

論文の内容の要旨

論文題目 Ultrafast dynamics of crystal lattices
 investigated by pulsed x-ray and electron beams
(パルスX線及び電子線を用いた超高速格子ダイナミクスの研究)

氏 名 中村 飛鳥

序章

フェムト秒レーザーの開発以来、超短パルスレーザー照射後の固体の超高速ダイナミクスが盛んに研究されてきた。ピコ秒からフェムト秒といった超高速領域における光応答の過程では、物質中の電子および格子の間の相互作用に起因した、電子および格子の熱化、構造相転移、そしてコヒーレントフォノン生成等の多様な現象が観測される。このような超高速の電子格子ダイナミクスを詳細に調べるためには、古くから発展してきた時間分解型の分光学的な測定に加え、結晶における原子間距離(数Å)程度の原子の運動を検知することが可能な実験が必須である。

超高速格子ダイナミクスの観測手法としてはパルス電子線またはX線を用いた回折実験と、時間分解実験を行う代表的な手法であるポンププローブ法を組み合わせた手法が挙げられる。この手法ではポンプ光を用いて試料を励起した後、電子線やX線パルスを用いて結晶の回折像を取得する。この際にポンプ光との時間差を変化させることにより回折像の時間変化を測定することが可能である。フェムト秒の電子線及びX線パルスは、2000年以降に発展してきたフォトカソード電子銃やX線自由電子レーザーを用いることにより生成され、この10年ほどで超高速格子ダイナミクスの観測に用いられつつある。これらの実験手法を駆使することにより、結晶内の多様な原子の運動の様子を実時間において詳細に調べることが可能となる。

本研究では特に、多様な結晶構造とそれに付随した電子状態を示す遷移金属ダイカルコゲナイド系に着目した。この系においてはこれまでに超高速の電子格子ダイナミクスの報告がなされており、それぞれの物質における結晶構造の異方性に起因した特徴的な原子の運動が観測されている。MoTe₂、VTe₂等の異方的な結晶構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド系の超高速格子ダイナミクスを明らかにすることで、複雑な結晶構造に起因した特徴的な格子の光応答を明らかにすることが本研究の目的である。

時間分解電子線回折装置の開発

本研究では固体の格子ダイナミクスの観測を行うことが可能な時間分解電子線回折装置の開発を行った。この装置は時間分解X線回折装置に比べて回折角が小さく、多数の回折スポットを一度に測定が可能である点や、また大規模な放射光施設を必要とせず、時間的な制約を受けずに測定が可能である点などで優れている。電子線パルスの時間幅はクーロン反発により悪化することが知られており、フェムト秒領域の時間分解能を得るためにはパルス当たりの電子数を減らしたうえで長い積算時間が必要となる。今回開発した装置では繰り返し周波数が可変なフェムト秒レーザーを用いており、低繰り返し周波数で高い励起密度のポンプ光を用いたり、高繰り返し周波数で積算時間を節約したりすることができる。また長時間の積算を効率的に行うため、自動測定ハードウェア及びソフトウェアの開発を行った。これらの工夫により最高時間分解能750 fsの装置の開発に成功した。

遷移金属薄膜における電子および格子の熱化ダイナミクス

開発した時間分解電子線回折装置のデモンストレーションとして、遷移金属薄膜の電子および格子の熱化過程の研究を行った。金属に対してパルス光を照射した場合、まず電子系の温度が上昇し、その後に電子格子相互作用によって電子から格子へとエネルギーの移動が起こることが知られている。このような過程を表す最も簡単なモデルは2温度モデルと呼ばれ、時間分解反射率や透過率の測定結果に対するフィッティングにより電子格子相互作用定数の値を求める研究がなされてきた。しかしながら、2温度モデル

