

相変化記録材料Sb-Teの構造相転移に関する研究 Structural investigation of Sb-based phase-change recording materials

松永 利之^a, 児島 理恵^b, 山田 昇^b, 木船 弘一^c, 久保田 佳基^d
Toshiyuki Matsunaga^a, Rie Kojima^b, Noboru Yamada^b, Kouichi Kifune^c, and Yoshiki Kubota^d

^aパナソニック(株)マテリアルサイエンス解析センター,
^bパナソニック(株)デジタル・ネットワーク開発センター,^c大阪府立大学総合教育研究機構,
^d大阪府立大学大学院理学系研究科物理科学専攻

^a Materials Science and Analysis Technology Center, Panasonic Corporation,

^b Digital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation,

^c Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University,

^d Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

Sb-Te 系相変化記録材料の構造と温度との関係を、粉末回折法を用い調べた。Sb-Te 薄膜は、スパッタ成膜直後はアモルファスであったが、昇温により、 $\gamma=3/2$ の 6 層構造 (NaCl 型構造) の結晶相に相転移した後、夫々の組成に応じた安定相 (ホモログス相) に構造が変化する。ただ、Sb-Te に Ag、In 等を微量添加すると、 $\gamma=3/2$ に固定され構造が単純化する。この結晶構造は、現在、最もよく使われている GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系相変化材料の結晶と、ほぼ、同様の単純な構造である。これらの材料の他、(Ge-)Sb-Te をベースとした化合物の中から、熔融状態を経ない結晶の構造変化のみで記録が行える可能性も見出だされた。

キーワード： 相変化記録、Sb-Te 二元系、GeTe-Sb₂Se₃ 擬二元系、In-Sb-Te 三元系化合物、
粉末 X 線回折、昇温測定、Rietveld 法

背景と研究目的：

物質の相変化を利用した記録媒体は、DVD-RAM や Blu-ray disc に代表されるように、私たちの生活に、非常に身近なものとなった。書換型の相変化記録は、1 ビットあたり、数 10 ns の高速で記録書き換えが可能であると同時に、一旦書いた記録は、数 10 年から 100 年近くも、安定に保持することが可能である。相変化記録は、記録領域を極微細化することによって、原理的には PB (ペタバイト、 10^{15} Byte) 級の高密度記録も可能であり、更に数 100 ps オーダーの書き換え速度も達成し得る。まさにこれからの情報化社会を担うべき記録デバイスといえよう。今日の実用相変化記録メディアを支えている代表的な材料は、Ge-Sb-Te (カルコゲナイド) 三元系の中から見出された。一つは、GST と呼称される GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系化合物であり [1]、もう一つは主成分が Sb-Te 二元系で、それらに Ge や、Ag、In などを少量添加した化合物である。後者の代表的な化合物は、Ag-In-Sb-Te 四元系化合物であり、AIST と呼ばれている [2]。いうまでもなく、今日、急ピッチで進む情報化社会にあって、そして省資源が叫ばれる中、更なる高速高密度記録媒体の開発が急がれる。具体的には、ビットあたりサブナノ秒の書き換え速度を持つ、TB 級の記録デバイスの開発が急務となっている。GST の結晶化メカニズムについては、これまで比較的多くの研究がなされてきたが、後者の方は、基礎的な研究がやや立ち遅れていた。今回、Sb-Te 二元系を基本とした化合物の結晶構造とその特徴について解析を行った。

実験：

アモルファス薄膜試料は、スパッタ法により作成した。X 線粉末回折用に、乳鉢で粉碎し内径 0.3mm の石英ガラスキャピラリーに真空封入した。実験は BL02B2 [3] にて行い、結晶構造は

Rietveld 法によって検討した。用いたプログラムは、JANA2000 [4] である。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。

