

フェムト秒領域の光物性 — ラマン, 発光, インパルス励起 —

東京大学物性研究所 末元徹

はじめに

近年のレーザー技術の発展, 特にモード同期チタンサファイアレーザーの発明により, フェムト秒パルスの発生が, 市販の装置を用いて極めて容易に行えるようになった. それに伴って, このような超短時間領域の測定が, 光物性研究に広く取り入れられるようになってきた. 強い光電場を利用した各種の非線形現象の観測, 超高速ダイナミックスの研究が盛んであるが, このような測定は物性の解明にどのように役立つのであろうか. この講義では, 光物性の測定として非常に基本的で明快な意味を持つ光散乱, 発光現象に対するフェムト秒分光の応用について議論し, 更にインパルス励起分光へと話を進める. ラマン散乱は化学分析法としても有名な光散乱現象であるが, 中でも電子ラマン散乱は半導体中の素励起(フォノンやプラズモン, 束縛電子, 伝導電子, ホール等)をプローブする方法として有用である. 光散乱現象の特性として散乱はほとんど「瞬時」に起こると考えられるので, 超高速現象を追跡するには適した方法である. 講義では半導体におけるいくつかの例を紹介する. 次に自然放出による発光が, 半導体のホットキャリアの研究, 自己束縛励起子のダイナミックスの研究などに有効に利用されることを述べる. 特に最近発見した断熱ポテンシャル内での原子の運動に伴う発光の振動現象について詳しく紹介する. 最後に, 「時間軸分光法」と言われるインパルス励起分光にふれる. これは, 従来の光物性測定がもっぱらパワースペクトルのみを測定していたのに対し, 位相情報も含めて測定する点が本質的に新しく, これからの発展が期待されている.

第1章 フェムト秒パルスの発生と計測

1.1 超高速分光法

超高速現象を研究する標準的な手段としては, 大別して次のようなものがある.

- 1) 四光波混合に類するもの: 主として位相緩和を反映
- 2) 吸収(反射)を見るもの: レーザーパルスでサンプルを励起してキャリアを作っておき, 少し遅れて自己位相変調により発生させた白色プローブ光を入れて吸収を測定する. バンドフィリング(伝導帯が満ちるために吸収が減少する)やリノマリゼーション(バンドギャップの大きさが変化する)などが観測される.
- 3) 発光を見るもの: 上方変換(up-conversion)による時間分解発光測定は最近普及した方法である. これはパルス励起によって発せられた試料からの発光と, レファレンス用のレーザーパルスの光を非線形結晶で混合して和周波を発生させ, それを分光測定するもので, 非線形結晶が一種のシャッターとして作用する. 光カーシャッターを用いる方法もある.
- 4) 光散乱を見るもの: 自然放出ラマン散乱, CARS などがある.

1.2 光源[1.1]

1.2.1 短パルス発生の原理

モード同期 (mode locking) : レーザー共振器内部の縦モード間の相関による.

①能動 (active) モード同期 : 音響光学効果を用いたモードロッカーで強制的にモード間相関を作る.

②受動 (passive) モード同期 : 可飽和吸収色素による

③自己 (self) モード同期 : レーザー媒質自身のカーレンズ効果を利用する.

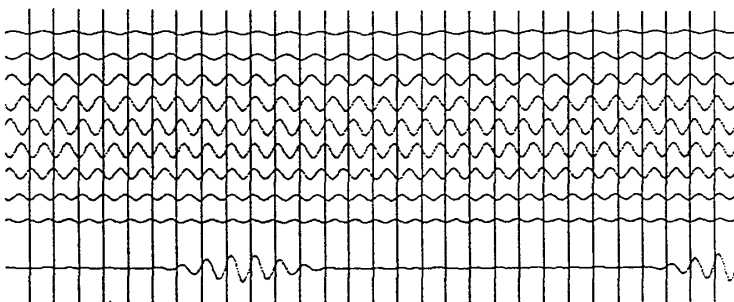


図 1.1 モードロックの原理

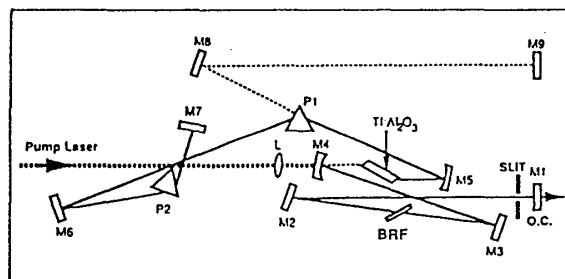


図 1.2 Ti サファイヤレーザーの光学系 (カーレンズモード同期)

$\delta\omega$ の間隔で並ぶ N 個の縦モードの間の位相関係が固定されているとき, 光の電場は,

$$E = \sum_{n=1}^N E_n \sin[(\omega + n\delta\omega)t] \quad (1.1)$$

と表される. ここで, E_n はレーザーの利得曲線で決まる振幅である. E は $2\pi/\delta\omega$ の時間間隔で振幅が変調されたパルス状の波形になる. パルスの幅は利得のスペクトル幅の逆数程度になる. ガウス型の利得曲線を仮定し, 9 個のモードを重ね合わせたときの波形が図 1.1 に示してある.

普及型の自己モード同期 Ti サファイヤで得られる典型的なパルスは, パルス幅 100fsec, 繰り返し 100MHz, 平均出力 1W, 波長 700-900nm 程度である. 典型的なモードロック Ti サファイヤレーザーの構造を図 1.2 に示す.

1.2.2 パルスの増幅

非線形効果を利用する実験では, レーザーパルスの尖頭値をさらに大きくする必要がある. 増幅器の一例を図 1.3 に示す. 増幅の手順は, 発振器からのパルスをパルスストレッチャーで長くしてから増幅用利得媒質を含む共振器にポッケルセルで偏光を回転して打ち込み, パルスが十分に育ったところで, 再びポッケルセルで偏光を回転して取り出す. 更にパルス圧縮光学系でパルス幅をもとにもどす. (Chirped pulse amplification).

1.2.3 パルス幅の計測

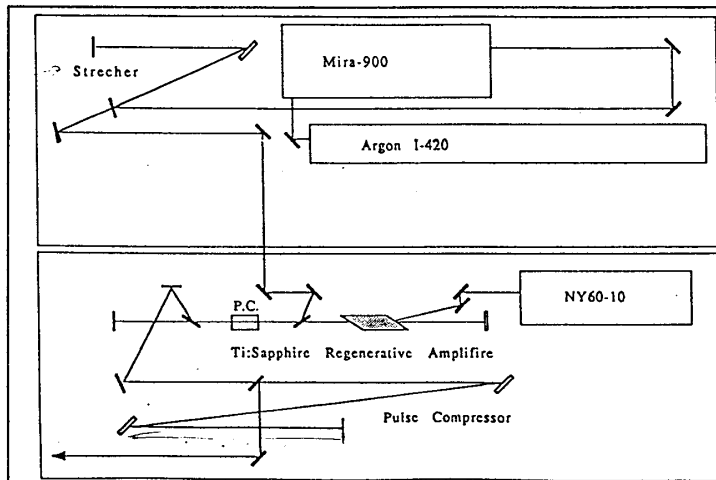


図 1.3 増幅器

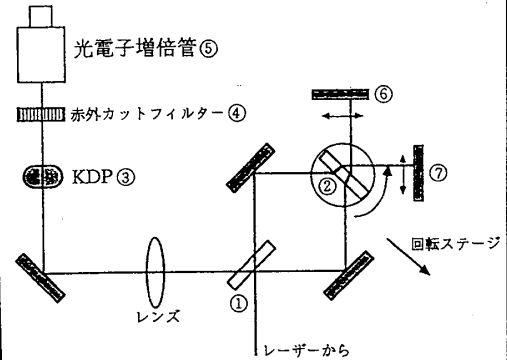


図 1.4 パルスの計測

パルス幅の計測そのものも非線形な光学現象を利用して行わなければならない。通常, collinear または non-collinear の和周波発生, フォトダイオードの 2 光子吸収などを用いる (図 1.4 を参照)。

第 2 章 ラマン散乱[2.1]

2.1 ラマン散乱 (光散乱一般と考えて良い) の原理の簡単な説明

$$\text{入射光の電場 } E_i = E_i \sin \omega_i t \quad (2.1)$$

$$\text{分極率 } \alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \Omega t \quad (\text{フォノンによる変調}) \quad (2.2)$$

$$P = \alpha E_i = \alpha_0 E_i \sin(\omega_i t) + \alpha_1 E_i \sin(\omega_i t) \sin(\Omega t) \quad (2.3)$$

イ

ロ

(イ) の項は周波数変化していないレーリー散乱

$$\text{(ロ) の項は, 積和の公式を使って } \cos(\omega_i - \Omega) t - \cos(\omega_i + \Omega) t \quad (2.4)$$

ハ

ニ

この 2 項は AM 変調を受けて出てきたもの (側帯波)

ハ: ラマン散乱のストークス線,

ニ: ラマン散乱の反ストークス線

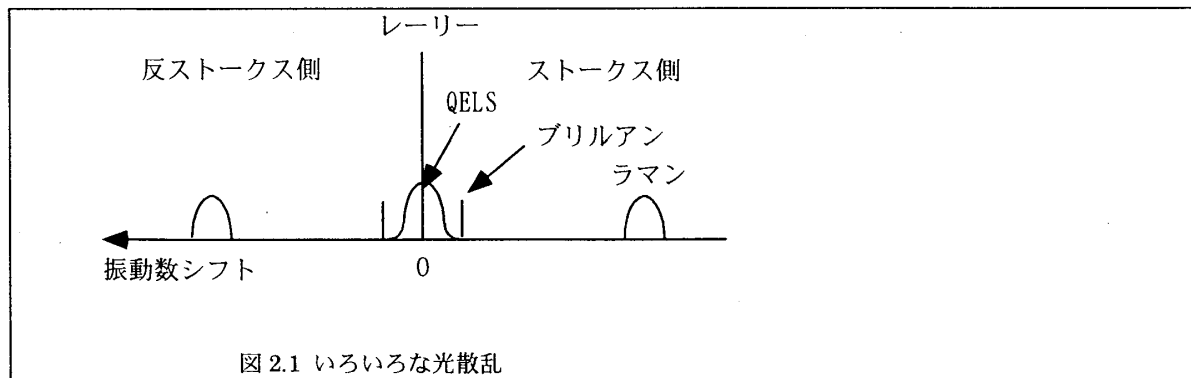


図 2.1 いろいろな光散乱

2.2 ラマン散乱の量子力学的説明

電子系と電磁場からなる状態のハミルトニアンは,

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (2.5)$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} p_i^2 + V_i(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + I \quad (2.6)$$

$$H_1 = -\frac{e}{m} \sum_i \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i \quad (2.7)$$

$$H_2 = \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (2.8)$$

H_0 は物質の系のハミルトニアンで, r_i, r_j は電子の座標, I はイオン核の相互作用, p は電子の運動量, A は電磁場のベクトルポテンシャルである. H_1 は電子と電磁場の相互作用を含む. 多くの場合 H_2 は無視する. A として平面波をとる.

$$\mathbf{A}_\rho = \left(\frac{A_0}{\omega_\rho} \right)^{1/2} (\hat{a}_\rho e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \hat{a}_\rho^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}) \vec{\pi}_\rho \quad (2.9)$$

$$A_0 = \frac{2\pi\hbar c^2}{\varepsilon V} \quad (2.10)$$

ρ は電磁波のモードを表す. V は結晶の体積, π は偏光方向. 電子と電磁場の相互作用は, H_1 に A を入れて,

$$H_1 = -\frac{e}{m} \sum_{\rho e} \left(\frac{A_0}{\omega_\rho} \right)^{1/2} (\hat{a}_\rho e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} + \hat{a}_\rho^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}) (\vec{\pi}_\rho \cdot \mathbf{p}_e) \quad (2.11)$$

1 つの電子格子相互作用は, H_0 中の結晶ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が格子の変位に伴って変動することを通して入ってくる. Γ 点付近の光学フォノンについて

$$\langle \alpha | H_{DP} | \beta \rangle = \frac{1}{a} \langle \alpha | (V_1)_{\gamma\delta} | \beta \rangle \langle \alpha | \mathbf{u} | \beta \rangle = \frac{1}{a} \langle \alpha | (V_1)_{\gamma\delta} | \beta \rangle \left\langle \alpha \left| \left(\frac{B_0}{\omega_j} \right)^{1/2} (\hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger) \mathbf{e}_j \right| \beta \right\rangle \quad (2.12)$$

$\delta, \gamma = x, y, z$

α, β は電子状態, $b, b^\dagger$ はフォノンの生成消滅演算子. $\langle \alpha | (V_1)_{\gamma\delta} | \beta \rangle$ は変形ポテンシャル (deformation potential), a は格子定数.

もう1つの電子格子相互作用は電子の運動量をノーマルモードの変位 $\mathbf{u}$ で展開することで導入される.

