

X線自由電子レーザーによる原子の瞬間移動の実時間観測



長谷 宗明

Hase Muneaki

(筑波大学数理物質系)



Paul Fons

((国研)産業技術総合研究所
ナノエレクトロニクス研究部門)

1 はじめに

チタンドープしたサファイア結晶をレーザー媒質としたセルフモードロック・チタン・サファイアレーザーが、800 nm 程度の近赤外域発振フェムト秒レーザーとして誕生したのは、1990 年頃のことであり¹⁾、その後、フェムト秒パルスの時間幅は、現在では市販ベースでも数サイクル以下の 5 fs 程度まで短くなった。このような高強度レーザーパルス光を半導体などの固体に照射すると、バンドギャップを超える電子励起が起これ、物質は電子励起状態になる。この電子励起状態では、原子も非平衡かつ不安定な状態になっており、基底状態における原子の位置から変位していると考えられる(図 1)。すなわち、フェムト秒パルス照射により電子励起状態を作り、意図的に原子の位置を変えることができれば、固体の結晶構造や物性をも変化させられる可能性を持っている。しかし、電子励起状態における原子変位はサブ・ナノメートル (0.1 nm) 以下であり、通常の可視～近赤外域レーザー光を用いた分光学的手法では波長が数 100 nm であることから精度的に直接測定することが難しいという状況であった。そこで筆者らの研究チームは、2012 年から供用が開始された X 線自由電子レーザー (XFEL)、Spring-8 Angstrom Compact free electron Laser (SACLA)²⁾ の極短 XFEL パルスを用いて時間分解 X 線回折実験を行い、特に相変化記録膜材料における電子励起による原子変位をピコ

秒/サブ・ナノメートルの分解能で実時間観測することを試みた。本稿では、その実験内容について概説したい。

Digital Versatile Disc Random Access Memory (DVD-RAM) などに代表される光記録で使用されている記録膜材料は、Te (テルル) を主成分とするカルコゲン化合物と呼ばれる半導体で、相変化記録膜材料と呼ばれている³⁾。この相変化記録膜材料では、結晶とアモルファス状態での大きな反射率の差 (屈折率の差) や電気抵抗差があり、これらの変化を測定

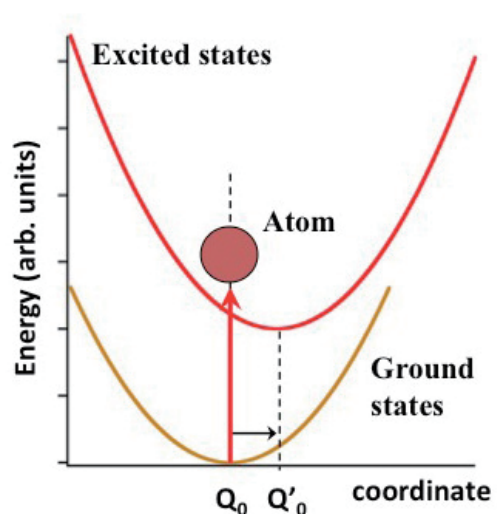


図 1 電子励起による原子変位

電子励起状態 (Excited states) では、ポテンシャルエネルギーが基底状態 (Ground states) とは異なる状態になっており、基底状態における原子の位置 (Q_0) から変位している

することで容易に記録状態か消去状態かを判別可能である。これまで、この結晶とアモルファス状態間の相転移は、1 ナノ秒（10 億分の 1 秒）以上かかると考えられており、実際に SPring-8 の放射光を用いたポンプ-プローブ分光実験でもアモルファス→結晶相転移や⁴⁾、結晶→アモルファス相転移の時間分解観測の試みがなされてきた⁵⁾。しかし、近年、量子力学の基本法則に基づいた電子状態理論を用いて電子状態を解く計算手法である第一原理計算を用いた理論解析が大幅に進み、相変化記録膜材料における電子励起状態の構造変化の解析が可能になった。その中でも特に密度汎関数理論を用いて行われた計算の結果、電子励起を用いることで中間的な状態が発現し、結晶とアモルファス状態間の相転移がピコ秒（1 兆分の 1 秒）の時間領域で起こる可能性が示唆されている⁶⁾。もしピコ秒での相転移スイッチングが実現できれば、現在よりも格段に高速のデータ記録・消去が可能な省電力型の相変化メモリや新たな動作原理のスイッチングデバイスが実現すると期待されている。

