

非晶質Ga-Se-Te系薄膜の光結晶化と

光メモリへの応用*

Photocrystallization in Amorphous Films of Ga-Se-Te System and Application to Optical Memory

松下辰彦¹⁾ 鈴木晶雄²⁾
Tatsuhiko Matsushita Akio Suzuki

Reversible structural change has been studied in a thin film system of parylene/Ga-Se-Te/parylene structure in order to find a range of conditions for the crystallization, a critical 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 compositions $Te_z (Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z}$ ($0.03 \leq z \leq 0.8$), using XMA and SEM.

Crystallized area with retaining a especially surface smoothness at the composition of $z=0.25$ in the region I ($0.05 \leq z \leq 0.28$) grew from the scratch-line formed by needle in the stripe-like specimen when treated at 210°C for 1 min under the illumination of 100 mW/cm^2 . The local stress caused by the scratch may be responsible for the growing of crystalline film with a fine surface smoothness. Column-like microcrystallines of diameter about 300 \AA and height about 500 \AA were obtained by the photocrystallization in a range of compositions of region II ($0.6 \leq z \leq 0.8$). It is thought that the element with the film of region II provide a recording track on the surface with better S/N ratios since an excellent erasable property.

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、レーザー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¹⁻³⁾、Seを主成分とするもの⁴⁻⁷⁾、As-Se-Ge系を用いるもの⁸⁾、As-Te-Ge系を用いるもの⁹⁾、 As_2Se_3 および As_2S_3 を成分とするもの¹⁰⁾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¹¹⁾では Ga_xSe_{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¹²⁾、熱結晶化を

*昭和59年12月13日原稿受理

1)、2) 大阪産業大学工学部電気電子工学科

示差熱分析¹²⁾、X線回析やXMAによる観察から検討した。特に、 $Ga_{0.05}Se_{0.95}$ の組成においてHe-Neレーザー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）を変えて検討した。そして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。

本報告では組成を $Te_z(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z}$ ($0 < z \leq 0.8$) を中心としたGa-Se-Te系に拡張した。そして $0.05 \leq z \leq 0.28$ の組成範囲（領域Ⅰ）がHe-Neレーザー（波長6328Å）によって、また $0.6 \leq z \leq 0.8$ の組成範囲（領域Ⅱ）が半導体レーザー（780および830nm）による情報の書き込み、消去が適していることを見出した**。さらに領域Ⅱでは、 $Te_{0.7}(Ga_xSe_{1-x})_{0.3}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) のように、Ga成分の量を変化させ、恒温恒湿槽中での加速耐久テストを行ない、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. 領域Ⅰの薄膜の光結晶化

2.1 素子の作成

Fig.1に、Ga-Se-Te系薄膜において後述する「光結晶化」の手法にて非晶質膜を結晶化させた場合、平滑な表面をもつ結晶膜が得られる組成範囲を、領域Ⅰおよび領域Ⅱとして示す。図に示すように、先ず $Te_z(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z}$ を中心として光結晶化による非晶質膜の結晶化を行ない、次いでGa成分を増減させた。(Ga-Se系での成分比を $Ga_{0.05}Se_{0.95}$ から始めたのは、Ga-Seの2元系ではこの組成で最も平滑な平面をもつ結晶膜が得られたからである¹¹⁾。

Fig.2に素子の構造を示す。5-nineのGa, Se, Teを石英管中に真空封入し、1000℃で10時間溶融加熱し air-quenchしたインゴットを粉末にする。それを真空度 2×10^{-5} Torr、基板温度30℃、蒸着速度5Å/sで、パリレン (poly-paraxylylene) をコートしたガラス基板上に蒸着する。

領域Ⅰの膜は厚さ2000~3000Å、領域Ⅱの膜は厚さ500~1000Åである。(パリレン粉末はダイマーである。真空に引いた石英管の一部

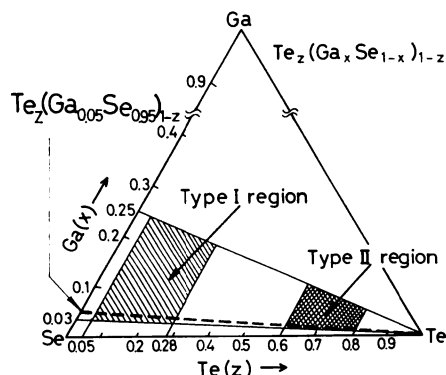


Fig.1 Region I and Region II in which crystalline films with smooth surface are obtained as a result of the photocrystallization effect.

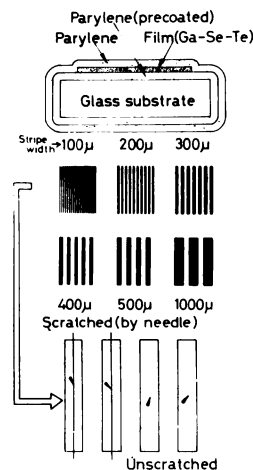


Fig.2 A Schematic structure of the element used in the experiment of the optical memory effect.

** その後の実験により領域Ⅰの組成でも半導体レーザーによる書き込み、消去が可能であることが判明した。

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。) 図に示すように幅100 μm のストライプ状に蒸着するのは後述のレーザによる書き込の際の位置決めに好都合であると共に、幅100 μm ぐらいであれば平滑な表面をもつ結晶膜が得やすいからである。さてこのような幅100 μm のストライプ状のGa-Se-Te膜の上からさらにパリレンを蒸着し、パリレン-膜-パリレンのサンドイッチ構造の素子を作成する。(パリレン膜の厚さは約1 μm である。)

2.2 光結晶化

以上のようにして作成した素子の上から尖端の細い針で顕微鏡にて観察しながら引っ掻き疵(以後スクラッチと呼ぶ)を入れた。このスクラッチの様子をFig.3に示す。スクラッチの深さは0.1 μm 以上、幅は10 μm 以上である。(スクラッチの中央部および両端部分に応力が発生しているものと思われるが、これは後述のXMAによる観察から裏付けられる。)

さてFig.4の photocrystallization 用の配置において、210°Cに加熱したホットプレート上に素子を載せ、Xe光(100mw/cm²)を0.5~3分間照射する。このとき幅100 μm のストライプ中にスクラッチのある場とない場合では結晶化の様子が全く異なることがわかった。Fig.1の領域Iの組成範囲に対応して、Te_z(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z}において、z=0.05、z=0.1、z=



Fig.3 SEM observation of scratch line formed by needle.

