

# 高速高密度相変化記録材料の 原子配列と相変化過程の解明

松永利之<sup>\*1)</sup> 児島理恵<sup>\*2)</sup> 山田 昇<sup>\*\*</sup>  
小原真司<sup>\*1)\*\*</sup> 高田昌樹<sup>\*2)\*\*</sup>

## 1. はじめに

今日の代表的な実用相変化材料は、GST と呼称される GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系化合物と、Sb-Te 二元系に Ge や、Ag, In など少量添加した多元系化合物の二つである。後者の代表的な化合物は、Ag-In-Sb-Te 四元系化合物であり、AIST と呼ばれている。これらは、常温では数十年以上もアモルファス相が安定に保つことができる(記録の長時間保持)と同時に、瞬間的な加熱により、数 10 ns の短時間で結晶化させる(記録の高速書き換え)ことも可能であり、その時間差は、実に 10<sup>17-18</sup> 倍に及ぶ。ただ両者の結晶化過程は大きく異なっており、前者は図 1(a)に示されるように、アモルファス中に無数に分布する結晶核が起点となって、ビット全体が一斉に結晶に変化するのに対して、後者は同図(b)にみられるように、アモルファスビットの周辺結晶部からビットの中央部に向かって結晶成長が瞬時に進行する。この違いは、前者のアモルファス中には、無数の結晶の欠片(結晶核)が潜んでいて、それらが高速結晶化の担い手になるのに対し、後者はアモルファス中で、原子結合の連鎖的な組み換えが起こり、バラバラだった構造ユニットの配向軸が雪崩的に一瞬で整列して、アモルファスから(NaCl 型や A7 型の、空間的に等方的で且つ単純な構造を持つ、準安定相としての)結晶に高速相変化することにある。現在、相変化記録デバイスの記

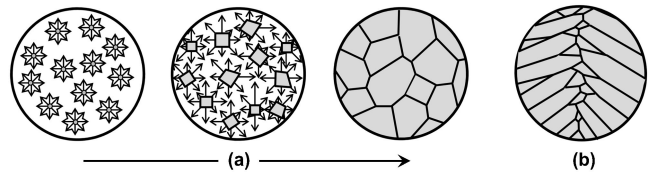


図 1 (a)アモルファス GST の結晶化過程(模式図)。アモルファスマークの至る所に、結晶の欠片(結晶核)が潜んでおり、それらが結晶核となって、四方、八方に結晶成長して、最終的にモザイク状に微結晶によりマーク全体がモザイク状に埋め尽くされる。(b)一方、AIST の方は、レーザーの掃引方向に従って、マーク左右の結晶壁から結晶成長が始まり、針状、錐状結晶が中心に集まるように、マーク全体が結晶化する。

録密度は、10~20 Gbits/inch<sup>2</sup> 程度であるが、近い将来、近接場光の利用により100倍程度の高密度化は実現可能であり、併せて現行を遥かに凌ぐピコ秒オーダーの超高速記録も可能とされている。このような将来の高速高密度相変化記録デバイスを成功裡に実現させるためにも、既存材料は言うに及ばず、開発中の材料であっても局所微小部の原子配列と機能とが密接に絡んでいる材料においては、構造に関する基礎研究が増々重要となってきている。

## 2. 相変化記録の原理と実用材料

相変化記録は、温度・時間等により物質が幾つかの異なっ

\*1) パナソニック株式会社 R&D 本部 デバイスソリューションセンター グリーンマテリアル開発室 主任技師(〒570-8501 守口市八雲中町 3-1-1)

\*2) パナソニック株式会社 AVC ネットワークス社 ビジネスソリューション事業グループ 主幹技師

\*\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 特定教授

\*\*\* (公財)高輝度光科学研究センター: 1) 利用研究促進部門 主任研究員

2) 利用研究促進部門 部門長, 理化学研究所 放射光科学総合研究センター 副センター長

Structural Features in the Widely used Practical Phase-change Recording Materials; Toshiyuki Matsunaga<sup>\*1)</sup>, Rie Kojima<sup>\*2)</sup>, Noboru Yamada<sup>\*\*</sup>, Shinji Kohara<sup>\*\*\*1)</sup>, and Masaki Takata<sup>\*\*\*2)</sup> (\*Device Solutions Center, R&D Division, Panasonic Corporation, Osaka. \*\*Kyoto University, Kyoto. \*\*\*JASRI/SPring-8, Sayo-gun, Hyogo)

Keywords: phase-change recording materials, amorphous, crystal, atomic configuration, synchrotron radiation

2012年9月10日受理

た構造を取り得ることを利用することにより具現化されている。DVD-RAM (digital versatile disk-random access memory) やブルーレイディスク (Blu-ray disc/BD) の光メモリーに代表される書き換え型の相変化記録メディアにおいては、物質のアモルファス-結晶間の可逆的な相変化に伴う光学特性の変化を利用して情報の蓄積が行われる。同様に、PCRAM (phase-change random access memory) と総称される電気メモリーも、相変化に伴う物質の電気抵抗変化が利用される<sup>(1)</sup>。いずれも、記録・消去状態に、アモルファス・結晶相を(或いはその逆に)対応させている。アモルファス相は、光照射や通電加熱によって物質を加熱、熔融し、急冷することによって得られる(図2参照)。原子同士は、この短時間の急激な冷却過程において、物質内のあちらこちらで局所的に集合して分子を形成し、それらはランダム且つ疎に結合しアモルファス構造を形作って一先ず安定化する。即ちアモルファス相においては、分子は全体として結晶のような三次元の周期性を形成する時間的な余裕はなく、空間的には、ばらばらに配向している。ただ、このような原子の集合状態においても、アモルファス相は、現行の相変化メモリーにおいては、室温では十分に安定であり、常温では数十年(保存状態さえ良好であれば恐らく100年以上)も「安定」に保たれる。一方、結晶相は、(アモルファス形成時に比べ)より緩やかな光照射や通電加熱により、アモルファス相を熔融することなくアニールによって原子配列を変化させ、それらに三次元周期性を与えることによって(NaCl型やA7型等の構造が)得られる。ただ、光ディスク、電気メモリーにおいては、結晶化を数10 nsの「短時間で完了」させることが可能で、アモルファス相の保持時間との時間差は、実に $10^{17-18}$ 倍にも及ぶ。この性質が故に、相変化記録デバイスは、優秀な不揮発性メモリーであるとともに、高速書き換えも可能となってい

