

# 博士論文

## ルブレン単結晶におけるテラヘルツ コヒーレントフォノンモードの 選択的励起手法の開発

矢野 敬祐

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

主指導教員 柳 久雄 教授

2020年3月17日



# Doctoral Thesis

## Selective excitation of terahertz coherent phonon modes in single crystalline rubrene

Keisuke Yano

Nara Institute of Science and Technology  
Graduate School of Materials Science

Adviser : Prof. Hisao Yanagi

March 17 2020



# 目次

図目次	vi
表目次	vii
緒言	1
参考文献	4
第1章 序論	7
1.1 超短パルスの発振	7
1.1.1 超短パルスの不確定性	7
1.1.2 モードロックの原理	8
1.1.3 モードロックの手法	9
1.2 第二高調波発生 (SHG) を利用したフェムト秒レーザーの時間幅測定	11
1.2.1 第二高調波発生	11
1.2.2 自己相関測定	12
1.3 コヒーレントフォノンの発生原理	13
1.3.1 Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)	13
1.3.2 Displacive Excitation of Coherent Phonons (DECP)	16
1.3.3 Ultrafast Screening of Space-Charge Field (USSF)	18
1.4 コヒーレントフォノンの検出方法	20
1.5 コヒーレントフォノンにおける選択的励起の有用性	23
1.6 コヒーレント制御	26
1.6.1 化学反応の制御	26
1.6.2 ダブルパルスを用いた波束干渉制御	27
1.7 ルブレンについて	30

---

参考文献	32
第2章 ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンの観測	37
2.1 緒言	37
2.2 サンプル作製及び評価	38
2.2.1 ルブレン単結晶の作製	38
2.2.2 作製したルブレン単結晶の評価	40
2.3 コヒーレントフォノン測定における光学系の立ち上げ及び評価	42
2.3.1 反射型ポンプ・プローブ光学系	42
2.3.2 得られるデータの解析方法	44
2.3.3 光学系評価：Biにおけるコヒーレントフォノンの観測	45
2.4 結果及び考察	47
2.4.1 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの観測	47
2.4.2 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの温度依存特性	49
2.5 結言	55
参考文献	56
第3章 遅延ダブルパルス励起法によるコヒーレントフォノンの制御	59
3.1 緒言	59
3.2 光学干渉測定	60
3.2.1 干渉計の精度調整	60
3.2.2 周波数分解自己相関測定 (FRAC)	61
3.2.3 FRAC 測定の結果	64
3.3 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの選択的励起	65
3.3.1 ダブルパルス励起用の反射型ポンプ・プローブ光学系	65
3.3.2 ダブルパルス励起結果	66
3.3.3 ダブルパルス励起されたコヒーレントフォノン振幅のシミュレーション	69
3.4 結言	73
参考文献	74
結言	77
まとめ	77
展望	78

---

参考文献 . . . . . 84

# 目次

1.1	フェムト秒レーザーにおける共振器の構成 . . . . .	9
1.2	光カー効果による自己収束 . . . . .	10
1.3	自己相関測定用の光学系例 BS: ビームスプリッター、L: レンズ、PM: 光電子増倍管 . . . . .	12
1.4	コヒーレントフォノン測定に用いたレーザーパルスの自己相関測定結果 . . . . .	13
1.5	(a) ストークス散乱とアンチストークス散乱の過程 (b) 超短パルスのスペクトル図 . . . . .	14
1.6	DECP 過程で生じるコヒーレントフォノンの生成イメージ . . . . .	17
1.7	n 型極性半導体における表面のスクリーニングプロセス (a) ポンプパルス照射前 (b) ポンプパルス照射後 $E_C$ :伝導帯、 $E_V$ 価電子帯、 $E_F$ : フェルミレベル . . . . .	19
1.8	極性半導体におけるコヒーレントフォノン生成のイメージ . . . . .	20
1.9	$\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ における (a) テラヘルツポンプ白色プローブ実験のイメージと (b) 過渡吸収スペクトル [15] ©2017, Springer Nature . . . . .	24
1.10	活性層の吸収と PPP 応答スペクトル [16] ©2015, Springer Nature . . . . .	25
1.11	ペンタセンにおける分子振動の帰属 (a) $1288\text{ cm}^{-1}$ (b) $1632\text{ cm}^{-1}$ [16] ©2015, Springer Nature . . . . .	25
1.12	Tannor-Rice スキーム . . . . .	26
1.13	コリニアなダブルパルスを用いた波束干渉制御のスキーム . . . . .	27
1.14	(a) ヨウ素の孤立分子における波束干渉制御スキーム . . . . .	29
1.15	(a) 波束の強め合い (b) 弱め合い 香月 浩之 准教授からの提供 . . . . .	29

## 図目次

---

1.16	ルブレンの分子構造 . . . . .	30
1.17	低波数領域におけるラマンスペクトル (a) ルブレン [32] ©2009, APS physics (b)Bi . . . . .	31
2.1	(a) 結晶成長に使用したチューブ炉の写真 (b)PVT のセットアップ図 . . . . .	38
2.2	ルブレン単結晶の (a) 結晶構造と (b)ab 面における分子パッキング (c)PVT 法で作製した板状ルブレン単結晶の光学顕微鏡写真	39
2.3	X 線構造解析による面指数付結果 . . . . .	40
2.4	クロスニコル . . . . .	41
2.5	クロスニコル法を用いて (a) 対角位 (b) 消光位で観察したときの偏光顕微鏡写真 . . . . .	41
2.6	クライオスタット中に保持したルブレン単結晶の写真 . . . . .	42
2.7	実験に使用した反射型ポンプ・プローブ光学系図 BS1, 2: ビームスプリッター、L1 - 4: レンズ、PD1, 2: フォトディテクター、VND1, 2: バリアブル ND フィルター、 $\lambda/2$ : 1/2 波長板	43
2.8	Bi のコヒーレントフォノン計測によって得られる (a) 生データとバックグラウンド (b) 生データからバックグラウンドを差し引いたデータ . . . . .	45
2.9	Bi のフォノンモード (a) $A_{1g}$ モード (b) $E_g$ モード . . . . .	46
2.10	(a)Bi のコヒーレントフォノンシグナルと (b) そのフーリエ変換スペクトル . . . . .	46
2.11	(a) ルブレンにおけるコヒーレントフォノンシグナルと緩やかに変化するバックグラウンドを差し引いた後の振動領域の拡大図と (b) 振動領域のフーリエ変換スペクトル . . . . .	48
2.12	26 - 200 K におけるコヒーレントフォノンシグナルのフーリエ変換スペクトル . . . . .	50
2.13	ピーク周波数の温度依存性 . . . . .	51
2.14	3.2 THz 付近のモードにおける FWHM の温度依存性 . . . . .	52
2.15	アレニウス型で 3.2 THz をパラメーターとして使用した時のフィッティング結果 . . . . .	53
2.16	26 K と 70 K で測定したときのコヒーレントフォノンシグナル	54

## 図目次

---

3.1	ダブルパルスのアライメント調整光学系図 BS:ビームスプリッター、M1, 2: アライメント調整に使用するミラー CCD カメラをポジション 1 と 2 の位置に交互に入れ替えてスポットを確認する。 . . . . .	61
3.2	ダブルパルスのアライメント調整光学系図 BS:ビームスプリッター、PM:光電子増倍管 . . . . .	62
3.3	FRAC 測定による光学干渉図 . . . . .	64
3.4	実験に使用したダブルパルス励起用の光学系図 BS1-4: ビームスプリッター、L1-4: レンズ、PD1, 2: フォトディテクター、VND1, 2: バリアブル ND フィルター、 $\lambda/2$ : 1/2 波長板、 . . . . .	65
3.5	(a) ダブルパルス励起したときのコヒーレントフォノンシグナル (b) (a) のフーリエ変換スペクトル . . . . .	66
3.6	(a) ダブルパルス励起したときのルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンシグナル (b) (a) のフーリエ変換スペクトル . . . . .	68
3.7	調和振動子モデルでシミュレーションした $\nu_1$ モードにおける振幅の振る舞い (a) $\Delta\tau_{delay} = 2.0 T_1$ (b) $\Delta\tau_{delay} = 1.5 T_1$ . . . . .	70
3.8	調和振動子モデルでシミュレーションした $\nu_1$ モードにおける振幅の振る舞い (a) $\Delta\tau_{delay} = 2.0 T_1$ (b) $\Delta\tau_{delay} = 1.5 T_1$ . . . . .	71
3.9	調和振動子モデルでシミュレーションした $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$ モードにおける振幅の振る舞い . . . . .	72
1	(a) 楕形電極上に設置したルブレン単結晶 (b) フォトレジスターの構造 . . . . .	79
2	電流計測用の実験系図 VDN:バリアブルフィルター、BS1,2:ビームスプリッター、 $\lambda/2$ :半波長板、L:レンズ . . . . .	80
3	デバイスの動作確認図 . . . . .	81
4	(a) 電流計測によるコヒーレントフォノンシグナル (b) 電流計測結果のフーリエ変換スペクトル . . . . .	82
5	電流計測により得られる結果の予測 . . . . .	83

# 表目次

3.1	フーリエ変換スペクトルにおけるダブルパルスの遅延時間に対するフォノンの振幅倍率（シングルパルス励起時の振幅を 1 に規格化している。）	67
-----	---	----

# 緒言

## 研究背景

量子力学で取り扱われるミクロな世界では、粒子であっても波の性質を合わせ持つ。このような性質は粒子と波の二重性と呼ばれ、電子であっても干渉が生じる。この干渉を示す例としてダブルスリット実験がある。ダブルスリット実験と言えば、ヤングの実験が思い浮かぶと思われる。これは光の波動性を証明した実験であり、光源からの光を平行な二つのスリットを通しスクリーンへ照射させると明暗の干渉縞が生じる現象である。ではこれを電子で行うとどうなるであろうか。電子は電子銃から発射され、2つのスリットのある板を通りスクリーンに照射されるとする。電子が粒子としての性質しか持たないのであれば、電子がスクリーンに到達する二つの場所に到達電子数のピークが現れるはずである。しかし、実際には光と同様に干渉縞が現れる。これは二つのスリットを通過した電子の波が重なり合うことで生じたものであり、電子が波動性も持つことを証明している。このような量子的な波は波動関数として表され、光のコヒーレンスを用いて強め合いや弱め合いを起こすことができ、新たな量子状態を作り出すことができる。波動関数の干渉を利用して物質の量子状態を制御する手法はコヒーレント制御と呼ばれる。コヒーレント制御により任意の量子状態を自由自在に操ることができるのであれば、量子情報通信の実用化への足掛かりとなる。コヒーレント制御は初め、光化学反応を制御する手法として考案された [1-3]。これは物質における量子状態の時間発展を制御することで望みの反応物を得ようとする方法である。これとほぼ同時期に有限のパルス幅を持つ光源が発展したことにより、複数の量子状態を同時に励起できるようになったため、コヒーレント制御は物性分野でも有用な技術となった。そして近年に至るまで原子や分子 [2-4]、半導体量子ドット [5,6] 等、あらゆる系を対象に量子状態を制御するためのツールとして用いられるようになった。我々の研

---

究グループでも量子コヒーレント制御を利用した研究に取り組んでおり、ヨウ素の孤立分子 [7] や凝縮系である固体パラ水素 [8-10]、バルク固体である Bi のコヒーレントフォノンに対してコヒーレント制御を行ってきた [11]。初めは相互作用の少ない比較的簡単な系を対象にしてきたが、近年では有機半導体マイクロキャビティにおける励起子ポラリトンのコヒーレンス形成過程と緩和過程を調査し、より複雑な系においてもコヒーレント制御を目指している [12]。

本論文ではルブレンにおけるコヒーレントフォノンについて述べる。コヒーレントフォノンとは結晶中の位相の揃った原子や分子の集団的な振動であり、フォノンの振動周期よりも十分に短いパルス幅を持つ光を照射することで励起できる。一般的なフォノン測定ではラマン散乱や赤外吸収といった手法が用いられるが、これらで検出されるのは位相の揃っていないインコヒーレントなフォノンであり周波数領域で観測される。一方でコヒーレントフォノンはフェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ法が一般的に採用され、格子点からの原子や分子のずれを反射率や透過率の変化として実時間で観測される。コヒーレントフォノン研究に用いられた物質の多くは無機物質であり、Bi や GaAs、InP 等を通して発生メカニズムや緩和の仕方について研究が行われてきた [11, 13-20]。有機物質に関するコヒーレントフォノンの研究は  $\alpha$ -ペリレンや電荷移動錯体であるテトラチオフルバレン (TTF) 系の材料を対象に複数の励起パルスによるモードの選択的な励起や光誘起相転移の制御が行われている [21-23]。コヒーレントフォノンの制御自体は 1990 年代から行われており特別新しいわけではない。しかし、コヒーレントフォノンの発生メカニズムにはキャリアの励起と密接に関連したものもあり、エネルギーの緩和過程や電子フォノン相互作用等の超高速ダイナミクスを研究する上で非常に有用なツールになり得る。その一例として、先行研究ではペンタセンにおいて、特定のフォノンモードの励起がキャリア移動に対してより大きな影響を与えることが報告されている [24]。ある特定のフォノンモードが優先的に電子とカップリングするならば、そのフォノンを制御することで電子物性の制御もできると考えられる。

## 本研究の目的

本研究の最終的な目標は有機分子性結晶であるルブレンにおけるコヒーレントフォノンが電子-フォノン相互作用を通してキャリア移動等の電子物性に対してどのような影響を与えるのかを調べることである。しかし、先行研究から

---

任意ではなく特定のモードがキャリアとよりカップリングしやすいことが予測される。キャリアとのカップリング強度が大きなフォノンモードを明らかにすることは、高効率な有機デバイスを検討、設計する上で非常に重要な知見になり得る。この目標を達成するにはルブレソルにおける特定のコヒーレントフォノンモードを極限の時間領域において制御する必要がある。そこで本研究では、最終的な目標を達成するために遅延ダブルパルス励起法を用いてコヒーレントフォノン選択的励起手法を開発し、モード間振幅分布の制御を目指す。

## 本論文の構成

本論文は3つの章と緒言、結言で構成されている。以下に本論文の構成と内容について示す。

第1章では測定に用いるフェムト秒レーザーの特徴と時間幅の測定について説明する。また、コヒーレントフォノンの発生メカニズムや測定原理、コヒーレント制御についても述べる。

第2章ではコヒーレントフォノン計測のためのサンプル作製方法と光学系の構築及びそれらの評価について記述する。また、それらを用いて行ったルブレソル単結晶におけるコヒーレントフォノンの観測結果とその温度依存性について述べる。

第3章ではコヒーレントフォノンの選択的励起を行うために必要なダブルパルスの生成方法と、第二高調波を用いた光学干渉について説明する。そして、コヒーレントフォノンの選択的励起を行った結果について議論する。

最後に本論文のまとめを述べる。また、展望において本研究の発展としてコヒーレントフォノンの電流計測について紹介する。コヒーレントフォノンによる電流変化は観測できなかったが、電流計測のためのセットアップや改善点について述べる。

## 参考文献

- [1] David J. Tannor, Ronnie Kosloff, and Stuart A. Rice. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 85, No. 10, pp. 5805–5820, November 1986.
- [2] Paul Brumer and Moshe Shapiro. Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chemical Physics Letters*, Vol. 126, No. 6, pp. 541–546, May 1986.
- [3] T. C. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum. Controlling the shape of a quantum wavefunction. *Nature*, Vol. 397, No. 6716, pp. 233–235, January 1999.
- [4] Norbert F. Scherer, Roger J. Carlson, Alexander Matro, Mei Du, Anthony J. Ruggiero, Victor Romero - Rochin, Jeffrey A. Cina, Graham R. Fleming, Stuart A. Rice. Fluorescence - detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase - locked pulses. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 95, No. 3, pp. 1487–1511, August 1991.
- [5] N H Bonadeo, J Erland, D Gammon, D Park, D S Katzer, and D G Steel. Coherent Optical Control of the Quantum State of a Single Quantum Dot. *Science*, Vol. 282, No. 5393, p. 5, 1998.
- [6] Takeshi Suzuki, Rohan Singh, Manfred Bayer, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck, and Steven T. Cundiff. Coherent Control of the Exciton-Biexciton System in an InAs Self-Assembled Quantum Dot Ensemble. *Physical Review Letters*, Vol. 117, No. 15, p. 157402, October 2016.
- [7] Hiroyuki Katsuki, Hisashi Chiba, Bertrand Girard, Christoph Meier, and Kenji Ohmori. Visualizing Picometric Quantum Ripples of Ultrafast Wave-Packet Interference. *Science*, Vol. 311, No. 5767, pp. 1589–1592, March 2006.
- [8] Hiroyuki Katsuki, Yosuke Kayanuma, and Kenji Ohmori. Optically engineered quantum interference of delocalized wave functions in a bulk solid: The example of solid *para* -hydrogen. *Physical Review B*, Vol. 88, No. 1,

- 
- p. 014507, July 2013.
- [9] Hiroyuki Katsuki, Kenzo Ohmori, Toru Horie, Hisao Yanagi, and Kenji Ohmori. Manipulation and visualization of two-dimensional phase distribution of vibrational wave functions in solid parahydrogen crystal. *Physical Review B*, Vol. 92, No. 9, p. 094511, September 2015.
- [10] Hiroyuki Katsuki and Kenji Ohmori. Simultaneous manipulation and observation of multiple ro-vibrational eigenstates in solid para-hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 145, No. 12, p. 124316, September 2016.
- [11] H. Katsuki, J.C. Delagnes, K. Hosaka, K. Ishioka, H. Chiba, E.S. Zijlstra, M.E. Garcia, H. Takahashi, K. Watanabe, M. Kitajima, Y. Matsumoto, K.G. Nakamura, and K. Ohmori. All-optical control and visualization of ultrafast two-dimensional atomic motions in a single crystal of bismuth. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 2801, December 2013.
- [12] Hideyuki Mizuno, Hiroshi Akagi, Masaaki Tsubouchi, Ryuji Itakura, Hiroyuki Katsuki, and Hisao Yanagi. Incident angle and photon energy dependence of polariton lasing in an organic microcavity. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 58, No. 5, p. 052003, May 2019.
- [13] B. K. Rhee and W. E. Bron. Dynamics of coherent optical phonon generation and decay in GaP. *Physical Review B*, Vol. 34, No. 10, pp. 7107–7113, November 1986.
- [14] W. E. Bron, J. Kuhl, and B. K. Rhee. Picosecond-laser-induced transient dynamics of phonons in GaP and ZnSe. *Physical Review B*, Vol. 34, No. 10, pp. 6961–6971, November 1986.
- [15] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 17, pp. 2474–2476, October 1996.
- [16] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen. Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . *Applied Physics Letters*, Vol. 59, No. 16, pp. 1923–1925, October 1991.
- [17] G. C. Cho, W. Ktt, and H. Kurz. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs. *Physical Review Letters*, Vol. 65, No. 6, pp. 764–766, August 1990.
-

- 
- [18] K. J. Yee, Y. S. Lim, T. Dekorsy, and D. S. Kim. Mechanisms for the Generation of Coherent Longitudinal-Optical Phonons in GaAs / AlGaAs Multiple Quantum Wells. *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 8, pp. 1630–1633, February 2001.
- [19] Kunie Ishioka, Masahiro Kitajima, and Oleg V Misochko. Coherent A<sub>1g</sub> and E<sub>g</sub> phonons of antimony. *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 12, p. 6, April 2008.
- [20] He Wang, Leonas Valkunas, Thu Cao, Luisa Whittaker-Brooks, and Graham R. Fleming. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 16, pp. 3284–3289, August 2016.
- [21] A. M. Weiner, Gary P. Wiederrecht, Keith A. Nelson, and D. E. Leaird. Femtosecond multiple-pulse impulsive stimulated Raman scattering spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 8, No. 6, p. 1264, June 1991.
- [22] S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, and H. Okamoto. Coherent Control of Charge and Lattice Dynamics in a Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition of a Charge-Transfer Compound. *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 5, p. 057403, February 2006.
- [23] Yoshitaka Matsubara, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Ken Onda. Coherent dynamics of photoinduced phase formation in a strongly correlated organic crystal. *Physical Review B*, Vol. 89, No. 16, p. 161102, April 2014.
- [24] Artem A. Bakulin, Robert Lovrincic, Xi Yu, Oleg Selig, Huib J. Bakker, Yves L. A. Rezus, Pabitra K. Nayak, Alexandr Fonari, Veaceslav Coropceanu, Jean-Luc Brdas, and David Cahen. Mode-selective vibrational modulation of charge transport in organic electronic devices. *Nature Communications*, Vol. 6, No. 1, p. 7880, November 2015.
-

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 超短パルスの発振

原子や分子の振動応答等の超高速現象を計測するには、光検出器ではそれらのダイナミクスに追いつかないため超短パルスレーザーが用いられる。超短パルスは一般的にピコ秒以下の時間幅を持ったレーザーパルスを指し、現在に至るまで数フェムト秒 [1, 2] やアト秒 [3, 4] にまで圧縮された超短パルスレーザーの開発も行われてきた。本研究で観測、制御するコヒーレントフォノンも分子や原子の集団的な振動であり、その周期は数百フェムト秒であるため、ダイナミクスを調べるにはフェムト秒のパルスが必要である。ここでは超短パルスの発生について説明する。

#### 1.1.1 超短パルスの不確定性

電場の振動が無限に続いているのであればフーリエ変換の特性から光の振動数はデルタ関数のように幅なく決定できる。では超短パルスのように光がある時間に局在している状態なら周波数領域のスペクトルはどのように変化するのだろうか。ここでは時間領域における光の電場を次式に表すように平面波とそのエンベロープの積としてその振る舞いについて考える。

$$E(t) = A(t) \exp(-i\omega_0 t) \exp(i\phi_0(t)) \quad (1.1)$$

ここで  $A(t)$ 、 $\omega_0$ 、 $\phi_0(t)$  はそれぞれ電場のエンベロープ、中心周波数、位相である。エンベロープの関数にはガウス関数や  $\text{sech}^2$  関数がよく用いられ、中心周

波数  $\omega_0$  に対して緩やかに変化する量として扱われる。この電場の強度  $I(t)$  は

$$I(t) = |E(t)|^2 = |A(t)|^2 \quad (1.2)$$

と表される。時間領域におけるスペクトルと周波数領域におけるスペクトルはフーリエ変換の関係で結ばれている。時間領域におけるパルスの半値全幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) (時間幅)  $\Delta t$  と周波数領域におけるパルスの FWHM (スペクトル幅)  $\Delta\omega$  には時間とエネルギーの不確定性原理  $\Delta E\Delta t \geq \hbar/2$  により

$$\Delta t\Delta\omega \geq K \quad (1.3)$$

と表される関係がある。ここで  $K$  はパルス波形、もしくはスペクトル形状に依存する 1 に近い係数である。式 (1.3) からパルスの時間幅が短ければ短いほどスペクトル幅が広がるため、超短パルスにおいて単色光は存在しないことが分かる。逆に言うと、超短パルスを発生させるにはブロードなスペクトル幅を得ることが必要である。しかし、実際にはただスペクトル幅をブロードにするだけでは時間幅を短くすることはできず、多くの場合は相対位相が周波数に対して比例している必要がある。また、式 (1.3) において  $K$  が最小になるパルスをフーリエ限界パルスと呼ぶ。

### 1.1.2 モードロックの原理

ここではフェムト秒パルスの発生方法について述べる。フェムト秒パルスの発生にはモードロックと呼ばれる方法が最も一般的に採用されている。モードロックの原理を説明するために、まずフェムト秒レーザーの共振器構成を図 1.1 に示す。共振器は利得媒質、モードロッカー、分散補償媒質で構成されている。利得媒質はレーザー光の縦モードを数多く発振させるものであり、モードロッカーは発振したモードを同期 (モードロック) させるために必要である。Ti:チタンサファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 結晶は利得媒質でありながらカーレンズ効果によってモードロックを起こす媒質であるため、フェムト秒レーザーには非常によく用いられている。分散補償媒質は共振器内での群速度分散を補正するために必要であり、主にプリズム対が用いられる。

次にモードロックの原理について説明する。レーザー共振器中には利得媒質により光の伝搬方向に対して多数の縦モードが存在する。縦モードの数を  $N$

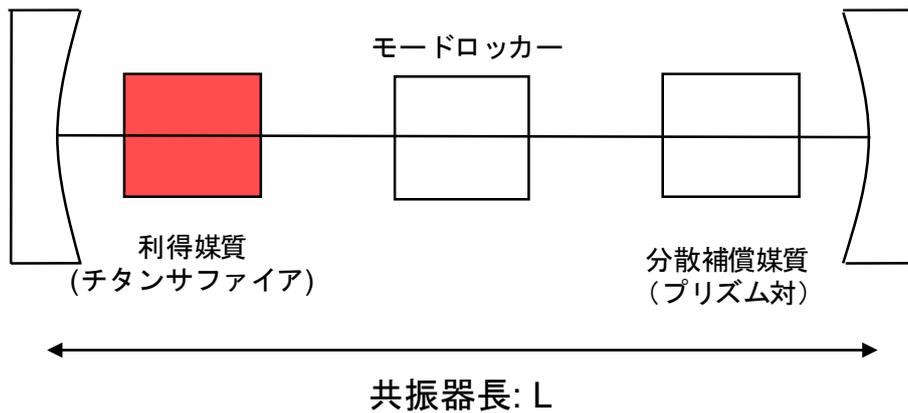


図 1.1: フェムト秒レーザーにおける共振器の構成

個、共振器長を  $L$ 、光速を  $c$  とすると、縦モードの間隔  $\Delta\omega$  は

$$\Delta\omega = 2\pi \frac{c}{2L} = \frac{\pi c}{L} \quad (1.4)$$

と表される（屈折率は 1 としている）。 $n$  番目のモードの電場  $E_n(t)$  は先ほどのモード間隔を  $\Delta\omega$ 、位相を  $\phi_n$  として

$$E_n(t) = A \exp[i(\omega_0 + n\Delta\omega)t + \phi_n] \quad (1.5)$$

と表される。よって  $N$  個の縦モードの電場を足し合わせた合成電場  $E(t)$  は

$$E(t) = \sum_n E_n(t) = \sum_{n=0}^{N-1} A_n \exp[i(\omega_0 + n\Delta\omega)t + \phi_n] \quad (1.6)$$

となる。ここで全てのモードの振幅が等しく  $A_n = A_0$ 、位相が  $\phi_n = 0$  で一定とすると式 (1.6) は

$$E(t) = A_0 \frac{\sin(N\Delta\omega t/2)}{\sin(\Delta\omega t/2)} \cdot \exp(i\omega_0 t) \quad (1.7)$$

と書き換えることができる。また、この電場の強度は  $I = |E|^2 = N^2 A_0^2$  であることから、光の強度はモード数の 2 乗に比例する。 $N$  が大きくなると得られるパルスはより短くなる。

### 1.1.3 モードロックの手法

式 (1.7) で表されるように電場の縦モードの足し合わせを行うには、モード間の位相が同期（モードロック）されている必要がある。モードロックにはア

クティブモードロックやパッシブモードロック等いくつかの手法があるが、チタンサファイアレーザーでは主にカーレンズ効果を利用したカーレンズモードロックが採用されている。これは3次の非線形光学効果の一つである光カー効果（光の強度に依存して媒質の屈折率が変化する現象）を利用する手法である。非線形光学領域において屈折率  $n$  は線形光学領域における屈折率  $n_0$  を用いると

