

液体Se-Te 混合系の半導体-金属転移

弘前大学教育学部 星野 英興

§1. はじめに

液体Se-Te混合系では、Te濃度の増加又は、温度の上昇と共に、半導体的振舞から金属的振舞への遷移の起こることが、電気伝導度、熱電能、磁化率、NMR、光反射率等の測定により見出されている¹⁾。この転移の起こっている領域では、わずかな加圧により、電気伝導度は著しい増加を示し、光反射率²⁾では、Drude termが増加することが報告されている。X線回折³⁾、中性子回折⁴⁾等の構造解析からはこの転移領域で、2配位構造から3配位構造への変化が起こることが示されている。更に、この領域では、音速の極小⁵⁾、比熱の極大⁶⁾およびモル混合体積の著しい収縮⁷⁾等の熱力学的性質の変化も起こっている。

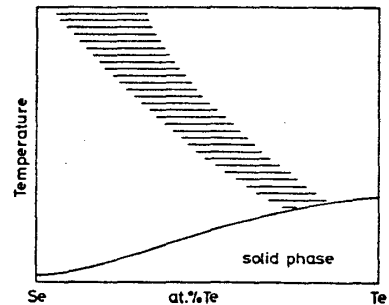


Figure 1. The location of the structural transition in the phase diagram of Se-Te mixtures on the concentration-temperature plane. Hatched area indicates the structural transition region.

Fig. 1 には、液体Se-Te混合系で、液体構造の変化が起こっている領域が、温度-組成平面上に、ハッチで示されている。Se濃度が高くなると共に、転移は、より高温の条件で起こることがわかる。

本研究では、液体Seに20at.%までTeを添加した混合系の密度と電気伝導度の同時測定を行い、光反射率の測定から得られた、光学的伝導度の結果とも合わせて、液体Se-Te混合系の半導体-金属転移と熱力学的性質との相関について検討を加える。

§2. 実験方法

直径約2.5 mm のサファイア又は、高純度アルミナ球をsinkerとして用い、アルキメデス法により密度測定を行った。Fig. 2 は、測定に用いたセルの概略を示したものである。セルは、高純度アルミナ製である。

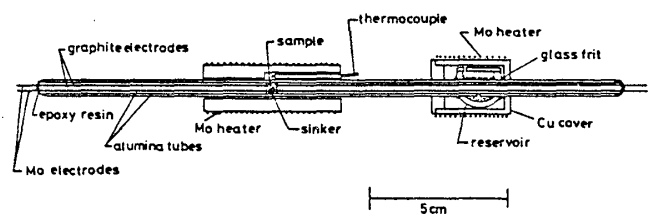


Figure 2. Cell assembly for the mass density measurement.

炭素電極により、試料部分の電気抵抗を測りsinkerの浮き沈みを判定した。内熱型オートクレーブを用いて、アルゴンガスを圧力媒体として、圧力で1200 bar、温度で1350°Cまでの領域で、液体Seおよび、2.5, 5, 10, 20 at.%Teを含む混合系について測定した。実験に用いたsinkerの密度は、3.31 g/cm³ から 3.96 g/cm³ であった。

Fig. 3 は、20at.%Te 混合系における、密度 3.96 g/cm³ のsinkerを用いた時の電気抵抗の温度変化を示したものである。この場合、700°Cにおけるこの混合系の密度 $d_{Liq.}$ は

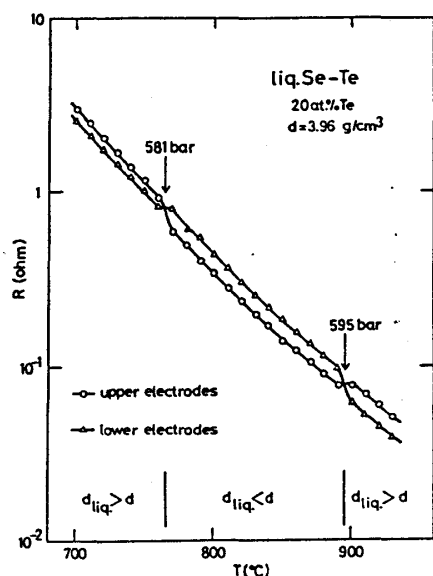


Figure 3. Temperature variations of the resistance R at the sample part of liquid Se-Te mixtures with 20 at.% Te in the pressure range from 575 to 600 bar. The circles denote resistances at the upper electrodes and the triangles at the lower electrodes. The arrows with pressure denote temperature at which the density of the liquid mixture d_{liq} was equal to that of the sapphire sinker with $d = 3.96 \text{ g/cm}^3$.

