

Se-Te 半導体における超重力場下での原子スケールの傾斜構造形成

Formation of atomic-scale graded structure in a Se-Te semiconductor under a strong gravitational field

小野 正雄 極限環境物質探索グループ

Masao Ono

Research Group for Material Design and Experiments under Extreme Conditions



- ・ 極限環境場（超重力場）を用いた物質創成を目指した研究です。
- ・ 2成分半導体Se-Teにて原子スケールの傾斜構造を形成しました。
- ・ バンドギャップ値が連続的に変化する傾斜機能材料を実現しました。
- ・ The objective of the study is material design under a strong gravitational field.
- ・ The atomic scale graded structure was formed in a Se-Te semiconductor.
- ・ The centrifuged sample has a graded band gap structure.

概要

当研究グループでは、超重力場や非平衡反応・組成形成場といった極限環境を物質創成の場を用いることを目指した研究を進めています。私が関わっている極限環境として超重力を利用した取り組みでは、固体中の構成原子が移動するほどの非常に強い遠心加速度場（以下、超重力場）を物質創成の場として利用できる可能性を模索しています。また、超重力場下の原子の移動は非常に高速であることが分かりましたので、そのメカニズムの解明を目指した研究も進めています。今回は、超重力場を利用した物質創成に的を絞り、得られた成果の中から、セレン-テルル（Se-Te）半導体固溶体に関する超重力場実験結果について紹介いたします。このSe-Te系では、長時間の超重力場処理を施すと配向性のある結晶成長を伴った傾斜構造が得られました。得られた傾斜構造は、格子定数が組成に伴って連続的に変化しており、原子スケールの傾斜構造であることが分かりました。また、X線光電子分光（XPS）スペクトルから、Seの3d電子の結合エネルギーが組成（試料上の測定位置）に応じて連続的に変化しており、同一試料中でバンドギャップ値が連続的に変化する構造が実現されていることが分かりました。

この研究は、原子力機構と熊本大学との共同研究による成果の一部です。今回紹介する傾斜構造形成に加えて、その他に特徴ある現象としての、原子

の沈降に伴う結晶成長や微細化、高速拡散などについて総合的にまとめたものがJournal of Applied Physics誌に掲載されました[1]。

1. 研究の背景

重力場や遠心加速度場は、物質中の原子一つ一つにかかります。非常に強い遠心加速度場（超重力場）では、重い原子と軽い原子に生じる力に大きな差が生じるので原子の沈降現象や構造変化が見られるようになります[2, 3]。原子の沈降現象は元素や同位体などの濃縮や凝縮物質中での傾斜構造の形成などに利用できると考えています。私たちは、これまでに高温で100万Gレベルの超重力場を発生可能な超遠心機を開発しました[4, 5]。これらの装置を用いて、近年、Bi-Sb系やIn-Pb系にて原子の沈降に伴う原子レベルで連続的な組成の傾斜構造を実現しました[6-9]。しかしながら、これらは、金属を扱ったものであり、共有結合、イオン結合、分子間結合など、その他の結合をもつ化合物などについては今後の課題です。

2. 研究の経緯

Se-Te半導体は六方晶の結晶構造を有する全率固溶体です[10, 11]。また、SeおよびTeは直接遷移型半導体であり、それぞれのバンドギャップ値は、Seが約2eV、Teが約0.33eVです[12]。固溶体では、すべての濃度領域で半導体性能を示し、Seの増加

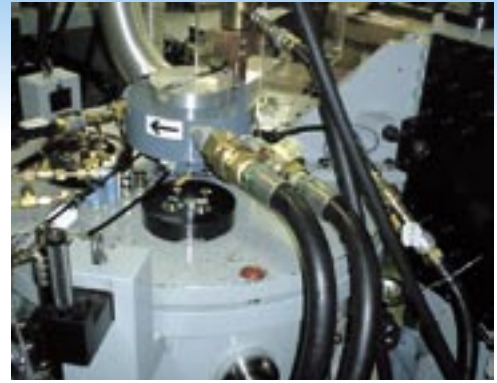
に伴い単調にバンドギャップが増大するとの報告がありました[13, 14]。そこで、原子レベルで組成をコントロールすることでバンドギャップ値を制御できる可能性について考えてみることにしました。

