

# 超高速現象計測技術の開発とナノ物質・材料への応用

超高速現象計測グループ 石岡 邦江 (藤田 大介)

## 1. 研究背景

次世代の光・電子デバイスに要求される素子サイズ、周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長および散乱時間である 20 nm、10 fs に迫っており、これを実現するためには、ナノ構造の電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的な超高速過程を実時間観測できる手法を確立することが急務である。すなわち、デバイスのサイズが電子の散乱長と同等かそれ以下のバリスティックな領域に入ると、材料におけるコヒーレントな量子過程、特にキャリア輸送やスピンのデコヒーレンス等に強い影響を及ぼす電子とフォノンとの相互作用を理解することが要求される。光が固体に照射されると、固体中では電子正孔の励起と同時に格子との強い相互作用が始まる。またプラズモンや励起子等多電子系の存在も考慮しなければならない。しかしながら、固体においてフェムト秒 (fs) からピコ秒 (ps) の時間スケールで起こる電子系と格子系との相互作用を直接観察するための有力な手段はこれまでに確立されていない。そこで、ナノ物質・材料系における超高速の量子現象を計測するためのコヒーレント分光技術の開発が重要となる。

本サブテーマにおける主たる研究手法はコヒーレントフォノン分光である。固体にフェムト秒 ( $\text{fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) の光パルス照射すると、上述したように電子の励起に伴い、位相のそろった格子振動 (コヒーレント・フォノン) が励起される。その励起や緩和のダイナミックな過程には、固体の電子構造、フォノン・モードの対称性、励起光の強度、固体表面の状態などさまざまな要因が複雑に入り組んでいる。半導体、半金属・金属、絶縁体の結晶やナノ構造体を対象に、フェムト秒時間分解光学測定の手法を用いてコヒーレントフォノンやキャリア応答等を計測することにより、励起電子、プラズモンおよび格子が絡み合った光励起過程の超高速ダイナミクスを解明する。

## 2. 研究目的

サブ 10 fs の超短パルスレーザーを光源とした時間分解ポンプ-プローブ分光測定装置を構築し、ナノ物質・材料系におけるフェムト秒～ピコ秒の超高速の量子現象 (電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的過程) を計測するための基盤技術を確立する。この技術を半導体・半金属材料、炭素系材料 (グラファイト、ダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ等) 及び金属ナノ構造体等の超高速光応答の解析・評価に応用する。超高速コヒーレント分光技術については、フェムト秒光パルスを用いた時間分解分光を用いてナノ構造の振動やキャリアの運動を時間領域で検出するに十分な時間分解能と検出感度を達成することをめざす。時間分解能を向上するために、サブ 10 fs パルス光源を試作し 10 fs の時間分解能を達成する。

### 3. 研究の計画

一昨年度末における人員の異動により、レーザー光源の短パルス化および金属ナノ粒子構造を用いた局在プラズモン励起の研究については異動先で行うこととした。当グループにおける平成 21 年度の研究計画としては

- ・ グラフェン試料を作成し、時間分解測定に着手する。
- ・ 量子閉じ込めが起こる数原子層厚さの半金属極薄膜について格子振動の時間分解測定を行い、電子格子相互作用の研究を継続する。
- ・ 固体中に共存する多数の格子振動モードのうち特定のものだけを効率的に励起し、光の位相まで制御した光パルス列を作成するための「アト秒位相調整器」を開発作成する。

### 4. 平成 21 年度の成果

光を用いた原子、分子の電子や振動自由度の制御は近年盛んに研究されている。最も広く用いられている手段はフェムト秒レーザーパルスのスペクトル波形整形である。孤立した二原子分子ではこの手法を用いて、直交する振動モードの振幅を制御してコヒーレントに重ね合わせ、多次元空間内で原子運動を制御する技術が確立されている。このアプローチを固体に適用するため、アト秒位相調整器 (APM) を組み込んだ過渡反射率測定装置 (図 1) を開発した。実験は分子科学研究所の大森研究室において行った。

