

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パリスティックな領域に入ると、(従来の拡散的な領域よりも高密度集積、高速動作が可能であるが)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 (fs=10-15 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的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 - プロブ分光測定装置 (図 2) 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 (CNT) 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

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 20 年度の研究計画としては

- 炭素物質系における電子格子ダイナミクス測定については、カーボンナノチューブの異方的挙動やフォノン間で起きる結合などの詳細な解析を行う。またグラフェンなど他のナノ物質の計測への展開を図る。
- 金属・半導体における時間分解反射率測定については、異常な 2 次元的な電子特性を有する Bi 薄膜

/Si 系の電子・格子相互作用の研究を継続する。

4. 平成 20 年度の成果

昨年度の成果は主として金属ナノ粒子構造の局在プラズモン励起イメージングについて報告した。本年度はカーボンナノチューブにおける G モードおよび Radial breathing モード (RBM) の時間発展挙動の詳細な解析を中心に説明する。

1) カーボンナノチューブの超高速振動ダイナミクス

昨年度はカーボンナノチューブに過渡反射率測定を適用し、2つの異なる振動数のコヒーレント振動を時間分解観測した。本年度はこれらコヒーレント振動の詳細な解析を行った [1]。

カーボンナノチューブ (CNT) は、一層のグラファイトすなわちグラフェンを円筒状に丸めた形状を持っており、その特異な機械的、電気的性質および熱伝導度から次世代のデバイス材料として最も注目を集めている新素材の一つである。ナノメートルサイズの空間領域に限定された電子の輸送には電子・フォノン相互作用が大きく影響するため、デバイスへの応用を考える上でフォノンに関する情報は欠かすことができない。従来のラマン分光法による実験的研究

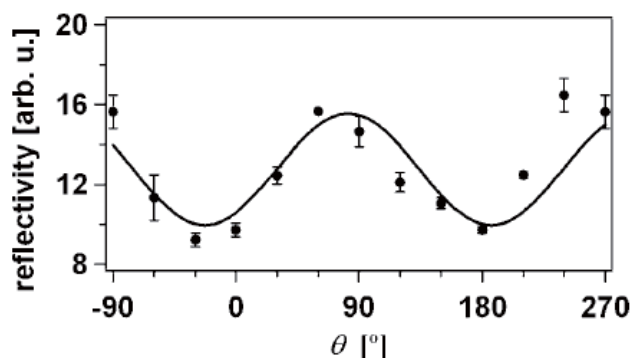


図 1. SWNT 試料の反射率の偏光依存性。横軸 θ は SWNT の軸からの角度を表す。

に加えて、近年のレーザー技術の発展により、フェムト秒パルスレーザーの照射によって位相を揃えた格子振動 (コヒーレントフォノン) を励起し、フォノンの時間発展をフェムト秒の実時間で観測することが可能となった。本研究では単層カーボンナノチューブにおける超高速振動ダイナミクスを明らかにすることを目的として時間分解反射率測定を行った。

試料は当機構材料ラボ二次元ナノ材料グループの唐捷博士が作成した、浸漬引上げ法によりガラス基板上に整列させた単層カーボンナノチューブ (以下 SWNT と略す) である。図 1 にこの試料の反射率の偏光依存性を示す。横軸 θ は整列した SWNT の軸からの偏光角であり、反射率の異方性は試料の異方性 (整列の度合い) を示している。ポンプ・プローブ反射率測定実験は、ピッツバーグ大学 Hrvoje Petek 教授研究室の近紫外サブ 10 fs レーザーシステムを用いて行った。ポンプおよびプローブ光の波長はともに 400 nm (3.1 eV)、パルスエネルギーは約 2 nJ/pulse である。ポンプ光によって誘起された反射率の変化 ΔR を、ポンプとプローブ間の遅延を 20 Hz で走引しながらデジタルオシロスコープで積算することによって測定した (ファストスキャン法)。反射率の異方成分を測定する場合には、同様の方法で反射光の s および p 偏光成分の差を測定した。

図 2 (a) に SWNT の過渡反射率変化 $\Delta R/R$ を示す。時間遅延ゼロ (ポンプ光による励起) において電子励起による大きく鋭い落ち込みを示した後、反射率は励起前の値に回復しながら微小なコヒーレント振動を示す (図 2 (a) 挿入図)。これをフーリエ変換すると (図 2 (c))、この振動は 47 THz の高周波成分と、10 THz 以下の低周波成分よりなることが分かる。前者は炭素原子がナノチューブの壁に平行または接線方向に沿って振動する、いわゆる G モードで、グラファイトの面内炭素原子振動 (G モード) とほぼ同じ振動数をもつ。後者はナノチューブの直径が膨らんで縮む Radial Breathing Mode (以下 RBM と略す) に帰属される。過渡反射率の異方的な成分 (図 2 (b)) では電子励起による時間遅延ゼロ落ち込みが小さく、振動の低周波成分も小さくなっている (図 2 (d))。すなわちこれらの成分はほぼ「等方的」である。対照的に、47 THz の高周波振動は異方的な成分の寄与が大きい。

