

GeSbTeSe系相変化材料の結晶構造（その2）

Structural analysis of GeSbTeSe phase-change materials

松永 利之^a, 山田 昇^b, 木船 弘一^c, 久保田 佳基^d
Toshiyuki Matsunaga^a, Noboru Yamada^b, Kouichi Kifune^c, and Yoshiki Kubota^d

^a パナソニック(株) マテリアルサイエンス解析センター

^b パナソニック(株) デジタル・ネットワーク開発センター

^c 大阪府立大学 総合教育研究機構

^d 大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻

^a Materials Science and Analysis Technology Center, Panasonic Corporation

^b Digital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation

^c Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University

^d Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

相変化記録材料 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ の構造と温度との関係を、粉末回折法を用い調べた。 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ は、前回調べた $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と異なり、通常のメルト-クエンチ法では、アモルファス相を得ることができなかった。一方、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ は、同様のメルト-クエンチ法によりアモルファス相を得ることが可能で、その相は 600 K 付近まで維持された。これは即ち、GeSe がリッチであるほど、アモルファス相が安定化することを意味し、それは、現行の実用相変化材料、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ に観られる特徴と一致する。 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ の結晶構造は、GeSe、 Sb_2Se_3 に類似した斜方晶と考えられる。

キーワード： 相変化記録、 $\text{GeSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 擬二元系、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ 、粉末 X 線回折、昇温測定、
Le Bail 法

背景と研究目的：

DVD-RAM や Blu-ray disc に代表される大容量高速相変化光記録媒体として、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系化合物が最も優れた高速相変化特性、アーカイバル特性を示し、多くの市販ディスクに多用されている[1]。この擬二元系化合物は、瞬間的なレーザー照射により、GeTe から、少なくとも GeTe_4Te_7 までの広い組成領域において、NaCl 型構造を持つ準安定相に結晶化する[2]。この化合物は、この準安定相が存在するからこそ、アモルファス（記録状態）から結晶（消去状態）への高速相変化が可能となっているのである[3]。一方、また書き換え型の相変化記録材料は、記録の長時間保持と記録の高速書き換えという、一見相容れない、二つの特性を兼ね備えていなければならない。相変化記録も、他の記録媒体と同様、更なる高密度記録が求められている。現行、ディスク一枚あたり 50GB の記録容量を持っているが、我々は、2~5 年後には、500GB~1TB の高密度ディスクを開発しなければならない。しかしながら、高密度化に伴い、ひとつのアモルファス

記録マークを構成する原子の数は、現行の数千万個から、1TB ディスクでは数十万個にまで減少する。即ち、高速相変化性を追求しつつも、より少ない原子集団で記録の安定性も確保していかなければならないのである。S や Se は、Te よりも共有結合性が高いので、Te をそれらの元素で置き換えることにより、アモルファス相の安定性が得られるものと期待される。また、擬二元組成によっても、アモルファス相の安定性は変化すると考えられることから、今回は、前回 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$) に引き続き、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ($\text{GeSe} : \text{Sb}_2\text{Se}_3 = 1 : 1$) 組成の化合物について調査を行った。

実験：

$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ 試料は、Ar ガス封入した石英管中で、電気炉を用い熔融し、氷水中で急冷することにより作製した。X線粉末回折用に、乳鉢で粉砕し内径 0.3mm の石英ガラスキャピラリーに真空封入した。実験は BL02B2[4]にて行い、結晶構造は LeBail 法[5] によって検討した。用いたプログラムは、JANA2000[6]である。昇温実験は、所定の温度に設定した N_2 ガスをキャピラリーに吹き付けることにより行った。