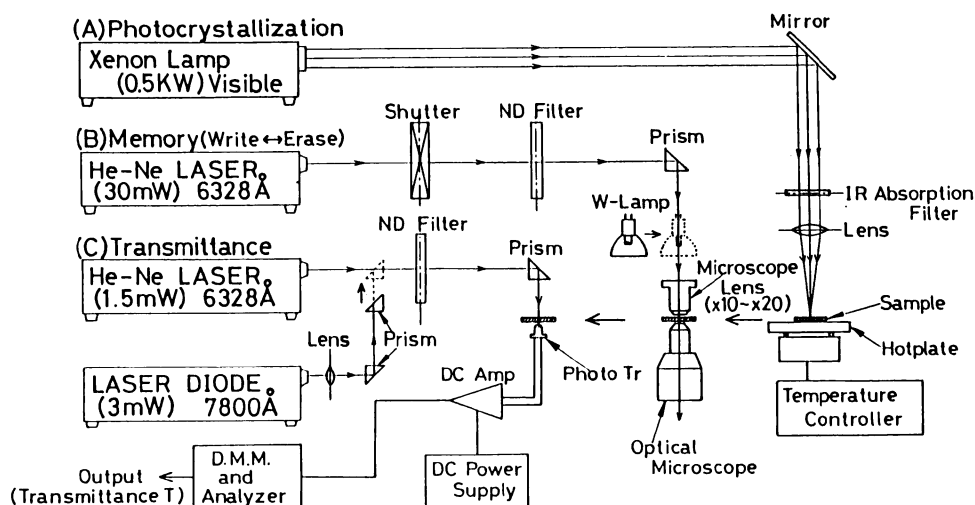
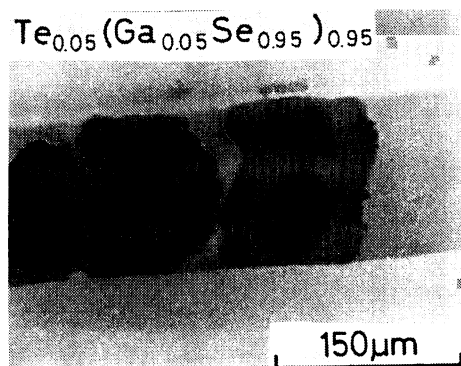
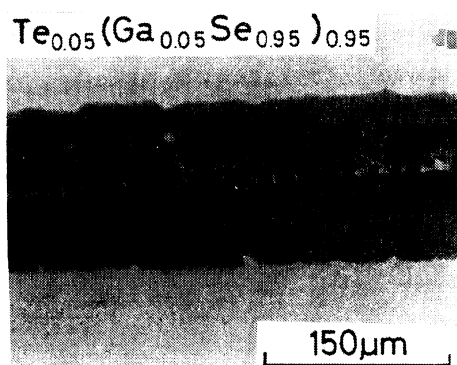


Fig.4 Measurement system to observe the photocrystallization effect and the optical memory effect.

0.15, $z=0.2$, $z=0.25$ (ここまで領域 I),そして $z=0.3$ の各場合につきFig.5~Fig.10に示す。それぞれに於て、図(a)はスクラッチのない場合、図(b)はスクラッチを入れた場合を示す。これらは同じ時間だけ光結晶化させたものである。(但しTeの成分が増加するにつれて、光照射時間は減少する。) Fig.5の $\text{Te}_{0.05}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.95}$ (つまり $z=0.05$)においては、明らかにスクラッチよりの選択的結晶成長が認められ、しかも結晶成長速度もスクラッチのある場合は大である。さらに平滑な表面をもつ均一な結晶膜が得られることがわかる。この傾向は $\text{Te}_{0.1}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.9}$ (つまり $z=0.1$)の場合も同じであることはFig.6(a),(b)よりわかる。 $\text{Te}_{0.15}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.85}$ (つまり $z=0.15$)になると、Fig.7(a),(b)よりスクラッチのない場合でも、その結晶成長速度は大となっていることがわかる。さらにスクラッチがあれば増々、平滑な表面をもつ均一な結晶膜が得られることが観察される。 $\text{Te}_{0.2}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.8}$ (つまり $z=0.2$)では、Fig.8(a),(b)よりわかるようにスクラッチのあるなしにかかわらず非常に結晶成長が速くなる。しかしスクラッチがない図(a)では幅 $100\mu\text{m}$ のストライプを横断するような結晶粒界が現れ、従って結晶膜の均一性がその部分で損われる。すなわち結晶粒界に伴う空隙部分が現れるがその部分はレーザー光ビームを打ち込めないので光メモリの書き込み用結晶膜としては用いることが出来ない。しかるに図(b)では非常に平滑な表面をもつ均一な結晶膜が、Fig.7

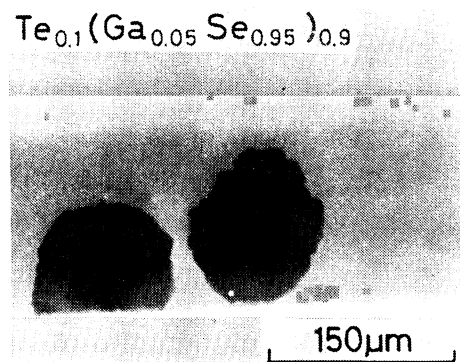


(a)

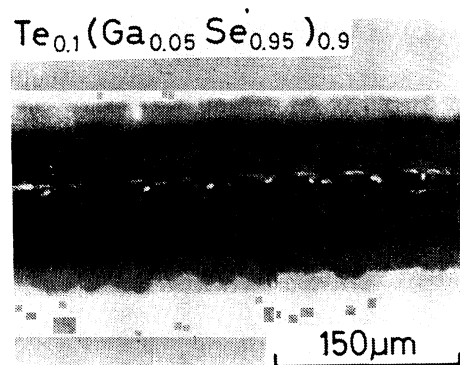


(b)

Fig.5 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment $(210^\circ\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2) \times 3\text{min}$ in the case of $z=0.05$.



(a)



(b)

Fig.6 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment $(210^\circ\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2) \times 2.5\text{min}$ in the case of $z=0.1$.

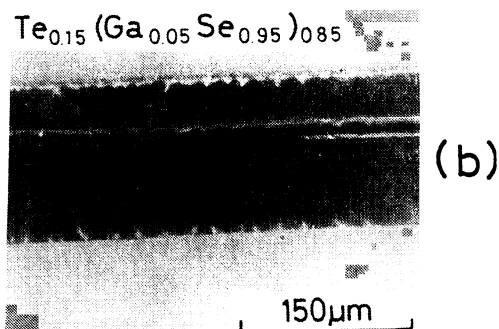
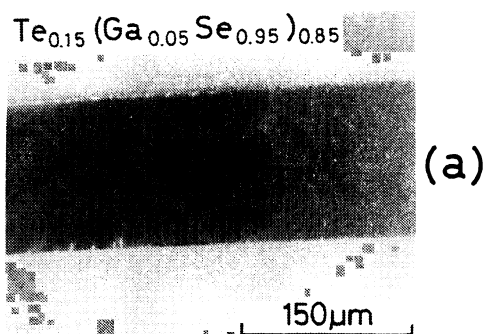


Fig.7 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment ($210^{\circ}\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 2 min in the case of $z=0.15$.

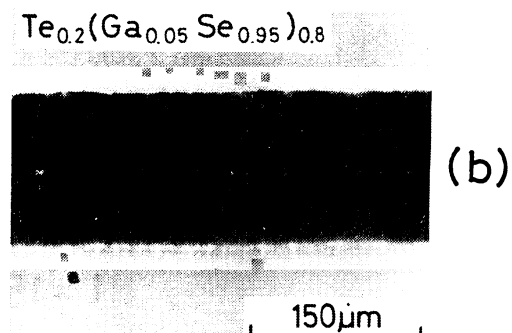
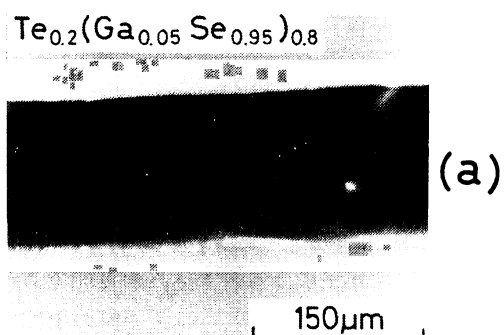


Fig.8 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment ($210^{\circ}\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 1.5 min in the case of $z=0.2$.

