

学位論文題名

Pump and Probe Studies on Coherent Phonons and Electronic Responses in Bismuth under High Pressure

(ポンプ・プローブ分光による超高压下ビスマスのコヒーレントフォノン及び電子応答に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年のレーザー技術の進歩により、固体中の光励起キャリアの緩和過程や格子振動といった電子-格子相互作用をフェムト秒(1フェムト秒=10⁻¹⁵秒)の時間領域で研究することが可能となった。パルス幅約100フェムト秒の超短レーザーパルスを用いたフェムト秒ポンプ・プローブ分光は、固体中の格子振動や光励起キャリアの緩和過程などの速い現象を時間領域で観測するための非常に有効な測定手段である。この測定手法はレーザーパルスを2つに分け、1つ目のポンプ・パルスによって固体中に引き起こされた素励起を、時間差を付けた2つ目のプローブ・パルスによって観測するというものである。これにより検出器の時間分解能よりも遙かに速いフェムト秒の時間領域の現象を観測することが可能である。このフェムト秒ポンプ・プローブ分光はRaman散乱測定と相補的な測定手法でありながら、ポンプ・パルスによって作られる格子振動は原子の位相をそろえたコヒーレントな振動でありコヒーレントフォノンと呼ばれ時間領域で観測される。Raman散乱測定ではレーザーのセントラルピークの影響があるため測定が困難とされる低波数領域の信号が、時間領域では緩やかな変化に対応するためフェムト秒ポンプ・プローブ分光が非常に有効である。

一般にビスマス、アンチモン、ヒ素といった半金属において観測されるコヒーレントフォノンは、シリコンやゲルマニウムなどの半導体に比べ信号強度が大きいことで知られている。その原因が半金属特有である多数のキャリアの存在に起因するのではないかと考えられているが、未だに実験的、理論的に明らかにされていない。そこで我々は半金属の中のビスマスに注目した。ビスマスは古くから知られた銀白色の半金属であり、その化合物は代表的な高温超伝導体材料や高密度記録媒体の材料として利用され応用の点からも注目を集めている。半金属であるためバンド構造に重なりがあり、室温、大気圧下では半導体に比べ多くのキャリアが存在する(室温で $\sim 10^{18}$ cm⁻³)。X線回折測定や電気伝導測定から複数の構造相転移点が存在し、25℃におけるビスマスのI-II相転移圧力は圧力標準として用いられる。一方ビスマスのIII相における結晶構造は長い間明らかになっておらず様々な議論がなされたが、近年NelmesらがX線回折実験によりホスト結晶の中にゲスト結晶が取り込まれた特殊な構造である事を突き止めるなど高压相の結晶構造について未だに明らかにされていない事が多い。また圧力増加に伴いバンド構造の重なりが小さくなりキャリア数が減少し、2.5GPaのI-II相の構造相転移点では結晶構造がrhombohedralからmonoclinicへと変化し同時にこの圧力近傍においてバンド構造の重なりが消え半金属から半導体へと相転移することが知られている。つまりビスマスは圧力により一つの物質で半金

属と半導体における物性を観測することが可能であり、半金属において見られる強度の大きなコヒーレントフォノンの発生、検出メカニズムを直接的に明らかにすることが可能である。しかし、今まで実験的な困難から超高压下の物質においてコヒーレントフォノン、及び光励起キャリアーの緩和現象を観測した例は報告されていない。我々は、空間分解能が10ミクロンの顕微ポンプ・プローブシステムを組み、ダイヤモンドアンビルセルに封入した超高压下のビスマスに対して時間分解ポンプ・プローブ分光を行った。その結果、超高压下のビスマスにおけるコヒーレントフォノン、および光励起キャリアーの緩和現象を観測することに成功した。2.5GPa以下のポンプ・プローブ信号には、約2.9THzの A_{1g} モードのコヒーレントフォノンと、約3psの時定数を持つ光励起キャリアーの緩和現象が観測された。しかしBi-II相（半導体相）で A_{1g} モードの振動数が2.5THzへと減少し、強度が約1/10になることが明らかになった。この格子振動数の減少は構造相転移に伴う結晶構造の変化に起因していると考えられる。さらにBi-II相では光励起キャリアーの緩和現象に特異な振る舞いが見られた。0ピコ秒付近から負側へ急激に沈み込み、時定数10ピコ秒以上の長い緩和を示した。また我々の実験結果から、この半導体相のビスマスにおける光励起キャリアーの緩和信号は半導体であるシリコンやゲルマニウムで見られる信号とよく一致していることが示された。ビスマスは2.5GPaにおいて半金属-半導体相転移を示すことからキャリアーの急激な減少が期待される。実験結果はキャリアー数と光励起キャリアーの緩和現象の間に強い相関があることを示している。さらに我々はBi-IIIにおけるコヒーレントフォノンの信号を観測した。その結果、振動数が2.2THzであることを初めて観測した。

