

α 型, β 型, γ 型 Ga_2Se_3 結晶の結晶化条件

匠 正治*・服部 憲幸・山田 太郎・西村 秀紀・永田 潔文

(平成27年11月30日受理)

Crystallization Conditions of α -, β -, and γ - Ga_2Se_3 Modifications

Masaharu TAKUMI*, Noriyuki HATTORI, Taro YAMADA, Hideki NISHIMURA and Kiyofumi NAGATA

(Received November 30, 2015)

Abstract

The crystallization conditions of α -, β - and γ - Ga_2Se_3 have been studied by annealing three kinds of Ga_2Se_3 at various temperatures and by characterizing the annealed samples by X-ray powder diffraction method. The α - Ga_2Se_3 is crystallized from a molten state at 1050°C by slow cooling at the rate of 100°C/h. The β - Ga_2Se_3 is crystallized by annealing the α - Ga_2Se_3 for one week below 630°C. The γ - Ga_2Se_3 is crystallized by annealing the β - Ga_2Se_3 for 24 hours above 750°C. The γ - Ga_2Se_3 does not change by annealing for 24 hours at the temperature range between 600°C and 950°C. However, the X-ray diffraction pattern of γ - Ga_2Se_3 changes to that of α - Ga_2Se_3 a little by annealing the γ - Ga_2Se_3 for one week at 950°C.

1. 序 論

単元素半導体であるシリコンの集積回路を中心に構成される現在の電子デバイスにおいて, 化合物半導体は, シリコンでは実現が困難であった LED (Light Emitting Diode) や LD (Laser Diode) といった発光デバイス, あるいは HBT (Heterojunction Bipolar Transistor) や HEMT (High Electron Mobility Transistor) といった高速 (高周波) デバイスの材料として, これまで利用されてきた. 今後は, これらに加えて高出力デバイスとしても期待されており, 高機能化を追求し続けるエレクトロニクス産業の要望に応えるためにも, 将来のデバイス材料の候補となる新たな物性を示す化合物半導体の探索と調査を, さらに進める必要がある^[1,2]. 周期律表の 13 (IIIb) 族元素と 15 (Vb) 族元素から構成される III-V 半導体や, 12 (IIb) 族元素と 16 (VIb) 族元素から構成される II-VI 半導体といった代表的な化合物半導体は, III-V 半導体同士あるいは II-VI 半導体同士を混晶化させることで物性値を連続的に変化させることができる. しかし, 溶解度ギャップが存在する場合, 所望の物性を示す材料を作製することは決して容易ではない. 一方, 混晶半導体の組成比を変え

る代わりに, 構成元素と異なる価数の元素を用いることで物性値を変化させる方法もある^[1,3]. 例えば, II-VI 半導体の II 族元素を周期律表の 11 (Ib) 族元素と 13 (IIIb) 族元素に置き換えて得られる I-III-VI₂ 化合物半導体は, カルコパイライト型半導体としてよく知られており, その代表ともいえる CuInSe_2 と CuGaSe_2 の混晶半導体, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ は, 太陽電池材料, CIGS, として実用化されている. これらは, III-V 半導体や II-VI 半導体と同様に, 正四面体の中心と頂点に構成原子を配置する結晶構造であり, 一原子当たりの平均価数が 4 となる Grimm-Sommerfeld 則を満たしている^[1,3,4].

I-III-VI₂ 半導体から価数をさらに変えた化合物半導体として, III₂-VI₃ 半導体がある. これはカチオンサイトの 3 つに 1 つが“構造空孔 (structural vacancies^[5])”と呼ばれる空孔となり, その構造空孔を価数 0 の原子とみなすと Grimm-Sommerfeld 則を満たしている^[1,3]. III₂-VI₃ 半導体は, 構造空孔が多数存在するために放射線安定性が非常に高く, 中性子検出器や高放射線環境下における電子素子として利用できる可能性がある^[6-9]. Ga_2Se_3 (Gallium sesquiselenide) は, このような構造空孔を持つ III₂-VI₃ 半導体の一種であり, 残留

* E-mail: takumi@fukuoka-u.ac.jp

福岡大学理学部物理科学教室, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

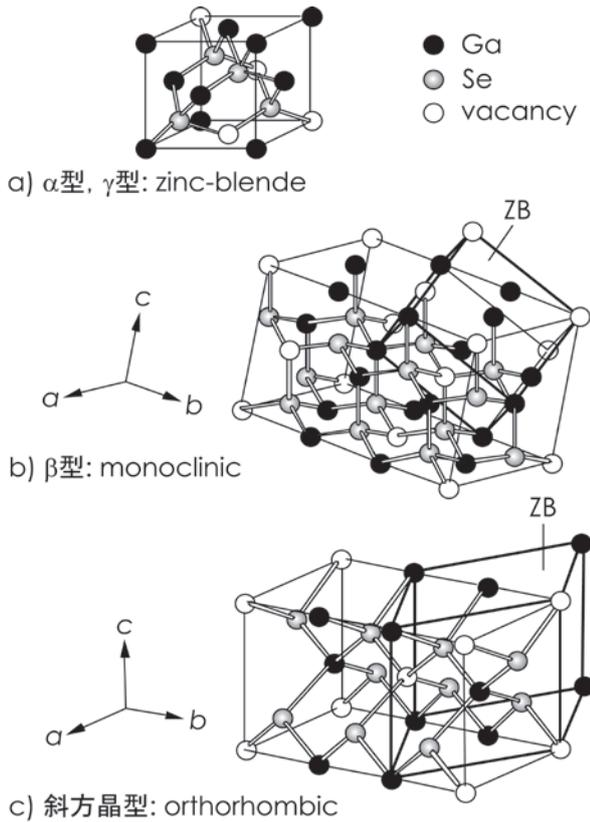


図1. $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の結晶構造の模式図^[5, 14, 15]. 黒色と灰色の丸がガリウム原子とセレン原子を、白丸が構造空孔をそれぞれ表す. 太線で囲ったZBは, zinc-blende の格子を表す.

