

## 次世代高速書き換え型相変化光ディスク記録膜の局所構造解析 による微量元素と界面層効果の解析

### Influence of Trace Element and Interface Layer to High-Speed Rewritable Phase-Change Optical Recording Media by SR-XAFS Method

中居 司 (16803), 吉木 昌彦 (4423), 佐藤 裕広 (19054)  
Tsukasa Nakai, Masahiko Yoshiki and Yasuhiro Satoh

(株)東芝 研究開発センター

Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

GeBiTe(GBT)は、GeSbTe(GST)より高速に結晶化がするが、GBTが何故GSTより高速に結晶化するのか、そのメカニズムは明らかとなっていない。GBTにおける高速結晶化は、GBT中のBiがキーになっていると推察される。そこで、GBT中のBi近傍の局所構造に着目し、実構造サンプルを用いてXAFS解析を行った。その結果、結晶状態(Cry.)には吸収端近傍に強い振動があるが、アモルファス(Amo.)ではそれらが比較的小さい。他方、Amo.ではEXAFS振動が強いが、Cry.ではそれらが小さかった。すなわち、Amo.とCry.間の電子状態変化と原子配列の局所構造が明らかになった。これらは、Bi近傍の局所構造の特徴的な変化の一つと期待され、高速結晶化に寄与していると推察される。

The crystallization speed of GeBiTe(GBT) is faster than that of GeSbTe(GST) for crystallization process. Why does GBT crystallize faster than GST? The high-speed crystallization mechanism for GBT has not been clarified yet. The local structure of GBT around Bi was analyzed using XAFS on the actual media like sample, because Bi is speculated to be a key element in GBT, although amount of Bi is very lower than those of other elements in GeTe rich GBT. Strong oscillation near absorption edge for crystalline state was observed in contrast with that for amorphous state. On the other hand, EXAFS oscillation for amorphous state was clearly obtained, however, that for crystalline state was negligibly small. Namely, changes in the electronic structure and the local structure of GBT between amorphous and crystalline states were observed in detail. That behavior is one of characteristic changes for local structure around Bi in GBT. We speculate that the local structure of GBT contributes to high-speed phase change.

#### 1. 背景:

書き換え型の光ディスクには、主に相変化記録方式が採用されている。相変化記録材料は、GeSbTe(GST)系に代表される、いわゆる擬二元系化合物と共晶系化合物に大別される。これらの材料系では、それぞれ結晶化モードが異なる。例えば、擬二元系では、結晶核の形成頻度が高く、これらの結晶核による結晶化が支配的であるが、これに対して共晶系では結晶成長による結晶化が支配的である[1]。すなわち、両者では結晶化のメカニズムも異なる。

GST系に代表される擬二元系化合物では、高密度化に有利なランド・グループ記録が可能であり、共晶系化合物と比較してより高密度化が可能と期待される。一方、結晶化速度は擬二元系より共晶系の方が材料系のバラエティーが多いこと、ベースとなる化合物が比較的単純であることも幸いして有利である。GST等の擬二元系ではベースとなる材料系を固定して、高速化

に寄与する元素の添加や界面層を用いた高速化が主流である。例えば、GSTではSnやBiを添加することにより、結晶化速度が速くなる。GSTのSbをBiで完全に置換したGeBiTe(GBT)は、更に高速に結晶化が可能である[2]。

光ディスクでは、結晶化はもちろんレーザーを照射することにより行われる(ここでは、レーザー・アニールと呼ぶ)。レーザー・アニールにより得られる結晶相は準安定相として知られている。この準安定の結晶相は、比較的低温の加熱による通常のアニールでも得ることが出来る。これらの結晶構造は、GST、GBT共にNaClタイプであることが知られている。NaCl構造は立方晶系に属し、比較的単純な構造と位置づけられるため、結晶化し易いとも想像されている。GSTとGBTを同じ組成において比較した場合には、GBTの格子定数はGSTのそれより大きいことが分かった。そのため、相変化時に原子が移動し易いのではないかと期待される[3]。ならば、ア

モルファス状態の原子配置に特徴があるのではと想像されるが、GBTのアモルファス状態の局所構造については明らかとなっていない。そのため、GSTとGBTの違いはもちろんGBTで何故高速結晶化が可能なのか、そのメカニズムは明らかとなっていない。

## 2. これまでの成果と本研究の目的：

我々は高速書き換え型の次世代、青紫色LDを用いた光ディスクに対して、実メディアを用いて、GBT中のGe近傍の局所構造についてX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure : XAFS)解析することに成功した[4]。また、この解析は非破壊で行うことが可能であり、サンプルの帯電状態などを気にすることなく測定を行うことができる。そのため、光記録媒体において界面層の有無についての議論を可能とした。具体的な解析では、主に界面層の有無を比較し、その結果、界面層は隣接原子の分布に僅かではあるが寄与していることが明らかとなった。

