

特集：放射光利用の広がり(2)

高速相変化光記録材料のシンクロトロン放射光による研究

松永利之^{1*}, 山田昇²¹松下テクノロジーサーチ分析技術グループ*²松下電器産業㈱メディア制御システム開発センター

Studies of High-Speed Phase-Change Materials Using Synchrotron Radiation

Toshiyuki MATSUNAGA¹ and Noboru YAMADA²¹Characterization Technology Group, Matsushita Technoresearch, Inc.²Storage Media Systems Development Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

Abstract

The crystal structures of the phase-change materials Au-Ge-Sn-Te, GeTe-Sb₂Te₃, and Ag-In-Sb-Te compounds, which are crystallized by laser irradiation, have been investigated for several years using synchrotron radiation and the large Debye-Scherrer camera installed at SPring-8's BL02B2 beamline. These three compounds crystallize into a single phase with a cubic or a pseudo-cubic structure as the structural unit (a cubic or a pseudo-cubic lattice is very isotropic in symmetry). Their constituent atoms tend to occupy the lattice sites randomly, and the occupied volume per single atom is large. All of the materials consist of randomly oriented crystallites about 100 Å in diameter. Moreover, GeTe-Sb₂Te₃ and Ag-In-Sb-Te compounds have high coefficients of thermal expansion, which suggests that the phase change from amorphous to crystalline can be effected at low energies. The characteristics commonly seen in these high-speed phase-change materials, i.e., crystallization into a single phase, isotropic symmetry, random atomic occupation, small grain size and random grain orientation, combined with large coefficients of thermal expansion, all suggest that atoms migrate over very short distances and with very low energy input, allowing crystallization to be completed rapidly. This means that the time taken to erase a record can be markedly shortened.

1. はじめに

DVD-RAM (Rewritable DVD) に代表される書換型光ディスクでは、物質の相変化に伴う光学特性の変化を利用して情報記録を行っている。現在、最もよく知られている相変化材料は GeTe-Sb₂Te₃ 擬 2 元系材料薄膜であって、数 10 ns という短いレーザー照射により、結晶相-アモルファス相間の可逆的構造変化が誘起され、反射率や透過率等の光学的特性が変化する。すなわち、記録する場合には、強いパワーでレーザー照射を行い、照射部を瞬時に融点 (600°C 近傍) 以上に加熱して熔融した後、急冷してアモルファス状態の記録マークを形成する。また、消去する場合には、レーザーパワーをやや弱くし、400°C 程度にまで昇温することで、上記アモルファスマークを結晶化する。そして、記録した信号を再生する場合には、記録マークに変化を与えない程度にレーザーパワーを十分低くして照射し、その反射光の強度変化を読みとる。

上記相変化メモリの原理が提唱されたのは 1970 年代初めであるが、最初の実用化 (1990 年) までには、20 年の月日を要した。この間は、理想的な相変化材料を探索する時代であったといえる。一般に、S, Se, Te 等のカルコゲン系半導体元素は比較的容易にアモルファス化することが知られており¹⁾、1970 年代初めには、とくに Te をベースとする種々の低融点共晶組成が検討された。しかしながら、これらの材料系は、小さなレーザーエネルギーで容易に

アモルファス化するという利点を有する反面、レーザー照射による高速結晶化とアモルファス相の熱的安定性の両立が難しい、可逆相変化の繰り返し性能が低い等の基本課題があり、実用化には至らなかった。

この相変化材料の開発に新たな局面を切り開ききっかけになった重要な仕事は、1986 年の Chen 等²⁾ による化合物組成 GeTe の提案と、著者らによる多元系単一相組成 TeGeSnAu の発表である³⁾。Chen らは Ge-Te 2 元系において、化合物組成 GeTe が、高いアモルファス相の安定性と結晶化時間の極小値を両立することを示した。また、著者らは、上記材料組成がレーザーアニール時には準安定的に単一結晶相をとり、その結果、結晶化時間が大幅に短縮されることを明らかにした。これらの発表は、その後の相変化光メモリ材料の研究開発に明確な指針を与え、1987 年の単一相材料 GeTe-Sb₂Te₃ 系の発表へとつながった⁴⁾。整理すれば、高速結晶化材料に必要な条件として、

- 1) 単一相を形成する材料 (代表的には化合物組成) であること。
 - 2) 特性を微調整するという観点から、単一相が十分広い組成的許容幅を有すること。
- の 2 つの項目が相変化光メモリ材料を探索する上での重要な指針となった。

著者らは、現在も、更に特性の良い相変化材料の開発に取り組んでいるが、その際、結晶構造、及びその熱特性を

* 松下テクノロジーサーチ 〒570-8501 大阪府守口市八雲中町 3-1-1
TEL: 06-6906-4916 FAX: 06-6906-3407 E-mail: matunaga@mtr.mei.co.jp

詳細に調べ、結晶-非晶質相転移プロセスを明確にしていくことが重要な研究課題の一つであると考えている。そこで、著者らは、ここ数年間、Au-Ge-Sn-Te 化合物⁵⁾、GeTe-Sb₂Te₃擬二元化合物⁶⁾、そしてCD-RW等を用いられているAg-In-Sb-Te 4元化合物⁷⁾の結晶構造、それらと温度との関わりを、シンクロトロン放射光によって詳細に調べてきた。SPring-8, BL02B2ラインに設置された大型デバイ-シェラーカメラ^{8,9)}を用いると、通常の粉末X線回折 (Fig. 1) よりもはるかに分解能の高い回折図形を得ることが可能となり (3.結果の Fig. 7 参照)、今まで困難であったAg-In-Sb-Te 4元化合物の結晶構造を明らかにすることができる。また光源が極めて明るく、またディテクターにイメージングプレートを用いているため、少ない試料量でも良質の回折データが得られ、更に高温、低温実験も迅速に行える。本論文では、これら三種類の材料についての解析結果をレビューするとともに、その結果を詳細に比較、検討し、これら高速相変化材料に共通してみられる結晶構造、物性について議論する。