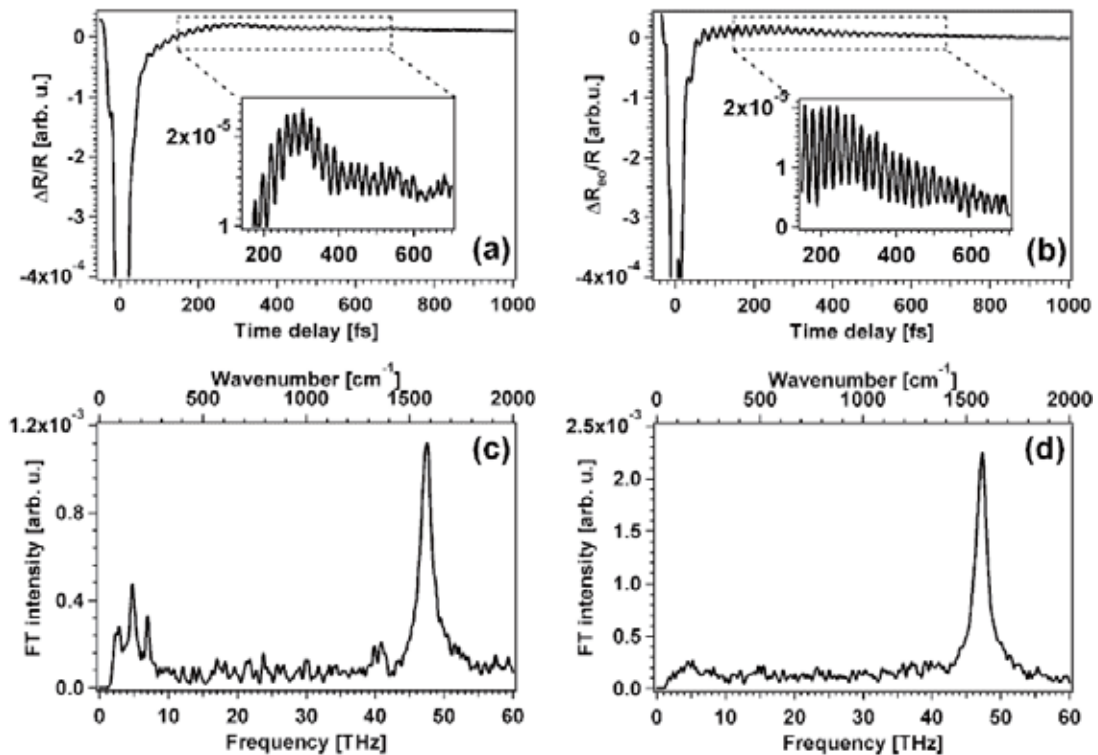


図 2. (a) SWNT 試料の過渡反射率変化および (b) その異方的成分。挿入図は振動成分の拡大を示す。

(c) および (d) : (a) および (b) の過渡反射率変化のフーリエ変換パワースペクトル。

図 3 に過渡反射率変化のポンプ光偏光依存性を、図 4(a) にそのフーリエ変換パワースペクトルを示す。ポンプ光の偏光 (赤矢印) を回転させるにつれ高周波の G モードのコヒーレント振動の振幅は $\theta = \pm 90^\circ$ で最大、 $\pm 30^\circ$ で最小と明らかな異方性を示す。これに対して低周波の RBM の振幅はポンプ光偏光にほとんど依存しない。図 2 および図 3 の結果は、G モードと RBM の対称性が異なることを反映している。前者はカイラリティに依存する異なる対称性のモードが含まれているが、後者はナノチューブの軸のまわりに全対称である。

図 4 (b) に示すように、SWNT の G モードの振幅 (または FT ピーク高さ) のポンプ偏光依存性は、グラファイトの G モードのそれとは明らかに異なる。グラファイトの G モードは E2 対称性であり、その振幅は純粋に異方的な $\cos 2\theta$ (パワースペクトルのピーク強度は $|\cos 2\theta|^2$) のポンプ偏光依存性を示す [2]。これに対して、本研究の試料は様々なカイラリティの SWNT の寄せ集めであり、コヒーレント振動として観測される G モードにも異なる対称性のものが寄与している。そのため等方的と異方的な成分が入り混じり、パワースペクトルのピーク強度は $|a+b \cos 2\theta|^2$ (a および b はそれぞれ等方的、異方的成分を表す) のポンプ偏光依存性を示すとして説明される。

