

物理学実験Ⅲ
超高速分光

学籍番号 B9SB2032 木村佑斗

2022年1月28日

目次

1	目的	3
2	原理	3
2.1	半導体の発光	3
2.2	LED の発光	3
2.3	フェムト秒レーザーと非線形光学効果	3
2.4	テラヘルツ時間領域分光	4
3	発光ダイオードの原理	4
3.1	半導体 GaAs の発光・透過測定	4
3.2	LED の発光スペクトルと電流-電圧特性	5
4	フェムト秒レーザー	7
4.1	光速度の測定	7
4.2	フェムト秒パルスの伝搬	8
5	テラヘルツ時間領域分光	10
6	結論	11

1 目的

発光ダイオードの特性と、その材料である半導体の発光と透過スペクトルの特徴について調べ、発光ダイオードの原理を理解する。さらに、近年発達している光技術の1つであるフェムト秒レーザーの特徴である非線形性について理解する。そして、フェムト秒レーザーで作ることができるテラヘルツ光で、以前までは測定できなかった時間スケールの電場波形を測定する。

2 原理

2.1 半導体の発光

半導体の発光強度スペクトルは、発光のエネルギー E とバンドギャップエネルギー E_g と絶対温度 T 、ボルツマン定数 k_B を用いると次のような比例関係がある。

$$I(E) \propto \sqrt{E - E_g} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \quad (1)$$

この式の直感的意味を説明する。因子 $\sqrt{E - E_g}$ は E_g を基準とした時のエネルギー空間の状態密度の寄与を表すものである。光は電子のエネルギー準位間の遷移によるものなので、そのエネルギーを持つ電子の入れる状態が多ければ強度も強くなるということだ。 $\exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right)$ はボルツマン因子と同じ形をしている。電子は元々フェルミ分布関数で記述されるフェルミオンである。光によって励起された直後の電子は一度フェルミ分布となるが、結局ボルツマン分布に落ち着く。従って発光強度はボルツマン分布の因子を含むことになっている。また、 E_g より小さなエネルギーを持つ光を当てても、電子は励起されないで透過することになる。

2.2 LED の発光

GaAs のような真性半導体に不純物として3価の元素を加えると n 型半導体、5価の元素を加えると p 型半導体になる。n 型はキャリアが自由電子であり、p 型はキャリアが正孔である。正孔はプラスのイオンではなくプラスの電荷を持った粒子とみなせるものである。これらの半導体を接合すると、図1のように接合面付近でバンド構造が変化する。これは接合することで接合面付近に自由電子と正孔が電荷を打ち消し合うことで空房層ができ、電荷密度に偏りができることで電場が生じる。すなわち電位差が生じることで図1のようなバンド構造になる。この状態から両端に電圧をかけることで n 側の伝導帯（上側の準位）にある自由電子がエネルギーの壁を超えて p 側の伝導帯に移動する。これが電流が流れている状態である。すなわち電流電圧特性は図中の②のエネルギー差に依存する。p 側の伝導帯に移動した自由電子と p 型の価電子帯に存在する正孔が対消滅しようとして、正孔が伝導帯に遷移する。この際に①のエネルギーを持つ光子を放出する。n 側の①でも同様な現象が起きて光子が放出される。すなわち、発光強度スペクトルは①のエネルギー差に依存する。

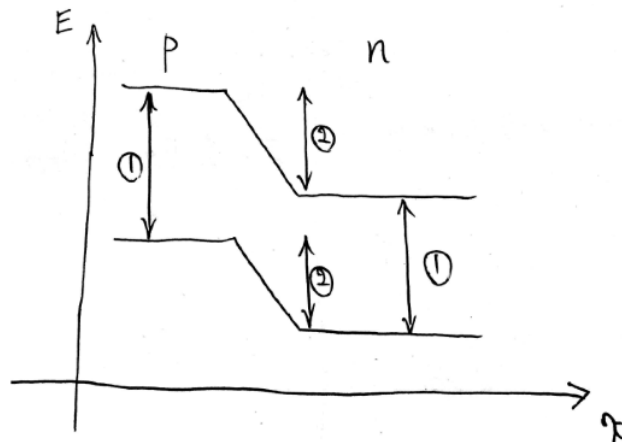


図1 pn 接合面付近でのバンド構造

2.3 フェムト秒レーザーと非線形光学効果

フェムト秒パルスは多数の振動数の電場の足しあわせで生じる。単位時間あたりの電場強度が大きいと、非線形光学効果が見えるようになる。空間反転非対称な結晶にこのレーザー入射させると、電場の2次の項が現れる。本実験では第二高調波のSHG 自己相関

