

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25600113

研究課題名(和文)フォノン波束の生成・伝播の時間・周波数実時間イメージングと量子制御

研究課題名(英文)Time-Frequency Real-Time Imaging and Quantum Control of Phonon-Polariton Propagations

研究代表者

武田 淳(Takeda, Jun)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60202165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：反射型エシェロンを用いたフェムト秒広帯域シングルショット実時間イメージング分光法を構築した。波形整形した励起パルス列を用い、強誘電体結晶においては進行及び後退するフォノンポラリトン波束の伝播、グラフェンにおいてはナノスケールフォノン波束の伝播の時間・周波数実時間イメージングを行った。

その結果、ナノスケールのDモードフォノン波束がグラフェンのK点近傍の線形分散を反映して、光学フォノンとしては極めて高速でグラフェン表面上を伝播することを見出した。一方、強誘電体においては、誘導ラマン過程により励起した進行・後退するフォノンポラリトン波束をダブルパルス励起により量子制御することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed single-shot time-frequency imaging spectroscopy with an echelon mirror, for visualizing ultrafast wavepacket propagations in time-frequency space. Using this new spectroscopy combined with pulse-shaping techniques, the phonon-polariton propagations of ferroelectric materials and graphene were successfully detected. In graphene, we found that the coherent nano-scale optical-phonon wavepacket can be excited by an impulsive excitation of inter-Dirac-cone scattering at graphene edges. On the other hand, in ferroelectric LiNbO₃, we could coherently control the backward- and forward-propagating phonon-polaritons by double pump excitations.

研究分野：総合理工

科研費の分科・細目：応用物理学・光工学・光量子科学

キーワード：フォノンポラリトン イメージング 量子制御 フェムト秒

1. 研究開始当初の背景

フォノン波束の生成や伝播の様子を実時間で可視化することは、物質の光子・格子或いは電子・格子結合ダイナミクスを明らかにする上で極めて重要である。これまで、MIT の Nelson 教授等により、強誘電体中に生成したフォノンポラリトンが空間を伝播していく様子が捉えられている (例えば、*Nature Materials* **1**, 95 2002)。一方、幅広いスペクトルを持つフェムト秒光パルスにより様々な波数のフォノンが同時に励振されているので、フォノンは「波束」として振る舞い結晶中を伝播する。このフォノン波束の性質を明らかにするためには、従って、空間的な伝播を可視化するだけでなく、波数 (或いは対応する周波数) と時間の 2 次元時空間で生成や伝播の過程を可視化する分光技術が不可欠である。しかしながら、このような研究例はこれまで皆無である。

申請者のグループは、ミクロンオーダーの精密なステップ構造を持つ反射型エシエロンを作製し、世界で唯一の高時間分解、スポット集光、広帯域、シングルショット検出が可能な時間・周波数 2 次元イメージング分光技術を構築している。そして、ごく最近、フェムト秒光パルス自身のシングルショット FROG (Frequency-Resolved Optical Gating) 計測に成功した (*Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 102701 2011; *Opt. Lett.* **37**, 1118 2012; レーザー研究 **40**, 598 2012)。本研究課題では、このイメージング分光技術に波形整形技術を組み込むことにより、物性計測に有用な究極のイメージング分光技術を開発する。そして世界に先駆けこの分光技術を駆使し、フォノン波束の生成や伝播の実時間イメージング計測とその量子制御を行う。

2. 研究の目的

広帯域で反射率の高いニッケルをダイアモンドバイトで精密加工し、様々な段差、段幅構造を持つ反射型エシエロン光学ミラーを作製する。それを遅延時間発生素子として用い、空間位相変調器を組み込むことにより、世界唯一の位相 (量子) 制御可能でかつスポット集光、広帯域、シングルショット検出を満たすフェムト秒広帯域シングルショット実時間イメージング分光法を構築する。高強度励起パルスを強誘電体結晶 (LiNbO_3)・グラフェンに照射し、フォノン波束を生成し、その伝播の様子を実時間イメージング計測する。ダブルパルスや波形整形した励起パルスにより、強誘電体中の進行及び後退するフォノンポラリトン波束の伝播やグラフェン中のナノスケールフォノン波束の伝播のコヒーレント制御を

