

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 1日現在

機関番号：12102
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22340076
 研究課題名（和文） 相変化光記録膜材料におけるテラヘルツスイッチング機構の解明と応用
 研究課題名（英文） Investigation and application of terahertz switching dynamics in phase change optical recording media
 研究代表者
 長谷 宗明（HASE MUNEAKI）
 筑波大学・数理物質系・准教授
 研究者番号：40354211

研究成果の概要（和文）：

本研究では、光記録膜材料として極めて重要なカルコゲンと呼ばれる化合物（Ge-Sb-Te 系物質）における、結晶-アモルファス間の相変化のフェムト秒～ピコ秒実時間領域の格子ダイナミクスを、ポンプ-プローブ法によるコヒーレントフォノン分光により解明することを目的とした。その結果、ダブルパルス（パルス対）励起により1ピコ秒程度の超高速相変化の観測に成功し、また励起光の偏光に依存した相変化ダイナミクスを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

In this study we aimed to observe lattice dynamics in femto- to pico-second time scales during the crystalline-amorphous phase change in chalcogenide alloy (Ge-Sb-Te mixed crystals), which is extremely important materials for optical recording media. As the results, we could observe ultrafast (< 1 ps) phase change by exciting with double-pulse (pulse-pair). The pump-polarization dependent phase change phenomena have also been found in the pump-probe experiment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2012年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光記録、コヒーレントフォノン、相変化

1. 研究開始当初の背景

相変化光記録技術は、DVD-RAMに代表される書き換え可能な光ディスク商品を生み、現在もBD (Blu-ray Disc) 等の光ディスクの進化において重要なものとなっている。また、相変化を利用したメモリ（Phase Change Memory: PCM）も世界的に実用化の方向に向かっている。読み書きのレーザー波長を 405

nmにする事により、容量もBDで50GBまで増えたが、未だに光ディスクにおける記録-消去過程の物理的理解は乏しく、相変化が結晶とアモルファス状態間によるものであること、そしてその相変化を半導体レーザー（LD）照射による温度上昇（アモルファス→結晶の場合は約200K）によって操作しているという点が分かっているだけである。1ナ

ノ秒以下であると考えられる相変化ダイナミクスの理解が今後の相変化光記録技術の発展の為に学術的に大変重要となり、近年実験的（ラマン分光等）にも理論的にも基礎的研究が盛んになっている。

これまで我々は、フェムト秒パルスレーザーを用いたコヒーレントフォノン（位相の揃った格子振動）分光を用いて、半導体等種々の結晶における格子ダイナミクスの研究を行ってきた。その成果の中でも、コヒーレントフォノンの振幅が光パルス列で制御できることを実験的に示すことができ、相転移の光制御も夢ではなくなった。近年 Kolobov らは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)における相変化が Ge 原子を中心とし Te 原子に囲まれた局所構造の変化 ($\text{GeTe}_4 \rightarrow \text{GeTe}_6$) によるというアンブレラ・フリップ・フロップモデルを提唱した（図1）。しかしラマン分光等では、1 ナノ秒以下あるいは、1 ピコ秒以下に起こると期待される GST の相変化を観測し、且つ制御することは困難であると考えられる。

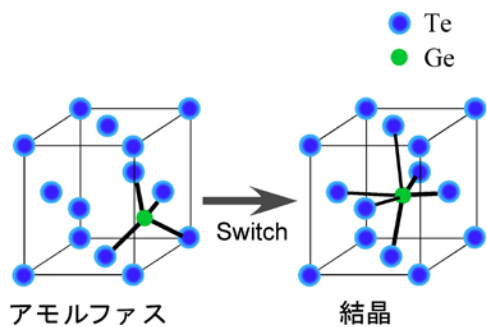


図1. フリップ・フロップモデルによる GST の相変化。アモルファスでは GeTe_4 構造をとり、結晶では GeTe_6 の構造に変化する。

2. 研究の目的

以上の様な状況を踏まえ、我々は GST に関するフォノンダイナミクスの研究に着手し、 GeTe_4 の局所構造に由来するコヒーレント A_1 フォノン（約 3.8 THz at 300K）の温度依存性からフォノンの緩和過程を議論した。また励起光強度依存性から 3 nJ/pulse 程度のフェムト秒レーザー光源では、特に結晶→アモルファスの相変化が全く起きない（フォノンの周波数が変化しない）ことが分かっていた。そこで本研究では、これまでの準備的研究をさらに発展させ、コヒーレントフォノン分光により、GST をはじめとする相変化記録膜材料における相変化のダイナミクス（特に相変化の時間スケールに関する知見）を完全に解明し、かつ光によって相変化を制御することを目指した。

