

### LiInSe<sub>2</sub>単結晶の電氣的・光学的性質

KAMIJOH, Takeshi / MASAKI, Tomomi / KURIYAMA, Kazuo / 栗山, 一男 / 正木, 知己 / 上條, 健

---

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Technical College of Hosei University / 法政大学工学部研究集報

(巻 / Volume)

17

(開始ページ / Start Page)

53

(終了ページ / End Page)

62

(発行年 / Year)

1981-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004117>

# LiInSe<sub>2</sub> 単結晶の電氣的・光学的性質

上 條 健\*・栗 山 一 男\*\*・正 木 知 己\*\*

## Single Crystal Growth and Properties of LiInSe<sub>2</sub>

Takeshi KAMIJOH, Kazuo KURIYAMA and Tomomi MASAKI

### Abstract

LiInSe<sub>2</sub> single crystals which have dimensions of about 20 mm and 10 mm diameter and shows a deep red color were grown by directional solidification method. The crystal structure was inferred to be the  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> structure, and the lattice constants were determined to be  $a=7.218\text{\AA}$ ,  $b=8.441\text{\AA}$ , and  $c=6.772\text{\AA}$  by powder X-ray diffraction. The melting is observed at 904°C in the differential thermal analysis. The dielectric constant is 9.1 at room temperature. The value is discussed with the relationships of  $\epsilon(0)=1+(\hbar\omega_p/E_g)^2$ . From 77 to 300 K the dielectric constant vary linearly with temperature. As-grown crystals have  $n$ -type conductivity and high electrical resistivity ( $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$  at R.T.). Annealing in selenium atmosphere leads to  $p$ -type crystals having lower resistivity ( $10^5\Omega\cdot\text{cm}$  at R.T.). The origins of donors and acceptors in LiInSe<sub>2</sub> are discussed through the annealing study. The energy band gap is estimated from the results of electrical resistivity measurements to be 1.91 eV. The value is supported by the optical transmission measurement. A simple band diagram is proposed consequently.

### § 1. 緒 言

近年、新しいエレクトロニクスとしての“オプトエレクトロニクス”研究の進展は著しい。特に光情報処理技術は、光の持つ高速性、画像処理としてのアナログ的空間処理、干渉を利用した電氣的フィルタリングといった機能が期待され、何よりも人間の認識能力の高い視覚に訴える情報を提供し得ることから、今後その研究、実用化への期待は大きい。このようなオプトエレクトロニクス研究の進展は、電子材料研究にも少なからず影響を与えている。従来、電気伝導度が低く、電子材料として注目を浴びなかった wide-gap 半導体は、可視光域光学素子材料として、近年急速にその研究が盛んになって来た。古くから wide-gap 半導体として広く知られている II-VI 化合物の II 族原子を I 族と III 族原子とで置換した I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物は、可視光域に適した広いエネルギーバンドギャップと非線型光学特性を有し、オプトエレクトロニクス材料として、そ

---

\* 大学院博士課程

\*\* 電気工学科

の地位を築きつつある材料である。

I-III-V<sub>2</sub> 族化合物の研究は、1953年の H. HAHN<sup>1)</sup> による Cu-III-V<sub>2</sub>, Ag-III-V<sub>2</sub> 化合物の合成と結晶構造解析に始まり、以後これら貴金属をI族とする三元カルコゲナイド化合物を、その結晶構造の名を冠し、“カルコハイライト (Chalcopyrites)”と呼んでいる。その後しばらくの間、これら化合物の研究は目立った進展を見せなかったが、1970年代に入り、オフトエレクトロニクスが現実のものとして論議されはじめると、これら化合物の研究が活況を呈することとなり、エレクトロレフレクタンス<sup>2,3)</sup>、フォトルミネッセンス<sup>4,5)</sup>による電子構造の研究、非線型光学特性の研究<sup>6,7)</sup>、発光ダイオード<sup>8,9)</sup>、太陽電池<sup>10,11)</sup>の試作などの研究が数多く発表され、これらは、J.L. SHAY と J.H. WERNICK<sup>12)</sup>の著わした本にレビューされている。

