

# 書き換え可能な光学メディア物質 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の Sb のまわりの 3次元原子イメージ

広島工大・工 細 川 伸 也、東北大・金 研 林 好 一

## 1. はじめに

近年、書き換えが可能な光学メモリー (DVD-RAM) は、大容量のデータを記録するためにさまざまな分野で用いられている。このメディアの記録、消去は、メディアを構成する物質、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜などの、レーザー光誘起結晶-アモルファス相転移による光学的性質の変化によって起きていることはよく知られている。しかしながら、レーザー光誘起による DVD-RAM 物質の融解、結晶化によって得られる単純な現象であるとする旧来の考えでは、この物質が示す記録、消去プロセスはあまりにも速すぎ、奥に潜む真のプロセスは 20 年余りにわたってミステリーであった。

薄膜結晶  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の結晶構造は、Yamada ら[1]によって粉末結晶構造解析によって調べられており、室温のバルクで安定な六方晶形ではなく、準安定な面心立方晶形であることがわかっている。ごく最近になって Kolobov らによって、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の XAFS 測定[2]が行われ、そのメカニズムの解明が試みられた。その結果、薄膜単結晶は歪んだ岩塩構造をとるらしいことを見出した。さらに彼らは、レーザー光誘起によるアモルファス化は、Ge 原子が結晶中の八面体配位からアモルファス中での四面体配位へ、「アンブレラ・フリップ」(傘が風で裏返るような動き)によって起こると推測した。しかしながら、粉末 X 線回折法はユニットセル内の原子位置が一意的に決まらず、XAFS から得られる情報は、一般的に全ての方位にわたって積算した一次的なものであるため、このモデルが正当であることを確認するためには、別の構造解析手段が必要とされる。

X 線蛍光ホログラフィー (XFH) は、蛍光 X 線を出す特定の元素のまわりの原子配列の 3次元イメージを描くことのできる新しい構造解析手段である[3]。最近我々は、この試料の Ge 原子のまわりの局所構造を XFH で 3次的に描き出す実験を、SPring-8 で行った[4]。その結果、以前予想されていた歪んだ岩塩構造だけでなく、Ge のまわりに Te が四面体配位している構造が存在することが明らかとなった。このように Ge のまわりで四面体構造を持つ面心立方晶形としては、閃亜鉛鉱構造あるいはスピネル構造が考えられる。また、これらの晶形からは説明できない原子イメージも見られ、これは歪んだ岩塩構造によるものと考えられる。これらは、歪んだ岩塩構造内の八面体配位と、アモルファス中の四面体配位をつなぐ、アモルファスと同じ四配位の Ge があらかじめ結晶内に準備されていることを示しており、高速の記録、消去のメカニズムを理解する上で非常に興味深い。この研究に引き続き、本研究では他の構成元素である Sb あるいは Te のまわりの三次元原子配置イメージを得ることを試みた。

## 2. 研究経過

試料は、格子定数が試料に近く Sb あるいは Te を含まない InAs 半導体基板上に、スパッター法により厚さ  $1 \mu\text{m}$  程度まで積層成長させた単結晶を、共同研究者である産総研の Kolobov、Fons 両博士に作製していただいた。蛍光 X 線ホログラムは、 $\text{SbK}\alpha$  (26.357keV) および  $\text{TeK}\alpha$  (27.471keV) 蛍光 X 線を、入射 X 線に対して試料の角度  $\theta$  を  $0^\circ$  から  $70^\circ$  まで  $1/2^\circ$  刻み、角度  $\phi$  を  $0^\circ$  から  $360^\circ$  まで  $1/3^\circ$  刻みで回転させ、インバースマードで強度を測定した。入射 X 線強度 ( $I_0$ ) の測定は、イオンチャンバーあるいは空気散乱を測定するカウンターを用いた。蛍光 X 線は、これまでと比べてエネルギーは極めて高いので、円筒形グラフィット分光器を用いて、二次の回折によるエネルギー分析を行った後、高いエネルギーの蛍光 X 線が検出可能な高速の YAP 検出器を用いて測定を行った。試料としては、DVD 材料薄膜単結晶および標準試料として  $\text{ZnTe}$  バルク単結晶の測定を行った。

## 3. 研究成果

結論から言うと、今回の実験では DVD 材料について Te および Sb のホログラムを精度よく収集することはできなかった。理由として、第一に試料が薄膜であったため、高エネルギーの入射 X 線から効率よく蛍光 X 線を放出できなかったという可能性はあるが、高エネルギー蛍光 X 線ホログラフィー特有の実験的な問題があると思われる。Fig. 1(a)は、予備試料として用いた  $\text{ZnTe}$  単結晶の  $\text{ZnK}\alpha$  蛍光 X 線ホログラムを入射 X 線エネルギー 26.0keV で測定したものである。通常の定在波 X 線によるラインとともにホログラムの濃淡を見ることができ。これに対して、Fig. 1(b)は、全く測定条件を変えず、 $\text{TeK}\alpha$  蛍光 X 線ホログラムを入射 X 線エネルギー

