

## DVD ディスク薄膜材料の高分解能硬 X 線光電子分光 High Resolution Hard X-ray Photoemission Spectroscopy of Thin Film Materials for DVDs

松永利之<sup>1)</sup>、児島理恵<sup>2)</sup>、山田 昇<sup>2)</sup>、木船弘一<sup>3)</sup>、金 正鎮<sup>4)</sup>、

池永英司<sup>4)</sup>、小畠雅明<sup>4)</sup>、淡路晃弘<sup>4)</sup>、小林啓介<sup>4)</sup>

Toshiyuki Matsunaga<sup>1)</sup>, Rie Kojima<sup>2)</sup>, Noboru Yamada<sup>2)</sup>, Kouichi Kifune<sup>3)</sup>, Jungjin Kim<sup>4)</sup>,

Eiji Ikenaga<sup>4)</sup>, Masaaki Kobata<sup>4)</sup>, Mitsuhiro Awaji<sup>4)</sup>, and Keisuke Kobayashi<sup>4)</sup>

1) ㈱松下テクノリサーチ 薄膜分析グループ、

2) 松下電器産業㈱ AVコア技術開発センター ストレージメディアグループ、

3) 大阪府立大学 総合教育研究機構、4) 高輝度科学研究所

1) Characterization Technology Group, Matsushita Technoresearch, Inc.

2) AV Core Technology Development Centre, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

3) Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University

4) Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPRING-8

書換型高速相変化光記録材料として実用化されている、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  擬二元系化合物の電子状態を明らかにするため、放射光を利用した X 線光電子分光実験を行った。これら化合物のアモルファス／結晶は、組成によらず、極めて類似した電子構造を持っていた。これは両相の局所原子配列が、よく似ていることを示しており、そのことが高速相変化を可能にしている一因と考えられる。また、結晶状態において、 $\text{GeTe}$  は金属的な振る舞いを示す物質であるが、 $\text{GeTe}$  に  $\text{Sb}$  を加えた擬二元系においては、半導体的な物質に変化した。

We carried out synchrotron radiation photoemission spectroscopy at room temperature to examine the difference in electronic states between the amorphous and crystalline phases for the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary compound, which is the most widely used rewritable phase-change optical recording material. The photoemission spectra of the two phases are found to be very similar to each other. This would show that the short-range atomic configurations of both phases are similar to each other, and that this similarity in the local structure largely contributes to the rapid phase change of this pseudo-binary material. In the crystalline phase, it is known that  $\text{GeTe}$  is a metallic substance, whereas the present examination revealed that  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  is a semiconducting material.

DVD-RAM (digital versatile disc – random access memory) に代表される書換型の光ディスクは、物質の相変化 (アモルファス：透明／記録状態⇔結晶：不透明／消去状態) 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<sup>1)</sup>。DVD は、直径 12cm のディスクに、4.7GB (片面) ～9.4GB (両面) の情報を記録することが可能で、コンピュータの記録媒体として、また家庭用の録画装置として、現在、広く普及しつつある。更に最近では、青紫色レーザーを用い、片面 (2 層) で 50GB もの記録容量を持つ、Blu-ray disc も開発された。

現在、最も広く用いられている相変化記録材料は、 $\text{GeTe}(1-x)\text{-Sb}_2\text{Te}_3(x)$  擬二元系化合物である。この化合物は、熱平衡状態で、非常に複雑な構造を持った多くの金属間化合物を形成することが知られている<sup>2-4)</sup>。ところがこの擬二元系化合物薄膜は、レーザー照射による瞬間的なアニール (消去操作) により、 $\text{GeTe}$  が少なくとも 33% から 100% の、広い組成領域で、準安定相としての NaCl 型構造単一相に結晶化する。この NaCl 型構造は、擬二元組成に依存することなく、4a サイトは常に Te が 100% 占有しているが、4b サイトの方は、Ge/Sb の他に空格子が存在し、その割合は、 $x/(1+2x)$  に従って連続的に変化する。このように、この擬二元系の薄膜は、レーザー照射により、広い組成領域で、空格子を含む NaCl 型構造に結晶化するという、非常に興味深い特徴を持っている。この空格子は結晶内に本質的に含まれるもので、非晶質－結晶質間の相転移において、体積の変動を最小限に抑えると共に、構造の単純性と相まって、高速相変化を可能にしている。我々は、この結晶が、構成元素の最外殻電子による金属的な結合状