実現する。

3. 研究の方法

ミクロンオーダーの様々な段差、段幅を持つ反射型エシエロンを作製し、空間位相変調器 (あるいはマイケルソン干渉計によるパルス対生成) を組み込んだシングルショット時間・周波数 2 次元実時間イメージング分光法を構築する。高強度パルスにより強誘電体 (LiNbO_3) 中に E モードフォノンポラリトンを生成し、位相整合条件を満たした進行及び後退するフォノンポラリトン波束の伝播の時間・周波数特性を実時間計測する。また、ダブルパルスや波形整形パルスにより進行及び後退するフォノンポラリトン波束の量子制御を行う。高周波炭素間振動を捉えることを念頭に置き、10fs を切る超短パルスレーザーに適用可能な反射型エシエロンの開発とイメージング分光法の構築を検討する。グラフェンの Dirac 点近傍の異常分散を反映した D モードコヒーレントフォノン波束を励振し、ナノスケールフォノン波束の伝播の実時間イメージングと量子制御を試みる。

4. 研究成果

グラフェン関連物質において観測される高周波フォノン D モードは、欠陥やエッジによる弾性散乱を伴う 2 重共鳴ラマン過程により K 点 (ディラック点) 近傍の分散を反映して生じることがわかっている。我々が用いている 7.5 fs の超短パルスレーザーは広いスペクトル幅を持つため、グラフェンにおいては、ディラック点近傍の異常分散を反映した異なる波数を持つ広帯域の D モード光学フォノンをインパルス的に励振し、「フォノン波束」を生成することになる (図 1 参照)。フーリエ変換に基礎をおいた計算から、これは ~6 nm のナノスケール・フォノン波束に対応する。すなわち、このナノスケール・フォノン波束は LO フォノンとしては極めて高速でグラフェン表面を伝播することが予想される。

そこで本研究では、7.5 fs の超短パルスレーザーを用いた波長分解ポンププローブ分光法を実行し、その広帯域性 (650~1000 nm) を利用することにより、ナノスケール・フォノン波束のダイナミクスを明らかにすることを試みた。図 2 に Si 上に作製したグラフェン (GOS ; Si on Graphene) および Ar イオンを打ち込み表面欠陥を多数作製したグラファイト (G-Ar) における高周波コヒーレントフォノン振幅強度のプローブ波長依存性を示す。何れのサンプルにおいても、面内振動に対応する G モード (~47 THz) 及び欠陥・

エッジ散乱を伴う D モード (~ 40 THz) が観測される。GOS サンプルは極めて欠陥が少なく高品位であり、かつエッジが存在することが TEM 観察によりわかっている。よって、観測された D モードは、GOS サンプルでは主にエッジによる散乱に、G-Ar サンプルでは表面欠陥による散乱に起因することがわかる。何れの場合も、D モードのピーク位置はプローブ波長に依存し、特にレーザーの中心波長である ~ 800 nm 近傍で「飛び」が生じることがわかる。また、図 2 (c) にあるように、G モードに対する D モードの強度比 (D/G) は検出波長に強く依存し、長波長になるとともに ~ 8 乗に比例して増加する。D モードは 2 重共鳴ラマン過程により発生することが知られており、このため、通常のラマン散乱 (定常ラマン散乱) 測定では、G モードに対する D モードのラマン散乱確率のエネルギー分母はエネルギーに対して 4 乗の振る舞いをする。すなわち、長波長になるに従い 4 乗でその強度が大きくなる。一方、コヒーレントラマン分光においては、ポンプ過程・プローブ過程両方でレーザーを使用するため、 ~ 8 乗に比例するものと思われる。

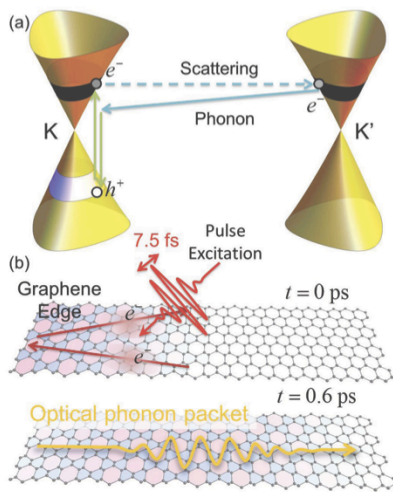


図 1 ナノスケール光学フォノンの概念図: (a) Dirac コーン散乱による高波数の D モードフォノン励起の概念図 (b) 2 重共鳴ラマン散乱過程により計算したナノスケール D モード光学フォノン波束。エッジで生成したナノスケール光学フォノン波束は、わずか 0.6 ps で励起エリアからエスケープする。

図 2 (d) に D モードのピーク位置のプローブ波長依存性を示す。先に述べたように、 ~ 800 nm 近傍でピーク位置に 0.5~1 THz 程度の「飛び」が生じている。D モードはディラック点近傍の分散を反映して 2 重共鳴ラマン過程により生じる。ストークス・ラマン散乱過程、アンチストークス・ラマン散乱過程ではディラック点の異なる分散を使うため、

