

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

長谷宗明

(筑波大学数理物質系 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1
e-mail: mhase@bk.tsukuba.ac.jp)

牧野孝太郎

(筑波大学大学院数理物質科学研究科 305-8573 茨城県つく
ば市天王台 1-1-1

e-mail: bk200411495@s.bk.tsukuba.ac.jp)

富永淳二

((独)産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門
305-8562 茨城県つくば市東 1-1-1
e-mail: j-tominaga@aist.go.jp)

要旨

カルコゲナイド化合物 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、DVD やブルーレイディスクなどに用いられている代表的な相変化光記録膜材料である。この物質は光照射により結晶相とアモルファス相の間で可逆的な変化を起こし、さらにそれぞれの相での反射率が大きく異なることから、光記憶素子材料として利用されている。最近、フェムト秒光パルス励起によるコヒーレントフォノンを利用して、超高速 (\sim サブピコ秒) の時間スケールで、この物質系で光誘起相変化を起こせる可能性が明らかになってきた。本稿では、相変化光記録膜材料の超高速光誘起相変化について紹介する。

1. はじめに

近年のレーザー技術の発展には目覚ましいものがあり、最近では、10 fs以下 (1フェムト秒=1 fsは 10^{-15} 秒) の極短パルスレーザーも市販され、また波長域も光パラメトリ

ック増幅器などを組み合わせれば，紫外から中赤外域に至るまで広がっている．さらに非線形光学結晶に極短パルスレーザーを集光すること等により，遠赤外（テラヘルツ）領域に拡張することも可能である⁽¹⁾．このようなパルスレーザー技術の発展に伴い，光物性分野においても所謂コヒーレントフォノン分光法と呼ばれる手法が盛んになった．この手法は，従来ラマン散乱分光などで観測していた固体中のフォノン（格子振動）を，実時間領域で振動波形として観測するものである．フォノンの周波数は通常テラヘルツ（ 10^{12} Hz）領域にあり，オシロスコープでは観測できない．そこでその観測には，全光学的なポンプ-プローブ分光法が用いられる⁽²⁾．すなわち，ポンプ光で発生したフォノンによる物質の誘電率（屈折率）変化を，光学的に時間遅延したプローブ光で測定するものである．ポンプ光はまず電子準位の実励起または仮想励起を行い，それに追従してラマン過程を経て位相の揃ったフォノン（コヒーレントフォノン）を励起する⁽³⁾．コヒーレントフォノンの振動による反射率（透過率）変化 $\Delta R/R$ （ $\Delta T/T$ ）の大きさは，一般的なフェムト秒レーザー光源（パルス幅30 fs，繰り返し周期80 MHz程度）を用いた場合，半金属（Bi, Sb）⁽⁴⁾や半導体（GaAs, Si）^(5,6)で $\Delta R/R=10^{-4} \sim 10^{-6}$ 程度と非常に小さく，従って，光信号をS/N良く検出し，増幅する測定系が必要となる．詳しくは3節にて述べるが，近年のフェムト秒レーザー光源の安定化，検出技術の進展によってこれが可能となってきた．さて，1990年代に主に欧米のグループの研究により，コヒーレントフォノンは，その振動周期と同期した光パルス列を照射することによって光制御できることが分かってきた⁽⁷⁻⁹⁾．本稿では，コヒーレントフォノンの振動振幅や周波数を巧みに光制御する事により可能性が見えてきた，相変化光記録膜材料における超高速相変化制御について述べたい．

