
放射光を用いたSb-Te系合金薄膜の局所構造解析

Local structure of Sb-Te alloy films by using SR EXAFS

谷 克彦*

Katsuhiko TANI

岩田 周行*

Noriyuki YIWATA

針谷 真人*

Makoto HARIGAYA

要 旨

Sb-Te系合金は、相変化光ディスクの基本となる材料であり、そのSb-Te2元系合金固溶体の共晶点組成(原子比: Sb/Te=3)の合金薄膜では、アモルファス→結晶の相変化は、85°C近傍で起こる。共晶点付近の2元系合金薄膜の結晶相(c-SbTe)の構造は、X線回折実験により、NaCl型の結晶格子をもつことが判明しているが、その局所(各構成原子周囲)の構造を、SPring-8放射光を用いたEXAFS実験により調べ、安定なストイキオメトリ組成化合物(Sb₂Te₃)結晶に見られるものと類似の局所構造を見出した。異なる局所構造の存在により生じる歪みは、積層不整・サイトの混合により巨視的に見れば平均され、歪んだNaCl型の結晶格子として観測される。アモルファス相(a-SbTe)の構造では、さらに平均化された密なパッキングのNaCl型のトポロジー構造になる。

ABSTRACT

The binary alloy system Sb-Te is a fundamental and key material to reversible phase-change optical recording. The local structures of three phases; stable compound Sb₂Te₃, metastable crystalline c-SbTe and amorphous a-SbTe films having the atomic ratio Sb/Te=3; in Sb-Te system have been studied by EXAFS. The c-SbTe has partly similar local structures to those in crystalline Sb₂Te₃. Crystal structure of c-SbTe is represented by superposition of two kinds of structural units which constitute Sb₂Te₃ including stacking fault. The a-SbTe film has a local structure which is topologically analogous to NaCl-type. The amorphous phase has shorter bond distances 2.86 Å (around Sb-site) and 2.83 Å (around Te-site) than the corresponding distances 2.89 Å and 2.87 Å in the crystalline phase. Shortening of bond distances in the amorphous phase is due to the relaxation of locally distorted crystalline structure.

* 研究開発本部 中央研究所
Research and Development Center
Research and Development Group

1. はじめに

2元系Sb-Te合金薄膜は、書き換え可能な相変化光記録材料の基本となる材料であるが、この結晶構造は十分解明されている訳ではない。Sb-Te合金系の安定なストイキオメトリ組成の化合物は Sb_2Te_3 で、空間群 $R\bar{3}m$ ($a_0=4.25$, $c_0=30.4\text{\AA}$ の六方の3点複格子)に属する。この化合物の構造は、Te-Sb-Teの3層よりなるサブユニット(CdI₂型)およびTe-Sb-Te-Sb-Teの5層よりなるサブユニット(NaCl型)が混合してc軸方向に沿って積層した層状構造として知られている。この菱面体格子は、SbとTeの原子種の区別をしなければ、変形した立方最密充填(NaCl型格子を構成する2つの立方面心格子の組み合わせが少しずれている=少し歪んだNaCl型)と同等である。Sbの結晶構造も、少し歪んだNaCl型の(4a)サイトと(4b)サイトを同一原子が占めた結晶構造と見なせる。 Sb_2Te_3 構造において、Te-Teの距離は3.65Å, Sb-Teの距離は2.98, 3.18Åである^{1), 2)}。

AgSbTe₂やGe₂Sb₂Te₅などの3元系合金薄膜は、結晶構造が知られており、AgSbTe₂の高温形は、立方面心格子で、統計的(サイトの置換を許した)NaCl型構造、 $Fm\bar{3}m$ であり、低温形は菱面体格子 $R\bar{3}m$ である³⁾。さらに、AgSbTe₂薄膜は、電子線回折によりNaCl型構造 $Fm\bar{3}m$ であることが知られている⁴⁾。Ge₂Sb₂Te₅は、やはりNaCl型構造で、(4a)サイトにGeとSb ; (4b)サイトにTeと20%の空孔があるとのReitveld解析報告がある⁵⁾。