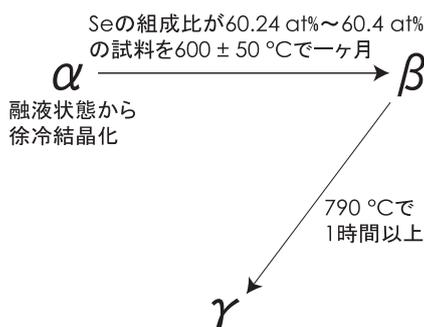
光伝導^[10] や光学異方性^[11], 室温でもフォトルミネッセンスが観測される^[12, 13] ことなどから, 光デバイス材料として興味もたれている. この Ga_2Se_3 は, 結晶の作製条件を変えることで, 構造空孔の配列が異なる4種類の結晶変態を作製することができる. 図1に Ga_2Se_3 の4種類の変態の結晶構造の模式図を示す^[5, 14, 15]. 4種類の結晶変態全てにおいて, 基本となる構造は, 構造空孔も含めて4配位である閃亜鉛鉱型の構造であるが, 構造空孔を含むために欠損閃亜鉛鉱型構造 (defect zinc-blende structure) と呼ばれている. これらのうち α 型 Ga_2Se_3 ^[16] と γ 型 Ga_2Se_3 ^[17] は格子定数が僅かに異なるが, ともに空孔がランダムに配置すると言われている. 但し高分解能電子顕微鏡像より, 空孔が閃亜鉛鉱型構造の $\{111\}$ 面上に集まって構造空孔面を作り, その構造空孔面が非周期に配列をする可能性も報告されており^[18-21], 構造の詳細は明らかになっていない. β 型 Ga_2Se_3 では構造空孔が閃亜鉛鉱型構造の $[112]$ 方向に沿ってジグザグに規則配列することで, 閃亜鉛鉱型格子の3倍の体積をもつ長周期構造の単斜晶格子となる^[5]. 斜方晶型 Ga_2Se_3 はMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法によってのみ作製することができ, 構造空孔が閃亜鉛鉱型構造の $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って直線に配列することで, 閃亜鉛鉱型格子の1.5

倍の体積を持つ長周期構造の斜方晶格子となる^[14]. 第一原理計算によって得られた β 型 Ga_2Se_3 と斜方晶型 Ga_2Se_3 のエネルギーバンド構造から, 光学的異方性は空孔が1つの方向へ配列することによって生じ^[22], またその配列が直線的か否かによってエネルギーバンドギャップが大きく変化することが明らかになった^[22, 23].

このように空孔配列は物性と密接に関わっていることから, Ga_2Se_3 をデバイス材料として使用するためには空孔配列を制御する必要がある. しかし図2に示すように, 過去に報告された Ga_2Se_3 の相図は研究者によって異なる. 例えば, Palatnik と Belova は^[17], $790 \pm 10^\circ\text{C}$ 以上で β 型 Ga_2Se_3 を熱処理すると, γ 型 Ga_2Se_3 に転移すると報告しているのに対し, Dieleman らは^[24], $695 \pm 5^\circ\text{C}$ 以上で β 型 Ga_2Se_3 を熱処理すると γ 型 Ga_2Se_3 へ転移すると報告しており, 両者の結晶化温度には 100°C の違いがある. また Mikkelsen は^[25], β 型 Ga_2Se_3 と γ 型 Ga_2Se_3 は可逆的に相転移すると報告しているのに対し, 他の研究者らは^[17, 19, 24] β 型 Ga_2Se_3 と γ 型 Ga_2Se_3 の相転移は不可逆転移であると報告している. さらに花田らは^[19] α 型 Ga_2Se_3 から γ 型 Ga_2Se_3 を作製できると報告しているのに対し, 他の研究者は^[17, 24, 25] β 型 Ga_2Se_3 からのみ γ 型 Ga_2Se_3 を作製できると報告している. このような結晶化条件の混乱は, 使用する試料の作製条件が明確に記述されていない事に大きな原因がある. そこで本研究では, これまでに報告された Ga_2Se_3 の相図における矛盾点を解決するために, 1種類の組成比 (Ga : Se の組成比が 2 : 3.04) で作製した $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を様々な温度で熱処理し, その試料の同定を粉末X線回折法で行うことにより, α 型と β 型, γ 型の3つの $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ 結晶変態を作製するための結晶化条件について調べた.

