

学位論文（要約版）

テラヘルツパルス光を用いた遷移金属酸化物の
光励起状態と光キャリアダイナミクスに関する研究

寺重 翼

目次

第1章 序論	4
1-1 テラヘルツ波	5
1-1-1 テラヘルツ波とは	5
1-1-2 物性研究におけるテラヘルツ波の利用	6
1-2 半導体の光キャリアダイナミクス	9
1-2-1 TiO ₂ の光機能性	9
1-2-2 半導体の光キャリアダイナミクスの一般論	10
1-2-3 光キャリアの散乱問題	11
1-3 二次元銅酸化物のキャリアダイナミクス	14
1-3-1 二次元銅酸化物の電子状態	14
1-3-2 CuO ₂ 面上の電子状態を記述するモデル	16
1-3-3 スピンと電荷の相互作用とキャリアダイナミクス	19
1-4 本研究の目的と本論文の構成	21
1-4-1 半導体の光キャリアダイナミクス	21
1-4-2 二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスと光励起状態の解明	21
1-4-3 本論文の構成	21
第2章 実験方法	23
2-1 試料	23
2-2 顕微反射・透過分光測定	23
2-3 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の構築	24
2-3-1 テラヘルツ波の発生法	24
2-3-2 テラヘルツ波の検出法：Electro-Optical サンプルング	28
2-3-3 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定システム	35
2-3-4 測定系の性能について	39
2-4 テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系の構築	43
2-4-1 光整流効果によるテラヘルツ波発生と位相整合条件	43
2-4-2 高強度テラヘルツ波の発生原理-パルス面傾斜法	44
2-4-3 テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系	47
2-3-4 測定系の性能について	51
第3章 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光による 光キャリアダイナミクスの研究	52

3-1	光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法のシリコンへの適用	
	－シリコンにおける光キャリア散乱機構－	52
3-1-1	ドルーデモデルと光キャリアの散乱源	52
3-1-2	シリコンの基本的な性質	54
3-1-3	実験方法と解析法	57
3-1-4	実験結果と考察－キャリア密度依存性(室温)	60
3-1-5	温度依存性の測定	68
3-1-6	温度依存性の考察	72
3-1-7	まとめ	80
3-2	アナターゼ型 TiO₂ におけるキャリア散乱機構の研究	(81)
3-2-1	アナターゼ型 TiO ₂ の光キャリアダイナミクス-先行研究	(81)
3-2-2	実験方法	(88)
3-2-3	実験結果	(90)
3-2-4	アナターゼ型 TiO ₂ における光キャリア散乱機構	(94)
3-2-5	TiO ₂ のキャリア散乱機構－まとめ	(103)
3-3	光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法による	
	二次元モット絶縁体銅酸化物の光キャリアダイナミクスの観測	(105)
3-3-1	化学的にキャリアドーピングした二次元銅酸化物の光学的性質	(105)
3-3-2	光ポンプ・中赤外-可視プローブ分光による	
	光誘起相転移のダイナミクス	(108)
3-3-3	光ポンプ・テラヘルツプローブ分光－実験方法	(114)
3-3-4	光ポンプ・テラヘルツプローブ分光－実験結果と考察	(114)
3-3-5	まとめ	(120)
3-4	まとめ	(120)
第4章	テラヘルツポンプ・光プローブ分光による	
	二次元モット絶縁体の光励起状態の解明	(123)
4-1	低次元モット絶縁体の励起子効果と非線形光学応答	(123)
4-1-1	非線形光学効果	(123)
4-1-2	一次元モット絶縁体の非線形光学効果と励起準位構造	(125)
4-2	二次元銅酸化物の光励起状態に関する先行研究	(131)
4-2-1	理論的研究	(131)
4-2-2	二次元銅酸化物の非線形分光に関する先行研究	(134)
4-3	本研究の目的と方法－テラヘルツ電場変調分光法	(135)
4-4	実験結果と解析	(139)

4-5	二次元モット絶縁体の非線形感受率の物質依存性	(145)
4-6	励起子効果におけるスピンの効果	(146)
4-7	励起子とクーパー対の対称性	(149)
4-8	まとめ	(152)
第5章 総括		(154)
付録 A	三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ の表式	81(159)
付録 B	クラマース・クローニツヒ変換による $\Delta\varepsilon$ スペクトルの導出	83 (161)
参考文献		84 (162)
発表論文リスト		89 (167)
謝辞		90 (168)

光の周波数/光子エネルギー/波長/波数の換算表

周波数	光子エネルギー	波長	波数
1 THz	4.13 meV	299.8 μm	33.3 cm^{-1}

第1章

序論

遷移金属酸化物は、構成する遷移元素の種類や結晶構造によって極めて多様な物性を示す物質群であり、光物性の観点からも興味深い物質が多数含まれる。例えば、本研究で対象とした遷移金属酸化物の一つである、チタン酸化物 TiO_2 は、太陽電池などの半導体光デバイスとして利用できるだけでなく、光照射によって水を酸素と水素に分解する光触媒としての機能を持ち、太陽エネルギーを変換する新たな材料として期待を集めている [1,2]。また、遷移金属酸化物には、強い電子相関によって新奇な物性を発現する、強相関電子系と呼ばれる物質群も多数含まれ、これらの物質も興味深い光物性を持つことが多数報告されている。例えば、 Sr_2CuO_3 や Ca_2CuO_3 に代表される、一次元銅酸化物モット絶縁体は、巨大な三次非線形光学効果を持つことが知られており、全光型スイッチング素子への応用が期待されている [3]。電荷秩序絶縁体に分類される、ペロブスカイト型マンガン酸化物では、光照射によって反強磁性絶縁体から強磁性金属に転換する光誘起相転移が起きることが知られている [4,5]。また、本研究で対象とした物質であり、高温超伝導体の母物質である二次元銅酸化物においても、光誘起絶縁体-金属転移が生じること、また、一次元系ほどではないが大きな三次非線形光学効果を示すこと、が報告されている [6,7,8]。強相関電子系の光誘起相転移は、高速・高効率という特徴を持ち、やはり高速の光スイッチング素子への応用の可能性を秘めている。

このような光機能性のメカニズムには、ほぼ全ての場合において、光によって生成するキャリア（光キャリア）とそれに関連した光励起状態が関わっている。半導体の光機能性を担うのは、光照射によって電子と正孔が生じ、伝導的となる現象であるし、マンガン酸化物や銅酸化物などの、強相関電子系の超高速光誘起相転移も、ほとんどの場合は光キャリアの注入をきっかけとして起きる。また、一次元モット絶縁体の大きな非線形光学応答は、電子と正孔が束縛した、励起子と呼ばれる励起状態の準位構造やそれに関係する光学遷移に由来していることが知られている [9,10]。従って、こうした物質の光機能性の応用を考える際には、光キャリアの動的挙動（ダイナミクス）の測定から、光キャリアの伝道機構、すなわち、“光キャリアが周囲のスピンや格子の自由度とどのように相互作用をしながら運動するのか、どのような機構で減衰するのか”、を解明することが不可欠である。さらに、光照射直後の励起状態の性質が明らかでない場合には、その性質を知ることも重要な課題となる。

こうした光キャリアの性質を調べるために有効なのが、近年発達してきた、テラヘルツ波を用いた分光技術である。光生成した自由キャリアの応答は、一般に、光学ギャップよりも遥かに低エネルギーに現れるが、多くの場合、これまでの分光測定で一般的に使

われてきた赤外領域よりも、さらに低エネルギーの応答が重要になる。テラヘルツ波は、いわゆる近～中赤外光よりも低エネルギーの電磁波であるが、電波の領域よりはエネルギーが大きく、分光に用いることができる。本研究は、テラヘルツ波パルスを使った分光技術を駆使し、遷移金属酸化物における光キャリアダイナミクス、および光励起状態の性質を明らかにしようとするものである。

本章では、研究の背景として、まずテラヘルツ波について説明する。その後、本研究で対象とした遷移金属酸化物半導体 TiO_2 の性質と、半導体一般における光キャリアダイナミクスについて簡単に説明する。次に、本研究のもう一つの対照である、二次元銅酸化物 (Nd_2CuO_4 , La_2CuO_4 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$) の基礎的な性質と光物性について簡単に説明し、最後に本研究の目的を記す。物質に関する詳しい背景は、第3章以降、各物質の実験結果を説明する前に再度述べる。

1-1 テラヘルツ波

1-1-1 テラヘルツ波とは

テラヘルツ波とは、0.1 THz – 30 THz 程度の周波数を持つ電磁波を指す。周波数 1 THz は、波長にして 300 μm 、光子エネルギーにして 4.14 meV、波数にして 33 cm^{-1} に相当する。図 1.1.1 に示すように、この周波数領域は、GHz 帯のいわゆる電波と呼ばれる電磁波よりはエネルギーが高く、数十 THz 以上の領域に属するいわゆる“光”よりは低エネルギーの領域である。このことから、エレクトロニクスとオプティクスの間領域などとも呼ばれている。1980 年代ごろまで、テラヘルツ領域の電磁波の発生・検出は未発展であり、テラヘルツ波を用いた基礎研究や応用はあまり行われていなかった。しかし、

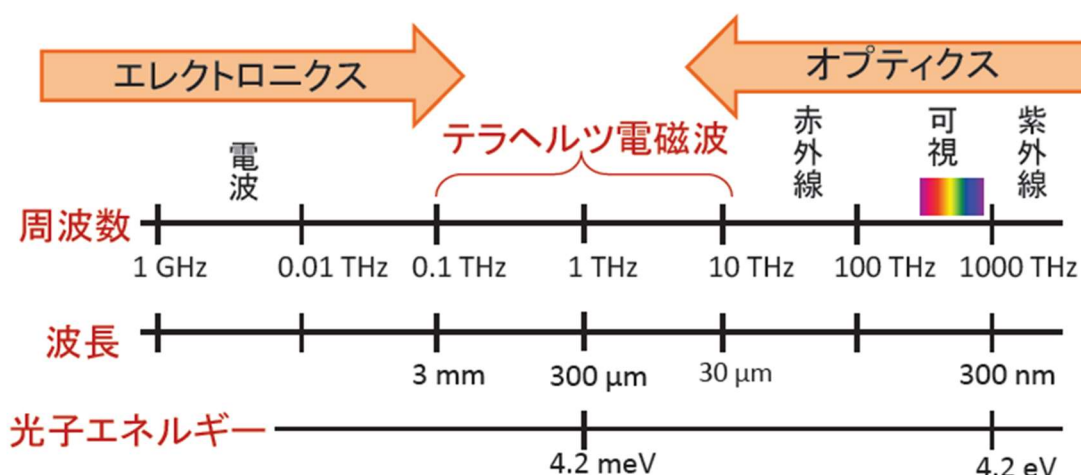


図 1.1.1 テラヘルツ周波数帯と光/電波の位置関係 [13]。テラヘルツ波は概ね 0.1 ~ 10 THz の周波数帯を指す。1 THz はエネルギーにして 4.2 meV、波長にして 300 μm であり、マイクロ波と赤外光の中間の領域に位置する。

近年、テラヘルツ波の発生・検出の技術は目覚ましく発展しており、情報技術、医療、物品の非破壊検査などさまざまな分野への応用研究が進んでいる[11]。物性研究においては、90年代にフェムト秒レーザーを使った発生・検出技術が登場してから、盛んに利用されるようになった。テラヘルツ波の発生技術は、現在でも年々進歩しており、ごく最近では、非常に強い電場強度(\sim MV/cm)を持ったテラヘルツ波を実験室で発生させることもできるようになってきた。次節以降では、こうしたテラヘルツ波が物性研究でどのように利用されているかについて概観する。

1-1-2 物性研究におけるテラヘルツ波の利用

(1) プローブとしての利用

テラヘルツ波は、物性研究においては、フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ波パルス発生・検出技術の発達に伴って盛んに利用されるようになった。テラヘルツ領域には、図 1.1.2 に示すように、分子の回転・振動モード、フォノン、マグノン、半導体励起子の束縛エネルギーといった様々な素励起が存在する。テラヘルツ領域での分光測定により、こうした励起を調べることができる [12]。

物性研究で用いられるテラヘルツ波の発生法としては、主に光伝導アンテナ、空気プラズマ発生、二次の非線形光学効果を介した差周波発生および光整流などが知られている。本研究で採用したのは空気プラズマ発生法および光整流である。これについては、2章で詳述する。テラヘルツ波は、赤外から可視光のような周波数の大きな領域と比較すると、時間波形を測定することが容易であるという特徴を持つ。この特徴を利用した分光法は、テラヘルツ時間領域分光と呼ばれる。時間領域分光では、図 1.1.3 のように、試料を透過するテラヘルツ波の時間波形を測定する。通常の光の分光では、試料があるときとないときの透過光強度の差のみを測定するが、時間領域分光では、図 1.1.3 に示すように、試料がないときのテラヘルツ波形に対する時間的な遅れを測定することができる。得られる時間波形をフーリエ変換することで、透過テラヘルツ波の強度スペクトルと位相スペクトルを求めることが可能であり、そこから、光学定数の実部と虚部（屈折率と消衰係数、誘電率や光学伝導度の実部と虚部など）の両者を決定することができる。大雑把には、試料があるときとないときの透過光の強度の差が消衰係数の差に対応し、透過光の時間差が光学距離の差、すなわち、屈折率の差に対応している。

(2) ポンプとしての利用

テラヘルツ波の発生手法は年々改良されており、近年（2010年頃）、極めて強い電場強度を持つテラヘルツ波パルスの発生技術が報告されるようになった。図に示すのは、この種の技術を用いて発生させたテラヘルツ波の電場波形の一例である。こうしたテラヘルツ波パルスは、

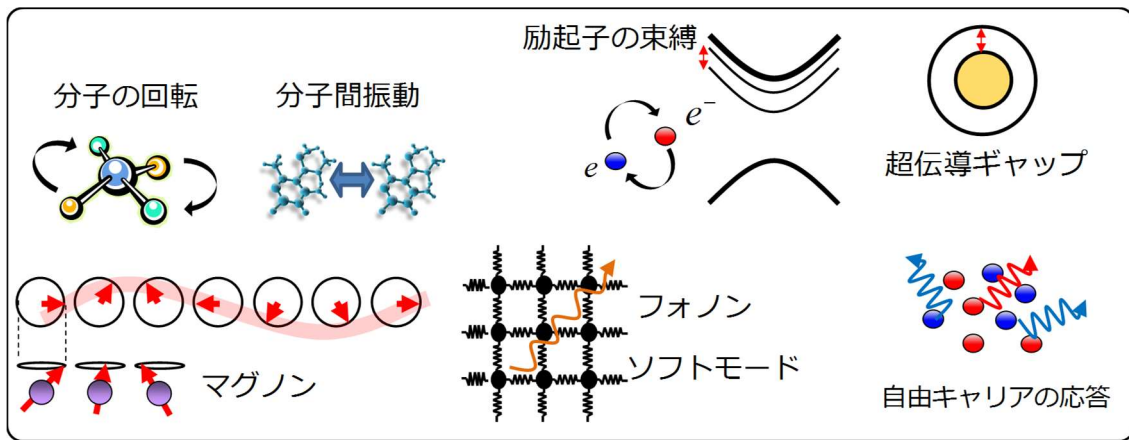


図 1.1.2 テラヘルツ領域の素励起の数々。[13]

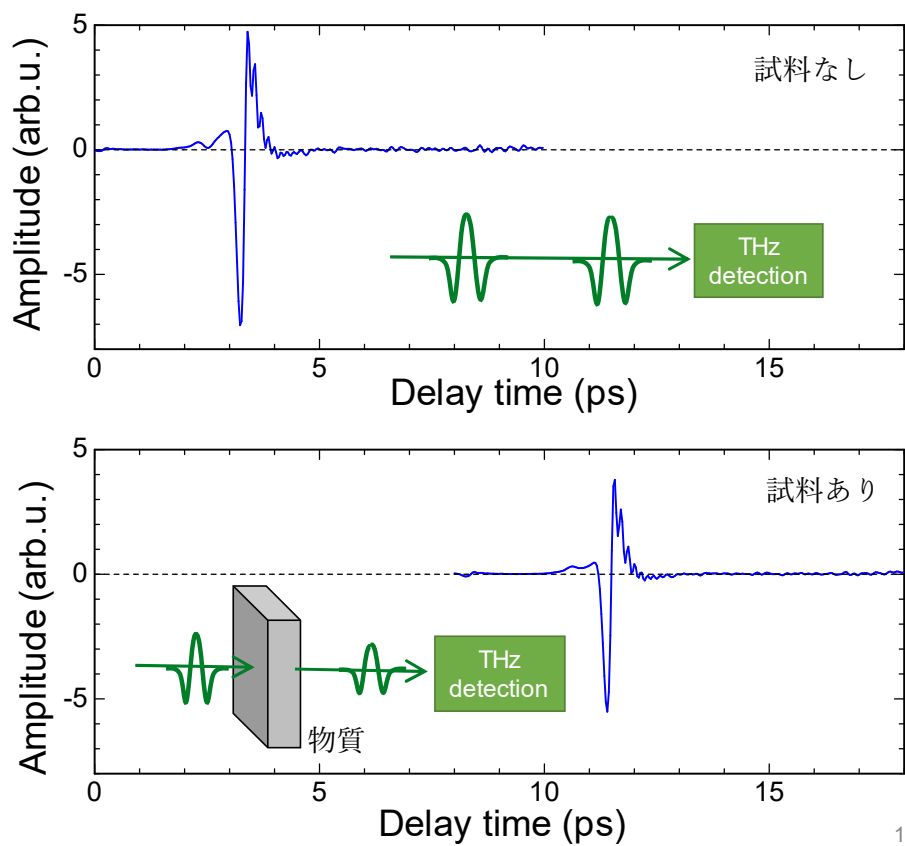


図 1.1.3 テラヘルツ時間領域分光。透過するテラヘルツ波の時間波形を測定する。これにより強度の変化(振幅の減少に対応)と位相の変化(時間的な遅れに対応)を同時に測定することができる。

(1) ピークにおける電場強度が～数百 kV/cm から 1 MV/cm に達する

(2) サブピコ秒の周期を持つモノサイクルのパルスである

という特徴を持つ。このようなテラヘルツ波を物質に照射することで、サブピコ秒という短時間の間だけ極めて高い電場を印加することができる。無機半導体が絶縁破壊を起こす電場強度が～500 kV/cm であること、空気が絶縁破壊を起こす強度が～35 kV/cm であることを考えると、テラヘルツ波で発生する電場は極めて強いと言える。この特性を利用して、物性を高速に制御しようとする研究が生まれ始めている。代表的な例として、Liu らは、強相関電子系である VO₂ にテラヘルツ電場を照射し、メタマテリアル構造を利用して電場を増強 (~2 MV/cm) することで、絶縁体-金属転移を駆動した [14]。Miyamoto らは、電子型強誘電体である有機分子性結晶 TTF-CA にテラヘルツ電場を照射することで、強誘電分極をサブピコ秒で高速に制御することに成功した [15]。その他、無機半導体に高強度テラヘルツ波を照射することで、衝突イオン化による異常キャリア増幅 [16]、励起子の生成といった新しい現象が次々と報告されている [17]。

また、テラヘルツ電場に対する物質の応答を調べることで、隠された物性を明らかにしようとする研究も生まれている。Yamakawa らは、有機分子性結晶の強誘電体である α -(ET)₂I₃ にテラヘルツポンプ・光プローブ分光を適用することで、強誘電性の起源や分極の方向を明らかにした [18]。また、Yada らは、巨大な三次非線形光学効果を持つことで知られる臭素架橋ニッケル錯体[Ni(chxn)₂Br]Br₂ にテラヘルツ電場を照射すること

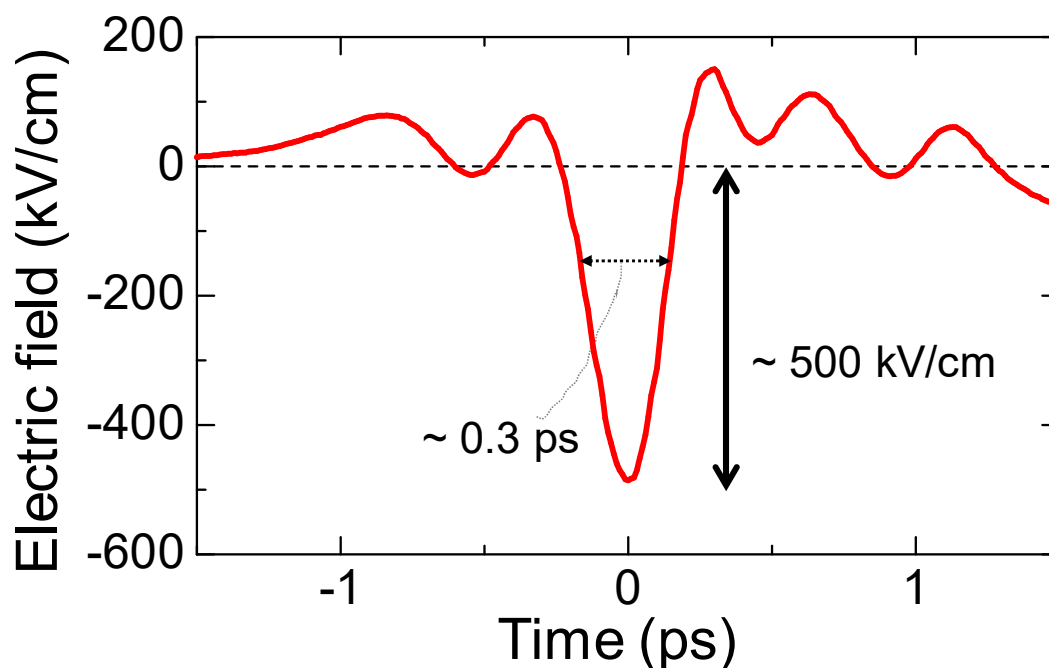


図 1.1.3 高強度テラヘルツ波の電場波形の典型例。

で、反射率をサブピコ秒で高速に変調することに成功した [19]。さらに、高強度テラヘルツ電場印加による反射率スペクトルの変化を測定することで、電場変調分光に相当する非線形分光測定を室温で行うことが可能であることを示した。通常、電場変調分光は、試料に高い静電場を印加するが、室温では、半導体である試料においては大きな非線形電流が流れてしまい、測定できないという問題がある。テラヘルツ波を照射することによる電場は、印加される時間がサブピコ秒と極めて短いために、このような電流の問題を生じずに電場変調スペクトルを測定することができるのである。これらの電場変調分光については、本論文の第4章で更に詳しく述べる。

以上のように、レーザー分光技術の発展とともに、テラヘルツ波を用いた多様な測定が可能になった。本研究では、こうしたテラヘルツ波をプローブとして用いることで、遷移金属酸化物の光キャリアダイナミクスを明らかにする。また、テラヘルツ波をポンプとして用いることで非線形分光を行い、光励起状態の性質を明らかにする。次節以降で、これらの研究対象について、その背景を説明する。

1-2 半導体の光キャリアダイナミクス

1-2-1 TiO₂の光機能性

TiO₂は、Tiが4価、Oが-2価のイオン性結晶である。Tiの3d、4s軌道からは電子が完全に取り去られてAr型の閉殻の電子配置となり、酸素の2p軌道は完全に満たされる。このため、TiO₂はバンド絶縁体となる。バンドギャップは、約3eVである。TiO₂はルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型の3種の結晶構造を持つ。TiO₂の光機能性の特徴は、光触媒として働くことである。この光触媒活性の起源は、光励起によって生じた電子・正孔対であることが知られている。たとえば、TiO₂を触媒とした水の分解の場合、図1.2.2に示すように、光照射によって伝導帯に励起された電子が水素イオンを還元し、価電子帯の正孔が水を酸化すると考えられている [20]。しかし、そのキャリアダイナミクスの詳細は未解明であり、多くの研究が進められている。3つある結晶

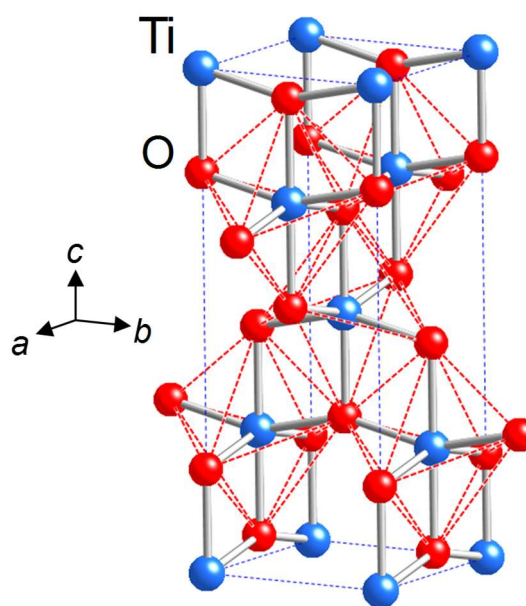


図 1.2.1 アナターゼ型 TiO₂ の結晶構造。

構造の内、アナターゼ型は電子移動度が最も高いことで知られるが [21]、熱力学的にルチル型よりも不安定であり、良質な結晶を得ることができず、詳細な研究は進んでいなかった。しかし、近年、Pulsed Laser Deposition 法により良質な単結晶薄膜を作成できるようになり [22]、アナターゼ型のキャリアダイナミクスの研究も行われるようになってきている。本研究でも、アナターゼ型 TiO₂ の光キャリアダイナミクスについて知見を得ることを目的とする。その内容を詳しく説明する前に、次節で半導体の光キャリアダイナミクスについて一般的な事項を述べる。

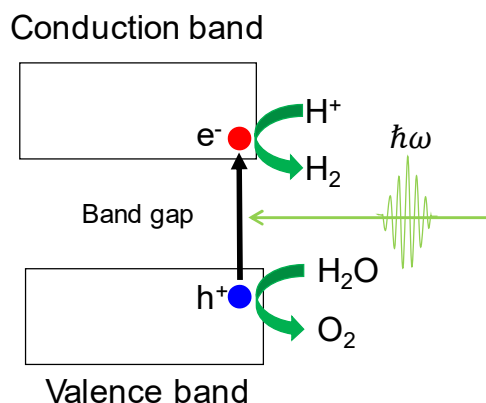


図 1.2.2 TiO₂ の光触媒活性の模式図。

1-2-2 半導体の光キャリアダイナミクスの一般論

半導体に、そのバンドギャップよりも大きな光子エネルギーを持つ光を照射すると、電子が伝導帯に励起され、正孔が価電子帯に残される。生成した電子や正孔は、多くの場合、“自由キャリアとなる”、“欠陥にトラップされて局在化する”、“電子と正孔がクーロン力によって束縛した励起子を形成する”、のいずれかの振る舞いをする。ほとんどの半導体の光機能性、太陽電池、発光ダイオード、光検出器、光触媒活性などは、これらのいずれかを利用したものである。そのため、半導体中に光で生成した電子-正孔系の物理は、現在も重要な研究テーマとなっている。

光で生成した電子と正孔の間には強いクーロン相互作用が働くため、温度と粒子密度によって、様々なダイナミクスや相状態をとる。図 1.2.3 は、代表的な半導体であるシリコンにおける電子-正孔系の相図を示したものである [23、24]。キャリアの密度が低くかつ低温の領域では、電子と正孔がクーロン力で束縛した励起子の状態が安定であり、系は絶縁体になる。キャリア密度が上昇し、励起子間距離と励起子の大きさが同程度になると、励起子は不安定となって解離する。この状態は、電子-正孔プラズマと呼ばれる状態であり、系は金属的に振る舞う。これは、電子-正孔系の絶縁体-金属転移とみなすことができ、励起子モット転移と呼ばれている。励起子の内部遷移や、金属相における自由キャリアのドルーデ応答はテラヘルツ領域に存在する。このため、テラヘルツ波でプローブすることで、半導体中に光励起された電子-正孔系のダイナミクスを直接観測することが可能である。実際に、シリコンやガリウムヒ素といった代表的な半導体を対象とした光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測によって、光キャリアの温度低下(ク

ーリング) のダイナミクスや励起子の生成ダイナミクス、励起子モット転移に焦点を当てた研究が行われている [25-31]。しかし、光キャリアの伝導特性を決めている光キャリアの散乱という現象を明らかにしようとした研究は、Hendry らによる断片的な実験を除き [32]、ほとんど行われていない。次節では、これについて述べる。

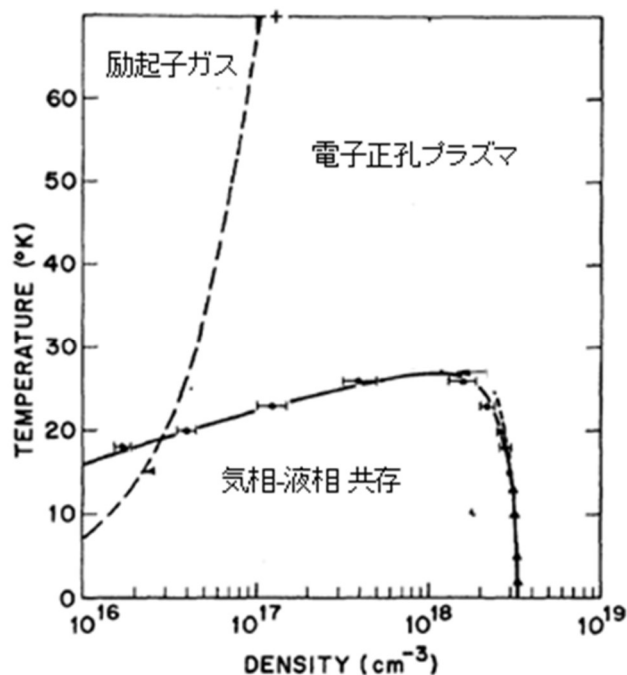


図 1.2.3 シリコンにおける電子-正孔系の相図 [23, 24]。低密度では電子・正孔対は励起子を形成する。高密度では励起子は解離し、伝導的な電子正孔プラズマ(金属相)を形成する。低温では、電子と正孔が凝集した電子・正孔液滴とよばれる状態が形成されることが知られている。

1-2-3 半導体の光キャリアの散乱問題

Si や TiO₂ のような半導体は、いわばバンドギャップの小さいバンド絶縁体であり、化学的にドーパされたキャリアや光励起によって注入された自由キャリアは、バンド伝導すると考えられる。バンド伝導するキャリアの運動は、ドルーデモデルによって記述される。ドルーデモデルにおいて、交流の電気伝導度 $\sigma(\omega)$ を次のように求めることができる (導出の詳細は 3-1-1 節) :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m^*} \frac{1}{\gamma - i\omega} \quad (1.2.1)$$

ここに、 n は伝導を担うキャリアの密度、 e は素電荷、 m^* は有効質量である。 γ は周波数の次元を持つ、散乱確率と呼ばれる量であり、単位時間あたりにキャリアが何回散乱されるかを表している。 γ の逆数は、緩和時間として知られる量であり、散乱から散乱までの平均時間を表す。 γ は、キャリア移動度 μ と次の関係にある：

$$\mu = \frac{e}{m^* \gamma} \quad (1.2.2)$$

このように、 γ はバンド伝導するキャリアの伝導特性を特徴づける最も重要な物理量である。従って、 γ の起源やそれを決めている散乱の機構を明らかにすることが、半導体のキャリアダイナミクスを理解するために極めて重要である。半導体におけるキャリアの散乱確率を系統的に評価し、その機構を議論する研究は、元素置換によってキャリアドープした系においては、古くから盛んに行われてきた [33]。一方、光励起によって注入したキャリアの散乱に関する研究は、理論的な研究を除きほとんど行われていない。図 1.2.4 に、ドルーデモデルに基づく複素光学伝導度スペクトルを示す。 γ はスペクトル形状を決めるパラメータとなり、実部と虚部が交わる周波数が γ に等しい。多くの半導体における γ は、かなり多量のキャリアをドープしたような特別な場合を除き、数テラヘルツの大きさとなる。このため、 γ を評価するには、テラヘルツ領域において複素光学伝導度スペクトルを測定することが必要である。実際に、この手法を用いて散乱確率を測定した例として、Hendry らによる研究がある [32]。彼らは、厚さ 0.5 mm の高純度（不純物密度 10^{13} cm^{-3} 未満）のシリコン単結晶を対象に、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を実施し、励起後 10 ps の過渡光学伝導度スペクトルの励起強度依存性を測定した。測定温度は 30 K であり、ポンプ光の波長（エネルギー）は 266 nm(4.66 eV)、

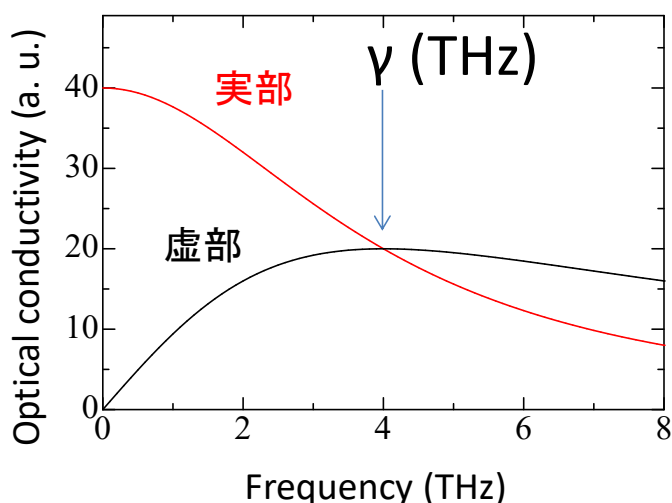


図 1.2.4 $\gamma/2\pi = 4 \text{ THz}$ のときの、ドルーデモデルによる複素光学伝導度スペクトル。光学伝導度の実部と虚部が交わる周波数が γ 一致する。

