

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02703

研究課題名(和文) アト秒時間分解オペランド計測法の開発と応用

研究課題名(英文) Development of operando atto-time resolved measurements

研究代表者

加藤 景子 (Kato, Keiko)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：40455267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、 10^{-18} 秒の時間幅を持つアト秒パルス光を用いた時間分解計測法により、動作環境下(オペランド)にあるデバイスの電子・正孔のダイナミクスを観測することを目的としている。本研究ではアト秒時間分解計測法を試料形状を問わない計測方法とするために、極端紫外領域における高感度時間分解反射計測装置を構築した。また同装置を用いて、極端紫外領域におけるビスマス薄膜のキャリアダイナミクスを観測、さらにダイヤモンドの超高速キャリア・フォノンダイナミクスに関する研究を行った。本成果はアト秒時間分解計測法を汎用的な物性・機能評価法とするための重要な要素技術となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

21世紀に入り実現されたアト秒(10^{-18} 秒)パルス光は極限的な時間分解能を有した光源であり、物質内部で起きるすべての誘電極電子・原子・配向の実時間観測を可能とした。本研究で開発したアト秒時間分解反射計測装置によれば、試料形状を問わず、動作環境下(オペランド)にあるデバイスを対象とした計測が可能となる。動作環境下にあるデバイス中の電子・正孔の生成・緩和過程の実時間観測を通じてデバイスの動作機構を解明し、性能向上や新機能発現のための指針を提供することで、エネルギー問題・環境問題に直面している産業・実社会への貢献する。

研究成果の概要(英文)：To clarify electron and hole dynamics in functional devices under operation (in-operando measurements), we have developed time-resolved measurements with atto-second pulses, whose pulse duration is on the order of 10^{-18} second. To get rid of requirements for samples in atto-time resolved measurements, we have developed highly-sensitive transient reflection measurements in extreme ultra-violet region. We observed carrier dynamics in bismuth film in extreme ultra-violet region, and also observed ultrafast carrier and phonon dynamics in diamond. The present result will be one of essential technologies for making atto-second time-resolved measurements a general analytical method.

研究分野：時間分解分光

キーワード：アト秒 時間分解 ダイナミクス キャリア フォノン

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー・環境問題の観点から高効率かつ高度な機能を持つデバイスが開発され、実用化へ向けた研究が盛んに行われている。例えば、太陽電池や発光素子などの光デバイスでは、電子・正孔や励起子、原子・イオンの運動によって光電変換、電荷再結合発光、酸化・還元反応などの重要な機能が発現する(図 1)。これらのデバイスの効率改善や新たな機能発現には、動作機構を初期電子応答レベルから解明することが有効である。動作中のデバイスを直接見る「オペランド観測」は、赤外・紫外可視分光計測をはじめ、高輝度放射光による X 線分光計測へも展開されており、デバイスの物性や機能を評価するための有効な実験手法である。さらに試料に対して電場や光などの外場を与え動的過程を観測することにより、デバイスの機能・反応・劣化のメカニズムの解明も試みられている。

試料の動的過程を非接触・非破壊で観測する実験手法として、超短パルスレーザーを用いた時間分解分光計測が有効である。例えば、21 世紀に入って実現されたアト秒(10^{-18} 秒)の時間幅を持つアト秒パルス光源によれば、物質内部で生じるすべての誘電分極 - 配向・原子・電子 - の実時間観測が可能である[1]。しかし、これまでに行われてきた固体を対象としたアト秒時間分解計測は、比較的単純な固体試料(Si, GaAs, GaN, SiO₂, Al₂O₃)の電子応答を観測すること自体に主眼がおかれていた[2]。これはアト秒パルス光が極端紫外領域(extreme ultra-violet, 以下、EUV とする)に波長を有する為に光学

