

消去可能 Ga-Se-Te 系記録膜への Ge 添加効果

Effect of Ge Addition on Ga-Se-Te System Erasable Optical Recording Media

中 右 太 禰 宏¹⁾ 松 下 辰 彦²⁾ 鈴 木 晶 雄³⁾
Tanehiro Nakau, Tatsuhiko Matsushita and Akio Suzuki

A reversible optical storage medium more than 10^4 write/erase cycles has been realized using $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2} + 5 \text{ wt\% Ge}$ film ($\sim 1500 \text{ \AA}$). The erase time $0.12 \mu\text{s}$ was obtained for this composition. The peak temperature of an exothermic curve 162°C and the activation energy from Kissinger's plot 2.16 eV were obtained by using a differential scanning calorimeter.

In this film, peaks of Te (100), GeSe, GeTe_4 , Te (101) crystallines were identified using X-ray diffraction. The erase time $0.25 \mu\text{s}$ was obtained at the composition of $\text{Te}_{0.7}(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{0.3}$. Crystallization kinetics were discussed by the Avrami equation.

1. 緒 言

カルコゲナイド (Te, Se および S を含む化合物) 薄膜の相変化を利用した書き換え可能光ディスク記録膜の研究が近年活発になってきた。これには2つのタイプがある。すなわち、結晶状態と非晶質状態との相変化を利用するもの*と、結晶相間の相変化を利用するもの**がある。最近、Ge-Te系¹⁾ (GeTe)-(Sb₂Te₃)系²⁾ Te-Ge-Sn-Au系³⁾ In-Se-Tl系⁴⁾らがタイプIとして優れた特性を示し、In-Sb-Se系⁵⁾がタイプIIとして優れている。筆者らは以前より、Ga-Se系⁶⁾ Ga-Se-Te系⁷⁾ 薄膜を用いた光記録膜の研究を行ない、 $\text{Te}_z(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{1-z}$ ($z=0.6\sim 0.9$, $x=0\sim 0.2$) の組成につき種々検討してきた⁸⁻¹²⁾ 本報告ではこれを発展させ Ga-Se-Te 系への Ge の添加効果を、示差熱分析 (DSC)、X線回折などの結果を述べ、優れた消去可能 (書き換え) 特性を検討した。また Avrami の式により記録膜の特性の活性化エネルギー依存性を検討した¹³⁾

2. Ga-Se-Te-Ge系薄膜の光記録特性

2. 1 素子の作成

5-nineの Ga, Se, Te を Fig. 1 に示すような組成比、すなわち $\text{Te}_z(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{1-z}$ ($z=0.6\sim 0.9$, $x=0.05\sim 0.2$) に秤量し石英管中に真空封入する ($1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)。これを 1000°C で10時間加熱溶解後 air-quench する。生成したインゴットを乳鉢中で粉末にし、それを真空度 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 、基板温度室温、蒸着速度 10 \AA/s でガラス基板上に蒸着する。膜厚は $1000\sim$

昭和62年11月18日原稿受理

大阪産業大学工学部電気電子工学科

* タイプI、** タイプIIと名付けることができる。

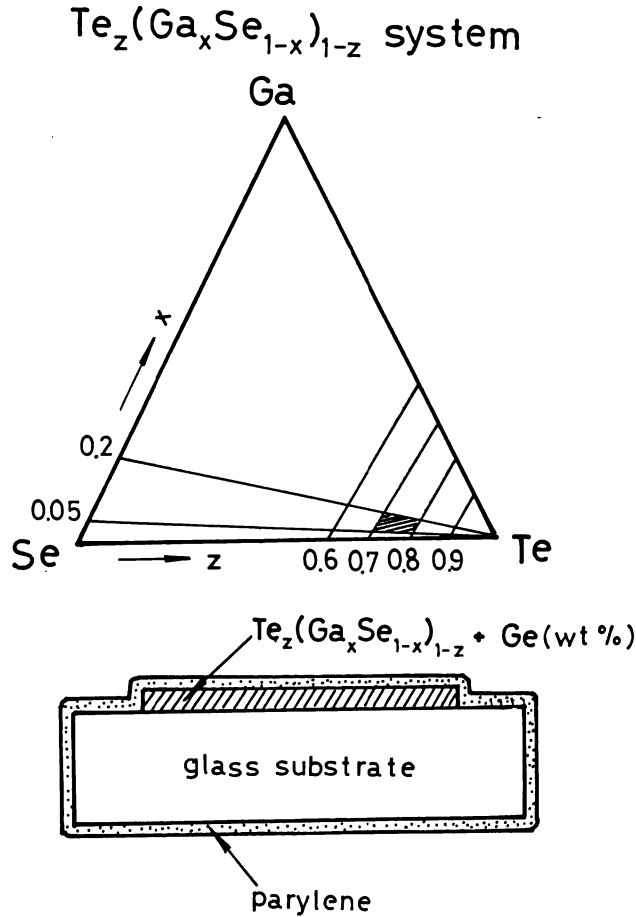


Fig. 1 Compositional region used for optical recording media and schematic illustration of the sample.

1500 Åである。これに同図に示すようにパリレンをコートし保護膜とする。この素子を恒温槽中で加熱放置し非晶質を結晶化させると、^{*}極めて平滑な微結晶 (micro-crystalline) からなる表面を有する光ディスク用記録膜となり得ることがわかった。⁷⁾この記録膜に Fig. 2 に示すような方式で半導体レーザー (波長830nm、出力40mW) により書き込み、消去を行なう。(図中Wは書き込みパルス、Eは消去パルス、Rは読み取りパルスである。) 同図において、倒立型顕微鏡上に素子を置き、パルスステージで駆動したレーザービーム (径1 μm) のパルス光を照射する。相変化による反射光の変化をトランジェントコンバータで記憶させながらレコーダに記録する一方、テレビモニターにより膜面上の相変化を観察する。レコーダには書き込み (非晶質状態) と消去 (結晶状態) における照射部分の反射率の差 ΔR が示される。ここで最も重要な量は消去時間つまり非晶質状態から、書き込み時間 (~0.1 μs) よりもやや長い時間を経て結晶状態に遷移する時間 t_B である。

*) 200℃で20分間加熱放置する。

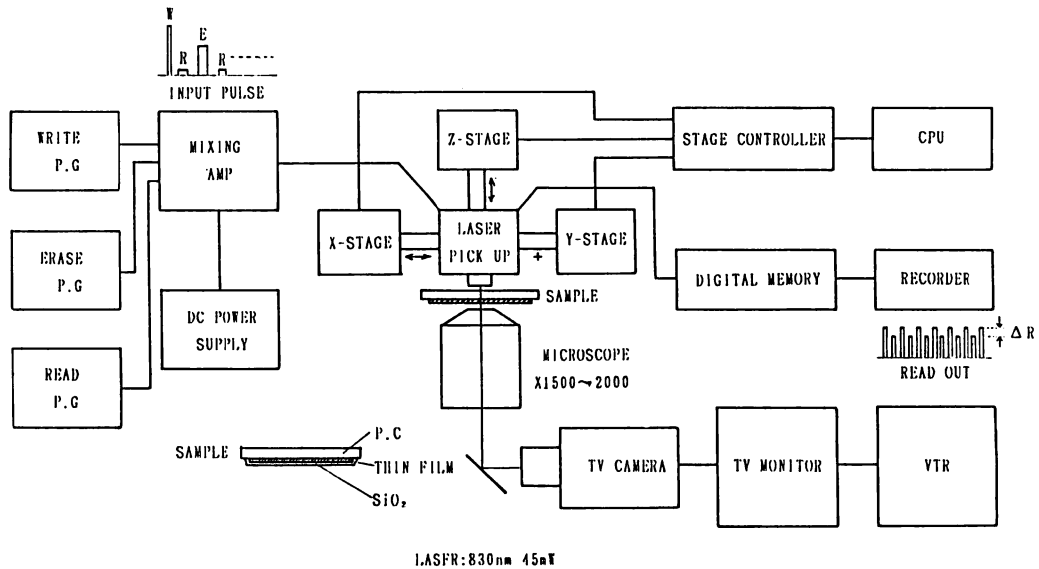


Fig. 2 Block-diagram for measurements of the optical recording media.

2. 2 消去時間のGe添加効果

筆者らは以前に、Ga-Se-Te系において $Te_{0.7}(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{0.3}$ なる組成が優れた書き込み、消去特性を示し、それに第4の元素Geを添加するとさらに t_B が減少する効果を見出した。¹⁰⁾その原因として膜表面がGeを添加することによりさらに平滑度を増すことを観察した。そして種々組成を変えてGa量すなわち $x = 0 \sim 0.1$ の範囲で $Te_{0.8}(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{0.2} + 5 \text{ wt}\% \text{ Ge}$ において $t_B = 0.26 \mu\text{s}$ の最小値を得た。いまFig. 3には、Ga量 $x = 0 \sim 0.2$ の範囲でそしてGeが $0 \sim 10 \text{ wt}\%$ の範囲での t_B の値の変化を示す。これより $z = 0.8$ 、 $x = 0.15$ 、 $5 \text{ wt}\% \text{ Ge}$ すなわち $Te_{0.8}(Ga_{0.15}Se_{0.85})_{0.2} + 5 \text{ wt}\% \text{ Ge}$ において $t_B = 0.12 \mu\text{s}$ の最小値を得た。さらに同図より各 z 、 x の値に対してGeの添加量は $5 \text{ wt}\%$ がよく、これより多い添加量になると、むしろ t_B が増加する傾向が見られた。以上の結果から $z = 0.7, 0.8$ 、 $x = 0.15$ 、 $5 \text{ wt}\% \text{ Ge}$ がこの系では最小の t_B を示すことがわかった。

