

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14400

研究課題名（和文）次世代光情報記録技術創成のための共鳴結合結晶の光誘起結晶-結晶相転移ダイナミクス

研究課題名（英文）Photoinduced crystal-crystal phase transition dynamics of resonantly bonded crystals for the next-generation information recording technology

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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：DVD等に用いられている相変化材料は、結晶相中に共鳴結合という特異な結合をもつ。この結合のため相変化材料の結晶相-アモルファス相間には反射率の差異が存在し、DVD等では両相間をレーザー照射によって制御することにより情報記録を行っている。本研究では共鳴結合性結晶の結晶構造相転移の際に生じる光学特性変化に着目し、フェムト秒レーザーを用いた時間分解分光法による結晶構造相転移のダイナミクスやその際の光学特性の変化を調査した。斜方晶-立方晶相転移を示すPbGeTe系を対象として測定を行った結果、コヒーレント光学フォノンが強励起条件では消失するという相転移を示す挙動が観測され、光学特性にも変化が生じた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現状の光相変化材料は結晶相-アモルファス相間の相転移を利用している。アモルファス化には高い強度の光照射を行う必要があり、かつ原子の拡散を要する機構であるため、省エネルギー化・高速化を目的として、物性の変化を伴う結晶-結晶相転移を利用する結晶性の相変化材料の開発が試みられている。本研究は、過去に明らかになった、共鳴結合を有する光相変化材料が、原子の熱振動のような格子系の変化で光学特性が大きく変化することに着目し、結晶構造相変化を示す共鳴結合結晶に期待される相転移の前後の光学特性変化を調査するものである。本研究の遂行は、従来材料よりも高速な結晶性の相変化材料の開発指針となる。

研究成果の概要（英文）：Phase-change materials, which are used in DVDs and other media, have the unique bonding called resonance bonding in the crystalline phase. This bonding causes a difference in reflectance between the crystalline and amorphous phases of the phase-change material. Currently, in DVDs, the digital information is recorded by controlling the two phases by laser irradiation. In this study, we studied the optical change and the phase transition dynamics during the crystal structure phase transition of resonantly bonded crystals. The dynamics of the phase transition and optical changes were investigated by time-resolved optical spectroscopy using a femtosecond laser. In the orthorhombic-cubic PbGeTe system, coherent optical phonons disappear under strong excitation conditions, indicating a phase transition behavior, and changes in optical properties are observed.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 時間分解分光法 超高速現象 相変化材料

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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 GeTe などに代表される「光相変化材料」が用いられている。光相変化材料の大きな特徴は、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大きく異なり、それに伴って反射率の大きな差異が存在する点である。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。光相変化材料の光学特性の相依存性は、結晶相に特有の共鳴結合に起因すると考えられている。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価電子帯から伝導帯への電子遷移確率が上昇すること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。共鳴結合を形成するためには原子の配列が xyz 方向に並ぶ岩塩型構造が最も適切であると考えられており、実際に代表的な相変化材料はすべて岩塩型構造に類する結晶構造を有する。

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うことで融解させ、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。ファイバー技術の発展によりフェムト秒レーザーの小型化が著しい現在において、フェムト秒レーザーを光源として作動するデバイスが登場することも遠くはなく、光相変化材料の超高速アモルファス化過程は次世代の情報記録機構として期待されている。

一方で過去の研究により、共鳴結合結晶の光学特性はアモルファス化を生じずとも温度に対して大きな変化を示すことが明らかになった。これは、原子の直線的な配列を要求する共鳴結合性が、熱振動による原子の変位によって乱されることに由来していると考えられている。このことは、相転移の際に岩塩型構造と別の構造の間で結晶構造が変化する共鳴結合結晶が存在すれば、両結晶相の間には大きな光学特性の変化が生じることが期待される。この過程は、アモルファス化を伴わず、より省エネルギー・高速作動の相変化材料として扱うことが可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では共鳴結合結晶に対してフェムト秒レーザーを照射することで、結晶構造相転移を誘起することが可能かどうかを第一に調査する。相転移の誘起が可能であれば、相転移ダイナミクスを明らかにし、光学特性の変化がどの程度見られるかを明らかにする。本研究の遂行により、共鳴結合結晶を結晶-アモルファス化を要さない相変化材料として取り扱うことが可能になり、従来の相変化材料よりもより省エネルギー・高速で作動する相変化材料としての応用が期待される。

3. 研究の方法

本研究の測定対象は、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ 三元系化合物 (PGT) とした。岩塩型構造を有する PbTe に対して Ge を添加することにより、低温で斜方晶、高温で立方晶という相転移を示すようになることが知られており、添加量によって相転移温度や構造変化の度合いを制御できることが知られている。共鳴結合は立方晶岩塩型構造で最も効率的に形成されると考えられるため、斜方晶に相転移した際には反射率が減少するなど、光学的な特性に変化が現れると考えられる。本研究では、固相法で PGT を作成し、XRD や SEM で試料の構造の同定、低温 XRD による相転移温度の特定などを行った。また、鏡面研磨を行ったバルク試料に対して時間分解分光測定を行い、光励起ダイナミクスの測定を行った。

本研究で用いた光学系の外観を図 1 に示す。この光学系の特徴はプローブ光として白色光を用いる点である。通常単色光を用いた時間分解分光測定が特定波長の光応答のみにおける情報しか得られないのに対し、白色光を用いるこの光学系は広いエネルギー領域における光応答を一挙