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.8)$$

と表される。 $n_2$  と  $I$  はそれぞれ非線形屈折率係数と入射光強度である。強度の低い光では式 (1.8) の第二項は無視できるが、超短パルスのように非常に高い強度を持つ光では無視できなくなる。入射光強度がガウス分布に従っていると、図 1.2 に示すよう、中心に向かうほど第二項の寄与が大きくなり、屈折率の高いレンズのような働きをする。このような現象は自己収束と呼ばれ、強度が非常に高い光は自身が起こす光カー効果によって収束する。また、共振器内にスリットを配置するとパルスの強度が十分に高い領域だけがスリットに遮られず通過することができる。パルスが共振器内を繰り返し往復することで、モードはやがてロックされることになる。

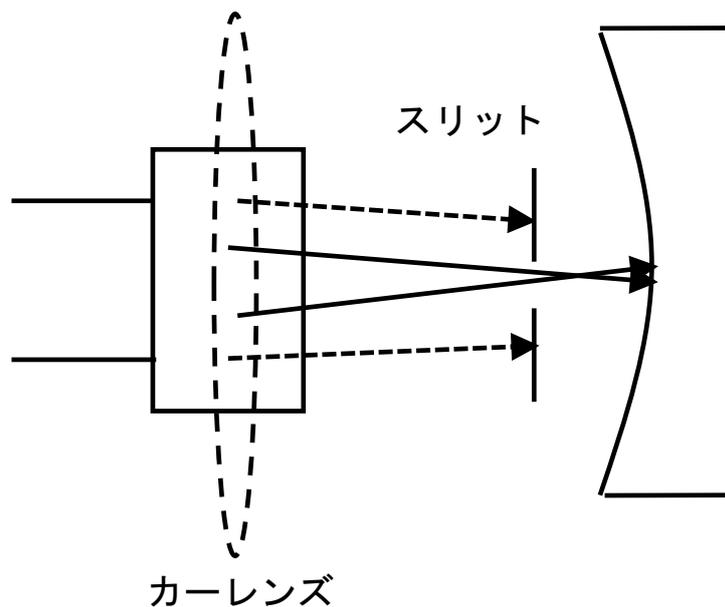


図 1.2: 光カー効果による自己収束

## 1.2 第二高調波発生 (SHG) を利用したフェムト秒レーザーの時間幅測定

コヒーレントフォノン計測にはフォノンの振動周期より十分に短い時間幅を持つパルスが必要であるため、実験に使用するレーザーパルスの時間幅を測定しておく必要がある。しかし、先にも述べた通り光検出器ではフェムト秒の時間応答を直接測定することはできない。そこでフェムト秒レーザーパルスの時間幅評価には自己相関測定がよく用いられる。本研究で使用したフェムト秒チタンサファイアレーザーの時間幅も第二高調波発生を利用した自己相関測定によって 110 fs であることを確認した。ここではその方法について述べる。

### 1.2.1 第二高調波発生

超短パルスレーザーのような非常に高い強度の電場が媒質に入射されると、媒質中では様々な非線形応答が見られる。これは非線形光学効果と呼ばれ、媒質の電場に対する応答は次のように記述される。

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (1.9)$$

ここで、 $\mathbf{P}$  は媒質中の分極、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $\mathbf{E}$  は光電場、 $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 、 $\dots$  は非線形感受率である。線形光学の領域では第一項だけを考慮すれば良いが、ここで考えるような十分に高い強度のレーザーを用いると第二項以降も無視できなくなる。SHG とは 2 次の非線形光学効果であり、2 次の非線形光学結晶に高強度の電場を入射することで発生する。よって、ここでは式 (1.9) の第二項のみを考える。簡単のため、入射光を次式で表されるような単色光の正弦波とする。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega t) \quad (1.10)$$

すると、式 (1.9) の第二項は

$$\mathbf{E} \mathbf{E} = \{\mathbf{E}_0 \sin(\omega t)\}^2 = \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \{1 - \cos(2\omega t)\} \quad (1.11)$$

と表される。よって、式 (1.11) より  $\chi^{(2)} \neq 0$  の媒質に高強度の光を照射すると、入射光の倍の周波数を持つ光、すなわち第二高調波が発生する。また、その振幅は元の 2 乗に比例していることがわかる。

### 1.2.2 自己相関測定

本研究では自己相関測定の非線形光学結晶に  $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) 結晶を用いている。図 1.3 のように測定したいフェムト秒レーザーパルス beams プリッターで 2 つに分け、BBO 結晶に入射させる。このとき、2 つのパルスの光学距離が等しくなるよう調整しておく。本実験では凹面ミラーで 2 つのパルスを集光しているが、レンズを用いても良い。また、片方のパスにはディレイステージを備え付けており、光学遅延を引き起こす。2 つのパルスが BBO 結晶内で時間的、空間的にオーバーラップした場合、図 1.3 の点線で表しているように第二高調波が発生する。これを平凸レンズで集光し光電子増倍管に入射させる。また、元の光はアイリスでカットしておく。

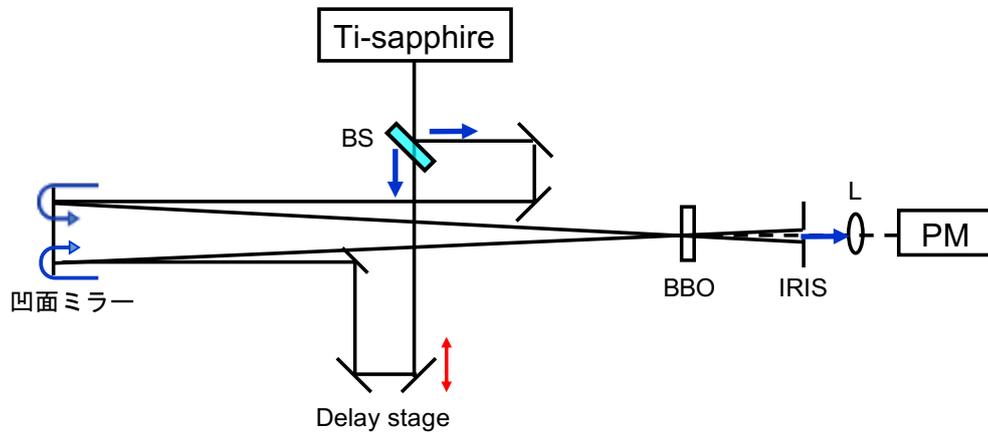


図 1.3: 自己相関測定用の光学系例 BS : ビームスプリッター、L : レンズ、PM : 光電子増倍管

得られるシグナルの強度、すなわち SHG の自己相関関数  $G(\tau)$  はパルス強度の時間波形  $I(t)$  と 2 つのパルス間の遅延時間  $\tau$  を用いると、

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau) dt \quad (1.12)$$

と表され、2 つのパルスが完全にオーバーラップしたときに最大となり、重ならなくなると 0 となる。元のレーザーのパルス波形をガウス関数型と仮定すると、自己相関関数もガウス関数型である。このとき、レーザーのパルス幅  $\tau_p$  と

得られたシグナルのパルス幅  $\tau_s$  の関係は次式で結ばれている。

$$\tau_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \tau_s \quad (1.13)$$

実際に本研究で使用したチタンサファイアレーザーの時間幅を測定した結果を図 1.4 に赤の実線で示す。この測定結果をガウス関数でフィッティングした結果が青の点線であり、その FWHM は 159 fs であった。よって式 (1.13) の関係から実際のレーザーパルス時間幅は約 112 fs と求めることができた。

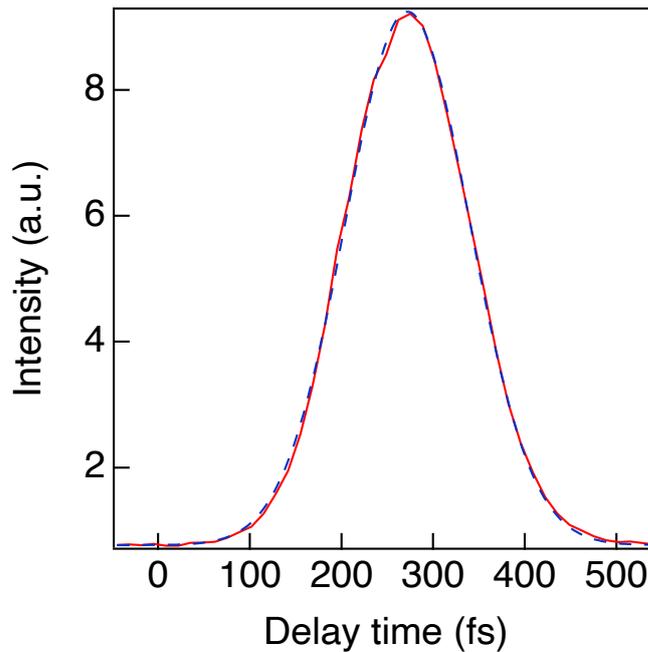


図 1.4: コヒーレントフォノン測定に用いたレーザーパルスの自己相関測定結果

## 1.3 コヒーレントフォノンの発生原理

### 1.3.1 Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)

ISRS は名前の通り誘導ラマン散乱の過程でコヒーレントフォノンが励起される過程である。誘導ラマン散乱とは物質にある閾値を超える強度の光を入射させると、ポンプ光のエネルギーの大部分がストークス光と呼ばれる低いエネルギーを持つ光になる現象である。図 1.5 は 2 種類のラマン散乱の過程を示している。一つはストークス散乱と呼ばれ、基底状態  $|g\rangle$  から  $\hbar\omega_1$  の光子を吸

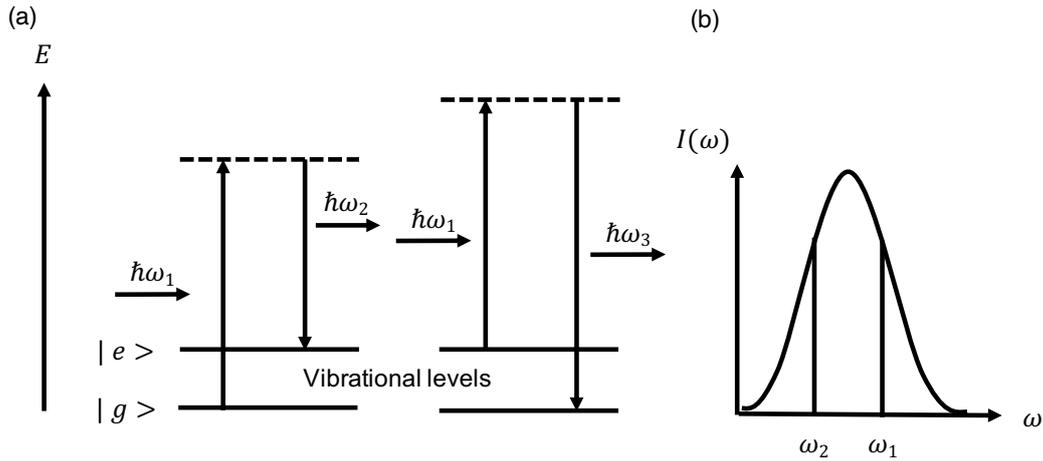


図 1.5: (a) ストークス散乱とアンチストークス散乱の過程 (b) 超短パルスの特  
スペクトル図

取し、仮の励起状態を介して振動励起状態  $|e\rangle$  への遷移する過程である。この時、ストークス光として  $\hbar\omega_2$  の光子を放出し、 $\hbar\omega_0 = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$  のエネルギーを持つフォノンが生成する。もう一つはアンチストークス散乱と呼ばれ、熱等で格子が振動励起状態  $|e\rangle$  に励起されている状態で  $\hbar\omega_1$  の光子を吸収し、仮の励起状態を介して基底状態へ遷移する過程である。この時、アンチストークス光として  $\hbar\omega_3$  の光子を放出する。しかし、一般的にフォノンのポピュレーションは基底状態の方が多いため、ストークス散乱と比較するとアンチストークス散乱の強度は低くなる。

通常のラマン散乱の過程ではストークス光が放出されるだけであるが、あらかじめ高強度の  $\omega_2 = \omega_1 - \omega_0$  となる周波数を持つ光子が存在すると、誘導放出の方が支配的になる。コヒーレントフォノンの励起には超短パルスが用いられるため入射光強度が高く、不確定性原理によりパルスのスペクトル幅はブロードである。よって図 1.5(b) のような  $\hbar\omega_0 = \hbar(\omega_1 - \omega_2)$  となる組み合わせが数多く存在する。また、ISRS 過程では励起パルスの時間幅が短いほど、すなわちスペクトル幅が広いほど、 $\omega_1$  と  $\omega_2$  の差を大きくできるため、高い周波数のコヒーレントフォノンを励起できる。先にも述べたが、この過程は誘導ラマン散乱を介するため、電子基底状態にコヒーレントフォノンが生成する。ここで超短パルスレーザーによってコヒーレントフォノンが励起される様子を式を追って説明する。コヒーレントフォノンの運動方程式は調和振動子モデルとして次式で表される [5]。

$$M \left( \frac{d^2 q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dq}{dt} + \omega^2 q \right) = F \quad (1.14)$$

ここで  $M$ 、 $q$ 、 $\gamma$ 、 $\omega$  はそれぞれ格子の換算質量、変位、減衰定数、周波数であり、 $F$  は外部から加わる力である。また、ISRS 過程における力  $F$  は  $\alpha$  をラマン感受率、 $E_k$ 、 $E_l$  をポンプパルスの電場として

$$F = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l \quad (1.15)$$

と表せる。この方程式を解くとコヒーレントフォノン振幅は

$$q(t) = q_0 \exp(-\gamma t) \sin(\omega t + \varphi) \quad (1.16)$$

であることがわかる。 $q_0$ 、 $\varphi$  はそれぞれ励起パルスで決まる初期振幅と初期位相である。ここで簡単に考えるため、入射光、散乱光の材料の振動は  $y$  軸に沿って直線偏光であるとし、式 (1.15) と (1.16) を  $\alpha' = \partial \alpha_{yy} / \partial q$  として次のように書き換える。

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dq}{dt} + \omega^2 q = \frac{1}{2} N \alpha' \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l \quad (1.17)$$

入射パルスをガウシアン型と仮定すると電場  $E$  は

$$E = A \exp \left( \frac{-(t - zn/c)^2}{2\tau_l^2} \right) \cos \left( \omega_l \left( \frac{t - zn}{c} \right)^2 \right) \quad (1.18)$$

と表せる。ここで  $A$ 、 $\tau_l$ 、 $\omega_l$ 、 $n$  はそれぞれ電場の振幅、パルス幅、中心周波数、屈折率である。よって運動方程式は式 (1.17) と (1.18) から

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dq}{dt} + \omega^2 q = \frac{1}{4} N \alpha' A^2 \exp \left( \frac{-(t - zn/c)^2}{\tau_l^2} \right) \quad (1.19)$$

となり、ポンプパルスの中心が  $z = 0$  に到達する時を  $t = 0$  とすると

$$q = q_0 \exp[-\gamma(t - zn/c)] \sin[\omega_0(t - zn/c)] \quad (1.20)$$

と解ける。また、初期振幅

$$q_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4\omega_0} N\alpha' A^2 \tau_l \exp\left(\frac{-\omega_0^2 \tau_l^2}{4}\right) = \frac{2\pi}{\omega_0 n c} F N\alpha' \exp\left(\frac{-\omega_0^2 \tau_l^2}{4}\right) \quad (1.21)$$

である。ここで  $F = ncA^2\tau_l/8\sqrt{\pi}$  はパルスの積分強度である。式 (1.20) からコヒーレントフォノンの励起振幅はポンプ光強度とラマンの感受率に比例することが分かる。

### 1.3.2 Displacive Excitation of Coherent Phonons (DECP)

DECP はポンプパルスによりキャリアが励起され、核の平衡位置が変わることでフォノンが生成されるプロセスである。ポンプパルスの時間幅がフォノンの振動周期よりも十分に短いとき、原子核の変位はフランク・ゴンドンの原理に従うため、電子は原子核の変位が生じる前に励起される。核の有効質量は電子の有効質量に対して非常に大きいため電子の運動に追従できず、図 1.6 に示すよう新たな平衡位置に向かって運動を始める。この過程では物質が光に対して不透明であることが条件であり、電子の共鳴励起を介しているため電子励起状態にコヒーレントフォノンを生成する。DECP 過程におけるフォノン励起のソースは新しい平衡位置  $q_0(t)$  に対する格子座標  $q(t)$  の変化である。基底状態の平衡位置から励起キャリア密度  $n(t)$  に比例した電子励起状態での新しい平衡位置に移るとすると、 $q_0(t)$  は次のように表される [6]。

$$q_0(t) = \xi n(t) \quad (1.22)$$

ここで  $\xi$  は比例定数である。次に照射するポンプパルスによりキャリアが生成され、緩和すると考えるとキャリア密度の時間変化  $n(t)$  は次式で表される。

$$\frac{dn(t)}{dt} = \rho P(t) - \beta n(t) \quad (1.23)$$

第一項は励起によって生成されるキャリアの生成レートであり、第二項は基底状態への緩和レートである。ここで  $\rho$  と  $\beta$  はそれぞれのレートに関する定数、 $P$  はポンプパルスのパワー密度を表している。また、ポンプパルスの強度のプロファイルは次のように表される。

$$P(t) = E_{pu} \cdot g(t) \quad (1.24)$$

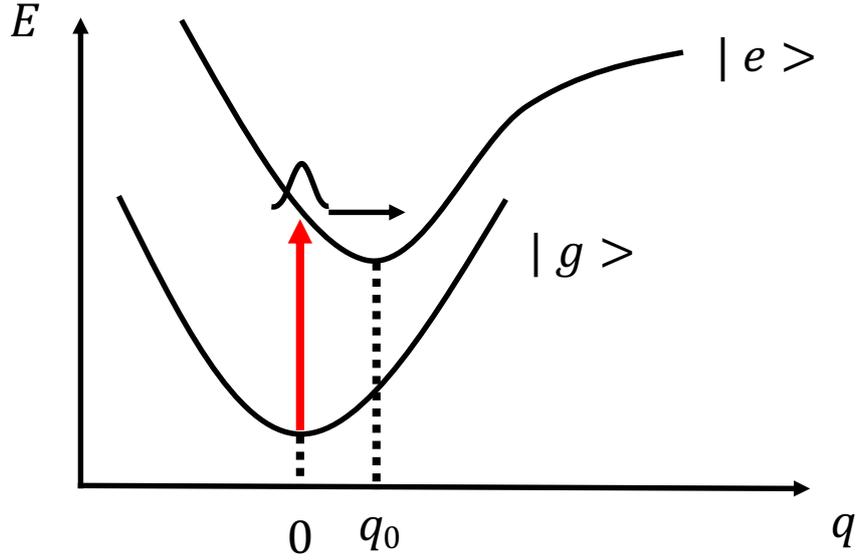


図 1.6: DECP 過程で生じるコヒーレントフォノンの生成イメージ

$E_{pu}$  は単位面積当たりのポンプパルスのエネルギー、 $g(t)$  は規格化されたポンプパルスのエンベロープ関数であり、

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(t) dt = 1 \quad (1.25)$$

である。また、ポンプパルスは有限の時間幅を持つため、キャリアの時間変化は次式で表される。

$$n(t) = \rho E_{pu} \int_0^{\infty} g(t - \tau) \exp(-\beta\tau) d\tau \quad (1.26)$$

格子座標  $q(t)$  の運動方程式は減衰調和振動として表すことができるため、

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + 2\gamma \frac{dq}{dt} + \omega_0^2 q = \omega_0^2 q_0(t) = \omega_0^2 \xi n(t) \quad (1.27)$$

と書ける。ここで  $\omega_0$  はフォノン振動の角周波数、 $\gamma$  は減衰定数である。この式を解くと

$$q(t) = \frac{\omega_0 \xi \rho E_{pu}}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} \times \int_0^{\infty} g(t - \tau) \left[ e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left( \cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\omega t) \right) \right] d\tau \quad (1.28)$$

$$\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad , \quad \beta' = \beta - \gamma \quad (1.29)$$

となる。式 (1.28) からフォノンの変位が指数関数的に減衰する部分と振動部分の二つの寄与があることが分かる。減衰部分は励起キャリアによる新しい平衡位置の変化に起因しており、電子の緩和とともに減少し最終的にゼロとなる。振動部分は周波数  $\Omega$  の振動が減衰定数  $\gamma$  によって減衰することを表している。

### 1.3.3 Ultrafast Screening of Space-Charge Field (USSF)

コヒーレントフォノンの発生メカニズムは主に ISRS か DECP のどちらかの過程で説明されるが、極性III-V族半導体では USSF 過程と呼ばれるメカニズムで縦光学 (LO) フォノンが生成する [7]。この過程は Instantaneous Screening of Surface Potential Bending と呼ばれており、表面空間電荷層の電場がポンプパルスで励起されたキャリアによって一時的に遮蔽されることによりコヒーレントフォノンが発生する。ここでは USSF 過程により励起される過程を説明する。これまでと同様に式 (3.12) で表される減衰調和振動子モデルを考える。極性半導体ではラマンテンソル以外に、非線形分極  $P_{NL}$  の寄与も含まれるため、駆動力  $F$  は次式で表される [7]。

$$F = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial q} \right) E_k E_l - \frac{e^*}{\epsilon_{(\infty)} \epsilon_0} P_j^{NL}(t) \quad (1.30)$$

ここで  $e^*$ 、 $\epsilon_{(\infty)}$ 、 $\epsilon_0$  はそれぞれ有効格子電荷、高周波比誘電率、真空の誘電率であり、 $E_k$ 、 $E_l$  はポンプパルスの二つの電場成分である。また、 $j$  は媒質の表面に垂直な方向で  $x = (100)$  方向を表しており、 $k$ 、 $l$  は  $y = (010)$ 、 $z = (001)$  方向を表している。非線形分極  $P_{NL}$  は次式で表される [7]。

$$P_{NL}(t) = \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \chi_{jklm}^{(3)} E_k E_l E_m + \int_{-\infty}^t J_j(t') dt' \quad (1.31)$$

$\chi^{(2)}$  と  $\chi^{(3)}$  は2次と3次の非線形感受率であり、 $J_j(t)$  は光励起キャリアのドリフト電流によって生じる分極電流である。極性半導体では、図 1.7(a) に示すように表面電荷層の電場によって伝導帯と価電子帯が表面で曲がっており、表面に垂直な静電場  $E_S$  が生じている。表面にポンプパルスを照射すると図 1.7(b) に示すように、励起されたキャリアによってそれぞれのバンドはフラットに近

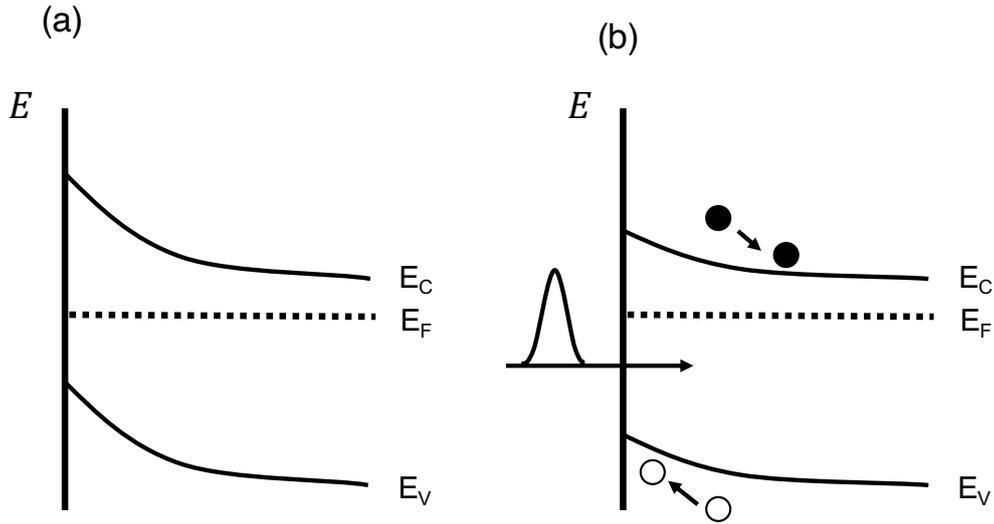


図 1.7: n 型極性半導体における表面のスクリーニングプロセス (a) ポンプパルス照射前 (b) ポンプパルス照射後  
 $E_C$ :伝導帯、 $E_V$  価電子帯、 $E_F$ :フェルミレベル

い状態になり、表面電場がスクリーニングされる。表面電場  $E_S$  は表面の空間電荷層において結晶格子を分極し、原子変位  $Q^S$  を与える。

$$Q^S = \frac{\epsilon_0(\epsilon_{(0)} - \epsilon_{(\infty)})}{Ne^*} E_S \quad (1.32)$$

ここで  $N$  はユニットセル中の原子対の密度、 $\epsilon_{(0)}$  は静的誘電率である。先行研究 [7] によると n 型半導体の GaAs では  $E_S = 310 \text{ kV/cm}$ 、ドーピングレベルを  $N_D = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  とすると原子変位は  $Q^S = 8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  である。

図 1.8 に簡単なモデルとして一次元結晶格子を示す [7]。結晶格子は正負イオンの鎖状モデルで表される。図 1.8(a) は外場が存在しない時の格子を表しており、平衡が保たれている。図 1.8(b) のように静電場がこの鎖状に沿ってかけられると原子はその電荷に応じて変位運動を始め、鎖を縦方向に変形させる。電場が無くなると原子は新しい平衡位置に向かって緩和する。このプロセスにおける減衰が小さい場合、原子は平衡位置を通り過ぎ、鎖の縦振動が生じる。この運動の開始直後 ( $t = 0$ ) と半周期後 ( $t = T/2$ ) におけるイメージを図 1.8(c)、(d) に示す。原子はポンプパルスが照射された領域全体にわたって、コヒーレントな縦モードで振動する。正及び負に帯電した原子の変位  $Q_{\pm}$  における時間発展は簡易的ではあるが次のような形で表される。

$$Q_{\pm}(t) = Q_0 \exp(-\Gamma t) \cos(\omega_{LO}t + \varphi_{\pm}) \quad (1.33)$$

ここで  $\varphi_{\pm} = 0, \pi$ 、 $\Gamma$ 、 $Q_0$  はそれぞれ初期位相、減衰定数、振動振幅を表している。極性半導体の表面では表面空間電場が励起されたキャリアによって変化するが、これによる光電流は次式で表される新たな分極を生じさせる。

$$P_j(t) = \int J_j(t') dt \quad (1.34)$$

USSF 過程によって生じるコヒーレントフォノンの振幅の大きさは静電場による原子変位だけでなく、駆動力となるこの分極が消える速度にも依存する。

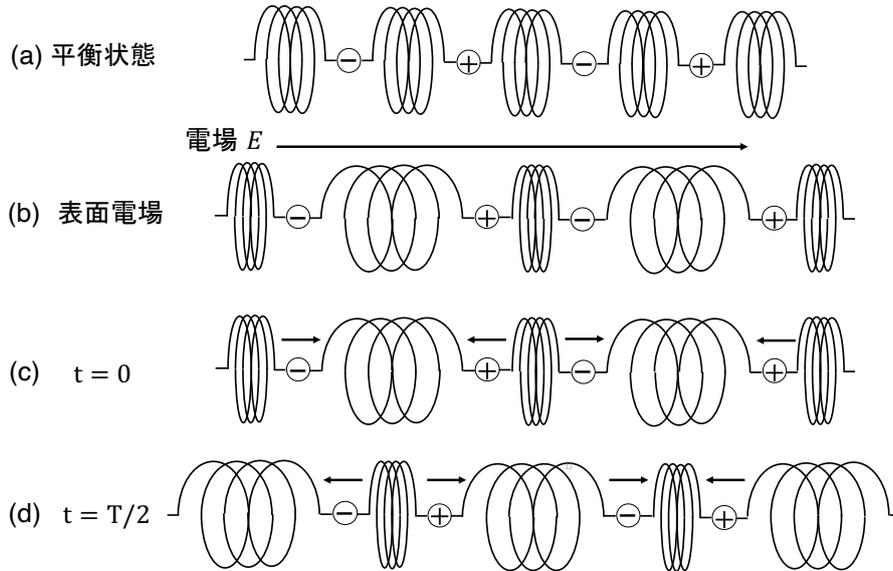


図 1.8: 極性半導体におけるコヒーレントフォノン生成のイメージ

## 1.4 コヒーレントフォノンの検出方法

コヒーレントフォノンの測定手法には四光波混合 [8-10] や Electro-Optic (EO) サンプリング [11-13]、ポンプ・プローブ法が用いられる。本研究では反射型ポンプ・プローブ法でコヒーレントフォノン計測を行った。ここではポンプ・プローブ法によって得られる反射率変化と先ほど述べたコヒーレントフォノンの生成メカニズムの繋がりを説明する。まずは DECP 過程で考える。ポンプパルスが照射される前の反射率を  $R$  とすると、ポンプパルスによる反射率変

