

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(2)

Influence of Trace Element and Interface Layer to High-Speed Rewritable Phase-Change Optical Recording Media by SR-XAFS Method (2)

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)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中の微量元素 Bi が Te 近傍の局所構造に与える影響を検討した。その結果、Bi は微量ではあるものの、Te の吸収端近傍、すなわち XANES 領域に影響を与え、かつその効果は Bi 量により異なることが明らかになった。Bi は微量ながら GBT の電子状態にも影響を与えていると推察される。

Why does GBT crystallize faster than GST and/or others? The high-speed crystallization mechanism for GBT has not been clarified yet. The local structure of GeTe rich GBT around Te in addition to that around Ge and Bi was analyzed using XAFS on the actual media like sample. The trace amounts of Bi affects XANES spectrum for Te k-edge. The behavior depends on the Bi concentration. Bi has an influence on the electrical state of GBT although amount of Bi in GeTe rich GBT is lower than other constituent elements. These functions are differences between GST and GBT.

1. 背景:

書き換え型の光ディスクの原理、もしくは相変化メカニズムの理解に向けた研究は、近年、盛んになっている。その中でも A. Kolobov らが GeSbTe(GST)に対して提案した”アンブレラ・フリップ・フロップ・モデル”は[1]、従来とは大きく異なるアイデアであったため、センセーショナルに受け止められた。その結果、相変化メカニズムの理解について、多くの研究者の興味を再喚起したと思われる。一方で、GST より結晶化速度が速い材料の開発(高転送レート媒体の開発)や次世代光ディスクの開発も大きく進展している。例えば、記録膜材料の開発については GST の Ge を Sn で、または Sb を Bi で置換した GeSnSbTe、または GeSbTeBi 等は GST より高速に結晶化するので、高転送レート媒体の記録膜として好適である。また、更に記録膜の上下に界面層と呼ぶ、極薄の誘電体層を設けることで、結晶化速度を向上させる技術も開発された[2]。

2. これまでの成果と本研究の目的:

我々は、次世代高速書き換えタイプの相変化光ディスクの記録膜として、GST の Sb を Bi で完全に置換した GeBiTe(GBT)が、より高速に結晶化が可能であることを見出した[3]。更にこの記録膜と界面層材料の選択により高速書き換え

媒体の実現性を示した[3、4]。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おり、同じ組成に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。このため、GBT は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[5]。よって、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 が何故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。

我々は、実メディアを用いて GBT 中の Ge 近傍の局所構造を X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure : XAFS)解析することに成功し[6]、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 DOS を変化させることも明らかとなっている[7]。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 [1]があるため、GBT では Bi の挙動が非常に興味深い。青紫色 LD を用いる次世代高密度媒体では、GBT の中でも、GeTe-Bi₂Te₃、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 は微量元素となる。

前報では、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 [8]。本研究では、もう一方の Te 近傍の局所構造に着目して、微量 Bi が Te 近傍の局所構造に与える影響を検討した。

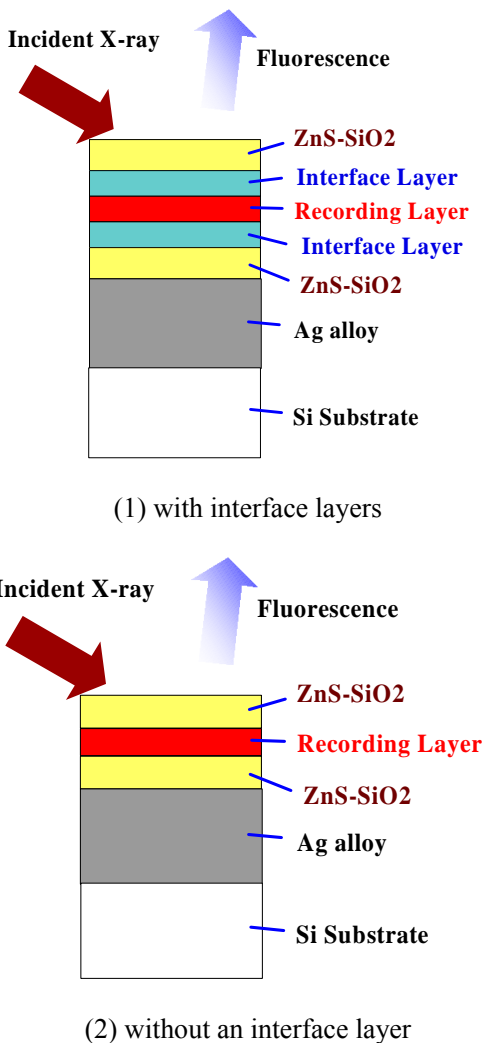


Fig. 1 The cross-sectional view of the sample.

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媒体と同様な構造を有する多層膜で、Si 基板上に成膜したものをを用いた(実構造サンプルと呼ぶ)。Fig. 1 にサンプルの膜構成例を示す。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)準安定相の結晶相に結晶化した状態(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、そして Bi 量の違い等を比較した。実験は、BL14B2 にて実施され、Te k 吸収端を用いて、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。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、100[μm]の Sn 箔をフィルターとして用いた。

我々は、従来、実メディア、もしくはポリカーボネート(PC)基板上に実メディアと同じ多層膜を成膜し、サンプルとしていた。Te k 吸収端近傍、~32[keV]近傍では PC 基板からの、非弾性散乱(コンプトン散乱等)が非常に大きいため、検出される信号のバック・グラウンド成分が非常に大きくなる。そのため、サンプルからの信号成分の抽出を難しくしてしまう。上記の非弾性散乱成分は、上記のエネルギー帯では主に基板から発生することが経験的に知られている。特に PC 基板はその発生量が非常に大きい。ガラス基板(Glass Sub.)、もしくは Si 基板(Si Sub.)は、比較的非弾性散乱成分が小さいと推定されるが、その程度については検討された例は無かった。そのため、GST 等の薄膜の Te k 吸収端に対して、蛍光法で検討された例はほとんど無かった。本研究では、PC 基板ではないものの、実構造サンプルにおいて、蛍光法で測定に初めて成功した。これにより界面層の効果について検討ができる環境がようやく整ったと言える。

