

光相変化材料としての応用へ向けた カルコゲナイド化合物の超高速光応答

谷村 洋¹⁾ 河口智也¹⁾ 岡本範彦²⁾ 市坪 哲³⁾

1. はじめに

近年、AI技術等の隆盛により社会の情報化が一層進行しており、生成したデジタル情報の記録技術の重要性が高まっている。我々の身の回りの情報記録デバイスの代表として挙げられるのがDVDやBlu-ray Discである。これらのデバイスの記録面に塗布され、情報記録を可能にしているのが「光相変化材料」である。光相変化材料は主にIV-VI族カルコゲナイド化合物から形成される半導体であり、結晶相とアモルファス相との間で光学的・電気的特性が大きく異なるという特徴を有している。現行材料としてはGe-Sb-Te三元系化合物(GST)が用いられている。現状は、レーザーダイオードから照射されるナノ秒(ns)レーザーの照射によって両相の制御を行っており、高強度の光照射による融解でアモルファス化、低強度の光照射による加熱で結晶化を行っている。アモルファス相は低い反射率、結晶相は高い反射率を有しており、両相の反射率の差異を「1」、「0」に対応させることでデジタル情報を記録している⁽¹⁾。照射する光の強弱を調節することにより、情報の読み込み、書き込みの両方を行えるのが光相変化材料の利点でもある。また両相間に生じる電気伝導率の差異を利用し、Random Access Memory (RAM)のような高速動作性とフラッシュメモリのような情報不揮発性を兼ね備える「ユニバーサルメモリ」を実現しうる材料としての期待も集まっている⁽²⁾。

結晶状態とガラス状態のSiO₂が類似した光学的・電気的特性を示すように、結晶相とアモルファス相間の変化が生じた際、全ての物質で物性差が生じるとは限らない。光相変化材料の両相間に生じる物性差は、結晶相に特有な「共鳴結合」

に由来するものと考えられている⁽³⁾⁽⁴⁾。共鳴結合はIV-VI族化合物の物性を説明するためにLucovskyらによって提唱された概念である⁽⁵⁾。図1においてSbを例とした共鳴結合の概念図を示す。図1(a)はSbが有する層状の結晶構造を示している。Sbは最外殻に3つのp電子を有するため、図中では各Sb原子が3つの最近接原子と結合を形成した形となっている。一方で最近接原子距離(赤点線)と第二最近接原子距離(青点線)はそれぞれ2.92(9)Å(0.292(9)nm)、および3.37(5)Å(0.337(5)nm)となっており⁽⁶⁾、両者は比較的近い値を

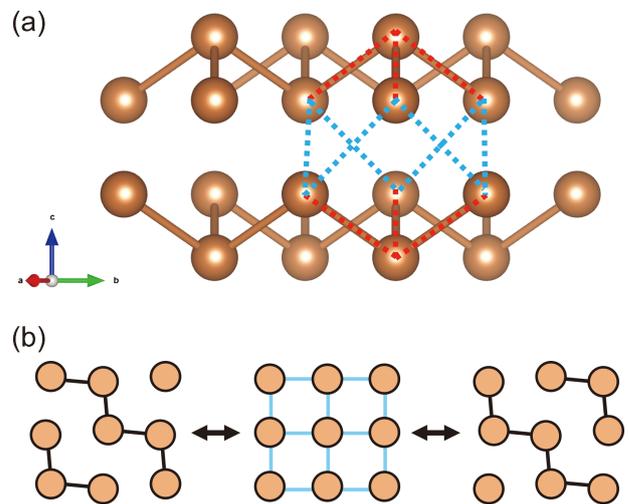


図1 (a) Sbの結晶構造(VESTAを用いて作成)。赤破線は最近接原子間距離、青破線は第二最近接原子間距離を示す。(b) 共鳴結合の概念図。結合の向きが異なる2状態の中間的な状態と考えることができる。(オンラインカラー)

* 東北大学金属材料研究所構造制御機能材料学部門；1)助教 2)准教授 3)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Ultrafast Optical Response of Chalcogenide Compounds for the Application as Optical Phase Change Materials; Hiroshi Tanimura, Tomoya Kawaguchi, Norihiko L. Okamoto and Tetsu Ichitsuho (Structure-Controlled Functional Materials Laboratory, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: fs-laser, phase change materials, ultrafast optical spectroscopy, photo-induced phase transition, chalcogenide compounds, resonant bonding, charge density wave
2023年10月20日受理[doi:10.2320/materia.63.87]

持っていると言える。従ってSbの結晶構造は、やや歪んだ単純立方晶とみなすことができる。格子の歪みを無視して2次元に投影すれば図1(b)のように、結合の向きの異なる2つの状態の中間的な状態として考えられ、このように3つのp電子で6つの結合を形成したような結合が共鳴結合と呼ばれている。共鳴結合の存在下では、価電子帯から伝導帯への電子励起確率が増加し、特に可視光領域における誘電関数が大きく増加することが報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。誘電関数の上昇は反射率の上昇に繋がり、光相変化材料の結晶相が高い反射率を有する要因となっている。共鳴結合はその形成において原子のp軌道が直線的かつ長距離に渡って配列することが必要であり、原子がランダムに配列するアモルファス相では形成され得ない。このように、光相変化材料の特性に関しては共鳴結合が重要な概念となっている。共鳴結合という電子秩序については、形成による安定化エネルギーやバンド構造中での役割など、まだ完全に解明されていない点は多く存在するものの、高い分極率や低熱伝導率等、光相変化材料の示す多くの特徴が共鳴結合に基づいて説明されている⁽⁷⁾。