3. 研究の内容

本研究では、バンドギャップの傾斜を伴う原子レベルで連続的な傾斜構造の形成を目指し、Se-Te半導体(Se: Te=70:30モル%)に関して、超重力場実験を行いました。まず、試料温度260 (融点以下)、最大遠心加速度102万G、実験時間100時間の条件で実験を行いました。図1は実験に用いた超重力場発生装置の写真です。図2-a)は試料ロータと試料カ

図1 高温超重力場発生装置 (JAEA)

Fig.1 Ultracentrifuge for Mega-Gravity experiment (JAEA).



プセルの写真です。このような試料ロータを高速回転させることで、図2-b)の模式図に示すように重力場換算で100万Gレベルの遠心加速度場を発生させています。図3-a)は超重力場実験後の試料の断面の顕微鏡写真です。図3-b)が電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた組成分析結果で、写真のh-h'ライン上の濃度プロファイルを表しています。重力

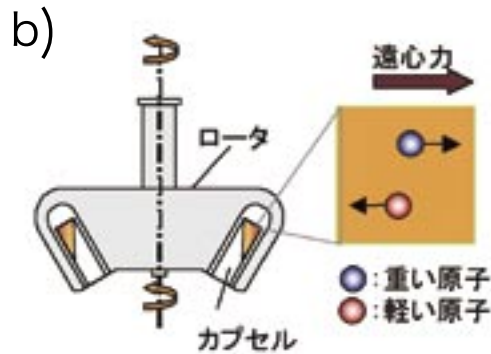
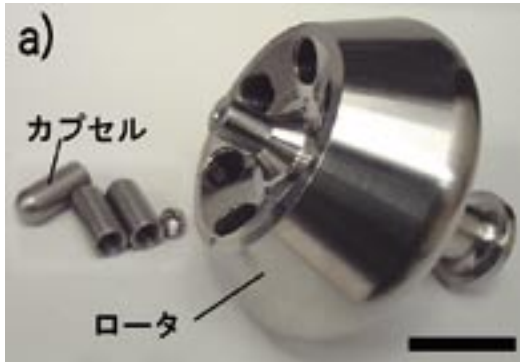


図2 a) 試料ロータおよびカプセル、b) 超重力場発生のイメージ

Fig.2 a) Sample capsules and a rotor, b) Scheme of rotational image.

