかであるが、光パルス列を用いたフォノン-プラズモン結合モードの共鳴励起を行うことで出来ないか検討しているところである¹⁷⁾。一見、プラズモンと結合したLOフォノンの周期に同期したパルス列が有効な気がするが、時間依存シュレーディンガー方程式による系の時間応答を調べたところ、必ずしもそうではないという結果が得られた¹⁷⁾。従って、振幅だけでなく位相も制御された光パルス列の作成が必須であると考えられる。また、近年はグラファイトやカーボンナノチューブなどの次世代の分子デバイス材料の候補においてもコヒーレントフォノンが観測できるようになったことから¹⁸⁻²⁰⁾、このような物質でも移動度の評価や制御ができれば大変有用であると考えられる。ただし、これらの炭素系物質は極性が無く、従ってLOフォノンとプラズモンの結合がない為、ここで紹介した手法とは別の方法を考える必要がある。

一方、構造相転移の制御に関しては、すでに1990年代からそのアイデアは考えられてきたものの、未だに成功に至っていないのが世界的な実情である。おそらく光で

Fig. 4 The wavelet spectra observed in n-GaAs (100) with the time resolved reflectivity measurement at room temperature. The doping density of n-GaAs is $\sim 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

制御できる特定の物質がまずあるのではないかというのが近年の研究動向からも伺える。例えば、電荷秩序系有機導体における光誘起絶縁体-金属転移については、所謂ドミノ倒しの相転移が起っていると考えられるが²¹⁾、一次元TTF-CA電荷移動錯体などにおいて光パルス列での相転移制御が主に国内の研究グループで精力的に研究されている²²⁾。しかしながら、その他の物質ではほとんど研究が進んでいないのが現状である。我々のグループでは、強誘電性半導体であるPb-Ge-Te系の相転移物質に着目し、コヒーレントフォノンの測定及び相転移の光制御に関する試みを行ってきた。その結果、相転移温度の前後でコヒーレントフォノン並びにキャリアの応答の変化を観測することが出来た²³⁾。コヒーレントフォノン信号については、このPb-Ge-Te系の相転移物質が単結晶でありながら格子欠陥がやや多く、寿命が数百フェムト秒という予測した以上に減衰の大きい(ダンピングの速い)振動が観られた。一方、光励起されたキャリアの応答については、Fig. 5に示すように、予想よりも非常に大きな反射率変化を転移点(約160 K)前後で起こすことが分かった。現在もこの物質についての研究は進行中であるが、ダンピングが大きいと言うことはフォノンのコヒーレンスが小さいと言うことであるから、光パルス列を用いた制御にはもしかしたら向いていないのかも知れない。そのようなことから現在では同時にDVDディスク材料として利用されているGe-Sb-Te系の相転移物質のコヒーレントフォノン分光も行っている²⁴⁾。

4. まとめと今後の展望

ここでは、私がコヒーレントフォノン分光を始めたきっかけと、その研究の進展、ならびに最近の研究内容について概説してきたが、最後に今後のコヒーレントフォノン分光の方向性について述べたい。

Fig. 5 Temperature dependence of the amplitude of the fast electronic transient with dashed guided lines. Below T_c , the arrows represent the displacement of the soft A_1 mode along (111) direction.

今後は、「コヒーレントフォノンを観る」研究から、「コヒーレントフォノンを利用する」研究に流れがシフトしていくと期待できる。先に紹介した研究例もこの方向性である。またもっと実用的な分野では、コヒーレントフォノン分光の生体医用工学分野での応用が考えられる。具体的には、タンパク質溶液のコヒーレントフォノン分光や、それらのコヒーレントフォノンの光制御である。タンパク質における超高速分光は2000年前後から急速に研究が盛んになっており、特に最近ではタンパク質の光制御を睨んだ分子の光異性化制御を波形整形したパルスで行ったという報告もあるが²⁵⁾、巨大分子であるタンパク質についてはまだ構造変化を制御したと言う報告は私の知る限りはない。このように、コヒーレントフォノン分光は1990年頃から急速に研究が盛んになった手法であるが、まだまだ発展途上であり、レーザー物理学(アト秒光学)、自由電子レーザーなど先端のレーザー技術との連携や、物質創成(ナノ結晶)、タンパク質工学など多岐に亘る物性との融合によりさらに研究が幅広く進展することを期待している。

謝 辞

ここで紹介した研究は、大阪大学名誉教授の中島信一博士、大阪府立大学大学院理学研究科教授の溝口 幸司博士、(独)物質・材料研究機構ナノ計測センターグループリーダー(現防衛大学校教授)の北島 正弘博士、米国ピッツバーグ大学物理学専攻教授のH. Petek博士、北陸先端科学技術大学院大学講師のJ. D. Lee博士、名古屋大学理学部教授の水貝 俊治博士、産業技術総合研究所近接場光応用工学研究センターセンター長の富永 淳二博士との共同研究である。また本研究の一部は、科学研究費補助金(課題番号19540329)により行われた。

参考文献

- 1) J.-C. Diels and W. Rudolph: *Ultrashort Laser Pulse Phenomenon: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femto-second Time Scale* (Academic Press, 2006).
- 2) T. Dekorsy, G. C. Cho, and H. Kurz: in *Light Scattering in Solids*

- VIII, ed. M. Cardona and G. Güntherodt* (Topics in Applied Physics **76**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000) Chap. 4.
- 3) H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 768.
- 4) G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin: *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3661.
- 5) M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, and K. Sakai: *Phys. Rev. B* **58** (1998) 5448.
- 6) M. Hase, T. Itano, K. Mizoguchi, and S. Nakashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) L281.
- 7) T. Kohmoto, K. Tada, T. Moriyasu, and Y. Fukuda: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 064303.
- 8) G.-W. Chern, C.-K. Sun, G. D. Sanders, and C. J. Stanton: in *Ultrafast Dynamical Processes in Semiconductors ed. K. T. Tsen* (Topics in Applied Physics **92**, Springer-Verlag, Berlin, 2004) p.339.
- 9) M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and K. Mizoguchi: *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 067401.
- 10) M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu, and H. Petek: *Nature* **426** (2003) 51.
- 11) J. D. Lee, J. Inoue, and M. Hase: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 157405.
- 12) M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and K. Mizoguchi: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4921.
- 13) K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, I. Uschmann, E. Forster, M. Kammler, M. Horn-von-Hoegen, and D. von der Linde: *Nature* **422** (2003) 287.
- 14) D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, et al.: *Science* **315** (2007) 633.
- 15) L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges, and M. Wolf: *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 067402.
- 16) M. Hase: *Physica Status Solidi (c)* **5** (2008) 364.
- 17) J. D. Lee and M. Hase: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 235501.
- 18) A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop: *Nature Physics* **2** (2006) 515.
- 19) K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, L. Wirtz, A. Rubio, and H. Petek: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 121402(R).
- 20) K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Tang, R. Saito, and H. Petek: *Nano Lett.* **8** (2008) 3102.
- 21) S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, and T. Koda: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1148.
- 22) S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto: *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 057403.
- 23) R. Lu, M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima, and S. Sugai: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 012107.
- 24) 宮本 恵信, 長谷 宗明, 富永 淳二: Meeting Abstracts of the Physical Society of Japan **63** (2008) 622.
- 25) V. I. Prokhorov, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge, R. J. D. Miller: *Science* **313** (2006) 1257.