

(Ga,In)₂Te₃ 化合物半導体における原子空孔分布と マクロ熱伝導特性の相関検証

秋田大学 大学院理工学研究科 齋藤嘉一

Correlation Inspection between Vacancy Distribution Patterns and Thermal Conductivities in (Ga,In)₂Te₃ Semiconducting Crystals

Kaichi Saito

Department of Materials Science, Akita University

次世代の光・熱エネルギー変換材料として期待されるIII₂VI₃化合物半導体として、特に(Ga_{1-x}In_x)₂Te₃ (0 ≤ x ≤ 1) 結晶に注目し、特異な原子空孔配列に起因したナノ構造形成とバルク熱伝導率の相関について調査した。同結晶群に対するX線回折測定の結果によれば、いずれの組成においても620°C前後を相転移点として高温相と低温相から成る2種類の構造多形が存在し、高温相は閃亜鉛鉱型構造を、低温相はその派生構造をとるとみられた。特に、In₂Te₃結晶に対して球面収差補正機能付きSTEM/EDXSを用いて評価したところ、高温相においては閃亜鉛鉱型母相の{111}副格子面に沿って180度ドメイン境界が高密度に発生する一方、低温相では占有率の異なる2種類のInサイトが規則配列して斜方晶系構造が発達すること、さらにこの構造相転移が結晶内に一定量存在する構造空孔の規則配列の変化に誘起されて発現するなどの事実が明らかになった。また、高温相のバルク熱伝導率が低温相よりも著しく低下したことから、180度ドメイン境界が熱フォノンに対する有効な散乱中心として機能することが示唆された。

As the prospective candidates for next-generation energy-conversion materials, III₂VI₃-type semiconducting crystals represented by (Ga_{1-x}In_x)₂Te₃ (0 ≤ x ≤ 1) were investigated aiming at researching an existing relation between vacancy ordering patterns and thermal conductivities. X-ray diffraction experiments indicated that the crystal family has two polymorphs, namely, a high-temperature β-phase and low-temperature α-phase. Probe-corrected STEM combined with EDXS revealed that the crystalline In₂Te₃ has the β-phase based on zincblende type structure and the α-phase based on an ordered orthorhombic structure with the transition temperature located near 620 °C. The β-In₂Te₃ exhibited a finely subdivided matrix comprising parallelogram-shaped domains, each bounded by {111} planes. The domain boundaries were identified as a type of 180°-domain wall. The study further indicated that the α-to-β phase transition is driven by the conversion between the two spontaneous ordering patterns of vacancies possible within the crystalline matrix. Thermal conductivity of the β-phase was considerably lower than that of the α-phase, suggesting that the 180°-domain walls function as effective scattering centers of phonons.

1. はじめに

次世代の光・熱エネルギー変換材料への応用が期待されるIII₂VI₃化合物半導体^{1,2)}は、III族元素としてGaまたはIn、VI族元素としてSeまたはTeの組み合わせから成り、共有結合性の正四面体ブロックを基本とする閃亜鉛鉱型構造、もしくはウルツ鉱型構造をとることが知られている。このとき、単位胞中の副格子点の数比は1:1であるのに対し、分子式中のカチオンとアニオンの比は2:3であることから、計算上はカチオンサイトの3分の1が原子空孔となる。この化合物中の空孔は結晶の電気的な中性を保つうえで必須なものとして、結晶構造の安定化に重要な役割を担うことから、普通の原子空孔と区別して構造空孔³⁾と呼ばれる。当該研究が抱える積年の課題として、特異な構造空孔分布に由来したナ

ノ構造の解明とその物性影響の検証が急務とされる。先行研究によれば, III_2VI_3 結晶の多くは $600\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲内で構造相転移を起こし, 特に高温相はナノスケールの分域構造を伴って安定化する例が電顕観察を通じて広く認められるようになり, 特異な構造空孔分布を反映した現象として注目された^{4,24)}。最近筆者等は, In_2Te_3 の高温相 ($\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$) に対して球面収差補正機能付き STEM と EDXS を併用して結晶構造を評価したところ, 結晶中の In サイトに併存する原子空孔の特異な規則配列挙動と, これに伴うナノスケールの分域構造 (ナノドメイン) の組織・構造解析に世界に先駆けて成功した²⁵⁾。その成果を要約すると, $\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$ 相は閃亜鉛鉱型構造 ($a=0.6153\text{ nm}$; $F\text{-}43\text{m}$) を基本に, $\{111\}$ 副格子面上に 180° ドメイン境界を形成させること, さらに In 原子空孔は In サイトに不規則に分布し, ドメイン内部で In 原子の占有率と結晶方位が $\langle 001 \rangle$ 方位に沿って徐々に変化する構造傾斜領域から成り, ドメイン中央部を境に極性は反転することなどが明らかになった。このように, 原子空孔の自己組織化 (Spontaneous ordering) とも捉えられる現象が関与したドメイン形成の観察は前例が無く, III_2VI_3 化合物半導体の基礎学理を追究するうえで重要な発見となった。

