

融点極大近傍における液体セレンの構造

辻 和彦 (慶大理工)

1. はじめに

SiやGeなどの多くの半導体は融解によって金属化するが、SeやTeなどでは、液体状態においても半導体的な性質を示す。これらの液体半導体では、温度や圧力の変化によって、密度、電気伝導度、帯磁率、ナイトシフト、ホール係数などの種々の物性が著しく変化し、半導体-金属転移が起こる。これらは液体において温度や圧力により、各原子間の共有結合状態が変化し、微視的な原子構造の変化が電子構造を変化させることによって生じると考えられている。

我々はSeの高温高圧下でのX線回折の測定により、融解温度の圧力変化を測定し、融点極大が起こることを見い出した。また、常圧融点直上において2配位構造をもつ液体Seの構造が高圧下での平均原子間距離の減少に伴ってどのように変化するか、とくに、融点極大近傍でどのような構造をしているかを調べた。

2. SeおよびTeの構造と電子状態

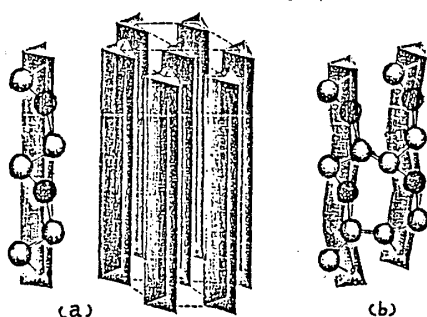


Fig. 1 SeとTeの構造の模式図
(a)結晶、(b)高圧下の液体

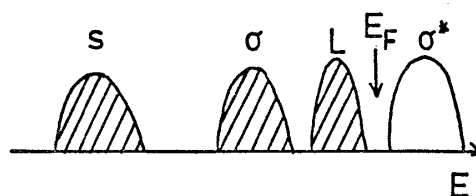


Fig. 2 SeとTeの電子
状態密度の模式図

SeおよびTeはFig. 1に示すようならせん型の鎖状構造をもち、これらの鎖が六方晶の格子をつくっている。このときの電子構造を模式的に示すとFig. 2のようであり、s-バンド、p-バンドの結合状態(σ)、不対電子状態(L)、反結合状態(σ^*)の4つのバンドから成り、それぞれ1原子あたり2つの電子状態がある。フェルミ準位はLバンドと σ^* バンドの間にあり、このバンドギャップの近傍の電子状態の変化が物性の異常を引き起こす。

Seは常圧の融点直上の液体状態ではほぼ2配位構造をとっているが、鎖の形状や鎖間の並び方は結晶状態とは異なり乱れている。加圧による原子間距離の減少により、隣り合う鎖上の原子間のL波動関数の重なりが大きくなり、それに伴って鎖内の原子間の

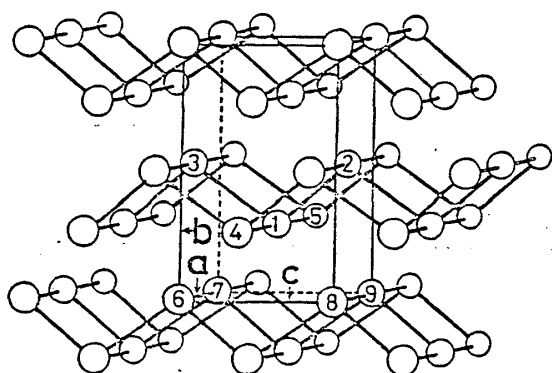


Fig.3 Teの高压相の構造(13)

結合が弱まってくる。さらに加圧すると、ついにはL電子間の相互作用が十分大きくなり、共有結合をつくるに至る(Fig.1b参照)。このとき、Lバンドと σ^* バンド間のバンドギャップは消失し、この3配位構造をもった部分は金属的な振舞いをする(1-7)。

六方晶構造の結晶SeとTeは高压下で相転移をする(Se $\sim$ 18GPa, Te $\sim$ 4GPa)(8-12)。高压相の構造はTeについて決定され、Fig.3に示すように各Te原子は4配位で結合し、層状構造をとる(13)。また、Se-Te合金系の圧力誘起相転移の測定によれば、SeからTeまで濃度を変えたとき、転移圧力は連続して変化しており(14)、TeとSeの高压相の構造の類似性が予想される。

Teの融解温度は圧力の増加とともに少し上昇し、1.5GPaで融点極大を示してその後下降する(Fig.4参照)。一方、Seの融解温度は圧力とともに上昇する(Fig.5参照)。融点極大が5GPaにあるという報告もある(15)。

