様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　３ 年　 ６ 月 １１ 日現在

機関番号：１１３０１
研究種目：若手研究
研究期間：2019～2020
課題番号：１９Ｋ１５２８３

研究課題名（和文）共鳴結合を有する相変化材料における電子系秩序の光誘起崩壊・再秩序化動力学

研究課題名（英文）dis- and re-ordering electron dynamics of phase change material with resonant bonding

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）　3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、DVDやBlu-rayディスクの記録面に用いられている物質である光相変化材料に関する研究である。光相変化材料は結晶相とアモルファス相に大きな光学的特性の際を有する物質であり、その特性は結晶相にのみ存在する共鳴結合という特異な結合に由来していると考えられている。本研究では、共鳴結合結晶を対象として、その光学的特性の調査を行った。特に本研究では光照射による電子励起や試料温度上昇による効果が共鳴結合に与える影響に着目し、光学的特性の変化の解析を行った。研究の結果、共鳴結合は物質の原子の配置に非常に敏感に応答し、光学的特性が変化しうるということを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
情報化社会が高度化する現在、情報記録技術は非常に重要な技術である。DVDやBlu-rayディスクは情報記録密度、情報の保持性などに優れており、広く普及している。これらの記録面には光相変化材料と呼ばれる物質が用いられており、ナノ秒レーザー照射により結晶相とアモルファス相の制御を行っている。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1000倍程度高速なピコ秒程度でアモルファス化することが報告されているが、原理や機構は明らかになっていない。本研究では、光相変化材料の結合が光照射により生じる原子振動によって不安定化することを明らかにし、アモルファス化過程の一端を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigate the phase change materials which are used in DVD and Blu-ray discs. The phase-change materials have large contrast in optical and electronic properties between the crystalline and amorphous phases, and this property are considered to originated from the unique bonding of resonant bonds that exist only in the crystalline phase. In this study, we investigated the optical properties of resonant-bonded crystals. Especially, in this study, we focused on the effect of electron excitation by photo irradiation and sample temperature increase on resonant bonding, and analyzed the change of optical properties. Our study has revealed that resonant bonding responds very sensitively to the arrangement of atoms in matter, which can induce the change of optical properties.

研究分野：物性物理学

キーワード：光相変化材料　超高速分光

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

現在、DVD や Blu-ray ディスクのような光記録デバイスには Sb や Ge2Sb2Te5、GeTe などに代表される「光相変化材料」が用いられている。光相変化材料には結晶相とアモルファス相の間で可視光領域における誘電関数が異なり、それに伴って反射率の大きな差異を有する．光記録デバイスでは、両相間に存在する反射率の差異をデジタル情報に対応させることにより、情報記録を行っている。光相変化材料に観測される、誘電関数の大きな相依存性は、結晶相に特異的な共鳴結合に起因すると考えられている [1]。共鳴結合は p 軌道が直線的に配列することにより形成される電子秩序であり、共鳴結合存在下では電子のバンド間遷移確率が上昇し、これが結晶相において大きな誘電関数が観測される理由であると考えられている。一方で、原子がランダムに配置するアモルファス相において共鳴結合は形成され得ない。