このように進展するカルコハイライト化合物の研究に比して、I族をアルカリ金属とした化合物の研究は、ほとんど行われていなかった。1965年、R. HOPPE<sup>13)</sup>は、Li-III-V<sub>2</sub>, Na-III-V<sub>2</sub> 化合物を合成し、それぞれウルツ鉱型に類似した  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造と  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造に結晶化することを報告している。このことは、カルコハイライト構造がせん並鉛鉱構造に類似していることに対比してみると非常に興味ある結果であり、貴金属三元カルコゲナイド化合物にせん並鉛鉱型 II-V 化合物が、アルカリ金属化合物にはウルツ鉱型 II-V 化合物が、それぞれ対応すると期待される。D.F. LEVINE<sup>14)</sup>は、Nonlinear optical susceptibility の理論的計算から Li-III-V<sub>2</sub> が有用な非線型光学特性を有すとし、G.D. BOYD<sup>ら</sup><sup>15)</sup>の  $\text{LiInS}_2$  における非線型光学定数の測定は、D. F. LEVINE の計算結果を裏付け、SHG (第2高調波発生) 材料としての有望性を指摘した。筆者らは、wide-gap 半導体としての Li-III-V<sub>2</sub> 化合物に着目し、近年その結晶成長と物性についての研究を行って来た。最近、封管式徐冷法により  $\text{LiInS}_2$  単結晶を育成し、フォトルミネッセンス測定において、バンドギャップが 3.26 eV であることを明らかにし<sup>16)</sup>、青色発光を観測した<sup>17)</sup>。Li-III-V<sub>2</sub> 化合物は、カルコハイライト化合物に比較して、さらに広いエネルギーバンドギャップが期待できることから、可視光全域における光学素子材料として有望であると考えられる。

本研究は、これら化合物の一つである  $\text{LiInSe}_2$  の結晶成長と電気的・光学的性質について行った。結晶成長においては、比較的大型の単結晶を封管式徐冷法により育成し、X線回折実験から結晶構造の推定と格子定数の決定を行っている。さらに、示差熱分析からは融点を決定した。光透過スペクトル測定によりバンドギャップを決定し、電気容量測定から決定した誘電率との関係から、他の半導体との比較を行っている。さらに誘電率の温度依存性を測定し、強誘電相の依存の有無についての知見を得ている。比抵抗と伝導型の熱処理効果と比抵抗の温度依存性から電子構造に関する知見を得て、素子製作上の提案を行っている。

## §2. 結晶成長

一般に Li 化合物の結晶成長<sup>18)</sup>は、Li が化学的に非常に活性であり、特に空気中の水蒸気に

よる酸化あるいは水酸化を受けやすく、高温における石英ガラスとの腐蝕反応にみられるような成長装置系に与える悪影響などから困難とされている。しかし、最近我々が報告した  $\text{LiInSe}_2$  における封管式徐冷法<sup>16)</sup>は、 $\text{LiInSe}_2$  においても適応し得る成長方法であると考えられる。今回、我々は、 $\text{LiInSe}_2$  の結晶成長を封管式徐冷法によって行った<sup>19)</sup>。

Li (純度99.9%), In (99.999%), Se (99.999%) を出発材料として、その前処理は、 $\text{LiInSe}_2$  の育成に用いたと同様な手法<sup>16)</sup>を Li と In に適用し、Se は粉末として用いた。グラファイト坩堝は、封入に用いる石英ガラスと Li が高温において腐蝕反応を生じることを防ぐために用いている。坩堝の形状は、内径 10 mm、全長 130 mm であり、蒸発物の外部への流出を極力防ぐためにグラファイト製のキャップを施している。各元素は、化学量論比に蒸発により坩堝外へロスをする Li と Se を補償するための 5 at.% の Li と 2 at.% の Se を増量して、グラファイト坩堝に導入した後すばやく  $10^{-3}$  Torr の真空雰囲気中で石英アンブルに封入した。

育成装置は、縦型の電気炉と温度制御を行う PID 温度制御器、温度検出用アルメルクロメル熱電対から成っており、概観図を Fig. 1 に示す。育成に用いた温度プログラムは次の通りである。400°C で 10 時間、前熱処理を行い、高温において高い蒸気圧を有する単元素 Se の蒸発を防ぐため各元素間の反応を促進させることを試みた。その後 15°C/h の昇温速度で最高温度 920°C まで昇温し、均一化のために 3 時間保ち、2°C/h の降温速度で徐冷することによって単結晶化を行った。

育成した結晶は深紅色を呈し、強いへき開性を示した。育成時のグラファイト坩堝と各成分元素あるいは結晶との間の反応は観測されず、結晶は大気中で安定な性質を、最大 20 mm × 10 mm  $\phi$  の大きさを示し有している (Fig. 2)。また徐冷が 2°C/h より速い場合は微結晶が育成し、Li と Se の増量を行わない場合は化学量論的結晶の育成は成功しなかった。

### § 3. X 線解析と示差熱分析<sup>19)</sup>

$\text{LiInSe}_2$  の結晶構造、構造変態の報告はこれまでなく、融点も明らかでない。今回我々は、X 線回折法と示差熱分析法を用いてこれらに関する知見を得た。

粉末 X 線 Debye-Scherrer 写真は、 $\text{CuK}\alpha$  線と直径 114.6 mm の Debye-Scherrer カメラを用