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + B\mathbf{u} + \dots \quad (2.13)$$

$$\mathbf{u} = \left(\frac{B_0}{\omega_j} \right)^{1/2} (\hat{b}_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} + \hat{b}_j^\dagger e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}) \mathbf{e}_j \quad (2.14)$$

$$B_0 \equiv \frac{\hbar}{2NM_s} \quad (2.15)$$

j は振動のモード, $\mathbf{e}_j$ は振動モードの固有ベクトル. 格子の変位に伴って誘起される電場と電子の相互作用 (Fröhlich 相互作用) による摂動は,

$$\langle \alpha | H_F | \beta \rangle = \frac{ie}{q} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi\hbar\omega_l}{V} \right)^{1/2} \langle \alpha | (\hat{b}_{jq} + \hat{b}_{j-q}^+) | \beta \rangle \quad (2.16)$$

ε_0 と ε_∞ は、低周波、高周波誘電率。励起されるフォノンの波数 q の逆数に比例することに注意。
有極性半導体の LO モードにのみ有効。

2.3 非線形ラマン散乱[2.2]

各種の高次の自然放出 (spontaneous) ラマン散乱について述べる。「非線形」散乱では入射光に対する散乱光の強度が $I_s \propto I_0^2$, $\propto I_0^3$ など非線形の依存性をもつ。

$$\text{分極 : } P = \alpha E + \beta E^2 + \dots \quad (2.17)$$

イ ロ

$$\text{(イ) 通常のラマン : } \alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u_j} \right) u_j + \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial u_j^2} \right) u_j^2 + \dots \quad (2.18)$$

い ろ

$$\text{(ロ) ハイパー・ラマン : } \beta = \beta_0 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial u_j} \right) u_j + \left(\frac{\partial^2 \beta}{\partial u_j^2} \right) u_j^2 + \dots \quad (2.19)$$

い ろ

(い) 1-フォノン, (ろ) 2-フォノン

ここで、 E は光の電場、 u_j はノーマルモードの変位。

2.3.1 ハイパーラマン散乱

(a) 電場 E の 2 乗に比例するので、励起には強いピークパワーが必要。従って、同じ平均出力なら、パルスの方がよい。ただし、誘電破壊の限界 $\sim 10^6 \text{V/cm}$ (数 GW/cm^2) がある。

(b) 2 倍高調波の近傍に現れる ($2\omega_i \pm \omega_0$)。

(c) 特徴と利点：選択則の違い。係数 (α , β) の違い。中心対称性がある場合は SHG がないので、強いレーリ線に邪魔されることなく観測できる。

2.3.2 コヒーレント反ストークス・ラマン散乱 (CARS)

原理の説明：

入射光が格子の振動をコヒーレントに駆動する。

外場によって系が分極を起こすとき、そのポテンシャルエネルギーは、

$$V = -\frac{1}{2} P \cdot E = -\frac{1}{2} \alpha E^2 = -\frac{1}{2} \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u_j} \right) u_j + \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial u_j^2} \right) u_j^2 + \dots \right] E^2 \quad (2.20)$$

従って、 u_j 方向への「力」は、

$$F = -\frac{\partial V}{\partial u_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u_j} \right) E^2 + \dots \quad (2.21)$$

このように E^2 に比例する driving force を生じる。しかし、 E が光の周波数 ($\sim 10^{15}$ Hz) で振動しているとき、格子は追いつけないのでそのままでは、フォノンは励起されない。そこで、2 つのレーザービームを入射し、ビートを利用する、

$$E = \sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t \quad \text{とすれば,} \\ E^2 = \sin^2 \omega_1 t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t - \cos(\omega_1 + \omega_2)t + \sin^2 \omega_2 t \quad (2.22)$$

となるので $\omega_1 - \omega_2$ をフォノンの振動数 ω_0 に一致させれば、振動を励起できる。ここまでは波数保存を考えていないが、以下の例でみるように波数の保存則は実験の光学系を考える上でも重要である。

第3章 時間分解ラマン散乱

3.1 時間分解 CARS の実験例[3.1]

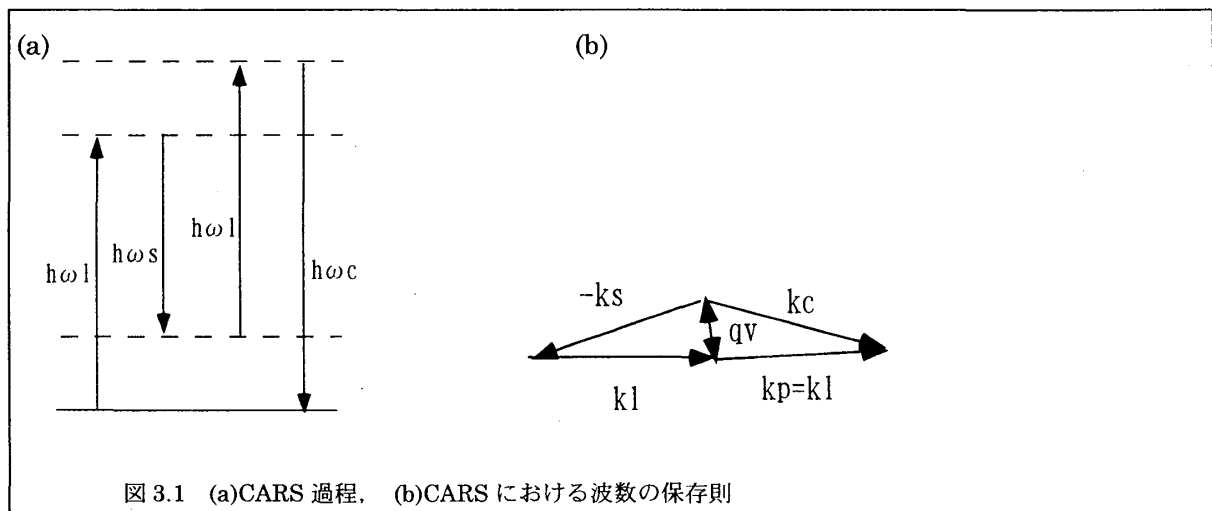
格子振動の運動方程式

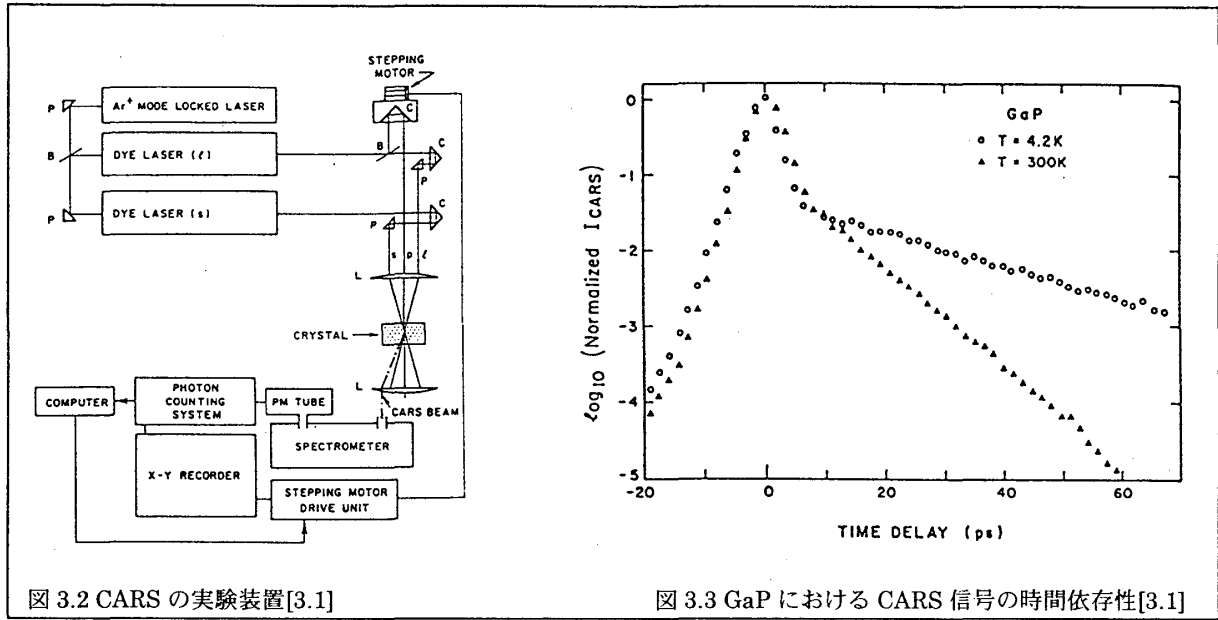
$$\mu(\ddot{Q}^+ + \Gamma \dot{Q}^+ + \omega_{LO}^2 Q^+) = R_A \{j\} E_l^+ E_s^- \quad (3.1)$$

Q : 格子の変位, μ : 格子の換算質量, Γ : ダンピング, ω_{LO} : LO フォノンの振動数.
右辺は、格子にかかる駆動力であり、電場の二乗に比例する。

$$R_A \{j\} = (\bar{R}_A \cdot \hat{q}) \hat{l} \hat{s}, \quad \bar{R}_A = \bar{R} - (4\pi e^* / \epsilon_\infty) \bar{\chi}^{(2)} \quad (3.2)$$

$\hat{q}$: フォノンの振動方向単位ベクトル, ϵ_∞ : 高周波誘電率, $\bar{R}$: ラマンテンソル, e^* : 格子の有効電荷, $\bar{\chi}^{(2)}$: 2 次の (電子系の) 非線形感受率. R から純電子系の寄与 (χ の項) を差し引いたものが駆動力に寄与. 上付 $\pm$ は $\exp[\pm i(k \cdot x - \omega t)]$ フーリエ成分を表す. $\{j\}$ は 2 つのレーザー光 l と s の偏光の結晶に対する幾何学的配置を示す. $\hat{}$ をつけたのはそれぞれの偏光単位ベクトル.





入射レーザー光 1 : $\hbar\omega_l, k_l, E_l, \hat{l}$
 2 : $\hbar\omega_s, k_s, E_s, \hat{s}$

CARS の信号強度は,

$$I_c(\Delta t) = AS \int_{-\infty}^{\infty} dt \left| E_p^+(t + \Delta t) \times [N(\bar{R}_A \cdot \hat{q}) Q^+(t) + \bar{\chi}_{eff}^{(3)} E_l^+(t) E_s^-(t)] \right|^2 \quad (3.3)$$

イ ロ ハ

$$A = 2\pi\omega_c^2 L^2 / c\epsilon_c,$$

$$S = \sin^2(\Delta k \cdot L/2) / (\Delta k \cdot L/2)^2, \quad \Delta k = k_c - (k_l + k_p - k_s) : \text{位相整合条件}$$

$\bar{\chi}_{eff}^{(3)}$: 3 次の (電子的) 非線形感受率

CARS 信号光 : $\hbar\omega_c, k_c$

L : 結晶中でレーザービームの重なっている領域の長さ.

イ : プロブ光の電場, ロ : 格子振動の寄与, ハ : 電子の寄与

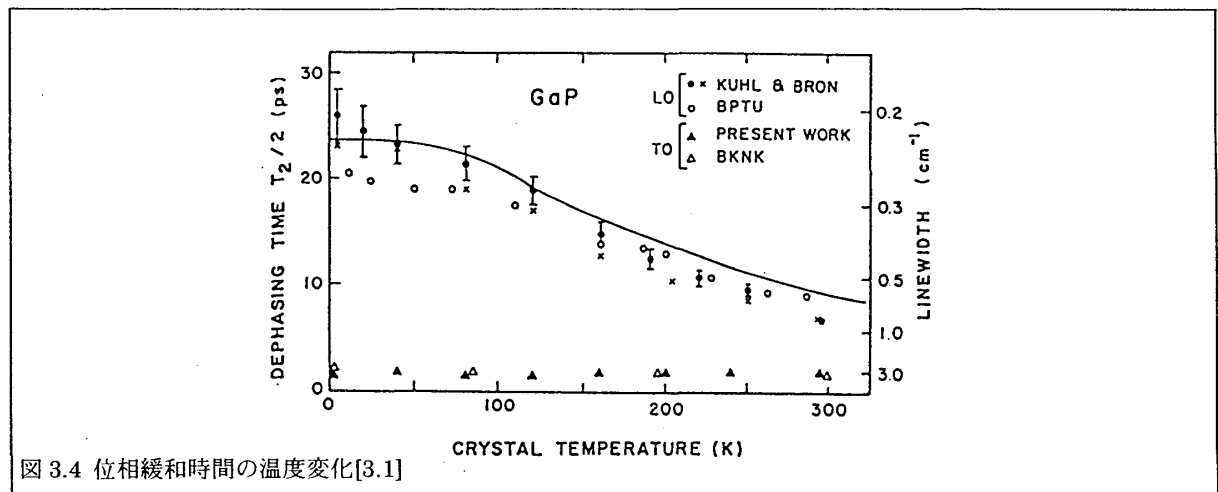


図 3.4 位相緩和時間の温度変化[3.1]

緩和のメカニズムとしてフォノンの崩壊を考える。LO フォノンが2つの等しいエネルギーの LA フォノンに崩壊すると考えると、温度 T におけるフォノンの分布の緩和時間 τ は

$$\tau(T) = \frac{1}{\Gamma} = \frac{\tau_0}{1 + 2n_T(\omega_{LO}/2)} \quad (3.4)$$

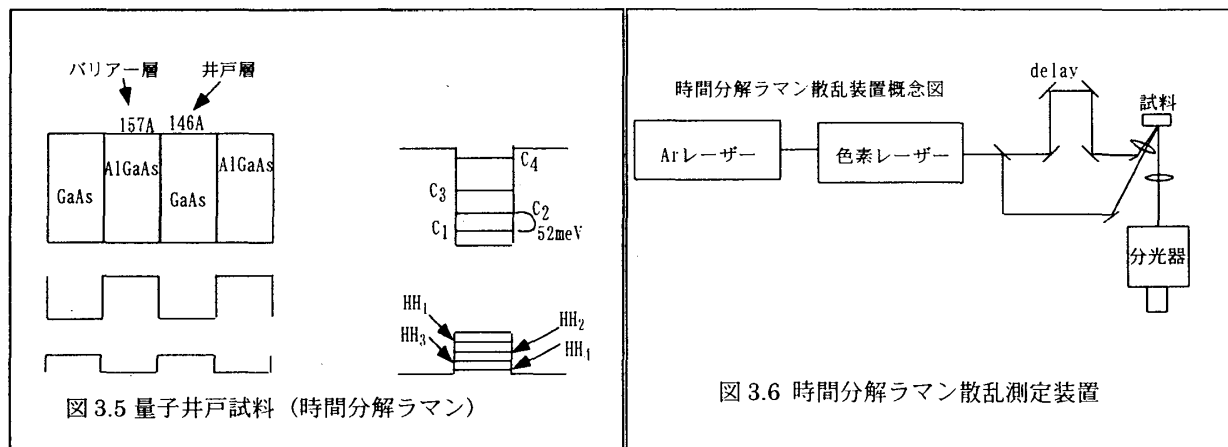
従って、位相緩和レートは

$$\frac{2}{T_2} = \frac{1}{T_{im}} + \frac{1 + 2n_T(\omega_{LO}/2)}{\tau_0} \quad (3.5)$$

T_{im} : 欠陥の散乱による位相緩和. $n_T = [\exp(\hbar/kT) - 1]^{-1}$ はボーズ因子.

3.2 時間分解フォノンラマン

サブピコ秒領域でのポンプ・プローブ時間分解ラマン散乱は Kash, Tsang, Hvam ら[3.2]によって GaAs の光学フォノンについて適用された。彼らは強いパルス光によってキャリアを作った直後のラマンスペクトルにおいて、LO フォノンの反ストークス線の強度が著しく増大している事を見出し、LO フォノンのストークスと反ストークス線の強度比からフォノン系の過渡的な温度上昇を算出した。これがいわゆる非平衡フォノンあるいはホット・フォノンの効果と言われるものである。フォノン分布の時間的立ち上がりは、伝導帯に作られた自由電子がフォノンを放出しながらバンド内で冷えていく際に作られたフォノンによるものと解釈され、これから1個のフォノンの放出時間として 165fsec (フェムト秒) が得られた。この解釈については、後に Γ バレーに励起された電子が一旦 X バレーに散乱されて、それからゆっくり Γ バレーにもどりながら緩和していく時間と言う風に再解釈された[3.3]。同じ様なホットフォノンの研究は、Ge[3.4]や GaAs-AlGaAs 量子井戸でも報告されている[3.5]。



以下に量子井戸内で励起された電子の緩和過程（フォノン放出，サブレベル間緩和）の時間分解ラマン散乱による研究の例を紹介する[3.5]。

実験条件は、入射、散乱偏光(110)，に平行、温度 30K、パルス幅 5psec、C4-hh4 を共鳴励起。なおこの量子井戸の構成物質のラマンスペクトルについては、GaAs : $\omega_{LO}=36.7\text{meV}$, AlGaAs $\omega_{LO1}=47\text{meV}$ (AlAs 的なフォノン) , $\omega_{LO2}=34.9\text{meV}$ (GaAs 的なフォノン) が知られている。

実験結果の説明：

図 3.7: C1-C2 inter-subband ラマンバンドは励起強度の増加とともに増大. 高波数への移動はプラズモン-LO フォノン結合による. このラマンバンドは C1 に分布した電子による.

