

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740203

研究課題名(和文) 極短光パルス励起によるグラファイト構造相転移の核形成過程に関する研究

研究課題名(英文) Nucleation of the structural phase transition in graphite induced by ultrashort-pulse lasers excitation

研究代表者

稲見 栄一 (Inami, Eiichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・特任講師

研究者番号：40420418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：炭素は、黒鉛(グラファイト)やダイヤモンドだけでなく、フラーレンやカーボンナノチューブ、グラフェンといった様々な構造形態を示し、その優れた特性(導電性、耐熱性、化学安定性等)からシリコンに代わる新しい材料として期待が高まっている。本研究では、数十フェムト秒(100兆分の1秒)という非常に短い時間幅の光パルスをグラファイトに照射した際に生じる構造相転移現象に着目し、その発現メカニズムを、走査型トンネル顕微鏡を用いて微視的観点から解明することを目指し研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Carbon, which allotropes are well known as graphite and diamond, exhibits various phases such as fullerene, carbon nanotube and graphene. Fundamental and technological interest in development of new carbon based device has encouraged pursuit of new carbon phase with novel structural and electronic properties. This project focused on the structural phase transition in graphite induced by femtosecond laser excitation (1 femtosecond = 10⁻¹⁵ second), and studied to elucidate the mechanism from a microscopic point of view by using scanning tunneling microscopy.

研究分野：物性I

科研費の分科・細目：光物性

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 グラファイト フェムト秒パルスレーザー ダイヤモンド 光誘起構造相転移

1. 研究開始当初の背景

物質に、数十フェムト秒という非常に短い時間幅の光パルス(フェムト秒レーザー)を照射すると、様々な興味深い現象が誘起される。その代表例として、結晶に、極短光パルスを照射すると、高密度な電子励起状態が発生し、その結果、結晶構造やそれに付随した光学的・磁氣的・電氣的特性が大きく変質する場合がある。この現象は光誘起構造相転移と呼ばれ、熱力学的な相転移では到達し得ない、“隠された未知の構造相”を創製する手法として期待されている。

光誘起構造相転移の機構を解明するには、構造変化の発生過程やそれによる物性変化を何らかの手法で微視的に検出することが本質的に重要となる。この動機のもと、申請者は、グラファイトにおけるフェムト秒レーザー照射効果を走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、原子レベルで明らかにすることを試みてきた。その結果、フェムト秒レーザー励起により、ナノ領域でグラファイトがダイヤモンド様構造へ非熱的に変換されることを発見した。この新規カーボン相は、室温で安定に存在し、その構造は通常の熱平衡下で実現するダイヤモンドとは異なる。すなわち、新規カーボン相は光励起によってのみ発生する新たな物質相(ダイヤモンド相)と位置づけられる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が取り組んできたグラファイト-ダイヤモンド構造相転移の研究を更に発展させる。特に、以下3点に焦点を絞り、構造相転移の発現機構を微視的観点から解明することを目的とする。

(1) 構造相転移発生プロセスの解明

構造相転移は、ナノスケールで構造が一度に変化して発現するのか、もしくは、何らかの前駆過程が存在するのかを明らかにする。

(2) 構造相転移の要因となる電子励起状態の特定

フェムト秒レーザーにより生じる電子励起状態のエネルギー、局在性が構造相転移の発生形態や効率に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

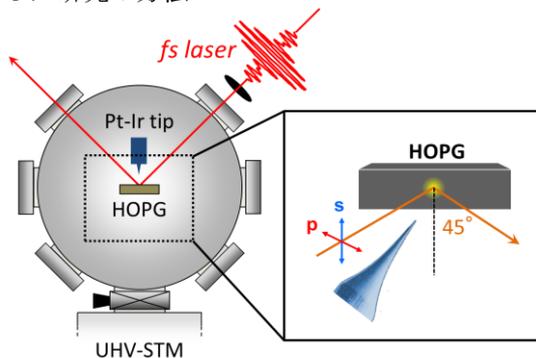


図 1. 研究手法

(1) フェムト秒レーザーシステム

波長・パルス幅可変のフェムト秒レーザーを励起光として採用し、電子励起状態のエネルギー、及び実空間・運動量空間での分布を制御する。

(2) 超高真空走査型トンネル顕微鏡 (STM)

