

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21070

研究課題名(和文)フェムト秒レーザー励起による相転移歪を有する結晶間の超高速相変化機構の確立

研究課題名(英文) Establishment of ultrafast phase change mechanism between crystals with phase transition strain by femtosecond laser excitation

研究代表者

市坪 哲 (Ichitsubo, Tetsu)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40324826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：情報記録に用いられる材料として、光学特性の異なる結晶相とアモルファス相を制御することにより用いられる光相変化材料を挙げることができる。現在、相変化材料のさらなる高速化・省エネルギー化のため、従来の結晶-アモルファス相転移ではなく、結晶-結晶相転移を示す物質の相変化材料への応用が注目を集めている。本研究では、低温相に電荷密度波による格子歪を有するVTe₂に着目し、そのフェムト秒レーザー誘起相転移挙動の観測を行った。時間分解分光測定によってしきい値以上の強度による励起光の照射により、1ps以内に発生する超高速相転移過程の観測に成功し、また相転移が核生成・成長過程によって進行する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

フェムト秒レーザーは従来のナノ秒レーザーよりも1000倍程度短い光パルスを発生させることが可能な光源であり、ナノ秒レーザー照射では達成することのできない非熱的な過程による物質の制御が可能である。非熱的な過程は熱的な過程よりも高速・省エネルギーで進行する場合が多く、技術的な応用が期待されている。本研究の結果は、時間分解分光測定を用いてVTe₂の非熱的相転移を観測したのみならず、相転移過程が核生成・成長過程を経て進行することを解明したものである。本研究で用いた解析手法は、他の物質群における相転移過程の解明のためにも有力なものであり、学術的な意義を有する。

研究成果の概要(英文)：Phase change materials, which are utilized by controlling crystalline and amorphous phases with different optical properties, is now widely adopted in information recording technology. Currently, the application of materials that exhibit a crystal-crystal phase transition, rather than the conventional crystal-amorphous phase transition, as phase-change materials is attracting attention in order to achieve higher speed and energy saving phase change. In this study, we focus on VTe₂, which has lattice distortion resulting from charge-density-wave in the low-temperature phase, and observe its femtosecond-laser induced phase transition behavior. Time-resolved pump-probe spectroscopy revealed that the ultrafast phase transition occurs within 1 ps after excitation above the threshold fluence, and that the phase transition proceeds by a nucleation and growth process.

研究分野：物性物理，材料組織，電極材料・電気化学，熱力学・統計熱力学

キーワード：光相変化 超高速相転移 結晶-結晶相転移 レーザー誘起 電流誘起

1. 研究開始当初の背景

CD や DVD などの情報記録デバイスには、相変化材料が用いられている。相変化材料は、結晶相とアモルファス相の間に大きな光学的な特性の差異が存在し、ナノ秒パルスレーザーによる急速な加熱・冷却によって両相間の制御を行っている[1]。また、両相には電気的な特性の差異も生じるため、パルス電圧を印加することによっても相の制御が可能であり、既存のフラッシュメモリのような不揮発性を有し、さらに高速な情報記録を可能にする相変化メモリとしての応用が期待されている。一方で、従来の結晶-アモルファス化過程を利用するよりも高速・省エネルギーな情報記録を実現するため、アモルファス化と異なり原子の微小な変異によって進行する、結晶-結晶相転移を示す物質を相変化材料として応用する試みが行われている[2]。

また近年、従来のナノ秒パルスレーザーと比較して 1000 倍程度短いパルス幅を有するフェムト秒レーザーの技術発展が目覚ましい。フェムト秒レーザーによって励起された物質は、電子系と格子系のエネルギーバランスの崩れた非平衡状態に至り、そのような状況下では従来の熱的過程とは異なる、非熱的な超高速相転移を示す物質が多く存在することが明らかになってきており、熱的には達成できない準安定相の生成も多く報告されている[3]。そのような状況下、フェムト秒レーザーによって結晶-結晶相転移を示す物質を新たな光相変化材料として捉え、その物質の超高速光応答、および相転移過程を解明することは、基礎科学的な観点からのみならず、応用上の観点からも重要な意義を有する。

2. 研究の目的

本研究では、フェムト秒レーザーの照射によって結晶-結晶相転移を示す物質の光相変化材料としての応用を期待し、結晶構造中に電荷密度波 (CDW) に由来する格子歪を有し、層状の結晶構造をもつ遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDCs) に着目した。本研究では、TMDCs の超高速光励起応答および光誘起相転移挙動の調査を行う。この研究により得られた結果により、結晶-結晶相転移を利用する光相変化材料の可能性を明らかにし、さらに問題点の提起を行うことが可能である。

