

(様式第5号)

## 粉末 X 線回折法による $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 三元混晶の熱膨張に関する研究 Thermal expansion of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys: an X-ray diffraction study

斉藤勝彦<sup>1</sup>，高橋酬介<sup>2</sup>，佐伯勇紀<sup>2</sup>  
Katsuhiko Saito<sup>1</sup>，Susuke Takahashi<sup>2</sup>，Yuki Saeki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

<sup>2</sup> 佐賀大学理工学部電気電子工学科

<sup>1</sup>Synchrotron Light Application Center, Saga University

<sup>2</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

$Zn_{1-x}Mg_xTe$  三元混晶の熱膨張評価を、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの県有ビームライン BL15 に整備されている粉末 X 線回折装置（デバイシェラーカメラ）を用い実施した。97.5 ~ 573 K の温度範囲での測定が可能であった。今回測定に成功した  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  ( $x=0.16$ ) の格子定数は、97.5 K における 6.153 Å から 573 K での 6.174 Å へと約 0.35 % 程度の単調増大を示した。400 K 以上での線熱膨張係数は約  $6.9 \times 10^{-6}$  K と、ZnTe の文献値[1]に対しやや低いことが見出された。

#### (English)

Thermal expansion of  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  ternary alloys have been investigated by using synchrotron radiation X-ray powder diffractometer (Debye-Scherrer camera) at BL15 of SAGA Light Source. Temperature dependent lattice constant was successfully obtained for  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  ( $x=0.16$ ) in the temperature range of 97.5 ~ 573 K. It was confirmed the lattice expansion of about 0.35 % from 6.153 Å at 97.5 K to 6.174 Å at 573 K. The coefficient of linear thermal expansion at above 400 K was estimated to be  $\sim 6.9 \times 10^{-6}$  K, which is slightly lower than that of ZnTe [1].

### 2. 背景と目的

純緑色発光に適したユニークな材料である ZnTe に Mg を付加した  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  は、Mg 組成の増大とともにバンドギャップと格子定数がともに増大する直接遷移型 II-VI 族三元混晶化合物半導体であり、ZnTe 系純緑色発光デバイスのキャリアおよび光閉じ込め層（クラッド層）そして純緑色光に対する透明基板の材料として、さらには緑～青色領域をカバーする発光層材料として期待される。我々はこれまでに、本材料のエピタキシャル薄膜成長研究に加え、ブリッジマン法による  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  バルク結晶成長に関する研究を実施してきた。得られた  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  バルク結晶を用い単結晶基板を試作するとともに、Mg 組成と結晶性、室温におけるバンドギャップおよび格子定数との関係などの基礎データを取得し報告してきた[2]。一方、デバイス応用で不可欠なヘテロ接合形成において重要となる熱膨張係数に関しては報告例がない。今回の実験では、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$  バルク結晶から粉末試料を作製し、X 線回折測定を種々の温度で実施し  $Zn_{1-x}Mg_xTe$  の熱膨張係数を明らかにすることを試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

$Zn_{1-x}Mg_xTe$ の粉末X線回折測定は、佐賀県立九州シンクロtron光研究センターBL15のイメージングプレートを検出器としたデバイシェラーカメラを用い透過法で行った。 $2\theta$ の測定範囲は $5\sim 75^\circ$ とした。測定試料は、ブリッジマン法で成長した $Zn_{1-x}Mg_xTe$ 結晶を乳鉢で粉末にし、内径0.3 mmのホウケイ酸ガラス製キャピラリーに充填封入したものを用いた。図1に示すように、ゴニオメータ中央に精密に配置されたキャピラリー封入試料を20 rpmで回転させながら、試料吹付冷却・加熱装置を用い97.5~573 Kの間で試料温度を14点変化させ、シンクロtron光を照射しデバイシェラーパターンを取得した。露光時間は各温度で1800秒とした。Si標準試料(NIST製 640C)の評価より、本測定でのX線波長は1.5471 Å、 $Zn_{1-x}Mg_xTe$ の $x$ は0.16と見積もられた[3]。