走査型トンネル顕微鏡・電子分光 (STM/STS)により、光照射前後の表面構造や物性を原子スケールで明確にする。

4. 研究成果

(1) フェムト秒レーザー照射に伴う、グラファイト-ダイヤモンド構造相転移が、以下の過程を経て発現することを明らかにした。

- ①初期過程として、隣接したグラフェン層に跨った一対の炭素原子間で σ 結合が形成され(層間結合)、それが構造相転移の核となる(図 2(b))。
- ②核の近傍で、さらに層間結合が逐次的に形成される。これにより核がクラスター化する(図 2(c))。
- ③クラスターのサイズ拡大とともに、炭素原子の結合様式が平面的な sp^2 から立体的な sp^3 へと変化する。これにより、新しい秩序構造(ダイヤモンド相)が形成される(図 2(d))。

以上の結果は、ナノメートルサイズのダイヤモンドが光照射直後、一斉に形成されるのではなく、核形成やクラスター化といった前駆過程が存在することを直接的に実証している。

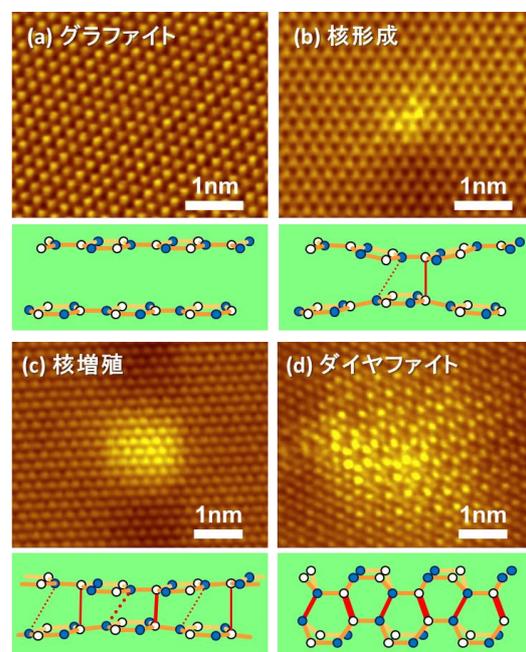


図 2. グラファイト-ダイヤモンド光誘起構造相転移の過程

(2) (1)で明らかにした、構造相転移過程のうち、初期過程(核形成過程)に着目し、その発生効率が、フェムト秒レーザーのパルス時間幅に如何なる影響を受けるのかを調べた。

以下に成果の概要をまとめる。

①核構造は、フェムト秒レーザーを照射した場合にのみ形成される(ピコ秒、ナノ秒レーザーを照射した時には、表面が熱的に溶融する光強度に至っても、核形成が生じない)。

②核形成の効率は、パルス時間幅が短くなると共に非線形的に増大する。

極短光パルスを結晶に照射した場合、結晶内では、複数の電子固有状態が同時に励起される。励起された複数の固有状態は、それらの重ね合わせ度合いに応じて、実空間で有限の幅を持つ波束(電子波束)を形成する。電子波束の広がり、パルス時間幅がピコ秒、ナノ秒と長くなると広がり、定常光になると完全に非局在化する。上記結果は、このようなパルス時間幅に対応した電子波束の広がり、と完全に一致している。以上の結果から、構造相転移の核形成過程には、極短光パルス励起に固有な電子波束の形成が本質的役割を果たすと理解できる。

(3) 励起光の光子エネルギーが構造相転移の前駆過程(核形成やクラスター化)に与える影響を明確にするため、励起光の波長を紫外～近赤外の領域で変化させ、それによる構造変化の形態や発生効率を調べた。以下に得られた知見をまとめる。

①紫外光励起では、近赤外光励起に比べて圧倒的な効率で核が形成される。

②赤外光励起では、紫外光励起に比べて形成される核の数が少ない反面、一度形成された核は、効果的にクラスター化する。

①、②は、層間結合の形成に必要な励起エネルギーが、グラファイト完全サイトと既存の核の近傍とで、大きく異なることを強く示唆している。このような光子エネルギー依存性は、(2)で述べた電子波束の重要性に基づき、以下の機構で統一的に説明できる。

