

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06518

研究課題名(和文) 光相変化材料の超高速相転移過程における共鳴結合崩壊ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) photo-excitation dynamics of resonantly bonded electron system in phase change material

研究代表者

谷村 洋 (Tanimura, Hiroshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70804087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)： 現在DVD等の材料として用いられている光相変化材料がフェムト秒レーザー照射条件下で示す、非平衡条件下、ピコ秒オーダーで進行するアモルファス化には、結晶相で主要な結合である共鳴結合の光励起が大きく寄与している。本研究ではこの電子系の光励起ダイナミクスを明らかにするため、立方晶岩塩型構造を有するPbTeに着目し、超高速時間分解分光による測定を行った。光励起によって生じた物性値の超高速時間変化を、幅広いエネルギー領域で観測することに成功し、その結果から共鳴結合結晶のアモルファス化過程として可能なモデルを提唱することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

DVDやBlu-rayディスクに用いられている光相変化材料は、結晶相に共鳴結合という特殊な結合状態を有する。近年、光相変化材料にフェムト秒レーザーを照射することにより、従来の熱的過程とは異なり、電子系と格子系が非平衡状態にある条件下で、ピコ秒オーダーでのアモルファス化が進行することが明らかになった。本研究はこの超高速アモルファス化過程を理解する上で重要な、共鳴結合電子系の光励起ダイナミクスを解明に関連するものであり、従来の光記録デバイスの動作速度を飛躍的な上昇を実現し社会に貢献することに繋がる可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)： The phase change materials(PCMs), which has been used as materials for DVD or Blu-ray disc, show non-equilibrium ultrafast amorphization induced by femto-second laser irradiation. During this process, it is considered that the characteristic electronic state, “resonant bonding” plays a significant role. In this research, I applied broadband ultrafast spectroscopy to PbTe, one of the resonantly-bonded materials, and investigated ultrafast dynamics of photo-excited resonantly-bonded electronic system. As a result, I succeeded to suggest a possible model for collapse dynamics of resonantly bonded electronic system.

研究分野：光物性物理

キーワード：光相変化材料 共鳴結合 超高速分光法

1. 研究開始当初の背景

相転移現象は、自然界において極めて一般的な現象であり、熱平衡条件下で発生する相転移は熱力学・平衡統計力学等を用いて記述される。一方で、パルス的な光が照射された際、固体中では電子系のみが励起され、従来の理論の範囲を逸脱した非平衡状態に至る。ある種の物質は、この非平衡状態を経由することで始状態とは異なる、時には熱力学的な過程では到達できない状態へと転移することが知られており、「光誘起相転移」の名で知られている。近年、レーザーの短パルス化技術が発展しフェムト秒オーダーの時間幅をもつ光パルスが利用可能になったことにより、光励起された電子や格子の超高速ダイナミクスを追跡することが可能になり、そのようなオーダーでの時間領域で進行する光誘起相転移の研究は、世界的に広く展開されるようになった。

現在、光誘起相転移の研究対象として注目を集めている材料として、Ge-Sb-Te 系化合物 (GST) が挙げられる。現在 DVD の記録材料として用いられている GST は、岩塩様構造をもつ結晶相とアモルファス相という関連の間で、光学・電気特性に影響する物性値である誘電関数が大きく異なり、かつナノ秒レーザーの照射による結晶の融解・急冷過程(結晶相→アモルファス相)、および、より緩やかな加熱を行う焼鈍過程(アモルファス相→結晶相)により両相間の可逆的な変換が可能であるという特性を有している。結晶相とアモルファス相の物性値の違いを利用し、両相間を変化させる利用法のため、これらの材料は一般に「光相変化材料」の名で呼ばれている。光相変化材料の特性の原因と考えられているのが、結晶相に特有な「共鳴結合」である。この結合はその形成に p 軌道の長周期に渡る規則的配列を必要とするため、結晶相でのみ可能な結合であるため、アモルファス相では形成され得ない。したがって、光相変化材料の示す物性値の相依存性は、結合性の違いによって与えられており、結晶相の電子系に着目した研究は大きな重要性を持つ。

近年、光相変化材料に対して比較的高強度のフェムト秒レーザーを照射した際、従来の電子系と格子系が平衡状態を形成して進行する熱的な過程とは異なり、電子系と格子系が非平衡状態でアモルファス化が、ピコ秒オーダーという短時間で進行することが明らかになった。この過程においても、結晶相の共鳴結合が大きな寄与をすると考えられており、これまでの研究によって、光照射により共鳴結合を形成していた電子系の秩序が崩壊することを起点として進行すると考えられている。