4. 結果および考察：

解析結果について述べる前に基板の効果について述べる。Fig. 2 は、界面層が無い膜構成で、記録膜がアモルファス状態の時の XAFS 波形である。Si 基板を用いた場合には基板からの回折線の影響を避けるため、基板を回転させた。図から分かるように波形上で両者の基板間に大きな差は認められなかった。これらの波形を解析した結果を比較すると、若干ではあるが Si 基板の方が SN 比が良かったため、各サンプル間を比較する基板としては Si 基板を選択した。Si 基板を用いるデメリットとしては、Si 基板からの回折を回避するためサンプルを回転させて測定する必要があるため、測定時間が PC 基板などと比較すると長くなることが挙げられる。

次に測定結果について述べる。Fig. 3 に測定結果の一例として、界面層を用いないサンプルにおいて、記録膜が結晶とアモルファスの両者を

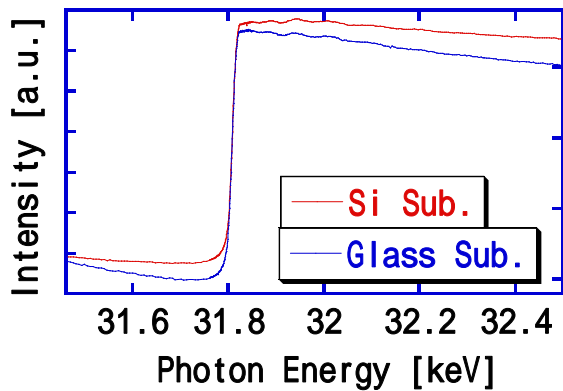


Fig. 2 The XAFS spectra of amorphous samples have been observed as the Te k-edge using the actual media like sample with both Si and glass substrate (without an interface layer).

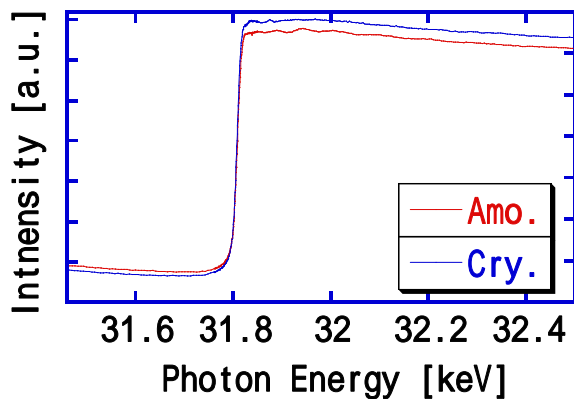


Fig. 3 The XAFS spectra of both amorphous and crystalline samples have been observed as the Te k-edge using the actual media like sample (without an interface layer).

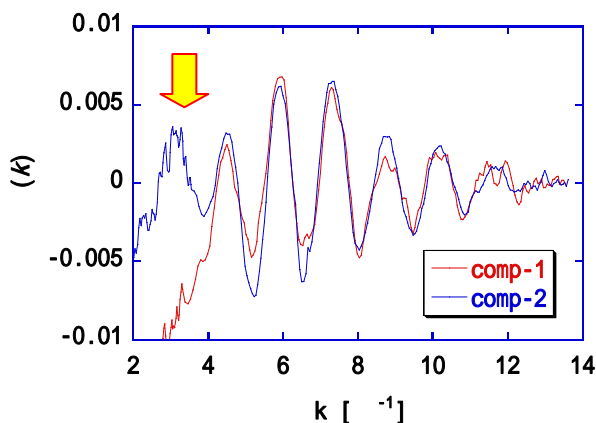


Fig. 4 The (k) spectra of amorphous samples have been observed as the Te k-edge using the actual media like sample (without an interface layer).

比較した結果を示す。Amo.では EXAFS 振動が強いが、Cry.ではそれらが小さかった。また、Cry.では吸収端近傍の振動が比較的強いが、Amo.ではそれらが比較的小さかった。

Fig. 4 は、界面層を用いないサンプルにおいて、記録膜がアモルファスの時の記録膜の組成を 2 種類比較した結果を示す。図から分かるように微量 Bi の組成が Te の吸収端近傍、すなわち XANES 領域に影響を与え、かつその効果は Bi 量に依存しているが明らかとなった。

5. まとめ :

前報では、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。本研究では、もう一方の Te 近傍の局所構造に着目して、微量 Bi が Te 近傍の局所構造に与える影響を検討した。GeTe リッチ組成の GBT では、Bi は微量ではあるものの、記録膜がアモルファスの時において、Te の吸収端近傍、すなわち XANES 領域に影響を与えていることが明らかになった。Bi は微量ながら GBT の電子状態にも影響を与え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、Te k 吸収端

参考文献

- [1] A. Kolobov, et al., Nature materials, **3** (2004)703.
- [2] N. Yamada, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 2104.
- [3] T. Nakai, et al., Proc. 16th Symp. Phase Change Optical Recording, (2004) p.73.
- [4] N. Ohmachi, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 1210.
- [5] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., to be published (2008).
- [6] T. Nakai, et al., Tech. Dig. ODS '07, (2007) WC4.
- [7] T. Nakai, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **46**, (2007)3968.
- [8] 中居, et al, 07B 期利用報告書(No.2007B1840).