

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18340083  
 研究課題名 (和文) フェムト秒時間分解 X 線回折による相転移ダイナミクス  
 研究課題名 (英文) Dynamics of Phase Transition Studied by Femtosecond  
 Time-resolved X-ray Diffraction  
 研究代表者  
 中村 一隆 (NAKAMURA KAZUTAKA)  
 東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授  
 研究者番号：20302979

## 研究成果の概要：

超短パルスレーザー光を固体表面に照射することで、固体構成原子を揃って運動させることができる。このとき、光パルスを2度照射することで、原子振動の振幅の大きさを制御することができた。特に半導体単結晶 (CdTe) を用いた実験では、フェムト秒の時間分解能を持った X 線回折測定を実現し、サブピコ秒 (1 ピコ秒は1 兆分の 1 秒) で振動する原子振動を直性計測し、その原子変位の大きさ求めることに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：フォノン物性、コヒーレントフォノン、フェムト秒レーザー、  
 フェムト秒時間分解 X 線回折

## 1. 研究開始当初の背景

1990年代からフェムト秒レーザーを用いた固体の超高速光応答の研究が行われ、非平衡状態でのキャリア・フォノンのダイナミクスが明らかになって来た。結晶格子の振動周期の半分以下のパルス幅のレーザー光を用いて光励起すると、コヒーレントフォノンと呼ばれる位相の揃った格子振動を励起できることが示された。また、フェムト秒レーザーパルスをタイミングを調整して何度か

照射することによって、コヒーレントフォノンの振幅強度を制御できることが示された。このパルス列励起の方法を用いて、熱的励起を抑制しながら大振幅振動を励起することも示され、コヒーレントフォノン励起によって構造相転移を制御できる可能性が議論され、その有用性に注目が集まっていた。

一般にコヒーレントフォノンの計測はフェムト秒時間分解の過渡反射率・透過率測定や第2次高調波発生によって調べられてい

る。しかし、光学測定では構造変化に対して間接的な証拠しか得ることができず、「コヒーレントフォノンにおける原子変位の大きさ」や「実際に原子集団が揃って動いているか」について明確な答えは得られていなかった。2003年にコヒーレント光学フォノンのフェムト秒時間分解X線回折測定が初めて行われ実際の原子変位量が計測できるようになった[K. Sokolowski-Tinten et al. Nature 420 (2003) 287]。これにより、実際の構造変化の様子を300fs程度の時間分解能で直接計測できる方法が示された。

## 2. 研究の目的

上記のような状況下において、コヒーレントフォノン励起による相転移制御を行うためには、以下のような問題点が存在した。

(1)フェムト秒パルス列を用いて、1つの振動モードの振幅強度と位相を制御することは示されていた。しかし、「幾つかのモードが存在するときに特定のモードを選択的に励起し、任意の方向に原子集団運動を励起することができるのか？」は明らかではない。

(2)パルス列によるコヒーレントフォノンの制御は、フォノンの干渉によるものと解釈されている。しかし、「観測されるフォノン制御は量子的干渉か古典的干渉か？または別の機構によるものか？」は明らかではない。

(3)Biの薄膜については時間分解X線回折測定が報告された。しかし、実際の実験として「薄膜ではないバルク試料でも測定できるか？」、「Bi以外の試料（さらに高い振動数のもの）でも測定できるか？」は明らかではない。

本研究では上記問題点を実際の実験により解決することを目的とした。また、実際にコヒーレントフォノン励起による構造相転移制御ができたときに、「新しい構造においてもコヒーレンスが保存されるのか」について調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

コヒーレントフォノン計測には、高繰返し(90MHz)で低強度のフェムト秒レーザーを用いた、ポンプ・プローブ型のフェムト秒時間分解過渡反射率測定と、低繰返し(10Hz)高強度フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ型フェムト秒時間X線回折測定の2つの方法を用いた。X線回折で用いる超短パルスX線は、レーザープラズマを用いて発生した。フェムト秒時間分解過渡反射率測定システムは新しく構築した。また、ポンプ光は作成したマイケルソン干渉計を用いて

サブフェムト秒(500as程度)精度で制御した位相制御パルス列を用いた。

## 4. 研究成果

### (1)コヒーレントフォノン制御

フェムト秒パルス列を用いて、結晶中のフォノンをモード選択して励起し、その振幅強度を制御することに成功した。具体的には半金属結晶(Bi)と半導体結晶(CdTe, GaAs)について以下の成果を得た。

