



Title	層状半導体InSeの結晶成長とその電氣的及び光学的性質
Author(s)	今井, 和明; Imai, Kazuaki; 長谷川, 好道 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 86, 113-122
Issue Date	1978-02-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41452
Type	departmental bulletin paper
File Information	86_113-122.pdf



層状半導体 InSe の結晶成長とその電氣的 及び光學的性質

今井和明* 長谷川好道* 阿部 寛*

(昭和 52 年 8 月 31 日受理)

The Crystal Growth of Layered Semiconductor InSe and its Electrical and Optical Properties

Kazuaki IMAI Yoshimichi HASEGAWA Yutaka ABE

(Received August 31, 1977)

Abstract

The existence of several, well-defined temperatures of phase transitions in indium selenide was found experimentally. We carried out the specific heat measurement, X-ray analysis, electrical-conductivity and dielectric-constant measurements, respectively.

Between room temperature and the melting point of InSe, it was found that specimens evacuated in a quartz ampoule have two characteristic temperatures, i.e. 156°C and 554°C, at which points the specific heat shows sharp peaks. Under pumping by a vacuum rotary-pump, InSe has the following three characteristic temperatures. At 156°C the measurement of temperature dependences of the electrical conductivity σ and the dielectric constant ε show anomalous kinks. At 230°C the thermal expansion and ε give rise the discontinuous changes, whereas, at 360°C the X-ray analysis, σ and ε give anomalous changes. Under vacuum pumping conditions and above 360°C, InSe cannot be considered to have a layered structure such as D_{6h} , D_{3h} or C_{3v} ; a complex change in crystal structure ensists.

Through these experiments, we can obtain mono-phase InSe crystals. Using this crystal, the optical properties of InSe are given at room and liq. N₂ temperatures.

1. はじめに

InSe は、強い異方性を持つ層状半導体の一つとして注目されており、その電氣的、光學的性質に関して、いくつかの報告がなされている。しかしながら、これらの実験結果¹⁻⁶⁾は移動度が 5~700 cm²/V·sec, 光吸収によるエネルギーギャップの値が 0.95~1.25 eV の間にあり、研究者によって非常にばらついている。この原因は、各研究者が用いた InSe 結晶の完全性に違いがあるためと考えられる。

InSe の結晶構造は六方晶系をとり、図 1 の 3 つの相をとり得る。Se-In-In-Se で一つの基本層をなし、基本層間は van der Waals 型の力で結合している。基本層内における In-In 間距

* 原子工学科 量子計測工学講座

離が, Pauling の共有結合半径より10%も大きい事は注目される。この理由は, InSe では結晶の Ionicity f_i が大きく, In^+-In^+ の反撥力が生ずるためと考えられる⁷⁾。 f_i に比例する量の電気陰性度差 ΔX で考えると, InSe と同様の結晶構造を持つ III-VI 化合物層状半導体である GaTe が 0.34, GaSe 0.66, GaS 0.74 で, InSe は 0.80 と高い値をとる。 ΔX が 0.88 である InS はもはや安定な層状構造をとり得ず, ゆがんだ NaCl 構造をとる。以上のように, InSe は結晶が不安定で, 大きな単結晶を作りにくく, 又, 温度によっていくつかの相をとる事が予想される。前述の実験結果のばらつきは, 各研究者によって結晶成長法が少しずつ異なるため, 得られた結晶が異なる相, あるいは二種以上の相が異なる割合で混ざり合っているためと考えられる。

InSe は, 後述するように, 格子定数として 2H 型で $a=4.001 \text{ \AA}$, $c=16.639 \text{ \AA}$ であり, Brillouin ゾーンは ΓA と ΓM の比が 0.2082 と非常に平らである。又, 3T 型では c の値が 3/2 倍になり, 更に平らになる。このように, 二次元物性を研究するための試料として, InSe は最適な物質である。

本研究では, InSe の安定で, 単一の相を持つ結晶を作るために, 比熱測定, X 線解析, 電気的誘電的性質の測定を行った。得られた資料から, 単一相 InSe を作り, 光学的性質も調べたので, ここに合わせて報告する。

