

PDF 法による $\text{Ge}_{0.135}\text{Te}_{0.865}$ の結晶構造解析 PDF analysis discover a new structure, A7-type Ge

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, 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

Ge-Sb 二元系において、A7 型構造を持つ Ge が、同じく A7 型構造を持つ Sb マトリックス中にて発見された。粉末構造解析で、近年、結晶構造解析に頻繁に用いられている Rietveld 法ではこの構造の存在を見出すことは困難であったが、現在、新たな構造解析手法として注目されている PDF 法を用いることにより、この新たな相の存在を見出し、その結晶構造を詳細に解析することができた。

キーワード： 相変化記録、GeSb 二元系、粉末回折、構造解析、PDF、Rietveld

背景と研究目的：

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-Sb₂Te₃ 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]。この材料は、約 20 年前に発見/開発されたものであるが、その卓越した特性の良さ故、今も尚、現役で使用されている。しかしながら、時代は、ディスク一枚でテラバイト記録が可能となることを相変化光記録に求めており、更に相変化材料は、半導体プロセスを利用した超微細化技術による高密度固体電気メモリーへの応用が急ピッチで進められている。また半導体レーザー光源や半導体プロセスも、日々、進化しており、我々は、それらとマッチングした、更に特性の良い材料を探索し続けている。Sb-rich な Ge-Sb 二元系は、GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系より単純であり、扱いやすい物質である[2]。そのため、現在、主に、固体電気メモリー用材料としての研究/開発が鋭意進められている。今回、この Ge-Sb 二元系化合物の結晶構造について、詳細に解析を行った。

実験：

粉末回折測定用の試料は、次に示す方法により作成した。直径 120mm のガラス製ディスク板上に、 $\text{Ge}_{0.135}\text{Sb}_{0.865}$ をスパッタ法にて 300nm 厚程度成膜した。レーザー照射により結晶化させた後、スパチュラーを用い擦り落とし粉末試料を得、その粉末を、内径 0.3mm の石英ガラス製キャピラリーに充填した。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[3]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 $100\mu\text{m}^2$ 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[4]、PDF (pair distribution function) 法[5]によって精密に決定した。用いたプログラムは、順に、JANA2000[6]、PDFFIT[7] である。原子散乱因子は、中性のものを用いた。解析の精度を向上させるため、 $50\mu\text{m}^2$ 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、CeO₂ 標準粉末試料 ($a=5.4111\text{\AA}$) 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 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：

得られた回折図形を図 (Fig. 1) に示す。この図に観られるように、得られた回折パターンは比較的単純であり、この Ge-Sb 粉末結晶試料が、As、Sb、Bi などが結晶化する A7 型構造[8]単一相に結晶化していることを示していた。そこで我々は、空間群： $R-3m$ を仮定し、Ge、Sb が、ランダムに 6c サイトを占有していると仮定して、Rietveld 解析を行ってみた (model 1)。解析結果を、Fig. 1 並びに Table 1 に示す。 R 因子も十分小さな値を示しており、通常ならば、この段階で構造解析が終わったとしても、問題は無いように思われる。しかしながらフィッティング結果 (Fig. 1) を良く観ると、細部で、観測強度と、計算強度の一致が不十分であった。

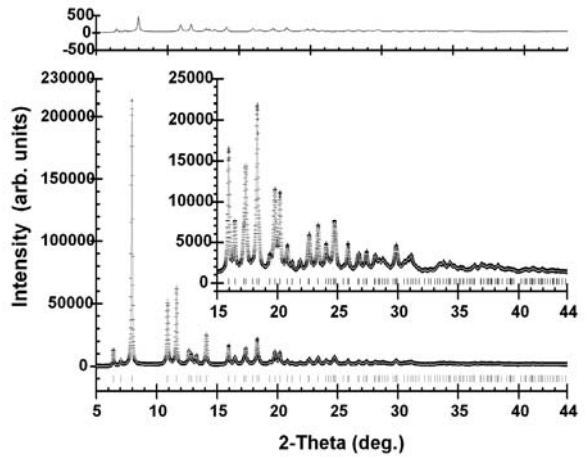


Fig.1 Observed (+) and calculated (grey line) x-ray diffraction profiles of $\text{Ge}_{0.135}\text{Sb}_{0.865}$ crystalline phase at 86 K. A difference curve (observed-calculated) is shown at the top of the figure. The observed diffraction pattern apparently exhibits that this crystal crystallizes into a single phase with an A7-type structure.

Table1. Refined structural parameters for $\text{Ge}_{0.135}\text{Sb}_{0.865}$ at 86 K assuming that the Ge and Sb atoms randomly occupy the same 6c site. Space group is $R-3m$. Standard deviations are shown in parentheses. Final R -factors and lattice parameter are $R_p = 3.69\%$, $R_{wp} = 5.13\%$, $RF_{\text{obs}} = 0.86\%$, $RF_{\text{wobs}} = 0.90\%$, $a = 4.1820(1) \text{ \AA}$, and $c = 11.3316(4) \text{ \AA}$.

atom	site	g	x	y	z	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	$U_{11}(\text{\AA}^2)$
Sb/Ge	6c	0.865 / 0.135	0	0	0.23219 (4)	0.0084 (2)	0.0140(4)

そこで我々は、Ge、Sb が、同じ単位胞内で別々のサイトを占有している可能性、或いは、別々の単位胞を形成している可能性、即ち、Ge、Sb が単一相に結晶化しているのではなく、共晶を形成している可能性などを検討した。(解析過程の詳細は省略するが) その結果、この粉末試料は、A7 型単一相に結晶化しているのではなく、それぞれ別々の A7 型構造を形成した、共晶体となっ

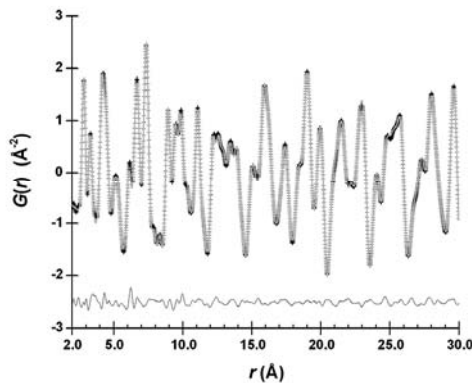


Fig. 2. Observed (+), calculated (thick grey line), and difference (thin line) pair distribution function in the fitted range of $2.2 < r < 30.0 \text{ \AA}$ (83 K). A difference curve (observed-calculated) appears at the bottom of the figure. The program PDFFIT [7] was used for this PDF analysis.

ているとの結論に至った。最終の解析結果を Fig.2 並びに Table 2 に示す。 R 因子は、model 1 を仮定したとき、8.86 %であったものが、6.09 % 迄下がった。Figure 2 に見られるように観測強度 (二体分布相関関数) と、計算強度との一致も、頗る良い。

現在報じられている状態図[9]によると、Ge-Sb 二元系は、ほぼ、全組成領域に亘って、固溶しない。この状態図によると、今回、実験に用いた $\text{Ge}_{0.135}\text{Sb}_{0.865}$ は、この Sb-rich な組成においても、Ge は、Sb に固溶せず、diamond 構造を有した Ge と、A7 型構造を有した Sb の二相が共存した、共晶体となる筈である。しかしながら、スパッタ蒸着したアモルファス薄膜を瞬間的なレーザー照射によって結晶化させた本試料は、Ge と Sb が、別々の A7 型構造に結晶化し、それらの二相共存状態となっていた。このような A7 型構造に結晶化した Ge は、我々の知る

限り、これまでに報告が無い。この A7-Ge に関し、解析された構造パラメータ ($a = 4.21882$ Å, $c = 11.2500$ Å, $z = 0.239665$ / Table 2 参照) を用いて状態密度 (DOS / density of states) を第一原理計算[10]により求めてみた。結果を、図 (Fig. 3) に示す。DOS のパターンは、Sb や Bi、更には空間群 $R-3m$ 、 $P-3m1$ に結晶化する、GeTe-Sb₂Te₃、Sb-Te、Bi-Te 二元系化合物のもの[11, 12]と酷似している。これらの化合物は、主に p-p 結合により隣の原子と結合しており、その状態密度は価電子帯と、伝導帯の間に狭いギャップ(ディップ)をもった、半金属、或いはナローギャップ半導体になる。A7-Ge 以外の化合物では平均の価電子 (p 電子) 数が 3 であり、p 電子は価電子帯を完全に満たしている (HOMO / highest occupied molecular orbital がギャップに位置する) が、Ge はそれらよりひとつ p 電子が少ないため、図に観られるように、p 電子は、価電子帯の中途までしか満たすことができない。そのため、この A7 型の Ge は、非常に良い電気伝導性を有するものと考えられる。今回見出した、(個別に) A7 型構造に結晶化した Ge、Sb の共融混合物も、徐々に温度を上げてゆくと、約 400K にて、Ge は本来のダイヤモンド構造に変化した。

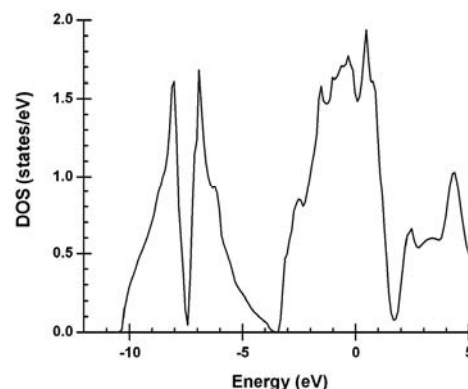


Fig. 3. DOS diagrams for Ge_{0.135}Sb_{0.865} obtained using band calculations. The Fermi level (HOMO) corresponds to 0 eV. Narrow band gaps can be seen between the valence and conduction bands at 1.8 eV.

Table 2. PDF Refinement results for Ge_{0.135}Sb_{0.865} at 86 K performed by assuming that the Ge and Sb are separately crystallized into A7-type structures. Space group is $R-3m$. Standard deviations are shown in parentheses. Final R -factor is $R_{wp} = 6.09$ %.

$a = 4.17718$ (1) Å and $c = 11.3175$ (1) Å							
Phase #1	site	g	x	y	z	U_{11} (Å ²)	U_{11} (Å ²)
Sb	6c	1.0	0	0	0.231898 (1)	0.101742 (5)	0.14961(16)
$a = 4.21882$ (4) Å and $c = 11.2500$ (2) Å							
Phase #2	site	g	x	y	z	U_{11} (Å ²)	U_{11} (Å ²)
Ge	6c	1.0	0	0	0.239665 (4)	0.101742 (5)	0.14961(16)

今後の課題：

Rietveld 法は、単結晶を得ることが難しい材料に関しても、その粉末回折データを測定することができるならば、高精度な構造解析を行える非常に素晴らしい解析ツールである。しかしながら、微細な結晶子からなる複合材料の場合、特にそれらが同じ構造に結晶化している場合は、その材料から得られる回折線は、回折線同士が酷く重複し、検出器を工夫した高分解能測定によっても、二相を分離するのは困難となってくるであろう。今回の研究は、そのような材料であっても、PDF 解析を併用することによって、二相を個別に解析できることが示された。現在、産学を問わず、微細な材料を複合化させた、所謂ナノコンポジットを形成して、新たな特性を産み出そうと日夜研究開発が進められている。この報告で示した解析手法は、このような材料の構造解析に、有効に適用できるものと期待される。尚、この材料の相変化材料としての有用性については、現在、デバイス特性との関わりの中かで、検討を行っている最中である。

参考文献：

- [1] Yamada, N., Ohno, E., Nishiuchi, K., Akahira, N., and Takao, M.; *J. Appl. Phys.* **69**(5), 1 (1991), 2849.
- [2] Cabral, Jr. C., Krusin-Elbaum, L., Bruley, J., Raoux, S., Deline, V., Madan, A., and Pinto, T.; *Appl. Phys Lett* **93** (2008), 071906.
- [3] Nishibori, E., Takata, M., Kato, K., Sakata, M., Kubota, Y., Aoyagi, S., Kuroiwa, Y., Yamakata, and M., Ikeda, N.; *Nucl. Instrum. Methods* **A467-468** (2001), 1045
- [4] Rietveld, H. M.; *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), 65
- [5] Egami, T. & Billinge, S. J. L. *Underneath the Bragg Peaks: Sstructural Analysis of Complex Materials* (Oxford: Pergamon, Elsevier, 2003).
- [6] Petříček, V. & Dušek, M., Jana2000 Crystallographic Computing Program, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2000.
- [7] Farrow, C. L., Juhás, P., Liu, J. W., Bryndin, D., Božin, E. S., Bloch, J., Proffen, Th., and Billinge, S. J. L.; *J. Phys.: Condens. Matter.* **19** (2007), 335219.
- [8] G. L. Clark: *Applied X-Rays* (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [9] Edited by E. A. Brandes and G. B. Brook: *Smithells Metals Reference Book* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992) 7th ed.
- [10] 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/>)
- [11] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Tabata, Y., Takata, M.; *Inorg. Chem.* **45** (2006), 2235.
- [12] Matsunaga, T., Kojima, R., Yamada, N., Kifune, K., Kubota, Y., Takata, M.; *Chem Mater.* **20** (2008), 5750