

## 「GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物: Ge<sub>1</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>の結晶構造」

松永利之<sup>1)</sup>(0005185)、児島理恵<sup>2)</sup>、山田昇<sup>2)</sup>(0006748)  
木船弘一<sup>3)</sup>(0013757)、久保田佳基<sup>4)</sup>(0001269)

1) (株)松下テクノリサーチ 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 や Blu-ray disc に代表される大容量高速相変化光記録媒体として、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系化合物が最も優れた高速相変化特性、アーカイバル特性を示し、多くの市販ディスクに多用されている[1]。この擬二元系化合物は、熱平衡状態では、ホモロガス相と呼ばれる様々の金属間化合物（安定相）を形成することが知られている。一方この系は、瞬間的なレーザー照射により、GeTe から、少なくとも GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> までの広い組成領域において、NaCl 型構造を持つ準安定相に結晶化する[2]。我々は、SPring-8 を利用したここ 5～6 年間の研究を通し、アモルファス、準安定相、安定相の構造や電子状態を詳細に検討し、高速相変化メカニズムを解明してきた。この化合物は、この準安定相が存在するからこそ、アモルファス（記録状態）から結晶（消去状態）への高速相変化が可能となっているのである[3]。準安定相は、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の組成比が大きくなるほど、結晶化速度は上がる（高速相変化が可能となる）が、逆に構造は不安定となり、短時間で安定相に構造相転移する。レーザー照射によって NaCl 型準安定相が得られるのは、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> 組成までである[2]。現在、我々は、アモルファス、準安定相のみならず、安定相の構造も、詳細に調査、検討することにより、この化合物の全体像を解明し、より特性に優れた材料を開発するための指針を得ようと努力している。GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系化合物も含めて、IV-V-VI 族元素によって構成されるカルコゲナイド擬二元系化合物（GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系、SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系、PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系、PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系など）は、相変化光記録材料のみならず、不揮発性の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[4]、この材料の結晶構造、電子状態を明らかにしていくことは、これからの高機能材料を開発して行く上で、非常に重要な知見が得られるものと期待される。

GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 擬二元系は、相変化光記録材料として優れた特性を持つため、近年、様々な角度から、数多くの研究がなされている。この擬二元系に関しては、古くから、熱平衡状態で、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>、の三つの金属間化合物（安定相）を形成すること

が知られていた[5]。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。Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>は順に9層 ( $P\bar{3}m1$ 、4.20×16.96 Å)、21層 ( $R\bar{3}m$ 、4.21×40.6 Å)、12層 ( $P\bar{3}m1$ 、4.21×23.65 Å) 構造となっている[6], [7]。また、GeTeは6層構造[8]、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は15層構造[9]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)<sub>n</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>m</sub>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[10]。我々は、SPring-8を用いた詳細な解析により、Ge<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>の詳細な構造解析に成功した。ところが、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>については、古くからその存在が見出だされているにも拘わらず、未だ詳細な構造解析がなされていない。このGeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>に加えて、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系において、GeBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>[11]、SnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>[4]、PbSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>、PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>[12]等も、単一相として、それら化合物が存在すると期待されることから、今回は、GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>と併せて、これら四種の化合物の詳細な構造解析を行い、比較検討することを目的とした。そして、現在のところ、GeBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>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IV族元素 (Ge, Sn, Pb)、V族元素 (Sb, Bi)、VI族元素 (Te) を、1 : 4 : 7 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 0.1~0.3mm 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[13]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 100µm<sup>2</sup> 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[14]によって精密に決定した。用いたプログラムは、RIETAN[15]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、50µm<sup>2</sup> 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<sub>2</sub> 標準粉末試料 ( $a=5.4111$  Å) 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<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、まず、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、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 [16]、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。Ge<sub>1</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> は、12 層構造 (12P) となると予想されている [7], [11]。我々は、既に述べたが、Ge<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> [17]、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [18]、GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [10]、

[19]、Ge<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [20] については、精密な構造解析を行っており、それらは、順に、33 層、9 層、21 層、9 層構造となっていた。そして、組成から予想されるように、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> と Ge<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> は、同型の構造となっていた。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た。これらのことから、この Ge<sub>1</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> 安定相も、12 層の構造を持ち、そして Ge、Bi のランダムな占有が存在するとして構造解析を行った。Agaev [7]、Shelimova [11]、Shu [21]等によると、Ge、Bi の取りうるサイトは、空間群： $P\bar{3}m1$  において、一つの 1(b) と二つの 2(d) サイトである (表 I 参照)。我々は、これらのサイト間で、

$$g_{\text{Ge}}^{2:2d} = 1 - g_{\text{Bi}}^{2:2d}, \quad g_{\text{Ge}}^{5:2d} = 1 - g_{\text{Bi}}^{5:2d}, \quad g_{\text{Bi}}^{7:1b} = 4 - 2 \times g_{\text{Bi}}^{2:2d} - 2 \times g_{\text{Bi}}^{5:2d}, \quad g_{\text{Ge}}^{7:1b} = 1 - g_{\text{Bi}}^{7:1b}$$

