

## 相変化記録膜の光超解像現象

—— 巨大光学非線形現象の解明から次世代メモリーへ ——

富 永 淳 二

### Optical Super-Resolution: The Mechanism of Large Optical Nonlinearity and Application for Next Solid State Storage in Chalcogenide Phase-Change Films

Junji TOMINAGA

It was almost ten years since an optical storage disk equipped with super-resolution near-field structure (super-RENS) was first invented, which enabled to optical near-field recording and readout using an optical pickup head available in digital versatile disk (DVD) and in Blu-ray Disc (BD). The large optical nonlinearity and super-resolution beyond the diffraction limit is generated by a thin film of chalcogenide alloys. In this paper, we explain the mechanism of the optical resolution and switching phenomenon, and discuss the new application based on the new model of the switching.

**Key words:** phase-change memory, optical super-resolution, super-RENS, near-field optical storage

1990年代後半から1テラバイト級光ストレージの開発を目的とした次世代の光記録技術が数多く提案された。すでにDVDが市場に投入され、まだ半導体青色レーザーがその産声をあげたころ、次世代の光ストレージの本命は、レンズの開口系とレーザー波長による回折限界に縛られず超高密度化が図られる究極の光記録技術である、近接場光ストレージが主流であった。1990年代後半には米国でベンチャー企業が立ち上がり、半球レンズ搭載のフライングヘッドを、高速回転するメディアの上を数十nmの高さで安定飛行させる手法が脚光を浴びた<sup>1,2)</sup>。しかし、先鋭化した光ファイバーを同様にフライングヘッドに搭載し、近接場光を発生させてメディアに伝達させて記録・再生する方式も同様であるが、これらの近接場光発生源と記録・再生メディアを分離した手法の問題点が次第に明らかになるにつれて、近接場光記録の雲行きが怪しくなった。近接場光の電場強度減衰がメディアからの距離に対して指数関数的であることから、メディア表面にある記録膜からの信号強度も距離依存で変動する。この信号強度変動は信号処理

においては致命的で、何らかの距離制御機構を導入する必要がある。ソニーは後に半球レンズの底面からの反射光成分を利用してフィードバック距離制御機構を開発、また、フライングヘッドとサスペンションからなるHDD型のヘッドを用いず、ブルーレイ用のピックアップを改良することで、メディア-ヘッド距離制御の問題を解決した<sup>3)</sup>。一方、産業技術総合研究所の前身のひとつである工業技術院産業技術融合領域研究所のわれわれのグループは、近接場光発生源と記録・再生メディアを分離した手法の根本的な欠点を解決する方法として、光ヘッドは従来の光学ヘッドをそのまま用いるが近接場光をメディア内に発生させ、大面積で均一な膜厚をもった透明な誘電体を媒介としてその裏面に設置された記録膜に近接場光を伝搬させて信号を記録・再生するメディアの構造を提案した<sup>4)</sup>。このメディアの構造は、通常のDVD等の光学ヘッドでメディア上に集光された回折限界の束縛されたレーザースポットを、光学非線形膜を用いてより小さなスポットに絞り込み、回折限界を超えた高空間周波数成分を発生させることで、20nm

程度の誘電体薄膜を介して信号減衰しないうちに記録膜に導き、記録あるいは記録ピットによって散乱させ、散乱信号として超解像信号を取り出すものである。この構造はその後、超解像近接場構造 (super-resolution near-field structure (super-RENS)) と名付けられ、それ以降、民間企業の協力を得て第二世代、第三世代へと進化を遂げ、信号強度も 100 nm ピットで 1998 年の 10 dB 程度から 50 dB 程度まで改善されていった。また、この super-RENS の開発の 10 年間で半導体青色レーザーが開発され、それに伴って super-RENS の解像限界も 30 nm 程度まで改善され、38 nm で 40 dB の信号高度を得ることができるまでに至った<sup>5,6)</sup>。しかしながら、この 10 年間で光ディスク産業がブルーレイの投入以降混沌とし、市場低迷による社会構造の変化、また、競合する HDD や SSD の大容量化と低コスト化は次第に光ディスク産業を脅かす存在となった。競合ストレージの高密度・低価格化の流れは最近一挙に加速し、競合であったはずの HDD でさえ、フラッシュメモリーをはじめとする不揮発メモリーの低価格化・大容量化の流れによって携帯型コンピューター市場から閉め出され、SSD に地位を明け渡す状況である。残念ながら近い将来、次世代のストレージの大半は不揮発性固体メモリーによって支配されることはほぼ間違いない。すなわち、この流れの中では super-RENS をはじめその他の新規光ストレージ技術が新市場を獲得できる可能性はかなり小さいだろう。そうした時流の中でも、super-RENS 技術が光ナノ加工分野や無反射表面レンズ大量生産技術として転用され、実用化に至ったことは発明者として嬉しい限りである。また、われわれも super-RENS の研究によって見いだされたカルコゲン化合物の光超解像現象の新原理を応用することで、新規な低電力・高速スイッチ型の不揮発性相変化固体メモリーの開発に着手しはじめたことも無理からぬ時流の要請からである。