2. 実験

回折測定用試料は、何れの試料についても、次に示す方法により作成した。まず記録膜を、直径120 mmのガラス製ディスク板上にスパッタ法にて5000 Å厚程度形成する。成膜直後は非晶質状態である。これをレーザー照射により結晶化 (initialize) させた。この状態での記録膜の回折図形を、実験室の装置 (RIGAKU RINT-2500) を用い、予め記録しておいた (Fig. 1 参照)。次に記録膜をスパチュラーを用いて擦り落とし粉末化する。その粉末を内径0.2 mm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。キャピラリーの一端は、大気中に解放となっている。

回折実験は、高輝度光科学研究センター (SPring-8), BL02B2ラインを用いた。放射光を、前置コリメーターミラーと二結晶分光器により、平行化、単色化させ、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29.5 keV程度である。デバイ-シェラーカメラのカメラ半径は278 mm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 μm²である。これは約0.02°の角度分解能に対応する。

得られた回折パターンをJCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) データベース¹⁰⁾と照合し構造の同定を行い、更にWPPF法¹¹⁾により格子定数、プロファイルパラメーターを精密化した後、結晶構造をRietveld法¹²⁾によって精密に決定した。用いたプログラムは、RIETAN¹³⁾である。場合によっては、Rietveld解析の精度を向上させるため、50 μm²のピクセルサイズにて強度データを読み込んだ。

常温において、CeO₂ ($a=5.4111$ Å) 粉末の回折線も、レファレンス試料として同じ条件にて記録し、用いた放射

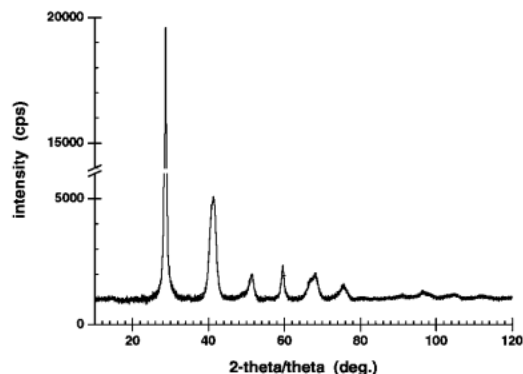


Figure 1. The X-ray diffraction pattern of a AgInSbTe quadruple compound taken at room temperature using a conventional powder diffractometer with a curved graphite counter monochromator and a rotating Cu anode.

光のエネルギーを確認した。低温、高温実験は、所望の温度に設定したN₂ガスをキャピラリーに吹き付けることにより行った。試料の組成は、ICP発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) により調べた。

3. 結果

ガラスディスク上に形成された記録膜は、初期化した状態で、何れの化合物のものも、平均結晶子サイズが100 Å程度、ほぼ無配向の多結晶体となっていた。以下に、三種の化合物について放射光を用い明らかとなった結晶構造、及び構造と温度との関係を順次示す。

3.1 Au₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀

構造解析の結果を、Table 1に示す。レーザー結晶化させたAu₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀薄膜 (粉末化) は空間群 $Pm\bar{3}m$ ¹⁴⁾ に属し、四種の元素がランダムに1(*a*)サイトを占有し、 $a=3$ Å程度の単純立方格子を形成している。格子定数、温度因子の温度依存性を、Fig. 2, Fig. 3に示す。両者とも、温度に伴い直線的に変化していた。Figure 2から室温での体膨張率を求めると約 $3.03 \times 10^{-5}/K$ となる。等方的な物質の場合、体膨張率 $\approx 3 \times$ 線膨張率となる¹⁵⁾。また、熱振動による原子の平均二乗変位 (\bar{u}^2) と温度因子 (B) との間には、 $\bar{u}^2 = B/8\pi^2$ なる関係が存在する¹⁶⁾。この関係を用い、Fig. 3から、室温での平均二乗変位の増加率 ($\partial B/B\partial T$) を求めると、 $1.05 \times 10^{-3}/K$ となる。こ

Table 1. Refined structural parameters for Au₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀, space group $Pm\bar{3}m$, at room temperature. Standard deviation for B is shown in parenthesis. The final R -factors and lattice parameter are $R_{wp}=2.99\%$, $R_p=1.94\%$, $R_1=1.02\%$, R_{wp} expected = 0.90% and $a=2.99492(46)$ Å.

| atom | site | g | x | y | z | $B(\text{Å}^2)$ |
|----------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Au, Ge, Sn, Te | 1(<i>a</i>) | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 3.2(5) |

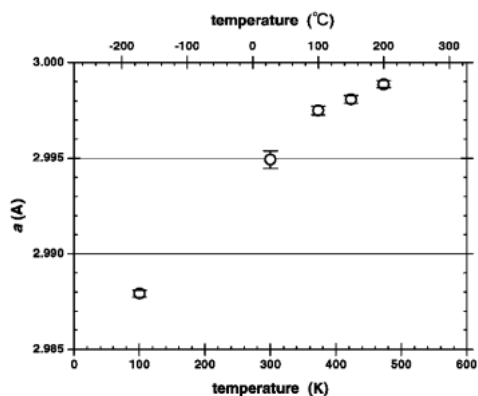


Figure 2. Temperature dependence of the lattice constant of $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$.

