

蛍光 X 線ホログラフィーによる DVD 材料薄膜単結晶の三次元原子イメージ

Three-dimensional image of DVD material single-crystal films probed by X-ray fluorescence holography

細川伸也、八方直久^A、林 好一^B、尾崎 徹、Paul Fons^C、Alexander Kolobov^C

S. Hosokawa, N. Happo^A, K. Hayashi^B, T. Ozaki, P. Fons^C, A. Kolobov^C

広島工業大学、^A 広島市立大学、^B 東北大学、^C 産業技術総合研究所

Hiroshima Institute of Technology, ^AHiroshima City University, ^BTohoku University,

^CNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology

DVD 材料の一つである $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜単結晶の Ge のまわりの三次元的原子配列イメージを得るために、SPRING-8/BL37XU において X 線蛍光ホログラフィー (XFH) の測定を温度 100K で行った。得られた結果から、測定した単結晶は、岩塩及び閃亜鉛鉱型が組み合わさった構造を持つと結論できる。また、空孔に伴う大きな歪みが存在することもイメージより読み取ることができる。この XFH の結果は、以前行われた XAFS の結果とも一致しており、アンブレラ・フリップによる相変移モデルを強く支持している。

Three-dimensional atomic images were obtained at 100 K around the Ge atoms in a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ single-crystal by means of X-ray fluorescence holography (XFH) technique at the beamline BL37XU of the SPRING-8 to clarify the high-speed writing and erasing mechanism of the DVD material. From the obtained XFH images, it was concluded that the single-crystal thin film has a mixture of rocksalt and zinc-blende structures. In addition, the images indicate large distortions associated with the existence of vacancies of the Ge(Sb) site. The present XFH results are in good agreement with the previous XAFS results, which predicts a phase transition due to an umbrella flip motion of Ge atoms.

はじめに

近年、書き換え可能な光ディスク、DVD-RAM は、多量のデータや映画などの保存、再生に広く用いられるようになった。その記録プロセスは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ などの薄膜に起こる結晶-アモルファス相転移による光学的性質の変化によってなされることは広く知ら

れている。しかしながら、その高速の記録・消去が、レーザー誘起による融解凍結、再結晶過程によるとする、単純な描像で説明することは難しく、真のメカニズムは 20 年余りにわたって謎であった。最近、Kolobov、Fons らは、このメカニズムを明らかにするため、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜の XAFS 測定を詳細に行った

[1]。その結果、薄膜単結晶はバルク結晶のような六方晶形とは異なり、極めて歪んだ岩塩構造をとるらしいことが分かった。そこでは、本来等しい長さを持つ6つの結合が、3つずつの長短の結合に分かれている。そして、レーザー誘起アモルファス化は、Ge原子が最近接Te原子との強い共有結合を切断することなく、結晶に見られる6方対称位置からアモルファス状態の四面体配置へ、アンブレラ・フリップ（傘が風で裏返ったり、戻ったりする動き）を起こしていると結論付けた。しかしながら、XAFSによる原子配列の情報は一次元的なもの、すなわち、全方向にわたって平均をとった動径分布関数に限られているため、このユニークなモデルの裏付けを行うためには、別の原子配列測定法による確認が不可欠である。

蛍光 X 線ホログラフィーは、蛍光を出す特定元素のまわりの原子配置について、三次元イメージを描き出すことができる、新しい原子構造決定手段である[2]。第三代放射光源の利用に適した高速 X 線検出素子の開発などの恩恵を受けた最近の実験では、最大第7近接原子までのイメージが得られ、近年さまざまな物質系への適用が試みられている[3]。本研究では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜単結晶の Ge のまわりの三次元原子イメージを得るために、Ge K_α 蛍光 X 線ホログラムの測定を行ったので報告する。

実験方法

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 薄膜単結晶は、格子定数の大きさがほぼ同じで Ge 元素を含まない InSb 単結晶基板上に、約 $2 \mu\text{m}$ の厚さまでエピタキシャル成長させた。それを 5mm 角くらいに切断

し、SPring-8 の BL37XU ビームラインに設置された多目的 X 線回折計の回転テーブル上にマウントした。試料は $0 \leq \theta \leq 75^\circ$ (0.5° ステップ) および $0 \leq \phi \leq 360^\circ$ (およそ 0.3° ステップ) で回転させ、 0.1% 前後の蛍光 X 線強度の角度変化、すなわちホログラムを測定した。Ge K_α 蛍光 X 線は、円筒状のグラフィイト単結晶でエネルギー分析を行い、アバランシェフォトダイオードを用いて、高速で検知した。熱による原子の揺動を抑制するため、クライオストリームを用いて、試料を 100K まで冷却した。 22.0keV から 27.0keV まで、 0.5keV ステップで 11 のエネルギーの入射 X 線を用いて、蛍光 X 線ホログラムデータを得た。異なったエネルギーの入射 X 線から得たデータから、Barton のアルゴリズム[4]を用いて三次元原子配列イメージを構築した。