sinker の密度 d よりも大きいので、sinker は液体試料の上部に浮いている。従って、液体上部の電気抵抗が下部よりも大きい。温度の上昇と共に、液体試料の密度が減少し、770°Cでは、 $d_{\text{liq}} < d$ となり、sinker は沈み、下部の電気抵抗が

大きくなる。この結果、電気抵抗の温度変化に交叉が生ずる。この交叉した所で、 $d_{\text{liq}} = d$ となり、その時の温度と圧力の値が決められる。温度上昇に伴い、浮いていた sinker が沈む振舞は、10 at.% まで Te を含む混合系で見られるものである。しかしながら、20 at.% Te 混合系では、温度を更に上昇させると、sinker が再び浮き上がる変化が見られた。電気抵抗の温度変化に、二つの交叉点が出現することは、 $d = 3.84 \text{ g/cm}^3$ の sinker でも起こった。20 at.% Te 混合系では、密度、圧力の値によっては、等密度の状態が、二つの異なる温度で出現することが明らかになった。

§3. 結果と議論

Fig. 4 は、液体 Se および、2.5, 5, 10 at.% Te 混合系の温度-圧力平面上的等密度曲線を示す。Fig. 4(a) の液体 Se の $d = 3.45 \text{ g/cm}^3$ の等密度曲線は、Fischer ら⁸⁾ により既に

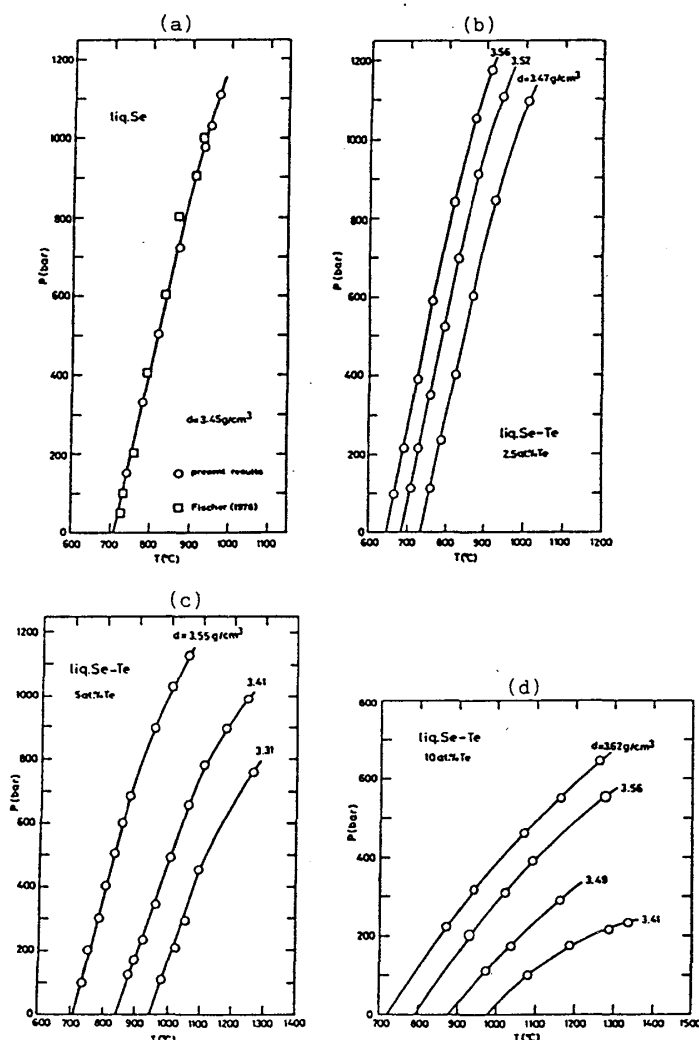


Figure 4. Isochore curves for liquid Se-Te mixtures on the temperature-pressure plane. (a) for liquid Se. The circles denote the present results and the squares the results due to Fischer et al.⁸⁾ (b) with 2.5 at.% Te, (c) with 5.0 at.% Te and (d) with 10 at.% Te.

