

相変化記録材料 GeTe-Sb₂Te₃ の構造相転移に関する研究 Structural Transformation of GeTe-Sb₂Te₃ Phase-change Materials

松永 利之^a, 児島 理恵^b, 山田 昇^b, 木船 弘一^c, 久保田 佳基^d
Toshiyuki Matsunaga^a, Rie Kojima^b, Noboru Yamada^b, Kouichi Kifune^c, 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

^aMaterials Science and Analysis Technology Center, Panasonic Corporation,

^bDigital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation,

^cFaculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University,

^dGraduate School of Science, Osaka Prefecture University

相変化記録材料 Ge₂Sb₂Te₅ の構造と温度との関係を、粉末回折法を用い調べた。Ge₂Sb₂Te₅ は、スパッタ成膜直後はアモルファスであったが、昇温により、 $\gamma=3/2$ の 6 層構造 (NaCl 型構造) の結晶相に相転移した後、 $\gamma=9/5$ の安定相に構造相転移するまで、 $\gamma=3/2$ の構造を維持し続けた。これに対し、Sb-Te 二元系は、 $\gamma=3/2$ の 6 層構造から、 γ が連続的に変化して安定相に構造変化するが、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系と Sb-Te 二元系とでは、温度に対する構造変化に大きな違いがみられた。

キーワード： 相変化記録, GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系, Ge₂Sb₂Te₅, Sb-Te 二元系, 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、GeTe-Sb₂Te₃ 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 GeTe₄Te₇ 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]。GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系は、擬二元組成によらず連続的に出現する、これら NaCl (岩塩) 型の準安定相[2, 3]の他に、組成に従って離散的に出現する、 c_H 軸方向に長い周期を持った安定相 (三方晶金属間化合物群/ホモロガス相) を有する[4]。準安定相の構造は、多量の vacancy を含んだ非常に乱れた構造を持っており、原子対種や結合角の観点から、アモルファス相の構造と多くの共通点が観られ、このことが高速相変化を可能にしていると考えられている。一方、古くから、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系は、熱平衡状態で、(1) Ge₂Sb₂Te₅, (2) Ge₁Sb₂Te₄, (3) Ge₁Sb₄Te₇ の三つの金属間化合物 (安定相) を形成することが知られていた[5]。現在では、(4) Ge₃Sb₂Te₆, (5) Ge₁Sb₆Te₁₀ の単一相が見出だされ、詳細な構造解析がなされている (図 1 参照) [3], [6], [7], [8], [9]。これらの構造は、組成を (GeTe)_n (Sb₂Te₃)_m と表記すると、構造の周期は、 $2n+5m$ で決定され (n, m ; 共に整数), $(2n+5m)/3$ の剰余が 0 の時は単位胞が単純格子 (P) となり、0 以外の場合は菱面体格子 (R) となる。しかしながら他方で、これらの構造は、立方型積層の最小単位である三層 (-A-B-C-) を基本構造とし、積層方向に原子変位等が変調した変調構造と解釈することも可能である[9, 10]。即ち、基本構造の逆格子ベクトル $\mathbf{c}^*_{\text{sub}}$ が逆格子空間で基本格子反射強度を与え、一方、積層方向にもう一つ $\mathbf{q} = \gamma \cdot \mathbf{c}^*_{\text{sub}}$ でかける別の周期が存在して、その周期がサテライト強度を与える、擬二元組成に依存して周期の変化する一連の整合変調構造と見做すことができる。上に挙げた化合物の γ は $3(n+3m)/(2n+5m)$ と表すことができ、(1) 5/3, (2) 12/7, (3) 7/4, (4) 18/11, (5) 30/17 (全て有理数, 即ち全て整合構造) となる。しかしながら、一方で、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系と同様のホモロガス相を形成する Bi-Te [11], 及び Bi-Se [12] 二元系では、整合の他、非整合の変調構造が見出だされており、幾つかの組成のものは四次元構造解析もなされている。また我々も、(Sb₂)_n (Sb₂Te₃)_m において、熱処理が不十分な試料にて非整合構造をとる化合物も見出だしている。ただ、これらの非整合の化合物も、熱処理に伴い、 γ は有理数に近づき、最終的に整合構造となった。このことは、逆に、全て整合構造として解析された GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系においても、非整合構造が存在

準安定相の結晶構造 (NaCl 型)

