

高速相変化型光記録材料GeTe-Sb₂Te₃アモルファス化合物の
XAFSによる研究
XAFS Study of the Local Structure of Amorphous GeTe-Sb₂Te₃
Pseudo-binary Compound, a High-speed Phase-change Material

松永 利之¹⁾, 山田 昇²⁾, 小原 真司³⁾, 本間 徹生³⁾
Toshiyuki Matsunaga¹⁾, Noboru Yamada²⁾, Shinji Kohara³⁾, and Tetsuo Honma³⁾

¹⁾パナソニック(株) マテリアルサイエンス解析センター

²⁾パナソニック(株) デジタル・ネットワーク開発センター

³⁾(財)高輝度光科学研究センター

¹⁾Materials Science and Analysis Technology Center, Panasonic Corporation

²⁾Digital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation

³⁾Japan Synchrotron Radiation Research Institute

相変化記録材料 Ge₈Sb₂Te₁₁ アモルファス相の構造を XAFS 法により調べた。この化合物も、この系の代表的化合物である Ge₂Sb₂Te₅ と同様、その原子配列は、主に Ge-Te、Sb-Te の原子対により構成され、対応する NaCl 型結晶相の原子配列とよく似ていた。このことが、アモルファス相から結晶相への高速相変化に貢献している。一方、アモルファスの構造中には、共有結合性の高い Ge-Ge の同種原子対が存在し、それが、アモルファス相の安定性に寄与していると考えられる。

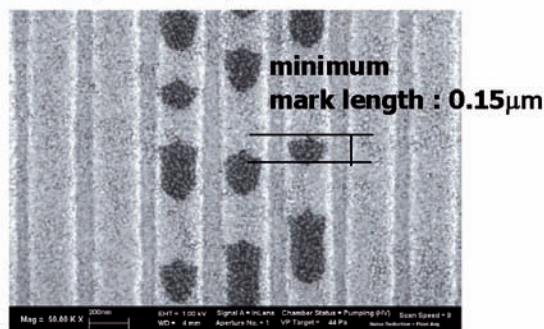
キーワード： 相変化記録、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系、Ge₈Sb₂Te₁₁、Ge₂Sb₂Te₅、EXAFS

背景と研究目的：

DVD-RAM (digital versatile disc – random access memory) や Blu-ray disc に代表される書換型光ディスクでは、物質の相変化に伴う光学特性の変化を利用して情報記録を行っている。現在、最もよく知られている相変化材料は GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系薄膜であって、数 10 ns という短いレーザー照射により、結晶相 (消去状態) – アモルファス相 (記録状態) 間の可逆的構造変化が誘起され、反射率や透過率等の光学的特性が変化する。すなわち、記録する場合には、強いパワーでレーザー照射を行い、照射部を瞬時に融点 (600°C 近傍) 以上に加熱して溶融した後、急冷して、図 1 に示されるようなアモルファス状態の記録マークを形成する (結晶 → 液体 → アモルファス)。また、消去する場合には、レーザーパワーをやや弱くし、400°C 程度にまで昇温することで、上記アモルファスマークをアニールすることにより結晶化する (アモルファス → 結晶)。そして、記録した信号を再生する場合には、記録マークに変化を与えない程度にレーザーパワーを十分低くして照射し、その反射光の強度変化を読みとるのである。書換型といえども、光ディスクにとっては、記録を長時間、保持できることも重要な要素であり、一般に市販されているディスクでは、数十年にわたって記録保持が可能である。書き換えるときは数 10 ns の短時間、一方、一旦書いた記録は 30 年以上にわたって保持可能、これら二つの時間差は、実に、10¹⁷ ~ 10¹⁸ 倍にも及ぶ。なぜ、このようなことが可能なのであろうか。この系の代表的な化合物組成は Ge₂Sb₂Te₅ であるが、現在、

Blu-ray等の相変化光ディスクの記録膜の膜厚は、高密度記録、多層記録を行うため、数nmレベルにまで薄くなっている。このような極薄膜でも、アモルファス/結晶間での十分な光学変化（差分信号強度）を得るため、材料の組成は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ から、よりGeTe-richな、 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 、 $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ にシフトしている。我々は、製品開発過程において、高速相変化特性に、例え少量であってもSbが大きく寄与することを把握しており、この課題においては、 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ アモルファス相の構造、その熱変化を調べ、構造の安定性、並びにSbが高速相変化に果たす役割を明らかにすることを目的とした。

Track pitch : 0.32 μm



Film thickness : 6 nm

図1：相変化記録膜上のアモルファス記録マーク観察結果

実験：

BL14B2ラインを用い、10Kの低温から、結晶層に相転移する温度、約430Kに至るまで、段階的に温度を変え、三元素のK吸収端に関する測定を、透過法により行った。測定用試料は、カプトンフィルム上に、 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 薄膜を、スパッタ法により300nm厚形成し、それを裁断し重ね合わせるにより得た。

Ge-K/11.104KeV/ $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 薄膜（膜厚300nm/25 μm カプトンフィルム×110枚）

Sb-K/30.486KeV/ $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 薄膜（膜厚300nm/25 μm カプトンフィルム×270枚）

Te-K/31.816KeV/ $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 薄膜（膜厚300nm/25 μm カプトンフィルム×270枚）

