

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 26 年度

修士論文

赤外超高速発光分光による
半金属 Bi, Sb のキャリアダイナミクスの研究

2015年1月26日提出
指導教員：末元 徹 教授

47-136021：竹田 昌弘

目次

1	序論	1
1.1	キャリアの緩和ダイナミクスと発光	1
1.1.1	キャリアの熱化	1
1.1.2	キャリアの冷却	1
1.1.3	ホットルミネッセンス	2
1.2	半導体の発光測定	2
1.3	半金属	6
1.4	半金属 グラファイトの発光測定	6
1.5	アンチモン (Sb) の物性	8
1.6	ビスマス (Bi) の物性	9
1.7	本研究の目的	15
2	実験手法	16
2.1	アップコンバージョン法	16
2.1.1	アップコンバージョン法 の概念	16
2.1.2	和周波発生の原理	16
2.2	実験装置	18
2.2.1	アップコンバージョン法光学系	18
2.2.2	時間分解能	21
2.2.3	装置系の感度	22
2.3	測定した試料	25
3	半金属 Sb の発光	27
3.1	時間分解測定	27
3.2	キャリア温度と発光	30
3.3	発光時間波形の再現	33
3.4	励起密度依存性	40
3.5	Sb における解析のまとめ	45
4	半金属 Bi の発光	46
4.1	時間分解測定	46
4.2	時間波形の再現 (モデル 1)	50
4.3	時間波形の再現 (モデル 2)	59
4.4	励起強度依存性	66
4.5	Bi における解析のまとめ	71
5	結論と今後の展望	72
5.1	結論	72
5.2	今後の展望	72

1 序論

光励起されたキャリアの超高速緩和ダイナミクスは、物質の電子状態を深く理解するために重要な情報を与える。緩和ダイナミクスを明らかにするためには ps オーダーの変化を見る必要があるために、エレクトロニクスに頼ることはできず、光を使った測定が不可欠となる。考えられる手法としては時間分解発光分光法、時間分解光電子分光法、過渡反射・透過の測定等があるが、発光測定は第一励起状態から基底状態への遷移の情報を反映しているため、それを時間分解測定することでホールを含む励起キャリアのダイナミクスを直接観測することができる点、瞬時の電子温度をスペクトルから決定できる点が大きな利点であると言える。

今回我々は時間分解発光測定により代表的な半金属である Sb と Bi の発光を観測することに成功した。半金属の超高速赤外発光を測定した研究はその発光効率の低さや中赤外領域に感度を持つ受光素子の不在等からほとんど行われておらず、Sb および Bi において発光を測定した研究は本研究が初めてである。

1.1 キャリアの緩和ダイナミクスと発光

発光測定を行うことでキャリアダイナミクスを理解することができる。この節では発光測定とキャリアダイナミクスの情報がどのように対応しているのかを述べる。我々が観測しているのは発光の中でも「ホットルミネッセンス」と呼ばれるものであり、この発光を観測することで励起されたキャリアの緩和ダイナミクスをピコ秒オーダーで観測することができる。

1.1.1 キャリアの熱化

キャリアが光などによって外部から励起されると、図 1.1(a) → (b) の過程のように励起エネルギーに対応してエネルギー軸上で局在したキャリアが生成される。このとき、キャリアの分布はフェルミディラック分布から大きくずれたものとなっており、この温度を定義できない非平衡な分布のことを非熱化分布と呼ぶ。その後、キャリアの緩和過程において最も初期に進行するのはキャリア-キャリア散乱である。高密度励起された場合、この過程は半導体において 100 fs の時間オーダーで起こる散乱現象であり、Bi においては 65 fs 以下で起こるという時間分解光電子分光による報告がある [1]。その後、キャリアはフェルミディラック分布に従うようになる。この過程を熱化という。熱化した後のキャリア温度は格子温度よりも高いものとなっている。熱化が終了すると、図 1.1(c) のようにフェルミディラック分布に従うため、キャリア温度を定義することができる。

1.1.2 キャリアの冷却

キャリア-キャリア散乱の次に起こる過程はキャリア-フォノン散乱である。キャリアはフォノンにエネルギーを渡し、キャリア温度を下げる。この過程を冷却という。冷却過程において、図 1.1 の (c) → (d) の過程のようにフェルミディラック分布の温度による広がり小さくなる。この過程は一般に半導体において数 ps の時間オーダーで起こる過程である。Bi においては 5-7 ps [1, 2] で起こると報告されている。

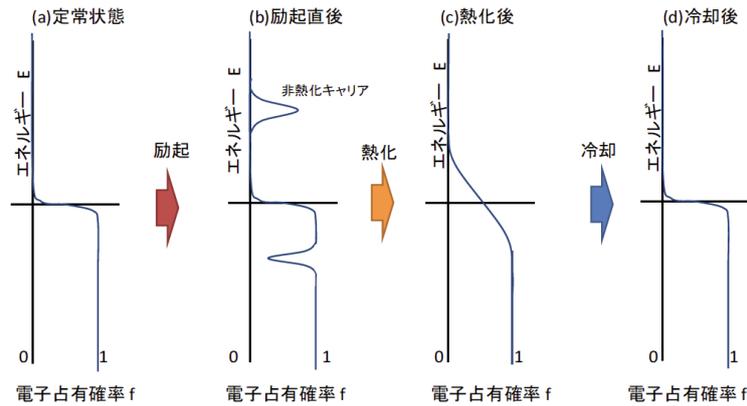


図 1.1: 電子占有確率 f のダイナミクス [3]

1.1.3 ホットルミネッセンス

一般に、物質にエネルギーを与えキャリアを励起させた後、そのキャリアがエネルギーを放出する過程のうち、光として放出する過程 (電子-ホール再結合) を発光 (ルミネッセンス) と呼ぶ。その内、励起されたキャリアが熱化もしくは冷却を完了する前に起こす発光をホットルミネッセンスと呼ぶ。

我々が行った時間分解発光測定ではホットルミネッセンスを測定している。

以降、本論文で述べる「発光」は全てホットルミネッセンスを意味する。

1.2 半導体の発光測定

半導体においては過去に多くの発光測定がされている。ここでは、我々が行った InAs の時間分解発光分光について述べる。[4]

InAs はバンドギャップ 0.36 eV のナローギャップ半導体と呼ばれる半導体である (図 1.2 は InAs のエネルギーバンド図)。観測された発光スペクトルを図 1.3 に示す。詳しくは本論文でも後述するのでここでは省略するが、熱化後であればスペクトルの形状から電子温度を求めることができる。求めた電子温度が図 1.4 の赤い丸印である。破線は一成分指数関数でフィッティングを施した結果であり、実線は二成分指数関数でフィッティングを施した結果である。この図から二成分指数関数で電子温度をうまくフィッティングできていることがわかる。その際の 2 つの時定数は 2.26 ps と 10.33 ps であり、緩和が 2 成分で表される原因として、2 つのことを挙げている。1 つ目はサンプルのマクロな温度の上昇である。光励起キャリアが緩和するときにはキャリア系からフォノン系に渡されたエネルギーは最終的にマクロな温度上昇をもたらすが、レーザーが照射されている表面の温度が上がり、その熱が徐々に拡散されていくために局所的に温度の低下が遅くなっている可能性が考えられる。2 つ目はホットフォノン効果の影響である。励起電子が放出した光学フォノンはフォノン-フォノン散乱によって音響フォノンへとエネルギーを分配していくが、その過程が光学フォノンが放出される速さより遅い場合、高エネルギーのフォノンの方が多いという非平衡なフォノン分布が形成されることがある。これはホットフォノン効果と呼ばれ、光学フォノン放出によるキャリアのエネルギー散逸過程が閉ざされた状態となってしまう、電子温度の緩和は鈍化する

る。電子温度の時間発展が2成分の関数として構成されるのは、キャリアが緩和する途中でこうしたエネルギーの散逸過程からの制約を受けるためであると考えられる。

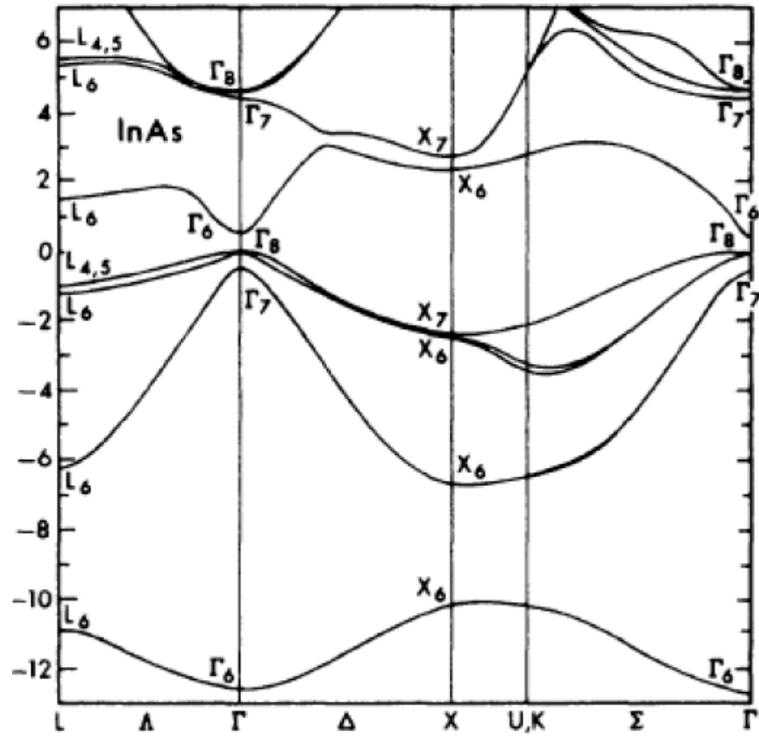


図 1.2: InAs のエネルギーバンド図。Γ 点において 0.36 eV のバンドギャップを持つ。

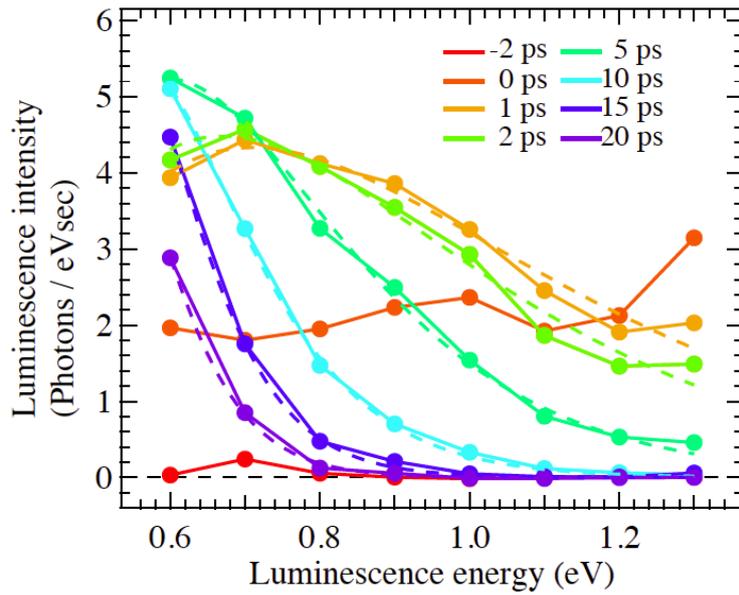


図 1.3: InAs の時間分解発光スペクトル

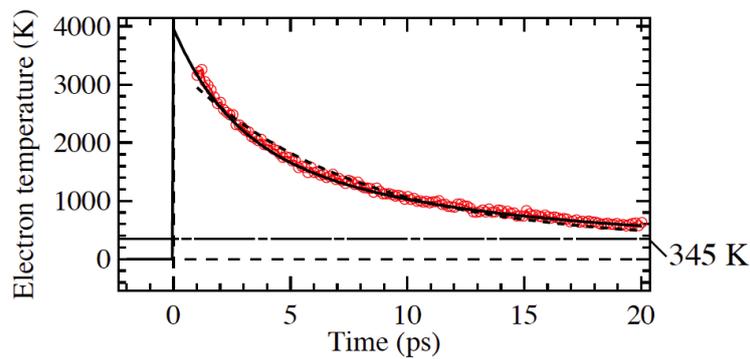


図 1.4: InAs の励起後の電子温度。赤い丸印がスペクトルから見積もった温度、破線はシングルエクスポネンシャルフィッティング、実線はダブルエクスポネンシャルフィッティングを行ったもの。

各エネルギーでの発光の時間波形を図 1.5 に示す。低エネルギーでの発光において、ゆっくりとした立ち上がりが見られるのは、電子が冷却するのに従い、徐々に低エネルギーに溜まっていく過程が現れたものと考えられる。

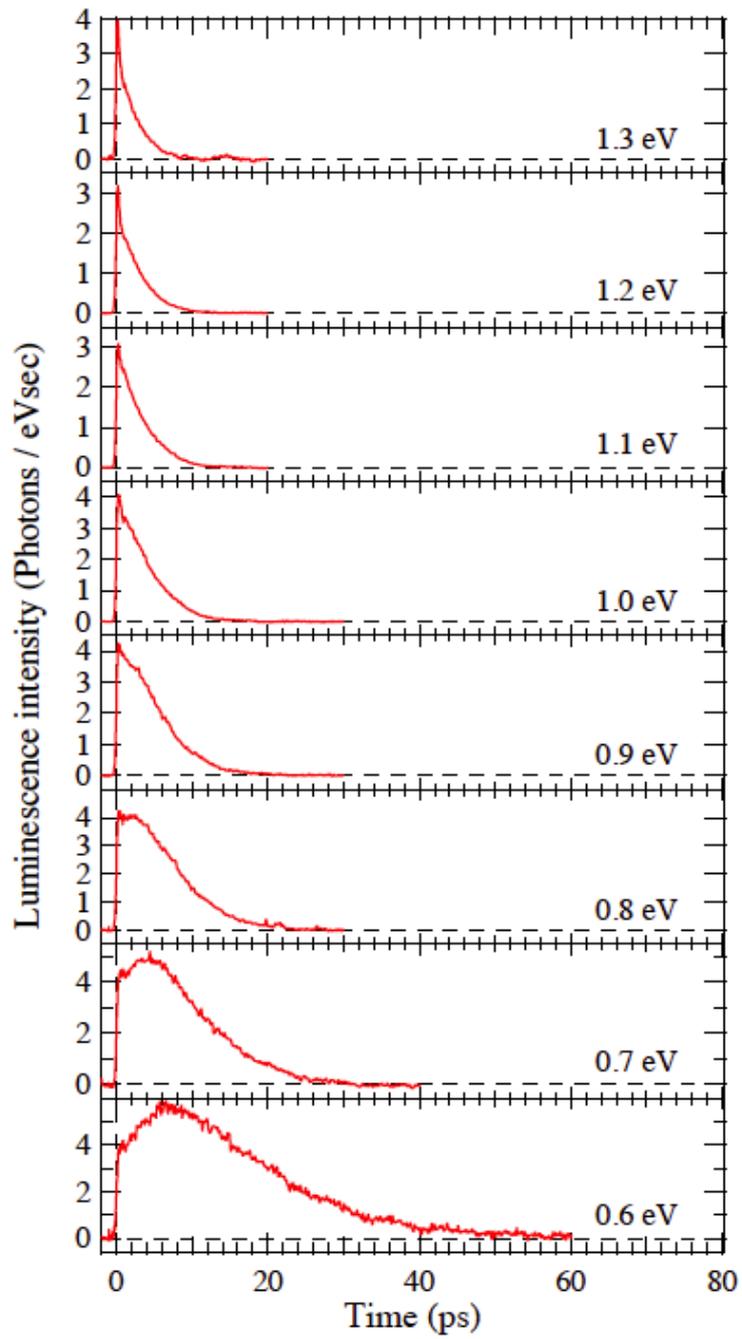


図 1.5: InAs の時間分解発光波形

1.3 半金属

半金属では伝導帯の底は価電子帯の上端よりもエネルギー的にごくわずかに低い。伝導帯と価電子帯がエネルギー的にわずかに重なることで価電子帯には少量のホール、伝導帯には少量の電子の濃度を与える。

半金属の一般的な特徴としては、キャリアが少ない、有効質量が小さく移動度が大きい、熱伝導率が低い、誘電率が大きい [5] などが挙げられる。代表的な半金属としては Bi, Sb, As, グラファイトなどがある。

半導体とは対照的に、半金属の超高速発光測定はほとんど行われていない。これは自由電子にスクリーニングされ発光が弱い、また発光寿命が短いと予想されるからである。我々はグラファイトにおいてすでに赤外領域における超高速発光を観測しているが、グラファイトを除いて半金属における超高速発光測定の報告はされていない。

1.4 半金属 グラファイトの発光測定

この節では我々が行ったグラファイトの発光測定について述べる。[4] グラフェンは、円錐状の価電子帯と伝導帯が互いの頂点でつながった、ディラックコーンと呼ばれるバンド構造を持つ。ディラックコーンにおいてバンドの分散はリニアでありキャリアの有効質量はゼロとなる。グラファイトはグラフェンが多数重なった結晶構造を有するが、層間の相互作用によりフェルミ面がディラックコーンの接点からわずかにずれており、半金属性のキャリア分布となっている。そのバンド構造を図 1.6 に示す。グラファイトの光励起キャリアは非常に高速に緩和し、明らかに通常の半導体と異なるダイナミクスを示す。時間分解発光波形を図 1.7 に示す。半導体の発光に見られるようなゆっくりとした立ち上がりの成分は見られず、このことからグラファイトには高速のエネルギー散逸過程が存在し、キャリアを瞬時に低エネルギーまで分配していると考えられる。一方、緩和は低エネルギーの発光ほど寿命が長くなる傾向が見られ、キャリアの冷却にかかる時間が現れていると考えられる。

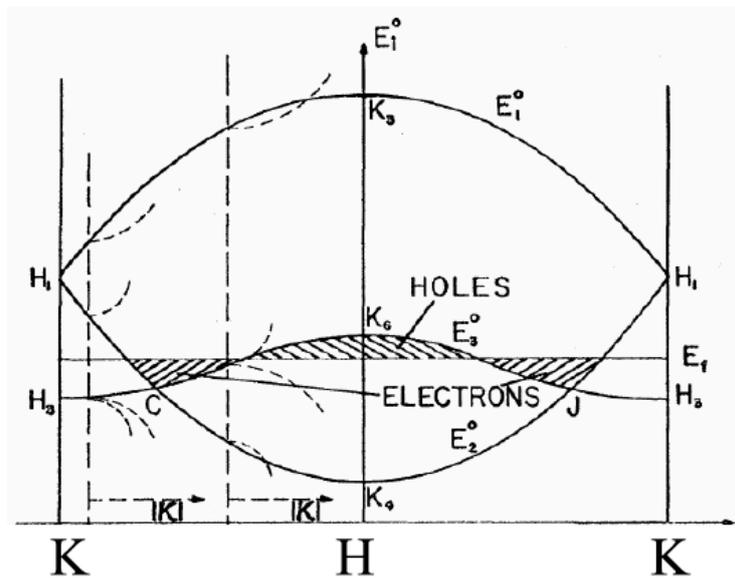


図 1.6: グラファイトのバンド構造

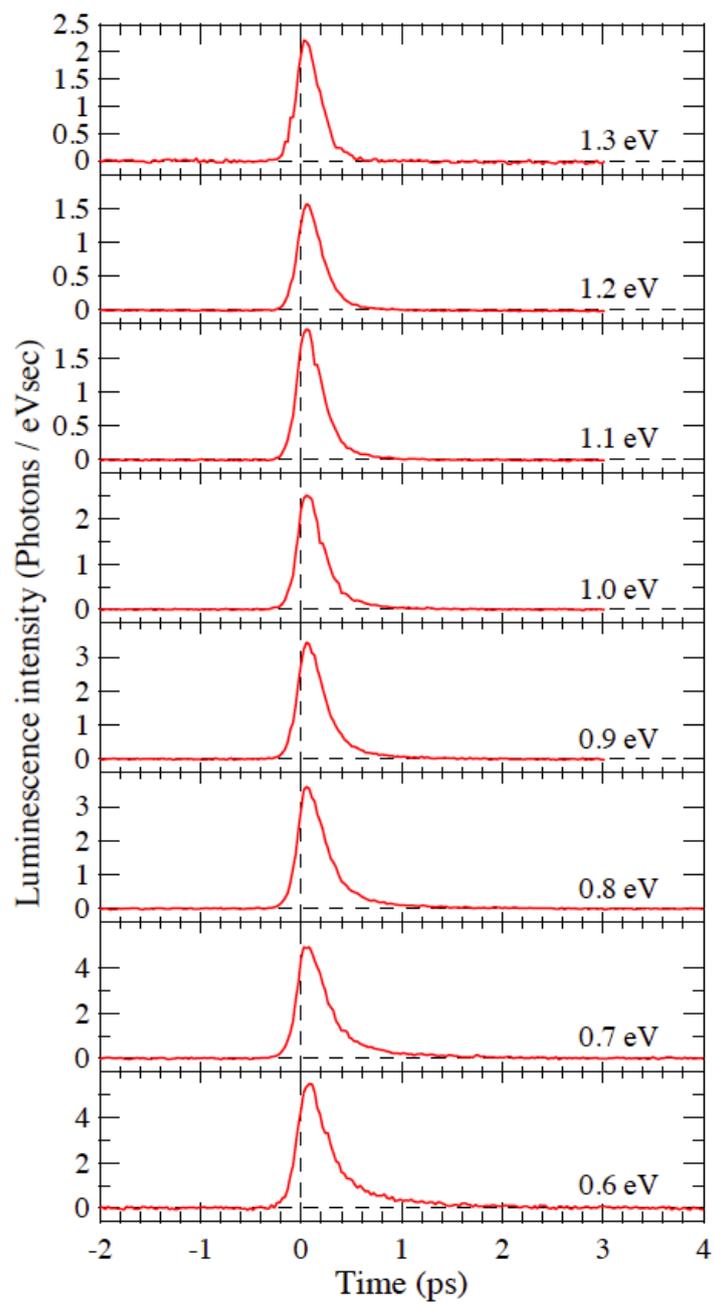


図 1.7: グラファイトの時間分解発光波形

1.5 アンチモン (Sb) の物性

Sb は原子番号 51 の第 5 族元素の半金属である。結晶構造は菱面体晶の A7 構造 (ヒ素系構造) でバンド構造は図 1.8 のようになっている。伝導帯と価電子帯がフェルミ面をわずかに横切っているために半金属と分類され、結晶内のキャリア数は $5.36 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 程度 [6] あり、これは Bi やグラファイトと比べ 1 桁以上多く、より金属的であると言える。

L 点と T 点におけるエネルギーギャップの大きさが研究されており [7]、L 点でのバンドギャップが 0.100 eV 程度、T 点でのバンドギャップが 0.143 eV 程度であるという報告がある。また、L 点の伝導帯と T 点の価電子帯のエネルギー的な重なりは 0.1775 ~ 0.234 eV 程度である。(図 1.9)

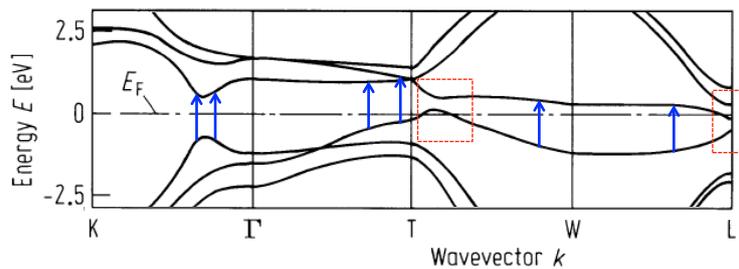


図 1.8: Sb のバンド構造 (タイトバインディング法による)。赤い四角は、T 点と L 点におけるバンドギャップ、青い矢印は 1.55 eV (800 nm) の励起に対応。 [8]

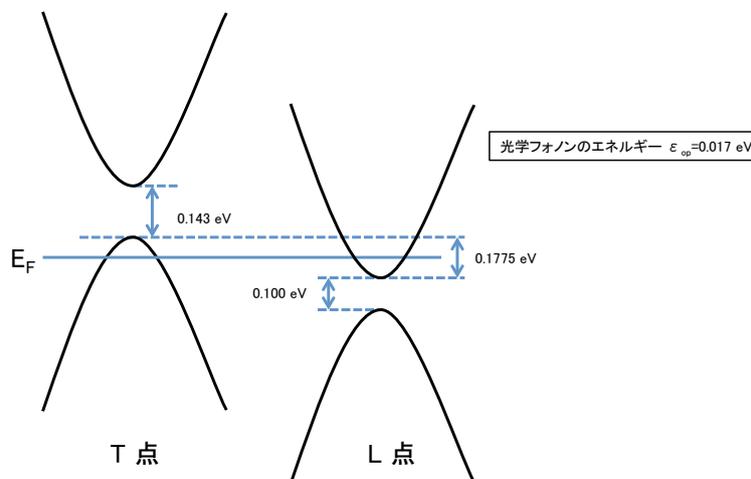


図 1.9: Sb のバンド構造の概念図

1.6 ビスマス (Bi) の物性

Bi は原子番号 83 の第 15 族元素の半金属である。菱面体晶の A7 構造 (ヒ素系構造) を持ち (図 1.10)、k 空間上の L 点における伝導帯の最下部と T 点における価電子帯の最上部がフェルミ面をわずかに横切っており、これは半金属のバンド構造となっている (図 1.11)。フェルミエネルギー付近の状態密度は低く、これは散乱確率を制限し電子電子相互作用や電子フォノン相互作用のダイナミクスを遅くさせる要因となっている。そのため励起後に平衡状態まで戻るには長い時間 (概して数十 ps) がかかる。[1] また、L 点付近と T 点付近におけるバンドギャップは様々なバンド計算の手法 (APW 法 [9]、タイトバインディング法 [10][11]、第一原理計算 [12] など) によって求められており、L 点で $0.005 \sim 0.015$ eV、T 点で $0.277 \sim 0.505$ eV 程度である。L 点の伝導帯と T 点の価電子帯のエネルギー的な重なりは $0.023 \sim 0.038$ eV 程度である (図 1.12)。L 点における 0.01 eV 程度のギャップは室温よりも遥かに低いために (0.01 eV はおよそ 12.4 K) 熱励起の影響を考えると無視できるほど小さく、バンドの分散もリニアに近いので、この構造はディラックコーンと近似されることがある。結晶内のキャリア数は金属と比べて極端に少なく、 $2.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度 [13] である。また、融点が非常に低く (544.5 K[14])、損傷閾値が低いことも大きな特徴の 1 つである。