および、400 nm(3.1 eV) である。図 1.2.5(左)に、測定された過渡光学伝導度スペクトルの一例を示す。測定された光学伝導度スペクトルをドルーデモデルでフィッティングすることで、散乱確率 γ を求めることができる。Hendry らは、ホールの運動の寄与が電子の運動の寄与と比べて小さいと仮定し、単一成分のドルーデモデルでフィッティングを行った。図中の実線がフィッティングの結果である。虚部が実験結果とずれているものの、概ね実験結果を再現している。これにより散乱確率を見積もり、励起密度を変えながら測定することで、散乱確率 γ のキャリア密度依存性が評価された。その結果が、図 1.2.5(右)である。 γ がキャリア密度 n にほぼ比例する振る舞いが観測された。電子-正孔散乱は、第一近似では電子と正孔が“出会う”確率に比例するはずであるから、 n に比例すると考えることができる。そのため、Hendry らは、得られた $\gamma \propto n$ の振る舞いは、電子-正孔散乱の効果を反映していると推測した。以上の実験結果は、シリコンの光キャリア散乱過程においては、低温で電子-正孔散乱が支配的になることを示唆している。しかし、低温ではフォノン散乱は抑制されるため、フォノン散乱の影響も大きくなっていく室温付近において、どの程度電子-正孔散乱が支配的であるのかはわかっていない。

以上のように、半導体の光キャリアの散乱機構については、単純な半導体であるシリコンにおいても、十分な理解が得られていない。その一因は、これまでの光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定では、プローブ帯域が十分でないために、ドルーデスペクトルの詳細な評価が困難であったことによる。本研究では、広帯域の光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系を構築し、それを用いて、まず基本的な半導体であるシリコンの光キャリア散乱機構を明らかにするとともに、光キャリアダイナミクスの評価手法の確立を目指した。その知見を基盤として、遷移金属酸化物 TiO_2 の光キャリア散乱機構の研究を行った。

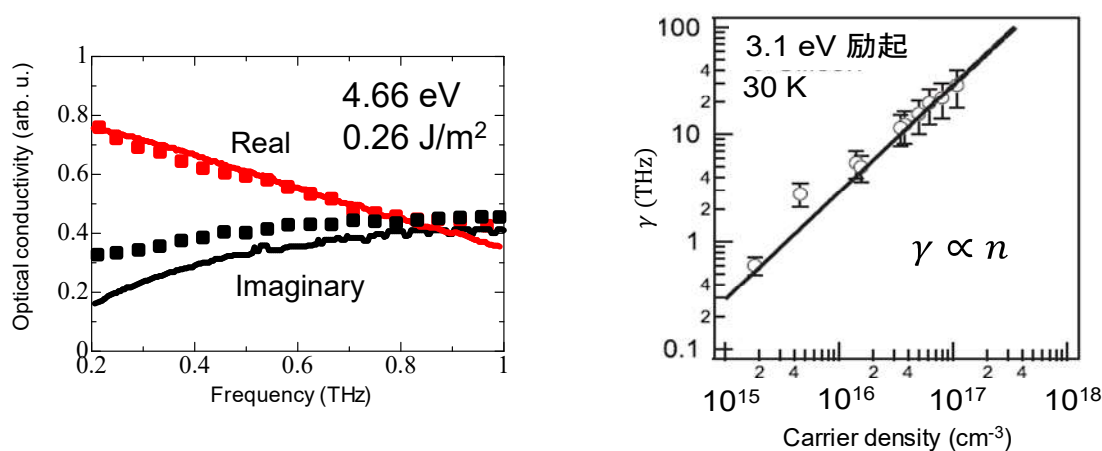


図 1.2.5 シリコンにおける光キャリア散乱確率のキャリア密度依存性(30 K)。

1-3 二次元銅酸化物のキャリアダイナミクス

本節では、本研究で対象とした強相関遷移金属酸化物である、二次元銅酸化物 (Nd_2CuO_4 、 La_2CuO_4 、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$) の基礎的な性質を述べる。強相関電子系は、従来のバンド半導体とは異なる電子状態を持つ。そこで、まず、二次元銅酸化物の電子状態について説明する。二次元銅酸化物の光励起状態に大きな影響を与えられている、スピン・電荷結合の性質について述べる。

1-3-1 二次元銅酸化物の電子状態

本研究で対象とする Nd_2CuO_4 、 La_2CuO_4 、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は、高温超伝導を示す銅酸化物の母物質であり、代表的な二次元モット絶縁体である。図 1.3.1(a)に、これらの物質の結晶構造を示す [34-36]。いずれの物質でも、Cu と O からなる二次元面 (CuO_2 面) を有しており、Nd や La、Sr からなる層と c 軸方向に交互に積層した構造を持つ。超伝導などの興味深い物性は、この CuO_2 面上の電子状態が支配している。 CuO_2 面上では、図 1.3.1(b)のように銅が酸素に正方形に配位し、銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と酸素の p_x 、 p_y 軌道が二次元電子系を構成する。 La_2CuO_4 では、 CuO_2 面に垂直な方向にさらに 2 つの酸素が配位する (頂点酸素) が、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ではこの酸素が塩素に代わっている。また、 Nd_2CuO_4 は、頂点に原子を持たない。いずれの場合も、銅は 2 価であり、Cu の 3d 軌道に電子を 9 個持つ。最もエネルギーの高い 3 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に 1 つの電子が入ることになる。一方、酸素は -2 価であり、最外殻の 2p 軌道は電子で満たされる。銅の 3 $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなるバンドは half-filled であるので、バンド理論的には金属的な振る舞いが予想される。しかし、d 軌道は電子の広がり狭いため、同一サイトに電子が 2 つ来た時のクーロン反発 U が強い。このため、同一サイトに 2 つの電子が来ることはできず、電子は各銅サイトに局在する。この効果によって、銅の 3 $d_{x^2-y^2}$ 軌道は、図 1.3.1(c)のように、上部ハバードバンドと下部ハバードバンドの 2 つに分裂し、絶縁体となる。その分裂幅が、同一サイト上でのクーロン反発(オンサイトクーロン反発)の大きさ U に対応する。このように、電子のクーロン反発によって電子が各サイトに局在するような絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。二次元銅酸化物では、酸素の 2p 軌道が作るバンドが上部ハバードバンドと下部ハバードバンドの中間に位置する。このため、エネルギーギャップは酸素から銅へ電子を移動する、電荷移動遷移 (Charge Transfer 遷移; CT 遷移) に対応する。このような絶縁体を、電荷移動絶縁体と呼ぶ。局在した電子間には、電子のホッピングに由来して反強磁性的な交換相互作用 $J > 0$ が働き、2 次元の反強磁性的なスピン配列が形成される。

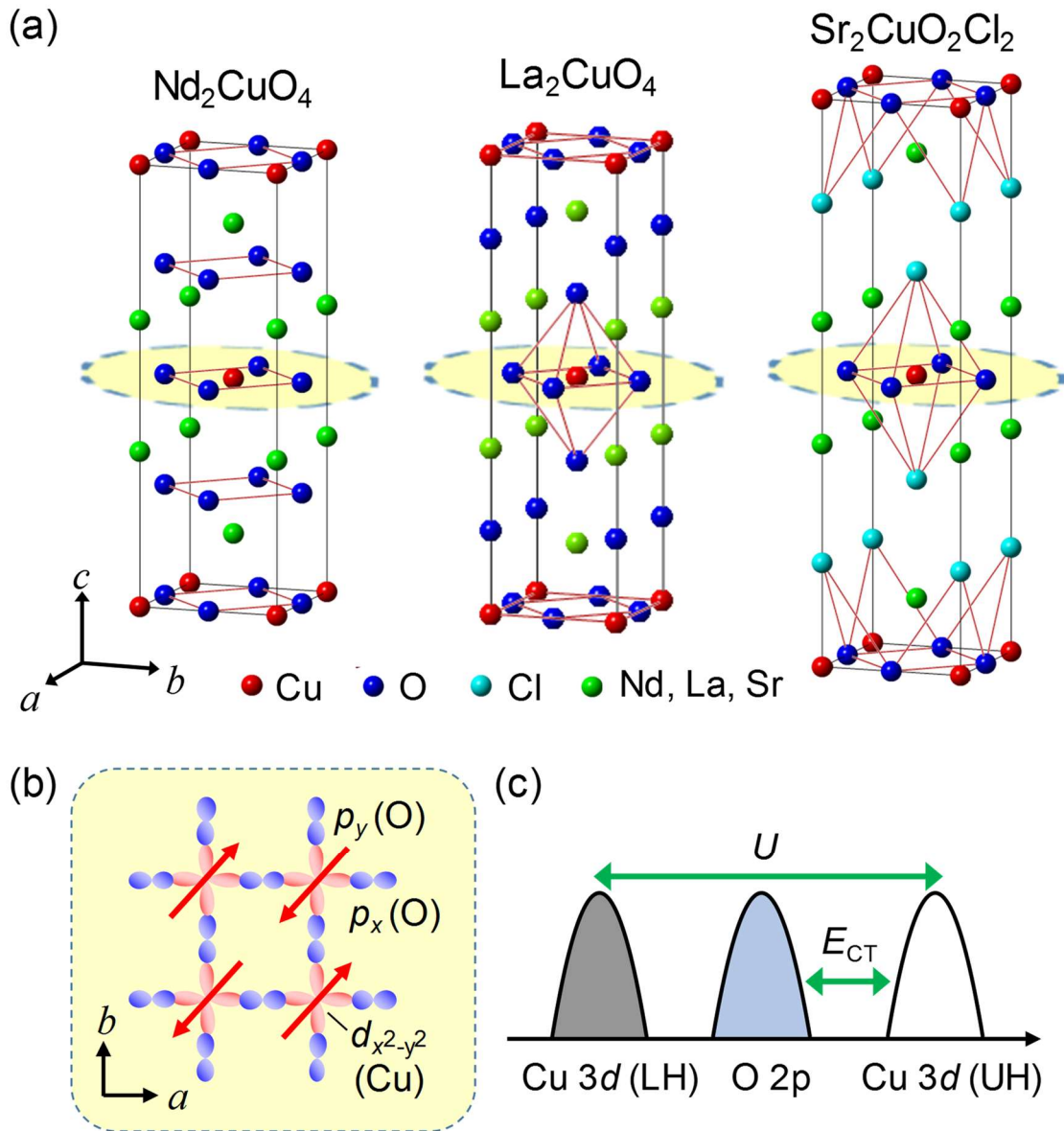


図 1.3.1 (a) Nd_2CuO_4 、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 、 La_2CuO_4 の結晶構造。(b) CuO_2 面上での軌道の混成。銅サイト上の電子スピンは反強磁性秩序を持つ。(c) CuO_2 面上の状態密度の模式図。銅の $3d_{x^2-y^2}$ バンドは強いオンサイトクーロン相互作用 U によって上部ハバードバンド(Upper Hubbard band; UH)と下部ハバードバンド(Lower Hubbard band; LH)に分裂する。その間に酸素の $2p$ バンドが位置し、電荷移動型の絶縁体となる [37]。

1-3-2 CuO₂ 面上の電子状態を記述するモデル

ここでは、CuO₂ 面上での電子状態をさらに詳細に見ていくことにする。以下では、正孔に注目して議論する。基底状態においては、銅サイト上に1つの正孔があり、酸素サイト上には正孔はない。電荷移動遷移や元素置換によって、酸素サイトに正孔が導入された状況を考える。このとき、Oの2*p*軌道 (*p_x*、*p_y*、*p_z*の内、Cuとの結合方向に向いているもの)と銅の3*d_{x²-y²}*軌道は強く混成しているので、酸素サイト上の正孔と銅サイト上の正孔は、スピン1重項状態を作り、銅サイト上のスピンを打ち消すことになる。また、銅サイトの周囲の4つの酸素はすべて等価であるので、導入された正孔は、この4サイトに広がって存在することになる。この状態はZhang-Rice一重項と呼ばれ、一重項の束縛エネルギーの分だけ、Cuとの結合に関わらない2*p*バンド(Non-bonding band)から分裂する。この状況を模式的なバンド図で示したのが、図1.3.2(b)である。これらの、*d*軌道と*p*軌道の作るバンドをすべて考慮したモデルは、*d-p*モデル、あるいは多バンドハバードモデルと呼ばれる。

*d-p*モデルは非常に煩雑であるが、Zhang-Rice一重項をCuサイトに局在した粒子とみなし、その運動を銅サイト間のホッピング *t* として取り込むことで、見かけ上酸素サイトを無視したようなモデルを作ることができる [37]。これは、Cuの3*d*軌道の上部ハバードバンドに対し、Zhang-Rice一重項が作るバンドを下部ハバードバンドにマッピングすることに対応する。こうすることで、CuO₂面を図1.3.3のように簡略化して考えることができる。このように考えるとき、電荷移動遷移は、銅サイトの電子を隣の銅サイトに移動することに対応する(図1.3.3(b))。2つの電子によって占有されたサイトが電子キャリアであり、電子が1つも入っていないサイトが正孔キャリアとなる。このモデルは、単一バンドハバードモデルと呼ばれる。電荷移動型絶縁体の電子状態は、単一バンドハバードモデルでよく記述できることが知られている。本論文でも、基本的には単一バンドハバードモデルの範疇で議論を行う。

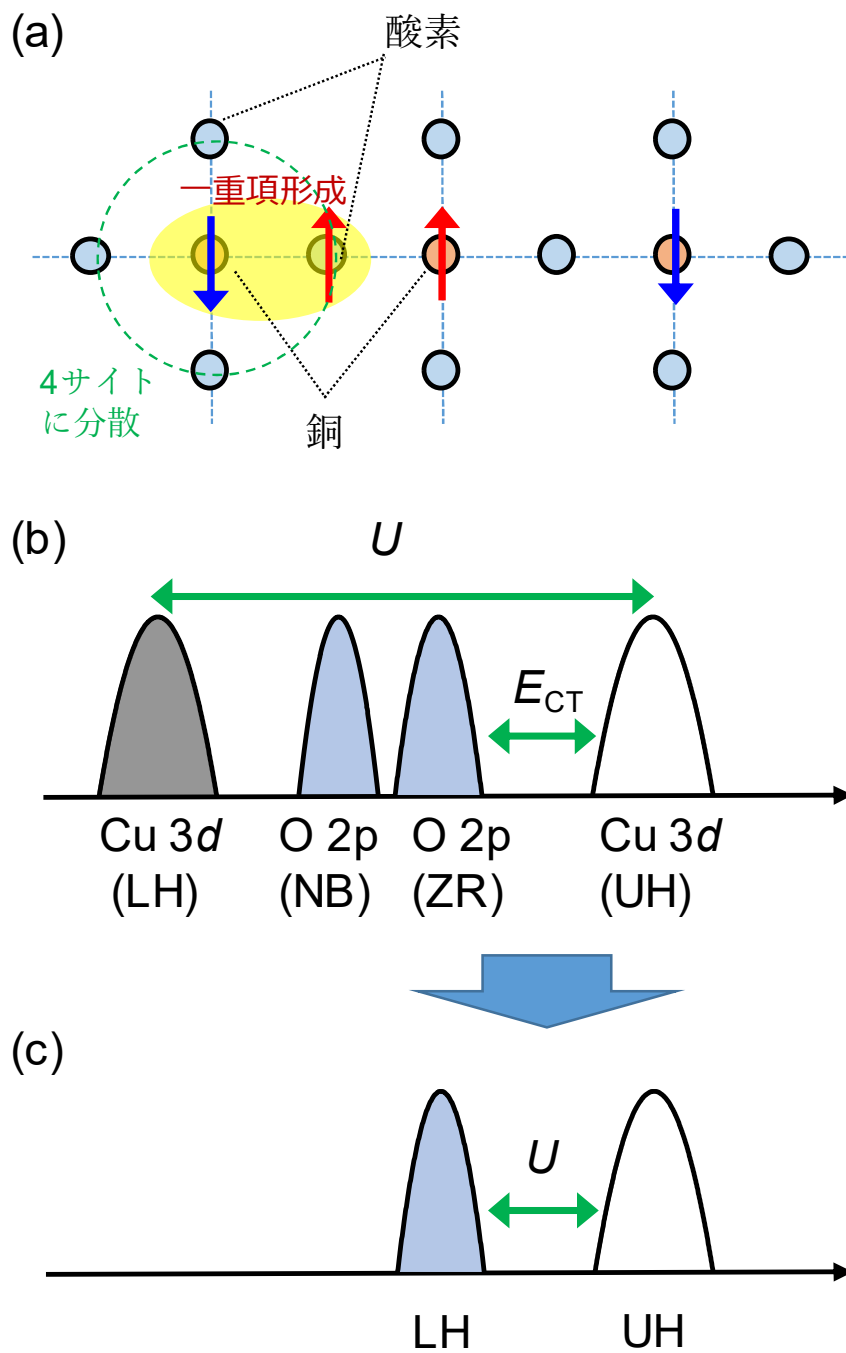


図 1.3.2 [37, 38] (a) 酸素サイトへの正孔の導入と、Zhang-Rice 一重項の形成。酸素サイトの正孔は、銅サイトの正孔とスピン一重項状態を作り、周囲の 4 つの銅サイトに分散して存在する。(b) Zhang-Rice 一重項を考慮したバンド構造の模式図。LH: 下部ハバードバンド、NB: Non-bonding(非結合バンド)、ZR: Zhang-Rice バンド、UH: 上部ハバードバンド。(c) Zhang-Rice 一重項を下部ハバードバンドにマッピングした単一ハバードモデルの模式図。

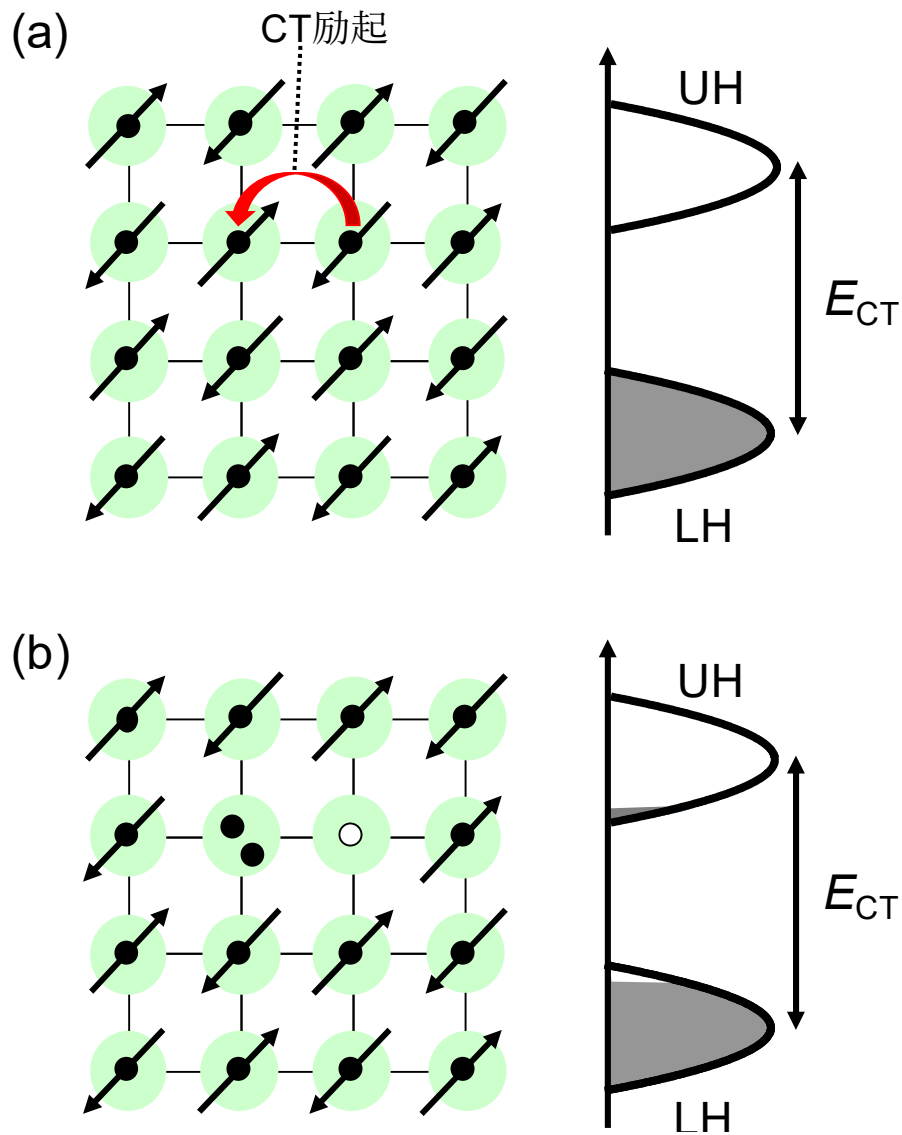


図 1.3.3 (a) 単一バンドモデルの基底状態。CT 遷移は、電子を一つとなりのサイトに移動し、非占有のサイト(正孔；ホロン)と、二重占有のサイト (電子：ダブルロン) を作る励起になる。隣接するスピンの間には、反強磁性の兆候間相互作用 J が働き、反強磁性的な秩序を持つ。(b) CT 遷移を一つ励起した状態。

1-3-3 スピンと電荷の相互作用とキャリアダイナミクス

二次元銅酸化物のキャリアダイナミクスを考える上で重要な性質の一つに、スピンと電荷の相互作用がある。図 1.3.3 のように、二次元の反強磁性バックグラウンドに注入されたキャリアの運動は、周囲のスピンとの相互作用の影響を受けると考えられている。図 1.3.4 (a) のように、 CuO_2 面上に 1 つのホールが導入された状態を考える。この正孔が、隣のサイトに移動すると、周囲のスピンの状態が 3 方向にそろってしまい、反強磁性秩序が乱される。このため、電子はスピンは独立に運動することはできず、周囲のスピンと相互作用しながら運動すると考えられている。二次元銅酸化物の興味深い物性の多くは、こうしたスピンと電荷の相互作用に由来すると考えられている。詳しくは第三章で述べるが、二次元銅酸化物は、元素置換によるキャリアドーピングによって絶縁体—金属転移を起こす。このとき、ドーピング量がある程度低い領域では、キャリアは完全には金属的にならず、束縛された状態が現れることが知られている [39]。これは、周囲のスピンとの相互作用により、キャリアが局在的になるためだと考えられている [39-41]。ただし、このような状態でも、キャリアは完全に動けなくなるわけではなく、有限の直流伝導度（ドルーデ成分）が残る。ドーピング量が大きな極限では、スピンの相関が壊れるために金属的な性質が強くなっていく。高温超伝導は、両者の中間的なドーピング濃度の時に生じる。その起源は、後述するように、電荷とスピンの相互作用によって、2 つのキャリアの間に引力的な相互作用が働くことであるといわれている [42]。また、二次元銅酸化物では、光励起によってキャリアを注入した場合でも絶縁体—金属転移（光誘起絶縁体—金属転移）を引き起こすことができるが、この場合の光キャリアは、高速に緩和することが明らかになっている [6, 7]。その寿命はサブピコ秒であり、通常の半導体の光キャリアがサブナノ秒以上の寿命を持つことを考えると極めて速い。こうした高速緩和の機構は、理論家の興味を引き付け、多数の理論的研究が報告されている。それによれば、光キャリアは、スピン・電荷結合を通じてスピン励起やマグノンにエネルギーを受け渡すことで高速に緩和するものと考えられている [43-47]。

このようなスピンと電荷の相互作用は、2 つのキャリアが互いに束縛する効果の起源になることが理論的に予測されている。これについても、簡単な説明を加えておく。図 1.3.4 (b) のように、 CuO_2 面上に 2 つのキャリアが導入された状況を考える。このとき、2 つのキャリアが離れて存在していると(図 1.3.4(b)上段)、スピン系のエネルギーの増加は、キャリアが存在しないときと比べて $+8J$ となる。一方、キャリアが隣接する場合(図 1.3.4(b)下段)、エネルギーの増加は $+7J$ である。このため、2 つのキャリアの間には、スピンに由来して、 J 程度の引力が働くことになる。このため、光励起によって生じたキャリア、すなわち、電子キャリア（二重占有サイト）と正孔キャリア（非占有サイト）の間には、クーロン力だけでなく、スピンの効果によっても引力が働き、これにより束縛状態、即ち励起子を形成すると予測されている。

以上のように、スピンと電荷の自由度の結合により、二次元銅酸化物では、通常の半導体には見られない特徴的なキャリアダイナミクス、すなわち、超伝導、光励起キャリアの高速緩和、スピンによって束縛した励起子、などを示すと考えられる。本研究では、二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスを明らかにするため、まず、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を適用する。先述したように、テラヘルツ波は、自由キャリアのダイナミクスを調べるために最適な手法である。この手法を用いて、二次元銅酸化物における光キャリアの性質を調べることを目的とする。次に、スピン・電荷結合の効果を直接的に観測することを目的として、テラヘルツポンプ・光プローブ分光による非線形光学スペクトルの測定を行い、二次元銅酸化物の励起子準位構造とスピンに依存する電子-正孔間の引力の効果を明らかにする。

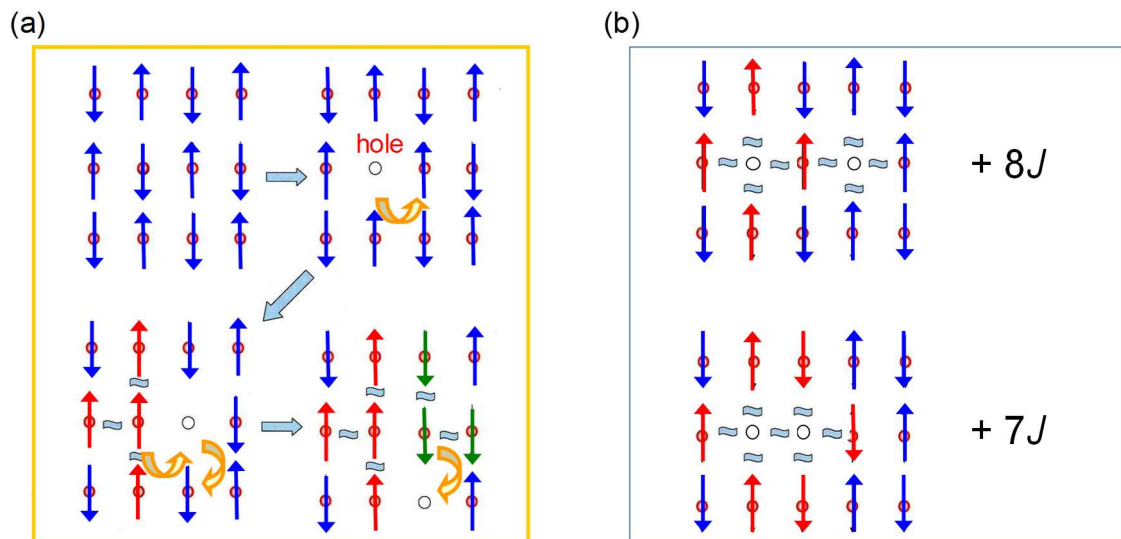


図 1.3.4 二次元反強磁性バックグラウンドにおけるスピンと電荷の相互作用。(a) 一つのキャリアに対する効果。キャリアが隣接サイトに移ると、スピンの状態が乱される。(b) 2つのキャリアに対する効果。キャリアが隣接することにより、スピン系のエネルギーが低くなる。

1 – 4 本研究の目的と本論文の構成

1-4-1 半導体の光キャリアダイナミクス

上述のように、半導体の光キャリアダイナミクスを理解するうえで、キャリア散乱の機構を解明することは最も重要な課題の一つである。しかし、半導体の光キャリアの散乱の機構については、遷移金属酸化物はもちろんのこと、シリコンのような代表的な半導体においても系統的な研究はほとんど行われていないのが現状である。この問題にアプローチするための最も有力な手法は、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法である。そこで、本研究では、まず広帯域の光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の構築を行った。これを用いて、まず、シリコンを対象として実験を行い、光キャリアの散乱確率の評価手法を確立するとともに、その散乱機構の解明を目指した。本研究によって得られた知見を基盤にして、遷移金属酸化物 TiO_2 の光キャリア散乱機構を明らかにする。シリコンの光キャリア散乱機構と比較しながら、その機構を詳細に議論する。

1-4-2 二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスと光励起状態の解明

強相関電子系では、従来の半導体とは全くことなるキャリアダイナミクスが生じることが知られている。二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスについては、第3章で述べるように、赤外から可視領域のプローブ光を用いた詳細な研究が行われているが、自由キャリアの応答を直接反映するテラヘルツ領域のスペクトル構造は明らかになっていない。本研究では、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を用いて、テラヘルツ領域の光学スペクトルとその時間発展を明らかにすることで、キャリアダイナミクスに関するより直接的な知見が得られると考え、測定を行った。また、二次元銅酸化物では、キャリアダイナミクスはスピン・電荷結合の効果に支配されることが考えられているが、これまで、スピン・電荷結合による電子と正孔の束縛効果を実験的に証明した研究はない。本研究では、テラヘルツ波を用いた非線形分光法を適用し、励起子準位構造の物質依存性を調べることで、スピン・電荷結合による束縛効果を明らかにすることを目指した。

1-4-3 本論文の構成

本論文は、以下の構成からなる。まず、第二章で、本研究で用いた実験手法を説明する。特に、光ポンプ・広帯域テラヘルツプローブ分光測定系の構築とその評価、および、テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系の構築について、詳細に述べる。第3章では、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定の実験結果を述べる。まず、3-1節で、シリコンの過渡光学伝導度スペクトルの測定結果を示し、それを用いてキャリアの散乱確率とその機構を、電子-正孔散乱に焦点をあてて議論する。3-2節では、 TiO_2 の光キャリアダイナミクスについて、赤外から可視のプローブを使った先行研究をレビューしたのち、

本研究で得られたテラヘルツ領域の結果と比較することで、散乱の機構を考察する。また、本節の最後には、シリコンにおける光キャリア散乱の機構と比較し、両者のキャリア散乱過程の特徴を述べる。3-3 節では、まず、二次元銅酸化物のキャリアダイナミクスについてのこれまでの研究を述べる。その後、 Nd_2CuO_4 、および、 La_2CuO_4 に光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を適用し、光キャリアの減衰のダイナミクスと、スペクトル形状を調べた実験結果を示す。第 4 章では、テラヘルツポンプ・光プローブ分光を用いた非線形分光により、二次元銅酸化物の励起子準位構造の物質依存性を調べ、スピン・電荷結合による励起子効果を明らかにした研究を述べる。

第2章 実験方法と測定系構築

本章では、本研究で用いた試料及び実験方法について述べる。2-1 節、2-2 節で、用いた試料および物質の基礎的な光学特性を調べるための定常分光に用いた装置を述べる。その後、2-3 節で、本研究で構築した光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の原理および構築法、2-4 節でテラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系の原理および構築法について述べる。

2-1 試料

2-1-1 単結晶シリコン

まず、単結晶シリコンを対象として光ポンプ・テラヘルツプローブ分光の実験を行った。用いた試料は、市販の高抵抗シリコン単結晶 ($>1000 \text{ k}\Omega\text{cm}$ 、厚さ 1 mm) である。

2-1-2 アナターゼ型 TiO_2 薄膜

アナターゼ型 TiO_2 については、PLD (Pulsed laser deposition)法を用いて、 LaSrAlO_4 (LSAO)基板上にエピタキシャル成長させた薄膜試料を用いた。c 軸方向に積層し、試料表面には ab 面が出ている。この試料は、産業技術総合研究所の澤彰仁先生、現ハルビン工業大学の Li Bingsheng 先生に提供して頂いた。試料の図は、3-2 節に示してある

2-1-3 二次元銅酸化物薄膜

二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスの研究には、PLD 法によって成長させた Nd_2CuO_4 および La_2CuO_4 の薄膜を用いた。 Nd_2CuO_4 は $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) 基板、 La_2CuO_4 については LaSrAlO_4 (LSAO)基板上に成長させた試料であり、産業総合技術研究所の澤彰仁先生、現ハルビン工業大学の Li Bingsheng 先生に提供して頂いた。試料の図は、3-3 節に示す。

2-1-4 二次元銅酸化物単結晶試料

テラヘルツポンプ・光プローブ分光による光励起状態の研究に用いた試料は、 Nd_2CuO_4 、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 、 La_2CuO_4 のバルク単結晶試料である。 Nd_2CuO_4 、 La_2CuO_4 は、産業総合技術研究所の伊藤利充先生に提供して頂いた。作成法は Ref. [48, 49]に準ずる。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は東京工業大学の笹川崇男先生に提供して頂いた。作成法は Ref.[34]に準ずる。

2-2 顕微反射・透過分光測定

物質の基礎的な光学スペクトル、特に複素誘電率や吸収係数の測定のため、顕微反射分光、顕微透過分光を行った。単結晶試料は吸収係数に対して厚みが大きいいため、透過

測定は行えない。このため、反射スペクトルを測定し、これをクラマース・クローニツヒ変換することで複素誘電率を得た。薄膜試料については、透過率を測定することで吸収係数を求めた。

試料のサイズが大きくないので、分光の際には顕微分光を行う必要がある。1 - 4 eV の可視-近赤外領域のスペクトルは、日本分光製顕微分光装置 MSV-370 を用い、0.1 - 1 eV 中-近赤外領域のスペクトルは日本分光製のフーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)FT-IR6200 に、赤外用顕微ユニット IRT5000 を組み合わせて顕微分光を行った。

2-3 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の構築

本研究では、光キャリアの光学応答をテラヘルツ領域の広い帯域で測定するため、広帯域なテラヘルツ波をプローブとして利用可能な可視ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の開発を行った。本章では、測定系の構築法とそれを用いた実験の方法を述べる。