2. 実験

2.1 試料作製

InSe 結晶は次のようにして作られた。素材である In と Se は純度 99.999% の物を用いた。充分洗滌, 焼出しされた内径約 10 mm の透明石英管に Se を入れ, 10^{-3} Torr に保ちながら Se の焼出しを約 10 分間行った。その後, 管内の Se と化学当量比 1:1 になるように In を入れ, 5×10^{-5} Torr で真空封止した。このアンプルは横型の反应用電気炉に入れられ, 反応温度である 260°C 付近はゆっくりと, 他の温度領域は比較的早く, 室温から 800°C まで約 4 時間かかって高温状態に移された。その後, アンプル内の全ての In と Se が反応するように数回攪拌し, 3 日間 800°C で放置した。反応が終ったアンプルは Bridgman 法用の縦型電気炉に入れられた。この電

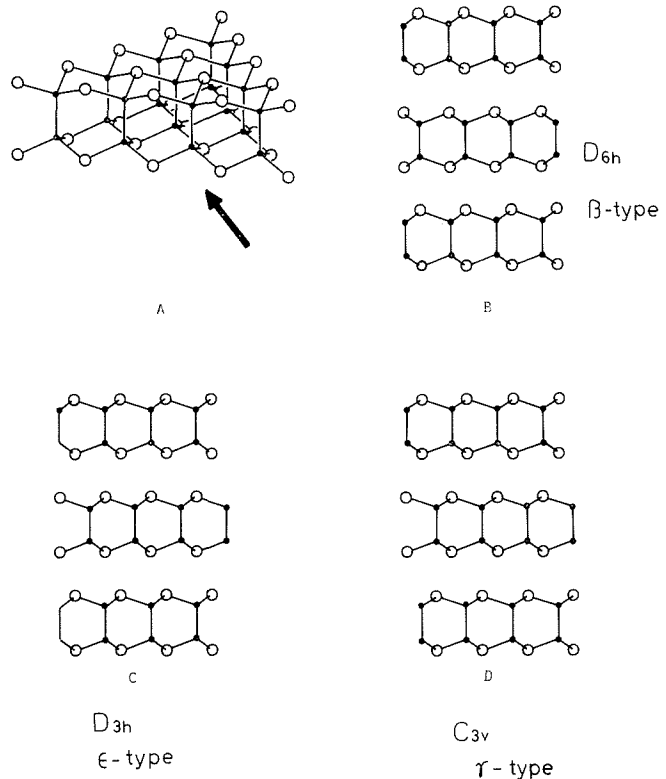
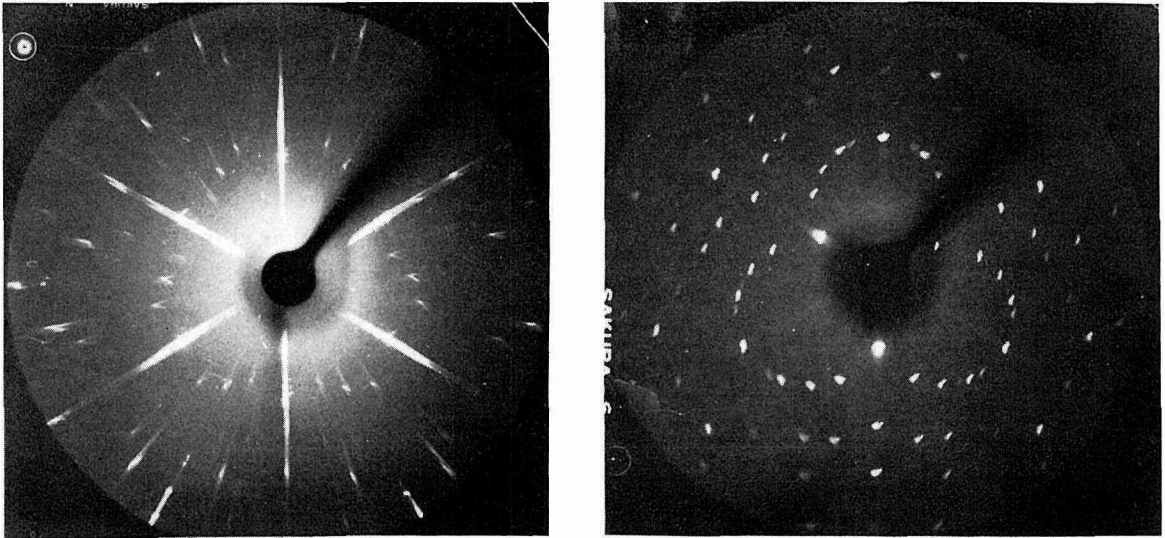