本研究では, VI 族元素として Te を, III 族元素として Ga と In の混合から成る $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ ($0\leq x\leq 1$) 結晶に注目し, 特異なナノ構造と熱伝導率の相関について調査することを目的とした。そこで, 最先端の球面収差補正機能付き STEM ($\text{C}_s\text{-STEM}$) を駆使し, 異なる熱処理条件下で形成されるナノ構造の特徴や成因を明らかにした。これと並行して当該材料のマクロ熱伝導特性を評価し, 熱伝導率に対する微視的影響因子の特定を試みた。

2. 実験方法

高純度金属 Ga, Te, In を原料として, $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の組成となるよう秤量した混合物を石英管内に真空封入し, まず 1000°C で溶解・急冷後, 620°C (相転移温度) 前後の温度で等温時効処理を施し, 高温相 (β 相) と低温相 (α 相) を得た。これら時効材の粉末試料に対して X 線回折測定 (XRD; Cu-K α 線, 管電圧 40 kV, 管電流 40 mA) を行い, 構成相の同定を行った。さらに, In_2Te_3 時効材に対して, 球面収差補正機能付きの $\text{C}_s\text{-STEM}$ (Titan3 G2 60-300 Probe Corrector; Thermo Fisher Scientific) ならびにエネルギー分散型 X 線分光法 (EDXS; Super-X system) を併用して構造学的評価を行った。 In_2Te_3 結晶に対する熱伝導率の評価については, 室温から最高 300°C までの試験温度範囲において, 50°C 間隔で熱拡散率 (ベテル製 サーモウェーブアナライザ TA35), ならびに比熱 (リガク製 DSC8231) を測定する一方, 比重情報として公称値 (5.75) を採用²⁶⁾ し, これら 3 つの値の積を取って熱伝導率を算出した。

3. 結果と考察

図 1 は $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) の各種時効材から得られた XRD 図形であり, (a) は $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ に相当する高温相 (時効条件 $700^\circ\text{C} \times 168\text{ h}$), (b) は $x=1$ (In_2Te_3) の高温相 ($650^\circ\text{C} \times 72\text{ h}$) と低温材 ($610^\circ\text{C} \times 200\text{ h}$) から得られた結果である。 $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ 結晶の各高温相については, Ga_2Te_3 ($x=0$) を除く 3 つの時効材において, 回折図形にみられる顕著なピークは閃亜鉛型構造に起因するブラッグ反射として同定できた。 Ga_2Te_3 の

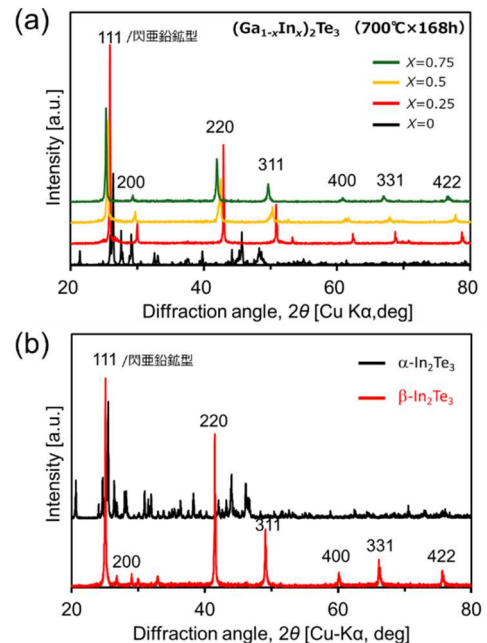


図 1 各種時効材から得られた XRD 回折図形: (a) $(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$) の高温相; (b) In_2Te_3 ($x=1$) 結晶の高温 α 相と低温 β 相