化  $\Delta R/R$  は次のように表される [6]。

$$\frac{\Delta R(t)}{R} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial n} \right) n(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial q} \right) q(t) + \left( \frac{\partial R}{\partial T_e} \right) \Delta T_e \right] \quad (1.35)$$

ここで  $n(t)$  は励起状態のキャリア密度、 $q(t)$  は格子振動の変位、 $\Delta T_e$  はフェルミレベルにおける電子温度の変化である。第一項はキャリア密度の寄与、第二項はフォノンの変位の寄与である。第三項は電子温度の寄与であるが、 $n(t)$  の影響と  $T_e$  の影響は区別できず、 $q(t)$  の主な駆動力は  $n(t)$  であるため、第三項は簡単のため無視する。

実際のポンプ・プローブ実験ではパルスの時間幅が有限であるため、反射率変化は時間的に平均化され、式 (1.35) は次式のように表される。

$$\frac{\overline{\Delta R(t)}}{R} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial n} \right) \overline{n(t)} + \left( \frac{\partial R}{\partial q} \right) \overline{q(t)} \right] \quad (1.36)$$

反射率は複素屈折率  $n_0 = n_1 + in_2$  を用いると

$$R = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (1.37)$$

で表される。また、ポンプとプローブパルスの周波数  $\omega$  における誘電率  $\epsilon(\omega)$  は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n_1 + in_2)^2 \quad (1.38)$$

である。これらの関係と式 1.26、1.28、1.35 から反射率変化は

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\Delta R}}{R} &= A \int_0^\infty G(t - \tau) e^{-\beta\tau} d\tau \\ &+ B \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} \\ &\times \int_0^\infty g(t - \tau) \left[ e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau} \left( \cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\omega t) \right) \right] d\tau \end{aligned} \quad (1.39)$$

で表される。ここで  $G(t)$  はプローブパルスの自己相関関数であり以下のように定義されている。

$$G(t) = \int_{-\infty}^\infty g(t - \tau) g(\tau) d\tau \quad (1.40)$$

また、係数  $A$  及び  $B$  は

$$A = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_1} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_1}{\partial n} \right) + \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_2} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_2}{\partial n} \right) \right] \rho E_{pu} \quad (1.41)$$

$$B = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_1} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_1}{\partial q} \right) + \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_2} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_2}{\partial q} \right) \right] \xi \rho E_{pu} \quad (1.42)$$

で与えられ、物質固有のパラメーターである。実験に用いるポンプとプローブパルスの時間幅はコヒーレントフォノンの振動周期に対して十分に短いため  $G(t)$  はデルタ関数とみなされ、式 (1.39) は

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\Delta R}}{R} &= A e^{-\beta \tau} \\ &+ B \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} \\ &\times \int_0^\infty g(t - \tau) \left[ e^{-\beta \tau} - e^{-\gamma \tau} \left( \cos(\Omega t) - \frac{\beta'}{\Omega} \sin(\Omega t) \right) \right] d\tau \end{aligned} \quad (1.43)$$

と書き換えることができる。式 (1.43) によると、反射率変化は二つの寄与から成り立っている。一つは第一項の指数関数的な減衰であり、これは電子が励起状態から基底状態へ緩和する速度を表している。もう一つは第二項で振幅が指数関数的に減衰するフォノン振動を表している。コヒーレントフォノンの寄与による反射率の変化の振幅は係数である

$$\frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 + 2\gamma\beta} \quad (1.44)$$

で決まることが分かる。また、 $\beta, \gamma \ll \omega_0$  であるなら、 $\beta'$  と  $\Omega$  の定義 ( $\beta' = \beta - \gamma$ ,  $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma}$ ) から、式 (1.43) における  $\sin$  の項は無視できるため振動は  $\cos$  型になると考えられる。

次に ISRS 過程について考えるが、基本的に同じである。ISRS 過程では電子励起を伴わないため、反射率変化  $\Delta R/R$  は式 (1.36) においてキャリア密度の項は無視できる。よって式 (1.36) は次のように書き直すことができる。

$$\frac{\overline{\Delta R(t)}}{R} = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial q} \right) \overline{q(t)} \right] \quad (1.45)$$

式 (1.20)、(1.37)、(1.38)、(1.45) を用いると反射率変化は

$$\frac{\overline{\Delta R(t)}}{R} = C \exp[-\gamma(t - zn/c)] \sin[\omega_0(t - zn/c)] \quad (1.46)$$

と表される。ここで係数  $C$  は

$$C = \frac{1}{R} \left[ \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_1} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_1}{\partial q} \right) + \left( \frac{\partial R}{\partial \epsilon_2} \right) \left( \frac{\partial \epsilon_2}{\partial q} \right) \right] q_0 \quad (1.47)$$

である。従って、ISRS 過程では DECP 過程とは異なりコヒーレントフォノンの初期位相は  $\sin$  型であることが分かる。また、コヒーレントフォノンの強度は式 (1.21) より励起光強度に比例する。

## 1.5 コヒーレントフォノンにおける選択的励起の有用性

コヒーレントフォノン分光はラマン分光と異なり、フォノン振動を観測するだけでなく制御することもできる。コヒーレントフォノンの制御ができるのであれば、電子-フォノン相互作用を介することでフォノンだけでなく電子の運動も制御できる対象となり得る。しかし、どのようなフォノンモードでも電子と強くカップリングするのではなく、特定のモードが優先的に強くカップリングする。例えば、有機無機混合型ペロブスカイトの一種であるヨウ化鉛メチルアンモニウム ( $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$ ) では 1 THz のフォノンモード (I-Pb-I のシザリング振動 [14]) とバンドギャップ (を決定する電子状態) が強くカップリングすることを Kim らによって実験的に検証された [15]。Kim らは図 1.9(a) に示すようにテラヘルツパルスで 1 THz のフォノンを直接励起し、バンドギャップ付近のエネルギーを持つ白色プローブパルスの過渡吸収測定を行ったところ、図 1.9(b) に示す結果を得た。これは 1 THz のフォノンを励起することでバンドギャップ付近の吸収量が周期的に減少しており、バンドギャップが高エネルギー側へシフトしていることを示している。また、フォノンの緩和後 (THz パルス照射 4 ps 以降) にはバンドギャップのシフトが見られなくなることから、 $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$  ペロブスカイトにおいて I-Pb-I のシザリングモードがバンドギャップと強くカップリングしていると言える。

次に Bakulin らによって報告されたペンタセンとフラーレンを活性層とするフォトレジスタにおける振動のモード選択性について紹介する。Bakulin らは電流計測によるデバイス特性評価と超高速分光を組み合わせた Pump-Push-

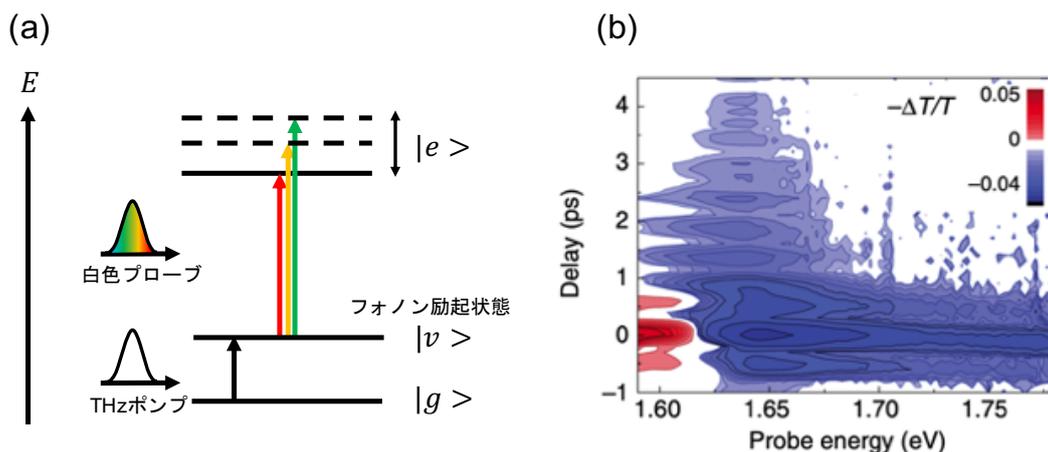


図 1.9:  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$  における (a) テラヘルツポンプ白色プローブ実験のイメージと (b) 過渡吸収スペクトル [15] ©2017, Springer Nature

Photocurrent (PPP) 法を用いて、特定のモードを選択的に励起したときのデバイスに流れる電流を計測した [16]。図 1.10 [16] はある遅延時間のついた二つの赤外パルスを活性層に入射させたときの吸収と PPP 応答のスペクトルである。1300 や 1345  $\text{cm}^{-1}$  は 1645  $\text{cm}^{-1}$  のモードと比較すると遥かに大きな吸収強度を示しているが、吸収に対して PPP 応答は弱いことが分かる。これは任意のモードではなく特定のモードがよりキャリアとカップリングしやすいことを示唆している。1300  $\text{cm}^{-1}$  と 1645  $\text{cm}^{-1}$  の振動は図 1.11(a) と (b) に示すように、それぞれ、ペンタセンの短軸と長軸に沿った振動に帰属されている（計算結果では 1288 と 1632  $\text{cm}^{-1}$ ） [16]。すなわち、吸収の強いモードが必ずしも電流に影響を与えるのではなく、特定の振動、ペンタセンでは長軸に沿った振動が流れる電流をよりアシストする。

先行研究から特定のモードが電子により影響を与えることがわかった。しかし、コヒーレントフォノン分光では超短パルスを用いるため、一度に複数のモードが同時に励起される。そこで特定のフォノンモードを選択的に励起することができるのであれば、どのモードがより大きな寄与を与えているのか、一つずつ調べることができる。次に本研究でコヒーレントフォノンを制御する手法であるコヒーレント制御について述べる。

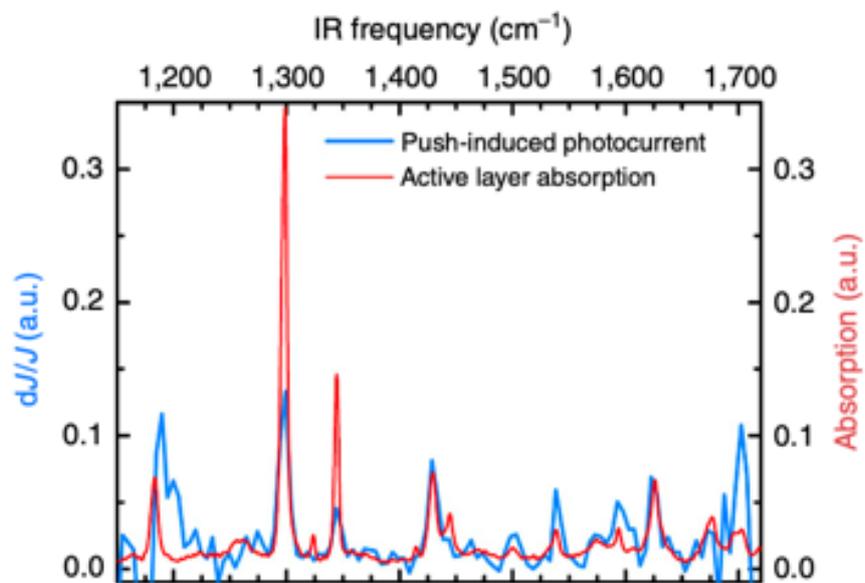


図 1.10: 活性層の吸収と PPP 応答スペクトル [16] ©2015, Springer Nature

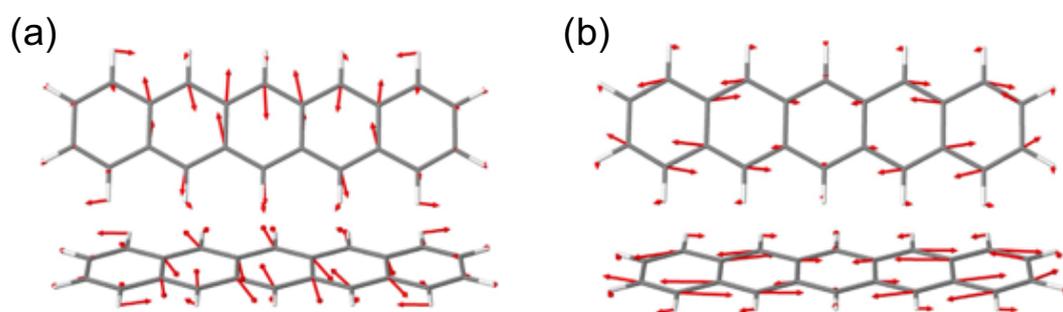
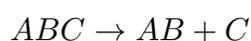
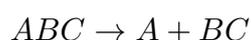


図 1.11: ペンタセンにおける分子振動の帰属 (a)1288  $\text{cm}^{-1}$ (b)1632  $\text{cm}^{-1}$  [16]  
©2015, Springer Nature

## 1.6 コヒーレント制御

### 1.6.1 化学反応の制御

コヒーレント制御とは物質中の波動関数の位相や振幅をコヒーレンスのある外場を用いて制御する技術である。その核心となるものは量子状態を記述する波動関数の重ね合わせである波束の干渉である。コヒーレント制御は初め、化学反応を制御する手法として考案された [17]。例えば次のような反応経路がある分子  $ABC$  を考える。



例えば  $ABC$  から  $A + BC$  を得たいのであれば、まず、図 1.12 の Tannor-Rice スキームに示すようにポンプパルス (1) を照射して高い電子励起状態に核の波束を作り出す。一般的に高い電子励起状態では基底状態における核の平衡位置とは異なるため、波束が電子励起状態のポテンシャル曲面を移動し始める。その後、望みの生成物  $A$  と  $BC$  が得られる位置に核が到達した時にパルス (2) を照射する。すると  $ABC$  から  $A$  と  $BC$  が得られる。一方で  $AB + C$  を得たいのであれば、同様に  $AB + C$  が得られる位置に核が到達した時にパルス (2') を照射すれば良い。つまり、ポンプパルスを照射した後に二発目のパルスを照射するタイミングを制御することで任意の生成物が得られる。

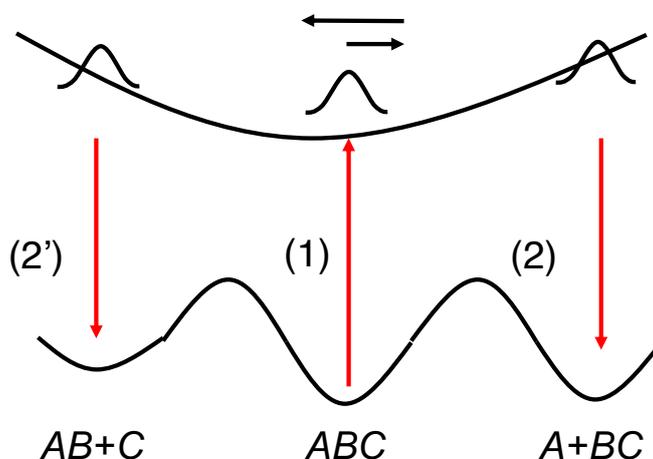


図 1.12: Tannor-Rice スキーム

## 1.6.2 ダブルパルスを用いた波束干渉制御

物質に超短パルスを照射し電子や振動の遷移によって励起状態にポピュレーションを作る場合、そのスペクトル幅の広さから複数の終状態への遷移が同時に生じる。この場合、複数の波動関数の重ね合わせが波束として生成される。超短パルス照射後の波束  $\psi(t)$  は

$$\psi(t) = \phi_0^g |g\rangle + \sum_n a_n \phi_n^e e^{-i(\omega_{eg} + \omega_n)t} e^{i\theta_n} |e\rangle \quad (1.48)$$

と表される。ここで、 $\phi_0^g$ 、 $\phi_n^e$  は基底状態と励起状態の波動関数であり、 $a_n$ 、 $\omega_{eg}$ 、 $\omega_n$  はそれぞれ、各振動準位の振幅、基底状態と励起状態間の 0-0 遷移角周波数、電子励起状態の振動準位  $v = 0$  と  $v = n$  間の角周波数である。また、 $|g\rangle$  と  $|e\rangle$  は電子の基底状態と励起状態のケット表記である。 $\theta_n$  は初期位相であるが、簡単のためここでは 0 としておく。次に図 1.13 に示すような、ある遅延時間  $\tau$  のついたコリニアなダブルパルスを物質に照射する場合の波束の振る舞いを考える。ここでは一発目のパルスをポンプパルス、二発目のパルスをコントロールパルスと呼び、それぞれのパルスで生成される波束の振動周期を  $T$  とする。時刻  $t = 0$  でポンプパルスが物質に到達したとすると、生じた波束は遅延時間  $\tau = nT$  (波束の振動周期の整数倍) だけ遅れて到達するコントロールパルスによって生じた波束とインフェーズで干渉する。また、遅延時間を  $\tau = (n + 1/2)T$  (波束の振動周期の半整数倍) に調整するとアウトフェーズで干渉する。このようにポンプ、コントロールパルス間の遅延時間を調整することで最終的な量子状態を制御することができる。このような、遅延時間  $\tau$  だ

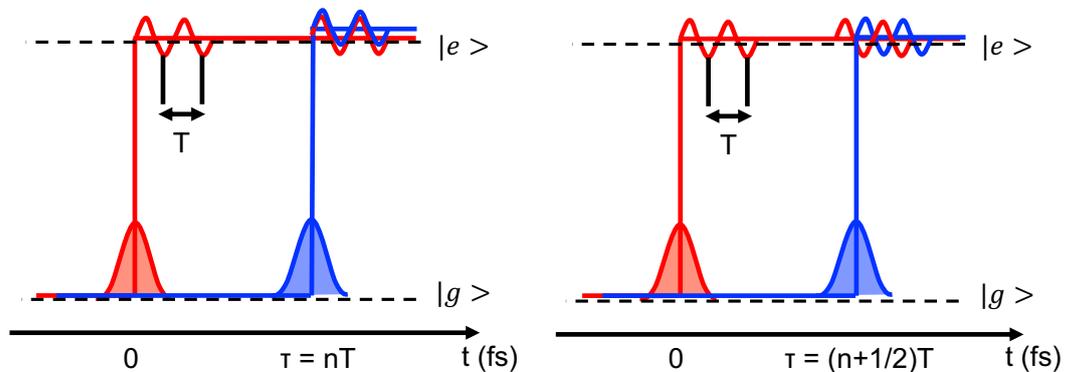


図 1.13: コリニアなダブルパルスを用いた波束干渉制御のスキーム

けついたダブルパルスが物質に照射される時の波束  $\psi_{total}$  は次式で表される。

$$\begin{aligned}\psi_{total}(t) &= \phi_0^g |g\rangle + \sum_n a_n \phi_n^e e^{-i(\omega_{eg} + \omega_n)t} |e\rangle + \sum_n a_n \phi_n^e e^{-i(\omega_{eg} + \omega_n)(t-\tau)} |e\rangle \\ &= \phi_0^g |g\rangle + \sum_n a_n \phi_n^e e^{-i(\omega_{eg} + \omega_n)t} (1 + e^{i(\omega_{eg} + \omega_n)\tau}) |e\rangle\end{aligned}\quad (1.49)$$

励起状態の振動波束  $\psi^e(t)$  は

$$\psi^e(t) = \sum_n a_n \phi_n^e e^{-i(\omega_{eg} + \omega_n)t} (1 + e^{i(\omega_{eg} + \omega_n)\tau}) \quad (1.50)$$

と表されるため、波束を生成する励起状態のポピュレーション分布は

$$|\psi^e(t)|^2 = 2|a_n|^2 \{1 + \cos(\omega_{eg} + \omega_n)\tau\} \quad (1.51)$$

と表される。すなわち、干渉した二つの波束は  $\tau$  の関数として  $1/(\omega_{eg} + \omega_n)$  の周期で強め合いと弱め合いの振動を繰り返すことが分かる。ダブルパルスの遅延時間  $\tau$  を精密に決定できるならこの波束干渉を制御することができる。ただし、遅延時間は波束の寿命以内にしておくことが必要である。波束干渉を利用した例として図 1.14 にヨウ素の孤立分子に対するコヒーレント制御のスキームを示す。電子振動状態間の遷移エネルギー  $\omega_{eg} + \omega_n$  が 530 nm の光と共鳴する場合、式 1.51 の  $\cos$  の振動項は 1.8 fs の周期で変動する。中心波長 530 nm のパルスが物質に到達すると励起状態に波束が生成され、500 fs の周期で振動を始める。そして、 $\tau$  秒後にコントロールパルスが到達することで波束の干渉が生じる。図 1.15 に 2 つの波束の干渉結果が最も強くなる時と弱くなる時におけるダブルパルス電子振動励起のシミュレーション結果を示す。図中の矢印はパルスが到達するタイミングであり、図 1.15(a) は  $\tau = 499.7$  fs、(b) は  $\tau = 498.8$  fs の結果である。わずか 0.9 fs ずらすだけで最終的に生成される波束が大きく異なっていることが確認できる。ここでは波束を生成するポピュレーションの分布を観測しているため、理想的な状態ではシングルパルス励起時の 0 - 4 倍の間でポピュレーションが振動する。コヒーレントフォノン実験では 1 周期が数百フェムト秒であり、スケールは異なるが似たような強め合いと弱め合いの結果が得られる。ただし、検出される物理量はフォノン振幅に比例した反射率の変化であるため、理想的には 0 - 2 倍の間で変動すると考えられる。

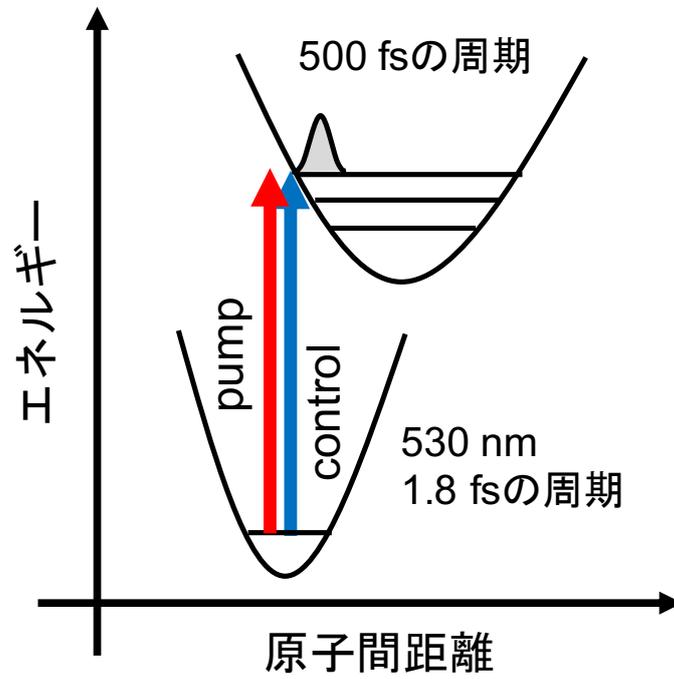


図 1.14: (a) ヨウ素の孤立分子における波束干渉制御スキーム

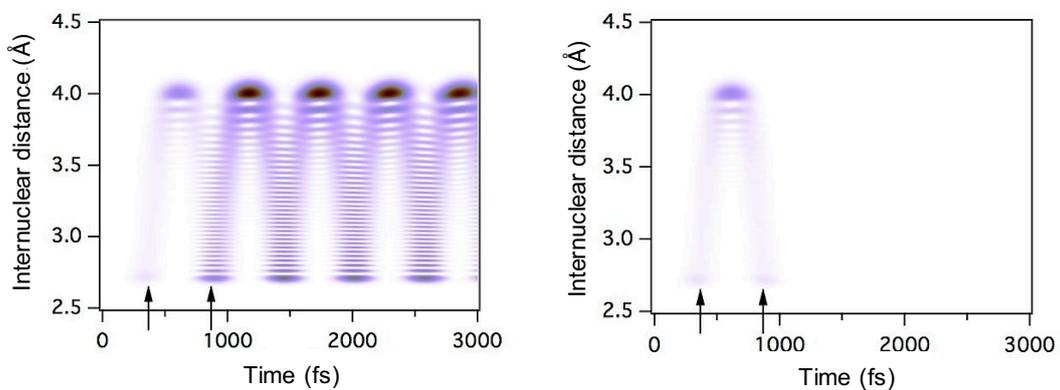


図 1.15: (a) 波束の強め合い (b) 弱め合い

香月 浩之 准教授からの提供

## 1.7 ルブレンについて

本研究では有機分子性結晶であるルブレンをターゲットとしている。ルブレンの分子構造を図 1.16 に示す。有機半導体はフレキシブル、軽量、安価という面から有機太陽電池や有機トランジスタといった様々なデバイスへの応用が期待されている [18–21]。ルブレンは有機半導体の中でも最も高いキャリア移動度を持ち、 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に至る報告もあることや [22]、気相 [23, 24]、液相成長 [25] により良質な単結晶を容易に作製できることから、そのキャリアダイナミクスや物性に関して電気、分光的側面から研究されている [19, 20, 26]。有機半導体のキャリアは一般的にホッピング伝導であり低いキャリア移動度を示すが、ルブレン単結晶のキャリアはトランジスタのホール効果測定によりバンドライクな伝導であることが主張されている [27]。また、ルブレンの励起状態におけるエネルギー緩和の超高速ダイナミクスはシングレットフィッシュョンと関連している [28–30]。シングレットフィッシュョンとは1つの一重項励起子が二つの三重項励起子に分裂するというプロセスである。すなわち、1つの光子から2つの励起子を生成できるため、ルブレンは高効率な太陽電池材料としても非常に有力視されている。