#### ① 半金属結晶 (Bi)

Biのユニットセルに2個の原子があり、ラマン活性な2つの光学フォノンモード( $A_{1g}$ ,  $E_g$ )が存在する。単結晶Bi(111)では、 $A_{1g}$ モードは結晶軸方向の振動で、 $E_g$ モードは結晶軸に垂直な平面内の振動である。パルス幅50fsのレーザーパルスを照射し、フェムト秒時間分解過渡反射率測定を行うと、レーザー照射で発生した光励起キャリアにより反射率増加が観測される。この大きな反射率変化に加えて、コヒーレントフォノンによる1/1000程度の強度変調が観測される。通常の反射率測定では、全対称振動モードである $A_{1g}$ モードの振動(振動周期341fs)のみが観測される。これに対して、Electro-Optical (EO)サンプリングを用いると、全対称モードの振動を抑制して計測することができるため、 $A_{1g}$ モードと $E_g$ モードの両方の振動が計測できる。EOサンプリングを用いた計測結果を2つの減衰振動の式を用いて解析すると、 $A_{1g}$ モードと $E_g$ モードの振動数と緩和時間はそれぞれ2.9THz, 3.7ps, 2.1THz, 2.1psと見積もられた。

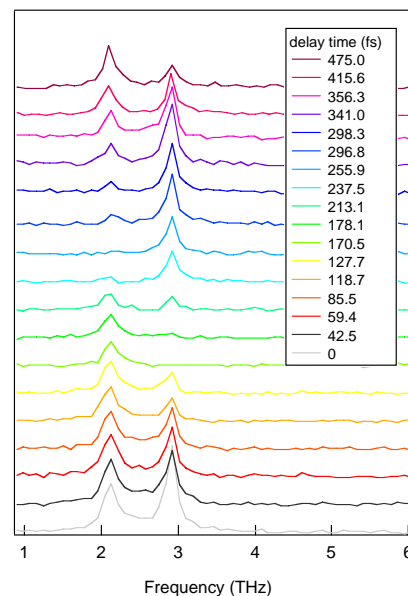


図1 時間分解反射率のフーリエ変換図

マイケルソン干渉計を通して発生したダブルパルスを用いたポンプ・プローブ実験を行った。2つのパルスの時間間隔 ( $\Delta t$ ) を変化させると、発生したコヒーレントフォノンの強度を変化させることができた。過渡反射率の時間変化をフーリエ変換した結果を図1に示す。 $\Delta t = 0 \text{ fs}$  のときは  $A_{1g}$  モードと  $E_g$  モードの強度比は約 1:1 であるのに対して、 $\Delta t = 172.5 \text{ fs}$  ( $A_{1g}$  モード振動周期の半分) のときは  $A_{1g}$  モードの強度が0でと  $E_g$  モードだけが観測される。また、 $\Delta t = 237.5 \text{ fs}$  ( $E_g$  モードの振動周期の半分) のときは  $A_{1g}$  モードだけが観測される。図2にダブルパルス時間間隔と  $A_{1g}$  モードと  $E_g$  モードの強度の関係を示す。この結果は、フェムト秒パルス列を用いて、モード選択的にコヒーレントフォノンを励起できたことを意味し、さらには光で原子集団運動の方向性を制御できる事を示している。

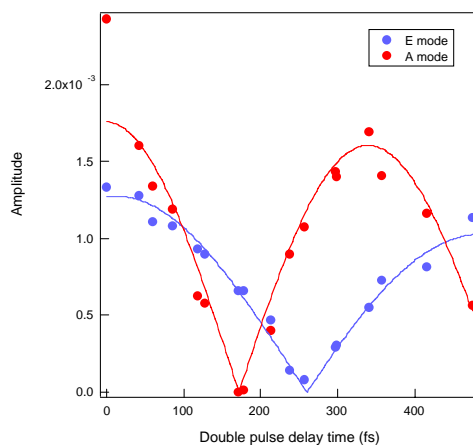


図2 コヒーレントフォノン制御

Bi のコヒーレントフォノンの生成メカニズムは DECP(Displacement Enhanced Coherent Phonon)と考えられている。このメカニズムでは、光誘起キャリアの量に比例して、格子振動の平衡位置の変位が起こるために、フォノンが励起されると考えられている。最近の第1原理計算の結果[Zijlstra et al. PRB 74(2006) 220301]から、キャリア量と平衡位置変位の線形関係も示された。このことから、ダブルパルス励起によるフォノンの制御では、フォノン振動の干渉による効果よりも古典的な力学操作によるものと考えられる。1パルス目の光で励起されたキャリア量と2発目励起五のキャリア量は異なっているために、同じ励起状態での振動状態の観測とは考えられない。むしろ、古典的に振り子をタイミングを合わせて力学的に作用させているのと同じと解釈できる。