融点極大を示すモデルとして、2種原子モデルがある(16)。これは原子が大きさの異なる2種の状態をとれるとし、この2種の混合状態として液体を考えると、液体では固体で相転移が起こるよりもずっと低い圧力で相転移が連続的に起こり、その結果液体状態の密度が固体状態よりも大きくなって融点極大現象がみられる。このモデルによれば、融点極大近傍の構造は、2種の構造の混合物として考えられる。この意味からも、融点極大現象の見られる圧力領域での液体の構造を調べることは興味がある。

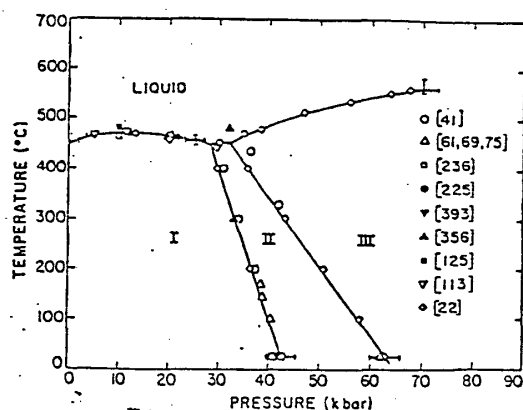


Fig.4 Teの相図(15)

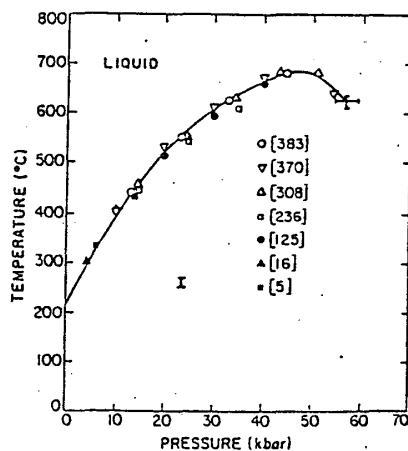


Fig.5 Seの相図(15)

3. 実験法

X線回折は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に建設されている超高压高温X線実験装置MAX80を用いて、エネルギー分散法により行った。これは推力500トンの油圧プレスの中にDIA型キュービックアンビル装置が置かれているもので、6個の超硬合金製アンビルで中心部の正6面体の固体圧力媒体を圧縮するものである。Fig.6に試料構成を示す。試料はBNの容器に入れている。加熱は円板状の黒鉛ヒーターで行い、温度は熱電対により測定する。試料部の圧力は測定試料の下部に置かれたNaCl粉末の格子定数の測定により決定する。コリメータを通ったX線は、アンビルの空隙から圧力媒体(ボロンとエポキシ樹脂の混合物)を通り、試料に入る。試料で回折されたX線

Fig.6 高压X線回折実験に用いられた試料部の構成図

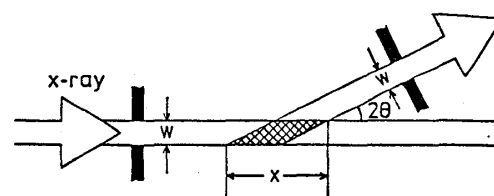
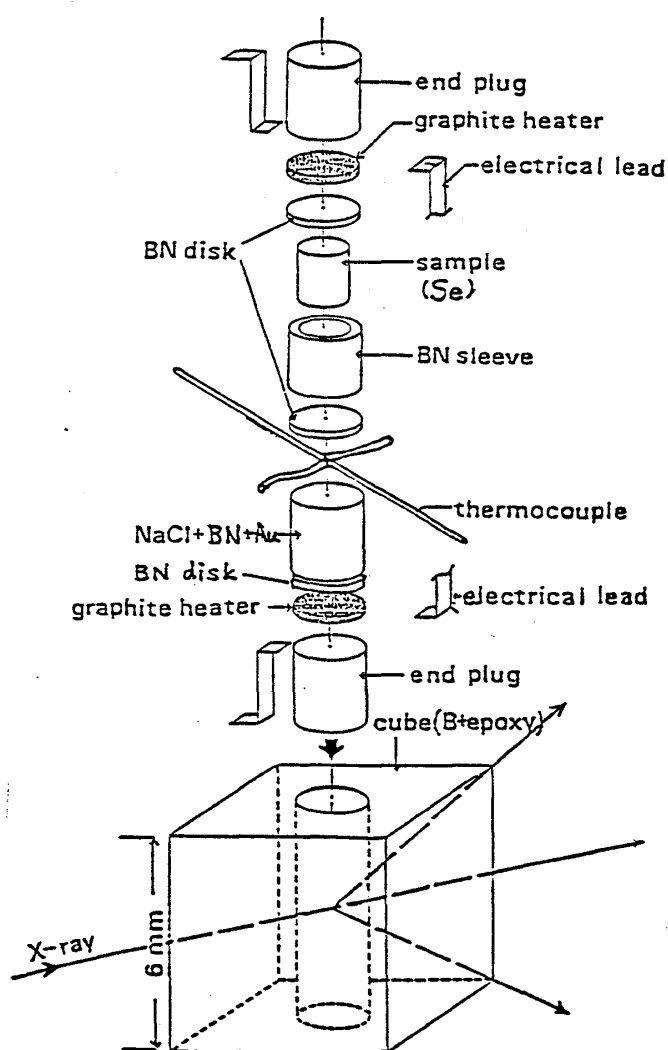