3. 研究の方法

本研究では、TMDCs の超高速光応答を観測するために、フェムト秒レーザーを用いた時間分解分光測定を行った。時間分解分光測定では、ビームスプリッタによって、フェムト秒レーザーを、強度が強く試料を励起するためのポンプ光と、強度が弱く励起後の試料の反射率を測定するためのプローブ光に分離して試料に照射する。光学ディレイラインを用いてポンプ光とプローブ光の間に時間遅延を設けることにより、光励起後の試料の光学特性の変化を時間分解的に測定することが可能である。また、本研究で用いた光学系ではプローブ光として白色光を用いる。これにより、従来の単色時間分解分光法と比較して、広いエネルギー領域における光学特性の超短時間変化を一挙に観測することが可能である。試料としては TMDCs の一つである VTe_2 に着目した。 VTe_2 は歪のある低温相とそれが解消された高温相の間の相転移温度が 480 K と、他の TMDCs と比較して高い。 VTe_2 の光誘起相転移を観測することができれば、室温程度で作動可能な、結晶-結晶相転移による光相変化材料としてのモデル物質と考えることが可能である。

VTe_2 の単結晶試料を真空封入法により作製し、ポンプ光波長は 800 nm、試料温度はクライオスタットを用いることで 78 K で主な測定を行い、室温程度までの温度範囲でも測定を行った。

4. 研究成果

本研究で測定対象とした VTe_2 には時間分解電子線回折測定によって、光誘起相転移を観測したという報告がなされている[4]。この文献中では、波長 1030nm のポンプ光を用い、励起強度のしきい値 0.08 mJ cm^{-2} で低温相の VTe_2 (LT- VTe_2) から高温相の VTe_2 (HT- VTe_2) が生成したことが報告されている。しかしながら、この報告における時間分解電子線回折測定装置の時間分解能は最大で 2 ps 程度であり、より短い時間領域における VTe_2 の光誘起相転移挙動は未だに明確になっていない。

図 1 に、励起強度 0.24 mJ cm^{-2} 、プローブ波長 500 nm で観測された、反射率変化の温度依存性を示す。試料温度によらず、励起直後には反射率の減少とその急速な回復が観測され、さらに時間的な振動を伴っていることが明らかである。反射率変化中の振動は、コヒーレント光学フォノンに由来するものである。試料温度の上昇に伴って振動振幅が低下するとともに、振動がより早く減衰することがわかる。これは、試料温度の上昇により、フォノン-フォノン相互作用によるコヒーレント光学フォノンのデコヒーレンスが促進されたためと考えられる。スペクトル中の振動の周波数を解析するために、各スペクトルを時間微分した上でフーリエ変換を行った。図 1 の inset は、試料温度 78 K と 278 K の振動のパワースペクトルである。特に 78 K において、 $Q_1 \sim Q_4$ の 4 つの振動モードが観測された。この振動モードはラマン分光法や第一原理計算でも観測されている低温相の VTe_2 に固有な振動モードである[5,6]。したがって、文献[4]で報告されたしきい値よりも十分高い 0.24 mJ cm^{-2} という強度の励起を行ったにも関わらず、LT- VTe_2 に由来するシグナルのみが観測され、低温相から高温相の相転移が生じている明確な証拠は観測さ

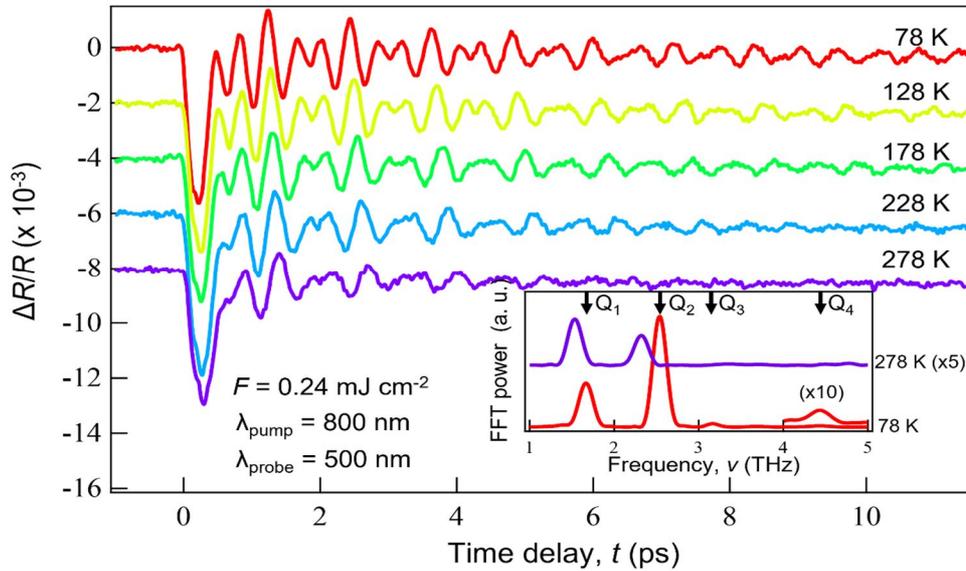


図 1: 励起強度 0.24 mJ cm^{-2} のポンプ光による励起後、 500 nm のプローブ光によって観測された反射率変化の温度依存性。inset は反射率変化を時間微分したスペクトルのフーリエパワースペクトルである。78 K の結果におけるピーク位置を黒矢印で示す。

