最近の研究から

DVD 相変化材料の時分割構造解析

(財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 木村 滋

(独) 理化学研究所播磨研究所 放射光科学総合研究センター 田中義人

Shigeru KIMURA and Yoshihito TANAKA: Time-Resolved X-ray Structural Investigation for Amorphous-Crystal Phase Change Process of DVD Optical Memory Materials

A time-resolved structural investigation of the data storage process in a digital versatile disk (DVD) media has been desired for better understanding of the fast phase-change mechanism to get a clue in designing of higher performance optical recording material. Thus, the development of an *in situ* structural observation technique in the level of picosecond has been carried out for the investigation of the fast phase-change phenomena, by using synchrotron radiation pulsed X-rays and synchronized femtosecond laser irradiation. Then, for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$, the technique has been applied to a snapshot of X-ray diffraction observation of nanosecond crystallization process from amorphous to crystal phase which corresponds to erasing process of DVD recording system. The details of the time-resolved X-ray diffraction apparatus coupled with *in situ* photoreflectivity measurement and its performance are described.

1. 相変化現象を利用したデータ記録

書き換え可能な相変化光ディスク Digital Versatile Disc-Random Access Memory (DVD-RAM) は大容量のデータ記録媒体としてデジタル全盛の現代には欠かせないメモリ媒体であり、DVD ビデオレコーダーにパソコン用データレコーダーにと広く普及が進んでいる。結晶相-アモルファス (非晶質) 相間の可逆的高速相変化を高密度光メモリに応用しようという研究は1960年代末のOvshinskyの論文に端を発するが、^{1),5)} 材料組成に起因する書き換え速度や繰り返し回数などの課題が実用化を妨げてきた。書き換え可能な相変化光ディスクの開発が新たな段階に入ったのは1987年、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 材料の優れた書き換え性能が山田らにより初めて報告されたことによる。⁶⁾ 以降、材料組成やディスク構成の最適化など、研究開発は急速に進み、2000年には4.7GB容量のDVD-RAMへと結実した。

DVD-RAMやDVD-RWなどの相変化光ディスクでは、このGe-Sb-Te系やAg-In-Sb-Te系材料で構成されるメモリ薄膜層にサブミクロンサイズの微小スポットに絞り込んだレーザー照射を行うことで、メモリ薄膜内部の原子結合状態 (物質相) を局所的かつ可逆的に変化させ、その際に生じる状態間の反射率差を利用して情報の記録再生、書き換えを行っている。記録を行う場合は、結晶相であるメモリ薄膜層に強いレーザー光を瞬時照射することにより、照射部において、薄膜材料の原子配列が大きく乱れる液体状態を瞬間的に経由し、そこから超急冷されることにより

液体の乱れた状態が室温で凍結されアモルファス相になる現象を利用する。記録状態の再生は、アモルファス相が結晶化しない程度のパワーでレーザーを照射し、照射部からの反射光強度の変化を検出することにより行う。また、消去は、アモルファス相が融解しないパワーでレーザーを照射し、原子を再配列させることでメモリ薄膜層を結晶化することにより行われる。この結晶→液体→アモルファス→結晶の相変化のサイクルを繰り返すことにより、書き換え可能なDVD-RAMは動作している。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ や $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ ⁷⁾では相変化速度が20ナノ秒と短く、しかもアモルファス相は室温では数十年以上も安定であるという優れたメモリ特性を有することからこれら書き換え可能な相変化光ディスクDVD-RAMの基本材料として使われてきた。ところが、その速度、とくに消去速度を支配する因子は多くの研究⁸⁾⁻¹⁸⁾が報告されているにもかかわらず、原子レベルではまだ結論が得られていない。ましてや、原子の並びが変化する瞬間を直接観測した例は報告がなかった。

そこで、われわれはSPring-8を利用し、相変化光ディスク材料の消去プロセスに対応するアモルファス→結晶相変化過程を直接観測するために、時分割X線回折測定と光学反射率測定が同時に行える装置を開発した。本稿では、本装置により測定を行った結果、相変化光ディスクの代表的な母体材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ で、相変化直後の結晶成長過程が異なることを見出した結果について紹介する。¹⁹⁾

2. 高輝度放射光による時分割 X 線回折測定

相変化光ディスク材料の結晶化過程を解明するためには, (i) 結晶化と光学反射率の変化と関係, および, (ii) 結晶化の振る舞い, の両方を調べる必要がある. そのため, われわれは, SPring-8 BL40XU に最速 40 ピコ秒の物質構造の時間変化を観測できる X 線ピンポイント構造計測システムを開発してきた.²⁰⁾ この装置では, SPring-8 放射光のパルス性 (パルスの半値全幅 ~ 40 ピコ秒) を利用して, フェムト秒パルスレーザー照射と X 線回折測定をピコ秒

図1 (a) APD/MCS 法とレーザーポンプ放射光プローブ法での模式図. (b) 回転試料台のイメージ. ((a) Schematic diagram of APD/MCS and laser pump and synchrotron radiation probe methods. (b) Scheme of sample rotating system.)