る。記録の高密度化はレーザー光を絞ることにより(図3参照)、また固体メモリーでは記録素子を微細化加工することにより実現している。

今日の相変化記録メディアを支えている代表的な材料は、Ge-Sb-Te三元系の中から見出された。冒頭でも述べたが、一つはGeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物<sup>(2)</sup>であり、もう一つは主成分がSb-Te二元系で、それらにGeや、Ag、Inなどを少量添加した化合物である<sup>(3)</sup>。現在では、Sb-Te二元系化合物や、Sb単体に様々な微量、少量元素との組み合わせが研究されており、本稿では、これら材料をまとめて、それぞれ、Sb-Te系、Sb系化合物と総称する。これらの材料は、ナローギャップな半導体、或いは半金属で、熱電変換材料への応用研究も進められている。熱電材料も電気抵抗率が小さく、熱伝導率が小さい材料ほど性能指数が上がる(勿論、熱電材料としては、大きな熱起電力も必要である<sup>(4)</sup>)。相変化材料の観点からは、高速な記録の消去を可能とするため、光照射や通電により微小な記録部が局所的に急速に加熱されることが望まれ<sup>(5)</sup>、良い熱電材料が必要とする性質と大きな共通点が見出せる。また、半導体と半金属の狭間に存在する物質は、小さい構造変化で、比較的大きな光学的、電気的な変化が得られるので、まさに記録材料にとっては打って付けの性質をもっているのである。これら材料のアモルファス相、結晶相には、共通した特徴が見られる。まず、これら多元系化合物の平均の最外殻 $p$ 電子数は、3内外の値をとることが挙げられる。アモルファス相においては、各原子は、おおよそ $8-N$ 則<sup>(6)</sup>(一般的に、共有結合した物質は、いわゆる、 $8-N$ 則に従った配位構造をとる。ここで $N$ は、物質を構成している原子の最外殻電子数であり、そのとき、原子の配位数は $8-N$ となる)に従った配位原子を有し、 $s$ 電

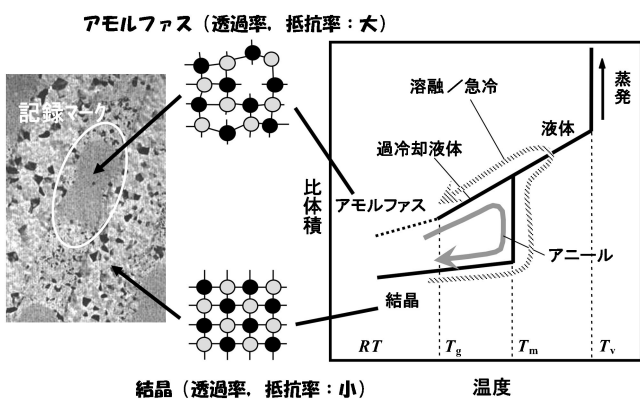
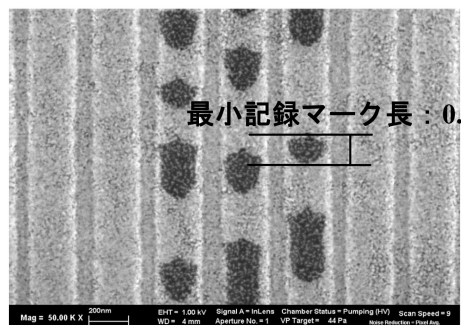


図2 相変化記録原理図。光ディスクにおいて記録を行う場合は、強いパワーでレーザー照射を行い、照射部を瞬時に融点( $T_m$ )以上に加熱して熔融した後、急冷してアモルファス状態の記録マークを形成する。また消去する場合は、レーザーパワーをやや弱くしガラス転移温度( $T_g$ )以上まで昇温することで、上記アモルファスマークをアニールし結晶化する。そして、記録した信号を再生する場合には、記録マークに変化を与えない程度にレーザーパワーを十分低くして照射し、その反射光の強度変化を読みとるのである。

トラック間隔 : 0.32  $\mu\text{m}$



最小記録マーク長 : 0.15  $\mu\text{m}$

記録層の膜厚 : 6 nm

図3 相変化光ディスク (Blu-ray disc) 上に形成されたアモルファス記録マークの走査電子顕微鏡写真。この写真の相変化材料は GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系化合物である。暗く(黒く)見える楕円状-銀杏の葉状の斑点が記録(アモルファス)マークである。マークはそれら周辺の結晶部よりも暗く写っており、即ち二次電子放出量が結晶のものより少ない。この写真はアモルファス、結晶の化学結合状態に差があることを明瞭に示している。可視光に関しては、マーク部はより透明、一方、結晶部はより不透明となる。

子と  $p$  電子とは(部分的に)互いに混成して、上で述べた比較的強固な共有結合性のクラスター(分子)を無数に形成している。固体全体の原子配列は、これらクラスターが、稜結合、頂点結合によって結ばれ、結合角の分布に広がりをもった、長距離秩序性に欠けるアモルファス構造を作り上げている。一方結晶の方は、 $x, y, z$  方向に伸びた  $p$  電子が隣の原子との結合の主役となり、B1(NaCl)型、A7(As)型<sup>(7)</sup>の(歪んだ)六配位構造(八面体配位構造)を形成する(図4)。平均  $p$  電子数が3であることから、隣り合った原子で  $p$  電子を共有し、結合性の分子軌道(価電子帯)をそれら電子が満たすことによって構造が安定化され、即ち、いわゆる共鳴結合(図5)によって三次元的に周期性をもった原子配列(結晶)が構築されている<sup>(8)(9)</sup>。アモルファス相はより絶縁体的、半導体的な電気特性を示し、結晶相はより(半)金属的な性質を示す。可視光に対しては、前者はより透明、後者はより不透明となる。これら化合物は、価電子帯を占有する電子の密度が高く、光との相互作用が大きい。このことも、レーザー照射による瞬間的な昇温を可能にしている一因である。これら GST, AIST の融点は600~650°Cであるが、デバイス上に作り込まれたアモルファスビット(記録マーク/記録素子、図3

参照)は、(ガラス転移点を越えた)400~500°Cにまで加熱することにより、室温では十分に安定であったものが、10数 ns の短時間で直ちに結晶相に変化する。このように、両者は多くの共通点を持っているが、それらの高速結晶化過程は、既に述べたように、著しく異なっている。前者は、アモルファス中に無数に存在する結晶核(結晶構造の一部と同じ原子配列を持った原子鎖、原子環、原子団)が高速結晶化の担い手であるのに対し、後者は、瞬間的な結晶成長がその担い手である。このことは、前者の結晶化時間はアモルファスビットのサイズに殆ど依存しないが、後者は、ビットが小さくなるほど結晶化に必要な時間を短くすることができる(一方で、ビットの不安定性も増すものと思われるが、)と考えられるのである。

いうまでもなく、情報化が急ピッチで進む現代社会において、そして省資源が叫ばれる中、更なる高速高密度記録媒体の開発が急がれている。ただ光記録方式では、光源の短波長化による高密度化は、カルコゲナイド化合物といえども、相の違いによる光学的な変化が確保できなくなっている。そこで、光源の微細化を目論むにあたって光の波長を気にしなくて良い近接場光の利用が考えられている。一方で電気メモリーの方はこのような制限はなく、原理的には微細加工による高密度化がほぼ無制限に見込める。また、これらメモリーに共通の課題は、更なる高速書き換えを実現させることである。現行の数 10 ns オーダーの書き換え速度を、数10~数100 ps オーダーにまで高速化することが必要である。このように、将来の相変化材料は、微小領域記録、高速記録に適した材料を開発しなければならないのである。本稿では、二つの実用化されている二つの相変化材料のアモルファスと結晶の構造をレビューし、その研究から見出だされた高速相変化メカニズムを共有することによって、相変化記録開発に携