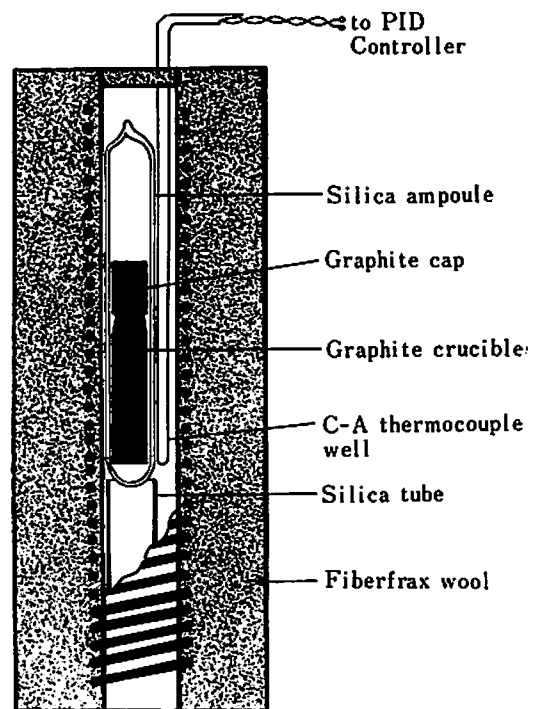


Fig. 1 Schematic of growth system



Fig. 2(a) As-grown crystals in graphite crucible having an inside diameter of 10mm. The crystal shows a deep red color.

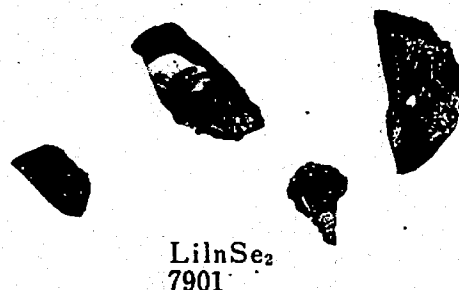


Fig. 2(b) The typical cleavage crystals. The cleavage plane is the b-face.

いて撮影した。観測した回折X線は LiInS<sub>2</sub> と同様なパターンを有しており、LiInSe<sub>2</sub> の結晶構造が LiInS<sub>2</sub> と同じ β-NaFeO<sub>2</sub> 構造であることを示唆した。さらに回折X線の回折角度データから面間隔と格子定数を計算した結果、単位胞である斜方晶の格子定数は、 $a=7.218 \text{ \AA}$ ,  $b=8.441 \text{ \AA}$ ,  $c=6.772 \text{ \AA}$  であり、観測した回折X線強度と面間隔  $d_{\text{obs}}$ , 格子定数から計算した面間隔  $d_{\text{cal}}$  を Table 1 に示した。 $d_{\text{cal}}$  と  $d_{\text{obs}}$  の間の差は小さく、この点から算出した格子定数の正当性が確認される。

背面反射X線ラウエ写真はへき開面に対して撮影し、2回対称を有するラウエ斑点を観測し

Table 1 Observed and calculated interplanar distances and observed peak intensities of LiInSe<sub>2</sub>

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Intensity	<i>d</i> [Å] obs	<i>d</i> [Å] calc
1	1	0	s	5.47	5.48
0	1	1	s	5.29	5.27
1	1	1	m	4.26	4.26
1	2	0	vs	3.63	3.63
2	0	0	s	3.63	3.61
0	0	2	vs	3.39	3.39
1	2	1	vs	3.20	3.20
2	0	1	m	3.18	3.18
2	1	1	w	2.979	2.978
0	3	1	m	2.598	2.591
1	2	2	m	2.475	2.477
2	0	2	m	2.475	2.469
3	1	0	w	2.310	2.313
0	4	0	s	2.105	2.103
3	2	0	s	2.090	2.088
2	0	3	s	1.915	1.914
1	2	3	s	1.915	1.918
2	4	0	vw	1.815	1.817

た。この結果は、育成した結晶が単結晶であることを示している。へき開面は、X線回折により(040)面であることが同定された。

示差熱分析は、β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を標準試料として、アルゴンガス雰囲気において、プラチナ熱抵抗計を用いて温度検出を行っている。昇温速度を10°C/min としたとき Fig. 3 に示すような912°Cをピークとする吸熱反応曲線を観測した。この吸熱反応は、固相から液相への転移を示していると考えられ、ピークの立ち上り温

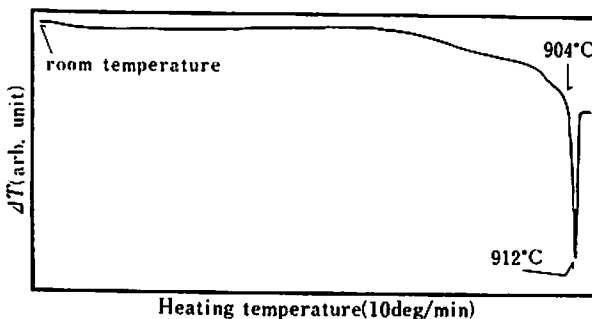


Fig. 3 DTA curve of as-grown LiInSe<sub>2</sub> crystals.