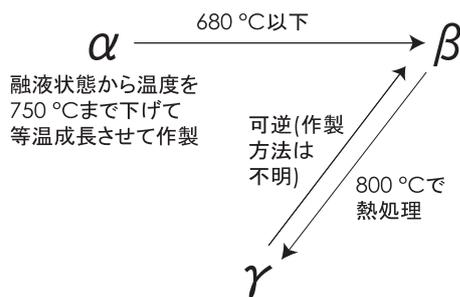
2. 実験

出発物質となる α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ は下記のようにして作製した. 原料には, レアメタリック社製で純度 99.999% の粒状のガリウム (Ga) と, 石津製薬製で純度 99.9999% の粒状のセレン (Se) を用いた. これらの原料を, それぞれ別の石英アンブルに入れ, 真空中 (3.0×10^{-3} Pa) で加熱融解することで, ガス抜きを行った. 化学量論比である Ga と Se が 2 : 3 の組成比では, β 型 Ga_2Se_3 を作製できないため, 多くの研究者が行っているように^[5, 17, 24, 26], 化学量論比よりも Se が僅かに多い組成比, すなわち Ga と Se の組成比を 2 : 3.04 にして $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を作製した. ガス抜きを行った後の Ga と Se を粗く粉碎し, Ga と Se の組成比を 2 : 3.04 で調合して石英アンブルに真空封入 (3.0×10^{-3} Pa) した.



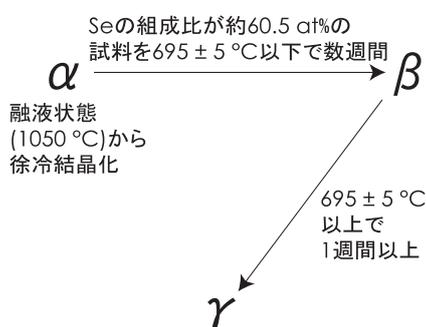
※ β 相は790 ± 10 °C以下で安定

Palatnik et al. (1965)



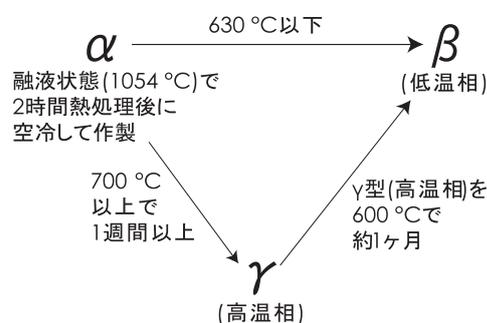
※ β 相と γ 相の転移温度は730 °C

Mikkelsen (1981)



※ β 相は695 ± 5 °C以下の温度で安定

Dieleman et al. (1982)



※ β (低温相)と γ (高温相)の転移温度は630 °C

花田 (1997)

図2. α 型と β 型, γ 型 Ga_2Se_3 の相図に関するこれまでの報告^[17, 19, 24, 25].

α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の作製では, 原料である Ga と Se を十分に攪拌する必要があるので^[26-28], 高温の融液状態を保ったまま炉全体を揺動できる“ロッキング炉”を用いた. また融液状態から結晶化させると α 型 Ga_2Se_3 しか作製できないことが報告されており^[17, 24-29], その方法で α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を作製した. Ga と Se を真空封入した石英アンプルを, 1 時間に 100 °C の割合で室温から 450 °C の温度まで昇温し, この温度で 4 時間保った後, 15 分間に 100 °C の割合で 600 °C の温度まで昇温した. さらに 1 時間に 25 °C の割合で昇温し, 温度が 905 °C に達したところで, ロッキング炉の揺動を開始し, 同じ昇温速度で 1050 °C の温度まで昇温した. Ga_2Se_3 の融点 1005 °C^[29] より 45 °C 高いこの 1050 °C の温度で炉を揺動させることで, 石英アンプル内において融液状態となった試料を 8 時間, 攪拌させた. その後, 炉の揺動を停止し, 1 時間に 100 °C の割合で室温まで降温した.

β 型と γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の作製, ならびに α 型と β 型, γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理には, マッフル炉を使用した. β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ は, α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を熱処理することで, また γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ は, β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を熱処理すること

で得られた. いずれの熱処理においても試料を石英アンプルに真空封入し, 室温から 800 °C までは 1 時間に 100 °C の割合で, 800 °C から 900 °C までは 1 時間に 50 °C の割合で, 900 °C から 950 °C までは 1 時間に 25 °C の割合で昇温した. α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理温度は 380 °C と 480 °C, 580 °C, 630 °C, 680 °C で, それぞれ 168 時間 (1 週間) 熱処理を行った. β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理温度は 700 °C と 750 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C で, それぞれ 24 時間熱処理を行った. γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理温度は 600 °C と 700 °C, 900 °C, 950 °C で, それぞれ 24 時間熱処理を行った. 熱処理後に, 試料の入った石英管を炉から取り出し, 液体窒素に浸けて急冷した.

得られた試料は, 粉末 X 線回折法により同定された. X 線回折測定は, $\text{Cu-K}\alpha$ を線源とする回転陽極型の X 線発生装置と Bragg-Brentano 光学系による回折計を装備した理学電機社製の X 線回折装置 RAD-C を用いて行った.