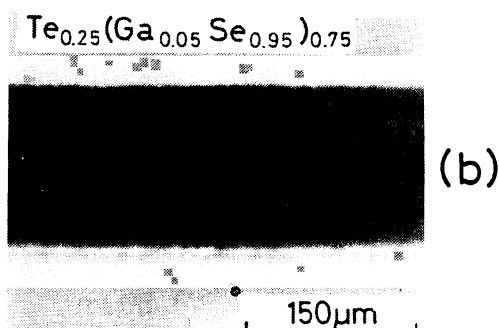
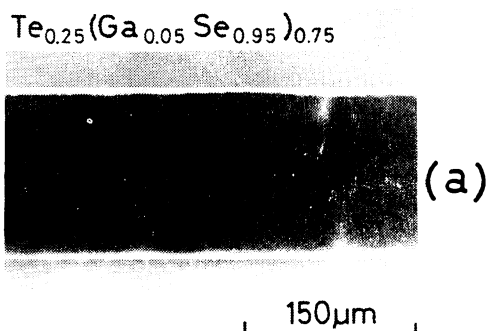


Fig.9 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment ($210^{\circ}\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 1 min in the case of $z=0.25$.

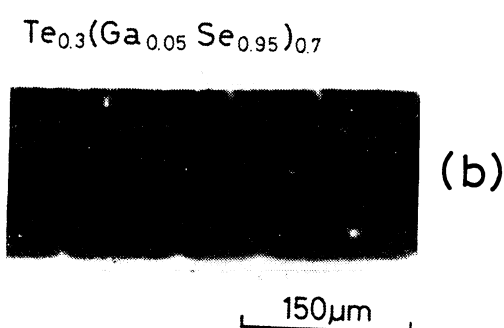
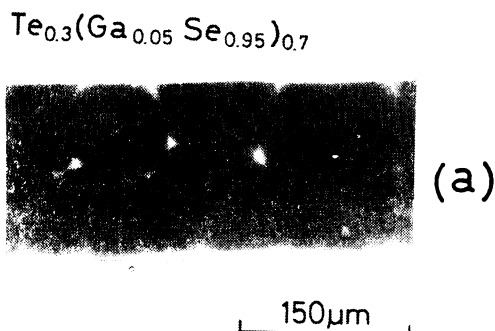


Fig.10 (a) Photocrystallization and (b) enhanced photocrystallization emerging from the scratch line for the treatment ($210^{\circ}\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 1 min in the case of $z=0.3$.

(b)の $z=0.15$ の場合よりもずっと短時間に得られる。しかもTeの成分の増加に伴い結晶膜の色が濃くなり、従って書き込み状態 (bleached state:透明状態) と消去状態 (darkened state: 黒化状態)間の透過率の差が大になる。

さて $\text{Te}_{0.25}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.75}$ (つまり $z=0.25$) ではFig.9(a), (b)に示すように $\text{Te}_z(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{1-z}$ ($0 \leq z \leq 0.3$) の組成範囲で最も平滑な表面をもつ均一な結晶膜が得られる。(Fig.8 (a)と同じく、Fig.9(a)では結晶粒界が現れるが、それ以外の部分では極めて平滑な結晶膜であるのでレーザ光による書き込みが可能であると思われる。しかし後述するようにスクラッチがなければレーザ光を打ち込んだ際の衝撃でクラックが入ることがわかった。このようなクラックはスクラッチがあれば生じない。何故ならスクラッチ部分でレーザ打ち込み衝撃による歪を吸収してしまうからである。) Fig.9(b)のスクラッチのある場合の結晶膜がFig.1の領域Iの中で最もよい光メモリ用結晶膜であることがHe-Neレーザおよび半導体レーザによる書き込み、消去の実験から判明した。

次にFig.10(a), (b)に $\text{Te}_{0.3}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.7}$ (つまり $z=0.3$) の場合を示す。この場合はFig.1よりわかるように領域Iの組成範囲をはずれているが、それはFig.10よりスクラッチの有無に依らず比較的小きな結晶領域が生成することから確認される。従って結晶粒界が多く

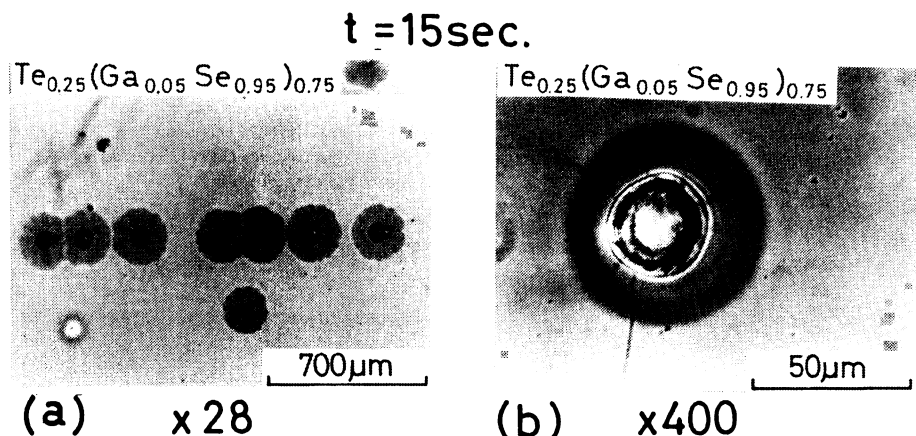


Fig.11 Photocrystallization generating from the dot formed by needle for the treatment ($210^\circ\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 15 sec in the case of $z=0.25$.

なり空隙も多数現れる。これらは光メモリ用結晶膜としては使用不可能な欠陥となる。

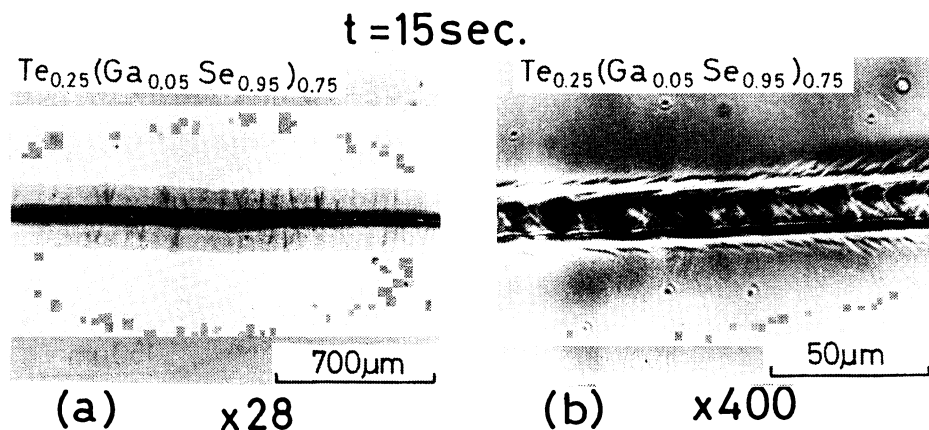


Fig.12 Enhanced photocrystallization perpendicularly growing from the scratch line formed by needle for the treatment ($210^\circ\text{C} + 100\text{mW}/\text{cm}^2$) x 15 sec in the case of $z=0.25$.