この論文では、改めて super-RENS の原理を解説し、その現象を発現させるための原子レベルで起こるカルコゲン化合物の構造変化に迫り、その自然現象を応用して人工的なカルコゲン化合物の超格子を作製することで、いかに電気による相変化メモリーを高速かつ低電力で安定にスイッチングできるのかを述べる。主題は光超解像であるが、なぜこの原理説明に向けた研究が革新的な新型不揮発性固体メモリーを生み出す原動力となったかを解説する。

## 1. 超解像近接場構造—super-RENS

光の回折限界を超えて、はるかに小さなピットやマークを区別して読み出す手段として近接場光を利用する方法が

1990 年代半ばに当時の AT&T のグループによって発表された<sup>7)</sup>。先鋭化した光ファイバーにレーザーを導入して先端から近接場光を発生させ、60 nm の光磁気メディアのマークを記録・再生するものであった。その後、日本の保坂らが相変化メディアに同様な方法で光記録を行った<sup>8)</sup>。どちらも再生といっても信号から映像情報を得たわけではなく、プローブ顕微鏡と同様に記録メディア上をスキャンすることでピットの形状をイメージ化した、という言い方がより正確だろう。当時はシアフォースとよばれる横方向にかかる力を一定に保つように近接場プローブをスキャンしたため、高速かつ大面積上で記録再生するための技術が実用化に向けた最大の課題であった。近接場光やプラズモン光を記録メディア直上で安定に発生させるためには、何らかの表面伝搬手段が欠かせない。近接場光もプラズモン光も表面に対して垂直方向へ伝搬する波数ベクトルは虚数となり、したがってこれらの光は伝搬せず指数関数的に減衰してしまう。また、DVD や CD のような ROM 型のディスクの場合、ディスク表面にはあらかじめ 1/4 波長程度の深さをもったピットが形成されているが、高速スキャン時にシアフォースを用いたのではピットエッジにプローブを引っかける可能性が高い。さらにピットとそれ以外の平坦部とでは近接場光の強度、広がり異なり (ピットの形状にも大きく影響される)、ピットエッジの両端に配置されたデータ信号を正確に読めない可能性が高い。ピット 1 個そのものを 1 つのデータとするいわゆる旧式のピットポジション記録方式では、記録密度が上がり近接場光記録の本領が発揮できない。プローブ型の近接場光記録方式を用いる限り、ROM 型ディスクからの高速・高密度な近接場光記録・再生はほとんど絶望的であった。このような技術的な問題点から、21 世紀に入るとプローブ方式による研究開発は次第に学会から姿を消していった。かわって、このような状況を打破するためには、半球レンズを用いて全反射条件で光を入力し、レンズ底面からプラズモン光をしみ出させて記録再生を行う方式 (これを、半球レンズを用いるため SIL 方式とよぶ) と<sup>9,10)</sup>、われわれが 1998 年に発表した超解像近接場光構造 (super-resolution near-field structure, super-RENS) 方式<sup>4)</sup> が研究開発の主流となっていた。SIL 方式については詳細には述べないが、ROM を読み出す手段としてピットの穴を固体膜で塞ぎ、表面を平坦化することが検討された<sup>11)</sup>。

一方、super-RENS 方式では、ROM でも RW 型のディスクにおいても、そのピットを含むディスク平面内に均一に形成したアンチモンやテルル合金薄膜を近接場光の発生源として利用する。この方法なら、記録マークやピット

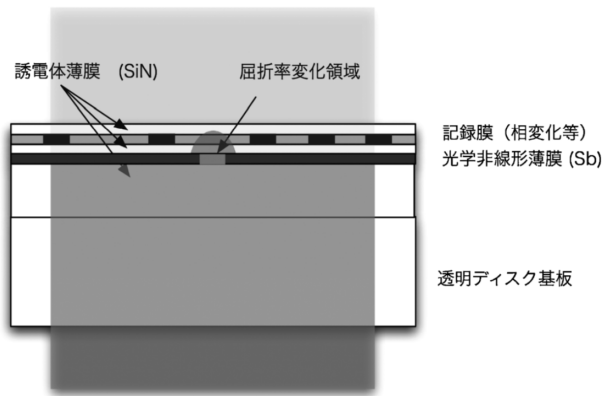


図1 第一世代超解像近接場構造 (super-RENS) 光ディスク断面. 記録膜と光学非線形膜の間にある誘電体膜 (SiN) の膜厚をディスク作製時に 20 nm 程度に固定することで, 12 cm 径の光ディスク全面で近接場光記録・再生を可能にするディスク構造. 近接場光はレーザースポット内に生じる放射状の熱分布に依存して, 閾温度を超えた微小なサブスポット領域を形成する. このサブスポット領域で発生する近接場光を記録膜内にピットやマークに散乱させて信号を得る. 第一世代では DVD と同等な 6 m/s のディスク回転速度下において 100 nm のピット列から 15~28 dB の信号強度が得られた (光学系は波長 635 nm, NA は 0.60). 現在の第三世代では波長 405 nm, NA 0.85 で研究開発が行われている.