2．相変化光記録膜と相変化ダイナミクス

相変化光記録技術は，DVD-RWなど書き換え可能な光ディスク商品を生み，現在もブルーレイディスク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．さらに，光ディスク技術の先には，相変化を利用した次世代型固体メモリ（Phase Change Memory: PCM）も世界的にSamsungやMicron社などにより実用化されつつある．これらの書き換え可能な相変化記録膜材料として，アモルファス半導体であるカルコゲン化合物（Ge-Sb-Te混晶系など）が1990年初頭に松下電器産業により開発され⁽¹⁰⁾，今では世界的に主流の材料となっている．その特徴は，最短で1ナノ秒以下であると考えられる結晶-アモルファス間的高速相変化と，圧倒的な書き換え性能（100万回以上の耐性）である．しかし，カルコゲン化合物の光物性の理解については研究がまだ乏しく，特に1ナノ秒以下の相変化ダイナミクスの理解が今後の相変化メモリ技術の発展の為にも学術的にも大変重要となり，近年実験的（ラマン分光，ポンプ-プローブ分光等）にも理論的にも基礎的研究が盛んになっている^(11, 12)．通常，この記録・消去は熱的な過程を経て起こると考えられている．すなわち，結晶→アモルファスへの相変化では，高強度レーザー光で一旦融解させた後に急冷し，相変化を起こす．一方，アモルファス→結晶への相変化では，低強度レーザー光でアニールすることで相変化を起こす．しかしながら，フェムト秒～ピコ秒領域の非熱的な過程については，未だよく分かっていない．

3．コヒーレントフォノン分光およびその制御技術

コヒーレントフォノン分光は，前述したように時間分解反射率（透過率）変化測定により行われる．詳しくは，他の解説などに書かれており⁽¹³⁾，ここでは要点のみ述べる．ポンプ光とプローブ光の偏光方向は通常直交させることによって，試料から反射（透過）したポンプ光を偏光子で遮りプローブ光のみが光検出器に入るようにしている．またポンプ光は，光チョッパで2 kHz程度の周波数で変調し，

ロックイン検出を行うことで、信号の S/N を向上させることができる。またシェイカー（ミラーを 10 Hz 以上の周波数で高速に振動させる加振装置）をポンプ光の光学遅延用のアームとすれば、高速デジタルオシロスコープや AD 変換ボード等と組み合わせることで、ファースト・スキャンと呼ばれる高速信号積算も可能である。さらに、必要に応じて試料表面上のポンプ光とプローブ光のスポットを CCD カメラで観察することで、ポンプ光とプローブ光を素早くオーバーラップさせることも可能である。

コヒーレントフォノンを光制御するためには、パルスの時間間隔が精密に制御されたテラヘルツの繰り返しのフェムト秒光パルス列を発生させなければならない。その方法としては、従来からあるマイケルソン型干渉計を用いる手法と、1980 年代に Weiner らにより考案された石英ガラスプレートもしくは液晶光変調素子（Spatial Light Modulator: SLM）を用いて空間的にフーリエ変換を行う方法などがある⁽¹⁴⁾。マイケルソン型干渉計を用いる手法は比較的安価に、また確実に光学系を組むことが出来るので、その利用率は高い。ここで紹介する実験で使用したマイケルソン型干渉計は、自作したステンレス板の上に、ミラー、ビームスプリッタとピエゾステージを固定したものである。分解能は、ピエゾステージの分解能 10 nm でほぼ決まり、フィードバックをかければ 1 fs 以下である。なお、マイケルソン型干渉計により作成したダブルパルスを、光パルスの強度と位相の時間・周波数依存性を測定可能な FROG（周波数分解光ゲート法）による解析で得たパルス幅は約 30 fs であった。このようなマイケルソン型干渉計を、ポンプ光の行路に挿入することで、ダブルパルス列を作成できる。

4. 相変化光記録膜材料におけるダブルパルス励起による相変化制御

DVD-RW などの光記録膜材料（ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ）におけるアモルファス-結晶間の相変化の操作について述べる。我々は、