従来、相変化材料の情報記録は、ナノ秒レーザーによる試料融解を経た熱的アモルファス化過程を利用してきた。すなわち、結晶相にある相変化材料に対して強度の高いナノ秒レーザーを照射することでナノ秒時間オーダーの加熱を行い、試料温度を上昇させることにより融解させ、急冷凍結させてアモルファス相へ相変化させるという過程である。しかし近年、GeSbTe 化合物に対してフェムト秒レーザーを照射することにより、数ピコ秒という超短時間でアモルファス化が進行することが実験的に示された。この機構を解明するため、現行材料である Ge2Sb2Te5 に対して時間分解 X 線回折や電子線回折測定を用い、主に光励起後の格子系ダイナミクスに着目することにより、アモルファス化の詳細を議論する研究が多く展開されてきた [2,3]。このような研究により光相変化材料の超高速光応答は「光励起によって共鳴結合という電子秩序が誘電関数の変化を伴って崩壊し、それによってアモルファス化を誘起する原子変位が引き起こされる」というモデルで理解されるようになっている。しかしこのアモルファス化過程が、光照射による電子励起後に試料温度の上昇によって進行する「熱的過程」か、あるいは、光励起によって誘起される結合の切断や原子振動の増幅などの現象によって進行する「非熱的過程」かという問題には、第一原理計算等によるアプローチも行われているものの [4]、未だに明確にはなっていない 。従って、「光励起による共鳴結合の崩壊、およびその回復ダイナミクスの解明」は、光励起による物性制御をめざす光誘起構造相転移に対して重要な意義を有するのみではなく、既存のデバイスの情報記録速度を飛躍的に上昇させることが可能な技術として応用面においても極めて重要な意義を有する。

２．研究の目的

本研究では共鳴結合結晶を対象として、その超高速光応答の測定を行うことにより、フェムト秒レーザー光の照射が結晶相中の共鳴結合に与える影響を解明することを目的とする。光励起された共鳴結合結晶では、誘電関数の過渡的な変化に起因する大きな光学特性の変化が報告されている。本研究では対象物質を選定することにより、従来の原子動力学に着目した研究とは異なり「光励起された共鳴結合電子系」の超高速時間応答の解明に注力する。本研究の遂行により、光相変化材料に観測される超高速アモルファス化についての深い知見を得ることが可能である

３．研究の方法

共鳴結合を形成することによりアモルファス相と結晶相に大きな光学特性の差が観測される波長領域は、物質は赤外～可視光という幅広い領域に渡っている。したがって、従来多く行われてきた単色の光を用いて過渡的な光学特性の変化を測定する時間分解分光法では、観測可能なエネルギー領域が限られてしまう。本研究では、白色光をプローブ光として用いる時間分解分光法を用いることで、広いエネルギー領域に置ける光学特性の変化を一挙に観測する。本研究で用いた光学系を図１に示す。

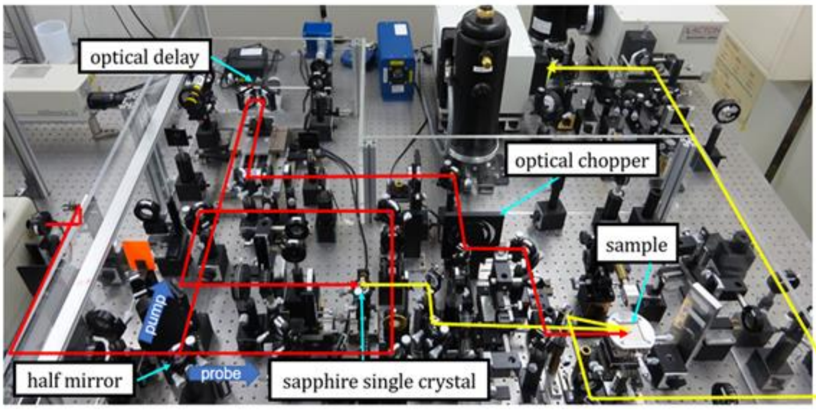

図１.本研究で用いた、白色光をプローブ光として用いる時間分解分光光学系

また、従来の研究では優れた相変化特性(相変化の速度、相変化前後の特性差など)を示し、相変化材料として広く研究されてきた Ge2Sb2Te5 や GeTe などを主な測定対象として用いてきた。これらの物質ではアモルファス化しきい値以下での光照射においても結晶構造の過渡的な変

化が観測されており、光励起後に観測される光学特性の変化が、共鳴結合を形成する電子系の変化によるものか、結晶構造の微小な変化によるものかを時間分解分光法により判断することは難しい。本研究では、共鳴結合を持つもののこれまでに光相変化として扱われたことのない PbTe を主要な研究対象として用いた。この物質は低温から高温まで結晶構造相転移を示すことなく、共鳴結合の形成に最も有利な岩塩型構造を有する物質である。この物質では光照射後の結晶構造の変化が生じないことが想定され、光照射後に観測される光学特性の変化は主に電子系の励起によって生じたものと考えることが可能である。