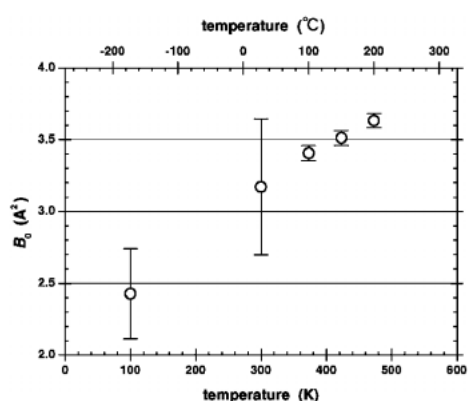


Figure 3. Temperature dependence of the isotropic temperature factor of $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$. The errors for 100°C, 150°C, and 200°C were estimated using the conventional method¹³⁾.

の単純立方構造そのものは400°Cに至るまで単一相として保持される。しかしながら250°C以上では、Teの価数の異なる様々の酸化物が形成されて、急激に複雑な回折パターンとなり、Rietveld解析が困難となった。400°C以上では、全ての結晶性ピークが消滅した。

3.2 GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系

$\text{Ge}_{22.4}\text{Sb}_{22.7}\text{Te}_{54.9}$ ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$), 及び $\text{Ge}_{35.2}\text{Sb}_{12.3}\text{Te}_{52.5}$ ($\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$) に関する構造解析の結果を **Table 2** に示す。レーザー結晶化させた GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元化合物は、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する。構成元素の内、Teは4(a)サイトを100%占有し、一方Ge, Sbはランダムに4(b)サイトを占有していて、 $a=6\text{Å}$ 程度のNaCl型構造を形成している¹⁷⁾ (**Fig. 4**)。ただ4(b)サイトは、完全に原子で満たされておらず、組成に応じて、つまり前者は約18 at.%, 一方後者は10 at.%程度のvacancyを含んでいる。4(b)サイトの g -パラメータを可変にし精密化しても、何れの試料についても、 g は標準偏差の範囲内で1であるとの結果を得た。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、300°C付近まで構造変化することなくNaCl型構造を維持し続ける。しかしながら、約300°C

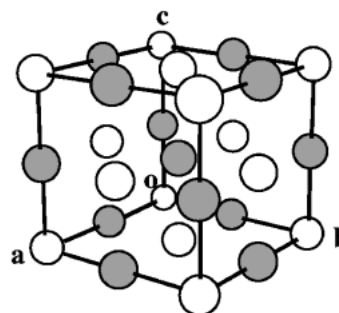


Figure 4. The crystal structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ shown schematically in perspective. Open circles show atomic positions for Te. Gray-filled circles show those for Ge or Sb.

Table 2. Refined structural parameters for (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and (b) $\text{Ge}_6\text{Sb}_2\text{Te}_9$, space group $Fm\bar{3}m$, at room temperature. Standard deviations are shown in parentheses. The final R -factors and lattice parameters are (a) $R_{\text{wp}}=6.08\%$, $R_p=4.61\%$, $R_1=1.98\%$, R_{wp} expected=3.52% and $a=6.03686(5)\text{Å}$, and (b) $R_{\text{wp}}=4.71\%$, $R_p=3.24\%$, $R_1=1.42\%$, R_{wp} expected=1.77% and $a=6.00028(26)\text{Å}$.

| (a) atom | site | g | x | y | z | $B(\text{Å}^2)$ |
|---|------|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Te _{1.0} | 4(a) | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 1.3(2) |
| Ge _{0.408} Sb _{0.413} | 4(b) | 1.0 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 3.6(3) |
| (b) atom | site | g | x | y | z | $B(\text{Å}^2)$ |
| Te _{1.0} | 4(a) | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 1.1(2) |
| Ge _{0.670} Sb _{0.234} | 4(b) | 1.0 | 1/2 | 1/2 | 1/2 | 3.6(3) |

から同定困難な回折線が加わり、その温度以上のデータについてはRietveld解析が困難となった。ただ、NaCl型構造によるピークは、少なくとも500°C付近まで存在し続けた。

格子定数、温度因子の温度依存性を、**Fig. 5**, **Fig. 6**に示す。格子定数は、低温では温度に伴い直線的に変化しているが、高温ではその増加率が減少してゆく傾向にある。室温での体膨張率は $6.24 \times 10^{-5}/\text{K}$ である。一方温度因子の方は、4(a), 4(b)サイト共、温度に伴いほぼ直線的に変化していた。4(b)サイトの原子、Ge/Sbは、4(a)サイトの原子、Teに比べ、激しく熱振動している。4(a), 4(b)サイトに共通の等方的熱振動を仮定しRietveld解析を行い、室温における原子の平均二乗変位の増加率を求めると、 $1.82 \times 10^{-3}/\text{K}$ となった。

3.3 Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}

構造解析の結果を**Fig. 7**並びに**Table 3**に示す。レーザー結晶化させたAg_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}薄膜(粉末化)は、空間群 $R\bar{3}m$ に属し、四種の元素がランダムに6(c); 0, 0, z を占有して、As, Sb, Bi等と同様のA7型構造¹⁸⁾を形成している(**Fig. 8**)。この化合物は300°C付近まではA7型構造の単一相であったが、350°CにおいてはA7型構造と共にSb₂O₃のピークが出現した。恐らくSbが選択的に酸

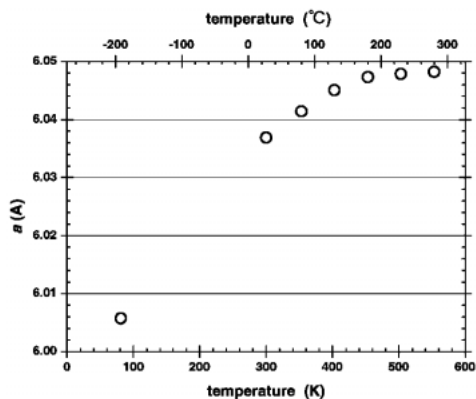


Figure 5. Temperature dependence of the lattice constant of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. The errors are smaller than the marks.