図 1 に示すように，2 発のフェムト秒パルス対 (ダブルパルス) の時間間隔 (Δt) を変化させ， Δt を $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の局所的フォノンモード (アモルファス相では GeTe_4 に起因する A_1 モード) の振動周期に共鳴させることにより，相変化の高速スイッチを試みた．実験では，パルス幅約 20 fs，中心波長約 850 nm，繰り返し周期 80 MHz のチタン・サファイアレーザーを光源として，時間分解反射率測定法を用いて行った．試料上でのレーザースポットサイズは約 $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ であり，32 mW のポンプパワーの場合，フルエンスは $76 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ となる．相変化光記録膜材料として用いた試料は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を超格子状に成長させた薄膜 $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (厚さ 20 nm) である．超格子 $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 薄膜では，通常の単層膜 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ に比べて約 1 / 10 の光パルス電場強度でスイッチングが起こることが実証されており⁽¹⁵⁾，省エネルギーの相変化記録膜材料として期待されている．この超格子薄膜試料に対して時間分解反射率測定を行った結果，図 2 (a) に示すように，as-grown 膜 (アモルファス) 及び anneal 膜 (結晶) において，それぞれの構造を良く反映した明確なコヒーレントフォノン信号 (A_1 モード) をそれぞれの膜で観測した⁽¹⁶⁾．すなわち，結晶相ではフォノンの寿命は長く，アモルファス相ではフォノンの寿命は短くなっていることが分かった．またこれらのコヒーレントフォノン信号をフーリエ変換したスペクトル [図 2 (b)] から， A_1 モードの周波数が，アモルファス相では 3.84 THz であるのに対し，結晶相では 3.68 THz に低周波数シフトしていることが分かった．このようなフォノンの周波数シフトは，主に GeTe_4 (アモルファス) \rightarrow GeTe_6 (結晶) の局所構造変化に対応しているものと考えられる^(15,16)．

さて，アモルファス状態の $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子にマイケルソン型干渉計により作成したダブルパルスをポンプ光として照射し，コヒーレント A_1 フォノンの振る舞いを調べたところ，図 3 (a) に示すように A_1 フォノンが打ち消すタイミング ($\Delta t = 141$ fs) では 2 発目のパルスの到達以降は

信号が弱まり，逆に強め合うタイミング ($\Delta t = 276$ fs，この時間間隔は 3.62 THz に相当) では信号が増幅されるという結果が得られた．なお，ポンプ光のフルエンスは 1 発目が $76 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，2 発目を $64 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした．さらに， $\Delta t = 276$ fs の場合ではシングルパルスでの測定と比較し，フォノン寿命が伸びており，これは何らかの構造変化が起きたことを示唆している．図 3 (b) に (a) の時間領域信号から求められたフーリエ変換スペクトルを示す．パルス間隔を $\Delta t = 141$ fs から 276 fs まで広げながら行ったダブルパルス励起によって，フォノンの周波数が約 3.84 THz から 3.68 THz までソフトニングすることが分かった．既に報告されているように，アモルファス状態での周波数が $\Omega_A = 3.84$ THz，結晶状態での周波数が， $\Omega_C = 3.68$ THz であることから，ダブルパルス励起によりアモルファス状態から結晶状態に相変化したことが考えられる．この結果は，アモルファス状態における 4 配位の GeTe_4 局所構造に起因する A_1 フォノンモードをダブルパルスで選択的に励起することにより，6 配位 (GeTe_6) の結晶相への超高速相変化が誘起されたことを意味する (図 1) (17,18,19) .

相変化ダイナミクスの議論を行うため，フォノン周波数の時間発展を時間一周波数領域で表示することが可能である連続ウェーブレット変換を用いた解析⁽⁶⁾を時間領域信号に対して行った．図 3 (c) にこの解析により得られた周波数変化を示す．シングルパルス励起の結果では，励起直後から 400 fs 程度にかけて周波数が 3.84 THz から 3.6 THz 付近まで一旦低下し，その後 800 fs 程度の時間まで周波数は増加し，最後には 3.8 THz 付近で一定の値となる．一方， $\Delta t = 276$ fs とした際のダブルパルス励起では，周波数が 3.85 THz から 3.6 THz 付近まで 600 fs 程度時間をかけて低下した後，シングルパルスの結果と比較して緩やかな回復を見せ，おおよそ Ω_C で一定となった．このフォノン周波数の時間変化は GeTe_4 局所構造がパルス励起により中間状態的な過渡状態 (周波数 3.6 THz の局所構造) を経て，シングルパ