４．研究成果

本研究の主な測定対象となる PbTe はスパッタリング法を用いて,石英ガラス基板上に成膜した。さらに、酸化防止膜として SiO_2 を薄く堆積させた。分光エリプソメトリーにより解析した結果、PbTe の膜厚は 30 nm、SiO_2 の膜厚は 5 nm であった。作成した薄膜試料の光学特性の温度依存性の測定結果を図 2 に示す．誘電関数の虚部 ε_2 は光吸収の強さの指標であると言えるパラメータであるが、1.2, 2.2 eV にピークを持っていることが確認される。PbTe はそのバンド構造中の Γ-X、Γ-K 方向にそれぞれこれらのエネルギーに対応するエネルギーギャップを有しており、バンド間遷移による光吸収が強く生じていることがわかる。

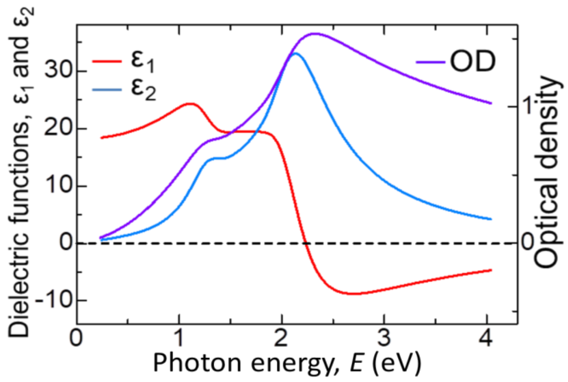

図 2. 作成した PbTe 薄膜試料の室温における誘電関数. 誘電関数から算出した optical density と合わせて示す.

PbTe 薄膜の光学特性の温度依存性を図 3 に示す．図中では，80 K での値を基準(=0)とした，試料温度上昇に伴う optical density(OD)の変化ΔOD を示している.(ΔOD(T)＝OD(T)-OD(80 K))．OD は ε_2 と同様に試料の光吸収の強さを特徴づけるパラメータであり，図中の結果は試料温度上昇に伴って，光吸収量が顕著に減少していることを示す．また，ΔOD に見られるピーク位置(1.2，2.2 eV)は，図 2 に示した試料の誘電関数の虚部に観測されるピーク位置と一致しており，光の吸収量が減少しているという結果と合わせ，試料温度の上昇によって誘電関数が減少していることを示唆する結果となっている．また、これらのピーク位置は光による電子のバンド間遷移に対応するエネルギーであるため、試料温度上昇に伴って電子の励起確率が減少していることを示している。前述のように，共鳴結合結晶の誘電関数は共鳴結合が存在することで大きな値を取っているとされているため，誘電関数の減少は，これまでに光励起によって観測されてきた現象と同様に，試料温度の上昇によっても共鳴結合の不安定化した結果であると考えられる．試料温度の上昇により共鳴結合が不安定化する機構として，以下のようなものが考えられる．前述のように，共鳴結合は各原子の p 軌道が直線状に配列することにより形成される．試料が低温条件にある際には各原子は岩塩型構造の最安定位置に存在しており，p 軌道の直線配列が実現することで共鳴結合が強固に形成されている．一方で試料温度の上昇に伴って，各原子の熱振動振幅が上昇する。これにより、平均的には岩塩型構造を維持しているものの，各瞬間には共鳴結合の形成に必要な p 軌道の直線配列が乱れることが予想される．これにより共鳴結合が不安定化し，光学特性に影響を与えたものと考えられる．すなわち，図 3 で得られた結果は，結晶相中で形成されている共鳴結合は原子の変位に対して非常に敏感に応答し，物質の光学特性に影響を与えうるという特徴を持つことを示唆している．また，1.2 eV，2.2 eV における OD は，測定した温度範囲内においては温度に比例して減少していくことが観測されており，各温度に置いて減少量の比(ΔOD(2.2eV)/ΔOD(1.2eV))は，約 2.6 という一定値を取ることがわかった．