図 3.8: 反ストークス線は, この温度ではほとんど出ないはずなので, 出ればそれは非平衡の散乱体によると言える. AlGaAs の Al 的な LO が観測されない→このモードへのエネルギーの流れがない. C2-C1 バンドの減少とともに LO バンドが増大→GaAs 層の LO へのエネルギー流入がある.

反ストークスバンドの時間変化から LO バンドは $\tau=5\text{psec}$ で減衰することが結論される. これは通常の GaAs のフォノン崩壊 (2つの音響フォノンに分解) に対応する. また遅れた立ち上がりはエネルギーの流れ込みに対応している.

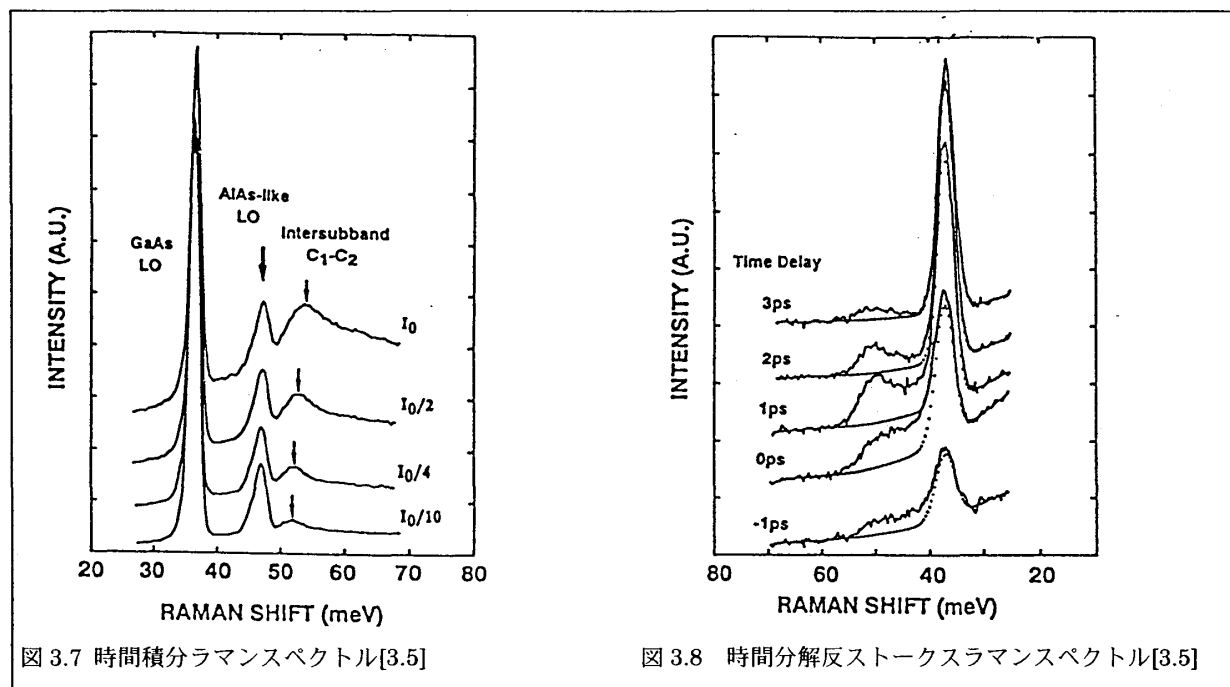


図 3.7 時間積分ラマンスペクトル[3.5]

図 3.8 時間分解反ストークスラマンスペクトル[3.5]

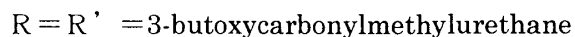
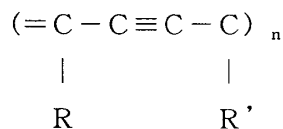
3.3 ラマン利得分光

ω_1 と ω_2 の光 ($\omega_1 > \omega_2$) を照射すると, $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ の振動が励起される. ω_1 のエネルギーが Ω だけストークスシフトした振動数 (すなわち ω_2) へ流れ込むので, ω_2 の光は増大し (ラマン利得), ω_1 の光は減少 (ラマン損失) する.

時間分解測定への適用: 単色ポンプ光と同時に白色プローブ光を照射するとストークス側に透過光の増大としてラマンスペクトルが現れる.

次に挙げるのは, ラマン利得スペクトルにより自己束縛励起子のダイナミックスを研究した例である[3.6].

試料: ポリジアセチレン



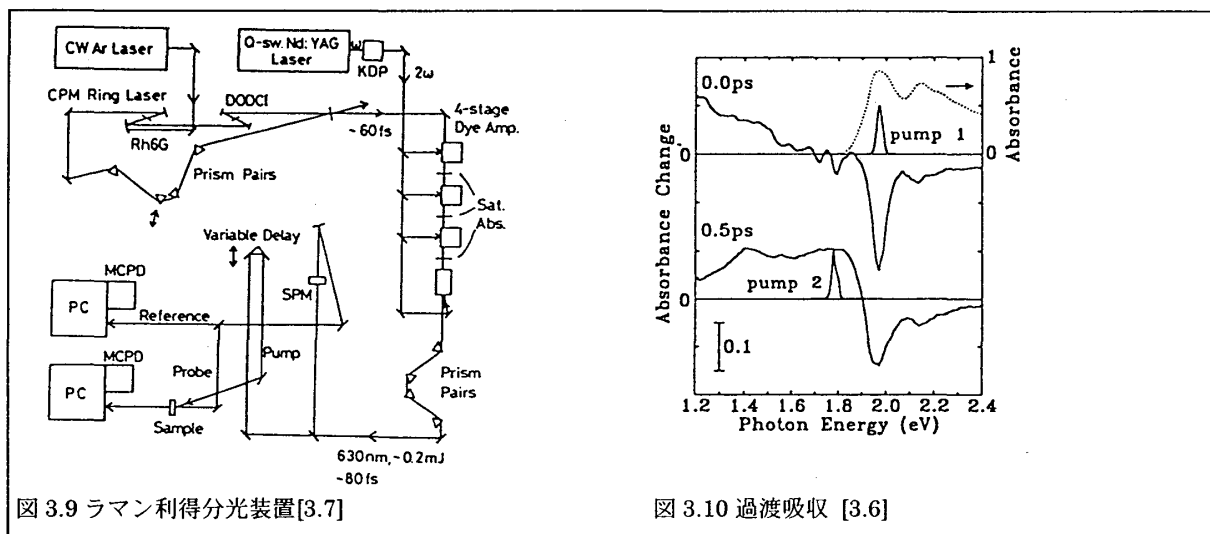


図 3.9 ラマン利得分光装置[3.7]

図 3.10 過渡吸収 [3.6]

励起：ポンプ光 CPM のパルスを増幅. 1.97eV, 100fsec, 200 μ J, 10Hz → ポンプ 1.

プローブ光 CCl_4 の SPM による白色光. 白色光の一部をフィルターで切り出して増幅 1.78eV, 200fsec の光を得る. → ポンプ 2.

測定：測定系は過渡吸収と同じ. ラマンスペクトルは重畳している吸収を差し引いて求める. 最終的な時間分解能として 300fsec を得ている.

結果：図 3.10 はポンプ光 1（励起子に共鳴）による過渡吸収スペクトル. $t=0\text{psec}$ のとき, 大きな凹みは吸収飽和による. 1.79eV と 1.71eV の凹みは, パルス 1 とプローブ光によるラマン利得スペ

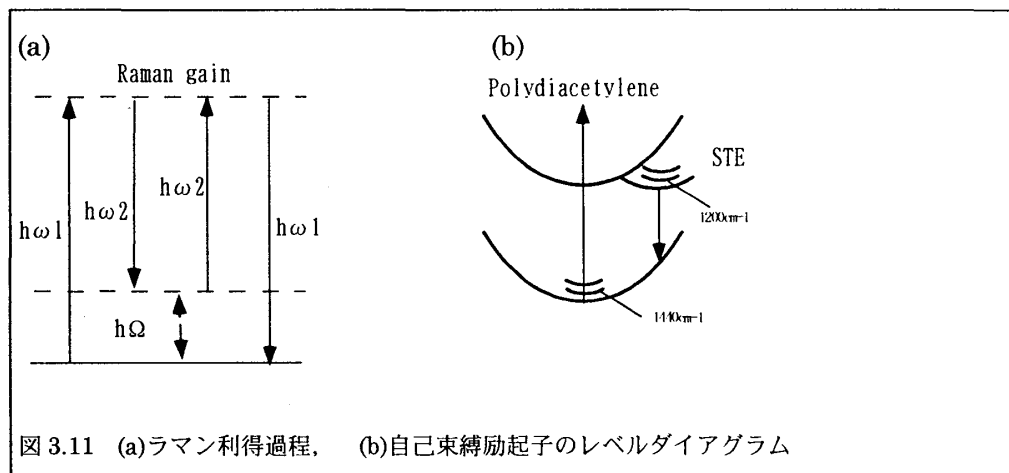


図 3.11 (a)ラマン利得過程, (b)自己束縛励起子のレベルダイアグラム

クトル. $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}\equiv\text{C}$ の伸縮振動に対応する. $t=0.5$ ではパルスの時間的重なりがないので, ラマン利得信号はでない. ポンプ 1 から遅れてポンプ 2 と白色光を同時に入れると, ポンプ 2 の時点でのラマン利得信号が得られ, 過渡吸収を差し引いて (図 3.12) プロットしなおすと図 3.13(a)となる. 1200 cm^{-1} 付近のピークのみが時間依存性を示す.

解釈：1次元鎖上の STE (self-trapped-exciton) の振動モードに対応. 1200 cm^{-1} バンド (図 3.13(b) の白丸) の増加は STE の生成を表し, 1440 cm^{-1} バンド (黒丸, $\text{C}=\text{C}$) は基底状態の減少を表す.

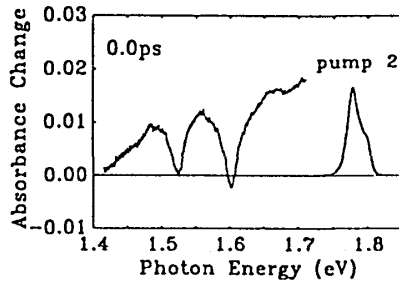


図 3.12 ポンプ 2 によって誘起された過渡吸収[3.6]

3.4 電子ラマンの時間分解

吸収または発光による手法の問題点として次の点が挙げられる.

- 1) 発光測定の場合, 例えば電子とホールの再結合発光を考えると, 発光強度は電子の分布数とホールの分布数の積に比例するため, 発光の時間変化だけでは, どちらの緩和を見ているか判定するのが困難である.
 - 2) 吸収の場合も同様の問題がある. 例えば価電子帯から伝導帯に電子が励起される吸収が減少したとき, それが, 価電子帯の電子数が減ったためか, 伝導帯の電子数が増えたことによって電子が遷移して行く先が減ってしまったためかを区別するのはむずかしい.
- 一方, 電子ラマン分光は次のような長所を持っている.

- 1) 電子あるいはホールのラマン散乱スペクトルが, 定常励起の実験からよく知られているとすれば, それぞれの電子ラマン散乱を直接モニターすることにより, 電子とホールの振舞いを独立に調べることができる.
- 2) 広い周波数領域での情報が 1 枚のスペクトルに捕らえられる
- 3) 共鳴ラマン散乱を使うと励起エネルギーとラマンシフトという 2 つのスケールで励起をラベルできるので, かなり自信を持って見ているものの同定ができる.
- 4) 測定装置としては通常のラマン分光と同じものを使える.

3.4.1 ポンプ・プローブ法ラマン分光の測定装置と測定原理[3.8]

実験装置は図 3.6 と基本的に同様である. 光源としては色素レーザーではなくモードロック・チタンサファイア・レーザー (平均出力 250mW, パルス幅 100fsec) を用い, このビームを, グレーティングとスリットからなるフィルターステージに導きレーザーのスペクトルの裾をカットする.

