

## GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物: Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>の結晶構造 Structural investigation of GeBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>, one of the GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> homologous series

松永利之<sup>a</sup>, 山田昇<sup>a</sup>, 木舩弘一<sup>b</sup>, 久保田佳基<sup>b</sup>

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

<sup>a</sup> 松下電器産業(株), <sup>b</sup> 大阪府立大学

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

GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>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、51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。

Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> 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 51-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 17 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)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>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)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物においては、GeTe : Sb(Bi)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> = 3:1 (11R)、2:1 (9P)、1:1 (7R)、1:2 (12P) 等が見出されており、我々も、3:1 [3]、2:1 [4], [5]、1:1 [6]、1:2 [7]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。我々は、今回、未だ精密な構造解析の行われていないGe<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>安定相に関し、詳細な構造解析に成功したので、その結果について報告する。

**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[8]にて行い、結晶構造はRietveld法[9]によって精密に決定した。用いたプログラムはRIETAN[10]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N<sub>2</sub>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。

**結果および考察：**先に述べたように、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系もまた、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>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[11]、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。一般に、(GeTe)<sub>n</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>m</sub>、(GeTe)<sub>n</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>m</sub>等は、2n+5mの周期を持った積層構造となり、(2n+5m)/3の余りが=0、或いは≠0に応じて、それぞれ primitive (P) 型、rhombohedral (R) 型の単位胞となる。Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>は、51層構造(17R)となると予想される。しかしながら、これらの構造においては、Ge、Sb(Bi)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(Bi)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ている。Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>においては、

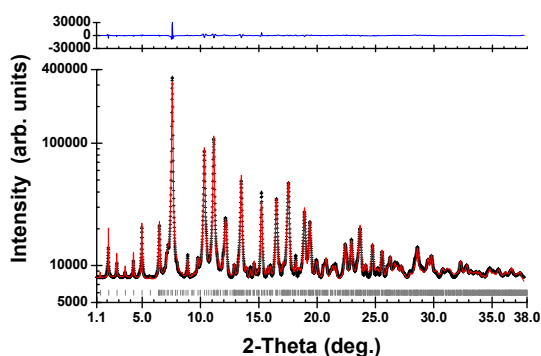


Fig. 1. Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of Ge<sub>1</sub>Bi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> at 92 K. Profiles are shown in logarithmic scale, and under them, the reflection markers are indicated by vertical spikes. A difference curve (observed-calculated) appears at the top of the Figure in a linear scale.

Ge, Bi の取り得るサイトは、空間群： $R\bar{3}m$ において、一つの3(a)と三つの6(c)サイトと決定された(表I/ Table I 参照)。我々はこれらのサイト間で、Ge と Bi の組成比を維持しつつ差異と占有率を吟味した。図1/ Fig. 1 (前頁)、Table I に示されるように、この解析により十分に満足のゆく解析結果が得られた。

$\text{Ge}_1\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  安定相の結晶構造は、各層を $[1\bar{1}0]$ 方向に $1/3$ ずつシフトさせながら積み上げた、17層周期の立方最密型の積層構造となっている(図2/ Fig. 2)。Teは、5つの固有サイト(層)を、夫々、100%占有しているが、一方Ge, Biは、他の4つのサイト、1:3a, 5:6c, 6:6c, 9:6cに跨って、ランダムに占有している。ただ、各サイトの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、図2に示したようになるものと考えられる。

この理想的に配位した構造モデル(perfectly ordered structural model)を用い、バンド(DFT/Density Functional Theory)計算[12]を行ってみた。図3(Fig. 3)が、得られた状態密度である。結果は、この化合物が、もしもその結晶構造や、結晶組織に、全く欠陥がないと仮定すれば、非常に狭い禁制帯をもった半導体物質であることを示している。Shelimova等[13]は、実験的に、この化合物が、n型縮退半導体であることを見出しており、その縮退が、構造欠陥に起因するものであるとしている。

冒頭でも述べたが、カルコゲナイド擬二元系化合

Table I Refined structural parameters for  $\text{Ge}_1\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  at 92 K. The space group is  $R\bar{3}m$ . Standard deviations are shown in parentheses. Final  $R$ -factors and lattice parameters are  $R_{\text{wp}} = 4.99\%$ ,  $R_p = 3.81\%$ ,  $R_1 = 1.55\%$ ,  $R_{\text{wp}}$  expected =  $0.91\%$ ,  $a = 4.3546(4) \text{ \AA}$ , and  $c = 101.959(8) \text{ \AA}$ .