一方で結晶-アモルファス相間の制御を行うことは、消費エネルギー・動作速度の観点から、従来の光相変化材料の欠点であるとも言える。なぜならアモルファス化には大きな熱量が必要であり、また原子拡散を要するため相変化に要する時間も長いためである。そこで近年、物性変化を伴う変位型の結晶-結晶相転移を示す物質を光相変化材料として応用する研究が行われている。代表的な例としてMnTeの結果を挙げるることができる。この物質には4つの多形構造が知られており、そのうち室温相である α 相は約730 Kにおいて β 相へ転移する。両相のバンドギャップはそれぞれ約1.4 eVおよび2.7 eVであり、光相変化材料としての応用に十分な光学特性差を有する。MoriらはMnTeに関して、(1)交流スパッタリング法により β 相が室温における準安定相として成膜可能であり、加熱により α 相へと相変化すること、(2)加熱により得られた α 相にnsレーザーを照射した際、 β 相と類似した特性を有する β' 相へ転移すること、(3) α 相- β' 相間の相変化が可逆的に、現行材料であるGSTよりも省エネルギーかつ高速に進行することを報告した⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

また、さらなる高速な相制御を目的とし、nsレーザーの代替光源としてフェムト秒(fs)レーザーが注目されている。fsレーザーの光パルスは一般的に数十~数百fs程度の時間幅を有し、これは数十~数百nsの時間幅を有するnsレーザーのパルスと比較して 10^6 倍短い。fsオーダーの時間領域は、光励起された固体の電子系の緩和時間よりも短いため、fsレーザーを照射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熱的状态に至る。この状態の物質中においては様々な「非熱的過程」が発生しうる。例えば、GSTに対してフェムト秒レーザーを照射することによりピコ秒のオーダーで結晶相からアモルファス相へ変化すると報告されており、電子系が光励起されることによる共鳴結合の不安定化が起点となり進行する過程であると考えられている⁽¹⁰⁾。また、層状の結晶構造を有し、多様な物性を示すこ

とで注目を集めている遷移金属ダイカルコゲナイドは、その結晶構造中に電荷密度波(charge density wave, CDW)を有し、結晶構造に歪みを有することが知られている。CDWを有する相に対してfsレーザーを照射することにより、CDWが非熱的に融解し、歪を持たない相への相転移が進行することが報告されている⁽¹¹⁾。

我々は光相変化材料への応用を見据え、fsレーザーを用いてカルコゲナイド化合物の超高速光応答の研究を行ってきた。本稿では、我々が主要な実験手法として用いているフェムト秒時間分解分光測定の概要について述べた後、共鳴結合を有する物質であるPbTeや、CDWを有するVTe₂の光誘起相転移、およびfsレーザーの照射に対するMnTe薄膜の応答に関する研究結果を紹介する。

2. フェムト秒時間分解測定の原理

物質の光励起ダイナミクスは、一般的にポンプ・プローブ法と呼ばれる時間分解手法により研究される。この手法ではfsパルスで試料を光励起(ポンプ)し、それにより誘起された物性や構造の変化を、時間差を付けて照射される別のパルスで検出(プローブ)する。プローブには光、X線、電子線等のパルスが用いられ、パルス種によって異なる情報を得ることができる。時間分解X線/電子線回折は、光励起後の結晶構造の変化を直接的に観測することが可能である一方、fsオーダーのパルスを作成するためには放射光施設のような大型の設備が必要となる。本研究で用いた時間分解分光法はfsパルスをプローブとして用いる手法であり、fsパルスをビームスプリッター等で分離し一方をポンプ光、もう一方をプローブ光として用い、光励起後の試料の反射率や透過率の変調を測定する。この手法では回折手法とは異なり結晶構造の変化に関する情報を直接は得ることはできないが、比較的小型の装置で高い時間分解能の測定が可能であることが利点である。図2に我々が用いた時間分解分光測定装置の概観を示す。光増幅器(Spitfire pro, Spectra-Physics)を備えたチタンサファイアレーザー(Tsunami, Spectra-Physics)から照射された繰り返し周波数1 kHz、波長800 nm、時間幅約100 fsの光パルスは、ビームスプリッターにより強度8:2の2つ

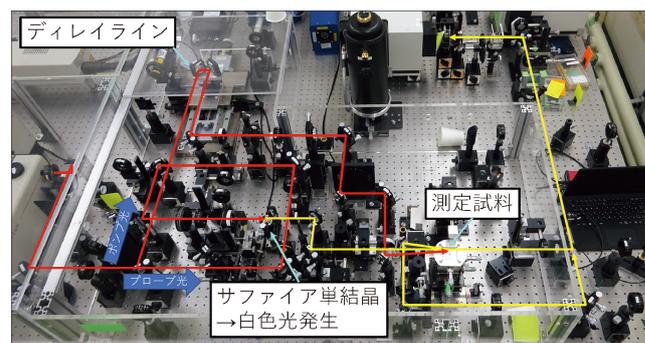


図2 時間分解分光測定のための光学系。(オンラインカラー)