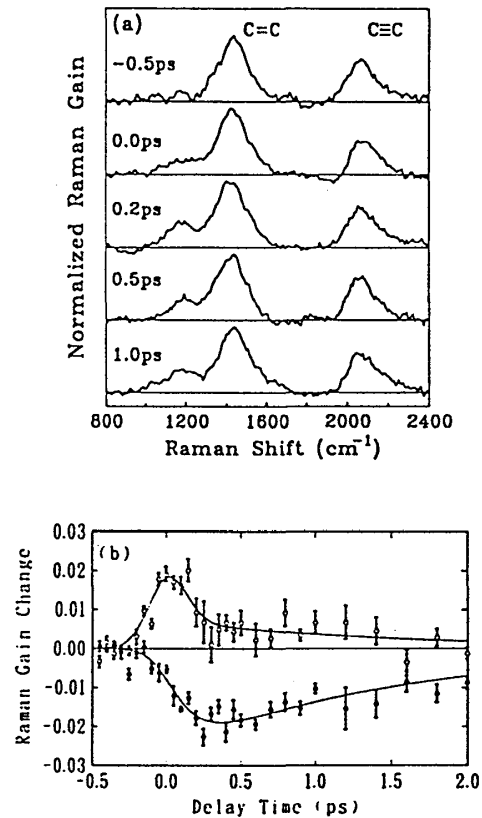


図 3.13 ラマン利得スペクトルの時間変化[3.6 Fig.4]

スペクトル整形された光は、偏光ビームスプリッター (PBS) で偏光の異なる 2 つのビーム (ポンプ光とプローブ光) に分けられ、適当な遅延を与えられた後、もうひとつの PBS で再び 1 本のビームにまとめられて試料に照射される。

ラマン散乱光はカメラレンズで集めて 25cm シングル分光器、液体窒素冷却 CCD で測定する。レーリー散乱光は分光器の前に置いたノッチフィルターで阻止される。

まずポンプ光でキャリアを作り、次に到着するプローブ光でラマン散乱を観測する (互いに垂直な偏光)。両方のパルスを入れたときのスペクトル図 3.14 (a) から第 1 のパルスのみを入れた (b), 第 2 のパルスのみを入れた (c) を差し引き, (d) を得る。以下の議論ではすべてこの処理を行ったものを時間分解スペクトルと称している。

この処理の後も第一のパルスでつくられた電子と第二のパルスで作られたホール (あるいはその逆) が再結合するいわゆる correlated luminescence の影響は除くことができない。

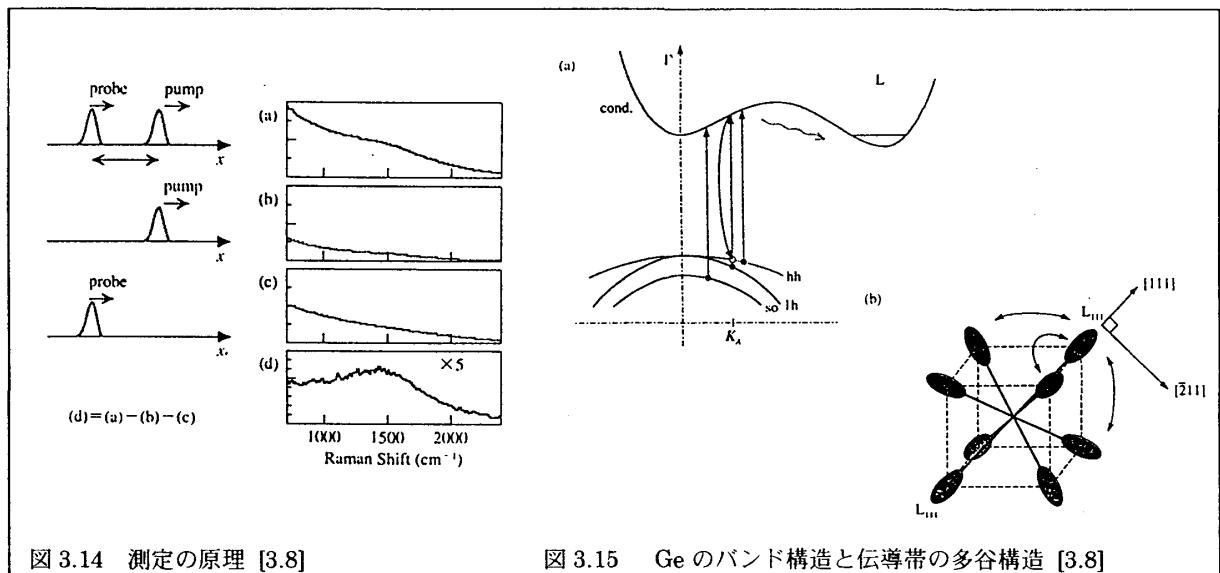


図 3.14 測定の原理 [3.8]

図 3.15 Ge のバンド構造と伝導帯の多谷構造 [3.8]

3.4.2 伝導電子のインターバレー揺らぎ[3.9][3.10]

Ge のバンド構造を図 3.15 (a) に示す。我々の実験条件では 1.52eV の光子により、電子は価電子帯の hh (heavy hole), lh (light hole), so (split-off) バンドから伝導帯に励起される。どの場合も電子は一旦 Γ バレーに上がった後約 0.2eV 下にある L バレーへと緩和する。

1) スペクトル形状

図 3.17 (e) はかなり強い cw (定常光) 励起を行った時の Ge のラマンスペクトルである。これは光で作られた電子のインターバレー揺らぎ (IVF) によるものであることが、n 型 Ge における研究との比較その他からわかる[3.9]。定常励起では、生成された電子は Γ バレーからは即座に緩和し、ほとんどが L バレーに溜り込んでいると考えられる。ところが図 3.15 (b) に示すように、L バレーは 4 つあってエネルギー的に縮退しており、電子はフォノンや不純物の散乱により運動量をもって、これらの間を飛び移ることができる。ある電子の居る楕円体の方向が変われば、有効質量の異方性が変わり、その電子が担う分極率が変わり、従って揺らぎを生じるので、0cm⁻¹ を中心としたいわゆる準弾性光散乱をひき起こす。IVF によるラマン散乱については Ipatova[3.10]による

理論があり、そのスペクトルは

$$S(\omega) = N \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \right)^{-1} \frac{AB\omega}{\omega^2 + A^2} \quad (3.6)$$

と表される。ここで、 N は電子の密度、 T は電子温度、 A はダンピングによって決まるスペクトル幅である。図 3.16 を見れば分かるように、(e)のスペクトルは $T=325\text{K}$, $A=110\text{cm}^{-1}$ として非常によくフィッティングできる。強度から電子密度、スペクトルの幅からダンピング、ストークス側と反ストークス側の非対称の程度から電子温度が求められる。従ってこのラマン散乱はLバレーに居る電子の数や温度をモニターする手段となる。図 3.16 の (b) ~ (d) はポンプ・プローブ分光により時間分解したスペクトルである。フォノンピークが見えていないのは、上で説明した差引き処理の結果である。(もしホットフォノン効果があれば構造が残るはずである。) 遅延時間 $t_d=0\text{psec}$ からラマン信号は $t_d=0.4\text{psec}$ まで急速に減少し、その後増加に転じて、 $t_d=4\text{psec}$ でのス

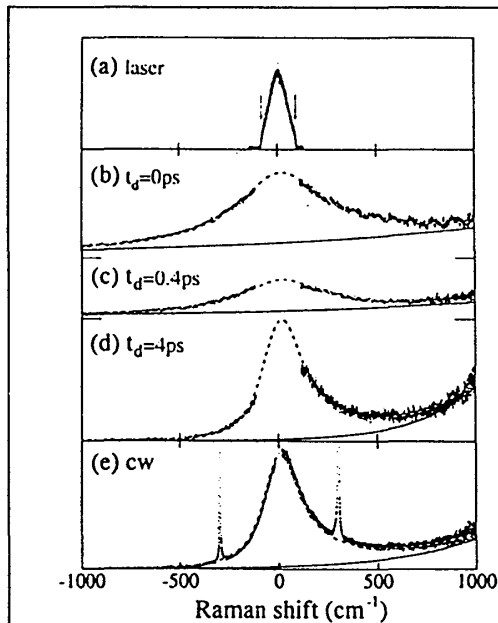


図 3.16 谷間揺らぎ (IVF) スペクトルの時間分解[3.9]

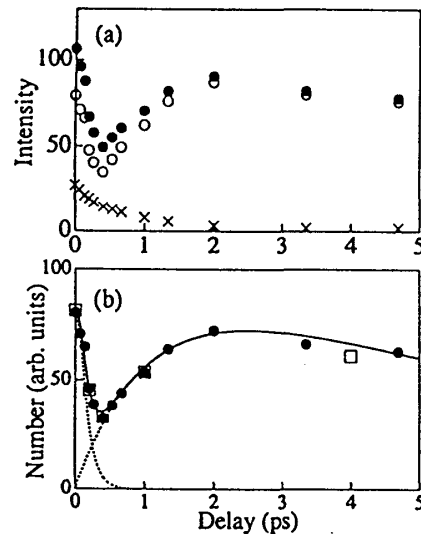


図 3.17 谷間揺らぎ (IVF) の時間変化[3.9]

ペクトル形状は、(e) 定常励起の場合と完全に一致する。 -115cm^{-1} において評価したラマン散乱光強度を、遅延時間 t_d の関数としてプロットしたのが図 3.17 (a) (●印) である。発光またはホールのラマン散乱と思われる、バックグラウンドの成分 (×印) を差し引いた正味のラマン強度が、(b) の丸印 (●) である。この変化を3つの時定数を使って指数関数でフィッティングすると、速い減衰として $120 \pm 50\text{fsec}$ 、立ち上がりとして $1.2 \pm 0.1\text{psec}$ 、遅い減衰の見かけの時定数として $8 \pm 2\text{psec}$ が得られる。(速い成分は Γ 谷における SPE の可能性があるが、今のところ答は出ていない。)

2) ダイナミクス

0.5psec あたりからの立ち上がりはLバレーに溜り込んで来る電子の分布数を反映している。つまり Γ バレーに上がった電子は、1.2psec の時定数でLバレーへと移って来ることが分かった。これは最も単純に考えれば Γ からLへのインターバレー散乱時間に対応するのではないかと考えられる。しかし、この時定数は GaAs の 100fsec (Shah ら[3.12]) に比べて十倍長い。また、Ge における他の報告 (時間分解吸収分光) による値 230fsec (Mak ら[3.13]) に比べても数倍、発光の時間分解による値 570fsec (Mak ら[3.14]) に比べても2倍ほど大きい。これらの測定と我々の測定との本質的な違いは、吸収、発光の測定はともに Γ バレーでの電子を見ているのに対し、ラマン散乱では移動した先であるLバレーを見ているという点である。例えばこの吸収の実験では、伝導帯のかなり上の方の分布を見ているため、電子の分布数はインターバレー散乱より速く減少している可能性もある。図 3.15 には示されていないが、Xバレーも実は近いエネルギーのところであり、 Γ バレーから消えた電子がLバレーに現れるまでに、こういうところを経由しているのかも知れない。

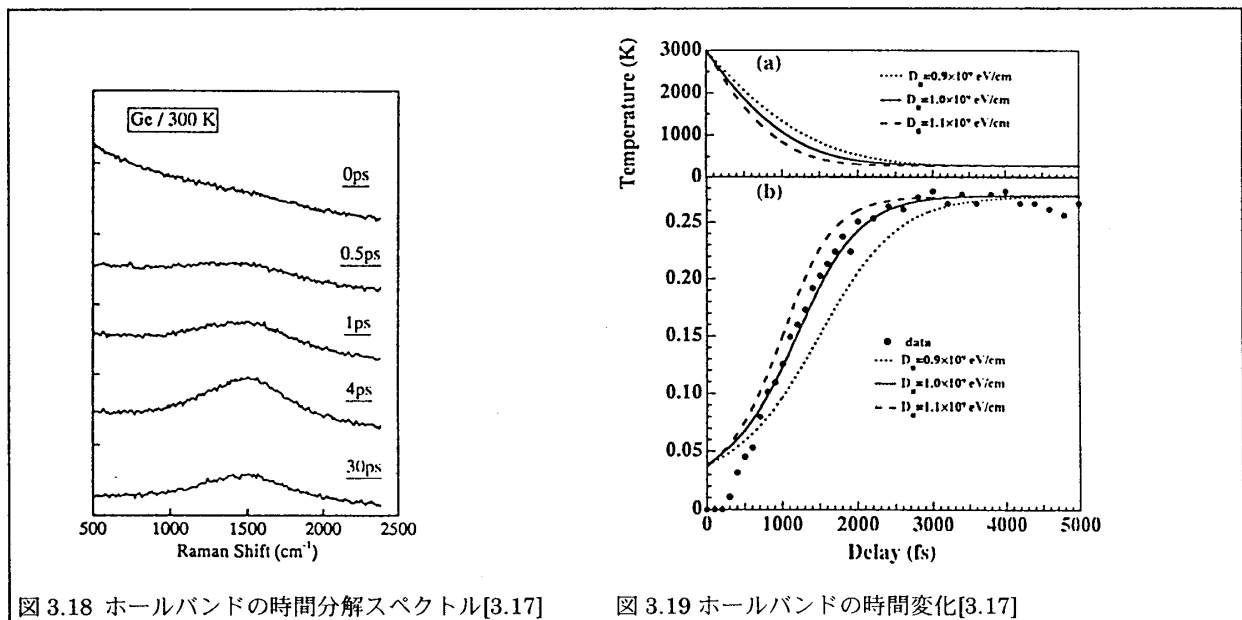


図 3.18 ホールバンドの時間分解スペクトル[3.17]

図 3.19 ホールバンドの時間変化[3.17]

3.4.3 価電子帯間共鳴ラマン散乱[3.15]

強い励起光で現れる 1500cm⁻¹ 辺りの幅の広いスペクトルは、図 3.15 (a) の波数ベクトル K_A における矢印で表したような共鳴ラマン散乱過程によるものである (価電子帯間 (インターバレー) 共鳴ラマン散乱 (以下 IVRS と略す))。即ち lh バンドに居る電子が光で伝導帯に励起され、そこから hh バンドに落ちる。正味の変化は hh バンドのホールが lh へ励起されることである。このラマン散乱の確率は、lh のホールと伝導帯の電子の分布が無視できる範囲では、hh バンドのホールの分布に比例する。従ってこのラマン強度を、hh バンド内のある特定波数におけるホール分布のモニターとして使うことができる。図 3.18 はこのバンドの時間分解スペクトルである。t_d=0psec で左側が上がっているのは電子の IVF の裾のためである。0.5, 1, 4psec と時間と共に 1500cm⁻¹ にある IVRS のピークが成長していくのがはっきりと見えている。この時間変化の様子は図 3.19 にまとめてある。

この立ち上がりの振舞いは次のようなホールの冷却過程で解釈できる。モデルでは次のような仮定をおく。

- 1) ホールは十分速くサーマライズ（熱平衡化）し，冷却過程の各瞬間でフェルミ分布に従う。
 - 2) 光学フォノンの放出で冷却する
 - 3) ホールの空間的密度は一定に保たれる。
- ホールの平均エネルギーは次のように与えられる。

$$\langle E(T_h(t)) \rangle = \frac{1}{p_0} \int_0^\infty E D(E) f(E) dE \quad (3.7)$$

ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数で，ホール系の温度 $T_h(t)$ と化学ポテンシャル $\mu_h(t)$ に依存している。 $D(E)$ は hh バンドと lh バンドを合わせた状態密度で， p_0 はホールの空間密度である。冷却過程は

$$\begin{aligned} & - \left\langle \frac{dE}{dt} (T_h) \right\rangle \\ &= \frac{\hbar\omega_0}{p_0} \int_{\hbar\omega_0}^\infty D(E) f(E) [1 - f(E - \hbar\omega_0)] W_c(E) dE \\ & \quad - \frac{\hbar\omega_0}{p_0} \int_0^\infty D(E) f(E) [1 - f(E + \hbar\omega_0)] W_a(E) dE \end{aligned} \quad (3.8)$$

で表される。ここで， $W_c(E)$ と $W_a(E)$ はホールがフォノン（角振動数 ω ）を放出または吸収する確率であり，それらは変形ポテンシャル D_0 に比例する。ホールの温度 T_h の時間発展は，この式を差分的に計算することにより得られる。ホール系の初期温度は，光励起でホールが生成されたときの平均エネルギー 3000K であり， $p_0 = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $\mu_h(0) = -0.78 \text{ eV}$ と求められる。図 3.19(b) に示すように， $D_0 = 1.0 \times 10^9 \text{ eV/cm}$ と仮定すると，実験結果がよく再現できる。図 3.19 の(a) は計算で求められた温度の時間変化である。ホール系の温度が高いときは，ホールがバンドの奥の方まで広がって分布しているために， K_A における分布数は小さくラマン散乱が弱い，温度が下がってバンド頂上（ Γ 点）へ向かって溜り込んで来ると，ホールの数が増えてラマン強度が増加する。温度が非常に低くなれば，ホールはバンド頂上の極く近傍に集まってしまうので， K_A においては再びホールがなくなってしまうはずであるが，室温付近ではここまでは行かず，ある程度のラマン強度が残る。上で求められた D_0 の値は文献の値 $0.9 \times 10^9 \text{ eV/cm}$ （Castato[3.16]）とよく一致している。

3.5 SPE による電子速度分布の観測

3.5.1 SPE (single particle excitation) の原理

スピン密度揺らぎによる散乱断面積は（[3.17] Light Scattering in Solids I p.184-190 参照）行列要素 γ の二乗に比例する。

$$\gamma_{\alpha\beta} = ie_1 \times e_2 \cdot \langle \alpha | \sigma | \beta \rangle B \quad (3.9)$$

e_1, e_2 は入射, 散乱光の電場ベクトル, α, β はスピン状態, σ はスピン密度揺らぎ演算子.
 B は共鳴項を含む係数.

