

「GeTe-Sb₂Te₃擬二元系化合物: Ge₃Sb₂Te₆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) 榊松下テクノロジーリサーチ 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(株) 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 (Rewritable DVD) や Blu-ray disc に代表される書換型光ディスクでは、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。現在、最もよく知られている相変化材料は GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系材料薄膜であって、数 10ns という短いレーザ照射により、結晶相-アモルファス相間の可逆的構造変化が誘起され、反射率や透過率等の光学的特性が変化する。すなわち、記録する場合には、強いパワーでレーザ照射を行い、照射部を瞬時に融点 (900K 近傍) 以上に加熱して熔融した後、急冷してアモルファス状態の記録マークを形成する。また、消去する場合には、レーザパワーをやや弱くし、700K 程度にまで昇温することで、アモルファスマークをアニールし、結晶化する。そして、記録した信号を再生する場合には、記録マークに変化を与えない程度にレーザパワーを十分低くして照射し、その反射光の強度変化を読みとるのである[1]。

GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系は、古くから、熱平衡状態で、Ge₂Sb₂Te₅、GeSb₂Te₄、GeSb₄Te₇、の三つの金属間化合物を形成することが知られていた[2]。これら三つの化合物は、Ge層、Sb層、Te層の、三つの層の積層周期が異なった立方最密充填構造として記述されている。Ge₂Sb₂Te₅、GeSb₂Te₄、GeSb₄Te₇は順に9層 ($P\bar{3}m1$, $4.20 \times 16.96 \text{ \AA}$)、21層 ($R\bar{3}m$, $4.21 \times 40.6 \text{ \AA}$)、12層 ($P\bar{3}m1$, $4.21 \times 23.65 \text{ \AA}$) 構造となっている[3], [4]。また、GeTeは6層構造[5]、Sb₂Te₃は15層構造[6]として記述される。更に近年の研究により、この系は、これら三種の化合物の他にも、組成に応じて、(GeTe)_n(Sb₂Te₃)_mで記述される、様々な金属間化合物、所謂、ホモロガス相を形成することが明らかとなってきている[7]。これらの金属間化合物は、殆ど全てのものが、ナローギャップ半導体的な電気的性質を有し、現在、熱電変換材料としての応用も考えられている[8]。しかしながら、一方で、このGeTe-Sb₂Te₃擬二元系化合物薄膜は、レーザ照射による瞬間的な加熱/冷却 (消去操作) によって、GeTeが100mol%から、少なくとも33mol%迄の広い組成領域で、準安定相としてのNaCl型構造 ($Fm\bar{3}m$) 単一相に結晶させることが可能である[9]。我々は、ここ数年間のSPring-8を用いた研究により、この準安定相が、相変化光記録材料として、極めて有効な構造物性を備えていることを明らかにしてきている。今回の研究の主題は、熱平衡状態における結晶構造、即ち、安定層の構造解析、及びその電子状態を詳細に調査することにより、熱電変換材料への応用を視野に入れつつ、準安定相の構造と比較、検討を通して、更に特性の優れた相変化記録材料を開発することである。今回の研究において、幾つかの組成の試料について測定を行ったが、Ge₃Sb₂Te₆安定相に関し、その構造、及びその電子状態について詳細な解析に成功したので、その結果について報告する。

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、それぞれ、純度 99.999%の Ge、Sb、Te を、Ge₃Sb₂Te₆ の組成比にて用意し、それらを石英管内、Ar 雰囲気中で溶解した。十分に溶解、攪拌した後、石英管ごと、氷水中で急冷した。得られたインゴットを、再び、Ar を充填した石英管に封入し、723K にて 15 日間焼鈍した。熱処理されたインゴットの一部を、瑪瑙乳鉢で粉碎、メッシュを

用いて粒度を調整した後、内径 0.3mm 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。

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[10]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[11]によって精密に決定した。用いたプログラムは、RIETAN[12]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 723K 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、試料温度を 90K 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、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系はホモログ相を形成しており、組成に依存して、Ge、Sb、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。 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ は、33 層構造となると予想されている[13]。我々は、既に、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 GeSb_2Te_4 については、精密な構造解析を行っており、それらは、順に、9 層、21 層構造となっていた[14], [15]。しかしながら、それらの構造においては、Ge、Sb が、従来考えられていたものとは異なり、それぞれ、固有のサイト (層) を占有しているのではなく、Ge、Sb の複数のサイトに跨って、混じり合って占有していることが明らかとなった。これらのことから、この $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ 安定相も、33 層の構造を持ち、そして Ge、Sb のランダムな占有が存在するとして構造解析を行った。Shu 等[13]によると、Ge、Sb の取りうるサイトは、空間群： $R\bar{3}m$ において、一つの $3(a)$ と二つの $6(c)$ サイトである (Table I 参照)。我々は、これらのサイト間で、

