

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 9 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：特別推進研究

研究期間：2007～2012

課題番号：19001002

研究課題名（和文） 光誘起構造相転移動力学の研究

研究課題名（英文） Dynamical studies of photoinduced structural phase transitions

研究代表者

谷村 克己 (TANIMURA KATSUMI)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：00135328

研究成果の概要（和文）：本研究では、最先端の実験的・理論的研究によって、厳選した物質系における光誘起構造相転移動力学の微視的理解を実現する事を目的とした。1) 炭素新規凝縮相 Diaphite 相や VO<sub>2</sub>における monoclinic 金属相等の熱力学的には到達出来ない物質相の発見、2) 時間分解 2 光子光電子分光による半導体中の電子系超高速緩和過程研究の革新的展開、3) 世界最高性能を有する時間分解電子線回折装置の開発とそれを用いた金属・半導体の超高速構造動力学の解明等、研究対象の拡大と手法開発による理解の革新的深化を実現して、当初の計画以上に研究を進展させた。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we aimed to elucidate ultrafast dynamics of photoinduced structural phase transitions in selected important typical materials, using the state-of-art experimental methods and theoretical methodology. New material phases have been discovered, and relaxation of electronically excited state has been resolved directly at femtosecond temporal domains. The develop a new time-resolved electron diffractometer, which shows outstanding performance, and ultrafast structural dynamics of metals and semiconductors have been revealed from atomic levels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	144,700,000	43,410,000	188,110,000
2008年度	135,200,000	40,560,000	175,760,000
2009年度	124,400,000	37,320,000	161,720,000
2010年度	67,800,000	20,340,000	88,140,000
2011年度	59,300,000	17,790,000	77,090,000
総計	531,400,000	159,420,000	690,820,000

研究代表者の専門分野：固体物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I (4302)

キーワード：光誘起構造相転移、フェムト秒時間分解分光、時間分解電子回折、

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 相転移は、巨視的量子多体系としての固体が示す協力現象であり、物質自然界における極めて普遍的な現象である。その代表的事象である構造相転移においては、凝縮物質の多重安定性を直接反映して、格子構造・対称性・電子状態等の異なる 2 つの状態が電子系と格子系との相互作用を協力的駆動力として巨視的スケールで転移する。

従来の熱力学的な相転移研究においては、系を構成するすべての自由度が均一かつ無差別に励起され、渾然一体として転移が進行し、「最終的な結果」として安定・準安定な相間の転移が観測されるのみである。これに対し光誘起構造相転移においては、固体の電子系のみが光によって選択的に励起され、その変化が格子系秩序変化を誘起して相転移に至る。従って、励起光として超短パルス

用いば、誘起する電子系状態変化を選択した下での電子系および格子系の変化を実時間・実空間上で追跡可能であり、相転移における多様な相互作用を暴きだし、支配的相互作用を解明して、相転移経路を制御することができる。1991年の光誘起相転移現象の発見に端を発して、我が国において光誘起相転移の研究は大きく進展し、今や世界的規模に拡大し、相転移研究はパラダイムの革新的変貌下にある。

(2) 特定領域研究「光誘起相転移とその動力学」(平成 11-13 年)を契機として我が国における光誘起相転移の全面的な展開が開始されて以後、①光誘起相転移と通常の熱力学的相転移の相違・共通点、②多くの物質系における現象の一般性、などが中心的課題として展開されてきた。その間、大きな成果と共に、重要な今後の課題も鮮明化してきた。その第一の課題は、構造相転移過程における超高速の集団的な電子・構造変化の知見を如何に直接的・明確かつ系統的に獲得し、多体系の非線形動力学を微視的に把握して、理解するか?という問題であった。第二の課題は、光励起に固有な新規準安定相の探索・創製である。光誘起相転移の非平衡動力学過程において、通常の平衡的に進展する構造相とは異なる新たな多重安定相が存在するか否か、存在するとすれば、平衡条件下の相と如何なる相違があるか、という課題は、物性物理学における一大チャレンジであるとともに、新規な物質創製・新機能開拓を目指す物質科学分野においても、極めて重要な課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究においては、上記課題の解決を見据え、①構造相転移を誘起する電子系の超高速変化を直接的に捉えて解明し、相転移の本質である多粒子系の集団的・協力的・非線形動力学を、実時間・実空間上で直接観測・把握する為に必要な実験手法を開発する事、②それらを駆使して、代表的事例に対して直接的な知見を獲得する事、さらに、③得られた実験結果に深い理論的考察を加えることによって、光誘起構造相転移の微視的・統一的理解を実現する事、の3点をを目的とした。