運動量の保存より, 散乱光のエネルギーシフト $\hbar\omega$ は

$$\hbar\omega = \hbar\mathbf{q} \cdot \mathbf{V} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad (3.10)$$

m^* は電子の有効質量, $\mathbf{V}$ は電子の速度, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$. 行列要素の $\mathbf{k}$ 依存性を無視すれば, 散乱断面積は,

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \propto \left(\frac{1}{m^*}\right) \int d^3k n(\mathbf{k}) \delta\left(\omega - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar}\right) \quad (3.11)$$

与えられた ω におけるラマン強度は $\mathbf{q}$ の方向への運動量成分 V_q ($V_q = \mathbf{V} \cdot \mathbf{q} / |\mathbf{q}|$) をもった電子の密度に比例する. ただし, m^* に反比例するので, 特に non-parabolicity (NP) のおおきい InAs などでは, その影響を考慮する必要がある.

3.5.2 電子速度分布の測定例

実用的な応用例として K.T.Tsen et al. の報告[3.18]を取り上げる.

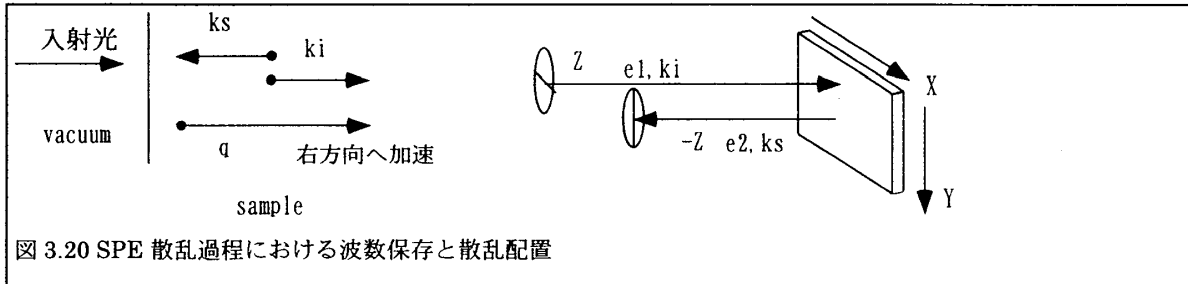


図 3.20 SPE 散乱過程における波数保存と散乱配置

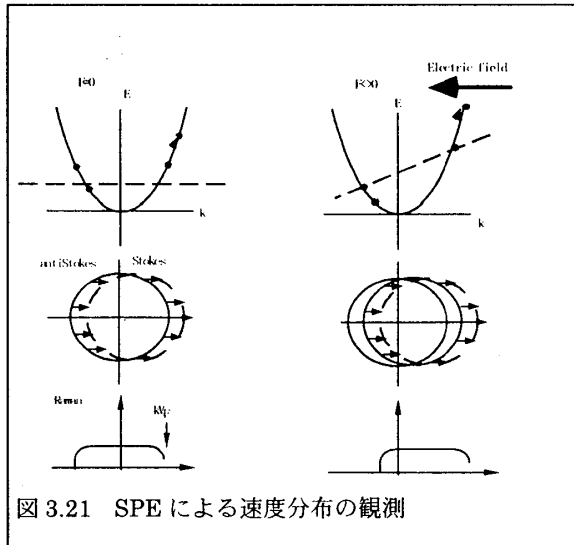


図 3.21 SPE による速度分布の観測

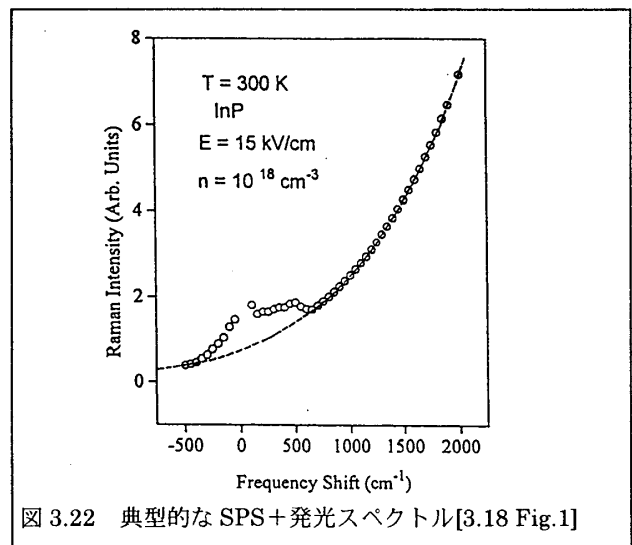


図 3.22 典型的な SPS+発光スペクトル[3.18 Fig.1]

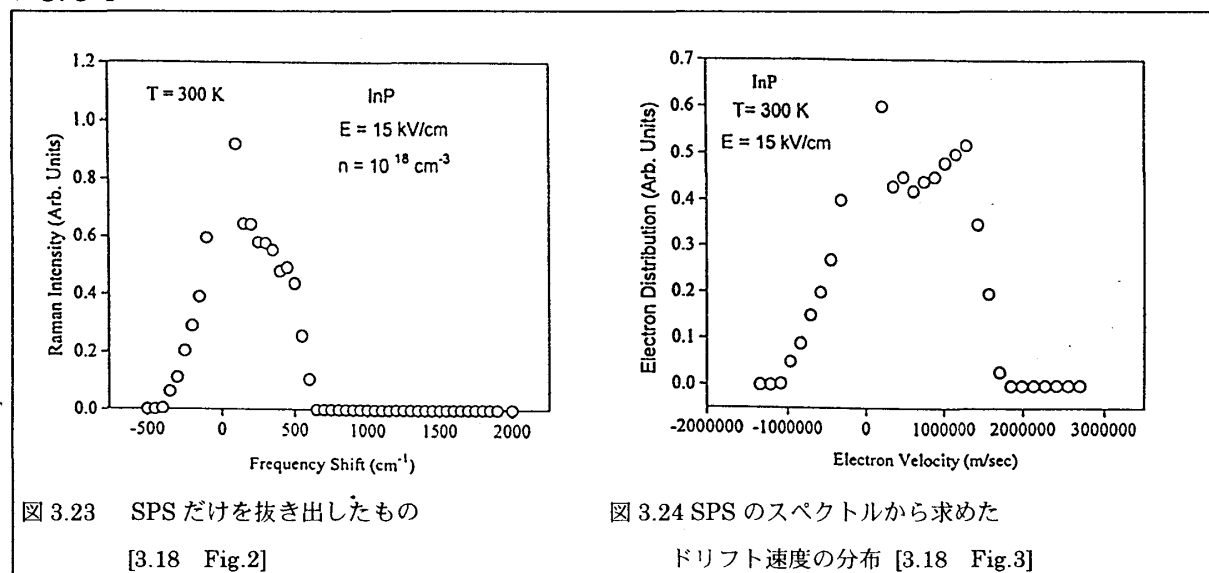
試料：InP の p-i-n 構造 (厚み：p=100Å, i=10000Å, n=1000Å)

メサ型 500 μm 窓つき.

励起光：エネルギー1.95eV, パルス幅 600fsec, 繰り返し 76MHz. DCM double jet

結果：

図 3.22 は 15KV/cm の電場のもとで観測された SPE のスペクトルである. 指数関数型のバックグラウンドは発光 (hot luminescence) であるので, これを差し引くと図 3.23 を得る. NP の補正をした上で, 電子の速度に対してプロットしたものが, 図 3.24 である. シングルパルスの実験なので, パルス期間中の平均を見ていると考えられる. 右側のシャープな落ちは, インターバレイ散乱によるもの.



第4章 時間分解発光分光

4.1 白金錯体自己束縛励起子

光励起された電子系の緩和を, このような時間軸測定で追跡することは, エネルギーの散逸やコヒーレンスの消失過程を解明する上で有効な方法である. 特に, 強い電子格子相互作用による並進対称性の破壊の結果現れる, 励起子の自己束縛状態の生成過程は, 1 次元系では格子振動の周期程度の時間スケールで起こる現象と考えられ, このような測定によって解明が進むと思われる一つの興味ある研究対象である.

波束運動の緩和については萱沼[4.1] による理論的な研究がある. アルカリハライド中の F 中心 (陰イオン欠陥に電子が捕まったもの) のような固体内での局在電子状態を想定し, 配位座標 (局所的な原子変位を表す座標) 空間における相互作用モードの変位座標軸上での波束の振動と緩和を論じた. 超短パルス光によって電子が励起された後たどるポテンシャル内での波束の振動を, もう一つのプローブパルスによる誘導放出によってモニターすれば, プローブパルスの光子エネルギーに応じて, 特徴のある振動構造が現れるだろうという具体的な実験の提案を行った.

超短パルスのレーザーの出現以来, 波束の運動を見たいという素朴な要求を実現するために, いろいろな実験上の努力がなされてきた. 気体では, NaI や I₂ 分子の振動を観測した例がある. 固体

では、時崎ら[4.2] が NaCl の 3 重項自己束縛励起子の過渡吸収において、1.1ps 周期の振動構造を観測している。また Nisoli ら[4.3] は、KBr の F 中心における過渡吸収に、周期が 0.31 と 0.29ps の 2 つの振動を含む複雑な波形を捉えた。これら 2 つの振動は、それぞれ基底状態と励起状態のポテンシャル曲線内での振動に対応しており、2 準位系の密度行列の時間発展に基づく理論で解釈できるとしている。振動の実時間観測という意味では、これらの仕事はある程度成功を納めているが、いずれもモニター波長依存性が測定されていないので、波束が各時刻に「どこに居るか」という直接的な情報は得られていない。

以下に述べる時間分解発光を用いた我々の研究は、ポテンシャル曲線のいろいろな点における波束の通過を観測できたという点が特徴である。

4.1.1. 上方変換による時間分解発光の実験

現在、発光の時間分解測定で最も高い分解能を達成できるのは上方変換法である。図 4.1 にその実験装置を示す[4.4]。我々は、Ti サファイア発振器からの光子エネルギー 1.6eV、時間幅 60fs のパルスをも 2 つのビームに分け、一方をポンプ光、他方に遅延をかけてゲート光として用いた。必要に応じてポンプ光は 2 倍高調波にもできる。試料からの発光は広いスペクトル幅を持っているので、発光の集光系にガラス製のレンズを用いると、群速度分散のために、ゲート用非線形結晶への到達時間に波長によって大幅な差を生じる。そこで、この装置では発光を 2 つの放物面鏡で非線形結晶上に集光し、ゲート光と混合して和周波を発生させ、分光器に導いて光電子増倍管で受け、光子計数測定している。非線形結晶上でのパルスのタイミングによって時間分解を行い、90 fs (2 倍波励起の実験では約 180 fs) の時間分解能が達成できている。

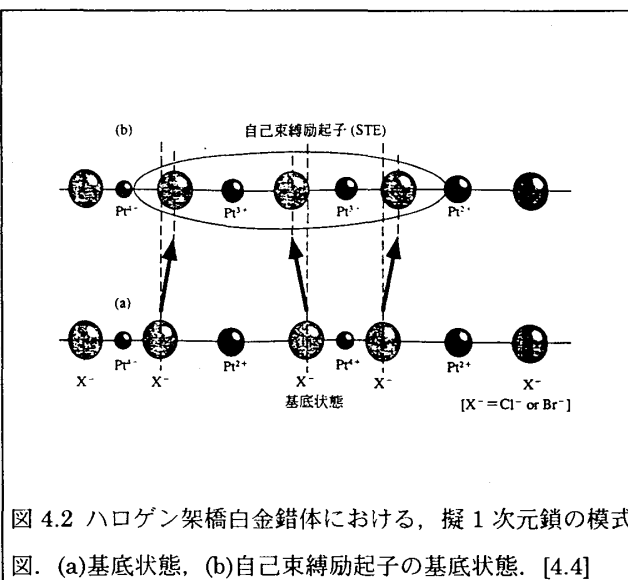
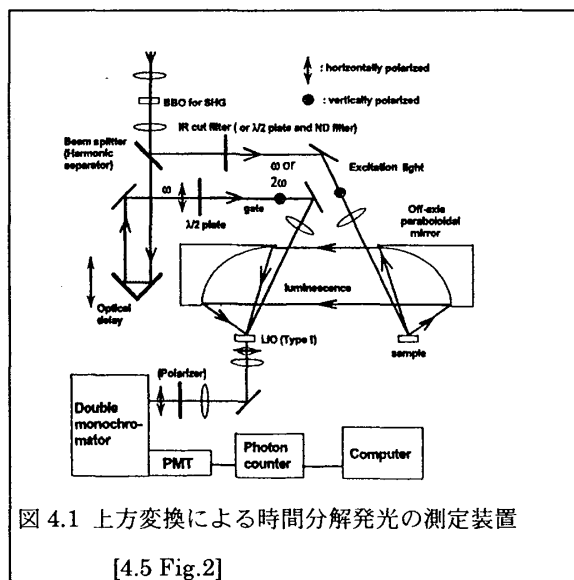