Fig.7 スリット系が見込む試料の大きさ

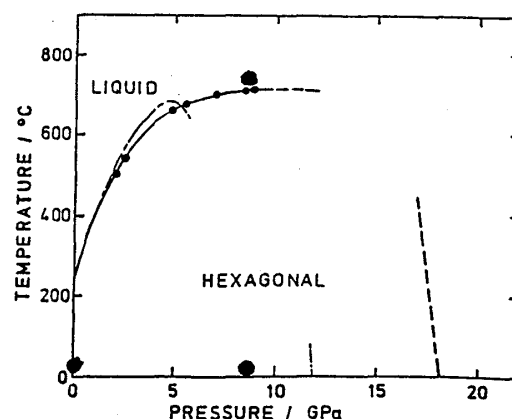


Fig.8 MAX80により決定されたSeの相図。●はS(Q)の測定点

は、2重の受光スリットを通してGe半導体検出器に入り計測される。用いたアンビルサイズは4mmである。Fig.7に見られるように、スリット巾Wのスリット系が見込む試料の大きさXは次式で表される。

$$X = W \times \left(\frac{1}{\tan 2\theta} + \frac{1}{\sin 2\theta} \right) \quad [1]$$

$2\theta = 10^\circ$ のとき、 $W = 0.1\text{mm}$ で $X = 1.1\text{mm}$ であり、 $W = 0.2\text{mm}$ で $X = 2.2\text{mm}$ である。試料の厚さは1.5mmであるので、 $2\theta > 7^\circ$ では試料容器のBNからの回折は観測されない。また、 $2\theta < 7^\circ$ でも試料のX線に対する散乱強度はBNに比べて極めて大きいので、BNからの回折強度は非常に小さくなる。