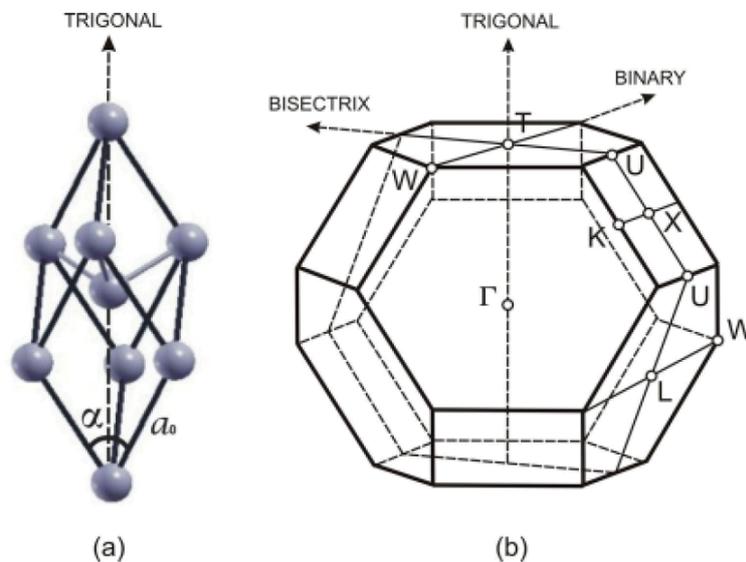


図 1.10: (a)A7 菱面体晶 (b) 第 V 族のブリルアンゾーン [11]

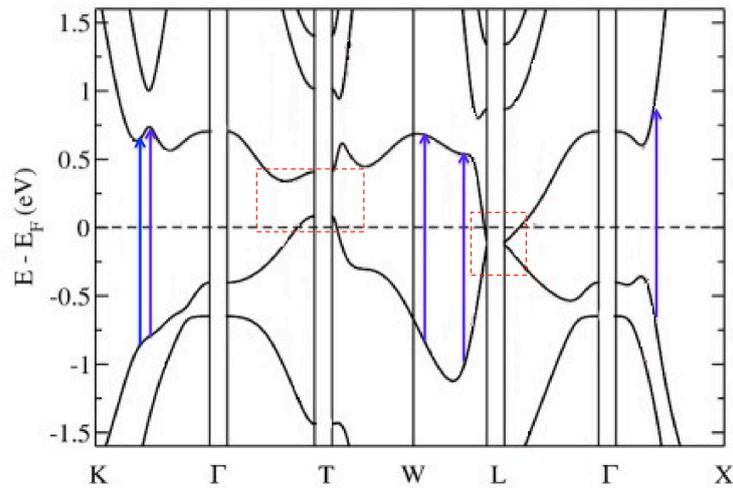


図 1.11: (左図)Bi のバンド構造(タイトバインディング法による)。赤い四角は、T 点と L 点におけるバンドギャップ、青い矢印は 1.55 eV (800 nm) の励起に対応。[11]

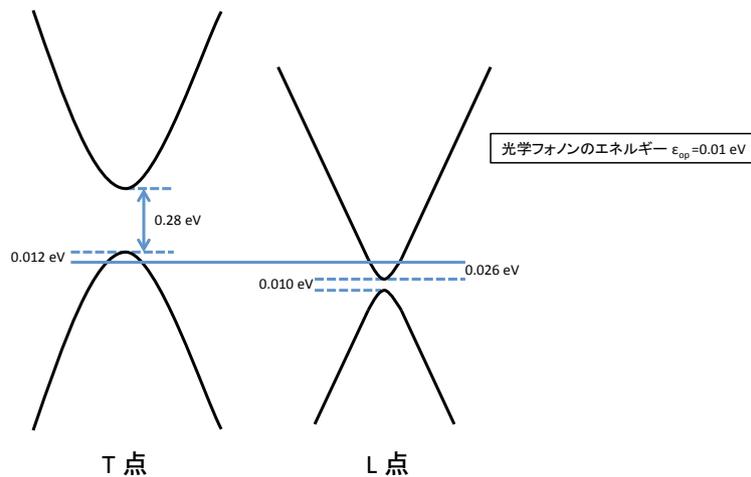


図 1.12: Bi のバンド構造の概念図

Bi においてはこれまで過渡反射測定 [2]、THz 分光測定 [11]、時間分解光電子分光測定 [1] などにより超高速現象が観測されてきており、 0.6 mJ/cm^2 以上の励起密度でキャリアの熱化の完了時間は 60 fs 以下になるということ [1]、T 点においてキャリアと光学フォノンの相互作用が強いこと、コヒーレントフォノンとして A_{1g} フォノンと E_g フォノンが観測されること [2]、0.7 eV 以上の励起エネルギーでのみ 1 ps の緩和時間をもつダイナミクスが観測でき、バンド構造からそれは T 点に溜まったキャリアに関係すること [2]、励起された電子・ホールは電子格子相互作用によって約 4 ~ 7 ps でそれぞれ L 点・T 点に緩和 (冷却) すること [1, 2, 11]、L 点の最下部に溜まっ

た非平衡状態の電子と T 点の最上部に溜まった非平衡状態のホールが 1 ns のオーダーで再結合すること [2] がわかっている。

Bi における励起キャリアダイナミクスの先行研究

- 時間分解過渡反射測定 [2]

Bi における光励起キャリアダイナミクスの先行研究として、Alexey A. Melnikov らによる時間分解過渡反射測定を紹介する。

ポンプ光を 400 nm(励起密度 1.3 mJ/cm²), プローブ光を 780 nm にしたときに観測された時間分解波形が図 1.13 である。この波形は次のような、コヒーレント振動に関する項とダブルエクスポネンシャルで減衰する項の和で表される式でフィッティングすることができる。

$$\frac{\Delta R}{R} = Ae^{-\gamma t} \cos(\nu_A(t)t) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{mon}$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{mon} = \sigma_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \sigma_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \sigma_3$$

図 1.13 中の $\tau_1, \sigma_1, \tau_2, \sigma_2, \sigma_3$ は上の式でフィッティングした際のパラメータである。1 ps の緩和成分と 7 ps の緩和成分と定数項があることがわかる。この定数項は 1 ns 程度で緩和するが近似的に定数項としている。

次に、プローブ光波長を 800 nm に固定した上で、ポンプ光波長を 400 nm(励起密度 1.3 mJ/cm²) から 2300 nm(励起密度 20 mJ/cm²) まで OPA(光パラメトリック増幅器) を用いて様々な波長に変え、過渡反射時間波形を観測した。このとき、励起密度は、それぞれの波長のポンプ光が同じエネルギーだけ試料に吸収されるよう調節している。ポンプ光のエネルギーが 0.7 eV より高いときには時間波形の中に、3 つの緩和成分(それぞれ 1 ps、7 ps、~1 ns の緩和時間) が観測された。しかしポンプ光のエネルギーが ~0.7 eV より低いとき、3 つの緩和成分の内、最も短い 1 ps 程度で緩和する成分が観測されなかった(図 1.14)。この 0.7 eV というエネルギーは Γ 点にキャリアを生成するのに必要なエネルギーであり、これが T 点に緩和していくと考えている。図 1.15 の赤い矢印は、0.7 eV の励起に対応しており、0.7 eV 以下の励起では Γ 点にキャリアを励起することができず、その結果 T 点にキャリアが溜まらない。このことから、1 ps で緩和する成分は T 点のキャリアによるものであることがわかる。7 ps で緩和する成分と 1 ns で緩和する成分に関しては、それぞれ「励起キャリアの冷却過程」と「伝導帯の電子と価電子帯のホールの間接再結合の過程」としている。後者の過程の 1 ns という長い時間はビスマスのバンド構造における伝導帯と価電子帯のエネルギー的な重なる部分が運動量として大きくずれているので妥当なオーダーであるとしている。

また、フェルミ面付近における L 点の特有のバンド構造のために L 点の電子は温度や化学ポテンシャルを独立して持っているだろうと Alexey A. Melnikov らは主張している。

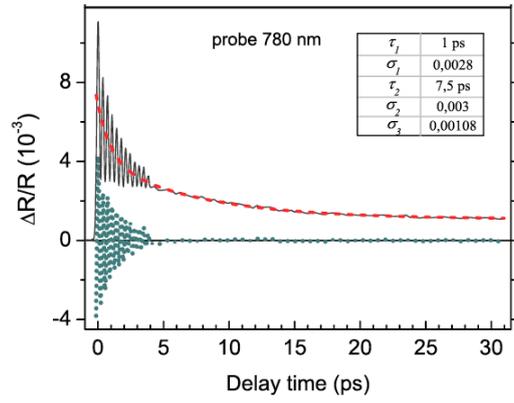


図 1.13: 過渡反射測定 (ポンプ光 400 nm, プローブ光 780 nm) の時間分解波形 [2]

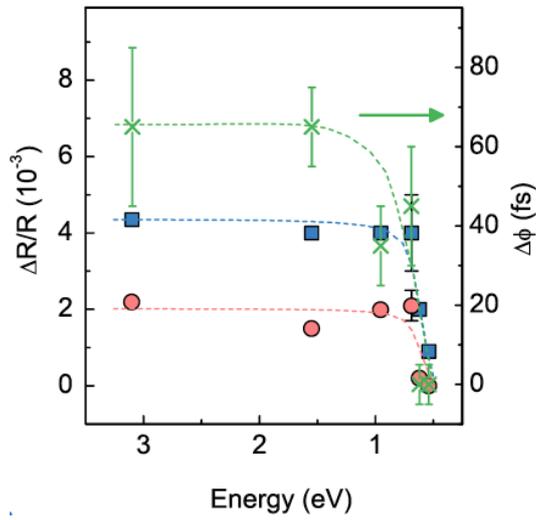


図 1.14: 時間分解過渡反射波形における 1 ps 緩和成分の励起波長依存性 (赤い円のプロット)。0.7 eV 以下の励起エネルギーでは、閾值的に 1 ps 緩和成分が消えていく。青い四角のプロットは、コヒーレントフォノンの振幅、緑色の罰印のプロットはコヒーレントフォノンのフェイズシフトを示す。[2]

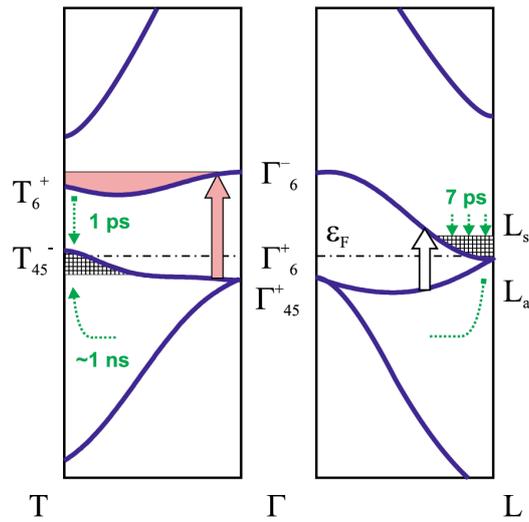


図 1.15: ビスマスにおけるキャリア励起の概念図。赤い矢印は約 0.7 eV の励起に対応する。[2]

- 時間分解光電子分光測定 [1]

次に、J. Faure らによる時間分解光電子分光測定の先行研究を紹介する。この論文では、ビスマス (111) 表面における超高速応答を光電子分光によって観測し、フェルミ面付近のキャリアの緩和の様子から、電子温度上昇の励起密度依存性 ($0.12 \text{ mJ/cm}^2 \sim 0.84 \text{ mJ/cm}^2$) や電子の熱化時間の励起強度依存性を解明している。

図 1.16 はポンプ光波長 780 nm、励起密度 0.84 mJ/cm^2 の際の表面準位の励起電子数の時間変化を示したグラフである。熱化完了後に電子は電子-フォノン相互作用により冷却されており、その緩和時間は 5-6 ps である。

図 1.17 は励起後に熱化したときの電子温度の励起密度依存性である。この電子温度は励起密度の 0.6 乗に比例した関数となっており、 1 mJ/cm^2 (波長 780 nm) で 2000 K 程度となっていることがわかる。図 1.18 はある電子温度に熱化するまでにかかる時間を示しており、図 1.17 と比較することで熱化時間の励起密度依存性と見ることでもできる。時間分解能は 65 fs であり、 0.84 mJ/cm^2 (電子温度は 1700 K 程度まで上昇) の励起強度で 65 fs 程度の熱化時間となっていることがわかる。

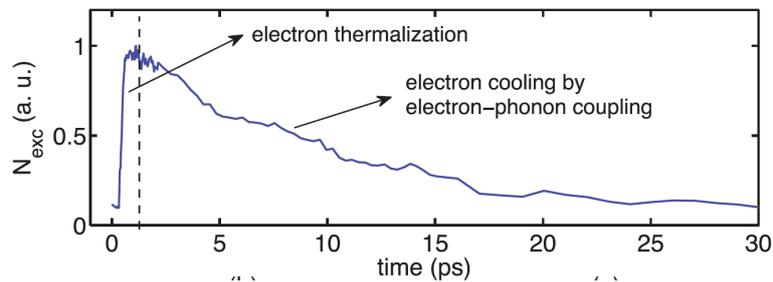


図 1.16: 表面準位の励起電子数。ポンプ光の波長は 780 nm、励起密度は 0.84 mJ/cm^2 。

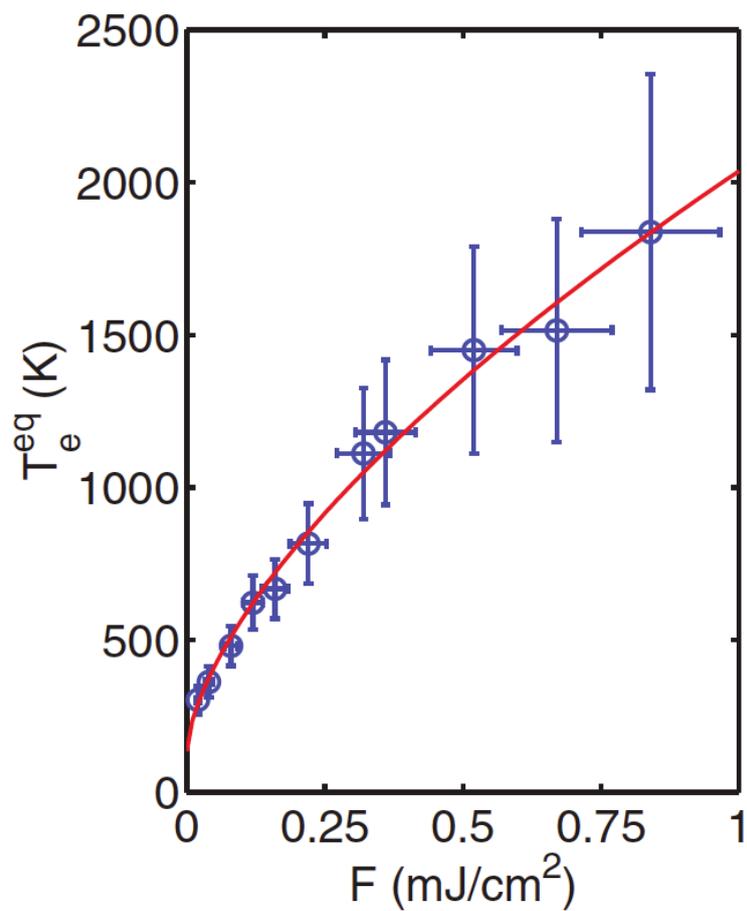


図 1.17: 熱化が完了した際の電子温度の励起密度依存性

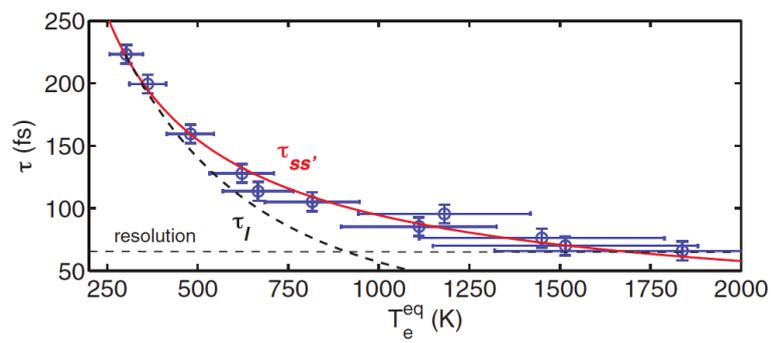


図 1.18: 図 1.17 の電子温度に至るまでにかかる熱化時間

1.7 本研究の目的

Sb と Bi において、発光測定はこれまで報告されておらず、これを測定すること自体にも半金属の物性解明への足がかりとして意義がある。

Sb においては、超高速キャリアダイナミクスの研究自体がほとんどされていない。そのため、発光の結果のみから考えられるキャリアダイナミクスを提案することを目的とする。これは今後の別の手法による研究との相補的な解釈にも活かされる。

Bi において、発光測定以外の手法による超高速キャリアダイナミクスの研究はいくつかされているが、発光を測定することでホールを含めた励起キャリアのダイナミクスを直接観測し、また、スペクトルから電子温度を求めることもできるためキャリアダイナミクスをより深く理解することが可能になる。

本研究では Sb と Bi の発光測定を行い、それらの結果と考察から、それらのバンド構造の違いがキャリアダイナミクスに与える影響を考察し、半金属におけるキャリアダイナミクスの基盤となるようなモデルを確立する。

2 実験手法

2.1 アップコンバージョン法

2.1.1 アップコンバージョン法の概念

今回時間分解発光測定をするにあたり、全ての測定でアップコンバージョン法を用いた。その概念図を図 2.1 に示す。アップコンバージョン法はポンププローブ法的一种であり、発光とゲート光を非線形結晶上の同一の場所に集光し和周波を発生させ、その和周波を観測するものである。この原理上、発光の光子とゲート光パルスが同時に到達するときのみシグナルが発生するので、ゲート光のパルス幅とほぼ等しい時間分解能を得ることができる。ゲート光の光路長を変え、非線形結晶への到達時間を変えることによって超高速時間分解測定が可能となる。

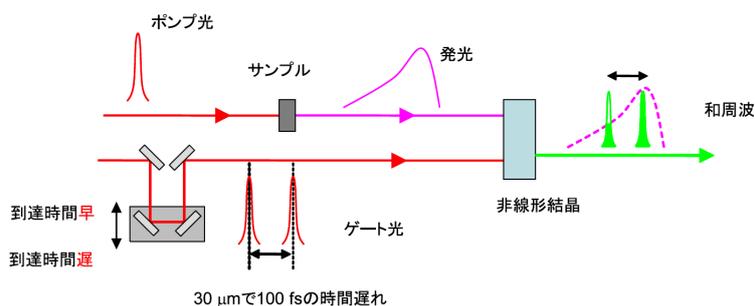


図 2.1: アップコンバージョン法の概念図 [3]

2.1.2 和周波発生 の原理

和周波を発生させる条件である位相整合条件について述べる。非線形結晶に周波数成分の異なる 2 つの光を入射したとき、第 3 の光である和周波が発生する条件は以下の式で表される。これは 3 つの光において、エネルギーと運動量が保存しなければならないという事を意味している (図 2.2)。

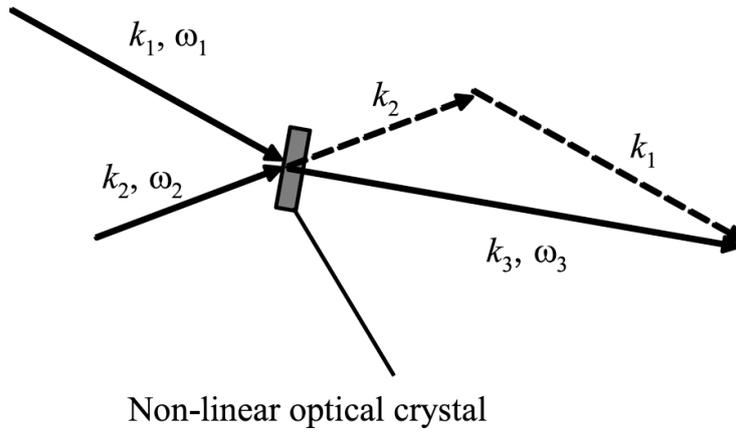


図 2.2: 和周波発生における位相整合条件 [3]

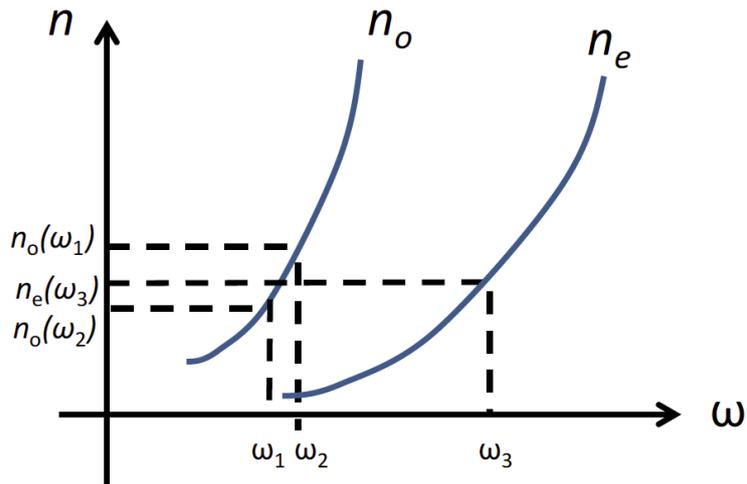


図 2.3: 非等方性結晶における屈折率の分散曲線 [3]

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (2.1)$$

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 \quad (2.2)$$

簡単のために2つの入射光が collinear である場合を考える。波数と周波数の関係 $k = n(\omega) \times \omega/c$ を用いると式 (2.2) は以下の式に書き換えられる

$$n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 = n(\omega_3)\omega_3 \quad (2.3)$$

式(2.1)よりさらに変形し、以下の式を得る。

$$n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 = n(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_2) \quad (2.4)$$

等方性結晶の正常分散領域では ω に対して n が単調に増加し、 $n(\omega_3) > n(\omega_1)$ かつ $n(\omega_3) > n(\omega_2)$ が常に成り立ち、式(2.4)が満たされない。したがって、非等方性結晶の複屈折を利用する方法がある。

常光の屈折率を n_o 、異常光の屈折率 n_e とおく。BBOのような $n_o > n_e$ となっている負の一軸性結晶を例にとつて説明する。その際の常光と異常光の屈折率の分散関係は図 2.3 のようになる。この図から 2 つの曲線で適切な $n(\omega_1)$ 、 $n(\omega_2)$ 、 $n(\omega_3)$ をとれば、式が成立する。 $n(\omega_1)$ と $n(\omega_2)$ が同じ曲線上にあるときを Type I の位相整合、 $n(\omega_1)$ と $n(\omega_2)$ が違う曲線にあるときを Type II の位相整合と呼ぶ。本研究では Type I の位相整合を用いた。

式 2.4 を変形し、以下の式を得る。

$$n(\omega_3) = \frac{n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \quad (2.5)$$

この数式は図 2.3 の n 軸上で $n(\omega_1)$ 、 $n(\omega_2)$ を結ぶ線分を $\omega_1 : \omega_2$ で内分する点にあることを意味している。すなわち、この条件を満たす $(\omega_3, n(\omega_3))$ が曲線上に存在すれば、位相整合条件が満たされることを意味している。このような点が全ての ω_3 において存在することはないが、異常光の分散曲線は非線形の角度を回転させることで $(\omega_3, n(\omega_3))$ を曲線上に載せることができるようになる。

2.2 実験装置

2.2.1 アップコンバージョン法光学系

図 2.4 に作成したアップコンバージョン法の装置系を示す。光源にはオシレーターの光を再生増幅器で増幅した Ti:Sapphire レーザー光を用いた。オシレーター (COHERENT 社製 Mira Seed) は繰り返し周波数 76 MHz、パルス幅 20 fs、中心波長 790 nm のシード光を再生増幅器に供給する。オシレーターの励起には波長 532 nm の半導体レーザー (Spectra Physics 社製 Millennia Pro) を用いている。再生増幅器 (COHERENT 社製 RegA9000) から射出される光は繰り返し周波数 200 kHz、パルス幅 70 fs、中心波長 800 nm である。再生増幅器励起には COHERENT 社製 10W Verdi を使用した。

再生増幅器からの光はビームスプリッターにより 2 つに分けられ、それぞれゲート光、ポンプ光に使われる。ゲート光はダイレイステージ上のミラーで跳ね返され、遅延時間を与えられた後、非線形結晶に集光させる。一方、ポンプ光はサンプルに集光させる。サンプルからの発光した放物面鏡によって、非線形結晶上のゲート光のスポットと同じ場所に集光させる。図 2.4 のようにサンプルは斜めに置かれている。これはサンプルからの発光が非線形結晶に転写された際、非線形結晶上で場所によって時間遅延を生じさせないためである。非線形結晶から発生した和周波は、直後のレンズによってコリメートされ、分光器に導かれる。ゲート光が迷光となることを防ぐため、分光器の前にはグランテーラープリズムと 750 nm にカットオフを持つエッジフィルターを設置した。分光器には 2 重分散分光器 (HORIBA 社製 Gemini 180 f/3.8 600 gr/mm) を使用し、和周波の検出には光電子倍增管 (浜松ホトニクス社製 R943-02) を用いた。

非線形結晶に LiIO_3 (Type I) 結晶を用いた。 LiIO_3 結晶は高い非線形光学係数を持ち、また 300 nm から 5500 nm と広い透過波長域を待つ。BBO 結晶は透過域が 210 nm から 3500 nm であり、中赤外領域の光が透過しないために本研究では使用しなかった。

本研究では非常に感度が低い中赤外領域をも測定対象としており、シグナル強度の増大が必要であった。ただしサンプルの損傷閾値の制限により、照射可能な励起密度に限界がある。そのためにポンプ光に $f = 150 \text{ mm}$ のレンズを入れ、焦点とサンプル位置をずらすことでサンプル上でのスポットを約 $300 \mu\text{m}$ に拡大している。これにより、単位面積あたりのエネルギーを下げサンプルの損傷を避けた上に、発光の総量を増加させることに成功した。励起光のスポット径の拡大に伴い、放物面鏡によって非線形結晶上に集光される発光のスポットも拡大されて転写される。したがって、発光から余すこと無く和周波を発生させるために、ゲート光のスポット径も非線形結晶前の集光レンズを焦点距離から遠ざけることによって拡大した。ゲート光のスポット径は、標準サンプル（グラファイト）の発光を測定しながら、S/N の最も高いものを採用している。放物面鏡間に赤セロファンを挿入し、自己位相変調などの可視領域の発光を遮断し、赤外の発光を透過させて S/N を向上させた。また、低エネルギー側に特化した測定の際には、サンプル表面の散乱光がノイズの大きな原因となるために、放物面鏡間に高抵抗シリコンを挿入し、シリコンのバンドギャップ (1.11 eV) 以上の散乱光を反射し、近赤外領域の発光のみ透過させた。