図 4.2 にハロゲン架橋白金錯体の構造 (基底状態) を模式的に示す。基本的に X^- ($X^- = Br^-$ or Cl^-) と Pt の 1 次元鎖からなり、Pt は 2 価と 4 価が交互に並んでいて、“電荷密度波 (CDW)” が固定化した形になっている。この 1 次元鎖はエチレンジアミンと過塩素酸イオンが作る骨組みで支えられており、隣の鎖とはかなり絶縁されているので、擬 1 次元系と考えることができる。光励起によってこの鎖上に電荷移動 (CT) 型励起子を作ると、励起直後は運動量 k で記述される状態にあ

るが、まもなく波動関数が空間的に収縮すると同時に 1 次元格子を歪ませて、図 4.2(b)のように $\text{Pt}^{3+}-\text{X}-\text{Pt}^{3+}$ の並びを作り、自己束縛すると考えられている。その発光スペクトルを図 4.3 に示す。1.2eV 付近にピークを持つ STE 特有の釣り鐘型のスペクトルが見られる。これは図 4.4 に示すような配位座標モデル[4.4]において、励起状態 (STE) と基底状態のポテンシャル極小点が Q 軸上でずれていることによる。1 次元系では左端の自由励起子 (FE) の状態と STE 状態の間にポテンシャル障壁がなく、その緩和は非常に速いと考えられている。

4.1.2 STE 発光の時間分解

発光による測定の本所は、図 4.4(a)を見て分かる通り、発光エネルギーとポテンシャル曲線上での位置が 1 対 1 に対応していて、発光の強度から配位座標上の状態の分布が、直接に観測できる点である。Pt-Cl 系において CT ギャップより高いエネルギーの 3.2eV (2 倍高調波) で励起し、いろいろなエネルギー位置での立ち上がり付近を測定した結果が、図 4.5 に示してある[4.6]。この図のポテンシャル曲線で左側に対応する 1.8 から 2.1eV の発光は、比較的速く立ち上がってすぐに減衰するのに対して、平衡位置付近の 1.2 から 1.3eV では、ゆっくり立ち上がる。さらに右側では再び立ち上がりが速くなっている。これは、初期には STE の振動準位が高いエネルギーまで励起されており、状態はポテンシャルの上の方まで広がっていて、2.1eV 辺りまで発光スペクトルが延びているが、しだいに冷えてくると、系がポテンシャル極小点に居る確率が上がって来るので、1.2eV

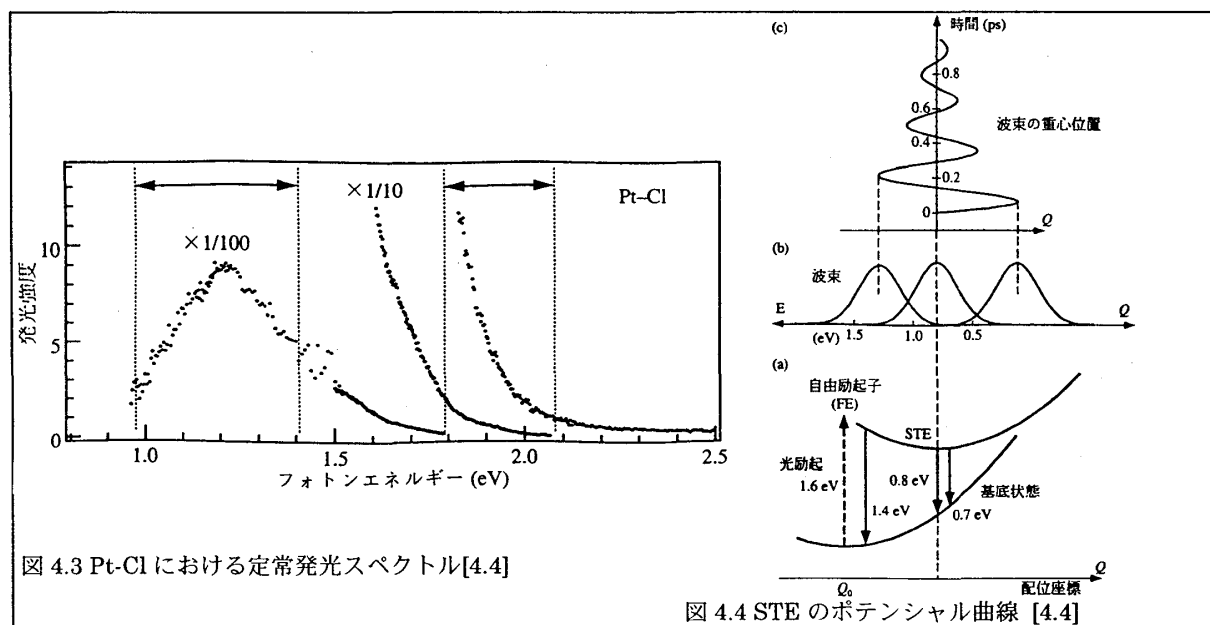


図 4.3 Pt-Cl における定常発光スペクトル[4.4]

図 4.4 STE のポテンシャル曲線 [4.4]

付近の発光が増えて来るものと解釈できる。つまり、1.2eV での立ち上がりは冷却の時定数を表している。STE の集団に対して、ポテンシャル内の振動準位が仮にボルツマン分布に従っているとしてエネルギー E 時刻 t における発光強度を表すと、

$$I(t, E) = I_0 T(t)^{-1/2} \exp\{-(E - E_0)^2 / wT(t)\} \quad (4.1)$$

さらに温度は初期温度 $T_0 + T_1$ から指数関数的に室温 T_0 まで冷却すると仮定する。

$$T(t) = T_0 + T_1 \exp[-t / \tau] \quad (4.2)$$

初期温度を 7000K とした計算結果が、実線で表されている。冷却の時定数は $\tau = 0.21 \text{ ps}$ である。

上記の実験の特徴をよく再現している。自由励起子の局在化自体は、2.1eV あるいは 0.95eV の速い立ち上がり（装置の応答時間で制限されている）より短い時間（即ち 180fs 以下）で起こっていると思われる。

4.1.3. 波束振動の観測

上のモデルでは、百数十 fs のうちにボルツマン分布が成立することを仮定しているが、STE 生成の非常に初期の段階では、実際の分布は熱分布からはかけ離れているであろう。むしろ断熱ポテンシャル曲線上での波束の運動として捉える方が適当かも知れない。しかし残念ながら、我々の時間分解能は、Pt-Cl 系におけるこの局在振動を、時間軸で観測するには不足であった。これに対し、Pt-Br 系の試料は、Br が Cl より重いために、固有振動数が小さいと考えられること、CT（電荷移動）ギャップのエネルギーが約 1.6eV と小さく、1.6eV の基本波でちょうど励起子吸収端を励起できるため、時間分解能が 90fs まで改善できるという利点がある。そこで、Pt-Br 系の試料について同様の測定を行った。すると予想どおり、図 4.6 に示すような非常に明瞭な振動構造が、発光強度の時間変化として見られた[4.7]。この試料では発光ピークが 0.8eV にあるので（実は室温での発光スペクトルは報告されていない）、Pt-Cl 系に比べて全体に低エネルギーにシフトしているが、振動成分をならして眺めれば、図 4.5 の Pt-Cl 系と非常に似た振舞いをしていることがわかる。振動の周期は約 300fs で、Br-Pt-Br の対称伸縮モードの周期より少し長い。Pt-Cl 系における局在モードの計算でも、このような傾向が得られており、我々はこれを STE における局在振動と同定した。ここで特に注目すべき点は、1.3eV あたりから 0.9eV まではっきり見えている振動が、発光ピークの 0.8eV で一旦非常にかすかになり、極小点の右側に相当する 0.7eV で再びはっきりしてくること

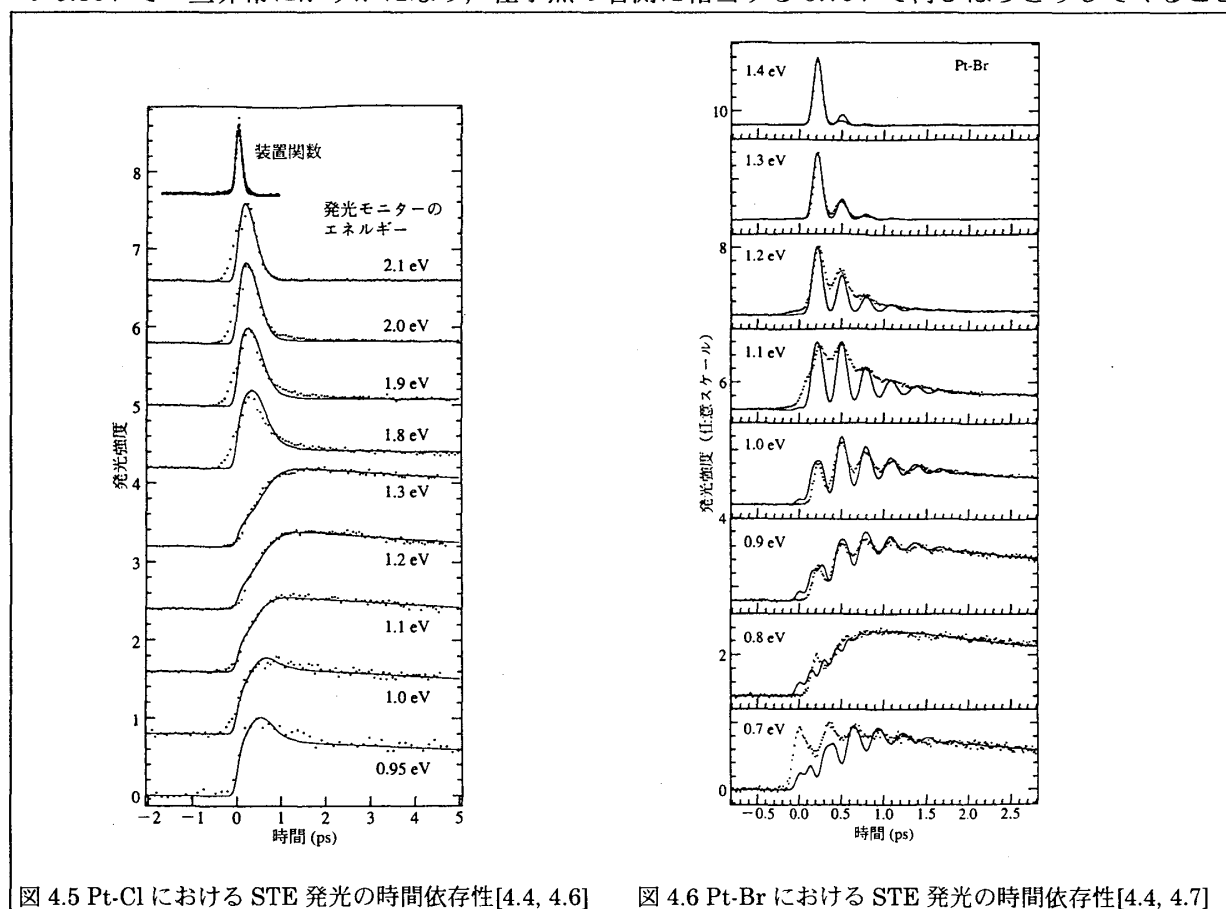


図 4.5 Pt-Cl における STE 発光の時間依存性[4.4, 4.6]

図 4.6 Pt-Br における STE 発光の時間依存性[4.4, 4.7]

である。

この振舞いを解釈するために、簡単なモデル計算との比較を行う。簡単のために基底状態と励起状態の曲率は等しいとする。発光ピークエネルギーを E_p 、電子格子結合の定数を α とすると変位 Q で断熱的に起こる遷移による発光のエネルギーは

$$E = E_p - \alpha Q$$

次のようなガウス型の波束を仮定する。

$$|\psi(t, Q)|^2 = A \exp \left[- \left\{ \frac{Q_c(t) - Q}{W} \right\}^2 \right] \exp \left(- \frac{t}{\tau_{STE}} \right) \quad (4.3)$$

さらにその重心 Q_c は減衰単振動を行うとする。

$$Q_c(t) = Q_A \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{T_{OS}} t + \theta \right) \quad (4.4)$$

発光強度の時間変化は波束の振幅に比例するので、

$$I(t, E) = I_0 |\psi(t, -\{E - E_p\} / \alpha)|^2 \quad (4.5)$$

となる。

この図では、横軸をエネルギーでとってあるが、これを「位置」と読み替えてもよい。図 4.2(b)に示すとおり、STE 状態は少なくとも数個の原子位置の変位を伴っていて、自由励起子状態から最終位置に落ち着く経路は極めて複雑であろうと予想される。このモデルでは、系は STE のポテンシャル曲線のある位置にある初速度で打ち込まれ、そこから減衰振動を始めると仮定する。いくつかの試みの結果、波束の重心が、STE ポテンシャルの極小付近から図 4.4(c)のような周期 290fs、振動の寿命 430fs の減衰振動を行うと考えると、実験をよく再現できることが分かった。仮定した波束の幅は、図 4.4(b)に示すとおりである。計算した時間依存性は、図 4.6 に実線で示してある。このモデルによって、実験で見られたいくつかの重要な特徴がうまく説明できる。

以下、図 4.4(b)(c)を参照しながら説明する。まず、①1.4eV 付近では、1 回目の波が来た時に強く発光するが、2 回目の波はすでにこの高さまで届かないので、2 回目以降のピークは弱くなる。②1.1~1.2eV あたりでは、2 回目の波のちょうど折り返し点と一致するので、波束のとどまる時間が長く、2 回目のピークが強く出る。そして、③ 極小点付近 (0.8eV) で構造が不鮮明になるのは、波束が往復運動しているとき、極小点では波束が行きと帰りの 2 回が同じ重みで現れるため、発光強度変調の周期が 1/2 になり、この時間分解能で見たときには、ならされて滑らかになるからであると理解される。低エネルギー側 (0.7eV) では、状況は高エネルギー側と同様になり、再び振動が復活する (もちろん位相は π だけずれているはずである)。モデルの単純さを考慮すれば、驚くべきよい一致と言ってよいのではなかろうか。これは定性的には、萱沼の文献[4.1]の図 3 で予言されているとおりの結果である。

振動振幅が減少していくのを「冷却」と解釈すれば、図 4.5 の解析に用いた冷却モデルと図 4.6 の波束振動モデルで、振動成分を除いて結果が似ていることは理解できる。しかしもちろん後者の方が正しい描像である。「波束の振動」は質点の整然とした運動、言い換えればいくつかの振動準位がコヒーレントに励起されている状態に対応しており、「温度」という概念で捉えることはできない。