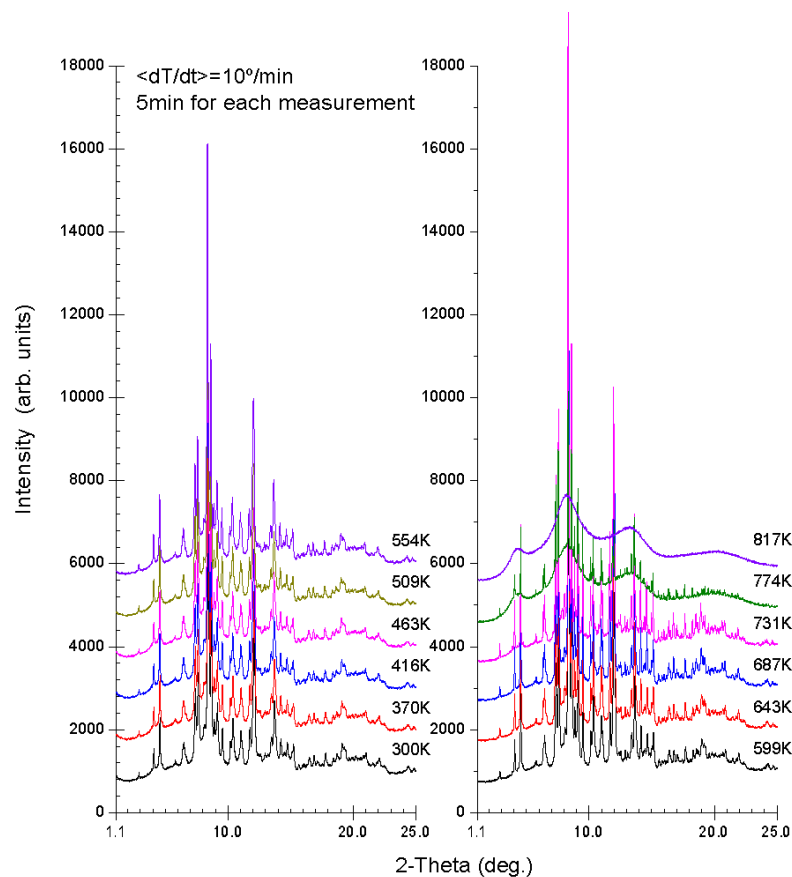


図 1. $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$ の昇温 X 線回折測定結果

結果および考察：

CeO₂ 標準試料から、用いた放射光の波長は 0.42054Å と決定された。図1に Ge₁Sb₂Se₄の、昇温に伴う回折パターンの変化を示す。この試料は、メルトクエンチによる作成直後に既に結晶化していた。前回、我々は、Ge₂Sb₂Se₅に関して、同様の実験を行ったが、

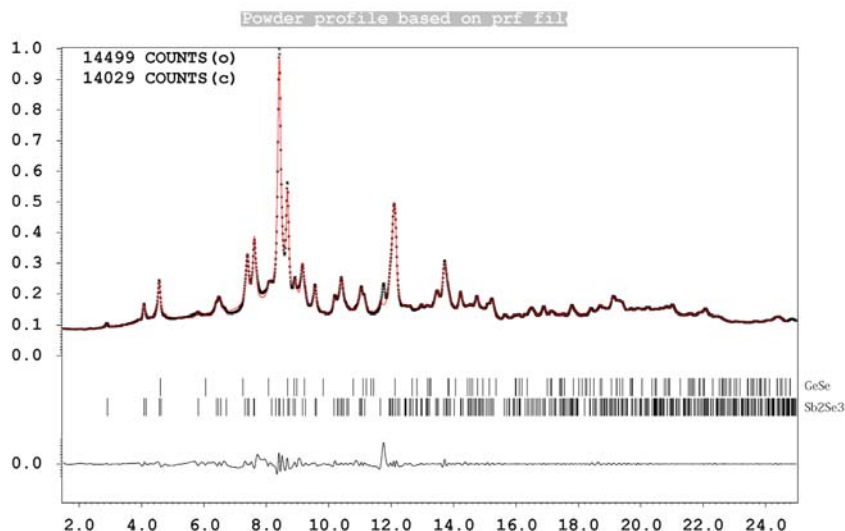


図2. (a) Ge₁Sb₂Se₄ 結晶相の LeBail 解析結果. Rp=1.48%,Rwp=2.59%(RT) Sb₂Te₃:空間群 Pnma, a=11.809(1),b=3.9793(4),c=11.644(2)Å/GeSe:空間群 Fm-3m, a=5.8093(5)Å