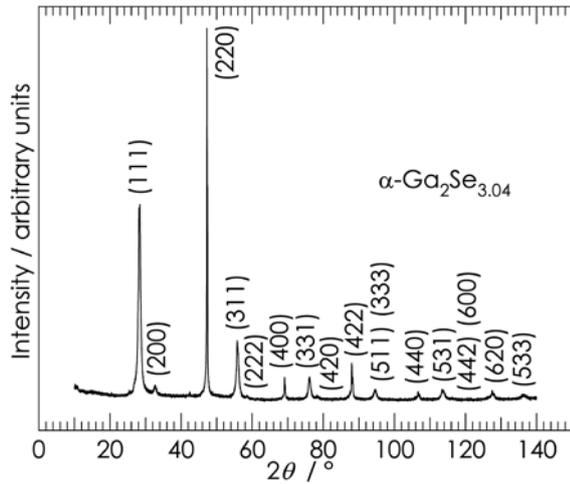


図3. 融液状態から100 °C/hの割合で室温まで冷却して作製したGa₂Se_{3.04}の粉末X線回折パターン.

3. 結果と議論

3-1. α型 Ga₂Se_{3.04} の熱処理

今回出発物質として作製したα型 Ga₂Se_{3.04} の粉末X線回折パターンを、図3に示す。全ての回折ピークは、試料の結晶構造を閃亜鉛鉱型とすることで指数付けできる。但し、面指数(hkl)の二乗の和、 $h^2+k^2+l^2$ 、が8の整数倍となる(220)、(400)、(422)、(440)、(620)面の回折ピークはシャープであり、他の回折ピークはブロードになっている。これはα型 Ga₂Se₃の特徴として知られており^[24, 28, 30, 31]、回折ピークがブロードになるのは、Ga₂Se₃の構造空孔が閃亜鉛鉱型構造の{111}面上に集まって構造空孔面を作り、その空孔面が{111}面間隔の数十から百倍程度の非周期間隔で配列することによると説明されている^[18-21]。図3における回折ピークの位置から求めた格子定数は、5.4420(8) Åであり、この値は、Hahnらと、Palatnikらが報告しているα型 Ga₂Se₃の格子定数5.418(5) Åと、5.422(3) Åよりも少し大きいものの、得られた回折パターンの特徴は彼らによって得られたものと良い一致を示している^[16, 17]。これらのことから、今回出発物質として作製した試料はα型であることが確認できる。

出発物質として作製したα型 Ga₂Se_{3.04} を、380 °Cと480 °C、580 °C、630 °C、680 °Cの各温度で、それぞれ1週間熱処理を行って得られた試料の粉末X線回折パターンを、図4に示す。図4に示すように、580 °Cと630 °Cの温度で1週間熱処理した試料のX線回折パターンには、α型のX線回折パターンでは現れない多くの小さな回折ピークが現れている。これらの回折ピークは、閃亜鉛鉱型の単位格子の3倍の体積を単位格子として持つβ型 Ga₂Se_{3.04}の超周期構造による回折ピークと一致する^[5]。480 °Cと380 °Cの温度でそれぞれ熱処理した試料の粉末X線回折パターンにおいても

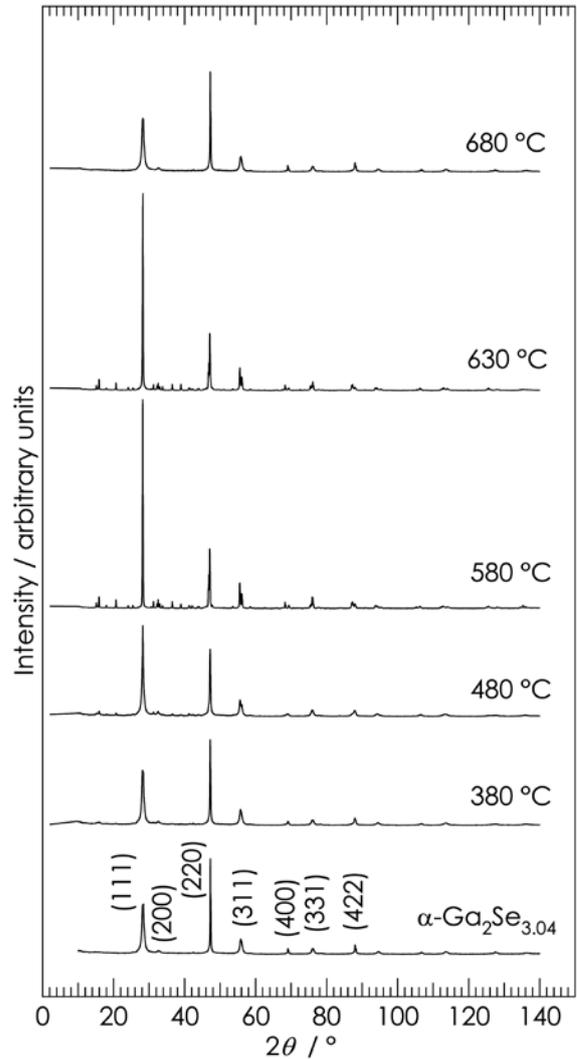


図4. α型 Ga₂Se_{3.04} を、一定温度で1週間熱処理した後に得られる試料の粉末X線回折パターン。図の上から順に、680 °Cと630 °C、580 °C、480 °C、380 °Cの各温度においてそれぞれ熱処理を行った結果を表す。一番下は熱処理前に測定されたα型 Ga₂Se_{3.04}の粉末X線回折パターン。