学位論文審査の要旨

主査	助教授	三品具文
副査	教授	中原純一郎
副査	教授	石橋晃
副査	教授	八木駿郎
副査	助教授	土家琢磨 (大学院工学研究科)
副査	助教授	辻見裕史

学位論文題名

Pump and Probe Studies on Coherent Phonons and Electronic Responses in Bismuth under High Pressure

(ポンプ・プローブ分光による超高圧下ビスマスのコヒーレントフォノン及び電子応答に関する研究)

近年のレーザー技術の進歩により、固体中の光励起キャリアの緩和過程や格子振動などの電子-格子相互作用をフェムト秒 ($1\text{フェムト秒}=10^{-15}\text{秒}$) の時間領域で研究することが可能となった。パルス幅約100フェムト秒の超短レーザーパルスを用いたフェムト秒ポンプ・プローブ分光は、固体中の格子振動や光励起キャリアの緩和過程などの速い現象を時間領域で観測するための非常に有効な測定手段である。これにより検出器の時間分解能よりも遥かに速い時間領域の現象を観測することが可能である。このフェムト秒ポンプ・プローブ分光はRaman散乱測定と相補的な測定手法でありながら、ポンプ・パルスによって作られる格子振動は原子の位相をそろえたコヒーレントな振動でありコヒーレントフォノンと呼ばれ時間領域で観測される。

半導体、半金属、絶縁体、など様々な物質においてコヒーレントフォノン、及び光励起キャリアの緩和現象の観測が報告されている。一般にビスマス、アンチモン、ヒ素といった半金属において観測されるコヒーレントフォノンは、シリコンやゲルマニウムなどの半導体に比べ信号強度が大きいことで知られている。その原因が半金属特有の多数のキャリアの存在に起因するのではないかと考えられているが、未だに実験的、理論的に明らかにはされていない。そこで著者は半金属の中のビスマスに注目した。ビスマスは古くから知られた銀白色の半金属であり、その化合物は代表的な高温超伝導体材料や高密度記録媒体の材料として利用され応用の点からも注目を集めている。半金属であるためバンド構造に重なりがあり、室温、大気圧下では半導体に比べ多くのキャリアが存在する(室温で $\sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$)。X線回折測定や電気伝導測定から複数の構造相転移点が存在し、2.55GPaのI

-II相の構造相転移点では結晶構造がrhombohedralからmonoclinicへと変化し同時にこの圧力近傍においてバンド構造の重なりが消え半金属から半導体へと相転移することが知られている。さらにビスマスのIII相における結晶構造は長い間明らかになっておらず様々な議論がなされたが、近年NelmesらがX線回折実験により宿主結晶の中にゲスト結晶が取り込まれた特殊な構造である事を突き止めるなど高圧相の物性について未だに明らかにされていない事が多い。ビスマスは圧力により一つの物質で半金属と半導体における物性を観測することが可能であり、半金属において得られる強度の大きなコヒーレントフォノンの起源を求める上で非常に重要な物質である。しかし、今まで実験的な困難から超高压下の物質においてコヒーレントフォノン、及び光励起キャリアーの緩和現象を観測した例は報告されていない。著者は、空間分解能が10ミクロンの顕微ポンプ・プローブシステムを開発し、ダイヤモンドアンビルセルに封入した微小な超高压下のビスマスに対して時間分解ポンプ・プローブ分光を行った。その結果、ビスマスのI相、II相及びIII相におけるコヒーレントフォノン、および光励起キャリアーの緩和現象を観測することに成功した。2.55GPa以下のポンプ・プローブ信号には、約2.9THzの A_{1g} モードのコヒーレントフォノンと、約3psの時定数を持つ光励起キャリアーの緩和現象が観測された。しかしBi-II相（半導体相）で A_{1g} モードの振動数が2.5THzへと減少し、その強度が約1/10になることが明らかになった。この格子振動数の減少は構造相転移に伴う結晶構造の変化に起因していると考えられる。さらにBi-II相では光励起キャリアーの緩和現象に特異な振る舞いが見られた。0ピコ秒付近から負側へ急激に沈み込み、時定数10ピコ秒以上の長い緩和を示した。著者の実験結果から、この半導体相のビスマスにおける光励起キャリアーの緩和信号は半導体であるシリコンやゲルマニウムで見られる信号とよく一致していることが示された。ビスマスは2.55GPaにおいて半金属-半導体相転移を示すことからキャリアーの急激な減少が期待される。著者の実験結果は半金属相における多数のキャリアーと光励起キャリアーの緩和現象の間に強い相関があることを示すとともに、この多数のキャリアーが半金属相でのコヒーレントフォノン信号の増大効果に寄与していることを示唆している。

著者は、超高压下ビスマスにおけるキャリアー及びフォノンダイナミクスについての新知見を得たものであり、高压物性に対して貢献するところは大きなものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。