

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H01148

研究課題名(和文)超高速非平衡現象の電子論

研究課題名(英文)Electronic structure of the ultrafast nonequilibrium

研究代表者

石田 行章(Ishida, Yukiaki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特任講師

研究者番号：30442924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：2台の時間分解ARPES装置を用いた精密測定を通して、固体物質やその表層に生じる非平衡現象を電子論的に研究した。具体的には以下のテーマを進めた。ARPESでは見ることのできない非占有側のバンド分散を直接観測できるという原理を利用して物質のトポロジカル相の分類をすすめた。固体表層数ナノメートル域の光現象を観測できるという特徴を生かして、トポロジカル絶縁体表面に現れる光起電力、反転転分布、ナノ秒に迫る励起の持続を利用した新機能を追究し、THz域の光機能創成および光エレクトロニクスに資する研究を展開した。非平衡ダイナミクスの理解や法則の確立を目指して、キャリアダイナミクスの高精度測定を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により固体物質における非平衡現象の理解が進み、トポロジカル相の分類が進展し、光エレクトロニクスのための新しい機能が探求され、キャリアダイナミクスの高精度測定が確立された。これらの知見は材料科学や凝縮物理学などの分野に影響を与え、先端技術の開発に寄与する可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We conducted a precise electronic study of non-equilibrium phenomena occurring in solid materials and their surfaces using two time-resolved ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) instruments. Specifically, we pursued the following themes: 1: Utilizing the principle that ARPES can directly observe the band dispersion of non-occupied states, we advanced the classification of topological phases in materials. 2: Taking advantage of the ability to observe optical phenomena on the scale of a few nanometers at the solid surface, we investigated novel functionalities based on optical photocurrents, inversion layer distributions, and excitation persistence approaching nanoseconds in topological insulator surfaces. This research contributes to the development of THz-range optical functionalization and optoelectronics. 3: In pursuit of understanding non-equilibrium dynamics and establishing governing principles, we performed high-precision measurements of carrier dynamics.

研究分野：超高速電子ダイナミクス

キーワード：時間分解光電子分光 トポロジカル絶縁体 光起電力 非占有側バンド分散 キャリアダイナミクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

角度分解光電子分光 (**Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES**) にフェムト秒域のレーザー高調波光源を用いることで、ポンププローブ型の時間分解 **ARPES (Time-resolved ARPES, TARPES)** を行うことができる。**TARPES** を用いると、光パルスをトリガーとして生じる動的現象の電子状態を時々刻々観測できる。極端な非平衡状態でおきる新現象の探索 (光誘起相転移、コヒーレント振動、フロクケ状態、散逸構造) 非平衡状態を利用した研究 (非占有側のバンド分散の観測、詳細な温度変化の追跡) 光誘起現象の初期ダイナミクスの解明 (太陽電池、光触媒反応、光起電力) など、基礎から応用に渡る幅広い分野において有用なツールとして認知されている。

代表者は東大物性研において 3 台の **TARPES** 装置の開発と利用研究に携わってきた。そのうち 2 台は世界最高繰り返し周波数 **95 MHz (Ishida et al., RSI 2016)** と世界最高エネルギー分解能 **10.5 meV** を達成し (**Ishida et al., RSI 2014**)、精密な **TARPES** 測定が可能となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、固体物質やその表層に生じる極端な非平衡現象を電子論的に解明することを目的とした。また非平衡状態を利用した研究を展開した。具体的には以下の 3 つのテーマを進めた。【1】**ARPES** では見ることのできない非占有側のバンド分散を直接観測できるという原理を利用して、物質のトポロジカル相の分類をすすめた。【2】固体表層数ナノメートル域の光現象を観測できるという特徴を生かして、世界に先駆けて発見してきたトポロジカル絶縁体表面に現れる光起電力、反転転分布、ナノ秒に迫る励起の持続を利用した新機能を追究し、**THz** 域の光機能創成および光エレクトロニクスに資する研究を展開した。【3】平衡状態から遠く離れた非平衡ダイナミクスのモデルによる理解や法則の確立を目指して、キャリアダイナミクスの高精度測定を行った。

3. 研究の方法

本研究課題を遂行するにあたって、これまで開発してきた世界最高エネルギー分解能および世界最高繰り返し周波数を有する 2 台の **TARPES** 装置を用いた。期間中、両装置とも韓国ソウル大に設置された東大物性研 (**ISSP**) と韓国科学院 (**IBS**) 相関電子研究センター (**CCES**) の共同ラボ (**ISSP-CCES Joint Research Lab**) に移設することになった。新設した共同ラボの環境 (無塵、恒温、除振、液体ヘリウムの共有と回収ラインの設置) をととのえ、ここにレーザー高調波光源を導入して **TARPES** 装置 2 台を移設した。また、**THz** パルスを用いたポンプ-プローブ分光は、**IBS-CCES** の **Tae Won Noh** 教授のグループと共同で進めた。