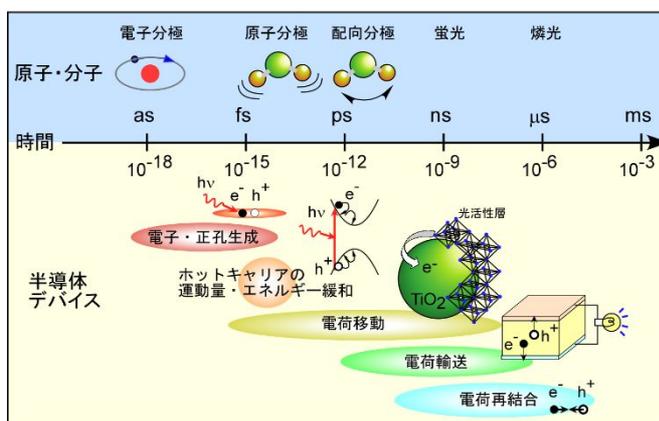


図 1. 各物理現象の時間特性。

素子が乏しいこと、またアト秒パルス光の発生そのものが困難であるために計測技術の開発が遅れていたことに起因する。実際、従来のアト秒時間分解計測のほとんどが市販の計測装置(分光器や光電子分光器)を用いて行われており、吸収または光電子分光計測によるものがほとんどであった。これらの計測では、試料の薄膜化や加熱処理による表面の清浄化など試料の前処理を必要とするため、試料形状に制約を課していた。現状、動作条件下にあるデバイスのような複雑な構造を持つ試料にアト秒時間分解計測法を適用することは困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、アト秒パルス光のきわめて高い時間コヒーレンスを活かすべく、アト秒時間分解計測法を「オペランド観測」のための実験手法として確立、動作環境下にあるデバイスの電子応答の解明を目指す。

本研究の遂行により、アト秒科学分野の新たな展開を図るべく、基礎研究のみならず産業界においても重要な役割を創出する。

3. 研究の方法

3 年の研究期間内で主に以下の課題に取り組んだ。

【課題 1: 高感度アト秒時間分解反射率計測装置の構築】

本課題では、従来のアト秒時間分解計測法の問題点である 試料形状の制限 を取り除くために、極端紫外領域超短パルス光を用いた反射計測装置を構築した。アト秒パルス光の主な波長領域である EUV 領域で反射計測を行うと、試料表面の凹凸の影響を受けて反射光強度が低下するために信号検出が困難になる。そこで研究代表者が開発したボックスカー積分とロックイン検出を併用した検出法[3,4]によりこの問題を解決した。また、本装置を用いてピスマス薄膜の EUV 領域過渡反射計測を行った。

【課題 2: 近赤外高強度超短パルス光によるダイヤモンドのキャリア・フォノンダイナミクス】

課題 で構築した装置の性能評価のために、ダイヤモンドを対象として近赤外領域超短パルス光をポンプ光およびプローブ光に用いた時間分解計測を行った。本課題により、ポンプ光の時間分解能の評価を行い、さらに窒素不純物がダイヤモンドの非線形光学応答に及ぼす影響について調べた。

4. 研究成果

【課題 1: 高感度アト秒時間分解反射率計測装置の構築】

実験では Ti:sapphire レーザーシステム(中心波長 800 nm、時間幅 10 fs、繰返し周波数 1 kHz)を光源として用いた。光源から得られた近赤外領域超短パルス光(以下、NIR パルス光)を、アト秒

時間分解反射計測装置へ導入した(図2)。同装置は 時間分解計測用光学遅延回路、 アト秒パルス光発生装置、 試料導入および計測装置の 3 つからなる。各装置の詳細を以下に述べる。

時間分解計測用光学遅延回路へ導入した NIR パルス光をビームスプリッター(BS)で2つに分け、一方は試料を励起するためのポンプ光(以下、NIR ポンプ光)、他方をアト秒パルス光発生のためのプローブ光として用いた。NIR ポンプ光はピエゾステージ上に設置したレトリフレクターで取り廻すことで、プローブ光に対して遅延時間(Δt)を設けた。そして、NIR ポンプ光とプローブ光を、アト秒パルス光発生装置ならびに 試料導入および計測装置を設置した真空チャンバー内へ導入した。