に物理的な凹凸があっても, 薄い誘電体で記録膜と隔離されているからプローブ型のような接触問題が生じない. 発生する近接場光の強度とピットの解像度は薄膜非線形材料の特性に依存することとなる. つまり, super-RENS の性能を左右する最大因子は, 材料そのものがもつ光学非線形効果であり, 過去 10 年にわたる super-RENS の研究開発の中心は, カルコゲン化合物からなる材料開発であったといっても過言ではない. super-RENS 光ディスクの構造そのものについては, 基本的に大きな変化はない.

1998 年にはじめて筆者が考案し, 実験によって検証を行った第一世代とよばれる super-RENS の断面構造を図 1 に示す. 基本構造は記録膜と非線形薄膜の間に 20 nm 程度の透明な誘電体を挟み込んだもので, 発生する近接場光の強弱は中間誘電体の膜厚を変化させることで調整される. したがって, あらかじめ複数の誘電体膜厚をもった数種類の super-RENS 光ディスクを作製して実験的に強度を測定し, その中から最適な中間誘電体膜厚をもったディスクを選択すればよい. それぞれのディスクを測定してみると簡単にわかることだが, 誘電体膜厚と得られる信号強度はほぼ指数関数的に変化する. しかし, 最適な誘電体膜厚は純光学的な誘電率 (屈折率) に依存するわけではなく, 熱伝導度や誘電体が成膜時に及ぼす界面応力の影響が無視できない. 特にアンチモンを非線形材料に用いる場合, 広く記録型 DVD で用いられている誘電体材料の

ZnS-SiO<sub>2</sub> では超解像効果が弱く, ほぼ同じ屈折率をもつ SiN ( $n=2.1$ ) を用いたほうが大きな超解像効果を生み出すことができる. この 2 つの誘電体では, 前者が引っ張り応力型であるのに対して後者が圧縮応力型であることが原因である<sup>12)</sup>. 一方, 第二世代とよばれる酸化銀薄膜を用いる散乱型 super-RENS では, SiN では性能を発揮できないが, ZnS-SiO<sub>2</sub> では大きな超解像効果が得られる<sup>13)</sup>. このように, 単純に FDTD 法のような光学シミュレーションでディスク構造を設計しても, 熱力学や材料物性を考慮しない単なる光学シミュレーションは super-RENS の設計には役に立たないことを注意しておく.

## 2. カルコゲン材料組成と超解像効果

さて, 超解像効果を発現する材料はいかなるものが最適なのだろうか. 近年, われわれが中心となって研究を進めてきたテルルやアンチモンを主成分とするいわゆるカルコゲン化合物のほか, EGSR とよばれる温度依存によるバンドギャップ変化を利用したもの<sup>14)</sup>, また, InSb 化合物のホットキャリアーを利用した光超解像用の材料が研究されている<sup>15)</sup>. どちらも一長一短はあるが, カルコゲン化合物系に比較して, 後者の 2 材料系は分解能の点で劣る. しかし逆に 80 nm 程度の超解像性能においては, 後者の材料系が勝っているといえるかもしれない. 図 2 は, Sb に Te を添加していったときの超解像性能をまとめたものであるが, 明らかに組成依存性がある<sup>16)</sup>. この比較では 4 nm の膜厚をもつ酸化白金薄膜を記録膜として用い, この記録膜と超解像薄膜との距離 (つまり誘電体薄膜の厚み) を  $x$  にとっている. 誘電体薄膜は ZnS-SiO<sub>2</sub> である. 用いた光学系の波長と対物レンズの NA は, それぞれ 635 nm と 0.60 である. この光学系の解像限界はおおよそ回折限界の半分であり, 270 nm 程度である. 図 2 (a)~(c) いずれにおいても,  $x=80$  nm あるいは 100 nm のとき, ピット径 (横軸) 250 nm 付近を境に信号強度が急激に減衰して, 100 nm 径のピットから信号はほとんど得られない. しかし, いずれの超解像膜も誘電体薄膜の厚み  $x$  が 60 nm から 40 nm へと薄くなると信号強度は減衰せず, Sb<sub>2</sub>Te に至っては 100 nm 径のピットでも 40 dB 以上の信号が期待できる. ここで dB とは  $20 \log_{10}(I/I_0)$  である. つまり, 100 倍以上の信号強度がノイズに対して得られる. 特に Sb<sub>2</sub>Te は大きな超解像性能を発揮する材料であることがわかる. さて,  $x$  をさらに薄くすればより高い信号強度が得られると思われるだろうが, 現実はそのようではなく,  $x < 20$  nm の領域では再生時に発生する熱エネルギーのため思うような再生特性が期待できない. また, 記録ピット