れなかった。これは後述するように、測定手法の違いに由来するものと考えられる。

図 2 に、異なる励起強度で測定を行った反射率変化を時間微分したスペクトルの、 3 ps の時間幅でのフーリエパワースペクトルを示す。フーリエ変換の時間幅が短いため、ピークがブロードになっているものの、各ピークは十分に分離して観測されている。励起強度が比較的小さい場合、図 1 に示した 0.24 mJ cm^{-2} の結果と同様に、 1.6 THz 付近 (Q_1) および 2.5 THz (Q_2) 付近に LT-VTe₂ に由来する振動モードのみが観測されている。一方で、 1.21 mJ cm^{-2} 以上の励起強度において、 4.4 THz 付近のピーク (Q_4') が観測されるようになる。励起強度の増大に伴って Q_1 , Q_2 のピーク強度が低下する一方で Q_4' の FFT ピークは強度が増加するという特徴を示す。一般に、強励起条件下では主に電子-フォノン相互作用により、コヒーレント光学フォノンの寿命は短くなる。これが、強励起条件下で Q_1 , Q_2 の FFT ピーク強度が減少している理由である。これに反し、励起強度の上昇に伴う Q_4' ピーク強度の増大は、VTe₂ が光励起後も低温相を保持していると仮定すると説明することのできない応答である。また、高温ラマン測定及び第一原理計算から、HT-VTe₂ の A_{1g} 振動モードが、 Q_4' と殆ど一致する周波数に観測され、更に HT-VTe₂ のラマン散乱確率は LT-VTe₂ と比較して顕著に高いことが報告されている[5,6]。したがって、図 2 で観測される振動モード Q_4' は HT-VTe₂ に由来するものであり、時間分解分光法によって VTe₂ のフェムト秒レーザー誘起相転移を観測することができたと結論できる。VTe₂ の比熱のデータを用いて光励起後の試料温度を算出すると、熱や電子の拡散を無視した断熱的な条件下においても、 260 K (励

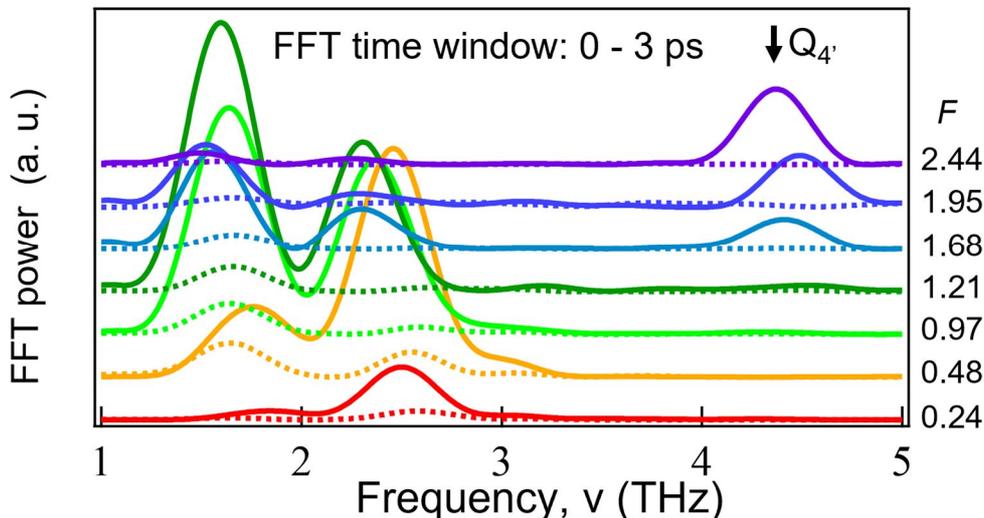


図 2: 反射率変化を時間微分したスペクトルの、 3 ps における時間幅のフーリエパワースペクトルの励起強度依存性。実線は $0-3 \text{ ps}$ 、破線は $3-6 \text{ ps}$ のフーリエ変換の結果である。

起強度 1.21 mJ cm^{-2} あるいは 410 K (励起強度 2.44 mJ cm^{-2})であり、 VTe_2 の相転移温度 480 K を超えない。このことは、 VTe_2 の相転移は、熱的な過程よりも省エネルギーな、非熱的な過程によって進行していることを示す。

