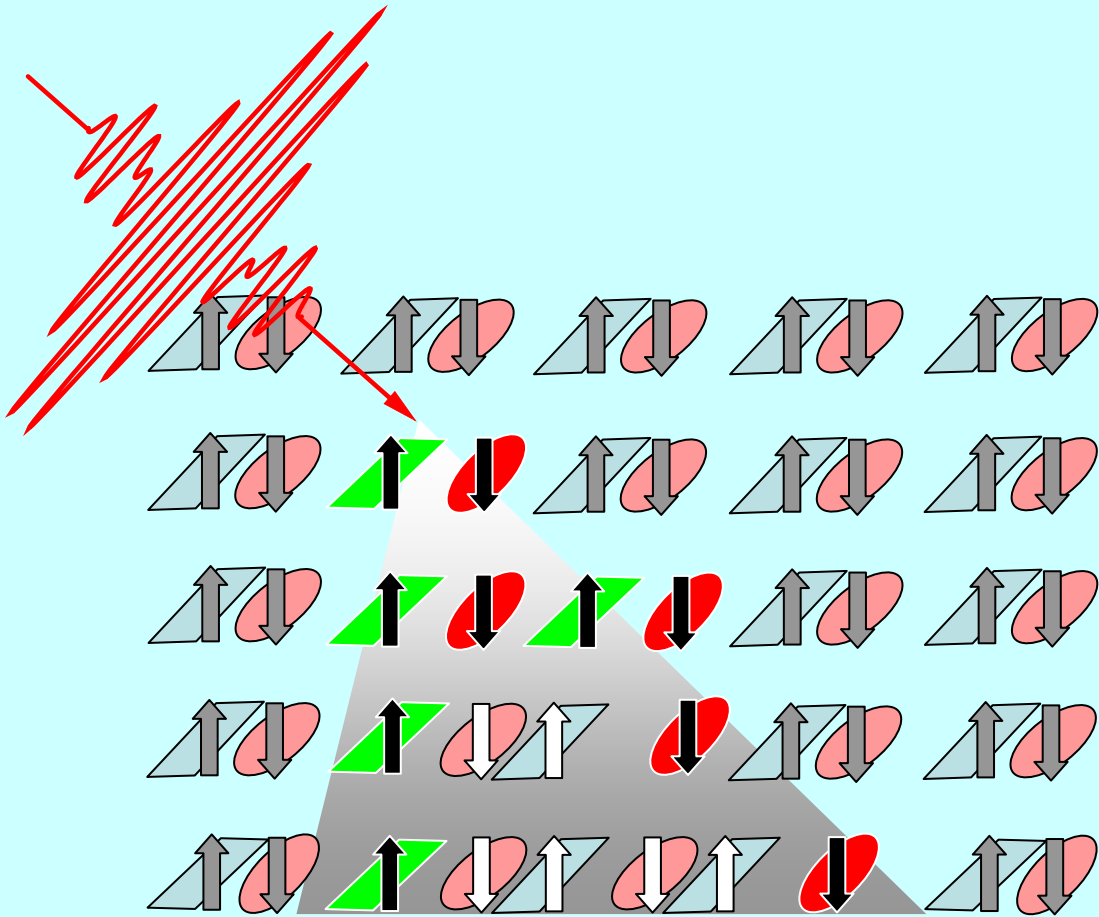


特別推進研究（科学研究費補助金）

光誘起構造相転移動力学の研究

その歩み (II)

(2008 年度 成果報告書)



研究代表者

大阪大学産業科学研究所 教授 谷村克己

目 次

研究概要	1
1. 本研究の目的	3
2. 本研究の主要な特色と独創性	4
3. 本研究の推進体制	5
4. 今年度の研究成果の概要	9
1) 励起状態の超高速緩和過程の研究	9
2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究	15
3) 光誘起相の原子構造の研究	20
4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究	24
7. 今年度における発表論文リスト	27

資 料

- 1) 平成 20 年度における成果発表論文別刷

光で構造相転移を引き起こし非平衡動力学を通じて未知の物質相へ

構造相転移は物質自然界が示す代表的な事象であり、物質構造と電子状態が協同的に相互作用しつつ劇的な巨視的秩序の変化を引き起こします。熱平衡的に発生する相転移では、系のすべての自由度が、全く同時無差別に励起され、転移が「渾然一体」として進展するため、転移過程に含まれている多様な相互作用の役割や個々の素過程の分離・抽出やその制御が全く不可能でした。

本研究では、この限界を突破する事を目的とします。そのため、超短光パルスを用いて外部刺激源として用い、それによって発生する構造相転移（光誘起構造相転移）を研究対象とします。超短パルスレーザーを用いれば、物質構造の変化が始まるよりも十分に短い時間内に、電子系の状態変化のみを制御的に誘起でき、相転移の初期要因を明確にした下での物質構造の多体系動力学を、超高速で実時間追跡できます。さらに、光誘起相転移では、熱エネルギーよりも遥かに高いエネルギー状態を高密度に発生させる事が可能ですから、熱力学的相転移では到達できない、隠された未知の構造相にも到達できます。これによって、凝縮物質系の更なる多様性を顕在化できるとともに、その多様性を統一的に把握するより高い学問的視点を開拓し、さらには、新物質相を創製する新たな手法開拓にも直結して行きます。

本研究においては、電荷移動有機錯体結晶の中性・イオン性相転移、炭素凝縮相のグラファイト・ダイヤモンド相転移など、イオン性と中性、共有結合における sp^2 と sp^3 という、典型的凝縮機構の変換を伴う重要な現象を研究対象として選定し、フェムト秒光パルスで構造相転移を発生させ、フェムト秒の時間分解能を有する電子線回折構造解析法を開発して、時々刻々進展する相転移の各段階の構造をスナップショット的に直接観測します。これによって、構造相転移動力学研究を画期的に進展させます。

本研究の推進によって、熱平衡的に出現する物質の諸相のみならず、「非平衡相をも包含した凝縮系科学」、という新たな学術が形成されます。それにとどまらず、本研究によって得られる構造相転移に関する新たな概念的発展は、他の多くの相転移動力学研究へブレークスルーを開き、かつ、励起状態を介した新物質相創製への指針を確立して、材料科学やナノテクノロジーの進展にも大きく寄与します。

光誘起構造相転移動力学の研究

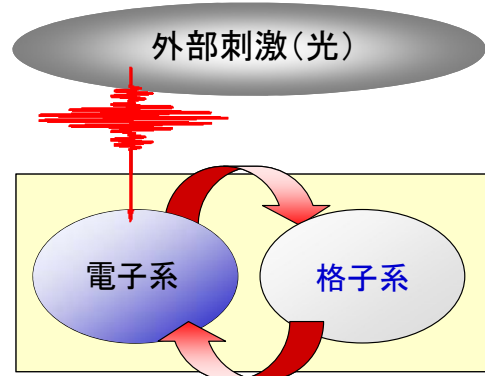
光誘起構造相転移

外部刺激による非平衡相転移

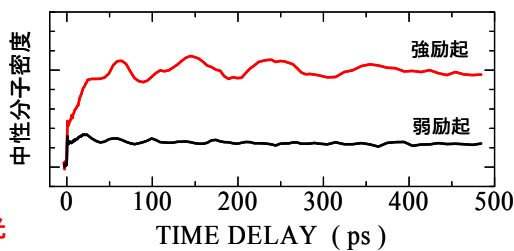
- ⇒ 電子状態を選択的・制御的に変化(励起)
- ⇒ 後続する相転移素過程を分解・抽出・追跡!

その意義

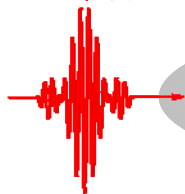
- 1) 巨視的相転移を微視的に解明・制御
- 2) 熱励起で到達できない未知物質相へ!



擬一次元電荷移動有機錯体の中性・イオン性相転移
光プローブによる相転移量の時間発展(フェムト秒時間分解)



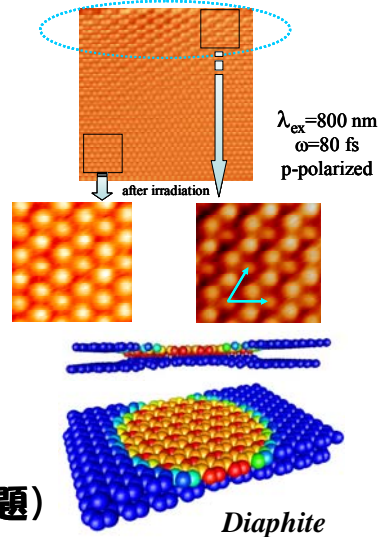
フェムト秒光
パルス



構造相転移動力学

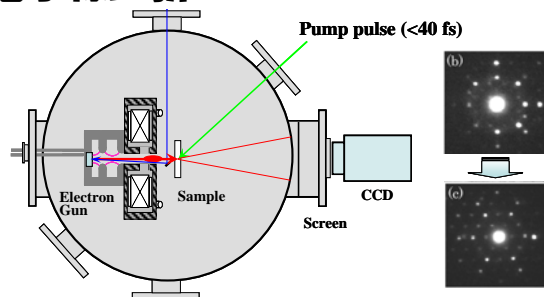
超短時間域での直接的構造情報が必須(最大の課題)

グラファイト・ダイヤモンド相転移
STMによる検証



フェムト秒時間分解電子線回折

- 電子線パルス特性:
- 時間幅 100 fs 以下
 - エネルギー分散 < 0.05%
 - エミッタンス < 1 mm-mrad
 - エネルギー: 1~4 MeV
 - 電子数: 5×10^6 /pulse



光誘起構造相転移の微視的理解を達成 → 新たなパラダイムへ

1. 本研究の目的

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の最も典型的な現象です。特に、構造相転移は、電子系と格子系との相互作用を協力的駆動力として発現し、格子構造・対称性・電子状態が異なる2つの状態が巨視的スケールで転移する現象です。これは、物質存在様式に潜在する構造的な多重安定性を直接的に反映しています。

現在、構造相転移研究は、そのパラダイムの革新的変貌下にあります。従来の、「熱力学的安定（準安定）相の静的構造・電子状態の解明や相間の準静的な変換」を中心とした研究から、構造相転移の本質である多粒子系の集団的・協力的・非線形量子動力学を実時間・実空間上で直接解明する研究へと大きく飛躍し、極めて独創的な凝縮系物理学のパラダイムが、世界的規模で形成されつつあります。

本研究は、この光誘起相転移研究の革新的展開を図り、光誘起構造相転移現象の微視的・本質的理解を実現してブレークスルーを達成する事を目指します。その為に、

1) 種々の光誘起構造相転移現象の中から典型例を対象として厳選し、

※擬一次元電荷移動有機結晶における中性・イオン性相転移と sp^2 と sp^3 の共有結合様式の変換で支配されるグラファイト・ダイヤモンド相転移を選定

2) 極限的時間・空間分解能を有する実験手法で直接的な構造変化の知見を獲得し、

※電子系を時間幅 10^{-13} 秒以下の超短光パルスで状態選択的に励起し、誘起される構造相転移動力学を、フェムト秒時間分解電子回折法を駆使して直接的に検出・追跡し、最終的に誘起された相構造を走査型プローブ顕微鏡主峰によって原子レベルから決定

