

「カルコゲナイド化合物: $\text{Bi}_{50}\text{Te}_{50}$ の結晶構造」

松永利之¹⁾(0005185)、児島理恵²⁾、山田昇²⁾(0006748)
木船弘一³⁾(0013757)、久保田佳基⁴⁾(0001269)

- 1) ㈱松下テクノリサーチ 薄膜分析グループ
〒570-8501大阪府守口市八雲中町三丁目一番一号 (matsunaga.toshiyuki@jp.panasonic.com)
- 2) 松下電器産業㈱ AVコア技術開発センター
- 3) 大阪府立大学 総合教育研究機構
- 4) 大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻

DVD-RAM (digital versatile disc – random access memory) に代表される書換型の光ディスクは、物質の相変化に伴う光学特性の変化を利用して情報記録を行っている[1]。DVDは、直径12cmのディスクに、片面で4.7GB、また両面で9.4GBの情報を記録することが可能で、コンピュータの記録媒体として、また家庭用の録画装置として、広く普及していることは周知の通りである。更に最近では、青紫色レーザーを用い、片面(2層)で50GBもの記録容量を持つ、Blu-ray discも開発された。このディスクにおいては、HDTV (high definition television) 映像を、4時間半もの長時間にわたって録画することを可能にしている。

現在、最も広く用いられている相変化記録材料は、i) $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (GST) 擬二元系化合物、及び、ii) Sb リッチな Sb-Te 二元系に、 Ag 、 In 、 Ge 等を少量添加した化合物である。それは、これらの物質が、(1)記録を高速に書き換えることができる、(2)数千回～数十万回以上の記録書き換えが可能である、(3)記録を、長時間、安定に保持することができる、という DVD-RAM に欠かせない特性を兼ね備えているからである[2]。

我々は、ここ数年間の SPring-8 を用いた研究の結果、これら二種類の化合物は、熱平衡状態で、 $5R$ 、 $7R$ 、 $9P$ 、 $11R$ 、 $13R$ 、 $15P$ 、 $17R$ 、 $19R$ 、…、等の、立方最密積層を基本とした非常に複雑な長周期構造が、組成に従って連続的に出現すること、一方で、このように複雑な構造を持つこれら化合物も、 Ag 、 In 、 Bi 、 Sn 等の元素を添加すれば、書き換えを行う高温において、単純立方晶を基本としたアモルファスの原子配列に極めて接近した構造に変化させることが可能であることを見出した。このような構造上の特性を持たせることが、高速書き換えを可能にしていると考えられている[2]。なぜ、 Ag 、 In 等の元素を添加すると、実用相変化材料に相応しい構造をとり得るのであろうか。このことを解明する上からも、熱平衡状態での結晶構造、並びに構造物性を、十分に把握する必要がある。今回の研究の主題は、上記 ii) の材料の母材である、 Sb-Te 系/ Bi-Te 系材料の熱平衡状態における結晶構造を詳細に解明することにある。

Sb-Te 二元系においては、古くから、 Sb_2Te_3 金属間化合物の存在が知られていた[3]。そして、最近まで、 Sb と Sb_2Te_3 の間は、これらの二相共存状態であるとされ、それ故、この系の相変化材料は、今も尚、“共晶系材料”と呼ばれている。しかしながら、近年の研究により、この系は、 $\text{Sb}_{2(n+m)}\text{Te}_{3m}$ で記述される立方積層型の複雑な長