2.3 スクラッチからの選択的結晶成長

以上のFig.5~Fig.10に於て $z=0.25$ つまり Fig.9の場合が最も平滑な表面をもつ結晶膜が得られることがわかったが、スクラッチからの選択的結晶成長を確めるべく、同じく尖端の細い針で顕微鏡で観察しながら素子にドット(点)を入れ以前と同様の手法(210°Cのホットプレート上で100mw/cm²のXe光を15秒間照射)で、光結晶化を行なわしめた。この結果をFig.11に示す。これよりドットを中心として放射状に結晶成長が進むことがわかる。同図(b)にはその拡大図を示すが、極めて平滑な表面をもつ結晶膜が得られた。而して、もしこのドットを多数連続して配置すれば(つまり直線にすれば)、そこから垂直方向に結晶成長が生じることが予想される。これを示したのがFig.12である。すなわち、まず針でスクラッチを入れドットの連続つまり直線にすれば、そこから垂直方向に結晶成長が生じていることが認められる。(Fig.5~Fig.10の場合よりXe光照射時間を短かくし、現象の初期過程を観察した。)同図(b)にはその拡大図を示すが、これもまた極めて平滑な表面をもつ結晶膜が生成していることがわかる。

2.4 XMAによる組成分布の観察

2.2節で述べた光結晶化により幅100 μ mのストライプ中に於いて構成元素の組成分布はどのようなになっているかを調べるため、XMA(X-ray microprobe analysis)の手法により測定した。いまFig.6の $z=0.1$ の場合の結果をFig.13に示す。これよりスクラッチの中央部分に強く、結晶化に伴うSeおよびTe元素の集積することが認められる。そしてそのすぐ近傍の外側はSe、Te元素は減少する。しかしそれに続く周辺部はまたSe、Teが多く集まる傾向がある。この結果からスクラッチ部分に発生した応力歪に起因する結晶成長要因が非晶質膜が結晶化するための原因であるものと思われる。

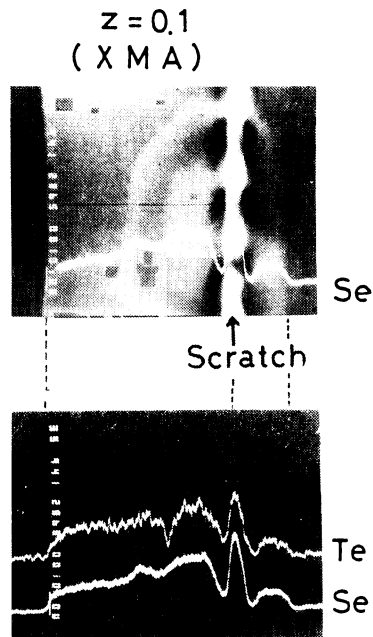


Fig.13 XMA observation of a distribution of Se and Te compositions in the stripe-like specimen crystallized from the scratch line(210°C +100mW/cm²) x 1.5 min.

次にFig.9に対応して $z=0.25$ の場合をFig.14(スクラッチのない場合)、Fig.15(スクラッチのある場合)に示す。これよりスクラッチのない場合の結晶化はストライプ中一様に進行することがわかり、またスクラッチがあればFig.13の $z=0.1$ の場合と同様にスクラッチ中央部に応力歪に起因する結晶成長要因が存在することが認められる。

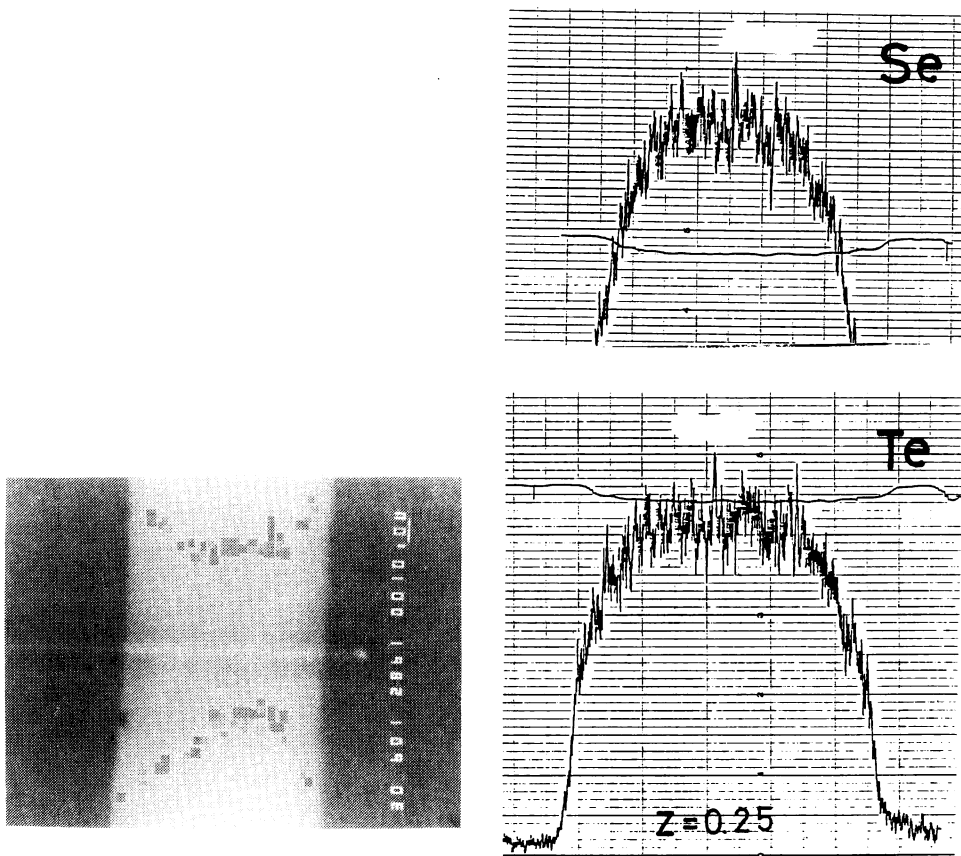


Fig.14 XMA observation of a distribution of Se and Te compositions in the stripe-like specimen ($210^{\circ}\text{C} + 100 \text{ mW/cm}^2$) x 1 min in the case of $z=0.25$.

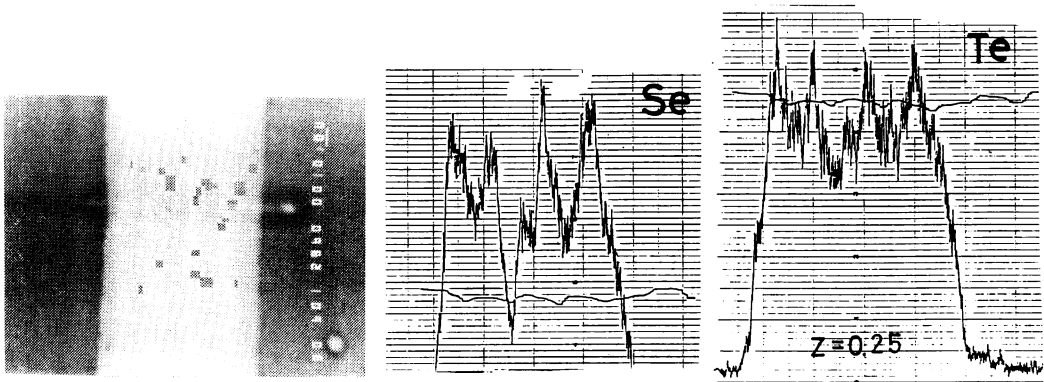


Fig.15 XMA observation of a distribution of Se and Te compositions in the stripe-like specimen crystallized from the scratch line(210°C +100mW/cm²) x 1 min in the case of z=0.25.