関数を見る。フェムト秒レーザーの光は多数の異なる振動数の波を含んでいる。一般にガラスの屈折率は波長に依存する。赤よりも紫の方が三角プリズムで大きく曲げられるように、通常振動数の大きい波に対する屈折率は低振動数の波よりも大きい。屈折率が大きいと光路長が大きくなる（群速度が遅くなる）のでガラス中では低振動数の波が前方に、高振動数の波が後方に移動する。従ってパルスの幅が広がる。この状態で自己相関関数を求めると、この関数の半値幅も広がる。

元のパルスがガウス関数型だと仮定する。すなわち $I(t) = e^{-t^2}$ と書けるとする。すると、光路差 Δ (時間次元) とすると、自己相関関数 $I_{SHG}(\Delta)$ は

$$\begin{aligned} I_{SHG}(\Delta) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\Delta)dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} e^{-(t-\Delta)^2} dt \\ &= e^{-\frac{\Delta^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2(t-\frac{\Delta}{2})^2} dt \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-\left(\frac{\Delta}{\sqrt{2}}\right)^2} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。指数の肩を見ると、自己相関関数の半値幅は元のパルス関数（ガウス関数）の半値幅の $\sqrt{2}$ 倍になっていることがわかる。

群遅延 t_g は次の式で与えられる。

$$t_g = \frac{l}{v_g} = l \frac{dk(\omega)}{d\omega} = \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \quad (3)$$

$$\phi(\omega) = \frac{\omega n(\omega) l}{c} \quad (4)$$

ただし ϕ は位相、 ω は角振動数、 l はガラスの長さ、 k は波数を表している。屈折率 n はセルマイヤの方程式から求めることができる。

2.4 テラヘルツ時間領域分光

テラヘルツ光とは波長が数十～数百 μm の遠赤外光領域の電磁波である。この波長領域では光の振動数が低いため試料からの透過や反射光の振幅と位相を時間軸で直接測定できる。テラヘルツ光はフェムト秒レーザーの2次の非線形効果の1つの差周波発生を利用している [1]。

3 発光ダイオードの原理

3.1 半導体 GaAs の発光・透過測定

半導体レーザー（波長 661nm）の光を GaAs に当てて、その反射光のスペクトルを分光器で測定した（常温 300K）。露光時間は 6500 秒、積算回数は 1 回とした。続いて、液体窒素に入れた状態（77K）の GaAs の発光スペクトルを同様に測定した。また、このレーザーはとても強力であり、GaAs 以外に入射した光の反射光や散乱光が分光器で得られるスペクトルに影響を与えてしまい、目的の GaAs の発光スペクトルが見えなくなってしまう。この現象を防ぐために波長 λ が $715\text{nm} < \lambda < 760\text{nm}$ の光をカットするフィルターを入れた。次に、豆電球の光を光ファイバーに入れた。その光をレンズを用いて集光させ、GaAs に当てて、その透過光スペクトルを分光器で測定した。液体窒素を用いて 77K でも同様に透過光スペクトルを測定した。透過率を調べたかったので、GaAs を入れない場合でも常温と 77K の2通りでスペクトルを測定した。また、本実験において分光器で得られたスペクトルをグラフにするときには横軸の波長 λ をその逆数に 1240 をかけることで単位 eV の値に変換した。

3.1.1 結果

常温 300K と低温 77K の環境下の GaAs の発光スペクトルは図 1 のようになった。また、理論式 (1) より、強度 $I(E)$ が

$$I(E) = a\sqrt{E - E_g} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \quad (5)$$

を満たすとして、パラメタを a, E_g としてスペクトルのピーク付近でフィッティングした。結果は常温で $E_g = 1.413\text{eV}$ 、77K で $E_g = 1.505\text{eV}$ となった。すなわち、バンドギャップエネルギーは低温の方が大きい。また、グラフから低温の方が光量が多いといえる。

