

Sb-Te, Bi-Te 化合物の精密結晶構造解析 Structural Investigation of Sb-Te and Bi-Te Compounds

木舩弘一^a、久保田佳基^a、松永利之^b、山田 昇^c

Kouichi Kifune^a, Yoshiki Kubota^a, Toshiyuki Matsunaga^b and Noboru Yamada^c

^a 大阪府立大学、^b (株)松下テクノリサーチ、^c 松下電器産業(株)

^a Osaka Prefecture University, ^b Matsushita Technoresearch, Inc., ^c Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

Bi-Te 2 元系の化合物について、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使って粉末 X 線回折測定を行った。試料は 1:1 組成近傍でわずかに組成を変化させて作製し、組成と X 線回折図形との関係について検討した。この系の化合物の構造は、立方最密構造を基本とした積層構造で、組成に非常に敏感に積層周期が変化し、格子定数が十数ナノメートルに及ぶ構造も存在することが明らかとなった。

Powder X-ray diffraction measurements were carried out about the Bi-Te binary compounds using SPring-8 BL02B2. While X-ray diffraction patterns of those specimens were very similar, they were changing with composition systematically. The structure of the compounds of this system was based on the cubic close packed stacking structure, and the stacking period changed with composition and the long period structure where a lattice parameter was about 10nm.

背景と研究目的

光記録媒体の DVD の記録方法は、IV-V-VI 族元素によって構成される薄膜層の結晶-アモルファス相変化が広く利用されている¹⁾。その最も標準的な材料は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ で、これまでの SPring-8 における X 線回折実験の結果から、結晶相は空格子点を含んだ NaCl 型構造をとり、局所的な構造の類似性によってアモルファス相から結晶相への高速相変化を可能にしているというモデルが提案されている。現在この系の記録材料においては、更に優れた材料を開発する上での手懸かりを得るため、(1) なぜ、アモルファス相は安定なのか(記録を長時間、安定に保持できるのか)。(2) なぜ、

高速にアモルファス相から結晶相に相転移可能なのか(結晶化メカニズム)。(3) なぜ、可視付近の光に対し、アモルファス相は透明で結晶相は不透明なのか。などいくつかの問題の解明が急務となっている。

我々は、ここ数年にわたる、SPring-8 を利用した研究により、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 系、Sb-Te 系、Bi-Te 系化合物は、熱平衡状態に於いて非常に複雑な結晶構造となることを明らかにしてきた^{2),3)}。特に、Sb-Te、Bi-Te 系においては、組成によって非常に複雑な結晶構造を取るにもかかわらず、Ag や In、Ge 等を少量添加することにより、構造が単純で等方的になりアモルファス相への相変化も出現して、(1) 高

速相変化、(2) 相変化に伴う光学特性変化、(3) 記録の長時間安定保持など優れた特性を有した実用材料となる。本研究では、V-VI 族化合物である Sb-Te、Bi-Te 2 元系の化合物の結晶構造や電子構造に注目し、そこに第 3 元素として IV 族の Ge を加えた場合の結果と比較して、相変化のメカニズムやそれぞれの元素の役割を明らかにし、新たな材料を開発する上での指針を得ることを目的としている。

実験

試料はそれぞれの単体を所定の組成比に秤量後、石英管中で Ar ガス封入、電気炉中で溶解し、熱処理して作製した。X 線粉末回折用に、乳鉢で粉碎し内径 0.1mm の石英ガラスキャピラリーに真空封入した。実験は BL02B2 にて、二結晶分光器により単色化（エネルギー 29.5keV）、後置コリメーターミラーにより平行化されたビームにより行った。回折強度は半径 287mm の大型デバイシェラーカメラとイメージングプレートにより記録した⁴⁾。

結果および考察

Sb-Te 系、Bi-Te 系化合物は、いずれもホモロガス相を形成しており、A 7 型の原子配列を基本とする層と NaCl 型の原子配列を基本とする層が、組成に依存して積層数を変え、積層周期の異なるさまざまな立方最密積層構造が現れる³⁾。Bi-Te 系では、Bi、Bi₄Te₃、BiTe、Bi₈Te₉、Bi₂Te₃ が、三角ネットを基底面として順に hR2、hR7、hP12、hR17、hR5 型の構造を示す⁵⁾⁻⁸⁾。図 1 は、BiTe (50 : 50) で作製した試料の構造解析結果である。従来報告されている hP12 型のモデルでは十分満足な結