2 時間分解 X 線回折測定

本研究では、結晶性が極めて良質な Ge₂Sb₂Te₃ 単結晶薄膜（膜厚 35 nm）を作製し、SACLA においてパルス幅 30 fs の超短パルスレーザー光（波長 800 nm）を励起パルスとして照射した。その瞬時の電子励起の後に時間変化する原子の運動を逐次捉えるため、XFEL パルス（パルス幅 10 fs、光子エネルギー 10 keV）を 1 ps 以下のステップで時間遅延させて試料に照射し、マルチポート CCD (MPCCD) 検出器を用いて X 線回折イメージを時間分解で取得した（図 2）。今回用いた試料は、エピタキシャル成長させた極めて良質な単結晶薄膜であり、その X 線回折は、図 2 の MPCCD 上に示すように回折スポットとして観測された。ブラッグ回折面として最も回折強度が高い (222) 面を選択し、時間分解でこの (222) 面からの X 線回折スポットの変化を追跡したところ、ピコ秒の時間領域で X 線回折スポットの位置が変化し、強度が減少していく様子を捉えることに成功した（図 3）⁷⁾。これは、電子励起前は結晶相であった Ge₂Sb₂Te₃ 単結晶の構造が変化し、結晶を構成する原子がピコ秒の時間スケールで運動し

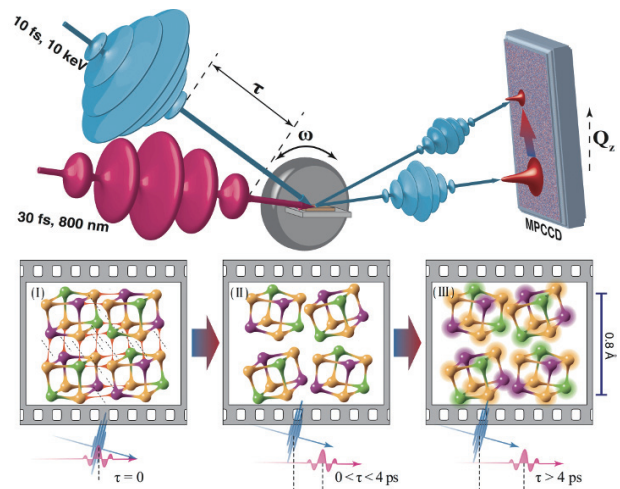


図 2 ポンプ-プローブ型時間分解 X 線回折の概要

(上) 近赤外励起パルス（赤色）照射後、時間遅延 (τ) をおいて、XFEL パルス（青色）を照射し、その回折ピークの変化をマルチポート CCD (MPCCD) で取得する。図中、 ω は試料の回転を示し、 Q_z は散乱ベクトルを示す。(下) (I) ~ (III) はフェムト秒パルス励起で Ge₂Sb₂Te₃ 単結晶に誘起される超高速相転移過程をムービーとして表す。Ge 原子は緑色、Te 原子は黄色、Sb 原子は紫色で示す

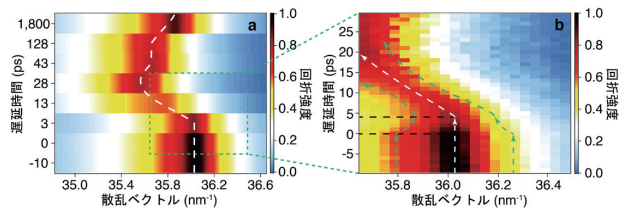


図 3 GST 単結晶薄膜（膜厚 35 nm）において取得した (222) 面からの時間分解 X 線回折測定の結果

点線は、回折ピーク位置の変化を示す。(a) X 線回折ピークの変化を -10 ~ +1800 ps (=1.8 ns) の時間スケールでプロットしたもの。(b) X 線回折ピークの変化を -10 ~ +30 ps の時間スケールで拡大プロットした図

た軌跡を撮影したことに相当する。

また、この原子変位は、光励起後、約 20 ps で最大となり（図 3 右）、この時の散乱ベクトルの変化量 (0.45 nm^{-1}) から、実際の原子の変位として約 2 pm が得られた。その後、更に時間が経過すると、約 1.8 ns で原子変位は、ほぼ元の状態に戻ることも分かった。この X 線回折スポットの位置変化は、格子面間隔の熱膨張を反映すると考えられ、また X 線回折スポットの強度変化は、原子振動の平均二乗振幅が大きくなったことを反映すると考えられる (Debye-Waller 効果)⁸⁾。したがって、この約 2 pm の原子変位は、結晶格子が図 2 下 (II) → (III) で示すように、電子励起により結晶の基本単位を繋げていた結合が切れて、局所的な単位構造間のゆがみが見れ (プロセス II)、更にそれが温度上昇した結果、

全体的に格子面間隔が熱膨張したものと考えられる (プロセス III)。

3 時間分解 X 線吸収微細構造測定

今回観測された構造変化は、図 2 下に示すように、約 0.8 Å (0.08 nm) 以下の極めて微少なスケールで起きた原子の動きを捉えたものである。しかし、時間分解 X 線回折測定の結果だけでは電子励起状態での構造について十分理解できないところがある。そこで、光励起後、最大 1.8 ns に亘って観測された電子励起状態での構造について調べるため、Argonne National Laboratory にある Advanced Photon Source (APS) で行った時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定の結果を図 4 に示す。ここでは、試料として Ge₂Sb₂Te₃ 多結晶薄膜 (膜厚 40 nm) を用い、パルス幅 190 fs の超短パルスレーザー光 (波長 800 nm) を励起パルスとして照射した。その電子励起の後に時間変化する局所構造変化を捉えるため、Ge K 吸収端の XAFS 信号をパルス幅 100 ps の X 線プローブパルスにより観測した。なお、パルス幅が 100 ps と広いいため、図 4 では励起パルス到着から十分時間が経った遅延時間 (約 50 ps) でプローブしている。図 4 (a) から、光励起により 37 nm⁻¹ 付近のスペクトル構造がブロードになっていることが分かる。しかし、図 4 (b) のアモルファス状態と熔融状態との比較を見ると、熔融状態にはなっておらず、したがって、結晶とアモルファス状態との中間状態であると考えられる。以上より、SACLA での高時間分解 X 線回折データ及び APS での時間分解 XAFS 測定の結果は、今まで未知であった相変化記録膜材料において、