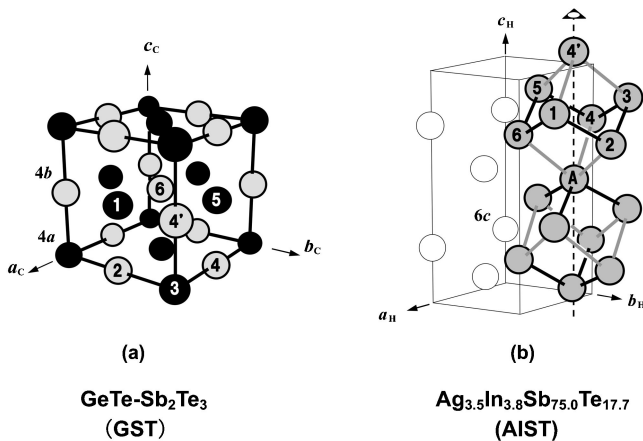


図4 GST(B1: NaCl型)とAIST(A7: As型)の結晶構造。前者は、4a(Cl)サイトをTeが100%占有しており、一方、4b(Na)サイトはGe, Sb, および原子空孔によってランダムに占有されている。Ge, Sbは、3+3配位構造を保ちつつ、それらの平衡位置から{111}方向に静的且つランダムにシフトしているが、いずれの原子も近似的には(縦、横、奥行き方向に、二つずつ原子を持った)等距離6配位構造と見做すことができる。左の図で原子6(Ge: ●)に着目すると、6つのTe原子(●)が配位している。一方、右図で原子Aに着目すると、近距离に3つ、遠距離に3つのSbが配位している(短い結合、長い結合を、それぞれ、一、および、一で示した)。またいずれの構造においても、4経路辿ることにより(例えば、1→2→3→4'→1)、最短で元の原子に戻る(4員環)。ただ、空孔が存在すると6経路以上のものが現れる(6員環;例えば、4'が空孔だった場合、1→2→3→4→5→6→1)。後者AISTは六方晶の単位胞が細線で示されているが、主成分であるSbと残りの少量元素が、共にランダムに6cサイトを占有している。A7構造は二種類の擬似的な単純立方晶で構成されており、いずれの原子も3+3配位構造を持っている。この結晶の場合も、ほぼ、4, 6員環のみで構成される。

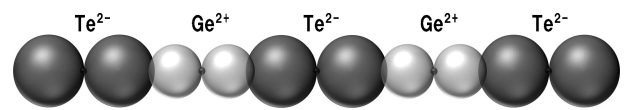


図5 A<sup>1</sup>VB<sup>VI</sup>(NaCl型)化合物結晶における共鳴結合の概念図。この図では、Teの5 $p_x$ とGeの4 $p_x$ の波動関数のみ(球で近似し)描かれている。Geの最外殻  $p$  電子は2個、一方Teは4個である。 $p$  電子軌道は6個で満杯となるため、これら二種類の元素の  $p$  電子を共有することによって、各原子は不活性ガス配置を擬似的に実現する。ただ結晶を構成する原子は三次元的(前後、左右、奥行き)方向に(均等に)連なっているため、結合電子は、二原子分子のように原子間に留まることなく、結晶の至る所で移動が繰り返されている。一方この結晶は、Ge, Teの電気陰性度の違いによって、理想的にはGe<sup>2+</sup>Te<sup>2-</sup>とかけるイオン結晶となるのであるが、結合電子の移動によって、例えば、Ge<sup>+</sup>-Te-Ge<sup>2+</sup>⇌Ge<sup>2+</sup>Te<sup>-</sup>-Ge<sup>+</sup>とかける、イオン同士の伸縮(共鳴)が結晶の至る所で生じている<sup>(8)</sup>。GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物では、Ge(Na)のサイトが、GeとSb、および原子空孔によってランダムに占有されている。原子空孔は、擬二元組成に応じて、Naサイトの平均価電子数が2となるように(Sb原子二個に対し、空孔が一個の割合で)発生する<sup>(12)</sup>。

わる方々の今後の開発の手掛かり、足掛かりになればと願うものである。

### 3. 相変化記録材料の構造と高速相変化メカニズム

実用化された相変化材料の結晶相は、非常に面白い共通点が観られる。GST, Sb-Te 化合物共に、(アモルファスから結晶化させた直後は、NaCl 型, A7 型構造であったものが、十分な熱処理により、)熱平衡状態において、組成に応じてホモロガス相という様々な周期の層状化合物(ポリタイプ)を形成するということである(図6)。これらの構造は、立方最密型の積層構造、すなわち ABC 三層構造を基本とした、長周期な変調構造を持つ。そして、これら化合物を、それぞれ、 $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ ,  $(\text{Sb}_2)_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$  と表したとき、 $n$ ,  $m$  が同じならば、互いに(同一周期の)同形構造を持つということである<sup>(10)</sup>。この構造の特徴は、GST, Sb-Te に留まらず、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi-Te, Bi-Se にも同様に観られる。そしてこれらの化合物も、その一部が材料機能の改良、調整に利用されている。これら熱平衡での結晶は、相変化記録材料としての特性、機能に直接関わっているわけではないが、数多の研究された物質の中から、最後に実用材料として残った物質の結晶構造にこのような共通点がみられることは、真に興味深いことである。これらの構造は、 $c$  軸方向に変調した非整合、整合構造として整理することが可能であり、結晶学の発展のためにも、また熱電変換材料や太陽電池材料への応用の観点からみた場合、これらの結晶構造が、直接それらの

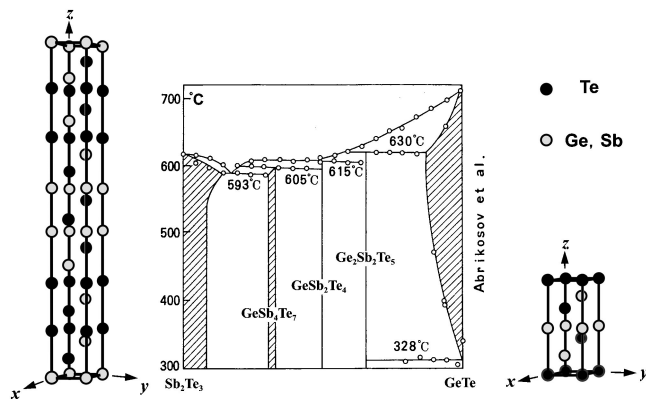


図6 GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系の状態図。熱平衡状態で幾つかの金属間化合物が形成される。左に GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> の構造を示す。Ge/Sb の相と Te の相が立方最密型に積層して、21層周期の積層構造を形成している。非熱平衡状態では、GeTe から、少なくとも GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> までの広い組成領域で、NaCl 型の準安定な構造をとり得る(NaCl 型構造は、六方晶表記で、右の構造モデルに示されるように、6層構造となる。図7参照)。ただ、この構造は Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 側で不安定、一方、GeTe 側で安定になり、GeTe においては、NaCl 型構造そのものが安定相となる。NaCl 型構造は、カルコゲナイド系化合物のホモロガス相の中では、最も層周期が短く、最も単純な構造である。Sb-Te, Bi-Te などの二元系化合物においても、同様に、ホモロガス相を形成するが、金属間化合物の分布が、擬二元系に比べ、密である。