回折図形にはそれ以外の余分なピークがみられ、700°C時効の際に試料の一部が溶融・蒸発した疑いがもたれた。それ以外の3つの時効材の結果については、In置換量が多くなるほど各ピークが低角側にシフトする傾向がみられ、これは、1次固溶体に対するベガード則に従った格子定数の変化に対応すると解釈された。

図2は β - In_2Te_3 結晶に対して[110]晶帯軸入射から得られたSTEM/EDXS分析結果に示す。これによると、InとTeの各原子カラムに相当する輝点が対を成してFCC格子を構成する様子が識別できた。このとき、特にIn輝点の強度は電子線の入射方向に存在するIn原子と空孔の割合に依存して決まると考えられた。中倍率下で撮影したHAADF-STEM像(図2(a))によると、母相中をジグザグに進展する線状コントラストが顕在化したことから、ドメイン構造がナノスケールで高密度に分布する様態が認められる。さらに元素識別分解能を擁するEDXSマッピング像(図2(b))によれば、隣接ドメイン間で結晶構造の方位が反転する様子までを確認できる。以上の特徴から、当該境界は180度ドメイン境界であると判断された。一方、個々の菱形状ドメイン内部の環境を注視(図2(c))すると、その長軸方向への位置移動に伴って、閃亜鉛型構造のc軸が徐々に反転してゆく様子が明らかになった。これによって従来解釈、つまり構造空孔が一部の{111}面に集合してドメイン壁を構成するとの解釈^{15-17,20-23)}は誤りであり、構造空孔はドメイン内部のInサイトに不規則に分布するが、一定の空間分布秩序を有し、ドメイン内部はIn原子(もしくは構造空孔)の占有率と結晶方位が<001>方位に沿って徐々に変化する構造傾斜領域から成ることが判明した²⁵⁾。このような構造空孔の自己組織化(Spontaneous ordering)ともいえる現象が関与したドメイン形成の観察は過去に前例がなく、 III_2VI_3 化合物半導体の学理を追究するうえで重要な発見となった。

図3は低温相 α - In_2Te_3 結晶に対して、図2の観察例と比較し得る方位($\mathbf{B} // [100]_a$)から撮影されたSTEM/EDXS分析結果を示す。このHAADF-STEM像を一見すると、その輝点コントラストの特徴は高温相の[110]晶体軸入射のそれとほとんど変わらない。一方、電子回折パターン(図3(b))をみると、FCC格子に起因する基本格子反射に加え、余分な

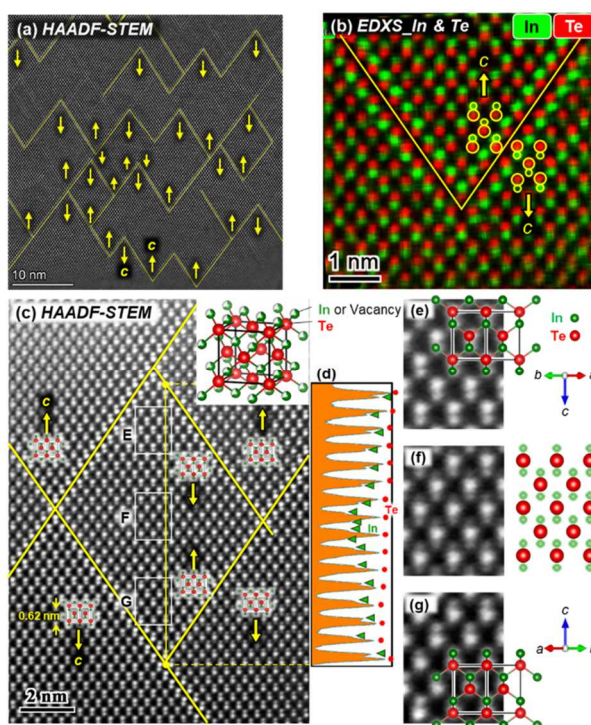


図2 β - In_2Te_3 結晶母相に対して[110]晶帯軸入射から得られたSTEM/EDXS分析結果：(a)高分解能HAADF-STEMの中倍像；(b)原子識別分解能EDXS像；(c)高分解能HAADF-STEM像の高倍像；(d)輝点コントラストの強度プロファイル；(e-g)計算した回折パターン像と原子配列の模式図