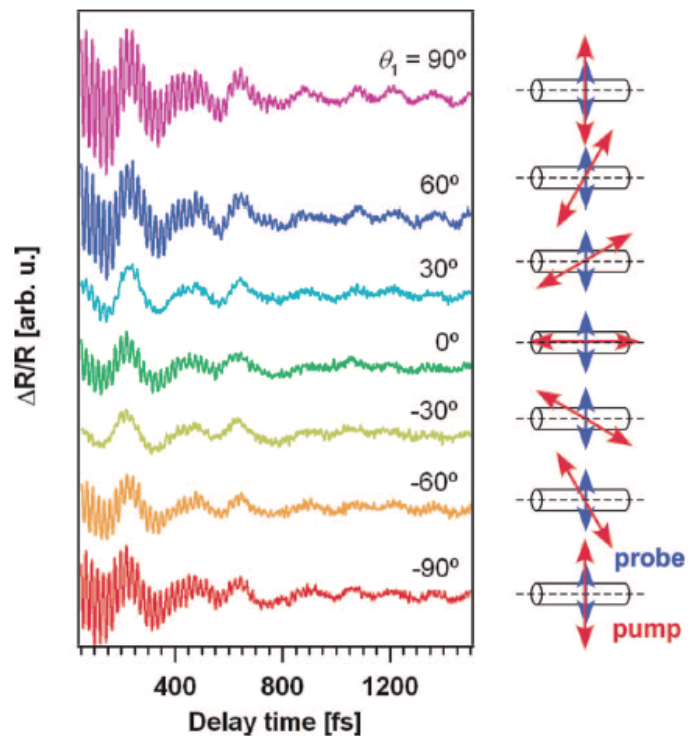


図 3. 異なるポンプ光偏光 (赤矢印) を用いて測定した SWNT の過渡反射率変化 $\Delta R/R$ 。プローブの偏光 (青矢印) は SWNT に垂直。

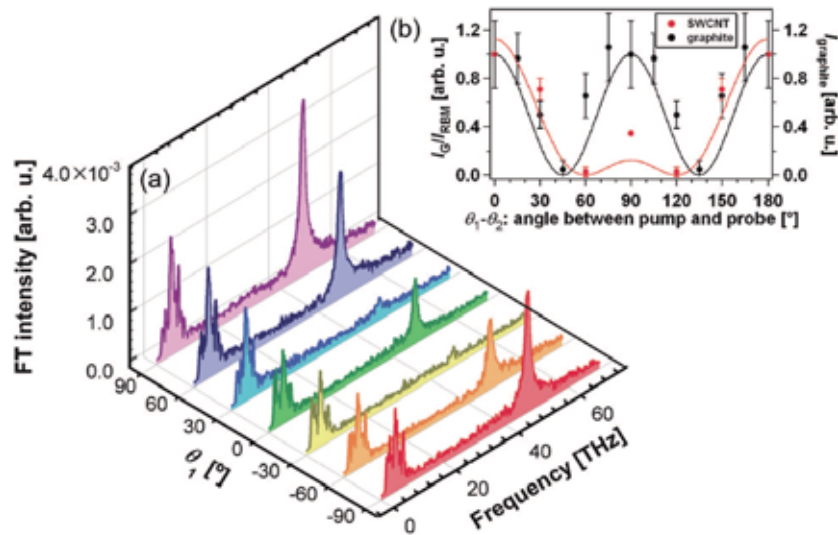


図4. (a) 図3の過渡反射率変化のフーリエ変換パワースペクトル。スペクトルの色は図3に対応する。(b) GモードとRBMのフーリエ変換ピークの相対強度。比較のためグラファイトのGモードの強度もプロットした。

2) ビスマス極薄膜の電子格子相互作用

昨年度に引き続き、MANA 国際ナノアーキテクニクス拠点の長尾忠昭博士との共同研究により、ビスマス極薄膜の過渡反射率測定を行い、低次元に特有な格子および電子格子相互作用ダイナミクスを明らかにしつつある。

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低次元系における実験結果が出始めたところであり、引き続き反射率測定実験を進めるとともに理論家との共同研究を視野に入れて推し進める。
- 窒化ガリウムの超高速格子ダイナミクスの実験的研究に着手する。

参考文献

- [1] K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima, J. Tang, R. Saito and H. Petek, Nano Lett. 8 3102 (2008).
 [2] K. Ishioka, M. Hase, M. Kitajima, L. Wirtz, A. Rubio, and H. Petek, Phys. Rev. B 77, 121402 (2008).