ルス励起の場合では元の状態に戻り，ダブルパルス励起では GeTe_6 構造へと相変化が生じたことを反映していると考えられる．この結果より 1 ps 以内における超高速相変化ダイナミクスが明らかとなった．

5．相変化光記録膜材料におけるコヒーレントフォノンの偏光依存性

前節では，ダブルパルス励起によりフォノンを選択励起し，その結果，超高速相変化が起こることを述べた．一方で，我々の相変化モデルでは，結晶化の際に GeTe_4 局所構造内の弱い Ge-Te 結合が切れて Ge 原子の変位が起こると考えている⁽¹⁹⁾．従って，この結合手の方向に偏光した光パルスを照射することにより弱い Ge-Te 結合を選択的に励起し切ることで，相変化を誘起する事が可能ではないかと考えた⁽²⁰⁾．試料として使用した $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子では，弱い Ge-Te 結合は試料の法線から 45 度の方向に沿って存在しているため，試料に対して斜めに p 偏光パルスを入射させ偏光方向を弱い結合に一致させることにより，この結合を選択的に励起できるはずである．実験では励起パルスの入射角を 40 度とし，偏光角を 0 度 (s 偏光) から 90 度 (p 偏光) を経て，180 度 (s 偏光) までの範囲で変化させながらコヒーレントフォノン分光を行い， GeTe_4 局所構造の A_1 フォノンのダイナミクスを観測した．図 4 (a) にポンプ光のフルエンスを $78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，偏光角 (θ) を 0, 50, 90 度として得られた時間領域信号を示す． $\theta=0$ 度の結果と比較し，偏光角が 90 度 (p 偏光) に近づくとつれて振幅および寿命が増加することが明らかとなった．この振幅の増加については p 偏光の方が反射率が低い (すなわち光吸収が大きい) ことによるコヒーレントフォノン振幅増強で説明可能であるが，寿命に関しては説明できず，構造変化が起こっていることが示唆される．また図 4 (b) には，(a) より得られたフーリエ変換ス

ペクトルを示す． $\theta=0$ 度の結果と比較し，偏光角が90度（ p 偏光）に近づくとつれてスペクトル強度が増加し，周波数が低周波側へシフトすることが明らかとなった．スペクトル強度の増加はフォノン振幅と寿命の増加を反映しているが，周波数シフトはフォノン振幅の増加では説明ができない．何故なら， s 偏光のシングルパルス励起では，例え $286 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ まで励起フルエンスを上げて振幅を数倍大きくしても相変化に相当する周波数シフトが起こらないことが分かっているからである⁽¹⁷⁾．より詳細な議論を行うために，フルエンスを $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ および $78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ として測定したコヒーレント A_1 フォノン周波数の偏光角依存性を図4(c)に示す．励起フルエンスが $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の場合，偏光角を90度まで回転させると周波数が 3.81 THz から 3.74 THz まで低下し，さらに180度まで回転させると周波数は，おおよそ $\theta=0$ 度の値まで戻ることが分かった．一方， $78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で励起を行った場合は，偏光角を90度まで回転させると $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の場合よりも大きな周波数変化が見られ，周波数は 3.79 THz から 3.70 THz まで低下した．さらに θ を180度まで回転させた場合，周波数は低下したまま一定の値となった．この結果から，励起フルエンスと直線偏光の制御により可逆，あるいは不可逆的な周波数の低下，すなわち相変化を起こせる可能性が明らかになった．

6. おわりに

以上のように，本稿ではフェムト秒レーザーパルス列を用いた相変化記録膜材料における相変化制御，および偏光依存したフォノンのソフトニング（相変化）について概説した．いずれの場合も，相変化光記録膜材料（ $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子薄膜）における局所構造に由来する A_1 フォノンの選択励起が構造相変化（アモルファス状態→結晶状態）を誘起する鍵となることを示した．パルス列励起の実験では，相変化を引き起こすのに何発のパルス列が必要かはまだ明