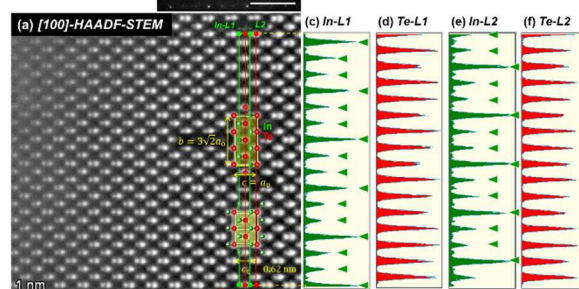


図3 α - In_2Te_3 結晶母相に対して[100]晶帯軸入射から得られたSTEM/SAED観察結果：(a)原子識別分解能HAADF-STEM像；(b)SAED像；(c-f)HAADF-STEM像内の所定の直線に沿った強度プロファイル；(c)In-L1；(d)Te-L1；(e)In-L2；(f)Te-L2

周期スポット, つまり 3 倍周期の規則格子反射の存在が確認できる。この規則格子反射の成因を探るため, HAADF-STEM 像を元にさらに詳しい解析を行った。図 3(a)において, 縦に並べて描いた緑と赤の線上にはそれぞれ, In のみ, もしくは Te のみから成る原子カラムが存在する場所を示す。これらの線上に沿ってそれぞれの輝点コントラストの強度プロファイルを作成した結果が図 3(c-f)である。これらのプロファイルによれば, Te に関しては強度レベルのバラツキは小さく, 概ね一定の強度をとっていることから, Te サイトにおける占有率はほぼ一定と判断できる。一方, In の強度分布に関しては一定しておらず, 3 つおきに並ぶ強いピークの間には 2 つの弱いピークが存在する。この In 輝点に関する特異なコントラストの特徴が, 3 倍周期の規則格子反射をもたらす要因であると解釈することができた。この事実を念頭に, 改めて低温相の周期単位を読み取ってみると, 図 3(a)内の右側中央部に示す長形状の構造単位がこれに相当すると判断された。

図 4 は, α - In_2Te_3 結晶母相に対して図 3 とは 90 度異なる方位 ($B \parallel [001]_a$) から得られた STEM/SAED 観察結果である。高温相と低温相の構造相転移が閃亜鉛鉱型構造を基本に生ずるものと仮定すれば, この HAADF-STEM 像にみられる輝点コントラストも In のみ, あるいは Te のみから成る原子カラムに相当し, さらに前述の In 輝点の強度は入射方向に存在する In 原子と空孔の割合に依存して決まるという事実を考慮すれば, 図 4(c,d)に示す長形状の構造単位が単位胞に相当すると考えられ, 当該母相内には 2 つのバリエーションが併存することを意味すると解釈された。

図 5 に In_2Te_3 結晶の高温相と低温相の結晶構造モデルと電子回折図形 (SAED) のシミュレーション像を示す。図 5(a)において, 破線で示す領域が閃亜鉛鉱型構造の単位胞に相当する。なお, このモデルでは Te サイトの原子占有率として 1 を, In サイトの占有率としては構造空孔の存在を加味して $2/3$ を仮定した。これに対して, 図 5(b)は $[110]_\beta$ 投影図を表し, 図 5(c)において $[110]_\beta$ -SAED の計算像を示す。この構造モデルを仮定した場合には, 図 3(b)でみたような 3 倍周期の規則格子反射は現れない。一方, α - In_2Te_3 相については, 図 3 で行った解析結果によれば, In サイトに原子占有率が異なる 2 種類が存在する, つまり占有率 1 のサイトと $1/2$ のサ

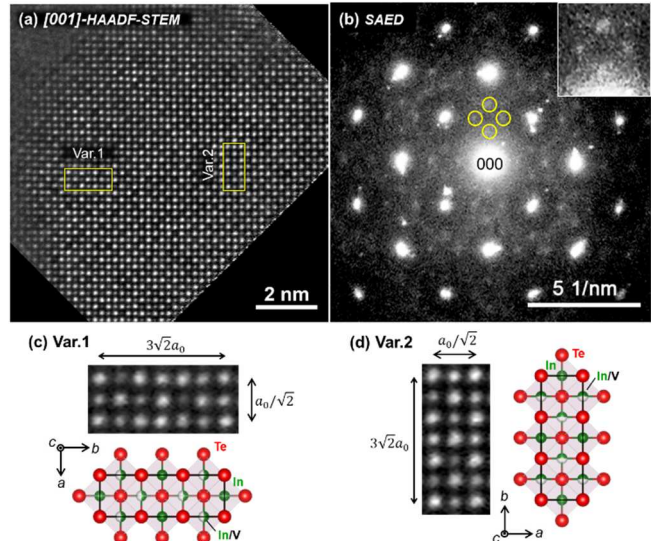


図 4 α - In_2Te_3 結晶母相に対して $[001]$ 晶帯軸入射から得られた STEM/SAED 観察結果: (a) 原子識別分解能 HAADF-STEM 像; (b) SAED 像; (c, d) 構造単位の抜粋 (Var.1 と Var.2) と原子配列の模式図