2. 3 DSCによるGe添加効果の検討

ガラス質の物質の結晶化は核形成と結晶成長の2つの過程からなるが、核形成の際には熱変化は検出できない。熱分析によって検出可能なのは結晶成長の場合である。これには理学電機製の示差熱量測定器(Differential Scanning Calorimeter DSC)を用いて測定する。いまDSC測定の際の昇温速度を α とし、非晶質状態から結晶質状態への遷移の活性化エネルギーを E_a とすると次式が成り立つ¹⁴⁾

$$\ln(\alpha/T_0^2) = -E_a/k_B T_0 \dots \dots (1)$$

ここに T_0 はDSC曲線でピークを示す温度すなわち結晶化の最大速度を与える温度であり、 k_B はBoltzmann定数である。式(1)より

$$\ln(\alpha/T_0^2) = -\frac{E_a(\text{J})}{10^3 \times k_B} \times \left(\frac{10^3}{T_0}\right) \dots \dots (2)$$

と変形し、昇温速度 α を $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ と3種類変化させたときの各

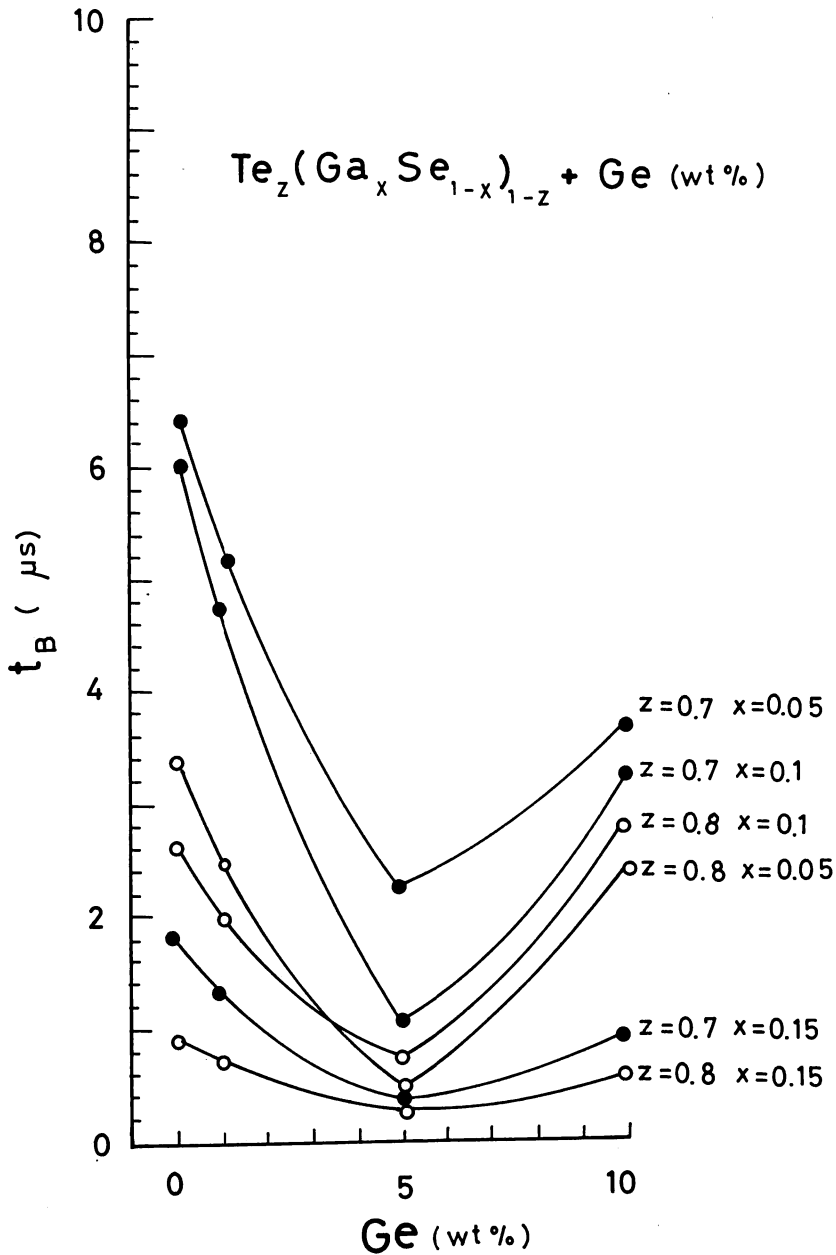


Fig. 3 Dependence of the erase time t_B on the amount of wt% Ge added in the sample $\text{Te}_z(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{1-z}$ ($z=0.7, 0.8, x=0.05\sim 0.15$).

T_0 を測定する。そして式(2) (これを Kissinger's plot という) をプロットして得られた直線の勾配より活性化エネルギーを用いて次式

$$E_a(\text{ev}) = 0.0862 \times (\text{勾配}) \cdots \cdots (3)$$

より活性化エネルギーを求める。尚、DSC 測定用試料作成のため厚さ $60 \mu\text{m}$ で面積 5mm 角のガラス基板を用い、この上に約 1500\AA 厚に蒸着した。また Reference としては同じく、何も蒸着していないこのガラス基板を用いた。Fig. 4 には $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.3} + 5 \text{wt\%Ge}$ ($\sim 1500 \text{\AA}$) の $\alpha = 20^\circ\text{C}/\text{min.}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ の各場合の DSC 曲線上の T_0 と、式(2)

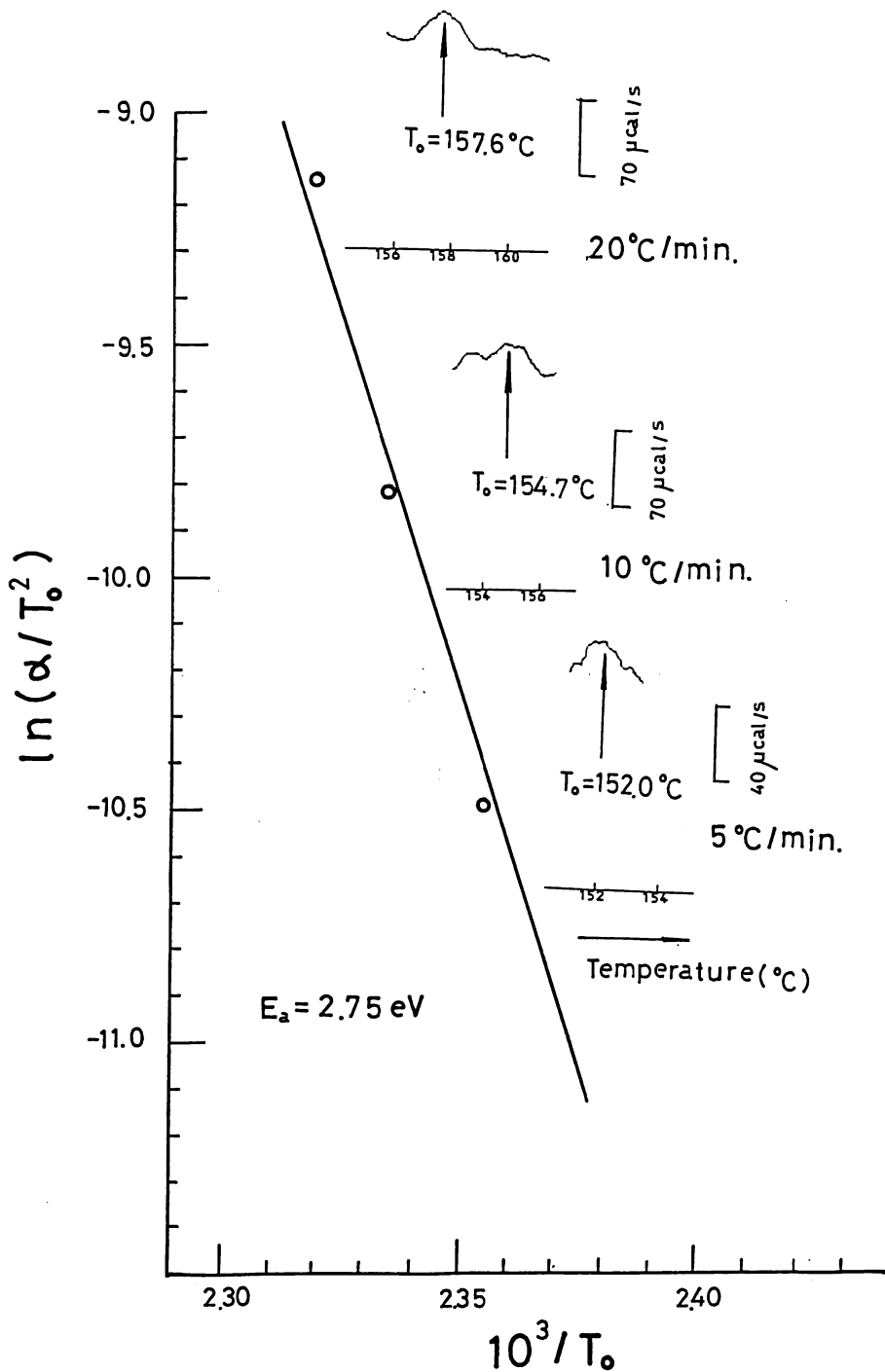
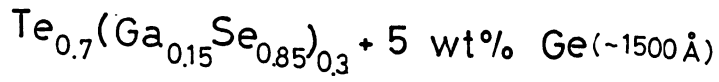


Fig. 4 Activation energy determined by Kissinger's plot of peak temperature T_0 of the exothermic curves of the $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.3} + 5\text{wt}\% \text{ Ge}$ thin films.