特性に結び付くため、構造物性に関する研究面からも、大変興味深い。

これら二つの材料のアモルファス相の原子配列は、構造ユニットにおける原子の並び方、或いは配位原子などの観点から、それぞれの結晶の原子配列とよく似ている。ただ、いずれの結晶も等距離 6 配位で近似し得る配位構造を持っているのに対し、アモルファスの方は、8-N 則に従って近距離配位原子と、より強く結合している。例えば GST だと、Ge, Sb, Te の配位数は、近似的に、4, 3, 2 となっている(但し、後述のように、Te は 3 のものも含まれる)。これら二つの材料の原子配列の決定的な相違は、結晶、アモルファスを問わず、GST では同種原子同士が隣合うことを避けているのに対し、AIST では同種原子で原子鎖を作っていることにある。

#### (1) GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系化合物

GST 擬二元アモルファス薄膜は、瞬間的なレーザー照射や通電加熱より、GeTe から少なくとも Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-67% (Ge<sub>1</sub>Sb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>/図6参照)の組成領域まで、NaCl 型構造(図4(a)参照、空間群:  $Fm\bar{3}m$ <sup>(11)</sup>)に単一相として結晶化させることができる<sup>(12)</sup>(但し、GeTe リッチ側においては、NaCl 型の原子配列を持った菱面体構造を採る低温相が存在する<sup>(13)</sup>-図7)。この単一相への結晶化は、高速相変化にとって非常に重要な特性の一つである。しかもこの擬二元系化合物における NaCl 型の原子配列は、平均的には立方構造を保っているが、整然とした原子配列を持っているわけではなく、とりわけ、Na サイトを占有している、Ge, Sb は、近くに 3 つ、遠くに 3 つの近接原子を有した 3+3 配位構造を形成しながら、ランダムに、平衡位置からずれていると考えられている<sup>(14)(15)</sup>。これら三つのこと、①単一相に結晶化すること、②空間的に等方的な立方晶に結晶化すること、および③ 3+3 配位構造をもって乱れていることが、記録の消去において、原子の移動を極力押さえて、言い換えれば原子の僅かの移動で、アモルファス相から結晶相に、構造変化可能であることを意味している(①二相に分離したり、②異方性の強い結晶への構造変化は、大きな原子移動を伴うであろう。③ 3+3 配位構造は、次章の AIST の高速相変化メカニズムと共通しており、高速結晶成長に寄与する項である)。Te は、

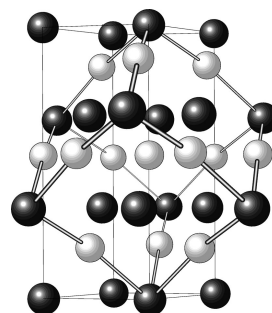


図7 GeTe 菱面体晶(低温相)の結晶構造。黒い球は Te を表し、一方、白い球は、Ge, Sb, および原子空隙を表している。高温相は、NaCl 型立方晶となる。図にみられる(歪んだ)サイコロ状の六面体は、高温相での NaCl 型構造に対応している。一方で、細い線は、六方晶の単位胞を示している。GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系において、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 濃度の増加に伴い、菱面体相から立方相への相転移温度は下がる<sup>(13)</sup>。

擬二元組成によらず、Clのサイトを常に100%占有する。一方で、Ge( $p$ 電子数:2)とSb( $p$ 電子数:3)は、Naサイトをランダムに占有するが、このサイトにはサイトの平均 $p$ 電子数が2となるように、擬二元組成に従って、徐々に(原子)空孔の割合が増えてゆく<sup>(12)</sup>。一方で、Teの $p$ 電子数は4であるので、よって、この化合物結晶の平均 $p$ 電子数は(組成に依存することなく)3となる。いうまでもないことであるが、これら結晶中では、どのような結合経路を辿って行っても、-Te-Ge(Sb)-Te-Ge(Sb)-Te-Ge(Sb)-となつて、同種原子対が存在しない(図4(a)参照)。Teの隣はGe(Sb)、Ge(Sb)の隣は、常にTeである。実はこの構造的な特徴が、アモルファス中にも潜んでいる。

GST系擬二元系アモルファス化合物は、三種類の原子より構成されており、もしも全ての原子が完全にランダムに配列するならば、異種原子同士、同種原子同士の結合を含めて、六種類の原子対が、全て組成比から予想される割合で見つかる筈である。ところが、放射光高エネルギーX線回折実験に基づいた逆モンテカルロシミュレーション(reverse Monte Carlo, RMC)、大規模密度汎関数(Density functional theory, DF)-分子動力学(molecular dynamics, MD)シミュレーションを用いた解析においても、アモルファスの構造を形成しているのは、結晶と同様、主に、Ge-TeとSb-Teの二種類の原子対であることが確認されている(図8(a)参照)。しかも、原子環の分布をみても、このアモルファス構造中には、4員環(同図のABAB squareに相当)が、そして6員環も、目立って多いのである<sup>(16)</sup>(一方、図4で示したNaCl結晶構造モデルに観られるように、結晶は、ほぼ、4員環、6員環のみで組み立てられている)。即ち、アモルファスの原子配列は結晶のそれに良く似ており、結晶周期を持たないそのアモルファスの原子鎖に、(Ge, Sb, Teの原子を置き換えることなく)僅かな原子シフトを引き起こして三次元の繰返し周期を与えるだけでNaCl型構造を得ることができるのである。アモルファス中の原子の配位数は、 $8-N$ 則に従う傾向にあり、また、原子間距離も(結晶に比べ)縮んでいて、より共有結合性を増している。これは、(先にも述べたが、)熔融状態からあまりにも高速で冷されたため、三次元周期構造を形成する時間がなく、最近接の結合エネルギーの高い原子同士(Ge-TeとSb-Te)が結びついてGeTe<sub>4</sub>やSbTe<sub>3</sub>等の分子を形成し、構造ユニット同士は、頂点、稜を介して(結合角に分布を持って)結合し、アモルファスの構造を作り上げた結果と解釈できる<sup>(17)(18)</sup>。このアモルファス構造は安定で、常温では数十年もその相を安定に保つことができる。Ge-Teの原子間距離は結晶よりも殊に短くなっていることから、Ge-Teの共有結合の形成が、アモルファス構造の安定化に、特に寄与していると考えられる。上では述べなかったが、アモルファス中には、Ge-Te、Sb-Teのほか、Ge-Geの等極結合も少なからず存在する(図8(a))。これら等極結合も、アモルファスの安定性(粘性の向上)に寄与しているものと思われる。しかしながら、この安定したアモルファスも、400~500°Cまで昇温すると、反応速度が一挙に $10^{17-18}$