2. 研究の目的

光相変化材料が超高速アモルファス化を示すことが明らかになって以降、主に X 線や電子線を利用した時間分解構造解析手法を用いた研究が広く展開され、アモルファス化過程における原子ダイナミクスの観点からの研究が行われてきた。一方で、その過程の起点となる共鳴結合電子系の光応答ダイナミクスに焦点を当てた研究報告例は少なく、光励起が原子変位を誘起する機構については明らかになっていない。

本研究では時間分解分光法による試料の超高速光応答の観測を行うことにより、これまでに未解明であった共鳴結合電子系の超高速ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。過去にも共鳴結合結晶に対して時間分解分光測定を行った研究結果は報告されているが、それらの研究は、現行の光相変化材料である GeTe や GST を対象として行われてきた。これらの物質は優れた光相変化特性を有しているが、そのことは時間分解分光測定において、可逆領域においても微小ながらも原子変位が発生することを意味する。これにより、これらを試料とした時間分解分光測定においては、得られる結果に原子変位の効果が不可避的に含まれ、かつそれらのシグナルを分離することが困難であることが、共鳴結合を形成する電子系のダイナミクスの理解を深めるための障害と成っていた。

そのような背景のもと、本研究では特に主な測定対象として、共鳴結合結晶の一つである PbTe を選定し、可逆領域における光励起条件下の光応答の調査を行った。PbTe は結晶相において共鳴結合とともに、比較的強いイオン性を有していることが知られており、GeTe や GST とは異なり歪みの無い立方晶岩塩型構造を有する。共鳴結合と共存するイオン性のため、光励起後に格子変位が誘起されることなく、得られる結果は主に光励起後の電子系が支配的に寄与するものであると考えられるため、共鳴結合電子系の光励起ダイナミクスに関して、これまでよりも本質的な結果が得られると期待される。

3. 研究の方法

RF アルゴンスパッタリング装置を用い、厚さ 30nm の PbTe 試料を石英ガラス基板上に成膜した。試料の組成を ICP 測定により測定し、可能な限り 1 : 1 組成の試料を作製する条件の決定を行った。基底状態における試料の光学特性は分光エリプソメトリーにより測定を行った。この手法を用いることで、試料の光物性を与える定数である屈折率および誘電関数の決定を行うとともに、試料の膜厚を決定した。超高速光応答はチタンサファイアレーザーによるフェムト秒パルスを光源としたポンププローブ法によって測定した。従来の時間分解分光がポンプ光とプローブ光の波長が等しい、単色時間分解分光を採用していたのに対し、本研究では白色光

をプローブ光として用いた。共鳴結合結晶は結晶相とアモルファス相の間で広い領域に渡って誘電関数に差が出るため、より広いエネルギー領域における光学特性の変化を測定することが不可欠である。本研究では、レーザー光をサファイア単結晶に集光することにより、自己位相変調効果によって発生する超連続白色光をプローブ光として利用した。この白色光を分光器によって分光後、一次元検出器によって光強度の変化を観測した。ポンププローブ分光法により得られた反射・透過光強度の変化をもとに、Fresnel の式を解析的に解くことで試料の誘電関数の時間変化を得た。

4. 研究成果

基底状態における PbTe 薄膜試料の誘電関数を、図 1 の実線で示す。作成した試料は、第一

原理計算による研究結果と同様の位置に吸収ピークを有するスペクトルを与え、良質な PbTe 多結晶薄膜が成膜されていることを確認できた。また、XRD 測定の結果においても、ある程度の配向が確認されたものの、明確な岩塩型構造のピークを与え、不純物等は観測されなかった。この試料に対して光励起を行ったあとの誘電関数が示す誘電関数を、図 1 中にプロットで示す。光励起後の誘電関数は、以下に示す特徴を有する。第一に、観測を行ったエネルギー領域で、誘電関数の実部および虚部の両方が急速かつ大きな減少を示すことがわかる。この応答は共鳴結合を有する GST や GeTe などの光相変化材料に一般に観測されている応答であり、これまでに時間分解分光測定の報告例が無く、GeTe や GST と異なる結晶 PbTe においても、光励起によって共鳴結合の崩壊・弱体化による効果が発生することが明らかになった。第二に、白色光を用いて広いエネルギー領域をプローブすることにより、光励起後の誘電関数の構造は、基底状態の誘電関数の構造を保持することが明らかになった。すなわち、光吸収ピークの大きなシフト、及び新たなピークの発生等は観測されなかった。このことは、測定をおこなった光励起強度領域において、共鳴結合崩壊直後に別のエネルギーの光吸収に寄与するような過渡的な電子構造が形成されるという現象は発生していないことを表しており、光励起後も共鳴結合とイオン結合が支配的な電子構造を形成していることを示唆している。