なる条件を課し、 $g_{\text{Bi}}^{2:2d}$  及び  $g_{\text{Bi}}^{5:2d}$  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。表 I、図 1 (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。

Ge<sub>1</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> 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、12 層周期の立方最密構造となっている (図 2 / Fig. 2)。Te は、3 つの固有サイト (層) を、100%、占有しているが、一方 Ge、Bi は、他の 3 つのサイト、2: 2d、5: 2d、7: 1b 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。

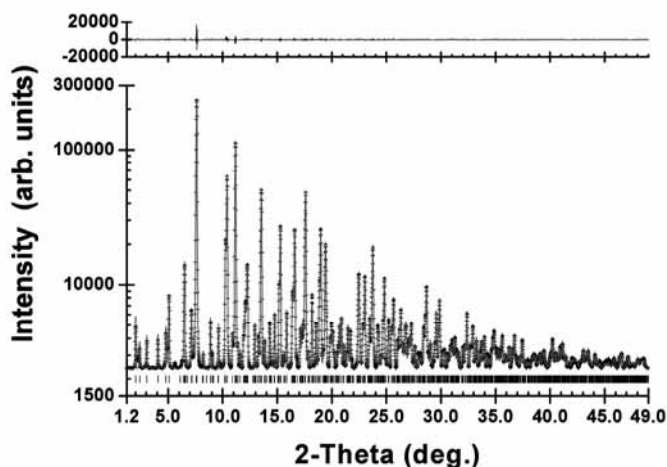
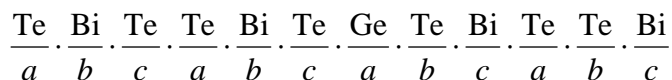


Fig. 1. Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of Ge<sub>1</sub>Bi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> at 90 K. Profiles are shown in logarithmic scale, and under them, the reflection markers are indicated by vertical spikes. A difference curve (observed-calculated) appears at the top of the Figure in a linear scale.

Table I Refined structural parameters for  $\text{Ge}_1\text{Bi}_4\text{Te}_7$  at 90 K. The space group is  $P\bar{3}m1$ . Standard deviations are shown in parentheses. Final  $R$ -factors and lattice parameters are  $R_{\text{wp}} = 5.30\%$ ,  $R_p = 1.20\%$ ,  $R_1 = 1.20\%$ ,  $R_{\text{wp, expected}} = 1.49\%$ ,  $a = 4.3450(1) \text{ \AA}$ , and  $c = 23.8205(8) \text{ \AA}$ .

Atom	Site	$g$	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
Te(1)	1:1( $a$ )	1.0	0	0	0	1.00(4)
Ge/Bi(1)	2:2( $d$ )	0.074 / 0.926(7)	1/3	2/3	0.0843 (1)	0.77(2)
Te(2)	3:2( $d$ )	1.0	2/3	1/3	0.1576 (2)	1.00
Te(3)	4:2( $c$ )	1.0	0	0	0.2670 (2)	1.00
Ge/Bi(2)	5:2( $d$ )	0.197 / 0.803(5)	1/3	2/3	0.3383 (1)	0.77
Te(4)	6:2( $d$ )	1.0	2/3	1/3	0.4254 (2)	1.00
Ge/Bi(3)	7:1( $b$ )	0.458 / 0.542	0	0	1/2	0.77

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、



となるものと考えられ、これは、Agaev [7]、Shelimova [11]、Shu[20]等の予想した構造と等しくなる（図2/ Fig. 2）。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[21]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[22]は、実験的に、この化合物が、 $n$ 型縮帯半導体であることを見出だしており、その縮退が、構造欠陥に起因するものであるとしている。

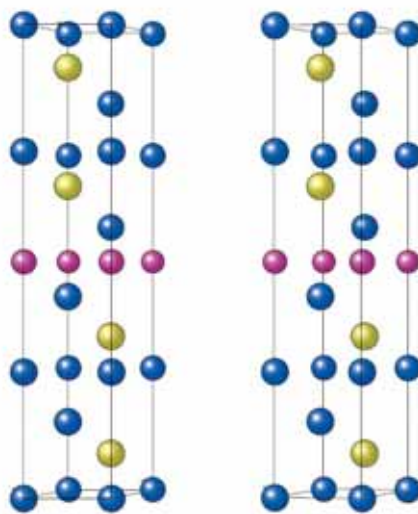


Fig. 2. Atomic configuration of  $\text{Ge}_1\text{Bi}_4\text{Te}_7$  in the (hypothetical) perfect ordered structure model shown in a stereo graphic view, in which red, yellow, and blue spheres represent Ge, Bi, and Te atoms, respectively.

