Ga_xSe_{1-x} 薄膜光メモリにおける結晶—非晶転移機構*

松下辰彦**・鈴木晶雄**・奥田昌宏***

(昭和58年12月19日 受理)

Crystalline—Non-crystalline Transition Mechanism in Optical Memory of Ga_xSe_{1-x} Thin Films

Tatsuhiko MATSUSHITA**, Akio SUZUKI**
and Masahiro OKUDA***

(**Department of Mechanical Engineering, College of Engineering,
Osaka Industrial University, Nakagaito, Daito, Osaka)

(***)Department of Electrical Engineering, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Mozu, Sakai, Osaka)

(Received December 19, 1983)

Reversible structural change has been studied in a thin film system of parylene/Ga_xSe_{1-x}/parylene structure in order to find a range of conditions for the crystallization, a crytical initialization for as-deposited film to become erasable optical memories. The influence of the illumination by a xenon lamp (photocrystallization) and the heat treatment (thermal crystallization) were analyzed mainly for the composition $x=0.05$, using X-ray diffraction and XMA. Finely crystallized area with retaining an adequate surface smoothness, assigned as A-region, developed radially to form a circular crystals when treated at 210°C for 3 min. under the simultaneous illumination of 100 mW/cm². Lower temperatures and more intense illumination levels were not suitable because of the formation of coarse grains with sharp grain boundaries, B-region. Repeated write/erase was possible for the sandwich structure, using a focused ($\sim 2\ \mu\phi$) He-Ne laser with power levels of 3.75 mW for 2 ms for vitrification (transparent) and of 2.1 mW for 8000 ms for crystallization (absorbing), respectively. The A-region was found to be connected by scratching Ga_xSe_{1-x} film with a sharp needle followed by a treatment for the A-type crystallization, which possibly enables us to provide a recording track on the surface, with better S/N ratios. The local stress caused by the scratch may be responsible for the nucleation of connected A-type crystals. It was also found that the film composition changed to become Se-rich on the scratch and deficient on both sides of the scratch.

1. 緒 言

カルコゲナイド薄膜を用いた光メモリについては、レーザ光照射による読み出しメモリ、書き換え可能メモリ等が種々検討されてきた。カルコゲナイド薄膜の材料よ

り分類すると、Te を主成分とするもの¹⁾、Se を主成分とするもの²⁻⁴⁾、As-Se-Ge 系を用いるもの⁵⁾、As-Te-Ge 系を用いるもの⁶⁾、As₂Se₃ および As₂S₃ を成分とするもの⁷⁾がある。このうち筆者らが以前より検討してきたのは Se を主成分とするものである。すなわち長鎖の無機高分子材料である Se を主体とする薄膜において光照射による結晶化に基づく透過率の減少状態 (darkened state: 黒化状態) と、より強度の大なる光照射によるガ

* 昭和58年9月25日 第44回応用物理学会学術講演会で講演

** 大阪産業大学工学部 (大阪府大東市中垣内)

*** 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)

Fig. 1 Differential thermal analysis curve for $x=0.05$.

ラス化に基づく透過率増大状態 (bleached state : 透明状態) の 2 つの状態間の 2 値情報記録材料として用いるためである。以前の報告⁴⁾では、非晶質 Se-SnO_2 ヘテロ構造における逆バイアス印加による増感効果を光メモリに用いたが、本報告では $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 膜*を有機パリレン膜**で挟んだ素子構造における光結晶化³⁾、熱結晶化を示差熱分析⁸⁾、X線回折や XMA による観察から検討した。

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ の組成において He-Ne レーザビームによる情報の書き込み、消去をするための基本条件となる平滑な面をもつ結晶膜を得るべく、下地基板、結晶化条件 (光照射のみの場合、温度効果と光照射を同時に加えた場合、温度効果のみの場合) を変えて種々検討した***。さらに非晶質膜につけた引っ掻き疵からの選択的結晶成長現象を観察し、応力歪が結晶成長を促す要因であることを見出した。このような結晶化させた $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 膜の He-Ne レーザビームによる打ち込み、消去を繰り返し行なわしめ、高密度、高解像度の光メモリ用材料としての応用を検討した。