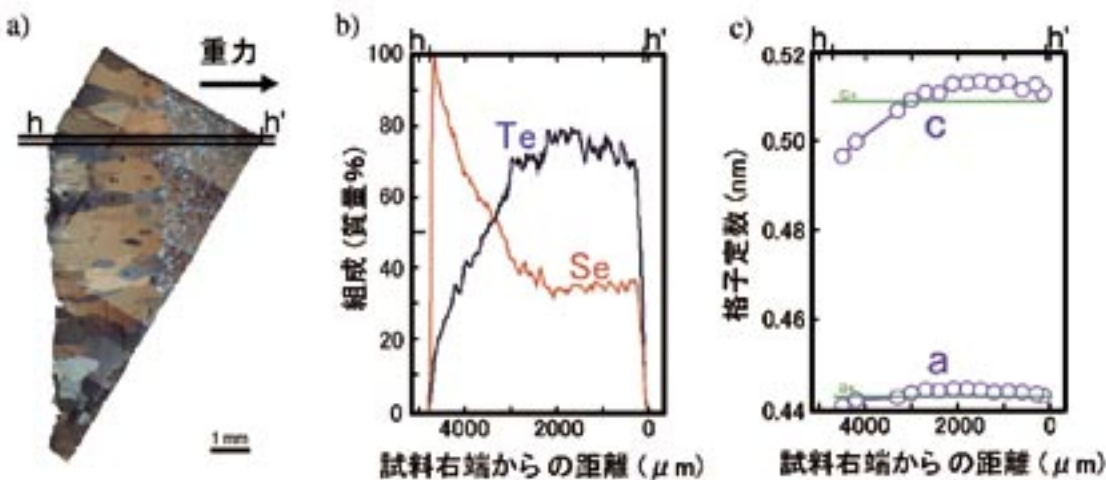


図3 a) 超重力場実験後の $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ 半導体バルク試料断面の顕微鏡写真、b) EPMA 組成分析結果 (線分析) c) 格子定数 a_0 および c_0 の変化

Fig.3 a) The photograph of a polished surface representing a plane in the centrifuged $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ column-shaped specimen containing the axis of rotation. b) The composition profiles of Se and Te obtained by EPMA line analysis along a straight line h-h'. c) Change in the lattice parameters of the hexagonal structure as a function of the distance from the spot with a maximum radius of rotation (shown as open circles) and the lattice parameters of the $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ starting material (shown as lines).

の弱い領域に着目すると、Teの濃度が重力方向に0-70質量% (59モル%)に連続的に増加、Seの濃度が重力方向に100質量%から30質量% (41モル%)に連続的に減少する大きな濃度勾配を持った傾斜構造を形成していることが分かりました(1mmあたり23モル%の濃度変化)。重力の大きな領域で濃度変化が小さい理由は、圧力による融点の上昇に伴う拡散係数の減少で重力が大きな領域ほど濃度変化が遅くなってしまふことと、この系の場合、Teが増える領域ほど融点上がるので、同じ温度に保たれた試料では重力の大きな領域ほど拡散係数が小さくなり、濃度変化が遅くなってしまふという2点が原因です。つまり、今回の実験の濃度プロファイルは濃度変化の途中であることを表しています。図3-c)は微小領域のX線回折(XRD)によって得られた回折パターンから格子定数を計算しプロットしたものです。Se-Te系の結晶構造は全濃度範囲で六方晶ですが、濃度変化の大きかった重力の小さな領域に着目すると、格子定数は a_0 が0.44079nmから0.44467nmへ、 c_0 が0.49669nmから0.51368nmへと濃度変化に伴い連続的に増加することが分かりました。格子定数の連続的な変化から、重力方向に原子スケールで連続的な傾斜構造が形成されたことが確かめられました。次に、限られた実験時間内で濃度変化が終わるように薄い板状の試料を用いて、試料温度260(融点以下)、最大遠心加速度78万G、実験時間90時間の条件で実験を行いました。図4-a)は超重力場実験後の薄板試料の断面の顕微鏡写真です。図4-b)は

EPMAによる組成分析で得られた濃度プロファイルです。顕微鏡写真から分かるように、試料の厚さは僅か0.6mm程度ですが、Teの濃度が重力方向に0-65質量% (53モル%)に連続的に増加、Seの濃度が重力方向に100質量%から35質量% (47モル%)に連続的に減少する大きな濃度勾配を持った傾斜構造が形成されていることが分かりました。図4-c)はX線光電子分光実験(XPS)により得られた結果のSeおよびTeの3d電子の結合エネルギーを試料の右端(遠心処理時の試料最大半径)からの距離に対してプロットしたものです。Se原子の3d電子の結合エネルギーは、重力方向に55.1eVから54.7eVへと大幅にかつ連続的に増加し、一方、Teでは573.7eVから573.6eVへと僅かに減少する分布になっていることが分かりました。これらの結果は、超重力場実験後の試料では電子状態が変化し、バンド構造も傾斜に応じて連続的に変化していることを示しています。以上の実験結果から、大きな組成変化を伴い、かつ、原子レベルで連続的な傾斜半導体の形成に成功したことが確かめられました。