のパルスに分けられ、前者をポンプ光、後者をプローブ光として用いる。ポンプ光はディレイラインを通過した後、光学チョッパーによって 500 Hz に変調された後に試料に照射される。本装置の特徴は、白色光パルスを用いて用いる点にある。光路中のサファイア単結晶に集光することで、非線形光学効果である自己位相変調によって 450~1300 nm 程度の波長を含む白色光パルスが生成する。これにより、可視光から赤外にわたる広いエネルギー領域に渡る光応答を一挙に観測することが可能である。プローブ光は回折格子によって分光された後一次元検出器によって検出され、試料に照射されたプローブ光のみによる反射光強度とポンプ光照射後の反射光強度の比を取ることで、反射率の時間変化を測定することが可能である。

3. 光励起された PbTe の非熱的状態の寿命の決定

この節では、共鳴結合を有する物質の超高速光応答の例として、PbTe に関する研究結果を紹介する。PbTe はバンドギャップが 0.3 eV 程度の狭ギャップ半導体であり光相変化材料とは認識されていないものの、立方晶岩塩型構造という共鳴結合の形成に必要な p 軌道の直線配列に最適な構造を有する。PbTe は全ての温度領域で岩塩型構造を保持するため⁽¹²⁾、時間分解分光法によって観測される光学特性の変化には結晶構造の変化による影響は現れず、共鳴結合を形成する電子系の励起効果が支配的に寄与する系であると考えられる。ここでは光励起後の PbTe において、試料温度が定義できない「非熱的な状態」の寿命を決定した結果について示す⁽¹³⁾。試料は Ar スパッタリング法で石英ガラス基板に

厚さ 30 nm の多結晶薄膜として成膜したものをを用い、温度制御が可能な真空クライオスタット中で各種測定を行った。時間分解分光法は試料温度 78 K で行い、ポンプ光の波長は 800 nm で測定を行った。

図 3(a)は、試料温度 78 K での値を基準とした、試料温度を変化させた際の optical density (OD) の変化 (ΔOD_T) である。OD は透過率 T に対して $-\log_{10}(T)$ で定義される量であり、物質による光吸収の強さの指標となる量である。図 3(a)の結果は、試料温度の上昇に伴い試料の光吸収が減少することを意味している。特に 1.2, 2.2 eV における減少が顕著であるが、このエネルギーは、PbTe の誘電関数 ϵ_2 にバンド間遷移に対応するピークが存在する位置であり⁽¹⁴⁾、温度上昇による OD の減少は誘電関数の減少に起因することを示している。1 節で述べた通り、共鳴結合結晶の誘電関数は共鳴結合の形成によって増加していると考えられている。従って、この結果は試料温度上昇にともなって共鳴結合が不安定化することを示唆している。この結果の背景には原子の熱振動が関与していると考えられる。低温では PbTe を構成する各原子は岩塩型構造の最安定サイトに存在しており、p 軌道の直線的な配列が形成されている。その一方で高温では、原子の熱振動振幅が増大し、時間平均的には岩塩型構造を保持していたとしても瞬時的には原子配列に乱れが生じる。このように熱振動による p 軌道配列の乱れが共鳴結合の不安定化をもたらし、誘電関数の減少に繋がったと考えられる。1.2 eV, 2.2 eV における ΔOD_T を温度に対してプロットすると図 3(b) のようになる。測定を行った範囲では温度に比例し、両者の比 ($\Delta OD_T(2.2)/\Delta OD_T(1.2)$) は、約 2.6 という一定値を取る事がわかる。この結果は、試料が熱的平衡状態に