3. 研究の方法

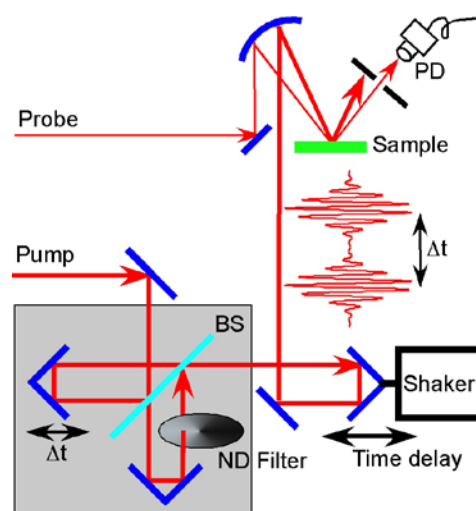


図2. 実験配置略図. マイケルソン干渉計により、時間差が Δt のダブルパルス列を作成できる。

実時間領域で、テラヘルツ周波数領域のコヒーレント光学フォノンのダイナミクスを観測する方法は、ポンプ-プローブ法によるフェムト秒時間分解反射率変化測定を用いた（図2）。使用するレーザー光源は、フェムト秒レーザー（中心波長 800 nm, 20 fs, 繰り返し 80 MHz, 3 nJ/パルス）を中心とした超短パルス光源である。BBO 等の非線形光学結晶を用いた高効率の第2高調波発生装置を作成し、これにより、近赤外域に加えて、380-410 nm 程度の近紫外域フェムト秒パルス光源とした1波長あるいは2波長型の時間分解反射率変化測定システムも構築した。本研究では、信号の検出には、これまでの研究で実績を積んだファースト・スキャン（リニアスキャン型の時間遅延回路を用いて 20 Hz の高速で時間遅延を反復することにより、デジタルオシロスコープ上で信号積算する手法）と高速 Si-PIN ダイオード(PD)の組み合わせで行った。

試料は、連携研究者より Ge-Sb-Te 系相変化記録膜の提供を受けた。具体的には現在実用化され、且つ予備データを得ている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) をはじめ、 $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 薄膜超格子 (GST-SL) をマグネトロン・スパッタリングによりシリコン基板上に作成した。

4. 研究成果

(1) $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 薄膜超格子試料におけるコヒーレントフォノン測定を、フェムト秒パルス光を使った1波長型の時間分解反射率測定系（ファースト・スキャン型）により行った。マイケルソン干渉系を用いて作成したダブルポンパルス励

起光とした場合、ダブルポンプパルスのパルス間隔(Δt)依存性、及び2発目の励起パルス強度(P_2)依存性より、 $\Delta t = 276$ fsかつ $P_2 = 64 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の時、アモルファス相から結晶相への非熱的な(1ピコ秒以内)超高速相変化を観測することに成功した(図3参照)。この結果は、従来の10%以下の低強度フェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ相変化スイッチングの可能性を示唆している。

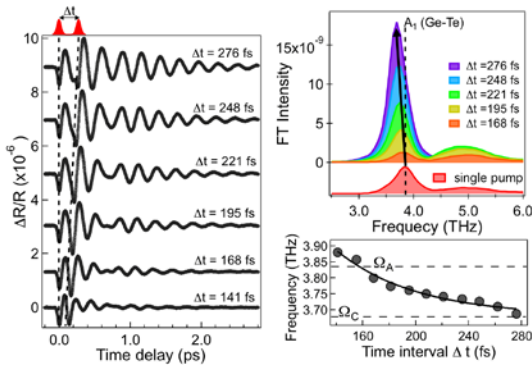


図 3. コヒーレント A_1 モードのパルス間隔 (Δt) 依存性(左). 右上図はフーリエ返還スペクトル、右下図はフーリエ変換スペクトルから得られた A_1 モードピーク周波数の Δt 依存性.