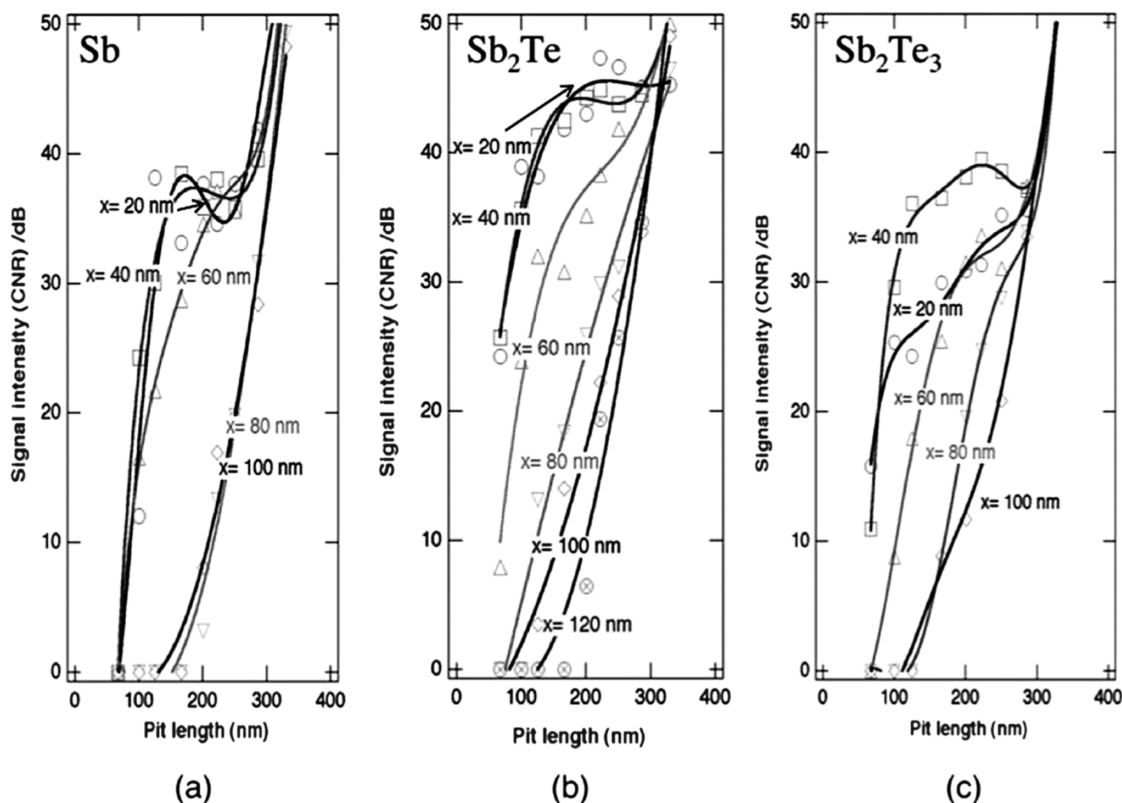


図2 SbにTeを添加した場合の超解像特性変化。(a) Sb 薄膜, (b)  $Sb_2Te$ , (c)  $Sb_2Te_3$  の場合で, 図中の  $x$  は記録膜と各光学非線形膜との距離である. 中間誘電体は屈折率2.1の  $ZnS-SiO_2$  である. 記録層には酸化白金を用いている. 光学系は波長 635 nm, NA 0.60 であり, 解像限界は回折限界の半分の約 270 nm である.

をより小さくして記録密度をさらに向上するためには, 酸化白金膜がレーザーによって爆発して放出される酸素ガス圧と誘電体薄膜を塑性変形へと導く引っ張り応力の降伏点とをバランスさせる必要があるが, 実際, 30 nm ピット以下で力のバランスを制御することはかなり難しい. 研究が進む第四世代でも, super-RENS の最短記録ピットは約 30 nm どまりである. ただ, 局在プラズモン光によるブースト効果を用いれば, 20 nm 程度まで分解能を上げられるが, 局在プラズモン光による信号強度の増幅分は約 6~8 dB 程度しかない<sup>17)</sup>. それでも約 300 nm のビームスポット径をもつブルーレイ光学系を用い, かつスキャン速度が数 m/s という環境下でスポットの 10 分の 1 以下の信号を検出できることは疑いのない事実である. この性能をストレージ応用よりも高速イメージングやナノ加工に応用することのほうが, 昨今の光ストレージ産業が置かれた状況からするとより好ましいかもしれない. 実際に super-RENS の研究開発を通して培われた超解像技術は, ナノ加工の分野ですでに商業化されている. super-RENS 技術は, 電子ビームに比べてかなり安価で高速なナノ加工システムとして人気をよんでいる.

### 3. 光超解像現象の起源

さて,  $Sb_2Te$  あるいは  $GeSbTe$  を中心とする二元, 三元化合物がなぜ図2に示したような巨大な光超解像現象をもっているのだろうか. われわれは super-RENS 技術の開発以来, 10 年以上にわたってこの原理に興味をもってきた. それは, これらの化合物が 100 万回以上にわたる安定した光超解像現象を発現するため, 従来からいわれてきた単純な結晶-アモルファス間相転移では説明がつかない特性をナノ領域で示してきたことによる. アモルファスとは一般に原子がランダムに存在することをいうが, ランダム度数というのがあるのならば (実際にはボルツマンが唱えたエントロピーの概念からすれば無限かもしれないが), 光超解像再生において屈折率がランダム度によってまちまちの値をとるべきである. しかし, 実際にはほとんど二値しか観測されず, アモルファスという括りでは結晶状態との間で屈折率がこのように観測されることは不思議としかいいようがない. 実験を通して, バルクな液体状態と違って薄膜状態でアモルファス化したカルコゲン膜はいわゆるアモルファスとは異なるのではないかと, という疑問が膨らんでもおかしくないだろう. このことは super-RENS の超解像性に限ったことではない. 記録型 DVD