らかにできていないが，現段階でのマルチショット（MHzの繰り返しレーザー照射の平均を測定）の光学系をシングルショット（シングルパルスの照射による測定）の光学系にアップデートすることも含めて今後の研究課題である． $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を含む Ge-Sb-Te 材料で，もしテラヘルツ周波数での相変化スイッチが実現できれば，固体メモリとしてだけでなく，全光の超高速スイッチング素子の実現といった実用化への道も拓かれるものと大いに期待できる．

本稿で紹介した研究は，共同研究の成果である．研究を進めるにあたり御協力頂いた（独）産業技術総合研究所の P. Fons 博士，A. V. Kolobov 博士に深く感謝いたします．また本研究の一部は，科学研究費補助金（基盤研究(B)；課題番号 22340076）により行われた．

参考文献

- 1) K. Sakai: *Terahertz Optoelectronics* (Topics in Applied Physics, Springer-Verlag, 2005).
- 2) T. Dekorsy, G. C. Cho, and H. Kurz : in *Light Scattering in Solids VIII*, edited by M. Cardona and G. Güntherodt (Topics in Applied Physics Vol. 76, Springer-Verlag, 2000).
- 3) Yong-Xin Yan, E. B. Gamble, Jr., and K. A. Nelson: *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 5391.
- 4) H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 768.
- 5) G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 764.
- 6) M. Hase, M. Kitajima, A. M. Constantinescu, and H. Petek: *Nature* **426** (2003) 51.
- 7) A. M. Weiner, D. E. Leaird, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson: *Science* **247** (1990) 1317.
- 8) T. Dekorsy, W. A. Kütt, T. Pfeifer, and H. Kurz: *Europhys. Lett.* **23** (1993) 223.

- 9) M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, M. Tani, K. Sakai, and M. Hangyo: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2474.
- 10) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, and N. Akahira: *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 2849.
- 11) K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, A. V. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga: *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 1074.
- 12) J. Siegel, A. Schropp, J. Solis, C. N. Afonso, and M. Wuttig: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 2250.
- 13) 中島 信一, 長谷 宗明, 溝口 幸司: *日本物理学会誌* **53** (1998) 607.
- 14) A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert: *Opt. Lett.* **15** (1990) 326.
- 15) R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, and J. Tominaga: *Nature Nanotech.* **6** (2011) 501.
- 16) M. Hase, Y. Miyamoto, and J. Tominaga: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 174112.
- 17) K. Makino, J. Tominaga, and M. Hase: *Optics Express*, **19** (2011) 1260.
- 18) Research Highlights, *Nature Photon.* **5** (2011) 128.
- 19) A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga: *Nature Mater.* **3** (2004) 703.
- 20) K. Makino, J. Tominaga, A. V. Kolobov, P. Fons, and M. Hase: *Acta Phys. Pol. A*, Vol. **121** (2012) 336; *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 232101.