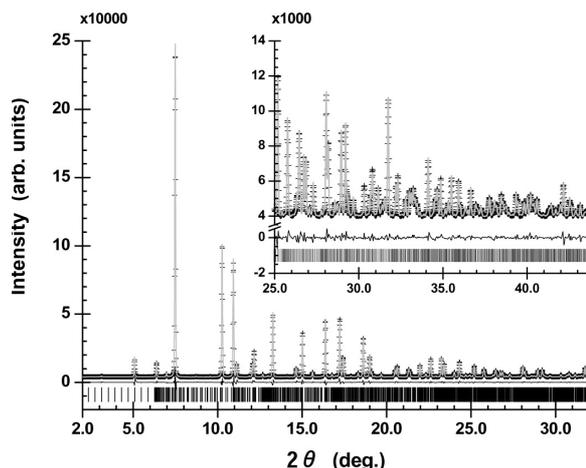


Fig. 1 Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of BiTe at 92 K. A difference curve (observed-calculated) appears at the bottom of each Figure, and under the curve, vertical spikes indicate the reflection markers.

果が得られず、最終的には格子定数 $a=0.442\text{nm}$ 、 $c=18.5\text{nm}$ の積層 c 軸方向に非常に長い hR31 型のモデルで収束した。このモデルでは Bi と Te の割合が 16:15 となって、作製時の組成からずれている。12 層の積層構造が 93 層になる原因が組成のずれによるものなのかを確認するために、組成比を原子パーセントで 2% ずつ変えた試料 (Bi₄₄Te₅₆, Bi₄₆Te₅₄, Bi₄₈Te₅₂, Bi₅₀Te₅₀) を作製し、それぞれ室温で測定した。その結果を図 2 に示す。立方最密積層構造の基本となる（強度の強い）回折線は、組成によってほとんど変化していないが、回折角 2 度や 5 度付近の、長周期積層構造によって生じる弱い回折線には変化が見られる。解析の結果、Bi₄₄Te₅₆ や Bi₄₆Te₅₄ では 12 層の積層周期を示す回折線の他に 15 層の積層周期を示すものも混在しており、Bi₂Te₃ 相が共存していることを示唆している。Bi₄₈Te₅₂ や Bi₅₀Te₅₀ の試料はほぼ 12 層の積層周期を示すが、c 軸方向の積層に由来する回折線はそれ以外のものに比べてブロードであり、

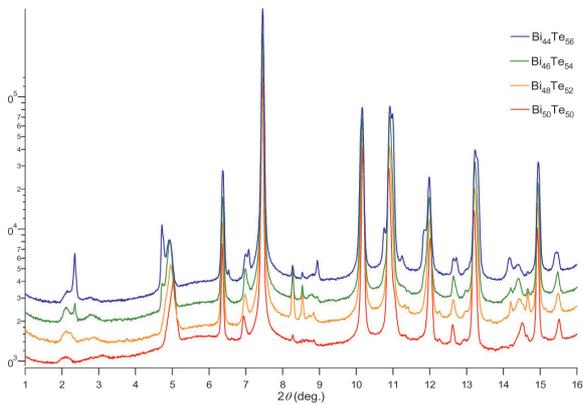


Fig. 2 Observed X-ray diffraction profiles of $\text{Bi}_{44}\text{Te}_{56}$ (blue line), $\text{Bi}_{46}\text{Te}_{54}$ (green), $\text{Bi}_{48}\text{Te}_{52}$ (yellow) and $\text{Bi}_{50}\text{Te}_{50}$ (red) at RT.

上に述べた 93 層などの異なる積層周期構造の混在がその原因と考えられる。

今後の課題

今回 Sb-Te、Bi-Te 2 元系に見られる層周期の長い非常に複雑な構造が、わずかな組成のずれによって出現することを見出した。今後はこのような配列構造の起源と応用の可能性を探る。さらに、このような長周期構造を形成する V - VI 族化合物に、Ge など IV 族の元素を添加すると NaCl 構造のような単純な構造となり、アモルファス相への相変化も示して光ディスクへ応用されている。この添加元素の具体的な役割を結晶構造や電子構造の面から明らかにしていきたい。

参考文献

- 1) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira and M. Takao, *J. Appl. Phys.* **69**(1991), 2849.
- 2) T. Matsunaga and N. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43B**(2004), 4704.
- 3) K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga and N. Yamada, *Acta Crystallogr.* **B61**(2005), 492.
- 4) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y.

Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata and N. Ikeda, *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468**(2001), 1045.

- 5) R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol.2, Interscience, New York 1963.
- 6) K. Yaman, K. Kihara and T. Matsumoto, *Acta Crystallogr.* **B35**(1979), 147.
- 7) H. Shimazaki and T. Ozawa, *American Mineral.* **63**(1978), 1162.
- 8) Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier and V. Agafonov, *Materials Res. Bull.* **28**(1993), 591.

論文発表状況

- [1] T. Matsunaga, Y. Umetani and N. Yamada, *Phys. Rev.* **B64**(2001), 184116.
- [2] K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga and N. Yamada, *Acta Crystallogr.* **B61**(2005), 492.