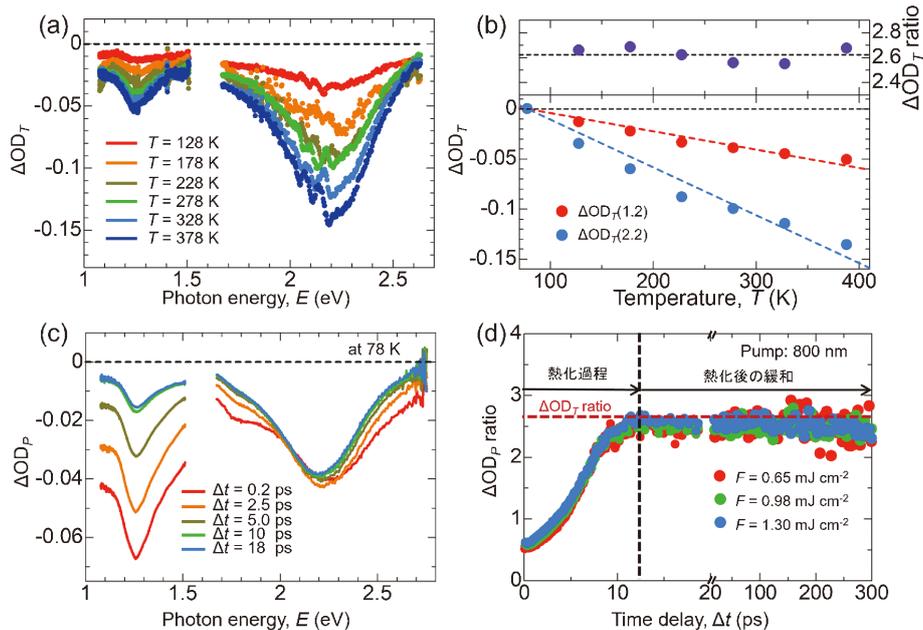


図 3 (a) 試料温度 78 K の OD を基準 (=0) とした、PbTe の OD の温度依存性。 (b) 1.2 eV, 2.2 eV における OD 変化量の温度依存性と両者の比。 (c) 試料温度 78 K で測定を行った、基底状態の OD を基準 (=0) とした、光励起後の OD の時間変化。 (d) 光励起後の 1.2 eV, 2.2 eV の OD 変化の比の時間変化。 (b) で決定された値 (2.6) を赤破線で示す。図は文献 (13) より Wiley 社から許可を受けて掲載。(オンラインカラー)

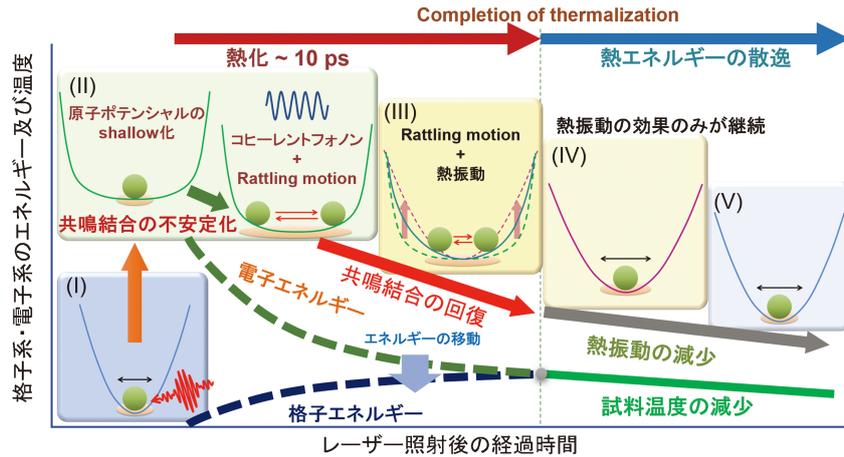


図4 PbTeの光励起応答の模式図。基底状態(I)の原子ポテンシャルが光励起によって(II)のように浅く変形し、原子振動振幅が増大することで共鳴結合が不安定化する。系は時間経過とともに(III)、(IV)の状態へと緩和していく。図は文献(13)よりWilley社から許可を受けて掲載。(オンラインカラー)

ある際には2つのエネルギー位置における ΔOD_T の比は一定になることを示している。以下ではこの結果が、光励起後の物質の温度を定義することのできない「非熱的」な状態の寿命を決定する上で重要な指標となることを示す。

図3(c)は、試料温度78 Kで測定を行った時間分解分光測定の結果である。基底状態のODを基準とし、光励起後の各時刻におけるODの変化(ΔOD_p)を示している。 ΔOD_p は図3(b)と同様の1.2 eV, 2.2 eVで大きく減少するが、両者の時間依存性には違いが見られる。 $\Delta OD_p(2.2)$ は時間経過による緩和をほとんど示さない一方で $\Delta OD_p(1.2)$ は励起後急速に緩和し、10 ps程度で一定となる。両エネルギー位置における ΔOD_p 比($\Delta OD_p(2.2)/\Delta OD_p(1.2)$)は図3(d)のように時間変化する。 ΔOD_p 比は時間経過とともに増加し、約12 psで一定値2.6に到達する。この一定値は図3(b)で決定された値と一致している。一般に物質が可視光領域の光照射を受けた際、電子系のみが励起され、電子系と格子系の有するエネルギーの異なる非平衡状態となる。そのような系では、エネルギー緩和が十分に進行するまでは物質全体の温度を定義することができない。それを踏まえると図3(d)の結果は、光励起後の非熱的な状態は12 ps程度継続し、 ΔOD_p 比と ΔOD_T 比が一致した時点では電子系-格子系間で熱平衡が達成され、熱的な状態に到達したとして理解することができる。

図4は、PbTeの光励起過程をまとめたものである。(I)→(II)：基底状態にあるPbTeに対してfsレーザーが照射され原子ポテンシャルが浅く変形する。(II)→(III)：ポテンシャルが浅くなることで原子の振動振幅が増大する(rattling motion⁽¹⁰⁾)。これにより温度上昇の場合と同様に共鳴結合が不安定化し、誘電関数が減少する。(III)→(IV)：電子系と格子系の間でのエネルギー緩和が進行し、非熱的な状態から熱的な状態に至る。(IV)→(V)：上昇した試料温度は熱の拡散によって減少していき、最終的に基底状態を回復する。

光励起後の物質の非熱的な状態の寿命の決定に関しては、励起直後に電子温度が定義可能な金属においては2温度モデ

ルをもちいることにより行われてきた⁽¹⁵⁾が、半導体において有効な手法は存在していなかった。本研究では、温度上昇および光励起によるODの変化に着目することにより、光励起後の非熱的な状態の寿命の決定に成功した。このような観点から論文⁽¹³⁾では、光励起後の誘電関数の変化を、光励起に由来する電子的な成分と試料温度の上昇による熱的な成分に分離して、レート方程式による解析を行った。解析の結果、1.2 eV付近は、電子的な成分による誘電関数の変化が大きく、このことは、このエネルギー領域の光は共鳴結合によって形成された状態間の電子遷移に対応することが示唆されている。