より求めた直線を示す。これより式(3)により活性化エネルギー E_a を求めると2.75eV となる。

Fig. 5 には、 $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2}$ 膜の DSC 測定より求めた T_0 および E_a の値の Ge 添加量依存性を示す。これより 5 wt% Ge を添加した場合、無添加に比べて T_0 および E_a の値は増加していることがわかる。これは Fig. 3 の t_B の値が、Ge 無添加に比べて 5 wt% 添加の場合大きく減少することと対応している。(10wt% 以上 Ge を添加した場合は後述のように Ge-Se-Te系を考える必要があり、別の効果となる。)

Fig. 6 および Fig. 7 には、 $x=0.15$ のとき $z=0.6\sim 0.8$ の各組における、Kissinger's plot より求めた活性化エネルギーの値 E_a および最大結晶化速度を与える温度 T_0 。(この場合昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min.}$) の Ge 量依存性を示す。これより 5~10wt% の Ge 量を添加した場合、 E_a および T_0 が大きくなることがわかった。また Ge 添加量が 15~20wt% になると E_a が著しく減少しそして T_0 も少しく減少することがわかった。これは新しく Ge-Se-Te 系の化合物が生成された結果だと思われるが、この点に関しては X線ディフラクトメータによる考察を後述する。

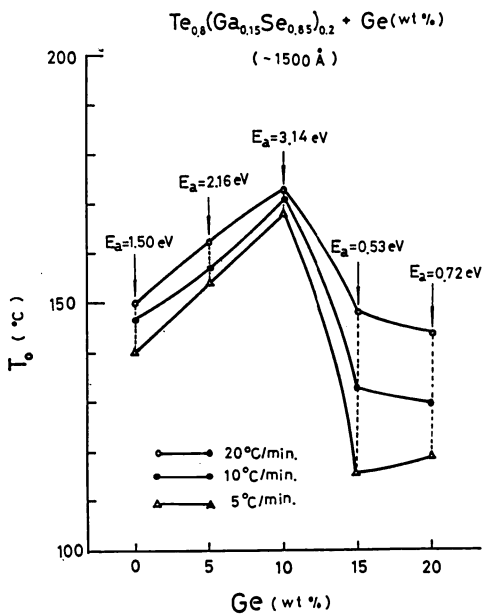


Fig. 5 Dependence of peak temperatures T_0 of the exothermic curves on the amount of wt% Ge added in the sample $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2}$

0.2 .

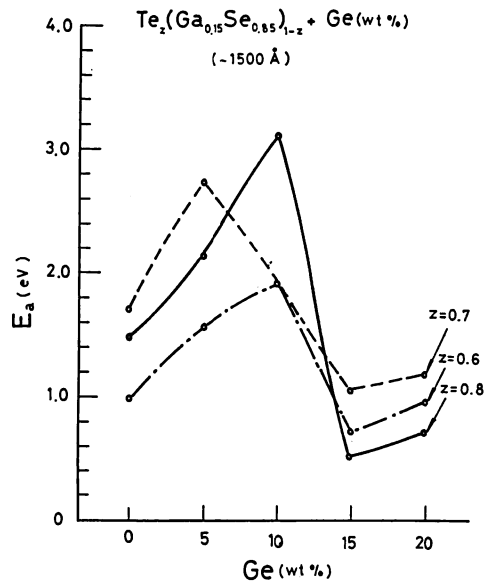


Fig. 6 Relations of the activation energy E_a versus the amount of wt% Ge in the sample $\text{Te}_z(\text{Ga}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_{1-z}$ ($z = 0.6\sim 0.8$).

さて、Fig. 8 には $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{0.3} + \text{Ge}$ (wt%) ($x = 0\sim 0.2$) の各組成薄膜の T_0 の値および活性化エネルギー E_a の値を示す。Ge 無添加の場合も x の値つまり Ga 添加量を増してゆくと T_0 の値は $x=0.1\sim 0.15$ において著しく増加することがわかる。また $x=0.2$ で T_0 、 E_a が減少するのは Ga-Te の化合物が生成したためであろう。ここで Ge を添加した場合、 $x = 0\sim 0.1$ の各組成で 10wt% の Ge を添加すると T_0 の値が著しく上昇し、 $x=0.15$ の組成では 5 wt% の Ge 添加で E_a が大きく上昇する。また $x=0.2$ の組成では Ge 添加の効果はあまりない

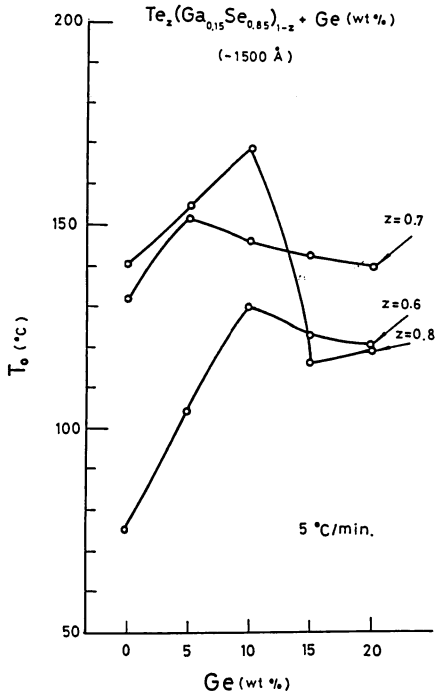


Fig. 7 Relations between the peak temperature T_0 and the amount of wt% Ge in the sample $\text{Te}_z(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{1-z} + \text{Ge}$ ($z=0.6\sim 0.8$).

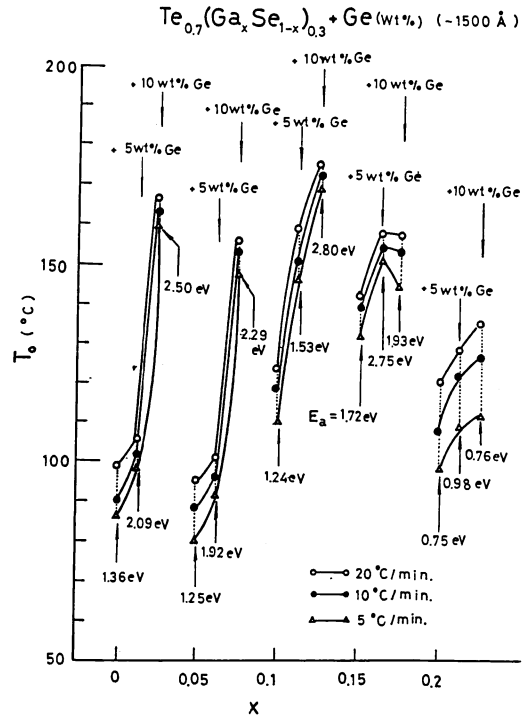


Fig. 8 Compositional dependence of peak temperatures T_0 of the exothermic curves and crystallization activation energies E_a for the $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{0.3} + \text{Ge}(\text{wt}\%)$ thin films.

ことがわかる。このとき $x=0.15$ 、5 wt% Ge 添加の場合は Fig. 3 の $z=0.7$ 、 $x=0.15$ 、5 wt% Ge での $t_B=0.23 \mu\text{s}$ という消去時間によく対応する。

2. 4 Avramiの式による記録膜特性の検討

非晶質状態から結晶質状態への遷移の速度すなわち結晶化速度（つまり消去時間 t_B の逆数に相当）と活性化エネルギー E_a の関係を Avrami の式¹³⁾を用いて検討しよう。

いま、ある一定の面積の非晶質膜（勿論、厚みもある）を phase I とし、そのうちある一部が結晶質の phase II に相変化したとする。このとき結晶化には核生成の速度（nucleation rate） u とその生成された核が成長する速度（growth rate） R なる量を考える。ある時間 t における phase II に相変化した部分を $x(t)$ とすると phase II の domain の体積 V は、ある核生成に必要な時間 τ の後

$$V = gu^3(t - \tau)^3 \dots \dots (4)$$

と表わされる。（ g ：形状因子、 t ：相変化する全時間）

phase II の domain の重なり効果を無視すると、相変化の間に成長する phase II の domain の全体積は

$$X_{\text{ex}} = \int_0^t VR d\tau = gu^3 \int_0^t (t - \tau)^3 R d\tau \dots \dots (5)$$

ここに X_{ex} はすでに遷移した domain 中にさらに nucleate するような phantom domain（幻影

domain) によって寄与される体積を含んだ拡大体積である。これより real な、変換された体積部分 $x(t)$ は

$$x(t) = 1 - \exp(-x_{ex}) \dots\dots(6)$$

となる。

式(5)、(6)で R を時間に依存しない量とすると、

$$x(t) = 1 - \exp \left[-gu^3 \int_0^t R(t-\tau)^3 d\tau \right] = 1 - \exp \left(-\frac{gu^3 R t^4}{4} \right) \dots\dots(7)$$

これより

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (n=4) \dots\dots(8)$$

$$k = \frac{gu^3 R}{4} \dots\dots(9)$$

なる関係式が得られる。(Rが t の減少関数のとき $3 \leq n \leq 4$ 、Rが t の増加関数のとき $n \leq 4$) これらの式は isothermal な場合に適用する Avrami の式である。さらに R および u は次式で与えられる。

$$R = A \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G_c + E_a}{k_B T} \right] \dots\dots(10)$$

ここに $\Delta G_c = a/(T_m - T)^2$ であり critical excess free energy、 T_m は融点、 a は定数で 5×10^5 ($ev \cdot k^2$) にとる。 A は定数、 E_a は活性化エネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は周囲温度である。

$$u = B \cdot \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_m} \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \dots\dots(11)$$

ここに $\Delta T = T_m - T$ 、 ΔH は melting enthalpy、 B は定数である。

式(9)、(10)、(11)より

$$k = \frac{gu^3 R}{4} = \nu \cdot \exp \left[-\left\{ \frac{a}{k_B T (T_m - T)^2} + \frac{4E_a}{k_B T} \right\} \right]$$

となり、これより

$$\nu = k \cdot \exp \left\{ \frac{a}{k_B T (T_m - T)^2} + \frac{4E_a}{k_B T} \right\} \dots\dots(12)$$