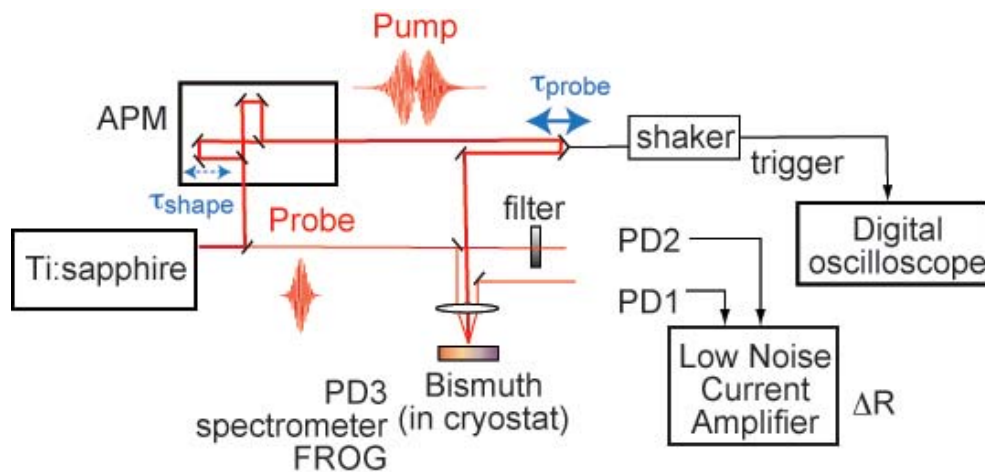


図 1 アト秒位相調整器 (APM) を組み込んだ過渡反射率測定装置の概略図。

光源はチタンサファイア発振器の中心波長 800 nm、スペクトル幅 31 nm の近赤外光で、これは光の電場振動周期 2.66 fs、フーリエ変換 (FT) 限界で 30 fs のパルスに対応する。レーザー光はポンプとプローブに分けられ、ポンプ光は高度に安定化したマイケルソン型干渉計である APM に入力され、パルス間の間隔  $\tau_{\text{shape}}$  が制御されたパルス列を出力する。APM の干渉計の一方の光路にガスセルを挿入しガス圧を変えることにより  $\tau_{\text{shape}}$  を  $\pm 20$  アト秒の精度で制御する。こうして得られたポンプパルス列とプローブパルスはレンズによって試料表面の同一点に集光される。プローブの試料表面による反射 (PD1) と参照光 (PD2) をバランスした光検出器で検出し、その差を前置増幅器で増幅後、デジタルオシロスコープ上で積算する。ポンプとプローブパルス間の遅延  $\tau_{\text{probe}}$  は 20Hz で高速掃引され、その位置出力を積算のトリ

ガーとして用いる。こうすることにより、 $\tau_{\text{shape}}$  および  $\tau_{\text{probe}}$  の両者を掃引した反射率の 2 次元プロットを短時間で高速計測することを可能とした。

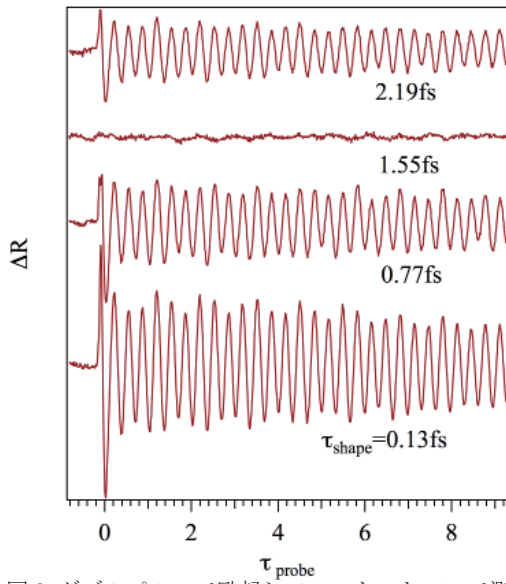


図 2. ダブルパルスで励起しファストスキャンで測定したビスマス単結晶の過渡反射率変化  $\Delta R$ 。ポンプパルス間隔  $\tau_{\text{shape}}$  は光の電場振動周期 (2.66fs) の四分の一ずつ異なる。