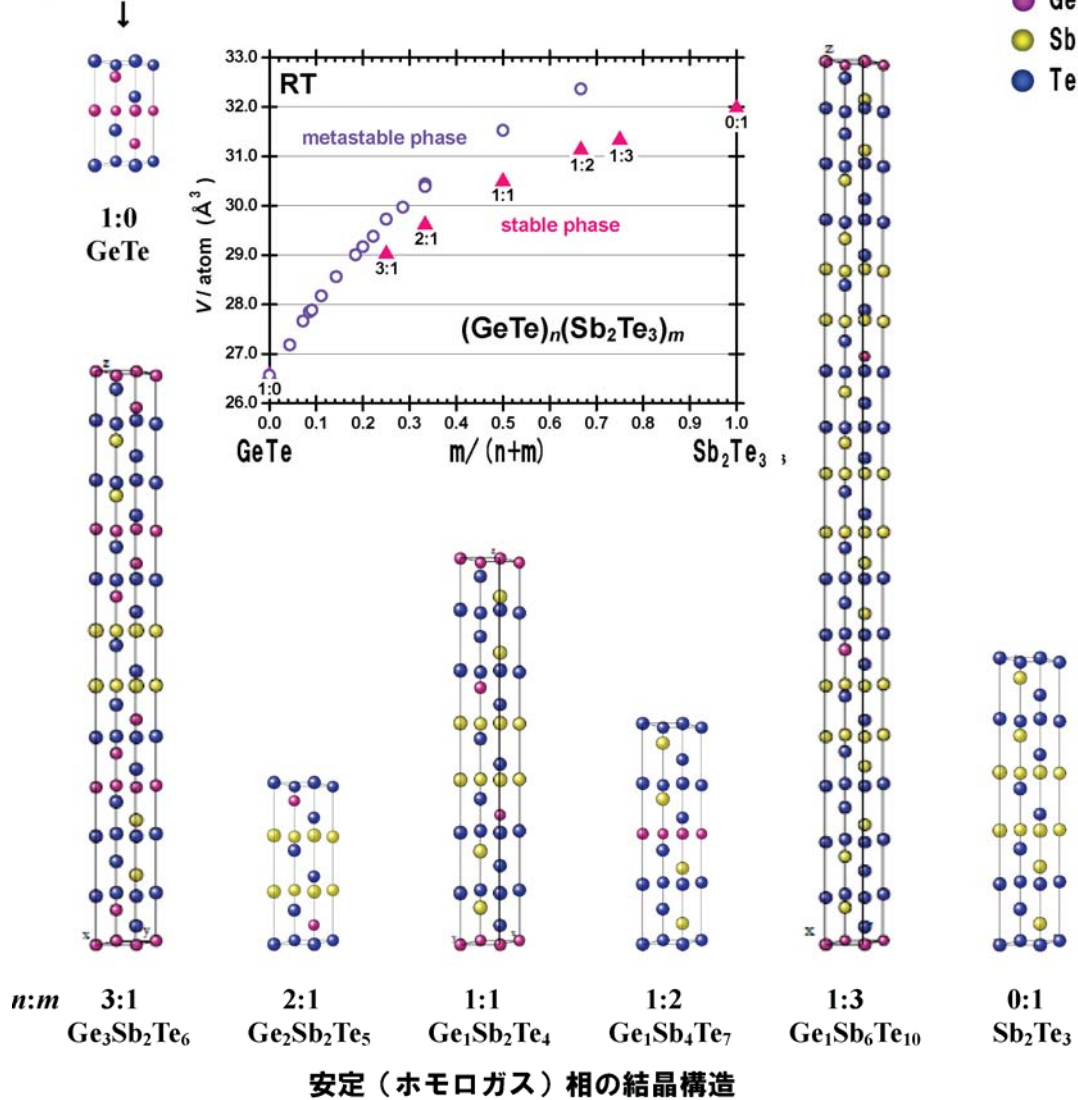


図 1. GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系の結晶構造. NaCl 型準安定相は, 擬二元組成に依らず, 連続的に出現する. 一方, 安定相は, 組成により, 離散的に出現する. グラフは, 原子一個あたりの体積の, 組成依存性を示している.

し得ることを示唆している. 今回, この擬二元系の中のひとつの代表的な化合物である Ge₂Sb₂Te₅ について, その構造変化を詳細に解析した.

実験:

アモルファス薄膜試料は, スパッタ法により作成した. X 線粉末回折用に, 乳鉢で粉碎し内径 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[13]にて行い, 結晶構造は Rietveld 法によって検討した. 用いたプログラムは, JANA2000[14]である. 低温, 高温実験は, 所定の温度に設定した N₂ ガスをキャピラリーに吹き付けることにより行った.