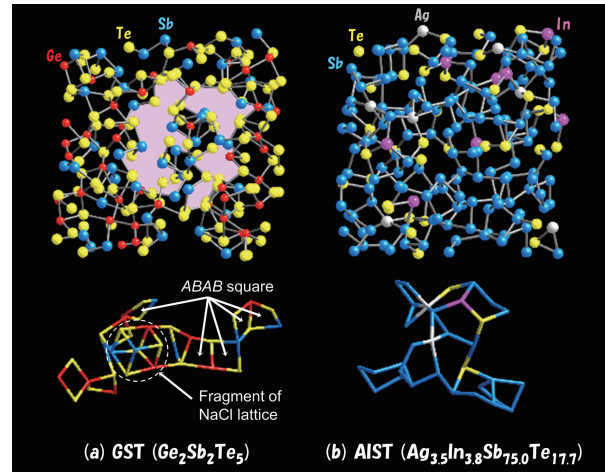


図8 (a) GST と、(b) AISTのアモルファスの構造。前者には大きなボイド(空隙/ピンクで塗り潰した部分)が観られる。このボイドはアモルファス中に無数に分布しており結晶成長の妨げとなるが、このアモルファス中には結晶の欠片が、無数、潜んでおり、それら結晶核の周りで結晶化が(同時に)進む(図1(a)参照)。一方、後者には殆どボイドが見られない。そのため、ボンドの交換(図12参照)による(三次元方向での)縦横無尽且つ長距離の連続結晶成長が可能となっている。

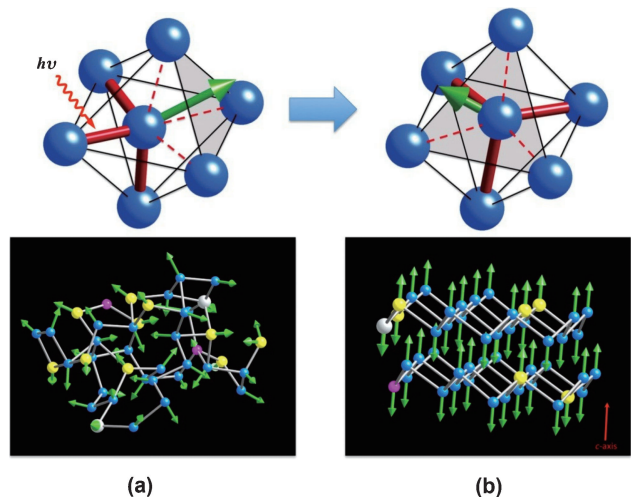


図12 AISTの(a)アモルファスと(b)結晶構造の比較。両者とも3(近)+3(遠)配位構造である。3つの近距離配位原子から中心原子に向かう合力ベクトルが矢印で示されている。アモルファスにおいて、これらのベクトルはランダムに配向しているが、結晶では互いに平行且つ互い違いに折れ襷状に分布している。図の上にも(a)、(b)の構造からそれぞれ、一つの配位多(八)面体を取り出して示している。光、熱などのエネルギーを与えることにより、ボンドの交換が生じ、配向ベクトルの向きを変化させることができる。

倍に跳ね上がり、NaCl型の結晶原子配列を持った原子鎖、原子環、原子団(クラスター)が最初の結晶核となつて、Ge-Ge等の等極結合を切断しつつ、それらの周りのアモルファス部を10数nsで結晶化させることができるのである(図1(a)参照)。アモルファス中の原子の平均配位数は、ほぼ3である(GST擬二元系アモルファス化合物中の、Ge, Sb, Te



の配位数は、順に、 $\sim 4$ ,  $\sim 3$ ,  $\sim 2.5$ である。これはTeのみ、2配位のものとは3配位のもの、ほぼ同数存在していることを意味する。このことが、GSTアモルファス化合物の平均配位数を3にしている。結晶では、上でも述べたが、等距離6配位で近似できる3+3配位構造である。RMC解析によると、その原子配列を崩すことなく(原子の順序を入れ替えることなく)、平均的に、三種、いずれの原子も、近くの3つの原子とより強く(より近距離にて)結合した原子配列が、アモルファスの構造となる(再び図8(a)参照)。即ち、これは、GSTのアモルファスの各構成原子も、大まかな近似にて、3+3配位構造を形成していると捉えることができる。つまり、結晶核の周りのアモルファス部は、次章のSb化合物の高速相変化と類似した、結合交換型の高速結晶成長によって、記録マーク全体の結晶化が完了すると考えることができるのである。このように、GSTのアモルファスマークは無数の結晶核からほぼ同時に結晶成長が生ずるため、マークは、アニール(結晶化)直後、ランダムな結晶方位を持った、平均粒径、10~20 nm程度の微結晶で埋め尽くされた組織を呈することとなる(図1(a)参照)。さて、GST疑二元系材料においては、 $Sb_2Te_3$ の割合が多くなるほど、アモルファス相の安定性は下がるが、一方で、より高速に結晶化させることが可能である<sup>(2)</sup>。次に、Sbの役割について詳しく述べる。少し、専門的になるが、ご容赦願いたい。

GSTにおいてGe-Te結合が強い共有結合ネットワークを形成していることは以上の研究から明らかになったが、Sbの役割と高速相変化の関係を調べる必要がある。通常のX線回折の場合は、原子番号の差が1つであるSbとTeを見分けることは困難である。そこで、元素選択性のあるX線異常散乱法<sup>(19)</sup>を適用し、Sbの役割を調べることに最近成功したので紹介する。実験および解析の詳細は文献(19)-(21)に記載されているのでここでは省略する。図9にX線異常

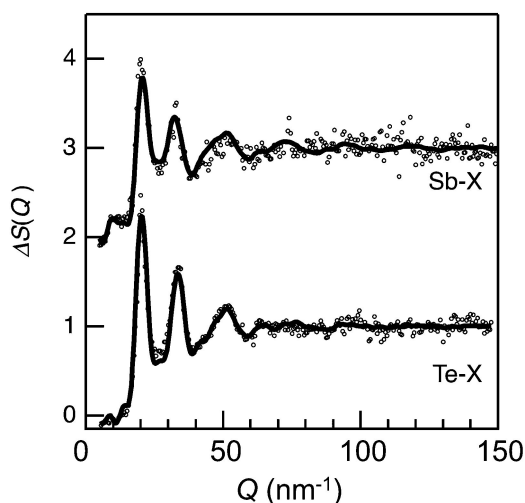


図9 AXS実験より得られたGSTアモルファスのSbの差分構造因子 $\Delta S_{Sb}(Q)$ とTeの差分構造因子 $\Delta S_{Te}(Q)$ (○)とRMC/DF-MD計算より得られた結果(実線)。(X: Ge, Sb, Te)