本実験では $1.0 \sim 1.2 \text{ eV}$ で赤セロファン、 $0.25 \sim 1.0 \text{ eV}$ で Si 板を用いて測定し、共通の 1.0 eV における強度を定数倍して揃えることでそれぞれのエネルギーをまたいでの強度を比較した。使用した Si 板の透過スペクトルは図 2.5 で示した。

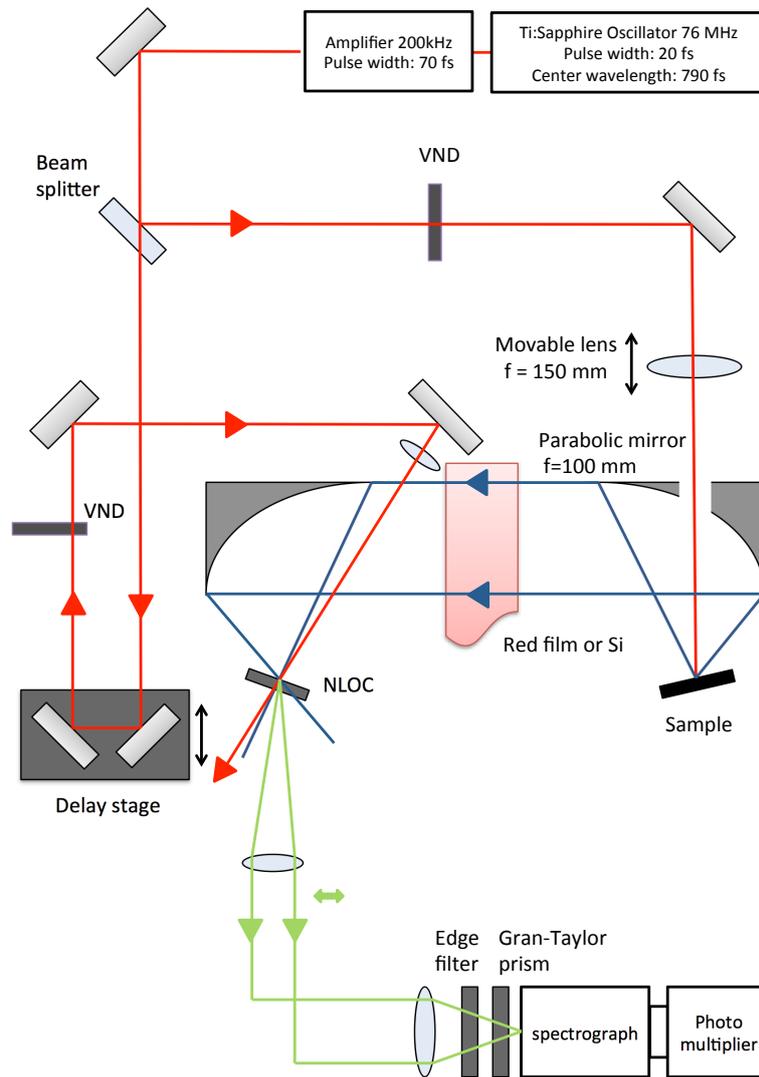


図 2.4: アップコンバージョン法の光学系概略図

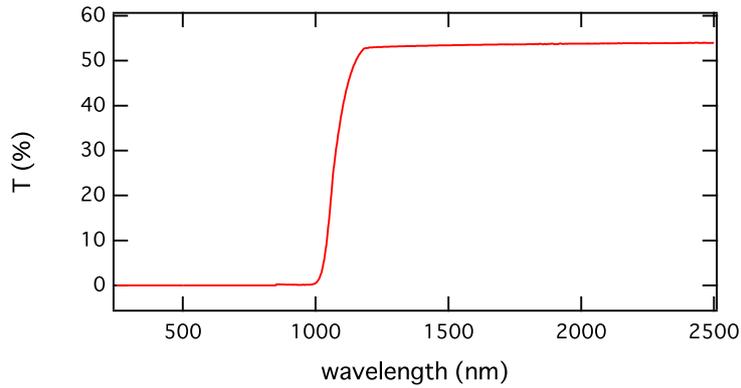


図 2.5: Si 板の透過スペクトル

2.2.2 時間分解能

試料表面に散乱光とゲート光のクロスコリレーションを測定し、その半値全幅を時間分解能とした。半値全幅はガウス関数をフィッティングすることで決定した。図 2.6 に示すのは試料表面からの散乱光とゲート光とのクロスコリレーションを測定したものである。ガウス関数でフィッティングしたところ、半値全幅は 190 fs であった。再生増幅器からの光パルス幅はおよそ 70 fs であるため、理想的なアライメントでは 100 fs 程度の時間分解能が達成可能である。今回の実験の場合、サンプルの損傷閾値を考慮したため、試料上でのスポット径が拡大されている。したがって、理想的なアライメントにはなっていないが、実用上問題ない時間分解能が達成されている。

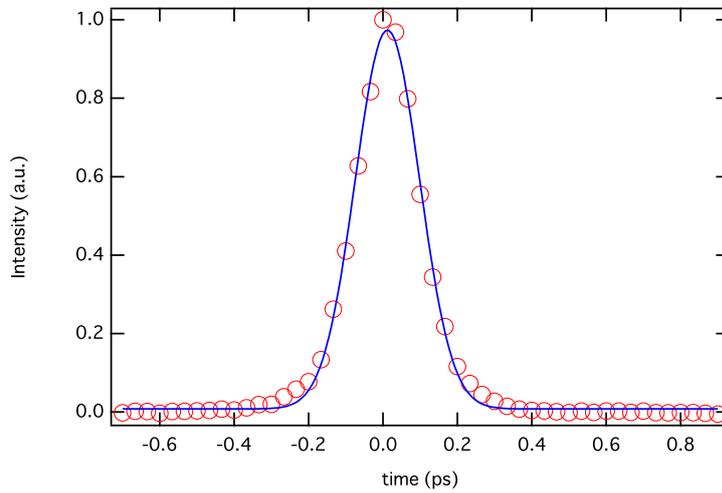


図 2.6: Up-conversion 系の時間分解能。

赤実線はクロスコリレーション波形、青実線はガウス関数によるフィッティングカーブ。

2.2.3 装置系の感度

アップコンバージョン法測定では各エネルギーにおける感度が一定にはならない。これは装置系全体の感度が、非線形結晶のエネルギーごとの和周波変換効率、ミラーの反射率、グレーティングの回折効率、非線形結晶の後ろのレンズ位置、光電子増倍管の量子効率といった要素から影響を受けるからである。これら全ての要素をまとめて校正するために、標準光源を用いた波長感度校正を行った。

標準光源としてウシオ電機製分光放射照度標準電球 (以下光源 1 と呼ぶ。250 nm ~ 2500 nm における放射照度が付属している。(図 2.7)) を用いた。光源 1 は石英ガラス管に封入されている。そのため石英ガラスの透過域 (< 2500 nm) 外の波長校正はできない。そこで、サファイアガラスに封入された HELLIOWORKS 社製フィラメント式 IR 光源 (以下光源 2 と呼ぶ。) の黒体放射の色温度を求め、0.3 eV ~ 1.2 eV における 2 次標準光源として用いた。

光源 2 の色温度を求める手順は以下の通りである。

(手順 1) 光源 1 と光源 2 のスペクトルを分光器 (Nikon 社製 G250) と InSb 光導電素子 (浜松ホトニクス社製 P6606-320) で検出する。その際、熱によるノイズを低減するため、電子冷却型素子用放熱器 (浜松ホトニクス社製 A3179-04) および温度コントローラ (浜松ホトニクス社製 C1103-05) を用いて、素子を -60.0 °C に冷却した状態で測定した。(図 2.8、図 2.9)

(手順 2) (光源 1 のスペクトルのカタログ値) × (検出された光源 2 のスペクトル) / (検出された光源 1 のスペクトル) から、較正された光源 2 のスペクトルを求める。(図 2.10)

(手順 3) (手順 2) で求めた光源 2 のスペクトルをプランクの式でフィッティングし、フィラメントの色温度を求める。プランクの式は以下の通りである。

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.6)$$

図 2.10 の青線のようにフィッティングを行った。プランクの式と比べ、2 割程度の誤差のある波長域もあるが、今回使用した 2 次標準光源 (光源 2) の色温度を 2188.2 K と決定した。

発光の測定を行った光学系の感度を測定するために、光源 2 を光学系の試料位置に配置し、光源 2 からの光とゲート光との和周波を測定した。その結果が図 2.11 である。低エネルギーにおいて感度が著しく落ち、0.3 eV 未満の和周波の測定が困難であったため、感度補正の範囲は 0.3 ~ 1.2 eV とした。図 2.11 の結果を 2188.2 K における黒体放射のスペクトルで割ることにより装置系の感度を得た (図 2.12)。図 2.12 は 0.3 eV における感度が 1 となるように規格化されているため、0.3 eV の測定では最も高感度である 1.1 eV の値に比べ、130 分の 1 以下の感度しか持たないことが分かる。

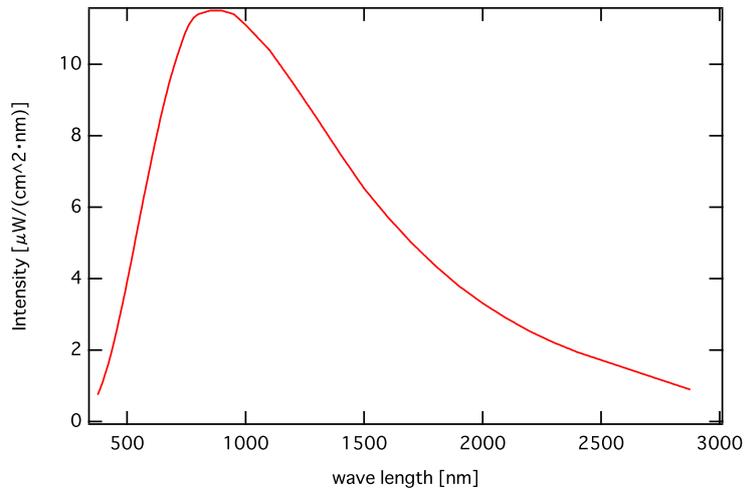


図 2.7: 光源 1 に付属している分光放射照度表をグラフ化したもの

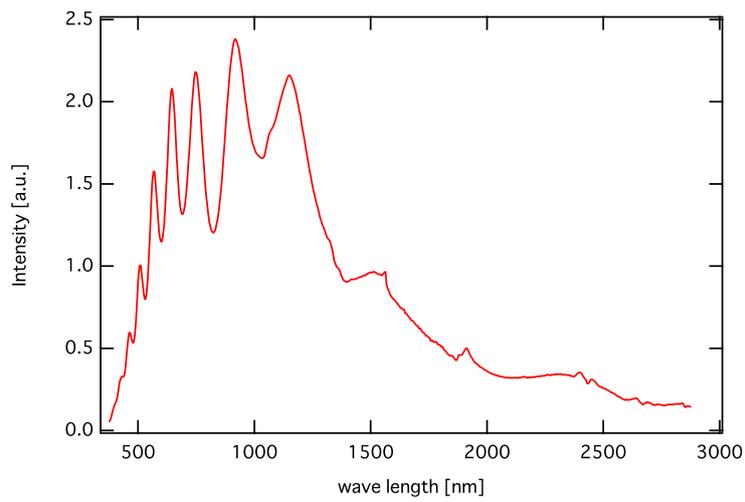


図 2.8: InSb 光導電素子検出器で検出した光源 1 からの信号

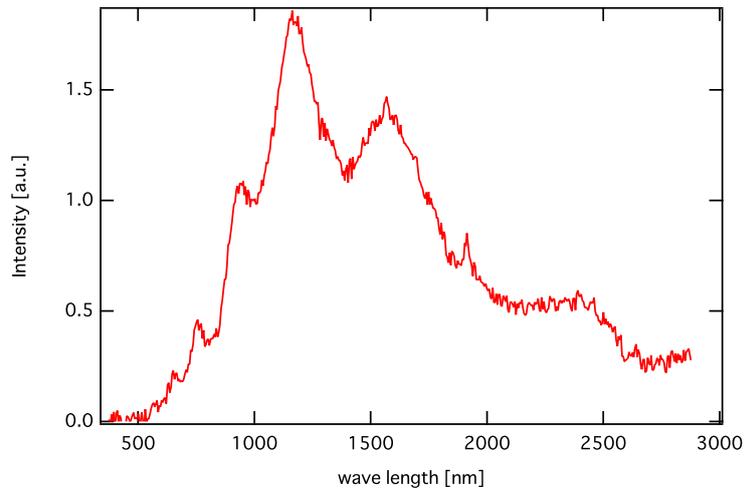


図 2.9: InSb 光導電素子検出器で検出した光源 2 からの信号

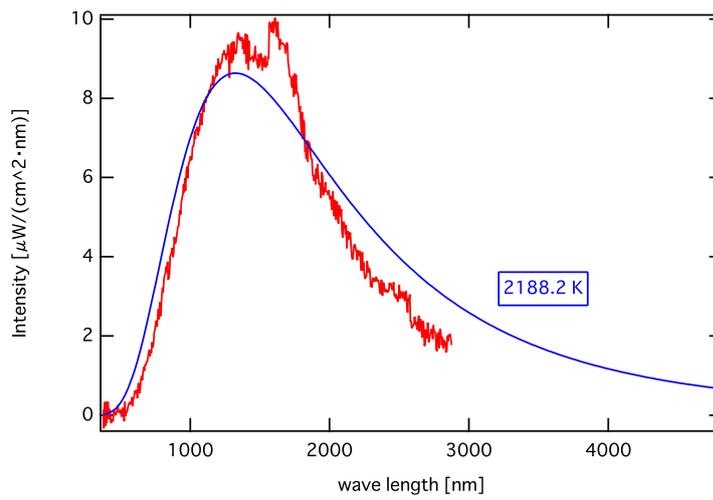


図 2.10: (赤線) 図 2.7～図 2.9 から求めた光源 2 の照射照度 (青線) プランクの式によるフィッティング

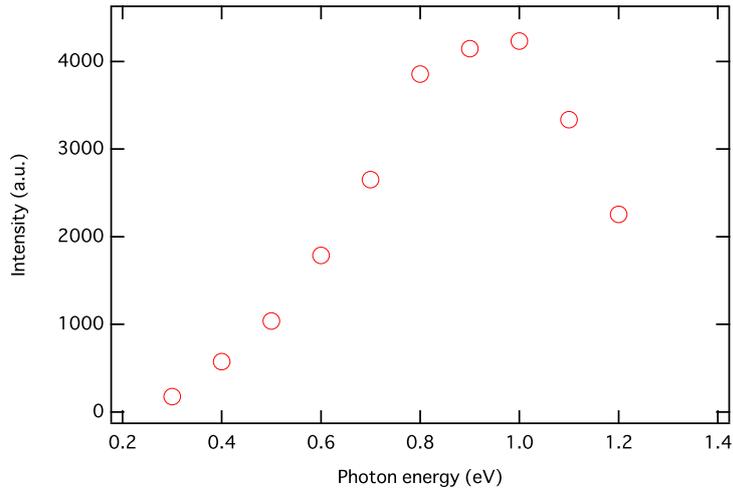


図 2.11: アップコンバージョン法光学系における光源 2 とゲート光の和周波強度

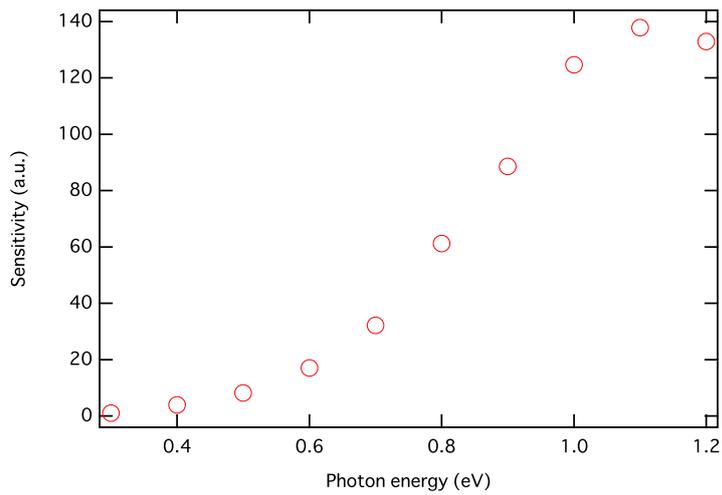


図 2.12: アップコンバージョン法光学系のシグナル強度波長依存性

2.3 測定した試料

Sb 試料としては、Si 基板に蒸着した Sb 薄膜を使用した。励起をした際に試料に熱が溜まり損傷してしまうことを避けるために熱伝導率の高い Si 基板 ($170 \text{ W / m} \cdot \text{K}$ [14]) を用いた。Si 基板の厚さは 0.4 mm 、Sb の厚さは 100 nm である。Si 基板は超音波洗浄したのちアセトンで拭いたものを用いた。蒸着の際の真空度は $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、蒸着は 0.8 nm/s で行った。

次に、Bi 試料としては、Si 基板に蒸着した Bi 薄膜を使用した。Bi は他の半金属に比べ (もちろん金属と比べても) 融点が低い (544.5 K[14]) ために損傷閾値は低い。ガラス基板に蒸着した試料ではガラス基板の熱伝導率の低さ (1.4 W / m · K[14]) から試料に熱が溜まり損傷してしまった。そのため Sb と同じく Si 基板 (170 W / m · K[14]) を用いた。Si 基板の厚さは 0.4 mm、Bi の厚さは 100 nm である。Si 基板は超音波洗浄したのちアセトンで拭いたものを用いた。蒸着の際の真空度は 5×10^{-4} Pa、蒸着は 0.5 nm/s で行った。先行研究によるとフリースタANDINGの 30 nm の厚さの Bi 試料での損傷閾値は 1.4 mJ/cm² であったという。[16] 今回我々は最大でおよそ 1.4 mJ/cm² の励起密度で測定を行った。Sb と Bi のいずれの測定においても Si の熱伝導率の高さのために即座に熱が分散し試料が損傷することはなかった。

3 半金属 Sb の発光

3.1 時間分解測定

0.25 ~ 1.2 eV において、ポンプ光とゲート光共にエネルギー 1.55 eV(800 nm)、平均パワー 200 mW(1.4 mJ/cm²) で時間分解超高速発光を測定した。測定温度は室温 (297 K) である。その結果を図 3.1(0.7 ~ 1.2 eV) と図 3.2(0.25 ~ 0.7 eV) に示す。

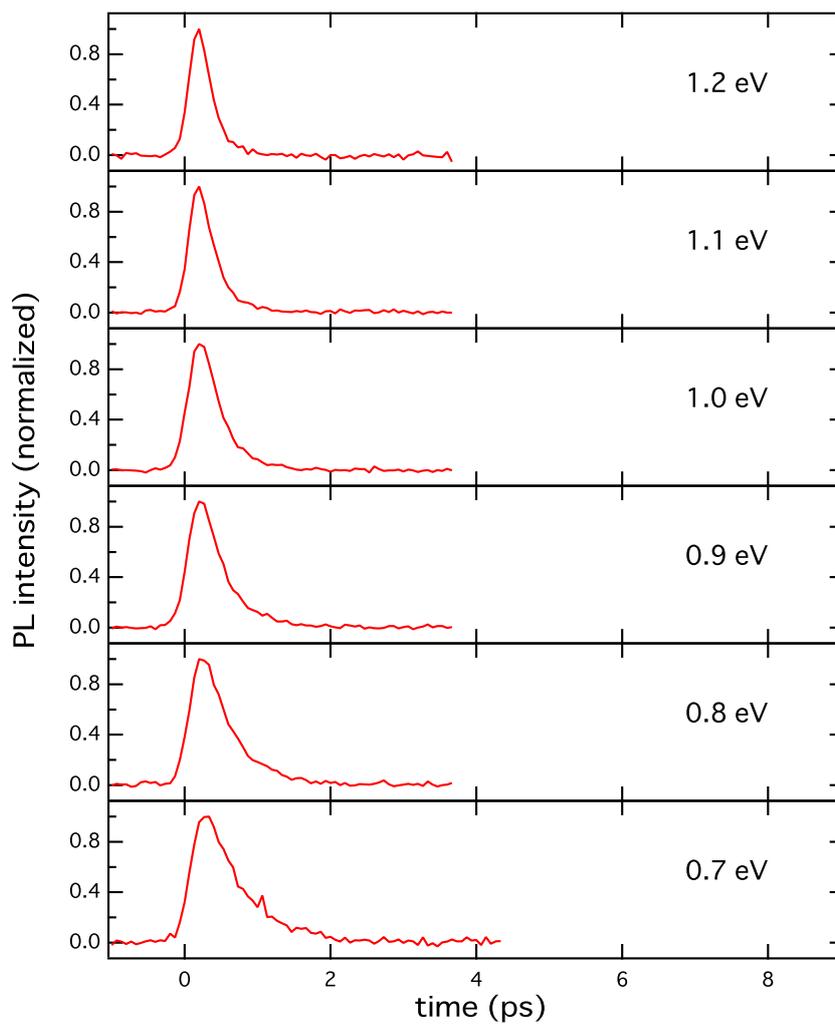


図 3.1: Sb の発光の時間波形 (0.7 eV ~ 1.2 eV)

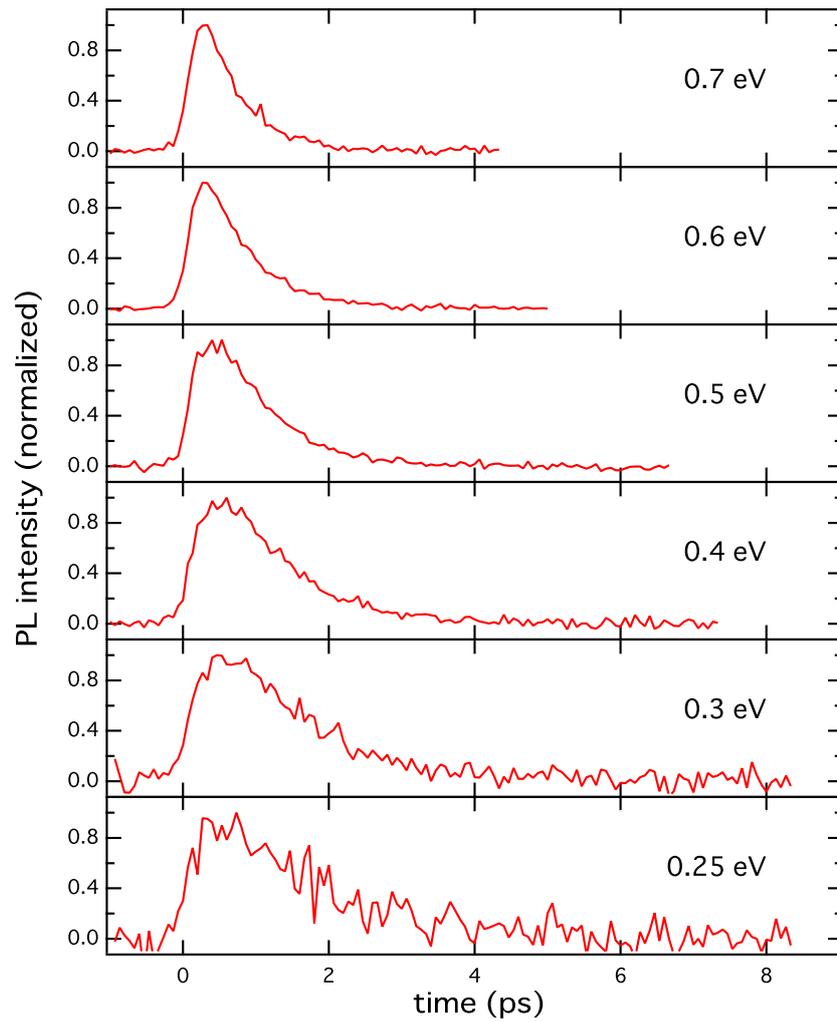


図 3.2: Sb の発光の時間波形 (0.25 eV ~ 0.7 eV)

各エネルギーの発光の緩和波形をシングルエクスポネンシャルでフィッティングし、緩和寿命を求めた結果が図 3.3 である。低エネルギーの発光ほど緩和寿命が長くなっていることが分かる。この傾向は一般的な半導体や我々が既に研究している半金属であるグラファイトと同様の傾向である。

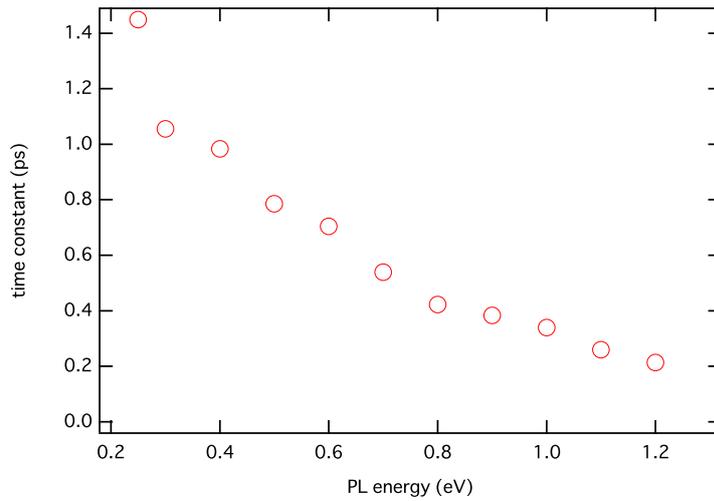


図 3.3: Sb の各エネルギーでの発光の緩和時間

各発光エネルギーにおける発光波形のピーク位置を示したのが図 3.4 である。低エネルギーほど発光ピークが遅くなる傾向も一般的な半導体と同様の傾向であり、これは半導体に近い性質を持つと言える。

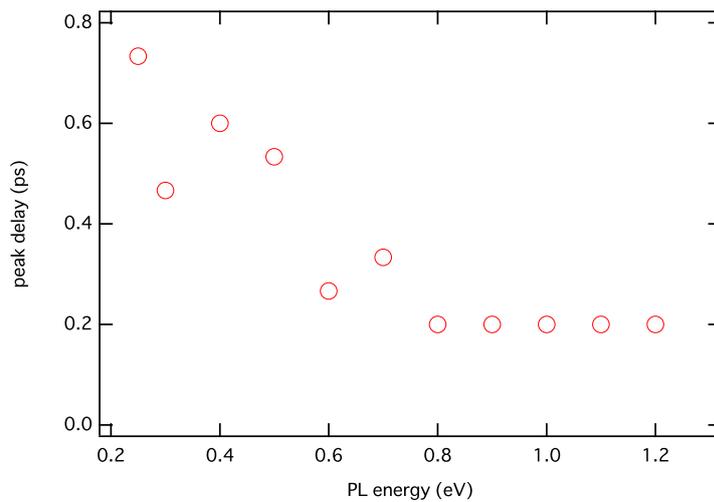


図 3.4: Sb の発光における発光強度のピークの遅れ

装置系の白色較正結果を利用して、発光の時間波形をスペクトルに変換したものが図 3.5 である。低エネルギー (0.3 eV) から高エネルギー (1.2 eV) に向かって単調減少するスペクトルとなっている。また、スペクトルの重心が時間とともに低エネルギー側に移動していく様子、すなわちキャリアの冷却過程も確認できる。