(2) GeTe/Sb₂Te₃ 薄膜超格子(GST-SL) 試料におけるコヒーレントフォノン測定を、フェムト秒パルスレーザー光を使った1波長型時間分解反射率測定(ファースト・スキャン型)により行い、励起光の偏光依存性を調べた。実験は、具体的には、励起パルスの偏光を連続的に10度ずつ変化させる測定と、偏光を s -と p -偏光の間で繰り返しスイッチングさせる測定の2種類を行った。その結果、励起パルス強度が弱い ($16 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) と可逆的な A_1 フォノン周波数のレッドシフト (3.83

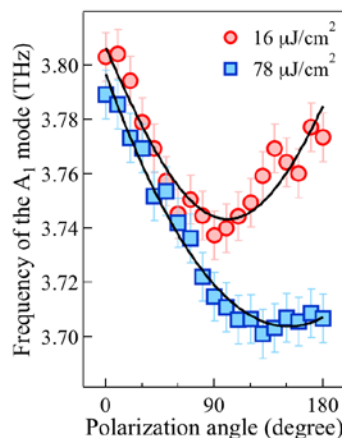


図 4. コヒーレント A_1 モード周波数の偏光角依存性. 励起光強度によって可逆 ($16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)あるいは不可逆 ($78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)的な振る舞いがある.

THz $\rightarrow 3.75$ THz)が見られ、強い ($78 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) と、不可逆的な A_1 フォノン周波数レッドシフト ($3.83 \text{ THz} \rightarrow 3.70 \text{ THz}$) になることを見出した(図4参照)。また、 s -と p -偏光の間での繰り返しスイッチングでは、 $16 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で準安定状態が繰り返し生じることも示唆された。さらに、コヒーレント A_1 フォノンの温度依存性のデータを解析し、GST-SL 試料の熱伝導率を導き出すことにも成功した。

(3) 結晶状態の GeTe/Sb₂Te₃ 薄膜超格子試料におけるコヒーレントフォノン測定を、フェムト秒レーザー再生増幅器(RegA9000)の出力光(波長 800 nm , パルス幅 130 fs , 繰り返し 100 kHz)を用いて行い、強励起光による1波長型で GeTe/Sb₂Te₃ 薄膜超格子試料におけるコヒーレントフォノンの観測に成功した。励起パルス強度の増加に伴い、結晶状態で 3.68 THz にあった A_1 モードの周波数は低エネルギー側にシフトし、 $17.9 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で 3.3 THz までシフトした。しかし、アモルファス状態では A_1 モードの周波数は 3.83 THz であるため、これでは相変化が誘起できない。そこで、励起パルスをダブルパルスにして照射したところ、 3.3 THz のピーク以外に、 3.5 THz のピークが出現した。これは、一部がアモルファス化した可能性を示唆しているが、現在さらに詳細な実験・解析を進めているところである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Kotaro Makino, Junji Tominaga, Alex V. Kolobov, Paul Fons, and Muneaki Hase, "Ultrafast Optical Manipulation of Atomic Motions in Multilayer Ge-Sb-Te Phase Change Materials", Web of Conferences, 査読有, Vol. **41**, pp. 3007 (2013). DOI:10.1051/epjconf/20134103007
- ② 長谷宗明, 牧野孝太郎, 富永淳二, 「相変化光記録膜材料のコヒーレントフォノン分光と超高速光誘起構造変化」日本物理学会誌, 査読有, Vol. **68**, pp. 314-318 (2013). URL:<http://www.jps.or.jp/books/gakkaishi/2013/05/685.html>
- ③ Kotaro Makino, Junji Tominaga, Muneaki Hase, "Bond-selective excitation and full displacement of Ge atoms in GeTe/Sb₂Te₃ superlattice", Acta Phys. Pol. A, 査読有, Vol. **121**, pp. 336-339 (2012).

URL:<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/ABSTR/121/a121-2-10.html>