以上の結果を踏まえると、図 2 の FFT パワースペクトルは、 LT-VTe_2 に由来する振動モード (Q_1, Q_2)と、 HT-VTe_2 に由来する振動モード(Q_4)が同時に観測されていることを示している。このことは、 VTe_2 の相転移が、(i)一次的な相転移過程である、核生成・成長過程によって進行している場合、(ii)二次的な相転移が進行し、物質表面で HT-VTe_2 、固体内部に LT-VTe_2 が残存している場合のどちらかの過程で進行していることを示す。分光エリプソメトリーにより決定された屈折率から計算した 500 nm の有効侵入深さは 7.5 nm であり、 800 nm の励起光による 1.68 mJ cm^{-2} 以上の強度の励起では、有効侵入深さ全領域が、 HT-VTe_2 が観測されるしきい値 (1.21 mJ cm^{-2})以上の強度で励起されていることがわかる。したがって、(ii)の二次的な相転移過程を仮定すると、図 2 の結果を説明することができず、 VTe_2 の光誘起相転移は(i)の核生成・成長過程によって進行する一次的な相転移で進行すると結論することができる。また、振動モード Q_4 は 1 ps の時間幅の FFT によっても観測されており、 VTe_2 の光誘起相転移は光照射後 1 ps 以内に開始する非常に高速な過程であることも明らかになった。

本研究の手法によって決定された、 HT-VTe_2 生成のための励起しきい値 (1.21 mJ cm^{-2})は、時間分解電子回折測定によって決定された励起しきい値 (0.08 mJ cm^{-2}) [4]よりも 10 倍以上大きな値である。電子回折測定は空間分解能が高く、光照射によって生じた HT-VTe_2 の核の生成を、 CDW に由来する電子回折スポットの回折強度の減少として観測することが可能である。その一方で本研究では HT-VTe_2 の生成をコヒーレントフォノンによる反射率変化中の振動として観測している。この手法の場合、 HT-VTe_2 のドメインがある程度の大きさを有することが必要である。このため、本研究で決定された励起しきい値は、光照射によって生じた HT-VTe_2 が反射率を変調することが可能なほどに大きなドメインに成長するために必要な励起強度であると理解することができる。

本研究では、フェムト秒レーザーにより誘起される結晶-結晶相転移が、非常に高速で、かつ試料温度の上昇を必要としない非熱的な過程で進行することが明らかになった。このことは、フェムト秒レーザーを用いて結晶-結晶相転移を誘起することによって利用される相変化材料が、高速かつ省エネルギーで利用可能な、有望な相変化材料となることを示すものである。一方で、光励起によって生じた相は時間経過によって基底状態に緩和してしまうため、今後は、励起相を準安定的にとどめ置くような技術の開発が必要である。

本研究の成果は学術雑誌 *Physical Review B* に投稿され、受理された[7]。

[1] M. Wuttig, and N. Yamada, *Nat. Mater.*, 6, 824 (2007)

[2] S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando, and Y. Sutou, *Nat. Commun.* 11, 85 (2018)

[3] L. Stojchevska, I. Vaskivskiy, T. Mertelj, P. Kusar, D. Svetin, S. Brazovskii, and D. Mihailovic, *Science* 344, 177 (2014)

[4] A. Nakamura, T. Shimojima, Y. Chiashi, M. Kamitani, H. Sakai, S. Ishiwata, H. Li, and K. Ishizaka, *Nano Lett.* 20, 4932 (2020)

[5] D. Won, D. H. Kiem, H. Cho, Y. Kim, M. Y. Jeong, C. Seo, J. Kim, J. Park, M. J. Han, H. Yang, and S. Cho, *Adv. Mater.* 32 1906578 (2020)

[6] M. Hossain, M. A. Iqbal, J. Wu and L. Xie, *RSC Adv.* 11, 2624 (2021)

[7] H. Tanimura, N. L. Okamoto, T. Homma, Y. Sato, A. Ishii, H. Takamura, T. Ichitsubo, *Phys. Rev. B.* 105, 245402 (2022)

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 Tanimura Hiroshi, Okamoto Norihiko L., Homma Takao, Sato Yusuke, Ishii Akihiro, Takamura Hitoshi, Ichitsubo Tetsu	4. 巻 105
2. 論文標題 Nonthermal melting of charge density wave order via nucleation in $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ VTe_2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	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） 10.1103/PhysRevB.105.245402	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 本間貴雄, 谷村洋, 佐藤裕介, 岡本範彦, 市坪哲
2. 発表標題 Ultrafast optical response of VTe_2
3. 学会等名 PCOS 2021
4. 発表年 2021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
研究分担者	谷村 洋 (Tanimura Hiroshi) (70804087)	東北大学・金属材料研究所・助教 (11301)	

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
---------	---------