2-3-1 テラヘルツ波の発生法

テラヘルツ波の発生法としては、現在主流なのは光整流効果を利用する方法である。近年、新しいテラヘルツ発生法として、空気プラズマを利用した方法(空気プラズマ発生法)が考案された [50]。光整流効果を用いた方法では、位相整合や結晶の吸収の影響により、広帯域なテラヘルツ波を得にくいという問題がある。それに対し空気プラズマ発生法ではそのような制約がなく、広帯域なテラヘルツ波を発生可能と期待される。実際に、空気プラズマ発生法によって 0.5~35 THz という極めて広帯域なテラヘルツ波の発生が可能であることが報告されている [51]。本研究では、光整流効果と空気プラズマ発生 の両方を利用可能な測定系を構築した。

(1) 光整流効果

フェムト秒レーザーパルスを利用したテラヘルツ波の発生法は、先述の空気発生法や光殿堂アンテナなどいくつかあるが、その中でも光整流効果を利用する方法は、もっとも代表的なもののひとつである。二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を有する物質に周波数 ω_1 の光および周波数 ω_2 の光を入射すると、周波数 $\omega_1 - \omega_2$ の光が発生する(図 2.3.1)。この過程を差周波発生過程と呼ぶ。ここに単一の周波数 ω の光を入射すると、周波数 $\omega - \omega = 0$ の光(即ち静電場)が生じるが、このような場合を特に光整流と呼ぶ。二次の非線形光学結晶に、フェムト秒レーザーパルスを入射する場合を考える。フェムト秒レーザーパルスは、短パルスであるため、周波数領域で広いスペクトル幅を持っている。したがって、二次の非線形光学結晶にフェムト秒パルスが入射すると、同一パルス内の複数の周波数成分で差周波発生過程が生じることとなる。一般的なフェムト秒チタンサファイアレーザーでは、スペクトル幅が数 THz となっているため、差周波発生によっ

て生じる電磁波はテラヘルツ領域で数 THz のスペクトル幅を持ち、パルスとなる。これが光整流効果によるテラヘルツ発生法である。

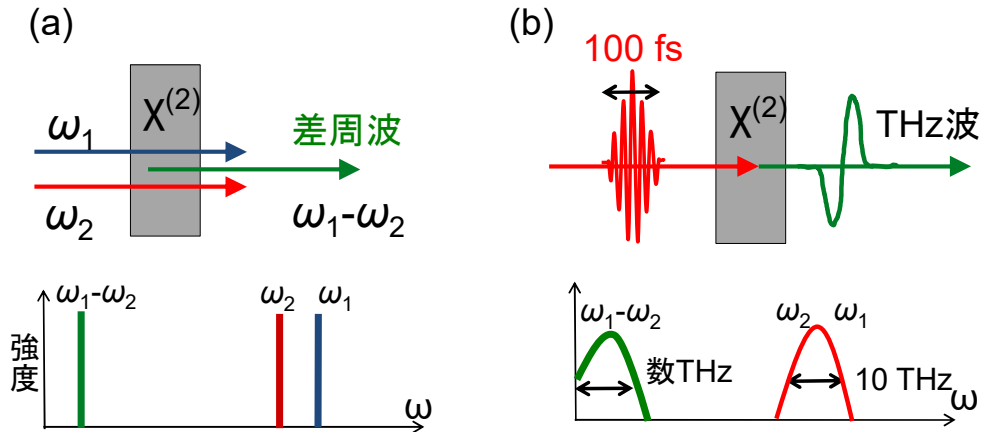


図 2.3.1 (a) 差周波発生の様式図。(b) 光整流による THz 波発生 [13]。

(2) 空気プラズマ発生法

図 2.3.2(a)に空気プラズマ発生法の様式図を示す。光源であるチタンサファイアレーザーから出力された波長 800 nm の光をレンズによって空气中に集光する。この際、レンズと焦点との間に BBO 結晶(2 次の非線形光学結晶)を入れておき、波長 400 nm の倍波を発生させ、これを基本波と同時に空气中に集光する。焦点ではレーザー電場が非常に強くなるため、窒素分子が陽イオンと電子に分かれプラズマ化する(図 2.3.2(b))。そのプラズマからテラヘルツ波パルスが放射される。これが空気プラズマ発生法である。Kim らは、イオン化により生じた電子の運動をシミュレーションすることで、空気プラズマによるテラヘルツ波発生原理を説明した [52]。焦点位置では、レーザーが絞られているために電場が非常に強くなり、窒素分子が電離してプラズマ化する。プラズマ中の電子は、レーザー電場を感じて運動することになる。入射するレーザー光の電場波形は、パルスであることをいったん忘れて、次式のように表すことができる

$$E_L(t) = E_1 \cos(\omega t + \phi) + E_2 \cos[2(\omega t + \phi) + \theta] \quad (2.3.1)$$

ここで E_1 、 E_2 はそれぞれ基本波・倍波の振幅であり、 ϕ は位相、 θ は基本波と倍波の

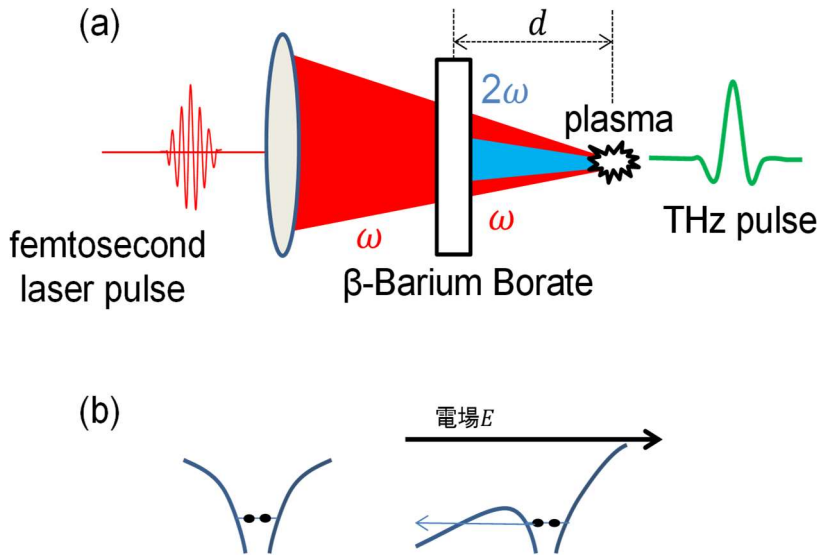


図 2.3.2 (a) 空気プラズマ発生法の概略図 (b)トンネルイオン化の模式図

位相差である。この電場によるプラズマ中の自由電子の運動方程式は次のようになる。

$$\frac{dv}{dt} = \frac{e}{m_e} E_L(t) \quad (2.3.2)$$

v は電子の速度、 m_e は電子の質量である。これを解くと、自由電子の速度は

$$v = \frac{eE_1}{m_e\omega} \{\sin(\omega t + \phi) - \sin\phi\} + \frac{eE_2}{2m_e\omega} \{\sin[2(\omega t + \phi) + \theta] - \sin(2\phi + \theta)\} \quad (2.3.3)$$

と書くことができる。(2.3)式をよく見ると、 v は時間に依存しないドリフト成分を持つことがわかる。それを v_d で表すことにすると、

$$v_d = \frac{e}{m_e\omega} E_1 \sin\phi + \frac{e}{2m_e\omega} E_2 \sin(2\phi + \theta) \quad (2.3.4)$$

である。Kim らは、この式に基づき、電子の運動をシミュレーションした。その結果が 2.3.3 であり、 $\theta = 0, \frac{\pi}{2}$ のときについて、(a)レーザーの電場波形、(b)プラズマ中の自由電子の変位の時間変化、(c)自由電子のドリフト速度を示している [52]。図 2.3.3(b)は(a)の $\phi = -\frac{9\pi}{10}, -\frac{\pi}{10}, \frac{\pi}{10}, \frac{9\pi}{10}$ に対応する時刻に電離した電子の、その後の電子変位の時間発展を示している。図 2.3.3 (b)からもわかるように、電子の速さは振動成分とドリフト成分からなっており、ドリフト成分は電離する瞬間のレーザーの位相 ϕ に依存する。ここで、

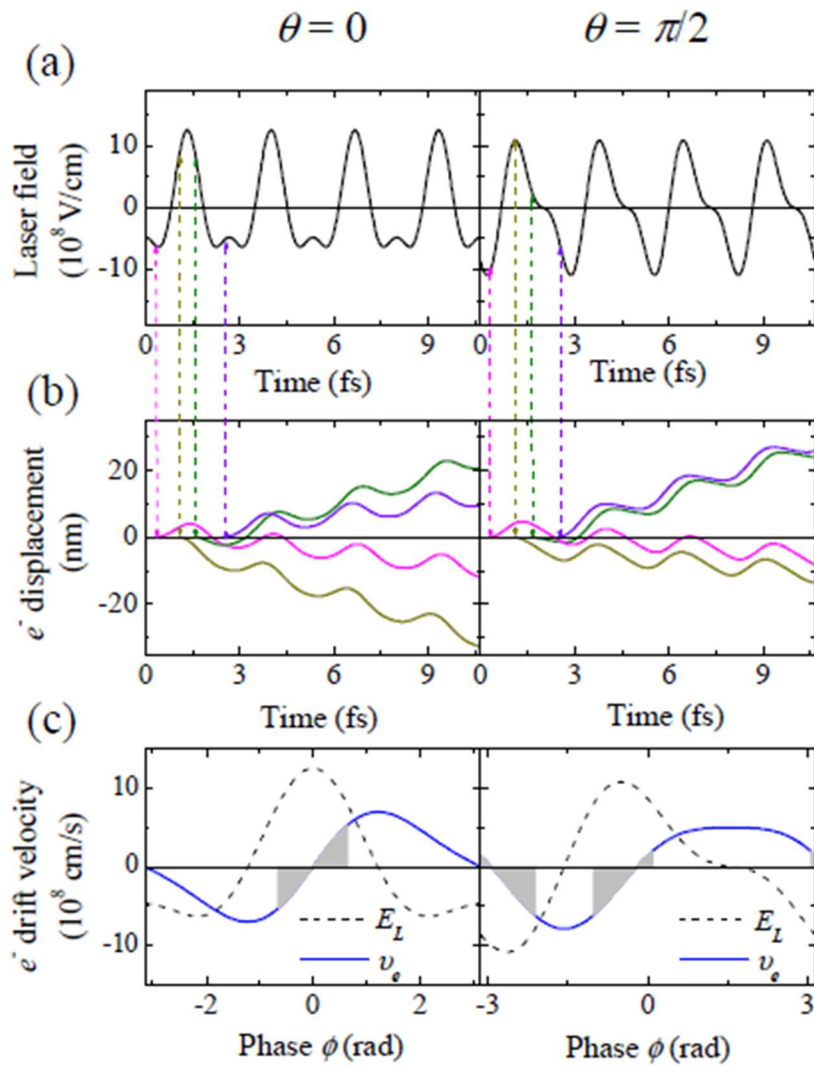


図 2.3.3 [52] (a) 基本波と倍波が重なったレーザーの電場波形。(b) 各時刻で電離した電子の変位の時間発展。(c) 各時刻で電離した電子のドリフト速度成分。点線は電場波形。電場波形のピーク付近でのみ電離が起こるため、ドリフト速度のグラフで意味があるのは影付きの部分のみ。

電離はレーザーの電場強度が強い時、即ちピーク付近でしか起こらないという自然な仮定を導入する。図 2.3.3(c)は電子のドリフト速度を電離する瞬間のレーザーの位相に対してプロットしたグラフであるが、この仮定から、このグラフで意味があるのは、レーザー電場のピーク付近(影付きの領域)のみである。この影付きの領域を積分した値がプラズマ中を流れるドリフト電流 J に比例する。図 2.3.3(c)を見ると、 $\theta = 0$ のときは正負が打ち消しあって $J = 0$ となるが、 $\theta = \frac{\pi}{2}$ のときは正負が非対称になっており、 0 でないドリフト電流が生じる。電流が変化すると

$$E(t) \propto \frac{dJ(t)}{dt} \quad (2.3.5)$$

に従って電磁波が放射される。入射するレーザーがフェムト秒レーザーパルスである場合、ドリフト電流生成によって放射される電磁波がテラヘルツ帯の周波数を持っており、テラヘルツパルスを発生させることができる。

2-3-2 テラヘルツ波の検出法：Electro-Optical サンプリング

テラヘルツ波の重要な特徴の一つは、比較的容易に時間波形を測定できる点である。本測定系では、テラヘルツ波の電場波形を測定する方法として Electro-Optical sampling (EO サンプリング) と呼ばれる方法を採用した。これは電気光学効果を利用した電場検出法であり [53-55]、二次の非線形光学結晶と可視光パルスを利用する。EO サンプリング法の概念図を図 3.3 に示す。二次の非線形光学結晶に電場を印加すると、その電場の大きさに応じて屈折率に異方性を生じる、ポッケルス効果と呼ばれる現象が知られている。EO サンプリングではポッケルス効果を利用してテラヘルツ電場を計測する。計測したいテラヘルツ波を、ポッケルス効果を持つ二次の非線形光学結晶(本研究では ZnTe もしくは GaP を用いた)に入射させる。この時、直線偏光を持つ可視のフェムト秒パルスを同時に入射させると、テラヘルツ波の電場によって結晶の屈折率に異方性が生じているため、結晶を透過したフェムト秒パルスの偏光が変化する。この偏光の変化を検出することでテラヘルツ波を検出することができる。このフェムト秒パルスをサンプリングパルスと呼ぶ。

ポッケルス効果では屈折率異方性の大きさが印加電場の大きさに比例することから、偏光の変化の大きさを測定することで電場強度を見積もることができる。ディレイステージを用いて、フェムト秒パルスが結晶に到達する時刻を変化させながら電場強度を測定すれば、テラヘルツ波の電場波形を知ることができる。

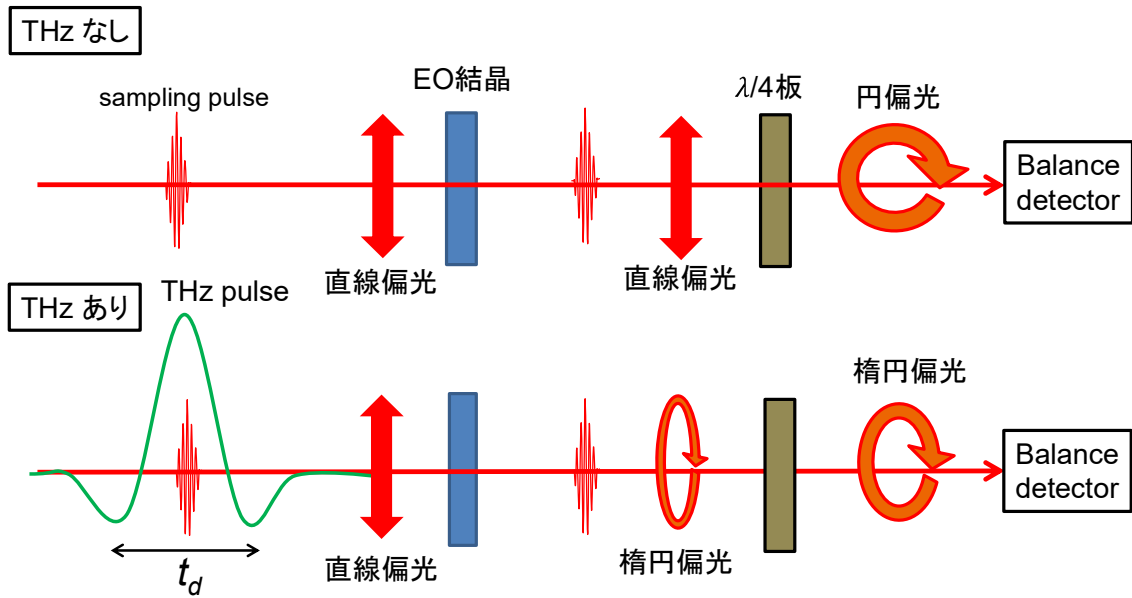


図 2.3.4 EO サンプリングの概念図。

EO サンプリングによる電場強度の見積もり

バランスディテクターが検出する信号から、テラヘルツ電場強度を見積もる方法について述べる [56]。本節の議論で用いる座標の定義を図 2.3.5 に示した。本研究で用いた EO 結晶である ZnTe、GaP はともに閃亜鉛構造を持つ。その対称性から、ポッケルス係数 r_{ij} は次のように表せる。

$$r_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{bmatrix} \quad (2.3.6)$$

従って、電場下での屈折率楕円体は次式で表される。

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n^2} + 2r_{41}(E_x yz + E_y zx + E_z xy) = 1 \quad (2.3.7)$$

テラヘルツ波は EO 結晶の 110 面から垂直に入射する。テラヘルツ波の偏光方向が z 軸となす角を θ 、電場の絶対値を E_0 とすると、テラヘルツ波は

$$\mathbf{E}_{THz} = E_0 \begin{pmatrix} \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \sin \theta \\ -\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.3.8)$$

式(2.3.7)(2.3.8)よりテラヘルツ電場下の屈折率楕円体は

$$\frac{x^2 + y^2 + z^2}{n^2} + 2r_{41}E_0 \left(\frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} yz - \frac{\sin \theta}{\sqrt{2}} zx + \cos \theta xy \right) = 1 \quad (2.3.9)$$

議論を簡単にするため、図 3.5 のように実験室系 (x', y', z') 座標系を導入する。 (x', y', z') 座標系は

$$\begin{aligned} x &= \frac{x'}{\sqrt{2}} - \frac{y'}{\sqrt{2}} \\ y &= \frac{x'}{\sqrt{2}} + \frac{y'}{\sqrt{2}} \\ z &= z' \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

とすることで得られ、 (x', y', z') 座標系での屈折率楕円体は次のようになる。

$$\frac{x'^2 + y'^2 + z'^2}{n^2} + r_{41}E_0(2y'z' \sin \theta + (x'^2 - y'^2) \cos \theta) = 1 \quad (2.3.11)$$

サンプリングパルスは x' 軸に平行に入射するから、サンプリングパルスを感じる屈折率楕円体は式()に $x' = 0$ を代入することで得られる。

$$\frac{y'^2 + z'^2}{n^2} + r_{41}E_0(2y'z' \sin \theta - y'^2 \cos \theta) = 1 \quad (2.3.12)$$

この屈折率楕円体の長軸と短軸を新たな軸とし、それぞれ y'', z'' 軸とする。この軸はテラヘルツ電場が印加された時の誘電主軸であり、その方向はテラヘルツの偏光角 θ に依存する。この軸を用いると屈折率楕円体は

$$\frac{y''^2}{n_{y''}^2} + \frac{z''^2}{n_{z''}^2} = 1 \quad (2.3.13)$$

今、 (y'', z'') と (y', z') のなす角を ϕ とすると次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} y'' &= y' \cos \phi + z' \sin \phi \\ z'' &= -y' \sin \phi + z' \cos \phi \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

これを式(2.13)に代入すると、

$$\left(\frac{\cos^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\sin^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) y'^2 + \left(\frac{\sin^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\cos^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) z'^2 - 2y'z' \left(\frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) \cos \phi \sin \phi = 1 \quad (2.3.15)$$

式(2.3.12)と式(2.3.15)の係数を比較することで次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
y'^2 &: \left(\frac{\cos^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\sin^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) = \frac{1}{n^2} - r_{41} \cos \theta \\
z'^2 &: \left(\frac{\sin^2 \phi}{n_{y''}^2} + \frac{\cos^2 \phi}{n_{z''}^2} \right) = \frac{1}{n^2} \\
y'z' &: \left(\frac{1}{n_{y''}^2} - \frac{1}{n_{z''}^2} \right) \cos \phi \sin \phi = r_{41} E_0 \sin \theta \quad (2.3.16)
\end{aligned}$$

これを解くと

$$\begin{aligned}
\frac{1}{n_{z''}^2} - \frac{1}{n_{y''}^2} &= r_{41} E_0 \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \\
\tan 2\phi &= -2 \tan \theta \quad (2.3.17)
\end{aligned}$$

ここで、 $\Delta n \equiv n_{y''} - n_{z''} \ll n_{y''} \cong n_{z''} \cong n$ が成り立つとすると、テイラー展開の方法により

$$\frac{1}{n_{z''}^2} - \frac{1}{n_{y''}^2} = 2 \frac{\Delta n}{n^3} \quad (2.3.18)$$

よって

$$\Delta n = 2n^3 r_{41} E_0 \sqrt{\cos^2 \theta + 4 \sin^2 \theta} \quad (2.3.19)$$

ここまでで電場によって生じる屈折率の異方性が求まった。 Δn は $\theta = \frac{\pi}{2}$ で最大値となるので EO 結晶を回転させ、 $\theta = \frac{\pi}{2}$ に設定する。このとき $\phi = -\frac{\pi}{4}$ である。この屈折率異方性によるサンプリングパルスの偏光変化を求める。ここでは、サンプリングパルスが水平偏光の場合を扱う。水平軸を h 軸、鉛直軸を v 軸として、 (h, v) 軸を設定し、以後この軸で議論する。入射サンプリングパルスの電場を $\mathbf{E} = (E_s, 0)$ と書く。 (y'', z'') 軸は (h, v) 軸に対し $\frac{\pi}{4}$ だけ回転しているから、EO 結晶を透過したサンプリングパルスの電場次のようにあらわされる。

$$\begin{aligned}
\mathbf{E} &= R\left(-\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{pmatrix} R\left(\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} E_s \\ 0 \end{pmatrix} \\
R(\alpha) &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \\
\Gamma &= \frac{\omega}{c} \Delta n d \quad (2.3.20)
\end{aligned}$$

$R(\alpha)$ は角度 α の回転を施す行列で、 Γ は y'' 軸もしくは z'' 軸に平行な光が EO 結晶を透過した時に y'' 軸方向と z'' 軸方向につく位相差を表す。 d は EO 結晶の厚みである。サンプリングパルスは EO 結晶を透過後、 $\frac{\lambda}{4}$ 板に入射する。この $\frac{\lambda}{4}$ 板は、EO 結晶に電場がかかっていないとき、サンプリングパルスを円偏光にするように配置されている。即ち、

h 軸に対して $\frac{\pi}{4}$ 傾いている。これにより、サンプリングパルスの最終的な偏光は次式で表される。

$$\mathbf{E} = R\left(-\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{pmatrix} R\left(\frac{\pi}{4}\right) \begin{pmatrix} E_s \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{E_s}{2} \begin{pmatrix} 1 + e^{i(\Gamma-\frac{\pi}{2})} \\ 1 - e^{i(\Gamma-\frac{\pi}{2})} \end{pmatrix} \quad (2.3.21)$$

サンプリングパルスは、この後グラソレーザプリズムによって水平偏光と縦偏光に分け、バランスディテクターに入射する。バランスディテクターが備えるフォトダイオードは入射光の強度に比例した電圧信号を生じる。水平方向の強度 I_v 、鉛直方向の強度 I_h は、

$$I_h = |E_h^2| = \frac{E_s^2}{2} (1 + \sin \Gamma)$$

$$I_v = |E_v^2| = \frac{E_s^2}{2} (1 - \sin \Gamma) \quad (2.3.22)$$

バランスディテクターが出力する信号は I_h 、 I_v の差分 ΔI に比例した信号である。

$$\Delta I = I_h - I_v = E_s^2 \sin \Gamma = E_s^2 \sin\left(\frac{\omega}{c} n^3 r_{41} d E_0\right) \quad (2.3.23)$$

Γ が十分小さいなら(必ずしも成り立たないことに注意する)、

$$\Delta I \approx E_s^2 \Gamma = E_s^2 \frac{\omega}{c} n^3 r_{41} d E_0 \quad (2.3.24)$$

であり、バランスディテクターの出力信号はテラヘルツ電場の強度に比例する。ここで、 $E_s^2 = I_s + I_v \equiv I_s$ であることを考慮すると、

$$\frac{I_h - I_v}{I_h + I_v} = \sin\left(\frac{\omega}{c} n^3 r_{41} d E_0\right) \quad (2.3.25)$$

であるから、これを変形して Arcsin をとることにより、

$$E_0 = \frac{c}{\omega n^3 r_{41} d} \text{Arcsin}\left(\frac{\Delta I}{I_s}\right) \quad (2.3.26)$$

となる。即ち、 ΔI と同時に I_s をモニタリングすることで、電場強度の絶対値を求めることができる。

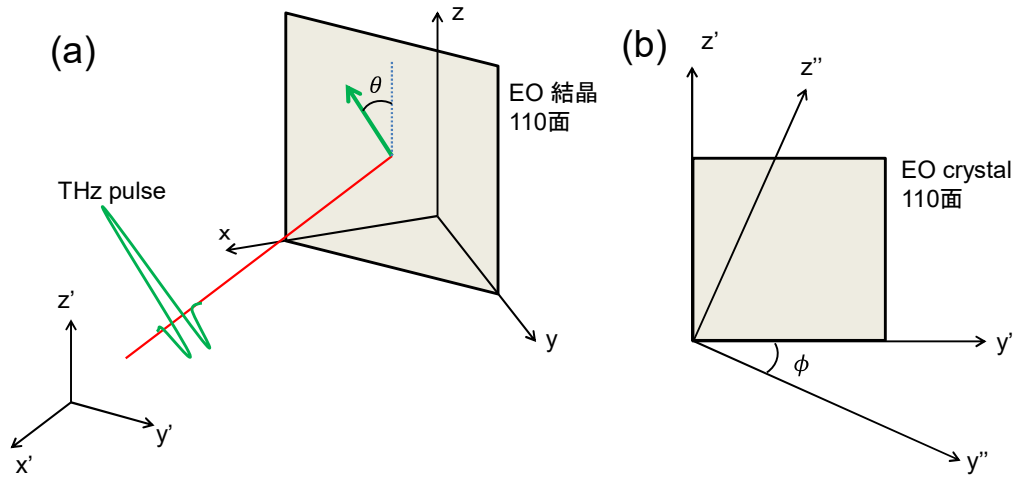


図 2.3.5 軸の定義

EO サンプリグの感度と位相整合

式(2.2.24)より、EO サンプリグで検出される信号はポッケルス係数と結晶の厚さにおおよそ比例する。ZnTe、GaP のポッケルス係数はそれぞれ 4.04 pm/V、0.97 pm/V と報告されており[53, 57]、ZnTe を用いた検出の方が感度が良い。また、結晶が厚いほうが、テラヘルツ波とサンプリグパルスとの相互作用する距離が増加するため、感度の良い測定が可能である。しかし、実際には位相整合の問題があり、結晶が厚すぎると検出感度が低下する。これは、EO 結晶内でサンプリグパルスの群速度 v_{opt}^g とテラヘルツ波の位相速度 $v_{THz}^p(\omega)$ が異なっていると、EO 結晶内を進行するうちにサンプリグパルスがテラヘルツ波の位相に対してずれていくため、サンプリグパルスが感じるテラヘルツ波はずれた範囲の平均になるからである。この様子を図 2.3.6 に示した。例えばこの位相のずれが 2π に達すると、正負で完全に打ち消しあい、検出することができなくなる。この効果による検出感度の低下を評価する尺度として、コヒーレンス長という量がよく使われる。これは、位相のずれが π となるまでの進行距離であり、次の式で定義される[58]。

$$l_c(\omega) = \frac{\lambda_{THz}}{2 |n_{opt}^g - n_{THz}^p(\omega)|} \quad (2.3.27)$$

ここで、 n_{opt}^g はサンプリグパルスの群屈折率、 $n_{THz}^p(\omega)$ はテラヘルツ波の位相屈折率である。 l_c はテラヘルツ波の周波数に依存している。EO 結晶の厚み d が l_c よりも小さくなる周波数では、EO 結晶に入射してから出射するまでの位相ズレが π より小さくなるので感度よく測定することができる。図 2.3.7 に、代表的な EO 結晶である ZnTe と GaP におけるコヒーレンス長を示す。例えば、厚み 1 mm の ZnTe では 3 THz 以下の領域で $d < l_c$ が満たされており、感度の良い測定が可能である。

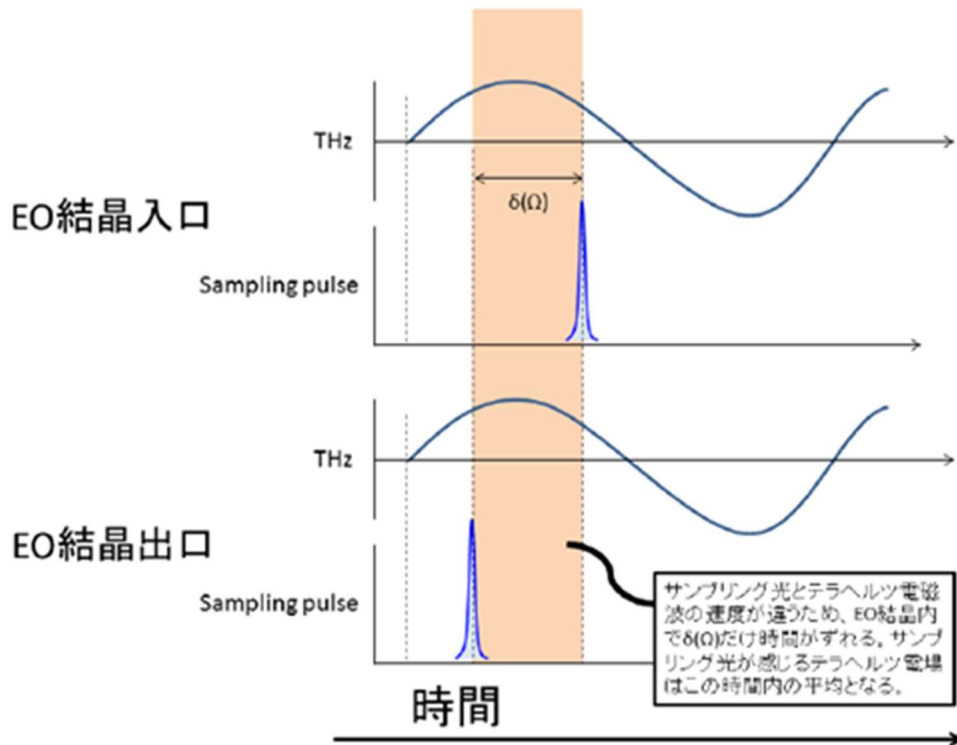


図 2.3.6 EO サンプリングにおける位相整合の概念図。

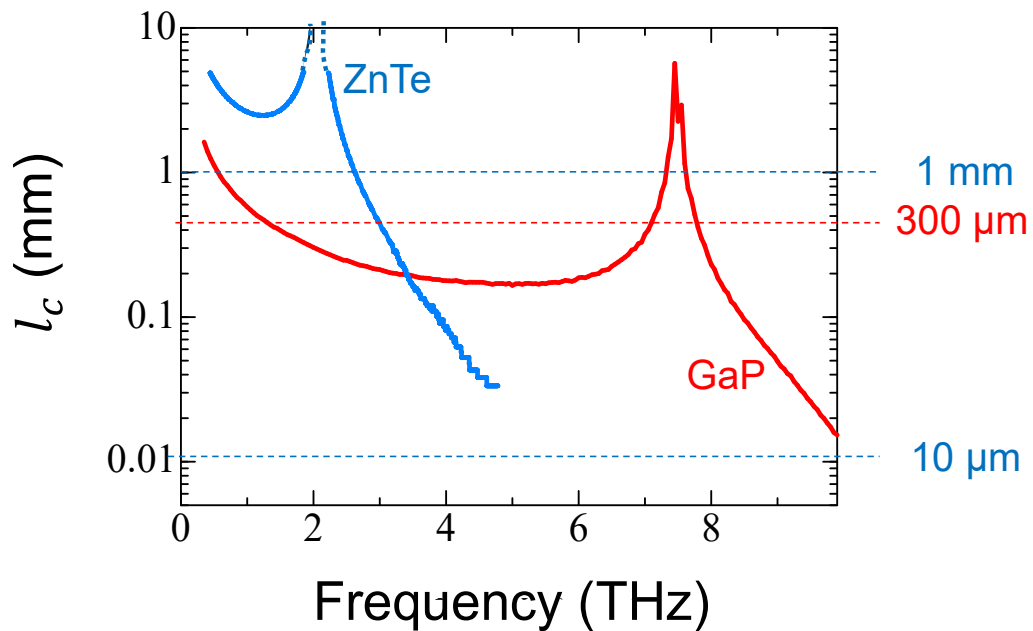


図 2.3.7 ZnTe と GaP における、800 nm のパルスとテラヘルツ波のコヒーレンス長。

2-3-3 可視ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定システム

図 2.3.8 に、構築した可視ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定システムを示す

光源

光源には、チタンサファイアフェムト秒パルスレーザー再生増幅システムを用いた。具体的には、Coherent 社製 Legend(出力 2.5 mJ, パルス幅 25 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz)、Spectra Physics 社製同 Hurricane (出力 1 mJ, パルス幅 130 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz)、Quantronix 社製 IntegraC (出力 2 mJ, パルス幅 130 fs, 中心波長 796 nm, 繰り返し周波数 1 kHz) の 3 機種を利用した。最も広帯域なテラヘルツプローブが得られるのは、パルス幅の短い Legend を用いた場合である。本節では、Legend を用いた測定系について述べる。他のレーザーを用いた場合でも、チャープコントロールの有無以外は全て同じである。

光源の出力は、ビームスプリッター (BS1) で半分に分け、片方をテラヘルツ波発生に用い、片方をポンプ光として用いた。ポンプ光となる光パルスの波長を変える必要がある場合には、Optical Parametric Amplifier(OPA)を利用して波長変換を行えるようにした。

