

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
国立大学法人 弘前大学  
国立研究開発法人 理化学研究所  
公益財団法人 高輝度光科学研究センター原子の瞬間移動のサブ・ナノメートルの分解能での実時間観測に成功  
～X線自由電子レーザー「SACLA」の有効性を実証～

## 研究成果のポイント

1. DVD 記録材料の Ge-Sb-Te 薄膜で、原子がピコ秒スケールで瞬間移動する様子の観測に成功しました。
2. X線自由電子レーザーの極短パルスを用いることで、ピコ秒/サブ・ナノメートルの分解能を実現しました。

国立大学法人筑波大学数理物質系の長谷宗明准教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門のポール・フォンス上級主任研究員、国立大学法人弘前大学教育学部の島田透講師、国立研究開発法人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、およ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、片山哲夫研究員らの研究チームは、非常に強力な極短X線パルスを発生するX線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLA<sup>注1)</sup>を用いてX線回折実験を行い、現在使用されている記録型DVDや次世代の不揮発性固体メモリー<sup>注2)</sup>として期待されている相変化メモリー<sup>注3)</sup>の記録材料において、電子励起により駆動された原子の瞬間移動をサブ・ナノメートル以下の分解能で観測することに成功しました。

SACLAは、波長が極めて短いX線領域で実現した国内初のX線自由電子レーザー光源です。このXFELは約10 fs(フェムト秒)という極めて短いパルス幅を持つことから、この特性を生かした固体中の原子運動の直接観測や、それに伴う構造変化の瞬間撮影への応用が期待されていました。

本研究チームは、超短パルスレーザー光<sup>注4)</sup>を励起光として、相変化メモリー用記録材料(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>単結晶薄膜)に照射し電子励起することにより構造変化を引き起こし、この後の原子運動の様子をSACLAのXFELパルスを用いて1 ps(ピコ秒)以下の時間分解能でX線回折撮影しました。その結果、原子の運動は励起直後の数psの間は原子の結合が切れて局所的に構造変化するだけですが、20 ps後には温度上昇も加わり、約2 pm(ピコメートル)だけ格子面間隔が膨張した新しい構造に変化することを明らかにしました。またこの原子変位した構造は、100 ps以上も持続し、その後約1.8 ns(ナノ秒)で緩和して元に戻ることもわかりました。

今回観測された電子励起によるピコ秒領域の原子の瞬間移動は、相変化メモリー用記録材料における相転移が、これまで考えられてきたナノ秒ではなく、ピコ秒の時間スケールで起こり得ることを強く示唆しています。すなわち、電子励起を用いた超高速スイッチング相変化デバイスが可能になると期待されます。

本研究成果は、2016年2月12日付け英国科学雑誌「Scientific Reports」にオンライン公開されます。

\* 本研究成果は、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線回折プロブによる格子ダイナミクス」(研究代表者:長谷 宗明)のもとで得られました。

## 研究の背景と経緯

高強度のレーザーパルスを固体に照射すると電子励起が起こり、物質は電子励起状態<sup>注5)</sup>に変化します。この電子励起状態では一般的に原子も非平衡かつ不安定な状態になっており、元の状態における原子の位置から変位していると考えられています。これを利用すると、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、さらに固体の結晶構造をも変化させることができると期待されます。しかし、電子励起状態における原子の変位はサブ・ナノメートル(0.1 nm)以下であり、通常の可視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評価することが難しく、サブ・ナノメートルの波長を持つ X 線レーザーを用いた時間分解 X 線回折測定を行うことが最も有効であると考えられています。

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、相変化材料と呼ばれています。この相変化材料では、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することで容易に記録状態か消去状態かを判別できます。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いました。しかし、近年、第一原理計算<sup>注6)</sup>を用いた理論解析が大幅に進み、その結果、電子励起を用いることで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ます<sup>a)</sup>。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ー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ます。

そこで本研究チームは、世界最先端の X 線自由電子レーザー施設「SACLA」の極短 XFEL パルスを用いて時間分解 X 線回折実験を行い、相変化材料における原子の運動をピコ秒/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ました。