4. VTe₂の光誘起相転移過程の解明

VTe₂は遷移金属ダイカルコゲナイド(transition metal dichalcogenide, TMDC)の一種である。TMDCは層状の結晶構造を有し、層内は共有結合、層間はファンデルワールス結合が形成されている。TMDCの多くは結晶構造内に電荷密度波(CDW)を有することが知られている。CDWは電子系のエネルギーを安定化させるために格子系が自発的に歪を生じる現象であり、CDW形成による金属-絶縁体転移を示す物質が多く存在する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。CDWを有する物質に対してfsレーザーを照射することにより、CDW相から非CDW相への超高速相転移が多く報告されている⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾。VTe₂に関しても光誘起相転移の報告があり⁽¹⁹⁾、時間分解電子線回折測定によればフルエンス0.08 mJ cm⁻²をしきい値として、光照射後CDWに由来する電子回折強度が減少することが確認されている。一方で、電子線パルスは電子間にクーロン相互作用が働くことによりfsオーダーの短パルス化が困難である。我々は、より高い時間分解能を有する時間分解分光法でVTe₂の光誘起相転移の特に励起初期のダイナミクスを研究した⁽²⁰⁾。試料は真空封入法にて単結晶VTe₂作成して用いた。Scotch tape法にて清浄な(001)面を作成し、温度の

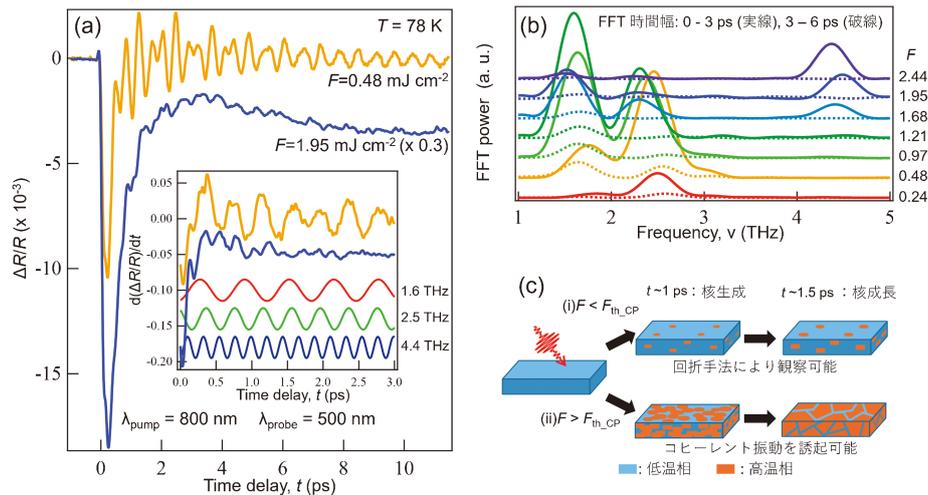


図5 (a) 試料温度 78 K で行った時間分解分光測定結果. 図中図は反射率変化に時間に関する微分を行った結果. (b) 反射率変化の時間微分に関するフーリエ変換結果. (c) VTe_2 の光誘起相転移の概要図. コヒーレント振動の観測にはより大きな高温相ドメインの生成が必要とされる. 図は文献(20)より掲載. (オンラインカラー)

制御が可能な真空クライオスタット中, ポンプ光波長 800 nm で測定を行った.

図5に, 試料温度 78 K, プロブ光波長 500 nm で得られた結果を示す. 図5(a)は, 異なる励起強度で光励起された後の反射率の時間変化のプロットである. どちらの結果も光励起直後に反射率が減少した後, 3 ps 程度までに急速に回復する. $F = 0.48 \text{ mJ cm}^{-2}$ の結果で特に顕著な時間的な振動は, コヒーレント光学フォノンと呼ばれる現象によるものである. この現象は, 電子励起によって原子の安定位置が変化し, ラマン活性な全対称振動モードが誘起されるもので, 時間分解分光法では誘起されたモードと同一の振動数の変調として反射率変化に反映される⁽²¹⁾. この振動は物質の相に固有なものであるため, コヒーレント振動の周波数を解析することにより相の同定が可能になる. $F = 1.95 \text{ mJ cm}^{-2}$ の結果では, 低励起強度の結果と比較し, 振動振幅が大きく減少している. 両スペクトルの非振動成分を除去するため, 反射率変化を時間に関して微分したスペクトルを挿入図に示す. 同図中に示した 1.6, 2.5, 4.4 THz の振動はいずれも VTe_2 の低温相のラマン活性モードに対応する振動である. 強励起を行った結果では, 低励起強度の結果と比較して高い振動数の振動が存在していることがわかる. 振動の周波数の励起強度依存性を得るため, 各励起強度で得られた反射率変化の微分スペクトルを 0–3 ps および 3–6 ps の時間領域でフーリエ変換を行った結果を示す(それぞれ実線, 破線). 低励起強度の領域では, 低温相に固有な約 1.6, 2.5 THz の振動モードが, 比較的長寿命で存在していることがわかる. 一方で, 励起強度の上昇に伴い, $1.21 \text{ mJ cm}^{-2} (F_{\text{th_CP}})$ をしきい値として, 0–3 ps 領域において 4.4 THz の FFT ピーク強度が観察される. 第一原理計算によれば, VTe_2 の低温相は格子歪の影響によりこの振動数を含む広い周波数領域に多数の光学モードを有する一方, 高温相はこの振動数にのみ単一のラマン活性な光学モードを有する. 励起強度の上昇に伴い, 4.4