アト秒パルス光の発生には、高強度超短パルス光を希ガスへ集光して得られる高次高調波過程(high-order harmonics, 以下、HHG とする)を用いた。実験ではプローブ光を真空中へ導入した Ar ガスへ集光したところ、波長 35 nm 程度の EUV 光へ波長変換されていることを分光器により確認した。なお、EUV 光発生に際して二重光学ゲート法[5]を用いればアト秒パルス光の発生が可能である。その後、金属薄膜フィルターに通すことで、EUV 光と同軸にある NIR 光を取り除き、EUV プローブ光として 試料導入および計測装置へ導入した。

試料導入および計測装置では、EUV プローブ光と NIR ポンプ光を凹面鏡によって試料へ集光した。試料から反射された EUV プローブ光を電子増倍管によって Δt の関数として検出することで過渡反射率を得た。

図3にビスマス薄膜の過渡反射率信号を示す。ビスマス薄膜の過渡反射率信号は、時間0で立ちあがりを示した後、数ピコ秒かけて減衰した。実験で得られた信号はポンプ光照射によって価電子帯から伝導帯へ励起されたキャリア応答に由来すると考えられる。本研究期間途中で研究代表者の異動があり、光源の仕様が変わったため、研究期間中にアト秒の時間分解能に到達することはできなかった。しかしながら、本課題で構築した高感度アト秒時間分解反射率計測装置により、アト秒パルス光の主な波長領域である EUV 領域において過渡反射率信号の取得に成功した。本装置は低強度かつ強度ふらつき

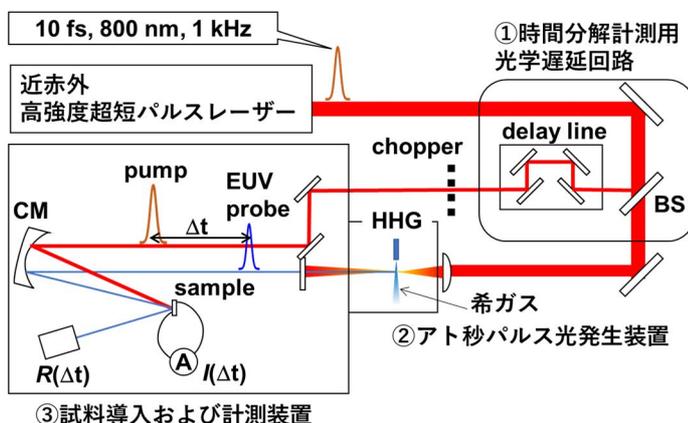


図2. アト秒時間分解反射計測装置

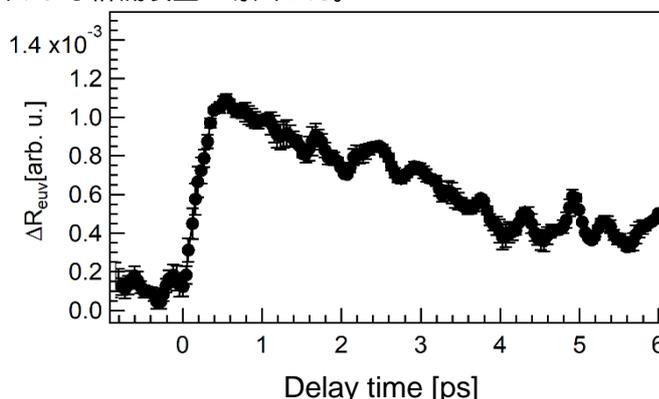


図3. ビスマス薄膜の過渡反射率信号。

の大きいアト秒パルス光の問題を解決するための重要な要素技術になる。

【課題2: 高強度超短パルス光によるダイヤモンドのキャリア・フォノンダイナミクス】

アト秒時間分解反射計測装置の時間分解能を評価するために、近赤外領域超短パルス光をポンプ光・プローブ光に用いて、ダイヤモンドのキャリア・フォノンダイナミクスを観測した。