図2 APD/MCS 法の実験配置で撮影された装置の写真. (Photograph of time-resolved experimental apparatus for APD/MCS measurement.)

の精度で同期して行うことが可能である.²¹⁾ 本装置を使用し, (i) の測定を行うために, 高速な X 線検出器であるアバランシュフォトダイオード (avalanche photodiode ; APD) とマルチチャンネルスケーラー (multi-channel scaler ; MCS) を使い, 3.2 ナノ秒の時間分解能で回折ピーク強度の時間変化を測定する方法 (APD/MCS 法) (図 1a 左) と光学反射率の同時測定を行った. 一方, (ii) の測定ために, レーザーポンプ放射光プローブ法により, 湾曲イメージングプレート (imaging plate ; IP) を使い, レーザー照射からの遅延時間を設定して回折パターンの 40 ピコ秒のスナップショットを記録した (図 1a 右). ここで, 相変化光ディスク材料のレーザー照射による結晶化に対して繰り返し測定を行うため, 測定試料位置をワンショット (0.2 秒間隔に設定) ごとに回転移動させ常に新しいアモルファス層が測定位置に現れるようにできる回転試料台を製作した (図 1b). 図 2 に, APD/MCS 法の実験配置で撮影された装置の写真を示す. 回転試料台に設置された相変化光ディスク材料にフェムト秒レーザーを照射し, その結晶化過程を回折された放射光を APD で検出することにより測定する.

相変化光ディスク材料の試料は, 石英ガラス基板 (直径 12 cm, 厚さ 0.6 mm) にスパッタ法で $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ を製膜し, その上に 2 nm 厚の ZnS (80 mol %) - SiO_2 (20 mol %) のキャップ層を製膜したものを使用した. 相変化材料の厚さは, 回折強度を稼ぐために, アモルファス層が安定して存在できる最大の厚さである 300 nm とした. この厚さは, 実際の相変化光ディスクでの膜厚と比較すると, 10 倍程度厚くなっている.

アモルファス層の結晶化には, X 線回折計がある実験ハッチに隣接したレーザーブースに設置されているモードロックチタンサファイアレーザー発振器, 再生増幅器, パルスセクターで構成されるフェムト秒レーザーシステムを利用した (波長: 800 nm, パルス幅: 130 フェムト秒, パルスエネルギー: 0.5 mJ). 光学反射率の同時測定には, He-Ne レーザー (波長: 632.8 nm, 連続波) と応答速度 10 ナノ秒のフォトダイオードを利用した. 試料上でのフェムト秒パルスレーザーと放射光の照射領域は, それぞれ, $100 \times 300 \mu\text{m}^2$, $50 \times 150 \mu\text{m}^2$ であった.

3. 光学反射率と回折強度の時間変化との相関

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の試料について測定した光学反射率の時間プロファイルを図 3 に赤線で示す. 両方の試料に対して, 急峻な負のピークが 20 ナノ秒あたりに観測される. この起源についてはまだ解明できていないが, このような負のピークは反射率を裏面から測定した場合には観測されないで, フェムト秒レーザー照射により, 瞬間に引き起こされる試料表面のラフネスの変化に起因しているのではないかと考えている. 一方, 100 ~ 200 ナ

ノ秒の間にどちらの反射率曲線も急峻に立ち上がっている。これが、実際の相変化光ディスクの消去過程に対応する。Wei と Gan はスパッタリング法で製膜した 30 nm 厚の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜について測定した光学反射率から結晶化には次の 3 つの過程、オンセット過程 (0 ~ 40 ナノ秒)、核形成過程 (40 ~ 120 ナノ秒)、成長過程 (120 ~ 140 ナノ秒) が存在することを報告している。¹²⁾ 今回のわれわれの測定でも試料の厚さが異なるため、それぞれの時定数は異なるものの、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜の光学反射率プロファイルには 3 つの過程、オンセット過程 (0 ~ 100 ナノ秒)、核形成過程 (100 ~ 190 ナノ秒)、成長過程 (190 ~ 220 ナノ秒) が観察された。このことは、図 3 に緑線で示した反射率の二次微分曲線にはっきりと現れている。一方、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ 膜の光学反射率曲線には明確な核形成過程が観察されていない。このように、光学反射率の時間プロファイルからも $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ で結晶成長過程が異なることが示唆される。