試料は最初アモルファスSeで、加圧後温度を上げ結晶化させ、さらに温度をあげて融

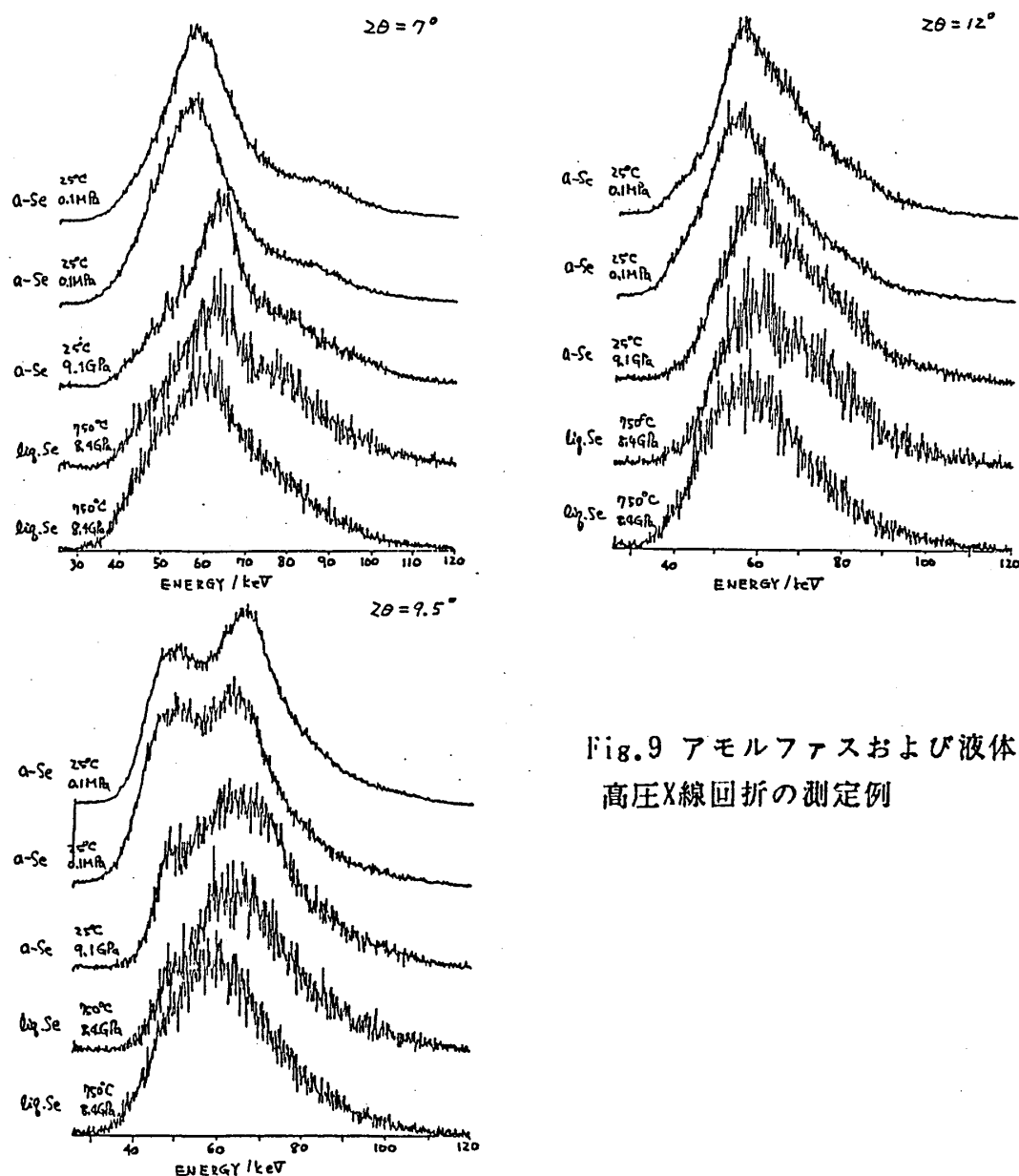


Fig.9 アモルファスおよび液体Seの
高圧X線回折の測定例

解させた。融点は昇温中の結晶からの回折ピークの消失により決定できる。アモルファスおよび液体Seの回折強度はFig.8に示す温度圧力の点で測定した。

Fig.9に測定結果の一例を示す。40keV-100keVのエネルギー領域できれいな回折パターンが得られている。

結果は次式で解析して干渉関数 $S(Q)$ を求めた。

$$I(Q) = I_0(E) \cdot P \cdot \exp \{-\mu(E)d\} \cdot f^2(Q) S(Q) + I_{comp} \quad [2]$$

4. 実験結果

Fig.8にMAX80により決定されたSeの相図を示す。9GPaまで融点は圧力とともに上昇したが、9GPaでは上昇の割合は非常に小さくなっており、融点極大は10GPa附近にあると思われる。Fig.10に得られた $S(Q)$ を示す。アモルファスSeの加圧により、各ピーク位置が Q の大きい方へ移動しているが、第1ピークが顕著であり、また強度の増加が著しい。また、第3、第4ピークがそれぞれ2つに分離してくる。融解により、各ピークは減衰し、第3、第4ピークの分裂が顕著になる。したがって、融点極大近傍の液体Seの構造は何種類かの部分構造の混合であると考えられる。