2. $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系バルクの示差熱分析

後節で述べる黒化状態 (結晶化状態) および透明状態 (ガラス化状態) の物理的意味を明確にするため、 $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系バルクの熱量的測定を行った。Fig. 1 に $x=0.05$ の組成の示差熱分析の結果を示す ($x=0.1$ の場合も殆んど変らない⁸⁾)。すなわち、ガラス転移温度 T_g (45°C) の直後に小さな吸熱反応があり、結晶化温度 T_c (94°C) に続いて発熱反応のピークがある。溶解温度 T_f (220°C) に続いて大きな吸熱反応のピークが存在する (T_g , T_c , T_f の求め方は基線と発熱ピークあるいは吸熱ピークの低温側の接線との交点をとるものとする⁹⁾)。このような $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 系バルクの示差熱分析の結果を考慮して非晶質 $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜の結晶化を次のよう

Fig. 2 Differential thermal analysis curves in the $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ system.

に行う。非晶質 $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 薄膜を加熱しつつ約 3 分間光照射 (100 mW/cm² の Xe 光) をし結晶化させるのであるが、加熱温度範囲は Fig. 1 より、 T_c の手前の温度 (90°C) より T_f の手前の温度 (210°C) までとする。これは T_f に続く吸熱ピーク温度を超えると薄膜試料はガラス化し非晶質状態に戻るからである。このような処理により薄膜試料は as-depo 状態から黒化状態に移行結晶化し透過率が減少する。次にこの黒化状態の薄膜試料を Fig. 1 に示す温度範囲 (240~260°C) で暗中にて加熱すると、約 10 秒間で透明状態に戻り非晶化透過率は as-depo 状態と殆んど同じ値に回復する****。結晶化状態は後述するように 2 種類あり、表面が平滑な結晶を生成させることが品位の高い書き込み、消去を可能にする。

Fig. 2 に 0.001 ≤ x ≤ 0.3 の組成における示差熱分析の結果を示す。 x の値の増大と共に発熱反応のピーク温度が上昇するが、ピーク値そのものは減少する。このうちレーザビームによる光メモリ用材料として適していると考えられるのは透過率変化幅の大きな $x=0.05$, $x=0.1$ の組成の試料である。この両組成における T_g , T_c の値は

* 真真空度 2×10^{-5} Torr, 基板温度 30°C, 蒸着速度 5 Å/s で $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 粉末を 3000 Å 膜厚に蒸着した。

** poly-para-xylylene (パリレン N)

*** 光結晶化は 0.5 μm 以下の波長領域で有効であった。

**** Ga-Se 系では他の Se を主成分とする系よりも透明状態と黒化状態の間の透過率の差が大きい。筆者らの実験によれば膜厚 5000 Å, 波長 6328 Å にて $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ で 48%, $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ で 55%, $\text{In}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ で 12%, $\text{As}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ で 4%, $\text{Sb}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ で 2%, $\text{Te}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ で 13% であった。

Se バルクの値に近い。Suzuki らによれば Ga-Se 系は Ga が 40 atomic % までは Se 相と Ga-Se 相が共存しており¹⁰⁾, Fig. 2 より $0 < x \leq 0.1$ の組成ではガラス転移温度, 結晶化温度は Se の値にほぼ対応していると思われる。Ga 添加量が増加し $x=0.3$ になると Ga-Se 相の性質が支配的となり, T_g , T_c に続くピークが消失する。

3. Ga_xSe_{1-x} 系薄膜の結晶化およびガラス化 (ガラス基板の場合)

ガラス基板上に Ga_xSe_{1-x} 薄膜を厚さ約 $0.3 \mu m$, さらにその上に有機パリレン膜を厚さ約 $1 \mu m$ に蒸着し*, 光結晶化過程における温度効果を検討した。すなわち光照射 (100 mW/cm^2 の Xe 光を 3 分間照射) しつつ試料を載せたホットプレートの温度を Fig. 1 の結晶化処理温度域の中で変化させた ($120 \sim 210^\circ\text{C}$)。このとき試料の半分をマスクし光照射のない場合の温度効果も同時に観察した。これらの結果を Fig. 3 に示す。暗中で加熱温度を 120°C から 210°C まで上昇させていくと, より大きな, 平滑な表面の結晶が成長することが認められる (しかし結晶粒界もより顕著になる)。これに光照射が加わると加熱温度の上昇につれてより細かな結晶が成長することがわかる。すなわち光照射下で加熱温度が高い場合は非晶質膜の殆んど全面から結晶核が発生する。これは光照射によって生成された電子-正孔対の非放射再結合¹¹⁻¹⁴⁾ が核のもと (embryo¹⁵⁾) を発生させ**, それ为重畳する温度効果が大きいとき, より成長が促進されて多数の結晶核に発達するものと思われる。しかるに光照射のない場合の核のもととは非晶質膜中の潜在要因 (構造不規則に基づく乱れ) から発生するために同時光照射の場合に比べて生成される結晶の数は少ない。