結果および考察:

CeO₂ 標準試料から, 用いた放射光の波長は 0.41873Å と決定された. 図 2 に観られるように, Ge₂Sb₂Te₅ スパッタ蒸着膜は, 常温で, アモルファス相が形成されていた (この相が, 記録状態に対応する). この粉末試料を昇温すると, 同図に示されるように, 約 130°C (398K) で, NaCl 型準安定結晶相 (消去状態に対応) が出現した. 398K で得られた, 微弱な Bragg peaks を用いて構

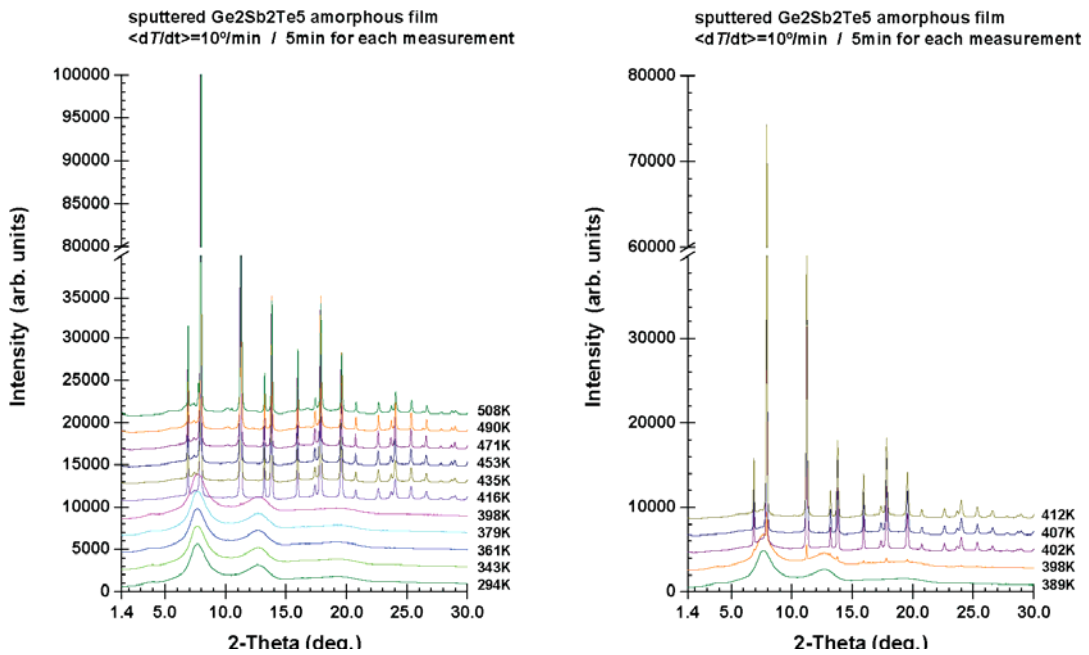


図2. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の昇温 X 線回折測定結果. 同一薄膜試料から得られた粉末を、二つのキャピラリに分けて入れて測定. 約 130°C 付近に、アモルファス→結晶相転移点が存在する.

造解析を行ってみた. 結果を、図3、表1に示す. これら結果に示されるように、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、相転移直後から、 $\gamma=3/2$ の6層構造 (NaCl型構造) を形成していた. 我々は、既に、アモルファスの構造については詳細に解析しており、この化合物のアモルファスの構造は、主に、Ge/Sb と、Teの交互に配置した原子配列から構成されていることを明らかにしている[15], [16]. したがって、アモルファスから、三種の原子がランダムに配列した単純立方晶へ相転移するのではなく、NaCl型構造に直接構造相転移することは、我々のアモルファス解析結果によく一致する結果といえる. このNaCl型構造は、Rietveld解析の結果、昇温によっても ($398\text{K} \sim 508\text{K}$ の間で)、 γ の値に、 $3/2$ からの変化は観られなかった. 即ち、準安定相の結晶格子は、温度に依らず、整合構造を保っていることを意味している. 化学式: $(\text{GeTe})_n (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ から予想される $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 安定相 ($n=2, m=1$) の構造は、層周期= $2n+5m$ より、9 (P) 層構造 (図1参照) であり、よって、これがこの化合物の最終的な安定な構造である. 図2においては、 508K の回折パターンに、この安定相のピークが出現している. 一方 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の隣の化合物である、 $n=3, m=1$ の $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ は、試料作成条件、熱処理条件によって、NaCl型構造 ($\gamma=3/2$)、9層構造 ($\gamma=5/3$)、11層構造 ($\gamma=18/11$) の三つの構造を持つことを確認している. この化合物のアモルファス薄膜は、恐らく発熱ピークを伴いながら、アモルファス → NaCl型構造 → 9層構造 → 11層構造へと、順に変化するものと考えられる. 更に、冒頭 (背景と研究目的) でも述べたが、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系では、 γ が有理数の化合物しか見つかっていない. ところが、非常に興味深いことに、同じく $n=3, m=1$ で指定される、Sb₈Te₃ 二元系化合物の方は、アモルファスから相転移した直後、 $\gamma=3/2$ の構造を取るものと推定され、その後、昇温に伴い、 γ が“連続的”に変化し、最終的に、 $\gamma=18/11$ の、(熱平衡状態としての) 安定なホモログス構造に収束することが明らかとなっている (現在、論文執筆中). GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系と同じく、Sb-Te 二元系も相変化記録材料として利用されているが、Geの有無 (存在)