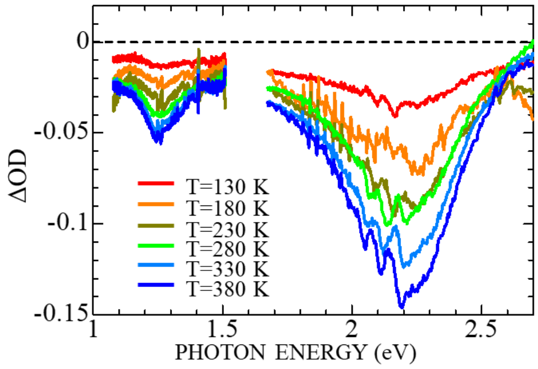

図 3. 80 K での値を基準とした、試料の OD の温度依存性.

図 4 に，試料温度 80 K において測定を行った，光励起後の試料の OD の変化を示す．図 3 と同様に，OD が 2 つのピークをもって減少しており，従来の光相変化材料と同様に、光励起によって誘電関数が減少していることが示唆される．一方で，ΔOD(1.2 eV) は時間に対して急峻な変化を見せ，ΔOD(2.2 eV) は時間に対してそのような大きな変化を示さないという特徴を有していることがわかる．このことは，共鳴結合結晶が光励起された際，特に選択的に影響を受ける状態間遷移（この場合 1.2 eV 近傍のエネルギー帯域）が存在することを示唆している．そのエネ

ルギー値は，共鳴結合結晶の代表である GeTe の結晶およびその非結晶における ε 2 の顕著な差が出現する帯域と同程度であり[1], ポンプエネルギー1.5 eV (800 nm) の励起により共鳴結合は十分に影響を受けることを意味している．今後，他の共鳴結合結晶についても調査を行い，バンド構造と共鳴結合という概念の物理的な繋がりについて議論を深めていく必要がある．

図 3 の結果に対して行ったのと同様に, 光励起後の各時刻においてΔOD 比ΔOD (2.2 eV)/ΔOD(1.2 eV) をプロットした結果を図 5 に示す．光励起後のΔOD(1.2 eV) の減少に対応してΔOD 比は増加を示し, およそ 12 ps で一定値をとる事がわかる．この一定値は，試料が熱的平衡状態にある場合 (図 3) のΔOD 比，2.6，と一致している．図 5 の結果は次のことを示している．光励起によって試料中の電子系のみが励起されることにより，電子系と格子系が異なるエネルギーをもち，電子系と格子系の温度が異なり，通常の意味での温度が定義できない「非熱的状態」になる．この状態ではΔOD 比は 2.6 とは異なる値をとるが，電子格子相互作用によるエネルギー緩和が進行することにより，最終的に系は熱的平衡状態に到達し，ΔOD 比は 2.6 という値に落ち着く．すなわち，図 5 に示した結果は，光励起後の試料が非熱的状態にある寿命が 12 ps 程度であることを可視化した結果となっている．従来，電子系と格子系の温度が等しくなる時間を決定することは時間分解光電子分光法による電子分布の直接観測や時間分解 X 線回折によるデバイ・ワラー因子の解析などを複合的に用いることが必要であったが，本研究では上記のような解析を行うことにより，非熱的状態の寿命を決定することに成功した．

さらに、室温における光励起後の PbTe 薄膜の反射率･透過率の変化から、誘電関数の時間変化を算出した。代表的な点として、1.24eV の点での誘電関数の実部および虚部の時間変化を図 6 に示す。透過率の上昇から予想されていたように、光励起によって誘電関数が減少していることがわかる。1.24 eV においては、減少した誘電関数は 8 ps 程度まで急速に回復し、その後より大きな時定数で励起前の値に漸近していく様子が捉えられている。本研究では、誘電関数に観測されるこの振る舞いを、レート方程式を用いて解析した。詳細については本報告書では割愛するが、光励起によって PbTe の原子ポテンシャルに非熱的な flattening が生じた状態と、試料温度の上昇によって到達可能な熱的な原子ポテンシャルを有する状態の 2 つを考え、それらが時間経過とともに誘電関数に異なる寄与をする

