

LiInS₂の単結晶育成とフォトルミネッセンス特性

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)

16

(開始ページ / Start Page)

69

(終了ページ / End Page)

75

(発行年 / Year)

1980-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004139>

LiInS₂ の単結晶育成とフォトルミネッセンス特性

上 條 健*・栗 山 一 男**・正 木 知 己**

Preparation and Photoluminescence Study in LiInS₂ Single Crystals

Takeshi KAMIJOH, Kazuo KURIYAMA and Tomomi MASAKI

Abstract

LiInS₂ single crystals are grown by the directional solidification using graphite crucibles. Identification by the X-ray diffraction techniques indicate that LiInS₂ are crystallized in β -NaFeO₂ structure (wurtzite-like structure), and the easiest cleavage plane is C-face. The energy band gap is determined to be 3.26 eV by low temperature photoluminescence study. The blue-band emission is observed at 453 nm. The mechanism of the emission is estimated to be the recombination of exciton bounded the sulfur vacancies by the annealing study.

§ 1. 緒 言

近年の情報処理技術の多様化，大容量化は，オプトエレクトロニクスその新技術を求めており，光学素子材料の開発は急務である。特に可視光帯の光学材料は，空間的並列処理技術の特長とする光情報処理技術に不可欠となる。このような要求を満足する材料としては，wide-gap 半導体が中心的役割を果たすが，素子機能の複雑さから，様々な特性が求められ，光学素子材料としての wide-gap 半導体の研究も新しい局面をむかえようとしている。

このような時代の要請に対して，従来から wide-gap 半導体として広く知られる II-VI 化合物の II 族原子を I 族と III 族原子によって置換した三元化合物 I-III-VI₂ は，II-VI 化合物にみられない結晶構造上の強い異方性を有することから，新光学素子材料として注目を浴びている。

I-III-VI₂ 族化合物の研究は，従来 Cu-III-VI₂ 族あるいは Ag-III-VI₂ 族化合物を中心に行われている。1953年 H. HAHN¹⁾ は，これら化合物の合成に成功し，せん垂鉛鉱型の超格子構造を有するカルコパイライト構造に結晶化することを明らかにした。さらに翌年，C.H.L. GOODMAN と P.W. DOUGLAS²⁾ は，これら化合物の半導体としての可能性を論じた。1970年代初頭より，Bell. Tel. Lab. を中心とする研究グループは，光学素子材料としてのカルコパイライト化合物に注目し，単結晶育成法，光学的，電気的性質を明らかにした^{3)~5)}。また応用研究としては，強い結晶

* 大学院博士課程

** 電気工学科，電気・電子専攻

構造上の異方性から非線型光学素子材料^{6),7)} としての研究が盛んである一方、可視光帯をカバーするバンドギャップを利用した発光素子⁸⁾, 受光素子⁹⁾ の研究が広く行われており、特に、 CdS/CuInSe_2 ¹⁰⁾ は、13%という高効率太陽電池を実現した。

このようなカルコパイライト化合物の研究に対して、アルカリ金属をI族とした化合物の研究は、育成の困難さからほとんど試みられておらず、その物理的性質はほとんど解明されていない。しかし、カルコパイライト化合物と比較して、さらに広いバンドギャップを有することから、可視光帯における光学素子材料としての有益性は高い。アルカリ金属を含むI-III-V₂族化合物の結晶構造は、カルコパイライト構造と異なり、ウルツ鉱型の超格子を有する斜方晶系の $\beta\text{-NaFeO}_2$ 構造¹¹⁾ に結晶化することが報告されており、D.F. LEVINE¹²⁾ によるNonlinear optical susceptibilityの理論的研究は、これら化合物の非線型光学特性が、強誘電体結晶である $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{12}$ と同程度であることを示唆し、G.D. BOYDら¹³⁾ は、 LiInS_2 についての非線型光学定数を測定し、SHG材料として高い評価を下している。このように、これまでアルカリ金属を含むこれら化合物は、非線型光学材料としてのみ極く僅か研究されて来た。

本研究は、wide-gap半導体としてのアルカリ金属を含むI-III-V₂族化合物に着目し、実際に LiInS_2 について、単結晶育成、フォトルミネッセンス測定を行い、光学素子材料としての検討を行う。