3) 高度な理論的研究によって相転移動力学の深い洞察に基づき、

※励起状態分子動力学法等による原子系の協力的動力学の解析、励起状態を正しく記述する第一原理計算手法の開発と応用、モデルハミルトニアン of 厳密解法に基づく統一理論予測、等を有機的に結合

4) 非平衡開放系での自己秩序形成の観点から体系化して本質的理解を達成します。

以上の研究によって、光誘起構造相転移研究にブレークスルーを達成して凝縮系物理学における新たなパラダイムを確立し、それと共に、電子系励起による新物質相創製と新機能開拓への強固な基礎を創出します。

2. 本研究の主要な特色と独創性

本研究は、以下の諸点を特色とする独創性の高い内容から構成されています。

(1) 光誘起構造相転移動力学のフェムト秒時間領域における直接的な実時間追跡

新たに、 10^{-13} 秒以下の時間分解能を有する時間分解電子回折法を開発・適用して構造変化に関する直接的な実験的知見を獲得します。現在用いられている軌道放射光とレーザーを同期させた時間分解X線回折法の時間分解能の限界が50psであるのに対し、この手法は、それよりも**3桁短い超高速時間分解能**を有するとともに、X線に比べて3桁以上相互作用が強い電子ビームを回折源とすることによって、極めて高感度かつ高精度の構造的知見が獲得できます。従って、用いる研究手法に大きな特色があるとともに、獲得される実験的知見もきわめて先駆的かつ独創的な内容になります。

(2) 可視光で誘起するグラファイト-ダイヤモンド相転移の研究

研究対象として、固体の結合様式変化として中性—イオン性結合変換で特徴付けられる擬1次元電荷移動有機錯体の光誘起相転移とともに、共有性 sp^2-sp^3 結合変換で特徴付けられる光誘起グラファイト-ダイヤモンド相転移を研究対象とします。後者は、本特別推進研究関連研究者の最近の実験的研究途と理論的研究の有機的共同の成果に基づくものであり、発生したダイヤモンド構造は、**熱力学的に発生する構造とは異なる光励起に固有な新奇構造相 (Diaphite 相)** である。その生成過程の動力学の解明と物性評価は本研究計画の主要部分を構成していますが、実験的に確認された光誘起に固有な相創製の初めての例であり、きわめて独創性に富む内容を含むものとなります。

(3) 走査型プローブ顕微鏡による原子レベルでの相構造解析

最近のナノテクノロジーの展開によって明らかにされているように、新規かつ高度な量子機能を含む物性は、ナノメートル領域の物質系で顕在化する 경우가極めて多くなっています。その解明には、詳細な原子レベルでの構造的知見が必須である事は言うまでもありません。今までの光誘起構造相転移研究においては、光誘起相を原子レベルで直接的かつ明確に特徴付けた例は極めて限られています。本研究では、ナノメートル領域での構造決定手法として、走査型プローブ顕微鏡を用います。これによって、巨視的物性量の測定では検出不可能な微小領域の構造相に関しても明確な構造決定が可能であり、極めて有力・かつ独創的な手法になります。

一般に、構造相転移動力学においては、核形成、自己増殖による有限サイズのドメインへの成長、スピノーダル分解、相共存などの多彩な構造的特徴を有する段階の動

力学的変遷がその機構を支配します。従って、ナノメートル領域での精密な構造決定を可能にする走査型プローブ顕微鏡は、極めて有力な研究手法のひとつになります。

(4) 実験と理論の密接な有機的協力

上記の実験的研究と、励起状態第一原理分子動力学的手法による協力的動力学の解析とデザイン、モデルハミルトニアン of 厳密解に立脚した統一理論構築と一般化を、有機的に結合させ研究を推進します。新たに獲得された実験的知見の物理的意義を理論的に解明して次の課題を理論的に提起するとともに、理論から予測される結果を実験的に検証して理論的手法の妥当性を検証し、次への展開への契機とします。このような理論的研究と実験的研究の有機的協力は、新しい学問領域を形成していくときには必要不可欠であり、本研究では、その協力を最大限に発揮して研究を推進していきます。

3. 本研究の推進体制

本研究では、光誘起構造相転移動力学の全貌を、フェムト秒領域の時間分解能で直接的な構造的知見に基づいて明らかにすることを主目的の一つにしています。そして、その知見に立脚して、未知の構造相を含む凝縮物質の多重安定性の解明とそれらの転移過程の動力学を微視的かつ統一的に解明することを目指します。

その為には、超短レーザーパルス発生と制御を含む光学的実験技術、走査型プローブ顕微鏡をはじめとする先端的表面科学技術、および、100fs 以下の時間分解能を有する電子線回折装置の開発とその効果的応用等の計測手法、などの高度実験技術が必要であるばかりではなく、更には、最先端の第一原理計算手法に基づく深い理論的洞察能力が必須となります。本研究の陣容は、これら全ての条件を満たす一線級の研究者集団から構成されていますが、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に基づき、代表者・分担者等のリーダーシップの発揮および有機的協力の観点から、以下の4つの分担課題を設定して研究を進めます。

- 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

これらの本計画における分担課題の相互関係と分担者の役割を、Fig. 1 に模式的に示します。

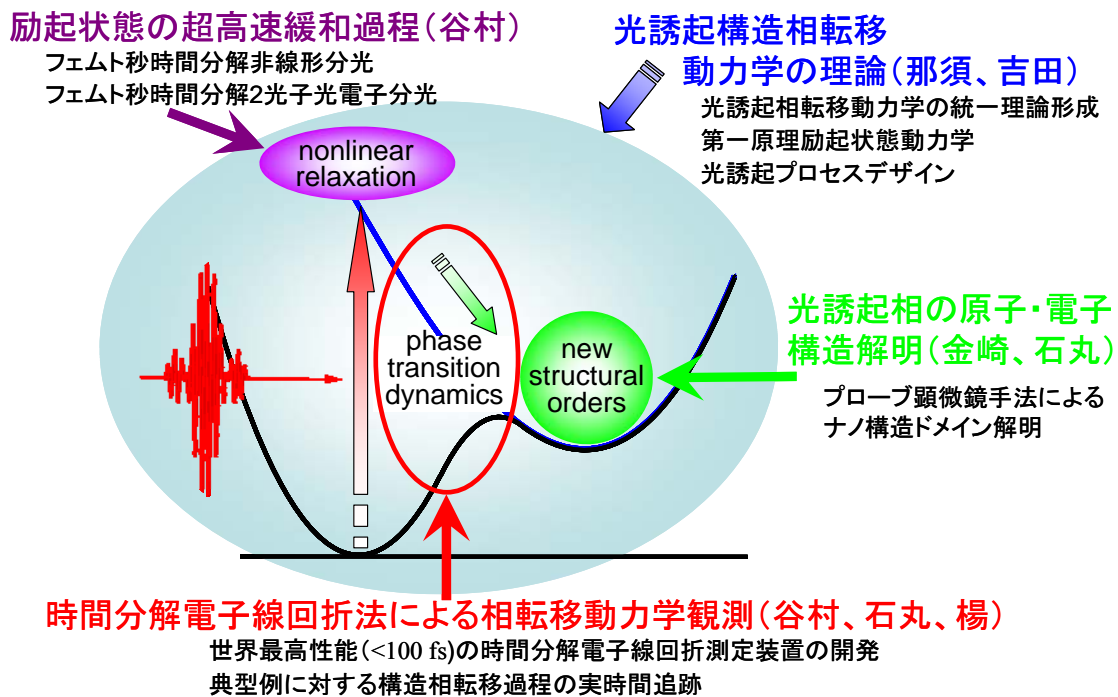


Fig. 1 本研究における分担課題と研究者の分担および協力関係

以上の分担課題を有機的に遂行する事によって

- ①多粒子系の集団的協力現象による新秩序形成過程に対する本質的理解の達成、
- ②光誘起に固有な秩序相の予測・発見による新物質相開拓、

という、極めて独創的内容を有する学術的成果が達成でき、新たなパラダイムを確立して物性物理学における大きなインパクトを与えると共に、従来の熱力学的・平衡的条件変化では到達しえなかった、新たな物質相の発見とその物性応用開拓に道を拓きます。

平成 20 年度（2008 年）の研究組織

研究代表者

谷村 克己（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士
研究統括、
励起状態の超高速緩和過程の研究
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

研究分担者

那須 奎一郎（高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所 教授）理学博士
光誘起構造相転移動力学の理論的研究
吉田 博（大阪大学産業科学研究所 教授）理学博士
光誘起構造相転移動力学の理論的研究
金崎 順一（大阪大学産業科学研究所 准教授）博士(理学)
光誘起相の原子構造の研究
石丸 学（大阪大学産業科学研究所 准教授）博士(工学)
光誘起相の原子構造の研究
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究
楊 金峰（大阪大学産業科学研究所 准教授）理学博士
時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

研究協力者

吉田 陽一（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士
フェムト秒時間分解電子線回折装置の開発に協力
弘津 禎彦（大阪大学産業科学研究所 教授）工学博士
フェムト秒時間分解電子線回折装置の開発に協力
新井 善博（日本電子株式会社）工学博士、
フェムト秒時間分解電子線回折装置の開発に協力
松下 光英（日本電子株式会社）工学博士
フェムト秒時間分解電子線回折装置の開発に協力
稲見 栄一（大阪大学産業科学研究所 助教）工学博士
光誘起相の原子構造の研究に協力
市林 拓（大阪大学基礎工学研究科博士後期課程）
励起状態の超高速緩和過程の研究に協力

研究支援者

- 大西 宏昌（構物質構造研究所 特任研究員）博士(理学)
密度汎関数法によるグラファイトーダイヤモンド光誘起構造相転移に関する断熱ポテンシャル面の研究を支援
- 成瀬 延康（大阪大学 特任研究員）工学博士（平成20年5月まで）
時間分解電子線回折装置の開発と相転移動力学の研究を支援
- 室岡 義栄（大阪大学 特任研究員）Ph. D（平成20年9月から）
時間分解電子線回折装置の開発と相転移動力学の研究を支援
- 野澤 幸代（大阪大学 特任事務職員）
本研究の経理、庶務、広報等の事務業務を担当

