

GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系化合物 Ge₄Bi₂Te₇ の結晶構造解析Structural investigation of Ge₄Bi₂Te₇, one of the GeTe-Bi₂Te₃ homologous series松永利之^a, 山田昇^a, 木舩弘一^b, 久保田佳基^b

Toshiyuki Matsunaga, Noboru Yamada, Kouichi Kifune, Yoshiki Kubota

^a 松下電器産業(株), ^b 大阪府立大学^a Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., ^b Osaka Prefecture University

GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系化合物 Ge₄Bi₂Te₇ の結晶構造を粉末X線回折法により詳細に解析した。結晶は、空間群： $R\bar{3}m$ （三方晶）に属し、Ge、Bi、Teは、それぞれ、各自の層を形成し、立方最密積層して、37層構造となっている。ただGe、Biには、それらの層間で、部分的な不規則配列が観られた。

Ge₄Bi₂Te₇ was analyzed in detail using an X-ray diffraction method. The crystal of this material in the space group $R\bar{3}m$ is characterized as a 39-layered cubic close-packed stacking structure. Te atoms occupy their specific layers, whereas Ge and Bi atoms are located in other layers thus causing partial atomic disordering. Te and Ge/Bi layers are laminated alternately 13 times to form a NaCl block.

キーワード：高密度光記録材料、熱電変換材料、ホモロガス相、粉末 X 線構造解析

背景と研究目的：カルコゲナイド多元系化合物、たとえば GeTe-Sb(Bi)₂Te₃ 擬二元系化合物や Sb(Bi)-Te 二元系化合物は、相変化光記録材料として、また不揮発性電気メモリーとして、極めて優れた特性を有しているばかりでなく、熱電変換材料への応用も考えられており、これからの産業発展にとってなくてはならない機能性材料の宝庫となっている。これら材料の結晶は、熱平衡状態において、組成に応じ、様々な金属間化合物（ホモロガス相）を形成することが知られている[1], [2]。GeTe-Sb(Bi)₂Te₃ 擬二元系化合物においては、GeTe : Sb(Bi)₂Te₃ = 3:1 (11R)、2:1 (9P)、1:1 (7R)、1:2 (12P) 等が見出されており、我々も、1:1 [3]、2:1 [4], [5]、3:1 [6]については、SPring-8を用いた実験によって、これら結晶構造の精密解析に成功した。更に我々は、Sb₂Te₃リッチな組成領域において1:3 (17R) が、一方、GeTeがリッチな組成領域において、4:1 (13R)、5:1 (15P) 等の化合物が、“単一相”として存在することを見出し、現在、構造解析を精力的に進めている。今回、その中で、Ge₄Bi₂Te₇化合物 [4:1 (13R)] の構造解析に成功したので、ここに報告する。

実験：試料は、Arガス封入した石英管中で、電気炉を用いて作製した。X線粉末回折用に、乳鉢で粉碎し内径0.2mmの石英ガラスキャピラリーに真空封入した。実験はBL02B2[7]にて行い、結晶構造

はRietveld法[8]によって精密に決定した。用いたプログラムはRIETAN[9]である。原子散乱因子は中性のものを用いた。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。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。

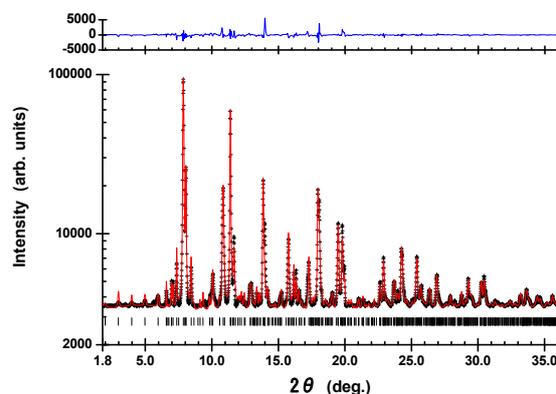


Fig. 1. Observed (+) and calculated (red line) X-ray diffraction profiles of Ge₄Bi₂Te₇ at 92 K. Profiles are shown in logarithmic scale, and under them, the reflection markers are indicated by vertical spikes. A difference curve (observed-calculated / blue line) appears at the top of the figure in a linear scale.

結果および考察：先に述べたように、GeTe-Bi₂Te₃ 擬二元系もまた、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系と同様、ホモロガス相を形成することが知られており[10]、組成に依存して、Ge、Bi、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。Ge₄Bi₂Te₇は、39層構造(13R)となると予想されている。Agaev [11]、Shelimova [12]、Shu [13]等によると、Ge、Biの取りうるサイトは、空間群： $R\bar{3}m$ において、三つの異なる6(c)サイトである (Table I 参照)。我々はこれらのサイト間で、

$$g_{\text{Bi}}^{2:6c} = 1 - g_{\text{Ge}}^{2:6c}, \quad g_{\text{Bi}}^{5:6c} = 1 - g_{\text{Ge}}^{5:6c}, \quad g_{\text{Bi}}^{7:6c} = 1 - g_{\text{Ge}}^{7:6c},$$

$$g_{\text{Ge}}^{7:6c} = 2 - g_{\text{Ge}}^{2:6c} - g_{\text{Ge}}^{5:6c} \quad (1)$$