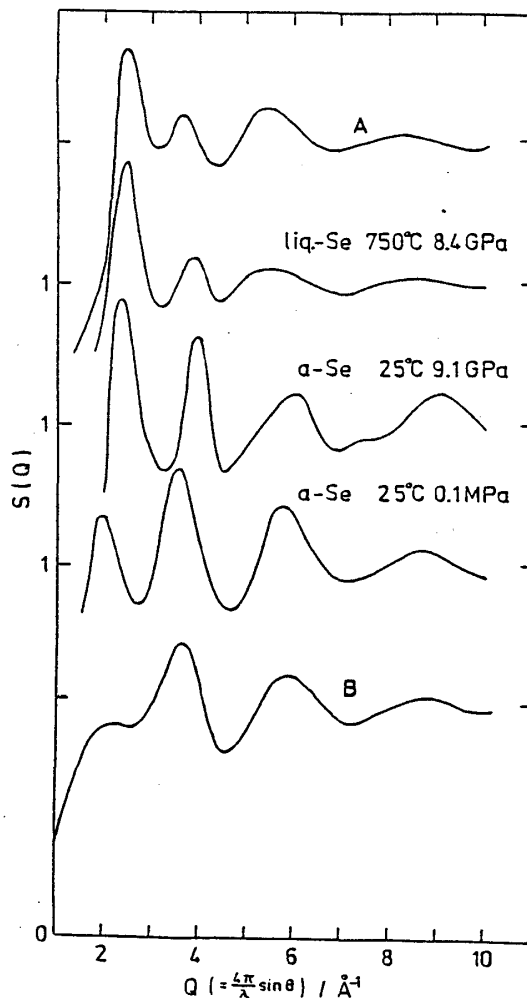


Fig.10 アモルファスおよび液体Seの $S(Q)$ の圧力変化。参考のためにA:液体Te, 0.1MPa, 500°C(17)(ピーク位置が一致するように Q の目盛りを変えてある。)とB:液体Se, 1.5MPa, 600°C(19)も示してある。

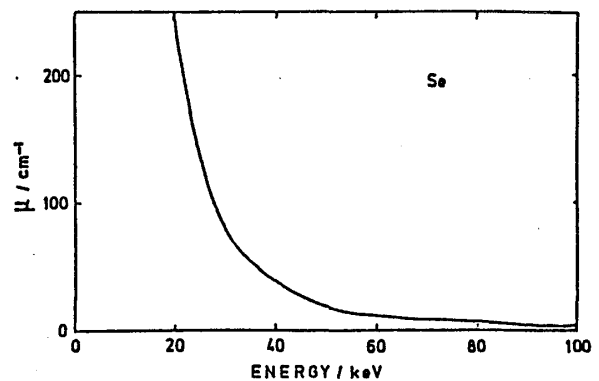


Fig.11 SeのX線吸収係数

実空間での情報を得るには、 $S(Q)$ のフーリエ変換が必要であり、現在結果を解析中であるが、Fig.10のAに示した液体Teの回折パターンとの類似性より、融点極大近傍の液体Seの構造は、常圧の液体Teの構造と同じく3配位であると思われる。常圧の液体TeはFig.4からわかるように、すでに融点極大にかなり近い状態にいたので、この構造の類似性は興味深い。

本研究は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設高圧X線グループの実験の一部として行なわれた。実験参加者は次の通りである。辻和彦(物性研、慶大理工)、下村理(無機材研)、田村剛三郎(京大理、広大総合科)、中村尚道(京大理)、石原知幸(阪大基礎工)、須崎純一(物性研)、山岡信夫(無機材研)、八木健彦(東北大金研)、嵐治夫、開米篤志(東北大科研)、遠藤裕久(京大理)、秋本俊一(物性研)。

参考文献

- 1) M. Yao, M. Misonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji and H. Endo : J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 109.
- 2) M. Yao, K. Suzuki and H. Endo : Solid State Commun. 34 (1980) 187.
- 3) M. Mushiage, M. Misonou, H. Endo and E. Rapoport : Solid State Commun. 41 (1982) 181.
- 4) H. Endo : J. Non-Cryst. Solids 59-60 (1983) 1047.
- 5) H. Endo : J. Non-Cryst. Solids 61-62 (1984) 1.
- 6) S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki : Phys. Rev. B31 (1985) 7452.
- 7) S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda : J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 3830.
- 8) D. R. McCann and L. Cartz : J. Chem. Phys. 56 (1972) 2522.
- 9) W. Fuhs, P. Schlotter and J. Stuke : Phys. Stat. Sol. (b) 57 (1973) 587.
- 10) S. Minomura, K. Aoki, O. Shimomura and K. Tanaka : Electronic phenomena in non-crystalline semiconductors, (Academy of Science of U.S.S.R., Leningrad, 1976) p.289.
- 11) P. W. Bridgeman : Proc. Am. Acad. Arts Sci. 81 (1952) 165.
- 12) J. C. Jamieson and D. B. McWhan : J. Chem. Phys. 43 (1965) 1149.
- 13) K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura : J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 551.
- 14) G. Parthasarathy, K. J. Rao and E. S. R. Gopal : Solid State Commun. 52 (1984) 867.
- 15) J. F. Cannon : J. Phys. Chem. Ref. Data. 3 (1974) 781.
- 16) E. Rapoport : J. Chem. Phys. 46 (1967) 2891; *ibid.* 48 (1968) 1433.
- 17) J. E. Enderby : Amorphous and liquid semiconductors, (Plenum Press, 1974) p.369.
- 18) G. Tourand : J. de Physique 34 (1973) 937.
- 19) M. Edeling and M. Freyland : Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 1049.