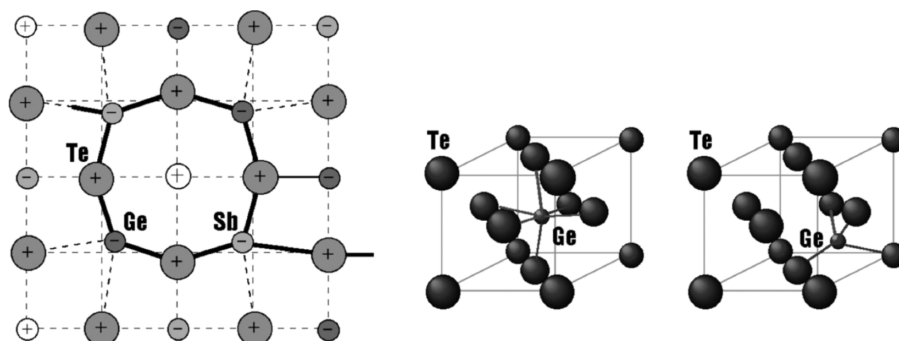


図3 光超解像現象を発現する相変化薄膜  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  カルコゲン化合物の結晶構造モデル。左図は二次元構造でみた各原子と空孔の配置、右図は Te を中心に fcc 構造として図示した三次元モデルであり、Ge 原子が6個の隣接する Te 原子と結合した構造（6配位）が「結晶」、他方 Ge 原子がわずかに移動して4個の Te 原子と結合した（4配位）構造が新原理から得られた「アモルファス」構造である。

でも結晶とアモルファスの反射レベルは、繰り返し回数が増すにつれて次第に二値に収束することはよく知られている<sup>18)</sup>。では、いったい何が二値の安定な屈折率を与え、またその二値の差を大きくする物理化学的な原理はなんだろうか。

われわれは2003年ごろから、つくばの光子ファクトリー、播磨にある軌道放射光施設 (SPring-8)、米国ブルックヘブン研究所、フランスのグルノーブルにある軌道放射光施設 (ESRF) を用いて、誘電体に挟まれた  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  カルコゲン薄膜の結晶状態およびアモルファス状態の詳細な XAFS 解析を行ってきた<sup>19)</sup>。この研究を通して、われわれはこの材料のアモルファスに関する新たな知見と大きな光超解像効果を発現する原理の糸口を掴んだ。

種明かしは以下ようになる。従来までの結晶構造解析では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  結晶は NaCl 型の立方晶とされ、ひとつ飛びにある a サイトとよばれる格子位置に Te 原子を配置し、残りの空いている格子位置 (b サイト) に Ge と Sb 原子が入ったものとされていた。これまでのエックス線回折では、b サイトに入る Ge と Sb 原子に秩序は見いだされていなかった。また、この組成比からすぐにわかることだが、原子が入らない b サイトが存在しなければならない。原子価から単純に見積もっておおよそ 20% の空孔があり、これもランダムに配置することでモデルが形成されていた。しかし、われわれが行った詳細な XAFS 解析では、Ge と Sb と空孔の配置にはある規則性があることがわかった。また、結晶格子は a サイトにある Te によって頑丈に保たれるが、Ge や Sb の結合が a サイトを基本としてみた fcc 構造の中で結構歪んで配置されていることもわかってきた。図3に Te の fcc 構造を中心とした例として示すが、Ge 原子が中心からわずかに逸れた位置にある。Ge 原子は上下、前後、左右にある

6個の原子と結合して結晶構造を形成している。Sb も同様である。空孔は正に帯電しており、平面的にみると、この空孔を4個の Te 原子とそれぞれ対角上に配置された2つの Ge 原子と2つの Sb 原子が取り囲むような内部構造をもっていることがわかってきた。つまり、b サイトには決してランダムに Te 以外の原子や空孔が入るのではなく、空孔がある b サイトを電荷的に中性に保って最も安定なエネルギーをとるように配置されているのだ。これがわれわれが2004年に発表した新しい  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  結晶モデルである。それからしばらくして、ドイツの研究チームが量子力学に基づく第一原理計算を用いて、われわれの構造モデルがエネルギー的に最も安定であることを証明した<sup>20)</sup>。一方、われわれも第一原理計算を用いてこの構造のモデルを構築して電子バンド計算を行い、その結果をもとにはじめて  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  結晶の屈折率をダイポール近似から算出した<sup>21)</sup>。その結果は、おおよそ実験値と近い値であり、このモデルが光学的にも正当なものであることがわかった。さて、次に肝心なアモルファス状態はいったいどのような構造なのだろう。われわれの XAFS による実験結果はわれわれ自身が結果を疑うほど驚くべきものであった。Ge の位置が Te によって作られた fcc の結晶位置から斜めに  $2\text{\AA}$  程度動き、fcc の角にある Te 原子とその角を取り囲む平面の中心にある3つの Te 原子の真ん中であり、つまり、4つの Te 原子と結合している構造であった。当然、6個の Te と結合する結晶構造より結合が強いので、Te-Ge 結合距離が短いことに注意してほしい。この結果は実験値と正確に一致した。通常、アモルファスは液体状態が急冷によって固化したものであるから、結晶にくらべて原子間距離が長くなるのが一般的であるが、 $\text{GeSbTe}$  化合物では古くからアモルファス状態の Ge-Te 原子間距離が結晶より短くなることが報告されてきた<sup>19)</sup>。