一方で、硬X線光電子分光法(Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy : HX-PES)を用いた解析によると界面層は、価電子帯のスペクトル(状態密度DOSに相当)を変化させることも明らかとなっている[5]。これらが、高速結晶化に重要な役割を演じていると予想している。

残る課題としては、BiとTeの挙動が挙げられる。GSTの場合、Teは結晶-アモルファス間で大きくは動かないとの報告[6]があるため、GBTではBiの挙動が非常に興味深い。次世代の青紫色LDを用いる高密度媒体では、GBTの中でも、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、いわゆる線上組成で、かつGeTeリッチ組成が好適である。そのため、Biは比較的

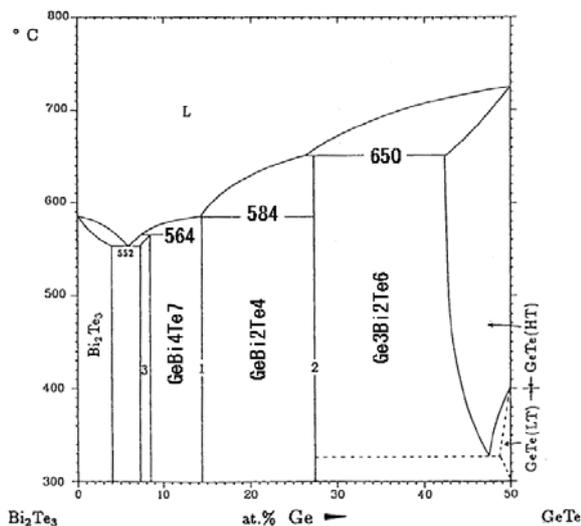


Fig. 1 Phase diagram for GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudo-binary systems.

微量元素となる。参考までに GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の擬二元系の状態図を Fig. 1 に示す。本研究では、GBTが如何にして高速に結晶化するのか、そのメカニズムを探索するために、GBT中のBi近傍の局所構造に着目してXAFS解析を行った。

## 3. 試料および実験：

分析サンプルは、我々が開発している高速書き換え型の片面二層タイプの媒体と同様な膜構造を有する多層膜で、0.6mmのポリカーボネート(PC)基板上に成膜したものをを用いた。我々は、これらを実構造サンプルと呼ぶ。記録膜であるGBTの膜厚は、10[nm]である。成膜は現行の書き換え型DVDの量産に用いられているOCTAVA-II(芝浦メカトロニクス社製)を用いた。記録膜の状態としては、(i)as depo.のアモルファス状態(Amo.)、(ii)初期化工程(レーザーによる結晶化)により結晶化された状態(Cry.)の2つの状態について、また界面層の効果を見るために界面層がある場合と、無い場合の両者を比較した。

実験は、BL14B2にて実施され、Bi L III 吸収端を用い、19素子の半導体検出器(SDD)を用いて蛍光収量法を用いて解析を行った。また、散乱X線等を押さえ、検出器のダイナミック・レンジを有効に利用するため、 $\mu t=6$ のGeフィルターを用いた。

GBTのGeに対する実験では、実メディアそのものを特別な加工を行うことなく測定を行った[4]。すなわち、記録膜へのX線の照射および発生した蛍光X線の検出は、0.6[mm]のPC基板を通して行った。今回はBiが比較的微量元素であるため、検出されるX線の強度が弱くなる。加えてPC基板は照射および発生するX線を減衰させ、かつ散乱X線の原因の一つでもある。そのため、解析に十分なSN比を保ち、かつ現実的な測定時間で実験を完了させることを考慮して、X線を照射および検出する側のPC基板を

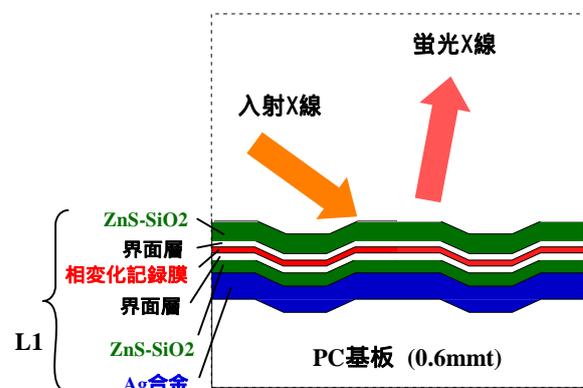
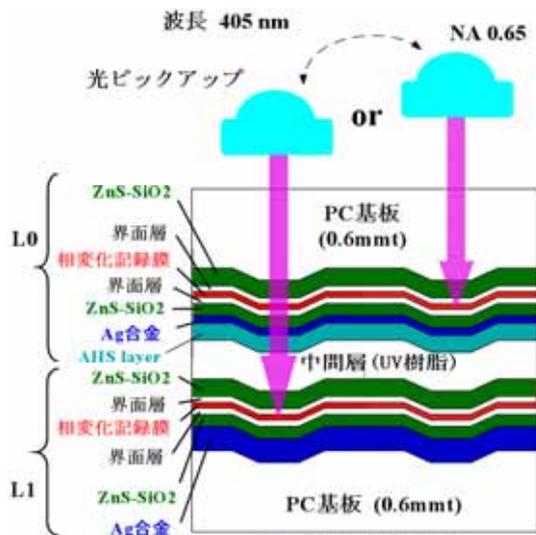