報告されている同密度の曲線と良い一致を示した。液体 $\text{Se}^8)$ では、密度が小さくなるにつれて、等密度曲線は高温高压下で折れ曲りを生じ、この領域では熱膨張係数がゼロに近付き、等温圧縮率が増加し、半導体的振舞から金属的振舞への転移が起こり始めるとされている。2.5 at.% Te (Fig. 4(b)), 5 at.% Te (Fig. 4(c)) および 10 at.% Te (Fig. 4(d)) と、Te の濃度が増加するにつれて、等密度曲線の折れ曲る傾向が顕著になっている。又、折れ曲りが生ずる領域は、Te 濃度の増加と共に、より低い圧力、より高い温度の方向へと変化している。特に、10 at.% Te 混合系の $d=3.4 \text{ g/cm}^3$ の等密度曲線では、温度の上昇と共に、傾きが小さくなる傾向が目立っている。

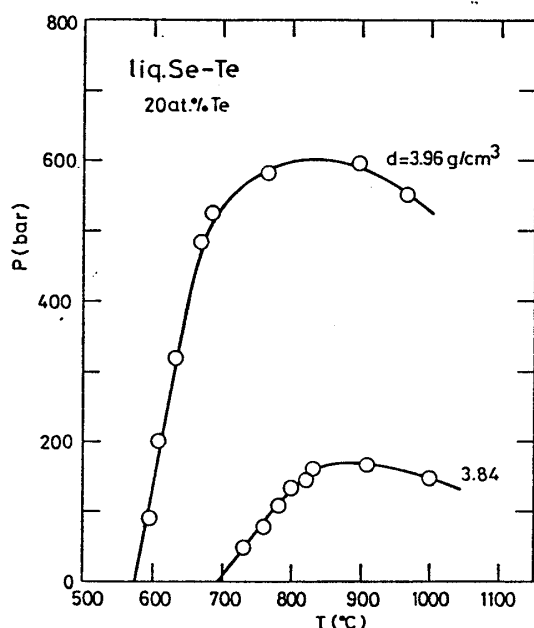


Figure 5. Isochore curves on the P-T plane for liquid Se-Te mixture with 20 at.% Te.

Fig. 5 は、20 at.% Te 混合系の $d=3.96 \text{ g/cm}^3$ および 3.84 g/cm^3 における等密度曲線を示す。 $d=3.96 \text{ g/cm}^3$ の等密度曲線は、圧力の増加と共に折れ曲る傾向が強まり、600 bar, 830°C で極大をとり、温度の上昇と共に、圧力が低下する方向へと変化する。同じような振舞は、 3.84 g/cm^3 の等密度曲線にも見られ、この場合には 170 bar, 880°C に極大が出現する。

熱力学的状態方程式⁹⁾は、次式で与えられる。

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

ここで、右辺第1項目の $(\partial S/\partial V)_T$ は、thermal pressure coefficient といわれ、一般には、原子間ポテンシャルの斥力項に関連しているとされる量である。第2項目は、internal pressure に対応し、原子間ポテンシャルの引力項に関連しているとされる量である。熱力学的に知られている Maxwell の関係¹⁰⁾から、 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ なる等式が成立するので、Fig. 4 および Fig. 5 に示されている等密度曲線をもとに、thermal pressure coefficient を評価できる。

異なった Te 濃度を有する液体 Se-Te 混合系の相互間の比較が可能のように、ここでは、“平均原子間距離”を一定に保った条件下、thermal pressure coefficient を評価した。

Fig. 6 は、そのようにして得られた、モル混合体積 $V = 22.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ における $(\partial P/\partial T)_V$ を

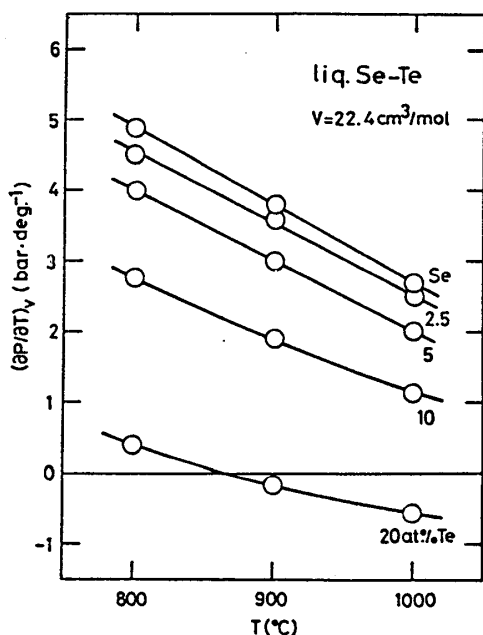


Figure 6. Temperature variations of the thermal pressure coefficient $(\partial P/\partial T)_V$ for liquid Se-Te mixtures with different concentrations of Te at $V=22.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