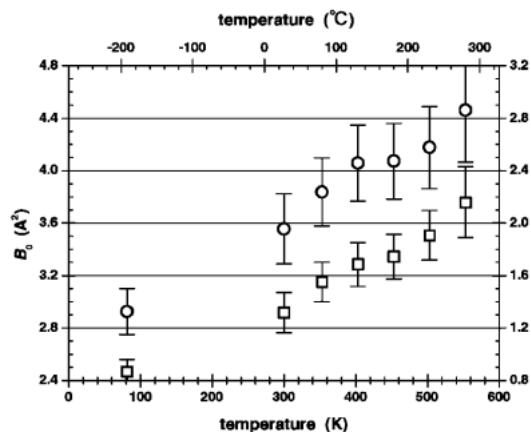


Figure 6. Temperature dependence of the isotropic temperature factors for 4(a) and 4(b) sites in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. The temperature factors for 4(a) and 4(b) sites are shown as open squares (right hand scale) and circles (left hand scale), respectively.

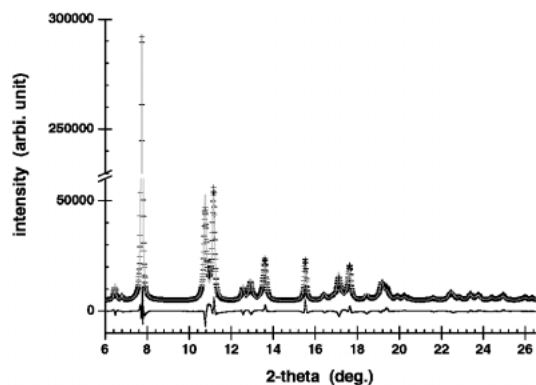


Figure 7. Observed (+) and calculated (gray line) X-ray diffraction profiles of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ at room temperature. A difference curve (observed-calculated) appears at the bottom of the Figure.

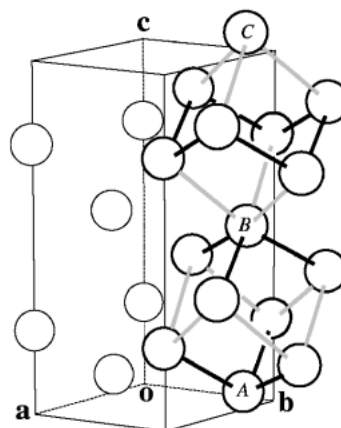


Figure 8. A7-type crystal structure shown schematically in perspective. The unit cell is shown by means of a hexagonal lattice. Open circles show atomic positions. Interatomic bonds, illustrated with thick black and gray lines, outline the two kinds of basic cells distorted in the z direction. Atoms labeled A , B and C exist on the same threefold rotation-inversion axis.

Table 3. Refined structural parameters for (a) the low temperature phase of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$, space group $R\bar{3}m$, at room temperature, and for (b) the high temperature phase, $R32$ or $R3m$, at 550°C . Standard deviations are shown in parentheses. The final R -factors and lattice parameters are (a) $R_{\text{wp}} = 5.62\%$, $R_{\text{p}} = 3.96\%$, $R_1 = 0.83\%$, $R_{\text{wp}} \text{ expected} = 1.08\%$ and $a = 4.35530(29) \text{ \AA}$, $c = 11.27637(82) \text{ \AA}$, and (b) $R_{\text{wp}} = 8.22\%$, $R_{\text{p}} = 6.05\%$, $R_1 = 3.54\%$, $R_{\text{wp}} \text{ expected} = 2.55\%$ and $a = 3.18256(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.835(32)^\circ$ in rhombohedral cell. The rhombohedral cell can be replaced with a hexagonal cell of $a = 4.3748 \text{ \AA}$, $c = 5.8087 \text{ \AA}$.

| (a) atom | site | g | x | y | z | $B(\text{\AA}^2)$ |
|----------------|------|-----|-----|-----|-----------|-------------------|
| Ag, In, Sb, Te | 6(c) | 1.0 | 0 | 0 | 0.2357(5) | 1.52(29) |
| (b) atom | site | g | x | y | z | $B(\text{\AA}^2)$ |
| Ag, In, Sb, Te | 1(a) | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 5.93(26) |

化されているものと思われる。この Sb_2O_3 は、昇温に伴い A7 型構造と共存しつつ成長して行き、 550°C においては約 12 wt.% 生成されていた (Rietveld 解析結果)。A7 型構造は、少なくともこの温度まで結晶として存在するが、 600°C ではその結晶質のピークは全て消滅し、 Sb_2O_3 のみの回折パターンとなった。

温度に伴う、格子定数、原子座標 (z 値)、第 1、第 2 最近接原子間距離の比 (r_2/r_1)、及び結合角の変化の様子を、それぞれ、**Fig. 9**, **Fig. 10**, **Fig. 11** に示す。室温での体膨張率は $7.09 \times 10^{-5}/\text{K}$ である。温度因子の温度依存性を、**Fig. 12** に示す。温度因子は、室温付近では温度に伴い直線的に変化するが、 300°C 付近から急激に増加し、指数関数的に変化する傾向にある。 550°C より高い温度では、この化合物においてはもはや結晶を維持することができず、非晶質相 (液相) に相転移するものと考えられる。非晶質に転移する (溶融) 直前の 550°C では、原子の熱振動によ