THz の振動強度が上昇する一方, 低温相に由来する低周波数の振動強度は逆に減少していることから, 観測された 4.4 THz の振動は低温相のモードではなく, 光照射により CDW が融解することで出現した高温相に由来すると考えられる. 高温相の応答が観測された測定の後, 同一箇所に対して弱励起測定を行った際には, 低温相に由来する応答のみが観測されたため, この相転移は励起後に有限の寿命をもって基底状態へと緩和する揮発的な相転移であると判断できる. 本研究での最大励起強度 2.44 mJ cm^{-2} の場合の試料温度上昇を見積もると, 電子や熱の拡散を無視した場合においても相転移温度である 480 K を下回っている. 従って, 観測された相転移は試料温度の上昇による熱的なものでなく, 電子励起に起因する非熱的な過程である事がわかる. また, 図5(a)からわかるように, この周波数の振動は励起後数百 fs の時間領域で既に観察されていることから, VTe_2 の光誘起相転移は非常に高速な非熱的過程であることがわかる.

また, 低温相と高温相の振動が同時に観測されている特徴から, 相転移過程として, ①表面のみ高温相になっており, 内部は低温相を保持している場合, ②低温相中に高温相の核が生成・成長する場合, の2通りが考えられる. 我々は, 試料内部におけるポンプ光の強度減衰を考慮し, 強励起を行った際にはプロブ光で固体の情報を観測可能な深さ(有効侵入深さ)内はしきい値以上の励起強度で励起されており, ①のような深さ方向への不均一によるものではないことを明らかにした. 従って, VTe_2 の相転移は核生成・成長過程で進行すると考えられる. 図5(c)に VTe_2 の相転移過程の模式図を示す. 本研究で決定されたしきい値である 1.21 mJ cm^{-2} 以下の励起強度では, 生じた高温相ドメインは小さく, コヒーレント光学フォノンによって反射率を変調できるほどのサイズではなかったと考えられる. このような小さなドメインについては, 高い空間分解能を有する電子回折測定のような手法でのみ観察可能である. 一方で, しきい値以上

の励起では、生じた高温相ドメインが十分大きなサイズに成長することで、反射率の変調が可能になり今回の測定で検出可能になったと考えられる。

本研究では VTe_2 の CDW が光照射によって非熱的に融解し、格子の歪が解消される相転移が生じることを明らかにすることに成功した。今回は単結晶バルク試料での測定を行い、光励起後は自発的に CDW 相へ緩和する過渡的な過程を観測したが、薄膜化し基板との相互作用を利用すれば、生じた非 CDW 相を室温でも保持することも可能であると考えられる。一方で、 VTe_2 は CDW 相、非 CDW 相ともに金属的な性質を有しており、光相変化材料の候補としては適切ではない。今後は、fs レーザー照射により相転移が誘起可能であり、かつその前後で大きな光学特性の変化を見込める物質を選定し、その超高速光応答の研究を行う予定である。

5. MnTe の非熱的相変化とその機構解明

第一節で述べたように、MnTe は多形を利用した結晶性光相変化材料の有力な候補であり、ナノ秒レーザーやパルス電圧の印加による熱的な過程による相の制御が報告されている⁽⁹⁾。一方で、MnTe 薄膜に対する fs レーザー照射の効果は明らかになっていなかった。我々は、室温における準安定相である β -MnTe に対して fs レーザーを照射することにより、安定相である α 相への非熱的な相変化が生じることを観測した。実験は時間分解測定を含めて行ったが、本稿ではレーザー照射スポット位置に関する種々の解析により α 相の生成を確認した結果を中心に示す⁽²²⁾。試料は as deposit の β -MnTe を用い、室温にて薄膜試料上に記した円形のマーカー内に対して異なる強度のフェムト秒レーザーを照射し