度である 904°C が融点であると決定した。また室温から融点の間の温度範囲において相転移が存在しないことが確認された。

#### § 4. バンドギャップと誘電率<sup>20)</sup>

LiInSe<sub>2</sub> のエネルギーバンドギャップは、光透過スペクトル測定から同定した。試料は as-grown LiInSe<sub>2</sub> の b 面 wafer を用い、厚さを 0.8 mm として室温において Cary Spectrometer を用いて測定を行った。その結果を Fig. 4 に示す。660 nm に吸収端を有し、この値は 1.88 eV のエネルギーバンドギャップに対応している。また吸収端より低エネルギー側に吸収バンドは観測されていない。

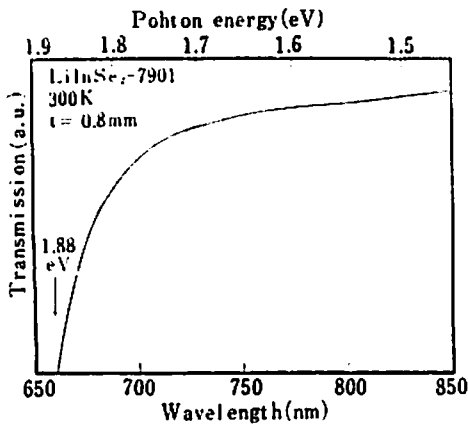


Fig. 4 Typical optical transmission spectrum for as-grown LiInSe<sub>2</sub>, 0.8 mm thick.

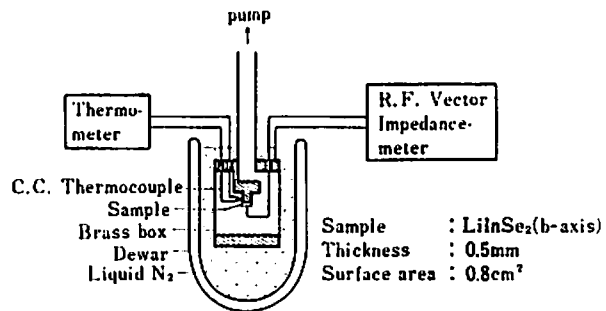


Fig. 5 The capacitance measurement system

LiInSe<sub>2</sub> の誘電率はベクトルインピーダンスメータを用いて測定した電気容量から求めた。試料は as-grown LiInSe<sub>2</sub> の b 面 wafer であり、厚さは 500 μm である。電気容量は 0.5 MHz から 80 MHz の間で周波数依存性を示さず、77 K から室温までの温度依存性測定は 0.5 MHz の周波数で行った。測定系は、Fig. 5 に示すように、真ちゅう製の測定容器を用い容器内を真空雰囲気とした。ベクトルインピーダンスメータとの間の接続は同軸ケーブルを用いている。このような測定系は、BaTiO<sub>3</sub> を標準試料とした測定と Q メータを用いた測定から校正した。

室温における LiInSe<sub>2</sub> の誘電率は 9.1 であった。一般に半導体の誘電率  $\epsilon$  は<sup>21)</sup>,

$$\epsilon = 1 + (h\omega_p / \bar{E}_g)^2 \quad (1)$$

で表わされ、ここで  $\omega_p$  はプラズマ振動数であり、 $\bar{E}_g$  は還元ゾーンにおいて互いに垂直に位置する状態間のエネルギーの平均値であり、言わば“平均的バンドギャップ”と言える。しかし、LiInSe<sub>2</sub> における電子構造計算は行われていないため、 $\bar{E}_g$  の値を求めることは不可能である。そこで、 $\bar{E}_g$  を光学的バンドギャップである  $E_g$  で近似して、 $E_g^2$  と  $1/(\epsilon - 1)$  の関係について LiInSe<sub>2</sub> と他の半導体<sup>22)</sup> との比較を行い、Fig. 6 に示すような線型的関係を得た。

LiInSe<sub>2</sub> の誘電率の温度依存性は、Fig. 7 に示すように温度上昇とともに線型的増加を示し、III-VI 化合物である CdS や ZnSe<sup>23)</sup> と同様な傾向を有している。ここで温度勾配は  $2.63 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$

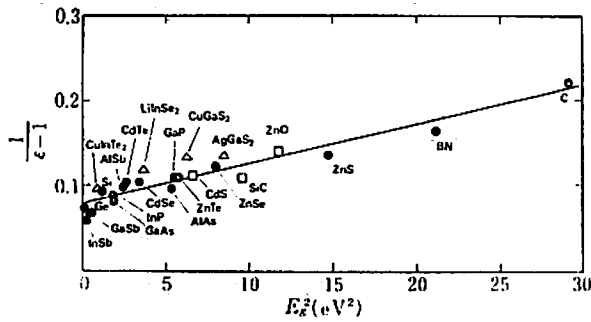


Fig. 6 The relationship between the optical band gap and  $1/(\epsilon(0)-1)$  for LiInSe<sub>2</sub> and other semiconductors.