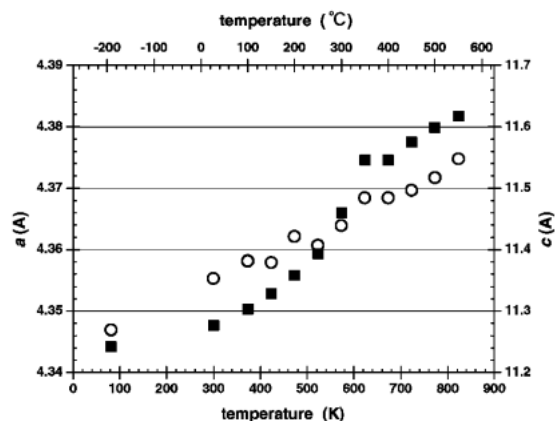


Figure 9. Temperature dependence of the a and c axes of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$. Open circles and filled squares represent a and c respectively. The errors for the lattice constants are smaller than the marks.

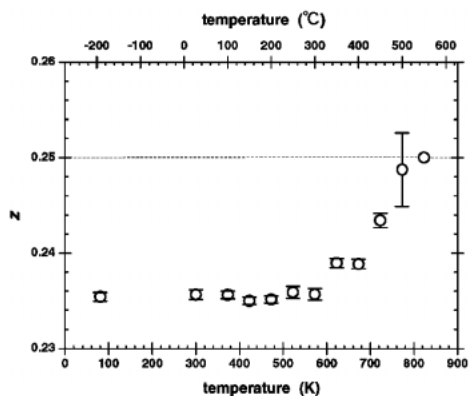


Figure 10. Temperature dependence of z in the $6(c)$ site of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$. z is fixed to $1/4$ above 501°C due to phase transition in the high temperature phase.

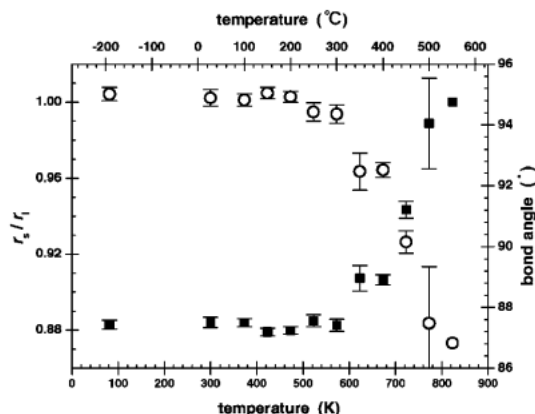


Figure 11. Temperature dependence of r_s/r_1 and bond angle of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$. Filled squares and open circles represent r_s/r_1 and bond angle, respectively. r_s/r_1 is fixed to unity above 501°C due to phase transition in the high temperature phase.

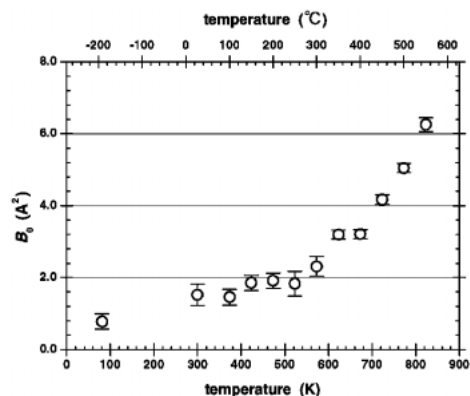


Figure 12. The isotropic temperature factors of $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ are shown as a function of temperature.

る平衡位置からの平均変位は、 0.28 \AA 程度となり、最近接原子間距離の10%近くに達している。室温における原子の平均二乗変位の増加率は、 $1.99 \times 10^{-3}/\text{K}$ であった。

4. 議論

以上述べたように、シンクロトロン放射光を用いた構造解析より得た3つの薄膜物質の結晶構造を1~3で総括し、次いで4において、これら代表的な相変化材料の高速結晶化性能と結晶構造との関係について議論する。

4.1 $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ の結晶構造

$\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ 材料の主元素 Te と次に多い Au との Au-Te 2 元系の場合、その熱平衡状態での金属間化合物は、唯一 AuTe_2 が知られている。 AuTe_2 は単斜晶系 ($C2/m$) に属し、Au と Te は順に $2(a)$ 、 $4(i)$ サイトを占有している¹⁹⁾。

$\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ を十分にアニールし結晶化させると、この AuTe_2 相と、NaCl 型構造を持つ相の、2 相共存状態となるとが報告されている²⁰⁾。しかしながらレーザーを用い結晶化させた $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ は、四元系であるにも拘わらず、非常に単純な結晶構造 (単純立方晶) を持つ単一相へと結晶化し、4 種の元素は、どの原子サイトも、ランダム且つ等しく占有していることが判明した。実は、Au-Te 系では、準安定的に単純立方晶が出現することが報告されているが²¹⁾、この Au-Te 系の単純立方格子の各サイトが、Au, Te, Ge, Sn の 4 元素に置き換わった構造と考えることができる。

単純立方格子は、空間的に非常に隙間のある構造、即ち密な充填構造ではない²²⁾。金属、化合物を問わず、常温、常圧で、単純立方晶に結晶化する物質は希である。例えば、純金属においては、ポロニウム (Po) のみが単純立方構造をとるとされている²²⁾。