温度の関数として示したものである。温度範囲は、 $(\partial P/\partial T)_V$ の変化が顕著である 800°C から 1000°C の間をとっている。図から明らかなように、 $(\partial P/\partial T)_V$ は、Te濃度の増加および温度の上昇に伴って、減少している。注目する温度領域で、10at.%Te 混合系までは、 $(\partial P/\partial T)_V$ は正の値をとっているのに対して、20at.%Te 混合系では、 900°C 近傍で、正の値から負の値へと変化している。

Thermal pressure coefficient は、熱力学的関係を用いると、更に、次のようにも表わされる¹⁰⁾。

$$(\partial P/\partial T)_V = \alpha_P / \beta_T \quad (2)$$

ここで、 α_P は熱膨張係数、 β_T は等温圧縮率を表す。 β_T は常に正の値であるから、20at.%Te 混合系で、 $(\partial P/\partial T)_V$ が負になる温度領域では、 α_P が負の値をとることになる。すなわち、体積-温度平面上の等圧曲線は、この温度領域で、温度の上昇と共に、体積収縮を示さねばならぬことになる。このようない関係を模式的に示したのが、Fig. 7 である。

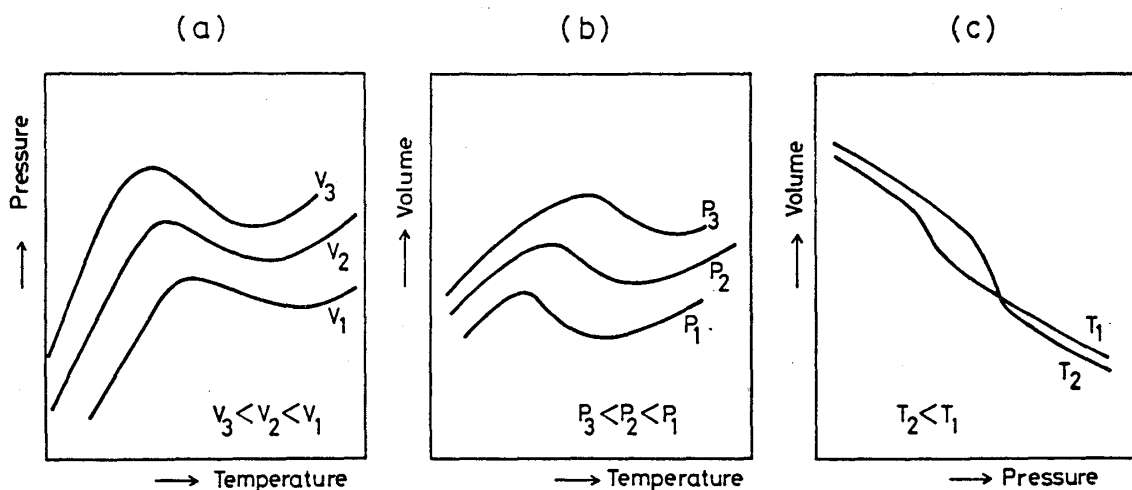


Figure 7. Sketches for the thermodynamic aspects of the structural transition from Se-like to Te-like structure in liquid Se-Te mixtures. (a) Isochore curves on the P-T plane, (b) isobar curves on the V-T plane and (c) isotherm curves on the V-P plane.