3. 領域 I の薄膜における光メモリ効果

Table 1にTez (Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z} (0 ≤ z ≤ 0.3)の室温に於ける抵抗率ρ_{at25°C}、その逆数の導電率σ、さらにその温度特性より求まる活性化エネルギーΔE(ev)、光電流のスペクトルのピーク波長より求めたエネルギー・バンドギャップE_g(ev)¹³、吸収係数αの測定から(αhν)ⁿ vs hνのプロットをしてn=1/2として求めた光学的エネルギー・ギャップE_g^{opt}(ev)を示す¹⁴。これよりz=0.25の場合、λ(μm)=1,239/E(ev)なる関係式よりE=E_gのときλ=0.54(μm)、E=E_g^{opt}のときλ=0.94(μm)となる。従って書き込み用のレーザ光波長はHe-Neレーザ(0.63μm)、半導体レーザ(0.83μmおよび

Table 1 The data of resistivity, conductivity, energy gaps and optical energy gaps obtained from the electrical and the optical measurement in amorphous Tez(Ga_{0.05}Se_{0.95})_{1-z} films.

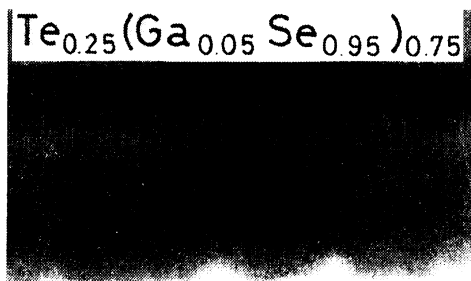
Z	ρ _{at25°C} (Ω-cm)	σ(Ω-cm) ⁻¹	ΔE(ev)	E _g (ev)	E _g ^{opt} (ev)
0	2.10×10 ¹¹	4.76×10 ⁻¹²	0.790	2.67	2.07
0.05	6.08×10 ⁹	1.64×10 ⁻¹⁰	0.703	2.63	1.93
0.1	3.89×10 ⁹	2.57×10 ⁻¹⁰	0.628	2.58	1.83
0.15	3.45×10 ⁹	2.90×10 ⁻¹⁰	0.590	2.48	1.72
0.2	1.13×10 ⁹	8.85×10 ⁻¹⁰	0.513	2.41	1.39
0.25	3.11×10 ⁸	3.21×10 ⁻⁹	0.401	2.30	1.31
0.3	6.92×10 ⁷	1.45×10 ⁻⁸	0.347	2.21	1.28

0.78μm)の両方が使えることがわかる。何故ならSeを中心としたカルコゲナイド半導体はバンドの裾を引いており、基礎吸収端(E_g)よりも一般的にバンド幅は小さくなるからである¹⁵⁻¹⁶。

さてFig.16にz=0.25の膜に於けるHe-Neレーザ光による書き込み、消去の実験結果を示す。同図(b)の“1”なる点に、5mW、2msの条件で書き込む。次に同図(c)の“1”の近傍の“2”なる点に同様の条件で書き込む。同図(d)では“2”なる点に2.5mW、125msの条件下でHe-Neレーザ光を照射すると消去されることがわかる。このように消去の場合はレーザ光のパワーを下げても照射時間を長くすればよい。これは書き込まれた非晶質状態(bleached state: 透明状態)から結晶状態(darkened state: 黒化状態)への移行は、その逆過程(パワー大で照射時間小)による変化とは機構が異なるからである¹¹。

次にFig.16(b)に於ける書き込みの条件(5mW、2ms)につき、更にレーザ光のパワーを増すと、Fig.17(a)に示す如く書き込み領域の直径が増加する。これはパワー一定とし時間を長くしてもよい。このように書き込み条件としてパワー対照射時間の関数関係が存在することがわ

210°C+Xe



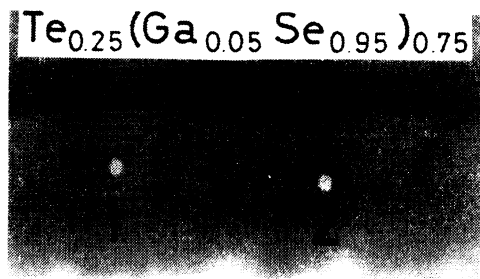
(a) As depo

50μm



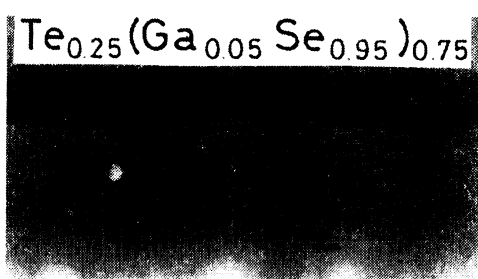
(b) WRITE 1
(5 mW, 2 ms)

50μm



(c) WRITE 2
(5 mW, 2 ms)

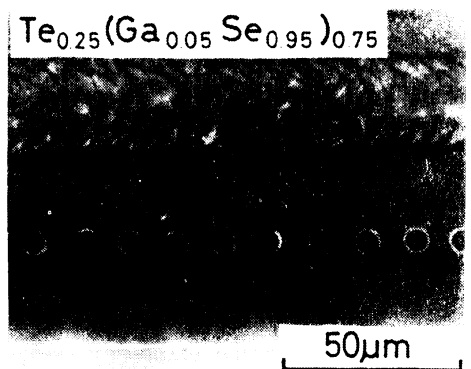
50μm



(d) ERASE 2
(2.5 mW, 125 ms)

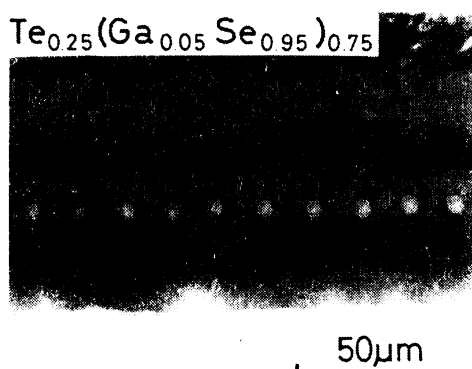
50μm

Fig.16 Writing and erasing characteristics of the element with $z=0.25$ for He-Ne focused laser-beam.



(a) 7.5mW
2ms

50μm



(b) 5mW
2ms

50μm

Fig.17 Laser power dependency of the writing characteristics in the element with $z=0.25$ for He-Ne focused laser-beam.

かる。(これを求めるには膨大な実験をしなければならぬので次の機会に譲る。)

ここでFig.9に関連して2.2節で述べたレーザー光打ち込みによる衝撃から生じたクラックについて述べる。いま $z=0.25$ の膜につきストライプ状でなくて基板全面に蒸着して作成した素子を光結晶化させるとFig.11からもわかるようにXe光を照射された点を中心として同心円状に結晶成長する。その結晶領域に半導体レーザ ($0.83\mu\text{m}$) を打ち込むと (10mW、 $1\mu\text{s}$)、Fig.18 に示すように円形の結晶領域のどの部分にレーザ光を照射しても円の中心からクラックが入ることがわかった。またストライプ状の素子のスクラッチのない場合でもFig.18と同じく、どこかの一点があたかも円の中心であるとしたように放射状にクラックが入った。このようにレーザ光の打ち込みによる衝撃は非常に大きいものであることが判明した。

しかるにもしストライプ中にスクラッチがあればレーザ光打ち込みによる衝撃がスクラッチ部分で吸収緩和され、クラックが入らないものと思われる。(2.2節参照)これを確かめるためスクラッチを入れたストライプ状の膜を光結晶化させ、半導体レーザの打ち込み時間をFig.18の2~20倍として同様の実験を行なった。するとFig.19に示すように10mW、 $20\mu\text{sec}$ のパワーを大きくした書き込みの条件下でも同図(b)に示すように何らクラックが入らなかった。これよりストライプ中にスクラッチを入れることが光ディスクメモリとしての応用を検討する場合非常に大きな効果を有することが確認された。