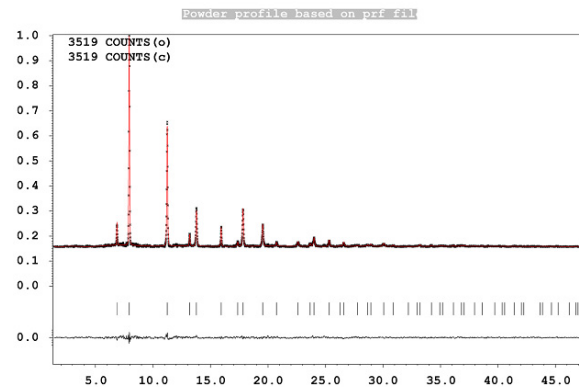


図3. 相転移直後の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -NaCl型準安定相のRietveld構造解析結果

表 1. Refined structural parameters for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ metastable phase at 398 K. Space group is $Fm\bar{3}m$. Standard deviations are shown in parentheses. Final R -factors and lattice parameter are $R_{\text{wp}} = 1.29\%$, $R_p = 0.98\%$, $RF_{\text{wobs}} = 2.14\%$, and $a = 6.0328$ (5) Å.

atom	site	g	x	y	z	U_{iso} (Å ²)
Te	4a	1.0	0	0	0	0.0179 (4)
$\text{Ge}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	4b	0.8	1/2	1/2	1/2	0.0424 (6)

が、両者の相転移メカニズムに、非常に重要な役割を演じていることが分かる。Sb-Te系も、相変化材料として有望な材料と考えられているため、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系と共に、詳細な解析を行ってゆきたいと考えている。

参考文献：

- [1] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **69** (5), 1, 2849 (1991).
- [2] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Tabata, Y., Takata, M.; *Inorg. Chem.* **45**, 2235 (2006).
- [3] T. Matsunaga, N. Yamada, and Y. Kubota: *Acta Crystallogr. B* **60**, 685 (2004).
- [4] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova and J-P. Fleurial: *J. Alloys Compd.* **268**, 112 (1998).
- [5] N. Kh. Abrikosov and G. T. Danilova-Dobryakova: *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1**, 204 (1965).
- [6] T. Matsunaga and N. Yamada: *Phys. Rev. B* **69**, 10, 104111 (2004).
- [7] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota and M. Takata: *Chem. Mater.* **20**, 5750 (2008).
- [8] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota and M. Takata: *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161919 (2007).
- [9] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota and M. Takata: *Acta Cryst. B* **66**, 407 (2010).
- [10] 松永利之, 山田昇, 木船 弘一, 久保田 佳基: 日本結晶学会誌 **51**, 292 (2009).
- [11] J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M.-H. Lee, N. P. Ong and R. J. Cava: *Phys. Rev. B* **75**, 195203 (2007).
- [12] H. Lind and S. Lidin: *Solid State Sci.* **5**, 47 (2003).
- [13] Nishibori, E., Takata, M., Kato, K., Sakata, M., Kubota, Y., Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Yamakata, M., Ikeda, N.; *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468**, 1045 (2001).
- [14] Petříček, V. & Dušek, M., Jana2000 Crystallographic Computing Program, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2000.
- [15] 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**, 201910 (2006).
- [16] J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, S. Kimura, K. Kobayash, M. Takata, T. Matsunaga, R. Kojima, and N. Yamada, *Phys. Rev. B* **80**, 020201 (2009).