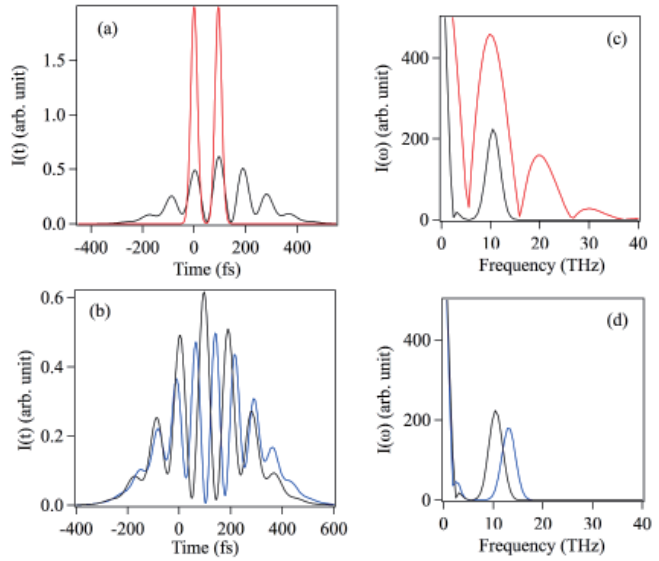


図 3. APM 出力の時間波形  $I(t)$  および THz 領域のスペクトル  $I(\omega)$  のシミュレーション： $\phi_0''=0 \text{ fs}^2$ 、 $\tau_{\text{shape}}=94 \text{ fs}$  (赤)、 $\phi_0''=3000 \text{ fs}^2$ 、 $\tau_{\text{shape}}=200 \text{ fs}$  (黒)、 $\phi_0''=3000 \text{ fs}^2$ 、 $\tau_{\text{shape}}=250 \text{ fs}$  (青)。

図 2 に APM を用いて測定したビスマス単結晶の反射率を示す。 $\tau_{\text{shape}}$  を光の周期のほぼ四分の一 (0.67fs) ずつ変えるのに応じて、コヒーレントフォノンの振幅が最大 ( $\tau_{\text{shape}}=0.13\text{fs}$ ) から最小 ( $\tau_{\text{shape}}=1.55\text{fs}$ ) まで変化している。最小の振幅がほぼゼロであり、最大が単ポンプパルスの場合の 4 倍であることから、APM が高効率な干渉計であることが分かる。(コヒーレントフォノンの振幅は励起光の強度に比例し、光強度は電場の自乗に比例。)

APM は基本的にはシングルパルスを入力し、ダブルパルスを出力するマイケルソン干渉計であるが、入力する光パルスの性質を工夫することでパルス列を出力することも可能である。線形にチャープした光パルスの電場の時間波形は

$$E_c(t) = E_0 \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_c}} \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_c^2}\right) \exp(-i(\omega_L + \alpha_c t)t)$$

と表される。ここで  $\omega_L$  は中心振動数、 $\tau_0$  は FT 限界時間幅、 $\tau_c$  はパルス幅、 $\alpha_c$  はチャープ率 (振動数の変化率) である。同じ光パルスは振動数の関数として

$$E_c(\omega) = E_0 \exp\left(-\frac{\tau_0^2}{4}(\omega - \omega_L)^2\right) \exp\left(i\frac{\phi_0''}{2}(\omega - \omega_L)^2\right)$$

と表される。ここで

$$\tau_c = \tau_0 \sqrt{1 + 4\frac{\phi_0''^2}{\tau_0^4}} \quad \text{および} \quad \alpha_c = \frac{2\phi_0''}{\tau_0^4 + 4\phi_0''^2} = \frac{2\phi_0''}{\tau_0^2 \tau_c^2}$$