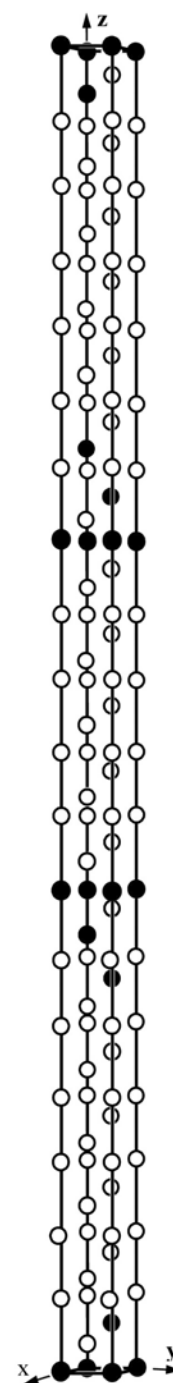


図1. $\text{Sb}_{16}\text{Te}_3$ の結晶構造

周期構造が次々と現れ、GeTe-Sb₂Te₃擬二元系と同様に、ホモログス相を形成することが明らかとなっている[4]。我々は、 $m=1$ 系において、Sb リッチ側に、少なくとも Sb₁₆Te₃ ($n=7$) までは、金属間化合物が存在することを確認しており、その構造解析に成功している ($R\bar{3}m$ 、57層(hR19)構造。図1、白丸：Sb、黒丸：Te) [5]。現在、既に構造が決定されている Sb-Te 系、Bi-Te 系は、たとえば Sb と Bi ($m=0$)、Sb₂Te₃ と Bi₂Te₃ ($n=0, m=1$)、Sb₄Te₃ と Bi₄Te₃ ($n=1, m=1$) は、両者の構造が、全く等しい。よって、Bi-Te 系も、Sb-Te 系と同じく、Bi_{2(n+m)}Te_{3m} と記述されるホモログス相を形成するものと考えられ、そして、構造未決定のものについても、組成が同じであれば、言い換えれば、 n, m が等しければ、それらの結晶構造も、同一であると期待される。我々は、今実験において、 m が 1 より大きい幾つかの組成の、Sb-Te 系/Bi-Te 系結晶について回折実験を行い、それらの構造解析を試みた。そのなかで、現在、BiTe (Bi₅₀Te₅₀) の構造解析に成功

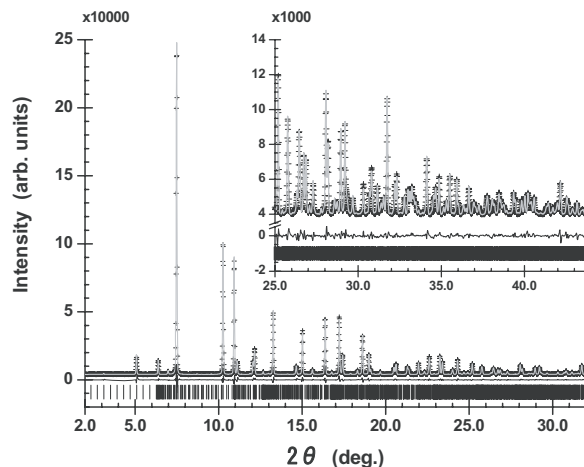


図2. Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of BiTe at 92 K. A difference curve (observed–calculated) appears at the bottom of each Figure, and under the curve, vertical spikes indicate the reflection markers.

表1. Refined structural parameters for BiTe at 92K. The space group is $R\bar{3}m$. Standard deviations are shown in parentheses. The final R -factors and lattice parameters are $R_{wp} = 3.46\%$, $R_p = 2.16\%$, $R_l = 1.42\%$, R_{wp} expected = 1.33% and $a = 4.42486(6)$ Å, $c = 185.124(2)$ Å. Overall isotropic temperature factor was applied to and $x = y = 0$ for all site in common. $B_{all} = 0.562(9)$ Å²

| atom | site | g | z |
|--------|----------|--------------|-------------|
| Te1 | 3(a) | 1.0 | 0 |
| Bi/Te1 | 6(c) | 0.58(3)/0.42 | 0.03317(8) |
| Bi1 | 6(c) | 1.0 | 0.06481(7) |
| Bi/Te2 | 6(c) | 0.45(4)/0.55 | 0.09516(7) |
| Te2 | 6(c) | 1.0 | 0.12986(9) |
| Bi/Te3 | 6(c) | 0.65(3)/0.35 | 0.16157(6) |
| Bi2 | 6(c) | 1.0 | 0.19355(5) |
| Bi/Te4 | 6(c) | 0.37(3)/0.63 | 0.22450(7) |
| Te3 | 6(c) | 1.0 | 0.25867(10) |
| Bi/Te5 | 6(c) | 0.70/0.30 | 0.29094(7) |
| Bi3 | 6(c) | 1.0 | 0.32214(5) |
| Te4 | 6(c) | 1.0 | 0.35372(10) |
| Te5 | 6(c) | 1.0 | 0.38765(11) |
| Bi4 | 6(c) | 1.0 | 0.41902(5) |
| Bi5 | 6(c) | 1.0 | 0.45132(5) |
| Te6 | 6(c) | 1.0 | 0.48328(9) |