この実験的事実を説明できるモデルはこれまでなかったこと、また、その原子間距離がわれわれのアモルファスモデルから正確に導きだせることが、われわれの新しいアモルファスモデルの優位点である。しかし、Sb原子はここでは動かない。Ge原子のみが6配位から4配位へと結合数を変え、それがGeに原子移動を生じさせることが「Geを含むカルコゲン化合物のアモルファス化」と定義される。しかし、それではTeが作るfcc構造は保持されるので、X線回折はピークをもつのではないか、とのご指摘はしかり。XAFSは隣接原子との構造を探る手段であって、X線回折のようにブラッグ条件を満たす長距離に及ぶ構造解析法ではない。Geが移動することで当然Teが構成するfcc骨格は歪んで次第にその長距離的な構造はねじれ、ブラッグ条件を満たさなくなると考えてよい。しかし、その歪んでブラッグ条件を満たさなくなった構造を、瞬時に(nsのオーダーで)復元できるだけの短距離的な構造は壊れていないということである。だからこそ、双安定な屈折率変化が観測されるのである。われわれは、この「Geを含むカルコゲン化合物のアモルファス化」モデルを計算機上で構成し、結晶構造のものと比較するとともに、屈折率計算を試みた。結果は驚くべきものであった。0Kでの計算結果ではあるが、「アモルファス」は11%ほど体積が増加するが、室温で測定された実験結果では9%でほぼ一致した。また、Ge-Te原子間距離は結晶で、 $2.89 \pm 0.09 \text{ \AA}$ に対して「アモルファス」では $2.76 \pm 0.11 \text{ \AA}$ と予想通り短くなっている。一方、Te原子間同士の結合距離はほぼ $6.02 \text{ \AA}$ である。第一原理計算から得られる結晶の屈折率は、 $4.25 + 4.76j$ で、その実験結果は $3.96 + 4.96j$ である。「アモルファス」の屈折率は $3.47 + 3.34j$ と計算された。いずれも波長650nmでの結果である。予想通り、Geの6配位から4配位への配位数変化は大きな屈折率変化を及ぼし、他の原子の配置だけではこれだけの変化を得ることはできなかった。Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>カルコゲン化合物から発現する大きな超解像現象は、Ge原子が醸し出すことが明らかになった。

さて、ここで読者には疑問が残るだろう。同様に大きな超解像特性を示すSb<sub>2</sub>TeにはGe原子が含まれていないにもかかわらず、大きな超解像効果を発現する理由は何か明らかにされていないではないかと。そのとおりである。われわれはSb<sub>2</sub>Teについても第一原理計算を行った。Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は9Pとよばれる六方晶の結晶格子からなり、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のシートブロックと4シートブロックのSbから構成される。この積層されたブロックは垂直方向に弱く、c軸方向に引っ張るとシートブロックが結合面で剥がれ

る。これによって電子バンド構造が大きく変化し、屈折率が変化することが第一原理計算からわかった<sup>22)</sup>。したがってGe原子は不要で、また、Geが6から4配位へと変化する過程が集合体となって現れるような結晶核形成過程が不要である。実際、Sb<sub>2</sub>Teを含むSb-rich相変化膜では結晶核形成はほとんど観察されておらず、結晶成長が結晶化を支配していることが実験的にわかっている。これは、シートブロックの結合と乖離のみに結晶化が依存するため、まるでジッパーを開いたり閉じたりするようにある方向性をもって結晶成長が進行してゆく。