4. 今年度の研究成果の概要

研究2年目にあたる今年度は、代表者・分担者の努力と有機的な協力によって、多くの重要な成果を挙げることが出来た。以下に、分担課題ごとに代表的な成果の概要を記す。

1) 励起状態の超高速緩和過程の研究

① Si 結晶伝導体中の励起電子の超高速緩和過程を直接的に追跡・解明

フェムト秒時間分解2光子光電子分光法を用い、Si 結晶伝導帯中の励起電子の超高速緩和過程を直接的に追跡・解明した。この内容は Physical Review Letters 誌に発表・掲載した。内容的には、昨年度から開始していた研究を、

1. 励起波長を広い範囲に拡大して、生成時の過剰エネルギーとそれ以後の緩和動力学の関連を解明
2. 超高速緩和過程の励起密度依存性に関する詳細な研究を通じて、電子電子相互作用の効果を解明
3. 超高速緩和過程の温度依存性に関する詳細な測定を通じて、電子格子相互作用の効果を解明

の3つの観点から深め、物理学の分野では最も権威のある学術誌のひとつである Physical Review Letters 誌に発表・掲載されたものである。

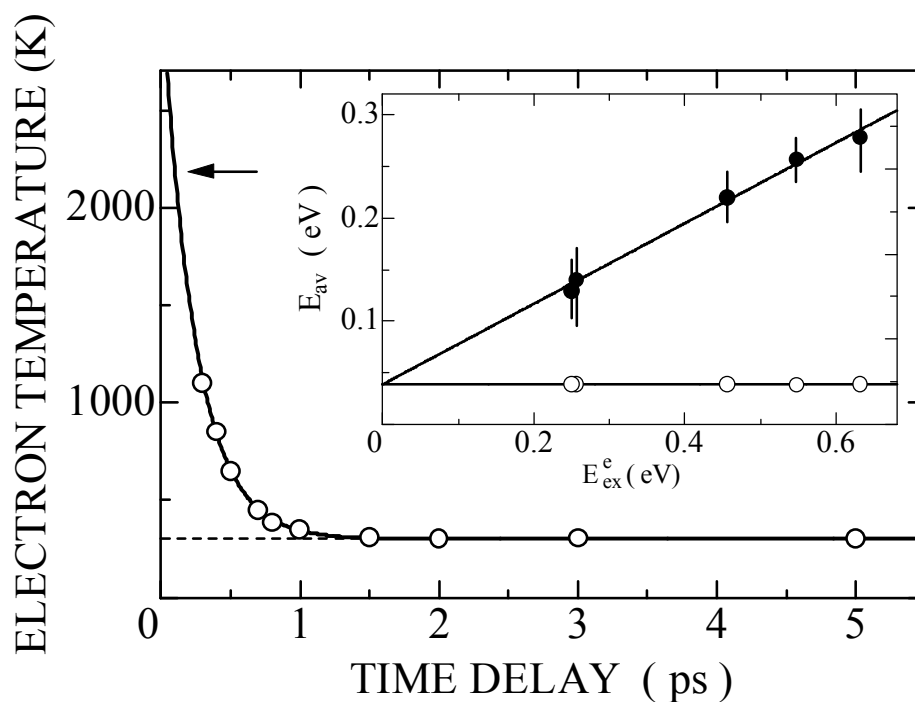


Fig. 2 Si 伝導帯における準平衡電子温度の時間変化と励起エネルギー依存性

間接光学遷移によって伝導帯 X valley に励起された電子は、40fs の時定数で伝導帯底に準平衡状態を形成して分布するが、その初期電子温度は 2000K 以上であり、その後、1ps 以内に格子系と熱化する。励起エネルギーを変化させて、励起後 150fs における電子系部分空間の温度を決定し、その値を、励起電子の余剰エネルギーの関数としてプロットしたのが、Fig. 2 である。図から明らかなように、準平衡分布初期の電子温度は電子系に付与された余剰エネルギーの増加につれて増加し、光から電子系に付与されたエネルギーが電子系内部で一定時間保存されていることを示している。

今までの研究においては、電子系温度を直接検出する事が出来ず、「電磁場から与えられた電子系のエネルギーが電子系の準平衡状態を形成するまで電子系内に保たれる」という事を仮定せざるを得ず、その仮定の上で、その後の過程を解析せざるを得なかった。しかし、我々が展開した電子分布関数の直接観察による研究によって、電子系余剰エネルギーの約半分が準平衡状態形成に至る過程ですでに失われており、intra-valley 散乱過程で高速の格子系へのエネルギー移行が生じている、という重要な知見が始めて明らかになった。これは今までの過程を覆す結果であり、物理量の直接観察がいかに重要な過程を暴き出すかという好例である。このエネルギー移行が、non-thermal melting 機構にどのような効果を与えるかは今後の研究によって明らかにされるが、きわめて重要な発見である。

このようにして伝導帯底近傍に形成された電子系の準平衡状態は、エネルギー緩和過程によって、常温で 240 fs (90K では 310 fs) の時定数で冷却し、励起後 1 ps 以内に格子系との平衡状態を実現する。光学的な測定によって、Si 結晶中の hot carrier の緩和過程を研究した先行研究は幾つかあるが、いずれも物理量の決定に多くの近似や仮定を用いていた。本成果は、時間分解光電子分光法を用い、電子分布関数の直接的測定から、光励起で発生した伝導帯中のキャリアの超高速緩和過程を解明した初めての論文であり、今後この手法を駆使して、光誘起構造相転移における初期条件敏感性の起源解明を進めていく。

② Si 結晶伝導体中における inter-valley 散乱の実時間追跡に始めて成功

半導体結晶中の電子伝道における inter-valley 散乱は、ガン効果と関連して今まで多くの研究がなされ、その超高速緩和は、主に直接遷移型化合物半導体に対して、時間分解発光分光測定を主武器として研究されてきた。一方 Si の場合、X 点近傍にある C BM と G 点および L 点などの代表的な伝導帯位置とのエネルギー差が大きい事によるガン効果の非顕在化、間接光学遷移のために超高速発光分光が適応できない事などの事情により、大きな運動量変化を伴う hot electron の散乱過程はほとんど未開拓の領域である。

しかしながら、最近の研究によって、紫外領域の直接遷移励起による高密度励起下で、非熱的（電子的）な秩序－無秩序構造相転移（non-thermal melting）が発生する事が実験的に確認され、その機構解明のためにも、CBM から 1 eV 以上の伝導帯に励起された高エネルギー電子の散乱過程・緩和過程が大きな注目を集めている。そのような現象を研究できる手法は、励起電子の運動量とエネルギーを選別してその超高速緩和過程を直接追跡できる時間分解 2 光子光電子分光が最も有力な方法である。

以上の位置づけから、Si における inter-valley 散乱過程の研究を行った。励起波長を選択し、L valley での直接遷移を発生させ、その励起電子のスペクトル・強度を時間分解的に観測することによって、L valley に発生した電子の消長が直接観測され、一方、CBM 近傍の電子分布を観測する事によって、最終的に生成する伝導帯電子分布の時間変化が解析できる。励起波長=370nm(2w), プローブ波長=247nm の場合結果を Fig. 3 に示す。

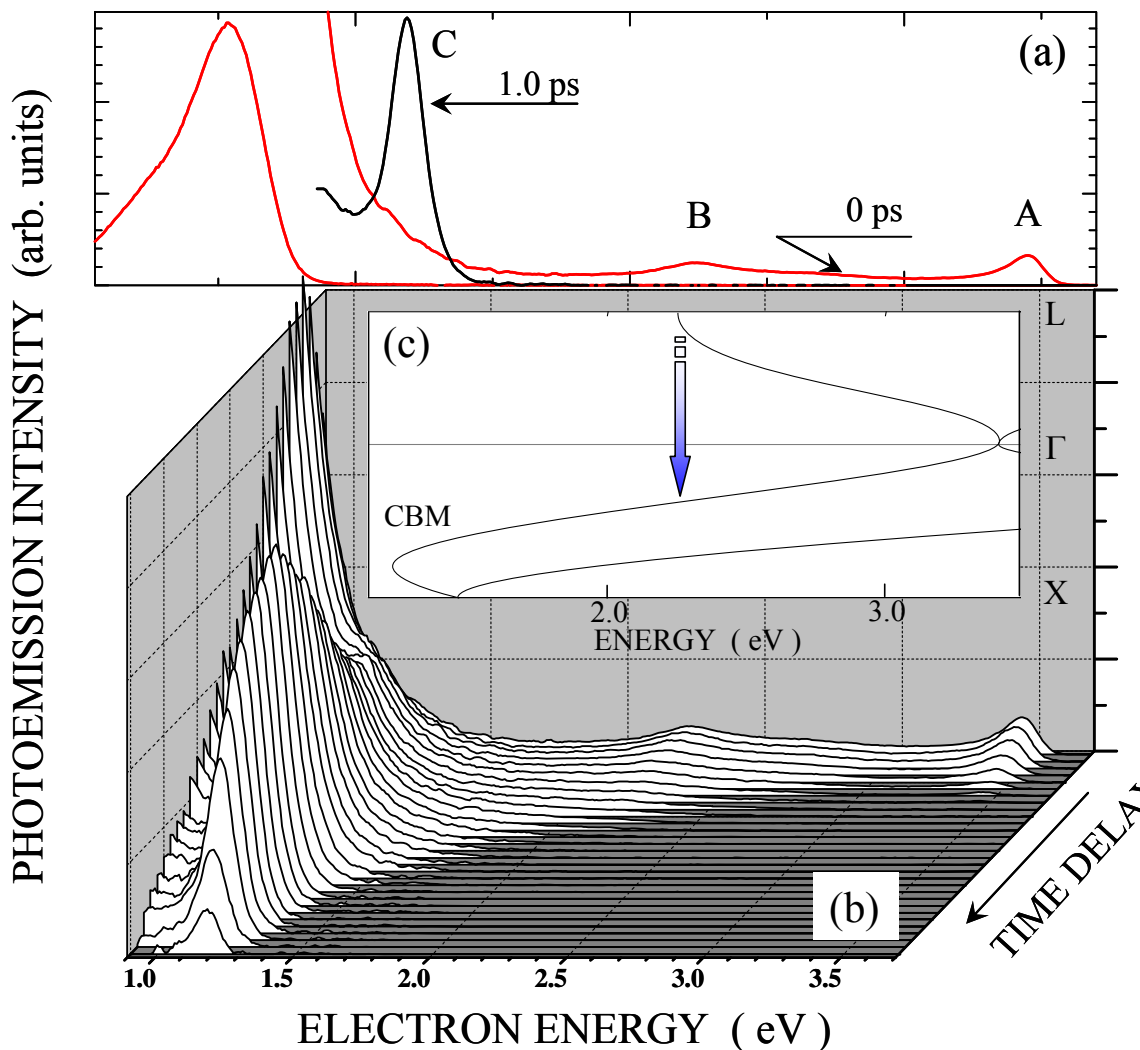


Fig. 3 Si 結晶中における伝導帯 hot electron の時間分解光電子スペクトル

図(a)の光電子スペクトルにおいて、peak A, B, およびCは、それぞれ、価電子帯頂上からの $2w+3w$ によるコヒーレントな2光子光電子放出、L点に分布した電子の $3w$ プローブ光による光電子ピーク、およびCBMに分布した電子の $3w$ による光電子ピークである。Peak Aは $2w$ と $3w$ の時間的な重なりがある領域 (<200fs) のみで観測されるが、L点からの光電子ピークは、有限の時定数で減少している。この現象に伴って、CBMに分布する電子密度が増加している事が明瞭である。