図 1

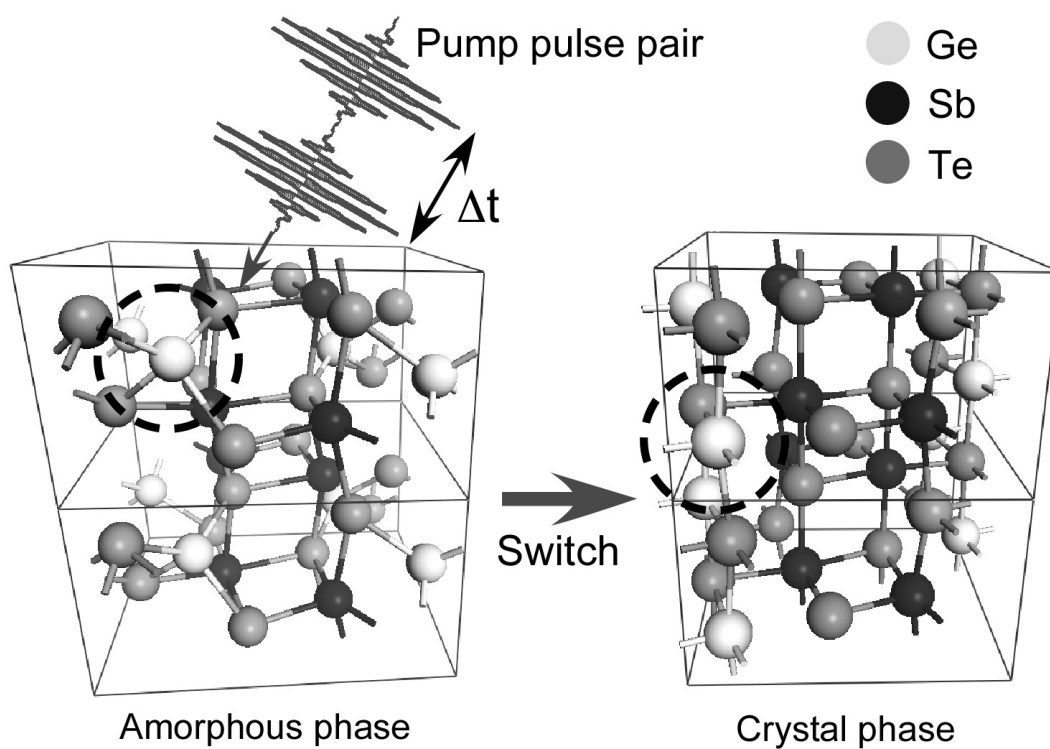


図 1 ダブルパルス励起（時間差 Δt ）による相変化の概念図．結晶構造は第一原理計算によるもの．Ge-Te の結合を含む局所構造において，主に Ge 原子が変位することによりアモルファス相（主な局所構造は GeTe_4 ）から結晶相（主な局所構造は GeTe_6 ）に相変化が起こると考えられる．図中で太い点線の丸は，相変化における Ge 原子の変位を示す．

図 2

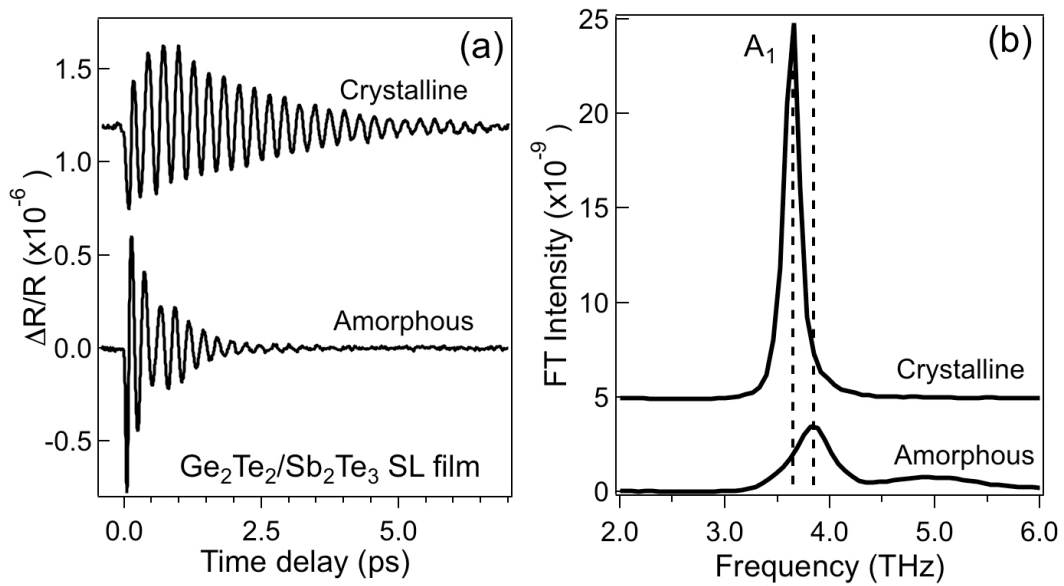


図 2 (a) シングルパルス励起によって測定したアモルファスおよび結晶状態での $\text{Ge}_2\text{Te}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 薄膜のコヒーレント A_1 モードの時間領域信号 (反射率変化). (b) 時間領域信号 (a) より求められたフーリエ変換スペクトル. A_1 モード周波数は, アモルファス状態で約 3.84 THz, また結晶状態では 3.68 THz にシフトしている.