β型の超周期構造による多くの小さな回折ピークが現れているが、それらの強度は、熱処理温度の低下とともに減少している。これは、480 °Cと380 °Cの比較的低い熱処理温度では、α型からβ型へ相転換するときに必要な活性化エネルギーを十分に得ることができないため、α型からβ型への相転換を完全に行うには1週間の熱処理時間では不十分であった、と考えられる。一方、熱処理温度が380 °Cから630 °Cまでは、熱処理温度が高くなるほどα型からβ型への相転換が起こりやすくなっているが、680 °Cの温度で熱処理した後のX線回折パターンはα型のX線回折パターンと同じままである。これらのことから、630 °Cと680 °Cの間にα型からβ型への相転換が起こる境界の温度が存在し、その温度以下では熱処理によってα型からβ型へ相転換することがわかる。以上のα型 Ga₂Se_{3.04}の熱処理に対する結果を図5(1)に示す。

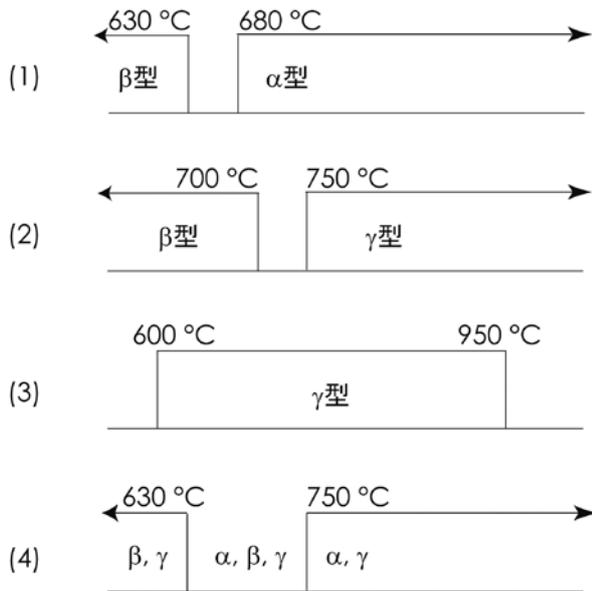


図5. α 型と β 型, γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理結果から得られる各変態と熱処理温度との関係. (1) α 型の熱処理結果. (2) β 型の熱処理結果. (3) γ 型の熱処理結果. (4) (1)–(3) の熱処理結果のまとめ.

3-2. β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理

3-1 で述べたように, β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ は α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を 630°C 以下の温度で熱処理すると得られる. ここでは α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を 580°C で 1 週間熱処理をして得られる β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を, 700°C と 750°C , 800°C , 900°C , 950°C で, それぞれ 24 時間熱処理を行った. 熱処理後に得られる試料の, 粉末 X 線回折パターンを図 6 に示す. 図 6 に示すように, 700°C の熱処理温度で得られる試料の X 線回折パターンは, β 型のそれと比べて変化は見られない. しかし, 750°C 以上の温度で熱処理した試料の X 線回折パターンでは, β 型の X 線回折パターンで現れる多くの小さな回折ピークが消失している. 残った回折ピークは, α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の回折ピークと近い回折角に現れており, 試料の結晶構造を閃亜鉛型とすることで指数付けできる. しかし, これらの回折ピークは, 基本的には全てシャープであり, α 型 Ga_2Se_3 の特徴であるブロードな回折ピークは観測されないし, 各ピークの強度比も α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ のそれと異なっている. また (111) 回折ピークの低角度側と高角度側の両側それぞれに, 小さくブロードな“こぶ”が観測される. これらのシャープなピークや, ブロードな“こぶ”は γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の特徴として報告されている^[24, 31]. “こぶ”が現れる原因はまだ明らかにされていない. “こぶ”の出現は, γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ は基本的には α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ と同様に閃亜鉛型の構造をしているが, $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ に存在する構造空孔が閃亜鉛型構造の {111} 面上に集まって構造空孔面を作っていることと関係していると思われる^[18-21]. 図 6 における回