の関係がある。光パルスが限界まで圧縮されている場合、 $\alpha_c = \phi_0'' = 0$ 、 $\tau_c = \tau_0$  である。このサブパルスを、間隔  $\tau_{\text{shape}}$  をおいて二つ重ね合わせ、位相固定パルス対を得る。

$$E_{tot}(t, \tau_{shape}) = Ec(t) + Ec(t - \tau_{shape}).$$

その強度は、時間および振動数の関数として、それぞれ下記のように表される。

$$I(t, \tau_{shape}) = |E_{tot}(t, \tau_{shape})|^2$$

$$I(\omega, \tau_{shape}) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} I(t, \tau_{shape}) e^{i\omega t} dt \right|$$

サブパルスが FT 限界 ( $\alpha_c = \phi_0 = 0$ ) の場合、これはダブルパルスの包絡線そのものである (図 2(a) 赤曲線)。ところがチャープしている場合、二つのサブパルスを重ね合わせただけでもかわらず、図 2(a) の黒曲線が示すように多数のピークが連なる「パルス列」を得る。これは、どの時間  $t$  においても二つのサブパルスの振動数が差  $\Delta\omega = \alpha_c \tau_{shape}$  だけ異なるため、差振動数  $\Delta\omega$  のうなりが発生するためと理解できる。サブパルス間隔  $\tau_{shape}$  を変えると (図 2(b) 青曲線)、 $\Delta\omega$  も変化するためパルス列の形状も変化する。このようにチャープ ( $\phi_0$ ) およびサブパルス間隔  $\tau_{shape}$  の二つの自由度を組み合わせることにより、任意の形状のパルス列を発生し、コヒーレント制御のための強力な道具として用いることができる。

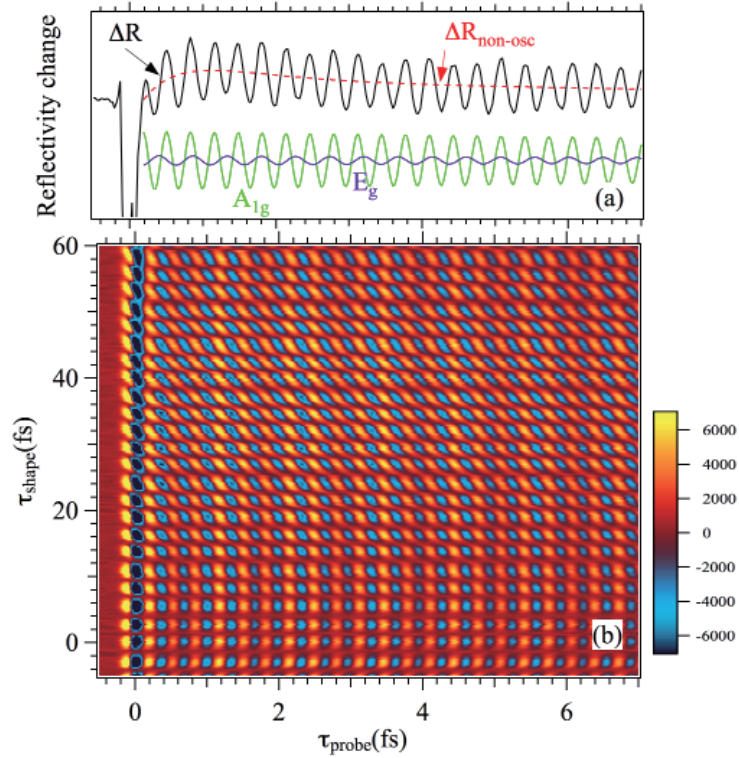


図 4. (a) 単パルスで励起、スロースキャンで測定したビスマス単結晶の過渡反射率変化  $\Delta R$ 。(b) チャープしたパルス対で励起、ファストスキャンで測定した  $\Delta R$  の、 $\tau_{probe}$  および  $\tau_{shape}$  の関数としての二次元プロット。