図 3 の黒線と青線は、APD/MCS 法で測定した X 線回折強度の時間変化を示している。図から X 線回折強度の時間変化と光学反射率プロファイルが非常に良い一致を示

図 3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の試料について測定した光学反射率と APD/MCS 法で測定した X 線回折強度の時間変化。¹⁹⁾ (Photoreflectivity and time-resolved X-ray diffraction profiles of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ obtained by APD/MCS measurement.) 緑線は光学反射率の二次微分曲線であり、(a) の緑の矢印は文献 12) で議論されている 3 つの過程の境界を表している。

していることがわかる。このことは、レーザー照射による光学反射率変化 (データ消去) が、確かにアモルファス結晶相変化により起こっていることを初めて明確に示したデータである。なお、X 線回折強度の時間変化プロファイルの傾きを線形関数でフィッティングすることにより求めた開始時間と終了時間は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、90 (1) ナノ秒と 273 (1) ナノ秒、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では、85 (1) ナノ秒と 206 (1) ナノ秒であった。この時間は実際の相変化光ディスクと比較して一桁程度長い時間になっているが、これは、今回測定した試料が、実際の相変化光ディスクより 10 倍程度厚いことに起因していると考えている。

4. X 線回折パターンのスナップショット

図 3 に示した X 線回折強度の時間変化からレーザーポンプ放射光プローブ法で測定を行う遅延時間を決定し、湾曲 IP により各遅延時間での X 線回折パターンを記録した。図 4a に、各遅延時間で得られた回折パターンのスナップショットを示す。このスナップショットは各遅延時間で 40 ピコ秒の一瞬を捉えたものになっている。時間とと

図 4 (a) 遅延時間を変えて測定を行った $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の X 線回折パターンのスナップショットと (b) 半値幅の時間変化。¹⁹⁾ ((a) Time-dependent X-ray diffraction patterns of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ obtained by pump-probe method and, (b) changes in peak width.) (b) の挿入図は、(a) の回折パターンから、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の 220 反射と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の 102 反射近傍を拡大したものである。

図5 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶化過程のモデルと結晶化後の透過型電子顕微鏡写真.¹⁹⁾ (Schematic models with TEM image for the crystallization processes in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$.)

もに、ブラック反射の強度が大きくなっていく様子が観察されており、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ とほかの結晶相を経ることなくアモルファスから準安定相である結晶層に相変化していることが確認できた。図4bは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の220反射と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の10 $\bar{2}$ 反射の半値幅の時間変化を示している。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では半値幅があまり変化しないのに対して $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では半値幅の減少が見られている。半値幅から見積もった結晶粒のサイズは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、300ナノ秒の時点で69(1) nm、1マイクロ秒で71(1) nm、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では、それぞれ、58(1) nmと65(1) nmであった。図3からもわかるように $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶層への相変化は、300ナノ秒ではほぼ完了していることから、300ナノ秒以降では結晶粒の融合により結晶粒が大きくなっている可能性を示唆している。

5. 結晶化過程の描像

得られたデータを基に考察した $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ および $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の結晶化過程のモデルを図5に示す。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では、レーザー照射後、初期段階で比較的大きな結晶核ができ、その数が徐々に増え、全体が結晶粒で占められる。一方、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ の場合は、初期段階で細かな結晶粒が多数でき、それがつながり全体が埋め尽くされ、さらに結晶粒どうしが融合して結晶粒のサイズが増大していく。このモデルは結晶化後の透過型電子顕微鏡写真からも支持される。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では粒状の組織が観察されるのに対して、 $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ では粒状ではなく柱状の組織が観察される。

6. おわりに

書き換え可能な相変化光ディスクの代表的な母体材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ について、ナノ秒日本結晶学会誌 第50巻 第6号 (2008)

レベルで起こる結晶化過程を、時分割X線回折で観測することに成功した。光学反射率も同時に測定することで、1) レーザーによる光記録とナノレベルでの物質の構造変化が同じ時間スケールで起こる、2) 2つの材料で、「相変化直後」の結晶成長プロセスが異なる、という2つの新しい発見があった。今回発見した結晶成長プロセスの特徴は、より速い次世代の相変化材料を探索・設計するうえで重要な知見を与えると期待している。