4.2 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の結晶構造

$\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系は、熱平衡状態で、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 GeSb_2Te_4 、 GeSb_4Te_7 、の 3 つの金属間化合物を形成する

ことが知られている²³⁾。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る。Ge₂Sb₂Te₅、GeSb₂Te₄、GeSb₄Te₇は順に9層 (*P3m1*, 4.20 × 16.96 Å), 21層 (*R3m*, 4.21 × 40.6 Å), 12層 (*P3m1*, 4.21 × 23.65 Å) 構造となっている^{24,25)}。

しかしながら GeTe-Sb₂Te₃ 擬二元系化合物薄膜は、レーザー照射により、GeTeが少なくとも50 mol%から100 mol%の広い組成領域で、準安定相としてのNaCl型構造単一相に結晶化する²⁶⁾。NaとClは、それぞれ、面心立方格子を形成し、互いに*x*方向 (或いは*y*, *z*方向) に1/2ずれた、入れ子構造になっている²²⁾。Ge₂Sb₂Te₅においては、Teは4(*a*)サイトを100%占有するが、4(*b*)サイトはGe/Sbの他に、vacancyが20 at.%近く存在する。この化合物に、たとえばSbを添加してゆくと、Sbはvacancyを埋めてゆくように思われる。しかしながら過剰なSbの4(*b*)サイトへの侵入はみられなかった。代わりに過剰Sbの添加に伴い、Ge₂Sb₂Te₅の平均結晶子サイズが減少する。恐らく添加されたSbはGe₂Sb₂Te₅の結晶粒界に分布し、その結晶成長を抑制しているものと推定される⁶⁾。

この準安定相NaCl型構造は、擬二元系上で組成が変化しても、4(*a*)サイトは常にTeが100%占有するが、一方4(*b*)サイトのvacancy量は組成とともに連続的に変化する。我々はGeSb₂Te₄においても、4(*b*)サイトに、ほぼ25 at.%, vacancyが存在することを確認している。Vacancyの存在は、より少ない原子でより大きな体積を占有していることを示唆している。因みに室温において、Ge₂Sb₂Te₅安定相の原子密度が3.47 × 10²² atoms/cm³であるのに対し、準安定相は3.31 × 10²² atoms/cm³である。このように、この擬二元系の薄膜は、レーザー照射により、広い組成領域で、vacancyを含むNaCl型構造に結晶化するという、非常に興味深い特徴を持っている。

4.3 Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}の結晶構造

Figure 8にみられるように、A7構造は、室温において、1つの原子を含む単純立方格子が3回反軸の方向に縮まったものと広がったものの、2種類が存在する構造と考えることができる。もしもこれらのセルが等しいサイズの菱面体、或いは立方体であるならば等距離6配位となるが、A7型構造においては原子間距離の短いもの (*r_s*) と長いもの (*r_l*) の、2種類に分かれた6配位となっている²²⁾。*z*, *r_s*/*r_l*は、300°C付近までは、それぞれ、ほぼ0.235, 0.88程度の値を維持しているが、その温度以上では急激に大きくなり、501(±5)°C以上で、それぞれ、1/4, 1に固定される。この時、図に示される二種類のセルは全く等しくなり、これが新しい単位格子となる。この温度で、Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}は、空間群:*R32*或いは*R3m*, *a* = 3.182 Å, $\alpha = 86.8^\circ$ の別の菱面体晶 (六方晶表示では, $a_{\text{high}} = a_{\text{low}}$, $c_{\text{high}} = c_{\text{low}}/2$) に、二次の結晶構造相転移する⁷⁾。

このように、Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}は、温度により原子位置が変化し、更に構造相転移も生じるといった、他の二つの化合物にはみられない特徴を持っている。Sb-Te二元系は、組成により、幾つかの金属化合物を形成する²⁷⁾。Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}が、他の二つの化合物と同様、安定相を持つのか否か、更に調査を進めて行きたい。

4.4 構造物性

書換型相変化光記録メディアにとって、記録マーク (非晶質) を如何に速く消去 (結晶化) できるかが、その性能を左右する大きな鍵となる。三つの化合物、とりわけGeTe-Sb₂Te₃擬二元系、Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}は、高速結晶化に有利な1)結晶構造、2)熱物性を有している。3)では2)で展開した議論を踏まえ、これら化合物の結晶化メカニズムについて触れたいと思う。

1) GeTe-Sb₂Te₃擬二元系化合物が、現在、相変化光記録材料として、最も広く用いられている。この化合物は*a* = 6 Å程度のNaCl型構造に結晶化する。一方、同記録材料発展の引き金となったAu₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀は*a* = 3 Å程度の単純立方晶に結晶化する。GeTe-Sb₂Te₃擬二元系NaCl型化合物において、もしもこれら三種の元素が、4(*a*), 4(*b*)の区別なく、何れのサイトも均等に占有するならば、その結晶構造はAu₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀と全く等しくなる。また近年、Sb₄Te~Sb₇TeにGe, Ag, In等を少量加えた化合物も、良好な相変化特性を示す材料として注目されてきた。Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}はA7構造で、この構造も、近似的に、一辺が約3 Åのやや変形した立方体が単位格子であると見なすことができる。特にこの系で新たに見出された高温相は、ほぼ単純立方晶と見なして良いであろう。このように、これら三つの化合物は、何れの結晶も、複数の構成元素が、一つの格子サイトをランダムに占有する傾向にあり、稜の長さが3 Å程度の立方晶、或いは、擬立方晶で近似される構造に結晶化している。立方晶は、空間的に等方的な対称性を有する結晶である。つまり、アモルファス固体にレーザー照射により熱エネルギーが与えられた後、瞬時に冷却された場合、原子の移動距離が少なくて済む、単純且つ各構成元素がランダムに結晶格子を占有する構造に結晶化するものと考えられる。勿論、充分時間をかけて結晶化させた場合は、それぞれ、安定な構造に結晶化するであろう。事実、アモルファス状のGe-Sb-Teをゆっくり昇温した場合、先ずNaCl型構造に結晶化した後、安定な六方晶の構造が現れる²⁶⁾。