次に Fig. 1 に示すガラス化過程を観察するため結晶化した膜を 250°C で加熱すると, 最も早く温度上昇した部分からガラス化し, その周辺に向かってガラス化領域が広がっていく***。すなわち黒化状態から透明状態に移行する。

以上のような as-depo. 状態, 黒化状態, 透明状態につき各々 X 線回折によってその結晶化を観察した。これを, Fig. 4 に示す (参考のためパリレン膜の X 線回折の結果も示す)。これよりガラス化処理により全く as-depo. 状態に復していることが認められる。黒化状態における結晶ピークは Se に関するものが顕著であった****。

* パリレン粉末はダイマーである。真空中に引いた石英管の一部分を 150°C に加熱しモノマーに変える。モノマーガスは高温部 (650°C) に送られ, ポリマーに重合される。ポリマーは石英管を通り蒸着室へ送られ回転試料台上の基板にパリレン膜が形成される。基板温度は室温である。パリレン膜の融点は 405°C である。

Illuminated Unilluminated
(100 mW/cm^2 Xe $\times 3 \text{ min.}$)

(a) $120^\circ\text{C} \times 3 \text{ min.}$

(b) $150^\circ\text{C} \times 3 \text{ min.}$

(c) $180^\circ\text{C} \times 3 \text{ min.}$

(d) $210^\circ\text{C} \times 3 \text{ min.}$

Fig. 3 Effect of irradiation on the thermal crystallization of amorphous $Ga_{0.1}Se_{0.9}$ films (100 mW/cm^2 Xe $\times 3 \text{ min.}$).

さて筆者らは以前に Ga_xSe_{1-x} 系薄膜について $0.05 \leq x \leq 0.5$ の組成範囲につきその電気的光学的性質を報告した¹⁶⁾。それによると $x=0.1$ の組成の as-depo. 状態での比抵抗は $\rho = 1.2 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$ であった。この値は Fig. 5 に示すように今回の実験でも同じ値であるが, 一度結晶化させてから 250°C 加熱によってガラス化状態に復帰させた場合には約 1 桁透明状態の方が低いことがわかる。

** 光励起された電子正孔対が非放射再結合することにより放出されたフォノンエネルギーが Se 格子の振動モードに選択的に吸収される。

*** 250°C に加熱したホットプレート上に試料を載せれば 5~10 秒間で全面ガラス化する。

**** $2\theta = 42.5^\circ$ 付近のピークは Ga-Se 系結晶のものと思われるが明確には同定できない。

Fig. 4 Diffraction patterns for photocrystallized and vitrified $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ films.

しかも透明状態の比抵抗は結晶化処理温度の如何によらず同じ値をとることがわかる。

次にこれら3つの状態についての光電流のスペクトルを Fig. 6 に示す。as-depo. 状態の光電流は pA 程度であるが黒化状態になると約 6 桁増加して μA 程度になる。これらのピーク値から Hirose らの方法¹⁷⁾ によってバンドギャップを求めると、as-depo., 黒化, ガラス化状態に対してそれぞれ $E_g=2.65, 2.16, 2.60\text{ eV}$ となる。なお光学的エネルギーギャップは as-depo., ガラス化状態でそれぞれ $E_g^{\text{opt}}=2.03, 2.01\text{ eV}$ であり、黒化状態で $E_g^{\text{opt}}=1.73\text{ eV}$ である。この結果は Fig. 5 の比抵抗の状態間の遷移とよく対応する。

いま Fig. 7 に He-Ne レーザ光照射の場合、3つの状態の透過率および透明状態と黒化状態間の透過率の差

Fig. 5 Change of resistivity among as-deposited (amorphous), darkened (crystallized) and bleached (amorphous) states of $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ film.