液体Se-Te混合系では、体積-温度平面上の等圧曲線 (Fig. 7 (b)) に、極大と極小の現われること⁷⁾が知られており、極大と極小との間に大きな体積収縮が生じ、 α_P が負になる。この等圧曲線の振舞は、温度-圧力平面上の等密度曲線 (Fig. 7 (a)) に、極大と極小を生じ、 $(\partial P/\partial T)_V$ が負になる。更に、これらの振舞からは、Fig. 7 (c) に示すように、 α_P が負となる領域で、著しく大きな β_T の値をもつことが期待される。このように、等密度曲線の振舞からも、液体Se-Te混合系では、液体セレン的な構造から液体テルル的な構造への遷移が見られ、その遷移領域では、熱力学的諸量に著しい変化の起こることが明らかになった。

$(\partial P/\partial T)_V$ が $(\partial S/\partial V)_T$ に等しいことから、 $(\partial P/\partial T)_V$ が負の場合、Fig. 7 (b), Fig. 7 (c) のよ

うに著しい体積収縮の見られる領域では、混合のエントロピーが更に増加する方向へと変化することになる。このようなエントロピー変化は、Se-Teの原子配列が、より random になることを示唆している。

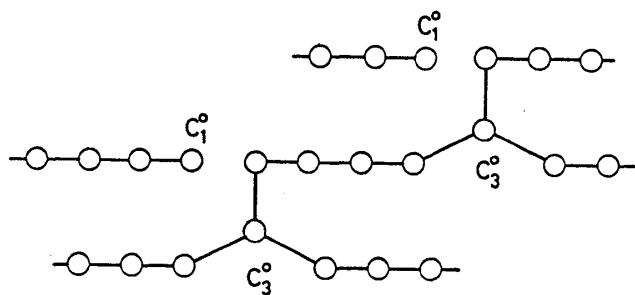


Figure 8. Bonding configuration in Se chains near the transition to the metallic state.

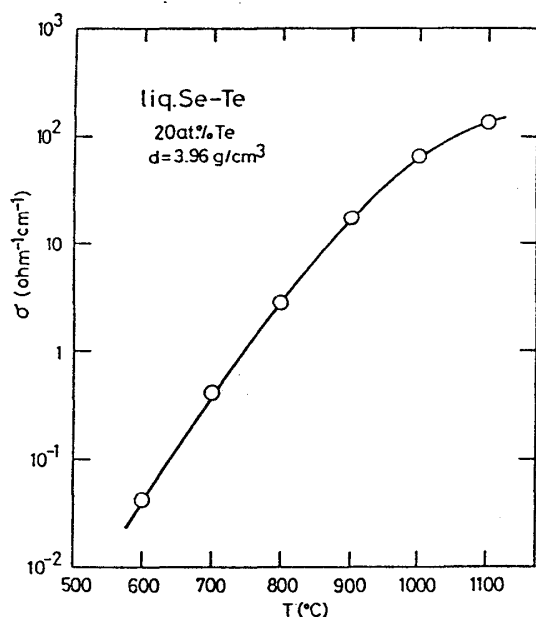


Figure 9. Temperature variations of the electrical conductivity σ for liquid Se-Te mixture with 20 at.% Te on the isochore curve with $d=3.96$ g/cm³.

遷移領域では、鎖間の相互作用が強くなるために、Fig. 8に示すように、鎖の切断、鎖の分岐が起こり、3配位 site C_3 が出現する。このようにして、3配位構造が支配的な領域では、2配位構造よりも密な状態ができるために、体積収縮が著しくなる (Figs. 7(b), 7(c)). C_3 site の出現は、lone pair (L.P.) 電子の局在状態が徐々に弱まり、非局在化が進むことと密接に関係している。

温度又は、Te濃度の増加と共に C_3 site が増加するにつれて、金属的振舞が一層顕著になる。

Fig. 9 は、20at.% Te混合系の $d=3.96$ g/cm³ における等密度曲線上の電気伝導度 σ の変化を示す。600°Cにおいて、 4×10^{-2} ohm⁻¹cm⁻¹ 程度の σ の値は、温度の上昇と共に急激に増加し、1100°Cでは半導体から金属への転移が起こる目安となる "minimum metallic conductivity" ⁽¹²⁾ である 100 ohm⁻¹cm⁻¹ 以上の値をとり、金属的振舞へと変化する。このように温度の上昇によって金属化が進む傾向は、

Fig. 8に示すような、密につまった構造の出現と、それに伴う電子状態の非局在化によるものと考えられる。

Fig. 10には、20at.% Te混合系について、光反射率²⁾の測定から導出された、1000 bar における光学的伝導度 $\sigma(\omega)$ が、光エネルギーの関数として示されている。800°Cでは、3.2 eV近傍に、1000°Cでは2.4 eV近傍に、それぞれ $\sigma(\omega)$ の極大が出現し、温度の上昇により、著しいレッドシフトが見られる。又、低エネルギー側においては、温度の上昇に伴って、Drude termの寄与の増加が起こり、金属化がかなり進んでいることを表わしている。Fig. 5の等密度曲線から明らかなように、800°Cから1000°Cまでの温度領域は、