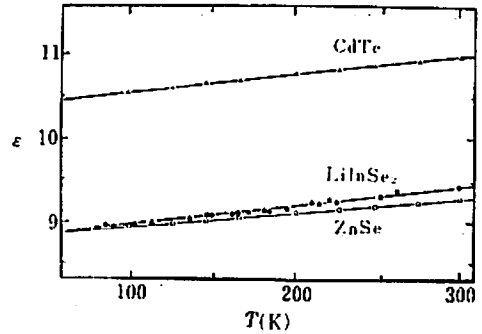


Fig. 7 Temperature dependence of the dielectric constants for LiInSe<sub>2</sub> and two the II-VI compounds.

であり、直線の外挿値から求めた 0 K における誘電率は 8.8 である。

### § 5. 電気的性質と熱処理効果<sup>24)</sup>

Li-III-VI<sub>2</sub> 化合物の電気的性質に関する報告はこれまで全くない。今回我々は、伝導型と比抵抗の熱処理効果と比抵抗の温度依存性を測定した。

伝導型は、Thermal Probe 法を用いて測定した。一方、比抵抗は真空雰囲気中で二点法により測定した。電極としては、In 蒸着膜と銀ペーストがオーミック電極として振る舞い、室温から 450°C の温度範囲においては銀ペースト電極を用いて暗所において測定した。

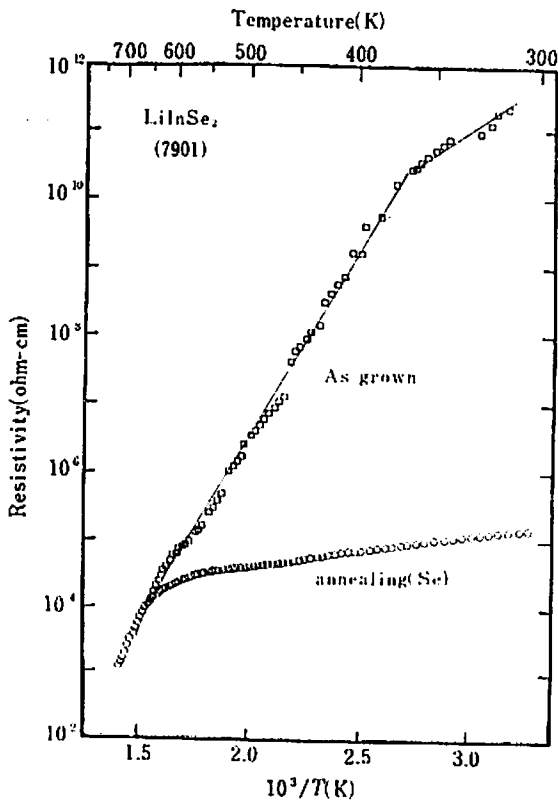


Fig. 8 Electrical resistivity as a function of temperature on as-grown and selenium-annealed crystals.

室温において as-grown 結晶は、n 型の電気伝導を示し、多数キャリアは電子である。また比抵抗は  $10^{11} \Omega\text{-cm}$  のオーダーを有している。一方、400°C で 24 時間 Se 雰囲気中で熱処理した試料は、p 型の電気伝導を示し、 $10^6 \Omega\text{-cm}$  の比抵抗を有していた。

比抵抗の温度依存性を Fig. 8 に示す。as-grown 結晶は 370 K までの低温部に不純伝導が観測され、370 K 以上の温度領域に真性伝導が観測された。熱処理した試料は、670 K までの低温部に不純物伝導が、さらに高温側に as-grown 結晶と同様な真性伝導が観測されている。これらの結果から計算したドナーとアクセプタの活性化エネルギーは、それぞれで 239 meV と 89 meV あり、エネルギーバンドギャップは 1.91 eV であった。

§ 6. 議 論

グラファイト坩堝を用いた封管式除冷法は、 $\text{LiInSe}_2$  に対しての研究および応用に際して十分な大きさを有する単結晶を育成し得ることが明らかにされた。この方法において  $400^\circ\text{C}$  で10時間行った熱処理は各元素間の反応を促進し、さらに  $15^\circ\text{C}/\text{h}$  といったゆっくりとした昇温により反応をさらに進めることにより、カルコゲナイド化合物の育成においてしばしば問題となるカルコゲンの高い蒸気圧を回避することに成功した。単結晶化の条件としては、 $2^\circ\text{C}/\text{h}$  の徐冷速度が最適であり、育成中の Li と Se の蒸発によるロスを補償するために、出発材料におけるそれぞれ 5 at.% と 2 at.% の増量が必要であることを明らかにした。