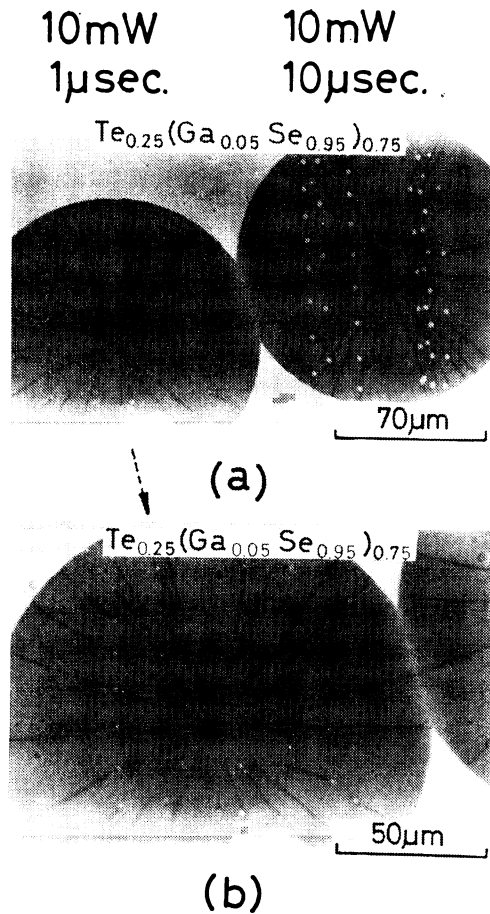


Fig.18 Crack caused in the crystallized region of $z=0.25$ film when laser diode shoots a pulsed beam.

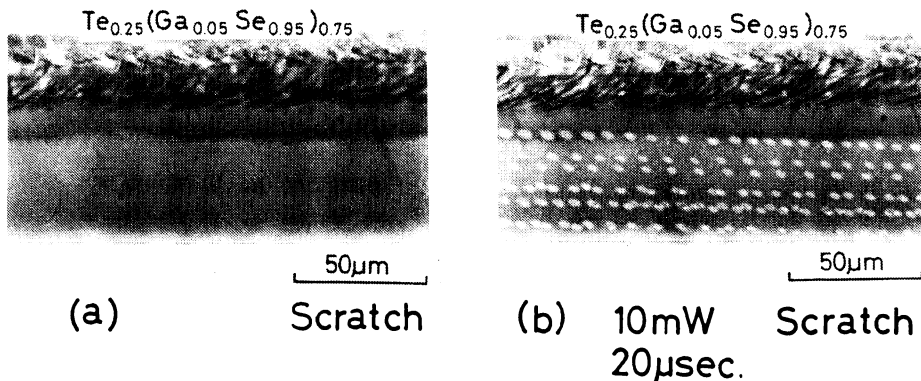


Fig.19 Observation of the protection of crack-generation when the scratch-line acts as a shock absorber in the case of $z=0.25$.

4. 領域 I の周辺組成の薄膜の光結晶化

以上Fig.1 の領域 I の組成の膜の光結晶化および光メモリ効果につき述べてきたが、次にこれら領域 I の周辺の組成をもった薄膜に於ける光結晶化の結果を述べる。

Fig.20に $(\text{Te}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.97}$ (つまり $z=0.03$) の組成の膜に於けるスクラッチからの結晶成長を示す。Fig. 5 の $z=0.05$ の場合と比較して $z=0.03$ の場合は光結晶化に伴い膜が凝縮することがわかる。従ってレーザ光による書き込み用結晶膜としては用いることは出来ない。

Fig.21に $\text{Te}_{0.25}(\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{0.75}$ の組成の膜に於けるスクラッチからの結晶成長の様子を示す。これはFig. 9 の $\text{Te}_{0.25}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.75}$ の組成と比較してGaの成分の量が増加した場合である。図よりわかるように多数のgrainが生成され従って結晶粒界も多数生じている。このようにGa成分が増加すると grainが生じるのは Ga-Se 結晶が生成されるからであり、しかもそのGa-Se結晶は層状構造をもち¹⁷⁻¹⁸、カルコゲナイド半導体特有の構造柔軟性が減少するためであると思われる。これまたレーザ光の書き込みには適さない。

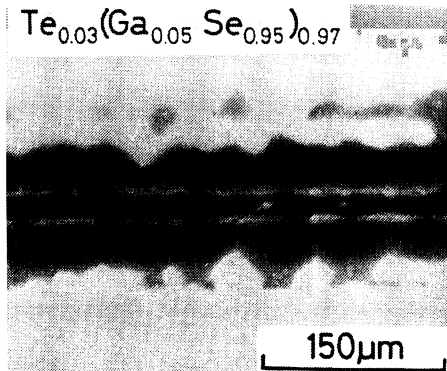


Fig.20 Observation of a contraction effect accompanied by the photocrystallization in the case of $z=0.03$.

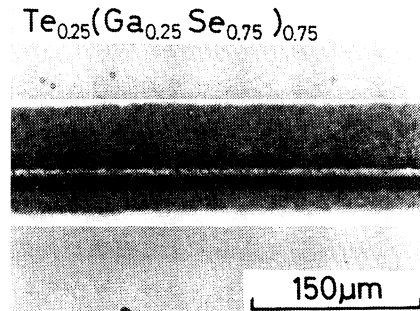


Fig.21 Observation of crystalline-grains induced by the photocrystallization in the composition of $\text{Te}_{0.25}(\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{0.75}$.

Fig.22 には $\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ の膜につきスクラッチからの結晶成長の結果を示す。これはFig.8 の $\text{Te}_{0.2}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.8}$ と比較してGa成分を零にした場合である。図より結晶成長速度は非常に大であるが、柱状結晶がスクラッチ部分に対して種々の角度で生成することがわかる。この場合もレーザ光による書き込みには適さない。

Fig.23 には $\text{Te}_{0.4}(\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{0.6}$ の膜につきスクラッチからの結晶成長の様子を示す。Fig. 1 の組成図からわかるようにこの場合はFig.10の $z=0.3$ からさらにTe成分を増加させた場合に相当する。Fig.10(b)の場合でも相当大きな grainが生じていたが、Fig.23の場合にはそれより少し小さい grainの生成が明瞭に認

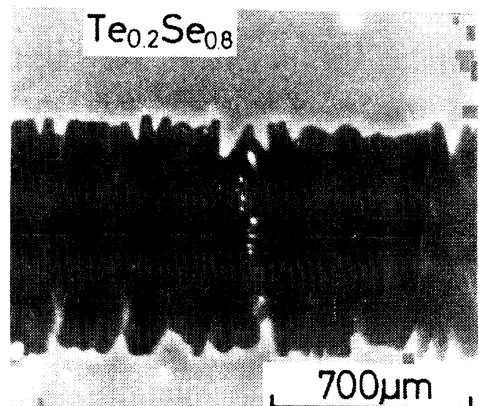


Fig.22 Observation of column-like crystallines caused by the photocrystallization in the specimen with $\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$.

められる。(Fig.10の場合はむしろ円形のgrainであったがFig.23のときは多角形のgrainである。そしてこの場合はGa-Seに加えてGa-Teの層状結晶が生成され、構造柔軟性の欠如が多角形の grain を作る要因であんと思われる。)このときもレーザー光による書き込みには適さない。

Fig.24 には同じく $\text{Te}_{0.5}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.5}$ の膜の場合の同様の結果を示す。これはFig.23の場合よりもさらにTe成分を増加させた場合である。図よりFig.23のときよりも多角形のgrainが小さくなっていることがわかる。しかしこの場合もレーザー光による書き込みには適さない。

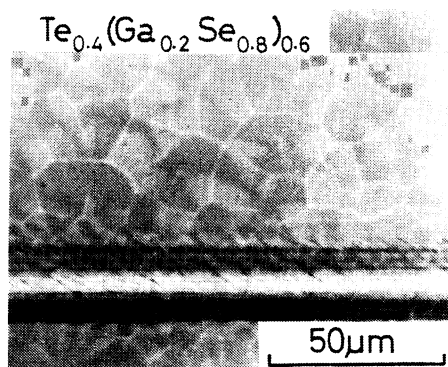


Fig.23 Observation of polygon-like grains formed by the photocrystallization in the element of $\text{Te}_{0.4}(\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{0.6}$.