結果および考察

Fig. 1 は、11 のエネルギーの入射 X 線を用いて得たホログラムから求めた(001)面上の原子像を示す。中央の+印が Ge 原子の位置を示す。図の中央に緑色の破線で示した□の角のおのおのには、明瞭な原子像が見られる。この原子イメージより、この半導体薄膜の原子配列は、バルク結晶の安定相とされる六方晶形とは根本的に異なっていることが分かる。Ge からのそれぞれの最も近い像までの距離はおよそ 0.440nm で、XAFS から得られた Ge-Te 最近接原子間距離 0.283nm と比べて非常に大きいので、この原子像は Ge あるいは Sb による第二近接配位原子を示すと考えられる。また、各辺を対称軸として、中心 Ge 原子の対称な位置にも比較的明瞭な原子像が見られる。これらのことから、Ge(Sb)副格子

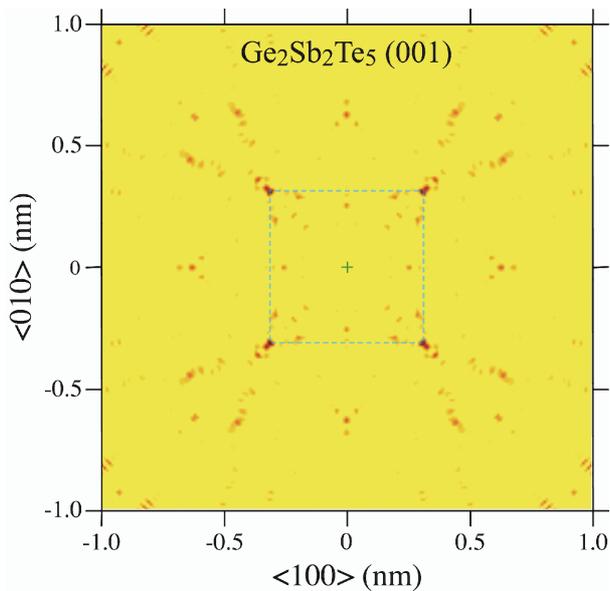


Fig.1 Atomic image around the central Ge atom on the (001) plane.

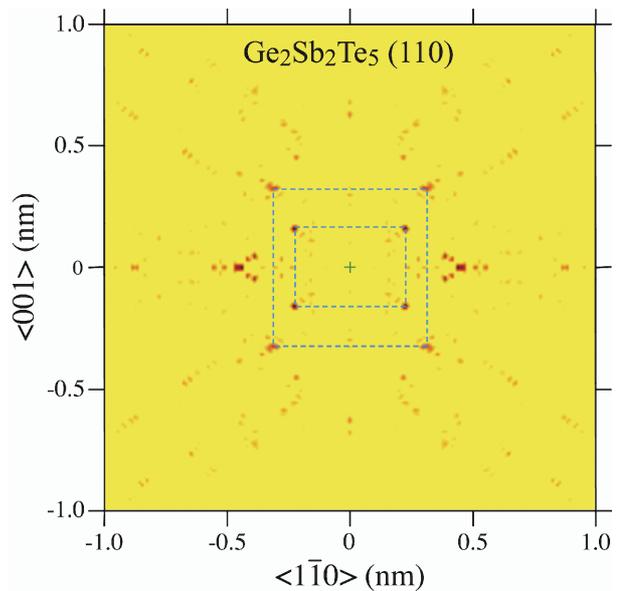


Fig.2 Atomic image around the central Ge atom on the (110) plane.

は正方晶系をとると考えることが妥当である。しかしながら、さらに遠くに配位する原子像は大きくぼやけており、これはこの副格子の歪みが大きいことを示す。最も中心原子に近い原子像を詳細に観測すると、中心原子に近い側と遠い側の2つに分かれているように見える。前者は Ge-Te-Ge 配位、後者は Ge-Te-Sb 配位であると仮定すれば、この分裂が理解できると思われる。

Fig. 2 は(110)面上での原子イメージを示す。内側の□印で示すように、中心 Ge に近い位置 0.280nm に4つの原子像からできた長方形を観測することができる。この原子像は Ge のまわりの最近接 Te 原子であると思われる。この値は、XAFS による Ge-Te 最近接原子間距離にほぼ一致する。さらに、Te-Ge-Te の結合角はおよそ 110° であることを考え合わせると、この結晶は閃亜鉛鉱型構造をしている可能性が高いと思われる。Te 原子像が上下に現れているのは、環境構造が異なる二つのサイトが重なり合って表示されているからであ

る。また、 $(1\bar{1}0)$ 方向の ± 0.440 nm の位置に原子像が見える。これは、先に述べた Ge(Sb)第二近接原子の距離と等しいが、これは閃亜鉛鉱型構造では説明できず、岩塩構造の第二近接 Te 原子が観測されていると考えられる。この Te 原子は本来の岩塩構造配置から大きく内側にずれているが、空孔の存在による大きな格子歪みが関与していると考えられる。

この XFH の結果は、その結晶型が従来の岩塩構造だけのモデルと一部矛盾しているが、Ge-Te 結合距離は、XAFS の結果[1]一致している。閃亜鉛鉱型構造及び岩塩構造が観測されたことは、お互いの相へ変化しやすいことを意味しており、提唱されてきたアンブレラ・フリップモデルを強く支持する結果であると考えている。

文献

- [1] A. V. Kolobov et al., Nature Materials **3**, 703 (2004).
- [2] K. Hayashi, J. Jpn. Soc. Syn. Rad. Res. **15**, 267 (2002).

- [3] K. Hayashi et al., Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B **196**, 180 (2002).
- [4] J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991)