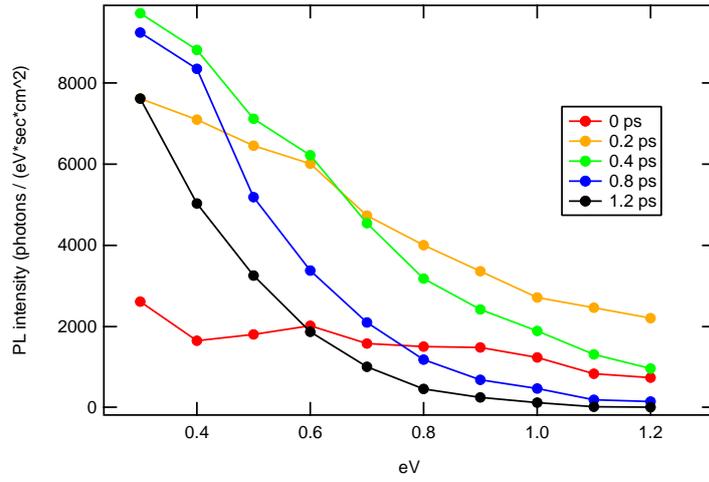


図 3.5: 励起後各時間における Sb の発光スペクトル

3.2 キャリア温度と発光

Sb の発光波形において、低エネルギーの発光ほど緩和時間が長くなっていることがわかる。また、低エネルギーの発光において発光のピーク時間が遅れる。これらの傾向は次のように説明できる。

まず、発光強度 L は図 3.6 のようにエネルギー E の発光に関わる電子のエネルギー E_e とホールエネルギー E_h をおいたとき次のように表され、キャリア温度の関数となる。

$$L \propto E^3 \cdot JDOS(E) \cdot f_e(E_e, T_e, \mu_e) \cdot f_h(E_h, T_h, \mu_h) \quad (3.1)$$

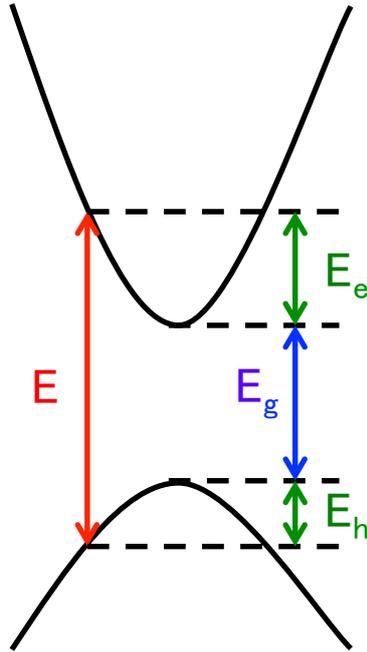


図 3.6: E , E_e , E_h の定義

E は発光エネルギー、 $JDOS$ は電子とホールの結合状態密度、 f_e と f_h はそれぞれ電子とホールのフェルミディラック分布、 T_e と T_h はそれぞれ電子とホールの温度、 μ_e と μ_h はそれぞれ電子とホールの化学ポテンシャルである。この式において、 E^3 は各振動数におけるキャリア再結合の確率を考慮した係数 (アインシュタインの A 係数に対応) である。 E^3 に電子の数とホールの数を乗ずることで、発光強度となっている。

前述した通り、熱化後のキャリア分布は以下のフェルミディラック分布に従う。

$$f_e(E_e, T_e, \mu_e) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_e - \mu_e}{kT_e}}} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} f_h(E_h, T_h, \mu_h) &= 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E_h - \mu_h}{kT_h}}} \\ &= \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_h - \mu_h}{kT_h}}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

結合状態密度は、半導体において、

$$JDOS(E - E_g) \propto (E - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

となる。 E_e や E_h はエネルギー E の発光をする際の電子とホールのエネルギー (バンド端を 0 とする。式 3.3 における E_h は負の値となる。) であり、これはバンド構造により E の関数として決まる。

ここで、半導体における発光の時間波形の定性的なふるまいを理解するために、以下のように温度 T が一成分指数関数で緩和していき、粒子数が一定のとき、高エネルギーと低エネルギーの電子の分布がどのように時間変化かシミュレーションを試みた。

$$T = 300 + 700e^{-\frac{t}{10}} \quad (3.4)$$

$$N = 5000 \quad (3.5)$$

ここで、電子の状態密度を $D(E) = E^{\frac{1}{2}}$ (E はバンド端を 0 とする。一般的な半導体において $D(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$ である。) とすると、電子数 N と電子温度 T と化学ポテンシャル μ は次のような関係を持つ。

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} D(E) f_e(E, T, \mu) dE \\ &= \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}} dE \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここでは簡単のために、ホールのフェルミディラック分布は電子とミラー形になっているとし式 3.1, 式 3.4, 式 3.5, 式 3.6 から高エネルギー (1.2 eV) と低エネルギー (0.5 eV) の発光の時間発展を見た。

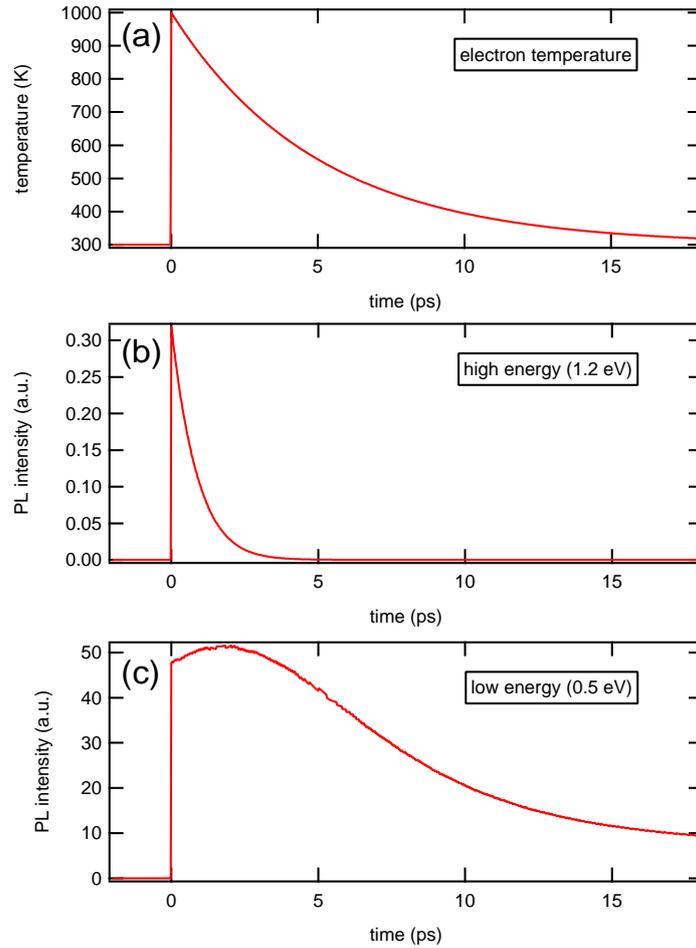


図 3.7: (a) 式 3.4 で示した電子温度 (b),(c) 電子温度一般的な半導体における高エネルギーと低エネルギーの発光波形

図 3.7 を見ると、低エネルギーの発光では発光のピークに遅れが生じ、かつ寿命が長くなっていることがわかる。このふるまいは Sb に見られた発光の時間波形の傾向と定性的に一致しており、一般的な半導体と同じ傾向であることがわかる。

3.3 発光時間波形の再現

前述した通り、Sb では 0.10 eV 程度のバンドギャップを持つ半導体的なバンド構造が L 点と T 点において存在する。Sb においては次のようなモデルで発光時間波形の再現を試みた。

モデルを単純にするために、T 点をバンドギャップ 0.10 eV の直接遷移型ホールドープ半導体として考える。(L 点のバンドギャップは T 点とほとんど同じなので、T 点で代表させた。(図 3.9))

今回、励起パルスによって電子にエネルギーが与えられ、その後電子系から光学フォノン系 (光学フォノン温度は室温と同じ 300 K で固定) にエネルギーを与えることで緩和するとする。(図 3.8)

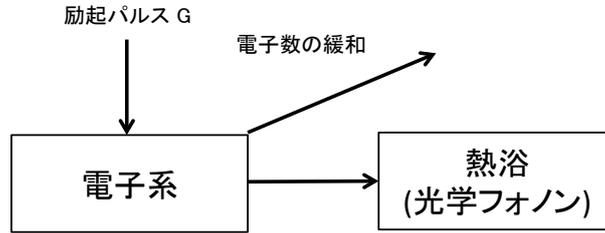


図 3.8: Sb のモデルのエネルギー授受の概念図

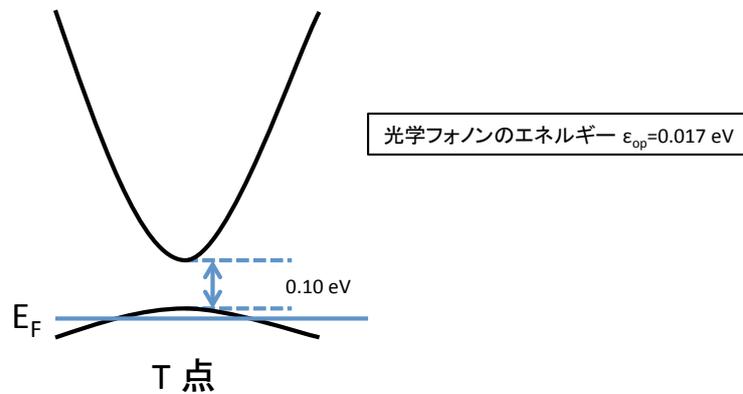


図 3.9: シミュレーションモデルで使用した Sb のバンド図

電子数 N と電子系のエネルギー U_e の持つエネルギーの間に次のようなレート方程式を立てて考える。

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= G - \frac{N}{\tau_N} \\ \frac{dU_e}{dt} &= u_g G - \frac{N}{\tau_N} U_e - \frac{\varepsilon_{op}}{\tau_e} W(T_e(U_e, \mu), T_{op}, \mu(T_e, N)) \end{aligned} \quad (3.7)$$

式 3.7 の 1 式目は電子数の変化に関する式である。 G は励起パルスによって増加する電子数であり、励起パルスの形状としてガウス関数を仮定し、次の式を代入した。

$$G = \frac{a}{b\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{t}{b}\right)^2\right\} \quad (3.8)$$

ここで、 a は励起パルスの強度、 b はパルス幅に対応し、ガウス関数の定義から、 $b = 2\sqrt{\ln 2} FWHM$ ($FWHM$ は半値全幅) であり、 $b = 0.114$ が 190 fs の $FWHM$ に対応する。

また、 τ_N は電子-ホール再結合により電子数が減る際の時定数であり、基底状態で存在するホールの数は励起される電子よりも十分に多く、k 空間で十分に広がって分布していると仮定し、そのため電子-ホール再結合の効率は電子数に比例すると考えた。

次に、式 3.7 の 2 式目は電子系のエネルギーの変化に関する式である。第 1 項は励起パルスによるエネルギーの増加の項で、 u_g は励起パルスによって増加した電子 1 つが励起直後に持っているエネルギーである。第 2 項は電子数 N のうち $\frac{N}{\tau_N}$ が減少した際のエネルギーの減少の項である。第 3 項は電子系が光学フォノンを介して熱浴にエネルギーを渡す項であり、 τ_e はその際の時定数、 ε_{op} は光学フォノンのエネルギー (Sb の場合 0.017 eV (図 3.10))、 $W(T_e(U_e, E_F), T_{op}, \mu_e)$ は電子温度 T_e 、光学フォノン温度 T_{op} 、化学ポテンシャル μ_e の際に光学フォノンが 1 つ生成される確率から 1 つ消滅する確率を引いた関数となっており、式 3.9 のように定義する。図 3.11 は $W(T_e(U_e, E_F), T_{op}, \mu_e)$ の概念図である。今回、光学フォノンの温度はほとんど上がらないとし、 $T_{op} = 300$ で固定している。

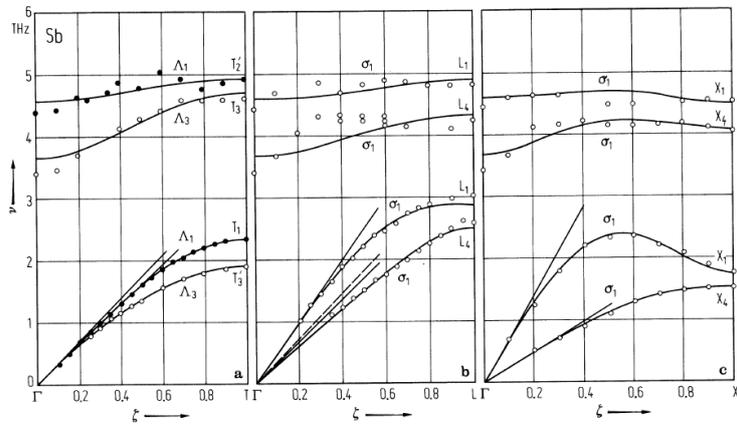


図 3.10: Sb のフォノン分散。4 THz (\cong 0.017 eV) 程度の光学フォノンがある。[?]

$$\begin{aligned}
 W(T_e, T_{op}, \mu_e) &= \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon + \varepsilon_{op}) D(\varepsilon) f_e(\varepsilon + \varepsilon_{op}, T_e, \mu_e) (1 - f_e(\varepsilon, T_e, \mu_e)) \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{op}}{k_B T_{op}}\right) - 1}\right) d\varepsilon \\
 &= - \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) D(\varepsilon + \varepsilon_{op}) f_e(\varepsilon, T_e, \mu_e) (1 - f_e(\varepsilon + \varepsilon_{op}, T_e, \mu_e)) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{op}}{k_B T_{op}}\right) - 1} d\varepsilon \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

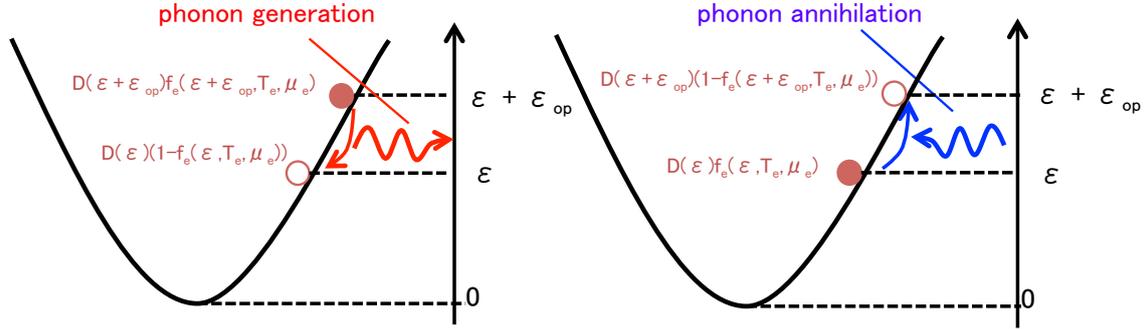


図 3.11: W 関数の概念図

この式で $D(\varepsilon)$ は電子およびホールの T 点における状態密度であり、T 点が半導体的な分散関係を持つとして次のように定義している。

$$D(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

f_e と f_h は電子とホールのフェルミディラック分布関数であり、式 3.2、式 3.3 で示した関数である。

ここで、電子温度 T_e と電子系のエネルギー U_e と化学ポテンシャル μ_e の間には次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} U_e &= \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f_e(\varepsilon, T_e, \mu_e) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu_e}{kT_e}}} d\varepsilon \end{aligned} \quad (3.10)$$

また、電子数 N と電子温度 T_e と化学ポテンシャル μ_e の間には次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} D(\varepsilon) f_e(\varepsilon, T_e, \mu_e) d\varepsilon \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu_e}{kT_e}}} d\varepsilon \end{aligned} \quad (3.11)$$

各パラメータを $a = 1000^{\frac{3}{2}}$, $b = 0.16$, $\tau_N = 10$, $u_g = 150$, $\frac{T_e}{\varepsilon_{op}} = 0.007$ と置き、文献値からの値として、 $\varepsilon_{op} = 204$ (204 K は 0.017 eV に対応) を代入した。そして求めた電子温度 T_e 、化学ポテンシャル μ_e 、および $JDOS(E) = (E - E_g)^{\frac{1}{2}}$ 、 $E_g = 0.1$ eV を使い、式 3.1 を使ってシミュレーションを行った。ここで、結合状態密度がエネルギーの $\frac{1}{2}$ 乗となるのは一般的な半導体に成り立つことである。

求めた時間波形が図 3.12 と図 3.13、スペクトル波形が図 3.14 である。破線で実験結果を重ねて表示している。その際に求まる電子温度の時間変化を図 3.15、電子数の時間変化を図 3.16 に示す。

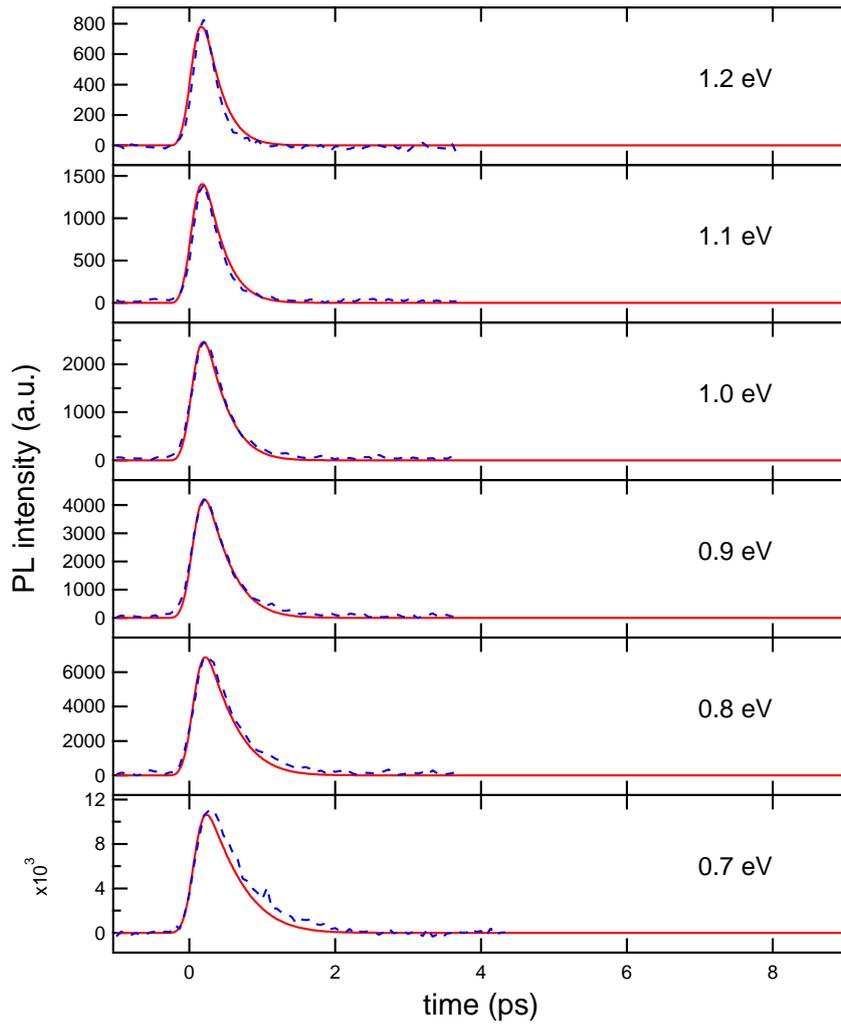


図 3.12: Sb の発光波形シミュレーション結果 (0.7 eV ~ 1.2 eV)(破線は実験結果)

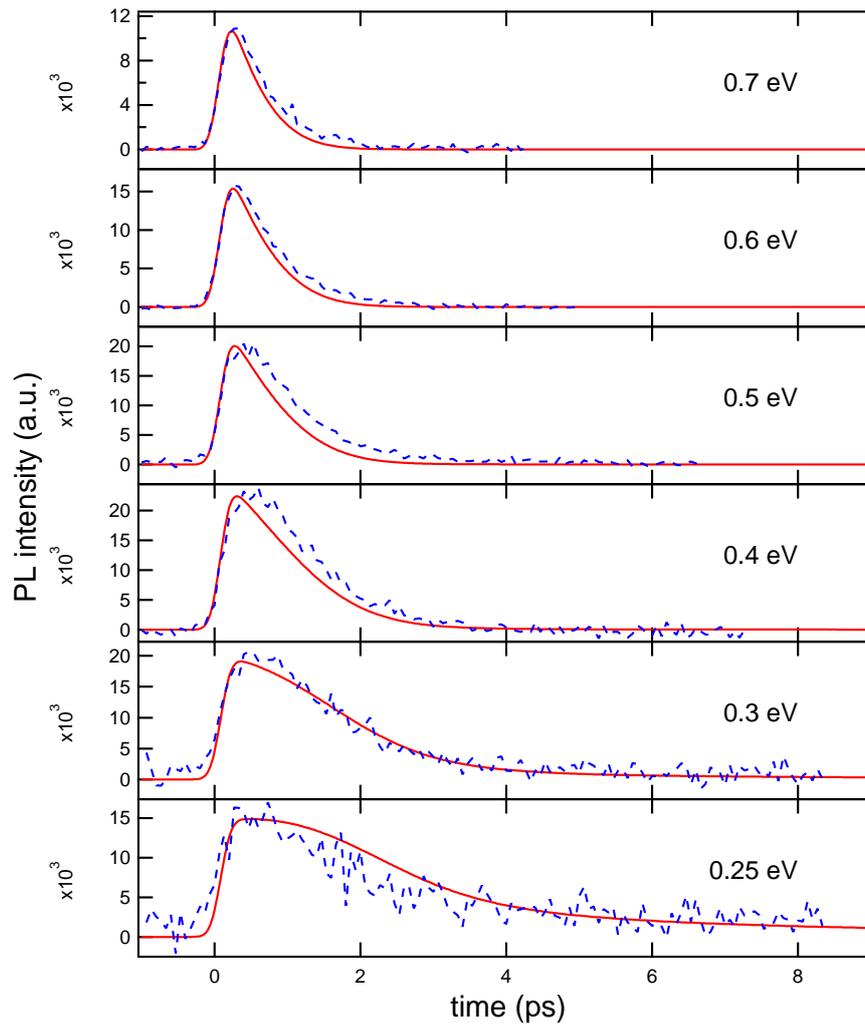


図 3.13: Sb の発光波形シミュレーション結果 (0.25 eV ~ 0.7 eV)(破線は実験結果)

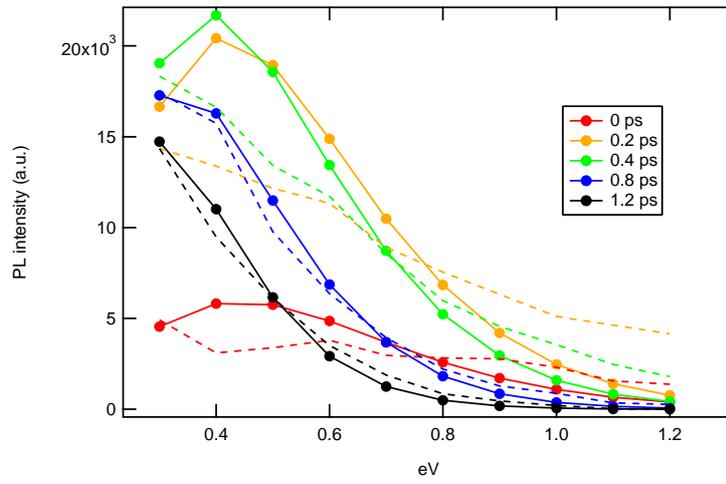


図 3.14: 励起後各時間における Sb の発光スペクトル (シミュレーション)(破線は実験結果)

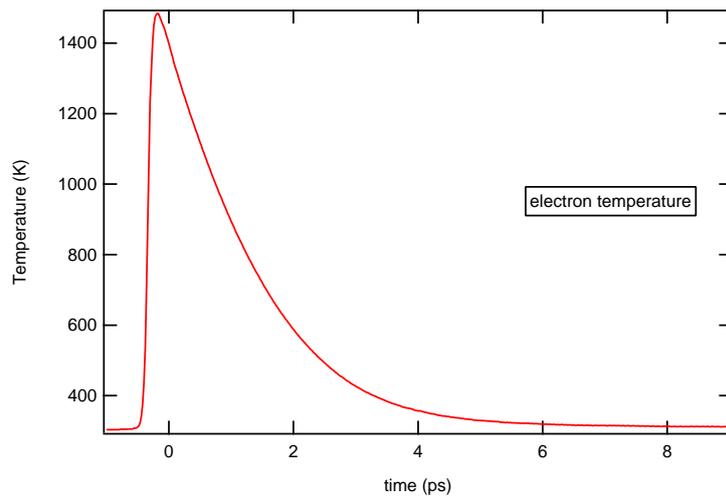


図 3.15: シミュレーションにおける電子温度 (Sb)

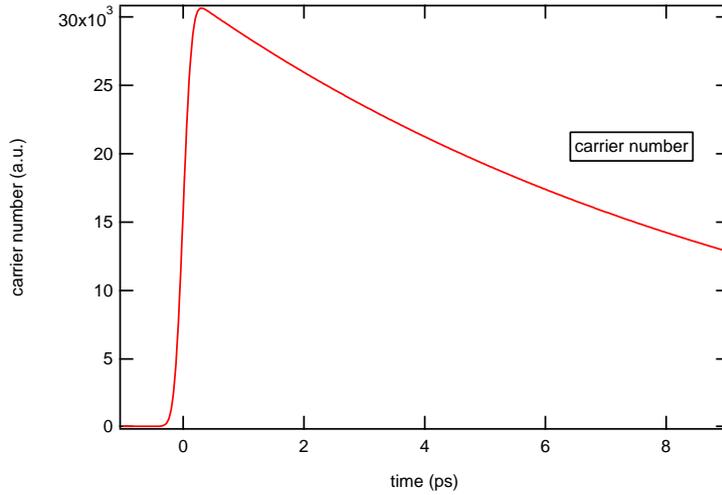


図 3.16: シミュレーションにおける電子数 (Sb)