た。

図 6(a) は試料に対して 1.5×10^5 shot のパルスを照射した前後での 500 nm の透過光強度の比を示したものである。透過光強度比は約 4 mJ cm^{-2} までは 1 のまま変化しないが、それ以上の強度では減少し始める。これは β -MnTe に対して不可逆的な変化が生じた証拠である。透過率が減少していることから、観測された変化は、バンドギャップがより小さく可視光領域の透過率の小さい α 相への相変化を示唆する結果である。 8 mJ cm^{-2} の励起を行った試料についてはスポット位置に損傷が観測され、透過光強度の上昇は試料に空いた穴のためである。 $4 \sim 8 \text{ mJ cm}^{-2}$ の領域で観測された不可逆的な変化の詳細を調査するため、異なる条件での励起を行った照射スポットにおいて顕微ラマン分光装置によるラマン分光測定結果を図 6(b) に示す。as deposit の試料は 150 cm^{-1} にブロードなピークのみを示すが、高強度の励起を行った後には 175 cm^{-1} 付近にシャープなラマンピークが観測されるようになる。このピーク位置は α 相の E_{2g} ピークと一致しており、 β 相から α 相への相変化が生じた証拠となっている⁽²³⁾。また、 E_{2g} ピークは低い励起強度のパルスを多数照射しても観測されず、励起強度が高いほどシャープになるという特徴を有している。加えて、 7.07 mJ cm^{-2} のパルスを照射した際の断熱的条件における試料の最大到達温度を見積もると 535 K となり、as deposit の β 相が α 相へ転移する温度 ($718 \sim 754 \text{ K}$) と比較して十分小さい⁽²⁴⁾。これらの結果は、観測された $\beta \rightarrow \alpha$ 相変化はレーザー照射による熱的な過程によるものでなく、fs レーザー照射に特有の非熱的な過程であることを示す。更に、相変化機構の考察を行うため、 7.07 mJ cm^{-2} の励起を行った試料の断面 TEM を測定した。スポット領域の観察結果を図 6(c) に示す。鮮明なイメ

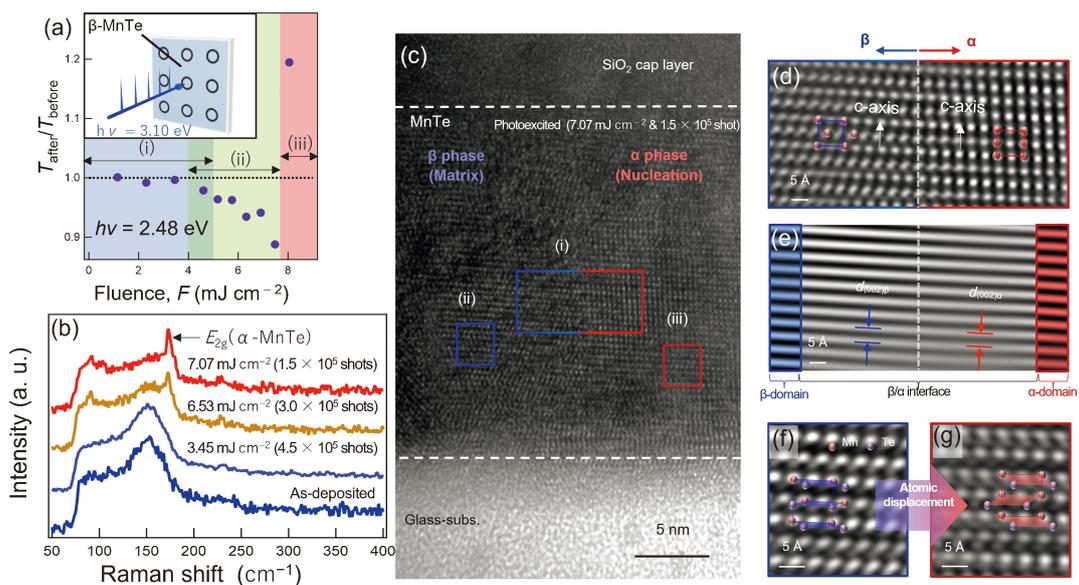


図 6 (a) 異なる励起強度のレーザーを照射した前後での 500 nm の透過光強度の比。(b) 異なる条件で光励起を行ったスポットのラマン分光測定結果。(c) 7.07 mJ cm^{-2} で光照射を行った後の試料の断面 TEM 観察結果。(d) (c) の (i) の領域の高倍率像。(e) (c) の (i) の領域の (002) 面。(ii) および (iii) の領域の (002) 面を左右に示す。(f) (c) の (ii) の領域の高倍率像。(g) (c) の (iii) の領域の高倍率像。図は文献 (22) より、共著者の許可を得て掲載。(オンラインカラー)

ージを得るため、FFT 図においてノイズを除去し、逆 FFT を行った。観察の結果、照射後の膜内は均一でなく、明暗の異なる 2 つのドメインが存在していることがわかる。2 相の境界領域(図中(i)の領域)の高倍率図を図 6(d)に示す。原子配列の解析から、図の左領域は β 相、右領域が α 相であり、c 軸は同一の方向を向いていることがわかった。図 6(e)は、FFT 画像中の 002 スポットのみをフィルタリングすることで得た、同一領域の(002)面の像である。得られた(002)面はドメインの境界をまたいで連続しており、転位や積層欠陥のような構造欠陥のないコヒーレントな界面であることが明らかになった。図の両端は、 β/α 界面から離れた β ドメインと α ドメイン(それぞれ図 6(c)の(ii), (iii)の領域)の(002)面である。常温での β 相の格子定数は $c = 7.416 \text{ \AA}$ (0.7416 nm), $a = 4.536 \text{ \AA}$ (0.4536 nm), α 相の格子定数は $c = 6.785 \text{ \AA}$ (0.6785 nm), $a = 4.211 \text{ \AA}$ (0.4211 nm)であり、領域(i)の β/α 界面では α 相の格子定数が、周囲の β 相によって伸長されていることを示している。図 6(d), (e)は、それぞれ(a)の領域(i), (ii)の高倍率像である。この図の解析から、両領域において $(001)_{\beta} \parallel (001)_{\alpha}$, $[210]_{\beta} \parallel [\bar{2}\bar{1}0]_{\alpha}$ の関係が成立しており、これは観測された過程が原子拡散を必要としない変位型の相変化過程であることを示している。