これによって研究の革新的展開を図り、学術上の一大ブレークスルーを達成することを目指した。

## 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成する為に、光誘起構造相転移の典型例を厳選して、構造相転移全過程を、その超高速動力学も含を、可能な限り直接的な知見に基づいて把握する事を追求した。

実験的には、①フェムト秒領域の時間分解能で、励起電子系の超高速緩和過程・非線形

的緩和過程を測定し得るフェムト秒時間分解2光子光電子分光法の開発、②誘起された構造変化を直接時間分解的に測定するためのフェムト秒時間分解電子回折装置の開発を行い、さらには、③誘起された新規構造を原子レベルから解明するための、走査型プローブ顕微鏡・高分解能電子顕微鏡を駆使した研究を推進した。

理論的には、実験的研究と有機的協力の下、第一原理計算やその励起状態記述への開発、分子動力学計算を含む大規模コンピュータシミュレーション手法、等の最先端の手法を駆使して深い理論的研究を展開した。

本研究を最も効果的に遂行するため、光誘起構造相転移過程の連続する各素過程の総合的考察を行い、以下の4つの分担課題を設定して研究を進めた。

- 1) 励起状態の超高速緩和過程の研究
- 2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究
- 3) 光誘起相の原子構造の研究
- 4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究

Fig.1 に、本計画の分担課題と分担者の役割を模式的に示す。それぞれの課題の進展に応じ、必要な連携研究者および研究協力者を組織するとともに、必要な博士研究員を継続的に雇用し、強力に研究を遂行した。

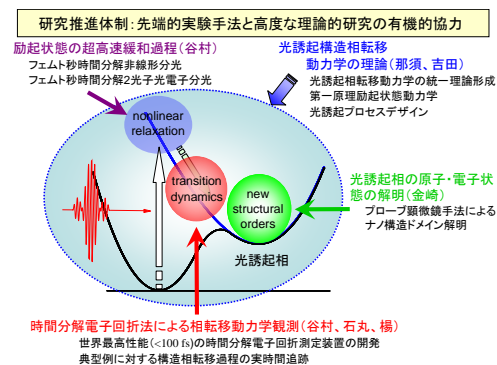


Fig.1 分担課題と分担者の役割

## 4. 研究成果

### (1) 展開した研究の位置付け

光誘起構造相転移は固体電子系の光励起によって誘起され、その効率は励起条件に敏感に依存する(初期条件敏感性)。光励起によって発生する電子的過程は、構造相転移をトリガーする相互作用のみならず、他の多くの競争的・並行的な緩和過程を含み、光誘起構造相転移における初期条件敏感性の起源を解明する為には、電子系緩和過程の全貌を直接的に把握することが必須である。また、電子系励起後の格子系変化においても、「相」が定義できるドメイン領域に及ぶ秩序形成を伴わず、原子スケールでの局所的な構造変化に留まる物質系も多く存在する。構造相転

移発生の非線形協力効果の起源を明らかにする為には、局所的構造変化機構と構造相転移発生機構との綿密な比較による物質論的考察が必要である。

以上の認識から、本研究では、光誘起構造相転移と密接に関連する他の光誘起構造変化現象や、新規な物質構造相の直接的原子像観察による研究等を、目的達成への重要な学問的な基礎を提供する「基礎研究」と位置付け、相転移動力学を解明する研究と同時並行的に遂行してきた。ここでは、紙面の制約上すべての成果を網羅的に列挙することを避け、特筆すべき以下の代表的成果とその学術的インパクトを重点的に記載する。

(2) グラファイトの光誘起相転移によって発生する新規炭素相” Diaphite” の発見

本研究では、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を駆使した「光誘起相の原子構造の研究」を一つの課題に設定し、従来までの光学的手法による間接的知見に基づく構造相転移研究の限界の打破を目指した。特に光誘起構造相転移においては、核形成、自己増殖によるナノスケールドメイン形成、相共存など、通常の巨視的物性測定では検知し難いナノ・メソスコピック構造の形成・消長の動力学が本質的に重要となる。STM は、それらに対する強力かつ確かなアプローチである。