X線回折から得られるのは、平均構造であるが、2元系合金薄膜の詳細な構造は、平均構造だけでなく、構成各元素の局所構造を知る必要があり、SbおよびTeのK-吸収端EXAFS(拡張X線吸収端微細構造)を測定し解析した⁹⁾⁻¹¹⁾。

2. 実験

試料とした2元系合金薄膜SbTe(原子比Sb/Te=3)は、ポリカーボネート基板(0.6mm厚)上に、スパッタリングで形成した200nm(厚)のものである。合金薄膜は、誘電体層SiO₂・ZnS(55nm厚)で挟まれている。形成された合金薄膜は、アモルファス相(a-SbTe)であるが、レーザービーム走査により初期化され結晶相(c-SbTe)になる。これらの試料を基板ごと4mm×12mmの小片にダイシングし、束ねたものを試料とし、

透過法によりEXAFSを測定した。Teの吸収端測定には200シート、Sbの吸収端測定には100シート束ねたものを用いた。200シート束ねた場合は、実効的な合金膜の厚さは40μm(ポリカーボネートの厚さ120mm)になる。安定組成の化合物結晶 Sb_2Te_3 のEXAFSは、粉末試薬と窒化ホウ素をませ成形した試料を用い、透過法で測定した。

EXAFS測定は、放射光施設“SPring-8”のビームライン、BL01B1にて室温で実施した。Si(311)の2結晶分光器を用い、高次光除去には、入射角1.3mradのミラーを用いた。入射光モニター(I_0)および試料透過後のEXAFS測定(I)には、イオンチェンバーを用い、Ar+15%Kr(I_0) ; Kr(I)用)ガスを用いた。Photo.1に測定の様子を示す。

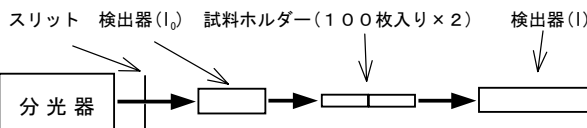
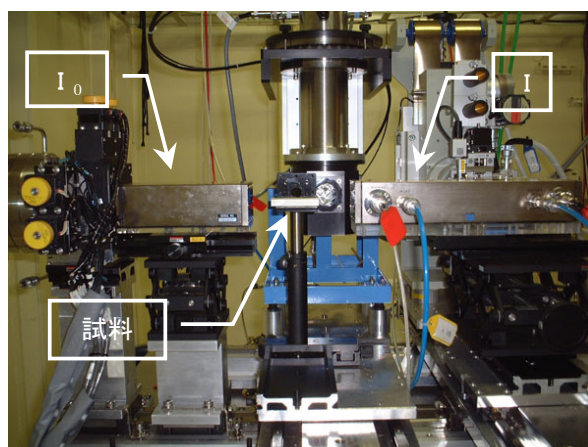


Photo.1 透過EXAFS測定

3. 結果

Fig.1に、これら3つの試料(crystalline powder of Sb_2Te_3 , c-SbTe and a-SbTe films)で測定したSbおよびTeのK-吸収端EXAFSスペクトルを示す。結晶薄膜c-SbTeのEXAFSスペクトルは、a-SbTeのものと、ストイキオメトリ化合物結晶 Sb_2Te_3 のものに類似している部分がある。また、a-SbTeのSbおよびTeのEXAFSは互いに類似している。