$R_{\text{wp}}=4.99\%$ , $R_1=1.55\%$ , $R_c=0.91\%$		
atom	site	$g$
Ge/Bi(1)	1:3a	0.45(2)/0.55
Te(1)	2:6c	1.0
Te(2)	3:6c	1.0
Te(3)	4:6c	1.0
Ge/Bi(2)	5:6c	0.09(1)/0.91
Ge/Bi(3)	6:6c	0.17(1)/0.83
Te(4)	7:6c	1.0
Te(5)	8:6c	1.0
Ge/Bi(4)	9:6c	0.02/0.98

$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
0	0	0	1.07(6)
0	0	0.05467(9)	0.98(8)
0	0	0.11698(14)	0.98
0	0	0.17899(9)	0.98
0	0	0.23645(7)	1.07
0	0	0.29554(6)	1.07
0	0	0.35116(11)	0.98
0	0	0.41349(12)	0.98
0	0	0.47036(7)	1.07

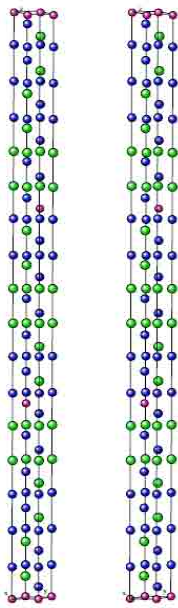


Fig. 2. Atomic configuration of  $\text{Ge}_1\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  in the (hypothetical) perfect ordered structure model shown in a stereo graphic view, in which red, green, and blue spheres represent Ge, Bi, and Te atoms, respectively.

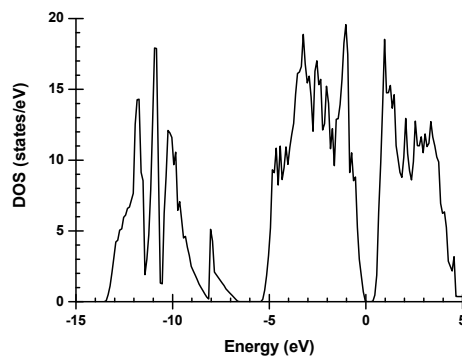


Fig. 3. DOS diagram for  $\text{Ge}_1\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  obtained using band calculation. The Fermi level corresponds to 0 eV. This calculation was performed using the perfectly ordered structure model (see Fig. 2). A narrow band gap can be recognized between the valence and conduction bands at the Fermi level.

物は、相変化記録のみならず、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、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, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, and M. Takata; *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 161919.
- [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 and N. Yamada; *Phys. Rev. B* **69**, 10 (2004), 104111.
- [7] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Chem Mater.* **20** (2008), 5750
- [8] 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.
- [9] H. M. Rietveld; *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [10] F. Izumi and T. Ikeda; *Mater. Sci. Forum* **321-324** (2000) 198.
- [11] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, V. S. Zemskov, and P. P. Konstantinov; *Inorg. Mater.* **36**, 3 (2000), 235.
- [12] CHASE-3PT: The "PHASE" computer program was created by the members of the national project "Frontier Simulation Software for Industrial Science (FSIS)," and Advancesoft Co., Ltd., has developed and released this software as "Advance/PHASE" (<http://www.advancesoft.jp/>)
- [13] Shelimova L. E., Konstantinov, P. P., Karpinsky O. G., Avilov, E. S., Kretova, M. A., Zemskov, V. S.; *J. Alloys Compd.* **329** (2001), 50.