図 3

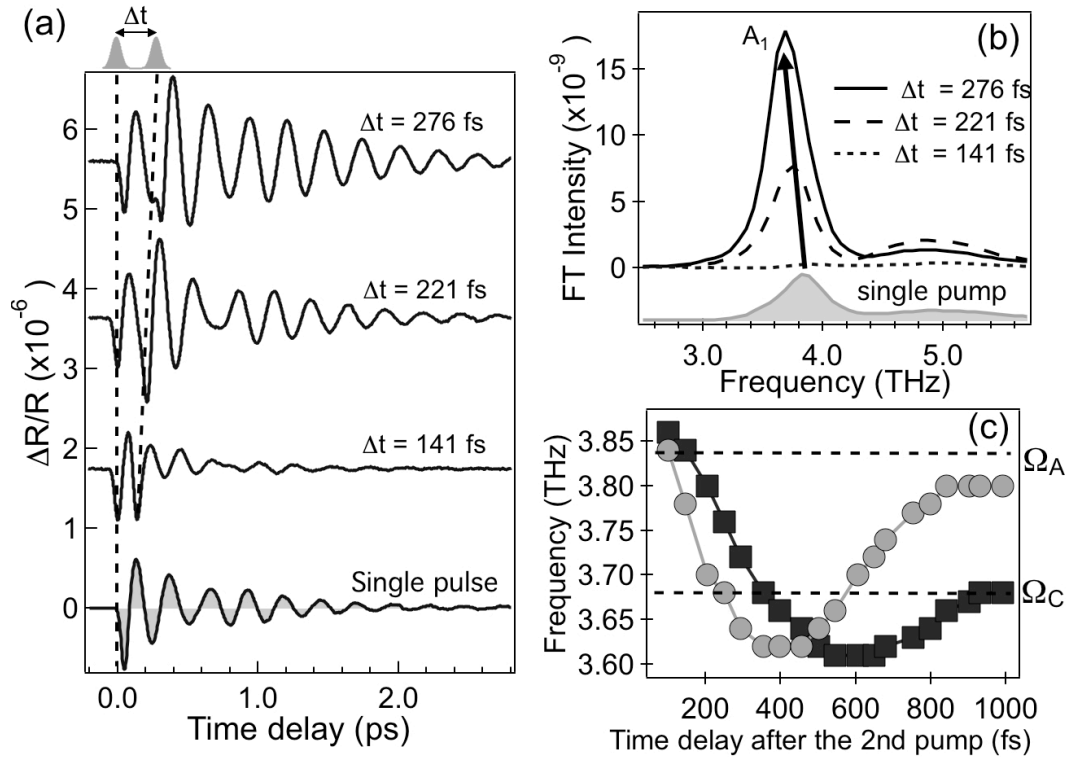


図 3 (a) シングルパルスおよびダブルパルス ($\Delta t = 141$ fs, 221 fs, 276 fs) 励起によって測定したコヒーレント A_1 モードの時間領域信号 (反射率変化). (b) 時間領域信号 (a) より求められたフーリエ変換スペクトル. (c) 時間領域信号 (a) において, $\Delta t = 276$ fs に対するウェーブレット変換により求められた A_1 モード周波数の時間発展. ● はシングルパルス励起の場合, ■ はダブルパルス励起の場合を示す. Ω_A ($=3.84$ THz) は, アモルファス相での周波数を, また Ω_C ($=3.68$ THz) は結晶相での周波数を示す.