①核が形成(完全表面サイトでの単一層間結合形成)されるには、大きな励起エネルギーが核形成サイトに与えられる必要がある。これは紫外光の場合、単一の光子で形成された電子波束により実現される。赤外光の場合、電子波束のエネルギーが低い為、核形成には複数の光子が必要となり、紫外光に比べて、効率が大きく減少する。

②核近傍では小さなエネルギーで層間結合が形成される。したがって、赤外励起では、一度核が形成されると、新たに核を形成するよりもクラスター化が効果的に起こる。

(4) まとめと展望

本研究は、フェムト秒レーザー励起によるグラファイト構造相転移を、STMを用いて微視的観点から調べた。これにより、構造相転移には、前駆現象が存在すること、さらに、フェムト秒レーザー励起に固有な電子波束の発生が重要であることを明らかにした。前駆過程を検出した例は本研究を除いて過去に

は報告されていないことから、今後、STMによる原子分解能観察が、光誘起相転移の微視的機構解明に大きな役割を果たすと期待できる。また電子波束の重要性は、グラファイトのみならず、極短光パルス励起に固有な構造相転移に共通している可能性があり、今後他の物質系を用いたさらなる研究が期待される。

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 2 件)

① G. Teobaldi, E. Inami, J. Kanasaki, K. Tanimura, and A. L. Shluger, Role of applied bias and tip electronic structure in the scanning tunneling microscopy imaging of highly oriented pyrolytic graphite, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 85, (2012) pp. 085433-1-15, 10.1103/PhysRevB.85.085433

② J. Tsuruta, E. Inami, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Crucial roles of holes in electronic bond rupture on semiconductor surfaces, *Surface Science*, 査読有, Vol. 626, (2014), pp. 49-52, <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.04.003>

[学会発表] (計 10 件)

① E. Inami, Formation and Growth of Interlayer sp^3 -Bonded Carbon Nano-domains Induced by Femtosecond Laser Excitation of Graphite, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012.9.23-28日, Yokohama, Japan

② J. Kanasaki, E. Inami, J. Tsuruta, and K. Tanimura, The Surface Bond Rupture on InP(110)-(1x1) Induced by Hole Injection from the STM Tips, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012.9.23-28日, Yokohama, Japan

③ 稲見栄一, 金崎順一, 谷村克己, フェムト秒光励起によるグラファイト表面構造相転移のトンネル顕微鏡観察, 第32回表面科学学術講演会, 2012.11.20-22, 東北大学, 仙台

④ E. Inami, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Scanning tunneling microscopy study of photoinduced structural phase transition of graphite, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012.12.17-19, Okinawa, Japan

⑤ E. Inami, K. Ueda, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, Fabrication and operation

of atomic switch of Pb cluster on Si(111)-(7x7) surface with a combined AFM/STM at room temperature, 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012. 12. 17-19, Okinawa, Japan

⑥ E. Inami, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, Control of atom switch of Pb trimer assembled on Si(111)-(7x7) surface using a combined AFM/STM at room temperature, 16th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NCAFM 2013), 2013. 8-5-9, Maryland, USA

⑦ 稲見栄一, 杉本宜昭, 阿部真之, 森田清三, Si(111)-(7x7)表面におけるPb原子スイッチの組立と制御, 2013年 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013. 9. 16 -20, 同志社大学, 京都

⑧ E. Inami, Y. Sugimoto, M. Abe, and S. Morita, Fabrication and Control of Pb-trimer Switch Operable at Room Temperature Using a Combined AFM/STM, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21), 2013. 11. 4-8, Tsukuba, Japan

⑨ E. Inami, J. Kanasaki, and K. Tanimura, Interlayer sp^3 -bond Formation by Femtosecond Laser Excitation of Graphite, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12 & ICSPM21), 2013. 11. 4-8, Tsukuba, Japan

⑩ T. Shinozaki, K. Niki, E. Inami, S. Yamazaki, J. Onoda, A. Yurtsever, and Y. Sugimoto, Pt-induced Nanowires on Ge(001) investigated by AFM/STM, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (1st. Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 9th. Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 12th. SANKEN Nanotechnology Symposium), 2014. 2. 3-4, Osaka, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲見 栄一 (INAMI Eiichi)

大阪大学・大学院工学研究科・特任講師

研究者番号：40420418