実験では、不純物を含まない Type IIa のダイヤモンドと窒素を含む Type Ib のダイヤモンドを試料として用いた。図4(a)に Type IIa、(b) Type Ib のダイヤモンドの過渡反射率信号を示す。いずれの試料とも、(i)時間0周辺に電子応答由来の信号と(ii)25 fs の周期をもつ振動成分、2つの成分を観測できた。振動成分の起源を調べるためにフーリエ変換を行ったところ、フーリエスペクトル上で 1333 cm^{-1} のピークを得た。ダイヤモンドのラマンスペクトル[6]との比較から、(ii)振動成分はダイヤモンドの炭素伸縮振動モードに由来すると考えられる。振動周期 25 fs のフォノンの観測結果は、装置が振動周期の半分、すなわち 12.5 fs より高い時間分解能を有することを意味する。

一方、Type Ib のダイヤモンドでは(i)電子応答、(ii)フォノンの成分に加えて(iii)5 ps 程度かけて減衰するキャリア成分を観測した。各成分の生成機構について理解するために、ポンプ光強度依存性を調べた。(i)と(ii)の振幅は線形の、(iii)の振幅は2次の依存性を示した。以上から、(i)電子応答と(ii)フォノンは1光子過程に、(iii)キャリア成分は2光子過程に起因していることがわかった。ここで、ダイヤモンドのバンドギャップが 5.5 eV であり、さらにポンプ光の1光子分のエネルギーが 1.55 eV であることから、(i)電子応答と(ii)フォノンは仮想遷移に由来すると考えられる。一方、窒素由来の不純物準位は伝導帯の底から 2.6 eV 程度低い位置にあることから[7]、(iii)キャリア応答は、不純物準位を始状態とした2光子過程(3.1 eV 分のエネルギーを吸収)により、

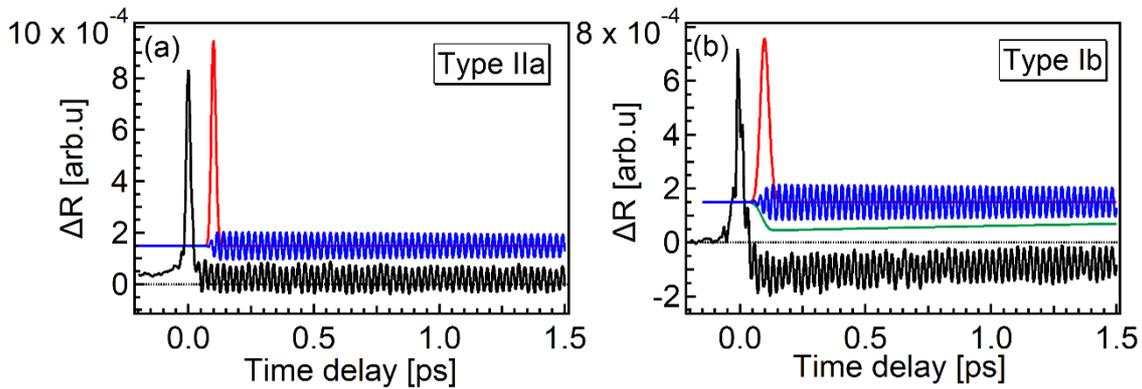


図4. (a)Type IIa、(b)type Ibのダイヤモンドの過渡反射率スペクトル(黒線)。過渡反射率は (i)電子応答(赤)、(ii)フォノン(青)、(iii)キャリア応答(緑)の3成分に分けることができた。(i)-(iii)の各成分は原点からオフセットをつけて表示した。