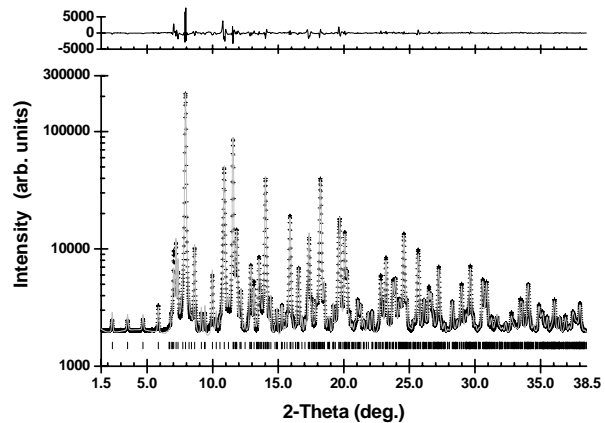


Fig. 1. Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ at 90 K. Profiles are shown in logarithmic scale, and under them, the reflection markers are indicated by vertical spikes. A difference curve (observed-calculated) appears at the top of the Figure in a linear scale.

$$g_{\text{Sb}}^{1:3a} = 1 - g_{\text{Ge}}^{1:3a}, \quad g_{\text{Sb}}^{4:6c} = 1 - g_{\text{Ge}}^{4:6c}, \quad g_{\text{Ge}}^{6:6c} = 1.5 - 0.5 \times g_{\text{Ge}}^{1:3a} - g_{\text{Ge}}^{4:6c}, \quad g_{\text{Sb}}^{6:6c} = 1 - g_{\text{Ge}}^{6:6c}$$

なる条件を課し、 $g_{\text{Ge}}^{1:3a}$ 及び $g_{\text{Ge}}^{4:6c}$ を独立変数として解析を進めた。ここで、 g_{X}^{Y} における X 及び Y は、それぞれ、原子種、原子サイトを表している。g は占有率である。Table I, Fig. 1 に示されるように、この仮定により十分に満足のゆく解析結果が得られた。

Table I Refined structural parameters for $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ at 90 K. The space group is $R\bar{3}m$. Standard deviations are shown in parentheses. Final R -factors and lattice parameters are $R_{\text{wp}} = 5.90\%$, $R_p = 4.02\%$, $R_1 = 0.59\%$, R_{wp} expected = 1.53%, $a = 4.1978(1) \text{ \AA}$, and $c = 62.021(2) \text{ \AA}$.

Atom	Site	g	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Ge/Sb(1)	1: $3a$	0.769(17)/0.231	0	0	0	0.82(13)
Te(1)	2: $6c$	1.0	0	0	0.08506(4)	0.51(6)
Te(2)	3: $6c$	1.0	0	0	0.18951(3)	0.82(6)
Ge/Sb(2)	4: $6c$	0.754(9)/0.246	0	0	0.27472(6)	1.27(10)
Te(3)	5: $6c$	1.0	0	0	0.36175(5)	0.39(4)
Ge/Sb(3)	6: $6c$	0.362/0.638	0	0	0.45170(5)	1.20(7)

$\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ 安定相の結晶構造は、各層を $[\bar{1}10]$ 方向に $1/3$ ずつシフトさせながら積み上げた、33 層周期の立方最密構造となっている (Fig.2)。Te は、三つの固有サイト (層) を、100%、占有しているが、一方 Ge、Sb は、他の三つのサイト、1: $3a$ 、4: $6c$ 、6: $6c$ に跨って、ランダムに占有している。ただ、各サイトの Ge/Sb 比は、近似的に、 $3/4$ 、 $3/4$ 、 $3/8$ となっており、サイトによる分布が観られる。この比 (占有傾向) から、この構造の、理想的な (完全に秩序配列した構造の) 層の積み重なり方は、

$$\frac{\text{Te}}{a} \cdot \frac{\text{Sb}}{b} \cdot \frac{\text{Te}}{c} \cdot \frac{\text{Ge}}{a} \cdot \frac{\text{Te}}{b} \cdot \frac{\text{Ge}}{c} \cdot \frac{\text{Te}}{a} \cdot \frac{\text{Ge}}{b} \cdot \frac{\text{Te}}{c} \cdot \frac{\text{Sb}}{a} \cdot \frac{\text{Te}}{b}$$

となるものと考えられ、これは、Shu 等[13]等の予想した構造と等しくなる (Fig.2 の A 層のみ表示)。

冒頭でも述べたが、現在、最も広く用いられている相変化記録材料は、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (GST) 擬二元系化合物である。しかしながら、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も、相変化材料として非常に良い特性を示す。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[16]。我々は、ここ数年間の SPring-8 を用いた研究の

