

Ge-Sb-S 三元系のメカニカル・ミリング法によるアモルファス化の試み
200412048 寺沢 俊春

Ge-Sb-CuGeン三元系は、光記憶媒体や大容量の非揮発性総変化メモリーへの応用を目的とした多くの研究がなされている。Ge1Sb4Te7はDVDの記憶媒体として実用化されている。記憶のメカニズムは、結晶相とアモルファス相間の相変化を利用してあるのが、結晶化あるいはアモルファス化の際の原子構造変化について、その機構は明らかにされていない。アモルファス状態の原子構造は、長距離秩序はないが固体結晶の短距離秩序的な構造は存在しており、短距離秩序構造の繋り具合を反映する中距離秩序構造がガラスの性質を決めるのに重要な役割を果たしていると考えられている。原子レベルでの構造変化の機構を知ることは、記憶速度の向上や大容量化に適した記憶材料を開発するうえで必要な知見である。

本研究では、カルコゲンとしてイオウ (S) を用いた Ge-Sb-S 三元系のアモルファス化をメカニカル・ミリング法により試み、原子構造の変化の過程を X 線回折により観察した。Ge-S 二元系と Sb-S 二元系には GeS と Sb2S3 化合物が存在しており、Ge-Sb-S 三元系にも類似の短距離構造が存在することが考えられるので、GeS と Sb2S3 の比が 1:1 ($\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{S}_4$) と 2:1 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$) になるような組成の Ge-Sb-S 三元系について実験を行った。得られた結果について発表する。

Ge-Sb-(S,Se)三元系ガラスの X 線による原子構造解析

200412067 丸山 浩司

ガラスあるいはアモルファス状態では長距離秩序は喪失しているが、短距離秩序構造は結晶と類似の構造が存在すると考えられている。今回の研究対象とする Ge-Sb-(S,Se) 三元系ガラスは赤外線光ファイバーや相変化光メモリーへの応用が研究されている系であり、短距離および中距離の秩序構造と電子的性質あるいは熱力学的性質との関係を明らかにすることが材料開発の指針を与えるものとする。

本研究は液体急冷法で作成した $(\text{GeS})_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ ($x, y = 1 \text{ or } 2$) 及び $(\text{GeSe})_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ ($x, y = 1 \text{ or } 2$) ガラス試料について X 線回折測定を行い、構造因子 $S(q)$ を求めた。構造因子 $S(q)$ には、波数 q の値が 0.6 および 1.3 \AA^{-1} 付近に FSDP(First Sharp Diffraction Peak) と呼ばれるピークが観測された。多くのガラスで $q = 1.0 \text{\AA}^{-1}$ 附近にピークが観測されるが、 0.6\AA^{-1} 附近に FSDP が観測されるのは珍しい。FSDP は中距離秩序の存在を示すが、今回の結果は、測定した試料が 10 \AA 程度の広がりの中距離秩序の存在を示している。これは第 3 隣接原子までの秩序の存在を示している。

また、フーリエ変換により二体分布関数 $g(r)$ と動径分布関数 $rdf(r)$ を導出した。これにより最隣接原子間距離や配位数を求め、 $(\text{GeS})_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ 及び $(\text{GeSe})_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ ガラス試料の原子構造について検討した。

Ge-Sb-S(Se)三元系ガラスの熱力学的特性の DSC による研究

200412045 田中 直也

液体から急冷して作成したアモルファス物質をガラスと呼ぶ。近年、ガラスと結晶との相転移を利用した記憶媒体が実用化されている。ガラスを特徴づける性質としてガラス転移があるが、相転移を利用した機能性材料を設計するためには、ガラス転移温度や結晶化エネルギーなどの熱力学的性質は不可欠の知見である。

本研究は、記憶媒体として実用化されている Ge-Sb-Te と類似の系である $(\text{GeS})_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ ($x, y=1 \text{ or } 2$) と $(\text{GeSe})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ ($x, y=1 \text{ or } 2$) ガラスを作成し、得られたガラス試料について DSC 測定を行い、ガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_c 、融点 T_m 等の熱力学的パラメータの値を決定し、ガラス形成能や結晶化エネルギーを求めた。

ガラス形成能 Kg は $Kg! = (T_c - T_g)/(T_m - T_g)$ の定義を使用した。この値が 0.4 より大きいければその物質はガラスになりやすいと判断されている。また活性化エネルギーは Kissinger によって与えられた式より、グラフにプロットし、最小二乗法を用いて直線の傾きから求めた。算出した結果、測定した試料のガラス形成能の値は 0.40~1.12 となりガラスになりやすいことが分かった。また、活性化エネルギーの値は 50 kcal/mol 程度の値を持つことが分かった。