Fig. 6 Spectral response of the photocurrent for three states of $\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ film.

ΔT を示す*. これより透明状態と黒化状態間の He-Ne レーザ光の透過率の差 $\Delta T (=T_B - T_D)$ は $x=0.05 \sim 0.20$ なる組成範囲で大きいことがわかる。すなわち $x < 0.05$ の Se rich 領域では黒化状態での透過率 T_D が減少しているが、透明状態での透過率 T_B も減少するため ΔT は減少し、また $x > 0.20$ の Ga rich 領域では T_D の増加によって ΔT が減少する。

Fig. 8 に $x=0.1$ の組成の場合の結晶化、ガラス化を

* He-Ne レーザ光の強度を ND フィルターで調整し薄膜試料に照射する。薄膜試料を透過してきたレーザ光をフォトトランジスタで検出し、DC 増幅し記録する。He-Ne レーザ光はガラス基板側から照射。

Fig. 7 Dependence of transmittance of film composition for $\lambda=6328\text{\AA}$ (He-Ne laser).

Fig. 8 Reversible transmittance changes between "darkened" and "bleached" states.

繰り返したときの ΔT の値の変化を示す。これより約10回の繰り返し (図には3回までを示す) に対して T_B , T_D の値は殆んど変化せず安定な繰り返し特性を示すことがわかる。ところが、もしパリレン膜のコーティングがなければこのような結晶化、ガラス化の繰り返しはできない。250°Cに加熱するガラス化において膜が蒸発するからである。

4. $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 薄膜の他の結晶化要因

上述のように熱処理に光照射を重畳することによって発生した結晶部分については、繰り返し書き込み、消去が可能であることが判明した。しかし結晶化は全面にわたって均一に起るわけではない。大量のデータ書き込みには少なくとも線状に結晶を生成させることが必要であ

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$
($1.0\text{ W/cm}^2 \times 30\text{ sec}$)

(a) TiO_2

(b) SiO_2

(c) SnO_2

Fig. 9 Photocrystallization effect observed on a layered structure of parylene- $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ film- (a) TiO_2 , (b) SiO_2 and (c) SnO_2 coated glass substrate for the treatment ($1.0\text{ W/cm}^2 \times 30\text{ s}$).

り、このために別の結晶核生成要因の探索を行った。

4.1 基板依存性

Fig. 9 に種々の基板上に $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ の組成の膜を蒸着し、その上からパリレン膜でコートした試料につき、光結晶化させた場合の顕微鏡観察の結果を示す。この場合 Xe 光を集光し 1.0 W/cm^2 の強い光で約30秒間照射した*。図(a)は TiO_2 薄膜、(b)は SiO_2 薄膜、(c)は SnO_2 薄膜をそれぞれコートしたガラス基板の場合である。これより TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 の順に生成される結晶が小さくなっていくことがわかる。このことは下地基板と膜との界面に存在する応力 (面に平行な横方向の応力) の強さに対応して、生成される結晶の大きさ、すなわち結晶核の数を決まることを表わしていると思われる。これを確かめるため、いま下地基板をパリレン膜とし、その上に Ga-Se 膜を蒸着し、さらにその上にパリレン膜でコートした試料を作成した。これにより力学的にも熱的にも

* この照射条件は後述するパリレン膜を下地基板にした場合と比較するために選んだ。この場合後述のB型結晶が生成される。

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$
($1.0\text{ W/cm}^2 \times 10\text{ min.}$)

(a) Crystallization

(b) A-region

(c) B-region

Fig. 10 Observation of photocrystallization in parylene- $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ film-parylene structure ($1.0\text{ W/cm}^2 \times 10\text{ min.}$). (a) Whole aspect containing A and B regions, and enlarged (b) A-region and (c) B-region.