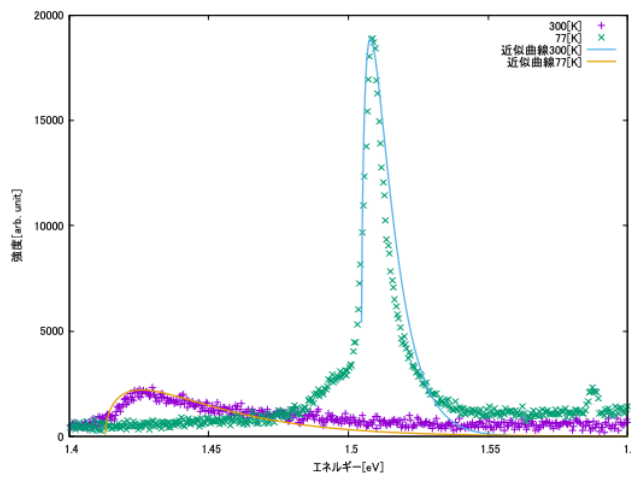


図2 GaAsの発光スペクトル

次に、GaAsを通していないスペクトルで、GaAsを通したときに得られたスペクトルを割ることで透過率のエネルギー依存性のグラフを得た(図3)。グラフから、低温の方が高エネルギー側に広いエネルギー帯の光を透過していることがわかる。

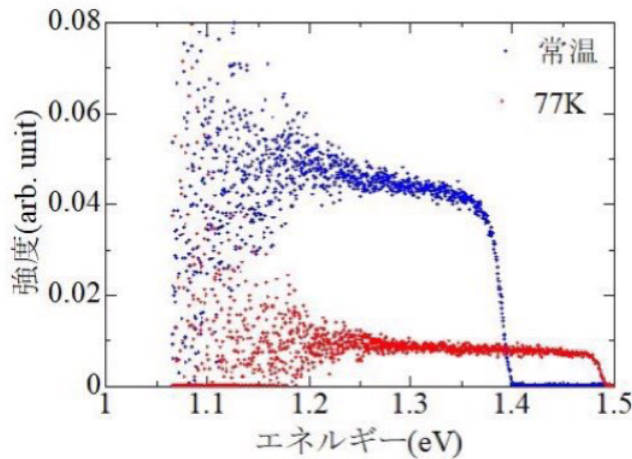


図3 GaAsの透過率

3.1.2 考察

発光スペクトルのフィッティングで得られたバンドギャップエネルギーと図3の透過率が0に急降下するエネルギーの値が対応していることがわかる。また、吸収したエネルギーをそのままの量で発光するわけではないことが2つのグラフからわかる。すなわち大きなエネルギーを吸収しても、緩和過程によって電子が伝導帯の最低エネルギーに落ちる。従ってちょうどバンドギャップエネルギー分のエネルギーを持つ光の強度が大きくなっている。

3.2 LEDの発光スペクトルと電流-電圧特性

さまざまな色の光を発するLEDと豆電球を用いて、その光のスペクトルを分光器を用いて測定した。豆電球の場合は、電圧を変えてスペクトルの形状の変化を調べた。LEDの場合は、スペクトルに加えて電流-電圧特性も測定して、その2つがどのような関係にあるのかを調べた。

3.2.1 結果

豆電球の光のスペクトルは以下の図3・4のようになった。縦軸の強度の単位は任意単位である。図3は電圧によるスペクトルの形に注目するために縦軸を規格化してある。図4は測定で得られた縦軸のままである。こちらは電圧による光量の変化を見ることができる。この2つのグラフから、電圧が大きければ低波長側すなわち高エネルギー側にピークが移動し、光量は増えることがわかる。

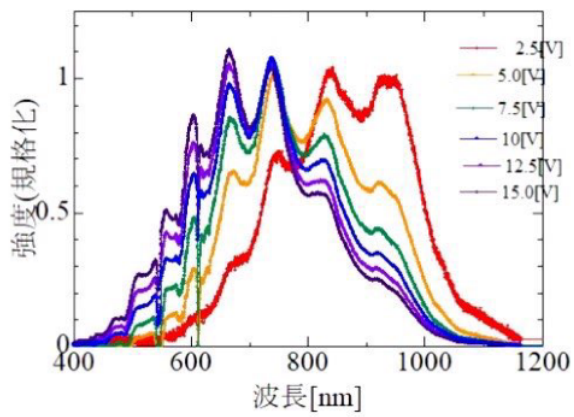


図4 豆電球の発光スペクトル (波長比較)

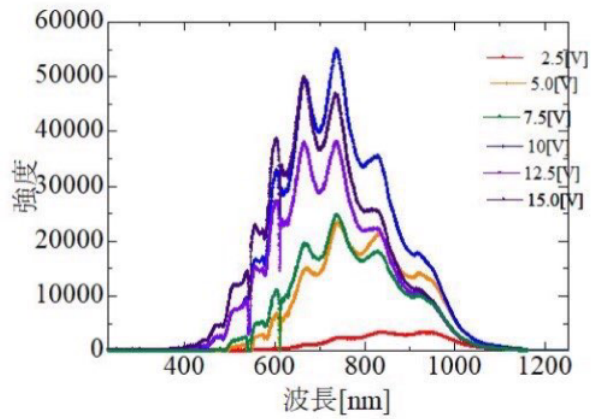


図5 豆電球の発光スペクトル (強度比較)