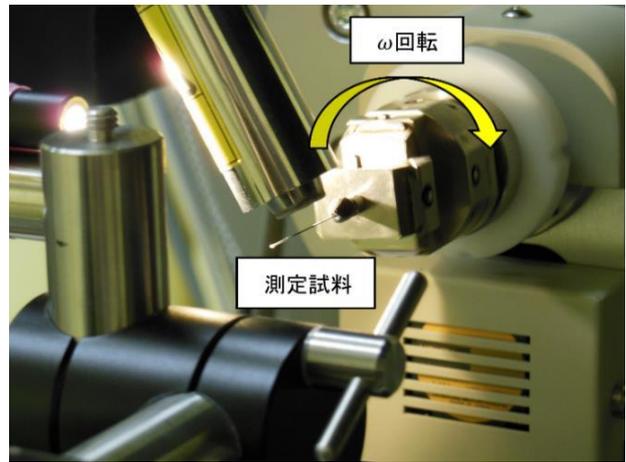


図1. ゴニオメータ中央に配置されたキャピラリー封入試料と試料吹付冷却・加熱装置ノズル。左側が上流。

### 4. 実験結果と考察

図2 (左) に、イメージングプレートから読み取ったデバイシェラーパターンの二次元画像とこれから得られた粉末回折データの例を示す。 $Zn_{0.84}Mg_{0.16}Te$ からの回折パターンは、温度に依らず閃亜鉛鋅構造に対応する回折ピークのみであり、試料調整や測定時加熱による変質は生じていないことを確認した。図2 (右) に、導出した $Zn_{0.84}Mg_{0.16}Te$ 格子定数の温度依存性をZnTeの文献値[1]とともに示す。格子定数は温度の上昇とともに増大しており、6.153 Åから6.174 Åと0.35 %弱の熱膨張が確認された。格子定数が線形的に変化している500 K付近での熱膨張係数は、ZnTeよりもやや小さい $6.91\times 10^{-6}$  K程度と見積もられた。なお、243 ~ 323 Kでの3点の格子定数は、低温側から高温側への滑らかな変化に対し増大方向へシフトした値が導出された。これらの粉末回折データは、同じイメージングプレートに並べて露光された3つのデバイシェラーパターンから得られたものであったこともあり、露光前のイメージングプレートの取付け、粉末回折データを得る際の画像処理等において何らかの問題があった可能性も考えられる。

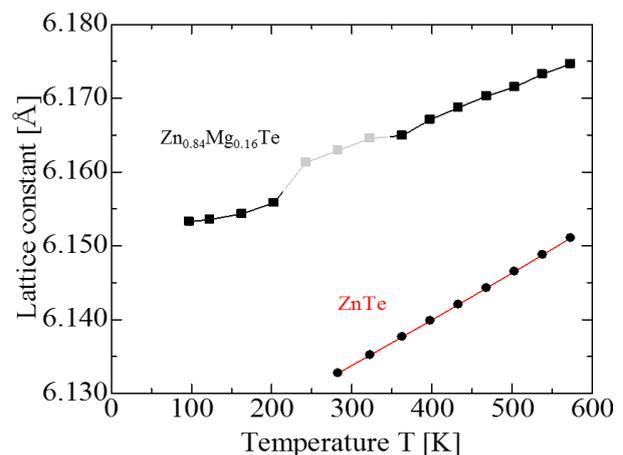
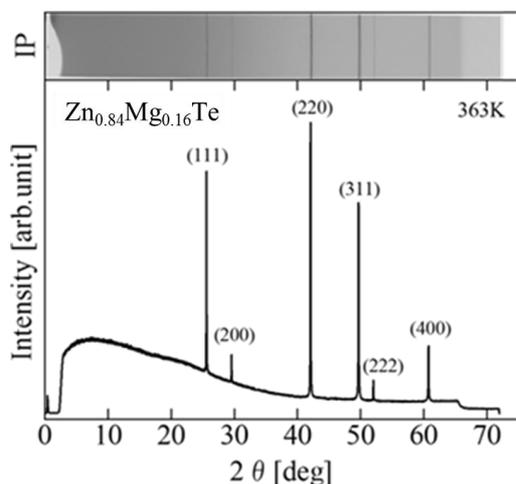


図2. (左) イメージングプレート (IP) から読み取ったデバイシェラーパターンの二次元画像と、これから得られた粉末回折データの例。(右)  $Zn_{0.84}Mg_{0.16}Te$ およびZnTe[1]の温度依存格子定数。

### 5. 今後の課題

試料温度校正や誤差補正のためにも、内部標準試料の利用を検討する必要がある。今回の測定では測定温度の上限が573 Kと、本材料の有機金属気相成長法を用いたエピタキシャル薄膜成長時の基板温度よりも100 K程度低い温度にとどまった。より高温域での測定が今後望まれる。

### 6. 参考文献

[1] A. Hadni, J. Claudel, and P. Strimer, Phys. Status Solidi **26**, 241 (1968).

[2] T. Tanaka, K. Saito, Q. Guo, and M. Nishio, Light-Emitting Diodes and Optoelectronics: New Research, pp. 173-194 (2012).

[3] K. Saito, G. So, T. Tanaka, M. Nishio, Q.X. Guo, and H. Ogawa, phys. status solidi (c), 2673 (2006).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)  
ZnMgTe, thermal expansion, X-ray powder diffraction

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2017年3月)