なる関係式を得る。このとき ν を frequency factor という。故に

$$\log_{10} \nu = \log_{10} k + \frac{1}{2.303} \left\{ \frac{a}{k_B T (T_m - T)^2} + \frac{4E_a}{k_B T} \right\} \dots\dots(13)$$

なる式を得る。さて、式(8)で $n = 4$ としたとき phase I に何らかの方法 (例えばレーザービームのスポット照射) により phase II に相変化させたとすると、 $\exp(-1)$ が相変化の目安となる。よって $t = 10^{-9}s$ のとき $kt^4 = 1$ より $k = 10^{36}$ となる。式(13)で試料薄膜の融点を $T_m = 1000k$ 、レーザービーム照射によりスポット部分が $T = 700k$ になったとし、いま $a = 5 \times 10^5$ ($ev \cdot k^2$) とすると、Fig. 9 に示した $\log_{10} \nu$ vs E_a の関係を得る。同様にして、 $t = 10^{-8}s$ ($k = 10^{32}$)、 $t = 10^{-7}s$ ($k = 10^{28}$) の場合の $\log_{10} \nu$ vs E_a の関係を示す。

次に式(13)において $t = 10^9s$ (約30年)、 $k = 10^{-36}$ 、 $T = 300k$ の室温放置の場合の $\log_{10} \nu$ vs E_a の関係を同じく Fig. 9 に示した。このとき図中の点Aの $E_a = 2.45ev$ より大きな活性化エ

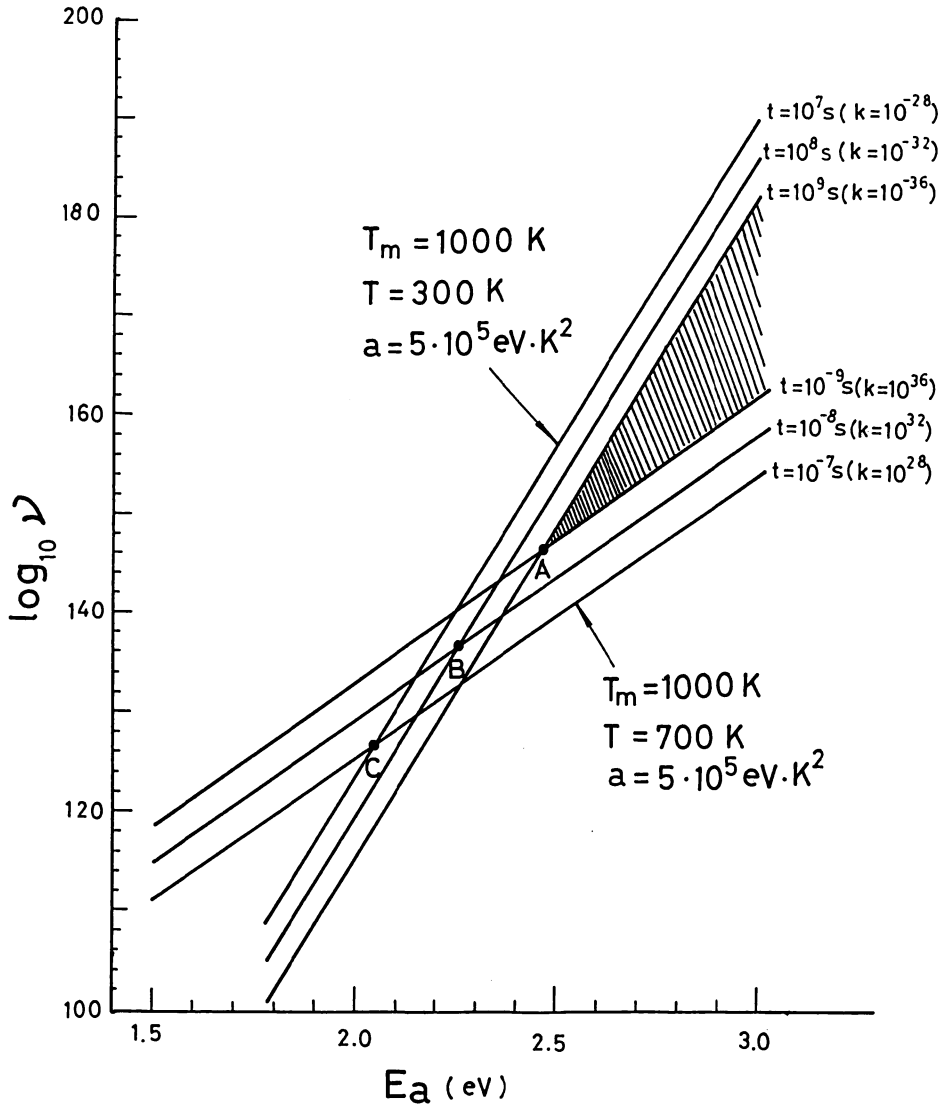


Fig. 9 Relations of $\log_{10} \nu$ versus E_a in the Avrami equation (13) for crystallization kinetics.

エネルギーを持つ薄膜試料が要求されるのである。同図には $t = 10^{-8} \text{s}$ ($k = 10^{32}$) と $t = 10^8 \text{s}$ ($k = 10^{-32}$) の直線の交点 B ($E_a = 2.25 \text{eV}$) と、 $t = 10^{-7} \text{s}$ ($k = 10^{28}$) と $t = 10^7 \text{s}$ ($k = 10^{-28}$) の交点 C ($E_a = 2.05 \text{eV}$) も示した。

以上の結果から書き込み時間が短かくて、室温放置期間が長く安定であるには、活性化エネルギー E_a の大きいことが要求される。すなわち図中の点 A では $t_B = 10^{-9} \text{s}$ 以上で消去可能（結晶化）であり、点 B では $t_B = 10^{-8} \text{s}$ 以上で消去可能、点 C では $t_B = 10^{-7} \text{s}$ 以上で消去可能であることを表わしている。従ってより短時間で消去可能であるには活性化エネルギー E_a の値が大きいことが必要となる。

2. 5 粉末試料との比較

以上は薄膜試料に関する DSC の測定およびそれに関する検討であるが、粉末試料についても同様に DSC 測定を行なった。粉末試料は bulky であるので大きな出力信号を得ることができ非常に正確なガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、結晶化の最大速度を与える温度 T_o 、熔融温度 T_f を得ることができる。

いま、Fig. 10 には $Te_{0.7}(Ga_{0.15}Se_{0.85})_{0.3}+10wt\%Ge$ の粉末試料の DSC 測定結果を 3 種類の昇温速度の場合を示した。これらの結果と薄膜試料の結果を比較するのは、 T_o の値およびそれを用いて Kissinger's Plot より求めた E_a の値についてである。Fig. 10 の場合には $E_a=1.86\text{eV}$ と求まるが、Ga の量 $x=0.15$ のとき $z=0.6\sim 0.8$ の各組成につき、thin film および powder の場合の E_a を比較したのが Fig. 11 に示したところである。これより粉末試料および薄膜試料はほぼ同じような Ge 添加量に対する E_a の値の変化を示すことがわかる。すなわち 5~10wt% の Ge を添加したときは E_a の値は増加し、15~20wt% の Ge を添加すれば E_a の値は大きく減少する傾向がある。

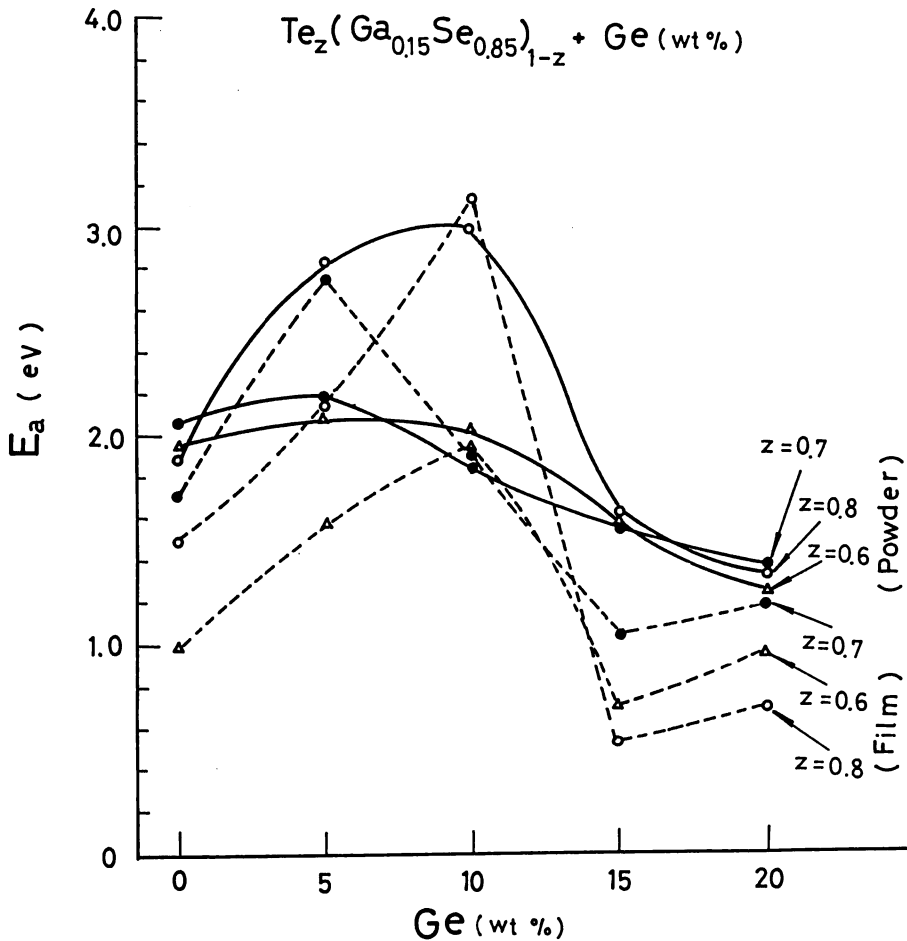


Fig. 11 Dependence of values of E_a on the added wt% Ge in the film sample and the powder one for the $Te_z(Ga_{0.15}Se_{0.85})_{1-z}$ ($z=0.6\sim 0.8$) composition.