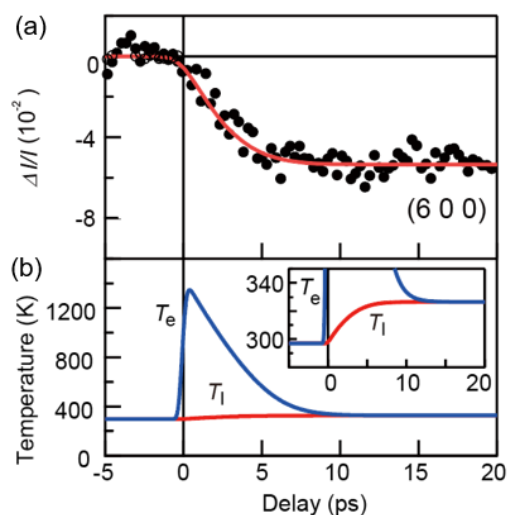


図1 (a) 金単結晶(11 nm)の(6 0 0)回折強度の時間変化。赤線は2温度モデルによるフィッティング結果。(b)得られた電子温度(T_e)および格子温度(T_l)

の妥当性そのものを検証するためには、同一の試料とポンプ光を用いて、電子と格子の温度を別々の実験から明らかにする必要がある。本研究では時間分解電子線回折及び反射率、透過率測定を同一の試料に対して行い、2温度モデルの妥当性を検証した。

図1(a)に金単結晶(厚さ11 nm)の(6 0 0)回折強度の時間変化を示す。このデータからデバワラー因子を用いて格子温度の時間変化を明らかにした[図2(b)]。一方、時間分解透過率測定の結果からは、同一の試料の電子温度ダイナミクスを得ることができる。これらの測定から得られた電子格子温度ダイナミクスは定量的に2温度モデルと良い一致を示しており、2温度モデルの妥当性が確認できた。

VTe₂における超構造の融解およびシアーコヒーレント音響フォノン生成

コヒーレント音響フォノンは結晶の表面が光励起された場合に生成されるパルス状のフォノンであり、音速で物質中を伝搬することが知られている。その生成機構としては、例えば結晶表面の熱膨張による格子歪みなどが知られているが、これまで行われてきた典型的な金属や半導体における研究では横波成分を含むコヒーレント音響フォノンの生成が難しいことが知られていた。しかし近年、BiFeO₃において空間反転対称性の破れに起因した巨大シアーフォノンの生成が報告された。そこで本研究では結晶構造の異方性、特に構造相転移を利用した新しい音響フォノン生成メカニズムを探索するため、遷移金属ダイカルコゲナイドVTe₂の格子ダイナミクスを研究した。この物質は480 Kにおいて等方的な1T相から異方的な格子歪みを有する1T'と呼ばれる相へと相転移を示すが、この際にシアーモードに対応するフォノンのソフト化が期待される。このため、光を用いてこの物質の相転移を引き起こすことにより、対応したソフトモードのフォノンを大振幅で励起できるのではないかと期待される。

本研究では時間分解電子線回折によりこの特徴的な低温相における光誘起格子ダイナミクスを明らかにした。V鎖状構造を強く反映する超格子回折強度は光励起直後に時間分解能(4 ps)以下の時間で約10%減少し、V鎖状構造が瞬間的に融解していることを示唆している。さらに(3 -1 0)回折強度の時間変化 (図2)では、より長い時間スケールで2種類の異なる周期の振動構造が観測された。これらの振動周期の比はVTe₂の縦波と横波

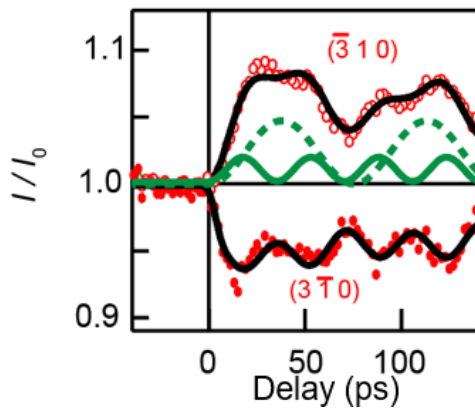


図2 VTe₂の(-3 1 0)および(3 -1 0)回折強度の時間変化。黒実線はフィッティング結果で、緑実線および破線はフィッティング結果の振動成分。

の音速の比に対応しており、パルス状の格子歪みが厚さ50 nm程度の薄片試料を往復伝搬するコヒーレント音響フォノンを観測したものと考えられる。(-3 1 0)回折強度は振動が反位相であることから、これはシアーモードのフォノンであると考えられる。さらにシアーモードに特徴的な単斜晶歪み角度 β の変化量を見積もったところ、その値は0.6°程度であり、典型的な半導体であるSiに比べて2桁程度高いシアーフォノンの生成効率を得られていることが明らかになった。これらの実験結果は、本物質において構造相転移を利用した大振幅のシアーコヒーレント音響フォノンが生じていることを示唆している。