## 研究内容と成果

本研究では、結晶性が極めて良質な  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  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、高密度の電子励起状態を作り出しました。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ました(図1)。今回用いた試料はエピタキシャル成長<sup>注7)</sup>させた極めて良質な単結晶であり、その X 線回折は図1の MPCCD 上に示すように回折スポットとして観測されます。ブラッグ回折面<sup>注8)</sup>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ました(図2)。これは、電子励起前は結晶相であった  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  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た軌跡を撮影したことに相当します。

また、この原子変位は、光励起後、約 20 ps で最大となり(図2右)、この時の散乱ベクトルの変化量( $0.45 \text{ nm}^{-1}$ )から、実際の原子の変位として約 2 pm が得られます。その後、さらに時間が経過すると、約 1.8 ns で原子変位は、ほぼ元の状態に戻りました。この X 線回折スポットの位置変化は、格子面間隔の膨張を反映し、また X 線回折スポットの強度変化は、原子間振動の平均二乗振幅が大きくなったことを反映します(Debye-Waller 効果<sup>注9)</sup>)。したがって、この約 2 pm の原子変位は、結晶格子が図1下(II)→(III)のムービーで示すように、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現れ(プロセス II)、さらにそれが温度上昇にした結果、全体的に格子面間隔が膨張したものと考えられます(プロセス III)。

今回観測された構造変化は、図1下に示すように、約 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す。また、最大 1.8 ns に亘って観測された電子励起状態での構造は、Advanced Photon Source<sup>注10)</sup>で行った X 線吸収分光の結果(図3)から、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、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と思われます。

## 今後の展開

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ます。また、近年、1ピコ秒以下で起こることが分かった GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 超格子<sup>注11)</sup>構造薄膜の相転移<sup>b)</sup>の観測にも本手法を適用できれば、現状の Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 多結晶薄膜よりもさら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ります。

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ピコ秒以下の空間・時間分解能で時間分解 X 線回折実験が可能であること実証できたことから、今後、さらに時間分解能を 100 fs 以下にまで高めることができれば、さらに高速の相転移現象の観測が可能になり、さまざまな先端材料における構造相転移ダイナミクスの解明に繋がるものと期待されます。