図 1.16: ルブレンの分子構造

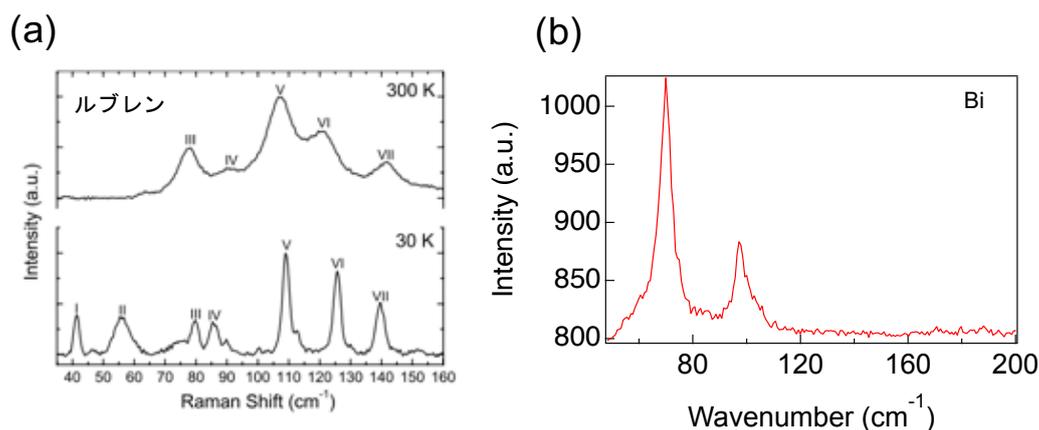


図 1.17: 低波数領域におけるラマンスペクトル (a) ルブレイン [32] ©2009, APS physics (b)Bi

分光に関してはラマン散乱による THz 領域における分子振動の観測や *ab-initio* 計算によるアサイメントがなされている [31–33]。ルブレインは有機分子性結晶であるため、低エネルギー領域に分子間と分子内のモードが複雑に混在しており、リッチなスペクトル形状を示す。低エネルギー領域における分子間振動は結合が弱く室温では観測できないが、結晶温度を 70 K 以下に下げることによって観測された [32]。また、ラマン散乱の温度依存性を測定することで、分子間振動は低温になるにつれて高エネルギー側へシフトすることが確認され、これにより実験面からも分子間と分子内振動の特定も行われた [32]。図 1.17(a)(b) はそれぞれ、室温におけるルブレイン [32] と Bi の低エネルギー領域におけるラマンスペクトルである。200  $\text{cm}^{-1}$  以下の領域に絞っても Bi はモードが二つしか観測されていないが、構成原子数の多いルブレインでは 5 つのピークが確認できる。すなわち超短パルスレーザーを照射すると複数のモードが同時に励起されるため、どのモードがキャリアに大きく影響を与えるか分からない。しかし、複雑なフォノン分布を示す物質において選択的励起手法を開発するには非常に良いサンプルであるとも言える。

このように本研究ではサンプルを容易に作製できる点、有機デバイスとして実用化を期待できる点、複雑なフォノン分布をしており選択的励起に挑戦できる点からルブレイン単結晶を対象にコヒーレントフォノン計測を行う。

## 参考文献

- 
- [1] Andrius Baltuka, Takao Fuji, and Takayoshi Kobayashi. Visible pulse compression to 4 fs by optical parametric amplification and programmable dispersion control. *Optics Letters*, Vol. 27, No. 5, p. 306, March 2002.
- [2] N. Zhavoronkov and G. Korn. Generation of Single Intense Short Optical Pulses by Ultrafast Molecular Phase Modulation. *Physical Review Letters*, Vol. 88, No. 20, p. 203901, May 2002.
- [3] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Kleineberg. Single-Cycle Nonlinear Optics. *Science*, Vol. 320, No. 5883, pp. 1614–1617, June 2008.
- [4] Kun Zhao, Qi Zhang, Michael Chini, Yi Wu, Xiaowei Wang, and Zenghu Chang. Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch. *Optics Letters*, Vol. 37, No. 18, p. 3891, September 2012.
- [5] Yong - XinYan, Edward B. Gamble, Keith A. Nelson. Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 83, No. 11, pp. 5391–5399, December 1985.
- [6] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Physical Review B*, Vol. 45, No. 2, pp. 768–778, January 1992.
- [7] T. Pfeifer, T. Dekorsy, W. Ktt, and H. Kurz. Generation mechanism for coherent LO phonons in surface-space-charge fields of III-V-compounds. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, Vol. 55, No. 5, pp. 482–488, November 1992.
- [8] M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima. Terahertz radiation from superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films excited by femtosecond optical pulses. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 14, pp. 2122–2124, September 1996.
- [9] Yutaka Nagasawa, Yoshio Mori, Yukako Nakagawa, Hiroshi Miyasaka, and Tadashi Okada. Enhancement and Suppression of Vibrational Coherence in

- 
- Degenerate Four-Wave-Mixing Signal Generated from Dye-Doped Polymer Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 24, pp. 11946–11952, June 2005.
- [10] S. Pau, J. Kuhl, F. Scholz, V. Haerle, M. A. Khan, and C. J. Sun. Measurement of phonon-exciton dephasing rate in GaN on sapphire by degenerate four-wave mixing. *Applied Physics Letters*, Vol. 72, No. 5, pp. 557–559, February 1998.
- [11] Kunie Ishioka, Masahiro Kitajima, and Oleg V. Misochko. Temperature dependence of coherent A<sub>1g</sub> and E<sub>g</sub> phonons of bismuth. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 9, p. 093501, November 2006.
- [12] Muneaki Hase, Masayuki Katsuragawa, Anca Monia Constantinescu, and Hrvoje Petek. Coherent phonon-induced optical modulation in semiconductors at terahertz frequencies. *New Journal of Physics*, Vol. 15, No. 5, p. 055018, May 2013.
- [13] T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Ktt, and H. Kurz. Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. *Physical Review B*, Vol. 47, No. 7, pp. 3842–3849, February 1993.
- [14] Aurlien M. A. Leguy, Alejandro R. Goi, Jarvist M. Frost, Jonathan Skelton, Federico Brivio, Xabier Rodrguez-Martnez, Oliver J. Weber, Anuradha Pallipurath, M. Isabel Alonso, Mariano Campoy-Quiles, Mark T. Weller, Jenny Nelson, Aron Walsh, and Piers R. F. Barnes. Dynamic disorder, phonon lifetimes, and the assignment of modes to the vibrational spectra of methylammonium lead halide perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, No. 39, pp. 27051–27066, 2016.
- [15] Heejae Kim, Johannes Hunger, Enrique Cnovas, Melike Karakus, Zoltn Mics, Maksim Grechko, Dmitry Turchinovich, Sapun H. Parekh, and Mischa Bonn. Direct observation of mode-specific phonon-band gap coupling in methylammonium lead halide perovskites. *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1, p. 687, December 2017.
- [16] Artem A. Bakulin, Robert Lovrincic, Xi Yu, Oleg Selig, Huib J. Bakker, Yves L. A. Rezus, Pabitra K. Nayak, Alexandr Fonari, Veaceslav Coropceanu, Jean-Luc Brdas, and David Cahen. Mode-selective vibrational modulation of charge transport in organic electronic devices. *Nature*
-

- 
- Communications*, Vol. 6, No. 1, p. 7880, November 2015.
- [17] David J. Tannor and Stuart A. Rice. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 83, No. 10, pp. 5013–5018, November 1985.
- [18] V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson. Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 11, pp. 1739–1741, March 2003.
- [19] Taishi Takenobu, Tetsuo Takahashi, Jun Takeya, and Yoshihiro Iwasa. Effect of metal electrodes on rubrene single-crystal transistors. *Applied Physics Letters*, Vol. 90, No. 1, p. 013507, January 2007.
- [20] V. C. Sundar. Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science*, Vol. 303, No. 5664, pp. 1644–1646, March 2004.
- [21] Jenny Nelson. Organic photovoltaic lms. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, p. 9, 2002.
- [22] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters*, Vol. 90, No. 10, p. 102120, March 2007.
- [23] R.A. Laudise, Ch Kloc, P.G. Simpkins, and T Siegrist. Physical vapor growth of organic semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 187, No. 3-4, pp. 449–454, May 1998.
- [24] A. R. Ullah, A. P. Micolich, J. W. Cochrane, and A. R. Hamilton. The effect of temperature and gas flow on the physical vapour growth of mm-scale rubrene crystals for organic FETs. In Hark Hoe Tan, Jung-Chih Chiao, Lorenzo Faraone, Chennupati Jagadish, Jim Williams, and Alan R. Wilson, editors, *Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV*, p. 680005, Canberra, ACT, Australia, December 2007.
- [25] Takeshi Matsukawa, Yoshinori Takahashi, Tsukasa Tokiyama, Kenichi Sasaki, Yusuke Murai, Nobuhiro Hirota, Yukihiro Tominari, Norihisa Mino, Masashi Yoshimura, Masayuki Abe, Junichi Takeya, Yasuo Kitaoka, Yusuke Mori, Seizo Morita, and Takatomo Sasaki. Solution Growth of
-

- 
- Rubrene Single Crystals Using Various Organic Solvents. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 12, pp. 8950–8954, December 2008.
- [26] Pavel Irkhin, Aleksandr Rjasnyanskiy, Marlus Koehler, and Ivan Biaggio. Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals. *Physical Review B*, Vol. 86, No. 8, p. 085143, August 2012.
- [27] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson. Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 22, p. 226601, November 2005.
- [28] Kiyoshi Miyata, Yuki Kurashige, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Shota Takahashi, Shunsuke Tanaka, Jun Takeya, Takeshi Yanai, and Yoshiyasu Matsumoto. Coherent singlet fission activated by symmetry breaking. *Nature Chemistry*, Vol. 9, No. 10, pp. 983–989, October 2017.
- [29] Ilana Breen, Roel Tempelaar, Laurie A. Bizimana, Benedikt Kloss, David R. Reichman, and Daniel B. Turner. Triplet Separation Drives Singlet Fission after Femtosecond Correlated Triplet Pair Production in Rubrene. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, No. 34, pp. 11745–11751, August 2017.
- [30] Millicent B. Smith and Josef Michl. Singlet Fission. *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11, pp. 6891–6936, November 2010.
- [31] Elisabetta Venuti, Ivano Bilotti, Raffaele Guido Della Valle, Aldo Brillante, Paolo Ranzieri, Matteo Masino, and Alberto Girlando. Polarized Raman Spectra of a Rubrene Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 44, pp. 17416–17422, November 2008.
- [32] Z. Q. Ren, L. E. McNeil, Shubin Liu, and C. Kloc. Molecular motion and mobility in an organic single crystal: Raman study and model. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 24, p. 245211, December 2009.
- [33] J R Weinberg-Wolf, L E McNeil, Shubin Liu, and Christian Kloc. Evidence of low intermolecular coupling in rubrene single crystals by Raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 19, No. 27, p. 276204, July 2007.
-



## 第2章

# ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンの観測

### 2.1 緒言

結晶中のフォノンは様々な波数とエネルギーを持ち、物質が熱平衡状態にあるときは平衡位置の周りでランダムに振動している。ラマン分光等の従来のフォノン分光法では測定時間がフォノンの振動周期に対して非常に長いため、時間空間平均した情報が得られる。すなわち、ミクロに変化している情報は互いに相殺されるため観測できない。一方でコヒーレントフォノン分光の場合、フォノンの振動周期より十分に短い時間幅を持つパルスを照射するため、フォノンは位相を揃えて振動を始める。また、コヒーレントフォノン励起により生じる屈折率や分極の変化を検出するため、フォノン振動を反射率や透過率の時間変化として得ることができる。

コヒーレントフォノンの最初の観測は筆者が知るところでは1979年にK. A. Nelsonらによってペリレンにおいて四光波混合法を用いて行われている[1]。その後、超短パルスレーザーの発展に伴い有機、無機半導体や半金属、強相関系材料と幅広い物質において観測されてきた[2-9]。しかし、単に観測するだけでは周波数領域の測定の方がラマン分光装置を使用することで手軽に測定できる。にも関わらず時間領域の測定を行うメリットはフォノンの振動振幅や初期位相、寿命といったパラメーターを直接観測できることにある。更に量子干渉を利用してフォノンの振幅比率を制御することもできる。そして、コヒーレントフォノンの観測によってフォノンだけでなく、キャリアとフォノンの相互作用や相転移のダイナミクスの情報も得ることができる点がコヒーレントフォノ

ン計測の強みである [2,10]。

先にも述べたが、本研究ではルブレ単結晶におけるコヒーレントフォノンの観測と制御を行う。ルブレンは有機デバイス材料としても多くの関心を持たれており、キャリア移動とフォノンの関連性を調べることは将来デバイス応用する上で重要な知見が得られるであろう。これらを調べるにはコヒーレントフォノンをキャリアと共に励起する必要がある。しかし、DECP 過程を介して電子励起状態のコヒーレントフォノンを測定するとパルス特性から ISRS 過程による基底状態のフォノンも同時に観測される [7,11]。電子励起状態と基底状態のポテンシャル曲面は異なることが予測されるため、フォノンの周波数も異なると考えられる。よってこれらを区別するためには基底状態におけるコヒーレントフォノンを観測しておくことも必要である。また、実験装置の制約から可視領域における高強度のフェムト秒パルスを出力することが難しいため、本研究では ISRS 過程により電子基底状態に生成されるコヒーレントフォノンの観測と制御を行う。本章では、コヒーレントフォノンの観測方法と結果について述べる。

## 2.2 サンプル作製及び評価

### 2.2.1 ルブレ単結晶の作製

本研究で用いるルブレ単結晶は Physical Vapor Transport (PVT) 法 [12,13] を用いて作製した。PVT はチューブ炉のガラス管内に置かれた粉末試料を昇華させ、温度勾配により結晶を成長させる方法である。ルブレ結晶を作製するために使用したチューブ炉 (KTF030N) の写真図を図 2.1(a) に示す。この装置は 50 cm と 20 cm のガラス管 1 本ずつと 3 cm のガラス管 4 本で構成されている。20 cm と 3 cm のガラス管は 50 cm のガラス管の中に入っている。

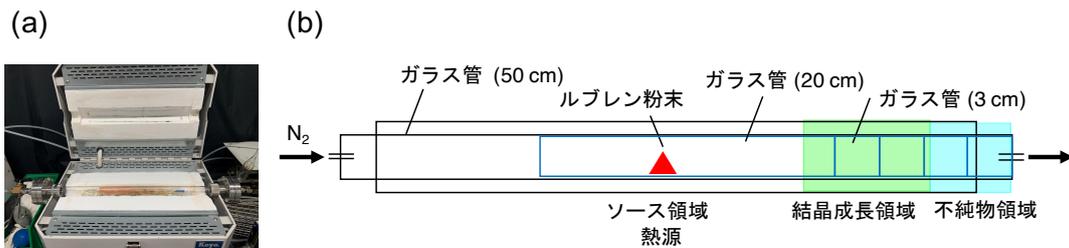


図 2.1: (a) 結晶成長に使用したチューブ炉の写真 (b)PVT のセットアップ図

次に試料の作製方法について説明する。結晶成長領域に置くガラス管はあらかじめ、アセトン、2-プロパノール、メタノールで10分ずつ超音波洗浄しておく。次に内側の20 cmのガラス管にソースとなるルブレン粉末（純度99.99%、Sigma-Aldrich製）を30-50 mg入れ、チューブ炉の最も高温になる位置にセットする（本研究で使用したチューブ炉は真ん中に熱源があるため、真ん中に置いた）。また、結晶成長領域には3 cmのガラス管を複数個入れておき、成長した結晶を傷つけずかつ、取り出しやすくしておく。図2.1(b)のようにセットアップができれば、熱源を280 °C、窒素ガスの流量を10 ml/minに設定し、1日ほど放置する。フローガスはアルゴン等の不活性なガスなら窒素でなくても良い。結晶は熱源から少し離れた下流域(220 - 250 °C [13])の領域で成長する。その後、室温程度まで温度を下げ、窒素ガスを止める。ルブレン結晶はガラス管の温度勾配により場所によって異なる形状に成長する。また、ガラス管の端の方は温度がより低いため、不純物が析出する。結晶成長後に温度を下げる際は結晶の酸化を避けるために窒素ガスを流したままにしておく。この方法で黄色や橙色の板状結晶、赤色の針状結晶が得られた。コヒーレントフォノンの観測及び制御にはレーザースポットが結晶からはみ出ず、様々な場所を選ぶことのできる板状結晶を用いた。作製した板状結晶の光学顕微鏡写真を図2.2(c)に示しておく。

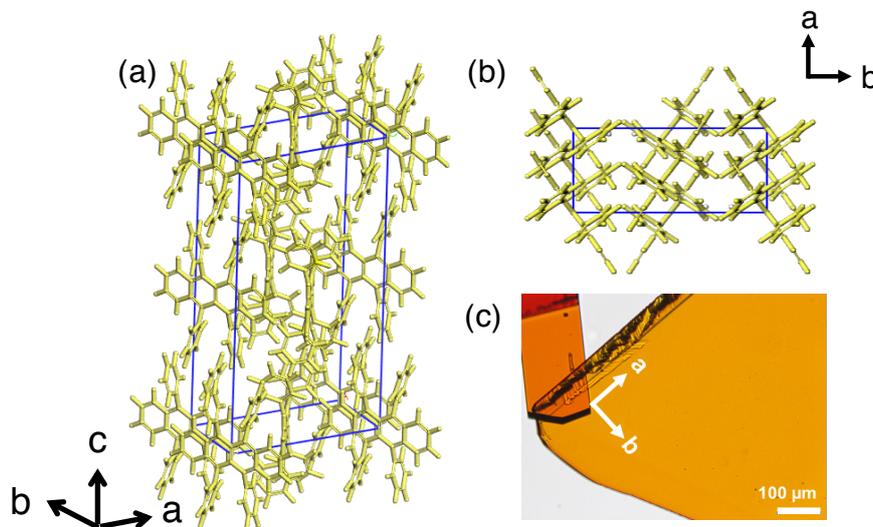


図 2.2: ルブレン単結晶の (a) 結晶構造と (b)ab 面における分子パッキング (c)PVT 法で作製した板状ルブレン単結晶の光学顕微鏡写真

## 2.2.2 作製したルブレ単結晶の評価

作製した板状結晶は X 線構造解析と偏光顕微鏡観察により評価した。X 線構造解析は本学技術職員の片尾 昇平 氏に依頼し測定して頂いた。その結果、結晶は直方晶であり格子定数は  $a = 7.174$ ,  $b = 14.267$ ,  $c = 26.878$  Å と求められ、先行研究 [14–17] とほとんど一致していることが確認できた。このデータから得られたルブレ単結晶の結晶構造と  $ab$  面における分子パッキングを図 2.2(a)、(b) に示す。図 2.3 は X 線構造解析による面指数付結果である。作製した結晶の表面は (001) 面であり、 $ab$  面が板状に成長していることを示している。

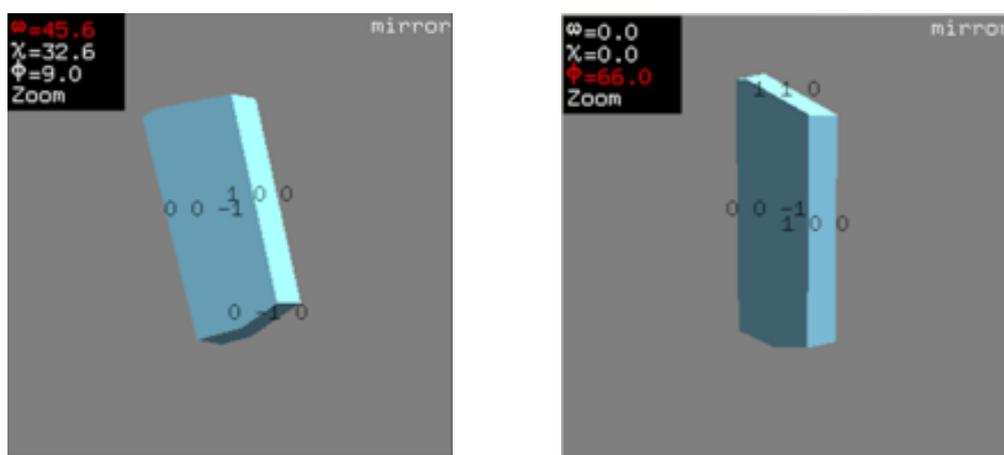


図 2.3: X 線構造解析による面指数付結果

次に作製したルブレ結晶の偏光顕微鏡写真図を図 2.2(c) に示す。結晶表面に目立った傷やクラックは見当たらないため、良質な結晶が作製できたと考えられる。また、作製した結晶が単結晶であるか確かめるために、クロスニコル法による観察も行った。ここでクロスニコル法について簡単に説明する。クロスニコル法とは図 2.4 に示すよう、結晶に光が透過する前と後ろに偏光子を直交にして挿入し、観察する手法である。ルブレ単結晶は  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸がそれぞれ直交しているため、図 2.4 で定義された  $\theta$  において、 $\theta = 45^\circ$  の時に結晶が最も明るく見え、 $\theta = 0^\circ$ 、 $90^\circ$  の時に最も暗く見える。この最も明るく、もしくは暗く見える角度をそれぞれ対角位、消光位という。図 2.5(a)、(b) に図 2.2(c) とは異なる結晶を用いて対角位、消光位で観察した時の偏光顕微鏡写真を示す。対角位で観察できていた結晶が消光位において完全に見えなくなっていることから作製したルブレ結晶は良質な単結晶であると言える。

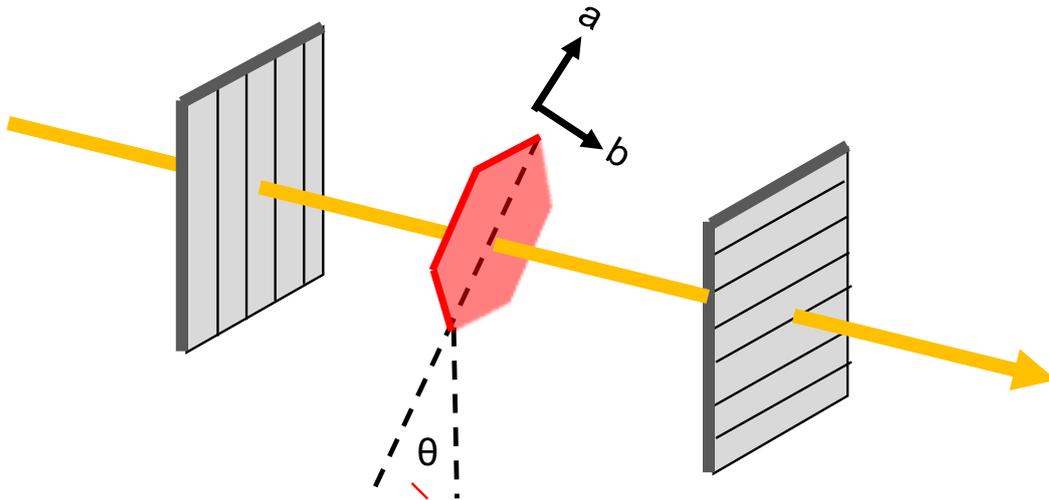


図 2.4: クロスニコル

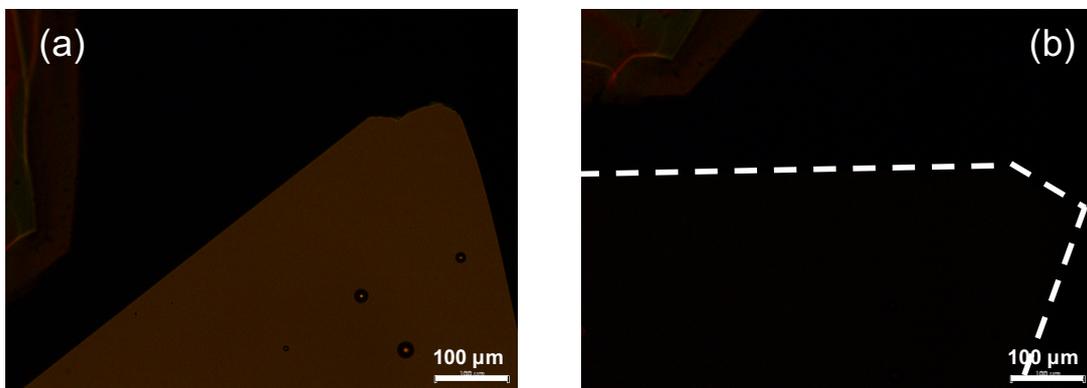


図 2.5: クロスニコル法を用いて (a) 対角位 (b) 消光位で観察したときの偏光顕微鏡写真

作製した結晶は様々なサイズがあったが、実験には主に  $2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  程度の大きさ、厚さ  $5 - 40\ \mu\text{m}$  の結晶を使用した。測定に用いるルブレン単結晶は図 2.6 に示すように穴の空いた銅のサンプルホルダーにグリースで接着し、真空クライオスタット中に取り付けた。こうすることでサンプルホルダーからの反射光を取り除いて測定することができる。



図 2.6: クライオスタット中に保持したルブレ単結晶の写真

## 2.3 コヒーレントフォノン測定における光学系の立ち上げ及び評価

### 2.3.1 反射型ポンプ・プローブ光学系

コヒーレントフォノンはポンプ・プローブ分光法を用いてフォノン励起による結晶の反射率、もしくは透過率の変化として振動のコヒーレンスを検出する方法が一般的である。ポンプ・プローブ分光法とはフォノンを励起させるためのポンプパルスとその緩和過程を観測するためのプローブパルスの二種類のパルスを用いる分光法であり、プローブパルスに遅延時間を設けることでコヒーレントフォノンの過渡変化を測定することが可能である。本研究で構築した反射型ポンプ・プローブ光学系を図 2.7 に示す。光源はフェムト秒チタンサファイアレーザー (Coherent, MiraF-900) を用いており、その特性は時間幅 110 fs、中心波長 830 nm、パワー 1.5 W、繰り返し周波数 76 MHz である。レーザーパルスの偏光方向はルブレ単結晶の  $b$  軸に対して平行になるよう  $\lambda/2$  波長板を用いて調整している。

まず、1つ目のビームスプリッターで光源からの出力を 4:1 の割合でポンプとプローブパルスに分ける。ポンプパルスはプローブパルスとの光路長が等しくなるように距離を取りながら焦点距離  $f = 200$  の平凸レンズを通り、サンプルに集光される。この時ニュートラルデンシティフィルター (ND フィルター)

### 2.3. コヒーレントフォノン測定における光学系の立ち上げ及び評価

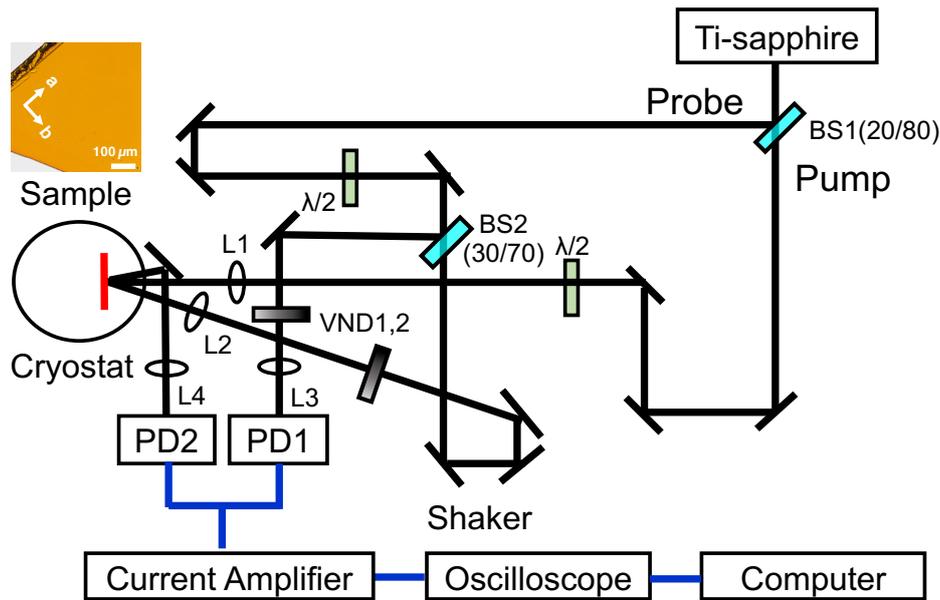


図 2.7: 実験に使用した反射型ポンプ・プローブ光学系図 BS1, 2: ビームスプリッター、L1 - 4: レンズ、PD1, 2: フォトディテクター、VND1, 2: バリアブル ND フィルター、 $\lambda/2$ : 1/2 波長板