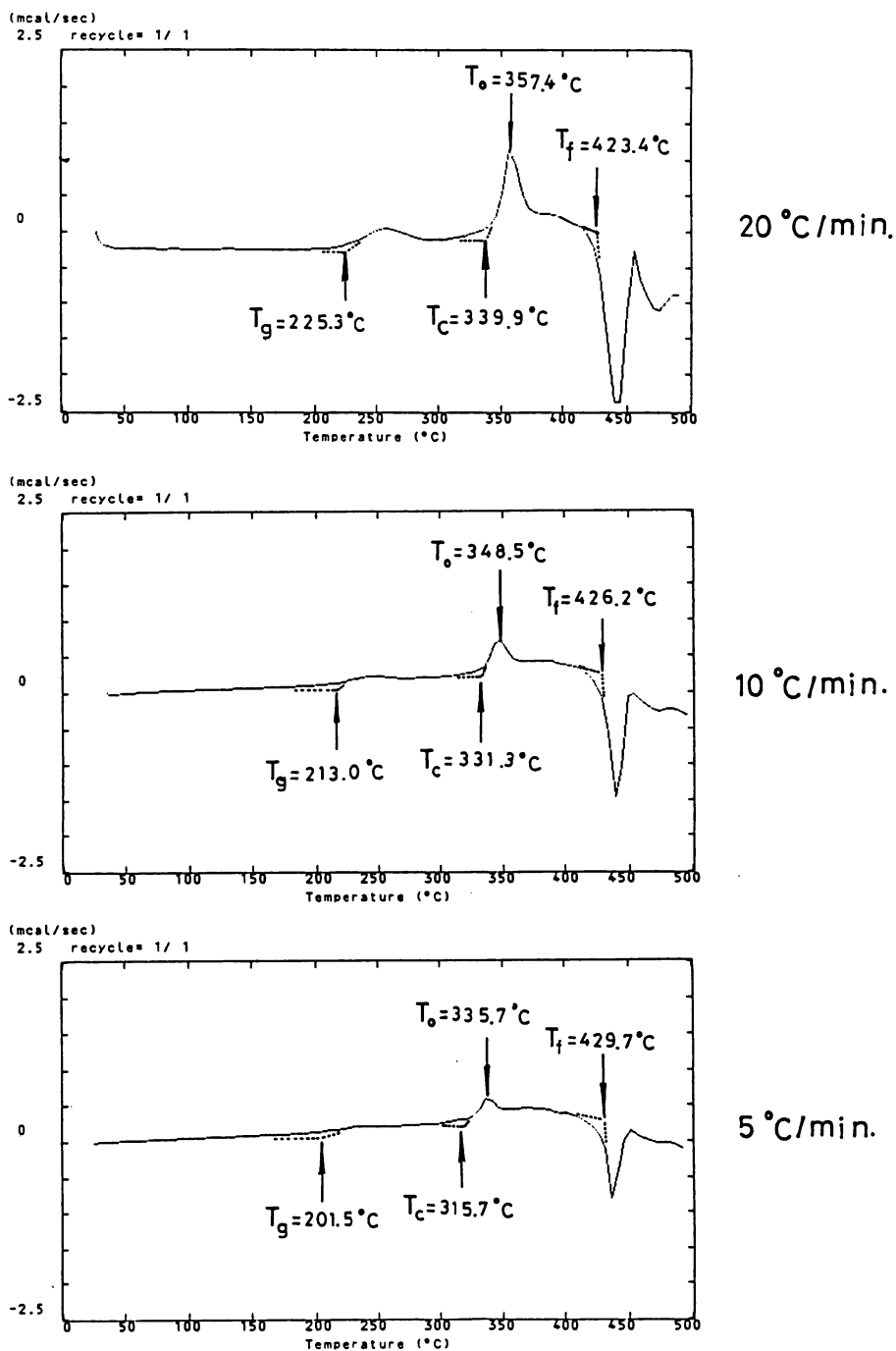
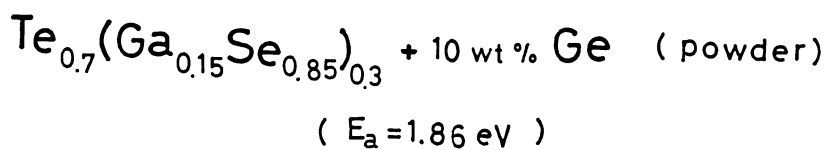


Fig. 10 Values of T_g , T_c , T_o and T_f determined from exothermic curves on the powder sample $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.3} + 10 \text{ wt \% Ge}$.

このように、ある程度以上の Ge を添加すると Ge-Se-Te系の新しい結晶相が生成され、 E_a などの値も大きく変化するものと思われるので、次に X線ディフラクトメータによる、結晶化に伴う生成化合物の同定を行なった。

2. 6 X線回折による結晶相の同定

Fig. 12 には、 $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2} + \text{Ge}(0 \sim 20\text{wt}\%)$ の各組成の薄膜 ($\sim 1500 \text{ \AA}$) の X線ディフラクトメータによる結晶ピークの観測結果を示す。同図には as-deposited の膜と結晶化させた膜 (200°Cの恒温槽中で20分間放置する) の各場合の各組成の測定結果を示す。

Ge の無添加の場合は as-deposited で既に結晶化のピークが見られるが、結晶化させた場合は $\text{Te}(100)$ のピークが大きく出る他、 $\text{Te}(101)$ 、 $\text{Ga}_2\text{Te}_3(220)$ のピークが見られる。しか

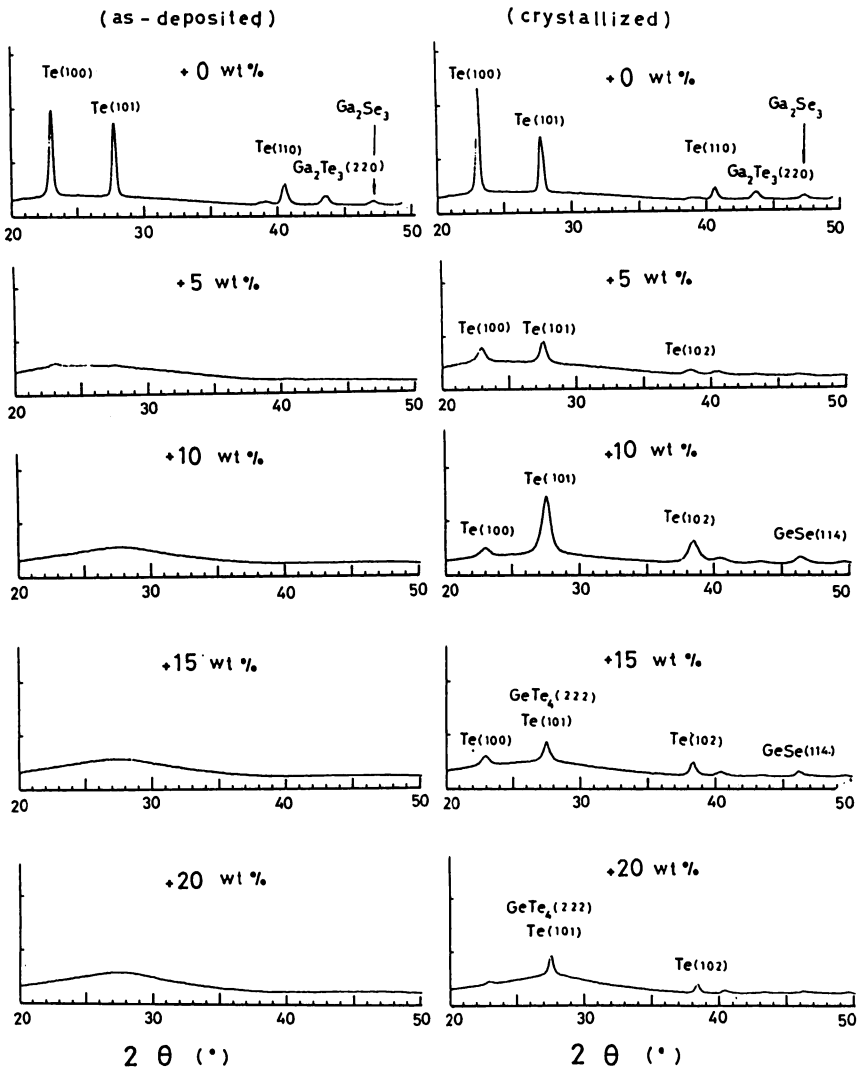
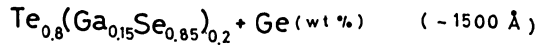


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of the $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85}) + \text{Ge}(\text{wt}\%)$ films in as-deposited states and crystallized ones.