super-RENSによる大きな光超解像現象は、このようなカルコゲン化合物がもつ特殊な原子配置と、シート構造によって醸し出されているのだ。

#### 4. 最強の相変化記録膜の作製と不揮発性固体メモリーへの応用

カルコゲン化合物が醸し出す大きな光学非線形効果の原理が解明されたことによる波及効果はかなり大きい。皮肉なことに、それは光メモリーの分野ではなく、相変化型固体メモリーの分野に起こった。ご存知でないかもしれないが、フラッシュメモリーに替わる次世代の不揮発性固体メモリーの候補の中に相変化固体メモリー(PCRAM)がある<sup>18)</sup>。不揮発性の電気メモリーであるが、メモリーの心臓部はカルコゲン化合物であり、それもGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>化合物である。材料もその組成も書き換え型DVDと同じなのだ。しかし、スイッチングは反射率や屈折率変化ではなく、電気抵抗の差を利用する。なんと光メモリーでは屈折率変化は最大でもたった2程度であるが、アモルファスと結晶の電気抵抗値には3桁という大きな差がある。ここでも単純にその起源を結晶-アモルファスの相変化としてしかとらえていなかった。しかし、われわれが解明してきたように新原理によるGeの6-4配位型相転移をスイッチングに利用しているはずだ。電気メモリーの利点は、レーザーによって単純に加熱・冷却を行い結晶-「アモルファス」状態を制御するのではなく、電圧を加える方向にベクトル性があることである。さて、相変化メモリーのスイッチング速度を決める最大要因は何かを、われわれの新原理から考えてみよう。Ge原子の6-4配位型相転移原理では、Ge原子は結晶内でそれぞれある方向に向かって移動しなければならない<sup>21)</sup>。原子の移動は光記録ではレーザーによる熱エネルギーを加えることによって生じる。ご存知のように、入力エネルギーの100%を仕事に変換することは熱力学第二法則によって厳しく禁止されている。マクスウェルの悪魔がその番人である。入力エネルギーは、系の内部エ



エネルギー  $E$  および Ge 原子が移動するために必要な仕事  $W$  と、マクスウェルの悪魔に支払うエネルギーであるエントロピー  $S$  (温度  $T$  との積であるから  $ST$  が正しい) に分散される。  $S$  は原子の配列のランダム度を自然対数で定義したものであるから、Ge 原子の運動方向がめちゃくちゃであれば、  $S$  はかなり大きな値をとるだろう。つまり、散逸エネルギー  $ST$  は莫大なものとなる。これまでの相変化膜は、化合物のターゲットとよばれる金属合金の板を、真空中装置を用いてアルゴンガスで叩いて対向する基板に形成している。つまり、スパッタリング法で作製された相変化膜では Ge の運動方向はランダムで  $S$  はほぼ最大値をとっていると思われる。この薄膜の上下に電極を形成して電圧を加えた場合、たまたま Ge の運動方向がこの電界方向と同じものはきっと高速でスイッチするだろう。しかし、薄膜の面内方向にしか動けない Ge にいくら電界を強くしても方向を変えることはできないだろう。つまり、相変化膜のスイッチング速度の律速はこれらの鈍い Ge の集団であり、Ge のスイッチング速度の分布はガウス分布をとると考えられる。分布の一番右端が薄膜面に垂直に運動するベクトルをもった Ge 原子で、一番左端が面内にベクトルをもった Ge 原子である。熱力学の法則から単純に見積もっても、約 95% 以上の入力エネルギーがエントロピーを通して熱として外界に捨てられているはずであり、  $W$  は 1% 程度でしかない。グリーン IT が話題となる中で、こんな効率の悪い熱力学システムを専門家が放っておくわけがない (これまで放っておかれてきたのだが...) <sup>23)</sup>。物理化学の理論体系にちょっと注意を払いさえすれば改善の策は見つかるはずだが、これまで誰も知らんぷりしていたことが不思議でならない。super-RENS を考案したときもそうであったが、近接場光記録再生で最も難しいはずのナノメートル空間制御に関する技術的研究も手つかずで放っておかれた。

筆者は 2006 年になって、スイッチングの新原理を具現化するための解をやっと見つけた。人工的に GeTe 原子層と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 原子層を交互に積層した超格子を作製すればエントロピー  $S$  を大幅に低減し、  $W$  の効率を上げるばかりでなく入力エネルギーも小さくできることに気がついた。この超格子構造は六方晶からなるが、われわれの第一原理計算から計算した結果によると、超格子構造内の Ge 原子の動きはどれも積層方向に対してほぼ垂直なベクトル成分をもつことがわかった。つまり、電圧を加える方向と同じ方向でスイッチングするはずなのだ。原子はコヒーレントにスイッチするから、マクスウェルの悪魔に支払うエントロピーのエネルギー  $ST$  を大幅におまけしてもら

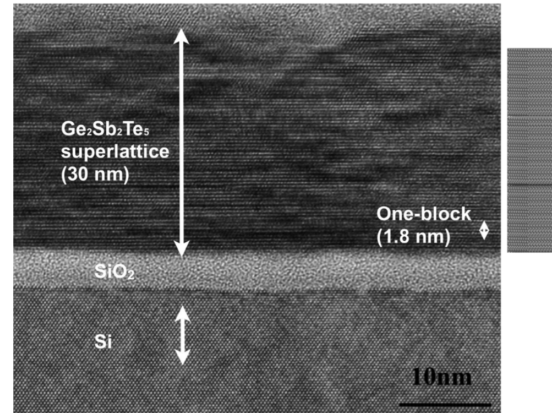


図4 図3をもとに GeTe と Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> をそれぞれ単一分子層として考え、hcp 構造で積層した Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 超格子構造を作製した透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と、量子力学による第一原理計算から得られた構造モデル (右: TEM 像と同じ大きさにしてある)。

ことが可能なのだ。相変化超格子は、スイッチングに必要な入力エネルギーを大幅に低減できる利点があるだけでなく、高速スイッチングのおまけ付きである。われわれはいつしか super-RENS の研究開発を通して、世界最強の相変化固体メモリーを開発するためのドアを開けてしまった。図4は、われわれが研究中の Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 超格子構造の断面 TEM 写真の一例であるが、いずれフラッシュメモリーに置き換わる日もそう遠い将来ではないだろう。