3-1 Sb_2Te_3

ストイキオメトリ化合物結晶 Sb_2Te_3 のEXAFSスペクトルは、未知のSbTe薄膜のEXAFS解析で用いるDebye-Waller因子 σ^2

などのパラメータを評価するため測定した。Sb₂Te₃の結晶構造は空間群 $R\bar{3}m$ である：(3a)-サイトに1つのTe；(6c)-サイトに残りの2つのTeと2つのSbが占める。このため、Teのサイト対称は、異なる2種類のサイト対称Te1(3a)とTe2(6c)の1:2の比率での重畳平均になり、巨視的に見ると異方性が平均化される。これに対し、Sbのサイト対称は1種類Sb(6c)である。EXAFSスペクトルは、この構造モデルを用いて、FEFF6.01⁹⁾によりシミュレーション計算を行った。観測されるEXAFSスペクトルは、Te1とTe2の多重度ウエイトで重畳した統計的平均で決定されるTe-サイトのもので、配位数も同様に統計的平均である。EXAFSの解析は、EXAFSスペクトルに k^3 (k は光電子の波数[Å⁻¹])を乗じ、Fourier変換を行う。その結果を、Fig.2に示す。R-空間でのフィッティングは、WINXAS1.2⁷⁾を用い、局所構造のパラメータを決定した。R-空間でのフィッティングは、Sb-サイトに対しては第4配位殻、Te-サイトに対しては、第3配位殻まで行った。Sbサイト、Teサイトに対して得られた構造パラメータをTable 1に示す。Debye-Waller因子 σ^2 は、0.011 Å²(Sb-Te), 0.020 Å²(Sb-Sb), 0.013 Å²(Te-Sb), 0.020 Å²(Te-Te)となった。TeのEXAFSの急激な減衰は、2つの異なるTeサイト起因のものが、互いに打ち消し合うため、Teに対するDebye-Waller因子を、大きくしている。

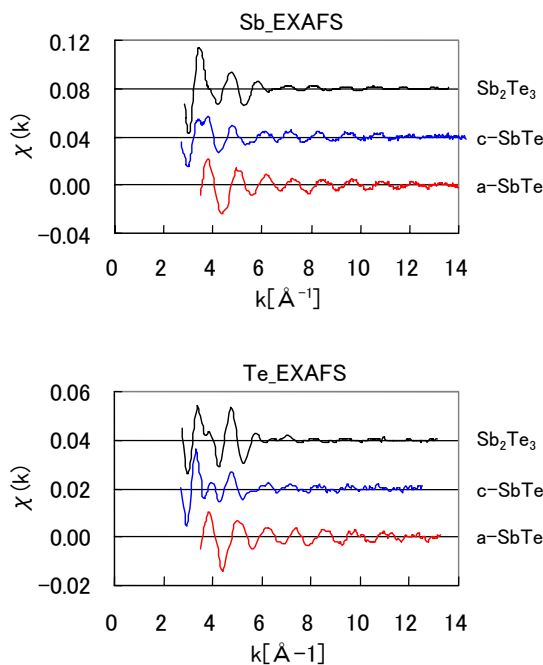


Fig.1 Raw EXAFS for Sb₂Te₃ crystalline powder, c-SbTe and a-SbTe films.

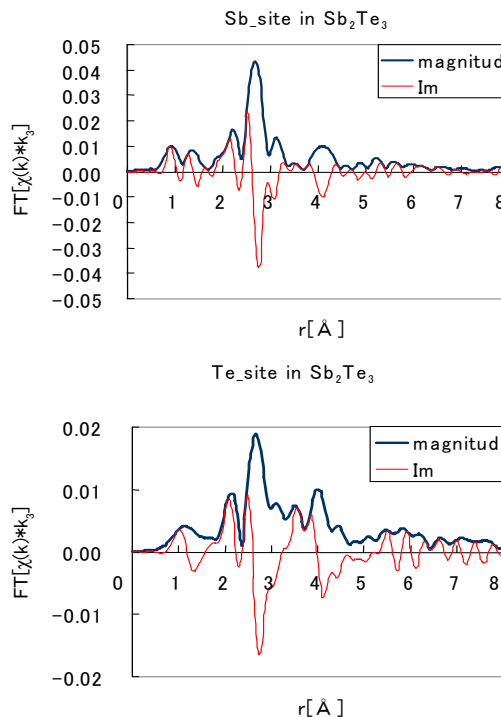


Fig.2 Fourier Transforms of k^3 -weighted for Sb₂Te₃.