上下対称の試料を作成することができた^{**}。この試料についての光照射による結晶化処理 $1.0\text{ W/cm}^2 \times 10\text{ min.}$ を行った（この条件では試料の表面温度は 140°C に達する）。結果を **Fig. 10** に示す。図(a)に示す如く、Ga-Se 膜を上下からパリレン膜で挟んだ構造の場合は **Fig. 9** の場合と異なり、結晶化する領域が限定されることがわかる。これは下地基板すなわちパリレン膜が柔らかく、従って下地基板からの結晶核の発生が極めて少ないためである（下地基板と膜との界面に存在する横方向の応力が小さいためである）と思われる。このため結晶核発生そして結晶成長に要する Xe 光照射時間が **Fig. 9** の場合よりも約20倍長くなる。

Fig. 10 からわかるようにこの結晶領域は極めて平滑なA領域と、結晶粒界が顕著に現われているB領域とに

分けられる^{*}。A領域は $x=0.05$ の組成において顕著に生成した。 $x=0.1$ ではA領域はやや小さくなる。 x の増加と共にA領域は小さくなり、 $x=0.3$ ではB領域のみとなる。また $x=0$ でもA領域は極めて小さい。これらA領域とB領域を拡大して示したのが図(b), (c)である。図(c)におけるB領域はその結晶粒界がレーザービームを打ち込む領域を限定するので光メモリ用のベースとしては用いることはできない。**Fig. 11** にこのA領域に He-Neレーザービームを打ち込み (3.75 mW , 2 ms) 透明状態にした場合、さらに照射条件を変えて (2.10 mW , 8 s) これを消去し黒化状態に戻したときの様子を示す。以後繰り返し書き換え可能であった。以上のように $\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x}$ 膜の応力を緩和できる下地処理を行うことにより、書き込み、消去に必要なA領域を形成し易くなることがわかった。

前節で述べた結晶化の条件 ($210^\circ\text{C} + 100\text{ mW/cm}^2$) $\times 3\text{ min.}$ によってパリレン膜で挟んだ構造の試料を結晶

^{**} パリレンNの熱伝導率は $\kappa=0.0012\text{ W/deg}\cdot\text{cm}$ 、 SiO_2 のそれは $\kappa=0.014\text{ W/deg}\cdot\text{cm}$ 、パイレックスガラスのそれは $\kappa=0.01\text{ W/deg}\cdot\text{cm}$ 。

WRITE
(3.75mW, 2msec)   ERASE
(2.10mW, 8sec)

Fig. 11 Written and erased states of a spot obtained by irradiation of He-Ne laser beam.

化すると Fig. 12 に示すような小さな花模様の結晶が数多く生成する。これは Fig. 10 の A 領域に相当する平滑な結晶である。またこの結晶領域はある程度成長すると飽和する。

このように Ga-Se 膜を結晶化する場合、加熱と光照射の 2 つの効果の割合が違えば異なった結晶が成長することがわかる。すなわち加熱効果が大きく光照射効果が小さい場合 ($210^{\circ}\text{C} + 100 \text{ mW/cm}^2$) $\times 3 \text{ min.}$, Fig. 12 のように小さな結晶が数多く成長し結晶全体が A 領域である。しかるに加熱効果が小さく光照射効果が大きい場合 ($1.0 \text{ W/cm}^2 \times 10 \text{ min.}$), Fig. 10 のように少数の大きな結晶が成長し、その一部が A 領域となる**。

4.2 引っ掻き疵からの選択成長***

さて Fig. 10 および Fig. 12 の A 領域は、ある結晶核から放射的に扇形または隋円形に結晶成長することが認められる。従ってこの結晶核を直線的に数多く配置すれば、つまり直線状の核を配置すればそこから直線の両側に向って結晶成長することが予測される。このような直線状の結晶核の配置を作るため、作成した試料の上から尖端の細い針で顕微鏡を観察しながらスクラッチを入れた。そして 1.0 W/cm^2 の Xe 光を約 2 分間照射すると Fig. 13 に示すようにスクラッチからほぼ垂直方向にその両側に結晶成長することが認められた****。このとき上部パリレン膜をコートする前に Ga-Se 膜にスクラッチを入れても同様の結果を得た。しかるに Ga-Se 膜を蒸着する前に下地パリレン基板にスクラッチを入れた場

Ga_{0.05}Se_{0.95}
($210^{\circ}\text{C} + 100 \text{ mW/cm}^2$) $\times 3 \text{ min.}$

Fig. 12 Crystallization for a sample of parylene Ga_{0.05}Se_{0.95} film-parylene ($210^{\circ}\text{C} + 100 \text{ mW/cm}^2$) $\times 3 \text{ min.}$ Flower-like nucleus is observed as a result of heating.