散乱実験より得られたGSTアモルファスのSbの差分構造因子 $\Delta S_{Sb}(Q)$ とTeの差分構造因子 $\Delta S_{Te}(Q)$ (○)と460個の粒子を用いたRMC/DF-MD計算より得られた結果(実線)<sup>(20)</sup>を示す。 $\Delta S_{Sb}(Q)$ はSb-Sb, Sb-Te相関を、 $\Delta S_{Te}(Q)$ はTe-Te相関を主に反映しており、差は小さいものの、SbとTeを見分け、さらにその実験データがRMC/DF-MDモデルによりよく再現されていることが分かる。このようにして得られたアモルファスの構造と結晶構造を比較して、高速相変化およびアモルファス構造(記録層)の安定性を実現する各原子の役割を調べた。図10にGST結晶およびアモルファスに存在するリングサイズ分布を示す。同図(a)から分かる通り、先にも述べたがGST結晶には4員環および6員環が存在する。一方、GSTアモルファスにおいて、リング分布は一見アモルファスらしいトポロジカルに無秩序なものである。しかしながら、4~6員環が多く存在していることから、アモルファスと結晶においてトポロジカルな類似性が見られ、これが高速相変化の要因であると考えられる。図10(b)にGSTアモルファスに存在するGe-TeリングとSb-Teリングの数を示した。これより、GSTアモルファスにはGe-Teから構成されるリングが多く存在するのに対し、Sb-Teから構成されるリングが殆ど存在していないことが分かる。また、Ge-Teは多くの4, 6員環を形成していることも興味深い。更に、このSb, Teの原子分布を詳細に解析したところ、SbとTeは結合しているものは少ないが、結合距離を超えたところで秩序を有していることが明らかとなった。以上の解析から得られたアモルファス相の結晶化メカニズムを図11に模式的に示す。図11(a)はGe-Te結合に注目し、Ge-Te結合を太線で、結合していないGe-Te相関を破線で示してある。同図(b)はSb-Te結合に注目し、同様に、Sb-Te結合を太線で、結合していないGe-Te相関を破線で示してある。これより、GSTアモルファスは結晶の核となるGe-Te結合からなる4員環を多く持っており、このGe-Teの共有結合(結合距離は結晶より短い、即ち強い結合であることが図11(a)の左右の図より分かる)がアモルファス、すなわち記録ビットの安定性を支えており、かつ結晶構造のトポロジーを維持している。一方、SbとTeは図11(b)の破線で示すように結合していないものが多いが、結合距離を超えたところで結晶の秩序(潜在的なトポロジー)を有しており、

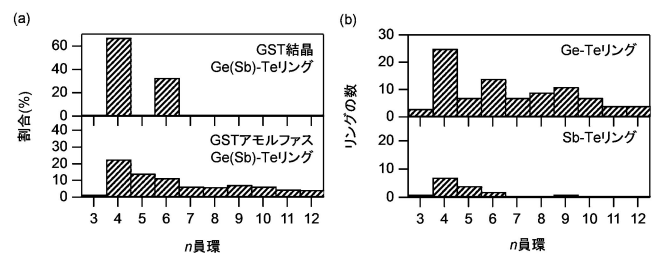


図10 GST結晶、アモルファスに存在する、(a): Ge-(Sb)-Teリングサイズ分布(a)と、(b): GSTアモルファスに存在するGe-TeリングおよびSb-Teリングの数の分布。

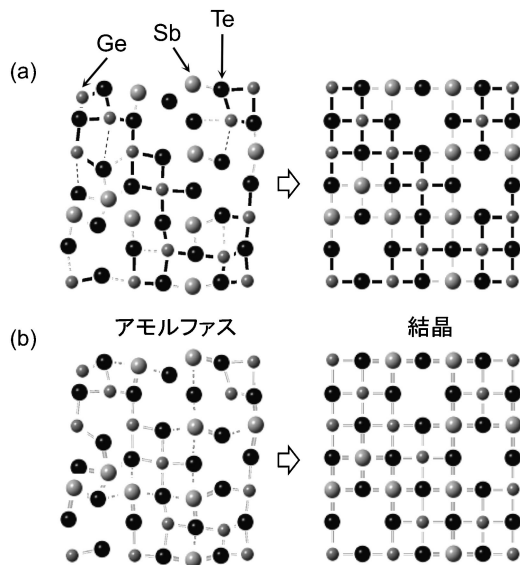


図11 GST アモルファスの結晶化の模式図. (a) Ge-Te 結合の変化, (b) Sb-Te 結合の変化.

結晶化の際、極短時間のレーザー照射でこの潜在的なトポロジは結晶の秩序を取り戻すと考えられる。

## (2) Sb ベース多元系化合物

この節では、GST 材とともに、もう一つの実用高速相変化材料である Sb-Te に Ag, In を少量添加した化合物、通称 AIST<sup>(3)</sup> について言及する。この材料も、書き換え型の相変化材料として非常に良い特性を示し、現在も尚、GST とともに実用に供されている。AIST のベース材料である Sb-Te 二元系においては、古くから、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 金属間化合物の存在が知られていたが<sup>(22)</sup>、近年の研究により、章の冒頭でも述べたが、この二元系は、Sb と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の間に、立方積層型の複雑な長周期構造が次々と(或いは非整合構造として連続的に)出現し、ホモログス相<sup>(23)</sup>を形成していることが明らかとなった。例えば、AIST 材料の代表的な組成の一つである Ag<sub>3.5</sub>In<sub>3.8</sub>Sb<sub>75.0</sub>Te<sub>17.7</sub> に関しては、その母材の Sb-Te は、15 層程度の複雑な長周期(ホモログス)構造をとる筈である<sup>(10)</sup>。ところが、AIST においては、Ag, In の添加により、構造が単純化し、Sb(As, Bi)と同じ、6 層の A7 型構造を有していた(先に述べた GST の NaCl 構造も 6 層構造であり、また、もしも、菱面体構造を持つ低温相 GeTe において、Ge と Te がランダムに配列すれば、A7 型構造に一致する)。即ち、この四元化合物においては、4 種類の元素が、空間群:  $R\bar{3}m$ <sup>(11)</sup> の 6c サイトをランダムに占有し、A7 型構造を形成している。この種の構造においては、原子配列が Jahn-Teller 歪<sup>(24)</sup>を生じることによって電子構造の安定化が図られていることが知られている(先に述べたように、GST の NaCl 型構造においても、3+3 配位構造を持っていた。GST 化合物の準安定相においても、この種の歪により構造の安定化が図られているのかについては、今後の研究課題である)。そのため、いずれの原子も、近くに 3 つ、遠くに 3

つの近接原子を有した、3+3 配位構造を形成する(図 4(b)中の、黒い太実線と灰色の太実線)。近くの 3 つの最近接原子同士を次々に繋いでいくと、それは  $x$ - $y$  ( $a_H$ - $b_H$ ) 平面に沿って折れ襞構造を持った原子面を構成する。三つの最近接原子から中心原子までベクトルを引いたとき、それらの合力ベクトルは、全て、図 12(b) ((53 頁)参照)下に示されるように、 $x$ - $y$  平面に垂直(言い換えると、 $c_H$  軸に平行)となる。次節で詳しく述べるが、実は、AIST、即ち主成分の Sb のアモルファス構造は、3+3 配位構造を保ったまま、これらの合力ベクトルがランダムな方向を向いているだけ、と考えることができる(同図(a)参照)。そして、アモルファスから結晶への構造相転移は、このベクトルが、同じ方向に揃ってゆく過程である、と捉えることができるのである。