本研究開始の契機の一つともなったグラファイトの光誘起構造相転移現象に対して、研究開始以後、STM とトンネル分光手法を併用した系統的研究を展開し、10nm スケールの光誘起相構造に対して明確な原子構造と電子状態に関する知見を得ることに成功した。この実験的研究と並行して、最新の第一原理計算手法および半経験的手法による大規模原子集団の全エネルギー計算を遂行し、光誘起相構造として可能な炭素の凝縮構造に関する理論的研究を進めた。その結果、実験、理論の結論は完全に一致し、光誘起相は、熱力学的には到達出来ない謂わば第3の炭素凝縮構造である事が判明した。Fig.2 に理論的に得られた断熱ポテンシャル局面を示す。我々は、その相を” Diaphite” と名

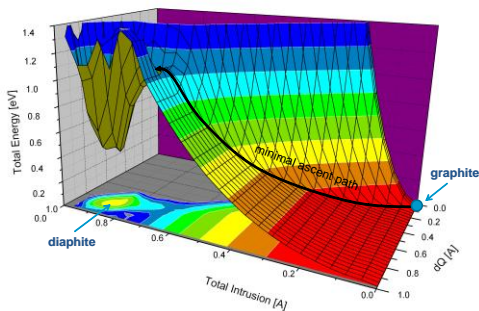


Fig.2 Diaphite 相形成に至る断熱ポテンシャル

付け、その成果を Physical Review Letters 誌に発表した。

この論文のインパクトは大きく、世界科学界の代表的な学術情報誌でもある Nature 誌の Research Highlight の Material Science 欄に取り上げられ” Diaphite Domain” として紹介されている。また、Nature Nanotechnology 誌にも” Laser phase” として紹介されるなど、大きな注目を集めた。本研究関連研究者間の有機的協力によって生まれた大きな端緒的成果の一つである。

研究期間中にこの成果を更に発展させ、ダイヤモンド生成過程における初期条件敏感性の起源を微視的に解明した。この過程の初期条件敏感性は、①フェムト秒光パルス励起のみによって発生し、ピコ秒およびナノ秒パルス励起では発生しない、②グラフェン面に垂直な電場ベクトルを有する光励起のみで非線形的に発生する、③励起光子エネルギー増加とともに相転移効率は増加する、等の特徴を示す。励起強度を変化させた際に誘起される構造変化の詳細かつ系統的な STM 観測結果から、ダイヤモンド相創製は、Fig.3 に示すような3段階を経て進展することが明らかとなった。第一段階は、核形成過程であり、その構造は、(a)に示すように、STM

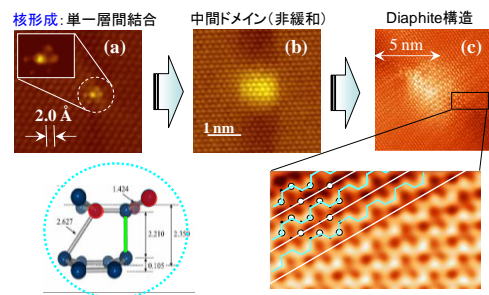


Fig.3 グラファイトの光誘起相転移の3段階

像上3つの輝点で特徴づけられる。理論的な全エネルギー計算の結果、この構造は、グラフェン層間に形成された単一のσ結合 (SIB) に対応する。これを核として構造変化が凝縮し、第二段階である中間ドメインの生成に至る。この大きさは1nm以下であり、面内の変位はほとんど発生していない(検出限界以下)。この中間ドメインがさらに成長し大きさが5nm以上になって初めて、ダイヤモンドの構造秩序が形成される。上記の初期条件敏感性は、基本的に核形成の効率に直接関係している。

まず、理論的な分子動力学計算から、層間結合発生のためには、①層間電子移動遷移が発生し、隣接する2層に注入された電子および正孔間に働くクーロン引力で層間歪を発生させる事、②この歪がシグマ結合構造に至るためには特定サイトに与えられるエネル



ギーが一定の大きさ以上でなければならない事、が明らかになった。第一の結果は、初期条件敏感性のうち①、②の特徴を反映し、第二の結果は③の特徴を説明する。これらの理論的結果は、層間シグマ結合の発生は、超短光パルスで発生した層間電荷移動状態がコヒーレンスを保持した運動量空間（従って実空間）上の波束を形成することによって誘起される事を示唆した。この競合過程は、電子波束のブロッホ波への崩壊過程であり、伝導体バンド幅から 10 fs 程度と推察される。この理論的予測を検証する為に、励起パルスの積分強度を一定に保ちながらパルス幅を 30 fs から 150 fs に渡って変化させ、SIB の生成収量をパルス持続時間の関数として測定する実験を遂行した。結果は、理論的予測と完全に一致するものとなり、励起パルスの幅が短いほど、生成収量は急激に増大する。以上の結果から、フェムト秒レーザー励起によるグラファイトの光誘起構造相転移機構の全容が微視的に解明された。