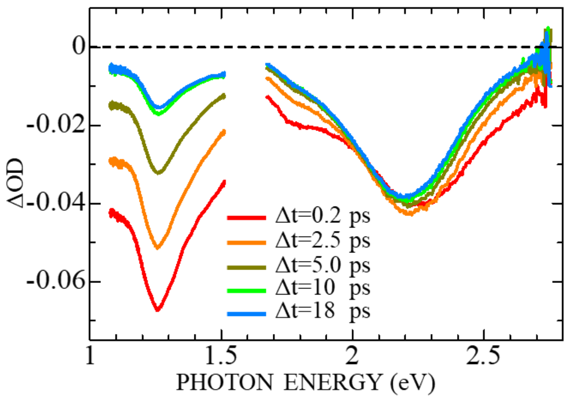

図 4. 800nm のポンプ光励起前の OD 値を基準とした光励起後の各時間における OD の変化量．励起直前の試料温度は 80 K としてある．

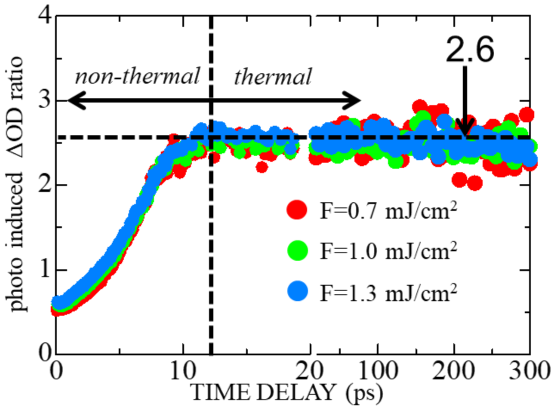

図 5. 各励起密度における, 光励起後の ΔOD 比の時間変化.