プローブ光の光路

25 fs 程度の短い光パルスを用いる場合、媒質を伝搬することによるチャープの付加に注意する必要がある。これは、媒質の屈折率分散のため、パルス内の周波数成分によって進行速度に差が生じ、媒質を伝搬するうちにパルス幅が伸びてしまう効果である。これを避けるため、Legend を出射したテラヘルツ発生用の光パルス、BS1 を通過した後、チャープミラーCM1,CM2 によって 2 回反射され、負のチャープが加えられる。Legend に備わっているコンプレッサーでチャープをコントロールすることも可能であるが、ポンプ光用の OPA とテラヘルツ波発生両方についてチャープを最適化する必要があるため、コンプレッサーだけでは不十分である。そこで、BS1 の後にチャープミラーを挿入し、OPA とテラヘルツ発生どちらもチャープを最適化できるようにしている。Legend 以外の光源を用いる場合には、CM は取り除き、コンプレッサーのみで調整する。チャープミラーで反射されたパルスは、ビームスプリッターBS2 によって 2 つに分けられ、片方がテラヘルツの空気プラズマ発生に、片方が EO サンプルングにおけるサンプルングパルスとして用いられる。

空気プラズマ発生用のパルスは、オプティカルチョッパーで 1 kHz から 500 Hz に間引かれる。これについては、2.3.4 節で詳しく述べる。こののち、サンプルングパルスとテラヘルツ波の時間差を調整するためのディレイステージ(Delay stage1)を通過し、パージボックス内に入射する。パージボックスは乾燥空気中でパージする。これは、テラヘルツ波が水蒸気に吸収され、強度が落ちてしまうことを防ぐためである。パージボックス

内には前節に説明した空気プラズマ発生系が置かれており、ここでテラヘルツ波を発生させる。発生させたテラヘルツ波は、放物面鏡 PM1 によってコリメートされ、ついで放物面鏡 PM2 によってサンプルに向かって集光される。放物面鏡 PM1 と PM2 の間には厚さ 1 mm の Si 板が置かれている。これは、テラヘルツ波と同軸で進行する、元の波長 800 nm のパルスとその倍波をカットするためのものである。サンプルを透過したテラヘルツ波は、まず放物面鏡 PM3 でコリメートされる。ついで放物面鏡 PM4 で EO 結晶に向かって集光され、ここでサンプリングパルスと重なって EO サンプリングされる。サンプリングパルスは、BS2 を通過後、Legend から EO 結晶までの光路長がテラヘルツ波と等しくなるよう距離を進行させられ、凹面鏡によって EO 結晶に集光される。放物面鏡 PM4 は中心に穴が開いている。この穴を通すことでテラヘルツとサンプリングパルスをおおよそ同軸にすることができる。コリメートにレンズを用いないのは、レンズを構成する媒質の屈折率分散によってチャープがかかり、パルスが伸長することを防ぐためである。EO 結晶を通過したサンプリングパルスは、まず $\lambda/4$ 板(Quarter wave plate: QWP)で円偏光となり、レンズでコリメートされたのちグランレーザープリズム GLP によって縦・横偏光に分けられバランスディテクターに入射する。

ポンプ光の光路

ポンプ光は、BS1 で反射されたのち、オプティカルパラメトリックアンプ(OPA)に入射し、所望の波長に変換される。その後、可変 ND フィルタ VND でパワーを調整した後、250Hz のオプティカルチョッパーでパルスの間引かれる。その後、プローブ光との時間差を調整するために Delay stage2 を通り、レンズによってサンプルに集光される。

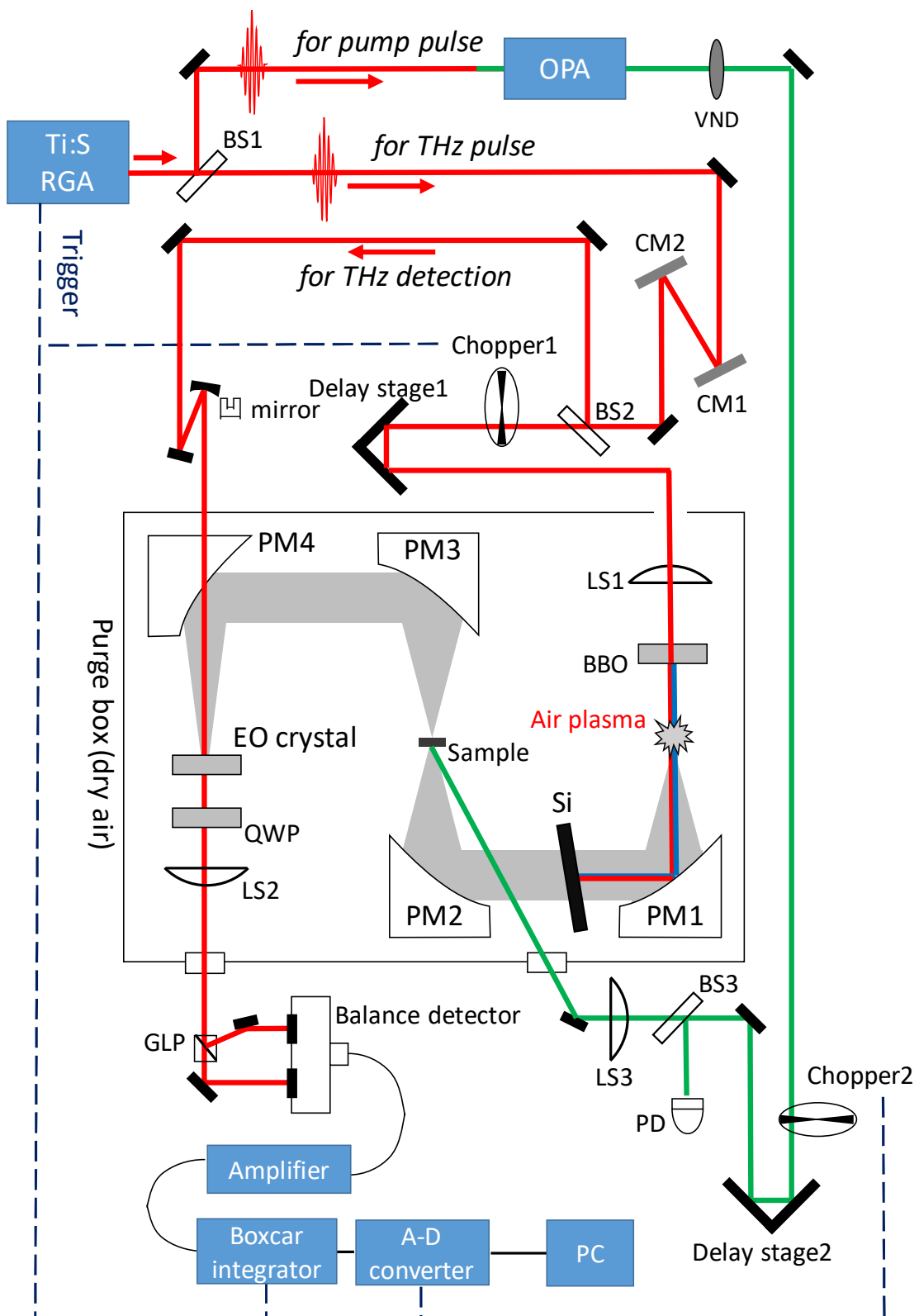


図 2.3.8 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光システム。記号については本文を参照。

信号の取り込み

バランスディテクターからのアナログ電圧信号は、まず Amplifier で増幅された後、Boxcar 積分器でサンプリングされる。その後 AD 変換器でデジタル信号に変換され、パソコンに取り込まれる。Boxcar 積分器と AD 変換器は Ti:S 再生増幅器からのトリガーで駆動しており、秒間 1000 回の信号が取り込まれる。Chopper1 と Chopper2 を同じく Legend からのトリガーでそれぞれ 500Hz、250Hz で回転させることで、信号処理のシーケンスは図 2.3.9 のようになる。

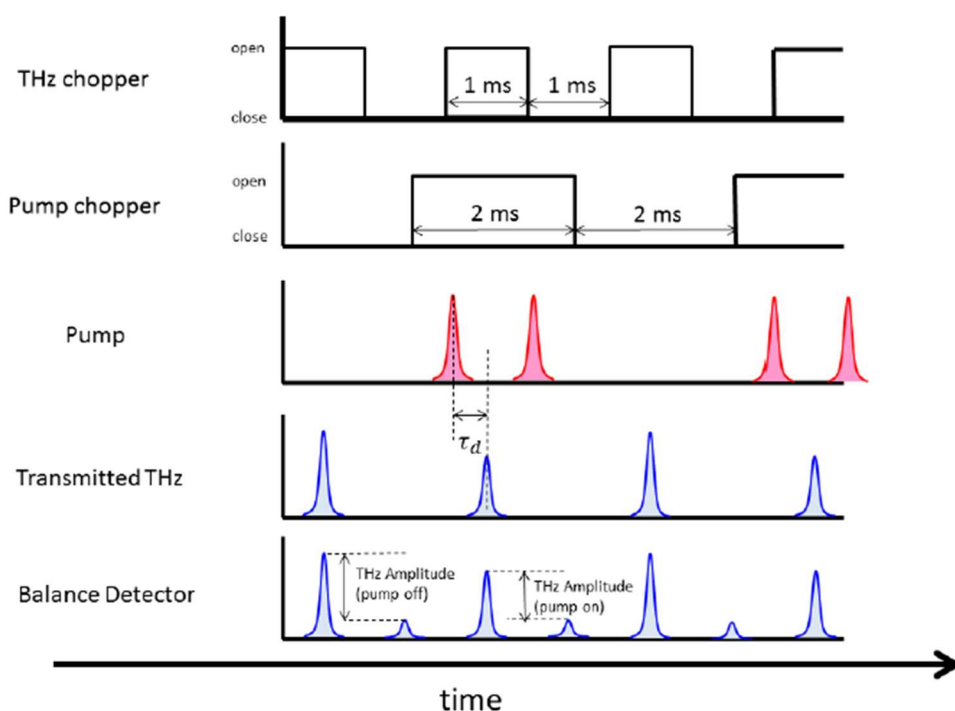


図 2.3.9 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定の実験シーケンスの信号取り込みシーケンス。

バランスディテクターからの信号は、順番に (THz: on, Pump: off), (THz: off, Pump: off), (THz: on, Pump: on), (THz: off, Pump: on) のときのものになる。前者 2 つからポンプオフ時のテラヘルツの電場振幅が求まり、後者 2 つからポンプオン時のテラヘルツの電場振幅が求まる。Delay stage1 と Delay stage2 を同期させて動かしつつ信号を取り込むことで、ポンプオフ・オン時のテラヘルツ時間波形を測定することができる。

ポンプ光の光路で、Chopper2 の後にはビームスプリッター BS3 が入っており、ポンプ光の出力の一部をフォトディテクターで検出している。この信号も同様にアンプされて Boxcar 積分器でサンプリングされた後、AD 変換器を通してパソコンに取り込まれている。この信号は、バランスディテクターからの信号がポンプオンのときのものなのか、あるいはポンプオフのときのものであるのかを区別するために用いている。

2-3-4 測定系の性能について

パワースペクトル

サンプル位置に何も置かず、ポンプ光を入れずに測定したテラヘルツ波の時間波形をフーリエ変換して求めたパワースペクトルを図 2.3.10 に示す。先に述べたように、EO 結晶の種類と厚みによって、検出可能な帯域が異なる。ここでは、厚さ 1 mm の ZnTe、厚さ 300 μm の GaP、そして厚さ 10 μm の ZnTe の 3 つの結晶を使用した場合の結果を示す。参考として、テラヘルツ波の発生に光整流効果を用いた場合のパワースペクトルも示す(発生・検出とも厚さ 1 mm の ZnTe を用いた)。空気発生—ZnTe(1 mm)検出では、3 THz までのスペクトルが得られる。この帯域は、コヒーレンス長によって決定されている。空気発生—GaP(300 μm)検出では、3 THz 以上は弱いものの、7.2 THz までスペクトル強度がある。空気発生—ZnTe(10 μm) 検出では、図 2.3.10 に示すようにほぼ全域で位相整合が取れており、1–15THz の広帯域のスペクトルになっている。しかし、ZnTe は 5 THz にフォノンによる吸収を持つため、5 THz 近辺を検出することができないことに注意が必要である。実際に図 2.3.10(d)を見ると、5 THz 付近の強度が 0 になっている。ZnTe 発生—ZnTe 検出は、高周波側は 3 THz までしか強度がないものの、空気発生と比べ 1 THz 以下の強度が強く、低周波側を測定する場合には有利である。利用する EO 結晶の種類・厚みやテラヘルツ波発生法によって検出可能な帯域や感度が違うため、必要な感度と帯域によって使い分けることが必要になる。

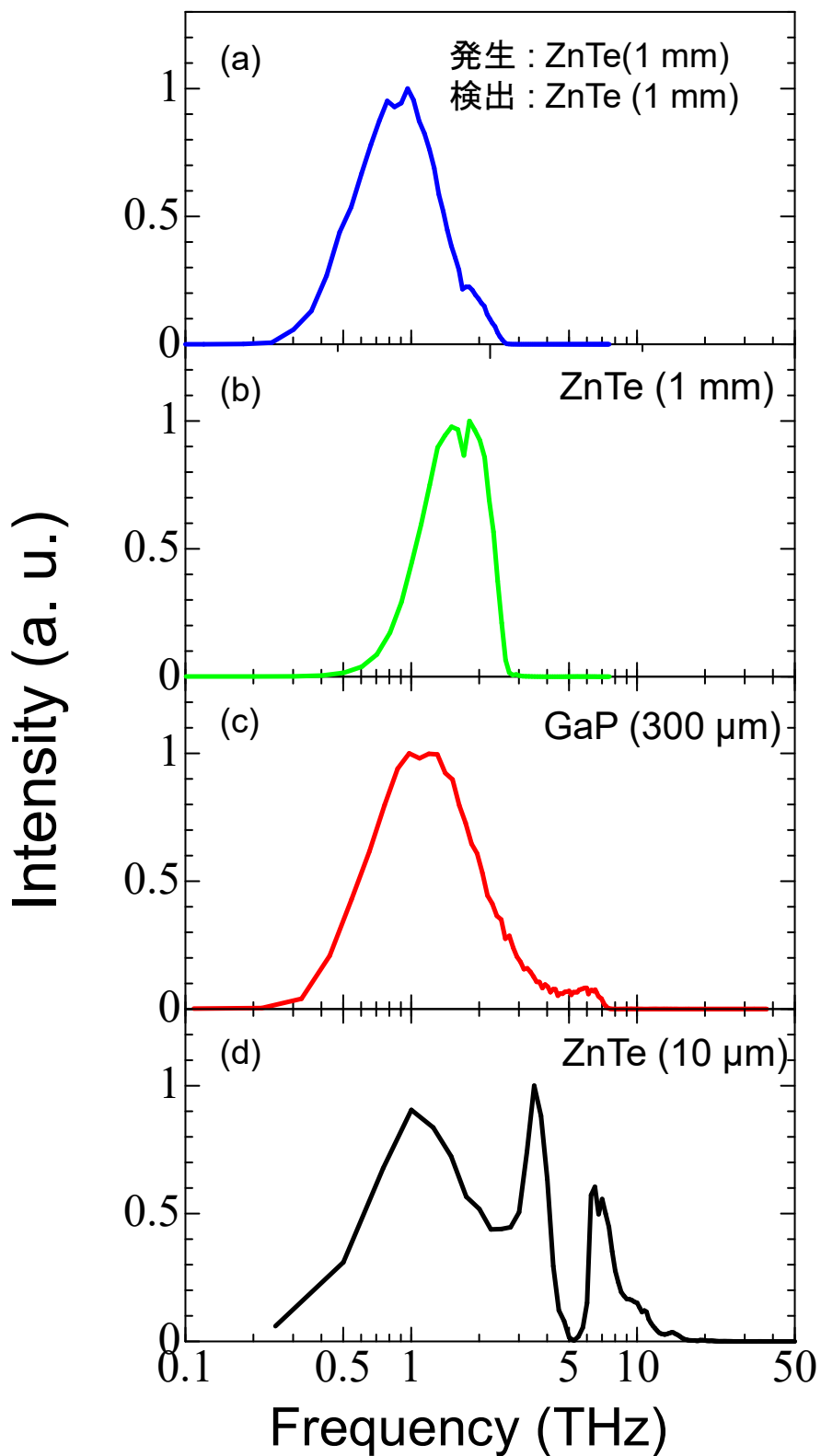


図 2.3.10 各種 EO 結晶でサンプリングした際のパワースペクトル。
(a)のみ光整流効果で THz を発生させている。

集光度

THz 波の波長は 300 μm 程度であり、回折限界まで集光してもサブミリメートルの大きさまでしか絞れない。物性測定においては、小さな試料を測定できることは重要であるので、THz 波の集光度には注意を払う必要がある。また、ポンプ光はプローブ光よりも広げておく必要がある。このため、プローブ光であるテラヘルツ波を集光すればするほどポンプ光も集光できることになり、より励起密度を高めた実験が可能になる。そこで、テラヘルツ波の集光度を評価した。図 2.3.11 に、直径 1.5 mm、1 mm のピンホールを透過したときと、ピンホールを置かず全て透過させたときのパワースペクトルを示す。なお、EO 結晶には、厚さ 300 μm の GaP を用いた。

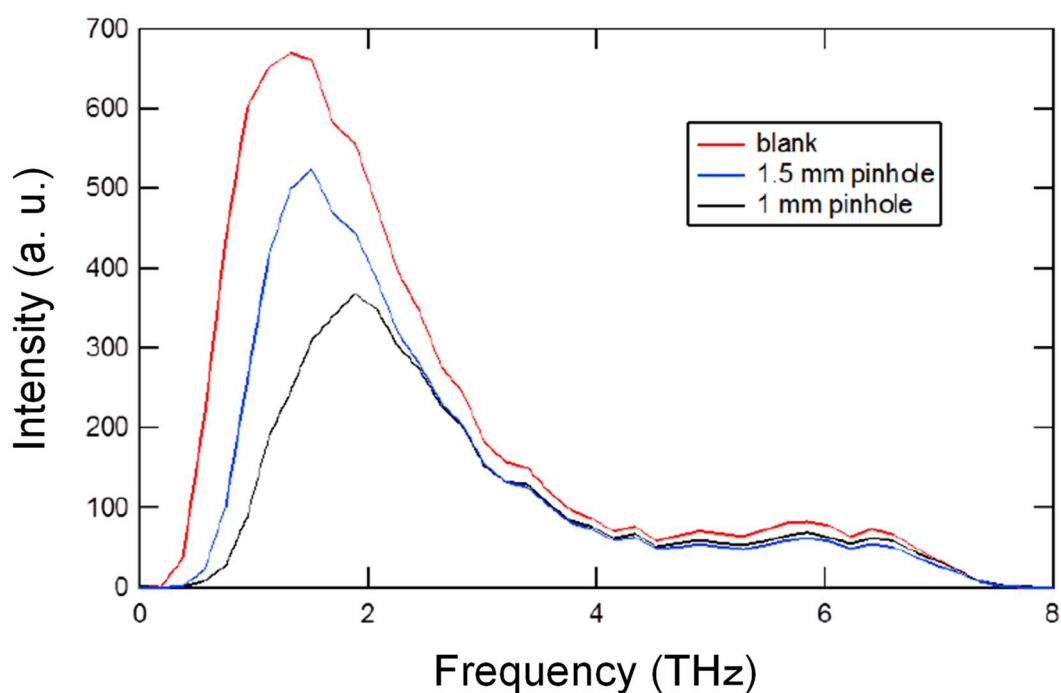


図 2.3.11 ピンホールを透過したパワースペクトル。低周波側の強度が低下する。

ピンホールを通すと低周波の領域が大きく削られる一方で、高周波側はほとんど減少しないことが分かる。これは回折限界が波長に比例することを反映している。小さなピンホールを使った場合、ポンプ光をより集光できるので強励起の実験が可能になる一方で、低周波側の S/N 比は悪くなるので、用途に応じて使い分けることが必要である。

励起密度の見積もり

光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を行う際には、試料に直径 1 mm のピンホールを装着し、図 2.3.12 のようなコンフィグレーションでポンプ光を照射した。そこで本研究では単位体積あたりに吸収された光子数を示す励起密度を、次のように定義する。

入射するポンプ光パルスの内、ピンホールを通過するエネルギーを I_p 、光子エネルギーを $\hbar\omega$ 、ビーム径を l とする。ピンホールの半径を r とする。 l を $2r$ よりも十分大きくすれば、ピンホール内では、ポンプ光は均一に分布していると考えてよい。従って、試料内部に侵入する光の単位面積あたりの光子数は、

$$N_{\text{in}} = \frac{I_p(1-R)}{\pi r^2 \hbar\omega} \quad (2.3.28)$$

で与えられる。 R は試料の反射率である。試料内部を通過する光は、吸収の影響を受け、奥行方向に向かって、 $I(z) = I_{\text{in}} e^{-\alpha z}$ で減衰する (図 2.3.12(b))。ここで、 α は試料の吸収係数である。このため、奥行方向に向かって励起は弱くなっていく。そこで、体積当たりの励起密度は、吸収された光子数を侵入長 $l_p = 1/\alpha$ までの厚みで平均した、次の量で定義する。

$$N_V = \frac{I_{\text{in}}}{l_p} = \frac{I_p(1-R)}{\pi r^2 l_p \hbar\omega} \quad (2.3.29)$$

但し、本研究では、いずれの実験でも試料の厚みが侵入長よりも十分大きいいため、入射する光子 N_{in} 全てが吸収されるとした。以下、単位体積当たりの励起密度は式 2.3.29 で定義した値を用いた。このほか、原子当たりの励起密度を用いることもある。この場合、物質の単位体積当たりの原子数を A として、励起密度は

$$N_{\text{ph}} = \frac{I_{\text{in}}}{Al_p} = \frac{I_p(1-R)}{\pi r^2 l_p \hbar\omega A} \quad (2.3.30)$$

で与えられる。

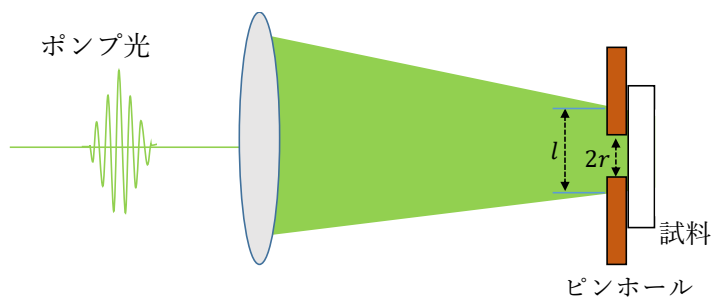


図 2.3.12 ポンプ光と試料、ピンホールの関係の模式図。テラヘルツ波は省略したが、ポンプ光と同じく左側から入射する。

2-4 テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系の構築

本節では、二次元銅酸化物の電場変調分光に用いた、テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系について、高強度テラヘルツ波の発生手法に焦点を当てて説明する。

2-4-1 光整流効果によるテラヘルツ波発生と位相整合条件

EO サンプリングによるテラヘルツ波検出においては、位相整合条件が検出感度を支配する要因の一つであることを述べたが、位相整合は光整流効果によってテラヘルツ波を発生させる場合においても、極めて重要なファクターになる。2-2-1 節で述べたように、光整流効果は差周波発生過程である。非線形光学結晶に入射する光パルスに含まれる周波数 ω_1 、 ω_2 の光からテラヘルツ領域の周波数 ω_{THz} が発生するとき、

$$\omega_{\text{THz}} = \omega_2 - \omega_1 \quad (2.4.1)$$

であるが、実際にこの過程が起きるためには運動量保存則

$$\mathbf{k}_{\text{THz}} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \quad (2.4.2)$$

が満たされる必要がある。本質的にはこれが位相整合条件である。 \mathbf{k} は三次元ベクトルであるが、光整流の場合には同一パルス内のため、 $\mathbf{k}_2 \parallel \mathbf{k}_1$ である。結晶の屈折率を周波数 ω の関数として $n(\omega)$ と書くと、 $|\mathbf{k}| = n\omega$ の関係より、

$$n(\omega_{\text{THz}})\omega_{\text{THz}} = n(\omega_2)\omega_2 - n(\omega_1)\omega_1 \quad (2.4.3)$$

ここで、 $n(\omega)$ を、 $\omega_0 = (\omega_2 + \omega_1)/2$ の周りでテイラー展開する。

$$n(\omega) = n(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \frac{dn}{d\omega} \quad (2.4.4)$$

これを(2.3.3)に代入すると、

$$\begin{aligned} n(\omega_{\text{THz}})\omega_{\text{THz}} &= \left(n(\omega_0) + (\omega_2 - \omega_0) \frac{dn}{d\omega} \right) \omega_2 - \left(n(\omega_0) + (\omega_1 - \omega_0) \frac{dn}{d\omega} \right) \omega_1 \\ &= \left(n(\omega_0) + \frac{\omega_2 - \omega_1}{2} \frac{dn}{d\omega} \right) \omega_2 - \left(n(\omega_0) - \frac{\omega_2 - \omega_1}{2} \frac{dn}{d\omega} \right) \omega_1 \\ &= n(\omega_0)(\omega_2 - \omega_1) + \frac{\omega_2 + \omega_1}{2} \frac{dn}{d\omega} (\omega_2 - \omega_1) \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

ここで、 $\omega_{\text{THz}} = \omega_2 - \omega_1$ であるから、最終的に

$$n(\omega_{\text{THz}}) = n(\omega_0) + \omega_0 \frac{dn}{d\omega} \equiv n_g \quad (2.4.6)$$

が得られる。右辺は、入射パルスの波束の進行速度に対応する群屈折率 n_g になっている。即ち、位相整合条件とは、テラヘルツ波の位相速度 $v_{THz} = c/n(\omega_{THz})$ と、光パルスの進行速度 $v_g = c/n_g$ が等しいという条件になる。これは、直感的には、EO サンプリングの場合と同様に考えることができる。光パルスの群速度とテラヘルツパルスの位相速度が異なっている場合、結晶内の点 A で発生したテラヘルツ波と、それより後ろの点 B で発生したテラヘルツ波の位相がずれ、弱めあうため、テラヘルツ発生効率が落ちる。位相整合がとれている場合は、結晶内のすべての点で発生するテラヘルツ波の位相がそろって強め合うため、高効率でテラヘルツ波を発生することができる。位相整合条件がどの程度満たされているかの尺度は、EO サンプリングの場合と同じく、式 2.3.27 で定義されるコヒーレンス長がよく用いられる。

2-4-2 高強度テラヘルツ波の発生原理-パルス面傾斜法

前節で、光整流によるテラヘルツ波発生効率には位相整合条件が重要であることを述べた。これを踏まえて、光整流によって強いテラヘルツ波を発生させるために非線形光学結晶が備えるべき条件をまとめると、(1)二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が大きい、(2) 位相整合条件が満たされる、(3)損傷閾値が大きい、の3点が挙げられる。例えば、普遍的に用いられる THz 波発生素子である ZnTe は、大きな $\chi^{(2)}$ を持ち、位相整合条件も高いレベルで満たされる素子であるが、バンドギャップが 2.3 eV 程度と小さく、強い可視光を入射させると 2 光子吸収が生じて結晶が損傷してしまうという問題があり、高強度のテラヘルツ波を得る用途には適していない。

Hebling らは、リチウム酸ニオブ LiNbO_3 (LN 結晶と略される) という結晶を使って、高強度テラヘルツ波を得る方法を開発した [59]。 LiNbO_3 は高いバンドギャップを持ち [60]、非線形感受率も大きい、テラヘルツ領域の屈折率が 5 程度であるのに対し、よく用いられるフェムト秒パルスレーザーの波長である 800 nm の群屈折率が 2.23 と、非常に屈折率の差が大きく、位相整合のとれない結晶である [61, 62]。このように、光パルスの群速度がテラヘルツ波の位相速度よりも速い場合には、発生したテラヘルツ波は図に示すような方向に放射される。このような放射の形態はチェレンコフ放射と呼ばれる [63]。このような放射は、集光することが難しいことや、光パルスとテラヘルツパルスの空間的な重なりが悪いことなどから、強いテラヘルツ波を得ることはできない。そこで Hebling らが考案したのが、入射する光パルス光の波面を傾けておくことで、強引に位相整合をとるという方法である。図に示すように、テラヘルツ波は、光パルスの進行方向に対して、 $v_{THz} = v_g \cos \theta$ となる角度 θ だけ傾いた方向に放射される。それに対して、パルスの波面が進行方向に対して γ_c だけ傾いている場合、パルス波面は、

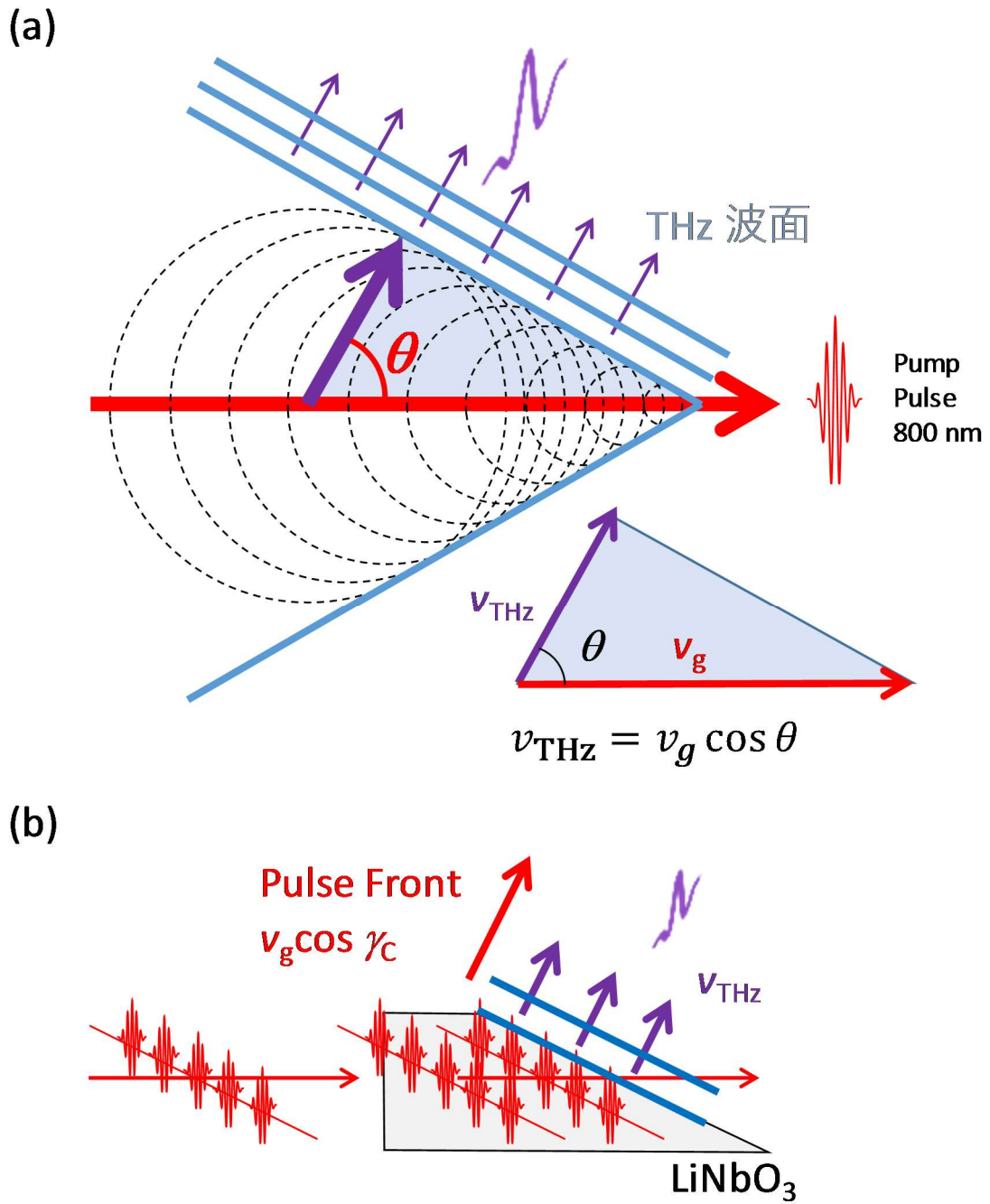


図 2.4.1 [64, 65, 66] (a) テラヘルツ波のチェレンコフ放射。(b) パルス面傾斜法の概念図。パルス面が γ_c 傾いているとき、入射光パルスのパルス面の速度は、 $v_g \cos \gamma_c$ となる。従って、 $\gamma_c = \theta$ とすることにより、 $v_{\text{THz}} = v_g \cos \theta$ 位と相整合をとることができる。

$v_g \cos \gamma_c$ という速度で γ_c の方向に進行するとみなせる。従って、 $\gamma_c = \theta$ とすることにより、 θ の方向に位相整合条件を満たすことができ、強いテラヘルツ波を得ることができる。 θ は n_g と n_{THz} で決まり、 $\theta = \cos^{-1}(v_{\text{THz}}/v_g) = \cos^{-1}(n_g/n_{\text{THz}})$ である。LiNbO₃ の場合、 $\theta \sim 62^\circ$ となる。この方法により、電場強度が 1 MV/cm に達するテラヘルツ波の発生させた報告もある [67]。

パルス面を傾ける方法は、まず回折格子によって傾け、その後レンズで傾きを調整する方法が一般的である。先ほどの 1 MV/cm の発生に成功した例では、回折格子と 2 枚のレンズのペアで γ_c を調整しており、本研究でもそれに倣った [64, 67]。図 2.4.1 (a) のように、回折格子の法線方向に対して α の角度で光パルスが入射し、 β の角度に回折されるとする。このとき、回折格子の強め合いの条件により、

$$\sin \alpha + \sin \beta = mp\lambda_0 \quad (2.4.7)$$

m は回折の次数を表す整数、 p は格子の刻み幅、 λ_0 は入射光の中心周波数である。回折により、パルス面は進行方向に対して傾くが、その角度 γ_1 は

$$\tan \gamma_1 = \frac{\cos \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \quad (2.4.8)$$