AIST 化合物のアモルファスの構造については、EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure/広域 X 線吸収微細構造)を用いた先駆的な研究が報告されている<sup>(25)</sup>。しかしながら、その全体構造については、殆どわかっていなかったといつてよいであろう。最近我々は、放射光施設 SPring-8 を利用した高エネルギー X 線回折、XAFS、硬 X 線光電子分光の実験を行い、さらに原子配列・電子状態およびそのダイナミクスを、DF-MD シミュレーションにより、実験と理論を併用した詳細な解析を行った<sup>(16)</sup>。その結果得られたアモルファス構造が図 8(b)に示されている。GST のアモルファス相には、4 員環と 6 員環が多く存在し、これら結晶性の原子環が結晶核となり得たのであるが、AIST の方には、様々なリングが存在する中、結晶性の 4 員環、6 員環が突出して多いという分布は見られなかった。しかしながら、このアモルファスの構造には、主成分である Sb が、その結晶と同じく、3+3 の配位構造を持っているという、結晶との共通点が見出されたのである(図 12)。但し、近くの 3 つとは原子間距離がより短く、言い換えればより強く共有結合していて、一方、遠くの 3 つとは原子間距離がより長くなっている。これが、近くの 3 つの配位原子のみが注目され、アモルファス中の Sb は(8-N 則が教えるところの) 3 配位構造をとっている、と言われる所以である。ただ、これら強固に共有結合した 3 配位の構造ユニット同士はフレキシブルに繋がれているため、合力ベクトルは、ランダムな方向を向いている(図 12(a) 下参照)。これが、配位構造は結晶と似ているものの、原子配列に結晶のような周期性を持っていない理由である。三つの短距離結合で形成されたトライポッド状の構造ユニットは比較的安定であり、このアモルファスも、GST のそれと同様、室温で数十年は安定に保つことができる。ただ、このアモルファス物質に強い光を照射すると、その光エネルギーと二次的な熱エネルギーにより、短い結合と長い結合が交換(スイッチ)が生じる(図 12 上の左右参照)。この結合の交換に伴う僅かな原子移動により、隣り合った合力ベクトルの方向を(最初は近似的にはあるにせよ)より揃ったものに変化させることができる。そして、また同じメカニズムにて、図 13 に示すように、そのまた隣のベクトルを揃えることができる。これが結晶との界面からアモルファス記

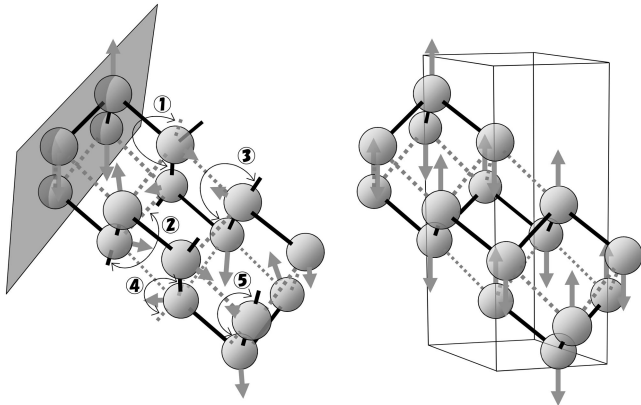


図13 Sb系アモルファス化合物(AIST)の結晶化過程の模式図。左図の影をつけた平面が結晶とアモルファス(原子が球で示されている)との界面である。アモルファス部において原子は3+3の配位構造(近距離配位:—, 遠距離配位:⋯)を持つものの, 配向ベクトル(図中の矢印)はランダムな方向を向いている。ところが, 十分なエネルギーが与えられることにより, 結晶/アモルファス界面から, ①→②→③→④→⑤に従って, 順次, ボンドの交換が生じ, アモルファスの原子配列は, 右図に示されるベクトルの揃った結晶の原子配列を, 結晶成長メカニズムにより獲得する。右図の細い線は, A7型構造の単位胞(図4(b)参照)を表している。

録マークの中心に向かって, 順次, 進行して行く理由である。同時に, 配位ベクトルは, 光照射によって生じた熱, 即ちアニールの効果により, より平行度を増してゆくであろう。そして, 記録ビット全体が結晶相に変化する。この変化が, 僅か数十ナノ秒で生じるのである。実記録デバイスにおいて, アモルファスマーク(ビット)の周囲は結晶である。レーザー照射によって, 高速結晶成長が, この結晶-アモルファス界面(ドメインウォール)からマークの中心に向かって進行する。実際の消去(アモルファスマークの結晶化)は, レーザーがトラック方向(ディスクの円周方向)に掃引されるので, マーク左右の周辺部から中央部に向かって, 針状に結晶化が進み, AISTの場合(GSTの微結晶が集積したモザイク組織とは異なり,)針状(微)結晶が方向を揃えて中心に向かって成長した組織が観測されるのである(図1(b)参照)。尚, Sb系化合物のアモルファスにおいて, Teなどの添加物は, アモルファスを安定化させるために不可欠である。事実, Sbのみでもアモルファス薄膜を形成することができるが, そのアモルファス相は非常に不安定で, 常温で放置すると, 膜厚, 成膜条件に依存するが, 数時間~数日で結晶相に変化し, 即ち, 短時間で記録が消去されることから実用材料になり得ない。然るに, Teを10%~15%含ませることにより, 結晶化温度を150~200°Cにまで引き上げることが可能で, それによって実用の相変化材料とすることができるのである。一方, Ag, Inは, アモルファスの安定化にも寄与していると考えられるが, 上で述べたように, 結晶構造の単純化にも大きく貢献している。

このように, Sb系のアモルファス中には, 結晶核となり得る明確な構造ユニットを持たない。その上, 同種原子が隣

り合って連なっている。これらにより, Sbの持つボンド交換型的高速結晶成長が, この種の材料の高速結晶化の決め手となっている。常温ではアモルファスの安定性を保ち, 一方で, 昇温(等)により瞬時に結晶成長が終了する。このようなSb系材料の改質を目指して, 様々な添加物が, 現在, 試されている。

#### 4. 更なる高速高密度記録を目指して

相変化記録は, 原子配列, 即ち構造そのものを変化させて記録を行うため, 電荷移動やスピン再配列など, 他の方式の記録デバイスと比べ, 不揮発性において優れていると考えられる。ただ, 原子配列を変化させるためには, 他の記録デバイスと違って, 高いエネルギーが必要であり, 相変化完了までの時間も掛ると考えられる。しかしながら, 冒頭でも述べたが, 近接場光など的高密度な光を用い, そして適切な冷却速度を設定することにより, ピコ秒オーダーでの書き込み, 消去が可能となるであろう。これは, 現行の磁気記録に迫る, 或いは凌駕できる速さである。