態になっており、そのため可視光に対し不透明となる、この空格子点の存在により結晶内の電子状態の、組成による変化は殆どみられない、一方アモルファスの方は、強い共有結合状態となっており、電子が原子間に局在するため透明となる、と考えている。我々は、この化合物の電子状態を明確にすることを目的に、 $\text{GeTe}$  から  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  まで、組成の異なる数種類のアモルファス／結晶薄膜について、放射光施設：SPring-8 ( $E_i=8\text{KeV}$ ) を用い、室温にて、光電子分光実験を行った。

図 1 に、 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  に関し得た価電子帯の光電子スペクトルを示す。この図に示されるように、結晶のスペクトルは、主に 3 つのピークから構成されている。これまでの我々の行った、X 線回折実験、分子軌道計算、バンド計算の結果から、これらのピークは、エネルギーの低い方から順に、Te 5p – Sb 5p – Ge 4p, Te 5p – Sb 5s – Ge 4s, and Te 5s – Sb 5s – Ge 4s で形成された分子軌道に対応していると考えられる。図 1 をみると、アモルファスのスペクトルの形状は、結晶の形状と、非常によく似ている。これは、両者の、結合に寄与している電子の構造が、非常に良く似ている

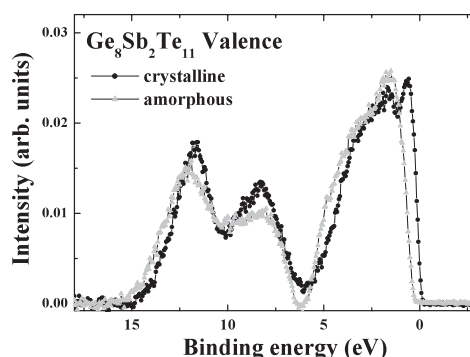


Fig.1 Photoemission spectra of amorphous and crystalline  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  thin films measured by the HXPES at BL47XU. These spectra were obtained by subtracting inelastic electrons. The energies were referred to the Fermi level.

ことを示唆している。我々の、これまでの研究で、実用相変化材料は、情報の書き換えが行われる高温で、結晶の原子配列が、加速的に、アモルファスの原子配列に近づいてゆき、そのため、レーザー照射によりアモルファスに熱エネルギーを与えてやると、僅かの原子移動で、即ち極めて短時間で、アモルファスから結晶への相変化が完了することを見出している。今回の研究結果は、室温に於いても、既に、両相の局所原子配列が、よく似ていることを示唆している。X線散乱測定から導き出した、動径分布関数<sup>5)</sup>にも、このこと、即ち局所原子配列の類似性が良く現れていた<sup>6)</sup>。また、図1に示されるように、アモルファスの価電子帯のトップは、結晶よりも低い。これら二種類の薄膜の電気測定を行った結果、前者は、相対的に広いバンドギャップを持つ典型的な半導体、一方、結晶は、殆ど半金属に近い特性を示す半導体との結論が得られた。この価電子帯トップのエネルギー差も、電気測定の結果をよく説明する。そして、前者は、可視光に対し透明、一方、後者は不透明であるという実験事実にも、整合した結果である。光ディスクは、まさに、この光学特性の差を利用して、情報を記録しているのである。

我々は、表題が示すように、エネルギーの高い入射ビームを用いた、光電子分光実験を行い、内殻電子のスペクトルも得ている。現在、解析を進めている最中である。

- 1) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira and M. Takao: *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1 (1991) 2849.
- 2) I. I. Petrov, R. M. Imamov, and Z. G. Pinsker: *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, 339-342

(1968).

- 3) K. A. Agaev and A. G. Talybov: *Sov. Phys. Crystallogr.*, **11**, 400-402 (1966).
- 4) L. E. Shelimova, O. G. Karpinsky, P. P. Konstantinov, M. A. Kretova, E. S. Avilon, and V. S. Zemskov: *Inorganic Materials*, **37**, 4, 342-348 (2001).
- 5) 平林真、井野正三、岩崎博、渡辺伝次郎著：「回折結晶学」(丸善、東京、1981)
- 6) M. Sato, T. Matsunaga, T. Kouzaki, N. Yamada, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **803**, HH5.8.1 (2004).