るに 5 wt% の Ge を添加すれば as-deposited では非晶質であるが crystallized では Te (102) のピークが新たに出現している。そして Ga-Te 系化合物のピークが消滅している。

さらに 10~15wt% の Ge 量を添加した場合は Te(101) および Te(102) のピークが大きく成長し、そして GeSe(114) のピークが生成される。そして新たに GeTe₄(222) のピークが出現する。20wt% の Ge を添加すれば GeTe₄(222) のピークに特徴が出てくるのがわかる。

このように Te 単独のピークは別として Ge の無添加では Ga₂Te₃(222)、Ge を 10wt% 添加した場合は GeSe(114)、Ge を 15~20wt% 添加したときは GeTe₄(222) にピークがあるような結果が得られた。ここで Fig. 6 において $z = 0.8$ のとき、10wt% の Ge を添加すれば $E_a = 3.14\text{ eV}$ と大きいのが 15~20wt% の Ge を添加したときは $E_a = 0.53\sim 0.72\text{ eV}$ と大きく減少する原因は、Fig. 12 の 10wt% Ge 添加のときの GeSe および 15~20wt% Ge 添加の場合の GeTe₄ にあると思われる。このため GeSe および GeTe₄ 薄膜試料の DSC 測定を行なった。これを Fig. 13 に示す。図より GeSe 膜の活性化エネルギーは $E_a = 2.15\text{ eV}$ と大きいのに対し、GeTe₄ のそれは $E_a = 0.50\text{ eV}$ と小さいことがわかった。また T_0 の値も各昇温速度につき GeSe 膜の方が高いこともわかった。

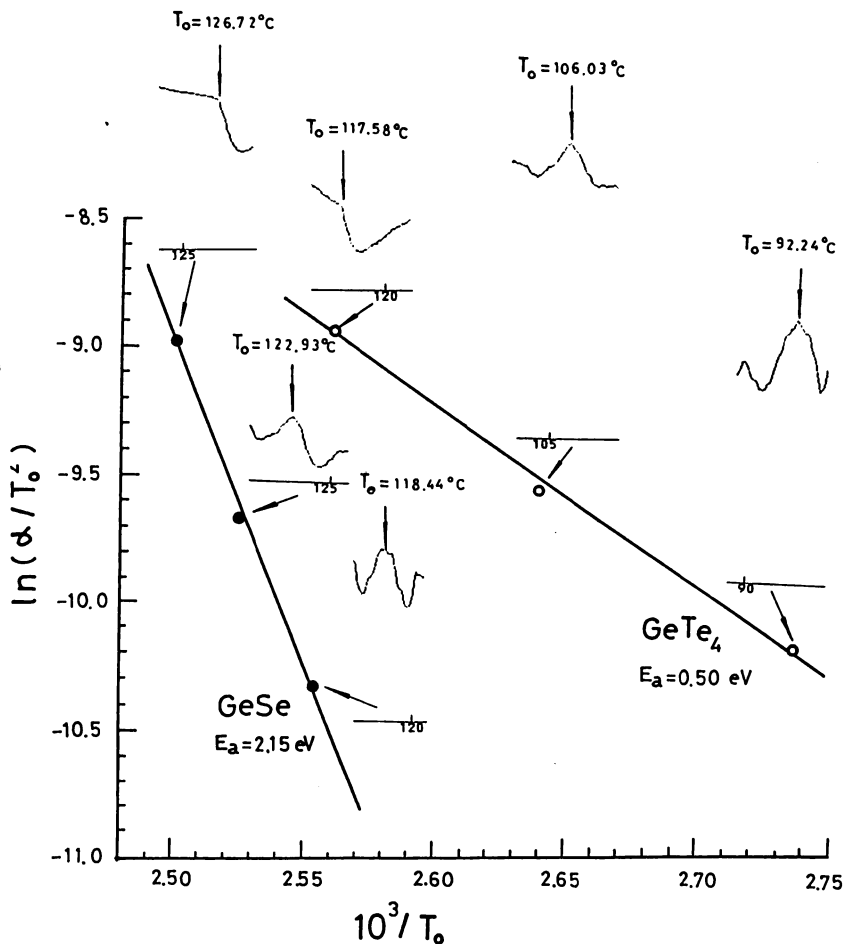


Fig. 13 Activation energy determined by Kissinger's plot peak temperatures T_0 of the exothermic curves of the GeSe films and the GeTe₄ films.

3. Ge-Se-Te 系薄膜の光記録特性

3. 1 素子の作成

以上、Fig. 6、Fig. 7、Fig. 8、Fig. 12 からわかるように、Ge の添加量を15~20wt% とすると種々特性が大きく変わるので、Ge-Se-Te 系試料を作成し、同様に DSC 測定や X線ディフラクトメータによる測定を行なった。

まず試料としては Fig. 14 に示すように、Ge-Se 系の stoichiometry な GeSe_2 を出発点としてそれに Te を添加した $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ 、($x=0.1\sim 0.9$) なる系を作成した。bulk 試料の作成およびそれ以降の素子作成プロセスは 2. 1 節で述べた方法と同様である。Fig. 14 において N. C.、P. C. と記した領域は、光結晶化過程の観察という手法¹⁵⁾によって結晶化しない領域 (Non-crystallization region) および結晶化する領域 (Photo-crystallization region) のことである。

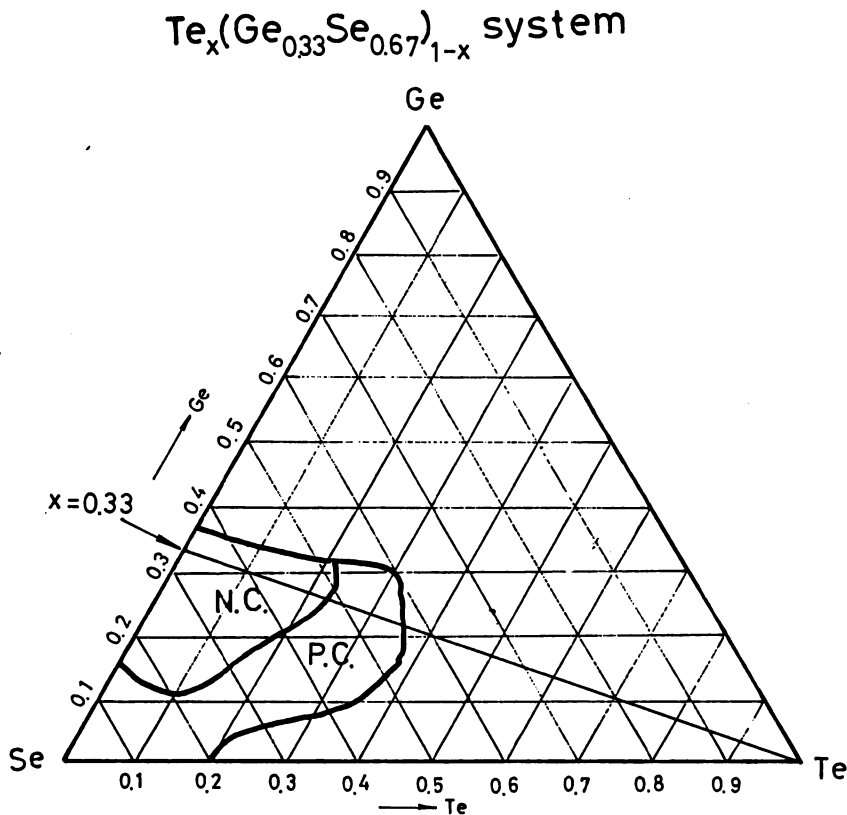


Fig. 14 The non-photocrystallization (stable glass) region and the photocrystallization region in the Ge-Se-Te system, and $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ system.

3. 2 消去時間およびDSC測定結果

Fig. 2 に示した方法により消去時間 t_B を測定すると Fig. 15 による結果を得た。Te 量の増加と共に消去時間つまり結晶化時間が減少することがわかる。また図中、書き込み、消去のサイクルの繰り返し回数 N も示した。これより $x=0.7$ 以上つまり Te の原子比が 0.7 以上のとき消去時間が $t_B=0.25\sim 0.36\ \mu\text{s}$ というよい値が得られ繰り返し回数も増大することがわかる。

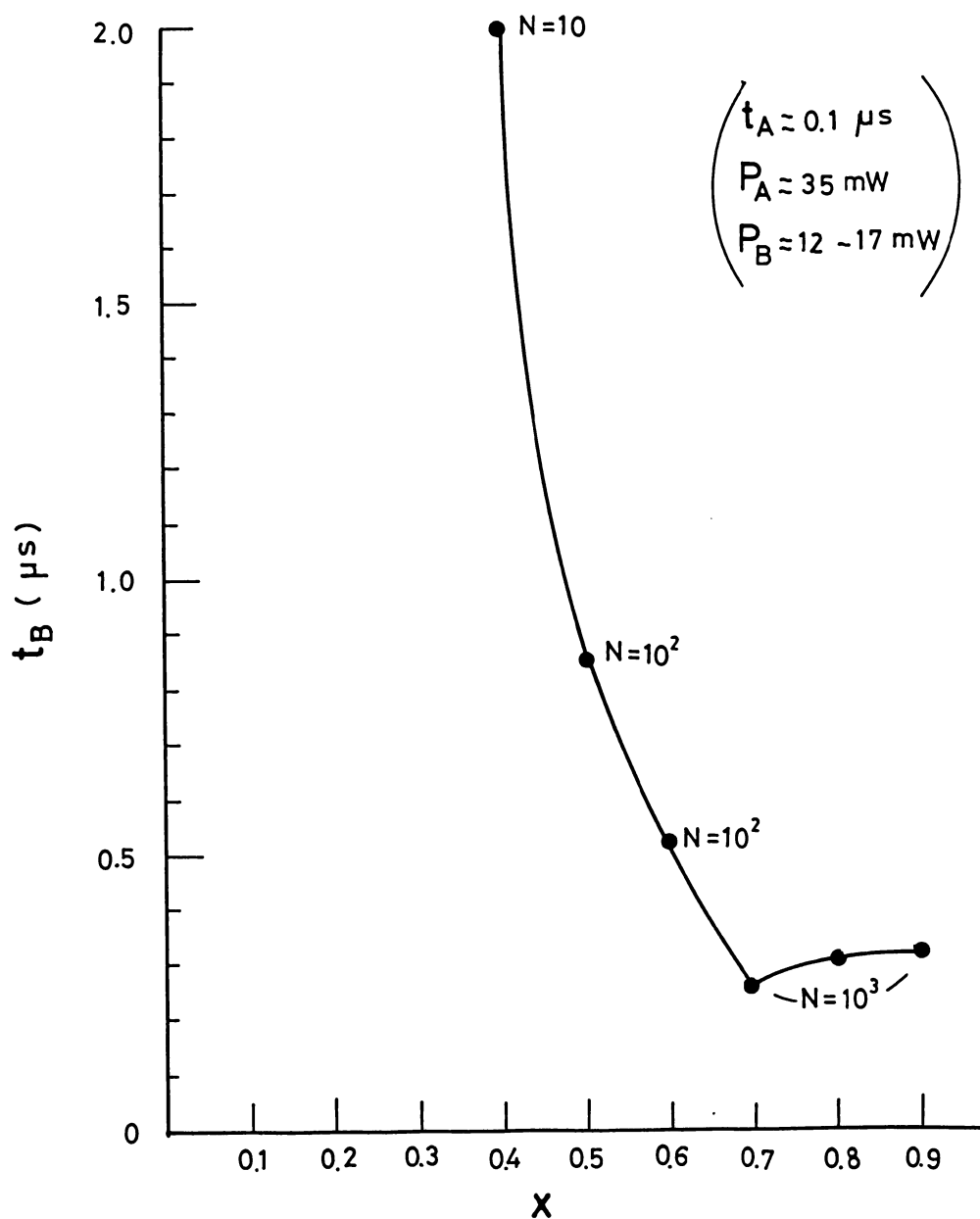
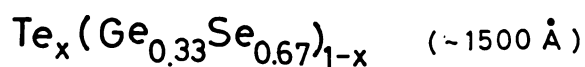