## 参考図

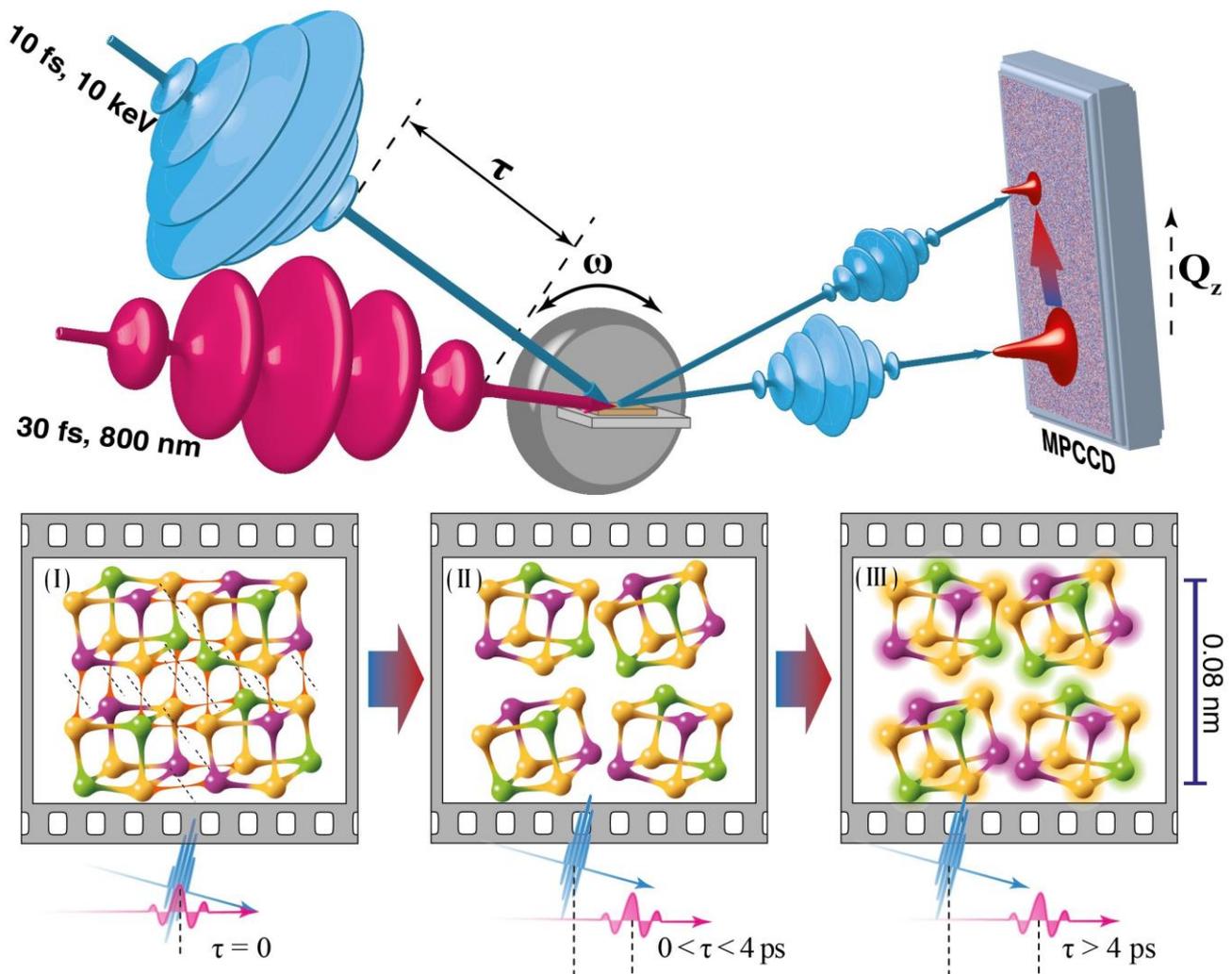


図1 (上)ポンプ-プローブ型時間分解 X 線回折の概要を示す。近赤外励起パルス(赤色)照射後、時間遅延( $\tau$ )において、XFEL パルス(青色)を照射し、その回折ピークの変化をマルチポート CCD(MPCCD)で取得する。图中、 $\omega$ は試料の回転を示し、 $Q_z$ は散乱ベクトルを示す。(下) (I)~(III)はフェムト秒パルス励起で Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 単結晶に誘起される超高速相転移過程をムービーとして表す。Ge 原子は緑色、Te 原子は黄色、Sb 原子は紫色で示す。

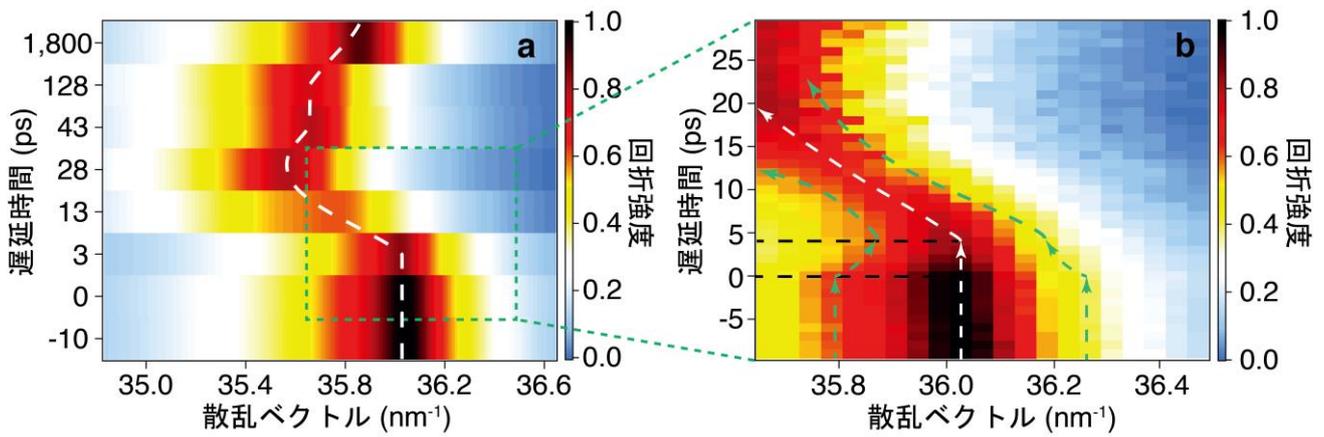


図2 (222)面からの時間分解 X 線回折測定の結果。白色点線は、回折ピーク位置の変化を示し、また緑色点線は、回折スポット全体の変化を示す。(a) X 線回折ピークの変化を-10~+1800 ps(= 1.8 ns)の時間スケールでプロットしたもの。横軸は、散乱ベクトルである。(b) X 線回折ピークの変化を-10~+30 ps の時間スケールで拡大プロットしたもの。光励起前に、回折ピーク的位置は、約 36 nm<sup>-1</sup>にあるが、励起直後に強度の減少が始まり、さらに約 4 ps で低散乱ベクトル側へのシフトが始まるのが分かる。このシフトは、約 20 ps で最大になり、その後 1.8 ns でほぼ元に戻る。