この結果の定量的解析から、図(c)の矢印で示した L-to-X inter-valley scattering の時定数は、180fs である事が判明し、この結果から、遷移を誘起する変形ポテンシャル相互作用定数が、1.2 eV/A であることが分かった。このように、2光子光電子分光の研究によって、CBMから1eV以上も上の状態に励起されたhot electronの緩和過程が、直接的に解明された。

これらの緩和過程が、同様な励起波長による高密度励起下での non-thermal melting にいかなる寄与 (阻害要因) をしているかを明確にすることは、光誘起構造相転移における励起電子系の役割を明確にしていく上で極めて重要な課題になっている。

③ グラファイト結晶の高密度電子-正孔プラズマ状態を初めて検出

グラファイトに対するフェムト秒レーザーパルス励起によって、以下の3) で詳細を記載するように、熱力学的には創製されない新たな sp^3 型凝縮構造 “Diaphite” が創製されるが、それ以外に、フェムト秒レーザー励起によってグラファイトは多くの

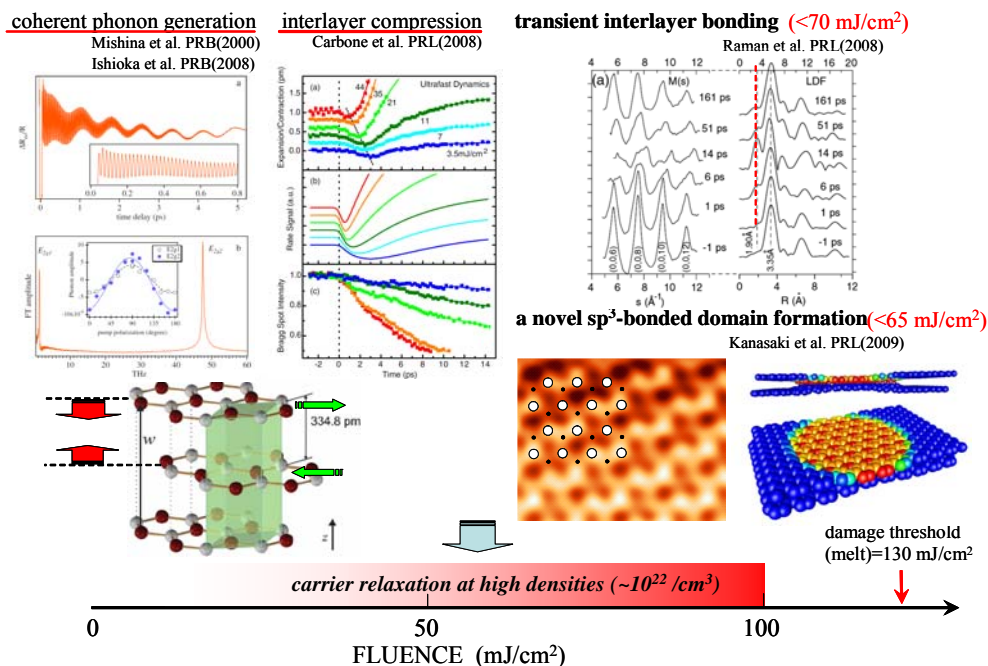


Fig. 4 フェムト秒レーザー励起によって誘起されるグラファイトの非局所的構造変化現象

集団的構造変化現象を示す。コヒーレントフォノンの発生、層間距離の動的圧縮、過渡的層間結合相の生成、ablation などである。Fig. 4 に、それらの概略を図示した。

これらの集団的構造変化現象が、光誘起構造相転移による Diaphite 構造の創製とどのような関連を有するかという問題は、光誘起相転移機構の解明に重要な関連を有する。反射分光によって得られる知見は、間接的ではあるが、これらいくつかの現象を統一的に整理する上で、有用な知見をもたらす。

本研究においては、主に、フェムト秒時間分解反射分光法を用いた。但し、多くの研究例のように、単一波長での反射変化の高感度測定ではなく、実験技術的に、

①紫外から赤外領域までの広範囲同時検出、

②単一波長観測と同程度（以上）の 10^{-4} の変化の観測精度、

を実現し、グラファイトの電子励起状態の超高速緩和過程を研究した。そして、励起波長と強度を系統的に変化させ、強励起に固有な、電子-正孔プラズマ状態の発生とその動力学を検出する事に成功した。Fig. 5 に代表的な結果を示す。

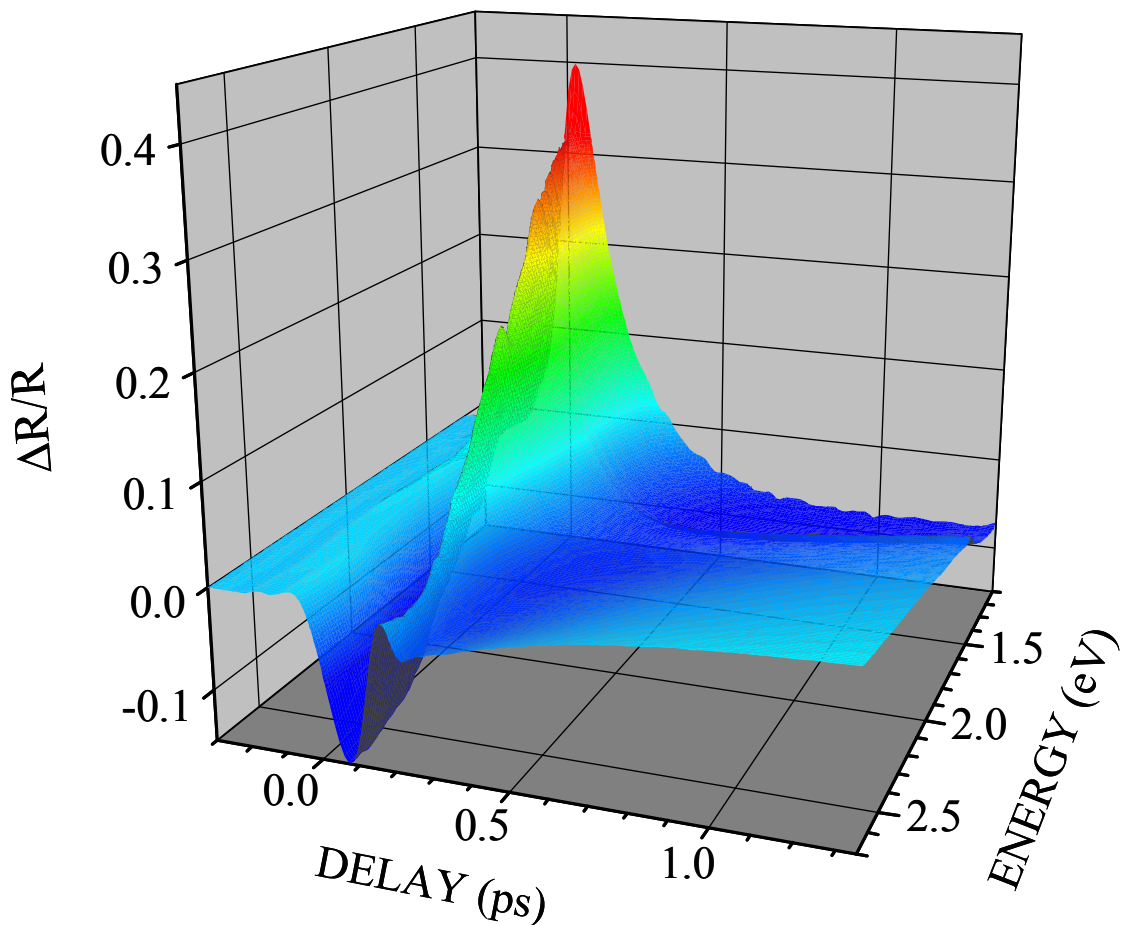


Fig. 5 グラファイトのレーザー励起による反射率の時間・観測波長依存性

グラファイトの光励起によって、弱励起の場合、吸収飽和の為に反射率は減少し、その後バンド内緩和の進行とともに元の値に回復する。しかし、上図の場合には、初期の反射率現象が開始したのち200fs後に、反射率は増大し、低エネルギー領域では、元の反射率よりも40%以上増加する。この増加現象は180fsの寿命で消滅し、その後は弱励起と同様な数psに及ぶバンド内緩和が現れる。

強励起に固有なこのような反射率増大は、高密度の電子集団によるプラズマ振動によるものである。励起強度から算出される電子数は $6.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であるが、その時のプラズマ振動数は2.9 eVに対応する。光励起に伴う電子-正孔プラズマ状態の生成は、Siなどの半導体については今までに詳細な研究があるが、半金属グラファイトに関しては、これが初めての観測である。このように形成された電子-正孔プラズマ状態は、時定数180fsで急速に消滅するが、グラファイト中の高速なキャリア消滅過程の観測もこれが初めての検出である。

グラファイトにおける光誘起構造相転移は、ここで用いた励起強度よりもさらに強い励起下で発生する現象であるが、数%に及ぶ価電子系が励起された状態で、格子系がいかなる超高速のresponseを示すかは、限られた場合にしか明らかにされていない。半導体中のnon-thermal meltingがそのひとつであるが、高密度励起下での層状物質中での格子の動的振る舞いを解明する事は、構造相転移機構の解明に重要な寄与をするものと考えられる。今後さらなる強励起下での反射分光等を遂行し、光誘起構造相転移機構との関連を解明していく。

2) 時間分解電子線回折法による相転移動力学の研究

本計画の核心の一つとなる構造相転移過程の直接的実時間追跡の為のフェムト秒時間分解電子回折装置の開発研究においても、今年度は大きく進展した。この開発研究は、代表者谷村が統括しつつ、フェムト秒電子線源作成の十分な経験・実績を有する楊、高度な電子線回折像検出・解析技術を有する石丸が、電子線光学の専門家である日本電子（株）の新井善博博士、松下光英博士（いずれも研究協力者）の協力を得て、共同・協力して遂行しているものであるが、この開発をさらに加速させるために、今年度から、成瀬延康博士（20年4月1日着任）と室岡義栄博士（20年9月1日着任）に博士研究員として着任してもらい、世界最高性能の時間分解電子線回折装置の作成を目指した。