Ga_{0.05}Se_{0.95}
($1.0 \text{ W/cm}^2 \times 2 \text{ min.}$)

Fig. 13 Enhanced photocrystallization emerging from the scratch line in the case of Ga_{0.05}Se_{0.95} for the treatment ($1.0 \text{ W/cm}^2 \times 2 \text{ min.}$).

合は、このスクラッチからは何ら結晶成長は見られなかった。このように下地基板の凹凸は結晶成長に関係なく、膜そのものの傷が結晶成長の核となることがわかった。さらに作成した試料を He-Ne レーザ光を集光し膜面を走査させて“スクラッチ”を入れた場合も、このスクラッチからは何ら結晶成長が起らなかった。これらのスクラッチの様子を Fig. 14 に示す。これより針でスクラッチを入れた場合の V 字型の溝に基因する応力が結晶成長の核を発生する主因と考えられるが、レーザビーム走査では十分な応力が発生しなかったものと思われる。

さて Fig. 12 に示した光・熱結晶化の条件 ($210^{\circ}\text{C} + 100 \text{ mW/cm}^2$) $\times 3 \text{ min.}$ により、針によるスクラッチからの結晶成長を観察すると Fig. 15 に示すようになっ

* A 領域を A 型結晶, B 領域を B 型結晶と呼ぶ。

** 加熱と光照射効果の割合による結晶の大きさの相違は Fig. 3 のガラス基板の場合とは反対の傾向である。

*** 引っ掻き疵を以後スクラッチと呼ぶ。スクラッチの深さは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、幅は $10 \mu\text{m}$ 以上。

**** Fig. 10 の場合に比べてスクラッチがあるので結晶成長に要する時間は短かい。またこの結晶は Fig. 10 の A 領域に相当するとはその平滑度の点からは言いがたい。

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$
(SEM)

(a) Scratched
by needle.

(b) Scratched
by laser-
beam.

Fig. 14 SEM observation of scratch lines formed by (a) needle, and (b) laser-beam.

た. Fig. 13 の光照射のみの結晶化条件の場合と比較すると結晶粒界が鮮明に認められる. しかし結晶粒界で囲まれた1つの領域内ではより平滑な面をもつ結晶が生成されることがわかる. この結晶粒界を除去すれば Fig. 15 の場合の方が Fig. 13 の場合よりも得られる結晶はその平滑度の点で, レーザビームを打ち込んだときの解像度がより優れたものになると思われる. (このため筆者らは Ga-Se-Te 系に拡張し Fig. 15 の結晶化の条件のもとで, 結晶粒界がなく平滑度の高い結晶を得るため鋭意検討している*.)

いま Fig. 15 に示したようなスクラッチから成長した結晶において Se 成分の分布をみるために, 幅 100 μm のストライプ状の $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 膜をバリレンで挟んだ構造の試料を作成し, Fig. 15 と同じ条件で結晶化した. これを XMA にて線分析し, その反射電子線像を観察

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$
(210°C+100mW/cm²) x 3min.

Fig. 15 Enhanced photocrystallization in $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ film for the treatment (210°C+100 mW/cm²) x 3 min.

した結果を **Fig. 16** に示す. スクラッチ部分に Se 成分が多く集中しその両側近傍においては Se 成分の減少が認められる. Se がスクラッチ部に移動する機構について

* 全面A領域つまりA型結晶を $\text{Te}_x(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{1-x}$, (0.20 ≤ x ≤ 0.4) の組成で得ている.