3-2 a-SbTe and c-SbTe

SbTe薄膜のSb-吸収端とTe-吸収端のEXAFSもFig.1に示す。Fourier変換は、EXAFSに k^3 のウエイトを乗じたものについて行う。a-SbTeとc-SbTeに対するFourier変換結果をFigs.3(a)(Sb-サイト), (b)(Te-サイト)に示す。r-空間(距離空間)でのフィッティングは、 $r=1.8\sim 3.2$ Åで行った。

c-SbTe合金薄膜のX線回折像は、NaCl-格子型の消滅則に適合し、格子定数は $a_0=6.01$ Åである。111-回折ピーク強度は、ほとんど観測できないほど弱い。これは、(4a)-サイトと(4b)-サイトに、等しい電子密度の原子が占有していることを意味し、Sb原子とTe原子は、ほとんど等しい電子数を持つので、c-SbTe合金薄膜では、Ge₂Sb₂Te₅で報告されているような(4b)-サイトに偏った多量の空孔の存在はない。これは、X線反射率測定から求めた、SbTe合金薄膜の密度 $\rho=6.9$ g/cm³からも支持される結果である。

アモルファス相は、NaCl構造を仮定し、単一配位殻でよいフィッティング結果が得られ、Sb-サイトに対し2.86 Å、Te-サイトに対し2.83 Åという結合距離となる。このような両サイトでの不均衡な結果は、規則的なNaCl構造では、起こり得ないものであり、SbTe合金薄膜では、Sb-サイトと

Te-サイトの混合が起こっている証拠である。すなわち、規則的なNaCl型結晶の様にSb-Teの結合のみで構成されるのではなく、Sb-サイト周囲にSb-Sb結合も存在し、Te-サイト周囲にTe-Te結合も存在する。各元素は独自の化学結合距離(Sb-SbはTe-Teより若干大きい)を維持し、両サイトで、これらの存在率は異なる統計値を持つため、両サイト周囲での平均結合距離に不均衡が観測されると考える。

結晶相に対し単一配位殻でフィッティングを行うと、Sb-サイトに対し2.89 Å, Te-サイトに対し2.87 Åの結合距離が得られる。Fourier変換の虚数部にずれがあるので、さらに第2配位殻までのフィットを実施した。結晶相では、ストイキオメトリ結晶と同様に2種の結合距離からなる局所構造の存在が見られる。すなわち、Sb周囲は2.81 Å(2配位)と3.09 Å(4配位), Te周囲は3.1 Å(1配位)と2.9 Å(3配位)の歪んだ局所構造を持つ。これらの結果を、Table 2に示す。

SbTe合金薄膜で見られるSbサイト周囲とTeサイト周囲の結合距離の不均衡は、ストイキオメトリ結晶で見られる各元素固有の局所構造が、積層不整を含むSbサイトとTeサイトの統計的な混合により緩和平均化された結果である。特に、結晶相c-SbTe合金薄膜では、Sb, Teの各サイト周囲は、ストイキオメトリ結晶に類似の各元素独自の局所構造が残存するので、アモルファス相に比べて歪んだ配位状態であるが、巨視的には統計平均としてNaCl格子型の構造を形成している。

Table 1: Fitting structural parameters for the Sb_2Te_3 compound.

Sb-site	Coord. No.	Distance [Å]	σ^2 [Å ²]	Residual [%]
Sb-Te	3.8(4)	2.95(1)	0.011(1)	6.2
Sb-Te	1.9(2)	3.14(1)	0.011	
Sb-Sb	7.3(9)	4.24(1)	0.020(1)	
Sb-Sb	2.2(4)	4.55(3)	0.020	

Te-site	Coord. No.	Distance [Å]	σ^2 [Å ²]	Residual [%]
Te-Sb	1.9(3)	3.14(1)	0.013(1)	2.7
Te-Sb	2.5(4)	2.95(1)	0.013	
Te-Te	2.5(4)	3.69(1)	0.020(1)	

Table 2: Fitting structural parameters for a- and c-SbTe films.