この成果は、以下の2点において光誘起構造相転移現象一般に敷衍できる内容を持つ。第一は、構造相転移過程が決して空間的に一様な時間発展をするものではなく、核形成、ドメイン成長、新規秩序形成過程を含む、非一様かつ非線形過程であることが明確になった点である。第二は、フェムト秒光励起によって発生した励起状態は、結晶の固有状態としてのブロッホ波ではなく、そのコヒーレントな重ね合わせである波束状態であり、物質に依存する時間内は、運動量空間および実空間上で局在している。この効果は、「コヒーレント局在」と概念化でき、超短光パルス励起時に示す物質の諸応答を考察するうえで、極めて重要な概念を提供している。

### (3) 時間分解光電子分光による固体励起電子系の超高速緩和過程の直接観察

電子系励起状態の超高速緩和過程の研究は、光誘起構造相転移動力学研究においては構造相転移をトリガする初期励起の解明という重要な意義を有するが、その学術的意義はより広い。励起電子状態の超高速緩和過程の解明は、現代の基礎科学およびデバイス工学などの諸問題において、死活的な重要性を有している。20 世紀後半からこの分野の研究は急速な進歩を遂げ、多くの重要な知見が得られてきたが、一方では、幾多の相矛盾する結論の共存が混在する状況が続いている。その基本原因は、従来の主要な研究手法であった分光学的手法および伝導率測定手法などでは、最も基本的な知見を与える運動量、エネルギー空間上での電子分布とその時間変化を直接観測できず、緩和を支配する諸量がすべて複雑な理論的解析やシミュレーションによって間接的に推定されて来た事にある。

本特別推進研究では、従来の「間接的知見の限界」を打破すべく、電子状態とその超高速な変化を運動量・エネルギー空間で直接的に観測・決定できる光電子分光法にフェムト秒の時間分解能を導入した時間分解 2 光子光電子分光を開発・駆使した研究を展開した。60 fs の励起パルスで試料を励起し、発生した非平衡電子分布を時間遅延を付けた 80 fs の紫外光パルスでイオン化し、発生した光電子をエネルギーと放出角（表面平行運動量）の関数として 2 次元検出する。それによって、光励起で注入された電子および正孔の分布を、エネルギー、運動量、時間の関数として直接観測し、それに基づく超高速緩和過程に対する疑問の余地のない結果を得ることに成功した。この手法とその成果は、従来の半導体キャリア動力学研究の制限を完全に打破し、より深くかつ正確な理解獲得への breakthrough となるものである。

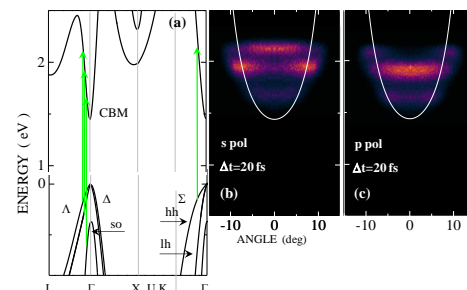


Fig.4 GaAs 結晶中に光注入された初期電子分布

一例として、Fig. 4 に、GaAs 単結晶の伝導帯に光注入された初期電子分布を、エネルギーと平行運動量に対応する電子放出角の関数として測定した結果を示す。(a)、および (b) は、励起光の偏光が p および s 偏光の場合であり、両者の分布が大きく異なっていることが明らかである。この偏光依存性は、GaAs の光学遷移における選択側に対応しており、理論的に予測される通りの電子分布が確実に検出されている。この結果は、半導体における光励起電子の初期非平衡分布をエネルギーおよび運動量空間上で直接捉えた先駆的かつ画期的な結果である。この電子分布の時間変化をフェムト秒領域で観測する事によって、励起電子の超高速緩和過程を直接的に追跡できる。この手法によって解明した GaAs 中のキャリア動力学の諸結果は、従来の理解の誤りを正す決定的な内容である（現在 Science 誌に投稿中）。

この手法を用いて研究した半導体中の励起電子緩和研究の最初の適応例は Si であり、伝導帯に間接遷移によって光励起された hot electron の超高速緩和過程を直接観察することに成功した。その結果、電子電子散乱と電子格子相互作用によって、励起後 40 fs で電子