次に各LEDの発光スペクトルとI-V特性を重ねたグラフを載せた。赤外から青色のスペクトルから、それらは単色光であることがわかる。また、各色の発光スペクトルとI-V特性は無関係のように見える。白色を見てみると、単色光ではないことがわかる。さらにI-V特性と発光スペクトルの重なり具合から、白色の正体は青色LEDによるものだとわかる(図9の右側のピークとI-V曲線と図8の形が同じだから)。

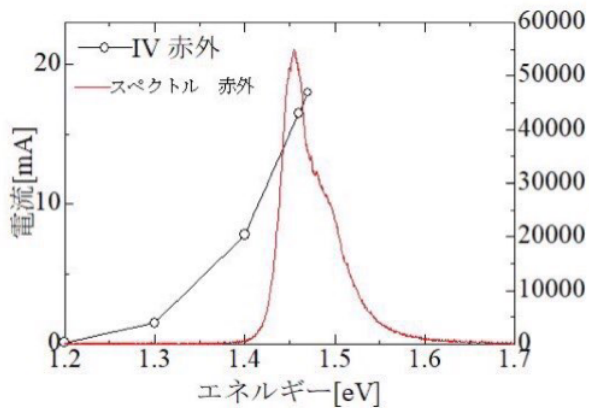


図6 赤外LEDの発光スペクトル

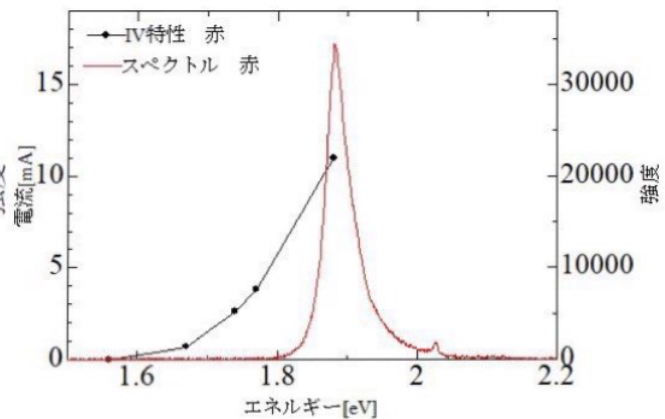


図7 赤色LEDの発光スペクトル

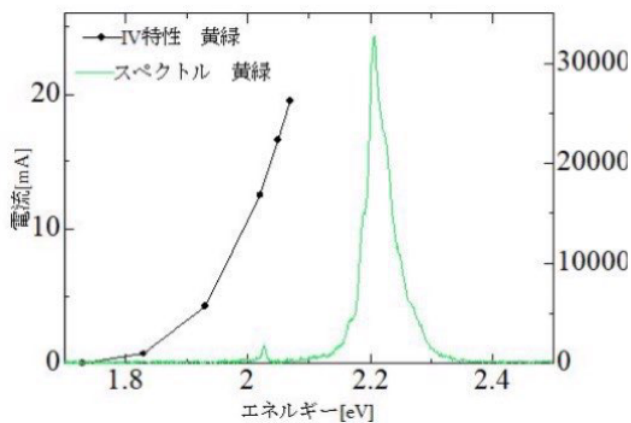


図8 黄緑LEDの発光スペクトル

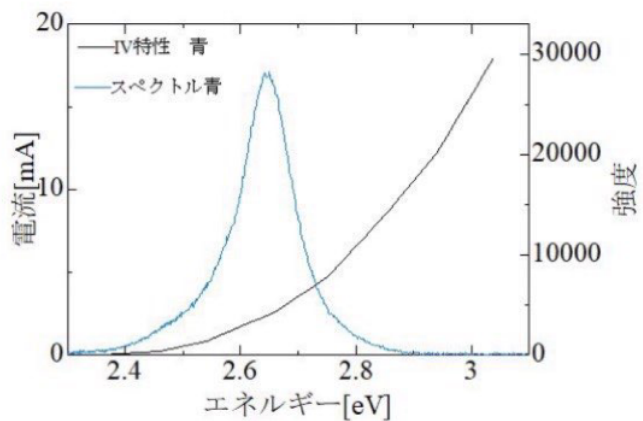


図9 青色LEDの発光スペクトル

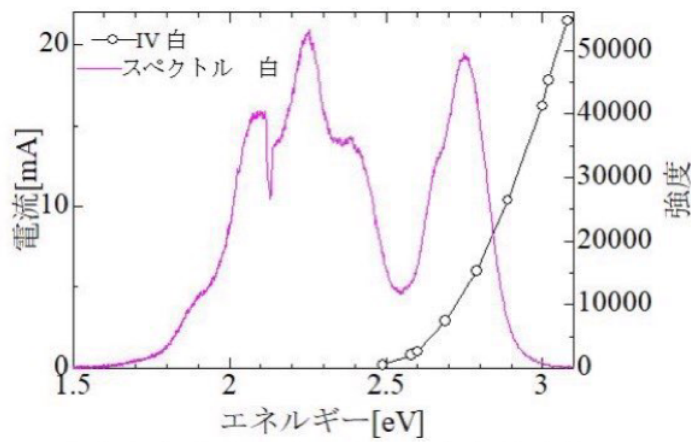


図 10 白色の発光スペクトル

3.2.2 考察

豆電球の発光強度スペクトルは LED とは異なり、さまざまな波長の光が混ざり合っているとわかる。電圧を大きくすると、豆電球のフィラメント部分の温度が高くなり、その結果スペクトルは低波長側にシフトしている。これはプランクの輻射式に対応している。また LED の発光スペクトルと I-V 特性は無関係である。これは原理で述べた通り、関係するエネルギー差の箇所が異なるからである。電流電圧特性は半導体の不純物のドーパ量を調整することで変えることができる。