結果および考察：

現在、DVD-RAM/Blu-ray に代表される書き換え型の相変化光記録材料として、GeTe-Sb(Bi)₂Te₃ 擬二元化合物が多用されているが、これら擬二元系と並んで、Sb-Te、Bi-Te の二元系も、相変化材料として、優秀な特性を示す材料である。前者はアモルファス相（記録）と準安定結晶相（NaCl 型-6 層構造/消去）との間の相転移を利用して記録が行われるが、後者はアモルファス相と A7 型結晶相（As 型-6 層構造）との間の相転移を利用する。NaCl 型構造と A7 構造は互いに良く似ており、前者が c 軸方向に原子比の変調が見られるのに対し、後者は、原子位置に変調が観られるだけの違いである。Sb-Te、Bi-Te 等の二元系は、Ag、In、Ge 等の第三、第四元素を少量添加することによって、アモルファス相（記録マーク）を、実用上、安定に維持することができ、且つ、A7 型構造（消去状態）も単純化される。NaCl 型構造も、A7 型構造も、立方最密型の積層構造であり、両者共、6 層構造である。これらの構造は、 $\gamma=3/2(n=3, m=0)$ の整合変調構造である。一方、これらの結晶を十分に熱処理すると、それらの安定な構造は、 $\gamma=3(n+3m)/(2n+5m)$ と表すことができる。即ち、例えば Ge₂Sb₂Te₅(n=2, m=1)は、アモルファス相から $\gamma=3/2$ で記述される準安定相に構造相転移したのち、 $\gamma=5/3$ の安定相（9 層構造）に相転移するわけである。我々は、今回の実験で、幾つかの組成の Sb-Te ; (Sb₂)_n(Sb₂Te₃)_m アモルファススパッタ膜について、それらの構造変化 (γ 変化) を詳細に調べた。

この二元系は、アモルファスから安定相への相変化過程において、 $\gamma=3/2$ で記述される 6 層構造（単純な A7 型構造）を経て、或いは、 $3/2 < \gamma < 3(n+3m)/(2n+5m)$ で記述される(非)整合な構造を経たのち、それぞれの整合構造安定相に落ち着く、と考えられることが判明した。例えば、n=3, m=1 で指定される、Sb₈Te₃ 二元系化合物は、図 1 に見られるように、アモルファスから相転移した直後、 $\gamma=1.6$ 前後の値を取るが、その後、昇温に伴い、 γ が“連続的”に大きくなり、最終的に、 $\gamma=18/11(=1.636363\dots)$ の、(熱平衡状態としての) 安定なホモガス構造に収束する（現在、Acta Crystallogr. Sect. B に投稿中）。それと共に、今回、更に、In を含んだ Sb-Te 二元系材料の研究のなかで、B3 型構造を持つ In-Sb-Te 化合物を発見した(①In_{0.67}Sb_{0.33}-Te)。構造解析結果を図 2 に示す。一方、この In-Sb-Te 三元系では、既に NaCl(B1)型構造を持つ化合物の存在が知られている(②In-Te_{0.67}Sb_{0.33} [5])。前者結晶中の原子は Td の対称性を持っており、一方後者は、Oh の対称性を持っている（添付図 3 参照）。即

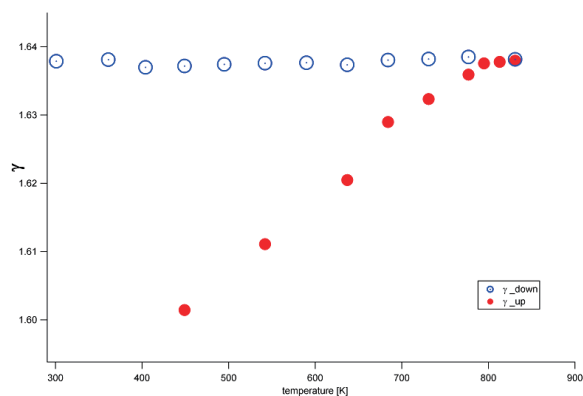


図1 Sb₈Te₃: 成膜直後、薄膜はアモルファスであったが、昇温に伴い、440K 付近で結晶化($\gamma \sim 1.6$)する。その後 γ は、昇温に伴い増加し、融点直下の 850K 辺りで $\gamma=18/11$ に飽和する(赤点)。そして γ は、降温過程において、殆ど変化が観られなかった(青点)。

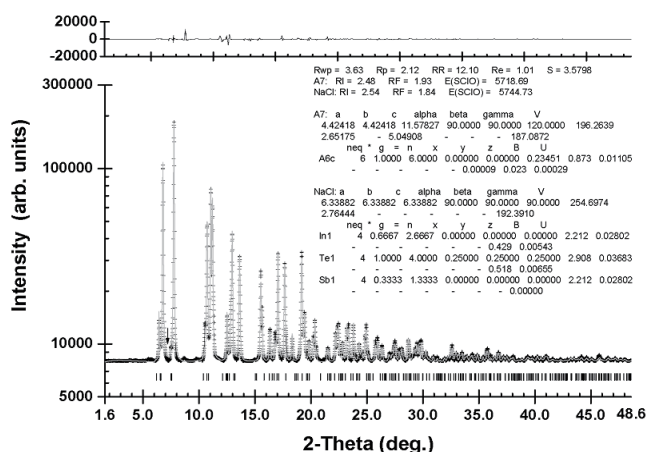


図2 In_{0.67}Sb_{0.33}-Te の構造解析結果。ZnS(B3)型構造と Sb(A7)型構造との二相共存。Zn サイトは、In と Sb によってランダムに、一方、S サイトは、Te によって、それぞれ占有されている。