## ②半導体結晶 (GaAs)

半導体内部のキャリア集団はプラズモン振動を起こすとともに LO フォノンと結合し新しい量子状態である、フォノンプラズモン結合振動状態 (LOPC: LO-phonon plasmon coupling) を起こす。この状態はプラズモンのモード L+ とフォノンのモード L- に分裂している。フェムト秒レーザー励起 GaAs では、コヒーレント LO フォノン以外に L+, L- の振動が観測できることが知られている。ここでは、ダブルパルス励起を用いて、LO フォノンと LOPC を独立に制御することによって、LO フォノンとプラズモンとの相互作用について考察を行った。「ダブルパルス励起を用いて LO フォノンを消滅させた時に、LOPC 強度がどうなるのか？」を調べることによって、光励起初期に LOPC が形成されるのか、随時 LO フォノンとの相互作用により LOPC が観測されているのか、を明らかにすることができる。

p-型の GaAs(110)単結晶を用い、34fs のレーザーパルスを用いて過渡反射率測定を行った。シングルパルス励起を行うと、LO フォノンが振動数 8.6THz、L- が振動数 7.7THz に観測され、それぞれの緩和時間が 1.9ps, 2.5ps であることが分かった。励起レーザーパルス幅の制限から L+ は観測されなかった。ダブルパルス励起を行い、パルス時間間隔を LO フォノンの 3.5 周期の時間に合わせたときに LO フォノンの振幅強度を 0 にすることができた。このとき、L- の振幅強度は 0 にならなかった。このことから、LOPC は光励起初期に生成されていることが明らかになった。LO フォノン振幅と L- の振幅は光パルスで制御することができたが、両者に強い相互作用は観測されなかった。

## ③半導体結晶 (CdTe)

CdTe(111)単結晶を用いて、フェムト秒時間分解過渡反射率測定を行いコヒーレントフォノン振動数および緩和時間の計測を行った。50fs パルス幅のレーザーで励起することで、5THz の LO フォノンを励起し、反射率測定で計測することができた。その緩和時間は約 1.35ps と求められた。GaAs 同様に、ダブルパルス励起を行うことで、フォノン振動振幅強度を光制御することができた。

## (2)時間分解 X 線回折によるフォノン計測

フェムト秒時間分解 X 線回折によるコヒーレント光学フォノンの計測を行った。光学フォノンにおいては重心位置が変動しないため、通常の X 線回折で観測されるような回折角度の変化は起こらない。しかし、構造因子が平衡位置での値から微小な変動をうける。この変動は格子振動の振動周期で起こるため、通常の X 線回折では熱的な Debye-Waller 因子

として回折線の広がりとなる。振動周期よりも速い時間分解能で X 線回折測定を行うと、X 線回折強度の変動が観測できることになる。

ここでは超短パルス X 線の発生源として、高強度フェムト秒レーザー励起プラズマ X 線源を用いた。この X 線源はレーザー光とジッター無しで X 線パルスを生産できることから、レーザー光励起・X 線プローブの時間分解型 X 線回折を高時間分解能で実現することができる。ここでは X 線発生用ターゲットとして銅テープを用い、Cu-K<sub>α</sub> 線を発生させて X 線回折測定を行った。サンプルには CdTe(111) 単結晶を用いた。これは、励起光 (800nm) と X 線の侵入長 (回折角度を考慮に入れて) がほぼ等しいためである。X 線回折は大気中で行い、回折 X 線は直接検出型 X 線 CCD を用いて計測した。X 線回折では Cu-K<sub>α</sub> の回折ピークが 11.9 度に観測された。X 線回折像の取得には 300 回の積算実験を行った。