我々の開発を目指す装置は、未だ世界的に実現されていない透過型超短時間分解電子回折装置であり、その実現のために、昨年設定した必要な開発研究課題：

- 1) 高性能超短電子線パルス発生を可能にするMeV電子源の開発
 - 2) 相対論的領域の電子ビームの回折像測定を可能にする高精度レンズ機構を備えた回折装置の設計と建設、
 - 3) 超高感度の高エネルギー電子の検出器の開発
- を推進しつつ作成を進めた。

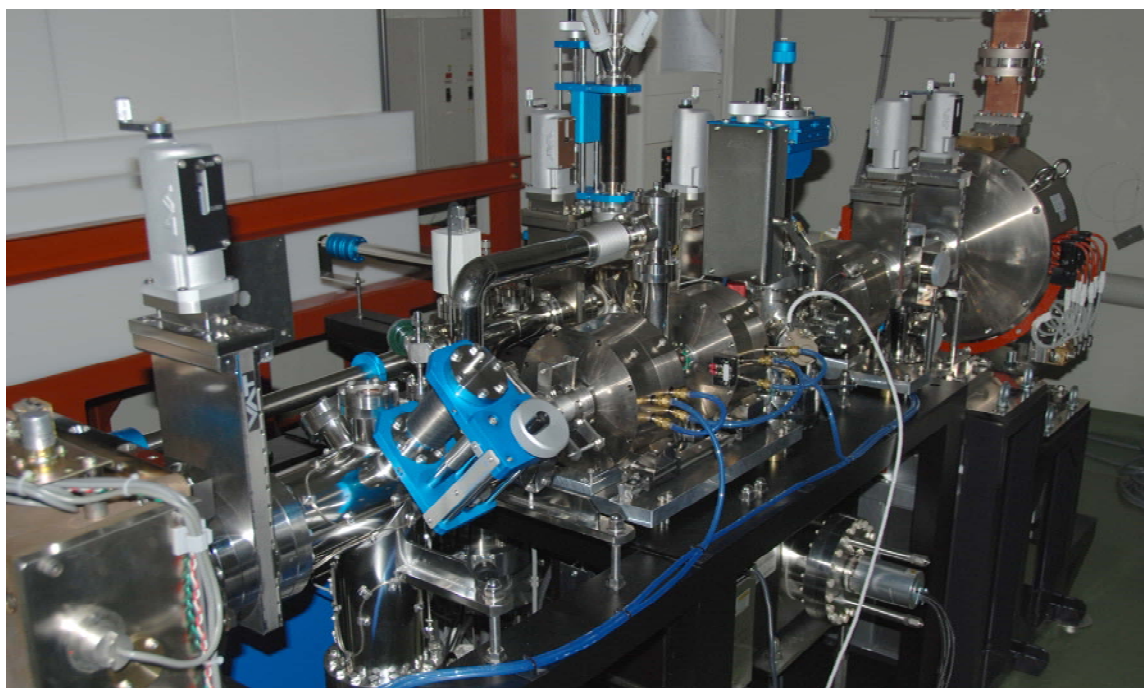


Fig. 6 フェムト秒時間分解透過型電子回折測定装置（U-TED1）の外観

上記のうち、1) のMeV電子源本体については、昨年度のうちに試作器を完成させていたが、今年度は、この電子源フォトカソード励起用のフェムト秒レーザー装置を導入するとともに、念願であった上記 2) の回折装置本体を開発・導入した。それとともに、3) の電子回折像の実時間測定を可能にするための、高エネルギー電子ビーム用高感度CCD検出器を開発し、それら一式をくみ上げ、システムとして完成させた。その装置写真（フェムト秒レーザーシステムを除く）をFig. 6に示す。

本装置の内、回折検出部は、1～3 MeV のエネルギーを有するプローブ電子ビームの回折像を高精度に観測可能にするため、コンデンサレンズ、集光レンズ、投影レンズの3組のレンズ系を有しており、着目する回折スポットを、撮影カメラ上の任意の位置に適切な大きさに投影できる機能を備えている。また、試料部は超高真空($<10^{-10}$ torr) 対応であり、測定用の試料チャンバーのほかに、試料処理部および試料導入部を所持している。世界的に時間分解透過型電子回折測定を目的とした装置開発が展開されているが、これらの特性と高度なレンズ系を備えた回折装置はこれが初めての例である。

本装置を実際の光誘起構造相転移動力学研究に使用可能にするためには、技術的に多くの問題を解決していく必要がある。特にそのうち、

- 1) フェムト秒レーザーやRF、信号検出系などのパルス動作をする装置の各構成部のすべてを時間的に厳密に制御する時間制御系の作成と調整、
 - 2) MeV 領域の高エネルギー電子の超高感度検出手法の開発、
- が重要な問題である。今年度は、それらの解決に全力をあげて取り組み、成功裏に開発を終了させた。以下、その要点をまとめる。

1) 本装置の時間制御・トリガー系

光誘起相転移の構造動力学を実時間追跡するためには、①相転移を誘起する励起レーザーパルス、②電子回折プローブ用の光電子を発生させるための紫外レーザーパルス、③発生した光電子を加速するRF電場パルス、④回折像を検出するための検出器動作パルスを、厳密かつ周期的に、最小のジッターで発生させ制御する必要がある。特にこのうち、Sバンド(2856MHz)のRFと1kHzのフェムト秒レーザー系の同期が最大の問題である。2856MHzで発生するRFのうち、Klystronによって増幅され光電子加速として用いられるパルスは、種々の制限から10Hzに限定されており、1kHzで発生するフェムト秒レーザーパルスを、完全にこの増幅RFパルスと同期させなければならない。

本システムでは、「マスタークロック」をSバンドRF発生器とし、すべての各構成部をそれによって駆動させる方式を採用した。装置で採用したトリガー系の模式図をFig. 7に示す。

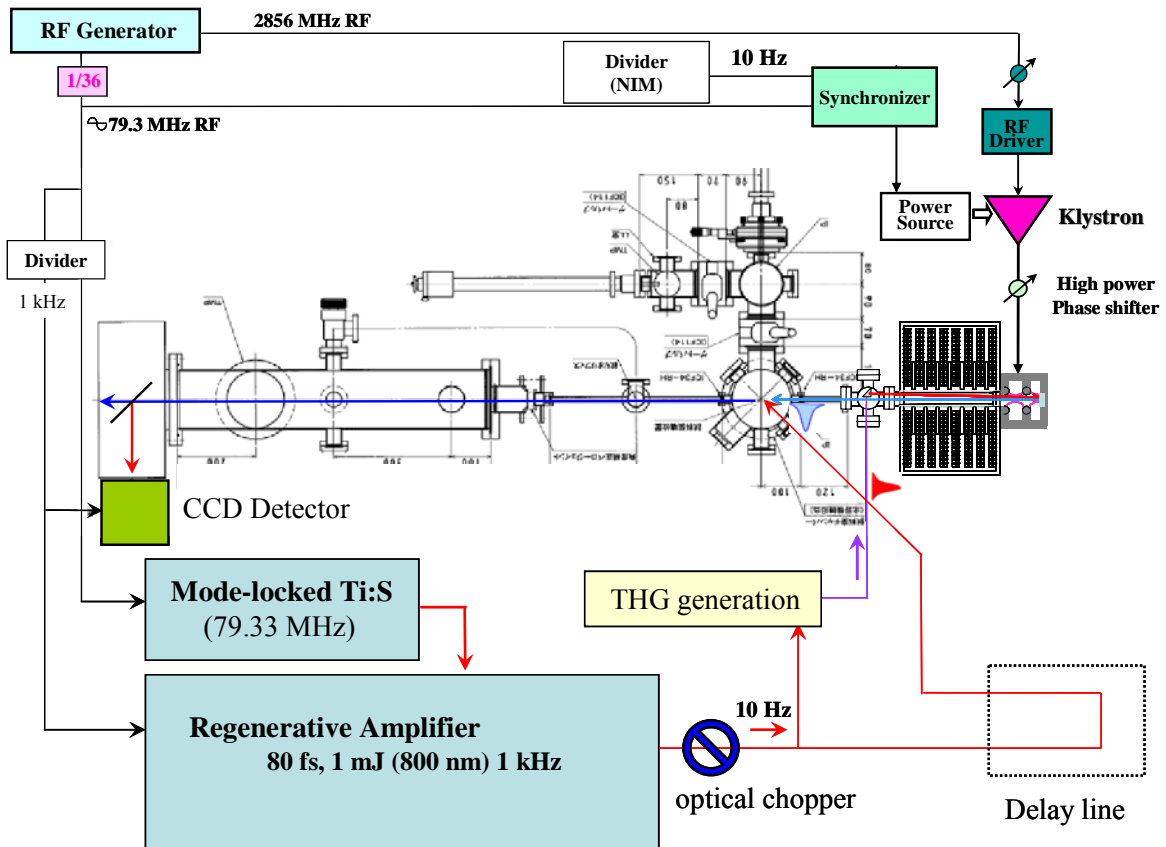


Fig. 7 時間分解電子回折装置のトリガー系の模式図

マスタークロックとしてのRF発生器は、2856MHzのSバンドパルス波を発生させる。これを36分の一分周することによって、79.33MHzの分周波を得、これによって、モードロックフェムト秒レーザー発振器を完全にtiming lockする。このフェムト秒オシレータは、共振器長をピエゾ素子を用いて調整し、常に、外部トリガー周波数と同一の周波数でフェムト秒パルス列を発生させる機構を有している。

このフェムト秒レーザーオシレータから発生した微弱なパワーのレーザーパルスを、実験に使用できる強さまで増幅する必要があるが、そのための再生増幅器を駆動させるタイミングも、この79.33MHzの外部信号に同期したものでなければならない。再生増幅器は、①レーザー媒質励起用のパルスレーザーの入射時刻、②増幅するオシレータパルス列の一発を共振器内へ取り込む時刻、③増幅したパルスを共振器部から外部へ放出する時刻が、三つの重要なタイミング要素であるが、そのための外部トリガーとして、79.33MHzの外部信号をさらに分周して得られる1kHzの分周波を用いた。その最大の理由は、使用しているフェムト秒レーザーシステムが、1kHz動作を前提にして安定化された構成になっているためであり、本研究で必要とされるレーザーパルス安定性を保証するための措置である。

フェムト秒光電子を相対論的領域まで加速するレーザーフォトカソードは、発生し

たRFを必要なパワーにまで増幅して使用する必要がある。その増幅には、Klystron真空管を用いるが、現在の諸条件から、この真空管素子は10Hzでのみ動作可能である。従って、発生した増幅レーザーパルス（パルス間隔1ms）と10Hzの増幅RF波のタイミングが次に重要な課題である。幸いな事に、増幅RF波は、約 $3\mu\text{s}$ の時間幅を有しており、取り込みの時間条件がかなり緩和される。従って、再生増幅器を駆動させる外部トリガーとKlystronを駆動させる外部トリガーの相対的な時間を、市販のDelay Generatorを用いて調整する事によって、安定した相対論的エネルギーでの電子線パルスの発生が可能になっている。