今回紹介した測定では、測定データの計数率が足りず、アモルファス相の中に結晶核が生まれてくるようなごく初期の過程を評価することはできなかった。これは、1枚のDVD形状の試料に対し、測定可能な総ショット数が約3万ショットに限定されることに起因している。最近、マイクロビームを利用し、1 kHzの高繰り返し測定での時分割X線回折に成功し、約10倍の信号強度を得ることに成功した。現在、この測定データを解析し、アモルファス相の中に結晶核が生まれてくるような、ごく初期の過程の解明に挑戦している。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 CREST 研究「反応現象のX線ピンポイント構造計測 (領域総括：田中通義、研究代表者：高田昌樹)」により、SPRING-8のBL40XUにおいて行われた (課題番号：2006A1746, 2006B1726, 2007A1864, 2007B1876)。なお、本研究はパナソニック(株)の山田 昇氏、松永利之氏、児島理恵氏、高輝度光科学研究センターの小原真司氏、安田伸広氏、福山祥光氏、金 廷恩氏、田中 均氏 (現：理化学研究所)、大島 隆氏 (現：理化学研究所)、村山美乃氏 (現：中央大学)、理化学研究所播磨研究所の高田昌樹氏、加藤健一氏、筑波大学の守友 浩教授らとの共同研究である。

文 献

- 1) S. R. Ovshinsky: *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
- 2) J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: *Appl. Phys. Lett.* **18**, 252 (1971).
- 3) M. Chen, K. A. Rubin and R. W. Barton: *Appl. Phys. Lett.* **49**, 502 (1986).
- 4) M. Terao, T. Nishida, Y. Miyauchi, S. Horigome, T. Kaku and N. Ohta: *Proc. SPIE* **695**, 105 (1986).
- 5) N. Yamada, M. Takenaga and M. Takao: *Proc. of SPIE* **695**, 79 (1986).
- 6) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiguchi, N. Akahira, K. Nagata and M. Takao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** Suppl. 26-4, P.61 (1987).
- 7) H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama and I. Fujimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 461 (1992).
- 8) J. Park, M. R. Kim, W. S. Choi, H. Seo and C. Yeon: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4775 (1999).
- 9) M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and M. Takashima: *J. Appl. Phys.* **95**, 8130 (2004).
- 10) M. -H. Kwon, B. -S. Lee, S. N. Bogle, L. N. Nittala, S. G. Bishop, J. R. Abelson, S. Raoux, B. -K. Cheong and K. -B. Kim:

Appl. Phys. Lett. **90**, 021923 (2007).

- 11) G. F. Zaou, H. J. Borg, J. C. N. Rijpers, M. H. R. Lankhorst and J. J. L. Horikx: *Proc. SPIE* **4090**, 108 (2000).
- 12) J. Wei and F. Gan: *Thin Solid Films* **441**, 292 (2003).
- 13) B. -S. Lee, J. R. Abelson, S. G. Bishop, D. -H. Kang, B.-k. Cheong and K. -B. Kim: *J. Appl. Phys.* **97**, 093509 (2005).
- 14) K. Daly-Flynn and D. A. Strand: *Proc. SPIE* **4342**, 94 (2002).
- 15) N. Yamada and T. Matsunaga: *J. Appl. Phys.* **88**, 7020 (2000).
- 16) A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga: *Nat. Mater.* **3**, 703 (2004).
- 17) S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Morimoto, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu and M. Takata: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 201910 (2006).
- 18) J. J. Kim, K. Kobayashi, E. Ikenaga, M. Kobata, S. Ueda, T. Matsunaga, K. Kifune, R. Kojima and N. Yamada: *Phys. Rev. B* **76**, 115124 (2007).
- 19) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima and M. Takata: *Appl. Phys. Express* **1**, 045001 (2008).
- 20) S. Kimura, Y. Moritomo, Y. Tanaka, H. Tanaka, K. Toriumi, K. Kato, N. Yasuda, Y. Fukuyama, J. Kim, H. Murayama and M. Takata: *AIP Conf. Proc.* **879**, 1238 (2007).
- 21) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, T. Ohshima, Y. Tanaka, S. Kimura, H. Kamioka, Y. Moritomo, K. Toriumi, H. Tanaka, K. Kato, T. Ishikawa and M. Takata: *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 048107 (2008).

プロフィール

木村 滋 Shigeru KIMURA

(財) 高輝度光科学研究センター利用研究促進部門
Research & Utilization Division, Japan Synchrotron
Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
1-1-1 Kouto, Sayo-Cho, Sayo-Gun, Hyogo 679-5198,
Japan

e-mail: kimuras@spring8.or.jp

最終学歴：名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程

専門分野：材料評価, 精密X線回折

現在の研究テーマ：放射光利用ナノテクノロジー研究, マイクロX線回折

趣味：スポーツ観戦

田中義人 Yoshihito TANAKA

(独) 理化学研究所放射光科学総合研究センター
RIKEN SPring-8 Center

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

1-1-1 Kouto, Sayo-Cho, Sayo-Gun, Hyogo 679-5148,
Japan

e-mail: yotanaka@riken.jp

最終学歴：東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程中退

専門分野：放射光光学, 超高速時間分解X線計測
現在の研究テーマ：高輝度放射光による時間分解X線回折, X線自由電子レーザー利用実験