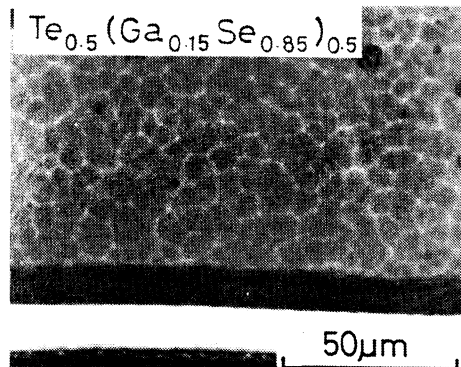


Fig.24 Observation of polygon-like grains formed by the photocrystallization in the specimen of $\text{Te}_{0.5}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.5}$.

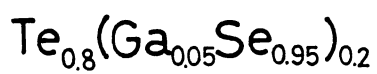
5. 領域Ⅱの薄膜の光結晶化*

以上Fig.10、Fig.23、Fig.24を比較してTe成分の増加と共に grain の大きさが減少する傾向のあることがわかった。さらにTeを増加させると領域Ⅱに移行するが、このときはgrainの大きさが極端に小さくなり微結晶 (micro-crystalline) になると思われる。これを確かめるため領域Ⅱの中の一つの組成たとえば $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.2}$ の膜につき光結晶化を行なわしめた後、SEM(scanning electron micro-scropy)により観察した結果をFig.25に示す。図(a)は膜の上下のパリレン膜と、パリレン膜を剥がしたことにより膜の断片が残っている様子を示す。図(b)は膜の断片を1万倍に拡大したものを示す。図(c)はこれら膜の断片のうちの一つをさらに5万倍に拡大したものである。図(d)はこれをさらに10万倍に拡大したときの結晶膜の観察結果である。これより膜厚が約 500\AA であるから、直径 300\AA で高さ 500\AA の円筒状の微結晶が基板に垂直方向に生成しているような結晶膜のモデルを考えることが出来た。(尚、領域Ⅱの膜は $500\sim 1000\text{\AA}$ と非常に薄いのでホットプレートの温度を 120°C としXe光の照射時間を $10\sim 20$ 秒として結晶化させた。)

6. 領域Ⅱの薄膜における光メモリ効果

3節では領域Ⅰの光メモリ効果について述べたがそれは主にHe-Neレーザー光 ($\lambda=0.63\mu\text{m}$)

* 領域Ⅱの薄膜を結晶化させる場合は、スクラッチは不用である。そのまま極めて均質な、平滑な結晶膜が得られる。



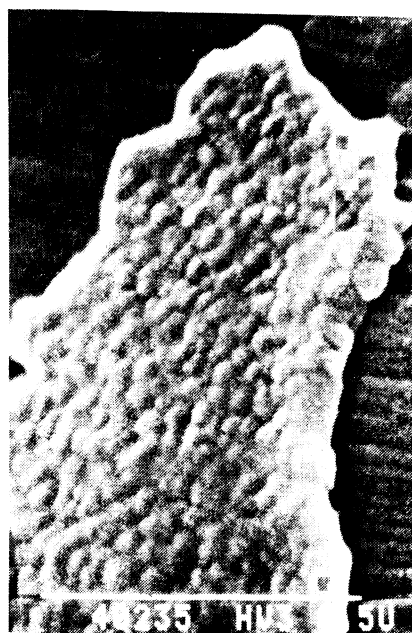
(a) x 2000



(b) x 10000



(c) x 50000



(d) x 100000

Fig.25 SEM observation of microcrystallizations formed by the photocrystallization in the specimen of $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.2}$.

を照射した場合であった。しかるに領域IIの薄膜はたとえば $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.3}$ の組成では吸収係数 α の測定から $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$ の関係より求めた光学的エネルギー・ギャップ E_g^{opt} は $n=1/2$ のとき $E_g^{\text{opt}}=1.18\text{eV}(\lambda=1.05\mu\text{m})$ 、 $n=2/3$ のとき $E_g^{\text{opt}}=1.29\text{eV}(\lambda=0.96\mu\text{m})$ 、 $n=1$ のとき $E_g^{\text{opt}}=1.43\text{eV}(\lambda=0.86\mu\text{m})$ となる。従って基礎吸収端がこれらの値よりもやや大きなエネルギー値を有するので(つまり短波長)、半導体レーザ($\lambda=0.83\mu\text{m}$ および $0.78\mu\text{m}$)による書き込みに適していることがわかる。

いまFig. 4の配置図中の(B)Memoryの光源を半導体レーザ($0.83\mu\text{m}$)にしてFig.26に示すような方法で $\text{Te}_{0.8}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.2}$ 膜を用いた素子に書き込みを行なった結果をFig.27に示す。これより10mw、 $2\mu\text{sec}$ の条件下で書き込んだ情報は5mw、 $5\mu\text{sec}$ なる条件下(つまりパワーを小さくし時間を長くする)できれいに消去されることがわかる。

さて Fig. 4 の配置図の(c)透過率測定を半導体レーザ($0.78\mu\text{m}$)で $\text{Te}_z(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{1-z}$ ($0 \leq z \leq 0.8$)の膜について行なったところ、書き込み状態(bleached state: 透明状態)および消去状態(darkened state: 黒化状態)につきFig.28のような結果を得た。(但し膜厚は約 1000\AA である。)これより bleached state と darkened state に於ける透過率の差 $\Delta T = T_B - T_D$ は $z=0.25$ のとき最も大($\Delta T=65\%$)であることがわかる。しかし領域IIの $0.6 \leq z \leq 0.8$ の組成範囲でも $\Delta T=20\sim 30\%$ あり光ディスクメモリへの応用として十分なるS/N比である。そして領域IIの膜の結晶化には領域Iの膜と違ってスクラッチが不用である点、素子作成の工程を省略できる有利さがあると言える。

この領域IIの例えば $z=0.7$ に於いて、Ga成分の添加効果を、耐久テスト(温度 50°C 、湿度70%という恒温恒湿槽中に書き込み状態の素子を放置し、その書き込み情報が何時間で消失し消去状態に戻るかを調べるテスト)に関連づけて、 $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_x\text{Se}_{1-x})_{0.7}$ ($0 \leq x \leq 0.3$)なる組成範囲にて観察した。これより $x=$

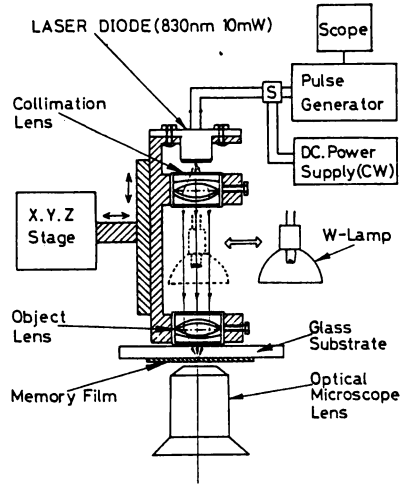
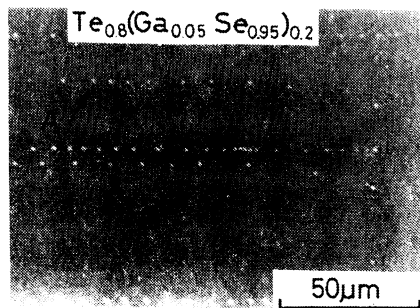
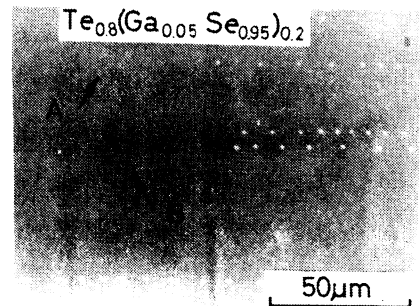


Fig.26 Measurement system to observe the writing and erasing characteristics for laser diode focused beam.

