

## ホモロガス相 Sb-Te, Bi-Te 化合物の高分解能硬 X 線光電子分光 High Resolution Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy of homologous Sb-Te and Bi-Te Compounds

木船弘一<sup>a</sup>、久保田佳基<sup>a</sup>、松永利之<sup>b</sup>、山田 昇<sup>c</sup>、池永英司<sup>d</sup>、金正 鎮<sup>d</sup>、小島雅明<sup>d</sup>

Kouichi Kifune<sup>a</sup>, Yoshiki Kubota<sup>a</sup>, Toshiyuki Matsunaga<sup>b</sup>, Noboru Yamada<sup>c</sup>,

Eiji Ikenaga<sup>d</sup>, Jungjin Kim<sup>d</sup> and Masaaki Kobata<sup>d</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学、<sup>b</sup>株松下テクノロジー、<sup>c</sup>松下電器産業(株)、<sup>d</sup>(財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>Matsushita Technoresearch, Inc., <sup>c</sup>Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,

<sup>d</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute

ホモロガス相として知られている Sb-Te や Bi-Te 二元系化合物の電子状態を明らかにするため、放射光を利用した X 線光電子分光実験を行った。これら化合物のスペクトルはよく似ているが、組成により系統的に変化することが分かった。また、結晶データに基づく band 計算の結果ともよく対応し、narrow gap 半導体的特性を有することが明らかとなった。

We carried out synchrotron radiation photoemission spectroscopy at room temperature to examine electronic states of Sb-Te binary system and Bi-Te binary system. The photoemission spectra of these systems are found to be very similar to each other. And, it turned out that a spectrum changes systematically with composition. The results of band calculation are consistent with experimental data and show that the compounds of these systems are semiconductor with a narrow band gap.

### 背景と研究目的

光記録媒体 DVD の記録層材料には、IV - V - VI 族元素によって構成されるカルコゲナイド化合物が、広く利用されている<sup>1)</sup>。これらの化合物は光記録のみならず、現在、電気メモリーや熱電変換材料への応用も考えられており、その結晶構造や電子状態の解明は、次世代の高速高密度記録、高効率エネルギー変換素子などを開発する上で重要である。これらの材料は、Sb-Te 系、Bi-Te 系、GeTe - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SnTe - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> などの二元系および擬二元系で構成されてお

り、何れの系にも、ホモロガス相と呼ばれる長周期構造が、組成により連続的に現れる。ホモロガス相の構造は例えば Sb-Te 系で考えると各元素の三角ネットが積層面となり、c 軸方向に ABC 積層した構造を基本に Sb の結晶構造単位と Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造単位が、組成に応じて配列を変え、積層方向の周期が連続的に変化する (図 1)<sup>2)</sup>。Sb リッチの組成領域では、図に示すように Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造単位の積層方向の間隔がナノメートルスケールまで広がって、組成を調整することにより間隔を制御した Te の 2 次元層構造を作製でき

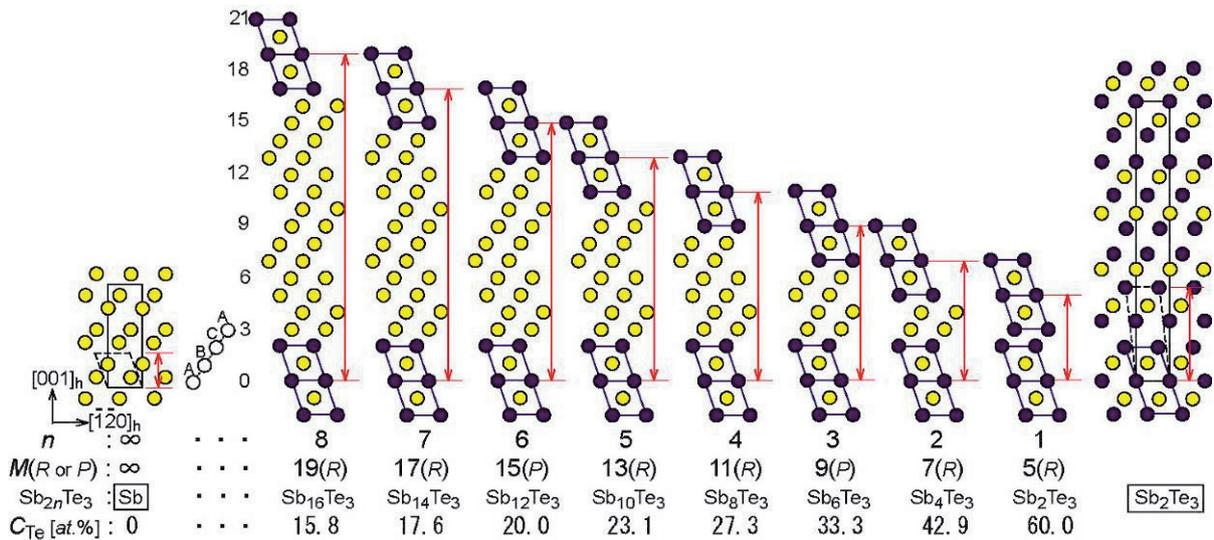


Fig. 1 Crystal structure models of Sb-Te binary system. Yellow and blue solid circles indicate Sb and Te atoms, respectively.