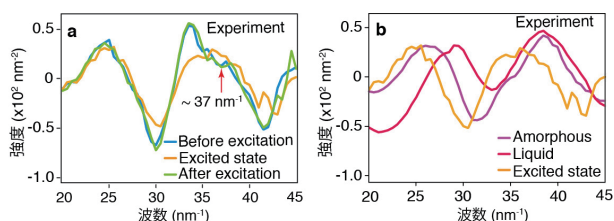


図 4 GST 多結晶薄膜 (膜厚 40 nm) において得られた時間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定の結果 (Ge K-edge)

実験では、パルス幅 190 fs、中心波長 800 nm のレーザーを用いた。(a) 電子励起状態 (Excited state) では、励起前 (Before excitation) とは明らかに異なる構造を持つ。(b) 電子励起状態の構造 (Excited state) は、アモルファス状態 (Amorphous) でも、熔融状態 (Liquid) でもないことが分かった

光励起による結晶からアモルファス状態への相転移プロセスを微視的に理解する上で重要な情報を与えることが期待される。

4 おわりに

本研究成果は、現状の相変化光記録膜や相変化メモリーの相転移過程がピコ秒の時間で起こりえることを示している。なお、Ge₂Sb₂Te₃ の相転移過程の X 線回折 (あるいは電子線回折) 時間分解測定は、近年非常に活発に研究されており、同様の結果が国内外の他研究グループからもほぼ同時期に報告されていることを述べておきたい⁹⁻¹¹⁾。また、近年、1 ps 以下で相転移が起こることが示唆されている GeTe/Sb₂Te₃ 超格子構造薄膜にも本手法を適用できれば¹²⁾、現状の DVD-RAM で用いられる Ge₂Sb₂Te₃ 多結晶薄膜よりも更に省電力かつ超高速の相転移を応用した新たな高速スイッチングデバイスの創製につながるであろう。また、今回、固体薄膜試料において、SACLA がサブ・ナノメートル以下かつ 1 ps 以下の空間・時間分解能で時間分解 X 線回折実験が可能であることを実証できたことから、今後、超短パルスレーザー光と XFEL パルスのタイミングジッターの改善などにより、更に時間分解能を高めることができれば、更に高速の相転移現象の観測が可能になり、様々な先端材料における構造相転移ダイナミクス の 解明につながるものと期待される。

【謝辞】

ここで述べた研究成果は、筑波大学・数理物質系・長谷研究室のメンバー、(国研)産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門の Kirill Mitrofanov 博士、Alexander V. Kolobov 首席研究員、富永淳二首席研究員、弘前大学教育学部の島田透講師、(国研)理化学研究所放射光科学総合研究センタービームライン研究開発グループの矢橋牧名グループディレクター、及び公益財団法人高輝度光科学研究センターXFEL 利用研究推進室の富樫格研究員、片山哲夫研究員、ドイツ Paul-Drude-Institute の Raffaella Calarco 博士、スペイン ICFO - The Institute of Photonic Sciences の Simon Wall 博士、Argonne National Laboratory の Dale Brewe 博士との共同研究によるものである。また、文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題

「相変化記録膜材料の X 線回折プローブによる格子ダイナミクス」(研究代表者:長谷宗明)による支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) Spence, D. E., *et al.*, *Opt. Lett.*, **16**, 42–44 (1991)
- 2) Tanaka, H., *et al.*, *Nature Photon.*, **6**, 540–544 (2012)
- 3) Wuttig, M., *et al.*, *Nature Mater.*, **6**, 824–832 (2007)
- 4) Fukuyama, Y., *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 045001 (2008)
- 5) Fons, P., *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **82**, 041203 (2010)
- 6) Kolobov, A. V., *et al.*, *Nature Chem.*, **3**, 311–315 (2011)
- 7) Mitrofanov, K. V., *et al.*, *Sci. Rep.*, **6**, 20633 (2016)
- 8) Lindenberg, A. M., *et al.*, *Science*, **308**, 392–395 (2005)
- 9) Waldecker, L., *et al.*, *Nature Mater.*, **14**, 991–996 (2015)
- 10) Hada, M., *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 13530 (2015)
- 11) Matsubara, E., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 135501 (2016)
- 12) Hase M. *et al.*, *Nature Commun.*, **6**, 8367 (2015)