図 4

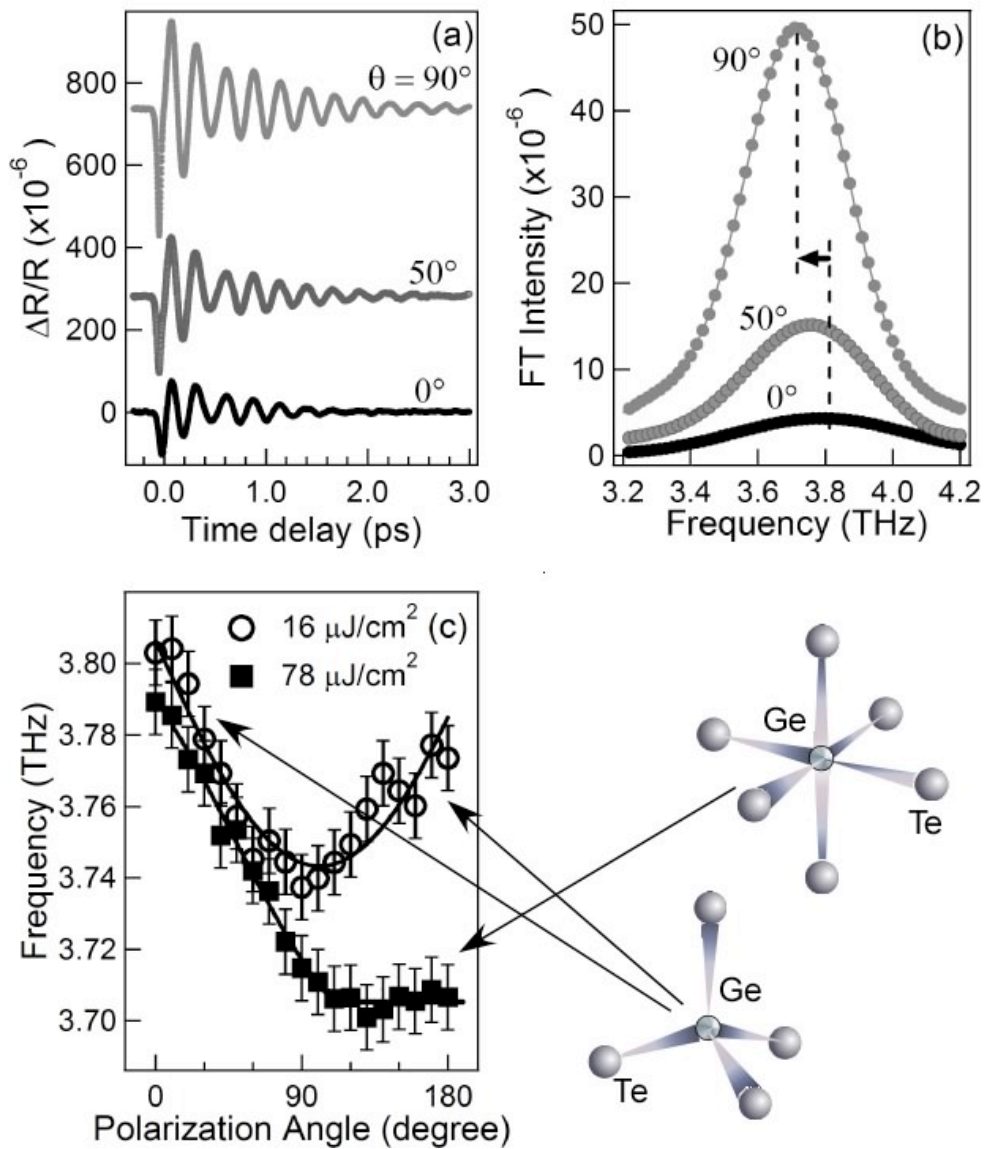


図 4 (a) $78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の直線偏光パルス (偏光角は 0° , 50° , 90°) によって測定されたコヒーレント A_1 モードの時間領域信号 (反射率変化). (b) 時間領域信号 (a) より求められたフーリエ変換スペクトル. 点線は, それぞれピーク周波数を示し, 矢印はそのシフトを表す. (c) $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (○) および $78 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ (■) の直線偏光パルスにより励起された A_1 モード周波数のポンプ光偏光角依存性. フォノン周波数に対応する局所構造を右側に示している.