Fig. 15 Dependence of the erase time t_B on the increasing amount of Te component, x .

この t_B の値は Fig. 3 の $z=0.7\sim 0.8$ 、 $x=0.15$ のときの $t_B=0.12\sim 0.23 \mu\text{s}$ にほぼ匹敵する値である。しかるに繰り返し回数は 10^3 回であるのは、Fig. 3 の $z=0.7\sim 0.8$ 、 $x=0.15$ の試料の 10^4 回以上に比べて 1 桁以上小さい値である¹⁶⁾。このような繰り返し回数 N の相違は、Fig. 3 と Fig. 15 の試料の組成において Ga 量の有無に関係するものと思われる。いま Fig. 16 には、

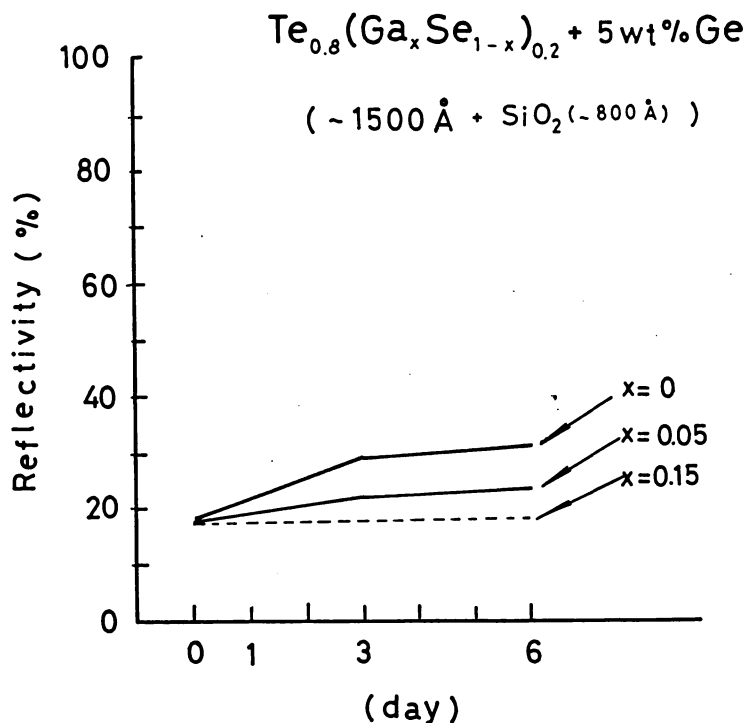


Fig. 16 Retention effect at the room temperature environment, obtained by the addition of Ga component on the sample $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{0.2} + 5\text{wt}\% \text{Ge}$.

$\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{0.2} + 5\text{wt}\% \text{Ge}$ ($x = 0 \sim 0.15$) の薄膜 ($\sim 1500 \text{ \AA}$) に $\text{SiO}_2 (\sim 800 \text{ \AA})$ をコートした試料につきその反射率の室温放置テストの結果を示す。これより Ga 量が $x = 0.15$ のとき 6 日間経過後も反射率の変化がなく、安定な薄膜試料であることがわかった。つまり Ga 添加による結晶化防止には $x = 0.15$ 以上の添加が必要であることがわかった。しかるに Fig. 8 においては ($z = 0.8$ も同じ傾向であるが) Ga 添加量が $x = 0.2$ になると E_a も T_0 も小さくなるので、Ca 添加量は Fig. 16 の結果も合せて $x = 0.15$ が最適であることが了解される。

さて、Fig. 17 には $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) の試料の DSC 測定結果を示す。これより Te 量の増加に伴い T_0 が単調に減少し E_a も総体的に減少する傾向が見い出された。Fig. 15 で $x = 0.7 \sim 0.9$ において書き込み、消去の繰り返し回数 N が Ga-Se-Te-Ge 系よりも 1 桁以上減少するのは、この Fig. 17 の結果からは活性化エネルギー E_a の値が Ga-Se-Te-Ge 系に比べて小さいからであると思われるが、この点に関しては Fig. 9 の Avrami の式より検討した結果とよく対応する。

3. 3 X線回折による結晶相の同定

Fig. 18 には、 $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ ($x = 0.1 \sim 0.9$) の各組成薄膜 ($\sim 1500 \text{ \AA}$) の X線ディフラクトメータによる結晶ピークの観測結果を示す。Fig. 12 の場合と同様に Fig. 18 には as-deposited の膜と結晶化させた膜 (200°C の恒温槽中で 20 分間放置) の結果を比較してある。これより as-deposited の膜は $x = 0.9$ の組成においてのみ結晶ピークが認められるが他の組成は非晶質である。さて、crystallized の膜は $x = 0.1$ のとき GeSe_2 、 GeTe_4 の結晶ピークが認められる。 $x = 0.2 \sim 0.3$ では GeTe_4 のみであるが $x = 0.4 \sim 0.5$ になると $\text{Te}(100)$ のピークが発生

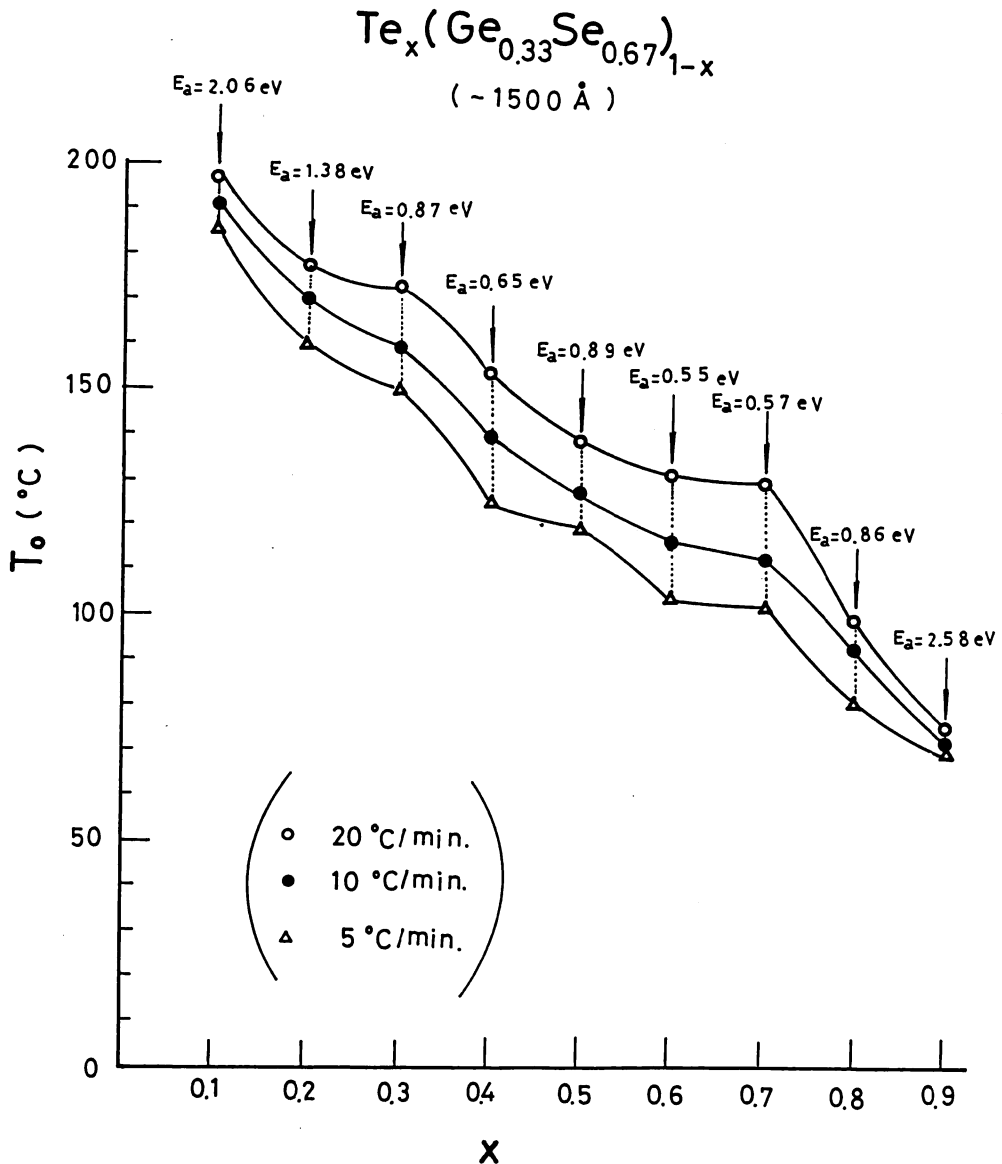


Fig. 17 Dependence of peak temperatures T_0 and activation energies E_a on the amount of increasing Te component, x .