したので、以下に紹介する。

粉末回折測定用の試料は、次に示す方法により作成した。まず記録膜を、直径 120mm のガラス製ディスク板上にスパッタ法にて 3000 Å 厚程度形成する。成膜直後はアモルファス状態であった。これをレーザー照射により、準安定相に結晶化 (initialize) させた。次に記録膜をスパチュラーを用いて擦り落とし粉末化した。その粉末を内径 0.1mm の石英ガラス製キャピラリーに充填し、放射光による回折実験用試料とした。大気との接触を遮断するため、キャピラリーの試料挿入口をアセチレン/酸素混合ガスバーナーで封じ切った。試料の組成は、ICP 発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) により、誤差範囲内で、Bi:Te=50:50であることを、確認している。

粉末回折実験は (財) 高輝度光科学研究センター (SPring-8)、BL02B2 ライン[6]で行った。放射光は、二結晶分光器により単色化させた後、後置コリメーターミラーにより平行化させ、回折実験用入射ビームとして用いた。入射ビームのエネルギーは 29.5keV である。デバイーシェラーカメラのカメラ半径は 287mm であり、一方イメージ

ングプレートのピクセルサイズは $100\mu\text{m}^2$ である。これは約 0.02° の角度分解能に対応する。結晶構造は Rietveld 法[7]によって精密に決定した。用いたプログラムは、RIETAN[8]である。原子散乱因子は、中性のものを用いた。Rietveld 解析の精度を向上させるため、 $50\mu\text{m}^2$ のピクセルサイズにて強度データを読み込み、約 0.01° 刻みの回折強度データを得た。常温において、 CeO_2 標準粉末試料 ($a=5.4111\text{\AA}$) の回折線も、レファレンスとして同じ条件にて記録し、用いた放射光のエネルギーを確認した。低温、高温実験は、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。回折測定は、先ず、室温から 800K に至る昇温過程において、段階的に行った。この実験により、試料が、安定相に結晶化していること、試料が構造解析に耐え得る結晶性を獲得していることなどを確認した。精密構造解析用のデータは、冷却吹き付け装置により、試料温度を 92K に設定し、十分に時間をかけて測定することにより得た。

先に述べたように、Bi-Te 系はホモロガス相を形成しており、組成に依存して、Bi の原子層と Te の原子層の、積層周期が異なった様々の立方最密積層型構造が出現する。この系においては、 Bi_2Te_3 [9]、 Bi_8Te_9 [10]、 Bi_4Te_3 [11]、 Bi [12]が、順に、hR5-、hR17-、hR7-、hR2-タイプ構造をそれぞれ持っていることが報告されている。また、 BiTe ($\text{Bi}_{50}\text{Te}_{50}$) は、hP12 構造であるされている[13]。我々は、最初に、この hP12 構造モデルを初期値とし、構造解析を試みた。しかしながら、十分に満足できる結果を得ることはできなかった。そして、試行錯誤を繰り返した後、 BiTe ($\text{Bi}_{50}\text{Te}_{50}$) が、93 層 (hR31) 構造を持つことを突き止めた。最終的に得られた、Rietveld 解析結果を、図 2 並びに表 1 に示す。この構造も、Bi 層、Te 層が、

Te-Bi-Te-Bi(Te)-Bi(Te)-Te-Bi-Te-Bi-Te(Bi)-Te(Bi)-Bi-Te-Bi-Te-Bi(Te)-Bi(Te)-Te-Bi-Te-Bi-Te(Bi)-Te(Bi)-Bi-Te-Bi-Te-Bi(Te)-Bi(Te)-Te-Bi-Te-Bi-Te(Bi)-Te(Bi)-Bi-Te-Bi-Te-Bi(Te)-Bi (単位胞の半分のみ、即ち $z=0\sim 1/2$ の範囲で表示)

の順に、立方最密型に積み重なったものとなっていた (図 3 参照)。構造は、その組成、 $\text{Bi}:\text{Te}=50:50$ を満たすために、表 1 に見られるように、Bi と Te とが、ランダムに占有した層 (サイト) を含んでいる。冒頭でも述べたように、Bi-Te 系はホモロガス相を形成し、様々な層周期の構造が表れると考えられる。50:50 付近で、93 層構造をとり得る化学量論化合物は、 $n=3$ 、 $m=5$ の、 $\text{Bi}_{16}\text{Te}_{15}$ である。今回、解析された構造は、 $\text{Bi}_{16}\text{Te}_{15}$ の構造において、組成の要請、即ち $\text{Bi}:\text{Te}=50:50$ を満たすために、一部の層で、Bi と Te の、disorder が生じたものであると考えられる。