冒頭でも述べたが、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  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。またこの材料は、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

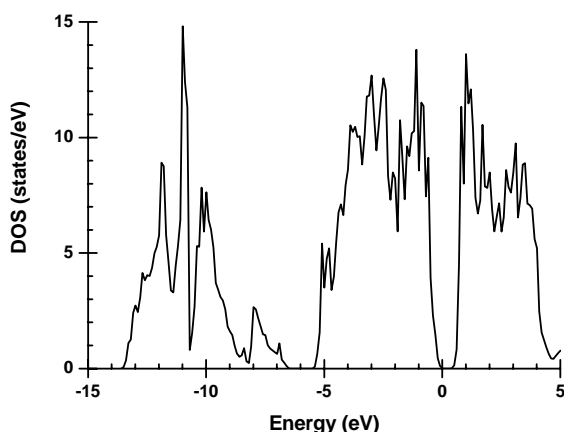


Fig. 3. DOS diagram for  $\text{Ge}_1\text{Bi}_4\text{Te}_7$  obtained using band calculation. The Fermi level corresponds to 0 eV. This calculation was performed using the perfectly ordered structure model with a 100% Te-Te interlayer gap (see Fig. 2). A narrow band gap can be seen between the valence and conduction bands at the Fermi level.

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。

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、この化合物は、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。また、同様に、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、SnTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系、PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系もホ

## 参考文献

- [1] Yamada, N.; Ohno, E.; Nishiuchi, K.; Akahira, N.; Takao, M. *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1 (1991), 2849.
- [2] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Tabata, Y., Takata, M.; *Inorg. Chem.* **45** (2006), 2235.
- [3] Matsunaga, T.; Yamada, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 7B (2004), 4704.
- [4] Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P., Avilov E. S., Kretova M. A., and Zemskov V. S.; *Inorg. Mater.* **40**, 5 (2004), 451.
- [5] Abrikosov, N. Kh., Danilova-Dobryakova, G. T.; *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **1**, (1965), 204.
- [6] Petrov, I. I., Imamovet, R. M., Pinsker, Z. G.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **13** (1968), 339.
- [7] Agaev, K. A., Talybov, A. G.; *Sov. Phys. Crystallogr.* **11** (1966), 400.
- [8] Goldak, J., Barrett, C. S., Innes, D., Youdelis, W.; *J. Chem. Phys.* **44** (1966), 3323.
- [9] Anderson, T. L., Krause, H. B.; *Acta Crystallogr.* **B30** (1974), 1307
- [10] Karpinsky O. G., Shelimova L. E., Kretova M. A., Fleurial J. P.; *J. Alloys Compd.* **268** (1998), 112.
- [11] Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Konstantinov P. P., Kretova, M. A., Avilov, E. S., Zemskov, V. S.; *Inorg. Mater.* **38**, 8 (2002), 790.
- [12] Shelimova L. E., Svechnikova, T. E., Konstantinov P. P., Karpinskii O. G., Avilov, E. S., Kretova, M. A., Zemskov, V. S.; *Inorg. Mater.* **43**, 2 (2007), 125.
- [13] 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
- [14] Rietveld, H. M.; *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 65
- [15] Izumi, F., Ikeda, T.; *Mater. Sci. Forum* **321-324** (2000), 198

- [16] Shelimova L. E., Karpinskii O. G., Zemskov, V. S., Konstantinov P. P.; *Inorg. Mater.* **36**, 3 (2000), 235.
- [17] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007), 161919
- [18] Matsunaga, T., Yamada, N., Kubota, Y.; *Acta crystallogr.* **B60** (2004), 685.
- [19] Matsunaga, T., Yamada, N.; *Phys. Rev.* **B69** (2004), 104111.
- [20] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Acta crystallogr.* **B36** (2007), 346
- [21] 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/>)
- [22] Shu, H. -W., Jaulmes, S., Flahaut, J.; *J. Solid State Chem.* **74** (1988), 277.