今回用いた育成法は、グラファイト坩堝の使用により高温における Li と石英ガラスとの腐蝕反応を防ぐことができ、比較的大型の結晶の育成が可能であることなどから、今後他の  $\text{Li-III-VI}_2$  族化合物の育成に対しても適用できる方法と考えられる。

これまで明らかにされていなかった  $\text{LiInSe}_2$  の結晶構造は、X線回折実験から  $\text{LiInS}_2$  と同様なウルツ鉱型の超格子である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造を有していることを明らかにした。この構造において、観測したX線強度から Li と In 原子がウルツ鉱型超格子の Zn-site 近傍に配位し、Se 原子は S-site 近傍に配位していると推察される。格子定数における各軸比は Table

Table 2 Lattice constants and axial ratios of  $\text{LiInS}_2$  and  $\text{LiInSe}_2$

	$\text{LiInSe}_2$	$\text{LiInS}_2$		
	Our data	Our data	Boyd	Hoppe
<i>a</i>	7.218	6.839	6.894	6.88
<i>b</i>	8.411	8.034	8.064	8.06
<i>c</i>	6.772	6.447	6.485	6.54
<i>a/b</i>	0.858	0.851	0.855	0.85
<i>a/c</i>	1.066	1.061	1.063	1.05
<i>c/b</i>	0.805	0.803	0.804	0.81

2に示すように、既に報告されている同じ結晶構造を有する  $\text{LiInS}_2$  の軸比とほとんど一致しており、決定した格子定数の正当性が確認される。

示差熱分析において、室温から融点である  $904^\circ\text{C}$  の温度範囲に相転移が存在しないことは、T.J. NERGAN ら<sup>25)</sup>が pyroelectric-paraelectric phase transition の存在を否定していることを裏付けている。

光透過スペクトルから決定した  $\text{LiInSe}_2$  のエネルギーバンドギャップ  $1.88\text{ eV}$  は、 $\text{LiInSe}_2$  が赤色あるいは近赤外領域の光学的応用に有用な材料であることを期待させる値である。

半導体の誘電率は、(1)式に示すような平均的エネルギーギャップ  $\bar{E}_g$  との関係が理論的に導びかれている。しかし、Fig. 6において、ほとんどの半導体と  $\text{LiInSe}_2$  は、光学的エネルギーギャップである  $E_g$  の自乗と  $1/(\epsilon-1)$  の間においても線型的傾向を有しており、P.W. LI ら<sup>26)</sup>の提案した  $E_g^2$  と  $1/\epsilon$  の間の線型性は成り立っていない。しかし、Fig. 6においても各半導体について線型性からの弱干のズレが観測される。これは、先に述べたように半導体の誘電率が平均的エネルギーギャップを反映しているのに対して、光学的エネルギーギャップを用いて近似したこ



とによって生じていると考えられる。さらに、J.A. van VECHTEN<sup>27)</sup>は半導体の誘電率の関係として次式を提案している。

$$\left. \begin{aligned} \epsilon &= 1 + (\hbar\omega_p)^2 D \cdot A / \bar{E}_g \\ D &= N_{\text{eff}} / 4 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで  $A=1-B+B^2/3$ ,  $B=\bar{E}_g/E_f$  であり、 $E_f$  はフェルミエネルギーであり、 $N_{\text{eff}}$  は1原子当りの平均価電子数である。実際には  $N_{\text{eff}}$  は格子欠陥の影響等から理想値である“4”ではなく、誘電率を理論値から変化させる。Fig. 6の各半導体の誘電率は実験値を用いている点を考えると、 $N_{\text{eff}}$  の影響も線型性からのズレに起因していることが考えられる。しかし、巨視的見地に立つと、LiInSe<sub>2</sub> は誘電率とバンドギャップとの間の関係が他の半導体と同様であることを示している。

誘電率の温度依存性は、線型的な依存性を示しており、異常は観測されていない。このことは、測定温度範囲内での相転移が生じておらず、室温において常誘電性<sup>28)</sup>を有していることから、示差熱分析の結果と併せて考えると77K以上の固相領域においてLiInSe<sub>2</sub>の強誘電相は存在しないことが推察される。