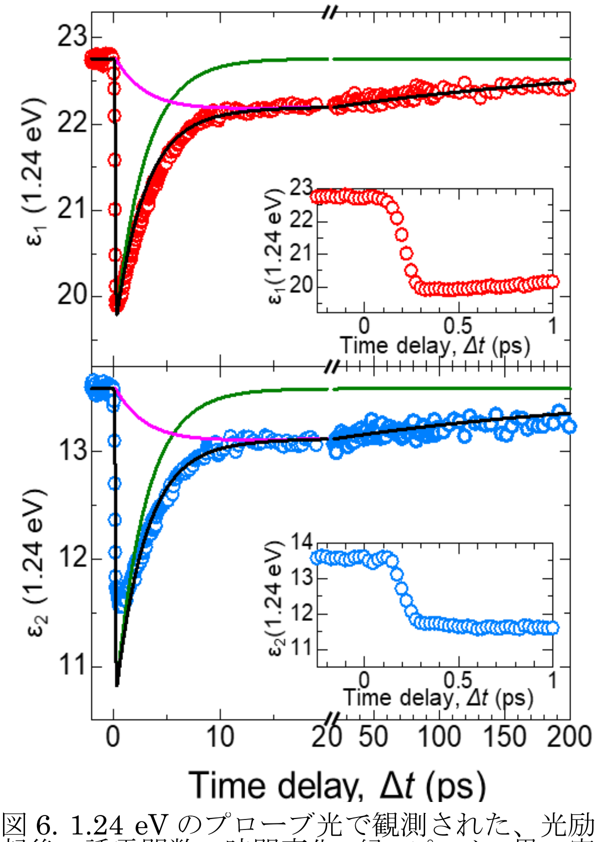

図 6. 1.24 eV のプローブ光で観測された、光励起後の誘電関数の時間変化。緑、ピンク、黒の実線はレート方程式による解析結果。

ものするモデルで解析を行った。図 6 では前者の寄与を緑色、後者をピンクの実線で示している。黒の実線は両者の寄与の和であり、実際に観測された誘電関数の時間変化をよく再現できていることがわかる。解析の結果は次のことを意味している。(i) 図 3 の結果から明らかになったように、原子の振動振幅が増大すると、PbTe の誘電関数は減少する。このことから、光照射によって PbTe の誘電関数の過渡的な減少が観測されたということは、光照射による原子の振動振幅の増加が生じていることを示唆している。したがって、光励起された直後の系では、電子系の光励起によって、原子ポテンシャルが flattening を起こし、試料温度の上昇によっては実現しない非熱的なポテンシャルになる。この状態では光励起前の状態よりも大きな振幅で振動を起こすことが可能になる。(ii)電子系と格子系のエネルギー緩和が進行し、生じた非熱的なポテンシャルは徐々に熱的なポテンシャルへ緩和する。(iii)電子系と格子系のエネルギー緩和が完了し、系としては励起前から温度が上昇した状態と等しい熱的な状態に到達する。光励起後の試料の誘電関数が熱的な状態となる時間、すなわち図 6 においてピンクと黒の実線が交わる時間はおよそ 12 ps となり、図 5 から決定した時間と一致する、整合性のある結果が得られている。

本研究の結果、共鳴結合結晶の超高速光応答において、光照射によって生じる格子振動が重要な役割を果たしていることが明らかになった。従来、共鳴結合を有する物質に光照射を行った際に、大きな光学的特性の変化が観測される理由は明確になっていなかった。本研究で得られた知見により、これは共鳴結合という電子秩序が p 軌道の直線的な配列により構成されたものであるため、熱的、及び非熱的に格子振動の振幅が増大すると、その直線配列が乱され、共鳴結合の存在によって生じていた価電子帯から伝導帯への電子励起確率に過渡的な変化が生じ、光学的な特性に変化が生じるものであることが明らかになった。今後、この考えを更に発展させ、テラヘルツ光の照射などにより物質の格子振動を直接的に励起する手法を用いれば、より効率的に結晶相をアモルファス化する手法が開発されることなどが期待される。

引用文献

[1] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, and M. Wuttig, Nat. Mater. **7**, 653 (2008).

[2] E. Matsubara, S. Okada, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, A. Hirata, P. F. Guan, K. Tokuda, K. Tanimura, T. Matsunaga, M. W. Chen, and N. Yamada, Phys. Rev. Lett. **117**, 1 (2016).

[3] L. Waldecker, T. A. Miller, M. Rudé, R. Bertoni, J. Osmond, V. Pruneri, R. E. Simpson, R. Ernstorfer, and S. Wall, Nat. Mater. **14**, 991 (2015).

[4] X. B. Li, X. Q. Liu, X. D. Han, and S. B. Zhang, Phys. Status Solidi Basic Res. **249**, 1861 (2012).

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Hiroshi Tanimura, Shinji Watanabe, and Tetsu Ichitsubo	４．巻 -
２．論文標題 Nonthermal Dynamics of Dielectric Functions in a Resonantly Bonded Material Photoexcited	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Advanced Functional Materials	６．最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.20202821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計4件（うち招待講演　1件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 谷村洋
２．発表標題 共鳴結合結晶PbTeの超高速光応答
３．学会等名 日本物理学会
４．発表年 2019年

１．発表者名 Hiroshi Tanimura
２．発表標題 Ultrafast optical response of resonantly bonded PbTe
３．学会等名 相変化研究会（招待講演）
４．発表年 2019年

１．発表者名 谷村洋
２．発表標題 共鳴結合結晶PbTeの超高速光応答II
３．学会等名 日本物理学会
４．発表年 2019年

１．発表者名 谷村洋
２．発表標題 光相変化材料の超高速アモルファス化過程の理解へ向けた共鳴結合結晶PbTeの光励起応答解析
３．学会等名 材料シンポジウム
４．発表年 2020年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関