図 3.12 と図 3.13 では、0.25 ~ 1.2 eV の発光波形をおおよそ再現している。しかし、低エネルギーほど立ち上がりに遅れが生じる傾向に関しては再現できていない。これは、励起後 0.2 ps 程度の間キャリアが非熱化分布しているために高エネルギーに多く分布しており、熱化が完了すると低エネルギーのキャリアが増えると考えられる。また、図 3.14 において、遅い時間 (0.8 ps 以降) ではスペクトルの傾向をよく再現しているが、早い時間 (0 ~ 0.4 ps) で実験結果を再現できておらず、シミュレーションでは 0.4 eV 付近にスペクトルのピークが見えており、また、高エネルギーのスペクトル成分が実験に比べシミュレーションでは低くなっている。高エネルギーのスペクトル成分を再現するために、実際の電子温度がより高いと仮定すると、0.4 eV 付近のピークがより高エネルギーに見られているはずだが、実験結果にそのようなピークは見れない。このことから電子温度を変えることではこの早い時間のスペクトルが再現できないことがわかる。ゆえにこのスペクトルの不一致も、実験結果の早い時間において、非熱化分布の成分が乗ってしまっているためであると考えられる。

3.4 励起密度依存性

0.3 eV, 0.6 eV, 0.8 eV, 1.0 eV, 1.2 eV において 200 mW (1.4 mJ/cm² に対応), 150 mW, 100 mW, 50 mW の励起密度で時間分解超高速発光を測定し、励起強度によって発光強度や時間波形がどのように変わるかを測定した。その結果が図 3.17 で、それらを規格化した結果が図 3.18 である。規格化した波形を見ると、励起密度を変えることによって時間波形はほとんど変化しないことがわかる。(0.6 eV の 50 mW 励起など、わずかにズレが見られる部分があるが、これは 50 mW 励起での観測の S/N が悪いこと、また 100 ~ 200 mW の波形が変化していないことから明らかな差はないと考えた。)

ここで、これが意味することを考える。

電子系が光学フォノン系にエネルギーを渡すことにより、光学フォノン系は温度を上げる。この光学フォノンが電子に再び衝突もしくは吸収されることにより電子系にエネルギーが返される結果、電子系のエネルギーが全体として失われにくくなる。これをホットフォノン効果といい、光学フォノン温度が電子温度に対して無視できな

い程度に上がっているとき強励起において発光の緩和波形に長い裾がのることがグラフェンなどにおいて観測されている。これは低エネルギーの発光ほど大きな影響を受ける。今回、励起密度が上がった際に低エネルギーの発光にそのような波形の変化が見られなかった。これは、光学フォノンの温度上昇は無視する(室温で固定)という我々の仮定を支持する結果である。

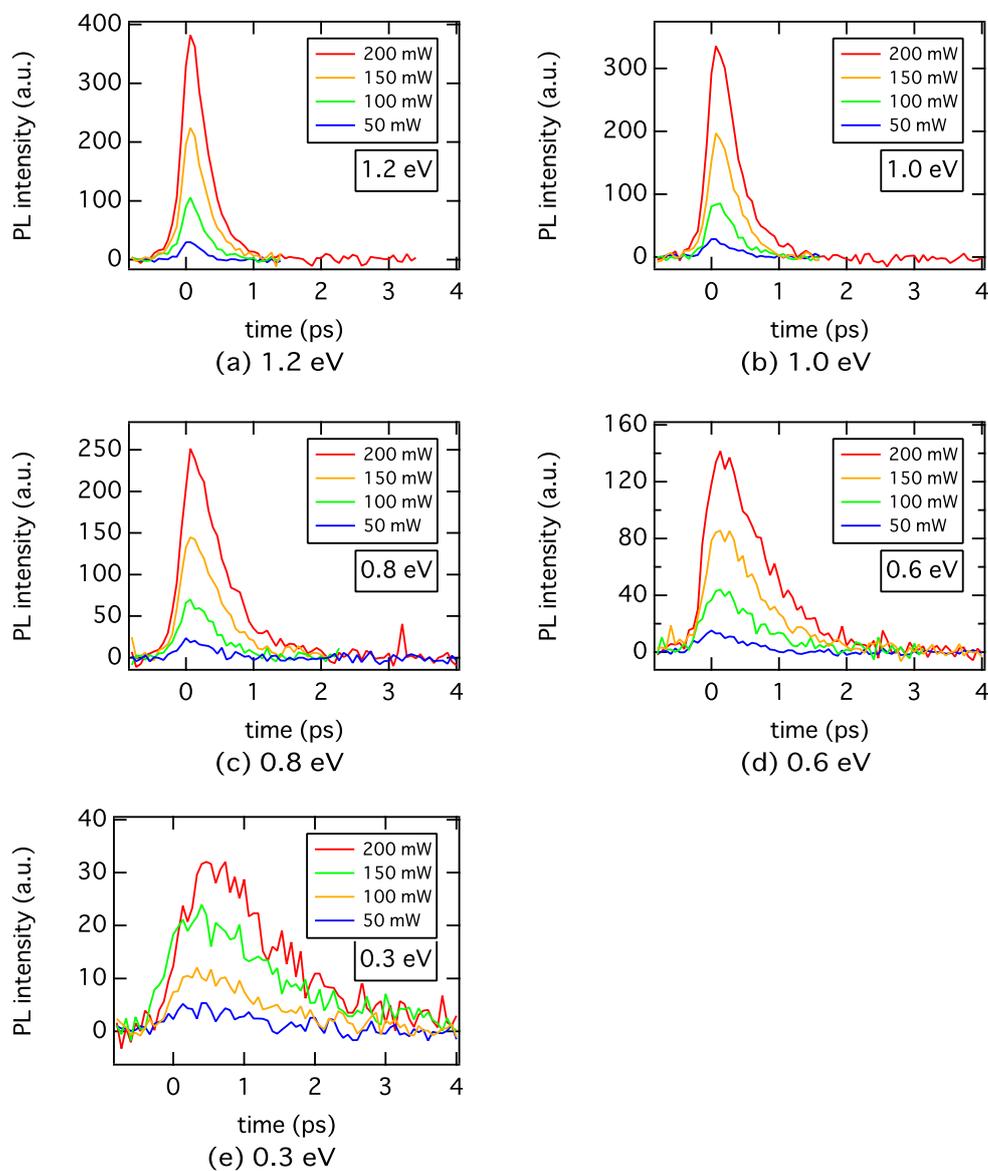


図 3.17: 各励起強度での発光時間波形 (Sb)

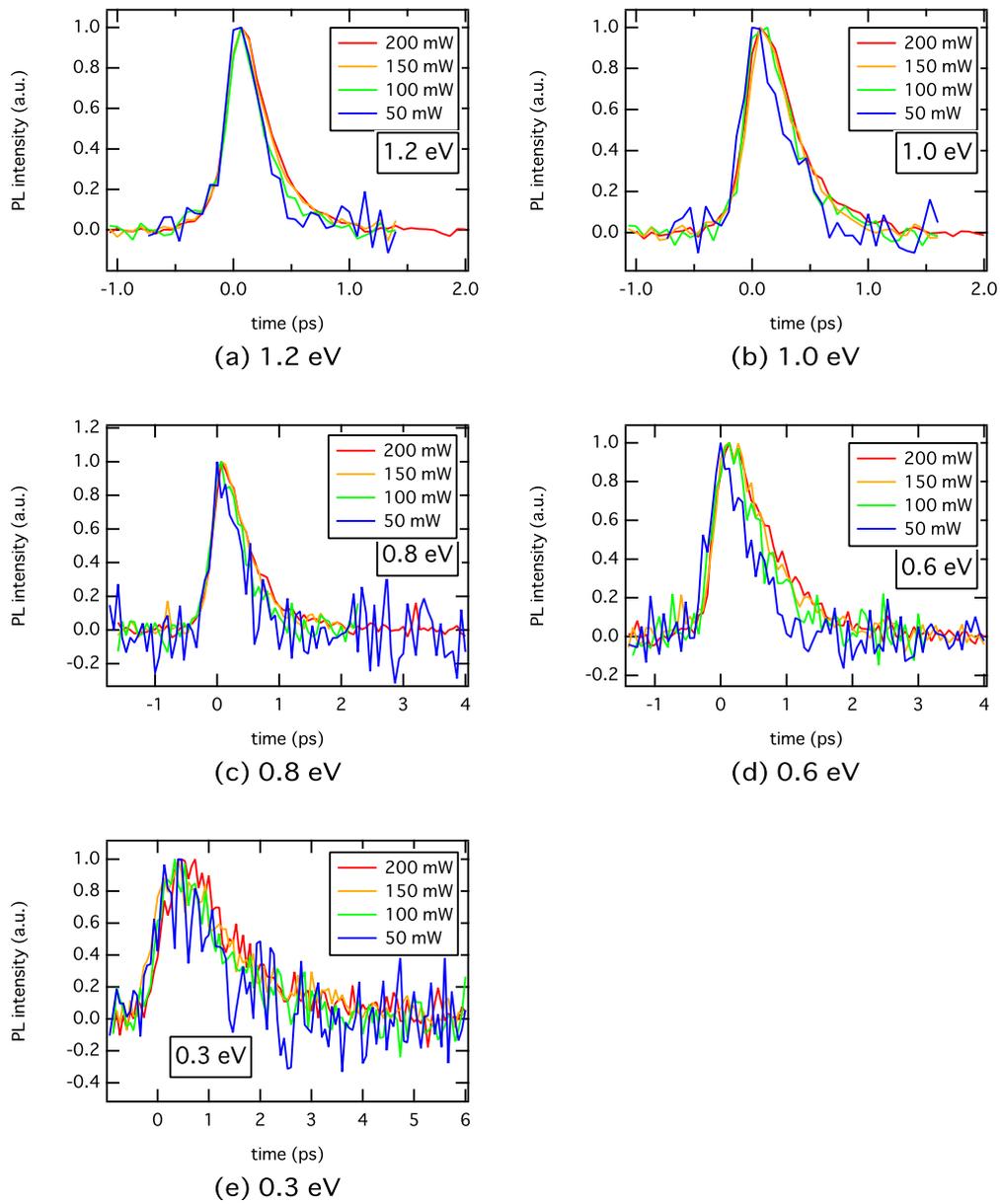


図 3.18: 各励起強度での発光時間波形 (Sb, 規格化)

次に、発光強度の励起密度依存性について考察する。

キャリア分布をボルツマン分布で近似できるとき、キャリア数は次のように表される。

$$\begin{aligned}
n &= \int_0^{\infty} D(E) e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} dE \\
&= e^{\frac{\mu}{k_B T}} \int_0^{\infty} D(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE
\end{aligned} \tag{3.12}$$

E はキャリアのエネルギー、 μ はキャリアの化学ポテンシャル、 k_B はボルツマン定数、 T はキャリア温度、 D は状態密度である。

ここで、このボルツマン近似が成立する条件は

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}} \approx \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}}$$

のとき、すなわち、

$$e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} \gg 1 \tag{3.13}$$

となるときである。

電子温度の上昇は励起強度に依らないため、式 3.12 の 2 行目の積分は励起強度に依らない。よって $e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ は生成されるキャリア数に比例するということがわかる。また、生成されるキャリア数は励起強度に比例するため、 $e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ は励起強度に比例する。

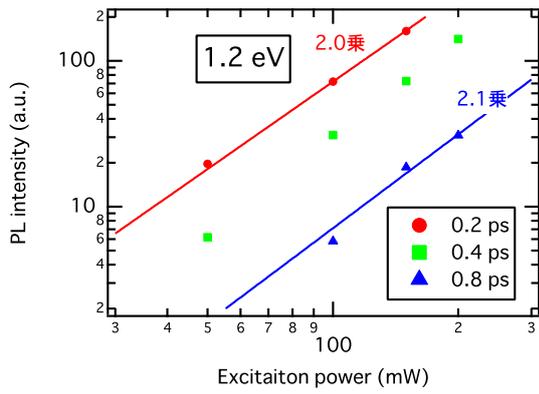
この条件下で、励起強度を P とすると発光強度 L は式 3.1 を使って次のように表される。

$$\begin{aligned}
L &\propto E^3 JDOS(E) e^{-\frac{E_c - \mu_c}{k_B T}} e^{-\frac{E_h - \mu_h}{k_B T}} \\
&\propto P^2 E^3 JDOS(E) e^{-\frac{E_c}{k_B T}} e^{-\frac{E_h}{k_B T}}
\end{aligned}$$

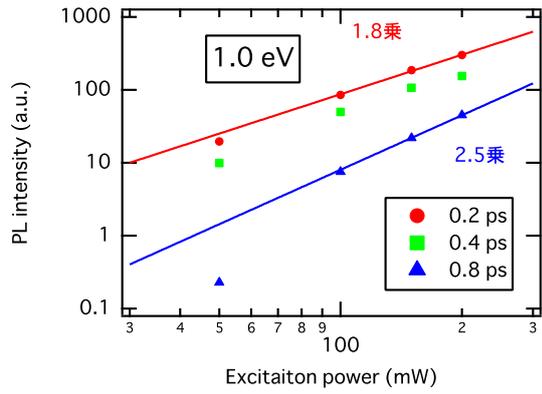
ここで、 $JDOS$ は結合状態密度である。この式から、半導体においてボルツマン近似が可能なとき、発光強度 L が励起強度 P の 2 乗に比例することが分かる。十分にホールドープされた半導体では、ホールの分布が励起強度によってほとんど変化しないと考えると、電子分布のみが励起強度に比例すると考えられるので、発光強度 L が励起強度 P の 1 乗に比例することが予想される。

ここまででは、キャリアが熱化しており、かつボルツマン近似ができるときに一般的なアンドープ半導体において発光強度は励起強度の 2 乗に比例、十分にドープされたドープ半導体において発光強度は励起強度の 1 乗に比例することを示した。次にキャリアが非熱化分布している際について考える。励起直後には励起エネルギーに近い高エネルギーの発光に寄与するキャリアがバンド内で局所的に生成されている。これを非熱化電子 (ホール) と呼ぶ。励起直後においてこのような非熱化電子 (ホール) は励起強度に比例して分布していると考えられる。発光強度は電子数とホール数の積に比例するため、励起直後において、高エネルギーの発光強度は励起強度の 2 乗に比例すると予想される。

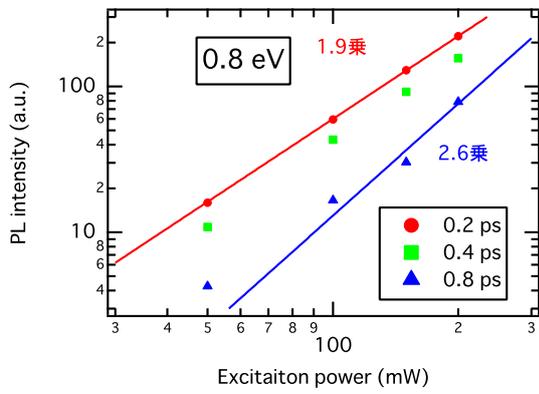
各エネルギーにおいて、励起強度を横軸、発光強度を縦軸として両対数グラフで示したのが図 3.19 である。それぞれのエネルギーにおいて、励起後早い時間 (0.2 ps) と遅い時間 (0.8 ~ 1.6 ps) において、 $L = aP^n$ (L は発光強度、 a は定数、 P は励起強度) としてフィッティングを行い、べき数 n を図の中に示した。



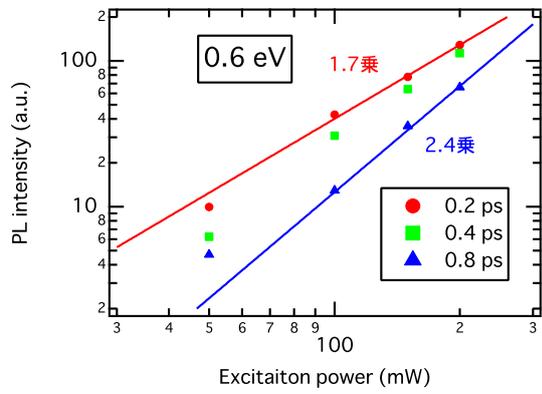
(a) 1.2 eV



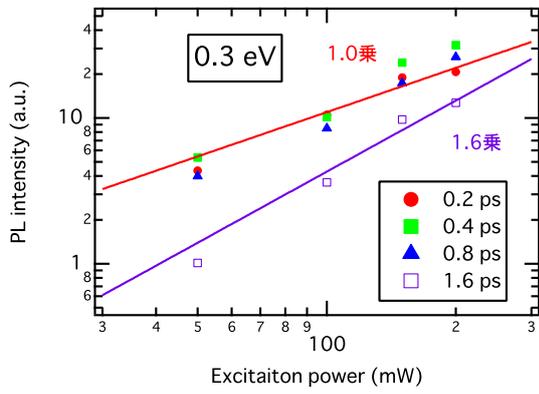
(b) 1.0 eV



(b) 0.8 eV



(d) 0.6 eV



(e) 0.3 eV

図 3.19: 発光強度の励起密度依存性 (S_b)

図 3.14 に関して前述した通り、Sb の発光スペクトルにおいて、励起後 0 ps ~ 0.4 ps の領域では非熱化分布が見られた。このことから、早い時間において高エネルギー (0.6 ~ 1.2 eV) の発光強度が励起強度の 2 乗程度に比例していることを理解することができる。また、低いエネルギーでは非熱化分布は観測されにくい。よって 0.3 eV では、早い時間でも熱化分布が支配的に観測されていると考え、1.0 乗というべき数はホールドープ半導体的なふるまいであると理解できる。

次に遅い時間 (0.8 ~ 1.6 ps) について考える。図 3.15 より、遅い時間では電子温度は 1000 K (0.08 eV) 程度と求まった。また、この時間における化学ポテンシャルの値を式 3.11 から求めるとおよそ -94 K となった。(フェルミ温度は 965 K 程度である。) 0.3 eV の発光を観測する際、バンドギャップを 0.1 eV、価電子帯がほぼフラットと考えると発光に寄与する伝導帯の電子のエネルギーは (バンド端を 0 として) 0.2 eV (2480 K) である。式 3.13 で、 $\frac{E}{k_B} = 2480$ K、 $T = 1000$ K、 $\frac{\mu}{k} = -94$ K を代入するとボルツマン近似をする条件を満たさない程度となることがわかる。そのため、遅い時間において、0.3 eV の発光に関して、ボルツマン近似ができないため、べき数が 1 (十分にドープされたドープ半導体におけるべき数) から外れていることが理解できる。遅い時間における高エネルギー (0.6 eV 以上) について、べき数は 2 乗程度となっており、これも 1 から大きく外れている。この原因として考えられることの 1 つは、我々のモデルではホールは十分に多数あると考えており光励起により生成されたホールを含めた熱分布を考えていなかったことにある可能性がある。この可能性を考えると 2 に近い (アンドープ半導体におけるふるまいに近い) このべき数を理解することができる。

3.5 Sb における解析のまとめ

Sb の赤外領域における時間分解発光分光によって、発光の時間波形、スペクトル形状、励起密度依存性の測定を行った。

スペクトル形状において、時間とともにスペクトルの重心が低エネルギーにシフトしていくふるまい、すなわちキャリアが冷却していくふるまいが見られた。時間波形においては、低エネルギーの発光ほど発光ピークが遅れ、緩和寿命が長くなるというふるまいが観測された。これらのふるまいは半導体におけるふるまいと一致している。

これらの結果を理解するために、Sb をバンドギャップ 0.1 eV のホールドープ半導体として扱い、電子系から熱浴へエネルギーが緩和するモデルを立て、時間波形および熱化後におけるスペクトルを定性的に再現することができた。

発光強度の励起密度依存性においては、時間波形の形状が励起強度に依存しないことから、ホットフォノン効果が無視できることを確認することができた。

4 半金属 Bi の発光

4.1 時間分解測定

0.23 ~ 1.2 eV において測定温度は室温 (297 K)、ポンプ光とゲート光共にエネルギー 1.55 eV(800 nm)、平均パワー 200 mW(1.4 mJ/cm²) で時間分解超高速発光を測定した。その結果を図 4.1(0.6 ~ 1.2 eV) と図 4.2(0.23 ~ 0.6 eV) に示す。

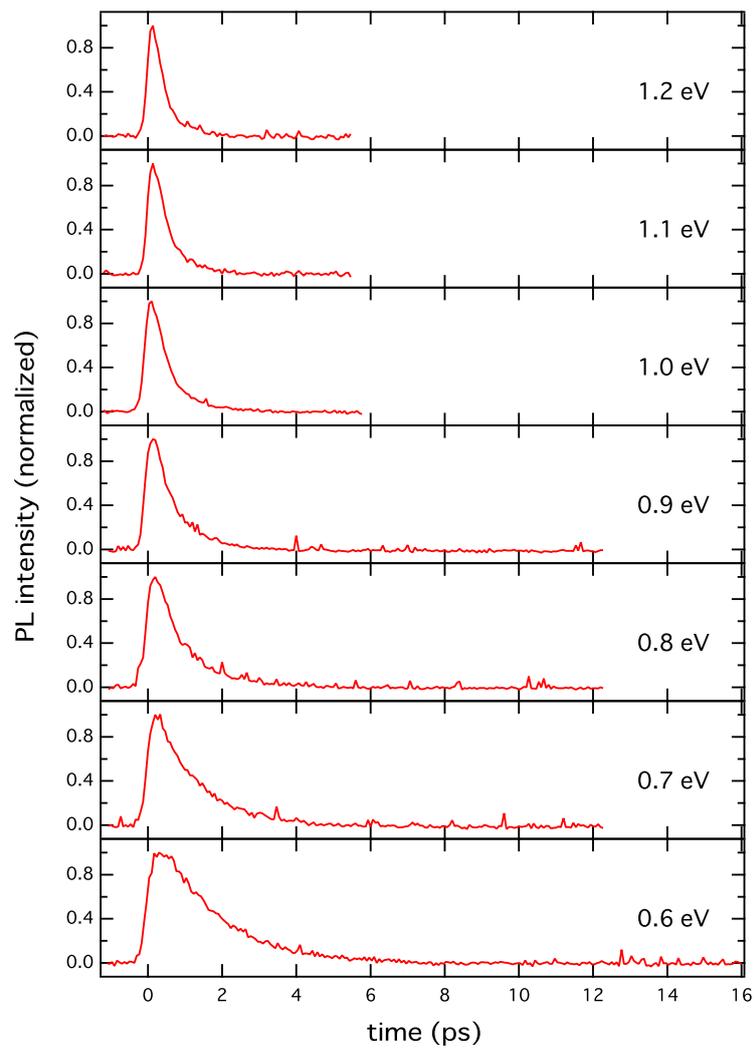


図 4.1: Bi の発光の時間波形 (0.6 eV ~ 1.2 eV)

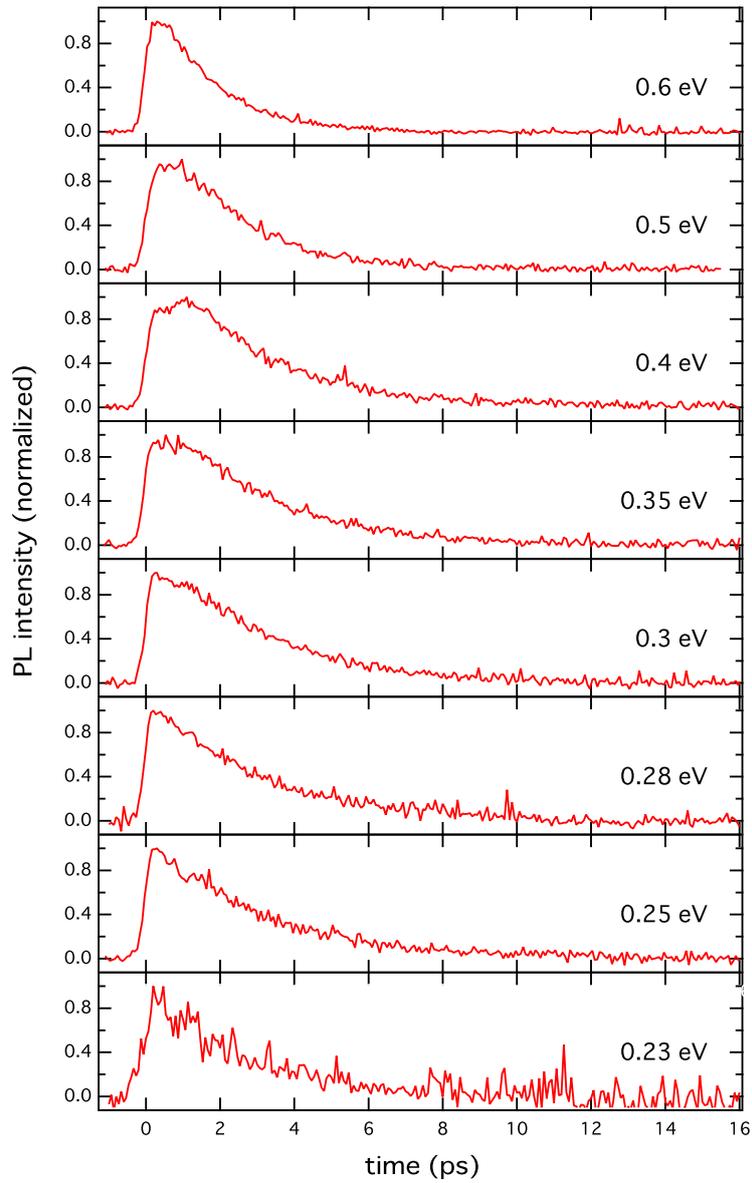


図 4.2: Bi の発光の時間波形 (0.23 eV ~ 0.6 eV)

発光波形の 1 つの特徴として、0.4 eV 付近での時間波形のピークの幅が他のエネルギーに比べて広く、かつピーク位置が 1 ps 程度遅れていることが挙げられる。各発光エネルギーにおける発光波形のピーク位置を示したのが図 4.3 である。0.4 ~ 1.2 eV においては、低エネルギーほど発光のピークに遅れが生じる半導体的なふるまいが観測されたが、0.4 eV 未満の低エネルギーの発光においてピークの遅れは観測されなかった。