図 2 に probe 光の波長として 950nm で観測した PbTe の誘電関数の時間変化を示す。誘電関数を変化させる要因として、(1)共鳴結合の崩壊による誘電率の急速な減少と回復、(2)格子系への温度上昇による誘電率の減少と回復、の 2 成分を考慮し、誘電関数の時間変化を再現するフィッティングを行った。結果として実験結果をよく再現する時定数が決定され、決定された時定数は全ての probe 波長に対して良いフィッティング結果を与えたため、実際の系に対する共鳴結合の回復時定数、及び温度上昇時定数を決定することができた。これらの結果に加え、励起強度依存性等を考慮し、可逆励起領域における共鳴結合の崩壊・回復におけるモデルを提唱することができた。

5. 主な発表論文等

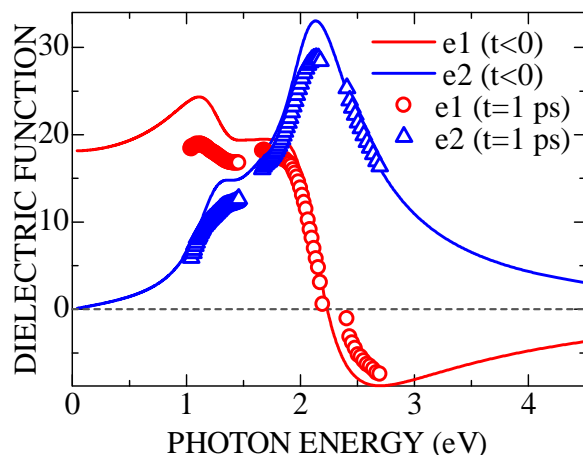


図 1: PbTe の基底状態と励起状態における誘電関数

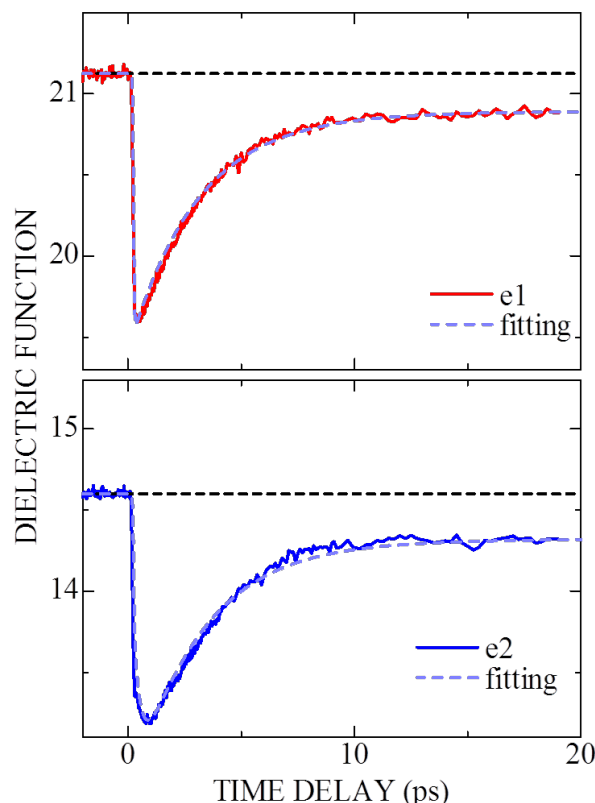


図 2: 950nm の誘電関数の時間変化とフィッティング結果

[雑誌論文] (計 3 件)

Sjakste, Jelena, et al. "Energy relaxation mechanism of hot-electron ensembles in GaAs: Theoretical and experimental study of its temperature dependence." *Physical Review B* 97.6 (2018): 064302.
(DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.064302>)

Kanasaki, Jun'ichi, et al. "Ultrafast dynamics in photoexcited valence-band states of Si studied by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy of bulk direct transitions." *Physical Review B* 97.3 (2018): 035201.
(DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.035201>)

Okamoto, Norihiko L., et al. "Feasible transformation of MgCo₂O₄ from spinel to defect rocksalt structure under electron irradiation." *Scripta Materialia* 167 (2019): 26-30.
(DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.034>)

[学会発表] (計 3 件)

谷村洋、渡辺真司、市坪哲、共鳴結合結晶の超高速光応答、2018 年金属学会秋季講演大会

H. Tanimura, S. Watanabe, T. Ichitsubo, Direct observation of impact ionization in InSb by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy, PCOS(2018)

S. Watanabe, H. Tanimura, T. Ichitsubo, Analysis of optical response of resonantly bonded crystalline PbTe thin-film by ultrafast pump-probe spectroscopy, PCOS(2018)