白色 LED は実際には青色 LED が主体であり、塗料を発光部付近に塗ることで 2 次的に青より低エネルギーの光が発生し、色が混ざることによって人間の目には白に見える。従って、青色 LED が発明されたことで白色を LED の原理で発光させることができるようになった。

4 フェムト秒レーザー

4.1 光速度の測定

図 10 のようにフェムト秒レーザー (パルス幅 100fs、繰り返し周波数 30MHz) の光を i と ii の経路に分けて光路差を作り、フォトダイオードに検出される時間差を測定し、光路差で割り算することによって光速を導いた。

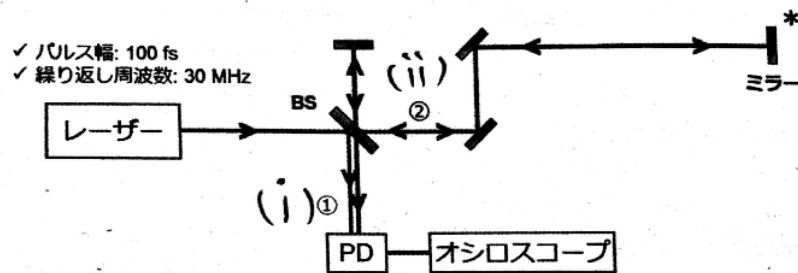


図 11 光速度測定の光学系

4.1.1 結果

光路差は 288.4cm。(ただし、これは厳密に測定したのではなく、空中でメジャーを用いて目分量で測った値なので誤差が含まれる。ここで得られた光速と、厳密な実験で得られている光速を比較することで、光学素子 1 個あたりで生じる距離の誤差を知ることができる。) オシロスコープで得られた時間波形は図 11 の通り。

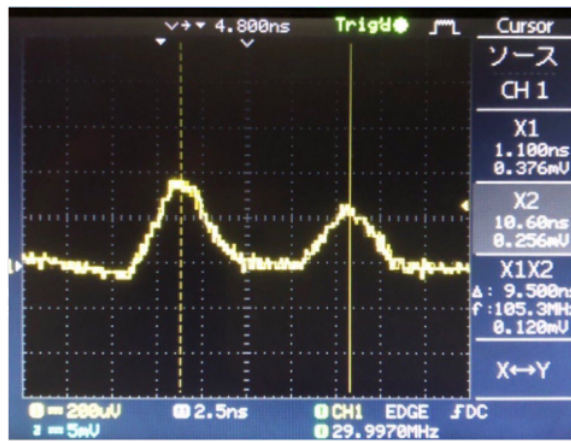


図 12 経路の違いによる時間差

従って時間差は 9.50ns となり、光速 c は

$$c = \frac{288.4\text{cm}}{9.50\text{ns}} = 3.04 \times 10^8 \text{m/s} \quad (6)$$