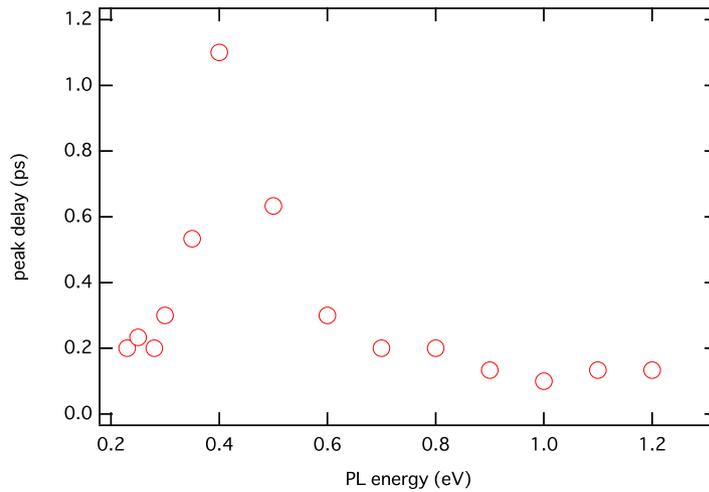


図 4.3: Bi の発光における発光強度のピークの遅れ

その他の特徴として、0.4 ~ 0.7 eV 近傍の発光において、おおよそ 3 ps 以降に発光波形の裾が伸びていることが分かる。これは Sb には見られなかった特徴の 1 つである。

また、装置系の白色校正結果および Bi の吸収係数の文献値 (図 4.4) を考慮して、発光の時間波形をスペクトルに変換したものが図 4.5 である。大きな特徴として、0.3 eV 以下に発光ピークを持つ成分に加え、時間とともにスペクトルの重心が 0.8 eV 付近から低エネルギー側へ冷却するような成分が見られる、ということが挙げられる。これは Bi において 2 つの電子系が存在することを示唆する。

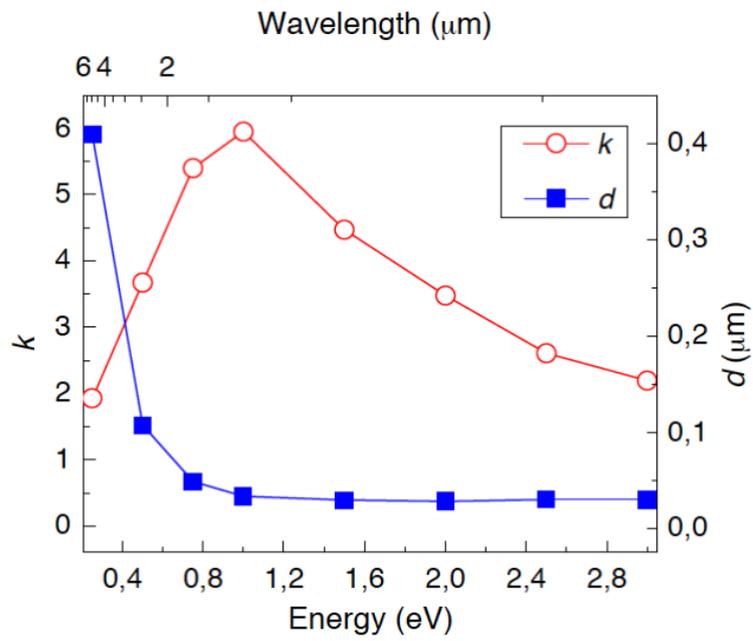


図 4.4: (赤線)Bi の各エネルギーでの吸収係数 (青線) 侵入長 [18]

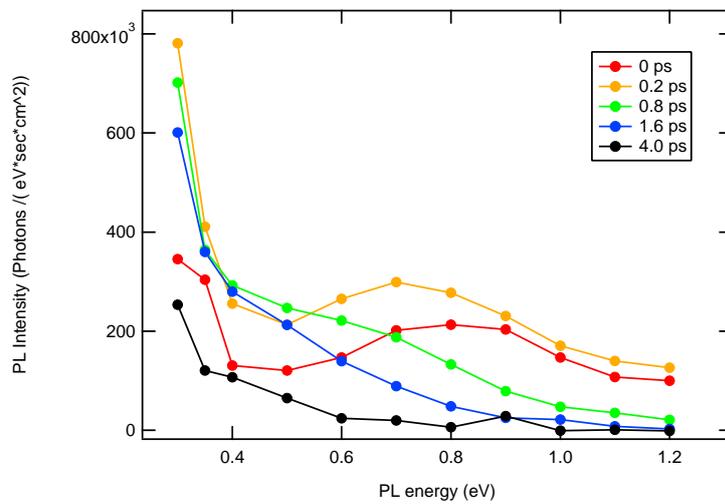


図 4.5: 励起後各時間における Bi の発光スペクトル

4.2 時間波形の再現 (モデル 1)

この節では、このモデルで発光時間波形 (図 4.1, 4.2) および時間分解スペクトル波形 (図 4.5) を再現することを目的とする。

Bi において、発光に関与する 1.2 eV 以下の光学遷移が可能なブリルアンゾーン上の点は L 点 (バンドギャップ 0.01 eV) と T 点 (バンドギャップ 0.3 eV) と Γ 点近傍である。 Γ 点近傍では 1.0 eV 程度の幅を持つバンドが存在する。発光波形は 0.3 eV 以下でも観測されたので、少なくとも L 点は発光に関与していると考えた。

まず L 点における発光を考える。L 点におけるバンド分散は直線的なものであり、ギャップは室温に対して無視できる程度のものであるので、3 次元ディラックコーン ($D(\varepsilon) = \varepsilon^2$) として近似した。ディラックコーンの中心は Bi においては 0.026 eV 程度低エネルギー側にズレているが、計算上大きな影響を与えないのでコーンの中心はフェルミ面上にあるとした。ディラックコーンからの発光では全てのエネルギーの発光において、高温ほど発光強度が大きくなる、すなわち発光ピークに遅れが生じない。0.3 eV 以下に観測される発光は全て L 点由来のものであることから、L 点をディラックコーンとすることで実験結果における 0.3 eV 以下の発光にピークの遅れが生じないことを理解することができる。

L 点において考えるエネルギー授受のモデルは、励起パルスから電子系はエネルギーを受け取り、光学フォノンを通じて熱浴へ緩和していくものである。ディラックコーンにおいて粒子数は常に保存するため、粒子数の緩和によるエネルギーの緩和項は入っていない。また、谷間散乱による他の点からのエネルギー流入はないものとする。

L 点におけるエネルギー授受を表すレート方程式は次の通りである。

$$\frac{dU_e}{dt} = G - \frac{1}{\tau_e} W(T_e(U_e, \mu), T_{op}, \mu) \quad (4.1)$$

ここで、光学フォノン系の温度は電子温度と比較してほとんど上がらないと考え、 $T_{op} = 300$ で一定とした。

励起パルスから受け取るエネルギーの項である G には Sb におけるモデルと同様のガウス関数の式 (式 3.8) を代入した。

ここで、 U_e と T_e の間に成り立つ関係は次の通りである。このモデルにおいて化学ポテンシャルの変化を与えてみたところ波形に大きな影響を与えなかったため、簡単のため化学ポテンシャル $\mu = 0$ としている。

$$\begin{aligned} U_e &= \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f_e(\varepsilon, T_e) d\varepsilon \\ &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT_e}}} d\varepsilon \end{aligned} \quad (4.2)$$

式 4.1 と式 4.2 を用いて、パラメータ a, b, τ_e を適当に定めることで、低エネルギー (0.3 eV 以下) の時間波形をフィッティングすることはできるが、0.4 ~ 0.7 eV 近傍に現れる緩和の裾や、発光ピークの遅れを再現することはできない。また、上述したように図 4.5 で 2 つのピークが見られたことから 2 つの電子系が存在することが分かる。そこで、バンドギャップの大きさから、緩和の裾や発光ピークの遅れの原因が T 点 (バンドギャップ 0.3 eV 程度) にあると考え、次のようなモデルを考えた。

(モデル 1) 励起パルスによって電子系にエネルギーが渡される。その後電子系は即座に熱化を完了し、T 点と L 点にキャリアを分配し、それぞれが独立の機構でエネルギーを緩和していく。L 点では上述のように電子系から熱浴へ緩和する単純なモデルを考える。T 点では 0.3 eV 程度のバンドギャップがあるために T 点を半導体的に考え、エネルギーの緩和方法として電子数の減少 (電子-ホール再結合) による緩和と光学フォノ

ン系にエネルギーを渡すことによるエネルギー緩和を考える。基底状態で存在するホール数は励起される電子数に比べ常に十分多く存在すると仮定し、電子-ホール再結合の効率は電子数に比例するとする。また、電子系が光学フォノン系にエネルギーを渡すことにより、光学フォノン系は温度を上げる。この光学フォノンが電子に再び衝突もしくは吸収されることにより電子系にエネルギーが返される結果、電子系のエネルギーが全体として失われにくくなる。既に 3.4 節で述べた通りこれをホットフォノン効果といい、グラフェンなどにおいて観測されている。実験結果として 0.4 ~ 0.7 eV 近傍における緩和時間を遅らせるダイナミクスが観測されたので、このふるまいを理解するためにこのモデルでは T 点においてホットフォノン効果を考慮した。(L 点ではホットフォノン効果を無視する。) また、実験結果のスペクトルの波形から、電子温度は T 点と L 点で独立な値を持つと仮定する。(図 4.6)

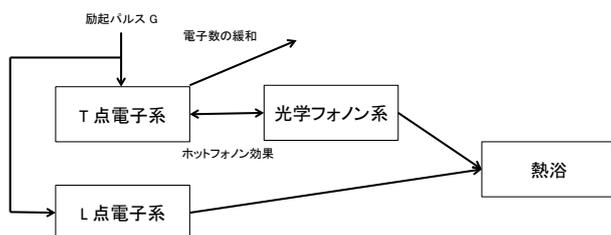


図 4.6: モデル 1 のエネルギー授受の概念図

ここで、今回 T 点と L 点において仮定したバンド図のイメージを図 4.7 に示す。

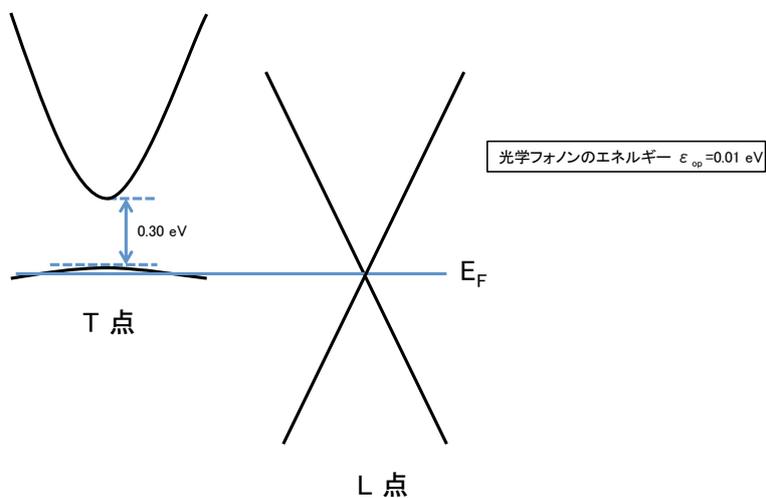


図 4.7: シミュレーションモデルで使用した Bi のバンド図

モデル 1 では T 点において以下のように電子数 N と電子系の持つエネルギー U_e と光学フォノン系の持つエネルギー U_{op} についてのレート方程式を立てる。

$$\begin{aligned}
\frac{dN}{dt} &= G - \frac{N}{\tau_N} \\
\frac{dU_e}{dt} &= u_g G - \frac{N}{\tau_N} U_e - \frac{1}{\tau_e} W(T_e(U_e, \mu), T_{op}(U_{op}), \mu(T_e, N)) \\
\frac{dU_{op}}{dt} &= \frac{1}{\tau_e} W(T_e(U_e, \mu), T_{op}(U_{op}), \mu(T_e, N)) - \frac{C_{op}}{\tau_{op}} (T_{op}(U_{op}) - T_{RT})
\end{aligned} \tag{4.3}$$

ここで、式 4.3 の 1 式目について G は励起パルスによって増加する電子数であり、ガウス関数の式 (式 3.8) を代入した。

また、 τ_N は電子-ホール再結合により電子数が減る際の時定数であり、今ホール数は T 点において励起される電子よりも十分に多いと仮定し、電子-ホール再結合の効率は電子数に比例すると考えた。

次に、式 4.3 の 2 式目について、 u_g は励起パルスによって増加した電子 1 つが励起直後に持っているエネルギーである。第 2 項は電子数 N のうち $\frac{N}{\tau_N}$ が減少した際に、電子系が失うエネルギーである。第 3 項は電子系が光学フォノン系にエネルギーを渡す項であり、 τ_e はその際の時定数、 $W(T_e(U_e, E_F), T_{op}, \mu)$ は光学フォノンが 1 つ生成される確率から 1 つ消滅する確率を引いた関数であり、Sb のモデルと同じく式 3.9 で表される。ただし、Bi において光学フォノン 1 つあたりのエネルギー ε_{op} は 0.01 eV[17] である (図 4.8)。 $D(\varepsilon)$ は電子およびホールの T 点における状態密度であり、 T 点が半導体的な分散関係を持つとして次のように定義している。

$$D(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

f_e と f_h は電子とホールのフェルミディラック分布関数であり、式 3.2、式 3.3 で示した関数である。

電子温度 T_e と電子系のエネルギー U_e と化学ポテンシャル μ_e の間の関係は式 3.10、電子数 N と電子温度 T_e と化学ポテンシャル μ_e の間の関係は式 3.11 で示した通りである。

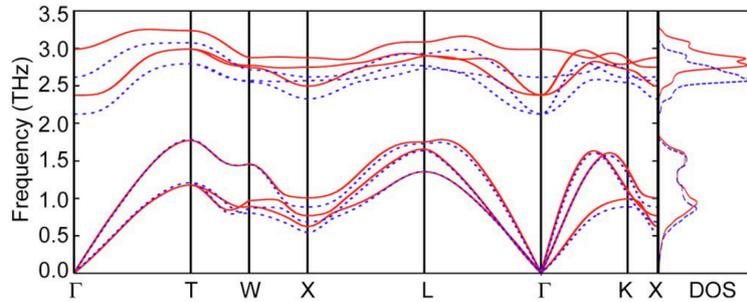


図 4.8: Bi のフォノン分散。2.5 THz (\cong 0.01 eV) 程度の光学フォノンがある。[17]

式 4.3 の 3 式目は光学フォノン系のエネルギーの増加に関する式であり、第 2 項は熱浴 ($T_{RT} = 300$ で固定) への緩和項である。

光学フォノン系のエネルギー U_{op} と光学フォノンの温度 T_{op} の間に成り立つ関係、および光学フォノンの比熱 C_{op} については次のように考える。

光学フォノン系を同一周波数 ω_0 を持つ調和振動子の系であると近似した。すなわちこれはアインシュタイン・モデルであり、三方向 (x, y, z) の振動は全て独立であるとみなし、調和振動子の個数を N とすると、 $3N$ 個の等価な一次元調和振動子に置き換えることができる。1 つの調和振動子を取り得るエネルギー ε_n は、

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

となる。これがカノニカル分布に従うと考え、1 つの調和振動子を持つ平均エネルギー u_{op} を求めると、

$$\begin{aligned} u_{op} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT_{op}}}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT_{op}}}} \\ &= -\hbar\omega_0 + \frac{\hbar\omega_0 e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT_{op}}}}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT_{op}}} - 1} \\ &= \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT_{op}}} - 1} \end{aligned}$$

ここで、光学フォノン 1 つが持つエネルギー ε_{op} を、 $\varepsilon_{op} = \hbar\omega_0$ として代入すると、

$$u_{op} = \frac{\varepsilon_{op}}{2} + \frac{\varepsilon_{op}}{e^{\frac{\varepsilon_{op}}{kT_{op}}} - 1}$$

よって光学フォノン系の全エネルギー U_{op} は、

$$\begin{aligned} U_{op}(T_{op}) &= 3Nu_{op} \\ &= \frac{3}{2}N\varepsilon_{op} + \frac{3N\varepsilon_{op}}{e^{\frac{\varepsilon_{op}}{kT_{op}}} - 1} \end{aligned} \quad (4.4)$$

また、式 4.4 の逆関数として、 T_{op} を U_{op} の関数として表すと、

$$T_{op}(U_{op}) = \frac{\varepsilon_{op}}{k \ln\left(\frac{3N\varepsilon_{op}}{U_{op} - \frac{3}{2}N\varepsilon_{op}} + 1\right)}$$

光学フォノン系の比熱 C_{op} は、

$$\begin{aligned} C_{op} &= \frac{dU_{op}}{dT} \\ &= 3Nk\left(\frac{\varepsilon_{op}}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon_{op}}{kT}}}{(e^{\frac{\varepsilon_{op}}{kT}} - 1)^2} \end{aligned}$$

式 3.1 を用いて、T 点における発光強度 L_T と L 点における発光強度 L_L を適当な比率で足し合わせることで Bi の発光強度 L_{total} を求めた。すなわち、

$$L_{total} = rL_T + L_L \quad (4.5)$$

とした (r はフリーパラメータ)。また、式 3.1(発光強度の計算式)において、T 点で $E_g = 0.30$ eV、 $E_e = E - E_g$ 、 $E_h = 0$ 、 $\mu_h = 0$ 、L 点で $E_g = 0$ eV とした。

フリーパラメータとして、T点において $a = 1000^{\frac{3}{2}}$, $b = 0.16$, $\tau_N = 5$, $u_g = 200$, $\tau_e = 0.004$, $\frac{\varepsilon_{op}\tau_{op}}{k} = 250$, $N\varepsilon_{op} = 400000$ の 7 つ、L点において $a = 1.8$, $\tau_e = 7 \times 10^7$ の 2 つ、そして式 4.5 における足し合わせの際の係数 $r = 3.8 \times 10^{-5}$ を与えることで実験結果の再現を行った。このモデルではホールが十分に多数存在するため、ホールの温度 T_h は室温 (300 K) から上がることはないと仮定している。

求めた時間波形が図 4.9 と図 4.10、スペクトル形状が図 4.12 である。破線で実験結果を重ねて表示している。0.3 eV より上の発光では T 点からの発光と L 点からの発光を足し合わせている。その内訳を図 4.11(0.3, 0.4, 0.5, 1.2 eV の時間波形) と図 4.13(0 ps, 0.2 ps, 0.8 ps, 1.6 ps でのスペクトル) に示す。また、このときの T 点の電子温度および光学フォノン温度を図 4.14、T 点の電子数を図 4.15、L 点の電子温度を図 4.16 に示す。

図 4.9 と図 4.10 では、0.4 ~ 0.7 eV 近傍において裾を引くように長くなる緩和寿命を再現しており、0.4 eV 付近で発光強度のピークが太くなる傾向も再現できている。ただし、0.4 eV で発光のピークが遅れるという傾向は再現できていない。

また、図 4.12 において、実験結果のスペクトルの大きな特徴である 0.7 ~ 0.8 eV に見られるピークがシミュレーションでは 0.6 eV 付近に見られた。ピーク位置に定量的なズレはあるものの、スペクトル形状の定性的な傾向は再現できている。このズレは早い時間 (0 ~ 0.2 ps) において非熱化分布の成分が残っているために実験では高エネルギーのキャリアが多くなっていると考えられることで理解することができる。

T 点におけるキャリア数は 5 ps の時定数で緩和しており、これは過渡反射による研究 [2] の 1 ps という値とは大きく離れている。またいくつかの研究 [2, 11, 1] でキャリアの冷却を 4-7ps 程度であると主張している。これに関しては、T 点における電子温度の緩和曲線を二成分指数関数でフィッティングすると 0.71 ps と 4.0 ps の 2 つの時定数が求まり、L 点における電子温度の緩和曲線を一成分指数関数でフィッティングすると 6.0 ps の時定数が求まることから、T 点の早い成分を除いて同程度のオーダーであると考えられることができる。

以上より時間波形およびスペクトル形状において定性的な傾向を再現することができたことを示した。しかし、このシミュレーションにおいて、図 4.14 に示したように光学フォノン温度が 800 K 程度まで上がることを考えているにも関わらず、図 4.16 に示したように L 点における電子温度は 400 K 程度までしか上がっていない。これは L 点の電子系が光学フォノン系にエネルギーを吐けないことを意味し、モデルに矛盾が生じてしまっている。次節ではこの矛盾を解消するモデルを提案する。

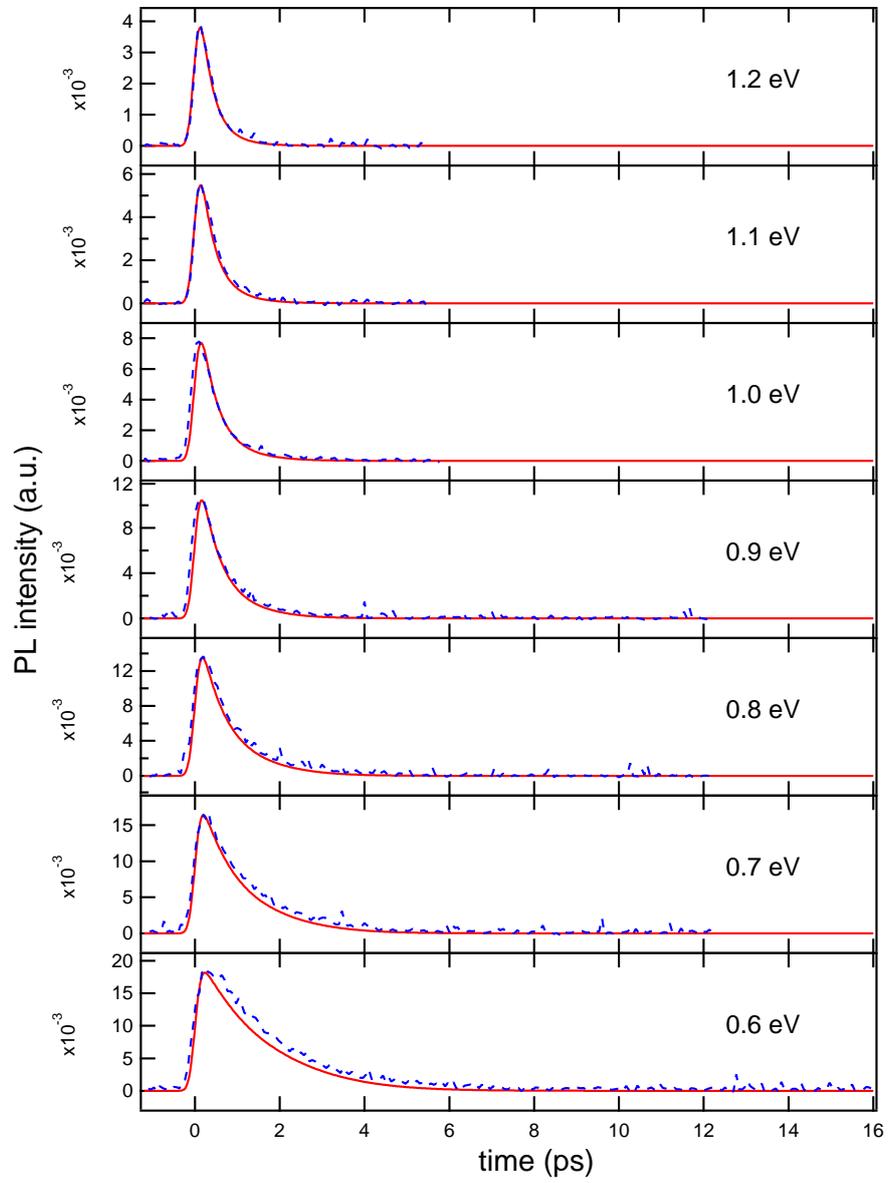


図 4.9: モデル 1 による Bi の発光波形シミュレーション結果 (0.6 eV ~ 1.2 eV)(破線は実験結果)

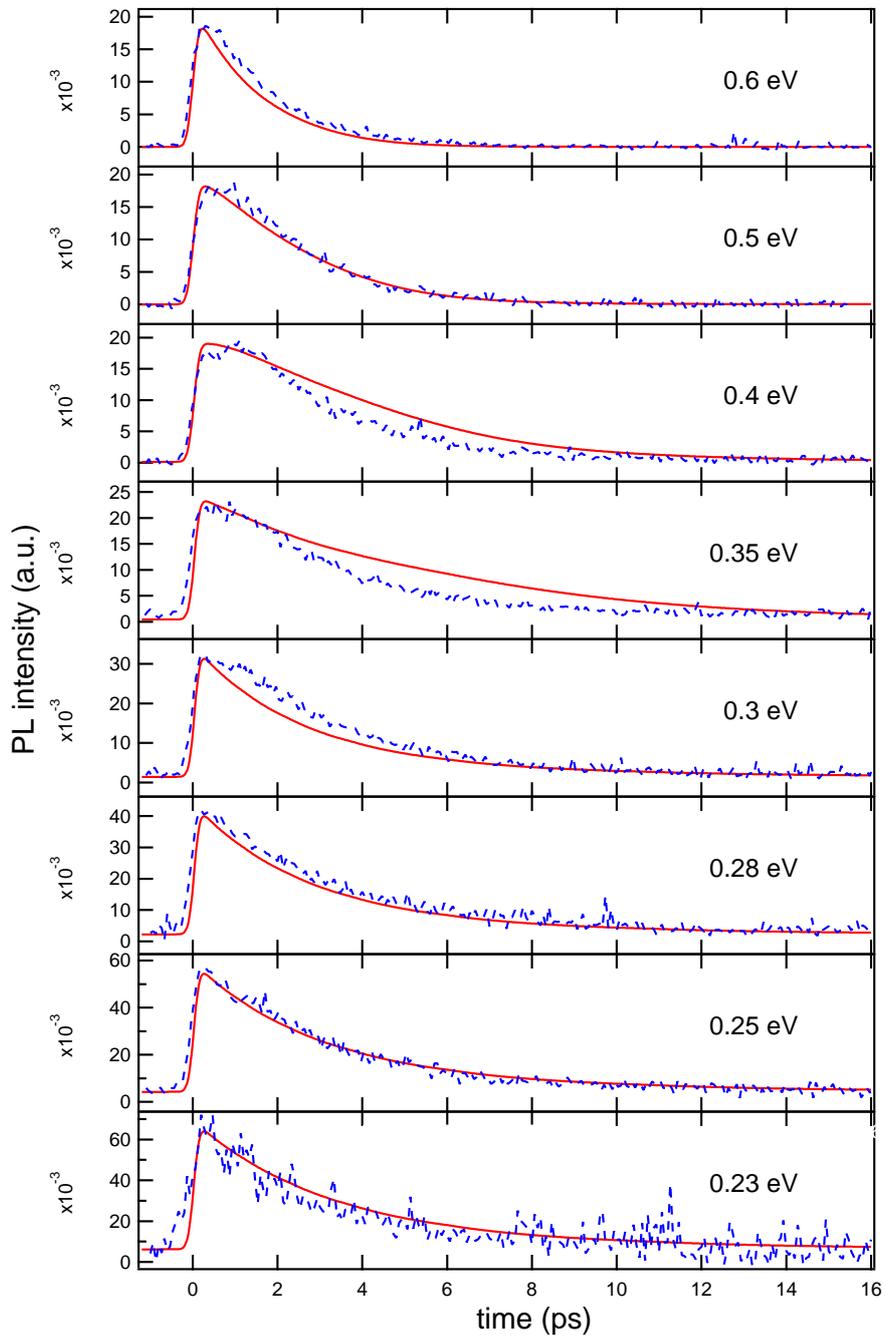


図 4.10: モデル 1 による Bi の発光波形シミュレーション結果 (0.23 eV ~ 0.6 eV)(破線は実験結果)