る可能性が示唆される。Bi-Te系や他の系もこれと同様の構造を持つことが、光記録高速相変化メカニズムを解明する過程で明らかとなり、幾つかの結晶については構造解析に成功し、得られた構造データを基に電子密度解析、band計算を行っている。本課題ではこれらの結果を、X線光電子分光測定により実験的に確認し、ホモロガス構造の成因や構造の安定性、電子状態との関係について明らかにすることを目的としている。

## 実験

実験はBL47XUに配置した硬X線光電子分光実験ステーションで行った。Sb-Te系およびBi-Te系の組成を変えたバルク試料を真空槽内でへき開して清浄な表面を得、励起エネルギー7.9keVで、構成元素単体の電子状態をレファレンスとして、化合物を形成した際の電子状態の相違、さらに価電子帯と内殻の化学シフトの組成依存性を室温で系統的に調べた。BL47XUは、高いエネルギー分解能を有する分光器を備え、かつ、高い励起光エネル

ギーで、バルク試料の内部の電子状態、化学結合状態を見ることができる。

## 結果および考察

図2にBi-Te系に関して得た価電子帯の光電子スペクトルを試料の組成ごとに並べて示す。全体的な形状は互いに類似しており、化合物のスペクトルは、Bi、およびTeのスペクトルの中間的な形状を示している。また、結晶構造の連続的な変化に対応していると思われるFermiエネルギーの位置のband端に対するずれやband端の立ち上がりにも、組成依存性が見られる。

図3は既知の結晶構造データ<sup>3,4)</sup>を基にTe、 $Bi_2Te_3$ 、 $Bi_4Te_3$ およびBiに関して行った状態密度計算の結果である。Bi量の増加に伴い、band gapが狭くなる傾向にあることが分かる。Biが半金属であることは、よく知られているが、 $Bi_4Te_3$ では図にみられるように、わずかにgapが開いている。 $Bi_4Te_3$ とBiの間に、組成に依存した半導体-半金属転移点が存在するものと思われる。また、価電子帯の状態

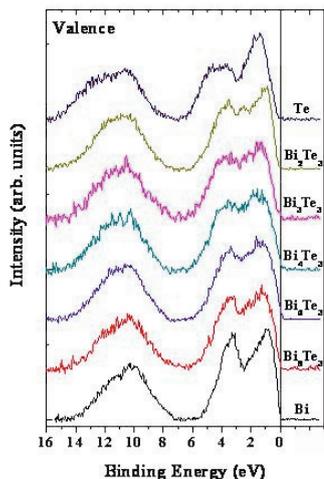


Fig. 2 Photoemission spectra of Bi-Te binary system measured by the HXPES at BL47XU.

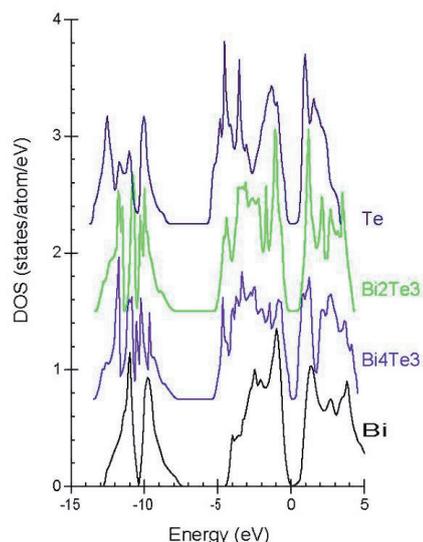


Fig. 3 Density of states diagram for Bi-Te binary system obtained band calculations.

密度の分布は、測定した光電子スペクトルの構造（図2）とよく対応している。現在、 $\text{Bi}_6\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_8\text{Te}_3$  の結晶構造解析と、各化合物の内殻電子のスペクトルについて解析を進めており、結晶構造－化学結合－電子構造のモデル確立を目指している。

#### 参考文献

- 1) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira and M. Takao, *J. Appl. Phys.* **69**(1991), 2849.
- 2) K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga and N. Yamada, *Acta Crystallogr.* **B61**(2005), 492.
- 3) R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol.2, Interscience, New York 1963.
- 4) K. Yamana, K. Kihara and T. Matsumoto, *Acta Crystallogr.* **B35**(1979), 147.