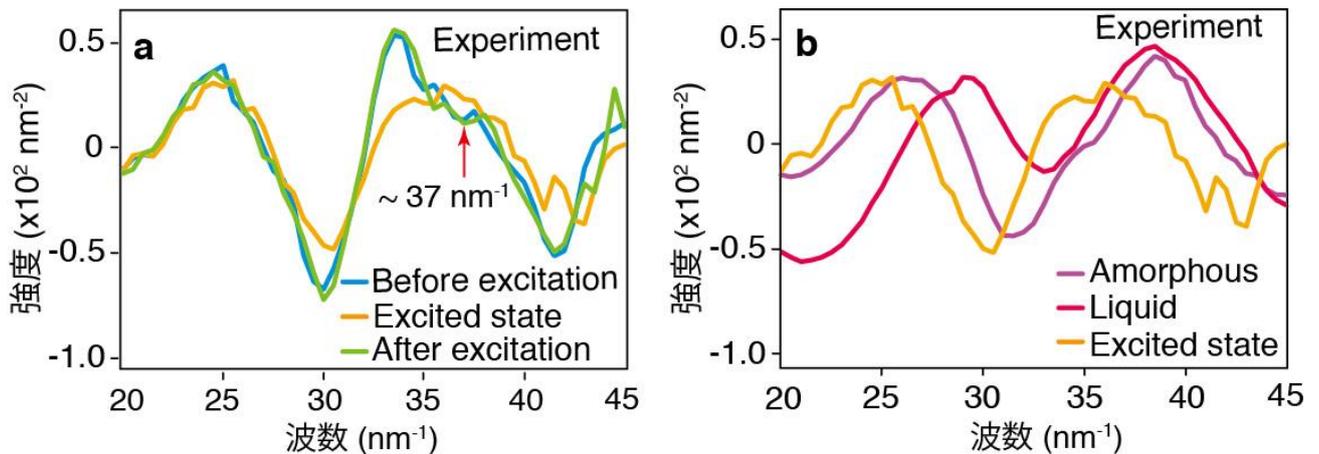


図3 GST 多結晶薄膜において得られた時間分解 X 線吸収微細構造(XAFS)測定の結果。(a)電子励起状態(Excited state)では、元の結晶(Before excitation)とは明らかに異なる構造を持つ。(b)さらにこの構造(Excited state)は、アモルファス(Amorphous)でも、液体(Liquid)でもないことが分かる。

**用語解説**

注1) X 線自由電子レーザー(XFEL)施設「SACLA」

理研と高輝度光科学研究センターが共同で建設した日本で初めての XFEL 施設。科学技術基本計画における 5 つの国家基幹技術の 1 つとして位置付けられ、2006 年度から 5 年間の計画で建設・整備を進めた。2011 年 3 月に施設が完成し、SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser の頭文字を取って SACLA と命名された。2011 年 6 月に最初の X 線レーザーを発振、2012 年 3 月から共用運転が開始され、利用実験が始まっている。大きさが諸外国の施設と比べて数分の一とコンパクトであるにも関わらず、0.1 ナノメートル以下という世界最短波長のレーザーの生成能力を有する。

## 注2) 不揮発性固体メモリー

不揮発性メモリーとは、電源を切っても記録した情報を保持できる記録装置(メモリー)のことをいう。特に半導体など、固体で作製された不揮発性メモリーを不揮発性固体メモリーと呼ぶ。

## 注3) 相変化メモリー

不揮発性固体メモリーの一つであり、カルコゲン化合物と呼ばれる半導体が相変化メモリーの記録膜材料として用いられる。半導体レーザーなどのパルス状レーザービームやパルス電流を入射させることによって光記録膜の温度を変化させ、結晶とアモルファス相を高速でスイッチできる。