$\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$
 $(210^\circ\text{C}+100\text{mW}/\text{cm}^2) \times 3\text{min.}$
 (XMA)

Fig. 16 XMA observation of a distribution of Se composition in the stripe-like specimen crystallized from the scratch line ($210^\circ\text{C}+100\text{mW}/\text{cm}^2$) $\times 3\text{min.}$

ては未検討であるが、このように強い応力が結晶成長を促す要因であることが推定される。尚、Ga 成分については結晶化に基づく分布の変動は認められなかった。

5. 結 言

以上 Ga-Se 膜をパリレン膜で挟んだ構造の光メモリ試料につき結晶化、非晶化の条件を検討した。その結果次の結論を得た。

(1) 加熱と光照射の2つの効果の割合が違えば異なった結晶が成長する。すなわち加熱効果が大きく光照射が小さい場合 ($210^\circ\text{C}+100\text{mW}/\text{cm}^2$) $\times 3\text{min.}$, Fig. 12

のように小さな結晶が数多く成長し、これは結晶全体が極めて平滑な表面をもつA領域 (A型結晶) から成る。加熱効果が小さく光照射効果が大きい場合 ($1.0\text{W}/\text{cm}^2 \times 10\text{min.}$), Fig. 10 のように大きな結晶が数少なく成長し、その一部がA領域であり残りは結晶粒界が顕著に現われるB領域 (B型結晶) である。

(2) 光照射効果の大きい場合、ガラス上に TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 をコートした下地基板を用いるとB型結晶のみ生成された (Fig. 9)。上記(1)の結果と比較してレーザービームによる書き込み、消去に必要なA型結晶はパリレン膜を基板にする場合のみ生成されることがわかった。

(3) 大量のデータ書き込みに少なくとも必要な線状結晶を生成させるため、Ga-Se 非晶質膜面に針によるスクラッチを入れ、そこから選択的結晶成長を行なわしめた。 ($1.0\text{W}/\text{cm}^2 \times 2\text{min.}$) および ($210^\circ\text{C}+100\text{mW}/\text{cm}^2$) $\times 3\text{min.}$ の条件で結晶化させた $\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95}$ 膜につき He-Ne レーザビームによる書き込み、消去のよい繰り返し特性を得た。また ($210^\circ\text{C}+100\text{mW}/\text{cm}^2$) $\times 3\text{min.}$ の条件でスクラッチから結晶成長させた場合に現われる結晶粒界を減少させるべく、目下、 $\text{Te}_x(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{1-x}$ なる系で鋭意検討中であり、 $0.20 \leq x \leq 0.40$ の組成範囲で一応の成果を得ている。

(4) スクラッチから成長した Se 結晶の成分の分布を XMA で分析したが、強い応力場が結晶成長を促す要因であることが推定された。この機構についても Ga-Se-Te 系に拡張し検討中である。

〔文 献〕

- 1) J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 254.
- 2) J. Feinleib, S. Iwasa, S. C. Moss, J. P. deNeufville and S. R. Ovshinsky: J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972) 909.
- 3) S. R. Ovshinsky and P. H. Klose: J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972) 892.
- 4) M. Okuda, T. Matsushita, T. Yamagami and K. Yamamoto: Appl. Opt. **13** (1974) 799.
- 5) T. Igo and Y. Toyoshima: J. Non-Cryst. Solids **11** (1973) 304.
- 6) M. Terao, H. Yamamoto, S. Asai and E. Maruyama: Proc. 4th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1972, Supple. to OYO BUTURI **41** (1973) 233.
- 7) J. S. Berks, S. W. Ing, Jr. and W. J. Hillegas: J. Appl. Phys. **14** (1971) 4908.
- 8) T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, H. Naitoh and T. Nakau: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 760.
- 9) K. Tomura, H. Maekawa and M. Yoshizawa:

- Jpn. J. Appl. Phys. **14** (1975) 2085.
- 10) H. Suzuki and R. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 417.
- 11) J. Dresner and G. B. Stringfellow: J. Phys. Chem. Solids **29** (1968) 303.
- 12) R. Clement, J. C. Carballes and B. de Cremoux: J. Non-Cryst. Solids **15** (1974) 505.
- 13) K. S. Kim and D. Turnbull: J. Appl. Phys. **45** (1974) 3447.
- 14) C. H. Henry and D. V. Lang: Phys. Rev. **B15** (1977) 989.
- 15) C. N. R. Rao and K. J. Rao: Phase Transition in Solids (McGraw-Hill, New York, 1978) p. 82.
- 16) T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda and T. T. Nang: Jpn. J. Appl. Phys. **16** (1977) 2057.
- 17) M. Hirose, T. Suzuki, S. Yoshifuji and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys. **13** (1974) 40.