で結晶を傷つけない程度の強度に調整しておく。

プローブパルスはビームスプリッター 2 により 7 : 3 の割合で観測用と参照用のパルスに更に分けられる。参照用のパルスは  $f = 100$  の平凸レンズを通り、シリコンダイオードの検出器 1 に入射される。観測用のパルスは三面鏡が備え付けられているシェイカー (APE Scandelay 15) を通り、 $f = 120$  の平凸レンズを通りサンプルに集光される。シェイカーは 20.0 Hz で 15 ps の光路差を掃引させる。実験によってはシェイカーに別の三面鏡を取り付け、振動数を 13.7 Hz に設定し測定を行っている。シェイカーはポンプとプローブパルスとの遅延時間が 0 となる点を高速にまたぐため、短時間での測定が可能となる。サンプルからの反射光は  $f = 150$  の平凸レンズを通り、検出器 2 に入射される。検出器 1, 2 はバランスディテクションシステムとなっている。これは初めに検出器 1 に正 (負)、2 に負 (正) のバイアスをかけておき、バリアブル ND フィルターで光電流値の和が 0 になるように調整しておく。そしてポンプパルス入射後、コヒーレントフォノンが励起されることによってわずかに変化する光電流値を検出する。こうすることで光源の揺らぎを補償することができるため、より良い S/N 比で測定することができる。得られた差分シグナルはカレントアンプを介

### 2.3. コヒーレントフォノン測定における光学系の立ち上げ及び評価

---

して増幅させる。このとき、3 - 300 kHz のバンドパスフィルターによりポンプとプローブパルスの瞬間的な応答は電氣的にカットされ、フォノン振動の応答が抜き出される。また、シグナルは 200 nA/V のゲインで増幅される。検出されたシグナルは 512 回の積算を 30 回繰り返す。この方法で得られるシグナルは参照光とサンプルからの反射光の強度差である。よって反射率変化  $\Delta R/R$  は次式で表される。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\frac{I_0 - I(t)}{I_{pr}}}{\frac{I_0}{I_{pr}}} = \frac{I_0 - I(t)}{I_0} \quad (2.1)$$

ここで  $I_{pr}$  はポンプパルス入射前におけるプローブパルスの強度、 $I_0$  は参照光の強度、 $I(t)$  はポンプパルスを入射してから  $t$  秒後におけるプローブパルスの強度である。

#### 2.3.2 得られるデータの解析方法

ここではコヒーレントフォノンシグナルの共通の解析方法について説明する。図 2.8(a) の赤と青は Bi のコヒーレントフォノン計測で得られた生データとバックグラウンドである。バックグラウンドはポンプパルスを照射せず、プローブパルスのみでの測定で得られるデータである。生データからバックグラウンドを差し引くと図 2.8(b) に示すデータが得られる。今、オシロスコープから取り込んだデータは縦軸が (V)、横軸がデータ点 (無次元) となっている。縦軸はカレントアンプの増幅率 (A/V) を掛け、フォトディテクターで検出した光電流値 (A) で割ることで反射率変化  $\Delta R/R$  となる。本測定における増幅率と光電流値はそれぞれ 200 nA/V と 700  $\mu$ A であるため、これらの値を用いて図 2.10(a) に示すような縦軸のスケールに変換した。一方で時間軸は光路差を掃引しているシェイカーのデータ (厳密には、sin 関数でフィッティングしたデータ) を元に作成する。シェイカーのシグナルは 1.0 V が 1.5 ps に相当しているため、得られたデータに 1.5 もしくは -1.5 をかけたデータが時間軸となる。このような手法で反射率変化を時間でプロットした結果が図 2.10(a) である。また、この時間分解反射スペクトルをフーリエ変換すると周波数領域のデータが得られる。フーリエ変換する過程は扱うデータによって異なるため、その都度説明する。

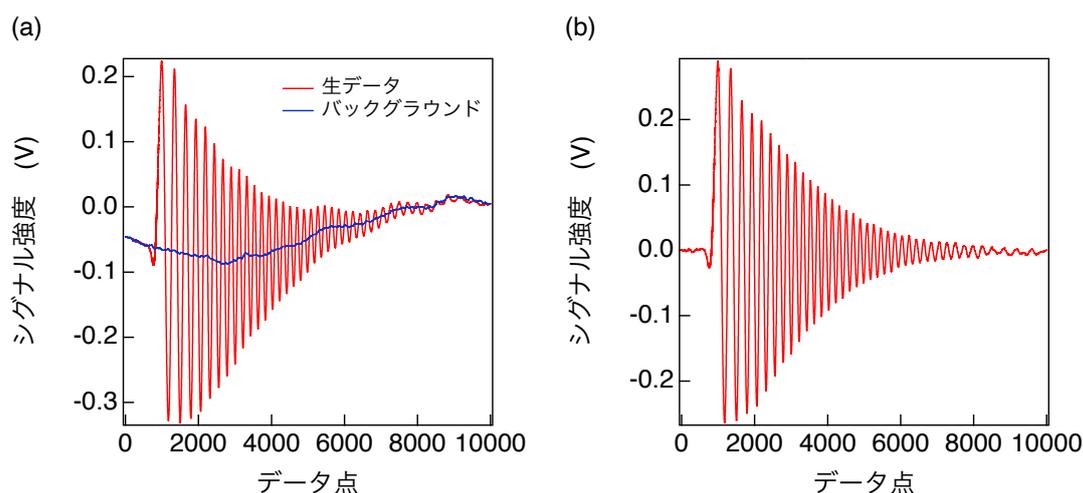


図 2.8: Bi のコヒーレントフォノン計測によって得られる (a) 生データとバックグラウンド (b) 生データからバックグラウンドを差し引いたデータ

### 2.3.3 光学系評価：Bi におけるコヒーレントフォノンの観測

構築した光学系が機能するか確認するため、Bi を標準サンプルとしてコヒーレントフォノンの観測を行った。Bi におけるコヒーレントフォノン測定の結果は数多くあり [18–20]、非常に評価のしやすいサンプルである。評価に用いた Bi はシリコン基板にスパッタリングで成長させた厚さ 100 nm の多結晶薄膜である。Bi のコヒーレントフォノン信号はルブレン単結晶と比較すると非常に強いため、512 回積算を 30 回繰り返さず 1 回で行った。Bi のコヒーレントフォノンモードは図 2.9 に示すような結晶の  $c$  軸に対して平行な  $A_{1g}$  モードと垂直な  $E_g$  モードが存在するが、全対称である  $A_{1g}$  モードの信号強度が  $E_g$  モードに対して非常に強いため、本測定手法では  $A_{1g}$  モードのみが観測できる。尚、 $E_g$  モードは電気光学 (EO) サンプリングと呼ばれる手法を用いることで観測できる [18, 21]。

図 2.10(a) に Bi のコヒーレントフォノン信号を示す。縦軸は反射率変化、横軸はポンパルスに対するプローブパルスの遅延時間を表している。得られた反射率変化のスペクトルは次の手順を踏んでフーリエ変換した。まず、反射率変化のデータを等間隔なデータに補間する。次に縦軸のデータを反射率変化の平均値で引き、縦軸データの平均値を 0 にする ( $\Delta R/R = 0$  に対して上下対称にする)。その後、ゼロパディングで足りないデータ点を埋める。ここでのゼ

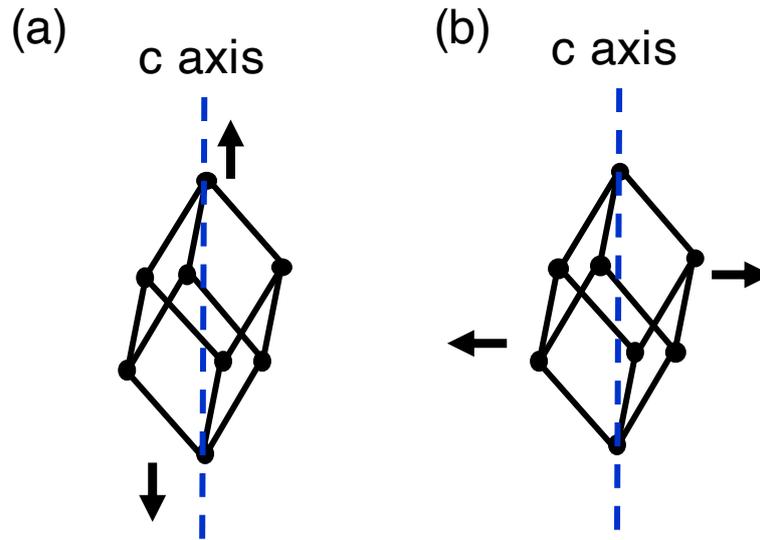


図 2.9: Bi のフォノンモード (a) $A_{1g}$  モード (b) $E_g$  モード

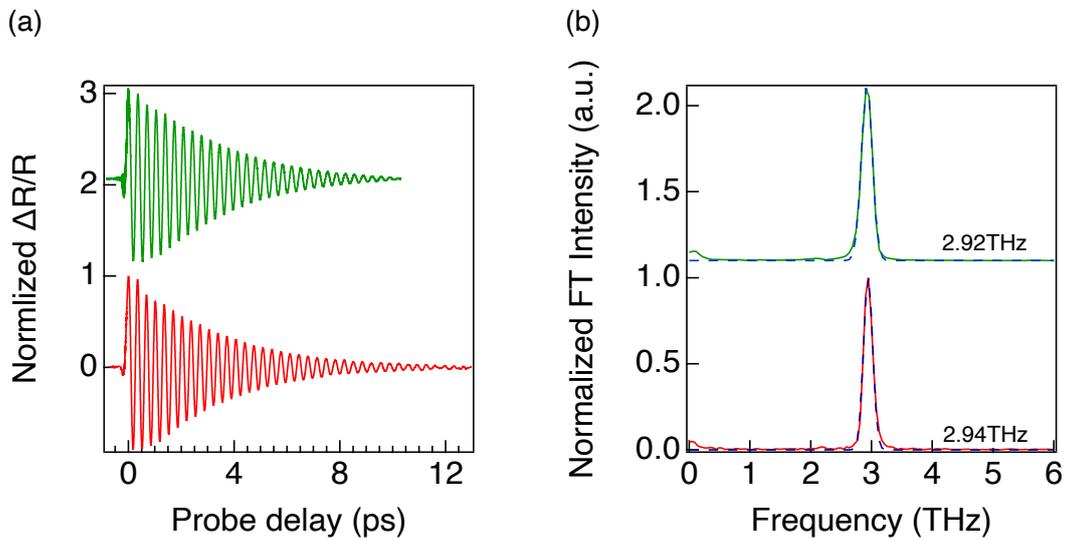


図 2.10: (a)Bi のコヒーレントフォノンシグナルと (b) そのフーリエ変換スペクトル

ロパディングは時間領域データの終わりに 0 のデータを追加する操作である。この操作によるフーリエ変換スペクトルへの影響はない。そして窓関数にハニングを用いてフーリエ変換する。こうして得られたフーリエ変換スペクトルを図 2.10(b) に示す。赤と緑はそれぞれシェイカーの振動数を 20.0 Hz、13.7 Hz に設定したときの結果である。今回の測定では同じサンプルでも異なる場所を

測定しており、検出されるシグナル強度はわずかに異なる。また、シグナル強度については議論しないため、反射率変化のデータは最大値で規格化している。フーリエ変換スペクトルは次式のガウス関数でフィッティングし、その結果を青の点線で重ねている。

$$g(\nu) = Y_0 + A \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta}\right)^2\right) \quad (2.2)$$

ここで  $Y_0$  はベースライン、 $A$  は振幅、 $\nu_0$  はコヒーレントフォノンのモード周波数、 $\delta$  は線幅を表している。このフィッティング結果から Bi のコヒーレントフォノンモードの振動数はシェイカーの振動数が 20.0 のときに、2.93 THz, 13.7 Hz のときに 2.94 THz という結果が得られた。また、Bi のコヒーレントフォノンは先行研究 [18] において 2.93 THz と報告されており、非常によく一致している。このことから、光学系に不備はなく、シェイカーの振動数を変えても問題はないと言える。

## 2.4 結果及び考察

### 2.4.1 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの観測

本測定はシェイカーの振動数を 20.0 Hz に設定し、ルブレン単結晶の温度を液体窒素で 90 K まで冷やして行った。図 2.11(a) にルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンシグナルを示す。Bi の時と同様に、反射率の変化をポンパルスに対するプローブパルスの遅延時間  $\tau_{pr}$  でプロットしている。 $\tau_{pr} \sim 0$  付近のシャープなピークはコヒーレントアーティファクトと呼ばれ、カレントアンプでカットしきれずに残っている電子応答の成分である。図 2.11(a) の挿入図は振動部分 ( $\tau_{pr} = 0.5 - 6.0$  ps) を拡大し、緩やかに変化するバックグラウンドを差し引いたものである。この結果を得るために次の解析を行った。まず、共通の解析方法を用いて得られた反射率変化のデータを等間隔なデータにする。その後、バックグラウンドで引き切れていない余分なビートを取り除くために適当な関数でフィッティングし、フィッティング関数との差を取った。ここではフィッティング関数として 7 次の多項式  $f(x) = lx^7 + mx^6 + nx^5 + ox^4 + px^3 + qx^2 + rx + s$  を使用した。バックグラウンドが生データと異なる形状を取る理由は次の 2 つが考えられる。1 つ目はシェイカーの運動が厳密には一次元的ではなく二次元的な運動を行うためであ

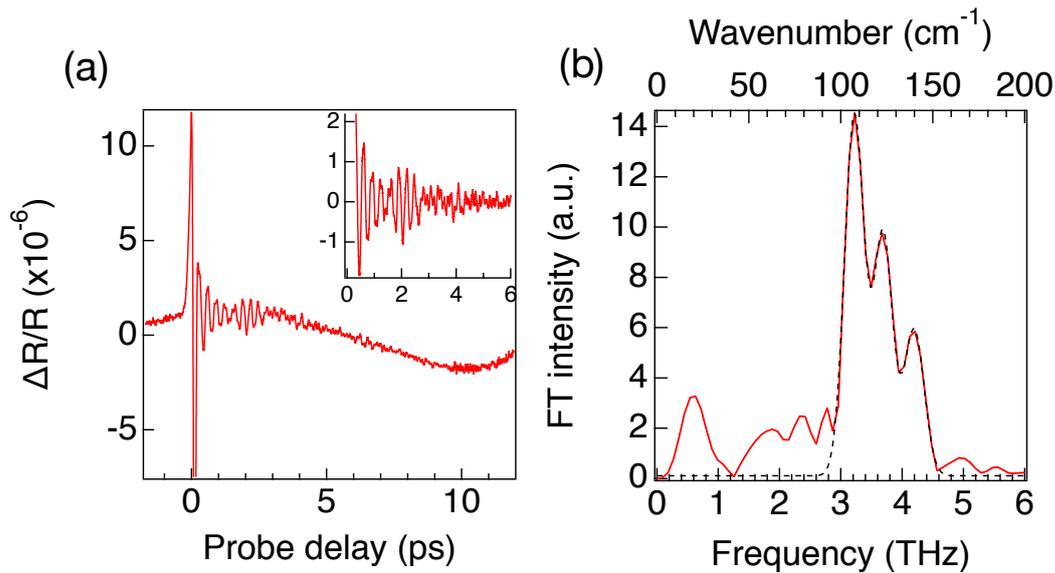


図 2.11: (a) ルブレンにおけるコヒーレントフォノンシグナルと緩やかに変化するバックグラウンドを差し引いた後の振動領域の拡大図と (b) 振動領域のフーリエ変換スペクトル

る。その結果、ポンプパルスの集光位置がわずかにずれ、反射率に揺らぎが生じる。2つ目は長時間測定によりバックグラウンドが徐々に変化するためである。Bi ではこの揺らぎはコヒーレントフォノンシグナルが大きいため無視できていたが、ルブレン単結晶の場合は相対的に無視できないほどの大きさとなっている。これらの理由からバックグラウンドだけでなく、更に適当な関数で差し引く処理が必要となる。こうして得られたビートは複雑な形状をしていることから複数の振動モードが同時に励起されていることが分かる。また、本研究ではパルスが結晶内で多重反射することにより検出器に遅れて到達する成分は考慮していない。理由としてはそのような成分が存在するのであれば遅延時間 0 以降に再度コヒーレントアーティファクトが現れるためである。しかしここではそのようなシグナルは検出されていないため、多重反射による寄与は無視できるものとする。

図 2.11(b) は図 2.11(a) の挿入図のフーリエ変換スペクトルである。使用している光源は中心波長が 830 nm (1.49 eV) でありルブレンのバンドギャップよりエネルギーが低いため、多光子励起を無視できるとすると観測できているコヒーレントフォンは ISRS 過程で励起されている。この場合、ラマンアクティブなモードのみが励起され検出されているはずである。そこで先行研究に

よるラマン散乱による結果 [14–16] と比較すると 3.20、3.67、4.18 THz のモードが観測できたと考えられる。これらの振動モードは分子内のシザリングとねじれの運動であることが理論計算により報告されている [16, 22, 23]。一方で分子間由来のモードを観測するには結晶の温度を 70 K 以下にする必要があることがラマン散乱の温度依存測定により報告されている [15]。また、図 2.11(b) では 0.5 THz 付近にもピークが確認できるが、これは 2 ps の周期に相当する。しかし、先行研究のラマン散乱測定ではこのようなピークは報告されていない。このようなピークが生じる原因は次の 2 つが考えられる。1 つ目はファストスキャンユニットであるシェイカーによるメカニカルな振動が効いていることである。2 つ目はバックグラウンドが生データと綺麗に一致していないことである。バックグラウンドは時間経過と共に徐々に変化するため、そのズレがノイズの原因となった可能性がある。以上の理由からここでは 0.5 THz 付近に確認できるピークはルブレン由来のピークではないと結論付けた。

また、フーリエ変換スペクトルは Bi の時と同様にガウシアンでフィッティングを行った。今回は 3 つのモードが観測されているため、次式を用いた。

$$g(\nu) = Y_0 + \sum_{i=1}^3 A_i \exp\left(-\left(\frac{\nu - \nu_i}{\delta_i}\right)^2\right) \quad (2.3)$$

ここで  $Y_0$ 、 $\nu_i$ 、 $A_i$ 、 $\delta_i$  はそれぞれベースライン、3 つのフォノンモードの振動数、振幅、線幅である。フィッティング結果は図 2.11(b) 中に黒の点線でプロットしている。フィッティング結果が実験結果の 3 つのモードを忠実に再現しているため、ここで得られたパラメーターを用いて次章のダブルパルス励起実験を行うことにした。

### 2.4.2 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの温度依存特性

これまでの測定は 20.0 Hz でシェイカーを振動させ、光路差を掃引していたが、本測定は 13.7 Hz で行った。条件が変わった理由はシェイカーに備え付けられてある三面鏡が長期の使用により損傷し、別の三面鏡を取り付けたところ既製品よりも質量が大きくなり、20.0 Hz では振動できなくなったためである。尚、図 2.10 に示している Bi のコヒーレントフォノン計測結果から実験に対する影響がないことは既に述べている。また、フーリエ変換を行う際のゼロパディングを 65536 点にした。

図 2.12 に 26 - 200 K で測定したルブレンにおけるコヒーレントフォノンの

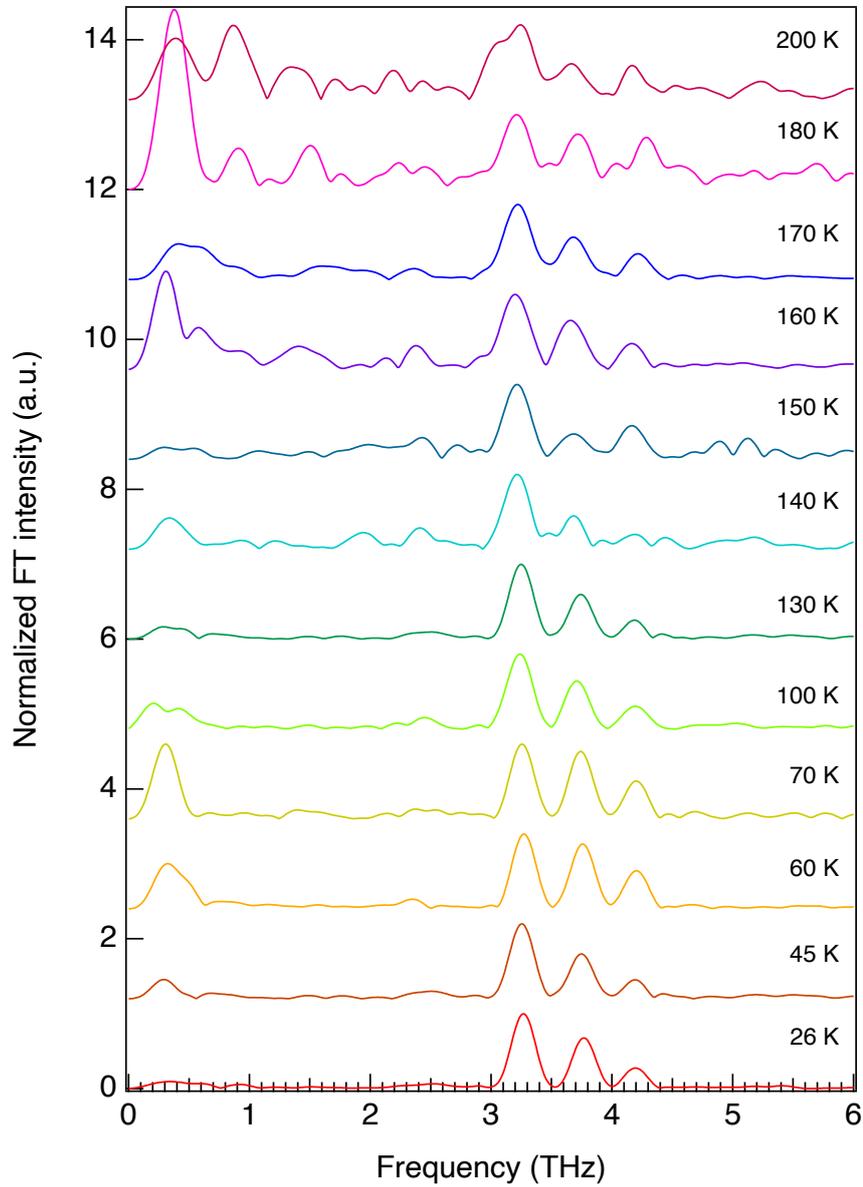


図 2.12: 26 - 200 K におけるコヒーレントフォノンシグナルのフーリエ変換スペクトル

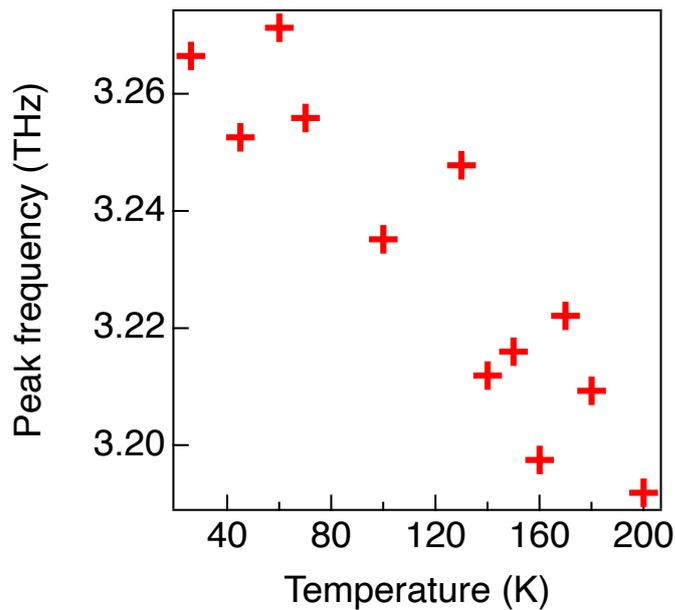


図 2.13: ピーク周波数の温度依存性

フーリエ変換スペクトルを示す。本実験はより低温まで測定できるように、これまでの実験とは異なるクライオスタットを用いており、冷凍機で温度を下げた。冷凍機を運転させておくと揺れによりシグナルを取得できないため、測定時は止めて行った。これにより低温領域では測定の前後に 5 K ほどの差がある。また、長時間の測定によりポンプパルスの強度にばらつきが出ることや、窓板がわずかに曇ることから温度による強度を比較できないため 3.20 THz の強度で規格化をしている。ここでは観測できたモードの中で最も強度の高かった 3.20 THz 付近のモードについて議論する。温度を下げるほど、熱によるフォノン励起の影響が少なくなるため S/N 比が良くなっていることが分かる。図 2.13 はコヒーレントフォノンのピーク周波数の温度依存性である。3.2 THz 付近のピーク周波数は温度を下げるに連れて高周波数側へシフトしていることが見てとれる。これは温度が低下することで格子が硬くなっているためと考えられる。

図 2.14 にピーク周波数の FWHM の温度依存性を赤のプロットで示す。温度が低くなるほど線幅が狭くなっていることが分かる。フーリエ変換スペクトルにおけるピークの FWHM  $\gamma$  はそのフォノンモードにおける減衰時間  $T_{dephase}$

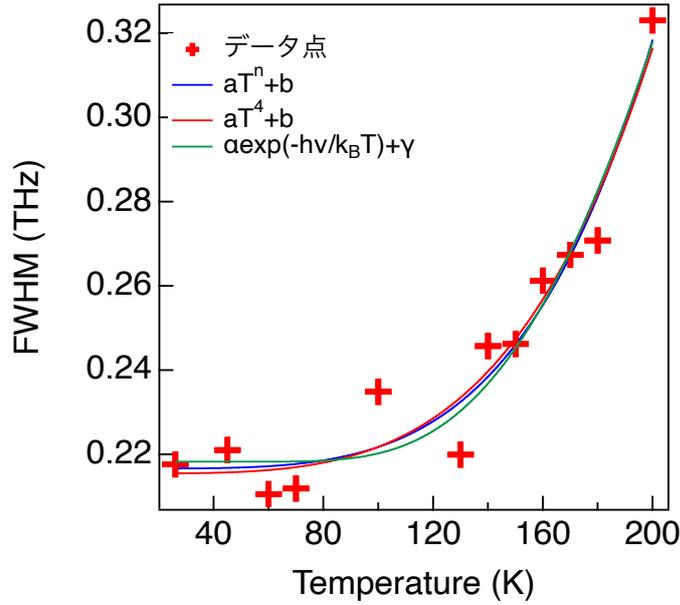


図 2.14: 3.2 THz 付近のモードにおける FWHM の温度依存性

( $\text{cm}^{-1}$ ) の逆数に対応しており、 $c$  を光速として

$$\frac{1}{T_{\text{dephase}}} = \pi c \gamma \quad (2.4)$$

と表される。すなわち温度を下げるに連れてフォノン寿命が長くなっていると言える。また、フォノンの減衰時間は一般的にポピュレーション緩和時間  $T_{\text{population}}$  と純粋位相緩和時間  $T_{\text{pure}}$  を用いて次式で表される [24, 25]。

$$\frac{1}{T_{\text{dephase}}} = \frac{1}{2T_{\text{population}}} + \frac{1}{T_{\text{pure}}} \quad (2.5)$$

$T_{\text{population}}$  が  $T_{\text{pure}}$  に対して非常に長い時、 $T_{\text{dephase}} = T_{\text{pure}}$  とみなすことができる。これらの2つの緩和は温度依存性により差異が出るため、フィッティングをかけることでどちらが主流のメカニズムであるかを特定することができる。純粋位相緩和時間と FWHM、ポピュレーション緩和時間と FWHM の関係式は  $T^n$  型とアレニウス型としてそれぞれ次式で表される [25]。

$$A(T) = aT^n + b \quad (2.6)$$

$$B(t) = \alpha \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right) + \beta \quad (2.7)$$