で与えられる。このようにして波面を傾けたパルスを、レンズペアによって縮小する。これは、ビームを絞ることで励起密度を大きくし、テラヘルツ波発生効率を上げるという意味がある。レンズペアの焦点距離が f_1 、 f_2 であるとき、レンズペアを通過した光パルスは、進行方向に垂直な方向に f_2/f_1 倍縮小される。このとき波面の傾き γ_2 は、

$$\tan \gamma_2 = \frac{f_2}{f_1} \tan \gamma_1 \quad (2.4.9)$$

で与えられる。その後、LiNbO₃ 結晶に図のように入射するが、このとき結晶の屈折率によって、結晶内ではパルスの伝搬が遅くなるため、パルスは進行方向に圧縮される。この効果によって、最終的なパルス面の傾き γ_c は、

$$\tan \gamma_c = \frac{\tan \gamma_2}{n_g} \quad (2.4.10)$$

となる。実際に測定系を構築するときは、(2.4.7)-(2.4.10)を考慮して、 $\gamma_c = 62^\circ$ となるように、回折格子の格子数や入射角、レンズペアの焦点距離を調整する

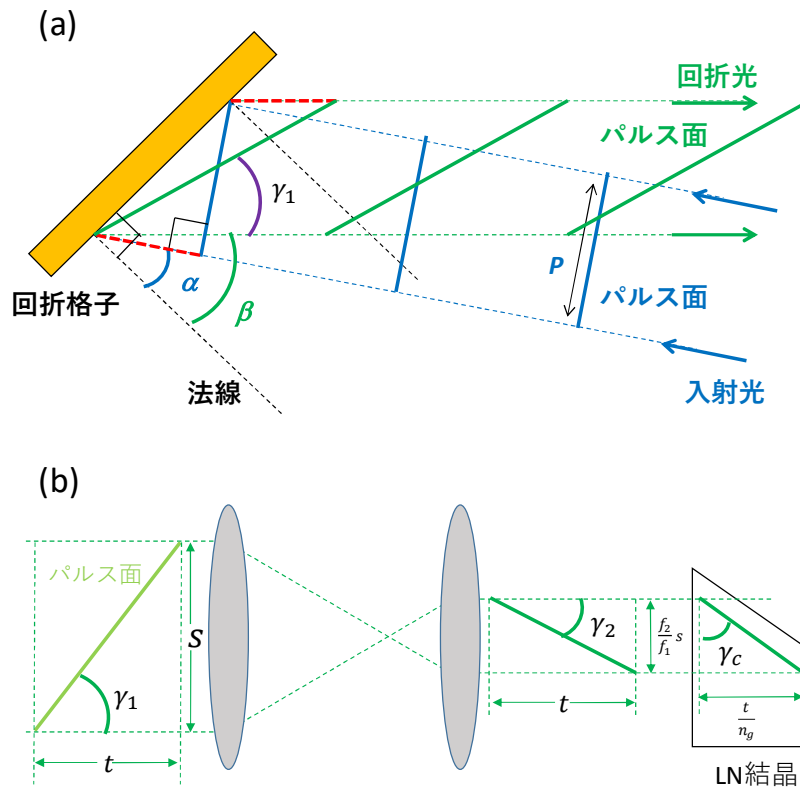


図 2.4.2 (a) 回折格子によるパルス面傾斜の模式図。(b) レンズペアと LiNbO3 結晶によるパルス面傾斜の変化。[64, 65]

2-4-3 テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系

前節に述べたパルス面傾斜法を用いて、テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系を構築した。図 2.4.3 に、測定系の模式図を示す。光源には、Coherent 社製の Ti:S 再生増幅器 Libra (中心波長 1.55 eV、パルスエネルギー 4.2 mJ、パルス幅 90 fs、繰り返し 1 kHz、横偏光)を用いた。その出力をビームスプリッター (BS1) で 2 つに分け、片方をプローブ光、片方をポンプとなるテラヘルツ波の発生および検出に用いる。パワーの比は、テラヘルツ用 85%、プローブ用 15%である。プローブ光の光子エネルギーは、SpectraPhysics 社製の光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて、0.12 eV-2.7 eV の範囲で調整できるようにした。テラヘルツ用の光は、まずレンズペア L1、L2 で全体のビーム系を調整したのち、BS2 でテラヘルツ発生用の励起光と、EO サンプル用のサンプルリングパルスに分ける。励起光は、チョッパーで繰り返しを 500 Hz に間引いたのち、ディレイステージ(DS1)を経由して回折格子 GL とシリンドリカルレンズのペア CL1,CL2 からなるパルス面傾斜系に入射する。本研究では、格子数 1800 本/mm の回折格子を用い、一次の回折光を利用した。シリンドリカルレンズの焦点距離は 100

mm(CL1)、60 mm(CL2)とした。レンズペアの間には半波長板 HWP1 が挿入されており、ここで偏光を縦偏光(鉛直偏光)に変える。その後、LN 結晶に入射してテラヘルツ波を発生させる。ここで、LN 結晶には Mg を 1.3 mol%ドープしたものを用いている。発生したテラヘルツ波は、まず焦点距離 10.16 mm の放物面鏡 PM1 と焦点距離 101.6 mm の放物面鏡 PM2 でビーム系を広げながらコリメートし、最後に焦点距離 50.8 mm の放物面鏡 PM3 で集光する。PM2 と PM3 の間には、LN 結晶からの散乱光を防ぐためのテフロン板、テラヘルツ波の電場強度と偏光を調整するためのワイヤグリッドのペア(WG1、WG2)が配置される。テラヘルツ波の電場波形を計測する際には、テラヘルツ波の焦点に EO 結晶を置く。サンプリングパルスは、可変 ND フィルタ VND1 で強度を、半波長板 HWP2 で偏光を調整したのち、レンズで集光しながら、PM3 に開けた穴から EO 結晶に入射する。EO 結晶の背後は、THz プロブの系と同じ配置であるが、バランスディテクターを用いず、2つのフォトディテクターPD1、PD2 を使って、サンプリングパルスの縦偏光成分 I_v と横偏光成分 I_h を独立に計測する。こうすることで、式 (2.3.26) に従って電場強度の絶対値を測定することができる。EO 結晶には、厚さ 200 μm の ZnTe を用いた。

テラヘルツポンプ・光プローブ分光を行う際は、EO 結晶の位置に試料を配置する。プローブ光は、OPA で波長変換した後、ディレイステージ DS2 を経由し、VND2 で強度を調整する。その後、BS3 で2つに分け、片方をプローブ光、片方をリファレンス光とする。プローブ光はサンプリングパルスと同じパスに乗せ、試料に照射する。テラヘルツ照射によるプローブ光の反射強度や透過強度の変化を、PD1 で計測する。PD2 では、リファレンスとしてパルス毎のプローブ光の強度をモニターする。PD1 の信号を PD2 の信号で割り算することで、プローブ光の揺らぎをキャンセルすることができ、SN の良い測定が可能となる。実際には、信号の取り込みには Boxcar 積分器を用いる。プローブ光は 1 kHz、テラヘルツ波は 500 Hz でやってくるから、PD1 では、テラヘルツオフの時のプローブ光の反射/透過強度 I_{off} 、テラヘルツオンの時のプローブ光の反射/透過強度 I_{on} が 1 ms 間隔で検出される。この信号を Boxcar 積分器に入力し、Toggle モードで使用することで、 $I_{\text{on}} - I_{\text{off}}$ を得ることができる。さらに Boxcar 積分器によって、これを PD2 で検出されるリファレンス信号で割り $(I_{\text{on}} - I_{\text{off}})/I_{\text{ref}}$ で割ることで、

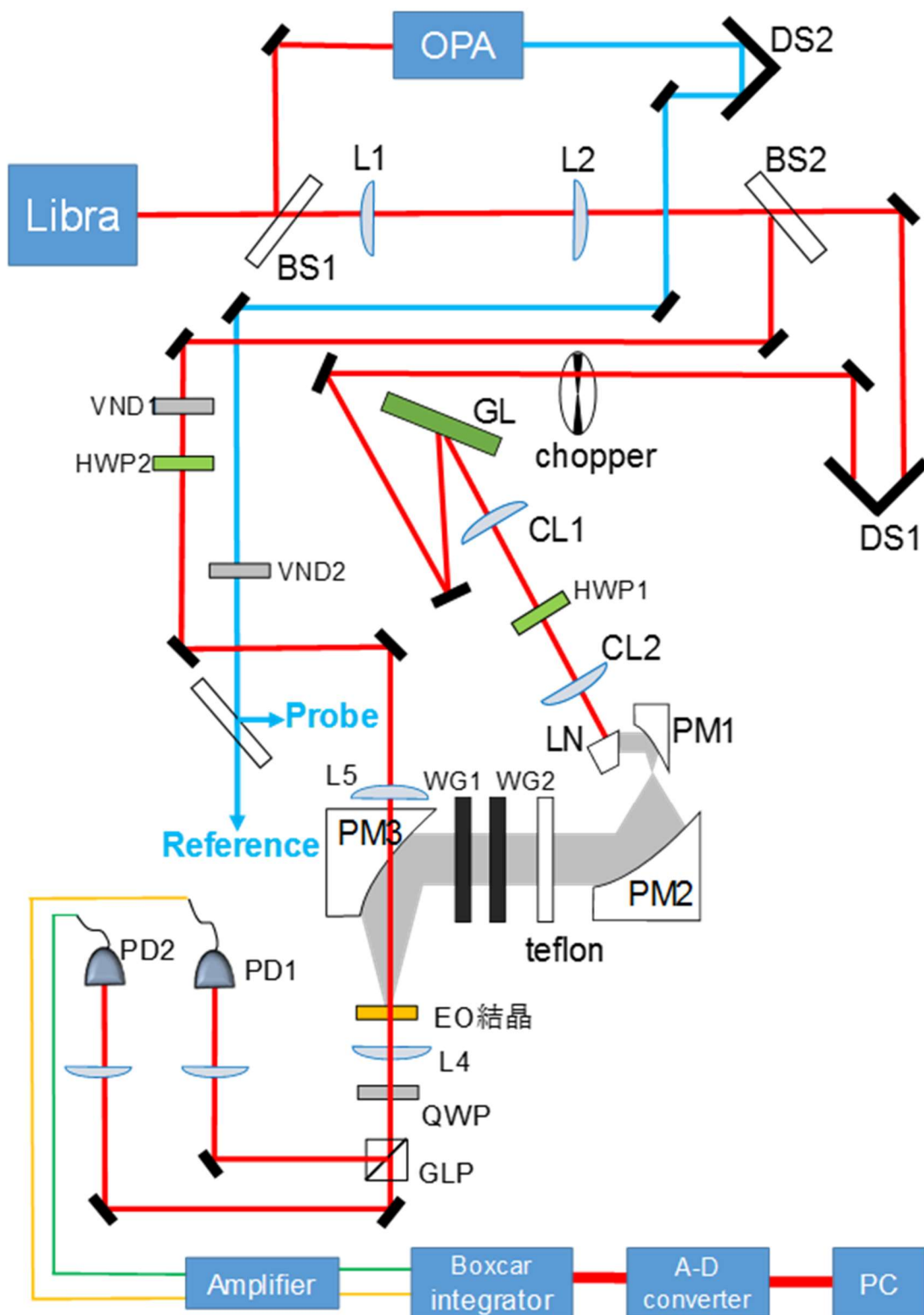


図 2.4.3 テラヘルツポンプ・光プローブ分光測定系の概略図。記号については本文を参照。トリガーは記載していないが、THz プローブの系同様、光源からのトリガーで各機器を駆動している。

プローブ光の強度変化を感度よく検出する。

2.4.4 測定系の性能について

電場強度とスペクトル

本測定系で得られるテラヘルツ波の典型的な電場波形とスペクトルを図 2.4.4 に示す。電場強度の最大値は 440 kV/cm であり、時間幅は 0.5 ps 程度である。これをフーリエ変換して得られたスペクトルが図 2.4.4 (b) である。0.6 THz に強いピークを持ち、また 2-3 THz 程度まで弱い成分が存在する。

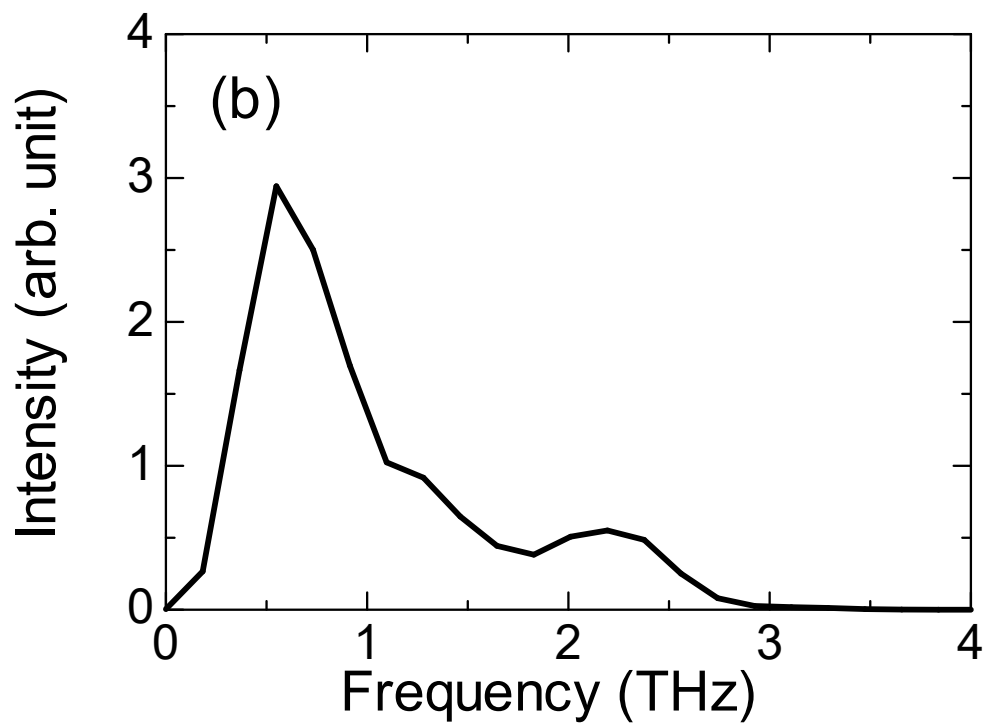
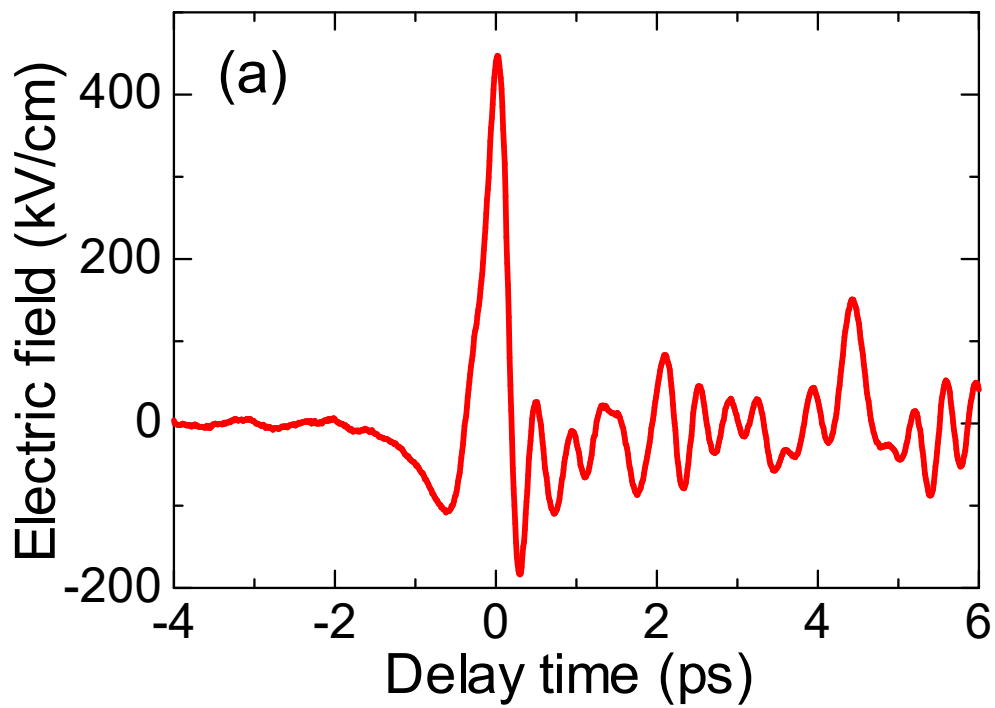


図 2.4.4 (a) テラヘルツポンプパルスの電場波形。(b) (a)の電場波形をフーリエ変換して得られる強度スペクトル。

第3章

光ポンプ・テラヘルツプローブ分光による 光キャリアダイナミクスの研究

本章では、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光によって、半導体、および二次元モット絶縁体の光キャリアダイナミクスを調べた研究について述べる。この研究では、まず初めに、良く知られている典型的な半導体であるシリコンを対象として、第2章に述べた光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法を適用し、テラヘルツ領域の光学伝導度スペクトルの測定による光キャリアダイナミクスの評価手法の確立を目指した。その後、遷移金属酸化物半導体である TiO_2 に同手法を適用し、光キャリアの伝導機構を議論した。二次元銅酸化物については、これまでに光ポンプ・可視-赤外プローブ分光によって光キャリアダイナミクスが調べられている、 Nd_2CuO_4 、および、 La_2CuO_4 に、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法を適用し、光キャリアのテラヘルツ領域でのスペクトルを調べた。モット絶縁体では、伝導機構が半導体とは異なると考えられ、半導体で用いたようなキャリアダイナミクス評価手法は適用できないが、吸収変化のダイナミクスおよびスペクトル形状から、定性的に伝導機構を議論した。

3-1 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法のシリコンへの適用

—シリコンにおける光キャリア散乱機構—

3-1-1 ドルーデモデルと光キャリアの散乱過程

高純度の単結晶シリコンは理想的な半導体であり、光励起や元素置換によって導入されたキャリアの運動は、ドルーデモデルによって記述できると考えられている。本節では、キャリアがドルーデモデルに従って運動する場合に、その光学応答が光学伝導度や誘電率によってどのように記述されるかを導き、半導体の過渡光学スペクトルを解析する際の指針とする。

ドルーデモデルでは、キャリアの運動に関して、次の仮定を置く [68]。

1. キャリアは、散乱を受けるまでの間、他のキャリア、イオン、不純物などと相互作用せず自由に運動する。すなわち、電場などの外場が無ければ等速直線運動し、外場があればその方向に力を受ける。
2. キャリアは、単位時間あたり、ある確率 $1/\tau$ で散乱を受ける。
3. キャリアは散乱直後、散乱直前の運動とは無関係に、速度も方向もランダムに、その場所の温度に応じた運動量を持って出てくる。

以上の仮定から、キャリアの熱伝導度や電気伝導度、誘電率などの物理量を導出することができる。本研究では、時間領域分光により光学定数を測定するので、光学伝導度スペクトルおよび誘電率を求めておく。上述の仮定を用いると、自由キャリア一つの運動方程式は、光による電場を $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(\omega)e^{i\omega t}$ とおくと、

$$m \left(\frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right) = e \mathbf{E}_0(\omega) e^{i\omega t} \quad (3.1.1)$$

となる。但し、 e は素電荷、 m はキャリアの有効質量である。上式に $x(t) = x(\omega)e^{i\omega t}$ を代入することによって、以下の解が得られる。

$$\mathbf{x}(\omega) = \frac{e \mathbf{E}_0(\omega)}{-m\omega^2 + im\omega\gamma} \quad (3.1.2)$$

$$\frac{d\mathbf{x}(\omega)}{dt} = \frac{e \mathbf{E}_0(\omega)}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} \equiv \mathbf{v}(\omega) \quad (3.1.3)$$

これにより、キャリア1個の平均速度が求められた。キャリアの平均速度から、電流密度 $\mathbf{j}(\omega)$ を求めることができる。

$$\mathbf{j}(\omega) = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} \mathbf{E}_0(\omega) \quad (3.1.4)$$

ここで、 n はキャリア密度である。この式と $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}_0(\omega)$ の関係により、伝導度 $\sigma(\omega)$ を求めることが可能であり、

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega} \quad (3.1.5)$$

が得られる。また、比誘電率も同様に、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{ne^2}{2\varepsilon_0\mu} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \left(1 - \frac{i\gamma}{\omega} \right) \quad (3.1.6)$$

と求められる。但し、 ε_∞ は $\omega \rightarrow \infty$ での比誘電率である。

自由キャリアの散乱源としては、中性不純物、イオン化不純物、フォノン、他のキャリア、が考えられる。複数の散乱の機構が存在するとき、全体の散乱確率はそれぞれの機構による散乱確率の和で与えられる。例えば、金属や化学的にキャリアをドーピングした半導体では、主要なキャリア散乱機構は不純物散乱とフォノン散乱である。この場合の全散乱確率 γ は、次のように与えられる。

$$\gamma = \gamma_{\text{impurity}} + \gamma_{\text{phonon}} \quad (3.1.7)$$

ここで、 γ_{impurity} は不純物による散乱確率、 γ_{phonon} はフォノンによる散乱確率を表す。このように、全散乱確率が各々の散乱機構による散乱確率の和で与えられるという法則を、マチーセン則という [69]。

光励起によって高純度のシリコン単結晶中に生成したキャリアにおいては、その散乱の機構として、フォノンによる散乱と電子-正孔散乱が考えられる。(散乱の前後で運動量が保存するため、電子-電子散乱、正孔-正孔散乱のような、同種キャリアの相互作用による散乱では、(電荷の速度) × (電荷) の合計が散乱の前後で変化せず、電流の総量に変化しない。このため、伝導に寄与する散乱機構にはならないと考えられている [32, 70, 71]。) 電子-正孔散乱による散乱確率を γ_{e-h} と書くことにすると、

$$\gamma = \gamma_{\text{phonon}} + \gamma_{e-h} \quad (3.1.8)$$

となる。同数の電子と正孔がキャリアとして存在しているので、光学伝導度は次のように書くことができる。

$$\sigma(\omega) = ne^2 \left(\frac{1}{m_e} \frac{1}{\gamma_e - i\omega} + \frac{1}{m_h} \frac{1}{\gamma_h - i\omega} \right) \quad (3.1.9)$$

m_e 、 m_h は、それぞれ、電子、正孔の有効質量、 γ_e 、 γ_h は、それぞれ、電子、正孔の散乱確率である。マチーセン則により、散乱確率は、

$$\begin{aligned} \gamma_e &= \gamma_{e\text{-phonon}} + \gamma_{e-h} \\ \gamma_h &= \gamma_{h\text{-phonon}} + \gamma_{e-h} \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

である。

3-1-2 シリコンの基本的な性質

結晶構造とバンド構造

シリコンは、立方晶でダイヤモンド型の等方的な結晶構造を持つ。シリコンの結晶構造とバンド構造、第一ブリルアンゾーンの形状を、図 3.1.1 に示す [28, 72]。価電子帯の極大点は $\mathbf{k} = 0$ にあるのに対し、伝導帯の極小点は、100 方向にゾーン境界に向かう線の 80% 程度の位置にある。このため、シリコンは間接遷移型の半導体であり、バンドギャップは室温で $E_g = 1.12$ eV である。まず、伝導帯の構造を説明する。対称性により、 $\langle 100 \rangle$ 方向、 $\langle 010 \rangle$ 方向、 $\langle 001 \rangle$ 方向は同じバンド構造となるため、シリコンの伝導帯の極小点は、6 重に縮退している。図 3.1.1(b) に、伝導帯の極小点付近のエネルギー一定の面を示した (黒の楕円) [72]。この等エネルギー面は、 $\langle 100 \rangle$ 方向を長軸とする回転楕円体となっている。このため、シリコンの伝導帯の極小点付近では、長軸方向とそれに垂直な方向で有効質量に異方性がある。価電子帯の構造で注目すべき点は、 $\mathbf{k} = 0$ の極大点で曲率の違う二つのバンドが合流して二重に縮退している点である。曲率の違いは有効質量の違いとなるため、それぞれ“重い正孔”、“軽い正孔”と呼ばれている。電子、

正孔の有効質量を表 2.1 にまとめた[73]。

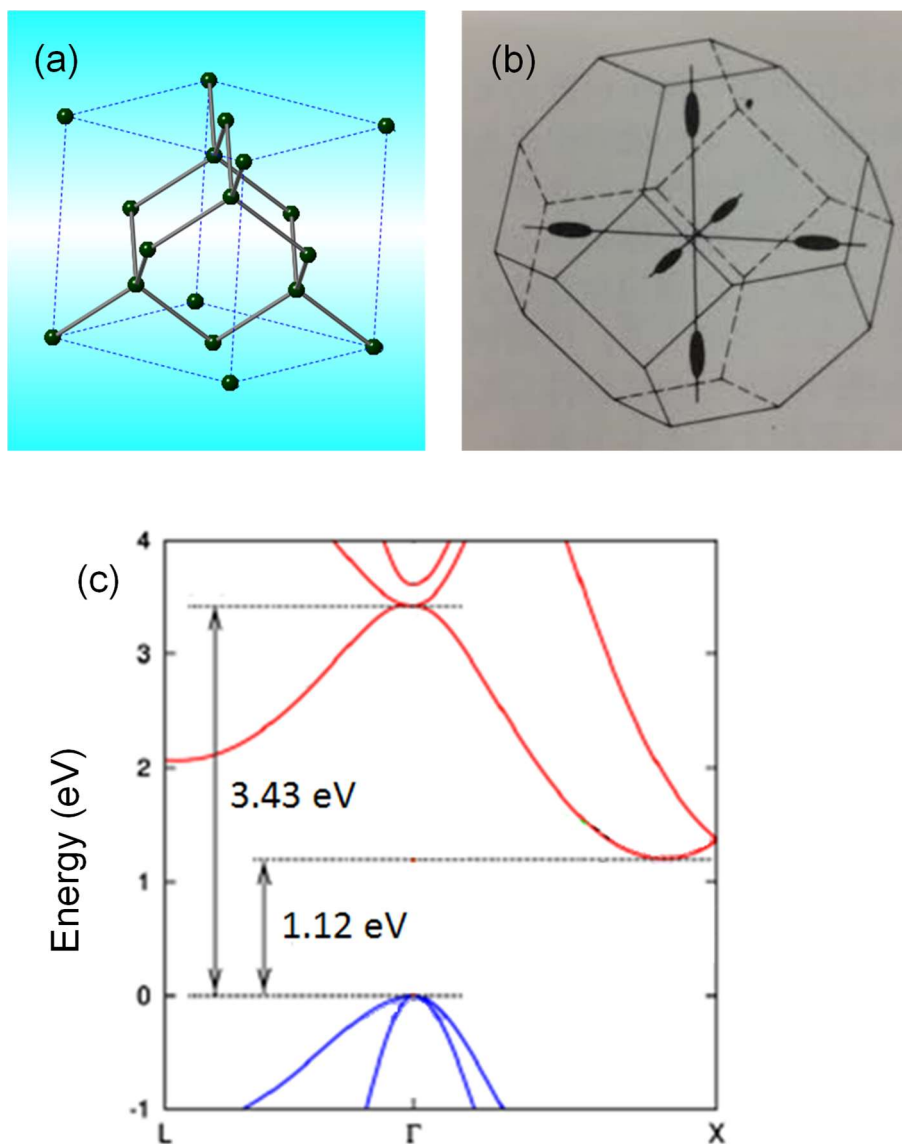


図 3.1.1 (a)シリコンの結晶構造。(b)シリコンの第一ブリルアンゾーン [72]。黒い楕円は伝導帯極小点付近の等エネルギー面を表す。(c)シリコンのバンド構造[28]。

表 2.1 シリコンのキャリア有効質量。値は Ref.[73]による。 m_0 は自由電子の質量。

電子有効質量 (長軸) m_l	$0.97m_0$
電子有効質量 (短軸) m_t	$0.16m_0$
正孔有効質量 (重い正孔) m_{hh}	$0.16m_0$
正孔有効質量 (軽い正孔) m_{lh}	$0.5m_0$

吸収係数

図 2.2 に、300 K におけるシリコンの吸収係数を示した [74]。1.1 eV から 3 eV にかけて非常にゆるやかに吸収が立ち上がり、3 eV 付近から急速に増大する間接遷移型半導体の特徴が確認できる。また、第 2 章で説明した顕微分光装置を用いて測定した間接ギャップ付近の吸収係数の温度変化を、図 3.1.3 に示す。

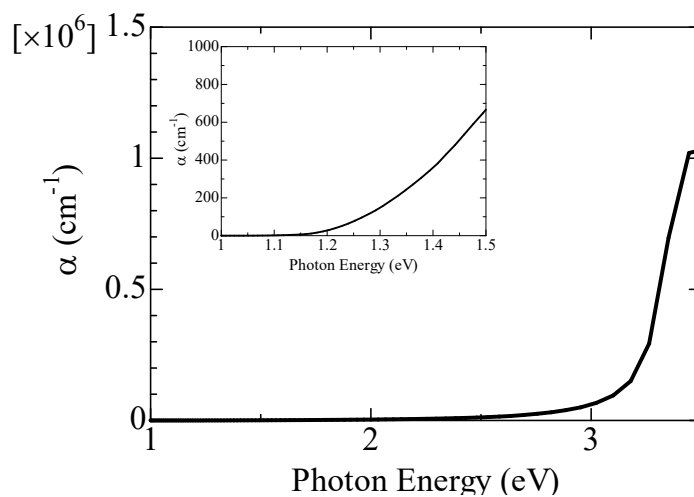


図 3.1.2 シリコンの吸収係数(300K)[74]。インセットは間接ギャップ付近の拡大図。

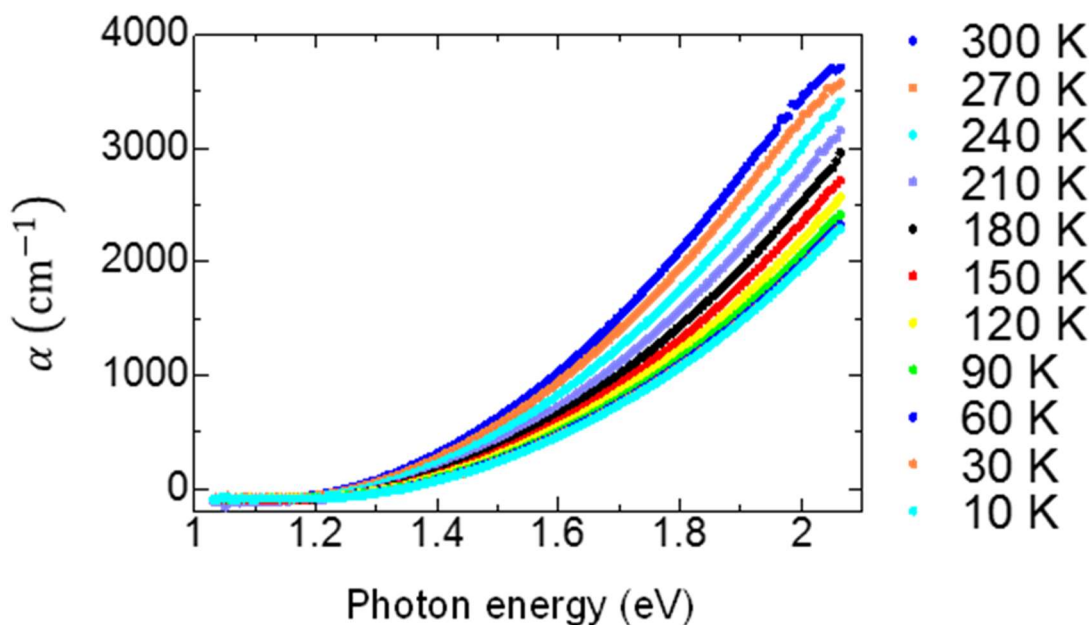


図 3.1.3 シリコンのギャップ付近の吸収係数の温度依存性。

3-1-3 実験方法と解析法

3-3 節で説明した可視ポンプ・テラヘルツプローブ分光システムを用いて、ポンプ有のときとポンプ無の時に透過するテラヘルツ波の波形を測定した (図 3.1.4)。EO サンプリングには、厚さ 300 μm の GaP を用いた。この場合、1 THz から 7.2 THz の帯域で測定が可能である。励起光子エネルギーは、OPA を用いて 1.55 eV から 2.53 eV の範囲で変化させた。生成するキャリア密度は、ポンプ光の強度を制御することで変化させることができる。ポンプ光の強度の制御は、可変 ND フィルタを用いて行った。ポンプとプローブの時間差を 2 ps とし、励起 2 ps 後の過渡光学伝導度スペクトルを測定した。この測定は、室温 (293 K) で行った。