図 4(a) に、単ポンパルスで励起したビスマス単結晶の反射率変化  $\Delta R$  を示す。 $\Delta R$  は振動成分  $\Delta R_{osc}$  と非振動成分  $\Delta R_{non-osc}$  から成り、 $\Delta R_{osc}$  はさらに  $A_{1g}$  および  $E_g$  モードのコヒーレント振動に分解できる。

$$\begin{aligned} \Delta R_{osc}(\tau_{probe}) = & \Delta R A_{1g} \exp(-\Gamma_{A_{1g}} \tau_{probe}) \sin(2\pi\nu_{A_{1g}} \tau_{probe} + \phi_{A_{1g}}) \\ & + \Delta R_{E_g} \exp(-\Gamma_{E_g} \tau_{probe}) \sin(2\pi\nu_{E_g} \tau_{probe} + \phi_{E_g}). \end{aligned}$$

異なる  $\tau_{\text{shape}}$  について  $\Delta R(\tau_{\text{probe}})$  を計測することにより、図 4 (b) に示すような  $\Delta R$  の二次元プロットを得る。ここに見られる周期的なドットパターンは、横方向 ( $\tau_{\text{probe}}$ ) はフォノンの振動数、縦方向 ( $\tau_{\text{shape}}$ ) は光の振動数によって定義される。

各  $\tau_{\text{shape}}$  における  $A_{1g}$  および  $E_g$  フォノンの振幅  $\Delta R_{A_{1g}}$  および  $R_{E_g}$  を  $\tau_{\text{shape}}$  の関数としてプロットすることにより「フォノン干渉パターン」を得る。FT 限界のパルス対で励起した場合は、フォノン干渉パターンは励起光の干渉パターンとほぼ同一である。一般にコヒーレントフォノンの振幅は励起光強度に比例するので、これは当然の結果である。ところがチャープパルス対の場合、フォノン干渉パターンは励起光の干渉パターンと異なるだけでなく、各フォノンモードの干渉パターンは明らかに互いに異なっている。 $A_{1g}$  モードの干渉パターンは  $E_g$  よりも長く続き、より複雑な包絡線を示す。

この一見奇妙な結果は、パルス対の振動数成分を考慮することによって理解できる。サブパルスがチャープしている場合、パルス対の包絡線には差振動数  $\Delta\omega = \alpha_c \tau_{\text{shape}}$  のうなりが現れる。 $\Delta\omega$  がフォノン振動数と合致した場合、コヒーレントフォノンの振幅は共鳴的に増幅される。このことは、図 3(b) に示すように、THz 領域のパルス対のスペクトルを計算することによって確かめられる。フォノン振動数におけるスペクトル強度  $I(\omega = 2\pi\nu_{A_{1g}} = 3\text{THz})$  および  $I(2\pi\nu_{E_g} = 2\text{THz})$  は、共通のフィッティングパラメータ  $\phi_0'' = 1850 \text{ fs}^2$  (すなわち  $\alpha_c = 0.000262 \text{ fs}^2$ 、 $\tau_c = 145 \text{ fs}$ ) を用いることにより  $A_{1g}$  および  $E_g$  モードの干渉パターンを完璧に再現する。この結果は、コヒーレントフォノンの振幅が低 THz 領域のスペクトル成分によって決定されることを示している。

$A_{1g}$  と  $E_g$  の干渉パターンが著しく異なることを利用して、原子運動を任意の方向に光制御することが可能である。 $\tau_{\text{shape}}$  をわずか (1fs 未満) に変えることにより、 $A_{1g}$  と  $E_g$  の振幅比を劇的に変化させることができる。二つのモードの振動は互いに直交しているため、このことは運動方向の劇的な変化に対応する。このように、位相固定光パルス対という単純な手段を用いて、単元素結晶中の原子運動を時間および空間的に制御することが可能である。

## 5. 今後の方針

- ・炭素系物質の超高速ダイナミクスについては、引き続きピッツバーグ大学 Petek 研究室との共同研究により、単層および複層グラフェンの過渡反射率測定を行う。
- ・ビスマス極薄膜については、引き続き反射率測定実験を進めるとともに、バスク大学 Chulkov 研究室の理論家との共同研究を推し進める。
- ・ワイドギャップ半導体である窒化ガリウム、酸化亜鉛、酸化チタンの超高速ダイナミクスについて、引き続き過渡反射率測定実験を進める。