となった。

4.1.2 考察

本実験のように光速度を実験室スケールの空間で行えるのは使用しているレーザーがフェムト秒レベルの時間幅を持つパルスを生じているからである。1パルスの時間幅が短ければ短いほど分解能が高く、より極微の差でも結果として得られる。このような超短パルスレーザーができる前の光速度測定で、長距離の光路が必要だったのは、用いる光のパルス幅が大きかったのが原因である。

4.2 フェムト秒パルスの伝搬

図 13 のように光学素子を配置した。コーナーキューブによって光路差を変化させてフォトダイオードに入射する光の波形を測定する。第二高調波を発生させるために用いた空間反転非対称な物質は β -BBO と呼ばれる非線形光学結晶である。また、経路の途中で BK7 と SF10 という 2 種類のガラスをそれぞれ 5cm と 10cm の 2 通りで透過させたとき、どのような波形が得られるのかも測定した。

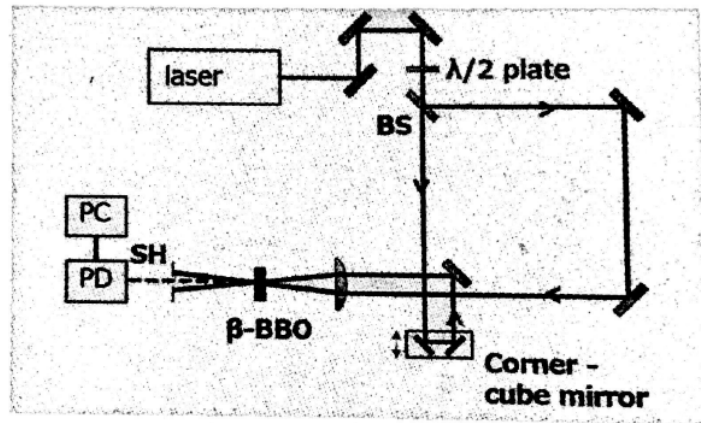


図 13 第二高調波測定のための光学系

4.2.1 結果

経路の途中で何も透過させない時（すなわち β -BBO のみを透過させた場合）の光の時間波形は図 14 のようになった。これはフェムト秒レーザーのパルスの周期を表している。すなわちこのレーザーのフェムト秒パルスの周期はおよそ 32.80/ns となる。

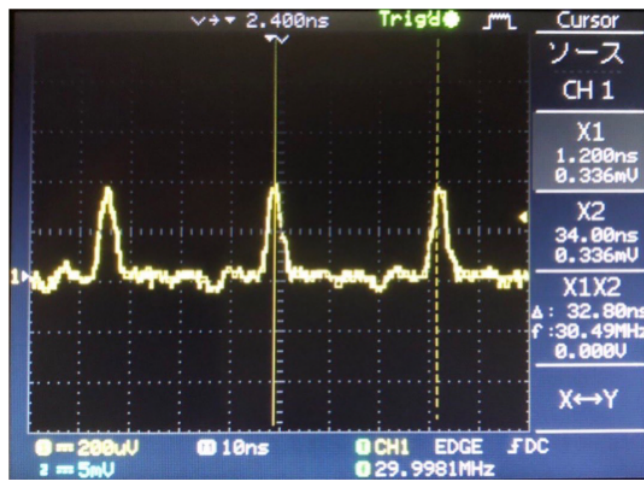


図 14 本実験の光学系での光の時間波形

次に、それぞれの状況下でコーナーキューブをコンピュータで制御して得られた SHG 自己相関関数を図 15 に示した。コーナーキューブを動かして得られた結果なので、横軸は長さとなるが、これを光速で割ると時間の次元に変換することができる。