その試料は、試料作成直後はアモルファス状態であり、600 K以上で、やっと結晶化した。これは即ち、GeSeがリッチであるほど、アモルファス相が安定化することを意味し、それは、現行の実用相変化材料、GeTe-Sb₂Te₃に観られる特徴と一致する（この擬二元系も、GeTeがリッチであるほど、結晶化温度が上昇する）。この結晶は、図1に観られるように、昇温による結晶成長が観られるものの、室温から、約750K付近まで、ほぼ、同一の回折パターンを呈していた。750K以上では、融解に伴うハローパターンが出現する。低温で得られた結晶性のGe₁Sb₂Se₄の回折パターンは、SeをTeに置き換えたGe₁Sb₂Te₄が7Rのホモログス構造 (R-3m) に結晶化するのに対し、GeSe、Sb₂Se₃に良く似た斜方晶に結晶化しているようである。Sb₂Se₃ (Pnma) の単一相と考え、また、GeSe (Fm-3m / 高温相) とSb₂Se₃の混晶と考えてLe Bail解析を行ってみた。図2に、二相共存状態での解析結果を示す。二相共存での解析結果は、図に示されるように、ほぼ、満足すべきものであったが、前者共々、何れも説明のつかない回折線が残った。この結果は、この化合物が、単一相であることを否定できないことを示唆している。事実、この結晶相が単一相であると仮定し、LeBail解析すると、空間群 : Pnma, a=11.8717(3), b=3.9955(1), c=47.100(1) Åにて、全ての回折線が説明された。即ち、Sb₂Se₃ (Pnma : a= 11.7751(4), b= 3.9747(1), c= 11.6253(4)Å at RT / 我々による追試結果) は、GeSe (Pnma / 低温相 : a=10.8429(2), b=3.84350(8), c=4.38863(9)Å at RT / 我々による追試結果) に対し、c軸方向に四倍の周期を持った（歪んだNaCl型）構造となっており、GeTe-Sb₂Te₃擬二元系（空間群 : P $\bar{3}$ m1 や R $\bar{3}$ m で記述される、積層仕様の異なるだけで互いに構造が酷似した、一連のNaCl構造を基本としたホモログス相を形成）と同様、組成に応じた長周期構造が現れても、何等、不思議はないのである。我々は、GeSe、及びSb₂Se₃の構造解析（追試）し、得られた構造から状態密度を計算した。その結果を図3に示す。図に観られるように、これらの化合物は、1eV程度のバンドギャップを持つ半導体と考えられる。このことから、Ge₁Sb₂Se₄も、1eV程度のバンドギャップを持つ半導体と推定される。このギャップの間隔は、GeTe-Sb₂Te₃が、0.1~0.2eV程度のギャップであることを考えると、TeをSeに置換することにより、より、共有結合性（絶縁性）を増すことを意味している。今後、Ge₁Sb₂Se₄、及び、Ge₁Sb₂Se(Se_{1-x}Te_x)₄の結晶構造、及びその物性を詳細に調べて行く予定である。

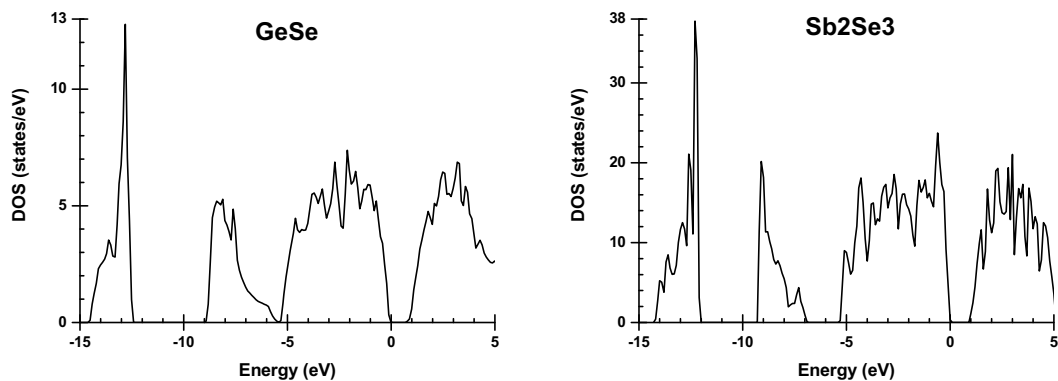


図3. 擬ポテンシャルを用いた平面波法により得られたGeSe、Sb₂Se₃の状態密度

参考文献：

- [1] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1 (1991), 2849.
- [2] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Tabata, Y., Takata, M.; *Inorg. Chem.* **45** (2006), 2235.
- [3] Matsunaga, T.; Yamada, N.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7B (2004), 4704.
- [4] Nishibori, E., Takata, M., Kato, K., Sakata, M., Kubota, Y., Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Yamakata, M., Ikeda, N.; *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468** (2001), 1045
- [5] 中井 泉、泉 富士夫；“粉末 X 線解析の実際”（朝倉書店，東京，2002）.
- [6] Petříček, V. & Dušek, M., Jana2000 Crystallographic Computing Program, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2000.