ここで  $T$  は温度であり、 $h$ 、 $\nu$ 、 $k_B$  はそれぞれプランク定数、フォノンの周波数、ボルツマン定数である。また、典型的には  $n = 4$  である。まずは、式 (2.6) でフィッティングした結果を図 2.14 に青の実線で示す。この時、指数のパラメーターは  $n = 4.32$  であった。よって  $n = 4$  として再度フィッティングを行った。 $n = 4$  の時の式 (2.6) と式 (2.7) によるフィッティング結果を図 2.14 中の赤線と緑線として示す。 $T^4$  型におけるフィッティングパラメーターは  $a = 6.31 \times 10^{-11} \pm 4.88 \times 10^{-12}$ 、 $b = 0.215 \pm 0.00324$  でありフィッティング結果も実験値を良く再現している。一方でアレニウス型もフィッティング結果を再現しているように見える。しかし、フィッティングパラメーターはそれぞれ  $\alpha = 5.02 \pm 3.51$ 、 $\beta = 0.218 \pm 0.00376$ 、 $h\nu = 1.08 \times 10^{-20} \pm 1.85 \times 10^{-21}$  であり、 $\alpha$  の値が収束しきれていない。また、 $h\nu$  の値も  $\nu$  に対象としているモードである  $\sim 3.20$  THz を代入して得られる値は  $\sim 2.13 \times 10^{-21}$  であるが、一桁大きな値となっている。図 2.15 に  $h\nu = 3.20$  THz を代入してアレニウス型のフィッティングを行った結果を黒の実線で示す。低温領域では再現されているようにも見えるが 200 K ではずれているため、3.2 THz のモードの緩和は純粋位相緩和の寄与が支配的であると考えられる。

次に 26K と 70K におけるコヒーレントフォノンの時間分解反射スペクトル

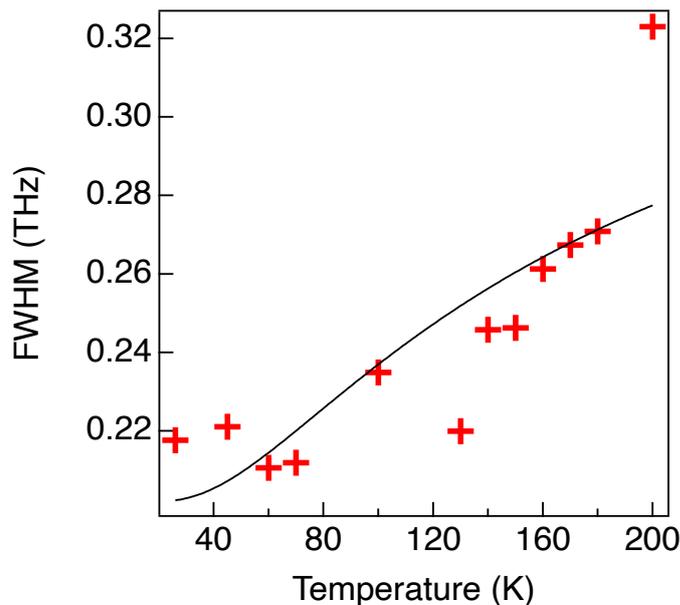


図 2.15: アレニウス型で 3.2 THz をパラメーターとして使用した時のフィッティング結果

を図 2.16 示す。26 K の結果は 70 K 時に対してコヒーレントフォノンの寿命が長いことが明らかである。しかし、図 2.14 では 70 K の方が FWHM が狭くこの結果と矛盾している。結果が矛盾することになった原因は、26 K のコヒーレントフォノンシグナルは測定領域以上に振動が続いているが、フーリエ変換を行う時間領域が制限されているためと考えられる。すなわち、低温領域における FWHM の真の値は現在の値よりも狭いことが予想できる。この問題を解決する手段としては、より広範囲をスキャンできるシェイカーを用いることや、ファストスキャンではなくステップスキャンによる測定手法をとることが挙げられる。これらの理由からルブレンにおける 3.20 THz の振動モードの緩和過程は  $T^4$  型、すなわち位相緩和が主流のメカニズムと考えられるが、低温領域では周波数分解能が足りていないため、新たな条件で実験を行う必要がある。

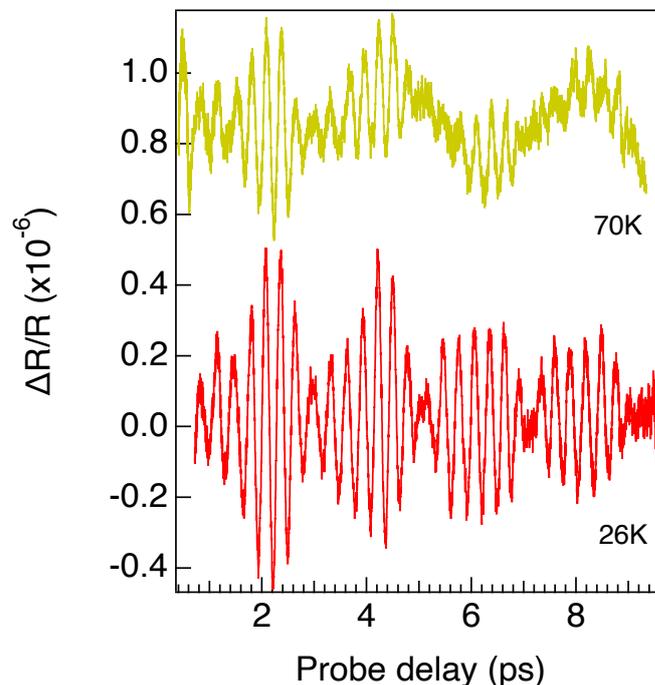


図 2.16: 26 K と 70 K で測定したときのコヒーレントフォノンシグナル

## 2.5 結言

本章ではルブレン単結晶におけるテラヘルツ領域のコヒーレントフォノンを反射型ポンプ・プローブ分光法により観測した。また、コヒーレントフォノン計測に必要なサンプル作製、光学系の構築及びそれらの評価も行った。本章のまとめを以下に記す。

1. ルブレン単結晶は PVT 法により作製し、XRD とクロスニコル法で評価を行った。表面を  $ab$  面として板状に成長しており、良質な単結晶が作製できていることが確認できた。
2. コヒーレントフォノン計測用の光学系には反射型ポンプ・プローブ分光法を採用した。光学系の評価には厚さ 100 nm の Bi 多結晶薄膜を用いて評価を行った。光学系には光路差を掃引するユニットとしてシェイカーを備え付けており、実験によってシェイカーの振動数を 13.7 Hz と 20.0 Hz に調整している。どちらの振動数に設定した時でも Bi のコヒーレントフォノンシグナルは 2.93 THz に観測できた。これは先行研究の結果とよく一致しており光学系や解析方法に不備がないことが示された。
3. ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンは 3.20、3.67、4.18 THz の 3 つのモードを観測することができた。これらのモードは全て分子内振動であり、先行研究 [22, 23] と比較すると 3.20 THz はシザリング、3.67 THz はねじれのモードであった。これらは多光子励起を無視できるとすると ISRS 過程で電子基底状態に生成されていると考えられる。
4. コヒーレントフォノンの温度依存性では温度を下げるとともにフーリエ変換スペクトルの線幅が狭くなっていることが確認できた。この線幅はコヒーレントフォノンの寿命の逆数に対応しているため、温度を下げるほど寿命が長くなっていることが示唆されている。また、この温度依存性を  $T^n$  型とアレニウス型の式でフィッティングをかけたところ、フィッティングパラメーターから  $n = 4$  の  $T^4$  型が良く再現されていた。このことからルブレンの 3.20 THz の緩和過程は純粹位相緩和が主流のメカニズムと考えられるが、低温領域ではコヒーレントフォノンの寿命に対してフーリエ変換の時間範囲が短いため、実験条件を整えて再度確認する必要がある。

## 参考文献

- [1] Keith A. Nelson, Dana D Dlott, and Michael D Fayer. Excited state dynamics in pure molecular crystals: Perylene and the excimer problem. *Chemical Physics Letters*, Vol. 64, No. 1, p. 6, 1979.
- [2] Muneaki Hase, Paul Fons, Kirill Mitrofanov, Alexander V. Kolobov, and Junji Tominaga. Femtosecond structural transformation of phase-change materials far from equilibrium monitored by coherent phonons. *Nature Communications*, Vol. 6, No. 1, p. 8367, December 2015.
- [3] Hiroya Sasaki, Riho Tanaka, Yasuaki Okano, Fujio Minami, Yosuke Kayanuma, Yutaka Shikano, and Kazutaka G. Nakamura. Coherent control theory and experiment of optical phonons in diamond. *Scientific Reports*, Vol. 8, No. 1, p. 9609, December 2018.
- [4] T. Dekorsy, T. Pfeifer, W. Ktt, and H. Kurz. Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. *Physical Review B*, Vol. 47, No. 7, pp. 3842–3849, February 1993.
- [5] M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima. Terahertz radiation from superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films excited by femtosecond optical pulses. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 14, pp. 2122–2124, September 1996.
- [6] Keisuke Yano, Hiroyuki Katsuki, and Hisao Yanagi. Mode selective excitation of terahertz vibrations in single crystalline rubrene. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 150, No. 5, p. 054503, February 2019.
- [7] Giovanni Batignani, Giuseppe Fumero, Ajay Ram Srimath Kandada, Giulio Cerullo, Marina Gandini, Carino Ferrante, Annamaria Petrozza, and Tullio Scopigno. Probing femtosecond lattice displacement upon photo-carrier generation in lead halide perovskite. *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, p. 1971, December 2018.
- [8] He Wang, Leonas Valkunas, Thu Cao, Luisa Whittaker-Brooks, and Graham R. Fleming. Coulomb Screening and Coherent Phonon in Methylammonium Lead Iodide Perovskites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 16, pp. 3284–3289, August 2016.

- 
- [9] Yoshitaka Matsubara, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Ken Onda. Coherent dynamics of photoinduced phase formation in a strongly correlated organic crystal. *Physical Review B*, Vol. 89, No. 16, p. 161102, April 2014.
- [10] Muneaki Hase, Kunie Ishioka, Jure Demsar, Kiminori Ushida, and Masahiro Kitajima. Ultrafast dynamics of coherent optical phonons and nonequilibrium electrons in transition metals. *Physical Review B*, Vol. 71, No. 18, p. 184301, May 2005.
- [11] Kazutaka G. Nakamura, Yutaka Shikano, and Yosuke Kayanuma. Influence of pulse width and detuning on coherent phonon generation. *Physical Review B*, Vol. 92, No. 14, p. 144304, October 2015.
- [12] R.A Laudise, Ch Kloc, P.G Simpkins, and T Siegrist. Physical vapor growth of organic semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 187, No. 3-4, pp. 449–454, May 1998.
- [13] A. R. Ullah, A. P. Micolich, J. W. Cochrane, and A. R. Hamilton. The effect of temperature and gas flow on the physical vapour growth of mm-scale rubrene crystals for organic FETs. In Hark Hoe Tan, Jung-Chih Chiao, Lorenzo Faraone, Chennupati Jagadish, Jim Williams, and Alan R. Wilson, editors, *Device and Process Technologies for Microelectronics, MEMS, Photonics, and Nanotechnology IV*, p. 680005, Canberra, ACT, Australia, December 2007.
- [14] J R Weinberg-Wolf, L E McNeil, Shubin Liu, and Christian Kloc. Evidence of low intermolecular coupling in rubrene single crystals by Raman scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 19, No. 27, p. 276204, July 2007.
- [15] Z. Q. Ren, L. E. McNeil, Shubin Liu, and C. Kloc. Molecular motion and mobility in an organic single crystal: Raman study and model. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 24, p. 245211, December 2009.
- [16] Elisabetta Venuti, Ivano Bilotti, Raffaele Guido Della Valle, Aldo Brillante, Paolo Ranzieri, Matteo Masino, and Alberto Girlando. Polarized Raman Spectra of a Rubrene Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry*
-

- 
- C*, Vol. 112, No. 44, pp. 17416–17422, November 2008.
- [17] Pavel Irkhin, Aleksandr Ryasnyanskiy, Marlus Koehler, and Ivan Biaggio. Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals. *Physical Review B*, Vol. 86, No. 8, p. 085143, August 2012.
- [18] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 17, pp. 2474–2476, October 1996.
- [19] H. Katsuki, J.C. Delagnes, K. Hosaka, K. Ishioka, H. Chiba, E.S. Zijlstra, M.E. Garcia, H. Takahashi, K. Watanabe, M. Kitajima, Y. Matsumoto, K.G. Nakamura, and K. Ohmori. All-optical control and visualization of ultrafast two-dimensional atomic motions in a single crystal of bismuth. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 2801, December 2013.
- [20] Yu-Hsiang Cheng, Frank Y. Gao, Samuel W. Teitelbaum, and Keith A. Nelson. Coherent control of optical phonons in bismuth. *Physical Review B*, Vol. 96, No. 13, p. 134302, October 2017.
- [21] Kunie Ishioka, Masahiro Kitajima, and Oleg V Misochko. Coherent A<sub>1g</sub> and E<sub>g</sub> phonons of antimony. *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 12, p. 6, April 2008.
- [22] Alberto Girlando, Luca Grisanti, Matteo Masino, Ivano Bilotti, Aldo Brilante, Raffaele G. Della Valle, and Elisabetta Venuti. Peierls and Holstein carrier-phonon coupling in crystalline rubrene. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 3, p. 035208, July 2010.
- [23] Kiyoshi Miyata, Yuki Kurashige, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Shota Takahashi, Shunsuke Tanaka, Jun Takeya, Takeshi Yanai, and Yoshiyasu Matsumoto. Coherent singlet fission activated by symmetry breaking. *Nature Chemistry*, Vol. 9, No. 10, pp. 983–989, October 2017.
- [24] J L Skinner. Theory of Pure Dephasing in Crystals. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 39, No. 1, p. 16, 1988.
- [25] Hiroyuki Katsuki and Takamasa Momose. Observation of Rovibrational Dephasing of Molecules in Parahydrogen Crystals by Frequency Domain Spectroscopy. *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 15, pp. 3286–3289, April 2000.
-

## 第 3 章

# 遅延ダブルパルス励起法による コヒーレントフォノンの制御

### 3.1 緒言

コヒーレントフォノンは位相の揃った集団的な振動であるため量子干渉により制御することができ、これまでに数多くの報告がなされている。[1–5]。コヒーレントフォノンを制御する手法は遅延ダブルパルス励起法や THz パルス列による選択励起等が挙げられる。遅延ダブルパルス励起を用いた実験の一つに Bi を対象としたものがあり、コヒーレントフォノンの可干渉性が確かめられ、その干渉は単純な波の重ね合わせで記述されることが報告された [1]。THz パルス列を用いた手法では  $\alpha$ -ペリレンにおいて複数存在するモードの中で特定のモード「のみ」の励起に成功している [3]。コヒーレントフォノン振幅を単に増幅させるだけなら励起強度を高くすることで線形に増幅させることができるが、ある強度を境に頭打ちし、サンプルへのダメージも大きくなる。しかし、励起強度が低くても複数のパルス列で励起すると、頭打ちした強度を超えてさらに振動振幅が増幅する [6]。このような手法を用いてコヒーレントフォノンの振幅を更に増幅させることができるのであれば、光誘起相転移への応用も期待できる [7, 8]。特定のフォノンモードの選択的励起は、電子-フォノン相互作用が重要な系においても力を発揮する。例えば、ハロゲン化鉛ペロブスカイトでは、THz ポンプ・可視プローブ実験により、1 THz のフォノンモードがバンドギャップのシフトを引き起こすことが報告されている [9]。このように任意ではなく特定のフォノンが電子と相互作用を起こしやすいのであれば、そのモードを制御することで電子物性の制御も期待できる。ルブレンに関しては先行研究

において電子励起状態のコヒーレントフォノンを観測した報告がなされているが [10]、特定のフォノンモードを積極的に制御するような研究は行われていない。しかし、コヒーレントフォノンの制御によって電子-フォノン相互作用を介した電子物性の制御が可能であるならば、特定のモードの選択的励起は非常に重要である。また、これによりどのようなモードが優先的にキャリア移動をアシストもしくは阻害するといった情報が得られるのであれば、高効率なデバイス設計の指針にもなり得る。このような応用も視野に入れながら本研究では第2章で観測できたルブレンのコヒーレントフォノンモードの選択的励起について述べる。

## 3.2 光学干渉測定

本研究ではコヒーレントフォノンを制御する手法として遅延ダブルパルス励起法を採用し、ポンプパルスの光路にホームメイドのマイケルソン干渉計を組み込んだ。この干渉計の片方のアームにはピエゾステージ (PI P-621. 1CL) を備え付けており、光学距離をフェムト秒精度でオートマチックに制御できる。ここでは干渉計のピエゾステージを備え付けている方と備え付けていない方をそれぞれ、ピエゾ側、基準側と呼ぶことにする。ダブルパルス励起実験は干渉計のクオリティに大きく左右され、光学干渉以上のクオリティは得られない。そこで、まずは干渉計の精度を向上させるためのアライメント調整方法及び、光学干渉測定について述べる。

### 3.2.1 干渉計の精度調整

干渉計を実験で使用するには、ダブルパルスが干渉計で合波された直後と、遙か遠くの位置で空間的なオーバーラップを保っている必要がある。そこで本研究では図 3.1 に示している光学系 (ダブルパルス励起実験に使用する光学系の一部) に CCD カメラ (ImagingSource DMK41AUC02) を用いて、ダブルパルスのアライメント調整を次の手順で行った。

1. まず、CCD カメラが壊れないように ND フィルターを適度に挟んでおく。(本研究では干渉計の前にバリアブル ND フィルター 2 枚と CCD カメラ前に 1 % の ND フィルターを挟んだ)。
2. 図 3.1 のポジション 1 にカメラを置き、基準側から出たレーザースポット

- の位置を確認する。尚、基本的にこちらの2枚のミラーは動かさない。
3. ピエゾ側のミラー1で、2つのレーザースポットが完全に重なるように調整する。
  4. カメラをポジション2に置き、基準側のレーザースポットの位置を確認する。
  5. ピエゾ側のミラー2で、2つのレーザースポットが完全に重なるように調整する。

以後、ポジション1、2のどちらにカメラを置いても2つのレーザースポットが重なるまで手順2.~5.を繰り返す。

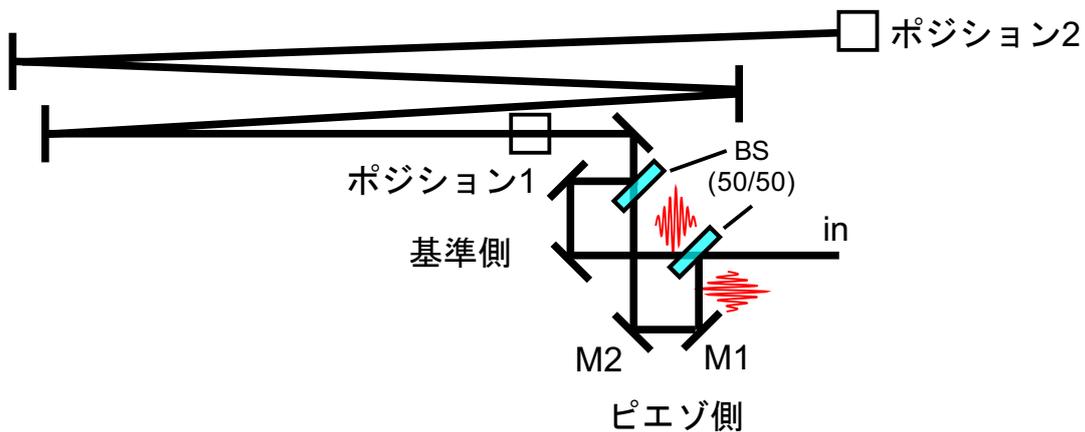


図 3.1: ダブルパルスのアライメント調整光学系図 BS:ビームスプリッター、M1, 2: アライメント調整に使用するミラー  
CCD カメラをポジション1と2の位置に交互に入れ替えてスポットを確認する。

### 3.2.2 周波数分解自己相関測定 (FRAC)

干渉計を通して出てきたダブルパルスの光学干渉の評価は周波数分解自己相関測定 (Fringe Resolved Auto Correlation, FRAC) により行った。FRAC は自己相関法の中でも2つのパルスがコリニアな場合であり、ベースは第1章で紹介した自己相関測定である。FRAC 測定の光学系はコヒーレントフォノン測定時と同じであるが、図 3.2 には FRAC 測定で使用する一部のみを示している。本実験ではサンプル位置に BBO 結晶を置き、第二高調波を発生させる。BBO

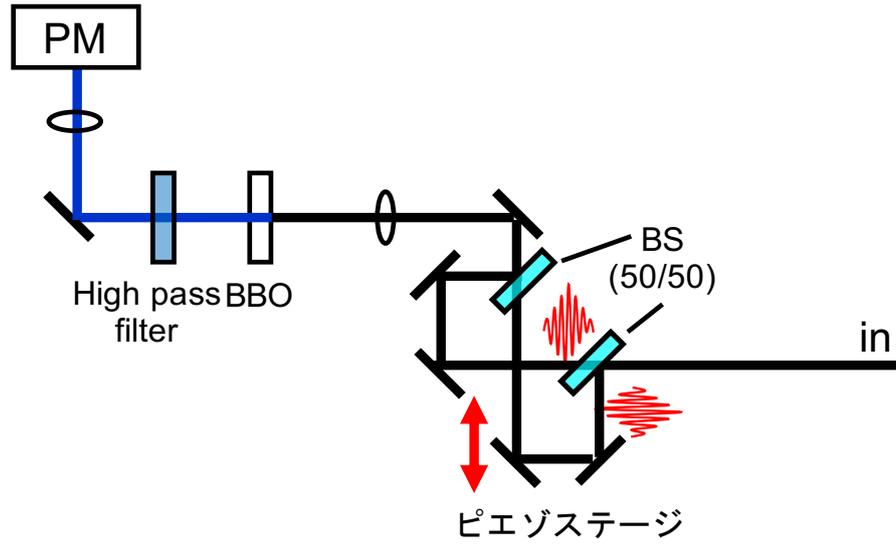


図 3.2: ダブルパルスのアライメント調整光学系図 BS:ビームスプリッター、PM:光電子増倍管

結晶を抜けた光には元の 830 nm の光も含まれているため、ハイパスフィルターを通し、第二高調波である 415 nm の光のみを光電子増倍管へ入射しシグナルを検出する。FRAC 測定はピエゾステージでダブルパルス間の遅延時間を掃引しながら行う。次にこうして得られるシグナルを考える。チャープのかかっていないパルスの基本形は

$$E_0(t) = E(t)e^{i\omega t} + \text{c. c.} \quad (\text{c. c. は複素共役}) \quad (3.1)$$

と表される。干渉計によって 2 つに分けられたパルスのうち 1 つが遅延時間  $\tau$  だけ遅れて合波されたときの電場  $E_{total}(t, \tau)$  は、

$$\begin{aligned} E_{total}(t, \tau) &= E_0(t) + E_0(t, \tau) \\ &= \{E(t) + E(t - \tau)e^{-i\omega\tau}\}e^{i\omega t} + \text{c. c.} \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。SHG は二次の非線形光学過程であり、その振幅は元のパルスの 2 乗に比例するため、SHG の非線形分極  $P_{SHG}$  を計算すると、

$$P_{SHG}(t, \tau) = \{E(t) + E(t - \tau)e^{-i\omega\tau}\}^2 e^{2i\omega t} + \text{c. c.} \quad (3.3)$$

と表される。SHG 光を検出器に入射したときに得られるシグナルは電場ではなく強度であるため、検出される FRAC シグナルは SHG 強度の時間積分であり、

次式で表される。

$$I_{FRAC}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t) + E(t - \tau)e^{-i\omega t}|^4 dt \quad (3.4)$$

尚、絶対的な強度は必要ないため、比例係数は省略している。ここで積分の中身を次に示しておく。

$$\begin{aligned} |E(t) + E(t - \tau)e^{-i\omega t}|^4 &= |E(t)|^4 + |E(t - \tau)|^4 + 4|E(t)|^2|E(t - \tau)|^2 \\ &\quad + E(t)^2E^*(t - \tau)^2e^{2i\omega\tau} + \text{c. c.} \\ &\quad + 2E(t)E^*(t - \tau)\{|E(t)|^2 + |E(t - \tau)|^2\}e^{i\omega\tau} + \text{c. c.} \end{aligned} \quad (3.5)$$

よって FRAC シグナルの強度は

$$\begin{aligned} I_{FRAC}(\tau) &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^4 dt \\ &\quad + 4 \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^2|E^*(t - \tau)|^2 dt \\ &\quad + e^{2i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} E(t)^2E^*(t - \tau)^2 dt + \text{c. c.} \\ &\quad + 2e^{i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E^*(t - \tau)\{|E(t)|^2 + |E(t - \tau)|^2\} dt + \text{c. c.} \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。また、干渉計のビームスプリッターは 1 : 1 の割合で分けられるため、第一項には

$$\int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^4 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t - \tau)|^4 dt \quad (3.7)$$

を用いている。式 (3.6) の第一項は 2 つのパルスがそれぞれ独立に発生させる第二高調波の強度であり、測定の際はバックグラウンドとして検出される。第二項は二次の強度自己相関関数と呼ばれ、パルスの重なり具合に左右される。第三項と第四項は干渉項である。 $\tau = 0$ 、すなわち干渉計から出てくる 2 つのパルスが完全にオーバーラップするとき、式 (3.6) のすべての項は  $\int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^4 dt$  となるため、式 (3.6) は

$$I_{FRAC}(0) = 16 \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^4 dt \quad (3.8)$$

となる。一方で  $\tau = \pm\infty$ 、すなわち、2 つのパルスが完全にオーバーラップしていないときは、式 (3.6) の  $E(t)E(t - \tau)$  等の相関項がすべて消えるため、式

(3.6) は

$$I_{FRAC}(\pm\infty) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^4 dt \quad (3.9)$$

となる。よって、FRAC のピークとバックグラウンドの比は

$$\frac{I_{FRAC}(0)}{I_{FRAC}(\pm\infty)} = 8 \quad (3.10)$$

である。すなわち、実験で得られたシグナルの最大値とバックグラウンドの比が 8 に近いほど干渉計の精度が高いと評価できる。

### 3.2.3 FRAC 測定の結果

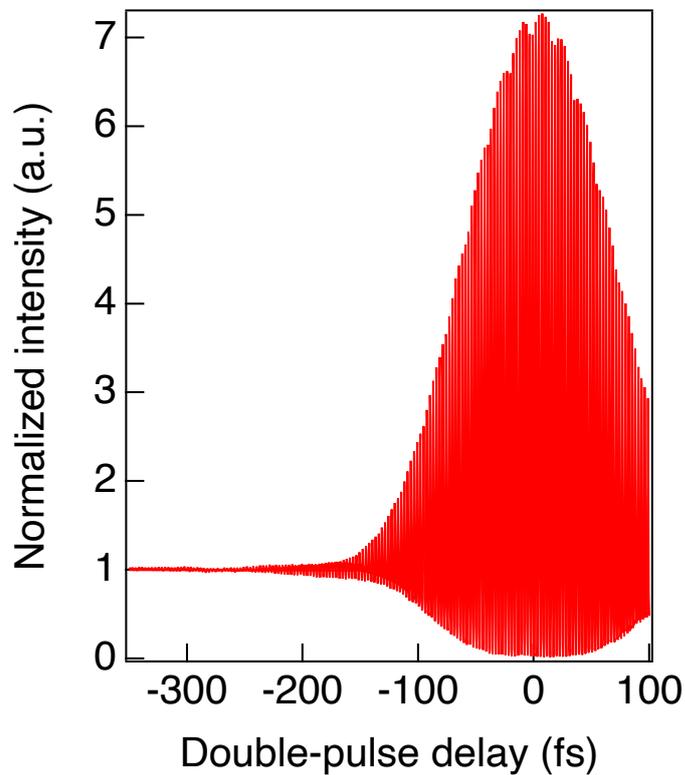


図 3.3: FRAC 測定による光学干渉図

図 3.3 に FRAC 測定で得られたダブルパルスの光学干渉結果を示す。縦軸はバックグラウンドの強度で規格化した FRAC シグナルの強度、横軸はダブルパルス間の遅延時間を表している。遅延時間が 0 のときはダブルパルスが時間的、