§ 2. 実 験

1. 単結晶育成とX線解析

LiInS_2 の単結晶育成¹⁴⁾ は、閉管式徐冷法によって行った。閉管式徐冷法は一般に、成分元素を石英ガラス中に封入し、高温からの徐冷によって単結晶化を行う方法であり、カルコパイライト化合物においても広く用いられ比較的大型の結晶の育成を可能としている。ところが、 LiInS_2 の育成は、成分元素としてリチウムを含むことから、高温におけるリチウムと石英ガラスの腐蝕反応が予測される。この点を解決するため、成分元素をグラファイトの坩堝内で反応を進め、さらに蒸気化したリチウムと硫黄が坩堝外へ噴出することを極力防ぐためキャップを施した。

各成分は、次のような形状、純度において処理した。

リチウム：純度99.9%。約8 mm ϕ の棒状とし、表面の酸化層をナイフで除去し、メチルアルコールのエッチングを施し、アセトンで洗浄の後、空気中の水蒸気との反応を防ぐためケロシン油¹⁵⁾に侵した。

インジウム：純度99.99%。約5 mm角とし、希硫酸によるエッチングの後、トリクロルエチレン、メチルアルコール、アセトンによる超音波洗浄を施し、乾燥させた。

硫黄：純度99.999%。粉末をそのまま用いた。

以上の各成分を計量し、内径10mm ϕ 、長さ100mmのグラファイト坩堝に導入し、すばやく石英ガラス管（400mm $\times$ 18mm ϕ ）中に真空封入し、真空度は約 10^{-3} Torr. とした。また計量の際には、蒸気化し坩堝外に漏れるリチウムと硫黄を補うために、リチウムについて10 at. %, 硫黄について2 at. %, 化学量論比に対して増量を行った。

グラファイト坩堝を封入した石英アンプルを約45°に傾けた電気炉の中央部に設置し、温度検出をアンプル底部に位置したアルメルクロメル熱電対によって行い、これを入力とするPID温度制御器によって炉の温度制御を行った。室温より300°Cまで20°C/minの温度勾配により昇温し、全ての材料を熔融状態とし、さらに8°C/hで最高温度915°Cまで昇温した。8°C/h以上の温度勾配を用いた場合、硫黄の蒸気圧によってアンプルの爆発が生じ、ゆっくり反応を進ませる必要があった。LiInS₂の状態図は発表されていないが、880°C付近に¹³⁾融点があるとされており、最高温度を915°Cに設定している。915°Cに5時間保ち均一化を行った後、2°C/hの温度勾配によって600°Cまで徐冷することによって単結晶化を行った。600°Cからは15°C/hで300°Cまで冷却し、その後自然冷却とした。

育成した結晶は、一般に無色透明あるいは薄黄色を呈していた。(Fig. 1) また、リチウムの増量を減じると微結晶が育成し、硫黄の増量を減じると赤色の結晶が育成した。



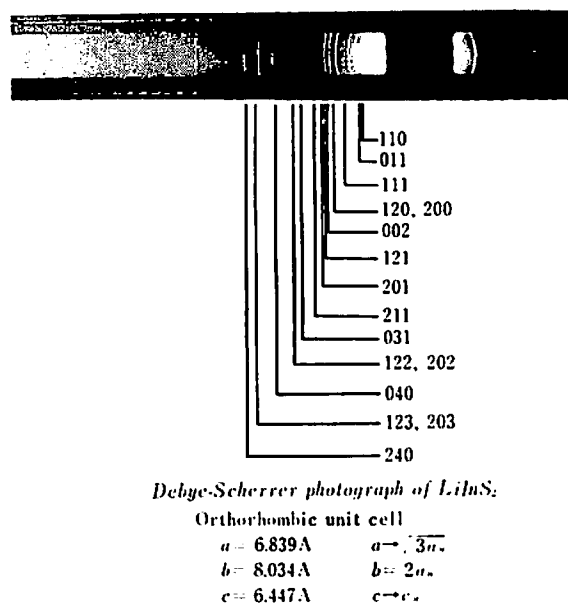
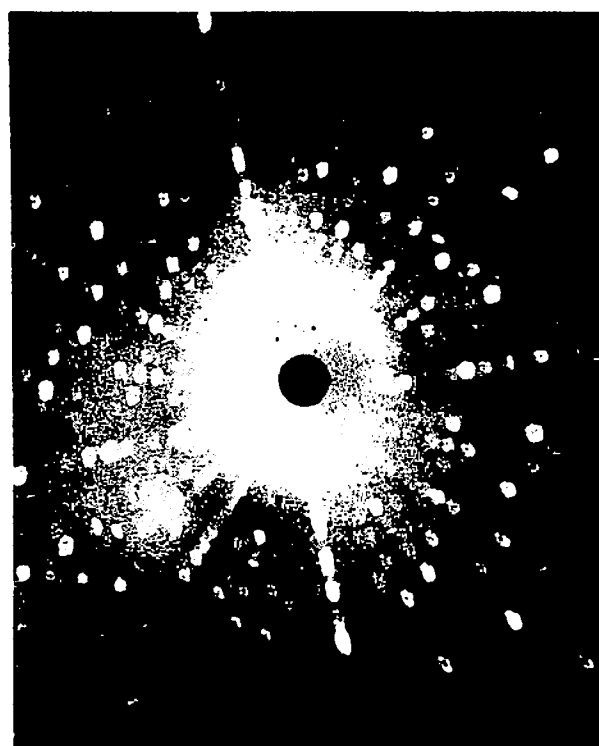
Fig. 1 Single crystals of LiInS₂ grown by the directional solidification show a colorlessness and transparency, or sometimes a light yellow color. (1 mm grid)