高強度光励起によるMoTe₂一次元鎖状構造の変調

熱平衡状態では到達が不可能な、光励起による”隠された”相への相転移は、マンガノ酸化物系などの強相関電子系において盛んに研究されてきた。このような非平衡状態における隠された量子相の探索は、光による超高速スイッチングや室温超伝導の実現の可

能性もあり近年注目されている。遷移金属ダイカルコゲナイド MoTe_2 は室温で $1T$ と $2H$ と呼ばれる二種類の安定構造をとる。この結晶構造の違いに起因してこれらの伝導特性は大きく変化し、 $1T$ 相は半金属であるが、 $2H$ 相は半導体である。また、熱平衡状態においてこれらの相の間の相転移は生じないことが知られている。しかし近年、単層試料においてこの $1T$ 相と $2H$ 相の間の非平衡相転移の可能性が盛んに議論されている。

本研究では室温の $1T$ - MoTe_2 薄片試料に対する時間分解構造解析を行い、本物質における光誘起相転移の可能性を探った。熱平衡状態から大きく乖離した強励起状態を実現するためには、繰り返し周波数を下げることにより試料の残留熱を抑制する必要がある。さらに、低い周波数においても十分なシグナル強度を稼ぐために高輝度なプローブを必要とする。本研究ではこれらの性質を有するX線自由電子レーザー (SACLA) を用いて時間分解X線回折実験を行った。

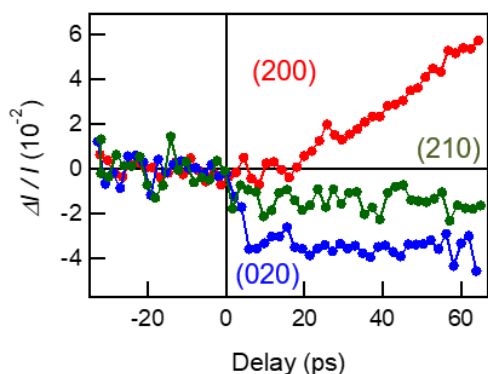


図3 MoTe_2 の(200)、(020)、(210) 回折強度の時間変化。

起後60 psにおける回折強度の変化量の励起密度依存性からは、励起密度 5 mJ/cm^2 程度に閾値が存在することがわかった。このような閾値の存在は光誘起構造相転移の可能性を示しており、 MoTe_2 における隠された準安定状態の可能性が示唆された。

図3に(200)、(020)および(210)回折強度の時間変化を示す。(020)および(210)スポットは光励起直後に強度の減少がみられるが、これは格子温度の上昇に起因したものであると考えられる。次に(200)スポットに着目すると、光励起後20 ps程度の間大きな変化を示さず、その後5%程度の強度の増大がみられる。室温における $1T$ - MoTe_2 はMo原子がa軸方向に周期的に変調された鎖状構造を持っているため、(200) スポットに顕著な強度変化は鎖状構造の変調を反映していると考えられる。また、励

結論

本研究では、時間分解電子線およびX線回折を用いて、主に遷移金属ダイカルコゲナイド VTe_2 および MoTe_2 の超高速格子ダイナミクスを観測を行った。それぞれの物質においてその結晶構造に関連した特徴的な鎖状構造の変調の後、コヒーレント音響フォノンの生成や非平衡相転移等の様々な現象が引き起こされることを明らかにした。これらの物質は熱平衡状態において類似した結晶構造を持つ一方で、非平衡状態では多様な格子ダイナミクスを示すことがわかった。今後、時間分解電子線およびX線回折を用いることで遷移金属化合物系等の多様な物質群の格子ダイナミクスが明らかにされ、物質の新たな機能性が明らかにされることが期待される。