現状は、すべての基本的な構成装置が設置され、個々の装置の動作確認と相互の有機的結合のための時間調整作業を展開している段階であるが、条件がいったん確定されれば、安定な回折像測定のためのパルス電子線の発生が可能になる。

2) MeV 領域の電子線の高感度検出

透過型電子回折像を検出するために本装置で採用したMeV程度の高エネルギー電子線の超高感度検出は、それ自体が、多くの開発を必要とする課題である。最終的には、素粒子実験用に開発された写真乾板とその3次元自動解析装置を用いる予定であるが、電子ビームの諸特性の検証、レンズ系の調整、および実際のポンプ・プローブ実験における光パルスと電子ビームの空間的重なりや相互のタイミング調整などには、空間プロファイルを含む電子線パルスの実時間測定が不可欠である。

そのため、今年度は、超高圧電子顕微鏡の専門家にも多くの重要な情報をいただき、放射線発生の問題や検出素子のダメージの問題を克服する超高感度実時間型検出器を試作した。Fig. 8にその概要を示す。

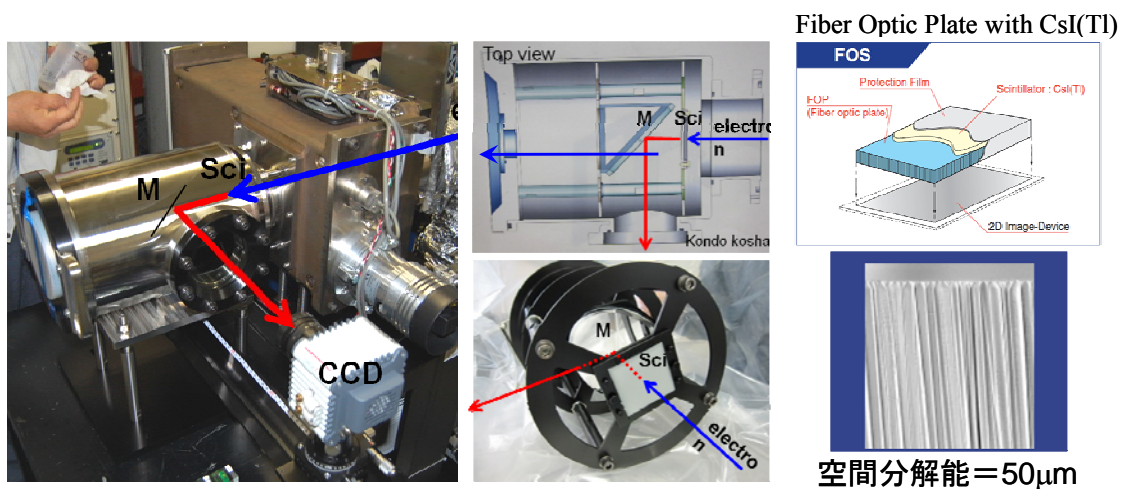


Fig. 8 試作した高感度・実時間高エネルギー電子ビーム検出器の概要

この検出器は、シンチレータとして、浜松ホトニクスが開発した微小柱状 CsI 結晶素子 (Fig. 9) 用いており、高いシンチレーション効率と妥当な空間分解能 (50 μm) を有している。これによって、電子回折像を光学的 2 次元イメージに変換し、光情報のみを超薄膜ミラーで反射させた後高性能レンズ系で CCD カメラ面に結像させ、回折パターンを測定する。シンチレータを通過する大部分の高エネルギー電子ビームを、放射線発生を極力抑えて検出部を通過させるため、薄膜ミラーは、膜厚が 100 μm の超薄膜ミラーを選定して使用した。この検出器は、実際の実験に用いるフェムト秒光電子ではないが、ガン部に RF のみを印加して発生させた電界放出電子に対して、設計通りの性能を確認している。実際の使用時には、これらの検出器をすべて鉛ブロックで覆い、カメラ部を不可避免的に発生する X 線からひび完全に遮蔽した条件で用いている。

超短電子線パルス発生部、回折解析部、回折像検出部から構成されるこのフェムト秒時間分解電子線回折装置を、実際の構造相転移動力学の実験的研究に使用可能にするために、現在以下の作業を精力的に行っている。

- 1) 電子回折パターンを所定の時間分解能で観測するために最適なパルス電子ビームを発生させる為の、
 - ①光電子発生用レーザーパルスの時間幅と強度、
 - ②最適なエネルギーまで光電子を加速するための S バンド RF のパワー調整、
 - ③フェムト秒レーザと RF パルスの同期制御、
 - ④長時間安定性確保のための環境条件整備
- 2) 発生した超短電子線パルスを所望の経路を通過させるための
 - ①電子ビームモニター系の作成と整備
 - ②最適ビームを得るための電子レンズ制御系の調整
- 3) 回折パターン測定用の CCD 検出器に対する画像解析ソフトウェアの開発

以上の諸作業を早急に終了させ、フェムト秒時間分解透過型電子回折装置を完成させて、構造相転移動力学研究を推進させる。

3) 光誘起相の原子構造の研究

今年度の最大の成果の一つは、グラファイト表面にフェムト秒レーザー励起によって誘起される構造変化を原子レベルで特定したうえで、トンネル分光を用いて局所電子状態密度を決定し、それらの結果と理論的研究の成果とをまとめ、Physical Review Letters 誌に発表したことである。

グラファイトのSTM像の解釈については、基板構造そのものに関しても現在でも幾つかの論争があるが、我々は、レーザー励起によって誘起されるグラファイト表面上の誘起相に対して、多様なバイアス印加条件での多くの測定を総合的に検討し、可能な限り厳密な原子構造決定を目指した。その結果の特徴を以下に概観する。

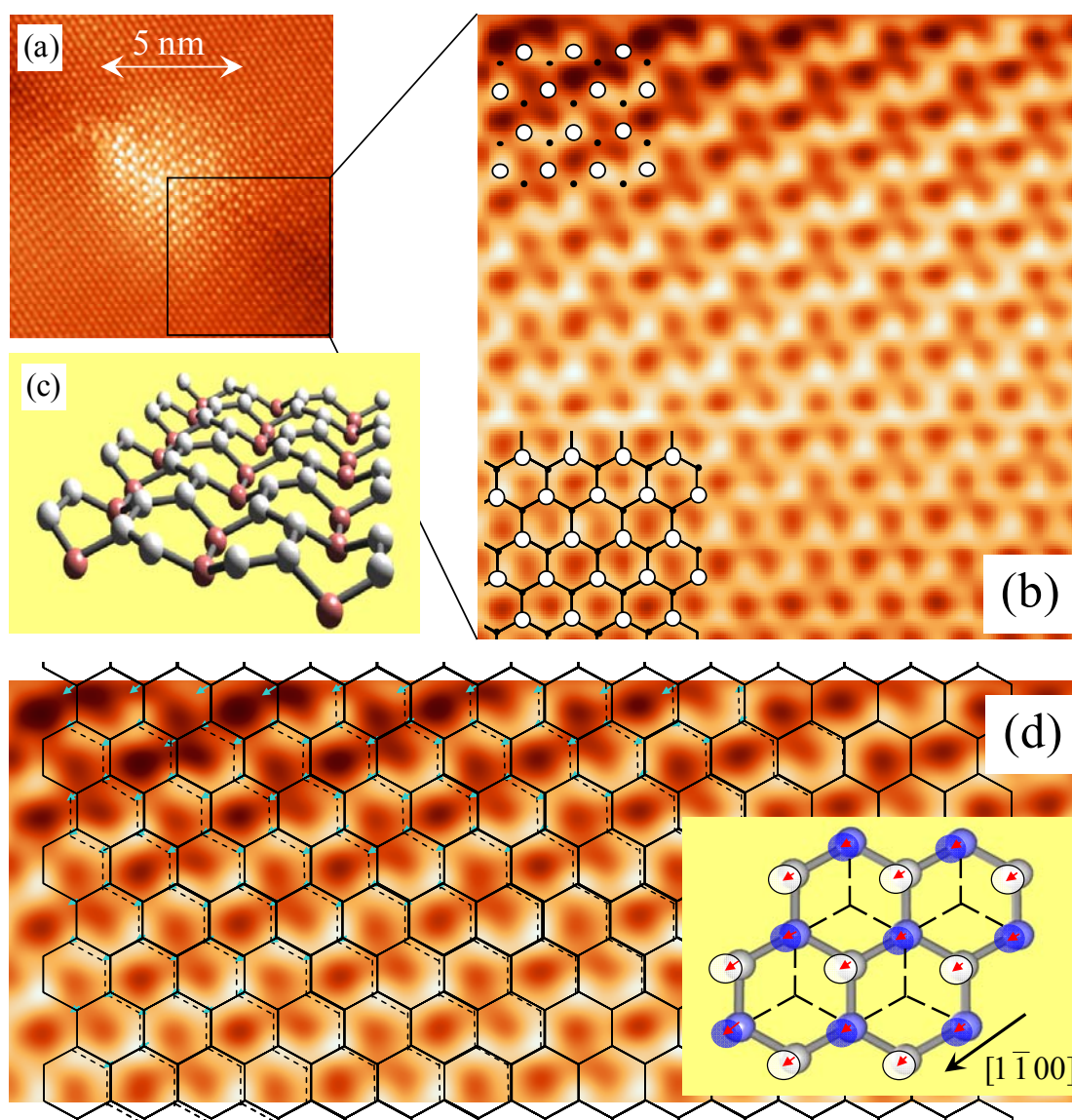


Fig. 9 フェムト秒レーザー励起によるグラファイト表面構造変化のSTM像

Fig. 9 に誘起相領域の典型的な STM 像を示す。フェムト秒レーザー励起によって、直径 10 nm にわたって、ほぼ円形のトンネル電流値が増加している領域（以下 **Bright Circular Domain: BCD**）が生成される（上図(a)）。この一部を拡大して示した図（上図(b)）は、励起される以前の構造をそのまま保った部分と新たに発生した BCD に含まれる部分を含んでいる。通常のバイアス条件で測定したグラファイト表面構造の STM は、一層目と二層目の原子の P_z 軌道の相互作用の相違によって、 β 原子のみが検出され、 α 原子は検出されず、結果として 3 角形格子を形成するが、(b) では、-40 mV というバイアスで測定しているため、白丸で示した α 原子も検出されている。従って、光励起によって変化していない領域の炭素原子の配列が厳密に求められる。BCD に含まれる領域に正規の炭素原子配列を外挿した結果も示しているが、BCD に含まれる領域では、通常の α , β 原子による STM 強度の規則には従わず、全く異なるパターンを示していることが明瞭である。