伝導帯へキャリアが励起された結果、伝導帯に生成した自由キャリアに由来すると考えられる。ダイヤモンドのような無極性物質に関し、超短パルス光によって生成されるフォノンの生成機構は、吸収の有無に応じて以下の2つに大別される。透明物質に対する瞬間誘導ラマン散乱過程 (Impulsive Stimulated Raman Scattering: ISRS) と 不透明物質に対する変移型励起機構 (Displasive Excitation of Coherent Phonon: DECP) である[8]。実際、ダイヤモンドと同じ結晶構造を持つシリコンでは、光のエネルギーがバンドギャップより大きくなるとフォノンの生成機構が ISRS 型から DECP 型となる[9]。しかしながら、ダイヤモンドでは窒素不純物により吸収が起きて、フォノンの生成機構は ISRS 型のままであった。本結果について理解するために(ii)フォノンと(iii)キャリア応答の偏光依存性を観測し、両者の生成機構について検討した。実験では、ダイヤモンドの結晶軸[110]軸に対してプローブの偏光を $\phi^{[0]}$ 、ポンプの偏光の角度を $\phi^{[0]}$ とした。まず、ポンプ光の偏光依存性($\phi=0^\circ$ に固定)について調べたところ(ii)フォノンの振幅はラマンテンソルに従って、 $\sin(2\phi)$ の偏光依存性を示したが、(iii)キャリアの振幅は偏光依存性を示さなかった。これは、結晶中に不純物がランダムに存在しているために、結晶軸によらず伝導帯への励起が許容になったためと考える。さらにプローブ光の偏光依存性について調べたところ($\phi=0^\circ$ に固定)、(iii)キャリア応答の振幅は偏光依存性を示さなかった。同結果から、(iii)不純物に由来するキャリアは結晶軸とは無関係な分極を引き起こすことがわかる。一方、理論研究[9]によれば、結晶軸に沿った励起電子の分布がフォノンの駆動力になることがわかっている。以上から、結晶軸とは無関係な分布を有する不純物由来のキャリアではフォノンの生成に寄与しなかったと考える。