結果および考察：

現在、全測定温度について解析を進めているが、ここでは10K、300K(RT)のものについて、解析を行った結果を表1に示す。後方散乱因子、平均自由行程などは、予め、対応する結晶の構造解析を行い、それらの温度因子からDebye温度を見積もり、FEFF [1] 計算により求めた（標準試料）。 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ アモルファス化合物は、3つの元素で構成されているので、それらの元素が、全くランダムに配位しているとすれば、全部で、6種類の原子対が存在可能である。しかしながら、Paesler等 [2] によれば、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス化合物中には、Ge-Ge、Ge-Te、Sb-Teの三種類の結合しかないと結論している。但し、Sb-Teは、正にイオン化した Te^+ との結合も存在するとしているため、それも併せると、計4種の結合(Ge-Ge、Ge-Te、Sb-Te、Sb- Te^+)が、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス中に存在することになる。我々は、今回、この仮定を $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ アモルファスにも適用し解析を行った。表1に示されるように、Ge、Sb、Teには、それぞれ、約3.5個、2.8個、2.0個の原子が配位していた。これらの値は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファスに関するXAFS解析結果、Ge:3.6、Sb:3.2、Te:2.5と比較すると、多少、Sb、Teの配位数が、減少しているように見える。この不一致、或いは組成依存性については、現在、検討を行っている最中である。また、表1に示されるように、解析の結果、アモルファス中には、結晶中(Ge/SbとTeが交互に配列したNaCl型構造)には存在しないGe-Geの同種原子対が、Ge原子一個当たり、1.4個ほど存在した。一方、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ アモルファス中には、0.8個のGe-Ge同種原子対が存在していた。現在市販されている光ディスクでは、通常的生活環境下で、30年~100年に渡って記録保持が可能である（アモルファス相が安定に維持される）。そして、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元組成において、GeTe比が増えるほど、

記録は安定に保持できることが、光ディスクのデバイス特性として明らかとなっている(しかし、一方で、高速相変化性が徐々に失われる)。この Ge-Ge 同種原子対の存在が、アモルファス相を安定化させている主要因であると考えられる。事実、Ge₂Sb₂Te₅ アモルファス薄膜の XAFS 昇温測定において、アモルファス相は 120~130°C で結晶相に相転移したが、今回の Ge₈Sb₂Te₁₁ の場合、160~170°C まで、アモルファス相を維持し続けた。これは、GeTe が増えるほど、 T_x (アモルファス-結晶相転移温度) が増加すること[3]を良く再現した結果である。Ge は、良く知られているように、互いに非常に強く共有結合する元素であり、その結晶は、融点(1210.6 K)の非常に高いダイヤモンド構造である。結晶中の Ge-Ge の原子間距離は 2.45Å(at RT)であり、デバイ温度は 374K と非常に高い。今回、解析したアモルファス中の Ge-Ge の結合距離は、2.50 Å であり、Ge 結晶のものに非常に近い値となっていた。一方で、アモルファスは、Ge-Ge の同種原子対を除いて、その他の部分は Ge/Sb と Te が交互に並んだ原子配列を持っている。即ち、アモルファスの構造も、主に、Ge-Te、Sb-Te の原子対から構成されている(表 1)。Ge/Sb と Te が交互に並んだ原子配列は、NaCl 型構造の原子配列の特徴そのものであり、アモルファスが結晶に相転移した後、NaCl 型構造を持つことが頷ける。この両相の構造の類似性が、レーザー照射により瞬間的に照射部を発熱させることによって(反応速度が著しく短縮され)、高速相変化を実現している要因となっている。言い換えれば、アモルファスと結晶の構造が類似しているからこそ、GeTe-Sb₂Te₃ は高速な相変化が可能であるとも言える。今後、全測定温度について解析を進めると共に、Ge₂Sb₂Te₅ と比較しながら、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系アモルファス相の構造の安定性、並びに Sb が高速相変化に果たす役割を明らかにしたいと考えている。

表 1 : Ge₈Sb₂Te₁₁ に関する XAFS 解析結果 (上 : 10K, 下 : RT)。m は配位数、n は (一分子当たりの) 原子対の数、R は結合長(Å)を、それぞれ、表している。

Atom (i)	Pair (i-j)	m_{ij}	n_{ij}	R_{ij}
Ge	Ge-Te	1.97	15.7	2.60
	Ge-Ge	1.48	11.9	2.51
Sb	Sb-Te	2.50	5.0	2.81
	Sb-Te ⁺	0.53	1.1	2.49
Te	Te-Sb	0.37	4.0	2.83
	Te ⁺ -Sb	0.08	0.9	2.49
	Te-Ge	1.70	18.7	2.60

Atom (i)	Pair (i-j)	m_{ij}	n_{ij}	R_{ij}
Ge	Ge-Te	1.99	15.9	2.59
	Ge-Ge	1.33	10.6	2.51
Sb	Sb-Te	2.15	4.3	2.80
	Sb-Te ⁺	0.63	1.3	2.47
Te	Te-Sb	0.50	5.5	2.76
	Te ⁺ -Sb	0.14	1.6	2.47
	Te-Ge	1.42	15.6	2.60

参考文献

- [1] Ankudinov, A.L., Ravel, B., Rehr, J.J. & Conradson, S.D. *Phys. Rev. B* **58**, 7565-7576, (1998).
- [2] Paesler, M. A., Baker, D. A., Lucovsky, G., Edwards, A. E. & Taylor, P. C. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 873- (2007).
- [3] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1, 2849 (1991).