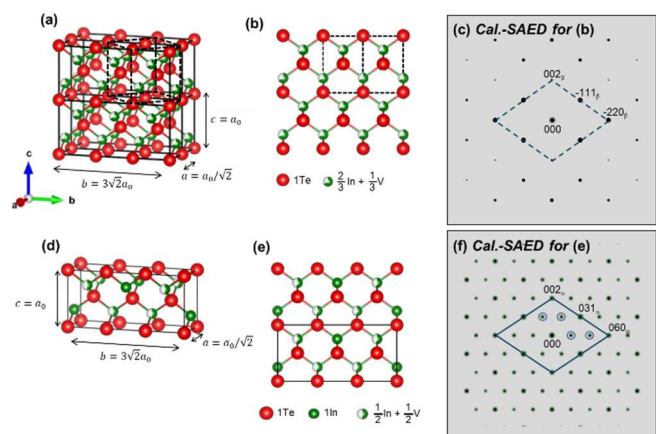


図 5 In_2Te_3 結晶の高温相と低温相の結晶構造モデルと SAED 図形のシミュレーション像: (a) β 相の結晶構造の鳥瞰図; (b) β 相 $[110]$ 投影図; (c) β 相 SAED パターンの計算像; (d) α 相の結晶構造の鳥瞰図; (e) α 相 $[100]$ 投影図; (f) α 相 SAED パターンの計算像

イトが存在すると仮定し、それらが単位胞内で規則的に配置した場合を想定した構造モデルを図 5(d), その[100]投影図を図 5(e)に示す。このモデルに基づいて[100]_a 入射の電子回折パターンの計算像を描画させると、実験結果と合うように、基本格子反射の間を3等分する位置に規則格子反射が再生する様子が確認できた(図 5(f))。

図 6 に In₂Te₃ の高温相ならびに低温相から得られた熱伝導率の温度依存性に関するグラフを示す。これによると、 α 相と β 相はともに低い熱伝導率を示すが、特に β 相の熱伝導率が α 相のそれを下回ること、さらに α 相は温度に対して若干負の相関を持つものに対して、 β 相は温度依存性がほとんどみられないことなど、先行研究結果の再現性が認められた^{22,23)}。このことは、 β 相においてナノスケールで高密度に生じる 180 度ドメイン境界が、熱フォノンに対する有効な散乱中心として機能していることを示唆する。これらの現象は、その他のIII₂VI₃ 化合物半導体結晶にも当てはまるものと予想される。

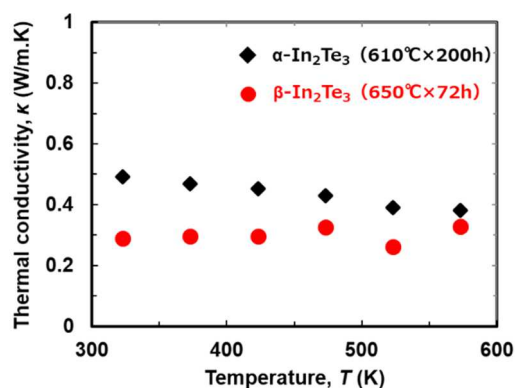


図 6 In₂Te₃ 結晶の高温相, ならびに低温相のバルク体から得られた熱伝導率の温度依存性

4. 結論

本研究では、(Ga_{1-x}In_x)₂Te₃ 半導体化合物結晶の構造相転移とバルク熱伝導特性について調査した。特に、In₂Te₃ 結晶を対象にその高温相と低温相に対する精緻な構造解析をはじめ、原子空孔分布と熱伝導率の熱伝導率の相関についての検証を試み、以下の知見を得た。