なる条件を課し、 $g_{\text{Ge}}^{2:6c}$ 及び $g_{\text{Ge}}^{5:6c}$ を独立変数として解析を進めた。Fig. 1 (前頁)、Table I 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。

Ge₄Bi₂Te₇ 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、39層周期の立方最密構造となっている (Fig. 2)。Teは、4つの固有サイト(層)を、占有しているが、一方Ge、Biは、他の3つのサイト、2:6c、5:6c、7:6cに跨って、ランダムに占有している。ただ、各サ

Table I. Refined structural parameters for Ge₄Bi₂Te₇ at 92 K. Standard deviations are shown in parentheses. Of the three kinds of g parameters at the Ge/Bi sites, $g_{\text{Bi}}^{2:6c}$ and $g_{\text{Bi}}^{5:6c}$ were set as the independent variables in this analysis.

$R_{\text{wp}}=6.31\%$, $R_{\text{I}}=3.64\%$, $R_{\text{e}}=1.48\%$			
atom	site	g	
Te(1)	1:3(a)	1.0	
Ge/Bi(1)	2: 6(c)	0.828(12) / 0.172	
Te(2)	3: 6(c)	1.0	
Te(3)	4:6(c)	1.0	
Ge/Bi(2)	5: 6(c)	0.777(12) / 0.223	
Te(4)	6: 6(c)	1.0	
Ge/Bi(3)	7: 6(c)	0.395 / 0.605	
x	y	z	B(Å ²)
0	0	0	0.76(9)
0	0	0.0748 (1)	1.04(10)
0	0	0.1470 (1)	0.76
0	0	0.2376 (1)	0.76
0	0	0.3092 (1)	1.04
0	0	0.3818 (1)	0.76
0	0	0.4587 (1)	1.04

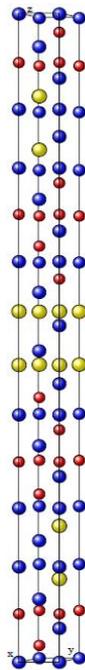


Fig. 2. Atomic configuration of Ge₄Bi₂Te₇ in the (hypothetical) perfectly ordered structure model shown in a perspective view, in which red, yellow, and blue spheres represent Ge, Bi, and Te atoms, respectively.

イトの Ge/Bi 比は、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、(完全に秩序配列した)理想的な層の積み重なり方は、-Te-Bi-Te-Ge-Te-Ge-Te-Ge-Te-Ge-Te-Bi-Te-となるものと考えられ、これは、Agaev [12]、Shelimova [13]、Shu [14]等の予想した構造と等しくなる。

冒頭でも述べたが、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系化合物は、相変化光記録材料として、現在、最も広く用いられているが、光記録のみならず、不揮発性の電気メモリー材料としても、昨今、盛んに用いられるようになってきた。その理由は、この化合物の持つ準安定相の構造が、アモルファスの原子配列に極めて接近したものとなっており、高速相変化(高速書換)が可能なためである。しかしながら、一方でこの擬二元系化合物は、GeTe-Bi₂Te₃系、SnTe-Bi₂Te₃系、PbTe-Sb₂Te₃系、PbTe-Bi₂Te₃系もそうであるが、熱平衡状態においては、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しホモロガス相を形成する。これら化合物は、熱電変換材料として有望な特性を示すことが知られており、相変化記録のみならず、エネルギー変換デバイス用途としても注目されつつある。今後、準安定相のみならず、これら材料の安定相の構造も精密に解析することにより、構造と、物性との関係を解き明かし、より良い材料開発を加速させたいと考えている。

参考文献

- [1] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova, and J-P. Fleurial; *J. Alloys Compd.* **268** (1998), 112.
- [2] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova, and J-P. Fleurial; *J. Alloys Compd.* **265** (1998), 170.
- [3] T. Matsunaga and N. Yamada; *Phys. Rev. B* **69**, 10 (2004), 104111.
- [4] T. Matsunaga, N. Yamada, and Y. Kubota; *Acta Crystallogr. B* **60** (2004), 685.
- [5] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, and M. Takata; *Acta Crystallogr. B* **63**, (2007), 685.
- [6] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, and M. Takata; *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 161919.
- [7] E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata, and N. Ikeda; *Nucl. Instrum. Methods A* **467-468** (2001), 1045.
- [8] H. M. Rietveld; *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [9] F. Izumi and T. Ikeda; *Mater. Sci. Forum* **321-324** (2000) 198.
- [10] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, V. S. Zemskov, and P. P. Konstantinov; *Inorg. Mater.* **36**, 3 (2000), 235.
- [11] K. A. Agaev and A. G. Talybov; *Sov. Phys. Crystallogr.* **11** (1966), 400.
- [12] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, P. P. Konstantinov, M. A. Kretova, E. S. Avilov, and V. S. Zemskov; *Inorg. Mater.* **38**, 8 (2002), 790.
- [13] H. -W. Shu, S. Jaulmes, and J. Flahaut; *J. Solid State Chem.* **74** (1988), 277.