4. 成果の意義と波及効果

半導体固溶体にて原子レベルで連続的な傾斜構造を形成し、バンドギャップの傾斜を実現しました。希望する任意の電磁波の波長範囲での新しい光エミッタ/センサの創成に繋がる可能性があるのではないかと考えています。

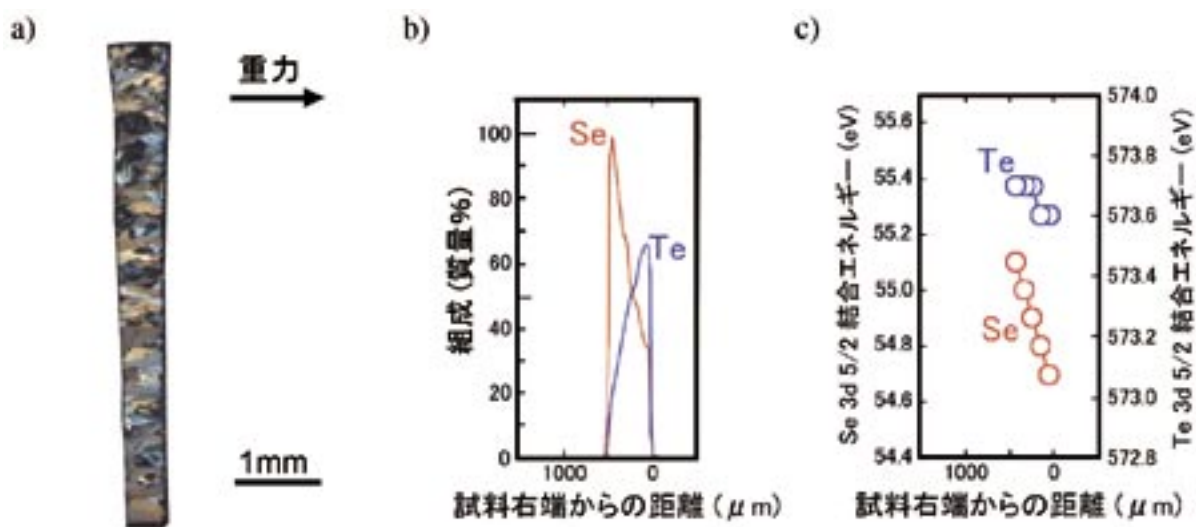


図4 a) 超重力場実験後の $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ 半導体円板状試料断面の顕微鏡写真、b) EPMA組成分析結果(線分析)、c) SeおよびTeの3d電子の結合エネルギー。

Fig.4 a) The photograph of a polished surface representing a plane in the centrifuged $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ plate-shaped specimen containing the axis of rotation. b) The composition profiles of Se and Te obtained by EPMA line analysis along the direction of gravity. c) Changes in the binding energies of Se and Te 3d electrons as a function of the distance from the area with a maximum radius of rotation.

5. 今後の予定

様々な傾斜材料創成法が報告されていますが、数10%オーダーの組成傾斜を持ち原子レベルで連続的な傾斜構造を形成する方法は今のところ他に報告がありません。現在、このような原子スケールの傾斜材料における超伝導特性についても研究を進めています。また、超重力場実験後の試料には原子の沈降にともなう配向性をもった結晶成長や微細化などの現象が起こることが確認されています。今回は説明を省きましたが、Se-Te系でも同様の現象が確認されています。このような超重力場処理によって得られる構造に起因する物性の変化がないか調べています。その他、物質創成や物性発現以外の観点で、新しい技術としての原子の沈降現象をダイレクトに利用した凝縮状態での同位体遠心分離についての研究も進めています。