- ④ Kotaro Makino, Junji Tominaga, Alex V. Kolobov, Paul Fons, and Muneaki Hase, “Polarization Dependent Optical Control of Atomic Arrangement in Multilayer Ge-Sb-Te Phase Change Materials”, *Appl. Phys. Lett.* 査読有, Vol. **101**, pp.232101 (2012). DOI: 10.1063/1.4768785
- ⑤ Muneaki Hase, Daisuke Hayashi, and J. D. Lee, “Control of carrier transport in GaAs by longitudinal optical phonon-carrier scattering using a pair of laser pump pulses”, *J. Appl. Phys.* 査読有, Vol. **109**, pp. 073715 (2011). DOI:10.1063/1.3562188
- ⑥ Muneaki Hase and Junji Tominaga, “Thermal conductivity of GeTe/Sb₂Te₃ superlattices measured by coherent phonon spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. **99**, pp. 031902 (2011). DOI:10.1063/1.3611030
- ⑦ Kotaro Makino, Junji Tominaga, Muneaki Hase, “Ultrafast optical manipulation of atomic arrangements in chalcogenide alloy memory materials”, *Optics Express*, 査読有, Vol. **19**, pp. 1260-1270 (2011). DOI:10.1364/OE.19.001260
- ⑧ Kotaro Makino, Junji Tominaga, Muneaki Hase, “Ultrafast phase change in Ge₂Sb₂Te₅ induced by selective excitation of coherent phonons”, *Ultrafast Phenomena XVII*, 査読有, pp. 203-205 (2011). URL: <http://global.oup.com/academic/product/ultrafast-phenomena-xvii-9780199768370?cc=jp&lang=en&tab=overview>

[学会発表] (計 8 件)

- ① Muneaki Hase, “Ultrafast phase change in Ge-Sb-Te based optical recording media” (招待講演), Gordon Research Conference on Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, 2012年2月19日, Hotel Galvez, Galveston, TX, USA.
- ② Muneaki Hase, “Ultrafast dynamics of coherent optical phonons in GeTe/Sb₂Te₃ superlattices: Thermal conductivity and coherent control”, *Photonics West 2012; Conference 8260 “Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XVI”*, 2012年1月25日, Moscone Center, San Francisco, CA, USA.
- ③ Muneaki Hase, “Ultrafast dynamics of

coherent phonons in phase change materials: Evaluation of thermal conductivity”, *The 24th Symposium on Phase Change Optical Information Storage*, 2012年11月29日, ホテルウェルシースン浜名湖, 日本.

- ④ Muneaki Hase, “Ultrafast dynamics and coherent control of phase changes in Ge-Sb-Te materials” (招待講演), 2012 MRS Spring Meeting, 2012年4月9日, Moscone West Convention Center, San Francisco, CA, USA.
- ⑤ Kotaro Makino, Junji Tominaga, Alex V. Kolobov, Paul Fons, and Muneaki Hase, “Ultrafast Optical Manipulation of Atomic Motions in Multilayer Ge-Sb-Te Phase Change Materials”, *XVIIIth International Conference on Ultrafast Phenomena*, 2012年7月8日~7月13日, University of Lausanne, Switzerland.
- ⑥ Muneaki Hase, “Ultrafast dynamics of phase change in Ge-Sb-Te materials studied by coherent phonon spectroscopy” (招待講演), *The 23rd Symposium on Phase Change Optical Information Storage*, 2011年11月17日, 熱海後楽園ホテル, 日本.
- ⑦ Muneaki Hase, “Ultrafast coherent switching of phase-change in rewritable optical media” (招待講演), *Joint International Symposium on Optical Memory & Optical Data Storage (ISOM/ODS)*, 2011年7月19日, Kauai Marriott, Kauai Island, HI, USA.
- ⑧ Muneaki Hase, “Ultrafast phase change in Ge₂Sb₂Te₅ superlattices monitored by coherent phonon spectroscopy”, *European Phase Change and Ovonic Symposium*, 2010年9月7日, イタリア・ミラノ工科大学.

[図書] (計 2 件)

- ① 長谷宗明, 「コヒーレントフォノン制御による物性操作」 in *光アライアンス Vol. 22, NO. 4* (日本工業出版), pp. 15-19, 2011年.
- ② Muneaki Hase, O. V. Misochko and Kunie Ishioka, “Excitation and Time-Evolution of Coherent Optical Phonons, in *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces Vol. 1: Current Developments* (John Wiley & Sons, Inc., 2010), pp. 213-237.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 相変化記録膜を有する相変化装置、及

び相変化記録膜の相変化スイッチング方法
発明者：長谷宗明、牧野孝太郎、富永淳二
権利者：筑波大学、産業技術総合研究所
種類：特許
番号：PCT/JP2010/063490
出願年月日：2010年8月9日
国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~mhase/indexJ.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷宗明 (HASE MUNEAKI)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：40354211

(2) 連携研究者

富永淳二 (TOMINAGA JUNJI)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス
研究部門・首席研究員
研究者番号：10357577