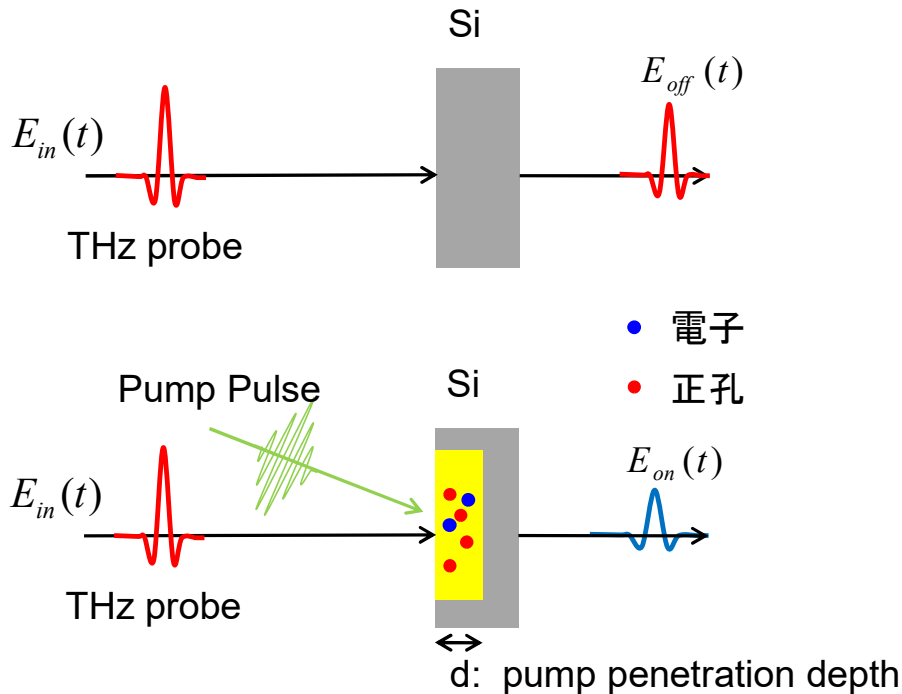


図 3.1.4 ポンプ光照射による透過テラヘルツ波形の変化。

本研究で行った解析の流れを、測定結果の一例を用いて説明する。図 3.1.2 に、励起光子エネルギー 2.53 eV、励起密度 2.6×10^{17} photon/cm³ の場合のテラヘルツ波の電場の時間波形を示した。赤線がポンプ有のときの波形 $E_{on}(t)$ 、黒線がポンプ無のときの波形 $E_{off}(t)$ である。これを用いて、光キャリアによる過渡複素光学伝導度スペクトルを求めることができる。ポンプ光の侵入長を、 d とする。光キャリアの密度は試料表面が最も大きく、奥行き z 方向に $\exp(-z/d)$ で減衰する分布をしているはずであるが、ここでは、図 3.1.4 に示すように、試料表面から d の範囲に均一にキャリアが分布し、そこより奥にキャリアが存在しないと仮定した。キャリアの不均一な分布を考慮

したモデル（ドルーデ多層膜モデル）での解析も可能であるが、解析が極めて煩雑になる上、2層モデルと多層膜モデルは、ほぼ同じ結果を与えることが分かっている[75]。2層モデルを仮定すると、過渡複素光学伝導度スペクトルは次のようになる[76]。

$$\sigma(\omega) = -\frac{\epsilon_0 c (n_0 + 1)}{d} \left(\frac{E_{on}(\omega) - E_{off}(\omega)}{E_{off}(\omega)} \right) \quad (3.1.11)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 c は光速である。 n_0 はシリコンの低周波数領域の屈折率であり、時間領域分光により3.4と見積もった。 $E_{on}(\omega)$ 、 $E_{off}(\omega)$ は、それぞれ、 $E_{on}(t)$ 、 $E_{off}(t)$ をフーリエ変換して得られる複素数である。このようにして求めた光学伝導度スペクトルを、図3.4.6に赤丸、黒丸で示す。

この過渡光学伝導度スペクトルを、ドルーデモデルでフィッティングし、電子-正孔散乱確率の大きさ γ_{e-h} を求めた。シリコン中に光励起でキャリアを生成した場合、電子とホール両方が自由キャリアとして存在すると考えられるので、光学伝導度の表式は、

$$\sigma(\omega) = ne^2 \left(\frac{1}{m_e \gamma_e - i\omega} + \frac{1}{m_h \gamma_h - i\omega} \right) \quad (3.1.12)$$

となる。電子、正孔の散乱確率は

$$\begin{aligned} \gamma_e &= \gamma_{e\text{-phonon}} + \gamma_{e-h} \\ \gamma_h &= \gamma_{h\text{-phonon}} + \gamma_{e-h} \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

である。式(3.1.12)中のパラメータ m_e 、 m_h には、シリコンのConductivity effective massである $m_e = 0.26m_0$ 、 $m_h = 0.37m_0$ を用いた[77]。Conductivity effective massは、直流伝導度を $\sigma_0 = ne^2/m\gamma$ という表式で表す際に用いられる有効質量であり、電子については、長軸有効質量 m_l 、短軸有効質量 m_t を用いて、 $\frac{1}{m_e} = 3 \left(\frac{1}{m_l} + \frac{1}{m_l} + \frac{1}{m_t} \right)$ の関係がある。また、 $\gamma_{e\text{-phonon}}$ 、 $\gamma_{h\text{-phono}}$ は、ドナー、あるいは、アクセプターをドーピングすることでキャリアを注入したシリコンにおける直流伝導度の測定結果から求めることができる。図3.1.7は、過去に報告されたデータから計算したn型、p型シリコンにおける γ のドーピング濃度依存性である[33]。化学ドーピングの場合、キャリアは一種類(n型では電子、p型ではホール)と考えてよい。従って、 γ は、

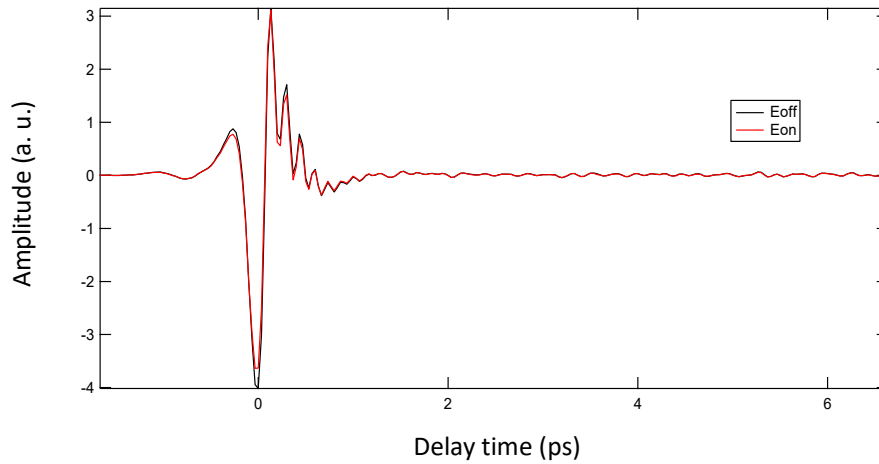


図 3.1.5 透過テラヘルツ波の時間波形。赤線が $E_{\text{on}}(t)$ 、黒線が $E_{\text{off}}(t)$ を表す。励起光子エネルギー2.53 eV、励起密度 2.6×10^{17} photon/cm³。

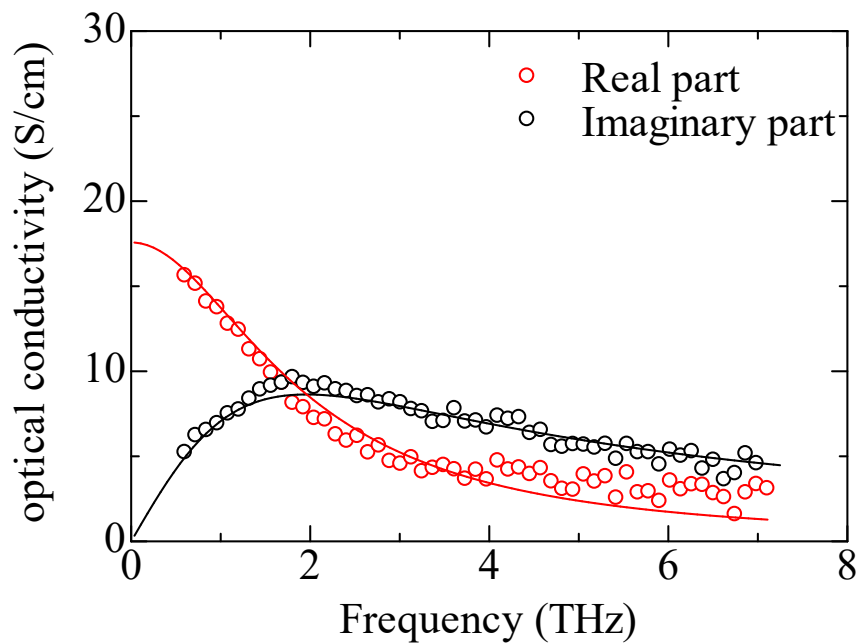


図 3.1.6 過渡複素光学伝導度スペクトル。赤丸が実部、黒丸が虚部を表す。実線はフィッティング曲線。励起光子エネルギー2.53 eV、励起密度 2.6×10^{17} photon/cm³。

$$\begin{aligned}
 \text{n 型: } \gamma_e &= \gamma_{e\text{-phono}} + \gamma_{\text{donor}} \\
 \text{p 型: } \gamma_h &= \gamma_{h\text{-phonon}} + \gamma_{\text{acceptor}}
 \end{aligned}
 \tag{3.1.14}$$

となる。ここで、イオン化不純物による散乱確率 γ_{donor} および γ_{acceptor} は、ドーパ濃

度が低い極限で0となる。また、シリコンにおいてフォノン散乱はキャリア密度にほぼ依存しないことが先行研究によって示されている [32]。従って、低キャリアドープ濃度の極限での γ_e 、 γ_h は、 $\gamma_{e\text{-phonon}}$ 、 $\gamma_{h\text{-phonon}}$ に一致することになる。図 3.1.7 を見ると、確かに低キャリア密度の極限で γ は一定値をとっている。これから、 $\gamma_{e\text{-phonon}} = 0.73$ THz、 $\gamma_{h\text{-phonon}} = 1.6$ THzと見積もることができる。

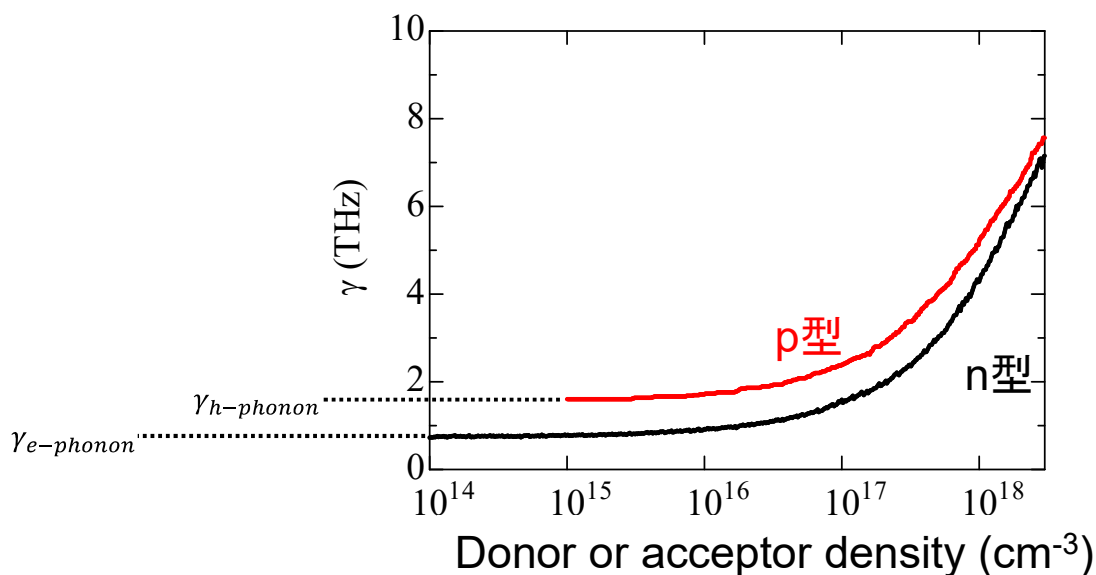


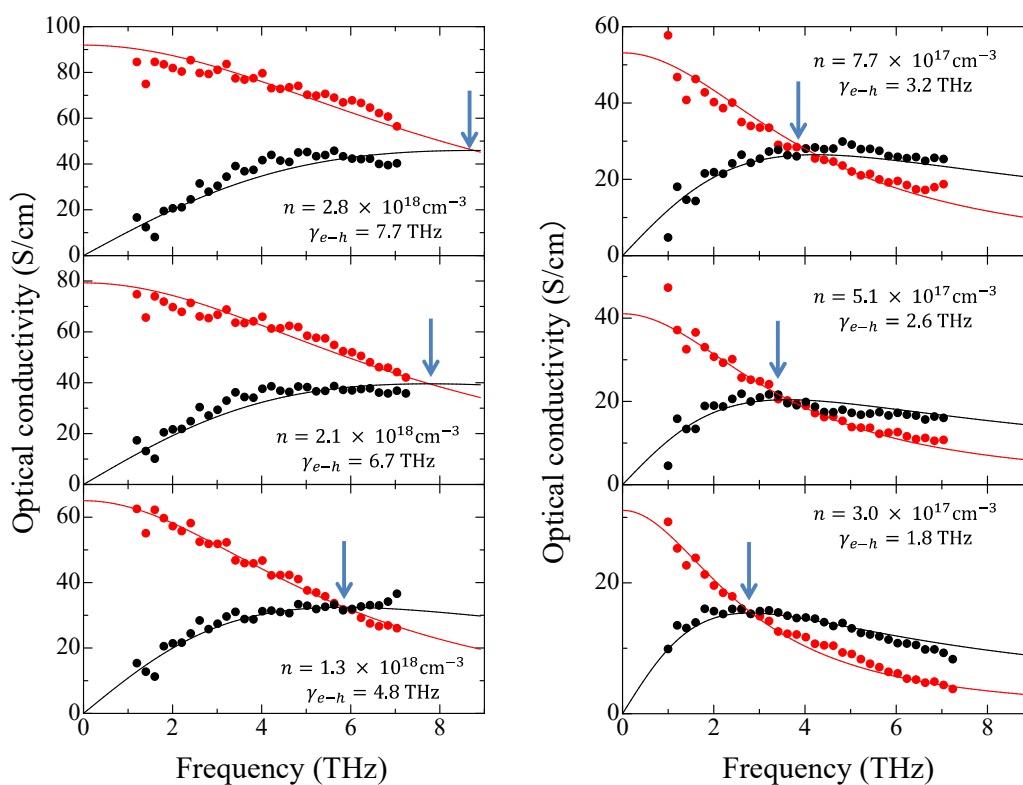
図 3.1.7 p 型、n 型シリコンにおける γ のドープ濃度依存性(300 K)。低キャリア密度極限がそれぞれ $\gamma_{h\text{-phonon}}$ 、 $\gamma_{e\text{-phonon}}$ に等しい。

これらのパラメータを式 (3.1.13) に代入すると、未知のパラメータはキャリア密度 n 、および、電子-正孔散乱による散乱確率 $\gamma_{e\text{-h}}$ のみとなる。この 2 つをパラメータとしてフィッティングを行った。その結果が、図 3.1.6 中の実線である。フィッティング曲線は実験結果を極めてよく再現しており、この解析が妥当であることを示している。以後、光学伝導度スペクトルの導出とドルーデモデルによるフィッティングは、本節に記述した方法で行った。この解析によって、 $\gamma_{e\text{-h}}$ をキャリア密度 n の関数として求めることができる。

3-1-4 実験結果と考察—キャリア密度依存性 (室温)

まず、吸収係数が大きく、広い範囲でキャリア密度を変化させることができる 2.53 eV ポンプの結果を使って、キャリア密度依存性を議論する。励起強度を変化させながら過渡光学伝導度スペクトルを測定し、ドルーデモデルによるフィッティングを行った結果を図 3.1.8 に示す。スペクトルを見ると、キャリア密度が高くなるにつれて実部と虚部

の交点が高周波側に移動していることが分かる。これは、電子-正孔散乱確率 γ_{e-h} が、キャリア密度の増加とともに増大していることに対応する。電子、正孔の密度が増加することで、電子と正孔が衝突する確率が上昇すると考えれば、直感的にも理解できる挙動である。ポンプ光の光子エネルギーを変えながら同様の測定と解析を行い、散乱確率のキャリア密度依存性を測定した。得られたスペクトルとそのフィッティング結果を、図 3.1.8–3.1.11 に示す。



22

図 3.1.8 過渡光学伝導度スペクトル (2.53eV 励起) 赤が実部、黒が虚部を表す。実線はフィッティング曲線 (本文参照)。

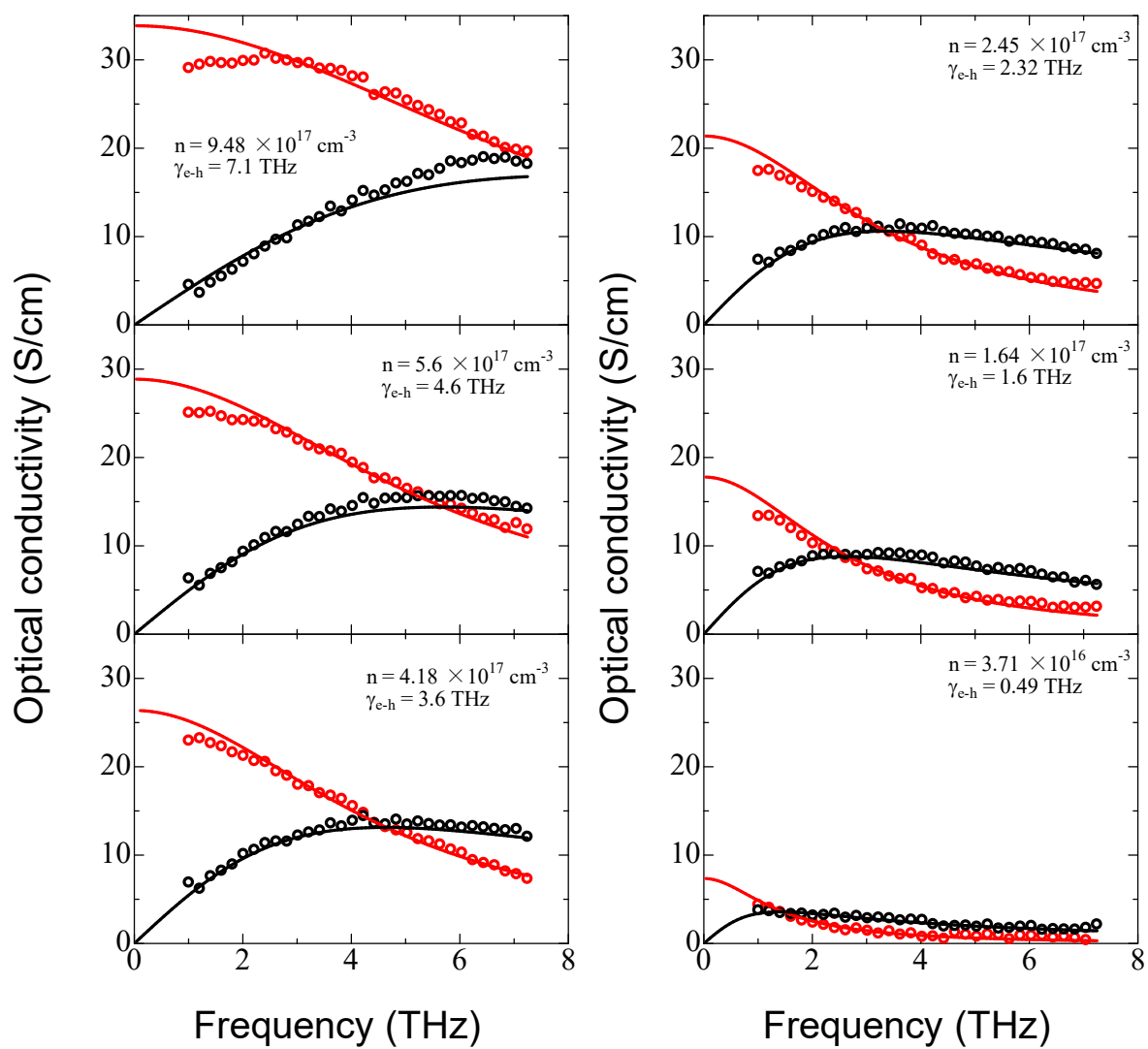


図 3.1.9 過渡光学伝導度スペクトル(2.06 eV 励起) 赤が実部、黒が虚部を表す。実線はフィッティング曲線(本文参照)。

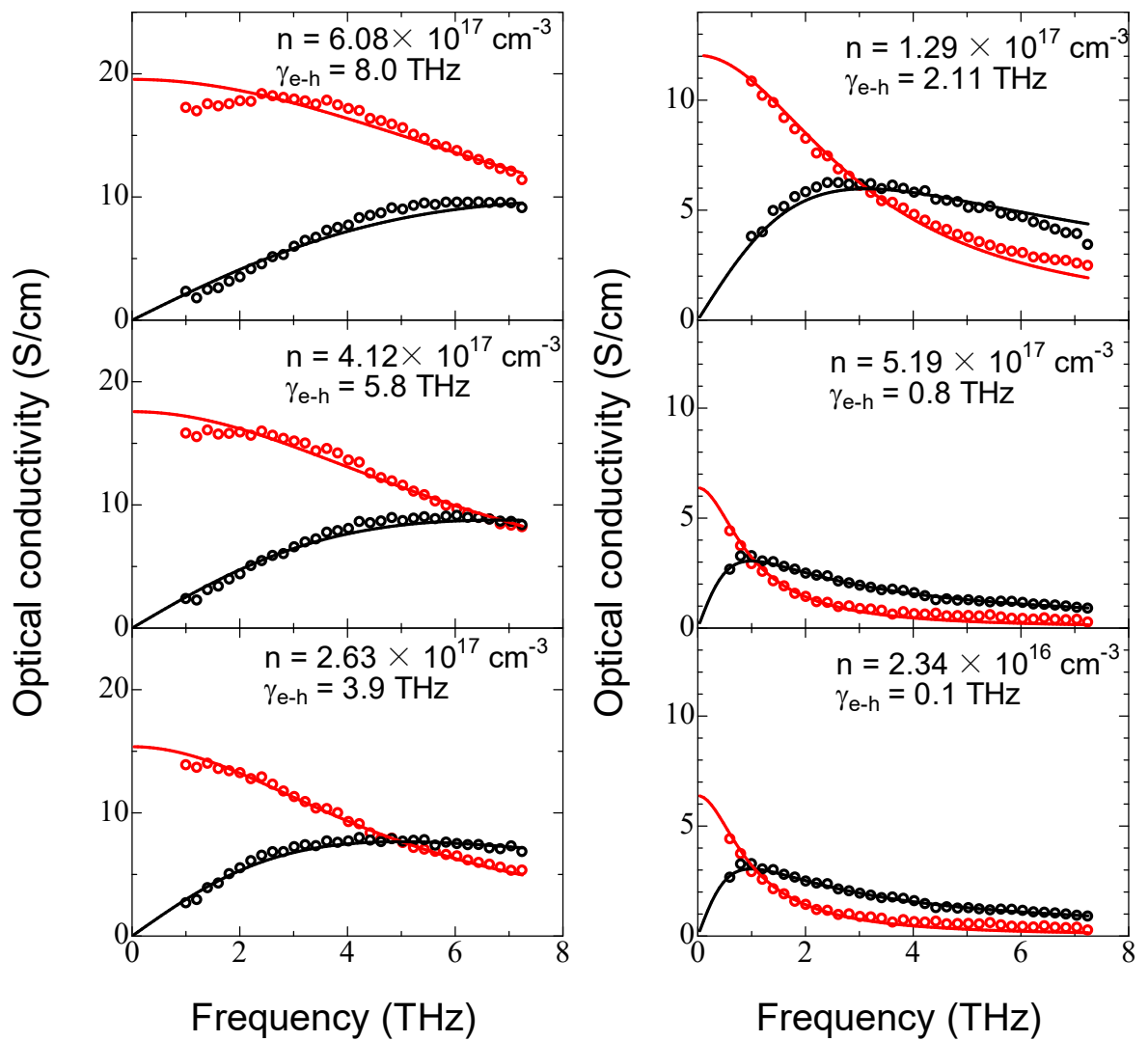


図 3.1.10 過渡光学伝導度スペクトル(1.77 eV 励起)。赤が実部、黒が虚部を表す。実線はフィッティング曲線(本文参照)。

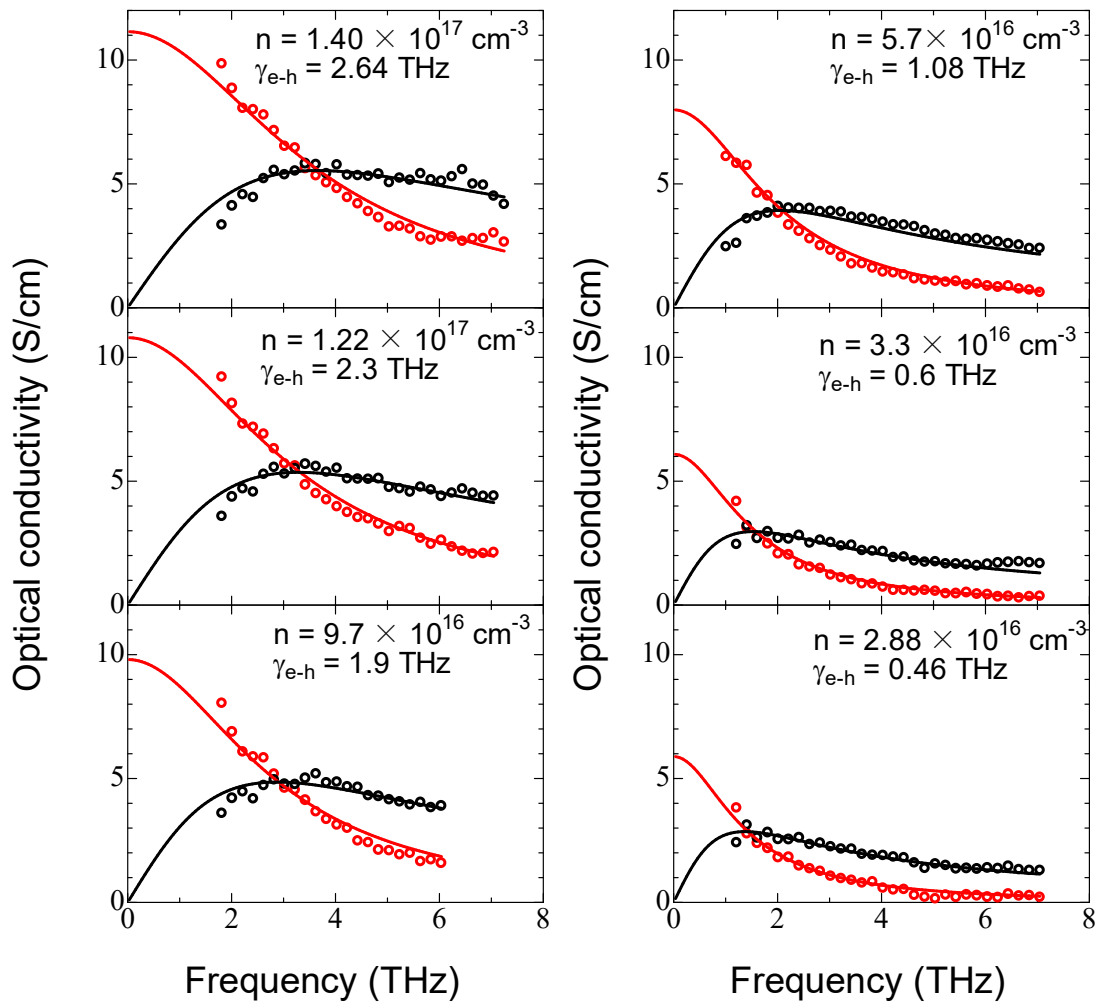


図 3.1.11 過渡光学伝導度スペクトル(1.65 eV 励起)。赤が実部、黒が虚部を表す。実線はフィッティング曲線(本文参照)。

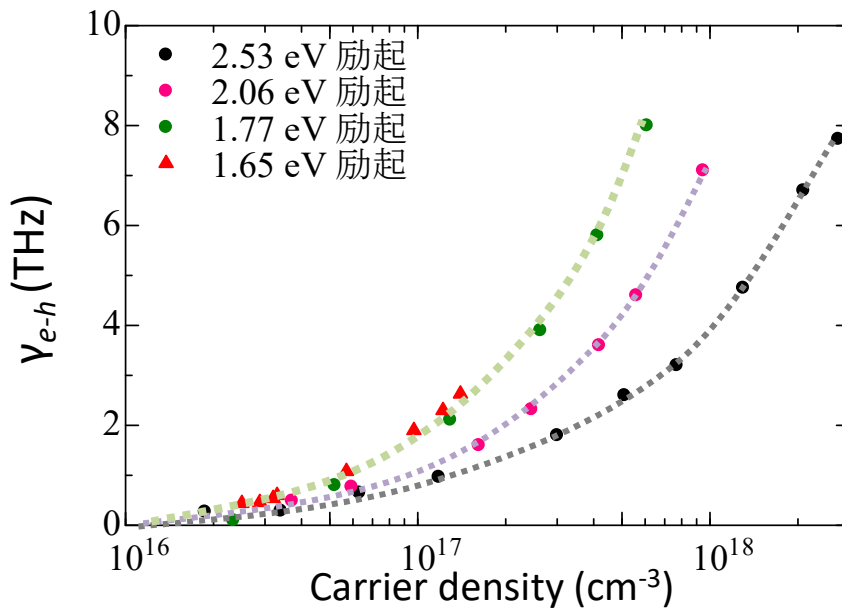


図 3.1.12 γ_{e-h} のキャリア密度依存性

すべてのポンプ光子エネルギーで、フィッティング曲線は実験結果をよく再現する。フィッティングにより求められた γ_{e-h} のキャリア密度依存性を、図 3.1.12 に示す。図 3.1.12 をみると、同じキャリア密度でも、励起光子エネルギーが大きくなると γ_{e-h} が小さくなっている。励起光子エネルギーを変えたときに γ_{e-h} に影響すると考えられる要素は、(1) 実効的なキャリアの温度、(2) 拡散の効果、の二つである。Ichibayashi らの二光子光電子分光の結果によれば、光キャリアは励起後 1 ps 以内に格子系と熱平衡に達する [26]。従って、(1) の可能性は小さいと考えてよい。ここで考慮すべきは、キャリアの拡散の効果である。ポンプ光の照射によって光キャリアが生成してからプローブ光が到達するまでの間にキャリアが奥行き方向に拡散しているとすると、侵入長 d よりも長い距離にわたってキャリアが存在することになる。この状態で式 (3.1.11) を用いると、実際の光学伝導度よりも大きな光学伝導度を導出してしまうことになる。キャリア拡散が起きることによって、過渡光学伝導度を現実より大きく見積もってしまったとすると、フィッティング関数の表式 (3.1.12) より、キャリア密度 n を大きく見積もってしまうことになる。拡散の効果は、侵入長が短い時により顕著に現れると考えられる。図 3.1.3 より、シリコンの侵入長は光子エネルギーが大きいほど小さく、したがって拡散の効果が顕著に現れやすい。以上の考察から、図 3.1.12 に見られる励起光子エネルギー依存性は、励起光子エネルギーが大きい時に n が現実よりも大きく見積もられた結果であると結論される。

従って、 γ_{e-h} のキャリア密度依存性の絶対値を捉えるためには、キャリア拡散の効果ができるだけ小さくなる条件で測定を行わなければならない。その方法としてまず考え

られるのが、ポンプ光とプローブ光の時間差 τ_d を小さくすることである。キャリアが生成してから奥行き方向に向かって拡散するまでには有限の時間を要するはずであるから、 τ_d を小さくすればするほどキャリア拡散の影響を抑えた測定が可能になる。しかし、この方法には問題がある。ポンプ光の光子エネルギーを $\hbar\omega$ とすると、励起直後のキャリアは $\hbar\nu - E_g$ という余剰な運動エネルギーを持っており、これを格子に受け渡して準平衡状態に達するまでにはやはり有限の時間がかかる。先述したように、この時間は室温ではおよそ1 psである。従って、 τ_d は少なくとも1 psより大きく設定する必要がある。このため、 τ_d の減少によって拡散の効果を小さくすることは、難しいと結論される。

そこで、より侵入長の長い低エネルギーの光で励起することを考えた。侵入長が長い光で励起した場合には、励起直後に表面からより奥行き方向深くに渡ってキャリアが分布しており、また、キャリア密度の勾配も小さい。このため、励起後2 psにおけるキャリア拡散の効果が小さくなることが期待される。実際に、図3.1.12を見ると、1.65 eV励起と1.77 eV励起では、 γ_{e-h} のキャリア密度依存性がほぼ一致している。これは、1.77 eV以下の光の侵入長では、拡散の効果が無視できるほど小さくなっていることを示している。

以後の考察は、キャリア拡散の効果を排除するため、ポンプ光の光子エネルギーを1.77 eVとした結果について行う。図3.4.13(a)は、1.77 eV励起の場合の γ_{e-h} のキャリア密度依存性を、図3.4.12から抜き出したものである。キャリア密度が低い領域では、 γ_{e-h} はキャリア密度に対し線形に増加している。これは、Hendryらの結果とコンシステントである。キャリア密度が大きな領域になると、 γ_{e-h} が飽和するような振る舞いが見られる。これは、電子-正孔間のクーロン相互作用が、他の電子、正孔によって遮蔽される効果が高いキャリア密度領域で強く働くためだと考えられる。遮蔽の効果については、後でもう一度議論する。また、電子-正孔散乱は、元素置換の場合のイオン化不純物散乱よりも大きいことが明らかになった。これは、イオン化不純物は格子点に固定されて動けないのに対し、電子-正孔散乱では、両者が自由に動き回ることができるため、単位時間当たりの衝突回数が大きくなるからだと考えられる。また、図3.4.13(b)より、このキャリア密度領域 ($>10^{17}\text{cm}^{-3}$)では、電子-正孔散乱がフォノン散乱に比べ、2倍から10倍程度大きくなることが明らかとなった。