カルコゲン化合物を用いた光超解像効果とそのメカニズムを紹介し、化合物内の Ge 原子や相分離が大きな屈折率変化や抵抗変化を発生させていることを示した。また、この原理を応用して新たな相変化固体メモリーの可能性について解説した。

超格子相変化メモリーは、経済産業省のナノエレクトロニクス研究開発プロジェクトの「新機能原理に基づいたカルコゲン超格子型相変化メモリーの研究開発」の成果である。

## 文 献

- 1) S. C. Esener, M. H. Kryder, W. D. Doyle, M. Keshner, M. Mansuripur and D. A. Thompson: *WTEC Pannel Report on "The Future of Data Storage Technology"* (1999).
- 2) National Storage Industry Consortium: *Optical Data Storage Roadmap* (National Storage Industry Consortium, US, 2000).
- 3) T. Ishimoto, K. Saito, T. Kondo, A. Nakaoki and M. Yamamoto: "Gap servo system for a biaxial device using an optical gap signal in near-field readout system," *Technical Digest of 2002 International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage Meeting* (Hawaii, 2002) pp. 287-

- 4) J. Tominaga, T. Nakano and A. Atoda: "An approach for recording and readout beyond the diffraction limit with an Sb thin film," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2078-2080.
- 5) T. Kikukawa, T. Nakano, T. Shim and J. Tominaga: "Rigid bubble pit formation and huge signal enhancement in super-resolution near-field structure disc with platinum oxide layer," *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 4697-4699.
- 6) J. H. Kim, I. Hwang, D. Yoon, I. Park, D. Shin, T. Kikukawa, T. Shima and J. Tominaga: "Super-resolution by elliptical bubble formation with PtOx and AgInSbTe layers," *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 1701-1703.
- 7) E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner and R. L. Kostelak: "Breaking the diffraction barrier: Optical microscopy on a nanometric scale," *Science*, **251** (1991) 1468-1470.
- 8) S. Hosaka, T. Shintani, M. Miyamoto, A. Hirotsune, M. Terao, M. Yasuda, K. Fujita and S. Kammer: "Nanometer-sized phase-change recording using a scanning near-field optical microscopy with a laser diode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 443-447.
- 9) S. M. Mansfield and G. S. Kino: "Solid immersion microscope," *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2615-2616.
- 10) B. D. Terris, H. J. Mamin, D. Ruger, W. R. Studenmund and G. S. Kino: "Near-field optical data storage using a solid immersion lens," *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 388-390.
- 11) I. Ichimura, K. Kishima, K. Saito, M. Yamamoto, Y. Kuroda, A. Iida, S. Masuhara and K. Osato: "Near-field optical recording a pre-grooved phase-change disc in the blue-violet," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1821-1826.
- 12) J. Tominaga, H. Fuji, T. Nakano, T. Fukaya and N. Atoda: "Antimony aperture properties on super-resolution near-field structure using different protection layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 4089-4093.
- 13) H. Fuji, H. Katayama, J. Tominaga, L. Men, T. Nakano and N. Atoda: "A near-field recording and readout technology using a metallic probe in an optical disc," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 980-981.
- 14) N. Takamori, M. Yamamoto, G. Mori, H. Tajima and A. Takahashi: "Dual-layer energy-gap-induced super-resolution read-only-memory disc using ZnO film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 1366-1369.
- 15) B. Hyot, F. Laulagnet, O. Lemonnier and A. Fargeix: "Super-resolution ROM disc with a semi-conductive InSb active layer," *Technical Digest of International Symposium on Optical Memory 2007* (Singapore, 2007) p. 12.
- 16) J. Tominaga, P. Fons, T. Shima, K. Kurihara, T. Nakano, A. Kolobov and S. Petit: "Localized light focusing and super-resolution readout via chalcogenide thin film," *MRS Symp. Proc.*, **918** (2006) 41-51.
- 17) T. Arai, K. Kurihara, T. Nakano and J. Tominaga: "Carrier-to-noise ratio enhancement of super-resolution near-field structure disks by Ag nanostructure," *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 051104.
- 18) 奥田昌宏監修：次世代光記録技術と材料（シーエムシー出版，2004）.
- 19) A. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga: "Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media," *Nat. Mater.*, **3** (2004) 703-708.
- 20) W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blugel and M. Wuttig: "Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials," *Nat. Mater.*, **5** (2006) 56-62.
- 21) J. Tominaga, P. Fons, A. Kolobov, T. Shima, T.-C. Chong, R. Zhao, H. K. Lee and L. Shi: "Role of Ge switch in phase transition: Approach using atomically controlled GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> superlattice," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 5763-5766.
- 22) J. Tominaga, P. Fons, T. Shima, M. Kuwahara, O. Suzuki and A. Kolobov: "Large optical transitions in rewritable digital versatile discs: An interatomic zipper in a SbTe alloy," *MRS Symp. Proc.*, **1072E** (2008) G06-02.
- 23) P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, 6th ed. (Oxford University Press, New York, 2000).

(2009年1月23日受理)