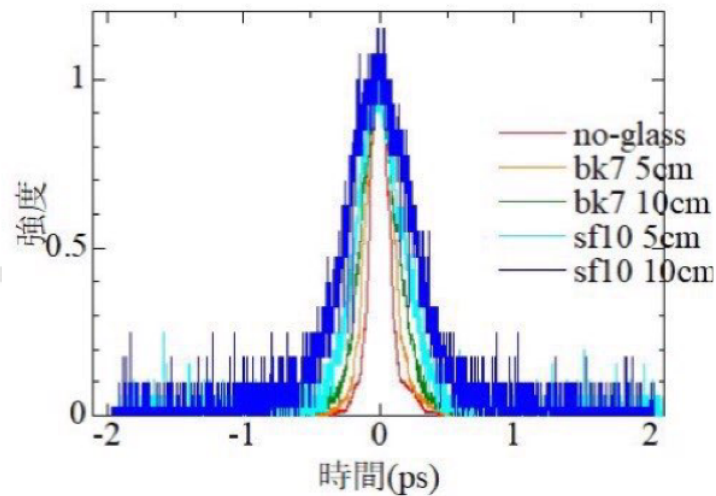


図 15 ガラスに入射させた時のフェムト秒パルスの時間波形

図 16 は光源であるフェムト秒レーザーのスペクトルである。このスペクトルから半値となる波長を求めると 780.18nm と 785.03nm だった。

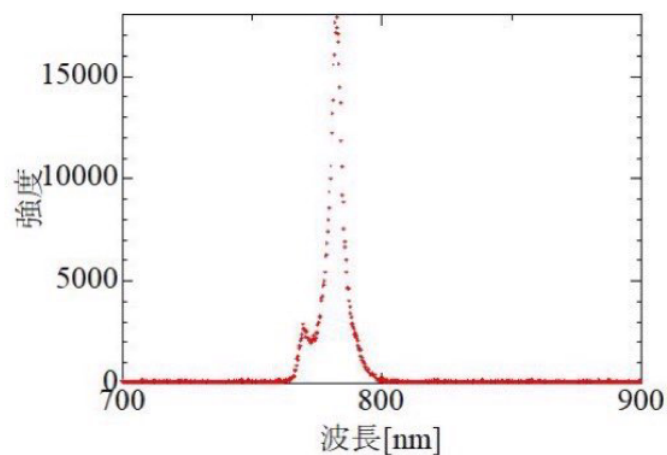


図 16 フェムト秒レーザーのスペクトル

この 2 つの波長と理論式を用いて群遅延 δt_g を計算すると、それぞれの状況下で以下の表 2 の結果となった。

表1 群遅延 t_g

		t_g [ns]		Δt_g [ps]
		780.18nm	785.03nm	
BK7	5cm	0.254754	0.25472	0.034545
	10cm	0.509508	0.509439	0.069090
SF10	5cm	0.292521	0.292398	0.12291
	10cm	0.585042	0.584796	0.24583

これらの値と、図14のno-glassの半値幅からの広がりを比較してみるとおおよそ一致していることがわかる。

4.2.2 考察

上の表の Δt_g は群遅延の差を表している。すなわち、パルスがガラスを通ることによってパルスの半値幅が Δt_g だけ広がる。ガラス無しの時の自己相関関数の半値幅は $\sim 0.17\text{ps}$ だった。これは元のフェムト秒パルスの $\sqrt{2}$ なので、元のフェムト秒パルスの半値幅は

$$\sim \frac{0.17\text{ps}}{\sqrt{2}} = 0.12\text{ps} \quad (7)$$

となり、実際にパルス幅がフェムト秒オーダーであることが確かめられた。

5 テラヘルツ時間領域分光

あらかじめ用意された光学系とフェムト秒レーザーを用いてテラヘルツ光を発生させた。そのテラヘルツ光の電場波形と、物質を通した後の電場波形を調べた。さまざまな物質を通したが、ここでは茶封筒の紙・ガラス・植物の3パターンで測定した結果を述べる。

5.0.1 結果・考察

茶封筒の紙を厚さを変えながら測定した結果が図16である。この図から紙が厚ければ電場強度は弱くなり、遅れて検出器に入射されていることがわかる。

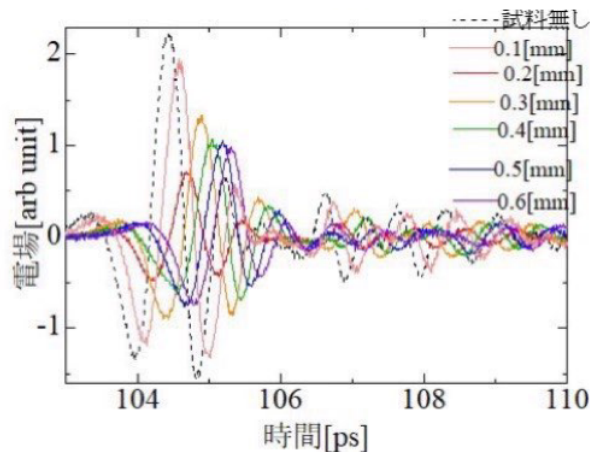


図17 封筒透過後の電場波形

最も大きなピークの差を取ることでこの茶封筒のテラヘルツ光に対する屈折率を求めることができる。すなわち、0.6mmの時の遅れは $105.08 - 104.20 = 0.88\text{ps}$ なので、テラヘルツ光に対する屈折率 n は光速を c とすると、

$$\frac{0.6\text{mm} \times n}{c} - \frac{0.6\text{mm}}{c} = 0.88\text{ps} \quad (8)$$