Fig. 2 The cross-sectional view of sample (with interface layer).



AHS layer : Additional heat sink 層

Fig. 3 The cross-sectional view of dual-layer type optical recording media.

Fig. 2に示すように貼り合せない構造のサンプルを用いた。なお、Fig. 3はベースとなっている書き換え型片面二層媒体の膜構造の例である。

#### 4. 結果および考察：

Fig. 4 に測定結果の一例を示す。この図は界面層を用いないサンプルで、記録膜が結晶とアモルファスの両者を比較した結果である。Fig. 5 は、Fig. 4 から求めた  $k$  である。これらの図から分かるように Cry.には吸収端近傍に強い振動があるが、Amo.ではそれらが比較的小さかった。一方、Amo.では EXAFS 振動が認められるが、Cry.ではそれらが非常に小さい。EXAFS 振動の挙動は、GBT 中、および GST 中の Ge でも同様だっ

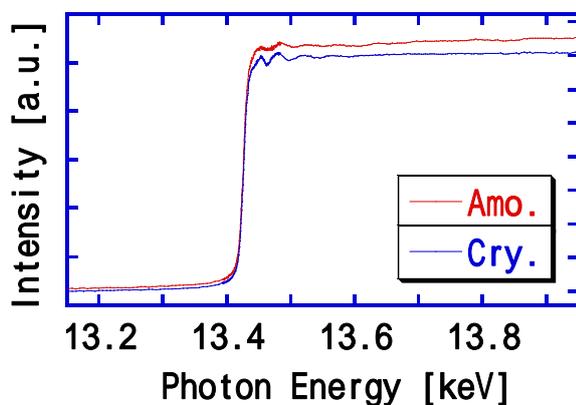


Fig. 4 The XAFS spectra of both amorphous and crystalline samples have been observed as the Bi L III-edge using the actual media like sample (without an interface layer).

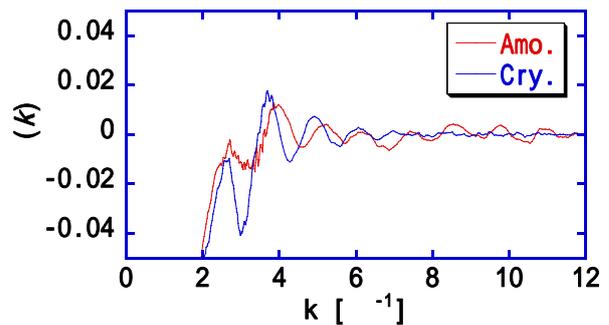


Fig. 5 The  $k$  spectra of both amorphous and crystalline samples have been observed as the Bi L III-edge using the actual media like sample (without an interface layer).

たが、相変化膜の局所構造の特徴的な変化の一つと期待している。

#### 5. まとめ：

本研究では、GBT が如何にして高速に結晶化するのか、そのメカニズムを探索するために、GBT 中の Bi 近傍の局所構造に着目して XAFS 解析を行った。その結果、Cry.には吸収端近傍に強い振動があるが、Amo.ではそれらが比較的小さい。他方、Amo.では EXAFS 振動が観測されるが、Cry.ではそれらが小さかった。これらは、Bi 近傍の局所構造の特徴的な変化の一つと期待され、高速結晶化に寄与していると推察される。

#### キーワード：

相変化型光ディスク、高速書き換え媒体、実メディア、界面層、相変化記録膜、擬二元系化合物、共晶系化合物、GeBiTe(GBT)、結晶、アモルファス、XAFS、Bi L III 吸収端

#### 参考文献

- [1] E.R.Meinders, et al., J. Appl. Phys., **91** (2002) 9794.
- [2] T. Nakai, et al., Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [3] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., to be published (2008).
- [4] T. Nakai, et al., Tech. Dig. ODS '07, (2007) WC4.
- [5] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **46**, (2007)3968.
- [6] A. Kolobov, et al., Nature materials, **3** (2004)703.