4. 研究成果

● トポロジカル絶縁体表面の光機能化

我々のグループでは、**2013** 年の段階で絶縁性のよい **TI** ないしその候補物質にリストされていた 6 つの物質のうち 4 つについて **TARPES** 測定を行っていた。その過程で、思いがけず **TI** の表面に光起電力が現れることを見出した (**Ishida et al., Sci. Rep. 2015, Neupane, YI et al., PRL 2015**)。表面光起電力を用いることで、表面光起電力を応用することで、**TI** 表面のスピンの偏極したディラック電子状態を操作する新しい機能が拓ける可能性がある。**TI** 表面の光機能化に資する研究を展開した。

期間中以下の成果を誌上発表した：

多光子光電子が出るほど高強度のパルスを **Bi₂Te₃** 表面に照射すると、光起電力の大きさが増大する (**Yoshikawa, YI et al., APL 2018**)。

表面に流れる光誘起スピン偏極電流の向きまできちんと制御するためには、**p** 型と **n** 型の両方のトポロジカル絶縁体表面において極性の異なる光起電力を生じさせる必要がある。**p** から **n** まで幅広くバルクのキャリア数を振ることができる **Bi₂Te₃** 試料について、両極性の光起電力を観測した (**Yoshikawa, YI et al., PRB 2019**)。

TI 置換した **Bi₂Se₃** において巨大な光起電力効果を観測した (**Taupin, YI et al., PRB 2023**)。4 μ 秒間隔で繰り返しフェムト秒域パルスが照射される最中に光起電力が持続するだけでなく、実に **28meV** にもわたってディラックコーン内のフィリングが増加することが観測され、動的な非平衡状態で表面状態に光励起キャリアが維持されていることを **TARPES** で直接観

測した。この試料については、試料温度が **40K** 以下の時に光照射をすると、表面伝導が何日にもわたって励起状態にあることも見出され、**TI** の光機能化が一層進むことになった。

- ディラック電子系の超高速ダイナミクス

ディラック電子系物質の高光強度下の光学特性が非常に注目されている。ディラックコーンではあらゆる色の光を吸収することができる。この性質を利用してあらゆる色のレーザーをフェムト秒域パルスに変えることが実証されている。さらにディラックコーンの中で反転分布を実現できれば、あらゆる色でのレーザー発振への道も拓ける。このためにはディラック電子系のダイナミクスを基礎的に理解することが必須である。レーザー媒質の反転分布を記述する N 準位モデル ($N=2, 3, 4, \dots$) に相当するものを、本質的にバンド構造をもつディラック電子系でも確立する必要がある。

期間中に以下の成果を誌上発表した：

黒リンは異方的で質量のある(ギャップのある)“ディラック電子系”とみなすことができる。**TARPES** を用いて黒リンのキャリアダイナミクスを調べたところ、光励起されたキャリアがギャップを越えて叩き上げられ、実にナノ秒に迫る長い持続時間を示すことを明らかにした (**Nuramat, YI et al., Sci. Rep. 2018**)。励起電子とホールが束縛して励起子を形成して長寿命化している可能性を指摘した。また、バンド間の反転分布の持続は、遠赤外域のレーザー媒質の観点からも興味深い。

太陽電池に光を照射した際に起電力が生じる初期過程を、**TARPES** を用いて調べた結果を報告した (**Hazama, YI et al., PRApplied 2018**)。起電力のビルドアップ時間はポンプフルエンス **81nJ/cm²** のときに **23 ps** と見積もられ、内蔵電位 **1 V** がかかる接合界面で電荷分離が進む速さが移動度から予想される速さを超えることを明らかにした。

(**Sb_{0.73}Bi_{0.27}**)₂**Te₃** において、ディラック点をまたいで反転分布が **10 ps** にわたって持続することを実証した (**Sumida, YI et al., PRB 2019**)。ディラック点がフェルミ準位より約 **100meV** 非占有側に位置することから、熱励起だけでもディラック点近傍のキャリア数をコントロールすることができる。実際、室温近傍での反転分布の持続時間は低温 **8 K** よりも長かった。ディラック点をまたいだ反転分布の持続は、あらゆる色で発振するレーザーの観点から興味深い。