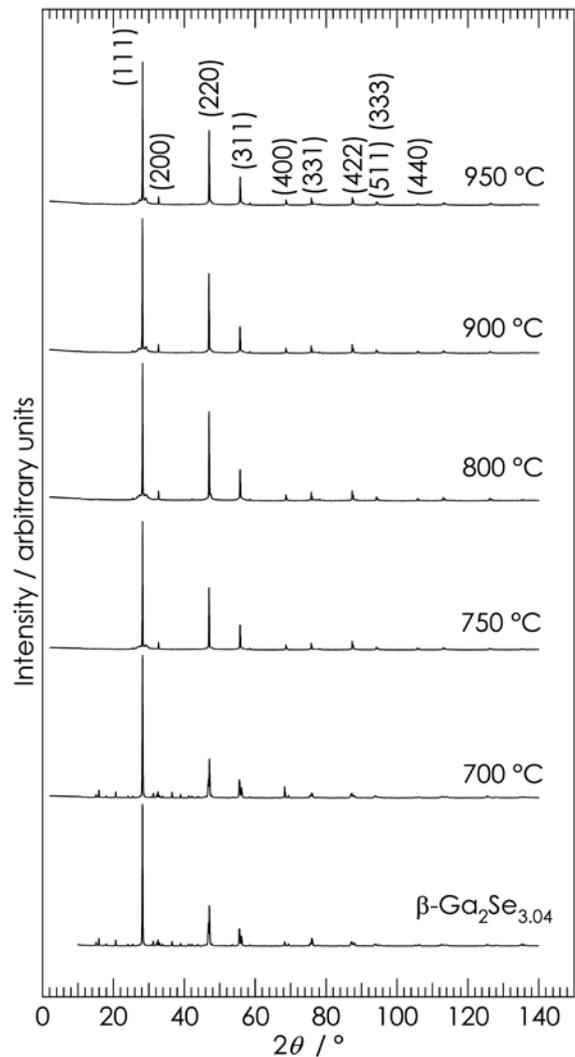


図6. β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を, 一定温度で 24 時間熱処理した後に得られる試料の粉末 X 線回折パターン. 図の上から順に, 950°C と 900°C , 800°C , 750°C , 700°C の各温度においてそれぞれ熱処理を行った結果を表す. 一番下は熱処理前に測定された β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の粉末 X 線回折パターン.

折ピークから求めた γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の格子定数は, 5.4614 (2) Å であり, この値は, α 型の格子定数よりも約 0.02 Å 大きく, Palatnik らが報告している γ 型の格子定数の値, 5.463 (3) Å と一致する^[17]. これらのことから, 700°C と 750°C の間に β 型から γ 型への相転換が起こる境界の温度が存在し, その温度以上では熱処理によって β 型から γ 型へ相転換することがわかる. 以上の β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理に対する結果を図 5 (2) に示す.

3-3. γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理

3-2 で述べたように β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を 750°C 以上の温度で熱処理すると γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ が得られる. ここでは β 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を 800°C の温度で 24 時間熱処理して得られる γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を, 600°C と 700°C , 900°C , 950°C で, それぞれ 24 時間熱処理を行った. 熱処理

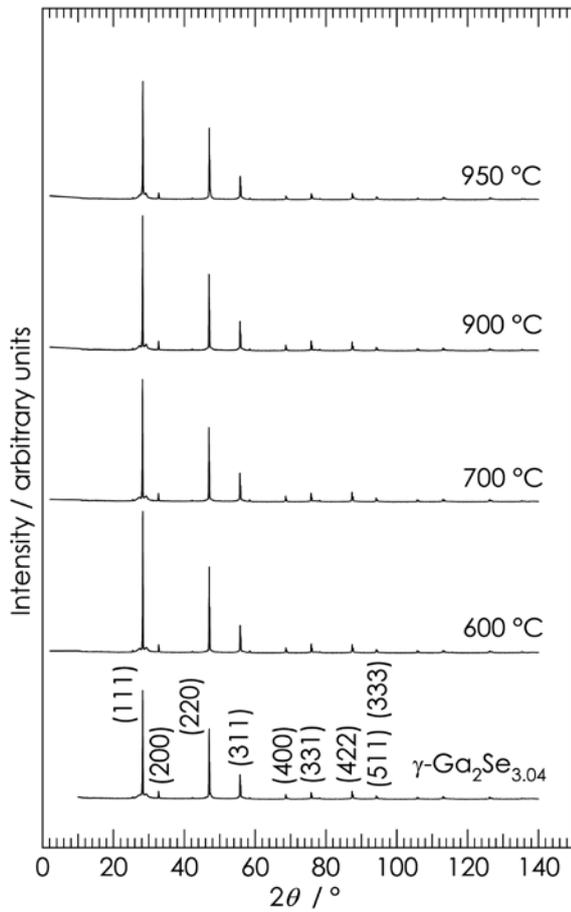


図7. γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を、一定温度で24時間熱処理した後に得られる試料の粉末X線回折パターン. 図の上から順に、950 °Cと900 °C, 700 °C, 600 °Cの各温度においてそれぞれ熱処理を行った結果を表す. 一番下は熱処理前に測定された γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の粉末X線回折パターン.

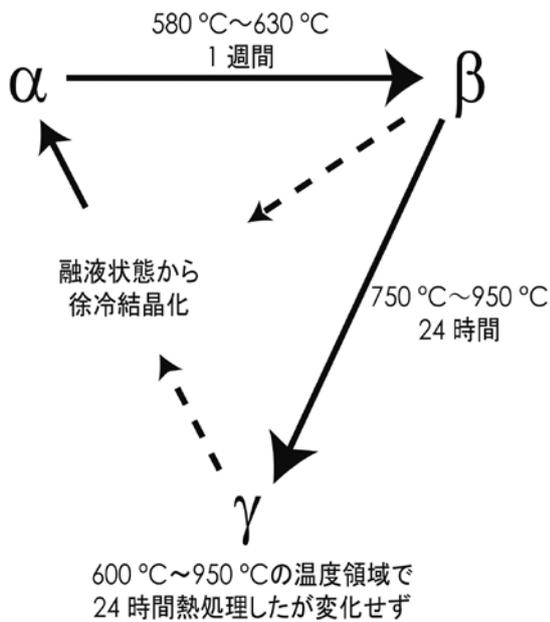


図8. α 型と β 型, γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の結晶化条件.