実用相変化光記録材料の母合金は、熱平衡状態において、非常に異方性の強い複雑な構造に結晶化する。しかしながら、Ag、In、Ge 等を少量添加することにより、非常に単純

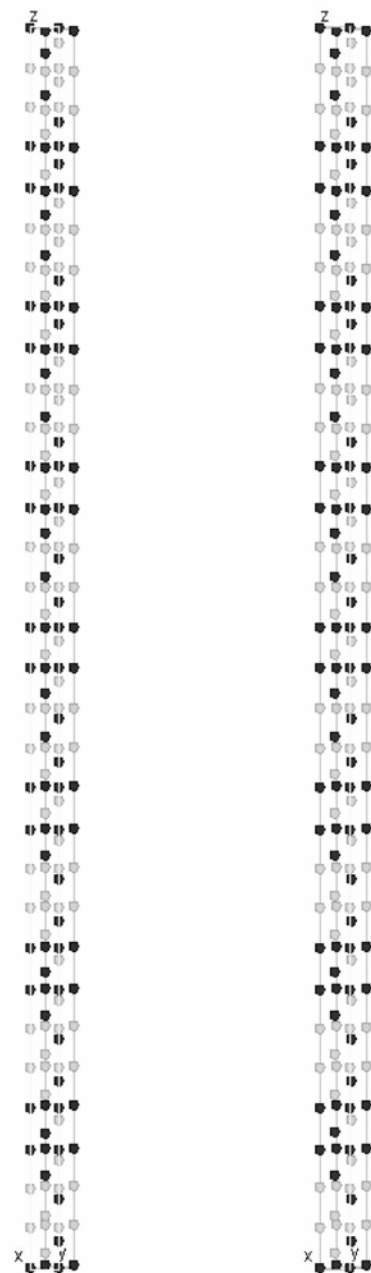


図 3. $\text{Bi}_{16}\text{Te}_{15}$ の結晶構造 (ステレオ図)
灰色: Bi、黒色: Te

な構造を持った結晶とすることができる[2]。これらの結晶は、空間的に等方的で、且つランダムな原子配列を有する。このように、実用材料は、書き換え温度にて、アモルファスの原子配列に極めて近い原子配列を持つ結晶相が存在するが故に、数 10ns という、極めて短時間で、固体の状態のまま、アモルファス相から結晶相への相転移を可能にしていると考えられている[2]。今後、熱平衡状態の構造解析を進めてゆくとともに、少量添加物の構造への寄与／影響を調べ、更に特性に優れた、相変化材料を開発して行きたい。

参考文献

- [1] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **1991**, 69(5), 1, 2849.
- [2] Matsunaga, T.; Yamada, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 7B, 4704.
- [3] Anderson, T. L.; Krause, H. B. *Acta Crystallogr. B*, **1974**, 30, 1307.
- [4] Shelimova, L. E.; Karpinsky, O. G.; Konstantinov, P. P.; Kretova, M. A.; Avilon, E. S.; Zemskov, V. S. *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 4, 342.
- [5] Kifune, K.; Kubota, Y.; Matsunaga, T.; Yamada, N. *Acta Crystallogr. B* **2005**, 61, 492.
- [6] Nishibori, E.; Takata, M.; Kato, K.; Sakata, M.; Kubota, Y.; Aoyagi, S.; Kuroiwa, Y.; Yamakata, M.; Ikeda, N. *Nucl. Instrum. Methods* **2001**, A467-468, 1045
- [7] Rietveld, H. M.: *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65
- [8] Izumi, F.; Ikeda, T. *Mater. Sci. Forum*, **2000**, 321-324, 198
- [9] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, Vol. 2, Krieger, Malabar **1986**.
- [10] Feutelais, Y.; Legendre, B.; Rodier, N.; Agafonov, V. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN* **1993**, 28, 591
- [11] Yamans K.; Kihara K.; Matsumoto T. *Acta Crystallogr. B*, **1979**, 35, 147
- [12] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, Vol. 2, Interscience, NewYork **1963**.
- [13] Shimazaki, H.; Ozawa, T. *AMERICAN MINERALOGIST* **1978**, 63, 1162