そのラマン周波数は異なることが知られている。コヒーレントラマン散乱は、誘導ラマン過程による差周波により発生するため、(誘導) ストークス・ラマン散乱過程と (誘導) アンチストークス・ラマン散乱過程両者を同時に検出していることになる。一方、その両者の強度比は、レーザーの中心波長を挟んで変化する。例えば、図 2 (e) に示したように、ガウス型のプローブ光を仮定し、その中心周波数に対して高周波・低周波の 2 つのプローブ光を考える。図より、低周波 (長波長) でプローブするとストークス成分が主となり、一方、高周波 (短波長) でプローブするとアンチストークス成分が主となることがわかる。すなわち、ストークス成分とアンチストークス成分の割合が中心波長 (~ 800 nm) 近傍で変化するため、D モードのピーク位置に飛びが生じるものと思われる。

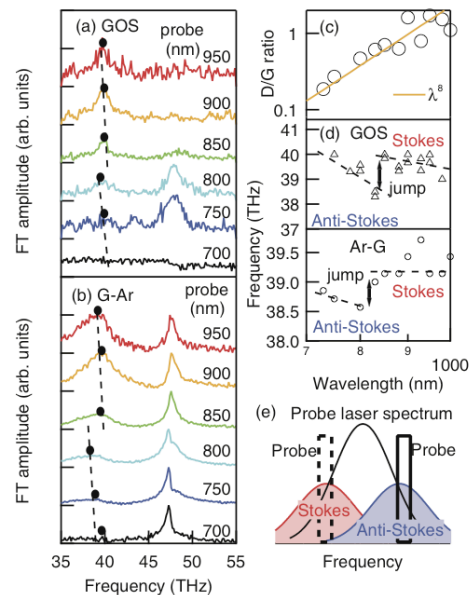


図 2 (a) グラフェン (GOS) 及び (b) Ar+打ち込みグラファイトにおける高周波コヒーレントフォノンの検出波長依存性. (c) G モードに対する D モード強度の検出波長依存性. 長波長にいくほど波長の 8 乗で大きくなる. (d) D モードのピーク位置がレーザーの中心波長 (~ 800 nm) を境にジャンプする. (e) 検出波長に対する Stokes、anti-Stokes 信号の寄与。

一方、D モードは時間とともにその周波数が高周波側にシフト (正チャープ) することが実験的に明らかにされている (図 3 (d) 参照)。このチャープ量はポンプ光の強度にはよらず、チャープの方向は G モードと逆である。したがって、観測された D モードのチャープ特性は、コーン異常やソフトニングが原因ではない。そこで、D モードのチャープ特性を明らかにするため、ナノスケール・フォノン波束のスペクトルを計算した。図 1 に示

したように、Dモードフォノンの波数は、2重共鳴ラマン過程により、

$$k_{\text{phonon}} = k_K - E_{\text{laser}} / \hbar v_e, \quad (1)$$

と書ける。ここで、 k_K 、 v_e はK点における波数とグラフェンのディラック電子のフェルミ速度である。実際に使用したレーザーのスペクトルと共鳴に關与するディラック電子の散乱過程を考慮すると、Dモードコヒーレントフォノンのスペクトル $S(\omega_{\text{phonon}})$ は、図3(a)の挿入図の実線のように幅広く非対称になる。この幅広さが(様々な波数のフォノン励起による)ナノスケールの「光学フォノン波束」生成の役割を担っており、スペクトルの非対称性が正チャープ(時間依存の周波数シフト)の源となっている。

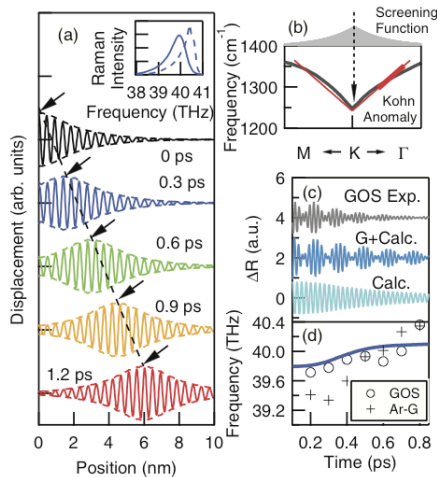


図3 Dモード光学フォノンのシミュレーション。(a) 7.5 fsレーザーにより励振されたDモード光学フォノン波束の伝播。挿入図の実線は文献(Chem. Phys. Lett. 427, 117, 2006)より計算されたDモードフォノン強度。(b) グラフェンK点でのフォノン分散。太直線が励振されたフォノンの波数領域を示している。(c) 観測されたGおよびDモードフォノンの変調信号と計算により再現したコヒーレント振動。(d) (c)の再現したコヒーレント振動を窓関数フーリエ変換したものは(曲線)、実験で観測されたDモードフォノンのチャープ特性(周波数の時間的振る舞い)を良く再現する。