ち、この化合物を、もしも、機能的に用いることができれば（例えば高温相が B1 且つ低温相が B3 であれば、温度で相の制御が可能となる）、従来の（一旦溶かすことにアモルファス記録マークを形成するところの）熔融型相変化材料に置き換えることにより、結晶構造の変化のみを利用した相変化記録メディアを実現させることができるものと期待される。或いは、少なくとも、この材料に関する研究が、将来の材料開発の基礎知識、ヒントを得ることができるものと考えられる。現在、実際に、多層薄膜界面にて、熔融状態を経ることなく、即ち、結晶構造の変化のみを利用した固体-固体間の相変化記録が提案されている。例えば、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系において、(GeTe)_nと(Sb₂Te₃)_mの超格子膜を形成し、(GeTe)_n/(Sb₂Te₃)_m 界面で、Ge 原子のみ四配位位置と六配位位置を移動（スイッチ）させ、局所的に構造を変化させることによって、可逆的な電気抵抗変化（書き換え）を生じさせることができるとの報告がなされている [6]。もしも、これが多層薄膜ではなく、従来通りの単層膜で熔融状態を経ない繰り返し相変化が可能であれば、従来の製造工程をそのまま用いることが可能となるのである。

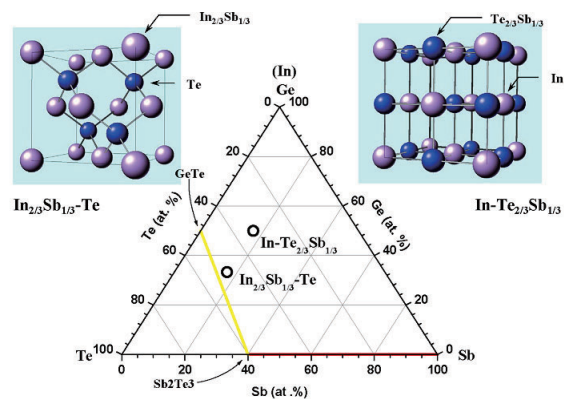


図3 In-Sb-Te 中に見られる、ZnS(B3)型構造と、NaCl(B1)型構造。

まとめ：

GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系化合物は、NaCl 型構造が擬二元組成に従って連続的に出現する。この特徴は、材料の組成を変化させることによって、レーザー波長や、記録膜を含めたデバイス全体としての光学特性とのマッチングを取りながら、最適なデバイス特性を得ることを可能としている。なぜならば、この材料のアモルファスと結晶の電子状態、言い換えれば光学特性は、組成により連続的に変化するからである。一方で、Sb-Te 二元系化合物も、その組成比、或いは添加元素に変化を持たせることにより、特性を変化させることが可能である。更に、熔融状態を経験しない相変化記録が可能かもしれない。GST と AIST、そして今回取り上げた In-Sb-Te 三元系化合物は、共通して、Sb と Te が用いられており、この2つの材料が書き換え型 DVD や BD の基本構成元素といっても過言ではない。今後、これら材料の構造、反応メカニズムを調べることにより、更に特性に優れた（より高速、より低消費電力、より安定な）相変化記録材料が開発されるものと信じる。

参考文献：

- [1] Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N., Takao; *M. J. Appl. Phys.* **69**(5), 1, 2849 (1991).
- [2] H. Iwasaki, Y. Ide, Y. Harigaya, Y. Kageyama, and I. Fujimura: *Jpn. J. Appl. Phys. Series 6, Proc. Int. Symp. on Optical Memory*, 68 (1991).
- [3] Nishibori, E., Takata, M., Kato, K., Sakata, M., Kubota, Y., Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Yamakata, M., Ikeda, N.; *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468**, 1045 (2001).
- [4] Petříček, V. & Dušek, M., *Jana2000 Crystallographic Computing Program*, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2000.
- [5] K. Deneke, A. Z. Rabenau, *Anorg. Allg. Chem.*, 333,,201 (1964)
- [6] J. Tominaga, R. Simpson, P. Fons and A. Kolobov, *EPRCOS2010* (2010)