育成した結晶の同定は、X線回折によって行った。

粉末X線 Debye-Scherrer 写真は、カメラ半径57.3mm、ターゲット電極 Cu、陽極電圧、電流をそれぞれ30 kV, 30 mA とし、9時間露光により撮影した。結晶のへき開面の同定は、背面反射ラウエによって行い、ターゲット電極 Mo、陽極電圧、電流を27 kV, 28 mA とし、2.5時間露光により撮影した。

2. フォトルミネッセンス測定¹⁶⁾

LiInS₂のへき開面に対してフォトルミネッセンススペクトルを測定した。励起光源は、He-Cd

Fig. 2 X-ray powder Debye-Scherrer photograph of LiInS_2 

LiInS_2
 Two-fold symmetry
 001(c-axis) direction

Fig. 3 Laue photograph of LiInS_2 single crystals

レーザからの波長325nm, 10 mW を用い, へき開面上に集光した。発光はダブルモノクロメータ (Spex 1704) により分光し, 光電子増倍管 (RCA 7256) によって検出した。試料の温度は, 液体窒素温度77K, 液体ヘリウムのλ点2 Kとし, さらにから77K, 高温における測定はクライオスタット内のヒータによって制御を行った。

試料は, as-grown と硫黄雰囲気中で500°C48時間熱処理した二種である。

§ 3. 結果と考察

1. X線解析

粉末X線 Debye-Scherrer 写真を Fig. 2 に示す。斜方晶からの回折線の全てが示されている。これらのデータより算出した斜方晶の格子定数は, $a=6.83 \text{ \AA}$, $b=8.03 \text{ \AA}$, $c=6.45 \text{ \AA}$ であり, 既に報告されている R. HOPPE¹¹⁾ と G. D. BOYD ら¹³⁾ のデータとの比較をした結果, 我々のデータはほぼ既データと一致しており, LiInS_2 が結晶化していることが明らかである。また他のデータと比較して格子定数がやや小さく, 原子空孔が生成していることを暗示している。

へき開面に対する背面反射ラウエ写真は, Fig. 3 に示すように, 2回対称を示しており, へき開面がC面であることを示している。C面は, ウルツ鉱型化合物の最もへき開し易い面であり, C面へき開は妥当である。

2. フォトルミネッセンス測定

2 Kにおける透明な as-grown 結晶のフォトルミネッセンススペクトルを Fig. 4 に示す。G. D. BOYD ら¹³⁾ は, 光学的透過の測定から, 室温における吸収端が400 nm 付近に存在することを報告している。この点から, フォトルミネッセンススペクトルの382 nm のするどいピーク

は、いわゆる“バンドエッジエミッション”であると考えられる。これより算出されるエネルギーバンドギャップは、3.24 eV である。

77 K におけるスペクトルを Fig. 5 に示す。as-grown 結晶のスペクトルは、384 nm のするどいピークと453 nm をピークとするブロードなスペクトルから構成されている。384 nm のピークは、2 K における 382 nm のピークと同じ“バンドエッジエミッション”である。