このとき、Dモードコヒーレントフォノンの時空間プロファイル $S(t, x)$ は、励起された様々な波数のコヒーレントフォノンモードの重ね合わせとして、

$$S(t, x) = \int d\omega_{\text{phonon}} S(\omega_{\text{phonon}}) \times e^{i(k_{\text{phonon}}(\omega_{\text{phonon}}) \cdot x - \omega_{\text{phonon}} \cdot t)} \quad (2)$$

と書ける。励起されたコヒーレントフォノンはインパルス的に励振されており、その初期位相は同じ0であると仮定し、フォノン分散

としては図3(b)の太線部のような Γ -K方向に沿った線形分散を仮定した。Dモードフォノンの幅広いスペクトル幅により、計算されたDモードフォノンの変位は、図3(a)に示すように、 ~ 6 nm程度のナノスケール波束としてグラフェン表面上を伝播することで移動することがわかった。特に、K点近傍のDモードフォノンはディラック電子と強く相互作用するため、K点近傍の線形分散を反映し、LOフォノンとしては高速の群速度5 nm/psの速さで伝播する。

一方、実験で観測される反射率変化は、ポンプ光とプローブ光によって励振された波束間の相関($S_{\text{pump}}(t, x) \times S_{\text{probe}}(t, x)$)に比例すると仮定すると、Dモードコヒーレント振動の時間依存性を図3(c)のCalc.ように計算でき、そこから緩和時間が0.3 psと評価できる。この速い緩和時間は、Dモードコヒーレントフォノンの幅広いスペクトル幅の逆数に対応している。更に時間窓をつけたフーリエ変換を行うことにより、励起されたコヒーレントDモードフォノン周波数の時間依存性を数値的に評価した結果が図3(d)の曲線であり、実験結果を良く再現していることがわかる。

以上のことから、超短パルスレーザー励起により、グラフェン表面上のエッジ・欠陥に伴うディラック・コーン散乱を誘起し、ナノスケールのDモードフォノン波束を生成することがわかった。また、Dモードはフェルミ準位近傍の電子状態と強く結合しているため、Dモードフォノン波束は時空間的に電子状態を変調することもわかった。

一方、強誘電体LiNbO₃においては、誘導ラマン過程により励振した進行・後退するフォノンポラリトン波束をダブルパルス励起により量子制御することに成功した。また励起密度を上げることにより両者間に非調和性が発現し、基底状態を介した量子相関が現れることを見出した。

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 1 件)

- 1) I. Katayama, K. Sato, S. Koga, J. Takeda, S. Hishita, H. Fukidome, M. Suemitsu and M. Kitajima, "Coherent Nanoscale Optical-Phonon Wavepacket in Graphene Layers", *Phys. Rev. B*, **88**, 245406: pp. 1-5 (2013). (査読有り) (IF=3.767)

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 塩沢 優、池谷優樹、南 康夫、片山郁文、武田 淳、『反射型エシエロンを用いた強誘電体LiNbO₃フォノンポラリトンの時間

領域二次元ラマン分光Ⅱ』、29pPSA-71、
日本物理学会第 69 回年次大会(東海大学、
2014 年 3 月 29 日)。

- 2) 武田 淳、南 康夫、片山郁文(招待講演)、
『強誘電体におけるフォノンポラリトン
波束伝播の実時間イメージングとコヒー
レント制御』、21aV-1、第 34 回レーザー学
会(北九州国際会議場、2014 年 1 月 21 日)。
- 3) J. Takeda, I. Katayama, K. Shudo and M.
Kitajima (招待講演), "Coherent Phonon and
Surface-Enhanced Raman Scattering
Dynamics in Solids", *18th International
Conference on Dynamical Processes in
Excited States of Solids*, II-1 (August 4-9,
2013, Fuzhou, China).
- 4) I. Katayama, K. Shudo, J. Takeda, and M.
Kitajima (招待講演), "Nanoscale and
Femtosecond Phonon Dynamics Observed
with Surface Enhanced Raman Scattering",
Ultrafast Surface Dynamics 2013, (May
28-31 2013, Colorado).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

- 1) <http://www.ultrafast.ynu.ac.jp/>
- 2) <http://www.laser-nanoscience.ynu.ac.jp/ja/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 淳 (TAKEDA JUN)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：60202165

(2) 研究分担者

渡邊幸志 (WATANABE HIDEYUKI)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部

門・研究員

研究者番号：50392684