準安定相Ge₂Sb₂Te₅は、その安定相よりも原子密度が低い。つまり前者は後者に比べ、より少ない原子でより大きな体積を占有している。またAu₂₅Ge₄Sn₁₁Te₆₀は、そして擬似的にAg_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}も、構造的に隙間の多い単純立方体が基本格子となっている。このことは、非晶質-結晶質間の相転移において体積変動 (原子移動) が少なくて済むと同時に、より少ないエネルギー、或いはより短時間で相転移が可能であることを示唆している。

2) 固体の隣接する2原子間のポテンシャル ϕ は、**Fig. 13**に示されるように非対称的に r 方向に広がっている。温度が T_1 から T_2 に上昇し原子の熱振動が激しくなると、振動の中心点が r_1 から r_2 に移動し格子が膨張する¹⁵⁾。 ϕ の r 方向への広がりが大きいほど、熱膨張率が大きくなる。この観点から、3つの化合物を比較してみる。

Figure 14に、三つの化合物の、室温における、熱振動による原子変位の増加率 ($\partial B/B\partial T$) と、体膨張率との関係を示す。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (代表的な $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 擬二元系化合物) については、4(a), 4(b)サイトに共通の温度因子から得た値をプロットした。予想されるように、 $\partial B/B\partial T$ と体膨張率との間には強い正の相関がみられた。これら化合物を構成する主要元素 Te と Sb の体膨張率は、 $2 \sim 3 \times 10^{-5}/\text{K}$ 程度である (データブック²⁷⁾の線膨率から換算した)。一方融点は順に、 630°C 、 450°C である²⁷⁾。 $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ の融点は 400°C 程度であった。固体の融点と熱膨張率との間には、大ざっぱに逆比例の関係がみられることが知られている¹⁵⁾。Te, Sb, そして $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ と比較した場合、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ は非常に大きな膨張率を示すことがわかった。先ほどの固体の融点と熱膨張率の関係からすれば、これら化合物の融点は、 400°C よりも低いものと推定される。しかしながら、実際の融点は約 600°C である。このように $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ は、熱振動が非常に激しくなっても結晶を維持し続ける。このこともこれら相変化材料の著し

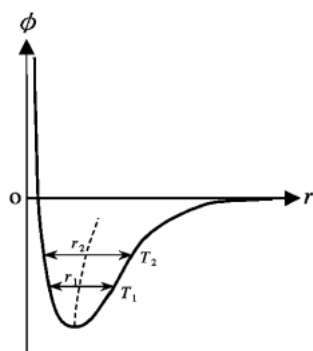


Figure 13. Schematic diagram of interatomic potential energy.

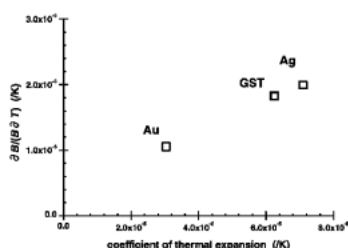


Figure 14. Relationship between thermal expansion and thermal atomic vibration. Au, GST, and Ag mean $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, and $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$, respectively.

い特徴である。このような熱振動の激しい結晶を、ある瞬間、時間を止めてみれば、その原子配列は、平衡位置からかなり乱れ、殆ど非晶質に近い状態になっているものと考えられる。つまりこのことは、(T_g : ガラス転移点以上の) 高温で、非晶質と結晶との構造が類似しており、1)と同様、僅かの原子移動で素早く結晶状態に転移することを意味している。

蛇足ながら付け加えると、低温では(熱振動が小さいため)、非晶質と結晶の構造の差が明瞭である。これが非晶質相(記録)の安定(寿命)につながっている。

3) 前節の議論から、 $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ のなかで、 $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ の $\phi(r)$ の形状が、最も急峻と考えられる。このことは、三者の中で $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ が、高温領域における比較において、最も、非晶質/結晶の構造の差が明瞭であることを意味している。よって冷却過程において非晶質中に自然発生した結晶核は安定に成長する確率が高く、その核を中心に結晶が成長して、ついには記録マーク全体が結晶化することが予想される。一方 $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ は、熱振動の激しい状態にて、両相の構造が極めて曖昧であって、融点より大きく温度が下がらないと、大きな結晶核は生じにくいと考えられる。必然として、後者は、記録マーク周辺の結晶壁面からの成長が、より支配的となってくる。現在、消去過程において、 $\text{Au}_{25}\text{Ge}_4\text{Sn}_{11}\text{Te}_{60}$ は結晶核生成—結晶成長²⁸⁾というメカニズムにより消去されることがより支配的であり、一方、 $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ は周囲の結晶部を核として結晶成長により消去されることがより支配的と、一般的に考えられている。当然、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ は、その中間的なメカニズムであることが予想される。

今後、XAFS 測定等により、非晶質相の構造を調べ、非晶質—結晶相転移現象を更に深く検討してゆきたい。最後になったが、Ge-Sb-Te の格子定数、及び $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ の温度因子は、特に高温領域において非直線的に変化していた。これが何を意味するのかについては、現在、検討中である。