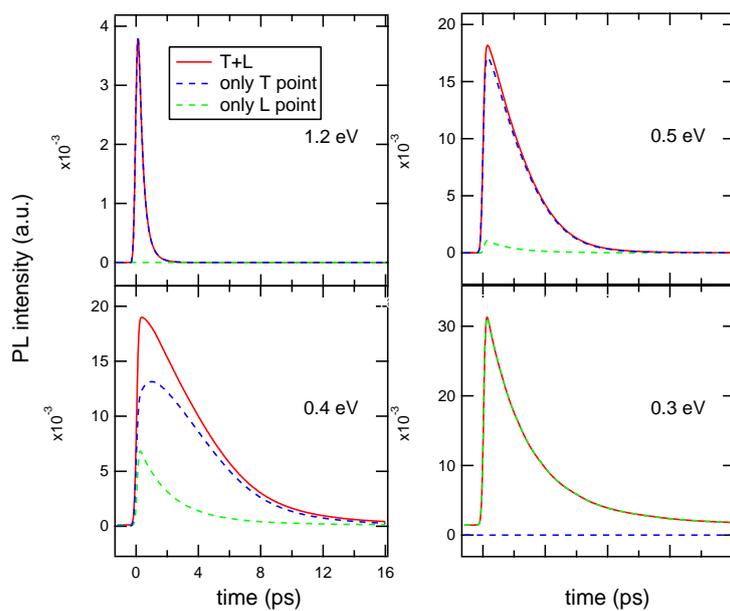


図 4.11: Bi における T 点由来の発光と L 点由来の発光の時間波形の内訳。赤線がシミュレーションにおける発光波形、青破線がそのときの T 点からの発光、緑破線がそのときの L 点からの発光。

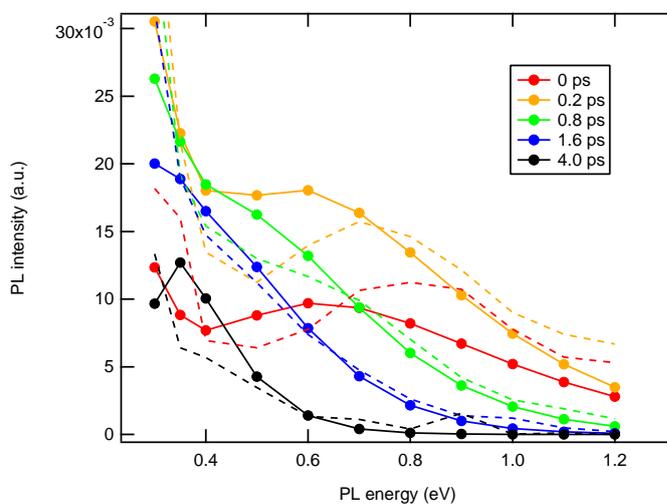


図 4.12: 励起後各時間における Bi の発光スペクトル (モデル 1)(破線は実験結果)

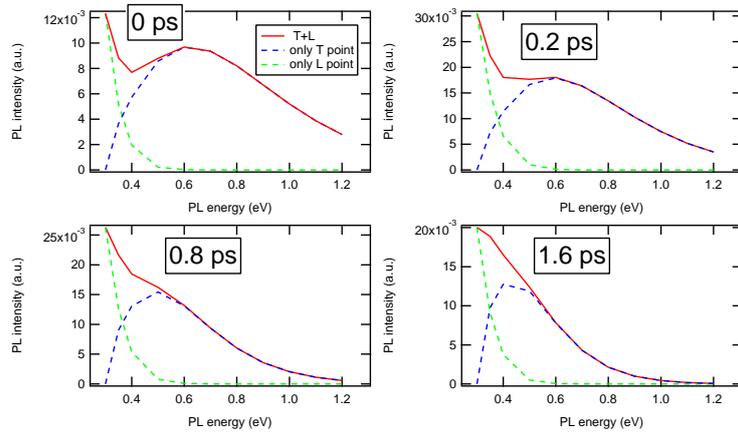


図 4.13: Bi における 0 ps, 0.2 ps, 0.8 ps, 1.6 ps での T 点由来の発光と L 点由来の発光の内訳 (モデル 1)

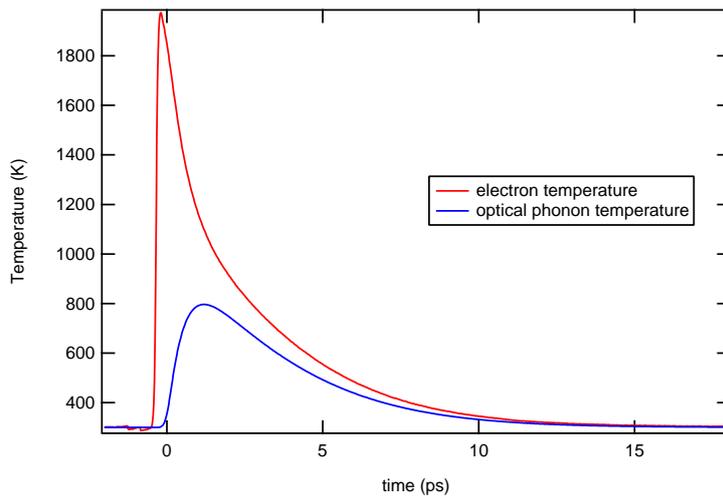


図 4.14: Bi の T 点における電子温度と光学フォノン温度 (モデル 1)

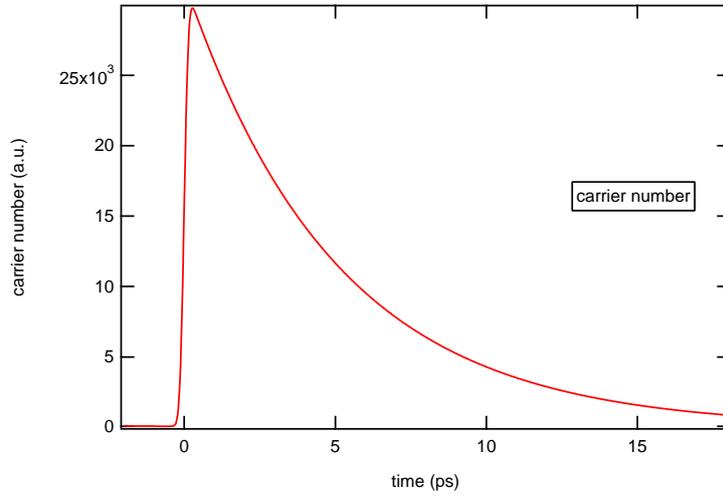


図 4.15: Bi の T 点における電子数 (モデル 1)

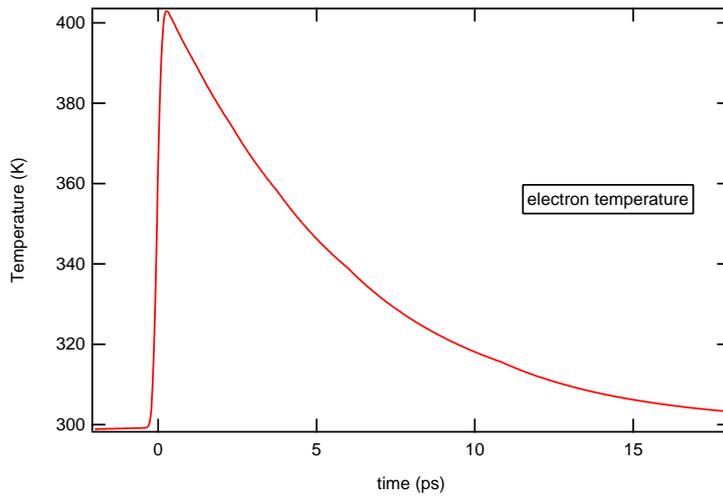


図 4.16: Bi の L 点における電子温度 (モデル 1)

4.3 時間波形の再現 (モデル 2)

モデル 1 では、時間波形やスペクトルを再現させるようなパラメータを選ぶと L 点の温度に比べて光学フォノン温度が低いという結果になってしまったことがわかった。そのため、光学フォノン以外で電子温度の緩和を鈍らせるダイナミクスを考える。Bi は半金属であるため、T 点には基底状態でホールが存在する。励起パルスにより T 点で増加するキャリア数がこのホール数の数倍程度と考え、ホールの有効質量が電子の有効質量に比べて 2 倍

程度重いと仮定しその熱化・冷却速度の違いから、ホールは数 ps で熱浴へ冷却し、電子の熱浴への冷却過程はそれより遥かに遅いと考え、電子-ホール相互作用によって電子温度がホール温度に向かって緩和していくというモデルである。

(モデル2) 励起パルスによって電子系にエネルギーが渡される。その後電子系は即座に熱化を完了し、T 点と L 点にキャリアを分配し、それぞれが独立の機構でエネルギーを緩和していく。T 点において励起される電子数およびホール数は、T 点に基底状態でわずかに存在するホールの数と同程度のオーダーであると考え、電子系とホール系は共に温度を上げる。その際、ホールは電子よりも多いために電子に比べ温度を上げにくく、電子温度はホール温度よりも高くなる。電子系は電子-ホール再結合により電子数が減少することによる緩和と、電子-ホール相互作用により電子からホールへエネルギーを渡すことによる緩和の 2 つの機構により緩和する。熱浴への緩和は非常に遅いと考え無視する。ホール系は、電子-ホール相互作用により電子系からエネルギーを受け取りながら、電子-ホール相互作用によりホール数が減少することによる緩和と 300 K の熱浴への緩和の 2 つの機構により緩和する。L 点においてはモデル 1 と同じく、ディラックコーン型のバンド分散を考え、300 K の熱浴への緩和のみを考える。また、実験結果のスペクトルの波形から、キャリア温度は T 点と L 点で独立な値を持つとする。(図 4.17)

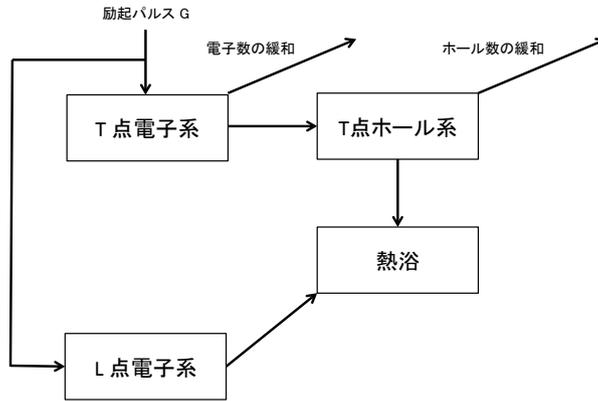


図 4.17: モデル 2 のエネルギー授受の概念図

まず T 点での発光について考える。モデル 2 では T 点において以下のように電子数 N_e と電子系の持つエネルギー U_e とホール系の持つエネルギー U_h についてのレート方程式を立てる。

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_e}{dt} &= G - \frac{N_e N_h}{\tau_N} \\
 \frac{dU_e}{dt} &= u_{g,e} G - \frac{N_e N_h}{\tau_N} U_e - \frac{N_e N_h}{\tau_{e \rightarrow h}} (T_e(U_e, \mu_e) - T_h(U_h, \mu_h)) \\
 \frac{dU_h}{dt} &= u_{g,h} G - \frac{N_e N_h}{\tau_N} U_h + \frac{N_e N_h}{\tau_{e \rightarrow h}} (T_e(U_e, \mu_e) - T_h(U_h, \mu_h)) \\
 &\quad - \frac{1}{\tau_{h \rightarrow op}} W(T_h(U_h, \mu_h), T_{op}, \mu_h(T_h, N_h))
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

ここで、式 4.6 の 1 式目について G は励起パルスによって増加する電子数であり、モデル 1 と同様にガウス関数を仮定し、式 3.8 を代入した。

また、 τ_N は電子-ホール再結合により電子数が減る際の時定数であり、今ホールの数は、基底状態で存在するホールの数を N_{ini} とすると

$$N_h = N_e + N_{ini}$$

と表すことができ、電子-ホール再結合の効率は電子数とホール数の積に比例すると考えた。

次に、式 4.6 の 2 式目について、第 1 項は励起パルスが電子系に与えるエネルギーであり、 $u_{g,e}$ は励起パルスによって増加した電子 1 つが励起直後に持っているエネルギーである。第 2 項は電子数 N_e のうち $\frac{N_e N_h}{\tau_N}$ が減少した際に、電子系が失うエネルギーである。第 3 項は電子系からホール系へのエネルギーの流出の項であり、その効率は電子数とホール数の積および電子温度とホール温度の差に比例するとし、 $\tau_{e \rightarrow h}$ は定数項に対応する。

式 4.6 の 3 式目について、第 1 項は励起パルスがホール系に与えるエネルギーであり、 $u_{g,h}$ は励起パルスによって増加したホール 1 つが励起後直後に持っているエネルギーである。第 2 項はホール数の減少によるエネルギー損失の項、第 3 項は電子系からホール系へのエネルギーの流入の項、第 4 項はホール系から光学フォノン系へのエネルギーの流出の項であり、 $\tau_{h \rightarrow op}$ はその際の時定数、 ε_{op} は光学フォノン 1 つあたりのエネルギー (Bi の場合 0.01 eV[17]、図 4.8)、 $W(T_h, T_{op}, \mu_h)$ はホール温度 T_h 、光学フォノン温度 T_{op} 、化学ポテンシャル μ_h の際に光学フォノンが 1 つ生成される確率から 1 つ消滅する確率を引いた関数となっており、モデル 1 と同様に式 3.9 で定義し、今回光学フォノン温度は上がらないと仮定し $T_{op} = 300$ とする。

電子とホールの有効質量の違いは式 3.10(エネルギーとキャリア温度と化学ポテンシャルの関係式) と式 3.11(キャリア数とキャリア温度と化学ポテンシャルの関係式) で式内に取り込んでいる。

$$D_e(\varepsilon) = (m_e^*)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

$$D_h(\varepsilon) = (m_h^*)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

としており、 m_e^* と m_h^* はそれぞれ電子とホールの T 点における有効質量である。

L 点における発光のシミュレーションはモデル 1 と同じものを用いた。

モデル 1 と同様に式 3.1 を用いて、T 点における発光強度 L_T と L 点における発光強度 L_L を適当な比率で足し合わせることで Bi の発光強度 L_{total} を求めた。すなわち、

$$L_{total} = rL_T + L_L \quad (4.7)$$

とした。(r はフリーパラメータ)

ここで、式 3.1 の結合状態密度について、T 点において

$$JDOS(E) = (E - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

$$E_g = 0.3\text{eV}$$

とし、L 点において

$$JDOS(E) = E^2$$

として代入した。また、フリーパラメータとして、T 点において $a = 1000^{\frac{3}{2}}, b = 0.16, \tau_N = 170000, u_{g,e} = 195, \tau_{e \rightarrow h} = 350000, N_{ini} = 10000, u_{g,h} = 410, \frac{m_h^*}{m_e^*} = 2, \tau_{h \rightarrow op} = 0.01$ の 9 つ、L 点において $a = 1.8, \tau_e = 7 \times 10^7$ の 2 つ、そして式 4.7 における足し合わせの際の係数 $r = 2.7 \times 10^{-5}$ を与えることで実験結果の再現を行った。

求まった時間波形が図 4.18 と図 4.19、スペクトル形状が図 4.20 である。破線で実験結果を重ねて表示している。また、このときの T 点の電子温度およびホール温度を図 4.21、T 点の電子数を図 4.22、L 点の電子温度を図 4.23 に示す。

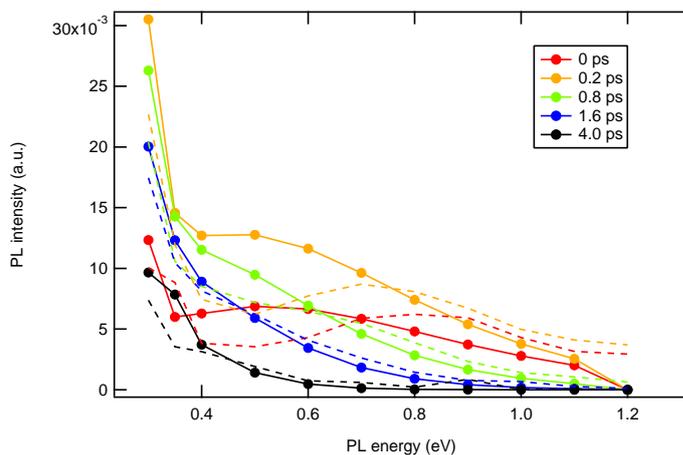


図 4.20: 励起後各時間における Bi の発光スペクトル (モデル 2)(破線は実験結果)

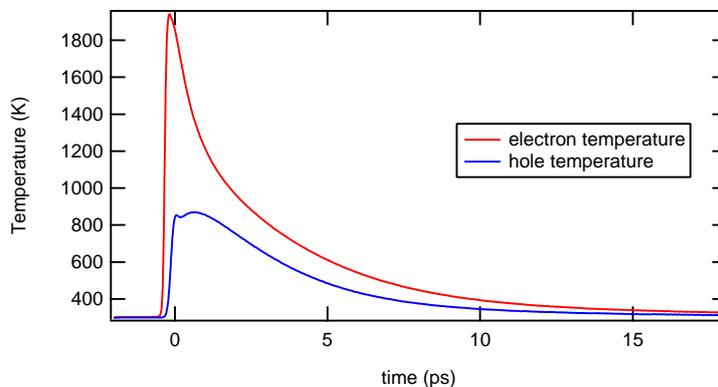


図 4.21: Bi の T 点における電子温度とホール温度 (モデル 2)

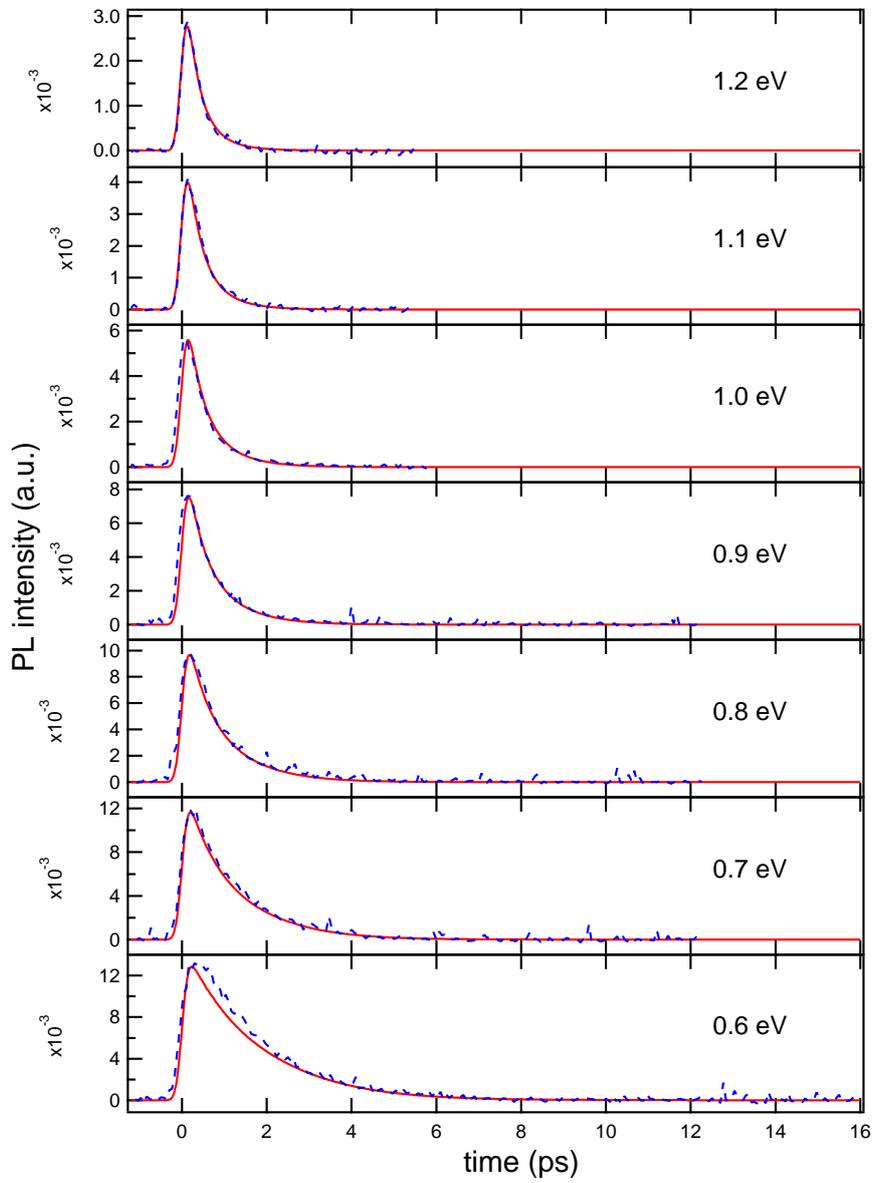


図 4.18: モデル 2 による Bi の発光波形シミュレーション結果 (0.6 eV ~ 1.2 eV)(破線は実験結果)

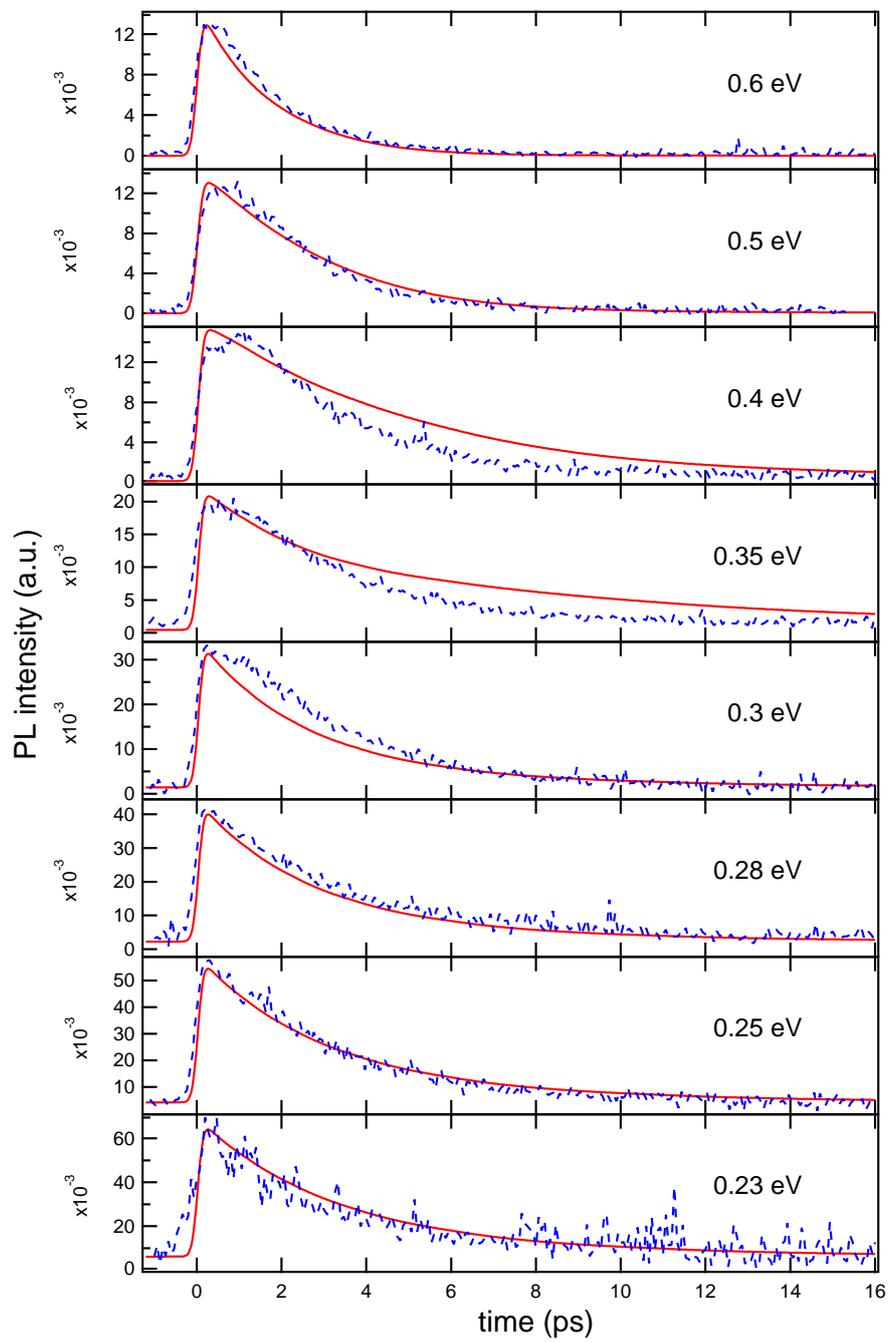


図 4.19: モデル 2 による Bi の発光波形シミュレーション結果 (0.23 eV ~ 0.6 eV)(破線は実験結果)

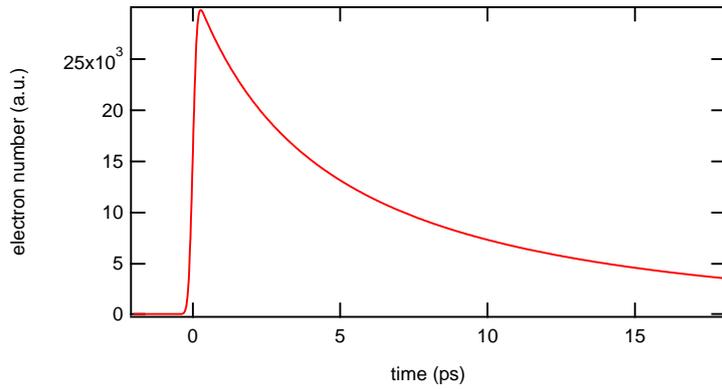


図 4.22: Bi の T 点における電子数 (モデル 2)