$120^\circ\text{C} + \text{Xe}$ $d = 800\text{\AA}$



(a) WRITE (10mW, $2\mu\text{sec}$)



(b) ERASE (5mW, $5\mu\text{sec}$)

Fig.27 Writing and erasing characteristics of the specimen with $z=0.8$ for laser diode focused beam.

0.1および $x=0.15$ つまり $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{0.9})_{0.3}$ および $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_{0.85})_{0.3}$ の組成にて温度 50°C 湿度70%の条件下で150時間経過後も書き込み状態を保つことが判明した。 $x=0$ つまり $\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ では24時間、 $x=0.05$ つまり $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{0.3}$ では48時間しか保てなかった。しかるに $x=0.2$ 、 $x=0.3$ つまり $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_{0.3}$ 、 $\text{Te}_{0.7}(\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_{0.7})_{0.3}$ では膜質がGa成分の増加により脆弱となり、レーザー照射により膜が貫通する傾向を示した。すなわち情報書き込み不能である。この結果から $x=0.1$ および $x=0.15$ が光ディスクメモリ用結晶膜として優れた耐久性能を有することがわかった。また $z=0.8$ および $z=0.6$ なる系でもやはり $x=0.1$ および $x=0.15$ のとき耐久テストの結果約150時間、信号を保持し得た。

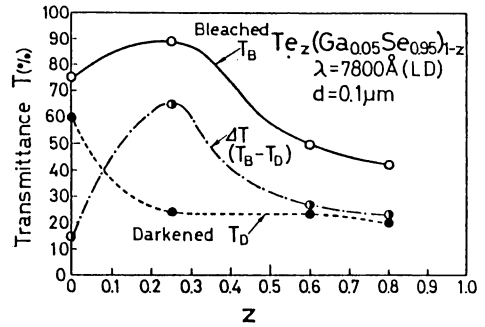


Fig.28 Dependence of transmittance of film compositions for $\lambda=7800\text{\AA}$ (LD).

7. 結 言

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

- (1) $\text{Te}_x(\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_{0.95})_{1-x}$ なる系を中心として結晶膜の様子が異なる領域Ⅰ($0.05 \leq x \leq 0.28$)と領域Ⅱ($0.6 \leq x \leq 0.8$)が存在することがわかった。(Fig. 1)
- (2) 領域Ⅰではストライプ状の非晶質膜(幅 $100\mu\text{m}$ 、厚さ $2000\sim 3000\text{\AA}$)に針によるスクラッチを入れ、光結晶化の条件(210°C のホットプレート上で $100\text{mw}/\text{cm}^2$ のXe光を $0.5\sim 3$ 分間照射)で、そこから選択的結晶成長を行なわしめた。(Fig. 9)
- (3) 領域Ⅰの膜ではXMAによる測定結果からスクラッチによる膜中の応力歪が選択的結晶成長の要因であることがわかった。(Fig.13、Fig.14、Fig.15)
- (4) 領域Ⅰの膜ではレーザー光により書き込み消去が可能であり、さらにスクラッチにより、レーザー光照射により発生する衝撃を吸収しクラックが入ることを防止していることがわかった。(Fig.16、Fig.18、Fig.19)
- (5) 領域Ⅰから領域Ⅱへの遷移領域では結晶grainおよび結晶粒界が明瞭に認められた。(Fig.23、Fig.24)
- (6) 領域Ⅱの膜の光結晶化した後の結晶形態を明瞭に観察することが出来た。直径約 300\AA 、高さ約 500\AA の円筒状であった。(Fig.26)
- (7) 領域Ⅱの膜では半導体レーザー($0.83\mu\text{m}$)による書き込み、消去を容易に行うことが出来た。(Fig.27)。また耐久テスト(温度 50°C 、湿度 70%)の結果、Ga成分の値が $x=0.1$ および $x=0.15$ の組成のとき良好な結果(約150時間信号を保持)を得た。

今後は書き込み、消去特性のパワー対時間、およびそれに関連した結晶膜のモルフォロジーを検討する予定である。

謝辞

本研究を遂行するに当り、大阪府立大学教授奥田昌宏氏には種々御検討して載き、且つ御助言を賜りました。また日本板硝子株式会社研究所の河原秀夫氏ならびに兵藤正人氏には測定、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 分 献

- 1) J.Feinleib, J.deNeufville, S.C.Moss and S.R.Ovshinsky:Appl. Phys. Lett. 18(1971)254.
- 2) W.Y.Lee and R.H.Geiss:J. Appl. Phys. 54(1983)1351.
- 3) S.R.Herd, K.Y.Ahn, R.J.vonGutfeld and D.R.Vigliotti:J. Phys. 53(1983)3520.
- 4) J.Feinleib, S.Iwasa, S.C.Moss, J.P.deNeufville and S.R.Ovshinsky:J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972)909.
- 5) S.R.Ovshinsky and P.H.Klose:J. Non cryst. Solids 8-10(1972)892.
- 6) M.Okuda, T.Matsushita, T.Yamagami and K.Yamamoto:Appl. Opt. 13(1974)799.
- 7) M.Terao, K.Shigematsu, M.Ojima, Y.Taniguchi, S.Horigome and S.Yonezawa:J.Appl. Phys. 50(1979)6881.

- 8) T.Igo, and Y.Toyoshima:J.Non-cryst. Solids 11(1973)304.
- 9) M.Terao, H.Yamamoto, S.Arai and E.Maruyama:Proc. 4th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1972, Supple. to OYO BUTURI 41(1973)233.
- 10) J.S.Berks, S.W.Ing,Jr. and W.J.Hillegas:J. Appl. 14(1971)4908.
- 11) 松下、鈴木、奥田：真空 27(1984)648.
- 12) T.Matsushita, A.Suzuki, M.Okuda, H.Naito and T.Nakau:Jpn. J.Appl. Phys. 22(1983)760.
- 13) M.Hirose, T.Suzuki, S.Yoshifuji and Y.Osaka:Jpn. J.Appl. Phys. 14(1974)40.
- 14) N.F.Mott and E.A.Davis:“Electronic Processes in Non-Crystalline Materials” (Clarendon Press, Oxford, 1971)Chap.7.
- 15) C.Wood, L.R.Gilbert, C.M.Garner and J.C.shaffer:Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors (Taylor and Francis, London, 1974) Vol. 1 ,p.285.
- 16) K.Tanaka and A.Odajima:Solid State Commun. 43(1982)961.
- 17) P.Thirty, Y.Petroff and R.Pinchaux:Solid State Commun. 22(1877)685.
- 18) H.Iwakuro, C.Tatsuyama and S.Ichimura:Jpn. J.Appl. Phys. 21(1982)94.