

層状カルコゲナイドにおける化学結合の次元変化を伴う結晶化

Crystallization of a layered chalcogenide with dimensional change of chemical bonding

産総研デバイス技術¹, 東北大工², 慶應大理工³, ゲルツェン大⁴

○齊藤 雄太¹, 畑山 祥吾^{1,2}, シュアン イ², フォンス ポール^{1,3},

コロボフ アレクサンダー^{1,4}, 須藤 祐司²

AIST¹, Tohoku Univ.², Keio Univ.³, Herzen Univ.⁴

○Yuta Saito¹, Shogo Hatayama^{1,2}, Yi Shuang², Paul Fons^{1,3},

Alexander V. Kolobov^{1,4}, and Yuji Sutou²

E-mail: yuta-saito@aist.go.jp

二次元層状化合物が注目を集めている。S や Se、Te といったカルコゲン元素を含むカルコゲナイド化合物は、非共有電子対に起因したファンデルワールス力によって、共有結合した層同士が弱く結びついている。Cr₂Ge₂Te₆は、原子層厚でも強磁性体になることが知られており、また最近、次世代の不揮発性メモリの一つである相変化メモリ用の記録材料としても研究されている。一般に、層状物質はその結晶相、とりわけモノレイヤー化した時の特性が注目されがちであるが、本研究では層状物質のアモルファス相に注目する。実際、上記相変化メモリへの応用を考えた場合、アモルファス-結晶の可逆的相変化によってデータを記録するため、アモルファス相の理解、および結晶化のメカニズムは重要な課題である。

本研究では、スパッタ法によって室温でアモルファス Cr₂Ge₂Te₆ 薄膜を作製し、異なる温度で熱処理を行うことで様々な状態の試料を得た。これらの試料に対して、X 線回折(XRD)と X 線吸収(XAS)測定を行うことで、熱処理による構造変化を詳細に調査した。成膜まから 270°Cまで加熱した試料では、XRD ではブロードピークのみが観察され、また XAS における広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析では、原子間の第一近接ピークのみが観察されたことから、長距離秩序を持たないアモルファス状態であることが確認できた。330°C以上の熱処理では、XRD における明瞭なピーク、また、EXAFS では、第一近接に続き、第二近接ピークも観察され、長距離秩序を保つ結晶相へと変化したことがわかった。この中間の温度域において、興味深い現象が観察された。すなわち、XRD ではピークが出ている(結晶化を示唆)にもかかわらず、EXAFS では依然として第一近接ピークしか現れなかった。これは、中距離的な秩序を持たないものの、長距離的には秩序を持ち始めているという、通常の物質では考えにくい状態をとっていることを示唆するものである。シミュレーション等で解析した結果、原子配置が面内方向で理想位置から変位すると、EXAFS の第二近接ピークは消えるものの、面直方向に概ね配向した原子配置をしていれば、XRD としてはピークが現れることがわかった。つまり、結晶化の過程で擬似的な層状構造を経由していくことを示している。これは層状物質特有の現象であると考えられ、本結果は、アモルファス結晶化によって大面積作製を実現するためのメカニズム解明として貢献することが期待される。[1]

[1] Y. Saito, S. Hatayama, et al., *Scientific Reports*, **11**, 4782 (2021).