as-grown LiInSe<sub>2</sub> はn型の電気伝導を有している。最近我々は、封管式徐冷法によって育成した as-grown LiInS<sub>2</sub> はS原子空孔を含有し易いことをフォトルミネッセンスの熱処理効果から明らかにしている。このことから、as-grown LiInSe<sub>2</sub> 中のドナーはSe原子空孔の振舞いであると推察される。さらに、同族化合物のカルコパイライト化合物のⅦ族原子空孔<sup>28, 29)</sup>がドナーとして振舞うことが報告されており、Se雰囲気中で熱処理した試料がp型となったことからSe原子空孔がドナーの起源であることは裏付けられる。また熱処理は、Se原子空孔を補償すると同時にLiの外部拡散によるLi原子空孔を生成させたと推測される。これは、Li原子がIn原子と比較して弱い共有結合性<sup>28)</sup>を有していることに理解される。

n型LiInSe<sub>2</sub>の比抵抗が $10^{11}\Omega\text{-cm}$ であり、p型LiInSe<sub>2</sub>は $10^6\Omega\text{-cm}$ と熱処理によって低抵抗化されたことは、ドナーとアクセプタの活性化エネルギーがそれぞれ239 meVと89 meVであり、n型結晶においてはドナーレベルが深く、そのためキャリア密度が低くなり、高抵抗となったと考えられる。一方、エネルギーバンドギャップは1.91 eVと同定されたが、この値は光透過スペクトルから決定した光学的バンドギャップと良い一致をしている。以上の結果をLiInS<sub>2</sub>と比較してみると、LiInS<sub>2</sub>の青色発光と同様なメカニズムをLiInSe<sub>2</sub>に期待すると770 nmの赤色発光が期待でき、著者らは77Kにおいてas-grown LiInSe<sub>2</sub>の720 nmをピークとする赤色発光をフォトルミネッセンスとして観測している。また両者のⅦ族原子空孔の形成するレベルを正規化した相対値として比較すると、伝導帯の底からLiInS<sub>2</sub>が0.16、LiInSe<sub>2</sub>が0.13となり、良い一致を示している。

今回明らかとなったSe雰囲気中の熱処理による伝導型のn→p変換は、Ⅱ-Ⅶ化合物において

実現不可能であった自己補償効果を実現させることとなり、as-grown  $\text{LiInSe}_2$  への Se の拡散処理は  $p/n$  ホモ接合形成を可能とすることが期待できる。

さらに、米国 EG&G 社の研究員でもあるヘブライ大の M. SCHIEBER<sup>30)</sup> は、 $\text{LiInSe}_2$  が Li を含む 1.91 eV のバンドギャップを有する半導体であり、比較的重元素である In を構成元素として含有することなどから  $\gamma$  線検出器材料としての可能性を指摘している。特に筆者らは、 $\text{LiInSe}_2$  と  $\text{LiIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  の混晶である  $\text{LiIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  化合物は、上記化合物がそれぞれ 3.26 eV と 1.91 eV のバンドギャップを有していることから全可視光領域における光学素子材料としての有意性が期待できることを指摘したい。

### §7. 結 論

1)  $\text{LiInSe}_2$  の比較的大型の単結晶をグラファイト坩堝を用いた封管式徐冷法を用いて育成した。その条件は、最高温度 920°C、徐冷速度 2°C/h であり、400°C 10 時間の前熱理を行う必要がある。

2) 育成した結晶は深紅色を呈し、最大 20 mm × 10 mm  $\phi$  の大きさを有しており、空气中で安定な性質を示した。

3) X線解析から  $\text{LiInSe}_2$  の結晶構造は、ウルツ鉱型の超格子である  $\beta\text{-NaFeO}_2$  構造であり、単位胞である斜方晶の格子定数は  $a=7.218\text{Å}$ 、 $b=8.441\text{Å}$ 、 $c=6.772\text{Å}$  である。へき開し易い面は b 面である。

4)  $\text{LiInSe}_2$  の光学的バンドギャップは 1.88 eV である。

5) 室温における誘電率は 9.1 であり、この値は他の半導体とエネルギーバンドギャップとの関係を介して同等として評価される。誘電率の温度依存性は、温度  $T$  における誘電率  $\epsilon(T)$  が

$$\epsilon(T) = \epsilon_0(1 + \lambda T) \quad (3)$$

で示される。ここで  $\epsilon_0=8.8$ 、 $\lambda=2.63 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$  である。

6)  $\text{LiInSe}_2$  の 77 K 以上の固相領域には強誘電相は存在しない。

7) as-grown 結晶は  $n$  型の電気伝導を有し比抵抗は  $10^{11}\Omega\text{-cm}$  であり、Se 雰囲気中で熱処理した結晶は  $p$  型で  $10^6\Omega\text{-cm}$  と伝導型が変換し、低抵抗化される。

8) ドナーの起源は Se 原子空孔であり、アクセプタは Li 原子空孔である。活性化エネルギーはそれぞれ 239 meV と 89 meV であり、バンドギャップは