THz パルスをプローブ光にしたキャリアダイナミクスの追跡は **TARPES** のアプローチを相補する。特に **THz** プローブはエネルギー分解能が **TARPES** よりもよく、種々のバンドが密集する場合に威力を発揮することが期待される。**THz** パルスをプローブとして **Bi₂Te₃** のキャリアダイナミクスを追跡した。**Bi₂Te₃** の表面にはディラック電子状態だけでなく、**Rashba** 分裂した **2** 次元電子ガス状態があり、さらに表面光起電力を示す。各バンドのダイナミクスを追った結果、最表層のバンドベンディングに由来するものとより深層のベンディングに由来する **2** 種類を考える必要があることを示した。

- 非占有側のバンド分散の直接観測

フェムト秒域パルスを照射して電子を非占有側に励起した瞬間を捉えることで、通常 **ARPES** ではとらえることができない非占有側のバンド分散を観ることができる。この原理を使った研究について、期間中に以下の成果を誌上発表した：

Bi₂Te₂Se の非占有側バンド分散を **TARPES** および第一原理計算から調べた (**Nuramat, YI et al., PRB 2018**)。非占有側 **0.5-0.8 eV** に渡って **Surface resonance band** が存在すること、さらに非占有側 **1.1 eV** に **Dirac cone** 状態があることを見出し、第一原理計算ともよく整合した。

GeSb₂Te₄ は相変化材料として知られる物質であり、近年トポロジカル絶縁体と同相と理論的に予言されて話題を呼んでいた。ところがその証である表面ディラック電子状態が非占有側に位置することから、**TARPES** を用いた非占有側のバンド分散の追跡が必須であった。その結果、果たして非占有側 **0.5 eV** 付近に、バルクバンドのギャップを差し渡す形でディラックコーン状の状態を見出した。第一原理計算のサポートから、このコーン状の状態をバルクのトポロジーに由来する表面ディラック電子状態と同定してよいと結論した (**Nuramat, YI et al., ACS Nano 2020**)。

SnTe はトポロジカルクリスタル絶縁体 (**Topological Crystalline Insulator, TCI**) として理論的に予言される物質である。ところが、表面バンドには **TCI** 由来のディラック電子状態の他にも、**Rashba** 分裂したバンドが混在し、その同定は困難であった。特に(**111**)面に現れるディラック電子状態をきちんと測定することが急務であった。**CdTe** の基板の上に

MBE 法で作製した **SnTe(111)** 薄膜を、**TARPES** 装置に併設した試料処理槽で表面清浄化することで、表面バンドの測定を可能にした。清浄表面の **TARPES** をしたところ、これまでディラック電子状態に同定されていたバンドが実は **Rashba** 分裂したバンドであること、また真のディラックバンドは **Rashba** バンドよりさらに非占有側に展開していることを明らかにした (**Ito, YI et al., PRB 2020**)。