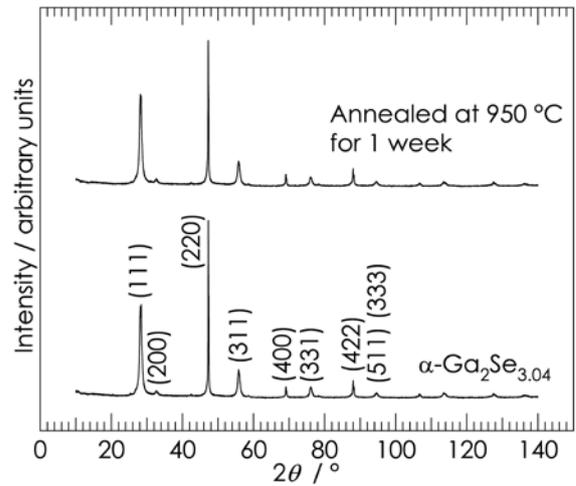


図9. α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理による粉末X線回折パターンの変化. 下は、熱処理前のX線回折パターンで、上は、950 °Cの温度で1週間の熱処理後に測定されたX線回折パターン.

後に得られる試料の粉末X線回折パターンを図7に示す. 図7からわかるように、 α 型や β 型に対する熱処理結果とは異なり、 γ 型に対するこれらの熱処理条件では、X線回折パターンにおける変化は何も見られない. このことから、熱処理後も γ 型が安定なまま存在していることがわかる. γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ に対する熱処理の結果を図5(3)に示す.

3-4. $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の結晶化条件

これまでに述べた α 型と β 型, γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理に対する結果から得られる結晶化条件を図8に示す. $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を融液状態から徐冷結晶化させると α 型ができる. その α 型を630 °C以下の温度で1週間以上熱処理すると β 型ができる. さらにこの β 型を750 °C以上の温度で24時間以上熱処理すると γ 型ができる. この γ 型は600 °Cから950 °Cの温度領域で24時間熱処理しても他の変態に変わることはない. これらの結果はDielemanら^[24]が報告している α 型 Ga_2Se_3 を695 ± 5 °C以下の温度で1週間以上熱処理すると β 型ができ、 β 型を695 ± 5 °C以上の温度で1週間熱処理すると γ 型ができるという結果に比較的近い.

このように、 α 型と β 型, γ 型 Ga_2Se_3 の結晶化条件について明らかにすることはできたが、各温度における最も安定した相は何かという相図についてはまだよくわかっていない. 図8で示した結晶化条件の結果から得られる相図を、図5(4)に示す. 630 °C以下の温度領域では β 型と γ 型の2つの相が、700 °C付近では α 型と β 型, γ 型の3つの相が、750 °C以上の温度領域では α 型と γ 型の2つの相が同時に存在している. 2つの相のうちどちらが熱力学的に安定かを調べるには、熱処理時間を長くして、どちらの相が相転換

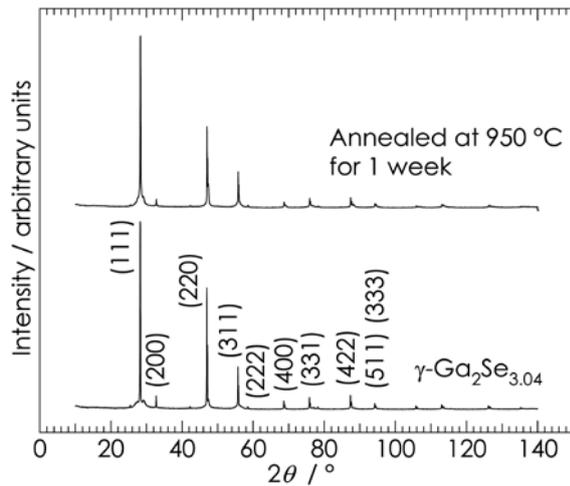


図10. γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ の熱処理による粉末 X 線回折パターンの変化。下は、熱処理前の X 線回折パターンで、上は、950 °C の温度で 1 週間の熱処理後に測定された X 線回折パターン。

せずに残るかを調べるのが良い。但し、熱処理温度が低いと熱処理の効果も小さいので、より大きな効果が期待できる 750 °C 以上の高温領域において熱処理時間を長くすることで、 α 型と γ 型のどちらの相が安定かについて調べた。 α 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ と γ 型 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を 950 °C の温度で 1 週間熱処理して得られる試料の粉末 X 線回折パターンを、図 9 と図 10 にそれぞれ示す。図 9 より、 α 型の試料については、950 °C の温度で 1 週間熱処理しても X 線回折パターンに変化が見られなかった。一方、図 10 より、 γ 型の試料を、950 °C の温度で 1 週間熱処理した後に得られた試料の X 線回折パターンにおいては、(111) 回折ピークの低角度側と高角度側にみられた“こぶ”が両角度側とも、熱処理後に強度を増し、(111) 回折ピークと重なった。このため、シャープだった (111) 回折ピークが、両裾部分の広がった幅の広い α 型の回折ピークのように変化した。(220) 回折ピークの高角度側に隣接する“こぶ”も熱処理後に強度が増すことで、(220) 回折ピークも α 型の回折ピークのように裾が広がった。このことから、 γ 型を 950 °C の温度で 1 週間熱処理すると α 型に相転換する可能性があるといえる。但し、この相転換を明確にするためにはより長い時間での熱処理が必要である。