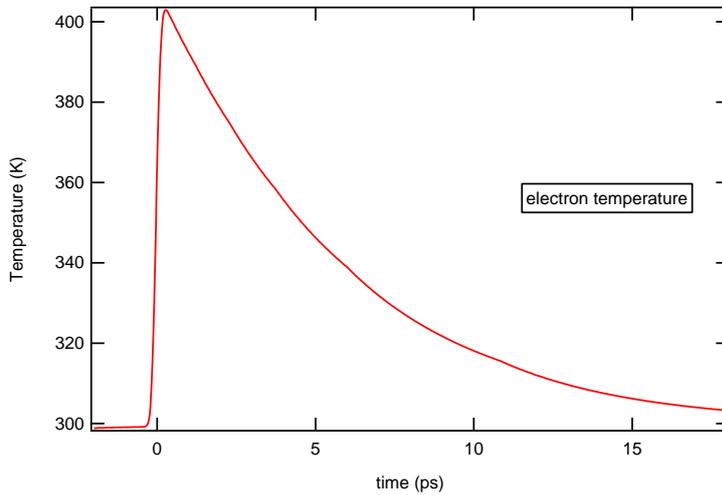


図 4.23: Bi の L 点における電子温度 (モデル 2)

発光波形 (図 4.18、図 4.19) において、モデル 1 と同様に 0.4 ~ 0.7 eV 近傍において裾を引くように長くなる緩和寿命を再現しており、0.4 eV 付近で発光強度のピークが太くなる傾向も再現できた。ただし、モデル 1 と同様 0.4 eV で発光のピークが遅れるという傾向は再現できていない。これは早い時間において非熱化分布の成分が残っているために実験では高エネルギーのキャリアが多くなっていると考えられることと理解できる。

スペクトル形状 (図 4.20) において、実験結果では早い時間 (0 ~ 0.2 ps) で観測された 0.7 ~ 0.8 eV 付近のピークが 0.5 ~ 0.6 eV 付近に見られた。モデル 1 と同様にピーク位置に定量的なズレはあるものの、スペクトル形状の定性的な傾向は再現できている。このズレも非熱化分布の影響として理解することができる。

シミュレーションで求めた電子数、図 4.22 に関して考察する。Bi において、基底状態で存在するホールの数 N_{ini} は、 $2.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度 [13] である。励起密度 $1.4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ と励起波長 800 nm での侵入長 30 nm (図 4.4)

から、励起光によって生成されるキャリア数を考えると、 $1.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ であり、 N_{ini} に比べて 3 桁大きい。今回 T 点で生成された電子数 (図 4.22) は、基底状態で存在するホールの数 ($N_{ini} = 10000$ をパラメータとして与えた。) の 3 倍程度であり、このことから生成されたキャリア (基底状態で存在するホールの 1000 倍程度と考える。) のうち、T 点に生成されるものは 0.3 % 程度であると解釈することができる。

4.4 励起強度依存性

0.3 eV, 0.4 eV, 0.6 eV, 1.0 eV, 1.2 eV において 200 mW (1.4 mJ/cm² に対応), 150 mW, 100 mW, 50 mW の励起密度で時間分解超高速発光を測定し、励起強度によって発光強度や時間波形がどのように変わるかを測定した。その結果が図 4.24 で、それらを規格化した結果が図 4.25 である。規格化した波形を見ると、時間波形はほとんど変化しないことがわかる。(0.6 eV の 50 mW 励起など、わずかにズレが見られる部分があるが、これは 50 mW 励起での観測の S/N が悪いこと、また 100 ~ 200 mW の波形が変化していないことから明らかな差はないと考えた。)

モデル 1 において励起強度が上がることで電子系に多くのエネルギーが与えられるとその後そのエネルギーは光学フォノン系に緩和し光学フォノン系の温度を上げる。そのため、励起強度を上げることで光学フォノン温度が十分に上がっていれば、発光波形の遅い時間に裾が乗るはずである (ホットフォノン効果)。

それに対してモデル 2 においては、励起密度を上げた際にそれに比例してホールが受け取るエネルギーは大きくなるが、同時に励起されるホールの数も増えるためにホール温度は上がりにくい。そのため、励起密度に依存して波形が変化しにくい。今回、励起密度が上がった際に発光波形の変化があまり見られなかった。これは、時間波形の裾の原因が光学フォノンの温度上昇によるものではなくホールの温度上昇によるものであることを支持する結果である。

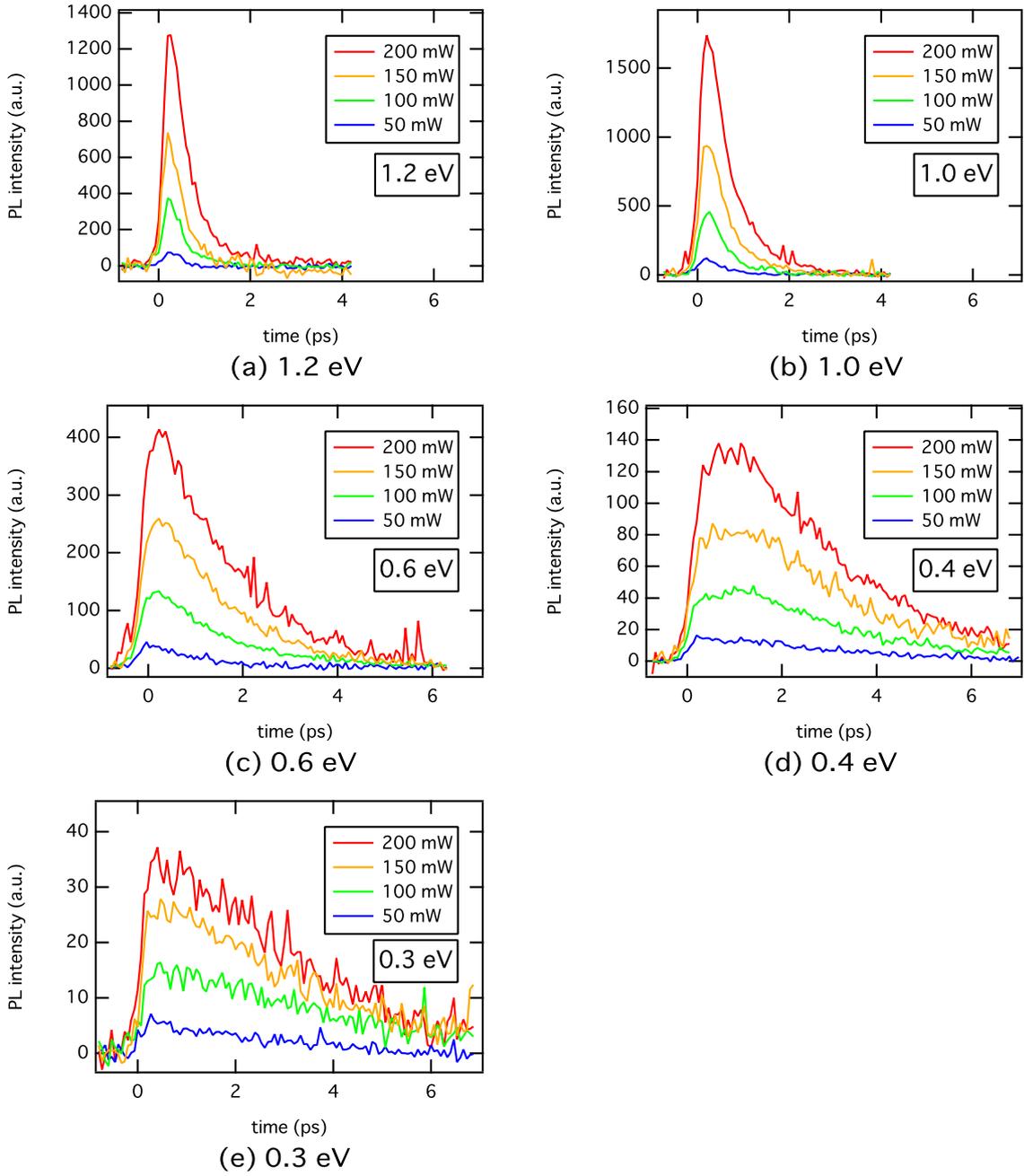


図 4.24: 各励起強度での発光時間波形 (Bi)

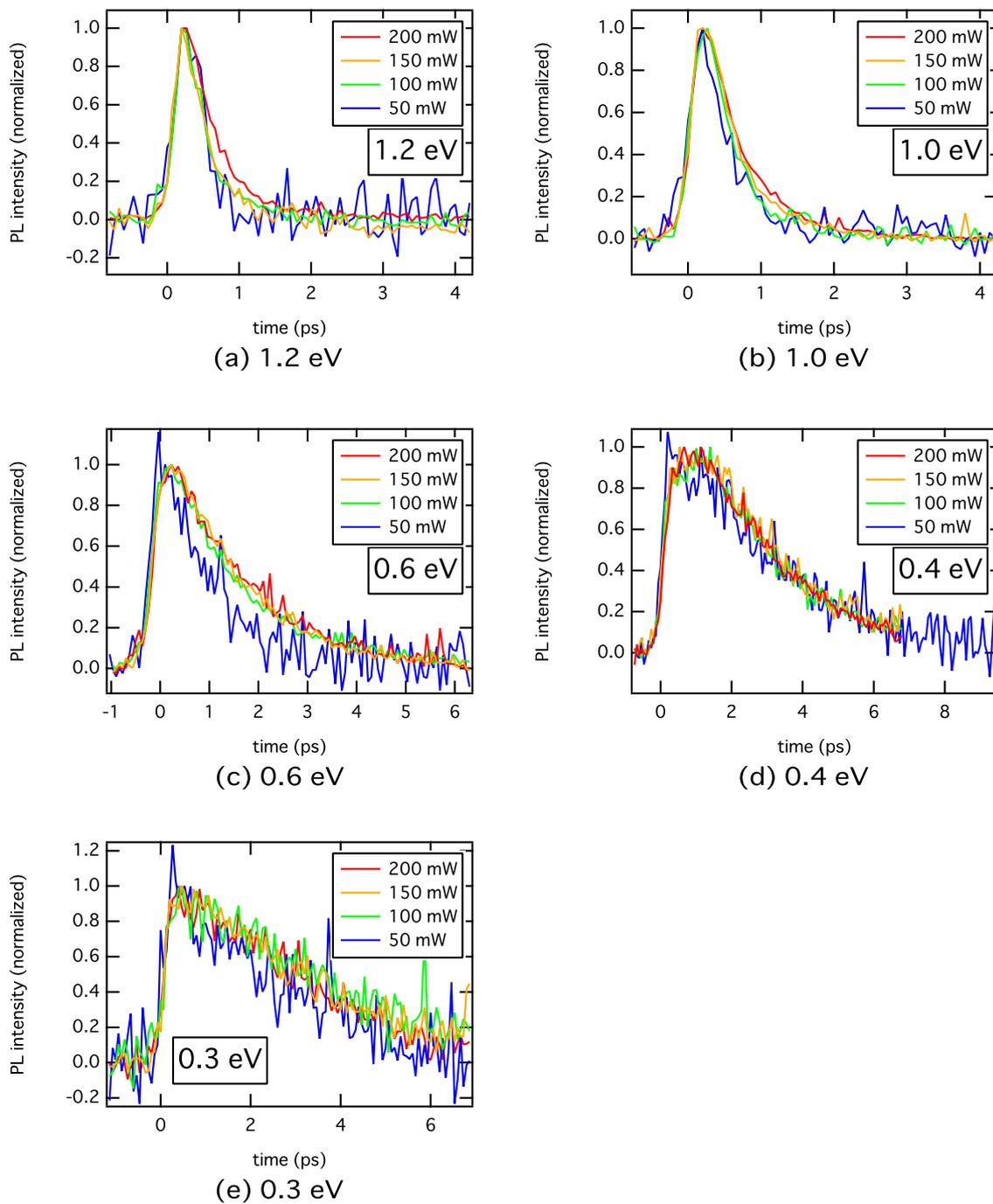


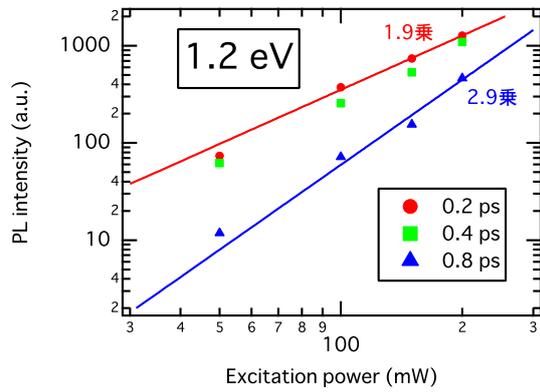
図 4.25: 各励起強度での発光時間波形 (Bi, 規格化)

各エネルギーにおいて、励起強度を横軸、発光強度を縦軸として両対数グラフで示したのが図 4.26 である。そ

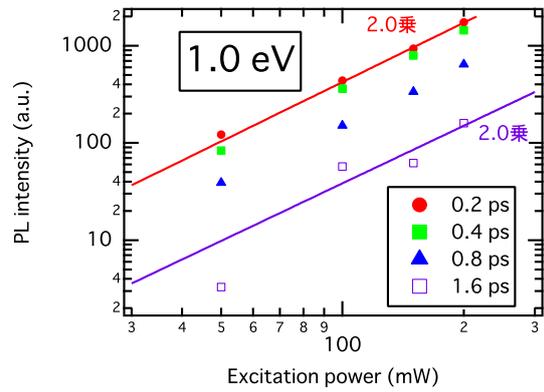
それぞれのエネルギーにおいて、励起後早い時間 (0.2 ps) と遅い時間 (0.8 ~ 3.2 ps) において、 $L = aP^n$ (L は発光強度、 a は定数、 P は励起強度) としてフィッティングを行い、べき数 n を図の中に示した。

早い時間 (0.2 ps) において、高エネルギー (0.6 ~ 1.2 eV) では 2 乗程度のべき数、低エネルギー (0.3 ~ 0.4 eV) では 1 乗程度のべき数となっている。この傾向は Sb における傾向と同様に、高エネルギーではキャリアが非熱化分布している際の電子ホール再結合を考えることで理解でき、低エネルギーでは電子の非熱化分布よりも熱化分布が支配的になっているとしてドープ半導体における電子ホール再結合を考えることで理解できる。

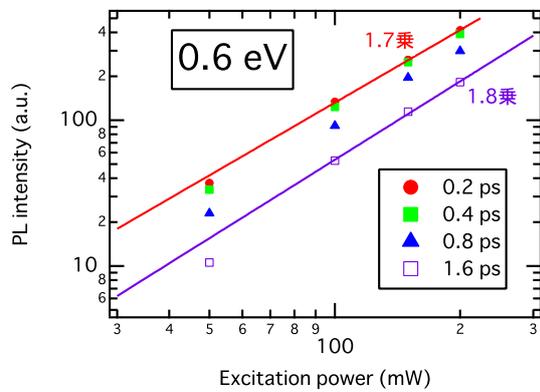
遅い時間 (3.2 ps) において、0.3 eV の発光でこのべき数は 1 程度であった。Bi の T 点でのバンドギャップは 0.3 eV 程度であるから、この発光は全て L 点 (ディラックコーンの) 由来のものである。ディラックコーン構造を持つ半金属グラファイトの 0.3 eV の発光においては、早い時間 (0.1 ps)、遅い時間 (1.0 ps) 共に 1 程度のべき数で励起強度依存性を持ち、エネルギーが上がるほどこのべき数が 2 ~ 3 程度まで上がることが我々の研究で得られている。[3] この事実は 0.3 eV における Bi での傾向と一致する。高エネルギー (0.6 ~ 1.2 eV) の発光の遅い時間 (0.8 ~ 1.6 ps) では、Sb と同様に 1 を大きく超えたべき数が見られた。



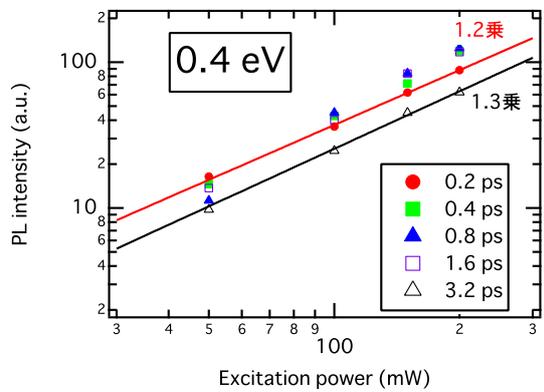
(a) 1.2 eV



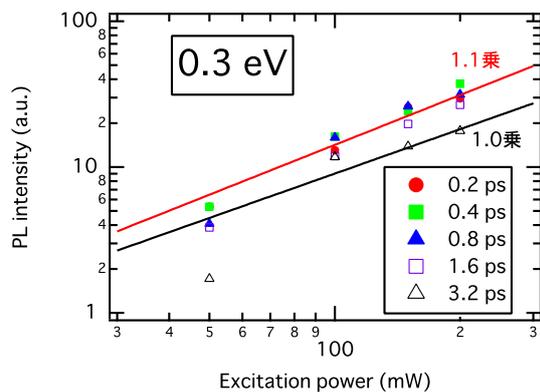
(b) 1.0 eV



(c) 0.6 eV



(d) 0.4 eV



(e) 0.3 eV

図 4.26: 発光強度の励起密度依存性 (Bi)

4.5 Bi における解析のまとめ

Bi の赤外領域における時間分解発光分光によって、発光の時間波形、スペクトル形状、励起密度依存性の測定を行った。

Bi において、Sb には見られない 3 つの大きな特徴が見られた。

1 つ目は、スペクトル形状において 2 つのピークがある点である。このことから我々は Bi において 2 つの電子系を考える必要があると考えた。

2 つ目は、時間波形において 0.4 ~ 1.2 eV で見られる低エネルギーほどピークが遅れる傾向が、0.3 eV 以下では見られなくなる点である。Bi のバンド構造において、L 点はほぼバンドギャップがなくディラックコーン的であり、T 点にはバンドギャップは 0.3 eV 程度であることが知られている。このことから 0.3 eV 以下では L 点からの発光、0.3 eV より大きなエネルギーでは T 点における半導体的な発光が支配的であると考え、L 点の電子系と T 点の電子系を上記の「2 つの電子系」とした。

3 つ目は、0.4 ~ 0.7 eV 付近の発光の時間波形において、励起後約 3 ps から裾を引くように長くなる緩和寿命が見られた点である。これを解釈するために、T 点において電子温度の緩和が 3 ps から遅くなるようなダイナミクスを考えた。このダイナミクスを再現する電子温度の緩和モデルとして、モデル 1 では電子系から光学フォノン系への緩和 (ホットフォノン効果) を考え、モデル 2 では電子系からホール系への緩和を考え、その際に緩和先の温度が上がることから冷却速度の低下を説明することができた。

モデル 1 においてもモデル 2 においても、T 点と L 点に独立の電子系を考え、それらからの発光を観測していると考え、発光の時間波形およびスペクトル形状を再現した。ただし、モデル 1 では、L 点の電子温度が光学フォノン温度よりも低くなってしまい、L 点の電子系が光学フォノン系にエネルギーを吐けないという問題を抱えてしまった。また、モデル 1 では、励起強度に応じて光学フォノン形の温度が上昇するため、裾の部分の波形が励起強度に依存すると考えられたが、実験結果では発光波形が励起密度に依存することはなかった。モデル 2 では励起によって電子と共にホールも生成される効果を考慮しており、励起強度を上げてもホールの温度は上がりにくいと考えられるため、裾の部分の波形は励起強度の変化によってあまり変わらないと考えられる。この点からも、モデル 2 がより適切なモデルであると考えた。

5 結論と今後の展望

5.1 結論

アップコンバージョン法によって、Sb と Bi の時間分解発光測定を行った。Sb および Bi において発光を測定した研究は本研究が初めてである。

Sb においては 0.25 ~ 1.2 eV、Bi においては 0.25 ~ 1.2 eV の発光の測定に成功した。

得られた発光スペクトルについて述べる。Sb の発光スペクトルでは低エネルギーから高エネルギーに向かって単調減少するようなスペクトルが観測された。時間とともにスペクトルの重心が低エネルギー側にシフトしていくふるまいが見られ、これは半導体的なふるまいである。Bi の発光スペクトルでは 0.3 eV 以下にピークを持つ成分に加え、0.7 ~ 0.8 eV 付近にピークを持つ成分が見られた。このことから Bi が 2 つの電子系を持つことを考察した。

次に、得られた時間波形について述べる。Sb においても Bi においても、低エネルギーの発光ほど寿命の長い発光が観測された。また、Sb においては低エネルギーの発光ほど (バンドギャップに近いエネルギーの発光ほど) 発光波形の立ち上がりの遅れが見られた。この傾向も半導体における傾向と一致する。Bi においては、0.4 eV 以上のエネルギーでは同様の傾向が得られたが、0.3 eV 以下のエネルギーでは立ち上がりの遅れが観測されなかった。また、Bi の 0.4 ~ 0.7 eV 近傍の発光において、おおよそ 3 ps 以降に発光波形の裾が伸びるふるまいが観測された。

我々はキャリアの緩和ダイナミクスをモデル化し、スペクトルおよび時間波形の定性的な再現に成功した。Sb では、電子-ホール再結合により電子数を減らしながら光学フォノンの放出により電子温度が室温 (300 K) に向かって冷却するモデルを立てた。Bi では、スペクトルに見られた 2 つの電子系として L 点と T 点の電子系を独立に考え、L 点においては Sb と同様の冷却モデルを立てた。T 点において 3 ps 以降に電子系の冷却速度が低下するようなダイナミクスを再現するために、電子系からホール系へエネルギーを緩和し、ホール系から熱浴へエネルギーを緩和するモデルを立てた。これらのモデルによって、Sb と Bi において、スペクトルおよび時間波形を定性的に説明できることがわかった。

5.2 今後の展望

この研究の今後の展望について述べる。

今回 Sb と Bi において 200 ~ 400 fs で完了するような熱化過程が見られたが、装置の分解能が 190 fs 程度であったため、詳細にその過程を見ることはできなかった。時間分解能を上げて測定することで冷却過程のみならず熱化過程に関しても解析したい。この分解能はスポット径の形状を工夫することで改善できると考えられる。

発光測定は電子とホールの情報を同時に得ることになるため、それらの情報を分離することはできない。そのため同条件で時間分解光電子分光を行い今回の時間分解発光分光の結果と統合することで、電子とホールの情報を分離して考察したい。

本研究では、半金属である Sb と Bi において、バンド構造の中に存在する輻射再結合可能なバレー (単数または複数) を考えてその点でのダイナミクスを考えることで半金属におけるキャリアダイナミクスを理解できた。同様の方法で他の半金属 (例えば As) における発光を説明できるか検証したい。

半導体においてはこれまでに様々な物質で発光測定が行われてきた。今回我々は半導体よりもキャリア数の多い半金属において発光を観測したが、さらにキャリア数の多い金属においても発光を観測することができるか、ま

た半金属と同様に輻射再結合可能なバレーを考えることでそのキャリアダイナミクスを理解できるかについても実験・検証したい。

参考文献

- [1] J. Faure, et al., Phys. Rev. B 88, 075120 (2013)
- [2] A. A. Melnikov, O. V. Misochko, and S. V. Chekalin, J. Appl. Phys. 114, 033502 (2013)
- [3] 川崎智裕 修士論文 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 (2012)
- [4] 榊茂之 修士論文 東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻 (2011)
- [5] 日本金属学会会報 vol.29 (1990)
- [6] Windmiller, L. R., Priestley, M. G.: Solid State Commun. 3 (1965) 199.
- [7] M. J. Apps, J. Phys. F :Metal Phys., Vol. 4, 47-67 (1974)
- [8] Xu, J.H., Wang, E.G., Ting, C. S., Su, W.P.: Phys. Rev. B 48 (1993) 17271.
- [9] Ferreira, L. G.. J. Phys. Chem. Solids 28, 2891 (1967); Ferreira, L. G., J. Phys. Chem. Solids 29, 357 (1968)
- [10] Mase, S., J. Phys. Soc. Japan 13, 434 (1958); Mase, S., J. Phys. Soc. Japan 14, 584 (1959)
- [11] I. Timrov, et al., Phys. Rev. B 85, 155139(2012)
- [12] Gonze, X., Michenaud, J.-P., Vigneron, J.-P.: Phys. Scr. 37 (1988) 785.
- [13] de Kuijper, A.H., Bisschop, J.: Thin Solid Films 110 (1983) 99.
- [14] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三 朝倉書店 新版物理定数表 (1978)
- [15] P. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1996), Chap. 7, p. 339.
- [16] Sciaini, G. et al. Nature 458, 56-59 (2009)
- [17] É. D. Murray, et al., Phys. Rev. B 75, 184301(2007)
- [18] A. A. Melnikov, O. V. Misochko, and S. V. Chekalin, Phys. Rev. Lett. A 375, 19 2017-2022 (2010)

謝辞

本研究は東京大学物性研究所、末元研究室において行われたものです。

本研究を行うにあたり、指導教官である末元徹教授には、研究テーマの設定、実験方法の考案、実験結果の考察、修士論文や学会発表の構成に至るまで御指導していただきました。ほぼ毎日昼食をご一緒させていただき、その際にも貴重なアドバイス・お話を伺うことができました。心より感謝致します。

渡邊浩特任助教には、実験結果の解析、モデルの構築、プログラミング手法、物理の基礎、などあらゆる面で御指導いただきましたことを厚く御礼申し上げます。

西谷純一特任研究員には、ストイックな研究姿勢を見せていただき、励みになりました。同じ研究室先輩である浅原彰文氏にはお忙しい中でも私の未熟な質問に丁寧に応えていただき、ときには卓球場で一緒に汗を流していただき、研究にメリハリをつけることができました。同じく先輩の山口啓太氏には物理の初歩的な質問やパソコンに関する話など、様々なお話をしていただきました。同じく先輩の栗原貴之氏には、ゼミにおいて私の実験に関して多くの意見を頂いたり、私がM1の際の授業の課題に関する質問に答えていただくなど、豊富な知識を惜しみなく分けていただきました。同じく先輩の川崎智裕氏には、発光測定ノウハウ、実験解析の手法、実験装置の改良点など、非常に多くの助言を頂きました。同じく先輩の橋本未知也氏には、同専攻の先輩として授業履修の相談などをさせていただきました。同期である中村圭太氏にはともに研究に励む仲間として多くの刺激を受け、共に履修した授業についての相談にも乗っていただきました。後輩である前澤俊哉氏には、実験結果のシミュレーションに関するディスカッションを何度もさせていただき、物性の理解を深めることができました。秘書である五十嵐さんにも研究室の事務を支えていただきました。改めて御礼申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくれた家族・友人に心より感謝申し上げます。