超高密度記録デバイスへの要求は止まるところを知らない。記録密度が上がれば, 当然記録ビットは小さくなって行く。例えば, 1PB(ペタバイト,  $10^{15}$  Byte)ディスクが開発されれば, 記録ビットは数百個の原子で構成されることとなる。このような, 最早バルクとは言えない微小な凝集体を用いて, 更なる高速相変化を如何に実現するか, 記録の安定保持性をどのように確保するかも今後の課題となって来るであろう。更なる高速相変化を得るためには, 材料の改良, 開発も然ることながら, 高密度な光を放つ微細な光源の開発, そして記録領域での, 昇温・冷却における熱過程の制御・設計が, 今後ますます重要になってくるものと思われる。また, 現行の相変化記録においては, 物質を融解し急冷して記録が行われるが, これには多くのエネルギーを必要とし, また記録に時間もかかる。言い換えれば, 熔融状態を経ることなく固体の状態を保ったまま原子移動(原子位置のスイッチ)のみで記録-消去過程を具現化できたならば, 更に高速な記録が望めるであろう。事実, 現在, GST, AISTを用いて多層薄膜を構成し, それらの層界面で特定の原子に着目し, それらの原子位置を選択的にスイッチさせて, 超高速の繰り返し書き換えを実現しようといった取り組みが始まっている<sup>(26)</sup>。記録の安定性については, 現行デバイスにおいて薄膜化すればするほどアモルファスは安定化する傾向にあるが, 今後孤立記録ビット方式の採用も考えられていることから, 超薄膜, クラスタ状態での安定性についても, 高速相変化性と併せて検討を忘れてはならない重要な開発項目である。

このように, 相変化記録は, 原理的にデータの長時間保持性に優れ, かつ高密度, 高速化も, まだまだ随分と期待できる。日本の総合電機メーカーにおいては, 材料開発, 半導体, 光学ヘッド, ドライブ技術, その他なんでも持ち合わせており, しかも優秀な技術者が揃っている。逆にいえば, このような総合力がなければ, 現行のBlu-ray discも実現し



なかったであろうし、また、将来のTB級相変化記録デバイスも実現し得ないであろう。今回の研究成果が、来るべき低炭素社会に適合する次世代の記録メディア実現に向けて、より小さなエネルギーでより高速書き換えが可能な相変化記録材料の開発に結び付けば、それは筆者らの望外の喜びである。

## 文 献

- (1) M. Wuttig and N. Yamada: Nat. Mater., **6**(2007), 824-832.
- (2) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi and N. Akahira: J. Appl. Phys., **69**(1991), 2849-2856.
- (3) H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama and I. Fujimura: Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992), 461-465.
- (4) 坂田 亨編：熱電変換—基礎と応用—, 裳華房, 東京, (2005).
- (5) T. Matsunaga, N. Yamada, R. Kojima, S. Shamoto, M. Sato, H. Tanida, T. Uruga, S. Kohara, M. Takata, P. Zalden, G. Bruns, I. Sergueev, H. C. Wille, R. P. Hermann and M. Wuttig: Adv. Funct. Mater., **21**(2011), 2232-2239.
- (6) N. F. Mott: Philos. Mag., **19**(1969), 835-852.
- (7) 桐山良一, 桐山秀子著：構造無機化学, 共立出版, 東京, (1979).
- (8) N. H. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova and E. V. Skudnova: SEMICONDUCTING II-VI, IV-VI, and V-VI COMPOUNDS, Plenum, New York, (1969).
- (9) K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson and M. Wuttig: Nat. Mater., **7**(2008), 653-658.
- (10) T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, Y. Kubota and K. Kifune: Acta Crystallogr. B, **68**(2012), 559-570.
- (11) International Tables for Crystallography, ed. by T. Hahn, Kluwer, Dordrecht, (1995), Vol. A.
- (12) T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata and M. Takata: Inorg. Chem., **45**(2006), 2235-2241.
- (13) T. Matsunaga, H. Morita, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, J.-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga and K. Kobayashi: J. Appl. Phys., **103**(2008), 093511, 1-9.
- (14) T. Matsunaga, P. Fons, A. Kolobov, J. Tominaga and N. Yamada: Appl. Phys. Lett., **99**(2011), 231907-3.
- (15) T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota and S. Kohara: European Phase Change and Ovonic Symposium 2012, <http://www.epcos.org/library/library2012.htm>
- (16) T. Matsunaga, J. Akola, S. Kohara, T. Honma, K. Kobayashi, E. Ikenaga, R. O. Jones, N. Yamada, M. Takata and R. Kojima: Nat. Mater., **10**(2011), 129-134.

- (17) S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu and M. Takata: Appl. Phys. Lett., **89**(2006), 020201-3.
- (18) J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, S. Kimura, K. Kobayashi, M. Takata, T. Matsunaga, R. Kojima and N. Yamada: Phys. Rev. B, **80**(2009), 020201(R)-4.
- (19) 早稲田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃, 第1版, (1998), 225-247.
- (20) K. Ohara, L. Temleitner, K. Sugimoto, S. Kohara, T. Matsunaga, L. Pusztai, M. Itou, H. Ohsumi, R. Kojima, N. Yamada, T. Usuki, A. Fujiwara and M. Takata: Adv. Func. Mater., **22**(2012), 2251-2257.
- (21) 小原真司, 尾原幸治: O Plus E, **34**(2012), 659-667.
- (22) T. L. Anderson and H. B. Krause: Acta Crystallogr. B, **30**(1974), 1307-1310.
- (23) L. E. Shelimova, O. G. Karpinsky, P. P. Konstantinov, M. A. Kretova, E. S. Avilon and V. S. Zemskov: Inorg. Mater., **37**(2001), 342-348.
- (24) R. Hoffmann: Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, Wiley-VCH, New York, (1988).
- (25) H. Tashiro, M. Harigaya, Y. Kageyama, K. Ito, M. Shinotsuka, K. Tani, A. Watada, N. Yiwaki, Y. Nakata and S. Emura: Jpn. J. Appl. Phys., **41**(2002), 3758-3759.
- (26) J. Tominaga, R. Simpson, P. Fons and A. Kolobov: Proc. of EPCOS 2010, [http://www.epcos.org/library/papers/pdf\\_2010/Oral/C04-Tominaga.pdf](http://www.epcos.org/library/papers/pdf_2010/Oral/C04-Tominaga.pdf)

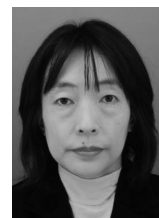


松永利之

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1984年 広島大学大学院理学研究科博士課程後期単  
位取得退学  
1986年 理学博士  
同年 第98号金属学会論文賞受賞  
1984年 松下電器産業株式会社無線研究所(当時)入社  
専門分野: 材料解析, 固体物性  
◎荷電粒子, 光を利用した材料解析一般, 特に, 相  
変化記録材料の開発, 分析に携わる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



児島理恵



山田 昇



小原真司



高田昌樹