4.2 InAs におけるホットエレクトロンの観測[4.8]

上方変換による発光分光のもう一つの例として半導体のホットエレクトロンの研究を紹介する。半導体をバンド間励起したときの、時刻 t 、光子エネルギー ω における発光強度は次のように与えられる。

$$L(\omega, t) \propto J(\omega) f_c(k_\omega, t) f_h(k_\omega, t) \quad (4.6)$$

$$f_c(k_\omega, t) = f_c[k_\omega, T_c(t), \mu_c \{T_c(t), \varepsilon_{F,c}(t)\}] \quad (4.7)$$

$J(\omega)$: joint density of states

k_ω : 伝導帯と価電子帯とのエネルギー差が発光エネルギーに一致するところの波数, c は h (ホール) または e (電子), $T_c(t)$: 温度, μ_c : 化学ポテンシャル, $\varepsilon_{F,c}$: (0K における) フェルミエネルギー。

閃亜鉛鉱型の III-V 族半導体 InAs (バンドギャップ 0.35eV) を Ti サファイアレーザーの 1.6eV の光で励起したときの、可能な遷移は、 $hh \rightarrow c$, $lh \rightarrow c$, $so \rightarrow c$ の 3 種類がある (図 4.7 参照)。過渡吸収分光[4.9]ではこれらの吸収の飽和を観測することになるが、一般に 3 つの遷移が重なり合って解釈が困難である。発光の場合はたいてい hl と so におけるホールの寿命は hh におけるそれに比べて非常に短いので、発光には $c \rightarrow hh$ のみが強調されるのでホットな電子の分布がより直接的に捕らえられる。図 4.8 に実験で得られた各波長における発光強度の時間発展を示す。励起に用いた光子のエネルギー 1.6eV より遥かに高い 2.15eV の発光 (anti-Stokes) まで見えているのは電子-電子衝突に伴うエネルギーの交換により高いエネルギーの電子 (運動エネルギー $1\text{eV} \times 2$ まで可能) が生成されるためである。

まず 500fsec 以上の遅い成分について以下の仮定のもとに解析する。

(i) 電子は準平衡状態にある (Fermi 分布が確立して「温度」が定義できる)

(ii) 電子温度は室温に向かって指数関数的に

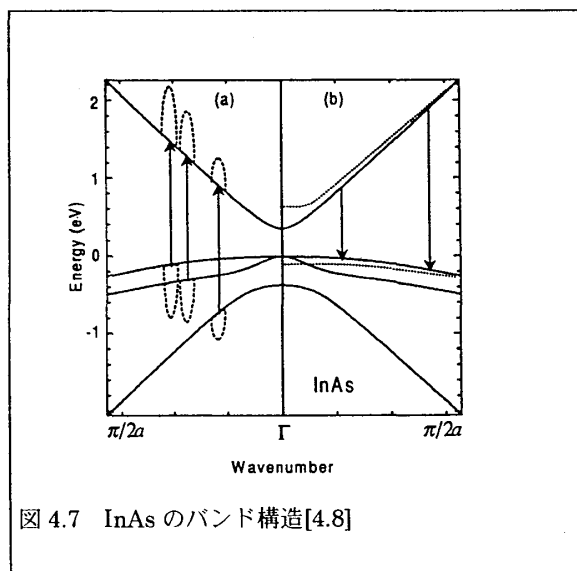


図 4.7 InAs のバンド構造[4.8]

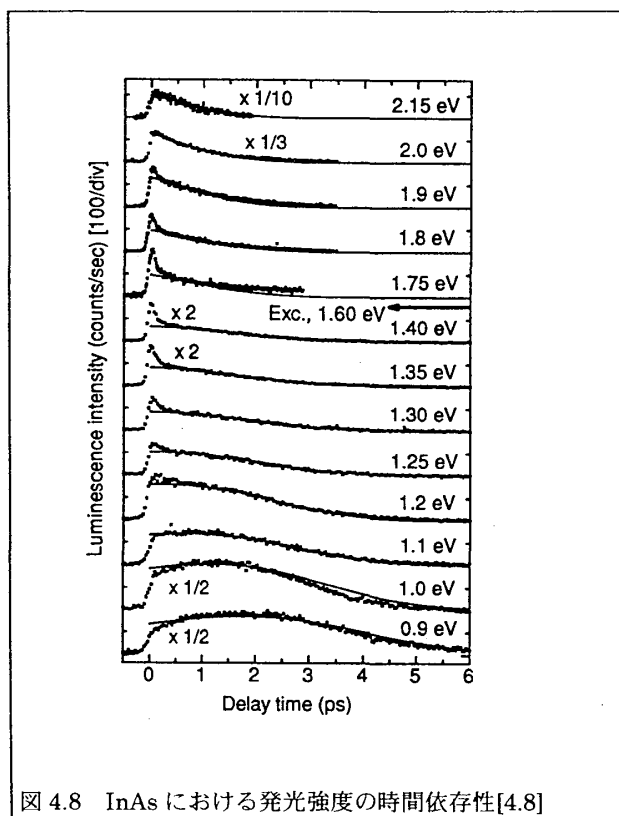


図 4.8 InAs における発光強度の時間依存性[4.8]

緩和する

(iii) ホールは既に冷却が終了し、一定温度である。

(iv) 表面近くのキャリア密度は空間拡散により減衰していく

上の式は電子温度、電子密度、ホール密度の関数となる。

$$L(\omega, t) \propto f_e[k_\omega, T_e(t), \mu_e\{T_e(t), \varepsilon_{F,e}(t)\}] \cdot f_h[k_\omega, T_{RT}, \mu_{hh}\{T_{RT}, \varepsilon_{F,hh}(t)\}] \quad (4.8)$$

ambipolar 拡散係数（ホールと電子が分離せずに拡散して行く）として $15.6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ を使用，電子の初期温度 6000 K (0.5 eV)，冷却時定数 2.3 psec を仮定して時間発展を計算すると図 4.8 の実線が得られる。これらは最初の「速い成分」を除けば実験結果をよく再現している。

次に励起フォトンエネルギーの近傍のみで強く出ている「速い成分」について考察する。この成分は励起パルスより明らかに長い寿命を持っているので，ラマン散乱ではない。上述の電子の冷却より速い現象として予想されるのは，

- (a) ホールの熱化
- (b) 電子の熱化
- (c) ホールの冷却

などが考えられるが，状況証拠から(b)の過程が有力で，見えている信号はバンド内に局在した非平衡電子からのホットルミネッセンスであると考えられる。図 4.8 から推定した非平衡電子の分布は図 4.9 (○印) のようになる。

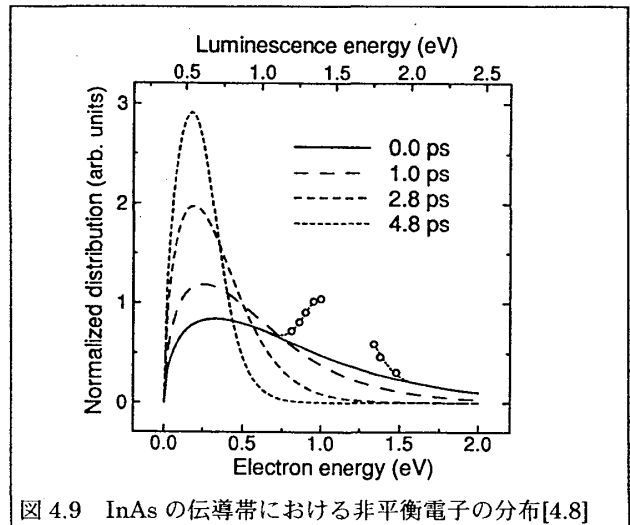


図 4.9 InAs の伝導帯における非平衡電子の分布[4.8]

第5章 インパルス励起分光

固有振動の周期より十分に短い光パルスによって何らかの振動を励起して時間的応答を観測する分光法，time domain spectroscopy の一つである。

5.1 TSRS モデル

TSRS=Transient stimulated Raman Scattering について，Merlin[5.1]に従って解説する。

(1) ポンプ光の効果

フォノン場 Q による屈折率 n の変化は

$$\delta n(r, t) = 2\pi\delta\chi / n \approx 2\pi[\partial\chi / \partial Q]Q(r, t) / n \quad (5.1)$$

系の電磁的エネルギーの変化は

$$\delta U = \frac{1}{2} \delta\chi |E_0(r, t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\chi}{\partial Q} \right) Q(r, t) |E_0(r, t)|^2 \quad (5.2)$$

χ : 電気感受率， Q : フォノンの座標， E_0 : ポンプ光の電場

右辺の Q の係数は driving force F を与えるので，運動方程式は，

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \Omega^2 Q = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right) |E_0(r, t)|^2 = F(r, t) \quad (5.3)$$

感受率をテンソル表現に置き換えると

$$F = \sum_{uv} (\chi_{uv}^R E_u E_v) / 2 \quad (5.4)$$

$\chi_{uv}^R = \partial \chi_{uv} / \partial Q$: 非線形ラマン感受率.

駆動力と光散乱は同じ係数に支配されていることに注目.

透明な媒質 (実励起を伴わない場合) に, 分散と散逸 (Γ) を含めて上の式を一般化すると

$$\ddot{Q}(r, t) + \Gamma \dot{Q}(r, t) + \frac{1}{8\pi^3} \int \Omega_q^2 e^{-iq(r-r')} Q(r', t) d^3 r' d^3 q = \frac{1}{2} \left(\sum_{kl} \frac{\partial \chi_{kl}}{\partial Q} E_k E_l^+ \right) \quad (5.5)$$

入射光の角振動数を ω_0 とし, 幅 τ_0 のガウス型パルスを仮定すると, その解は

$$Q(u) \approx \frac{\pi^{1/2} \tau}{4\Omega} |E_0| e^{-\Omega^2 \tau_0^2 / 4} \left(\sum_{kl} \frac{\partial \chi_{kl}}{\partial Q} \cos(\alpha_k) \cos(\alpha_l) \right) e^{-\Gamma u / 2} \sin(\Omega u) \quad (5.6)$$

$u = t - z n / c$, z : 光の伝播方向の座標, $\cos(\alpha_k)$: 電場の方向余弦.

変位 Q は原点 $z=0$ で $\sin$ 型の変化.

(2) プローブ光の効果

プローブ光の電場 $e_k(r, t)$ に対するフォノンの影響は次の式で見るように右辺第 2 項の分極率の揺らぎをとおして入ってくる.

$$\nabla^2 e_k = \frac{1}{c^2} \times \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(n^2 e_k + 4\pi \sum_{kl} \frac{\partial \chi_{kl}}{\partial Q} Q(r, t) e_l \right) \quad (5.7)$$

で与えられる. 適当な境界条件を満たす解は,

$$e_k = \cos(\beta_k) e_0(u - \delta) - z \frac{2\pi}{cn} \left(\sum_l \frac{\partial \chi_{kl}}{\partial Q} \cos(\beta_l) \right) \frac{\partial}{\partial u} [Q(u) e_0(u - \delta)] \quad (5.8)$$

第 1 項は元のプローブビーム, $\delta > 0$ はポンプとプローブの時間差. フォノンに誘起されたプローブパルス強度の変化は,

$$\sum_k \int |e_k|^2 du / \int |e_0|^2 du \approx 1 - \frac{l\sigma}{c} e^{-\Gamma \delta / 2} \cos(\Omega \delta) \quad (5.9)$$

$\tau_0 \ll u$, $\Gamma \ll \Omega$, σ : 非線形ラマン感受率を含む係数.

5.2 DECP モデル

以下, Zeiger et al.[5.2] に従って現象論的な理論 DECP= Displacive excitation of coherent phonons. モデルについて述べる. 角振動数 ω のパルスが時刻 $t=0$ に入射するとする. その瞬間に光励起により作られたキャリアー, あるいは電子温度の上昇に伴って原子位置 (あるいはある振動モードの変位) $Q_0(t)$ が励起前の平衡位置 $Q_0(0)$ からずれ, 振動が始まる. それに伴って表面の反射率 $R(t)$ も変化するであろう. 試料表面近くでのキャリアー密度 $n(t)$ の時間変化は

$$\dot{n}(t) = \rho P(t) - \beta n(t) \quad (5.10)$$

と与えられる.

$P(t)$ はパルス波形, 第1項はキャリアーの生成, 第2項はキャリアーの基底状態への復帰を表す.
指数関数型の減衰を考えて積分すると

$$n(t) = \rho \varepsilon_{\text{pump}} \int_0^t g(t-\tau) e^{-\beta\tau} d\tau \quad (5.11)$$

ここで, $g(t-\tau) = P(t-\tau) / \varepsilon_{\text{pump}}$ は規格化されたパルス波形.

原子の平衡位置 $Q_0(t)$ は $n(t)$ に比例すると仮定.

$$Q_0(t) = \kappa n(t) \quad (5.12)$$

変位 $Q(t)$ の時間発展は damped oscillator で記述される.

$$\ddot{Q}(t) = -\omega_0^2 [Q(t) - Q_0(t)] - 2\gamma \dot{Q}(t) \quad (5.13)$$

ここで, ω_0 はこのモードの振動数で一定と考える (プラスモンと結合しているときなど実はこれは成り立たない).

$$Q(t) = \frac{\omega_0^2 \kappa \rho \varepsilon_{\text{pump}}}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \int_0^t g(t-\tau) \left[e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left(\cos(\Omega\tau) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega\tau) \right) \right] d\tau \quad (5.14)$$

$$\Omega \equiv \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$$

$$\beta' = \beta - \gamma$$

反射率 $R(t)$ の変化は, 次のようにキャリアー密度 $n(t)$ の変化から直接来るもの, 格子 (原子) 変位 $Q(t)$ および電子温度の変化 $\Delta T_e(t)$ から来るものの和で表わされるであろう.

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial n} \right) n(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial T_e} \right) \Delta T_e(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial Q} \right) Q(t) \right]$$

垂直入射における反射率は複素屈折率 $n_1 + i n_2$ を使って,

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (5.15)$$

と与えられ, さらに, 誘電率は

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) = (n_1 + i n_2)^2$$

である. パルス幅が振動周期に比べて十分に短い時には

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = A e^{-\beta t} + B \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta)} \left[e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \left(\cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega t) \right) \right] \quad (5.16)$$

ここで第1項, 第2項はそれぞれキャリアー密度と格子変位からの寄与を表し, 係数は

$$A = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} \right) \right] \rho \varepsilon_{\text{pump}} \quad (5.17)$$

$$B = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_1} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial Q} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \varepsilon_2} \right) \left(\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial Q} \right) \right] \kappa \rho \varepsilon_{\text{pump}} \quad (5.18)$$

与えられる. A, B の符号および大きさ, その励起波長依存性も非常に興味深い. 特に, B は $\partial \varepsilon_1 / \partial Q$ および $\partial \varepsilon_2 / \partial Q$ に依存し, その符号も実験に反映される. 同じパラメータはラマン散乱の強度にも現れるが, その場合は絶対値の2乗しかわからない.