### 3.3. ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの選択的励起

空間的に完全にオーバーラップしているタイミングであり、本結果では強度が 7.27 で最大値をとっている。また、遅延時間が 200 fs 付近から FRAC 強度が 1 近辺になっていることから、この辺りではダブルパルスがほとんどオーバーラップしていないことが分かる。縦軸の最大値が理想的な最大値である 8 に届かない理由としては、干渉計内のミラーの形状の違いやダメージによって生じるパルス間の空間的強度分布の違い等が挙げられる。しかし、ダブルパルス実験をする上では十分な精度であると言える。

## 3.3 ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの選択的励起

### 3.3.1 ダブルパルス励起用の反射型ポンプ・プローブ光学系

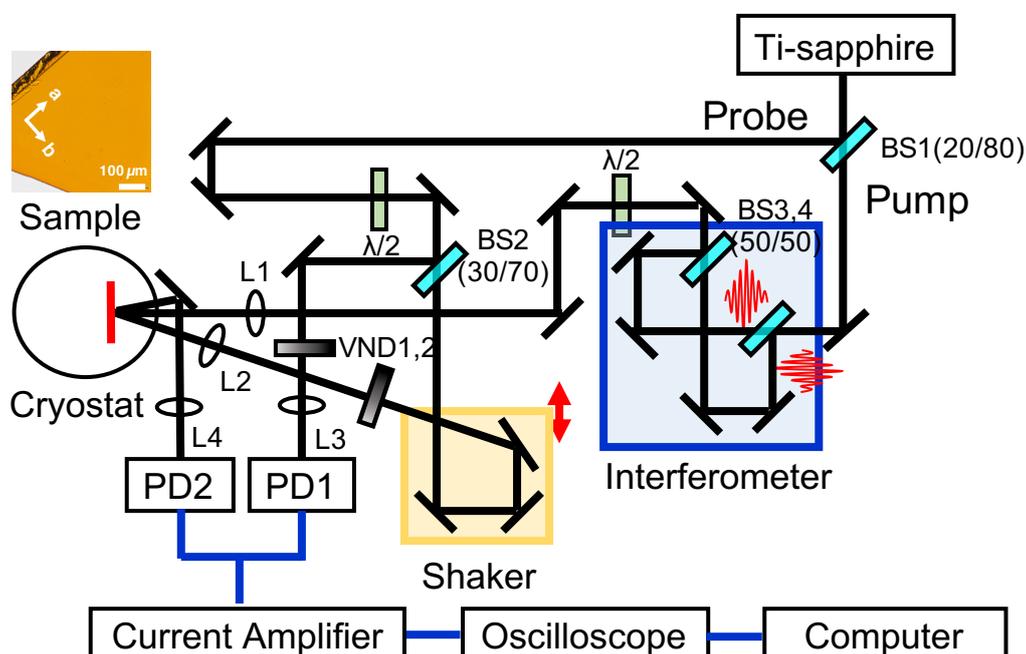


図 3.4: 実験に使用したダブルパルス励起用の光学系図 BS1-4: ビームスプリッター、L1-4: レンズ、PD1, 2: フォトディテクター、VND1, 2: バリアブル ND フィルター、 $\lambda/2$ :  $1/2$  波長板、

コヒーレントフォノンシグナルの取得には反射型ポンプ・プローブ法を用いており、光学系のベースも第 2 章で述べた通りである。先に述べたように本実

験ではコヒーレントフォノンモードの選択的励起を行うために図 3.4 に示すよう、ポンプパルスの光路にマイケルソン干渉計を新たに組み込んでいる。この干渉計によりポンプパルスはある遅延時間  $\Delta\tau_{delay}$  を持ったコリニアなダブルパルスとして生成される。ダブルパルス間の遅延時間はシングルパルス励起によって観測できたモードの周期に応じて設定する。図 2.11(b) で確認できるように、本研究では 3.20、3.67、4.18 THz の 3 つのモードが観測できており、それぞれフォノンの振動周期  $\sim 312$ 、272、238 fs に相当する。ここではそれぞれのモードを  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$ 、フォノン振動周期を  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  とする。

### 3.3.2 ダブルパルス励起結果

ダブルパルスの遅延時間をそれぞれのモードの周期に対して 1 倍と 1.5 倍に設定して測定した結果を図 3.5(a) に示す。ダブルパルスの遅延時間は上から順にシングルパルス励起結果 (図 2.11(a) と同じ)、 $\Delta\tau_{delay}=1.0 T_1$  (312 fs)、1.5  $T_1$  (467 fs)、1.0  $T_2$  (271 fs)、1.5  $T_2$  (406 fs)、1.0  $T_3$  (238 fs)、1.5  $T_3$  (357 fs) である。それぞれの条件において反射率変化が異なるビート構造をしていることが分かる。

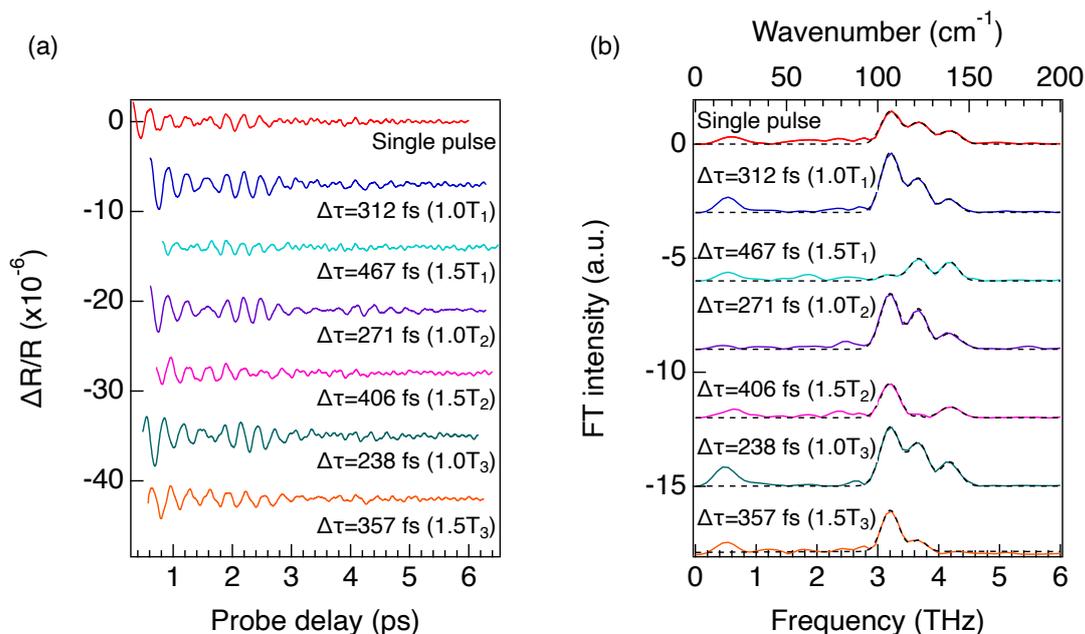


図 3.5: (a) ダブルパルス励起したときのコヒーレントフォノンシグナル (b) (a) のフーリエ変換スペクトル

### 3.3. ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの選択的励起

表 3.1: フーリエ変換スペクトルにおけるダブルパルスの遅延時間に対するフォノンの振幅倍率（シングルパルス励起時の振幅を 1 に規格化している。）

$\nu_1$		$\nu_2$		$\nu_3$	
周期	振幅倍率	周期	振幅倍率	周期	振幅倍率
single pulse	1.00	single pulse	1.00	single pulse	1.00
$1.0T_1$	1.87	$1.0T_2$	1.84	$1.0T_3$	1.84
$1.5T_1$	0.171	$1.5T_2$	0.149	$1.5T_3$	0.251
$2.0T_1$	1.78	-	-	-	-
$2.5T_1$	0.0966	-	-	-	-
$3.0T_1$	1.59	-	-	-	-

図 3.5(a) をフーリエ変換した結果を図 3.5(b) に示す。各スペクトルの色は図 3.5(a) と同じ条件を表している。遅延時間を  $1.0 T_1$  から  $1.5 T_1$  に変化させることで  $\nu_1$  モードの強度が強くなり、あるいは弱くなっていることが分かる。これと同様に  $\nu_2$  と  $\nu_3$  のモードも  $\Delta\tau_{delay} \sim 1.0 T_2, 1.0 T_3$  のときに強められ、 $\Delta\tau_{delay} \sim 1.5 T_2, 1.5 T_3$  のときに弱められていることが確認できる。図 3.5(b) の点線はそれぞれのフーリエ変換スペクトルを式 (2.3) でフィッティングした結果である。フィッティングパラメーターの  $\nu_i$  はシングルパルス励起でフィッティングしたときの値 3.20, 3.67, 4.18 THz を用いた。ただし、 $\Delta\tau_{delay} \sim 1.5 T_3$  時の  $\nu_3$  モードはノイズレベルにまで打ち消されたためにうまく収束していない。表 3.1 にシングルパルス励起時の振幅を 1 としたときのダブルパルス励起時の振幅倍率をまとめている。表 3.1 から強め合う条件で  $\sim 1.85$  倍、弱め合う条件で  $\sim 0.190$  倍にまでコヒーレントフォノン振幅を操作できていることが分かる。本実験で設定した最短のダブルパルスの遅延時間は 238 fs であるが、図 3.3 に示している FRAC の結果と比較すると、この遅延時間はダブルパルス間の重なりが無視できるほど小さいことが分かる。すなわち、本実験で得られたコヒーレントフォノンシグナルの強度変調は電場の重なり合い（光学干渉）によって生じているのではなく、分子内でのフォノンの波動関数の重なり（量子干渉）によって生じている。

次にダブルパルスの遅延時間を  $\Delta\tau_{delay} \sim 1.0 T_1$  (312 fs)、 $1.5 T_1$  (467 fs)、 $2.0 T_1$  (623 fs)、 $2.5 T_1$  (778 fs)、 $3.0 T_1$  (934 fs) に調整したときのコヒーレン

### 3.3. ルブレンにおけるコヒーレントフォノンの選択的励起

トフォノンシグナルとそのフーリエ変換スペクトルを図 3.6(a)、(b) に示す。図 3.6(b) の点線はそれぞれのフーリエ変換スペクトルを式 (2.3) を使ってフィッティングした結果である。 $\Delta\tau_{delay} \sim 2.0 T_1$ 、 $2.5 T_2$ 、 $3.0 T_3$  についてもシングルパルス励起時に対するコヒーレントフォノン振幅の倍率を表 3.1 に示している。 $\Delta\tau_{delay} \sim 1.0 T_1$  のときと比較すると  $\Delta\tau_{delay} \sim 2.0 T_1$ 、 $3.0 T_1$  の振幅倍率は小さくなっていることが分かる。これは一発目のパルスによって励起されたコヒーレントフォノン振幅が時間が経つ毎に小さくなるためである。また、 $\Delta\tau_{delay} \sim 2.0 T_1$  のときは  $\nu_3$  モードの強度が、 $\Delta\tau_{delay} \sim 3.0 T_1$  のときは  $\nu_2$  モードがほとんど打ち消されていることが確認できる。本実験では  $\nu_1$  モードの強度を選択的に操作するためにダブルパルスの遅延時間を調整していたが、そのタイミングによって他のモードも同時に強める、あるいは弱めることができる。すなわち、1つのモードを制御しながらも遅延時間によって他のモードの強度分布も同時に操作できることを示している。このように本研究では低波数領域に複雑なフォノン分布を示すルブレン単結晶において、コヒーレントフォノンを観測するだけでなく、制御することもできた。

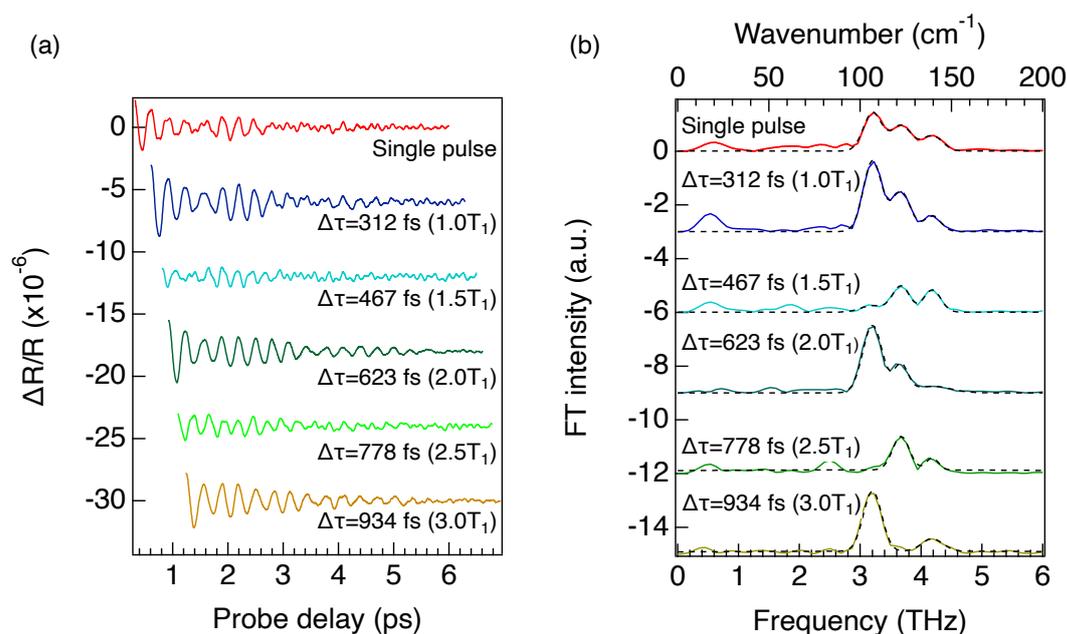


図 3.6: (a) ダブルパルス励起したときのルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンシグナル (b) (a) のフーリエ変換スペクトル

### 3.3.3 ダブルパルス励起されたコヒーレントフォノン振幅のシミュレーション

コヒーレントフォノン励起に用いたレーザーの中心波長は 830 nm でありルブレンの HOMO(最高占有分子軌道)-LUMO (最低非占有分子軌道) バンドギャップよりもエネルギーが小さいため、多光子励起がほとんど生じないとすると、ここで観測できていたモードは ISRS 過程により電子基底状態に生成していると考えられる。本研究で観測したコヒーレントフォノンモードは 3 つであるため、反射率変化  $\Delta R/R$  は次の式で表される [2, 11, 12]。

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \sum_{i=1}^3 \frac{\partial R}{\partial \chi} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \Delta q_i(t), \quad (3.11)$$

ここで  $\chi$  と  $q_i(t)$  はラマン感受率テンソルの対角成分とそれぞれのフォノンモード  $\nu_i$  における変位である。また、 $q(t)$  に関する運動方程式は式 3.12 のように調和振動子モデルで表される。

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} + 2\gamma_i \frac{dq_i}{dt} + \omega_i^2 q_i = \frac{F_i(t)}{M_i}, \quad (3.12)$$

ここで  $\gamma_i$ 、 $\omega_i$ 、 $M_i$ 、 $F_i(t)$  はそれぞれ各モードにおける減衰定数、角周波数、有効質量、外部から加わる力、すなわちポンプパルスである。また、ISRS 過程のとき、 $F_i(t)$  は次のように表される [13]。

$$F_i(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \right)_0 |\mathbf{E}(t)|^2. \quad (3.13)$$

1 つ目のポンプパルスが到達した時刻を  $t = 0$  とすると、ガウシアン型に仮定したダブルパルスのエンベロープは、

$$\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{b}} E_0 \left[ e^{-4 \ln 2 \left( \frac{t}{\tau_p} \right)^2} + e^{-4 \ln 2 \left( \frac{t - \Delta \tau_{delay}}{\tau_p} \right)^2} \right], \quad (3.14)$$

と表される。ここで  $\tau_p$  はシングルパルスの電場の FWHM、 $E_0$  は電場の振幅、 $\hat{\mathbf{b}}$  は  $b$  軸に平行な単位ベクトルである。また、 $E_0$  はポンプパルス入射直後のフォノン振幅が 1 になるように決定される。式 (3.14) の第一項は 1 つ目のパルス、第二項は  $\Delta \tau_{delay}$  だけ遅れて到達する 2 つ目のパルスを表しており、ダブルパルスが時間的に互いにオーバーラップしないとする。本研究で使用したパ

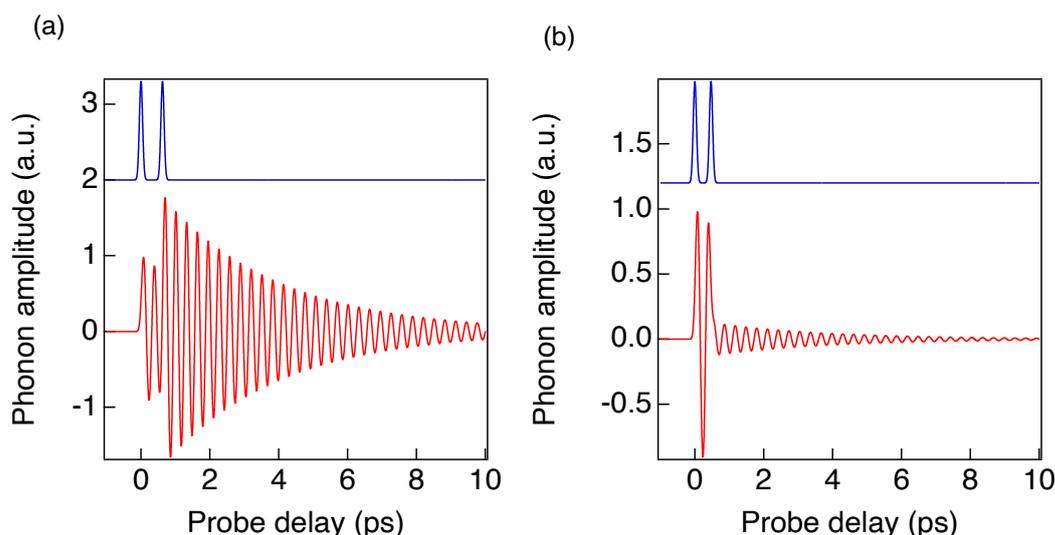


図 3.7: 調和振動子モデルでシミュレーションした  $\nu_1$  モードにおける振幅の振る舞い (a)  $\Delta\tau_{delay} = 2.0 T_1$  (b)  $\Delta\tau_{delay} = 1.5 T_1$

ルスは第 1 章で述べた自己相関測定において、時間幅が 110 fs と測定できており、これは  $\tau_p = 156$  fs に相当する。式 (3.12)-(3.14) を用いてダブルパルス励起されたコヒーレントフォノンの振る舞いのシミュレーションを最も高い強度で観測できた  $\nu_1$  モードを対象に行った。  $\Delta\tau_{delay} = 2.0 T_1$  と  $1.5 T_1$  のシミュレーション結果を図 3.7(a)、(b) に示す。ここで  $\omega_1/2\pi = 3.20$  THz と  $\gamma_1 = 4.46$  は式 (2.3) を使ったフィッティングにより得られたパラメーターである。図 3.7 において青はポンプパルスの強度を表しており、赤はフォノン振幅を表している。このシミュレーション結果からもダブルパルスの遅延時間を調整することでフォノン振幅を制御できることを示された。  $\Delta\tau_{delay} = 1.5 T_1$  において振動振幅が残っている理由は、一発目のパルスで励起されたフォノンの振幅が二発目のパルスが到達する頃にはわずかに減衰しており、振幅の大きさに差が生じているためである。実験的に完全に打ち消すには干渉計の片方パスに強度比に応じた ND フィルターを挿入することで可能になる。

次に  $\nu_1$  モードにおける振幅倍率をダブルパルスの遅延時間でプロットした結果を図 3.8 に示す。赤のプロットは実験値であり表 3.1 にまとめてある値を用いた。青の曲線はダブルパルスの遅延時間における振幅倍率のシミュレーション結果を示している。ダブルパルスがオーバーラップしなくなり  $\Delta\tau_{delay}$  が  $T_1$  の整数倍、もしくは半整数倍に近づくに連れて、コヒーレントフォノン振幅の強め

合いと弱め合いが周期的に起こることが分かる。このような振幅が0から2倍の間でモジュレーションする結果は無機結晶においても報告されている [1, 14]。ここでは  $\nu_1$  モードだけを示しているが、他のモードでも同様の結果が得られることが予測できる。現時点では図 3.5(b)、図 3.6(b) で確認できるように1つのモードの振幅を弱めることで選択的消去はできているが、強めることによる特定のモードのみの励起は実現できていない。そこでダブルパルスの遅延時間をより長く掃引したときのそれぞれのモードのシミュレーション結果を図 3.9 に示す。赤、青、緑はそれぞれ、 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  モードの振る舞いを示している。それぞれの振幅の振る舞いは振動周期によって異なるタイミングで強め合いと弱め合いが生じているが、1095 fs のタイミングにおいては  $\nu_2$  モードが強め合う条件のときに、 $\nu_1$  と  $\nu_3$  モードが弱め合う条件に達する。すなわちダブルパルス励起でもコヒーレントフォノンの寿命以内でこのような特定のモード以外が弱め合う条件が存在すると選択的励起が可能である。

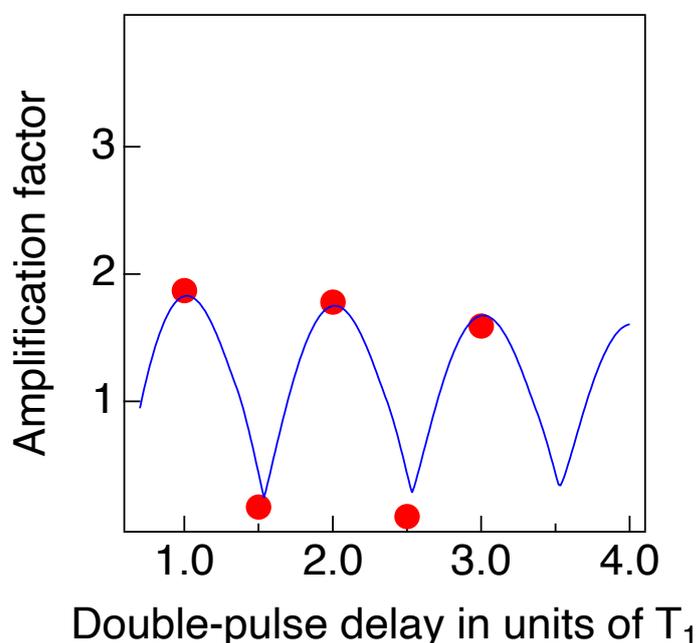


図 3.8: 調和振動子モデルでシミュレーションした  $\nu_1$  モードにおける振幅の振る舞い (a)  $\Delta\tau_{delay} = 2.0 T_1$  (b)  $\Delta\tau_{delay} = 1.5 T_1$

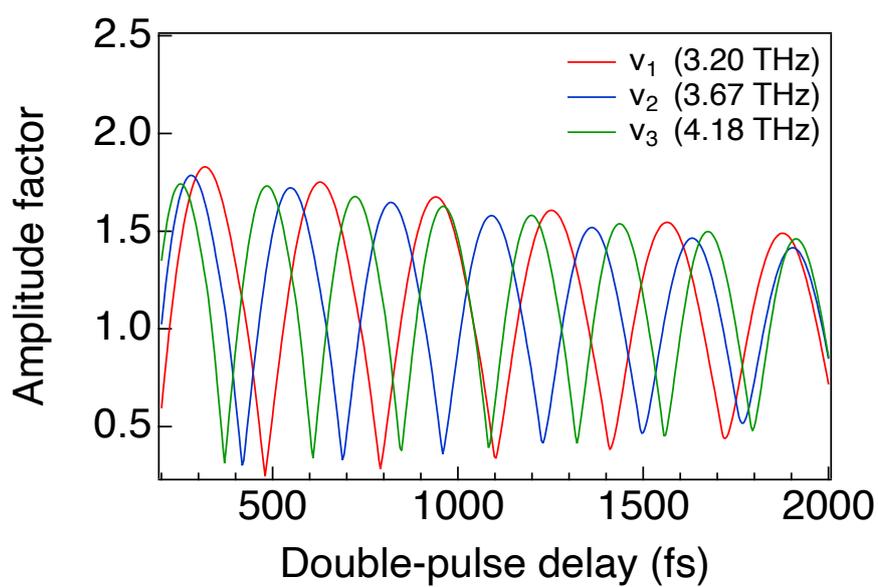


図 3.9: 調和振動子モデルでシミュレーションした  $\nu_1$ 、 $\nu_2$ 、 $\nu_3$  モードにおける振幅の振る舞い

## 3.4 結言

本章では第2章で観測できていたルブレンのコヒーレントフォノンに対して遅延ダブルパルス励起法を用いることで選択的励起を行った。以下に本章のまとめを記述する。

1. 反射型ポンプ・プローブ光学系にマイケルソン干渉計を組み込み、ポンプパルスを2つで一組のコリニアなダブルパルスとして生成した。
2. 光学系の精度を確認するためにダブルパルスの光学干渉測定を行った。本研究ではバックグラウンドと最大値の比は1:7.2であり、ダブルパルス実験を行う上で問題ないことを確認した。また、本研究のダブルパルス励起の実験条件ではダブルパルスが時間的にはオーバーラップしていないことが示された。
3. ルブレンのように複数の振動モードが存在していても遅延ダブルパルス励起法を用いることで特定のモードを選択的に強める、あるいは弱めることができた。ガウス関数を用いたフィッティング結果から、本研究ではコヒーレントフォノン振幅を0.149 - 1.87倍の間で操作できていることが示された。
4. ダブルパルス励起によるコヒーレントフォノンの振る舞いは調和振動子モデルによる計算でもよく再現することができた。本研究では1つのモードのみの選択的消去はできていたが励起はできていなかった。しかし、ダブルパルスの遅延時間に対する振幅倍率の振る舞いの計算結果から、1095 fsにおいて、3.67 THzモードのみの励起もできることが示唆された。

遅延ダブルパルス励起法を用いることでコヒーレントフォノン振幅を任意に操ることができたということは、結晶格子の歪み運動も任意に操作できることを示唆している。本研究では装置の制約から電子基底状態に生成するコヒーレントフォノンを観測し、制御してきたが、可視域で高強度のパルスを出力できるのであれば、電子励起状態に生成したコヒーレントフォノンを観測し、制御することも可能である。すなわち、極限の時間領域におけるフォノン振幅の操作を極めることはフォノン物性だけでなく、電子-フォノン相互作用を介した電子物性の制御をも可能とするであろう。

## 参考文献

- [1] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 17, pp. 2474–2476, October 1996.
- [2] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum, and R. Merlin. Dynamics and coherent control of high-amplitude optical phonons in bismuth. *Physical Review B*, Vol. 64, No. 9, p. 092301, August 2001.
- [3] A. M. Weiner, Gary P. Wiederrecht, Keith A. Nelson, and D. E. Leaird. Femtosecond multiple-pulse impulsive stimulated Raman scattering spectroscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 8, No. 6, p. 1264, June 1991.
- [4] H. Katsuki, J.C. Delagnes, K. Hosaka, K. Ishioka, H. Chiba, E.S. Zijlstra, M.E. Garcia, H. Takahashi, K. Watanabe, M. Kitajima, Y. Matsumoto, K.G. Nakamura, and K. Ohmori. All-optical control and visualization of ultrafast two-dimensional atomic motions in a single crystal of bismuth. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 2801, December 2013.
- [5] Bernd Bauerhenne, Eeuwe S. Zijlstra, Alan Kalitsov, and Martin E. Garcia. Controlling Three Laser-Excited Coherent Phonon Modes in Boron Nitride Nanotubes To Produce Ultrashort Shaped Terahertz Pulses: Implications for Memory Devices. *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 1, No. 12, pp. 6932–6937, December 2018.
- [6] Yongqian Liu, Sang-Gyu Park, and A. M. Weiner. Enhancement of narrow-band terahertz radiation from photoconducting antennas by optical pulse shaping. *Optics Letters*, Vol. 21, No. 21, p. 1762, November 1996.
- [7] Yoshitaka Matsubara, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takaaki Hiramatsu, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Ken Onda. Coherent dynamics of photoinduced phase formation in a strongly correlated organic crystal. *Physical Review B*, Vol. 89, No. 16, p. 161102, April 2014.
- [8] Muneaki Hase, Paul Fons, Kirill Mitrofanov, Alexander V. Kolobov, and

- 
- Junji Tominaga. Femtosecond structural transformation of phase-change materials far from equilibrium monitored by coherent phonons. *Nature Communications*, Vol. 6, No. 1, p. 8367, December 2015.
- [9] Heejae Kim, Johannes Hunger, Enrique Cnovas, Melike Karakus, Zoltan Mics, Maksim Grechko, Dmitry Turchinovich, Sapun H. Parekh, and Mischa Bonn. Direct observation of mode-specific phonon-band gap coupling in methylammonium lead halide perovskites. *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1, p. 687, December 2017.
- [10] Kiyoshi Miyata, Yuki Kurashige, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Shota Takahashi, Shunsuke Tanaka, Jun Takeya, Takeshi Yanai, and Yoshiyasu Matsumoto. Coherent singlet fission activated by symmetry breaking. *Nature Chemistry*, Vol. 9, No. 10, pp. 983–989, October 2017.
- [11] T. Garl, E. G. Gamaly, D. Boschetto, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and A. Rousse. Birth and decay of coherent optical phonons in femtosecond-laser-excited bismuth. *Physical Review B*, Vol. 78, No. 13, p. 134302, October 2008.
- [12] T. E. Stevens, J. Kuhl, and R. Merlin. Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors. *Physical Review B*, Vol. 65, No. 14, p. 144304, March 2002.
- [13] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin. Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb Problem: What is the Mechanism? *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 17, pp. 3661–3664, October 1996.
- [14] Hiroya Sasaki, Riho Tanaka, Yasuaki Okano, Fujio Minami, Yosuke Kayanuma, Yutaka Shikano, and Kazutaka G. Nakamura. Coherent control theory and experiment of optical phonons in diamond. *Scientific Reports*, Vol. 8, No. 1, p. 9609, December 2018.