1. In₂Te₃ 結晶の高温相 (650°C 時効材) には、閃亜鉛鉱型構造 ($a_0=0.6153\text{nm}$; $F-43m$) を基本としてナノドメインが発達する。ドメイン境界は{111}面に沿った180°ドメイン壁から成り、隣接ドメイン間で結晶構造の極性は反転する。
2. In₂Te₃ 結晶の低温相 (610°C 時効材) では、高温相の閃亜鉛鉱型構造をベースに、斜方晶系で3倍周期を有する規則構造 ($a=a_0/\sqrt{2}$, $b=3\sqrt{2} a_0$, $c=a_0$; $Imm2$) が形成する。
3. In₂Te₃ 結晶中の構造空孔は、高温相においてはInサイトに不規則に分布するが一定の空間的秩序を有し、これがドメイン形成に影響する。一方、低温相における構造空孔は一部のInサイトに規則配列する。
4. In₂Te₃ バルク結晶の熱伝導率は、特に高温相において温度依存性が目立たず、低温相よりも低い値をとる。

5. 謝辞

本研究は2023年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。ここに謝意を表する。

6. 参考文献

- 1) W. Li, X.-F. Cai, N. Valdes, T. Wang, W. Shafarman, S.-H. Wei, and A. Janotti, J. Phys. Chem. Lett. 13, 12026 (2022).
- 2) K. Ruzicka, V. Pokorný, J. Plutnar, I. Plutnarova, B. Wu, Z. Sofer, and D. Sedmidubský, Materials 17, 361 (2024).
- 3) D. Lübbes and V. Leute, J. Solid State Chem. 43, 339 (1982).
- 4) H. Hahn and W. Klinger, Z. Anorg. Chem. 260, 97 (1949) (in German).
- 5) H. Hahn, Angew. Chem. 64, 203 (1952) (in German).

- 6) H. Inuzuka and S. Sugaike, *Proc. Jpn. Acad.* 30, 383 (1954).
- 7) J. C. Woolley and B. R. Pamplin, *J. Less-Common Met.* 1, 362 (1959).
- 8) A. I. Zaslavskii and V. M. Sergeeva, *Soviet Phys. Solid State* 2, 2556 (1961).
- 9) P. J. Holmes, I. C. Jennings, and J. E. Parrott, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 1 (1962).
- 10) P. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 19 (1962).
- 11) P. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 45 (1963).
- 12) A. I. Zaslavskii, N. F. Kartenko, and Z. A. Karachentseva, *Soviet Phys. Solid State* 13, 2152 (1972).
- 13) T. Karakostas and N. A. Economou, *Phys. Status Solidi* 31, 89 (1975).
- 14) R. R. Desai, D. Lakshminarayana, P. B. Patel, P. K. Patel, and C. J. Panchal, *Mater. Chem. Phys.* 94, 308 (2005).
- 15) S. Abe, Y. Nakamura, and O. Nittono, *Proceedings of Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing* 1, 1393 (1998) (unpublished).
- 16) S. Abe, Y. Nakamura, and O. Nittono, *Proceedings of Solid-Solid Phase Transformation* 99, II, 1417 (1999) (unpublished).
- 17) S. Yamanaka, M. Ishimaru, A. Charoenphakdee, H. Matsumoto, and K. Kurosaki, *J. Electron. Mater.* 38, 1392 (2009).
- 18) E. Zuñiga-Puelles, A. Özden, R. Cardoso-Gil, C. Hennig, C. Himcinschi, J. Kortus, and R. Gumeniuk, *J. Mater. Chem. A* 13, 9357 (2025)
- 19) L. S. Palatnik and E. K. Belova, *Inorg. Mater.* 1, 1703 (1965)
- 20) J. Ye, Y. Nakamura, and O. Nittono, *Philos. Mag. A* 73, 169 (1996).
- 21) T. Hanada, Y. Nakamura, Y. Watanabe, and O. Nittono, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 20, 743 (1996).
- 22) K. Kurosaki, H. Matsumoto, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, *Appl. Phys. Lett.* 93, 012101 (2008).
- 23) E. Kim, K. Kurosaki, M. Ishimaru, H. Muta, and S. Yamanaka, *J. Electron. Mater.* 40, 999 (2011).
- 24) M. Guymont, A. Tomas, and M. Guittard, *Philos. Mag. A* 66, 133 (1992).
- 25) K. Saito, Y. Hayasaka, and K. Hiraga, *Phys. Rev. B* 109, 184110 (2024).
- 26) 高純度化学研究所 HP, https://www.kojundo.net/item/INI23GB_ASK.html