参考文献

- [1] X. S. Huang, M. Ono, H. Ueno, Y. Iguchi, T. Tomita, S. Okayasu, T. Mashimo, J. Appl. Phys. 101, 113502 (2007).
- [2] T. Mashimo, Phys. Rev. A 38, 4149 (1988).
- [3] T. Mashimo, Acta Astronaut. 48, 145 (2001).
- [4] T. Mashimo, S. Okazaki, and S. Shibasaki, Rev. Sci. Instrum. 67, 3170 (1996).
- [5] T. Mashimo, X. S. Huang, T. Osakabe, M. Ono, M. Nishihara, H. Ihara, M. Sueyoshi, K. Shibasaki, S. Shibasaki, and N. Mori, Rev. Sci. Instrum. 74, 160 (2003).
- [6] T. Mashimo, S. Okazaki, and S. Tashiro, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 498 (1997).
- [7] T. Mashimo, T. Ikeda, and I. Minato, J. Appl. Phys. 90, 741 (2001).
- [8] T. Mashimo, M. Ono, T. Kinoshita, X. S. Huang, T. Osakabe, and H. Yasuoka, Phillos. Mag. Lett. 83, 687 (2003).
- [9] M. Ono, T. Kinoshita, H. Ueno, X. S. Huang, T. Osakabe, and T. Mashimo, Mater. Trans. 46, 219 (2005).
- [10] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloy, 2nd ed., pp. 1188, Genium Publication, New York, 1991.
- [11] E. Grison, J. Chem. Phys. 19, 1109 (1951).
- [12] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids II, pp. 691, pp. 709, Academic Press, New York, 1991.
- [13] W. Beyer, H. Mell, and J. Stuke, Phys. Stat. Sol. (b) 45, 153 (1971).
- [14] S. K. Bahl, and J. H. Chen, Mat. Res. Bull. 10, 1121 (1975).

用語の説明

1. 超重力場

固体中で構成原子の沈降を引き起こすほどの大きな重力場や遠心加速度場（数10万G以上）を新しい極限環境場と位置づけて超重力場と呼んでいます。場として用いれば様々な反応や移動などの活性化過程に影響を及ぼすと考えられます。現在、100万Gレベルの超重力場を200以上の高温で発生できる物質科学専用の超遠心機を用いて当該分野の研究を進めています。新しい研究分野専用の装置であり、世界的に見ても原子力機構と熊本大学にしか存在していません。実験対象試料は装置の総合性能（温度、時間、重力場）に依存するので、総合性能の向上を目指した開発・改良を随時進めています。

2. 原子の沈降

地上重力場（1G）程度では液体中の泥や砂の沈降しか起こりませんが、1万Gレベルから液体中でブラウン運動を行う粒子の沈降が観察されるようになり、そして、100万Gレベルともなると、固体物質を構成している個々の原子の沈降が起こるようになります。私たちが扱っているのは侵入型固溶元素の沈降ではなく、このような構成原子の沈降を指します。

3. X線光電子分光 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

電子放出の励起源にMgKやAlKの軟X線を用い、放出された電子の運動エネルギー分布を測定する測定法をX線光電子分光(XPS)と呼びます。このXPSでは、内殻励起による内殻準位からの電子放出を観察しますが、この場合、原子種に対してほぼ一定の単純なスペクトルを与えるので元素の同定ができます。また、内殻準位は結合の性質によって数eV変化する(化学シフト)ので分解能を1eV以下で測定することで元素の状態分析を行うことができます。(参考図書: 培風館「物理学事典縮刷版」p1399-1400)

4. 電子線マイクロアナライザ EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer)

電子線を電子レンズで縮小して試料に照射すると、元素ごとに異なる特性X線が放出されます。この性質を利用して微小な照射領域に存在する元素の同定および濃度の分析を行う装置のことです。装置の基本構成は、走査型電子顕微鏡とX線分光器の組み合わせになっています。試料ステージを微小ステップ毎に走査させることで広範囲の組成の面分析が行える装置が主流になっています。(参考図書: 培風館「物理学事典縮刷版」p1401)