5. まとめ

相変化光記録材料に適した三種の材料は、何れも、一つの格子サイトが、複数の元素によってランダムに占有される傾向にあった。また結晶格子は、立方体、或いは擬立方体となっていた。更に消去状態において、記録膜の結晶子サイズは非常に小さく、また無配向であった。現在記録材料として、広く用いられている Ge-Sb-Te、Ag-In-Sb-Te 化合物は、結晶/非晶質相転移温度近傍では、双方の構造に差があまりなく、また結晶構造自体も隙間の多い構造であるため、相転移における体積変動も少ないと考えられる。これらのことは、原子の移動距離が少なく且つ移動に費やすエネルギーも少ない、つまり、結晶-非晶質相転移が、短時間で完了することを意味している。今後も研究

を押し進め、更に特性の良い材料を探索、開発してゆきたい。

SPring-8の入射光源は非常に良好に単色化されており、充分なる分解能で回折図形を得ることができた。また実験目的に応じて高エネルギー領域まで自由に波長を選べ且つ強度も非常に強い。薄膜試料の場合、実験に使える試料量が非常に少ないのであるが、BL02B2ラインを用いることにより、比較的短時間(5分~30分)で、Rietveld解析を充分精密に行うことのできる回折強度を得ることができた。併せて低温、高温実験も、温度精度、昇温/降温速度、安定性、何れも申し分なく、迅速且つ簡単に行うことができた。薄膜作成法により、これまでになく多種多様の材料が開発されている。ただ薄膜試料は量に限りがあり、また著しく配向している場合が多い。この文献による方法を用いれば、これから様々の薄膜材料の結晶構造を明らかにすることができる。また薄膜のレーザー照射による結晶化は、これまでになく新しい結晶作成法といえる。世の中には対称性の低い多種多様の多元系化合物が存在する。それら化合物が結晶化する際、その中間的な構造として、ランダムな原子配列を持ち、対称性の高い構造に、一旦、結晶化していることが十分に考えられる^{29,30}。今後、様々な結晶構造が発見され、また結晶-非晶質相転移メカニズムも、加速的に解明されてゆくであろう。

謝辞

本実験は、SPring-8、BL02B2ラインを用い行いました。実験法、解析法を懇切丁寧にご指導戴いた、名古屋大学の加藤健一氏(現 JASRI)、西堀英治先生、高田昌樹先生、坂田誠先生、大阪女子大学の久保田佳基先生に、深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 兵藤伸一, 神谷武志:「材料の物性」(朝倉書店, 1982) 43.
- 2) M. Chen, K. A. Rubin and R. W. Barton: Appl. Phys. Lett. **49**, 502 (1986).
- 3) N. Yamada, M. Takenaga and M. Takao: Proc. SPIE. **695**, 79 (1986).
- 4) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, K. Nagata and M. Takao: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, Suppl. 26-4, 61 (1987).
- 5) T. Matsunaga and N. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 1674 (2002).
- 6) N. Yamada and T. Matsunaga: J. Appl. Phys. **88**, 7020 (2000).
- 7) T. Matsunaga, Y. Umetani and N. Yamada: Phys. Rev. B **64** 18, 184116 (2001).
- 8) M. Takata and M. Yamakata: SPring-8 Information **5**, No. 2, 88 (2000).
- 9) M. Sakata, M. Takata and E. Nishibori: SPring-8 Information **5**, No. 3, 194 (2000).
- 10) 山中高光:「粉末 X 線回折による材料分析」(講談社サイエンスエッセイ, 1993) 156.
- 11) 虎谷秀穂: 日本結晶学会誌 **34**, 86 (1996).
- 12) H. M. Rietveld: J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
- 13) 泉富士夫: 日本結晶学会誌 **27**, 23 (1985).
- 14) Edited by T. Hahn: *International Tables for Crystallography* (Kluwer, Dordrecht, 1995) Vol. A.
- 15) 電気学会:「物性論」(オーム社, 1983) 231.
- 16) 桜井敏雄:「X 線結晶解析の手引き」(裳華房, 1983) 209.
- 17) T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori and H. Hashimoto: Proc. Symp. on Phase-Change Recording **10**, 63 (1998).
- 18) G. L. Clark: *Applied X-Rays* 468 (McGraw-Hill, 1955).
- 19) R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures* Vol. 1, 337 (Interscience, 1963).
- 20) E. Ohno, N. Yamada, T. Kurumizawa, K. Kimura and M. Takao: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1235 (1989).
- 21) H. L. Luo and W. Klement Jr.: J. Chem. Phys. **36**, 1987 (1962).
- 22) 桐山良一, 桐山秀子:「構造無機化学」(共立出版, 1979) 52, 67, 57.
- 23) N. Kh. Abrikosov and G. T. Danilova-Dobryakova: Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater. **1**, 204 (1965).
- 24) I. I. Petrov, R. M. Imamovet and Z. G. Pinsker: Sov. Phys. Crystallogr. **13**, 339 (1968).
- 25) K. A. Agaev and A. G. Talybov: Sov. Phys. Crystallogr. **11**, 400 (1966).
- 26) 山田昇: 京都大学博士論文 **11**, 80, 60 (2000).
- 27) Edited by E. A. Brandes and G. B. Brook: *Smithells Metals Reference Book* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992) 7th ed.
- 28) 山根正之:「はじめてガラスをつくる人のために」(内田老鶴圃, 1999) 165.
- 29) W. Ostwald: Z. Phys. Chem. **22**, 289 (1897).
- 30) K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Mat. Sci. and Eng. **63**, 251 (1984).