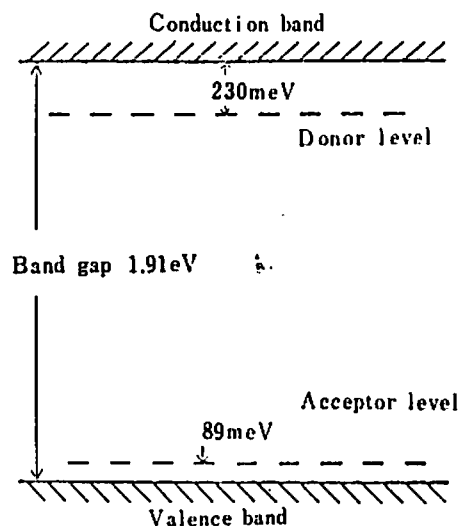


Fig. 9 A simple band diagram of  $\text{LiInSe}_2$ . The energy band gap is 1.91 eV. The donor and acceptor level at 239 meV and 89 meV are presumed to correspond to selenium vacancies and lithium vacancies, respectively.

1.91 eV である。電子構造は Fig. 9 のように考えられる。

9) LiInSe<sub>2</sub> は、赤色、近赤外領域における光学素子材料として有望である。

以上の結論から導びかれる電子材料としての有用性は LiIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> 化合物が可視光全域において、光学素子材料として期待できる点にあると考える。

## 謝 辞

本研究は、学内外の諸氏の協力を得て成された。ここに深謝致します。NHK 放送科学基礎研究所の寺西 暎夫氏は、X線装置を快くお貸し下さり、光吸収スペクトル測定に御協力いただき、有益な討論をしていただきました。鬼塚硝子製作所には、石英ガラスによる真空封入に対する多大な技術協力を受けました。示差熱分析は理学電機協力のもとに行いました。大学院生、野崎孝明氏には電気的測定における協力をいただきました。

## 文 献

- 1) H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Meyer and G. Stürger, *Z. anorg. Chem.*, **271**, 153 (1953).
- 2) B. Tell and P.M. Bridenbaugh, *Phys. Rev.*, **B12**, 3330 (1975).
- 3) M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, and M.J. Hampshire, *Solid State Commun.*, **27**, 727 (1978).
- 4) B. Tell and H.M. Kasper, *Phys. Rev.*, **B4**, 4455 (1971).
- 5) B. Tell, J.L. Shay, and H.M. Kasper, *Phys. Rev.*, **B4**, 2463 (1971).
- 6) D.S. Chemla, P.J. Kupecek, D.S. Robertson, and R.C. Smith, *Opt. Commun.*, **3**, 29 (1971).
- 7) G.D. Boyd, H.M. Kasper, and J.H. McFee, *IEEE Q.*, **E-7**, 563 (1971).
- 8) P. Migliorata, B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 227 (1974).
- 9) C. Paorici, N. Romeo, G. Sberveglieri, and L. Tarricone, *J. Luminescence*, **15**, 101 (1977).
- 10) J.L. Shay, S. Wagner, and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 89 (1975).
- 11) B. Tell and F.A. Theil, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5045 (1979).
- 12) J.L. Shay and J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications (Pergamon, New York, 1975).
- 13) R. Hoppe, *Bull. Soc. Chim. France 1965*, 1115 (1965).
- 14) B.F. Levine, *Phys. Rev.*, **B7**, 2600 (1970).
- 15) G.D. Boyd, H.M. Kasper, and J.M. McFee, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2809 (1973).
- 16) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Cryst. Growth*, **46**, 801 (1980).
- 17) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1827 (1980).
- 18) K. Kuriyama and T. Kamijoh, *J. Cryst. Growth*, **46**, 151 (1979).
- 19) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Cryst. Growth*, **51**, 6 (1981).
- 20) T. Kamijoh, T. Nozaki, and K. Kuriyama, Proc. Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **Suppl.** (April 1981 issue).
- 21) J.M. Ziman, Principal of the Theory of Solids, (Cambridge University Press, London 1972), Sec. 5-6, p. 161.
- 22) American Institute of Physics Handbook, edited by D.E. Gray, (McGraw Hill, New York 1972), Sec. 9, p. 9-73.
- 23) I. Strzalkowski, S. Joshi, and C.R. Crowell, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 350 (1976).
- 24) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Appl. Phys.*, (February 1981 issue).
- 25) T.J. Nergan, H.M. Kasper, and A.M. Glass, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 743 (1973).
- 26) P.W. Li, R.A. Anderson, and R.H. Ploninick, *J. Phys. & Chem. Solids*, **40**, 333 (1979).
- 27) J.A. van Vechten, *Phys. Rev.*, **182**, 891 (1969).
- 28) P. Migliorata, J.L. Shay, H.M. Kasper and S. Wagner, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1777 (1975).
- 29) B. Tell and J.L. Shay, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2469 (1972).
- 30) M. Schieber, (private communication).