次に 453 nm のピークの origin について考える。

既に報告されている AgGaS₂ の フォトルミネ

ッセンススペクトル構造¹⁷⁾は、LiInS₂ のスペクトル構造と類似性を示している。さらに、II-VI 化合物におけるせん亜鉛鉱型とウルツ鉱型の電子構造の類似性が、光学的反射特性¹⁸⁾より明らかにされている。これらのことより、ウルツ鉱型の超格子構造を有する LiInS₂ の電子構造は、せん亜鉛鉱型の超格子構造を有する AgGaS₂ の電子構造から類推できると考えられる。AgGaS₂ の フォトルミネッセンススペクトルは、461 nm のするどいピークと 680 nm のブロードなスペクトルから成り、P.W. YU ら¹⁷⁾は、680 nm の赤色発光の origin が硫黄原子の空孔であることを実験的に明らかにした。そこで、LiInS₂ における硫黄の原子空孔は、AgGaS₂ のバンドギャップが2.6 eV であることから、発光中心となるレベルを AgGaS₂ より高エネルギー、すなわち青色発光領域に形成することが推測される。

以上のことから、硫黄雰囲気中で 500°C、48 時間熱処理した試料のスペクトルに着目すると、as-grown 結晶と比較して453 nm のピーク強度の減少が生じ、480 nm 付近に新しいピークが現われている。ここで453 nm のピーク強度の減少は、熱処理によって硫黄の原子空孔が生じた結

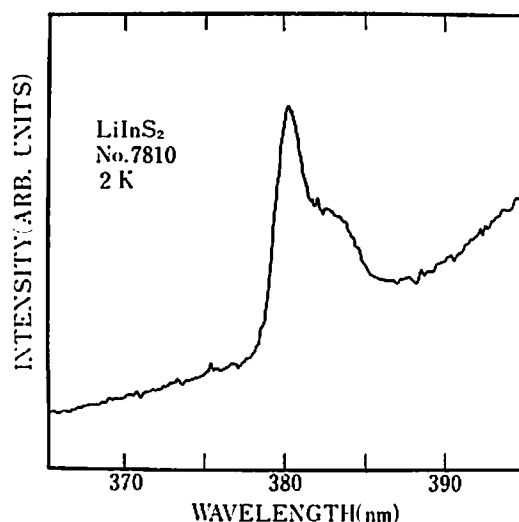


Fig. 4 The photoluminescence spectra for LiInS₂ at 2 K

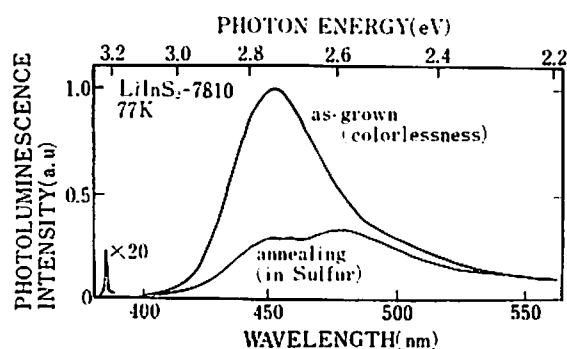


Fig. 5 Photoluminescence spectra at 77 K of colorless as-grown crystals and the annealed in sulfur atmosphere. The annealing make a reducing of the emission intensity

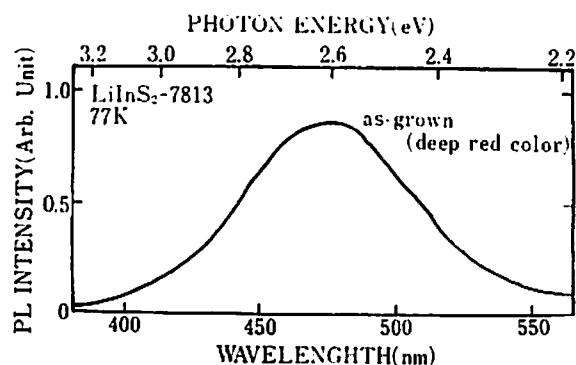


Fig. 6 Photoluminescence spectrum of the deep red color as-grown crystals

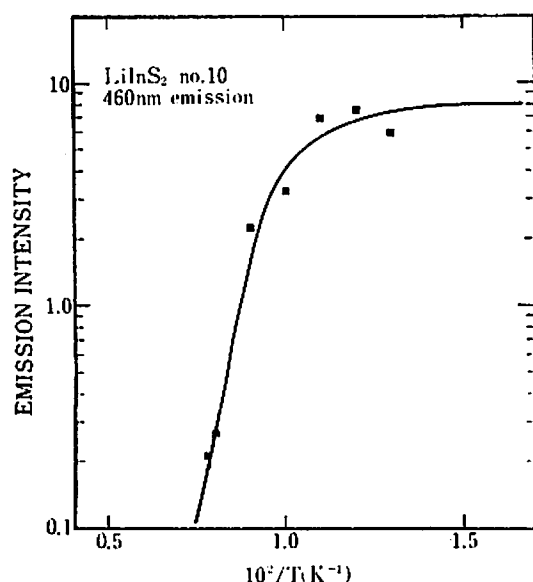


Fig. 7 Relation between the logarithms of the emission intensity of the blue-band and reciprocal temperature