参考文献

- [1] F. Krausz *et al.*, Rev. Mod. Phys. **81**, 163 (2009).
- [2] R. Geneaux *et al.*, Phil. Trans. Royal Soc. A, **377**, 20170463 (2019).
- [3] K. Kato *et al.*, Opt. Exp., **28**, 1595 (2020).
- [4] 加藤景子他, 分光計測装置, 特願 PCT/JP2019/033652.
- [5] H. Mashiko *et al.*, Phys. Rev. Lett., **100**, 103906 (2008).
- [6] K. Ishioka *et al.*, Appl. Phys. Lett., **89**, 231916 (2006).
- [7] J. P. Goss *et al.*, Dia. Relat. Mat., **13**, 684 (2004).
- [8] R. Merlin, Solid Stat. Comm., **102**, 207 (1998).
- [9] Y. Shinohara *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 155110 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 Keiko Kato
2. 発表標題 Transient reflection measurements for ultrafast carrier and phonon dynamics toward atto-second time region
3. 学会等名 The 4th workshop of the reaction infography unit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keiko Kato
2. 発表標題 Time-resolved observation of Fano resonance in p-type Si
3. 学会等名 International workshop on theory for attosecond quantum dynamics 24 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉岡亮, 篠原康, 岡本拓也, 国橋要司, 加藤景子, 増子拓紀, 関根佳明, 日比野浩樹, 片山郁文, 武田淳, 小栗克弥
2. 発表標題 時間分解ARPESによるWSe ₂ 光ドレスト状態の超高速バンドイメージング
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 増子拓紀、大島彬広、加藤景子、片山郁文、武田淳、小栗克弥
2. 発表標題 アト秒干渉光学系を用いた副殻電子の過渡複素応答計測
3. 学会等名 第13回放射光学会若手研究会「先端的レーザー分光測定技術の進化とその応用」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島彬広、増子拓紀、片山郁文、武田淳、小栗克弥
2. 発表標題 ダブルアト秒パルスを用いた過渡屈折分光法による内殻複素ダイナミクスの観測
3. 学会等名 応用物理学会フォトニクス分科会主催第6回フォトニクスワークショップ「光が拓く科学技術の未来！！」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島彬広、増子拓紀、片山郁文、武田淳、小栗克弥
2. 発表標題 ダブルアト秒パルスを用いた過渡屈折分光法による内殻励起ダイナミクスの観測
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Mashiko, Akihiro Oshima, Ming-Chang Chen, Ikufumi Katayama, JunTakeda, and Katsuya Oguri
2. 発表標題 Transient refraction spectroscopy with double attosecond pulses in inner-subshell electron
3. 学会等名 The Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim Conference 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口大也, 加藤景子, 増子拓紀, 関根佳明, 日比野浩樹, 片山郁文, 武田淳, 小栗克弥
2. 発表標題 時間分解ARPESによるWSe ₂ の超高速バレー間緩和過程の測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiro Suzuki, Kato Keiko, Hideaki Tanaka, Kazuki Isoyama, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi
2. 発表標題 Determination of geometrical structure of CCl_3^+ by trapped-ion electron diffraction
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroya Yamaguchi, Keiko Kato, Hiroki Mashiko, Yoshiaki Sekine, Hiroki Hibino, Ikufumi Katayama, Jun Takeda, Katsuya Oguri
2. 発表標題 Dynamic electron energy and momentum mapping for ultrafast intervalley relaxation in layered WSe ₂
3. 学会等名 Ultrafast Phenomena 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keiko Kato, Hiroki Mashiko, Yoji Kunihashi, Hiroo Omi, Hideki Gotoh, Katsuya Oguri
2. 発表標題 High-sensitivity time-resolved reflectivity in extreme ultraviolet region for probing carrier and phonon dynamics
3. 学会等名 Ultrafast Phenomena 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Katsuya Oguri, Keiko Kato, and Hiroki Mashiko
2. 発表標題 Time-resolved ARPES of sub-10-fs intraband electric redistribution in graphite
3. 学会等名 Conference on Laser and Synchrotron Radiation combination experiment 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Yoshioka, Y. Shinohara, T. Okamoto, Y. Kunihashi, K. Kato, H. Mashiko, Y. Sekine, H. Hibino, I. Katayama, J. Takeda and K. Oguri
2. 発表標題 Dynamical band imaging of simultaneous light-dressed Volkov state and photo-induced carrier state in WSe2 using high-harmonic-based Tr-ARPES
3. 学会等名 8th International conference on Attosecond Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Shinohara, R. Yoshioka, T. Okamoto, Y. Kunihashi, K. Kato, H. Mashiko, Y. Sekine, H. Hibino, I. Katayama, J. Takeda and K. Oguri
2. 発表標題 Dynamical band mapping for 2D semiconductor based on sub-5-fs high harmonic source
3. 学会等名 International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Oguri, R. Yoshioka, Y. Shinohara, T. Okamoto, Y. Kunihashi, Y. Tanaka, K. Kato, H. Mashiko, Y. Sekine, H. Hibino, I. Katayama, and J. Takeda
2. 発表標題 Dynamical band imaging of light-dressed Volkov state in WSe2 based on sub-5-fs high harmonic source", Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2023
3. 学会等名 Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山崎航, 小栗克弥, 菱川明栄, 加藤景子
2. 発表標題 高強度超短パルスレーザーによる窒素ドーパダイヤモンドのキャリア・フォノンダイナミクス
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	小栗 克弥 (Oguri Katsuya) (10374068)	日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・フロンティア機能物性研究部・部長 (92704)	
研究 分担者	国橋 要司 (Kunihashi Yoji) (40728193)	日本電信電話株式会社N T T物性科学基礎研究所・フロンティア機能物性研究部・主任研究員 (92704)	
研究 分担者	増子 拓紀 (Mashiko Hiroki) (60649664)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------