32.0keVで測定したものである。Fig. 1で見られるような、特徴的な定在波線は全く観測できない。また、パートのアルゴリズムで構築した再生像には、原子像と思われるものは見られなかった。

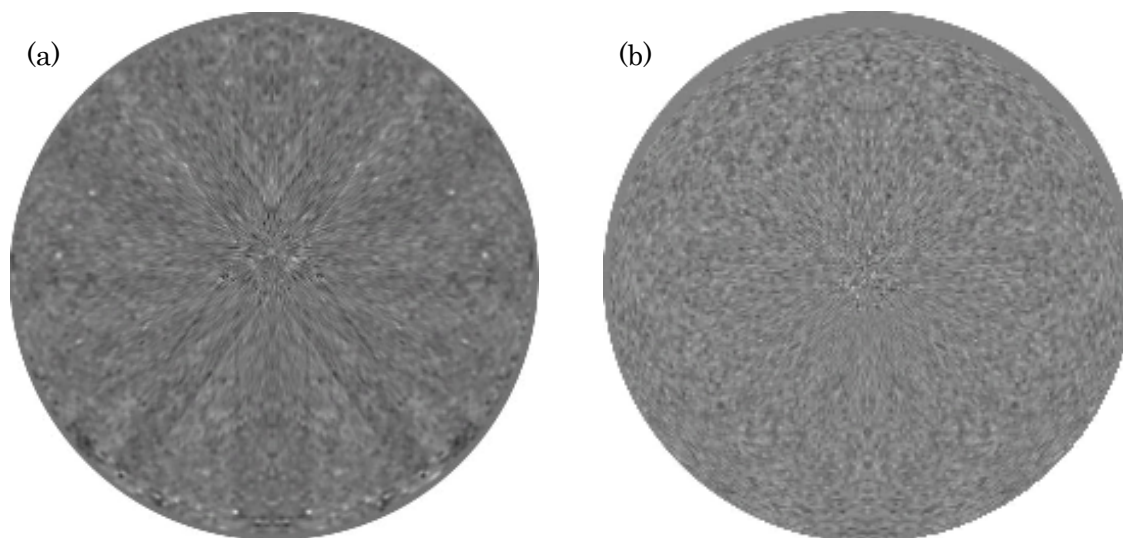


Fig. 1 (a) Zn and (b) Te  $K_{\alpha}$  X-ray fluorescence hologram obtained from the single crystal ZnTe reference sample.

#### 4. まとめ

高エネルギー蛍光X線用に今回行った測定技術の変更により、エネルギー分析結晶の2次高調X線を測定に用いた。当初は、強度が一桁程度低くなると予想したが、測定機器の調整などにより現実的には、ほぼ同じカウント数を計測しており、蛍光X線強度の不足のために定在波線が全く見られなかったとは考えづらい。今後、今回の実験的な問題点を明らかにして、高エネルギー蛍光X線ホログラフィー技術の開発を行い、当初の目標であるDVD材料のTeおよびSbのまわりの3次元局所原子配列イメージの構築を行いたい。

[1] N. Yamada et al., J. Appl. Phys. 69, 2849 (1991).

[2] A. V. Kolobov et al., Nature Materials 3, 703 (2004).

[3] K. Hayashi, X-ray fluorescence holography, in Advance in Imaging and Electron Physics, Vol. 140 (Academic Press, New York, 2006), p.119-185.

[4] S. Hosokawa et al., Appl. Phys. Lett. 90, 131913 (2007).

#### 5. 発表（投稿）論文

“Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  found by X-ray fluorescence holography”, S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo, M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 131913-1-3.

“X-ray fluorescence holographic study on a single-crystal thin film of a rewritable optical media”, S. Hosokawa, K. Hayashi, N. Happo, K. Horii, T. Ozaki, P. Fons, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, AIP Conf. Proc. 879 (2007) 1309–1312.