この他、期間中に見出した仕事関数の高精度測定法 (**Ishida et al., Commun. Phys**) を **TARPES** に応用して、グラファイトの仕事関数の超高速変化の探索および表面分極の非線形感受率の上限の見積りを行った (**Ishida et al., Submitted**)。また、**2019** 年 **4** 月に東京大学物性研 (**ISSP**) と韓国科学院 (**IBS**) 相関電子系研究センター (**CCES**) の間に結ばれた協定に基づき、**2020** 年 **4** 月にソウル大学に新設された **ISSP-CCES Joint Research Laboratory** に本課題で用いた **TARPES** 装置 **2** 台を **ISSP** から移設した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件／うち国際共著 11件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Saegyeol Jung, Yukiaki Ishida, Minsoo Kim, Masamichi Nakajima, Shigeyuki Ishida, Hiroshi Eisaki, Woojae Choi, Yong Seung Kwon, Jonathan Denlinger, Toshio Otsu, Yohei Kobayashi, Soonsang Huh, Changyoung Kim	4. 巻 249
2. 論文標題 Effect of the sample work function on alkali metal dosing induced electronic structure change	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 147045
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.elspec.2021.147045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kazuki Sumida, Yukiaki Ishida, Jens Gudde, Ulrich Hofer, Shik Shin, Akio Kimura	4. 巻 96
2. 論文標題 Ultrafast surface Dirac fermion dynamics of Sb ₂ Te ₃ -based topological insulators	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Surface Science	6. 最初と最後の頁 100628
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.progsurf.2021.100628	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nurmatun Munisa, Okamoto Kazuaki, Zhu Siyuan, Menshchikova Tatiana V., Rusinov Igor P., Korostelev Vladislav O., Miyamoto Koji, Okuda Taichi, Miyashita Takeo, Wang Xiaoxiao, Ishida Yukiaki, Sumida Kazuki, Schwiery Eike F., Ye Mao, Aliev Ziya S., Babanly Mahammad B. et al	4. 巻 14
2. 論文標題 Topologically Nontrivial Phase-Change Compound GeSb ₂ Te ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 9059 ~ 9065
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.0c04145	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ishida Y., Jung J. K., Kim M. S., Kwon J., Kim Y. S., Chung D., Song I., Kim C., Otsu T., Kobayashi Y.	4. 巻 3
2. 論文標題 Work function seen with sub-meV precision through laser photoemission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Physics	6. 最初と最後の頁 158
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42005-020-00426-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Ito Hiroshi, Otaki Yusuke, Tomohiro Yuta, Ishida Yukiaki, Akiyama Ryota, Kimura Akio, Shin Shik, Kuroda Shinji	4. 巻 2
2. 論文標題 Observation of unoccupied states of SnTe(111) using pump-probe ARPES measurement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 43120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.043120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kim S. H., Jung S., Seok B., Kim Y. S., Park H., Otsu T., Kobayashi Y., Kim C., Ishida Y.	4. 巻 92
2. 論文標題 A compact and stable incidence-plane-rotating second harmonics detector	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 43905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0047337	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yoshikawa, K. Sumida, Y. Ishida, J. Chen, M. Nurmatam, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, A. Kimura	4. 巻 100
2. 論文標題 Bidirectional surface photovoltage on a topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165311 (1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.165311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Shimojima, Y. Suzuki, A. Nakamura, N. Mitsuishi, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Ishida, S. Shin, K. Ishizaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Ultrafast nematic-orbital excitation in FeSe	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1946 (1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09869-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Yoshikawa, Y. Ishida, K. Sumida, J. Chen, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, A. Kimura	4. 巻 112
2. 論文標題 Enhanced photovoltage on the surface of topological insulator via optical aging	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 192014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5008466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Hazama, Y. Ishida, L. Zhu, C. Kim, S. Shin, H. Akiyama	4. 巻 10
2. 論文標題 Revealing Solar-Cell Photovoltage Dynamics at the Picosecond Time Scale with Time-Resolved Photoemission Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 34056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.10.034056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Munisa, E. E. Krasovskii, Y. Ishida, K. Sumida, J. Chen, T. Yoshikawa, E. V. Chulkov, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, A. Kimura	4. 巻 97
2. 論文標題 Ultrafast dynamics of an unoccupied surface resonance state in Bi ₂ Te ₂ Se	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.115303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Nurmat, Y. Ishida, R. Yori, K. Sumida, S. Zhu, M. Nakatake, Y. Ueda, M. Taniguchi, S. Shin, Y. Akahama, A. Kimura	4. 巻 8
2. 論文標題 Prolonged photo-carriers generated in a massive-and-anisotropic Dirac material	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 9073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-27133-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Sumida, Y. Ishida, T. Yoshikawa, J. Chen, M. Nurmatat, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Shin, A. Kimura	4. 巻 99
2. 論文標題 Inverted Dirac-electron population for broadband lasing in a thermally activated p-type topological insulator	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 85302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.085302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Shimojima, Y. Suzuki, A. Nakamura, N. Mitsuishi, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, Y. Ishida, S. Shin, K. Ishizaka	4. 巻 10
2. 論文標題 Ultrafast nematic-orbital excitation in FeSe	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1946
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09869-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 M. Taupin, G. Eguchi, M. Luznik, A. Steiger-Thirsfeld, Y. Ishida, K. Kuroda, S. Shin, A. Kimura, S. Paschen	4. 巻 -
2. 論文標題 Boosting the surface conduction in a topological insulator	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.00.005300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 6件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Laser ARPES for the Precise Detection of Slowest Photoelectrons and Work functions
3. 学会等名 The 17th Japan-Korea symposium on molecular science (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Time-resolved ARPES study of Dirac and topological materials
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Natural Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Time-resolved ARPES study of Dirac and topological materials
3. 学会等名 2019 KPS Fall Meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Photoelectron work function seen with 1-meV precision
3. 学会等名 2019 KPS Fall Meeting (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 "Slit-less" ARPES analyzers: Some utilities and prospects in surface photo-electronics
3. 学会等名 Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Ishida
2. 発表標題 Time-resolved ARPES
3. 学会等名 Korean Physics Society, Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Measuring the work function precisely https://go.nature.com/30cyXYr
--

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

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
---------	---------