次に、fs レーザーの照射によりこのような相変化過程が進行した機構について考察する。図 6(c)から明らかなように、観測された相変化は核生成・成長過程によって進行する。この過程が進行する場合には、臨界半径の核生成に必要なエネルギー ΔG^* が必要になる。文献によれば、 β -MnTe は弾性エネルギーの効果により、 ΔG^* が上昇することで室温において準安定的に存在できている。一方で、物質に対して fs レーザーを照射した際、結晶の原子間結合を過渡的にソフト化する効果がある。MnTe の場合においては光照射による格子のソフト化が、相変化に必要なエネルギー ΔG^* を低下させ図 6(c)に観察されるようなコヒーレントな界面を有するような相変化を実現したと考えられる。fs レーザーによる格子のソフト化が継続するのは 10 ps のオーダーであるため、MnTe の $\beta \rightarrow \alpha$ 相変化はこの時間領域で進行する高速な過程であることがわかった。

本研究では β -MnTe に対して fs レーザーを照射することにより、 β 相と連続した界面を有する α 相が、格子のソフト化を通じた非熱的な過程で生じることを観測した。相界面にミスフィット転位やその他の構造欠陥が少ないことは、fs レーザー誘起の $\beta \rightarrow \alpha$ 相変化過程が光相変化材料として優れた特性を有することを示唆しており、フォトニックデバイスの低エネルギー・高耐久動作に貢献すると期待される。今後は $\alpha \rightarrow \beta$ 相変化過程に関する研究を展開し、結晶性光相変化材料としての更なる応用可能性を拓きたい。

6. おわりに

本稿では光相変化材料への応用を目的とした、fs レーザーが誘起する超高速現象の結果を紹介した。光相変化材料は

情報記録デバイスとしてのみではなく熱電材料や neuro-morphic-computing のデバイス材料としても注目されており⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、今後更に多様な用途が開拓されることが期待される。そのような中、ns レーザー照射のような通常の熱的過程では誘起することのできない、非熱的過程に関する研究は非常に重要である。非熱的過程は電子励起を起点とし温度の上昇を必要としないため、fs レーザーを光源として光相変化材料の相制御を行うことができれば、より高速かつ省エネルギーな情報記録の実現が期待される。ns レーザーが大きさ数 mm のレーザーダイオードから発生可能であるのに対して現状の fs レーザーはキャビティ長が数 m と大型であるが、ファイバーレーザー技術の発展によりキャビティ長数 cm の fs レーザーの発振が報告されている⁽²⁷⁾。そのため、将来的には身の回りのデバイスに fs レーザーが用いられることも可能であると考えられ、今後、光相変化材料と fs レーザーを利用した情報記録やその他新規デバイスの実用化が展開されていくことが期待される。

本研究は、JSPS 科研費 19K15283, 21K14400, 21H05009 の助成を受けた。また、VTe₂ に関する研究では東北大学教授の高村仁先生、助教の石井暁大先生に、MnTe に関する研究では東北大学教授の須藤祐司先生に共同研究者として有益なご助言を頂きました。この場を借りて感謝いたします。

文 献

- (1) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., **6**(2007), 824–832.
- (2) H. S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi and K. E. Goodson: Proceedings of the IEEE, **98**(2010), 2201–2227.
- (3) J. Robertson and B. Huang: Phys. Stat. Solidi (b), **249**(2012), 1867–1873.
- (4) K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson and M. Wuttig: Nat. Mater., **7**(2008), 653–658.
- (5) G. Lucovsky and R. M. White: Phys. Rev. B, **8**(1973), 660–667.
- (6) D. Fausti, O. V. Misochko and P. H. M. Van Loosdrecht: Phys. Rev. B, **80**(2009), 161207.
- (7) S. Lee, K. Esfarjani, T. Luo, J. Zhou, Z. Tian and G. Chen: Nat. Commun., **5**(2014), 3525.
- (8) S. Mori, Y. Sutou, D. Ando and J. Koike: Mater. Trans., **59**(2018), 1506–1512.
- (9) S. Mori, S. Hatayama, Y. Shuang, D. Ando and Y. Sutou: Nat. Commun., **11**(2020), 85.
- (10) E. Matsubara, S. Okuda, 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**(2016), 135501.
- (11) Q. Stahl, M. Kusch, F. Heinsch, G. Garbarino, N. Kretschmar, K. Hanff, K. Rossnagel, J. Geck and T. Ritschel: Nat. Commun., **11**(2020), 1247.
- (12) P. Bauer Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Müller and R. P. Hermann: Phys. Stat. Solidi (b), **250**(2013), 1300–1307.
- (13) H. Tanimura, S. Watanabe and T. Ichitsubo: Adv. Funct. Mater., **30**(2020), 2002821.
- (14) C. E. Ekuma, D. J. Singh, J. Moreno and M. Jarrell: Phys. Rev. B, **85**(2012), 085205.
- (15) J. K. Chen, D. Y. Tzou and J. E. Beraun: Int. J. Heat Mass