すなわち

$$\begin{aligned} n &= 1 + \frac{3.0 \times 10^8 \times 0.88 \times 10^{-12}}{0.6 \times 10^{-3}} \\ &= 1.4 \end{aligned} \quad (9)$$

となる。

図 17 はいろいろな葉っぱにテラヘルツ光を透過させた時の電場波形である。波線は何も入れていない状況の電場波形である。若葉と細長い葉はまだ緑色であり、枯葉は茶色で干からびていた。若葉の厚さは 0.16mm、枯葉は 0.49mm、細長い葉は 0.51mm だった。細長い葉は若葉の厚さの約 3 倍ということを考えると、若葉と細長い葉の単位厚さあたりの時間の遅れと減衰（吸収）は同程度ということがわかる。一方、枯葉は全く異なる挙動をしていた。電場波形の形が元の形に比べて全く異なるので時間の遅れかたは比較できない。電場波形からテラヘルツ光の中の広い波長領域の光が枯葉に吸収されていることがわかる。

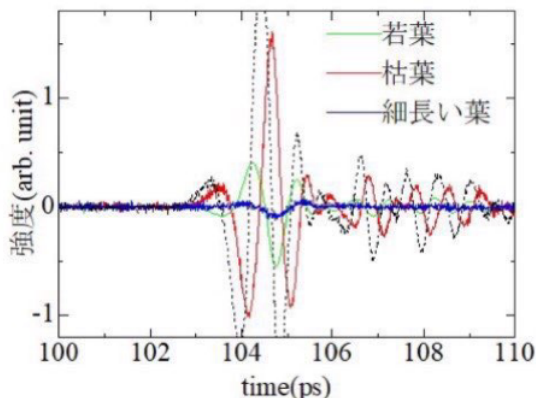


図 18 植物（葉っぱ）透過後の電場波形

図 18 はガラスを透過させたときの電場波形である。ガラスの厚さは 1.07mm だった。元の電場波形の形は跡形もなくなり、時間も大きく遅れていることがわかる。これはテラヘルツ光の波数帯とガラスの成分の振動形態の固有波数帯が重なっており、テラヘルツ光が広い波長領域でガラスに吸収されているためである。

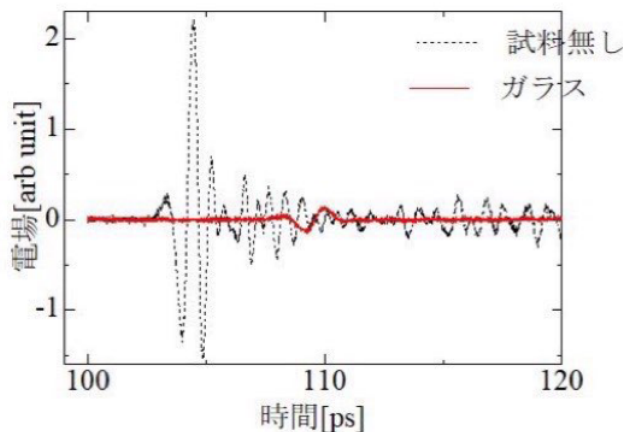


図 19 ガラス透過後の電場波形

6 結論

半導体はバンドギャップエネルギー E_g 以上のエネルギーを持つ光を当てると発光するものがある。発光するには当てられた光を吸収する必要がある。そのため、 E_g 以上の光を発光性のある半導体はほとんど透過しない。低温ではより低波長領域の光が発生し、光量も低温の方が多い。すなわち発光効率は低温の方が優れている。

LED は不連続な単色光をバンド構造における電子・正孔の遷移と消滅による機構で発光している。一方豆電球は連続で熱輻射（プランクの輻射式）によって発光している。一般に熱を伴う物理現象は効率が悪い。この場合も同様に豆電球より LED の方が電気エネルギーを光エネルギーに変換する効率は高い。

フェムト秒レーザーによって幾つかの非線形光学効果が得られる。元のレーザーの色（波長）とは別の色（波長）の光が得られた。本実験では第二高調波とテラヘルツ光を用いて、従来の測定器（オシロスコープなど）の時間分解能を超える測定ができた。

参考文献

- [1] 超高速分光と光誘起相転移 岩井伸一郎 [著] 朝倉書店