		Coord. No.	Distance [Å]	σ^2 [Å ²]	Residual [%]
Sb-site	a-SbTe	2.8(5)	2.86(2)	0.011	5.6
	c-SbTe	2.7(6)	2.89	0.007	18.8
		two-shell fit	2.2 ; 4.7	2.81 ; 3.09	0.011
Te-site	a-SbTe	2.0(5)	2.83(1)	0.013	5.8
	c-SbTe	1.1(5)	2.87	0.006	11.5
		two-shell fit	1.2 ; 2.2	3.1 ; 2.9	0.013

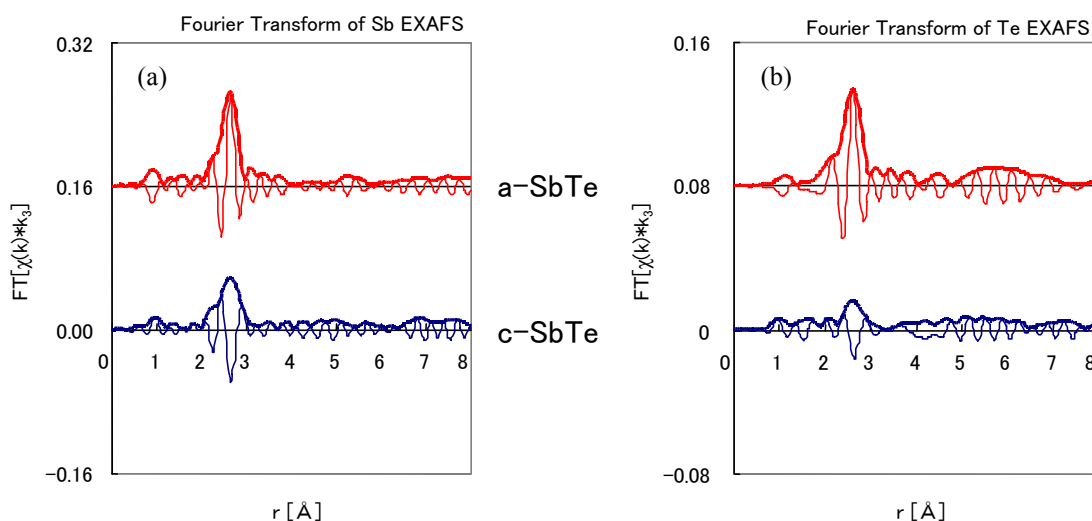


Fig.3 Fourier Transforms of $k^3 X(k)$ for SbTe. films.

3-3 XANES

吸収端から数十eVまでのX線吸収スペクトル領域を吸収端近傍構造(XANES : X-ray Near Edge Structure)と呼ぶ。EXAFS解析では、結合距離や配位数が得られるのに対し、XANESの領域では原子から叩き出される光電子のエネルギーが小さいため、周囲に存在する多くの原子による多重回の散乱が起こり、一回の散乱に基いて解析を行うEXAFSと現象が異なる。そのため従来この領域のスペクトルは、物質の“指紋”として照合に使われることが多かった。近年、この領域のスペクトル構造を計算するソフトFEFF8⁹⁾が開発され、これをSb及びTeのK吸収端XANESに適用した。計算結果と測定結果の比較をFig.4に示す。散乱の領域として、中心の原子から6Å、約30原子ほどのクラスター(原子の集団)を用いて計算を行った。Fig.4中で(a)が測定結果のスペクトル、(b)と(c)はそれぞれc-SbTe合金薄膜構造を、完全なNaCl型の結晶格子(SbとTe原子はほとんど散乱位相変化等が同じで、サイトの置換による変化はあまりない。)と仮定して計算を行ったものと、それを若干歪ませた菱面体格子を仮定して計算したスペクトルである。スペクトルの形状が、(b)から(c)への変化によって、(a)の測定結果との一致が良くなっていくことが判る。