5.3 コヒーレント・フォノンの観測例

これまでに半導体、半金属、酸化物超伝導体など各種の不透明体でコヒーレントフォノンが観測されている。中でも Bi, Sb などの半金属では大きな信号が得られている。図 5.1 は反射プローブによる振動の測定例である。周期約 300fs は A_{1g} モードのフォノンの周波数に対応する。図 5.2 は ϵ -GaSe における透過型の測定例である。測定に用いている光の長波長側と短波長側で位相が 180° ずれており、分光せずにとったものは振幅が小さく、両者と位相が 90° ずれている。

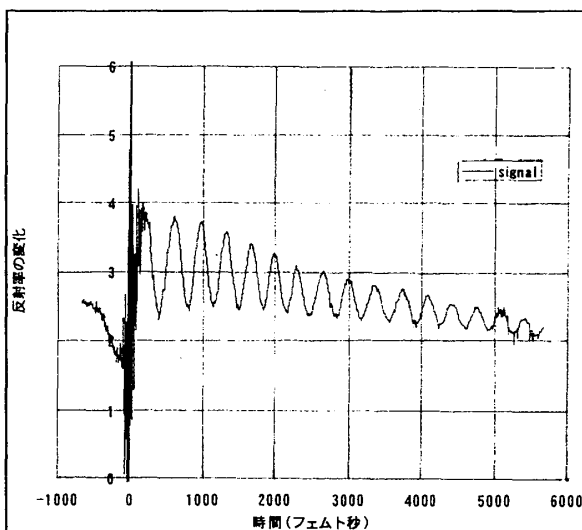


図 5.1 Bi におけるコヒーレントフォノン

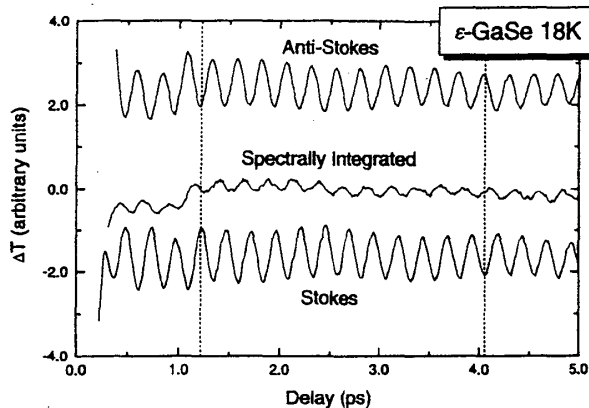


図 5.2 GaSe におけるコヒーレントフォノン信号の観測波長依存性[5.1]

5.4 プラズモン・フォノン結合モードの観測

光励起キャリアの引き起こす過渡的な現象として、プラズモン・LO フォノン結合モード（以下 PLCM と略す。付録 A 参照）の生成がある。不透明な半導体を光励起したときには表面近くのみキャリアが作られ、それは短時間のうちに内部に拡散していくが、PLCM により瞬間的なキ

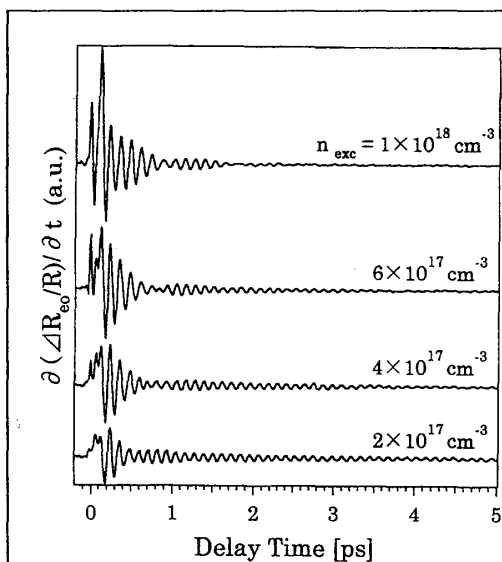


図 5.3 コヒーレント PLCM の信号[5.3]

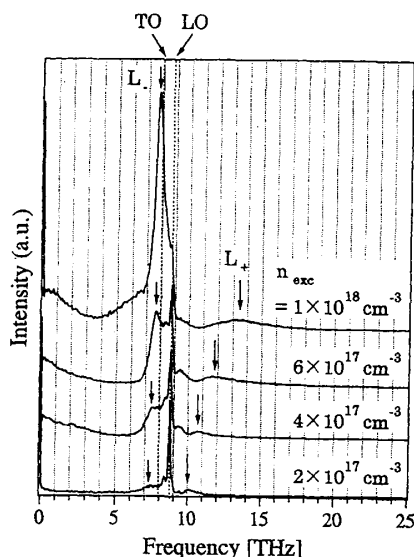


図 5.4 左の信号をフーリエ変換したもの[5.3].

キャリア濃度がわかるので、そのダイナミックスを調べる手段として利用できる。図 5.3 は反射型の electro-optic サンプリグ法で測定した n-GaAs のコヒーレント PLCM の信号である。それをフーリエ変換して求めたスペクトルが図 5.4 に示してある。励起密度をあげると、元の LO フォノンに比べて PLCM (TO の位置にある) が強くなっていくのがわかる。

付録 A プラズモン・フォノン結合モードによるラマン散乱

A.1 プラズモン

まず独立な自由電子を考える (復元力なし)。

運動方程式：

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE \quad (\text{A.1})$$

外からの電場： $E = E_0 e^{-i\omega t}$ の形を仮定。

x ：電子の変位， n ：単位体積当たりの電子数。

$$-\omega^2 m x = -eE \rightarrow x = (e / \omega^2 m) E \quad (\text{完全に逆位相})$$

$$\text{分極： } P = -n e x = (n e^2 / m \omega^2) E \quad (\text{A.2})$$

$$\text{誘電率： } \epsilon(\omega) = \frac{D}{E} = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m \quad (\text{プラズマ振動数}) \quad (\text{A.4})$$

縦波の場合、

$$E = -4\pi P \quad (\text{A.5})$$

の反電場が生じ、復元力として働く。すなわち $\epsilon = 0$ のとき、外場がなくても上の関係は自動的に満たされる。($\epsilon = 0$ となる ω が固有振動数=プラズマ振動数)

A.2 プラズモンによる光散乱

誘電率の揺らぎを求める。プラズマ振動数が光の周波数に比べて十分に小さければ、光に対する電子の応答は「自由電子」のそれで近似することができる。「自由電子」の誘電率は上に与えられている。ゆらぎは、

$$\delta \epsilon = \frac{4\pi e^2}{\omega_L^2} \left(\frac{\vec{1}}{m} \right) \delta n \quad (\text{電子密度の揺らぎに比例}) \quad (\text{A.6})$$

ω_L ：入射光の角振動数

$$\frac{1}{m^*} \text{ は (逆有効質量) テンソル: } \begin{bmatrix} 1/m_e^* & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_l^* & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_l^* \end{bmatrix}$$

$\delta n(\mathbf{r})$ の空間的フーリエ変換を $\delta n(\mathbf{q}, t)$ とする。

光散乱スペクトルは、 I_E から重要でない定数を落として、

$$\begin{aligned}
 I_E(\omega, q) &\propto \omega_L^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \left(\frac{4\pi e^2}{\omega_L^2} \right)^2 \left(n_f \left(\frac{\vec{1}}{m^*} \right) n_i \right)^2 \langle \delta n(q, 0), \delta n(q, \tau) \rangle \\
 &= (4\pi e^2)^2 \left(n_f \left(\frac{\vec{1}}{m^*} \right) n_i \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \langle \delta n(q, 0), \delta n(q, \tau) \rangle
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

イ □ ハ

(イ) ω^4 が消えている事に注意.

(□) 偏光選択則 (ラマンテンソルに相当)

(ハ) 密度揺らぎの相関

スペクトルは $\delta n(q, t)$ のパワースペクトルである. q が小さい時, 分散はなく $\omega = \omega_p$ に固有振動のピークを持つ.

A.3 プラズモンと LO フォノンの結合

LO フォノンの振動数は, 反電場の復元力の分だけ TO より高くなっている. 上で使ったプラズマ振動の式をイオンの場合に適用 ($e \rightarrow q, m \rightarrow M, n \rightarrow N$) して反電場の効果を取り入れ,

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + 4\pi N q^2 / M$$

ここで電荷 q はイオンの電荷, M はイオンの換算質量. さて, 同じく縦波であるプラズモンが in-phase で結合すれば, 復元力が増加し (ω_+), out-of-phase で結合すれば減る (ω_-).

(3)式に誘電率への格子からの寄与

$$\epsilon_{\infty} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

を加えて $\epsilon = 0$ を解き直すと,

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \sqrt{(\omega_p^2 - \omega_{LO}^2)^2 + 4\omega_p^2(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)} \right\} \tag{A.8}$$

$\omega_p \gg \omega_{LO}$ のときは,

$$\omega_{\pm}^2 = \omega_p^2 + \omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 \quad \text{or} \quad \omega_{TO}^2$$

となる. キャリアー密度 n が大きいほど ω_p は大きくなる ($\omega_p \propto n^{1/2}$). (8)式よりプラズモンピークの濃度依存性は $n^{1/2}$ の関数として図のようになる. スクリーンされた LO の振動数は TO と同じになるが, もちろん縦波が横波に変化してしまう訳ではない. 表面に空乏層があると LO のピークも同時に見られる.

参考文献

第1章

- [1.1] 実験技術の参考書として 矢島達夫編「超高速光技術」(丸善 1990)

第2章

- [2.1] ラマン散乱および光物性一般の参考書として: 工藤恵栄著「光物性基礎」(オーム社, 1996).
ラマン散乱について: ed. M. Cardona and G. Guentherodt: "Light Scattering in Solids - Topics in Applied Physics" I. 1975, II. 1982, III. 1982, IV. 1984, V. 1989 (Springer-Verlag). 半導体の光物性について: P. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors" (2nd ed. Springer-Verlag 1999) [日本語版: 「半導体の基礎」(シュプリンガー東京, 1999)]
- [2.2] 非線形ラマン散乱について: Levenson and Kano "Nonlinear Laser Spectroscopy" (Academic Press, 1987) [日本語版: 「非線形レーザー分光学」(オーム社, 1988)]

第3章

- [3.1] C.W. Bron, J. Kuhl and K. Rhee, Phys. Rev. B **34** (1986) 6961)
- [3.2] J. A. Kash, J. C. Tsang and J. M. Hvam, Phys. Rev. Lett. **54**, 2151 (1985).
- [3.3] D. Kim and P. M. Yu, Phys. Rev. **B43**, 4158 (1991): D. Kim, J. M. Jacob, J. F. Zhou, J. J. Song, H. Hou, C. W. Tu and H. Morcroc, Phys. Rev. **B45**, 13973 (1992): J. -Y. Bigot, M. T. Portella, R. W. Schoenlein, J. E. Cunningham and C. V. Shank, Phys. Rev. Lett. **65**, 3429 (1990).
- [3.4] J. F. Young, K. Wan and H. M. van Driel, Solid State Electron. **31**, 455 (1988): A. O. Othonos, H. M. van Driel, J. F. Young and P. J. Kelly, Phys. Rev. **B43**, 6682 (1991).
- [3.5] M. C. Tatham, J. F. Ryan and C. T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **63**, 1637 (1989).
- [3.6] (M. Yoshizawa, Y. Hattori, T. Kobayashi, Phys. Rev. **B49**, (1994) 13259)
- [3.7] Yoshizawa et. al; IEEE JQE **25** (1989) 2532
- [3.8] 末元徹, 物理学会誌(実験技術) Vol.51, No.9 (1996) 654, , ピコ秒領域の時間分解については, 浜口宏夫, 日本物理学会誌(解説) Vol.49, No.7, 545 (1994)を見よ.
- [3.9] K. Tanaka, H. Ohtake, and T. Suemoto, Phys. Rev. Lett. **71** 1935 (1993).
- [3.10] H. Ohtake, K. Tanaka, T. Tsukamoto and T. Suemoto, J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 622.
- [3.11] I. P. Ipatova, A. V. Subashiev and V. A. Voitenko, Solid State Commun. **37**, 893 (1981).
- [3.12] J. Shah, B. Deveaud, T. C. Damen, W. T. Tsuang, A. C. Gossard and P. Lugli, Phys. Rev. Lett. **59**, 2222 (1987).
- [3.13] G. Mak and H. M. van Driel, Phys. Rev. **B49**, 16817 (1994).
- [3.14] G. Mak and W. W. Ruehle, Phys. Rev. **B52**, R11584 (1995).
- [3.15] K. Tanaka, H. Ohtake, and T. Suemoto, Phys. Rev. **B51**, 10709 (1995).
- [3.16] M. Castato and L. Reggiani, Phys. Status Solidi (**b**) **53**, 471 (1973).
- [3.17] M. Cardona and G. Guentherodt, "Light Scattering in Solids I" p.184-190 参照
- [3.18] K.T. Tsen et al.: Applied Phys. Lett. **69** p.3575 (1996)

第4章

- [4.1] Y. Kayanuma, Phys. Rev. **B41** (1990) 3360.
- [4.2] T. Tokizaki, T. Makimura, H. Akiyama, A. Nakamura, K. Tanimura and N. Itoh, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2701.
- [4.3] M. Nisoli, S. D. Silverstri, O. Svelto, R. Scholz, R. Fanciulli, V. Pellegrini, F. Beltram and F. Bassani, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3463.
- [4.4] 日本物理学会誌（最近の研究から）Vol.54. No.3 (1999) 198.
- [4.5] T. Suemoto and S. Tomimoto, in "Excitonic Processes in Condensed Matter" Electrochemical Society Proceedings **98-25**, (1998) 328
- [4.6] S. Tomimoto, H. Nansei, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda and S. Kurita, Phys. Rev. Lett. **81**, (1998) 417.
- [4.7] S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, K. Sakata, J. Takeda and S. Kurita, submitted to Phys. Rev. B.
- [4.8] H. Nansei, S. Tomimoto, S. Saito and T. Suemoto, Phys. Rev. **B59** (1999) 8015.
- [4.9] Oudar et al. Phys. Rev. Lett. **55**, 2074 (1985) 2074; Lin et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-24, (1988) 267.

第5章

- [5.1] R. Merlin, Solid State Phys. **102** (1997) 207.
- [5.2] H.J. Zeiger, J. Vidal, T.K. Cheng, E.P. Ippen G.Dresselhaus and M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. **B45**, (1992) 768.
- [5.3] M.Hase, K.Mizoguchi, H.Harima, F.Miyamaru, S.Nakashima, R.Fukasawa, M.Tani and K.Sakai, L. Luminescence **76/77**, (1997) 68.