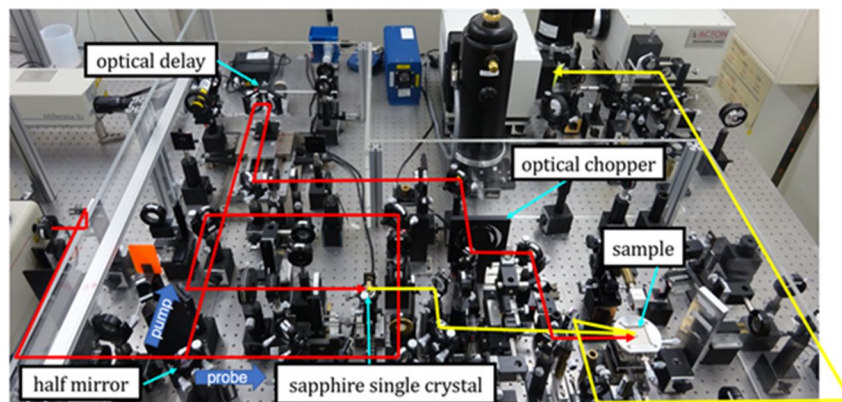


図 1. 本研究で用いた、白色光をプローブ光として用いる時間分解分光光学系

に得ることができる。励起光の波長は 800 nm である。また、試料は温度可変クライオスタット中にマウントし、78 K から室温付近まで温度が制御可能な状態で測定を行った。

4. 研究成果

図 2 に、試料温度 78 K、プローブ光 700 nm で測定を行った、反射率時間変化の励起強度依存性を示す。用いた試料は $\text{Pb}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Te}$ である。すべての励起強度で、光照射直後に反射率が現象し、それが回復する挙動が観測されている。励起強度が低い際には、1 ps 以内の時間領域においてコヒーレント光学フォノンに由来する振動が観測されている。コヒーレント光学フォノンは光照射によってラマン活性な A_g モードが誘起され、その振動数に対応する振動が観測されるものである。立方晶岩塩型構造にはラマン活性な振動モードが存在しないため、コヒーレントフォノンの存在は系が斜方晶にあることを意味する。

一方で、励起強度が 3.66 mJcm^{-2} を超えると、反射率はそれまでのような振動を示さずプラトーのような変化を示すようになる。これは、試料が斜方晶から岩塩型構造へ変化することにより観測されたものと考えられ、相転移は光励起後 1 ps 以内に生じる高速な過程であることがわかる。この時間領域は光照射による試料温度の上昇が生じる時間領域よりも十分に短く、試料温度上昇による熱的な相転移ではないことを示唆する結果である。一方で、この系では斜方晶-立方晶相転移が起こった後にも、後者の反射率の値が前者よりも大きく上昇することは観測されなかった。これは、相転移を誘起するために要求される光強度では、相転移は起こるものの原子の熱振動が激しく、共鳴結合はやはり不安定となってしまった結果であると考えられる。引き続き解析を行うことで、相転移後の立方晶はどの程度の時間まで安定に存在しうるか、格子振動が収まった光励起後長時間の領域では反射率がどの様になっているかを明らかにする。

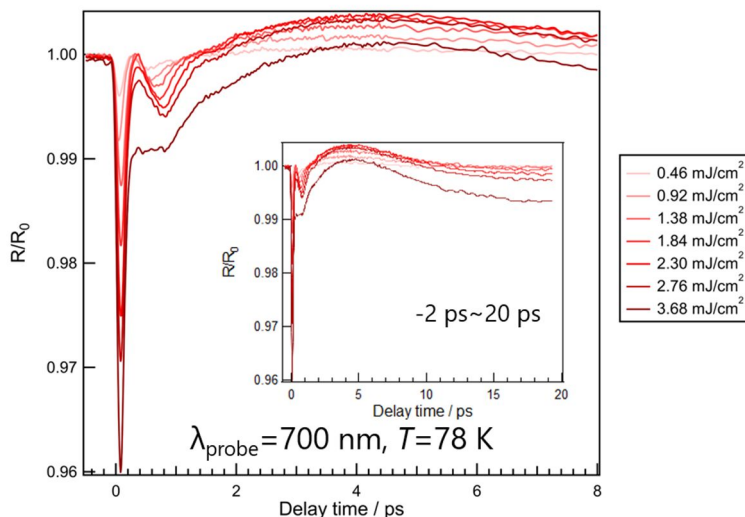


図 2. 励起光 800 nm プローブ光 700 nm、試料温度 78 K で測定を行った光励起後の反射率の時間変化。励起光の強度依存性を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Takao Homma, Yusuke Sato, Hiroshi Tanimura, Norihiko L. Okamoto, and Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 Ultrafast optical response of VTe ₂
3. 学会等名 相変化研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷村 洋, 渡辺真司, 市坪 哲
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II
3. 学会等名 材料シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷村 洋、岡本 範彦、本間 高雄、佐藤 裕介、石井 暁大、高村 仁、市坪 哲
2. 発表標題 VTe ₂ の超高速光応答と光誘起相転移
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takao Homma, Hiroshi Tanimura, Yoshitaro Nose, Yuji Sutou, and Tetsu Ichitsubo
2. 発表標題 Ultrafast optical response of SnSe under strong excitation
3. 学会等名 相変化研究会
4. 発表年 2022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
---------	---------