## 注4) 超短パルスレーザー

フェムト秒( $10^{-15}$  秒)の時間幅を持つパルス状レーザービームである。

## 注5) 電子励起状態

通常、半導体など固体の電子は、価電子帯(基底状態)に多く存在しているが、光照射などの刺激(励起)により、電子はさらに上の高い電子エネルギー状態(伝導帯)に遷移する。この高い電子エネルギー状態を電子励起状態という。

## 注6) 第一原理計算

第一原理計算とは、「もっとも基本的な原理に基づく計算」という意味で、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り、物質の光学特性などの物性を求めることができる。

## 注7) エピタキシャル成長

単結晶基板の上にさらに単結晶の成長を行い、結晶方位がそろった単結晶薄膜を成長させる薄膜結晶成長技術のことをいう。

## 注8) ブラッグ回折面

結晶にある角度でX線を入射すると、X線の波長と原子配列の間隔が一致し、X線が強め合って反射する。このときX線の波長( $\lambda$ )と、X線と物質の原子配列面(面間隔  $d$ )とのなす角( $\theta$ )の間にはブラッグの法則( $\lambda = 2d \sin \theta$ )が成り立つ。(222)面は、この原子配列面の一つである。また、このとき、散乱ベクトル( $Q$ )は、 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  で与えられる。

## 注9) Debye-Waller 効果

原子の熱的振動によって、原子が静止した結晶格子によるX線回折強度よりもX線回折強度が減衰する効果のことをいう。この減衰の度合いは、Debye-Waller 因子(温度因子)で見積もることができる。

## 注10) Advanced Photon Source

米国イリノイ州のアルゴンヌ国立研究所内にある大型放射光施設で、日本の SPring-8、フランスの European Synchrotron Radiation Facility と並んで世界の第3世代大型放射光施設の1つである。

## 注11) 超格子

超格子とは、厚さがそれぞれ数ナノメートルの二種の超薄膜を周期的に積層させたものである。特に、異なる二種の半導体超薄膜を積層させた超格子を半導体超格子と呼び、1970年に江崎玲於奈博士とTsu博士により半導体超格子が提案された。その応用は、材料科学・物理・デバイス作製といった幅広い科学技術分野に波及している。

## 参考文献

- a) Alexander. V. Kolobov, *et al.* 2011, Distortion-triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy. *Nature Chem.* **3**, 311-316 (doi: 10.1038/nchem.1007).
- b) Muneaki Hase, Paul Fons, Kirill Mitrofanov, Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga, 2015, Femtosecond structural transformation of phase-change materials far from equilibrium monitored by coherent phonons. *Nature Commun.* **6**, 8367 (doi: 10.1038/ncomms9367)

## 掲載論文

- 【題名】 Sub-nanometre resolution of atomic motion during electronic excitation in phase-change materials  
(相変化記録膜材料における電子励起下の原子運動のサブナノメートル分解測定)
- 【著者名】 Kirill V. Mitrofanov, Paul Fons, Kotaro Makino, Ryo Terashima, Toru Shimada, Alexander V. Kolobov, Junji Tominaga, Valeria Bragaglia, Alessandro Giussani, Raffaella Calarco, Henning Riechert, Takahiro Sato, Tetsuo Katayama, Kanade Ogawa, Tadashi Togashi, Makina Yabashi, Simon Wall, Dale Brews, and Muneaki Hase
- 【掲載誌】 *Scientific Reports* (doi:10.1038/srep20633)

## 問い合わせ先

### 【研究に関すること】

長谷 宗明(ハセ ムネアキ)  
筑波大学 数理物質系・物理工学域 准教授

Paul Fons(ポール フォンス)  
産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門 上級主任研究員

### 【取材に関すること】

筑波大学 広報室  
Tel: 029-853-2039  
E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

産業技術総合研究所 企画本部 報道室  
Tel: 029-862-6216 FAX: 029-862-6212  
E-mail: press-ml@aist.go.jp

国立研究開発法人理化学研究所 広報室 報道担当  
TEL: 048-467-9272 FAX: 048-462-4715  
E-mail: ex-press@riken.go.jp

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及啓発課  
TEL: 0791-58-2785 FAX: 0791-58-2786  
E-mail: kouhou@spring8.or.jp