# ランタニド元素をドープしたアパタイトの新展開

東京大学大学院理学系研究科 扇 嘉史、鍵 裕之、  
東北大学金属材料研究所 杉山和正

## 1. はじめに

優れた応答性を示す Ce を含むシンチレータ材料の開発が盛んに行われているなかで、ホスト結晶の主成分に Gd 元素が含まれる材料素材は、蛍光発光効率がよく明るいシンチレータを作製できることより近年高い注目を集めている。我々の研究グループでは、アパタイト構造を持つ  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  に着目し、本結晶の詳細な構造とシンチレータ特性との関連性を研究している。

## 2. 研究経過

$Gd_2O_3(4N)$ ,  $CeO_2(3N)$  および  $SiO_2(4N)$  粉末を混合し、化学組成  $(Ce_x, Gd_{1-x})_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  ( $x=0.0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.10$ ) の出発物質を作製した。1400°C で 24 時間焼結した試料を Ir 坩堝で溶解し、 $\mu$ -PD (micro-pulling-down) 法によって単結晶を育成した。一例として、今回作製した  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  の写真を図 1 に示す。Ce 濃度が増大すると、クラックが入りやすくなる傾向があるが、今回予定していた組成領域に関しては、傾向評価が可能なサイズの結晶育成に成功した。結晶構造を単結晶構造解析によって評価し、Ce の分布に関する検討を行った。また、結晶中に存在する Ce(III) および Ce(IV) の比率は、XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) 法によって決定した。さらに、蛍光強度や蛍光発光寿命に関する評価も行った。

## 3. 研究成果

ホスト結晶  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  には、希土類の位置する陽イオン席として Gd(6h) 席および Gd(4f) 席がある。Ce/(Ce+Gd)=0.10 の単結晶構造解析の結果、Ce 元素は空孔のない Gd(6h) 席に選択的に占有することが判明した。Ce 濃度の増大に伴い、格子定数および Gd(6h) 席のサイズも大きくなり、Ce のイオン半径が Gd より若干大きなことに対応している。理論的な密度が  $6.26(g/cm^3)$  であり、従来のシンチレータと比較しても十分に大きくシンチレータ用ホスト結晶としての基本特性は優れている。

また、XANES 法によって決定した Ce(III)/(Ce(III)+Ce(IV)) は、Ce 濃度の増大に伴い若干減少する傾向があるが、総じて 98% 以上は Ce(III) の状態であると判断してよい。今回、還元雰囲気下での結晶育成も実施したが、 $SiO_2$  成分の蒸発のため良質な結晶作製は困難であった。この点は、Ce(IV) 濃度が少なく自己吸収効果の少ないより良質な結晶材料の開発のためのキーポイントであると考えている。

一例として、Ce/(Ce+Gd)=0.010 の試料の蛍光寿命の測定結果を、図 2 に示す。蛍光減衰時間は、3.6ns (13%) および 25.0 (87%) であり、従来のシンチレータの半分程度の値が得られている。しかし、蛍光強度の測定から、強度そのものは非常に弱く、現在のところ残念ながら実用材料としてはあまり期待が持てる結果は得られていない。

## 4. まとめ

本研究プロジェクトでは、 $(Ce_x, Gd_{1-x})_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  ( $x=0.0, 0.001, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.10$ ) の結晶を作製し、詳細な構造解析とともに、シンチレータ特性を測定した。Ce 元素は特定の陽イオン席 Gd(6h) に濃集するため、ホスト構造が極めて複雑にもかかわらず、発光元素の分布コントロールは容易であると考えられる。さらに本結晶は、短い蛍光減衰時間にその特徴があり、蛍光強度の問題さえ解決できれば、新しいシンチレータ材料としての可能性が広がると考えている。現在、還元雰囲気下での合成による自己吸収効果の低減、および置換元素の導入による空孔のないホスト構造の実現という二つの観点から特性の改善を目指している。

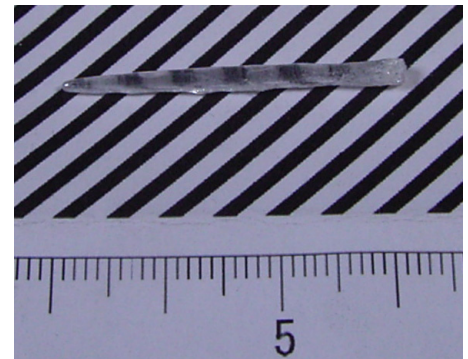


図 1.  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  single crystal.

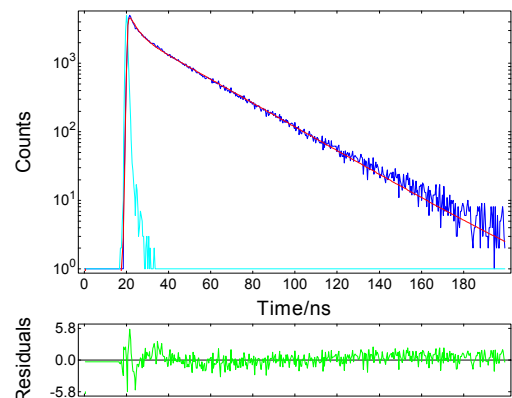


図 2. Photoluminescence decay of Ce:  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  single crystal.