果と考えられ、453 nm の発光の origin は硫黄の原子空孔と考えられる。また480 nm のピークの origin は、赤色の as-grown 結晶において観測したスペクトル (Fig. 6) と一致しており、何らかの不純物によると考えられる。

ここで、453 nm の発光メカニズムとしては、硫黄の原子空孔によるレベルを介した、いわゆるバンド間遷移、あるいは硫黄の原子空孔に束縛された励起子の再結合が考えられる。そこで、453 nm のピーク強度の温度依存性 (Fig. 7) に着目すると 110K 付近より急激な減少を生じており、束縛エネルギーの解離による束縛励起子密度の減少が起因していると考えられ、453 nm の発光は硫

黄の原子空孔に束縛された励起子の再結合であることが明らかである。一般に、束縛励起子の再結合による発光の温度 T と強度 I の関係は

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + C \exp(-E/kT)}$$

で示され、 C は定数、 k はボルツマン定数である。この関係を用い、グラフの傾きから求めた硫黄の原子空孔に束縛された励起子の活性化エネルギーは、153 meV であった。

§ 4. 結 言

LiInS_2 単結晶育成を従来より用いられている Li を含む金属間化合物の育成方法を 閉管式徐冷法に拡張することによって成功した。X 線解析から、 LiInS_2 のへき開面が C 面であることが明らかとなった。

低温におけるフォトルミネッセンス測定によって、いわゆる“バンドエッジエミッション”を観測し、 LiInS_2 のエネルギーバンドギャップが 2 K において 3.26 eV であることを明らかにした。さらに、453 nm の青色発光を観測し、熱処理とルミネッセンス強度の温度依存性に関する実験から LiInS_2 における青色発光が、硫黄の原子空孔に束縛された励起子の再結合による発光であることを明らかにした。

以上のことから、 LiInS_2 は青色発光材料として有望であり、非線型光学特性をも考え合わせると、オプトエレクトロニクスにおける機能素子材料としての応用が期待できる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、X線装置を快くお貸し下さり、有益な議論をしていただいた NHK 放送科学基

礎研究所, 寺西暎夫氏, さらにフォトルミネッセンス測定に御協力いただいた電子技術総合研究所, 牧田雄之助氏に感謝致します。

鬼塚硝子製作所, 鬼塚好弘氏は, 石英ガラス真空封止を何回となく行っていていただき, ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, W. Meyer and G.S. Störger, *Z. anorg. Chem.*, **271**, 153 (1953).
- 2) C.H.L. Goodman and R.W. Douglas, *Physica.*, **20**, 1107 (1954).
- 3) B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *Phys. Rev.*, **B4**, 2463 (1971).
- 4) B. Tell and H.M. Kasper, *Phys. Rev.*, **B4**, 4455 (1971).
- 5) B. Tell, J.L. Shay and H.M. Kasper, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2469 (1973).
- 6) G.D. Boyd, H.M. Kasper and J.H. McFee, *IEEE, QE-7*, 563 (1971).
- 7) D.S. Chemla, P.J. Kupecek, D.S. Robertson and R.C. Smith, *Opt. Commun.*, **3**, 29 (1971).
- 8) P.M. Bridenbaugh and P. Migliorata, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 459 (1975).
- 9) B. Tell and F.A. Thiel, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5045 (1979).
- 10) J.L. Shay, S. Wagner and H.M. Kasper, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 89 (1975).
- 11) R. Hoppe, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1115 (1965).
- 12) B.F. Levine, *Phys. Rev.*, **B7**, 2600 (1973).
- 13) G.D. Boyd, H.M. Kasper and J.H. McFee, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2909 (1973).
- 14) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Cryst. Growth*, **46**, 801 (1979).
- 15) K. Kuriyama and T. Kamijoh, *J. Cryst. Growth*, **46**, 151 (1979).
- 16) T. Kamijoh and K. Kuriyama, *J. Appl. Phys.*, (to be published).
- 17) P.W. Yu and Y.S. Park, *J. Appl. Phys.*, **45**, 823 (1974).
- 18) D.V. Greenway and G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*, (Pergamon, New York), p.87(1975).
- 19) *Semiconductors and Semimetals*, vol. 8, edited by R.K. Willardson and A.C. Beer, (Accademic Press, New York), p.343(1968).