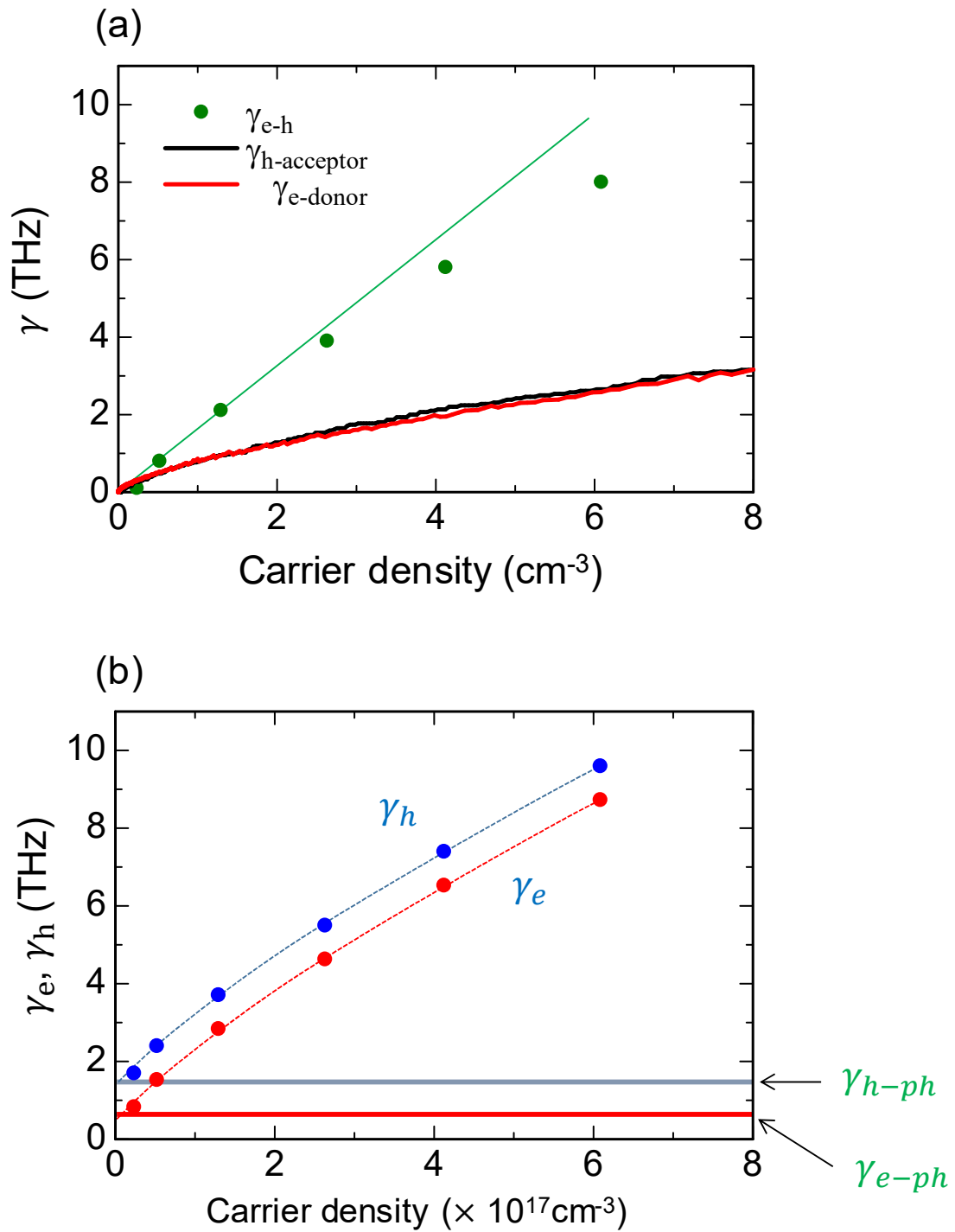


図 3.1.13 (a) γ_{e-h} と $\gamma_{h-acceptor}$ 、 $\gamma_{e-donor}$ のキャリア密度依存性。後者 2 つは、図 3.1.7 からフォノン散乱を除くことによって得られた。(b) 光キャリアにおける電子散乱確率 γ_e 、正孔散乱確率 γ_h 。電子—正孔散乱の寄与が非常に大きいことが分かる

3-1-5 温度依存性の測定

ここまでで、シリコンの光キャリア散乱過程では、電子-正孔散乱が非常に大きな役割を果たすことが分かった。次に、電子-正孔散乱の大きさがどのような機構によって決まっているのかを議論するため、電子-正孔散乱の温度依存性を測定した。この測定では、ポンプ光の光子エネルギーを 1.77 eV とし、吸収係数の温度依存性 (図 3.1.3) に注意しながら、すべての測定温度でキャリア密度が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となるように可変 ND フィルタを用いてポンプ光の強度を調整した。また、低温では、励起子が形成されることに注意する必要がある。Suzuki らは、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光の手法により、光励起後の励起子形成ダイナミクスを見積もる実験を行った [28]。その結果を図 3.1.14 に示す。図 3.1.14 は、1.55 eV のポンプ光でシリコン中に光キャリアを励起した際の、誘電率の実部の変化 ($\Delta\epsilon_1$) スペクトル、および光学伝導度の実部の変化 ($\Delta\sigma_1$) スペクトルの時間発展を示している。シリコンにおける励起子の 1s-2p 遷移は 10-12 meV である。 $\Delta\sigma_1$ スペクトルを見ると、50 ps から励起子の 1s-2p 遷移に対応する 12 meV のピークが成長しはじめ、400-600 ps で最大値をとることが分かる。この吸収ピークは、10 ps ではほとんど見られないことから、10 ps ではまだほとんど励起子は形成されていないと考えられる。そこで、本研究では、励起子の形成と拡散の効果を両方避けるため、ポンプ光とプローブ光の時間差は、室温での測定と同様に 2 ps とした。

図 3.1.15 に、測定した光学伝導度スペクトルを示す。光学伝導度スペクトルを導出するには、上述したように侵入長が温度によって異なることに留意する (図 3.1.3)。また、式(3.1.12)でフィッティングする際には、フォノンによる散乱確率 $\gamma_{e\text{-phonon}}$ 、 $\gamma_{h\text{-phonon}}$ が温度に依存することを考慮する必要がある。これは、室温の結果に対して行った解析と同様に、低ドープ濃度の n 型および p 型シリコンにおける散乱確率の値を用いる。図 3.4.16 に、ドープ濃度が $4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の p 型シリコン、 $1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の n 型シリコンにおける散乱確率の温度依存性を示す [78, 79]。これらが、それぞれ $\gamma_{h\text{-phonon}}$ と $\gamma_{e\text{-phonon}}$ に等しいと考えてよい。

図 3.4.15 に示したように、全ての温度領域で、フィッティング曲線は実験結果をよく再現している。光学伝導度スペクトルの実部と虚部の交点は、低温ほど高周波数側にシフトしている。フォノン散乱は低温ほど低下することから、低温で電子-正孔散乱が増加していることが分かる。 γ_{e-h} を温度に対してプロットしたグラフを、図 3.1.17 に示す。低温に向かって単調に増加する振る舞いが観測された。次節で、電子-正孔散乱の温度依存性について、理論的な考察を行う。

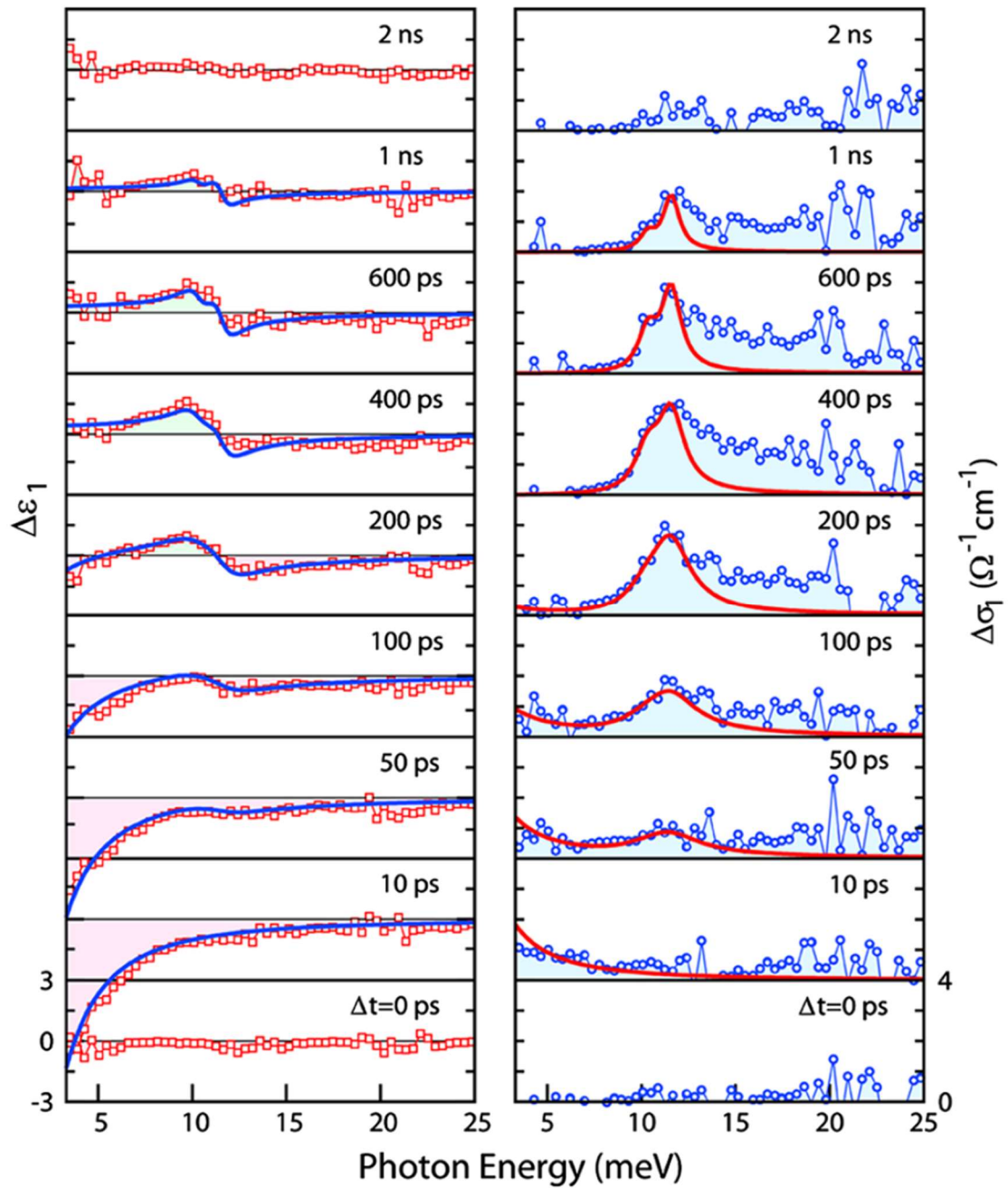


図 3.1.14(a) シリコンを 1.55 eV のポンプ光で励起した際の、誘電率の実部の変化 $\Delta\epsilon_1$ スペクトル、および光学伝導度の実部の変化 $\Delta\sigma_1$ スペクトルの時間発展。12 meV に現れる構造が励起子の 1S-2P 遷移に対応する [28]。

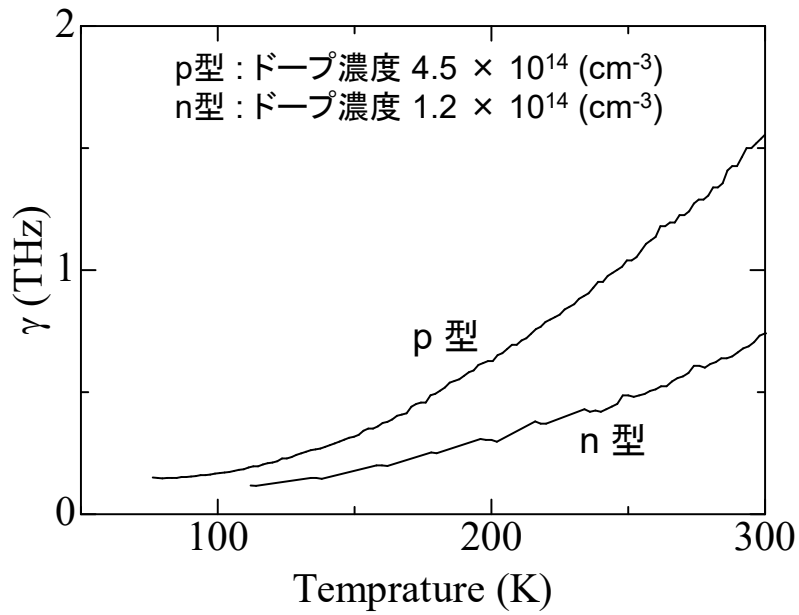


図 3.1.16 化学ドーピングしたシリコンにおける散乱確率 γ の温度依存性。
 (低ドーピング濃度極限) [78, 79]

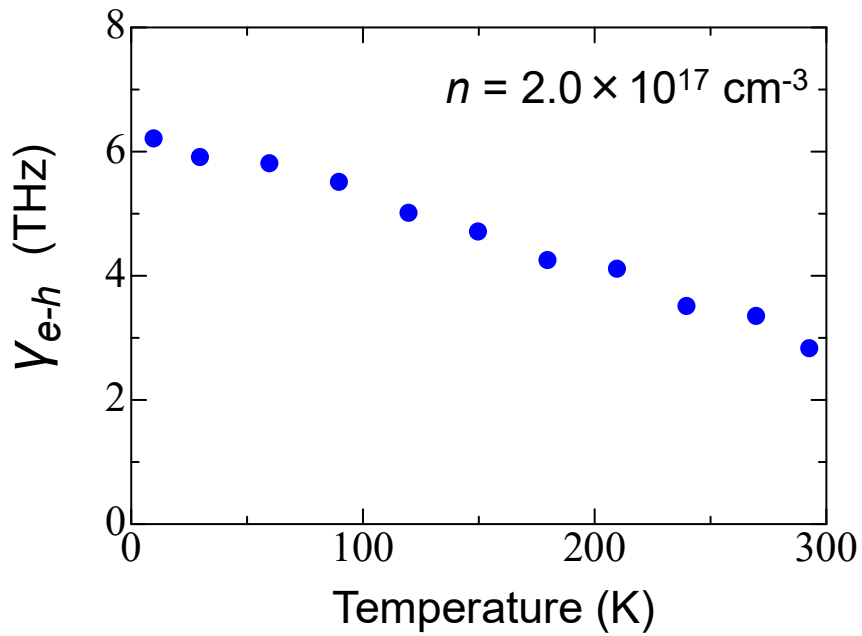


図 3.1.16 γ_{e-h} の温度依存性。

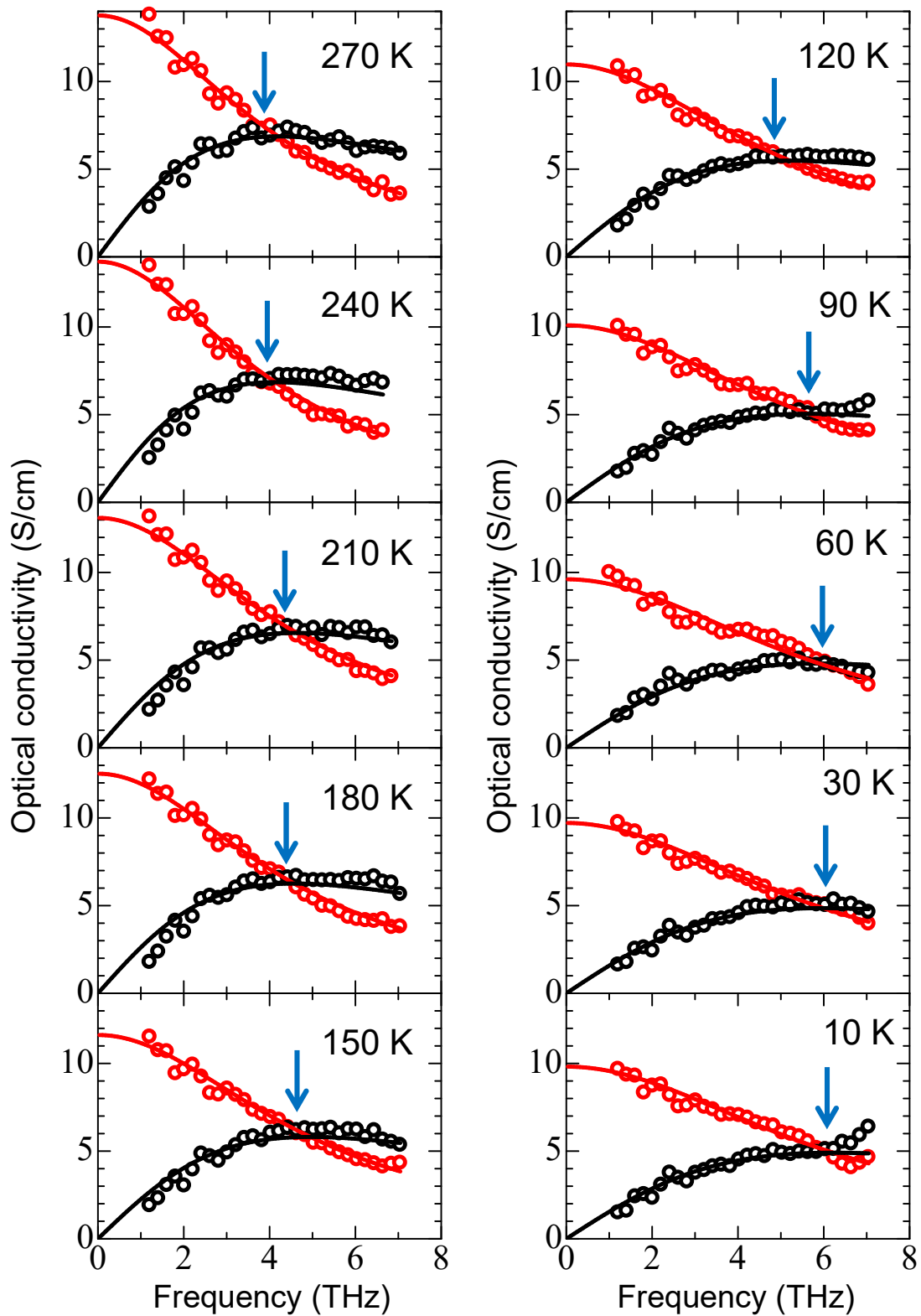


図 3.4.15 複素光学伝導度スペクトルの温度依存性。(1.77 eV 励起)。キャリア密度は $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 赤丸が実部、黒丸が虚部を表す。実線はフィッティングカーブ。

3-1-6 温度依存性の考察

シリコン中に光励起されたキャリアの散乱過程において電子-正孔散乱が重要な役割を果たすであろうことは、1990年ごろから主張され、理論的な研究が報告されている。[70, 71, 80, 81]。本節では、それらの研究による理論的なモデルを定性的に説明した後、それらモデルに基づいて測定結果を解析した結果を示し、考察を加える。

(1) 古典極限と量子極限

Combescot らの理論によれば、電子-正孔散乱の温度依存性は、古典極限（低キャリア密度極限もしくは高温極限）と量子極限（高キャリア密度極限もしくは低温極限）で異なる振る舞いを示す [80, 81]。どちらの状態にあるのかを決定するパラメータはフェルミ温度であり、次式で定義される。

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*k_B} (3\pi^2n)^{\frac{2}{3}} \quad (3.1.15)$$

ただし、シリコンの場合、伝導帯が6重縮退しているため、バンドフィリングが1/6になる。このため、フェルミ温度は、

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*k_B} \left(\frac{3\pi^2n}{6} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (3.1.16)$$

となる。系の温度 T が $T \gg T_F$ ならば古典極限の状態にあり、キャリアは古典粒子として扱うことが可能である。 $T \ll T_F$ ならば量子極限の状態にあり、キャリアはフェルミ縮退の状態を形成する。この状態では、キャリア間の相互作用に量子効果が現れる。以下、各極限における電子-正孔散乱確率の振る舞いを定性的に説明したのち、 γ_{e-h} の表式を示す。

古典極限

古典極限では、電子-正孔散乱確率の温度依存性は、ラザフォード散乱の機構と遮蔽の機構によって決定される。ラザフォード散乱は、2つの荷電粒子の間の散乱に一般的に成り立つ機構である。ラザフォード散乱の機構による散乱確率の温度依存性は、次のように表される。

$$\gamma_{e-h} \propto T^{-\frac{3}{2}} \quad (3.1.17)$$

この機構は、定性的には次のように理解できる。温度が高くなると、キャリアが持つ平均の運動エネルギーが上昇する。電子が高速で動いている場合、電子の運動は、正孔と

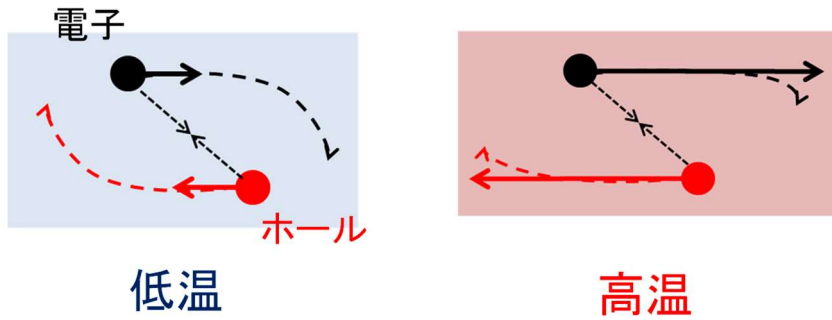


図 3.1.18 ラザフォード散乱の温度依存性を定性的に示す概念図。高温でキャリアの運動量大きい時、クーロン引力から受ける影響は小さくなる。

のクーロン相互作用によって乱されたとしても、その影響は相対的に小さくなるはずである。このため、“キャリアの運動の乱されやすさ”を平均化した尺度である散乱確率は小さくなるものと考えられる（図 3.1.18）。

次に遮蔽の効果であるが、これはラザフォード散乱の場合と異なり、温度が低下したときに散乱確率を低下させる効果として現れる。Combescot らの計算によれば、この効果による γ_{e-h} は、温度の対数に比例する。

$$\gamma_{e-h} \propto \log(T) \quad (3.1.18)$$

遮蔽の効果に関する温度依存性は、定性的には次のように理解できる。遮蔽は、電子の周りに正孔、正孔の周りに電子が集まることで、電子—正孔間の実効的なクーロン相互作用が弱まる効果である。高温でキャリアの速度が大きいと、電子に正孔が、正孔に電子が追従しにくくなり、電子、正孔ともに周囲を逆符号のキャリアに囲まれにくくなる。このため、遮蔽の効果が弱まる、すなわち、実効的なクーロン相互作用が強まることとなり、散乱が増加する。

Combescot らは、ボルツマン方程式を用いて、これら二つの効果を取り入れた γ_{e-h} の温度依存性を係数を含めて計算した。その表式を以下に示す。

$$\gamma_{e-h} = \frac{16}{9\pi^{3/2}} k_B T_{Ryd} \left(\frac{T_F}{T}\right)^{3/2} \ln\left(\frac{T^2}{T_{Ryd}^2 T_F^2}\right) \quad (3.1.19)$$

ここで、 T_{Ryd} は励起子の束縛エネルギーに対応する量であり、次式で与えられる。

$$k_B T_{Ryd} = \frac{me^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \quad (3.1.20)$$

ϵ はシリコンの静的誘電率である。

量子極限

系の温度がフェルミ温度程度よりも低くなると、キャリアはバンドの底に溜まり始め、 γ_{e-h} の温度依存性に量子的な効果が表れる。これはフェルミ縮退と呼ばれる現象から生まれる効果であり、キャリアがフェルミ粒子であり二つ以上のキャリアが同じ状態をとれないことに基づくものである。以下では、この効果を定性的に説明する。まず、議論を分かりやすくするために、キャリアの温度が絶対零度の場合を考える。絶対零度では、図 3.1.19 に示すように伝導帯の底、あるいは、価電子帯の頂点からフェルミ温度に対応する準位（即ちフェルミ準位）まで隙間なく電子や正孔が詰まっている。この状態で電子と正孔が互いに散乱し、別の準位に移動するとする。このとき、電子が散乱される先の準位は、必ずフェルミ準位よりも高い準位でなければならない。これは、フェルミ準位よりも下の準位は他の電子によって既に占有されているためである。エネルギー保存則により、電子が元の準位よりも ΔE だけエネルギーの高い準位に散乱されるなら、正孔は ΔE だけエネルギーの低い準位に散乱されなければならない。しかし、正孔の側でも、元の準位よりも低いエネルギーの準位は既に占有されているため、そのような散乱は不可能である。このため、絶対零度では電子—正孔散乱が生じることは無く、 $\gamma_{e-h} = 0$ である。次に、少しだけ温度が上がった場合、 $0 < T \ll T_F$ を考える。この状態では、フェルミ準位から $k_B T$ 程度のエネルギーの領域に電子や正孔が励起されており、その領域には占有されていない状態も生じている。これらのキャリアは散乱に参加することが可能であり、そのようなキャリアの数は $k_B T$ に比例する。このため、散乱確率 γ_{e-h} は T^2 に比例する。

$$\gamma_{e-h} \propto T^2 \quad (3.1.21)$$

量子極限における γ_{e-h} の温度依存性は、Sernelius によってボルツマン方程式を用いて計算されている [70]。それによれば、 γ_{e-h} は以下のように与えられる。

$$\gamma_{e-h} = k_B T_{Ryd} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \left(x \tan^{-1} x - \frac{x^2}{1+x^2} \right) \times \frac{\pi}{6} v^{\frac{4}{3}} \left(\frac{m_e^2 m_h^2}{m^4} \right) \quad (3.1.22)$$

$$x = \frac{v^{-\frac{1}{6}} \pi^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}}{\left(v m_e + v^{\frac{1}{3}} m_h \right)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{T_F}{T_{Ryd}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.1.23)$$

ここで、 v は、伝導帯の縮退度（シリコンの場合 $v = 6$ ）である。 m_e 、 m_h はそれぞれ電子、正孔の有効質量であり、 m は $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ で与えられる量である。

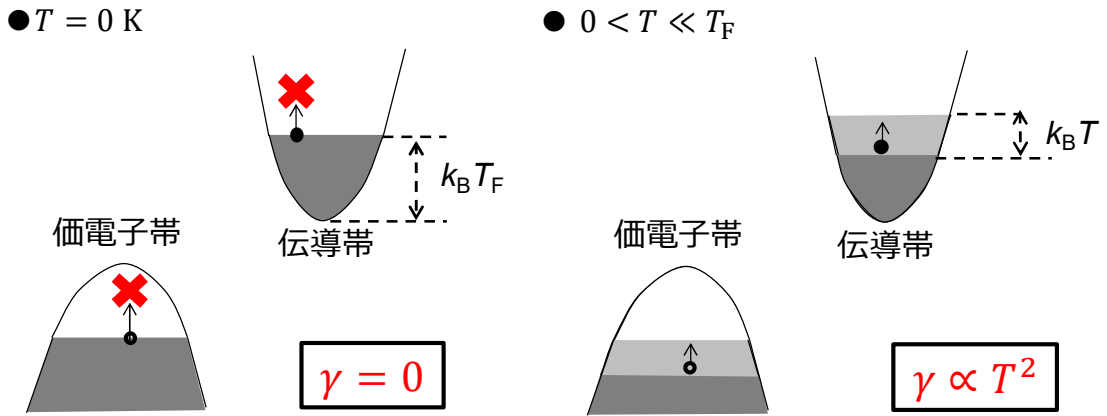


図 3.1.19 フェルミ縮退による散乱の抑制。

(2) 古典極限と量子極限の中間領域

3-8-1 節で説明した式(3.1.19)、式(3.1.22)は、系の温度がフェルミ温度から十分低温か高温の場合にのみ成立する。系の温度がフェルミ温度付近の場合は、古典的な効果と量子的な効果が複合すると考えられる。その場合の γ_{e-h} の温度依存性は、ボルツマン方程式では求めることができない [70]。Sernelius は、久保公式と一般化ドルーデモデルによるアプローチで、フェルミ温度付近の γ_{e-h} の温度依存性を計算することに成功した。ここでは、その計算の手続きを記す。電場の方向を[100]方向にとると、伝導帯の6つのバレーのうち、[100]、 $[\bar{1}00]$ 方向にあるバレーの電子の有効質量は長軸の有効質量 m_l で特徴づけられ、残りの4つのバレーにある電子は短軸の有効質量 m_t で特徴づけられる。前者をグループ1、後者をグループ2と呼ぶ。電子と正孔の運動方程式は、次のように書ける。

$$m_l v_1(-i\omega) = eE - \eta_{1h} n(v_1 + v_h) - \eta_{12} \frac{2n}{3}(v_1 - v_2) \quad (3.1.24)$$

$$m_t v_2(-i\omega) = eE - \eta_{2h} n(v_2 + v_h) - \eta_{12} \frac{n}{3}(v_2 - v_1) \quad (3.1.25)$$

$$m_h v_h(-i\omega) = eE - \eta_{1h} n(v_1 + v_h) - \eta_{2h} n(v_2 + v_h) \quad (3.1.26)$$

ここで、添え字1はグループ1の電子、添え字2はグループ2、添え字hは正孔を表す。 v は速度、 n はキャリア密度、 η は各粒子間の相互摩擦を表す係数である。これを解いて Ref. 82 の結果と比較することで、直流伝導度の表式が以下のように得られる [71]。

$$\sigma(0) = e^2 \frac{3\eta_{12} + 2\eta_{1h} + \eta_{2h}}{\eta_{12}\eta_{1h} + 2\eta_{12}\eta_{2h} + 3\eta_{1h}\eta_{2h}} \quad (3.1.27)$$

$$\eta_{12} = \frac{36\hbar^2\beta}{n^2} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\beta\omega}{2}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} q_u^2 \frac{\text{Im}\alpha_1(\mathbf{q}, \omega)\text{Im}\alpha_2(\mathbf{q}, \omega)}{|\epsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \quad (3.1.28)$$

$$\eta_{1h} = \frac{6\hbar^2\beta}{n^2} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\beta\omega}{2}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} q_u^2 \frac{\text{Im}\alpha_1(\mathbf{q}, \omega)\text{Im}\alpha_h(\mathbf{q}, \omega)}{|\epsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \quad (3.1.29)$$

$$\eta_{2h} = \frac{6\hbar^2\beta}{n^2} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\beta\omega}{2}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} q_u^2 \frac{\text{Im}\alpha_2(\mathbf{q}, \omega)\text{Im}\alpha_h(\mathbf{q}, \omega)}{|\epsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \quad (3.1.30)$$

上式において、 q_u は波数の電場方向への射影、 $\alpha_1(\mathbf{q}, \omega), \alpha_2(\mathbf{q}, \omega), \alpha_h(\mathbf{q}, \omega)$ はそれぞれグループ1に属する電子、グループ2に属する電子と正孔の分極率である。 $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ はトータルの誘電関数であり、

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + 2\alpha_1(\mathbf{q}, \omega) + 2\alpha_2(\mathbf{q}, \omega) + 2\alpha_3(\mathbf{q}, \omega) + \alpha_h(\mathbf{q}, \omega) \quad (3.1.31)$$

で表される。 α_2, α_3 はどちらもグループ2の寄与だが、異なるバレーに属する。分極率 α は次式で表される[83, 84]。

$$\text{Im } \alpha(Q, W) = -\frac{m^*e^2}{\hbar^2\kappa 2\pi k_F} \frac{1}{Q^3} \left(\frac{\pi}{4B} \right) \times \left[\ln \left(\frac{\cosh \left\{ B \left[W + \frac{(Q^2 + \frac{W^2}{Q^2} - M)}{2} \right] \right\}}{\cosh \left\{ B \left[W - \frac{(Q^2 + \frac{W^2}{Q^2} - M)}{2} \right] \right\}} \right) - 2BW \right] \quad (3.1.32)$$

ここで、

$$Q = \frac{q}{2k_F} \quad W = \frac{\hbar\omega}{4E_F} \quad M = \frac{\mu_c}{E_F} \quad B = \beta E_F \quad (3.1.33)$$

である。また、 q は波数、 k_F はフェルミ波数、 E_F はフェルミエネルギー、 κ は静的誘電率、 μ_c は化学ポテンシャル、 $\beta = 1/k_B T$ である。 μ_c は、次の陰な関係式から得られる [82]。

$$B^{3/2} = \int_0^U dx \frac{3x}{1-x^2} \left[A + \ln \left(\frac{1-x^2}{x^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.34)$$

ここで、 $U = (1 + e^{-A})^{-\frac{1}{2}}$ 、 $A = BM = \beta\mu_c$ である。分極率の実部は陽に表せないため、式(3.1.32)を Kramers-Kronig 変換することによって求める [71]。これによって得られた分極率を用いて式(3.1.28)~(3.1.30)の積分を実行し、式(3.1.27)から直流伝導度を求める。得られた直流伝導度を用い、次式を使うことにより γ_{e-h} を計算することができる。

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_{opt}\gamma_{e-h}} \quad (3.1.35)$$

$$\frac{1}{m_{opt}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (3.1.36)$$

伝導帯の異方性を考慮すると、計算が非常に複雑になり、また計算量が極めて多くなり現実的でない。そこで Sernelius は、次の仮定を置くことで、伝導体の異方性を無視した計算が可能であることを示した。

$$\eta_{12} = 0 \quad (3.1.37)$$

$$\eta_{1h} = \eta_{2h} \equiv \eta_{e-h} \quad (3.1.38)$$

本研究でもこれに倣い、伝導帯の異方性を無視して計算を行った。

図 3.1.20 に、Sernelius が計算した古典極限、量子極限、中間領域における理論曲線を示す [70]。キャリア密度は、 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。中間領域の理論線曲線は、高温で古典極限に一致し、低温で量子極限に一致する。