# 結言と展望

## 結言

本研究ではダブルパルス励起による波動関数の重ね合わせを利用して、ルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンモードの選択的励起を行った。以下に本論文のまとめを記す。

第1章では超短パルスレーザーやコヒーレントフォノンの発生原理、コヒーレント制御等について述べた。

第2章ではルブレン単結晶の作製方法や反射型ポンプ・プローブ光学系について説明した。また、これらを利用したコヒーレントフォノンの観測についても述べた。ルブレン単結晶はPVT法により作製し、XRDと偏光顕微鏡観察により良質な単結晶が作製できていることを確認した。構築した光学系は先行研究[1-3]でもよく報告されているBiを標準サンプルとしてコヒーレントフォノン計測を行い、不備がないことを確認した。本研究で観測できたルブレンにおけるコヒーレントフォノンは3.20、3.67、4.20 THzのモードであり、先行研究と比較するといずれも分子内振動であることが分かった[4,5]。本研究では中心波長830 nmの光源を用いていたが、エネルギーがルブレンのバンドギャップより大きく、強度も十分なパルスを用いると電子励起状態に生成したコヒーレントフォノンの観測もできると考えられる。また、3.20 THzモードの温度依存測定を行ったところ、温度が下がるほど熱によるフォノン励起の影響が少なくなり、フーリエ変換スペクトルの線幅が狭まっていた。FWHMの温度依存性が $T^4$ 型のフィッティング関数でよく再現できたことからこのモードは純粹位相緩和の寄与が大きいと考えられる。しかし、本研究で用いたシェイカーのスキャン範囲は低温時の寿命に対して十分に長くない、FWHMの真の値は本研究で得られた実験値より小さいと考えられる。よって実験条件を整えて再度測定し、議論する必要がある。

---

第3章ではルブレン単結晶におけるコヒーレントフォノンの選択的励起を遅延ダブルパルス励起法を用いて行った結果について述べた。まずは反射型ポンプ・プローブ光学系にマイケルソン干渉計を組み込み、コリニアなダブルパルスを生成した。また、FRAC測定によりダブルパルスの光学干渉が実験を行う上で十分な精度であることを確認した。ダブルパルス間の遅延時間をサブフェムト秒精度で制御することにより、テラヘルツ領域におけるルブレンのコヒーレントフォノン振幅を自由に操作できることが示された。本研究結果は構成原子が多く、複雑なフォノン分布を示す有機分子性結晶においても格子の歪み運動を自由に制御できることを明確にした。これにより電子-フォノン相互作用を介した電子物性の制御を行うことも期待される。

## 展望：コヒーレントフォノンの電流計測

第2章、第3章を通して ISRS 過程により電子基底状態に生成したコヒーレントフォノンの観測と制御を行ってきた。中心波長をターゲットとなる物質（本研究ではルブレン単結晶）のバンドギャップよりエネルギーの高い超短パルスを用いると DECP 過程により電子励起状態に生成したコヒーレントフォノンの観測と制御ができることが期待される。電子励起状態のポテンシャル曲面は基底状態と差があると考えられる。よって観測されるフォノンのエネルギーもシフトしていると考えられるため、フォノンスペクトルを異なる分布で操作できるはずである。また、本研究ではコヒーレントフォノンシグナルをプローブパルスの反射率の変化として検出していたが、ルブレン単結晶をデバイス化することで電流変化として検出することができるであろう。あるフォノン振動がキャリア移動に対して影響を与えているとしたら、ダブルパルスの遅延時間を掃引することでフォノンの振動周期に応じて流れる電流量に変化が現れるのではないかと予想できる。これに関しては後ほど紹介する。コヒーレントフォノンの選択的励起はその他にも光誘起相転移への応用も考えられる。ルブレンでは期待できないが、例えば  $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$  といった有機無機混合型ペロブスカイト等、結晶相が変化する物質が候補に挙げられる。このペロブスカイトは室温では正方晶であるが、162.2 K 以下で斜方晶、327.4 K 以上で立方晶をとることが報告されており [6]、熱により結晶構造が変化する。結晶構造が変化するということは、格子の位置が元の位置から変化するということであり、複数の励起パルス列でコヒーレントフォノン振幅を極端に大きくすることができるなら光

による相転移を引き起こすことができるだろう。

ここからは電子-フォノン相互作用を介したキャリア移動の制御を目指すために、コヒーレントフォノンシグナルを反射率変化ではなく電流変化として検出する方法を紹介する。電流計測にも第2章で説明したPVTで作製したルブレ単結晶を用いる。本実験では図1(a)のようにルブレ単結晶を金電極に乗せ、フォトレジスターとして使用する。電極はポンパルスでルブレ単結晶に直接照射できるように楕円電極を採用しており、ビー・イー・エス社から購入した。また、楕円の間隔は $3\ \mu\text{m}$ である。ポンパルス・プローブ実験とは異なり、ポンパルスの散乱光が電流計測に悪影響を与えることはないと考えられる。しかし、裏面(電極と接触する面)に傷やクラックが多いものを選んでしまうと電極とのコンタクトが悪くなるため、なるべく良質な結晶を選ぶことが重要である。結晶と電極のコンタクト方法は次の2つが挙げられる。1つ目はPVTを行う際に基板電極をガラス管の中に入れて成長させる方法である。この方法は結晶が直接電極の上に成長するため、電極とのコンタクトは非常に良好となる。しかし、必ずしも結晶が楕円電極上に成長するとは限らない点に注意する。また、図1(a)はこの方法で作製した時の顕微鏡写真であるが、これまでの実験で使用した結晶と比較すると非常に小さく、他に良好な結晶が作製できていても使用できない。2つ目はごく少量のメタノールを電極に垂らして結晶を乗せ、メタノールの蒸発を利用して接着し、コンタクトを取る方法である。この方法は1つ目の方法ほどのコンタクトは期待できないが、任意の結晶を任意の向きで使用できる点で優れている。どちらの方法も一長一短ではあるが本研究ではどちらでもデバイスに電流が流れることが確認できたため、2つ目の方法を主に採用した。このフォトレジスターの構造を図1(b)に示す。これはガラス基板上に厚さ $90\ \text{nm}$ の金電極がついており、その上にルブレ単結晶を乗せた構成となっている。

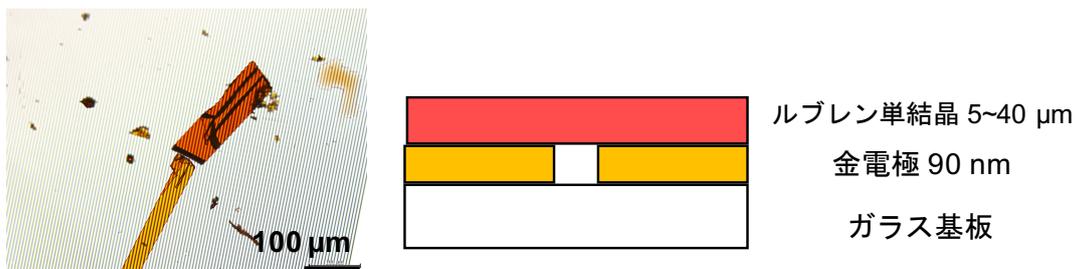


図 1: (a) 楕円電極上に設置したルブレ単結晶 (b) フォトレジスターの構造

図 2 に電流計測用の実験系図を示す。光源は中心波長 800 nm、時間幅 35 fs、繰り返し周波数 1 kHz のチタンサファイア再生増幅器を用いており、Optical Parametric Amplifier (OPA)(coherent, OPerA Solo) を通して中心波長を 512 nm に変換し、これをポンプパルスとして用いた。ポンプパルスは第 3 章と同様にマイケルソン干渉系を通り、コリニアなダブルパルスとして生成されデバイス上のルブレン単結晶に照射される。ルブレンのフォトレジスターは真空クライオスタット中に設置されており、配線もクライオスタットを通して外部へ繋がっている。電源電圧は 5 V に設定しているが、電流量に応じて調整する。流れた電流のシグナルはカレントアンプとロックインアンプ (Stanford research systems, SR830) を通してそれぞれ  $2 \mu\text{A}/\text{V}$ 、 $20 \text{ nA}/\text{mV}$  の割合で増幅し、パソコンにデータとして取り込む。まずは干渉計の片方のパスを閉じ、シングルパルスでデバイスの動作を確認した。その後、干渉計のピエゾステージによりダブルパルスの遅延時間  $\Delta\tau_{\text{delay}}$  を 0 ~ 1500 fs の時間範囲で掃引し、室温で実験を行った。

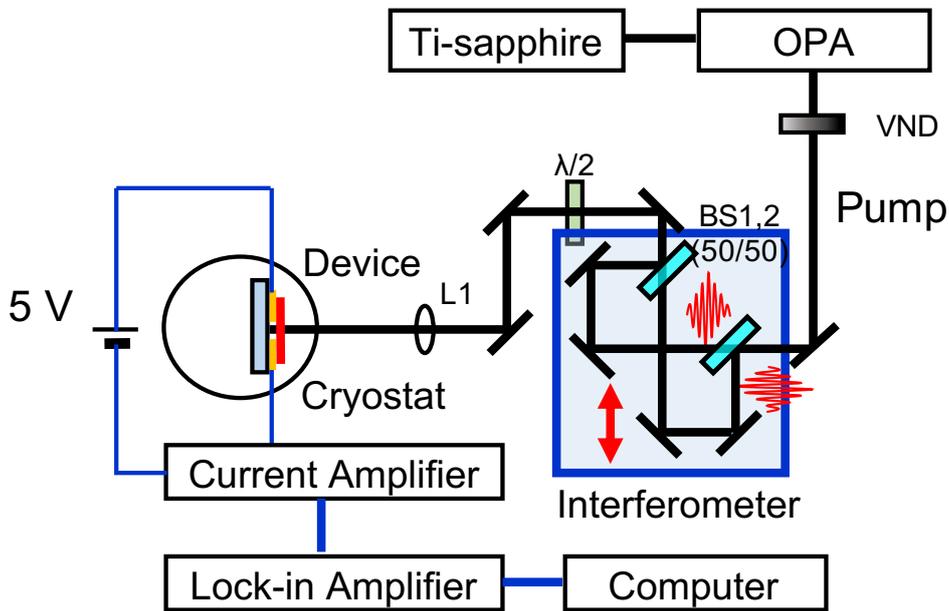


図 2: 電流計測用の実験系図 VND:バリアブルフィルター、BS1,2:ビームスプリッター、 $\lambda/2$ :半波長板、L:レンズ

図 3 にデバイスの動作確認図を示す。縦軸は流れた電流量、横軸は時間（データ点）を表している。電圧をかけながらポンプパルスを照射している時のみ電

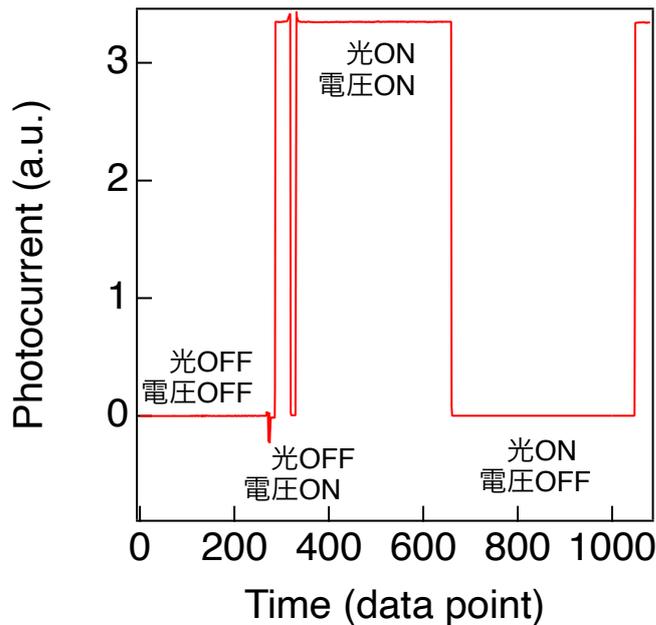


図 3: デバイスの動作確認図

流が流れており、フォトレジスターとして機能していることが分かる。

図 4(a) にダブルパルス照射時の電流計測結果を示す。縦軸は光電流値、横軸はダブルパルスの遅延時間  $\Delta\tau_{delay}$  を表してる。赤の実線はダブルパルスの遅延時間を 7.7 fs ずつ、青の実線は 3.9 fs ずつ掃引した結果である。赤と青のどちらも  $\Delta\tau_{delay} > -0.35$  ps の領域では非常に間隔の狭いビートが確認できるが、これはダブルパルスの光学干渉により生じた結果である。尚、 $\Delta\tau_{delay} \sim 0$  ではパルスの強度が非常に高くなり、サンプルが壊れてしまうため、測定範囲外とした。  $\Delta\tau_{delay} \leq -0.3$  ps の領域では赤と青で異なる周期のビートが確認できる。これらをフーリエ変換すると図 4(b) が得られる。図中の色は 4(a) と対応している。赤では 2.0 THz 付近に、青では 4.0 THz 付近に非常にブロードなピークが確認できる。しかし、赤と青の結果はデータ点数、すなわちピエゾステージのステップ間隔だけが異なるため、コヒーレントフォノンの影響ではない。これらの異なる結果は光源の強度の揺らぎにより生じたと考えられる。光源の揺らぎであればデータ点が増える事で測定時間も増えるため、ダブルパルスの遅延時間に関係なく測定時間に依存してビートが生じるためである。本実験ではコヒーレントフォノンによる電流変化は観測できなかったが、原因の一つとして熱によるフォノン励起のためにコヒーレントフォノンシグナルが埋もれてし

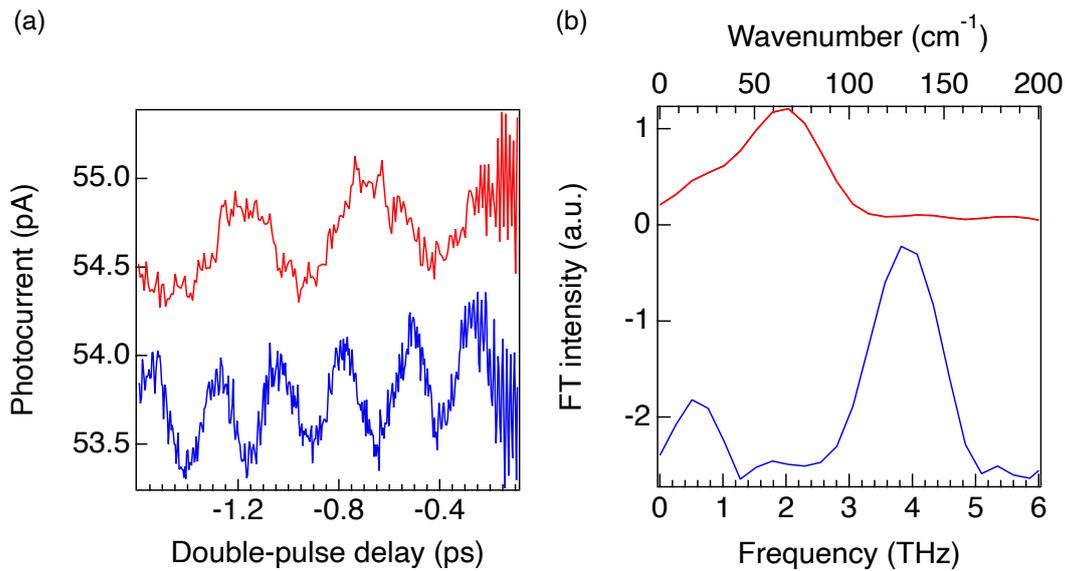


図 4: (a) 電流計測によるコヒーレントフォノンシグナル (b) 電流計測結果のフーリエ変換スペクトル

まったことが挙げられる。そこで今後の課題として、まずは液体窒素等を用いて低温測定を行うことが挙げられる。また、現在は低エネルギー領域のシザリングやねじれのコヒーレントフォノンモードを取り扱っているが、ペンタセンにおける先行研究 [7] のように高エネルギー領域のヘリングボーンの伸縮振動の制御も目指す必要があるだろう。

次に電流計測で得られるであろう最も単純な結果を図 5 に示す。例えば振動周期  $T$  のフォノンモードがキャリア移動をアシストしているとしたらダブルパルスの遅延時間がこのモードを強める条件、すなわち  $T$  の整数倍の時に流れる電流量が増加すると考えられる。逆に、阻害するようなモードであるなら電流量は減少するはずである。今回の実験ではそのような結果は得られていないが、今後様々な改良をすることで観測、制御ができることを期待している。

最後に本展望のまとめを記す。コヒーレントフォノンの電流計測を目指して、ルブレン単結晶を用いたフォトレジスタを作製した。デバイスは市販の楕円金電極の上に結晶をメタノールで接着しただけの単純な構造であるが、5 V の電圧をかけながら、ポンプパルス照射すると電流が流ることができた。本研究では室温において電流計測を行ったが、コヒーレントフォノン励起による電流変化は観測できなかった。観測できなかった理由の一つとして熱によるフォノ

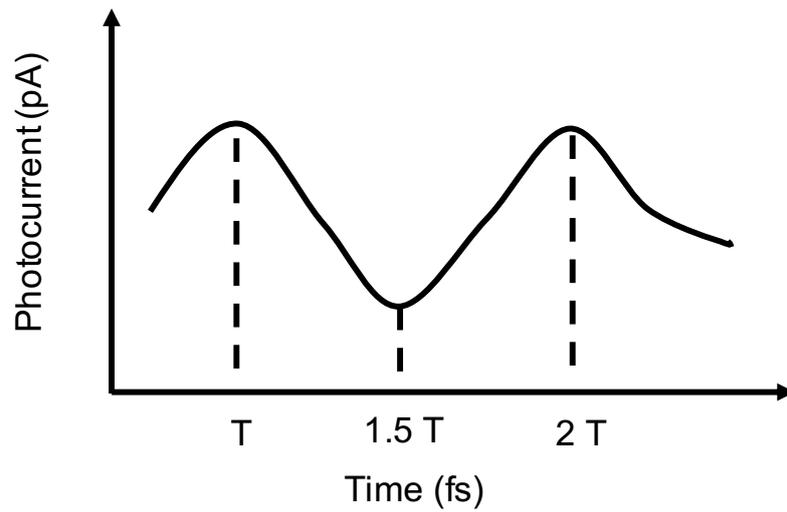


図 5: 電流計測により得られる結果の予測

ン励起のため、コヒーレントフォノンを励起できなかったことが挙げられる。  
今後の課題としてまず低温において電流計測を行う必要がある。

## 参考文献

- [1] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo. Optical control of coherent optical phonons in bismuth films. *Applied Physics Letters*, Vol. 69, No. 17, pp. 2474–2476, October 1996.
- [2] Muneaki Hase, Kohji Mizoguchi, Hiroshi Harima, Shin-ichi Nakashima, and Kiyomi Sakai. Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses. *Physical Review B*, Vol. 58, No. 9, pp. 5448–5452, September 1998.
- [3] H. Katsuki, J.C. Delagnes, K. Hosaka, K. Ishioka, H. Chiba, E.S. Zijlstra, M.E. Garcia, H. Takahashi, K. Watanabe, M. Kitajima, Y. Matsumoto, K.G. Nakamura, and K. Ohmori. All-optical control and visualization of ultrafast two-dimensional atomic motions in a single crystal of bismuth. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 2801, December 2013.
- [4] Elisabetta Venuti, Ivano Bilotti, Raffaele Guido Della Valle, Aldo Brillante, Paolo Ranzieri, Matteo Masino, and Alberto Girlando. Polarized Raman Spectra of a Rubrene Single Crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 44, pp. 17416–17422, November 2008.
- [5] Z. Q. Ren, L. E. McNeil, Shubin Liu, and C. Kloc. Molecular motion and mobility in an organic single crystal: Raman study and model. *Physical Review B*, Vol. 80, No. 24, p. 245211, December 2009.
- [6] Chan La-o vorakiat, Huanxin Xia, Jeannette Kadro, Teddy Salim, Daming Zhao, Towfiq Ahmed, Yeng Ming Lam, Jian-Xin Zhu, Rudolph A. Marcus, Maria-Elisabeth Michel-Beyerle, and Elbert E. M. Chia. Phonon Mode Transformation Across the OrthohombicTetragonal Phase Transition in a Lead Iodide Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  : A Terahertz Time-Domain Spectroscopy Approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 7, No. 1, pp. 1–6, January 2016.
- [7] Artem A. Bakulin, Robert Lovrincic, Xi Yu, Oleg Selig, Huib J. Bakker, Yves L. A. Rezus, Pabitra K. Nayak, Alexandr Fonari, Veaceslav Coropceanu, Jean-Luc Brdas, and David Cahen. Mode-selective vibrational modulation of charge transport in organic electronic devices. *Nature Com-*

*munications*, Vol. 6, No. 1, p. 7880, November 2015.

# 謝辞

本論文における研究は筆者が奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科に在籍中、柳 久雄 教授ならびに香月 浩之 准教授のご指導の下、行われた。研究を行うにあたり多くの方々のご指導、ご協力頂いたことをこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

主指導教員である柳 久雄 教授には研究の方針や新規性等を生み出すために様々なアドバイスを頂きました。特に結晶成長や結晶を用いたデバイス化を検討するにあたって多くの意見や助言を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。研究を直接指導して下さった香月 浩之 准教授には研究の進め方をはじめとして、装置の立ち上げや改善点、得られた結果を論文にする時も何度もアドバイスや議論を親身にして頂きました。何度も迷惑をかけ、私のセンスの無さや実力の不十分さには度々呆れさせてしまったかと思えます。それでも尚、最後まで私を指導し続けて頂いたことに謹んで感謝申し上げます。

本研究科の太田 淳 教授、細川 陽一郎 教授には博士前期、後期課程を通して私のスーパーバイザーを担当して頂きました。太田 淳 教授は研究科長に就任され大変お忙しい中、お時間を割いて頂き中間審査等で長い時間議論して頂きました。中間審査ではデバイスの専門ならではの視点から面白い点を教えて頂いたり、アドバイスを頂きました。心から御礼申し上げます。細川 陽一郎 教授には超高速の専門として度々私の考えの至らぬ点や、実験方針について様々な意見を下さりました。また、中間審査以外でも学内ですれ違ったときもアドバイスから雑談までして頂きました。心から感謝申し上げます。

元量子物性科学研究室所属である富田 知志 助教と現量子物性科学研究室の山下 淳 助教、水野 斉 助教には研究室の月間報告会を通して私の研究の新規性や、独創性、面白い点等を整理するきっかけを与えて下さりました。富田 知志 助教には研究以外に学生生活においても相談に乗って下さり、長い大学院生活を楽しむことができました。山下 淳 助教の鋭い指摘にはうまく答えることが

---

できないこともあり、自分の理解の浅さや知識の無さを痛感しましたが、これをきっかけに少しでも成長することができたと感じております。水野 斉 助教にはサンプル作製において問題に直面したときにその経験から様々な解決方法を提案して下さいました。また、私が精神的に追い込まれている中でも、再度立ち向かえるように度々励まして頂きました。ここに深くお礼申し上げます。

本学の技術職員である片尾 昇平 氏、岡島 康雄 氏、小池 徳貴 氏には本学共通機器の指導をして頂きました。皆様のご指導のおかげで私が使用するサンプルの特性を調べることができ、信頼できる実験結果の礎を築くことができました。厚く御礼申し上げます。

イタリア Cagliari 大学の Michele Saba 准教授、Francesco Quochi 准教授には Cagliari 大学におけるラボステイで大変お世話になりました。9 週間という短い期間でしたが、フェムト秒レーザーを用いた様々な実験を経験させて頂いたことを深く感謝申し上げます。

本研究室の阪上 祐見 秘書には研究室の備品の購入や学会へ参加する際の事務手続きを始めたとした様々なサポートをして頂きました。お陰様で私の研究も雑務に追われたり、不必要に立ち止まったりすることなく進めることができたと感じております。深く感謝申し上げます。

本研究室の先輩である水野 英之 氏、土器屋 翔平 氏には装置の使い方や実験のアドバイス等をご指導頂きました。学年が一つ違いということで実験も私生活も相談しやすく非常に親身に接して頂きました。感謝申し上げます。また、同級生の Christian M. Laurio 氏や中野 百恵 氏をはじめとした友人達には私が大学院生活を送る上で常に心の支えとなって下さいました。友人達がいなければ私は研究を途中で放り出して逃げていたかと思います。お礼申し上げます。

最後になりますが私の長い学生生活を身体、精神共に支えて下さった家族に深く御礼申し上げ本論文の結びと致します。

2020 年 3 月 17 日

矢野 敬祐