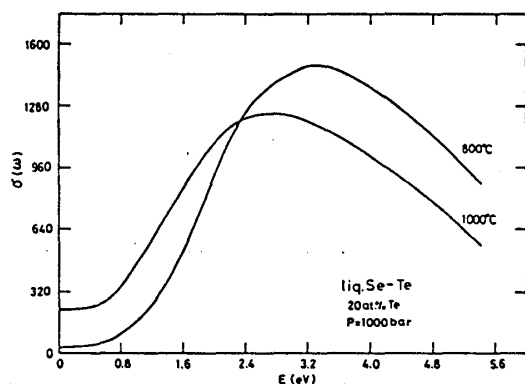


Figure 10. Energy variations of the optical conductivity $\sigma(\omega)$ for liquid Se-Te mixture with 20 at.% Te at different temperatures under 1000 bar.

丁度体積収縮に伴って、粗な構造から密な構造へと変化する領域にまたがっており、Fig. 10の $\sigma(\omega)$ の振舞は、このような液体構造の変化を反映した、半導体的から金属的状态への遷移を示したものと見える。

液体SeおよびSe-Te混合系における半導体-金属転移は、Fig. 11に示されている状態密度(DOS)の変化として定性的に理解される。温度の上昇、Te濃度の増加、あるいは加圧により転移領域に近づく時、不対電子状態 C_1^0 の濃度の増加および鎖間相互作用により、L.P.バンドが広がり、かつL.P.バンドと反結合 σ^* バンド間のギャップは減少する(Fig. 11(a)から(b))。鎖間相互作用が更に強まり、大きな体積収縮を伴って C_1^0 が出現するようになると、L.P.バンドが急速に広がる。この結果、ギャップが埋められ、金属化された状態が出現する(Fig. 11(c))。更に金属化が進むと、3配位構造が安定となり、 E_F におけるDOSが増加する(Fig. 11(d))。Fig. 10に見られる $\sigma(\omega)$ のレッドシフトは、L.P.バンドから σ^* バンドへの遷移に代わって、結合 σ バンドから σ^* バンドへの遷移が $\sigma(\omega)$ に大きく寄与するようになるためと考えられる。

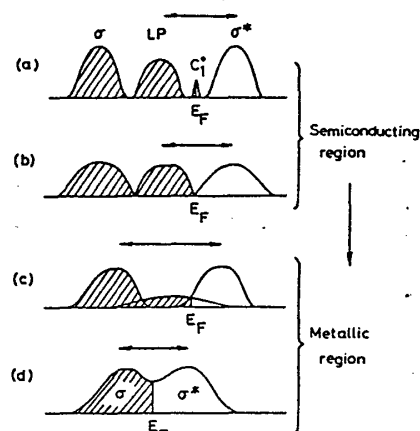


Figure 11. Schematic changes in the density of state (DOS) of liquid Se-Te mixtures.

参考文献

1. H.Endo: J.Non-cryst.Solids 59&60 (1983) 1047.
2. K.Tamura, H.P.Seyer, H.Hoshino, F.Hensel and H.Endo: to be published.
3. W.Hoyer, B.Kunsch, M.Suda and E.Wieser: Z.Naturforsch. 36a (1981) 880.
4. R.Bellissent and G.Turand: J.Non-cryst.Solids 35&36 (1980) 1221.
5. K.Takimoto and H.Endo: Phys.Chem.Liquids 12 (1982) 141.
6. S.Takeda, H.Okazaki and S.Tamaki: J.Phys.Soc.Jpn. 54 (1985) 1890.
7. H.Thurn and J.Ruska: J.Non-cryst.Solids 22 (1976) 331.
8. R.Fischer, R.W.Schmutzler and F.Hensel: J.Non-cryst.Solids 35&36 (1976) 255.
9. F.Yonezawa and T.Ogawa: Suppl.Theor.Phys. 72 (1982) 1.
10. H.B.Callen: Thermodynamics (John Wiley and Sons, New York, 1960).
11. R.Barrue and J.C.Perron: Phil.Mag. B51 (1985) 317.
12. N.F.Mott: Metal-Insulator Transitions (Taylor and Francis, London, 1974).