(1) STM 像から得られる光誘起相の構造的特徴

以下、BCD 領域内に含まれる原子構造について、その特徴をまとめる。

1) グラフェン面内での $[1\bar{1}00]$ 方向への shear 変位の発生

図 (b) は、BCD2 内の一部を拡大して示しているが、未変化の表面領域における ab 両原子のイメージ化に成功しているため、6 方格子の原子位置が明確に特定できる。着目する領域の完全格子サイトを点線で示したが、BCD 領域内では、観測される炭素原子位置は、外装される正規の格子位置には存在せず、 $[1\bar{1}00]$ 方向に系統的に変位している。BCD の中心では変位は $0.3A$ におよぶが、ドメイン周辺では、その変位量は小さくなる。この結果は、BCD 生成はグラフェン面内の集団的な格子変位と密接に関係している事を明らかにしている。

2) $[1\bar{1}00]$ 方向に沿った 1 次元構造の発現

図 (b) のイメージでもう一つ特徴的な事は、BCD の中心部における炭素原子の brightness は、pz 相互作用による ab 原子の brightness と全く異なる要因で支配されている事である。その領域のイメージの特徴は、 $[1\bar{1}00]$ 方向に沿っての炭素原子鎖の一行が暗くなりそれに添う 2 列の原子がジグザグように明るくなっている事である。単純に明暗を STM チップと炭素原子の距離によって決まると考えれば、暗く見える溝を形成する炭素原子鎖は沈み、逆に明るく見える 2 列の原子は表面外側に飛び出ている構造が想定される。この構造の模式図を図 (c) に示した。このようなグラフェン面に垂直な原子変位が交互に発生すれば、それは Hexagonal Graphite から熱力学的に形成される Hexagonal Diamond の構造に対応するが、BCD 内で発生していると想定される構造はそれとは明らかに周期性が異なり、新たな構造の出現を表している。

STM は表面付近の原子のみに敏感な原子レベルの観測手法であり、結晶内部の構造変化までは直接的知見が得られない。にもかかわらず、表面内の shear 変位の発生と 2 : 1 の周期性を有する 1 次元構造の発生は、 sp^3 型の層間結合による安定化を伴う新規誘起構造の出現を示している。その構造の詳細は、第一原理計算を含む理論グループの努力によって明らかにされた。この点については、次の「光誘起構造相転移動力学の理論的研究」の項で述べることにする。

(2) BCD 領域内における炭素原子の局所状態密度の決定

STM イメージにおけるコントラスト変化は、表面原子の局所電子状態密度の変化を反映している。上記の構造変化の詳細とともに、走査トンネル分光の手法を用いて構造変化領域内の原子の局所状態密度を決定した。代表的な結果を Fig. 10 に示す。変化していない典型的な三角格子を形成しているグラファイト構造 (図の黒線) においては、状態密度はフェルミ面からのエネルギー増加に対して、直線的に増加する。これは、K 点での Dirac Cone の形成に対応している。一方、BCD 領域内の炭素原子は、正負いずれのバイアスに対して 300meV 付近に特徴的な状態密度のピークを示す。この新たに発生したピークは、グラファイト構造には全く見られない構造であり、フェムト秒レーザー励起によって発生した BCD が炭素の結合変化を伴っている事を実証する結果である。

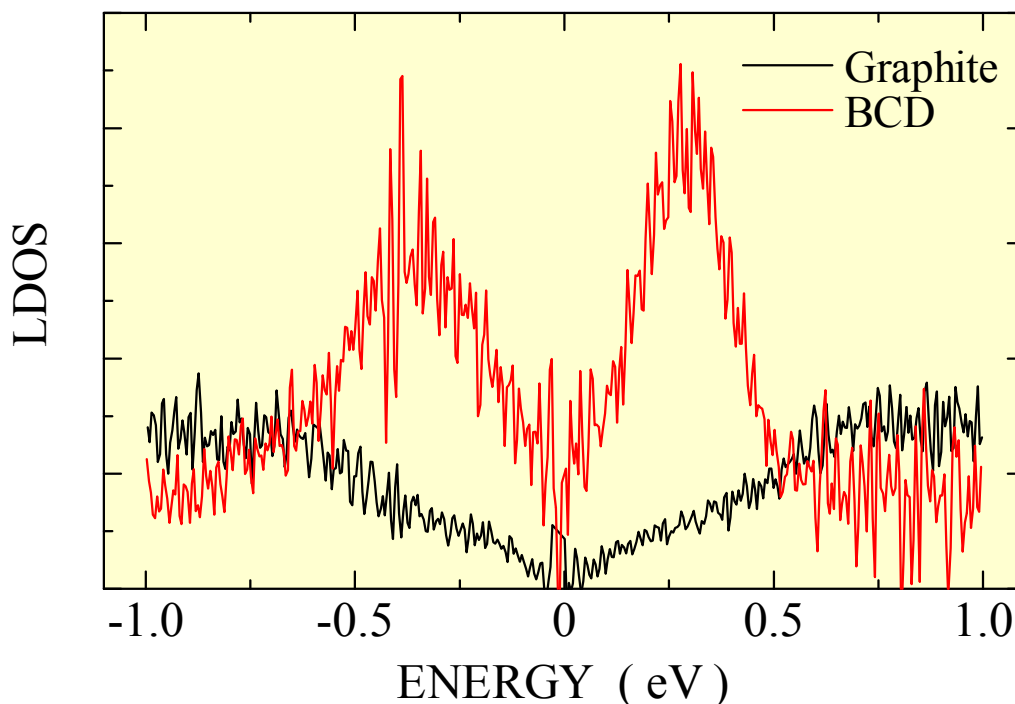


Fig. 10 STS による光誘起構造相内における局所状態密度

典型的な sp^3 構造を有するダイヤモンドは、バルク状態としてはバンドギャップが 6.3V の絶縁体であり、フェルミ面近傍に状態密度は存在しない。従って、上図に見られる $\pm 300\text{meV}$ のピークは、光励起で発生した固有な構造ドメインの電子状態を反映している。この後で述べる理論的考察から、新たな構造は Diaphite と呼ぶ新規構造に対応しているが、この構造においては、4 種の異なる炭素原子間の結合が存在する。その構造における表面最上層の原子は、層間 sp^3 結合の発生によってダングリングボンドを発生させる。Fig. 10 で示した局所電子状態密度のピークは、このダングリングボンドの占有、非占有状態に対応している。

4) 光誘起構造相転移動力学の理論的研究

フェムト秒光励起によって発生するグラファイトの光誘起構造相転移動力学を解明する第一歩として、新規誘起相の原子構造詳細を明らかにするために、グラファイトの断熱ポテンシャルに対する詳細な理論的研究を第一優先課題として行った。

従来の比較的緩やかな現象を対象とする相転移動力学研究と比較し、光誘起構造相転移においては、基底構造の中における新たな構造の核の発生と消滅、ドメインへの成長、スピノーダル分解などの多様なサイズの新規構造ドメインの生成と消滅過程の特徴が顕在化する。従って、一様な構造相変化に関する理論的考察は妥当では無く、有限サイズの新規構造ドメインの安定性・特徴などの諸物性の定量的把握がきわめて重要になる。たとえば、前項 3) で述べたグラファイト表面上の BCD の大きさは直径 10nm 程度であり、この中には、約 10000 個の炭素原子が含まれている。ドメイン境界のエネルギーも正しく評価し、ドメインの energetics を数値的に評価するためには、更に大きなクラスターに対して全エネルギー計算を遂行する事が必須となる。

残念ながら、現在のコンピューターの容量と手法をもってしても、第一原理的に計算可能な原子数は数百個が限界である。そこで、我々は、半経験的な Brenner ポテンシャルを用いた数万個からなるクラスターに対する全エネルギー計算と数百個の原

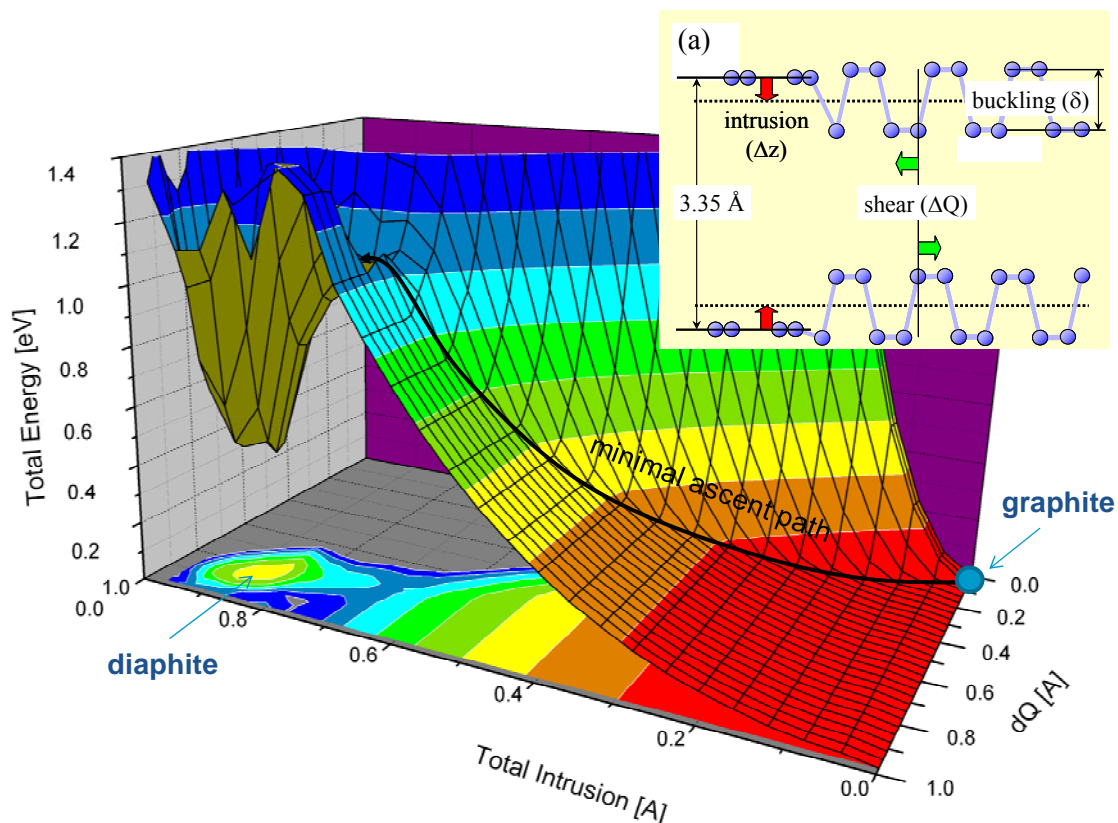


Fig. 11 Graphite と Diaphite 構造を結ぶ断熱ポテンシャル局面

子からなるクラスターに対する第一原理計算(LDA: Local Density Approximation)を併用し、それらを有機的に組み合わせて研究する事によって、この問題を解決した。