する。 $x=0.6$ ではこの他Te(101)のピークが認められ、 $x=0.7\sim 0.8$ ではさらにTe(102) Te(110)のピークが発生する。そして $x=0.9$ ではTe(110)のピークが大きく成長する。

以上の如く x の値すなわちTe含有量の増加に伴い $\text{GeTe}_4 \rightarrow \text{Te}(100) \rightarrow \text{Te}(101) \rightarrow \text{Te}(110)$ のような結晶成長の変化があることが了解される。ここでFig. 15とFig. 18を比較すると、 $z=0.4\sim 0.5$ (GeTe_4 , Te(100), $t_B = 2\sim 0.85 \mu\text{s}$) $\rightarrow x=0.6$ (GeTe_4 , Te(100), Te(101), $t_B = 0.5 \mu\text{s}$) $\rightarrow x=0.7$ (Te(100), Te(101), Te(102), Te(110), $t_B = 0.25 \mu\text{s}$) $\rightarrow x=0.8\sim 0.9$ (Te(100), Te(101), Te(110), Te(200), Te(201), $t_B = 0.34\sim 0.36 \mu\text{s}$)と変化する。これより GeTe_4 結晶が消失するとき t_B が小さくなり、そしてTe(200), Te(201)が発生すると

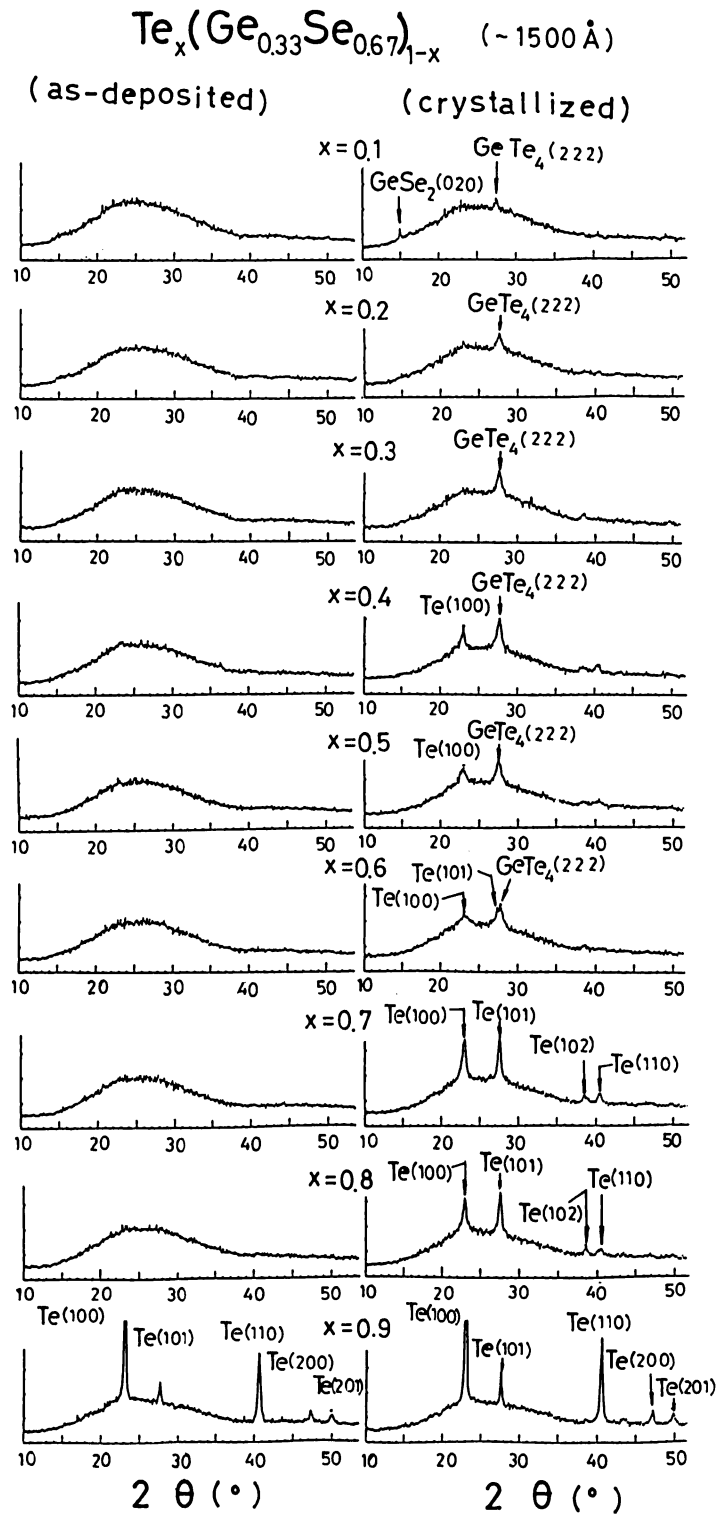


Fig. 18 X-ray diffraction patterns of the $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ films in as-deposited states and crystallized ones.

また t_B が大きくなることがわかる。この傾向は Fig. 3、Fig. 12 より GeTe_4 の結晶がし始めると t_B が大きくなることとよく対応する。

4. 結 言

以上より得られた結果は次の通りである。

(1) Ga-Se-Te-Ge 系については $\text{Te}_z(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{1-z} + \text{Ge}(\text{wt}\%)$ において $z=0.8$ 、 $x=0.15$ 、5 wt% Ge の組成で消去時間は最小の $0.12 \mu\text{s}$ であった (Fig. 3)。

(2) 示差走査熱量測定 (DSC) により $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2} + 5 \text{ wt}\% \text{ Ge}$ の膜につき、最大結晶化速度 T_0 を求めると、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度のとき 162°C であった。このとき Kissinger's plot により求めた活性化エネルギー E_a の値は 2.16 eV であった (Fig. 5)。

(3) Avrami の式の検討から、活性化エネルギー E_a の値が大きい程、消去時間に関する反応速度定数の値が大きくなり、従って書き込みには時間短縮の効果、保存には時間延長の効果があることがわかった (Fig. 9)。

(4) 粉末試料についての DSC 測定から求めた E_a の値は、大略、薄膜試料と同じような Ge 量依存性があることがわかった (Fig. 11)。

(5) $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.2} + \text{Ge}(\text{wt}\%)$ において、Ge 10wt% のとき GeSe が、Ge 15wt% 以上のときは GeTe_4 の結晶ピークが得られた (Fig. 12)。これらの E_a の値はそれぞれ 2.15 eV 、 0.50 eV であった (Fig. 13)。これは Fig. 3 の t_B の値の Ge 量依存性に関係することが推察された (Fig. 9)。

(6) Ge-Se-Te 系については $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ において $x=0.7\sim 0.9$ の組成で消去時間が $0.25\sim 0.36 \mu\text{s}$ であった (Fig. 15)。

(7) Ge-Se-Te 系よりも Ga を添加した Ga-Se-Te-Ge 系の方が結晶化防止の効果があることがわかった (Fig. 16)。

(8) $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{1-x}$ 系においては x の増加と共に T_0 の値が単調に減少した (Fig. 17)。

今後、Ge-Se-Te 系の他の系列たとえば $\text{Te}_x(\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{1-x}$ につき同様の検討を行ない、さらに共晶点型の $\text{Se}_x(\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1-x}$ 系についても種々測定する予定である。そして Avrami の式中の各定数 (k 、 ν) の実験値を求めることも、結晶化の機構と関連づけて行う予定である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、大阪府立大学教授奥田昌宏氏には種々御検討して戴き、且つ御助言を賜りました。また日本板硝子株式会社中央研究所の河原、山岸、吉田、本多、渡辺の各氏には測定、分析等の御協を賜りました。ここに深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M.chen, K.A.Rubin and R.W.Barton: Appl. Phys. Lett. **49** (1986) 502.
- 2) N.Yamada, E.Ohno, N.Akahira, M.Takenaga and M.Takao: Symposium on optical Memory 1987 Tokyo Japan, Technical Digest WC-13.
- 3) N.Yamada, M.Takao and M.Takenaga: Proc. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) (1986)

- 4) T.Nishida, M.Terao and M.Nakazawa: Symposium on Optical Memory 1987 Tokyo, Japan, Technical Digest WC-14.
- 5) N.Koshino, M.Maeda, Y.Goto, K.Itoh and S.Ogawa: SPIE vol. **529** (1985) 40.
- 6) T.Matsushita, A.Suzuki, M.Okuda, H.Naito and T.Nakau: Jpn. J. Appl. Phys. **22** (1983) 760
- 7) T.Matsushita, A.Suzuki, M.Okuda, J.C.Rhee and H.Naito: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L504.
- 8) 松下辰彦、鈴木晶雄、奥田昌宏：真空**27** (1984) 648。
- 9) 松下辰彦、鈴木晶雄：大阪産業大学産業研究所所報 **8** (1984) 109。
- 10) 松下辰彦、鈴木晶雄、中右太禰宏：大阪産業大学論集自然科学編**75** (1987) 11。
- 11) J.C.Rhee, M.Okuda and T.Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 102.
- 12) M.Okuda, J.C.Rhee and T.Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 718.
- 13) C.N.Rao and K.J.Rao: "Phase Transitions in Solids" (McGraw-Hill, 1987) Chapter 4.
- 14) 作花濟夫著：‘ガラス非晶質の科学’ (1985) 内田老鶴圃 P258。
- 15) 鈴木晶雄、松下辰彦：大阪産業大学論集自然科学編**70** (1980) 51。
- 16) T.Matsushita, A.Suzuki, T.Nakau, M.Okuda, J.C.Rhee and H.Naito: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L62.