系のみ準平衡状態が形成されるが、この過程で 50% のエネルギーが超高速で格子系に伝達されること、その後、240fs の時定数で格子系との熱平衡が達成される事が解明され、この手法の有用性が立証された。この成果も、Physical Review Letters 誌に発表した。奇しくも、上記 (2) の論文と連続して同一号に掲載された。

本研究開始以後、Si においても、高密度励起下では non-thermal melting と総称される秩序-無秩序構造相転移が発生する事が判明し、その機構解明にも、上記の電子的知見は重要な寄与をなす。次に記す時間分解電子回折装置と併用した Si 結晶の超高速構造相転移においても、時間分解光電子分光の知見は、その機構解明に重要な知見を与えた。

#### (4) 相対論的電子ビームを用いたフェムト秒時間分解透過電子回折装置の開発と構造相転移動力学の解明

本研究における主要課題の一つは、無機固体の格子振動周期に対応する  $10^{-13}$  秒 (100fs) の時間分解能を有する電子回折測定装置の開発とそれによる光誘起構造相転移過程の直接観察である。この種の装置開発は、我が国では欧米に比して 4-5 年の遅れがあり、本研究で初めて本格的な開発研究が始まった。研究開始直後から、計画段階での内容と当時の世界の趨勢を総合的に検討した結果、現在欧米で実験的研究の主流となっている 30-50 keV のパルス電子ビームを用いた電子回折装置は、以下の深刻な諸問題の解決が原理的に困難である事が判明した：

- 1) 空間電荷効果の為に発生可能な電子数がパルスあたり数千個に限定され、単一パルスによる回折像測定が不可能であって、非可逆的相転移過程に適応できない。
- 2) 空間電荷効果の存在の為に、100fs を切る超短時間の時間分解能が得られない。
- 3) 試料通過時の消費距離が短く (数 Å)、通常の試料での透過回折測定では動力学的效果が顕著となり、構造解析が困難となる。
- 4) 反射型回折パターン測定では多くの重要な格子配置変化が直接検出出来ない。
- 5) 将来の凝縮系物質に対する構造動力学研究の主武器となるフェムト秒時間分解電子顕微鏡の開発と実現に大きな制限を与える。

これらの否定的制限を突破できる透過型電子回折装置の開発こそが現時点での最も有効かつ適切な装置開発である、との結論に達し、それ以後精力的に開発研究を進めた。

Fig.5 に我々が開発したフェムト秒時間分解透過型電子回折装置を示す。装置は、①レーザーフォトカソードからの光電子を S バンドの RF 電場で数 MeV の相対論的領域まで瞬時に加速する電子ビーム発生部、②電子回折像の高精度測定と広い運動量空間での

同時測定を可能にする電子レンズ系を持つ回折部、③微弱な回折ビーム強度を高感度に検出する検出部、から構成されている。必要な諸特性を満足する装置製作経験は、我が国の企業には皆無であり、本計画関連研究者の経験と英知を結集して独自に開発を続け、完成させたものである。



Fig.5 フェムト秒時間分解電子回折装置

現在の装置の性能は、①時間分解能 150 fs、②パルスあたりの電子数  $10^7$  個、③  $\Delta E/E < 10^{-4}$  であり、厚さ  $1\mu\text{m}$  以下の試料に対して、極めて明瞭な回折パターンが測定可能である。新たな検出装置の試作によって超高感度化も実現し、世界初の高精度シングルショット時間分解回折測定が達成された。この装置を駆使し、本研究期間中に、

- 1) コヒーレントな音響フォノン発生に伴う Si 結晶の cubic-tetragonal 構造相転移、
- 2) 金属結晶における固体-液体相転移動力学
- 3) 不揮発性相転移メモリー物質  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の光誘起構造変化直接観察

等の研究を展開し、極めて重要かつ先端的な成果を獲得した。以下に、その 1 例として、レーザー励起された金属結晶の秩序-無秩序相転移の動力学について獲得した知見の要点をまとめる。

物質の溶融 (固体-液体相転移) は固体の構造相転移の中で最も普遍的なものであるが超短光パルスで励起された結晶の溶融現象は、熱的な溶融と大きく異なる側面を有する。それは、電子系の励起効果が格子系の不安定