4. 結論

本研究では α 型と β 型, γ 型の 3 つの $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ 結晶変態を様々な温度で熱処理し、得られる試料の X 線回折測定をすることで、それぞれの変態の結晶化条件を明らかにした。 α 型は、 $\text{Ga}_2\text{Se}_{3.04}$ を融液状態から徐冷結晶化させることで作製でき、 β 型は α 型を 630 °C 以

下の温度で熱処理すると作製できる。但し、熱処理時間を 1 週間で終わらせるには 580 °C から 630 °C の熱処理温度にする必要がある。 γ 型は、 β 型を 750 °C 以上の温度で 24 時間以上熱処理すると作製できる。この γ 型は 600 °C から 950 °C の温度領域で 24 時間熱処理しても他の変態に変わることはないが、950 °C で、より長時間熱処理することにより、 α 型へと相転換できる可能性がある。

謝辞

本研究の一部は、福岡大学研究推進部からの補助によって行われた。

参考文献

- [1] S. Adachi: *Properties of Semiconductor Alloys*, (Wiley, West Sussex, 2009).
- [2] Eds. T. Li, M. Mastro and A. Dadgar: *III-V Compound Semiconductors*, (CRC, Boca Raton, 2011).
- [3] A. MacKinnon: *Landolt-Börnstein*, eds. O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss (Springer, Berlin, 1985) Vol. **17h**, p. 9.
- [4] H. G. Grimm and A. Sommerfeld: *Z. Phys.* **36** (1926) 36.
- [5] D. Lübberts and V. Leute: *J. Solid State Chem.* **43** (1982) 339.
- [6] V. M. Koshkin, L. P. Gal'chinetskii, V. N. Kulik, B. I. Minkov and U. A. Ulmanis: *Solid State Commun.* **13** (1973) 1.
- [7] V. M. Koshkin, L. P. Gal'chinetskii, V. N. Kulik and U. A. Ulmanis: *Radiat. Eff.* **29** (1976) 1.
- [8] Yu. G. Gurevich, V. M. Koshkin and I. N. Volovichev: *Solid-State Electron.* **38** (1995) 235.
- [9] N. M. Abdul-Jabbar, E. D. Bourret-Courchesne and B. D. Wirth: *J. Cryst. Growth* **352** (2012) 31.
- [10] G. B. Abdullaev, B. G. Tagiev, G. M. Niftiev and S. I. Aliev: *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 1048.
- [11] T. Okamoto, N. Kojima, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, Y. Nakamura and O. Nittono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L143.
- [12] H. Nishimura, M. Takumi, K. Nagata and Y. Miyamoto: *Springer Proc. Phys.* **87** (2001) 121.
- [13] 西村 秀紀, 匠 正治, 牟田 行志, 小塩 由嗣, 永田 潔文, 宮本 康彦: *福岡大学理学集報* **27** (1997) 81.
- [14] N. Teraguchi, M. Konagai, F. Kato and K. Takahashi: *J. Cryst. Growth* **115** (1991) 798.

- [15] 匠 正治, 小塩 由嗣, 平田 昭久, 上田 徹, 永田 潔文: 福岡大学理学集報 **29** (1999) 85.
- [16] V. H. Hahn and W. Klingler: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **259** (1949) 135.
- [17] L. S. Palatnik and E. K. Belova: *Inorg. Mater. USSR* **1** (1965) 1703.
- [18] C. Manolikas: *Phys. Stat. Sol. (a)* **69** (1982) 393.
- [19] 花田 剛: 博士論文, 東京工業大学, 東京, 1997.
- [20] 中村 吉男, 花田 剛: *電子顕微鏡* **32** (1997) 150.
- [21] C. E. Kim, K. Kurosaki, M. Ishimaru, H. Muta and S. Yamanaka: *J. Electron. Mater.* **40** (2011) 999.
- [22] T. Nakayama and M. Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3887.
- [23] G. Y. Huang, N. M. Abdul-Jabbar and B. D. Wirth: *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 225503.
- [24] J. Dieleman, F. H. M. Sanders and J. H. J. V. Dommelen: *Philips J. Res.* **37** (1982) 204.
- [25] J. C. Mikkelsen, Jr.: *J. Solid State Chem.* **40** (1981) 312.
- [26] E. Finkman, J. Tauc, R. Kershaw and A. Wold: *Phys. Rev.* **B11** (1975) 3785.
- [27] M. Y. Khan and S. Z. Ali: *J. Appl. Cryst.* **10** (1977) 70.
- [28] M. Y. Khan and S. Z. Ali: *J. Cryst. Growth* **49** (1980) 303.
- [29] H. Suzuki and R. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 417.
- [30] L. S. Palatnik, E. K. Belova and A. A. Koz'ma: *Sov. Phys. Dokl.* **9** (1965) 1014.
- [31] S. Popović, B. Čelustka, Ž. Ružić-Toroš and D. Broz: *Phys. Stat. Sol. (a)* **41** (1977) 255.