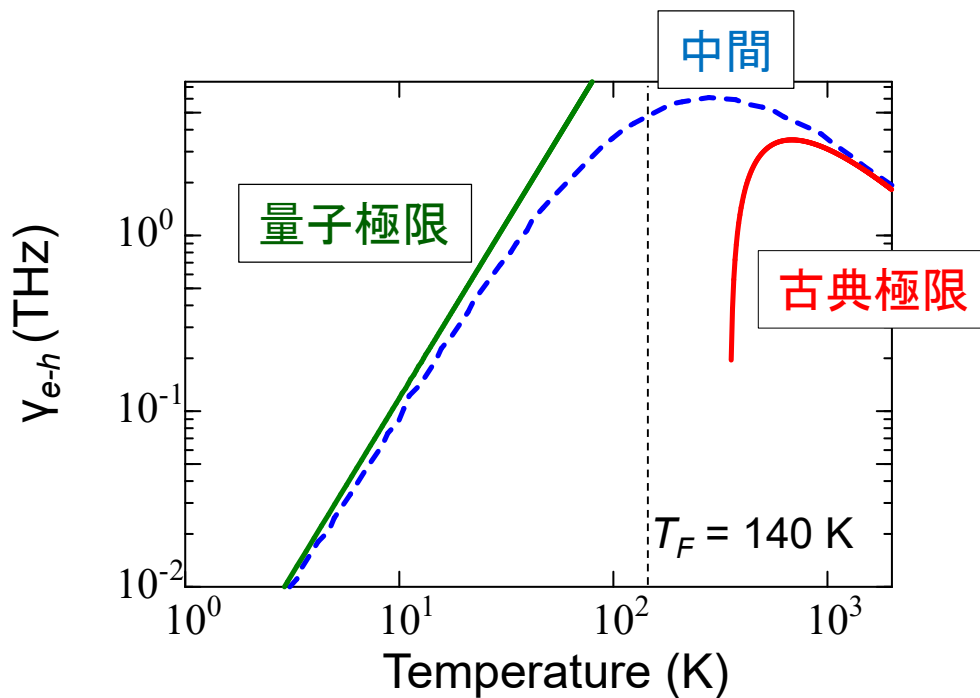


図 3.1.20 γ_{e-h} の理論曲線。赤が古典極限、緑が量子極限、青が中間領域を表す。

(3) 実験との比較

次に、上述の計算を、実験と同じ $n=2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の条件で行い、3-1-5 節に示した実験結果と比較した。その結果を、図 3.1.21 に示す。図 3.1.21 をみると、300 K では、実験値は中間領域の理論値 (= 高温極限の理論値) に定量的に一致する。100 K から 270 K の領域の実験値は、中間領域の理論曲線からわずかにずれている。しかし、低温に向かって増加し、フェルミ温度付近で飽和傾向になる振る舞いは、定性的には理論曲線と一致している。このように実験結果と理論計算が対応することは、電子-正孔散乱がラザフォード散乱とクーロン力による遮蔽の効果、および、フェルミ縮退の効果で説明できることを示している。一方、90 K 以下では、理論曲線は量子効果を反映して減少に転じるが、実験ではこの減少は観測されなかった。

90 K から 270 K で実験値が理論値と比べわずかに大きくなっているのは、理論曲線が電子-電子散乱の効果を考慮していないためではないかと考えられる。シリコンのように伝導帯のバンド構造が異方性を持つ場合、電子-電子散乱の効果が無視できなくなることが理論的に示唆されている [83]。これは、定性的に次のように説明できる。伝導帯において [100] 方向に長軸を持つバレーに属する電子は、[100] 方向には m_l の有効質量で運動し、[100] 方向に短軸を持つバレーに属する電子は、 m_t の有効質量で運動する。この 2 つの電子が散乱すると仮定し、散乱の前後での [100] 方向の運動量保存則を $m_l v_1 + m_t v_2 = m_l v'_1 + m_t v'_2$ と表現すると、 $m_l \neq m_t$ の場合、一般には $v_1 + v_2 \neq v'_1 + v'_2$ となる。このため、散乱の前後で電流が変化し、電子と電子の散乱が伝導に寄与することができるようになる。この実験結果はそれを支持するものであるといえる。次に、90 K 以下で量子効果による散乱の減少が観測されなかった原因を考える。一般に、励起された瞬間の光キャリアは、伝導帯の底から測って $(\hbar\omega - E_g)/2$ ($\hbar\omega$ はポンプ光子エネルギー、 E_g はバンドギャップ) の余剰な運動エネルギーを持つ。本研究で行った実験条件では、この値は、温度に換算して 10^3 K のオーダーであり、励起直後のキャリアは非常に高温になることがわかる。このようなホットキャリアは、周囲の格子系などにエネルギーを渡してバンドの底に緩和し、準熱平衡状態となる。室温では、二光子光電子分光によって、励起してから準熱平衡状態に至るまでの時定数は 240 fs と見積もられており [26]、ある程度高温の領域では、今回測定を行った 2 ps で熱平衡に達していると考えられる。低温では、2 光子光電子分光の報告はないが、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を使ってキャリア温度を見積もった研究が報告されている [27]。それによれば、60 K では、準熱平衡状態に達するまでの時間は、100 ps のオーダーになる。このような温度依存性の理由は、フォノンが低温で抑制されることなどが考えられるが、いずれにせよ、低温では 2 ps でキャリアの温度が高くなっている可能性が高い。これが、低温で散乱確率

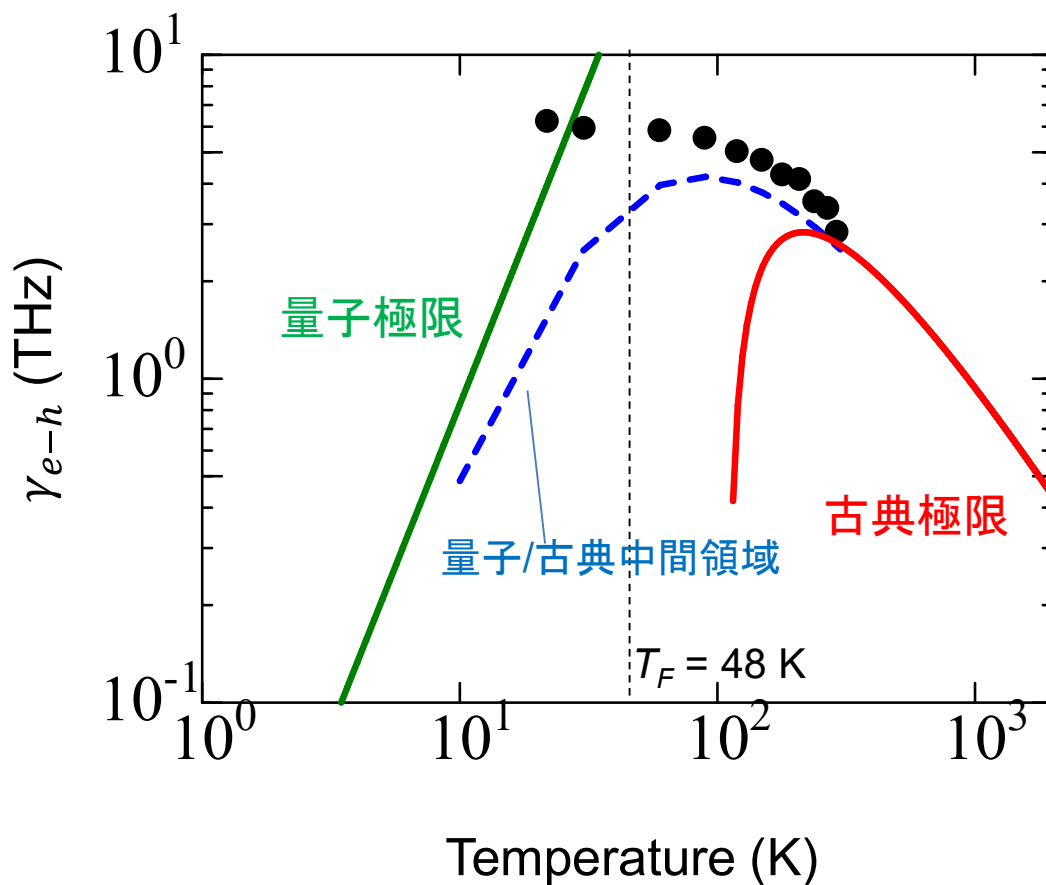


図 3.1.21 実験値と理論曲線の比較。黒丸が実験値で、実線・破線が理論曲線。

の減少が観測されなかった理由であると推測される。電子-正孔散乱の大きさを正確に見積もるには、電子系が周囲と熱平衡状態になった状態で測定を行う必要がある。ポンプ光とプローブ光の時間差を 100 ps 程度まで大きくすれば、これは達成できると考えられるが、その場合は拡散の効果が無視できなくなってしまう。拡散の効果は、ポンプ光の侵入長と試料の厚さが同程度であれば無視できるから、10 μm 程度の厚みの試料を用いて、ポンプ光とプローブ光の時間差を大きくとればよいように思われる。しかしこの場合、3-1-5 節に述べた励起子の形成が無視できなくなる。100 ps のオーダーではほとんどのキャリアが励起子となるので、キャリア密度を一定に保ちつつ γ_{e-h} を見積もることは困難である。これを避けるには、励起の段階でキャリアに余剰なエネルギーを与えないようにしておき（つまり、バンドギャップに対応するエネルギーで励起する）、ポンプ光照射後、励起子が形成される前の早い時間にスペクトルを測定すればよいと考えられる。バンドギャップ近傍は吸収係数が極めて小さいため、この方法で十分な励起密度を確保するには、極めて強度の強い光源が必要である。

3-1-7 まとめ

本研究では、典型的な半導体であるシリコンを対象に、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光法を適用し、光学伝導度スペクトルを励起密度、温度の関数として求めた。結果を解析することによって、光キャリアの散乱機構を詳細に議論した。室温における測定結果から、シリコンの光キャリア散乱過程では、 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の比較的低いキャリア密度でも、電子-正孔散乱がフォノン散乱に比べ大きな比重をしめることが分かった。また、電子-正孔散乱は、化学的なキャリアドープの場合のイオン化不純物散乱よりも大きくなることが明らかとなった。これは、イオン化不純物散乱の場合には、不純物が格子点に固定されているのに対し、電子-正孔散乱の場合は、両方のキャリアが自由に動くために、後者の場合の方が単位時間当たりの衝突回数が大きくなることによると考えることができる。さらに、温度依存性の測定を行うことで、電子-正孔散乱の機構に関する知見を得た。測定結果を、ラザフォード散乱、遮蔽、フェルミ縮退の三つの機構を考慮した理論による計算結果と比較したところ、100 K から 270 K の範囲で実験値を絶対値まで含めて概ね再現した。このことは、電子-正孔散乱が上記の機構に支配されていることを示している。

以上のように、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定の結果を解析することによって、固体の光キャリアダイナミクスを詳細に議論できることが分かった。

第3章2節から4節、および第四章の内容のすべては、今後学術雑誌に刊行予定であるため、非公開とします。

付録 A 三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ の表式

第四章では、測定した三次非線形感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ スペクトルを、三準位モデルで解析することによって、励起子の準位のエネルギー、遷移双極子モーメント、ダンピング定数を見積もった。ここでは、解析に用いた $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ の完全な表式を与えておく。4-1-1 節に記したように、三次非線形感受率スペクトルは、

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_i, \omega_j, \omega_k) &= \frac{Ne^4}{6\varepsilon_0\hbar^3} \wp \sum_{abc} \left[\frac{\langle g|x|a\rangle\langle a|x|b\rangle\langle b|x|c\rangle\langle c|x|g\rangle}{(\omega_a - \omega_\sigma - i\gamma_a)(\omega_b - \omega_j - \omega_k - i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \right. \\ &+ \frac{\langle g|x|a\rangle\langle a|x|b\rangle\langle b|x|c\rangle\langle c|x|g\rangle}{(\omega_a + \omega_\sigma + i\gamma_a)(\omega_b - \omega_j - \omega_k - i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \\ &+ \frac{\langle g|x|a\rangle\langle a|x|b\rangle\langle b|x|c\rangle\langle c|x|g\rangle}{(\omega_a + \omega_\sigma + i\gamma_a)(\omega_b + \omega_j + \omega_k + i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \\ &\left. + \frac{\langle g|x|a\rangle\langle a|x|b\rangle\langle b|x|c\rangle\langle c|x|g\rangle}{(\omega_a + \omega_\sigma + i\gamma_a)(\omega_b + \omega_j + \omega_k + i\gamma_b)(\omega_c + \omega_k + i\gamma_c)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

と表される [104]。本研究で用いた三準位モデルでは、基底状態 $|0\rangle$ 、一光子遷移許容の odd-parity の準位 $|1\rangle$ 、一光子遷移禁制の準位 $|2\rangle$ を仮定する。このとき、 $|a\rangle$ 、 $|c\rangle$ は $|1\rangle$ に対応し、 $|b\rangle$ は $|0\rangle$ 、 $|2\rangle$ のどちらかとなる。従って、(A.1)は次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_\sigma; \omega_i, \omega_j, \omega_k) &= \frac{Ne^4}{6\varepsilon_0\hbar^3} \wp \left[\frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_a - \omega_\sigma - i\gamma_a)(\omega_b - \omega_j - \omega_k - i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \right. \\ &+ \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_a + \omega_i + i\gamma_a)(\omega_b - \omega_j - \omega_k - i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \\ &+ \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_a + \omega_i + i\gamma_a)(\omega_b + \omega_j + \omega_k + i\gamma_b)(\omega_c - \omega_k - i\gamma_c)} \\ &\left. + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_a + \omega_i + i\gamma_a)(\omega_b + \omega_j + \omega_k + i\gamma_b)(\omega_c + \omega_k + i\gamma_c)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ただし、 $\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle \gg \langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle$ であるので、 $\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle$ に比例する項は無視した。 $(\omega_i, \omega_j, \omega_k)$ のうち二項を0とすることで、電場変調分光法に対応する $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ スペクトルは次ページのように得られる：

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) = & \frac{Ne^4}{3\epsilon_0\hbar^3} \left[\frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)(\omega_2 - i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \right. \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + \omega + i\gamma_1)(\omega_2 - i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + \omega + i\gamma_a)(\omega_2 + i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + \omega + i\gamma_a)(\omega_b + i\gamma_b)(\omega_1 + i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_a)(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 + \omega + i\gamma_2)(\omega_1 - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 + \omega + i\gamma_2)(\omega_1 + i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 - \omega - i\gamma_2)(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 + \omega + i\gamma_2)(\omega_1 - \omega - i\gamma_1)} \\
& + \frac{\langle 0|x|1\rangle\langle 1|x|2\rangle\langle 2|x|1\rangle\langle 1|x|0\rangle}{(\omega_1 + i\gamma_1)(\omega_2 + \omega + i\gamma_2)(\omega_1 + \omega + i\gamma_1)} \left. \right] \tag{A.3}
\end{aligned}$$

第4章で $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ スペクトルを解析する際には、式(A.3)を用いた。(A.3)の12個の項のうち、最も寄与が大きいのは、黄色で示した項である。この項は、 $\omega \sim \omega_1, \omega_2$ ですべての分母が共鳴するため、他の項と比べて大きな寄与を持つ。式(4.1.4)、式(4.4.5)に主要項としてこの項のみを記したのは、この理由による。

付録 B クラマース・クロニツヒ変換による $\Delta\tilde{\epsilon}$ スペクトルの導出

第4章で述べたテラヘルツ波を用いた電場変調分光法では、電場印加（テラヘルツ波照射）による反射率の変化 $\Delta R/R$ スペクトルを測定する。 $\Delta R/R$ スペクトルから誘電率の変化スペクトルを得るには、クラマース・クロニツヒ変換を用いる必要がある。ここではその手法を記す。クラマース・クロニツヒの関係式を用いると、物質の反射スペクトル $R(\omega)$ から、反射時の位相変化 $\theta(\omega)$ スペクトル（あるいはその逆）を求めることができる。その表式は次のように表される [117]。

$$\theta(\omega) = P \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega_1)}}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad (\text{B.1})$$

ところで、物質の屈折率と消衰係数は $R(\omega)$ 、 $\theta(\omega)$ を使って次のように表される [117]。

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2 \cos \theta \sqrt{R}} \quad (\text{B.2})$$

$$k = \frac{2 \sin \theta \sqrt{R}}{1 + R - 2 \cos \theta \sqrt{R}} \quad (\text{B.3})$$

複素誘電率 $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ は、屈折率と消衰係数を用いて、

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{B.4})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{B.5})$$

である。ここで、電場を印加することによって、反射率が微小量 ΔR だけ変化したとする。このとき、位相の変化 $\Delta\theta$ は、 $\Delta\theta = \frac{d\theta}{dR} \Delta R$ の関係から、

$$\Delta\theta(\omega) = P \int_0^{\infty} \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \quad (\text{B.6})$$

と表すことができる。同様の関係を用いて、(B.2)-(B.6)から、誘電率の微小変化を求めると、次の関係が得られる [118]:

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{\alpha \Delta R}{2 R} + \beta \Delta\theta \quad (\text{B.7})$$

$$\Delta\epsilon_2 = \frac{\beta \Delta R}{2 R} + \alpha \Delta\theta \quad (\text{B.8})$$

ただし、 $\alpha = n(n^2 - 3k^2 - 1)$ 、 $\beta = k(3n^2 - k^2 - 1)$ である。本研究では、テラヘルツ波を用いた電場変調分光法によって測定した $\Delta R/R$ スペクトルから、式(B.6)を用いて $\Delta\theta(\omega)$ を求め、式(B.7)、(B.8)によって誘電率の変化を計算した。

参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* 238,37 (1972).
- [2] O'regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [3] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shulka, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2204 (2000).
- [4] M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 207401 (2007).
- [5] Y. Okimoto, H. Matsuzaki, Y. Tomioka, I. Kezsmarki, T. Ogasawara, M. Matsubara, H. Okamoto, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043702 (2007).
- [6] H.Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **82**, 060513(R) (2010).
- [7] H.Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **83**, 125102 (2011).
- [8] H. Kishida, M. Ono, H. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **68**, 075101 (2003).
- [9] H. Kishida, M. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nature* **405**, 929-932 (2000).
- [10] M. Ono, K. Miura, A. Maeda, and H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **70**, 085101 (2004).
- [11] M. Tonouchi, *Nature Photonics* **1**, 97 (2007).
- [12] テラヘルツテクノロジーフォーラム編、テラヘルツ技術総覧 (NGT, 2007).
- [13] 五月女真人、学位論文、東京大学大学院新領域創成科学研究科、2016 年
- [14] M.Liu, H. Y. Hwang, H. Tao, A. C. Strikwerda, K. Fan, G. R. Keiser, A. J. Sternbach, K. G. West, S. Kittiwatanakul, J. Lu, S. A. Wolf, F. G. Omenetto, X. Zhang, K. A. Nelson, and R. D. Averitt, *Nature* **487**, 345 (2012).
- [15] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, *Nat. Commun.* **4**, 2586:1-9 (2013).
- [16] H. Hirori, K. Shinokita, M. Shirai, S. Tani, Y. Kadoya, and K. Tanaka, *Nat, Commun.* **2**, 594 (2011).
- [17] S. Watanabe, N. Minami, and R. Shimano, *OPTICS EXPRESS* **19**, 1528 (2011).
- [18] H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, and H. Okamoto, *Scientific Reports* **6**, 20571:1-10 (2016).

- [19] H. Yada, T. Miyamoto, H. Okamoto, Appl. Phys. Lett. **102**, 091104 (2013).
- [20] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, (8269-8285) (2005).
- [21] L. Forro O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy, Journal of Applied Physics **75**, 633 (1994).
- [22] Y. Masumoto, M. Murakami, Z. W. Jin, A. Nakayama, T. Yamaguchi, T. Ohmori, E. Suzuki, S. Nomura, M. Kawasaki, and H. Koimura, Proc. SPIE **3941**, 19 (2000).
- [23] G. B. Norris and K. K. Bajaj, Phys. Rev. B **26**, 6706 (1982).
- [24] J. Shah *et. al.* , Phys. Rev. Lett. **38**, 1479 (1977).
- [25] T. Ichibayashi *et. al.* , Phys. Rev. B **84**, 235210 (2011).
- [26] T. Ichibayashi and R. Tanimura, Phys. Rev. Lett. **107**, 087403 (2009).
- [27] T. Suzuki and R. Shimano, Phys. Rev. B **83**, 085207 (2011).
- [28] T. Suzuki and R. Shimano, Phys. Rev. Lett **103**, 057401 (2009).
- [29] R. A. Kaindl *et. al.*, Nature **423**, 734 (2003).
- [30] R. A. Kaindl *et. al.*, Phys. Rev. B **79**, 045320 (2009).
- [31] R. Shimano and T. Suzuki, Phys. Status Solidi C **8**, 1153 (2011).
- [32] E. Hendry, M. Koebeerg, J. Pijpers, and M. Bonn, Phys. Rev. B **75**, 233202 (2007).
- [33] S. M. ジイー, 半導体デバイス 第2版 (産業図書, 2004) .
- [34] L.L. Miller, X.L. Wang, S.X. Wang, C. Stassis, D.C. Johnston, J. Faber, Jr., and C.-K. Loong, Phys. Rev. B **41**, 1921 (1990).
- [35] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, Nature **337**, 345 (1989).
- [36] J. M. Longo and P. M. Racciah, J. Solid State Chem. **6**, 526 (1973).
- [37] 高橋亮、学位論文、東北大学理学系研究科 (2002).
- [38] H. S. Choi, Y. S. Lee, T. W. Noh, E. J. Choi, Y. Bang, Y. J. Kim, Phys. Rev. B **60**, 4646 (1999).
- [39] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
- [40] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **69**, 024504 (2004).
- [41] S. L. Cooper, G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, A. J. Millis, S-W. Cheong, A. S. Cooper, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **41**, 11605 (1990).
- [42] 立木昌, 藤田敏三、高温超伝導の科学 (裳華房, 1999) .
- [43] Z. Lenarčič and P. Prelovšek, Physical Rev. Lett. **111**, 016401 (2013).
- [44] Z. Lenarčič, D. Golež, J. Bonča, and P. Prelovšek, Phys. Rev. B **89**, 125123 (2014).
- [45] A. Takahashi, H. Gomi, and M. Aihara, Phys. Rev. Lett. **89**, 206402 (2002).
- [46] M. Eckstein and P. Werner, Sci. Rep. **6**, 21235 (2016).

- [47] D. Golež, J. Bonča, M. Mierzejewski, and L. Vidmar, Phys. Rev. B **89**, 165118 (2014).
- [48] K. Oka and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L977-L939 (1989).
- [49] T. Ito, T. Ushiyama, Y. Yanagisawa, Y. Tomioka, I. Shindo, and A. Yanase, Journal of Crystal Growth **363**, 264-269 (2013).
- [50] D. J. Cook and R. M. Hochstrasser, OPTICS LETTERS **25**, 1210 (2000).
- [51] I-C. Ho *et. al.*, OPTICS EXPRESS **18**, 1872 (2010).
- [52] K. Y. Kim, J. H. Glowina, A. J. Taylor, and G. Rodriguez, OPTICS EXPRESS **15**, 4577 (2007).
- [53] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **68**, 1604 (1996).
- [54] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **70**, 1784 (1997).
- [55] Q. Wu and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **71**, 1285 (1997).
- [56] P. C. M. Planken *et. al.*, J. Opt. Soc. Am. B **18**, 313(2001).
- [57] D. F. Nelson and E. H. Turner, J. Appl. Phys. **39**, 3337 (1968).
- [58] A. Nahata, A. S. Weiling and T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. **69**, 2321 (1996).
- [59] J. Hebling, G. Almási, I. Z. Kozma, and J. Kuhl, Opt. Express **10**, 1161 (2002).
- [60] D. Redfield and W. J. Burke, J. Appl. Phys. **45**, 4566 (1974).
- [61] L. Pálfalvi, J. Hebling, J. Kuhl, Á. Péter, and K. Polgár, J. Appl. Phys. **97**, 123505 (2005).
- [62] J. Hebling, A. G. Stepanov, G. Alemasi, B. Bartal, J. Kuhl, Appl. Phys. B **78**, 593 (2004).
- [63] D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, and D. A. Kleinman, Phys. Rev. Lett. **53**, 1555 (1984).
- [64] 田中耕一郎、廣理英基, 高強度テラヘルツ光による非線形現象, 固体物理 **46**, 689 (2011).
- [65] H. Hirori and K. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn, **85**, 082001 (2016).
- [66] 宮本辰也、学位論文、東京大学大学院新領域創成科学研究科、2013 年.
- [67] H. Hirori, A. Doi, F. Blanchard, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011).
- [68] アシュクロフト・マーミン, 固体物理の基礎(上・I)—固体の電子概論— (吉岡書店, 1981).
- [69] アシュクロフト・マーミン, 固体物理の基礎(上・II)—固体のバンド理論— (吉岡書店, 1982).
- [70] Bo E. Sernelius, Phys. Rev. B **40**, 12438 (1989).
- [71] Bo E. Sernelius, Phys. Rev. B **43**, 7136 (1990).
- [72] アシュクロフト・マーミン, 固体物理の基礎(下・II)—固体の物性各論— (吉岡書店, 1982).

- [73] 東京大学物性研究所編, 物性科学事典 (東京書籍,1996).
- [74] Martin A. Green and Mark J. Keevers, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS **3**, 189(1995).
- [75] H. Matsuzaki, Y. Matsui, R. Uchida, H. Yada, T. Terashige, B. -S. Li, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, J. Appl. Phys. **115**, 053514 (2014).
- [76] H. K. Nienhuys and V. Sundstrom, Phys. Rev. B **71**, 235110 (2005).
- [77] H. M. von Driel, Appl. Phys. Lett. **44**, 617 (1984).
- [78] Sheng S. Li *et. al.*, Solid State Electronics **20**, 609 (1976).
- [79] Sheng S. Li, Solid State Electronics **21**, 1109 (1977).
- [80] M. Combescot and R. Combescot, Phys. Rev. B **35**, 7986 (1987).
- [81] M. Combescot, Solid-State Electronics **31**, 657 (1988).
- [82] Bo E. Sernelius, Phys. Rev. B **36**, 1080 (1987).
- [83] Bo E. Sernelius, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 1493 (1991).
- [84] R. Sirko and D. L. Mills, Phys. Rev. B **18**, 4373 (1978).
- [85] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Applied Physics Letters **86**, 252101 (2005).
- [86] Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, T. Hitosugi, T. Shimada, and T. Hasegawa, Journal of Applied Physics **101**, 093705 (2007).
- [87] T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, and T. Hasegawa, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 **44**, L1063 (2005).
- [88] R. J. Gonzalez, R. Zallen, and H. Berger, Phys. Rev. B **55**, 7014 (1997).
- [89] Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada, and T. Hasegawa, Phys. Rev. B **79**, 165108 (2009).
- [90] J. Bardeen and W. Shockley, Phys. Rev. **80**, 72 (1950).
- [91] T. Fukumura, Y. Yamada, K. Tamura, K. Nakajima, T. Aoyama, A. Tsukazaki, M. Sumiya, S. Fuke, Y. Segawa, T. Chikyowa., T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L105 (2003).
- [92] N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko, and S. Kurita, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 877-880 (1997).
- [93] L. Thulin and J. Guerra, Phys. Rev. B **77**, 195112 (2008).
- [94] R. R. Joyce and P. L. Richards, Phys. Rev. Lett. **24**, 1007 (1970).
- [95] P. B. Allen, Phys. Rev. B **3**, 305 (1971).
- [96] Z. -G. Mei, Y. Wang, S-L. Shang, Z. -K. Liu, Inorg. Chem. **50**, 6996 (2011).
- [97] D. N. Basov and T. Timsuk, Rev. Mod. Phys. **77**, 721 (2005).

- [98] A. V. Puchkov, D. N. Basov, and T. Timusk, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 10049 (1996).
- [99] T. Oshaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *J. Raman. Spectrosc.* **7**, 321 (1978).
- [100] H. Tsunetsugu and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1864 (1998).
- [101] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 11657 (1990).
- [102] A. Maeda, M. Ono, H. Kishida, T. Manako, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **70**, 125117 (2004).
- [103] T. Tohyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 034713 (2006).
- [104] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of Nonlinear Optics*, Cambridge.
- [105] D. E. Aspnes and J. E. Rowe, *Phys. Rev. B* **5**, 4022 (1972).
- [106] Y. Mizuno, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, R4769 (2000).
- [107] M. Takahashi, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **66**, 125102(2002).
- [108] M. Ashida, Y. Taguchi, Y. Tokura, R. T. Clay, S. Mazumdar, Yu. P. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami, *Europhys. Lett.*, **58**, 455 (2002).
- [109] H. Kishida, T. Ito, A. Nakamura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Appl. Phys.* **106**, 016106 (2009).
- [110] H. Okamoto, K. Toriumi, K. Okaniwa, T. Mitani, and M. Yamashita, *Synth. Met.* **42**, 2791 (1991).
- [111] M. Ono, H. Kishida, and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087401 (2005).
- [112] P. Bourges, H. Casalta, A. S. Ivanov, and D. Petitgrand, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4906 (1997).
- [113] M. Greven, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, M. A. Kastner, M. Matsuda, and G. Shirane, *Zeitschrift Für Physik B* **96**, 465-477 (1995).
- [114] 小野円佳、学位論文、東京大学新領域創成科学研究科、2003年。
- [115] T. Tohyama, *Phys. Rev. B* **70**, 174517 (2004).
- [116] S. R. White and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **55**, 6504 (1997.)
- [117] 櫛田孝司、光物性物理学 新装版（朝倉書店、2010）。
- [118] 塩谷繁雄、豊沢豊、国府田隆夫、柗元宏編、光物性ハンドブック（朝倉書店、1997）。

発表論文リスト

"Intrinsic carrier scattering mechanism in anatase TiO₂ investigated by ultraviolet-pump terahertz-probe spectroscopy",

Y. Matsui, T. Terashige, R. Uchida, T. Miyamoto, H. Yada, H. Matsuzaki, B. -S. Li, A. Sawa, and H. Okamoto

Phys. Rev. B **94**, 041113(R) (2016).

"Temperature and carrier-density dependence of electron-hole scattering in silicon investigated by optical-pump terahertz-probe spectroscopy",

T. Terashige, H. Yada, Y. Matsui, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto,

Phys. Rev. B **91**, 241201(R):1-5 (2015).

"Carrier dynamics of rubrene single-crystals revealed by transient broadband terahertz spectroscopy",

H. Yada, R. Uchida, H. Sekine, T. Terashige, S. Tao, Y. Matsui, N. Kida, S. Fratini, S. Ciuchi, Y. Okada, T. Uemura, J. Takeya, and H. Okamoto,

Appl. Phys. Lett. **105**, 143302:1-5 (2014).

"Excitation-Photon-Energy Selectivity of Photoconversions in Halogen-Bridged Pd-Chain Compounds: Mott Insulator to Metal or Charge-Density-Wave State",

H. Matsuzaki, M. Iwata, T. Miyamoto, T. Terashige, K. Iwano, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, and H. Okamoto,

Phys. Rev. Lett. **113**, 096403:1-6 (2014).

"Photocarrier dynamics in anatase TiO₂ investigated by pump-probe absorption spectroscopy",

H. Matsuzaki, Y. Matsui, R. Uchida, H. Yada, T. Terashige, B.-S. Li, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto,

J. Appl. Phys. **115**, 053514:1-8 (2014).

謝辞

この論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 岡本・貴田研究室において行った研究の成果を纏めたものです。岡本博教授、貴田徳明准教授、雨宮慶幸教授、辛埴教授、遠山貴巳教授、益田隆嗣准教授には、貴重なお時間を割いて本論文を審査して頂きました。心より御礼申し上げます。また、本研究は、東京大学の統合物質科学リーダー養成プログラム（MERIT）の支援を受けて遂行したものです。MERIT の支援に、深く感謝いたします。本研究を進めるにあたっては、多くの方の力添えを頂きました。ここに、感謝の意を述べさせていただきます。

指導教官の岡本博教授には、私が岡本・貴田研究室に在籍した6年間を通じて、研究の内容や進め方に始まり、学会発表、論文執筆の方法、研究に対する姿勢に至るまで、様々な面で指導して頂きました。また、本論文の作成に際しても、数々のご助言を頂きました。深く感謝しております。貴田徳明准教授には、日々のミーティングにおいて数多くのご指摘・ご助言を頂いただきました。また実験装置のテクニカルな側面においても、非常にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

また、MERIT プログラムにおいて、本学の岩佐義宏教授には、副指導教官として様々なご助言を頂きました。また3か月に一度のセミナーを通じて、貴重な異分野の学生とのディスカッションの機会を設けて頂きました。心から感謝しております。

第四章に述べた理論計算は、東京理科大学の遠山貴巳教授に行っていただいたものです。また、遠山貴巳教授には、二次元銅酸化物の研究における理論的な側面について、数多くのことをご教授頂きました。本論文の第四章が完成したのは、遠山貴巳教授のご助力の御蔭です。誠に、ありがとうございます。また、第三章に述べた、シリコンの電子-正孔散乱の理論計算は、Linköping University の Bo Sernelius 教授にご教授頂いて完成させたものです。産業総合技術研究所の伊藤利充博士、澤彰仁博士、李炳生教授（現・ハルビン工業大学）、東京工業大学の笹川崇男准教授には、良質な遷移金属酸化物試料を提供して頂きました。ここに、深謝いたします。

岡本・貴田研究室の矢田祐之助教（現・アイシン精機）、宮本辰也助教には、平素に物理の議論を幾度もさせて頂いただけでなく、実験装置の使用法や光学系の扱い方など、実際に実験を行うために必要な技術をご教授頂きました。私が実験技術を身に着けることができたのは、ご両名のご指導の賜物です。研究室秘書の豊井弘美様には、事務的な側面から研究をサポートして頂きました。研究室の諸先輩方、同輩、後輩の皆様にも、実験を助けて頂くことが多々ありました。誠にありがとうございます。

最後に、様々な面で研究の継続をサポートしてくれた、父、母、祖父母、兄と妹に感謝します。