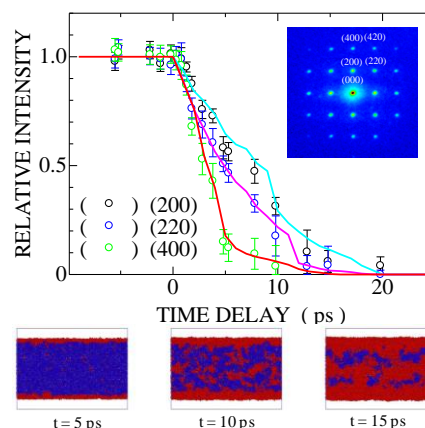


Fig.6 金単結晶の光誘起秩序-無秩序相転移

性を加速して無秩序化に重要な効果を及ぼすからであり、近年、**non-thermal melting** 現象として、半導体を中心に多くの研究が展開されてきた。この現象を、超短時間領域で原子レベルから解明するためには、以下の2つの問題を克服して臨む必要がある。第一は、典型的な非可逆現象であることから、単一パルス測定によって長距離秩序の変化を含む精緻な回折測定が必須である事、第二は、回折強度の解析には、秩序の崩壊に伴う効果を正確に取り入れた理論構築が必要である事、である。我々の開発した装置を駆使し、かつ、理論グループとの密接な協力によって、我々はこれらの問題を克服し、固体溶融現象に対する原子レベルからの解明を成し遂げるとともに、**non-thermal melting** は半導体に固有な現象ではなく、金属物質においても発現する効果である事を明らかにした。

Fig.6 に、金単結晶をフェムト秒レーザーで励起した際の回折強度変化の時間変化を示した。図の丸が実験結果、実線が理論計算の結果である。単一パルス測定によって(420)までの回折が明瞭に測定されていると共に、結晶秩序の距離依存性を反映する回折次数に応じた強度減少が、理論計算によって見事に再現されている。下の原子イメージ図は、理論によって得られた分子動力学計算の結果であるが、熱力学的溶融とは異なり、赤の液相核領域が結晶内部で発生する **homogeneous melting** の特徴が原子レベルから解明されている。

最後に、以上の研究成果とともに、本装置の開発自体も世界に先駆けた重要な成果である。この装置の完成によって、世界の構造科学研究者の夢であるフェムト秒時間分解電子顕微鏡実現への道が大きく拓かれた。我々は、世界的に、その「夢」に最も近い位置に到達している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計10件)

- ① K. Ishida and K. Nasu, "Nonlinearity in the Dynamics of Photoinduced Nucleation Process" Phys. Rev. Lett. 査読有 100 (2008) 116403-1-4.
- ② J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, "Formation of  $sp^3$ -bonded carbon nanostructures by femtosecond laser excitation of graphite" Phys. Rev. Lett. 査読有 102 (2009) 087402-1-4.
- ③ T. Ichibayashi and K. Tanimura, "Ultra-fast carrier relaxation in Si studied by time-resolved two-photon photoemission Spectroscopy" Phys. Rev. Lett. 査読有 102 (2009) 087403-1-4.
- ④ G. Teobaldi, H. Ohnishi, K. Tanimura, and A. L. Shluger, "The effect of van der Waals inter-actions on the

properties of intrinsic defects in graphite" Carbon, 査読有 48 (2010) 145-4161.

- ⑤ Y. Murooka, N. Naruse, S. Sakakihara, M. Ishimaru, J. Yang, and K. Tanimura, "Transmission-electron diffraction with MeV electron pulses" Appl. Phys. Lett. 査読有 98 (2011) 251903-1-3.

[学会発表] (計5件)

(招待講演)

- ① 谷村克己, Ultrafast carrier dynamics on Si surfaces studied by time-resolved twophoton photoemission Spectroscopy, Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XIII, January 27, 2009 (San Jose, USA).
- ② 谷村克己, Single-shot transmission electron diffraction by MeV electron pulses with fs-temporal resolution, Banff Meeting on Structural Dynamics, Feb. 21, 2012 (Banff, Canada)

[図書] (計2件)

- ① 那須 奎一郎・澤 博・門野良典、共立出版、物質科学の基礎、2012年 192 ページ (1-96)。

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/aem/Projects.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷村 克己 (TANIMURA KATSUMI)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号：00135328

### (2) 研究分担者

那須 奎一郎 (NASU KEIICHIRO)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・名誉教授  
研究者番号：90114595

金崎 順一 (KANASAKI JUNICHI)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：80204535

石丸 学 (ISHIMARU MANABU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：00264086

楊 金峰 (YANG JINFENG)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：90362631

### (3) 連携研究者

吉田 博 (YOSHIDA HIROSHI)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授  
研究者番号：30133929  
(平成21年度まで分担者、平成22年度から連携研究者として参画)