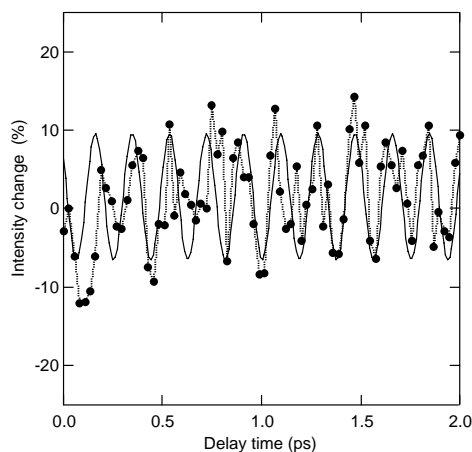


図3 CdTe;フェムト秒時間分解 X 線回折

図3に時間ステップ 26fs で観測した、フェムト秒時間分解 X 線回折測定でもとめた X 線回折強度の時間変化を示す。回折強度に LO フォノンによる約 200fs の振動周期の強度変調が観測された。フーリエ変換を行うと振動数 5.3 THz の振動が認められた。X 線回折強度変化は約 10%であり、構造因子を用いると原子変量にして 3pm であることが分かった。これまでに LO フォノンの時間分解 X 線回折の報告例があるのは Bi 薄膜 (振動周期 341fs) だけであり、本研究では 1.5 倍以上速い振動がバルク固体でも測定できることを示すことができた。また、ピコメートルの空間分解能で百フェムト秒台の時間分解能での X 線回折測定を実現した。

今後、本研究で開発した、フェムト秒パルス列励起とフェムト秒 X 線回折との組み合わせより、大振幅振動状態の構造解析で、非調和相互作用による構造変形やコヒーレント

フォノン励起による構造変化のダイナミクスが直接検出できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① K.G. Nakamura, S. Ishii, S. Ishitsu, M. Shiokawa, H. Takahashi, K. Dharmalingam, J. Irisawa, Y. Hironaka, K. Ishioka, and M. Kitajima: Femtosecond time-resolved x-ray diffraction of coherent optical phonon in CdTe crystal, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 061905 (3 pages). 査読有

② H. Kishimura, Y. Hironaka, and K.G. Nakamura: Lattice dynamics in two-photon-excited CdS studied by picosecond time-resolved X-ray diffraction, *Physica B* 403 (2008) 2802-2806. 査読有

③ 中村一隆: レーザー衝撃圧縮による相転移ダイナミクス、レーザー研究 (レーザー学会: 2008 年 6 月) 36 巻 6 号 p. 362-366。 査読有

④ K. Ichyanagi, T. Dato, S. Nozawa, A. Tomita, Y. Hironaka, K.G. Nakamura, S. Adachi, and S. Koshihawa: Shock induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 231918 (3 pages). 査読有

⑤ 中村一隆: 高強度レーザーによる量子放出と物質ダイナミクス研究への応用、レーザー研究 (レーザー学会: 2007 年 11 月) 35 巻 6 号 p. 705-709 査読有

⑥ 中村一隆: レーザー衝撃圧縮を用いた高压相転移ダイナミクスの研究、高压力の科学と技術 (高压力学会: 2007 年 11 月) 17 巻 4 号 p. 316-320 査読有

⑦ K.G. Nakamura, Y. Hironaka, J. Irisawa, K. Kondo, K. Ishioka, M. Kitajima: Ultrafast X-ray Diffraction and Optical Reflection Measurements of Coherent Optical Phonons of CdTe, *Ultrafast Phenomena XV* (Springer, Berlin, 2007) 731-733. 査読有

⑧ H. Kishimura, H. Morishita, Y. Okano, Y. Hironaka, K. Kondo, and K.G. Nakamura: Micromosaic formation in laser-irradiated Si probed by picosecond time-resolved X-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 224301 (5 pages). 査読有

⑨ K. Ishioka, M. Kitajima, J. Irisawa, Y. Hironaka, and K.G. Nakamura: Amplitude saturation of coherent phonon excited by field screening in CdTe, Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) 9111-9114. 査読有

[学会発表] (計 19 件)

① 高橋弘史、久木宮領、加藤景子、中野秀俊、北島正弘、大森賢治、中村一隆: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> におけるコヒーレントフォノンのモード選択励起、第 57 回応用物理学会、2009 年 3 月 31 日 (筑波大学、つくば)

② K.G. Nakamura: Femtosecond time-resolved X-ray diffraction of collective atomic motions in condensed phase, COAST/CORAL Symposium on Ultrafast Intense Laser Science in Karuizawa, March 13, 2009 (Karuizawa)

③ K.G. Nakamura: Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from coherent optical phonons using laser-plasma X-rays, The 1<sup>st</sup> Shanghai Tokyo Advanced Research Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, 2009 Feb. 12-14 (U. Tokyo, Tokyo).