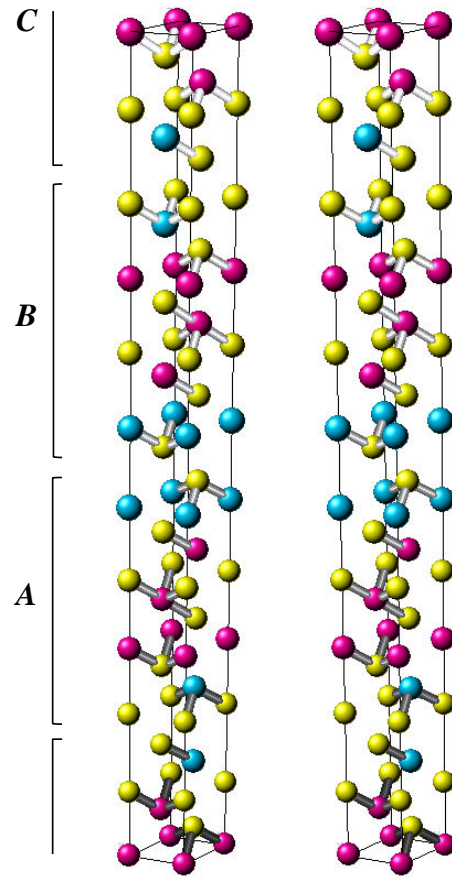


Fig. 2. Atomic configuration of $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ in the (hypothetical) perfect ordered structure model shown in a stereo graphic view, in which red, blue, and yellow spheres represent Ge, Sb, and Te atoms, respectively.

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、組成に応じ連続的に出現することによってホモロガス相を形成していることを確認し、この報告も含め、幾つかの組成のものについては、精密な結晶構造解析にも成功した[14], [15], [17], [18], [19]。これらの材料は、特性に優れた、熱電変換材料を開発して行く上で、貴重な手懸かりとなる筈である。一方で、我々は、このように複雑な構造を持つこれら化合物も、GST系においては、準安定相としての単純なNaCl方構造が、またSb-Te系においても、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することを見出した。このように実用相変化光記録材料の結晶は、空間的に等方的で、且つランダムな原子配列を有し、記録を消去（アモルファス→結晶）する温度（600~700K 付近）にて、その結晶の原子配列は、アモルファスの原子配列に極めて接近する。それが故に、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る[16]。今後、熱電変換材料の開発も視野に入れ熱平衡状態における結晶の構造解析を進めてゆくとともに、準安定相の起因、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。尚、今回の結果は、[19]に投稿中である。

参考文献

- [1] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1 (1991), 2849.
- [2] Abrikosov, N. Kh., Danilova-Dobryakova, G. T.; *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1**, (1965), 204.
- [3] Petrov, I. I., Imamovet, R. M., Pinsker, Z. G.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **13** (1968), 339.
- [4] Agaev, K. A., Talybov, A. G.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **11** (1966), 400.
- [5] Goldak, J., Barrett, C. S., Innes, D., Youdelis, W.; *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 3323.
- [6] Anderson, T. L., Krause, H. B.; *Acta Crystallogr.* **B30** (1974), 1307
- [7] Karpinsky O. G., Shelimova L. E., Kretova M. A., Fleurial J. P.; *J. Alloys Comp.* **268** (1998), 112.
- [8] Schelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P., Avilov E. S., Kretova M. A., and Zemskov V. S.; *Inorg. Mater.* **40**, 5 (2004), 451.
- [9] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Tabata, Y., Takata, M.; *Inorg. Chem.* **45** (2006), 2235.
- [10] 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
- [11] Rietveld, H. M.; *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 65
- [12] Izumi, F., Ikeda, T.; *Mater. Sci. Forum* **321-324** (2000), 198
- [13] Shu, H. -W., Jaulmes, S., Flahaut, J.; *J. Solid State Chem.* **74** (1988), 277.
- [14] Matsunaga, T., Yamada, N., Kubota, Y.; *Acta crystallogr.* **B60** (2004), 685.
- [15] Matsunaga, T., Yamada, N.; *Phys. Rev.* **B69** (2004), 104111.
- [16] Matsunaga, T.; Yamada, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7B (2004), 4704.
- [17] Kifune, K., Kubota, Y., Matsunaga, T., Yamada, N.; *Acta Crystallogr.* **B61** (2005), 492.
- [18] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Acta crystallogr.* **B** (under submission)
- [19] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Appl. Phys. Lett.* (under submission)