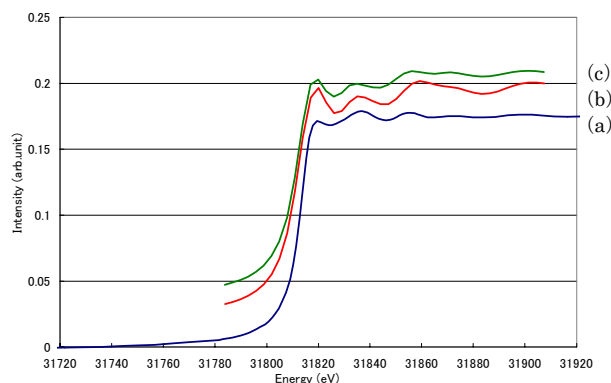
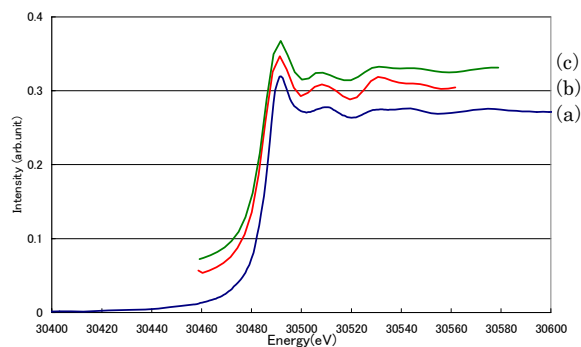


Fig.4 Measured and Calculated XANES spectra for Sb (upper) and Te K-Edge (lower side).

4. 結論

c-SbTe2元系合金薄膜の結晶相は、巨視的にはサイトの統計的乱れのあるNaCl-型格子で、頂角が僅かに歪んだ(89.26°)菱面体である。しかしながら、Sb周囲、Te周囲の局所構造を調べると、結晶相では、それぞれの原子周囲は特有な局所構造(NaCl型の原子座標を中心に変位している)をとることが、局所構造の結合距離の差異からわかる。一方、アモルファス相の局所構造を見ると、NaCl型(2つの面心格子よりなる変形した立方最密充填)により近いことがわかる。すなわちSbTeの2元系薄膜では、アモルファス相の方が結晶相より原子のパッキング状態がよく、体積も減少することがわかる。

5. 謝辞

EXAFS実験は、SPring-8, BL01B1で行い、江村修一(阪大,

産研), 中田芳幸(いわき明星大), 宇留賀朋哉(SPring-8)各氏,
XANES解析では, 藤川高志・早川久仁子氏(千葉大)のご協力を
得ました。ここに感謝致します。

参考文献

- 1) T. L. Anderson, & H. B. Krause, (1974). *Acta Cryst.*, 30B, 1307-1310.
- 2) R. W. G. Wyckoff, (1966). *Crystal Structures*, Wiley. 30.
- 3) S. Geller & J. H. Wernick, (1959). *Acta Cryst.*, 12, 46-53.
- 4) D. Lakshminarayana, (1991). *Thin solid films*, 201, 91-96.
- 5) T. Nonaka, T. Amioka, G. Ohbayashi, H. Hashimoto & N. Nagai, (1999). *Proc. of PCOS*, 70-73.
- 6) S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers & M. J. Eller, (1995). *Phys. Rev. B*, 52, 2995.
- 7) T. Ressler, (1997). *J. Physique*, IV 7, C2-269.
- 8) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr & S. D. Conradson, (1998). *Phys. Rev. B* 58,7565-7576
- 9) K. Tani, N. Yiwata, M. Harigaya, S. Emura & Y. Nakata, (2001) *J. Synchrotron Rad.*, 8,749-751
- 10) N. Yiwata, M. Harigaya, K. Hayakawa, T. Fujikawa & K. Tani, *ibid.*, 752-754
- 11) K. Hayakawa, T. Fujikawa, N. Yiwata and K. Tani, *ibid.*, 851-853.