④ 中村一隆: 凝縮系のコヒーレント制御を目指して・コヒーレントフォノンと時間分解 X 線回折からのアプローチ、応用物理学会量子エレクトロニクス研究会、2009 年 1 月 9 日 (上智大学セミナーハウス、軽井沢)

⑤ H. Takahashi, K. Kato, H. Nakano, M. Kitajima, K. Ohmori, and K.G. Nakamura: Optical control of coherent phonons in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin film, International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 7, 24-28 Nov. 2008 (Kyoto Garden Place, Kyoto)..

⑥ K.G. Nakamura, S. Ishii, S. Ishitsu, M. Shiokawa, H. Takahashi, K. Dharmalingam, K. Ishioka, and M. Kitajima: Femtosecond X-ray diffraction, IEEE-LEOS, 11 Nov 2008 (Newport Beach, CA, USA).

⑦ K.G. Nakamura: Ultrafast time-resolved X-ray diffraction in laser-irradiated semiconductors, Japan – France joint workshop on High Energy Density Science, Oct. 9, 2008.(Tokyo)

⑧ 中村一隆: 固体のコヒーレント原子集団運動制御、第 56 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「アト秒量子ダイナミクス」、2008 年 9 月 3 日 (中部大学、名古屋)

⑨ K.G. Nakamura, H. Takahashi, K. Ishioka, M. Kitajima, J.C. Delagnes, H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba, K. Ohmori, K. Watanabe, Y. Matsumoto,: Mode selective excitation of coherent phonons in bismuth by femtosecond pulse pair, Ultrafast Phenomena 2008, June 9-13, 2008 (Stresa, Italy).

⑩ H. Takahashi, K. Kato, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Nakano, and K.G. Nakamura: Optical control of coherent phonons in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>, The 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2), May 30-June 1, 2008 (OVTA, Chiba).

⑪ S. Ishii, M. Shiokawa, S. Ishitsu, H. Takahashi, K. Ishioka, M. Kitajima, and K.G. Nakamura: Ultrafast time-resolved measurements of coherent phonons in CdTe, The 2<sup>nd</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC2), May 30-June 1, 2008 (OVTA, Chiba).

⑫ 石井智、石津秀星、塩川将人、高橋弘史、石岡邦江、北島正弘、弘中陽一郎、中村一隆: CdTe のコヒーレントフォノンの超高速時間分解測定、第 55 回応用物理学会、2008 年 3 月 29 日 (日本大学、千葉)

⑬ 高橋弘史、石岡邦江、北島正弘、J.C. Delagnes、香月浩之、穂坂網一、千葉寿、大森賢治、渡邊一也、松本吉泰、中村一隆: フェムト秒パルス列を用いた Bi のコヒーレントフォノンのモード選択励起、第 55 回応用物理学会、2008 年 3 月 29 日 (日本大学、千葉)

⑭ 中村一隆: 超高速 X 線回折: IEEE 第 3 回超高速光エレクトロニクス研究会「極短波長・極超短パルス光の発生と応用」、2007 年 11 月 16 日 (電気通信大学、東京)

⑮ 中村一隆: レーザープラズマ X 線による超高速時間分解 X 線回折、原子衝突研究協会第 32 回研究会、2007 年 8 月 23 日 (東京工業大学、東京)

⑯ 中村一隆: 光誘起キャリアとコヒーレントフォノンの超高速ダイナミクス、ERL 研究会「コンパクト ERL が拓く世界」2007 年 7 月 10 日 (高エネルギー加速器研究機構、つくば)

⑰ K.G. Nakamura: Lattice deformation in laser-irradiated semiconductors studied by ultrafast time-resolved X-ray diffraction, 2<sup>nd</sup> Asian Workshop of Coherent VUV and X-rays, June 1, 2007 (Riken, Wako, Japan).

⑱ K.G. Nakamura: Picosecond time - resolved X-ray diffraction in laser-shocked semiconductors, Canada - Japan Bilateral Conference on Ultrafast Intense Laser Science, March 5-8, 2007 (Universite Laval, Quebec, Canada).

⑲ K.G. Nakamura, Y. Hironaka, J. Irisawa, and K. Kondo: Femtosecond time-resolved X-ray diffraction of coherent phonon in semiconductors, The 19<sup>th</sup> Annual Meeting of the IEEE Laser and Electro-Optics Society (LEOS), Nov. 2, 2006 (Montreal, Canada).

[その他]

① 日経産業新聞 (2009年8月14日)  
「半導体結晶の原子振動リアルタイムで観測」雑誌論文①の内容の紹介

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村一隆 (NAKAMURA KAZUTAKA)  
東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授  
研究者番号：20232979

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし