

## GeSbTeSe系相変化材料の結晶構造 Structural analysis of GeSbTeSe phase-change materials

松永利之<sup>1)</sup>, 児島理恵<sup>2)</sup>, 山田昇<sup>2)</sup>, 木船弘一<sup>3)</sup>, 久保田佳基<sup>4)</sup>  
Toshiyuki Matsunaga<sup>1)</sup>, Rie Kojima<sup>2)</sup>, Noboru Yamada<sup>2)</sup>, Kouichi Kifune<sup>3)</sup>, Yoshiki Kubota<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>パナソニック(株) マテリアルサイエンス解析センター

<sup>2)</sup>パナソニック(株) デジタル・ネットワーク開発センター

<sup>3)</sup>大阪府立大学 総合教育研究機構

<sup>4)</sup>大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻

<sup>1)</sup>Materials Science and Analysis Technology Center, Panasonic Corporation

<sup>2)</sup>Digital & Network Technology Development Center, Panasonic Corporation

<sup>3)</sup>Faculty of Liberal Arts and Sciences, Osaka Prefecture University

<sup>4)</sup>Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

相変化記録材料  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2(\text{Te},\text{Se})_5$  の構造と温度との関係をも、粉末回折法を用い調べた。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  は、スパッタ法に依らなくても、通常のメルト-クエンチ法によりアモルファス相を得ることができ、その相は  $300^\circ\text{C}$  付近まで維持された。しかしながら、この化合物は、 $300^\circ\text{C}$  以上で、斜方晶の結晶相に相転移した。一方、同様にメルト-クエンチ法により作成された  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2(\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_5$  は、NaCl 型構造に結晶化していた。この化合物は、高温で  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  結晶相と同一構造に相転移した。

キーワード：相変化記録、GeTe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 擬二元系、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>(Te<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>)<sub>5</sub>、粉末 X 線回折、昇温測定、Le Bail 法

### 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-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、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 10 年に及ぶ研究を通し、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]。また書き換え型の相変化記録材料は、記録の長時間保持と記録の高速書き換えという、一見相容れない、二つの特性を兼ね備えていなければならない。相変化記録も、他の記録媒体と同様、更なる高密度記録が求められている。現行、ディスク一枚あたり 50GB の記録容量を持っているが、我々は、2~5 年後には、500GB~1TB の高密度ディスクを開発しなければならない。しかしながら、高密度化に伴い、ひとつのアモルファス記録マークを構成する原子の数は、現行の数千万個から、1TB ディスクでは数十万個にまで減少する。即ち、高速相変化性を

追求しつつも、より少ない原子集団で記録の安定性も確保していかなければならないのである。SやSeは、Teよりも共有結合性が高いので、Teをそれらの元素で置き換えることにより、アモルファス相の安定性が得られるものと期待される。

### 実験：

試料は、Arガス封入した石英管中で、電気炉を用い熔融し、氷水中で急冷することにより作製した。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[4]にて行い、結晶構造はLe Bail法[5]によって検討した。用いたプログラムは、JANA2000[6]である。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。

### 結果および考察：

CeO<sub>2</sub>標準試料から、用いた放射光の波長は0.42354Åと決定された。図1に観られるように、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>のTeをSeに置き換えたGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>では、スパッタ蒸着のような非熱平衡的作成法によらなくても、炉で溶かし、氷水中に焼入れするだけで、アモルファス相が得られた。このアモルファス相は安定で、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>が140°C近辺でNaCl型準安定相に結晶化するのに対して、300°C付近まで安定に存在した。このことは、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>がGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>に比べ、遥かにアモルファスの安定性が高いことを示している。また300°Cを超えて更に温度を上げると、このGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>アモルファス相は、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>と異なり、NaCl型準安定相を形成することなく（ただ、極短時間、形成している可能性はある）、GeSe、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>と同じ、斜方晶に相転移した。この結晶相についてLe Bail解析した結果は、a=11.872, b=3.992, c=47.026 Åであった（図2）。

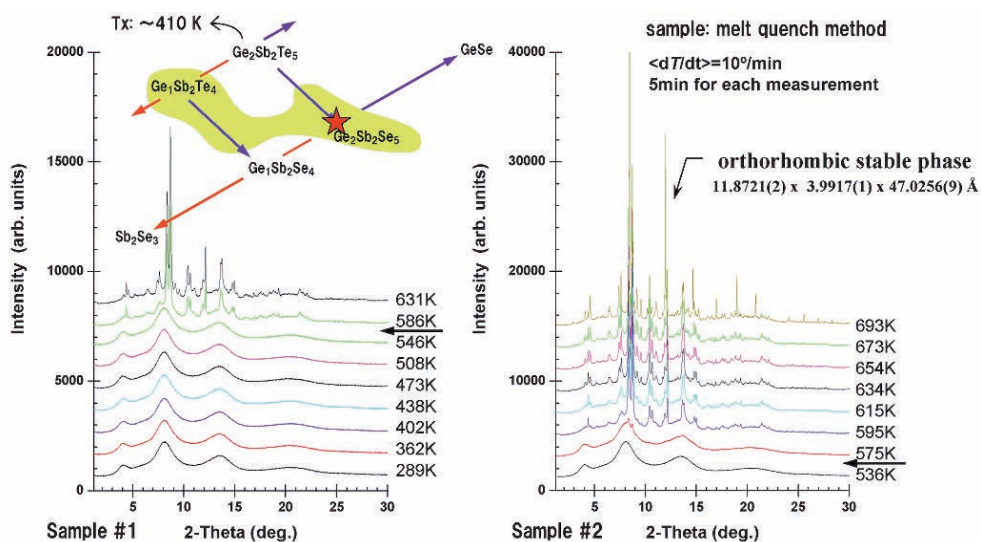


図1 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>の昇温X線回折測定結果。同一バルクから得られた粉末試料を、二つのキャピラリーに分けて入れて測定(Sample #1 and Sample #2)。矢印で示した温度付近に、アモルファス-結晶相転移点が存在する。

この結晶構造については、現在、解析中であるが、原子配列は、GeSeとも、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>とも異なっているようである。一方、Seを、20%のTeで置き換えたGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>(Te<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>)<sub>5</sub>は、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>と異なり、同様のメルト-クエンチ法により、アモルファス相に個化することなく、既にNaCl型構造に結晶化し

ていた (図3)。この化合物は、更なる昇温により、NaCl型構造から、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ と同じ回折パターンを示す斜方晶に構造相転移した。このことは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2(\text{Te},\text{Se})_5$ において、Teが、NaCl型構造を形成するためには、不可欠な元素であることを示唆している。

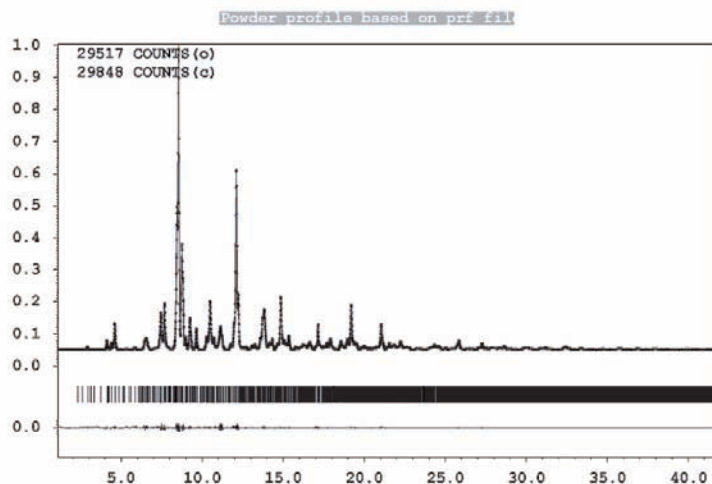


図2  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ 結晶相のLeBail解析結果(RT)/空間群:  $\text{Pnma}$ ,  $a=11.872(1)$ ,  $b=3.992(1)$ ,  $c=47.026(1)$  Å ( $R_w = 1.39\%$ )

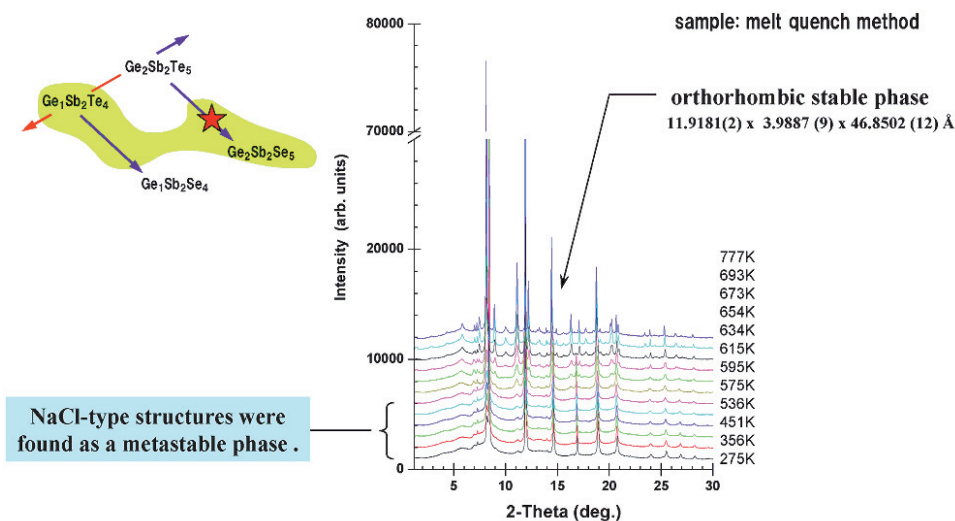


図3  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2(\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_5$ の昇温X線回折測定結果。NaCl型構造から、約300°Cで、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ と同じ斜方晶に構造相転移した。

よく知られているように $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系化合物は、アモルファス相からNaCl型構造(準安定相)に相転移した後、空間群:  $P\bar{3}m1$  や  $R\bar{3}m$  で記述される、積層仕様が異なるだけで互いに構造が酷似した、一連のNaCl構造を基本としたホモログス相に相転移する。一方、 $\text{GeSe-}$

Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>は、GeSe、Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の全てが、NaCl型構造空間群：Pnmaで記述される、斜方晶に結晶化した。また、GeSe、Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>の構造に、GeTe(2R)、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(15R)との類似性は観られない。GeSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>擬二元系の結晶は、組成によらず、全てが、斜方晶で記述され、その原子配列のみが、組成によって変化していくのかもしれない(今後、Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>などの構造も検討して行く予定である)。このように、Teを同族のSeで置き換えただけで、それらがとり得る結晶相の構造は大きく異なっていることがわかった。この構造の差異は、同じ族に属する元素ではあるが、SeとTeの共有結合性の差異に大きく依存しているものと思われる。アモルファス相、結晶相の精密な構造解析を含め、今後の更なる研究がまたれる。

## 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] 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
- [5] 中井 泉、泉 富士夫; “粉末 X 線解析の実際” (朝倉書店, 東京, 2002).
- [6] Petříček, V. & Dušek, M., Jana2000 Crystallographic Computing Program, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, 2000.