Fig. 11 に、Brenner ポテンシャル法を用いて 40000 個の炭素原子クラスターに対して行った全エネルギー計算の結果を示す。この計算では、ドメインサイズを与える変形可能領域を任意に設定し、その領域内では、Fig. 11 の挿入図(a)に示すように、Hexagonal グラファイト格子 2つの層間の相対的なズレ変位を特徴づける shear δQ 、面間隔の平均的な収縮を特徴づける intrusion Z 、および sp^2 炭素結合の平面性からの変位を特徴づける buckling δ の変位を設定して、それらの各値に対して、全原子集団の全エネルギー計算を遂行した。Fig. 11 の図は、 L (total intrusion) = $Z + \delta$ なる実効的な層間原子間距離を導入し、 L と X の二つの変位に対して系の全エネルギーをプロットしたものである。

この図から明らかのように、基底構造のグラファイトから出発して、 $L=0.85A$, $\delta Q=0.8A$ の位置に、第二の安定構造が形成される事がわかる。この第二安定点のエネルギーは変形領域内に含まれる原子数に依存するが、図の結果では、変形領域を特徴付けるドメインの大きさは $3A$ であり、約 5000 個の炭素原子が含まれている。特徴的なことは、第二安定点は、基底状態からわずか $0.5 eV$ だけ上にあり、 $1.0 eV$ のポテンシャルバリアーで隔てられている。このエネルギーは、実験で用いられる光子エネルギー数 eV と比べれば十分に小さい。従って、緩和過程でのエネルギーが有効に使用されれば、光誘起ドメイン形成が十分に発生しえる状態である。この動力学は今後解明されるべき問題であるが、ここでは、この第二安定点の構造に着目する。

Fig. 12 に、ドメイン中央部における炭素原子の構造を示す。第一層および第二層

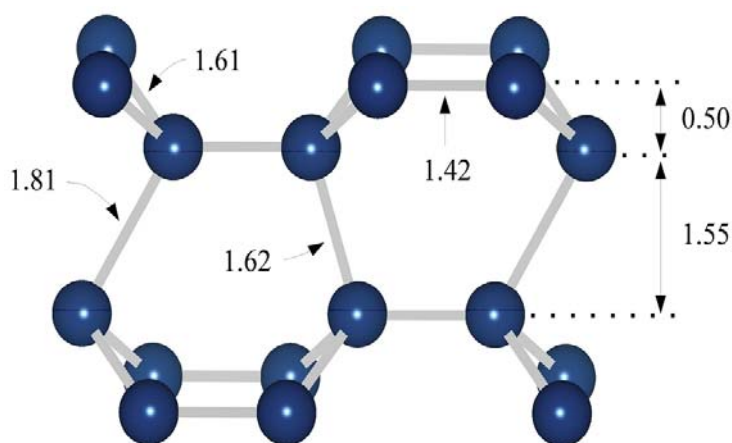


Fig. 12 Diaphite 構造における炭素原子の結合様式 (LDA 計算による)

の炭素原子が、 α , β 原子の区分に応じて異なる結合距離をもって層間結合を形成して

いる事が明らかである。層間の δQX で特徴付けられる Shear 変位は、 β 原子の結合を促進しているとともに、 α , β 原子の層間結合をダイヤモンド結合における sp^3 様式に接近させており、結合発生によるエネルギーの利得に大きく寄与している。このエネルギー利得が、ドメイン周辺での歪エネルギーの増加を補償し、結果として、第二安定点を準安定構造に保持している主要因をなしている。

さらに特徴的なことは、層間結合によって結合前の位置からグラフェン面よりも沈み込んでいる原子列 ($[1\bar{1}00]$ 方向) の隣 2 列の炭素原子は、準 sp^3 結合の発生とともに、元のグラフェン面内位置から外側に変位し、ジグザグ chain を形成している。この構造は、STM で観測した一次元構造の特徴と完全に一致している事である。熱力学的に形成される hexagonal diamond は graphite の構造と比較した場合、 $[1\bar{1}00]$ 方向に沈みこむ原子列と飛び出す原子列が交互に配列している。ここで発見された準安定構造は $[1\bar{1}00]$ 方向に沈みこむ原子列と飛び出す原子列が発生するという点では同じではあるが、その周期性が全く異なっている。従って、グラファイト構造から最も簡単な変位によって到達できる sp^3 結合を有する凝縮形態であり、ダイヤモンド構造への中間構造という意味で、Diaphite 構造と命名する。

理論計算においては、Fig. 11(a) で導入された変位パターンを変化させ、多くの可能な構造を作成しその全エネルギー計算も遂行したが、形成されえる第二安定点のエネルギーが、Fig. 11 および 12 で示した Diaphite 構造に比べていずれも高いことが明らかとなった。従って、ヘキサゴナルグラファイト構造から出発して、最小の格子変位で到達可能な Diaphite 構造が、最も可能な準安定構造であることが結論できる。

以上の理論的結果と 3. で述べた STM による原子構造に関する知見をまとめ、その成果を *Physical Review Letters* 誌に発表した。この報告のインパクトは大きく、世界的な学術情報誌として知られている *Nature* の *Research Highlight* 欄に、"Diaphite Domain" というタイトルで紹介され、さらには、*Nature Nanotechnology* 誌の論文選の記事中でも "Laser phase" という項目で紹介されている。本特別推進研究でなし得えた、実験と理論研究の有機的な融合によって生まれた大きな成果の一つである。

5. 平成 20 年度における発表論文リスト

- 1) Scanning tunneling microscopy study on hydrogen removal from Si(001)-(2x1):H surface excited with low-energy electron beams,
J. Kanasaki, H. Ichihashi and K. Tanimura,
Surf. Sci. **602**, 1322-1327 (2008).
- 2) Excitation-induced atomic desorption and structural instability of III-V compound semiconductor surfaces,
K. Tanimura and J. Kanasaki,
Surf. Sci. **602**, 3162-3171 (2008).
- 3) Formation of sp^3 -bonded carbon nanostructures by femtosecond laser excitation of graphite,
J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu,
Phys. Rev. Lett. **102**, 087402-1-4 (2009).
- 4) Ultrafast carrier relaxation in Si studied by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy: Intravalley scattering and energy relaxation of hot electrons,
T. Ichibayashi and K. Tanimura,
Phys. Rev. Lett. **102**, 087403-1-4 (2009).
- 5) Ultrafast carrier dynamics in Si and on Si surfaces studied by femtosecond time-resolved two-photon photoemission spectroscopy,
K. Tanimura and T. Ichibayashi,
Proc. of SPIE, **7214**, 72141M-1-13 (2009).
- 6) Local bond rupture of Si atoms on Si(111)-(2x1) induced by the surface π - π^* excitation,
E. Inami and K. Tanimura,
Surf. Sci. **603**, L63-L65 (2009).
- 7) Quantum pattern formation dynamics of photoinduced nucleation,
Kunio Ishida and Keiichiro Nasu,
Phys. Rev. B **77**, 214303-1-10 (2008).
- 8) Novel theoretical approach in photoemission spectroscopy: application to isotope effect and boron-doped diamond,
J Yu, K Ji and K Nasu,
J. Phys.: Conference Series, 012017-1-6 (2008).
- 9) Isotopic shift in angle-resolved photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ due to quadratic electron-phonon coupling,
Kai Ji and Keiichiro Nasu,
Phys. Lett. A **372**, 524-528 (2008).
- 10) Dynamics of ferro-electric nano cluster in BaTiO_3 observed as a real time correlation between two soft x-ray laser pulses,
Kai Ji; Keiichiro Nasu; Kazumichi Namikawa and Hang Zheng,
J. Nonlinear Opt. Phys. **17**, 95-403 (2008).
- 11) Theory of photoinduced phase transitions in itinerant electron systems,
Kenji Yonemitsu and Keiichiro Nasu,
Phys. Rep. **465**, 1-60 (2008).

- 12) 光誘起構造変化と核形成メカニズム,
石田邦夫、那須 奎一郎
固体物理, **43**, 419-428 (2008).
- 13) Photo-induced domain type collective structural changes with inter-layer -bonds in the visible region of graphite,
H. Ohnishi and K.Nasu,
Phys. Rev. B **79**, 054111-1-6 (2009).
- 14) Generation of nano-catalytic particles by spinodal nano-decomposition in perovskite,
H. Katayama-Yoshida, H. Kusakabe, H. Kizaki, H. Nakanishi,
Appl. Phys. Express, **1**, 081703-1-4 (2008).
- 15) A new structure of Cu complex in Si
K. Shirai, H. Yamaguchi, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida,
J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 064249-1-7 (2008).
- 16) General rule and materials design of negative U system,
H. Katayama-Yoshida, H. Kusakabe, H. Kizaki, H. Nakanishi,
Appl. Phys. Express. **1**, 104001-1-6 (2008).
- 17) The stable site and diffusion of impurity Cu in Si,
H. Yamaguchi, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida,
J. Comput. and Theor. Nanoscience, in press (2009).
- 18) Computational nano-materials design for wide band-gap semiconductors and high-Tc semiconductor spintronics,
H. Katayama-Yoshida,
Semiconduct. semimet. **82**, 433-454 (2008).
- 19) Ionization-induced effects in amorphous apatite at elevated temperatures,
I.-T. Bae, Y. Zhang, W. J. Weber, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and M. Higuchi,
J. Mater. Res. **23**, 962-967 (2008).
- 20) Role of the triclinic Al₂Fe structure in the formation of the Al₅Fe₂-approximant,
A. Hirata, Y. Mori, M. Ishimaru, and Y. Koyama,
Phil. Mag. Lett. **88**, 491-500 (2008).
- 21) Direct observations of thermally induced structural changes in amorphous silicon carbide,
M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, I.-T. Bae, Y. Zhang, and W. J. Weber,
J. Appl. Phys. **104**, 033503-1-5 (2008).
- 22) Electron irradiation-induced phase transformation in a-FeSi₂,
M. Naito, M. Ishimaru, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus,
J. Appl. Phys. **104**, 073524-1-6 (2008).
- 23) Transmission electron microscopy study of an electron-beam-induced phase transformation of niobium nitride,
J. H. Won, J. A. Valdez, M. Naito, M. Ishimaru, and K. E. Sickafus,
Scripta Mater. **60**, 799-802 (2009).

- 24) Early stage of the crystallization in amorphous Fe-Si layer: Formation and growth of metastable α -FeSi₂
M. Naito and M. Ishimaru
Nucl. Instr. and Meth. B, **267**, 1290-1293 (2009).
- 25) Effects of emittance and space-charge in femtosecond bunch compression,
K. Kan, J. Yang, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida,
Nucl. Instrum. Methods. A **597**, 126-131 (2008).
- 26) Dynamic Optical Modulation of an Electron Beam on a Photocathode RF Gun,
T. Kondoh, H. Kashima, J. Yang, Y. Yoshida, S. Tagawa ,
Radiat. Phys. Chem. **77**, 1142-1147 (2008).