図1 Aは InSe の基本層を表わす。矢印の方向からの基本層の積み重ね方は, B, C 及び D の 3 種類が考えられる。



a

b

図2 へき開した as grown InSe の Laue パターン。a は 3.0 mm/hr でおろした結晶。六回対称の部分が混在しているように見える。b は降下速度 1.5 mm/hr。0.75 mm/hr でも同じパターンが得られる。

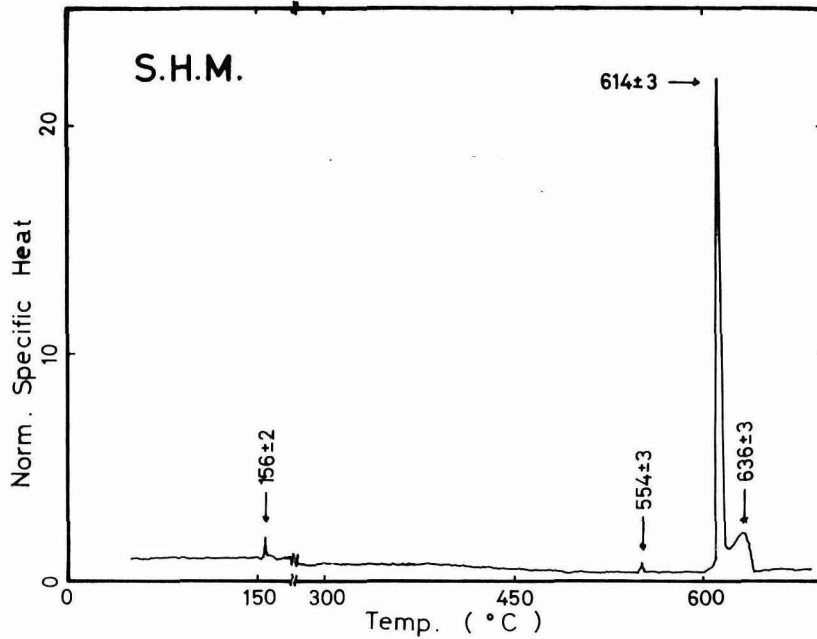


図3 比熱測定。縦軸は室温で規格化した比熱。

気炉は、長さ 500 mm、内径 50 mm で、その中に内径 40 mm の炉芯管が入れられ、電気炉内の空気の対流による温度分布の乱れをふせいでいる。温度勾配は約 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ で、炉の上端から約 20 cm の点を中心に上下各 5 cm の温度一定で炉中の最高温度になる部分を持っている。アンブルはこの部分に下げられ、温度は 800°C に調節された。この状態で更に 3 日間放置後、毎時 0.75, 1.5, 3.0 mm の 3 種類の速度で室温まで降下させた。温度制御には SCR 使用の PID 方式を用いた。この様にして得られた結晶は、にぶい灰色でやわらかいが、降下方向に沿って簡単にへき開でき、その面は金属光沢を持っている。毎時 3.0 mm で降下させた結晶は as grown で図 2 a のような Laue pattern を示す。毎時 1.5, 0.75 mm で降下させた結晶はきれいにへき開できて、両方とも図 2 b のような pattern であった。以下の実験では毎時 1.5 mm で降下させた結晶を用いた。

2.2 比熱測定⁸⁾

先に述べたように、InSe は温度によっていくつかの相をとる事が予想される。これを直接見出すには、比熱の温度依存性を調べる方法がある。

試料は、前節の方法で作られた InSe 結晶約 14.48 g が $20\phi \times 25\text{ mm}$ で約 5.00 g の石英管内に $5 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ で真空封止された物を用いた。測定は、試料に一定電力約 0.106 W を加わせ、温度が 2°C 上昇する時間をはかる方法をとった。試料と外界の温度は常に平衡に保たれた。結果は図 3 に示されている。図から明らかのように、4 つの鋭いピークが観測された。このピーク

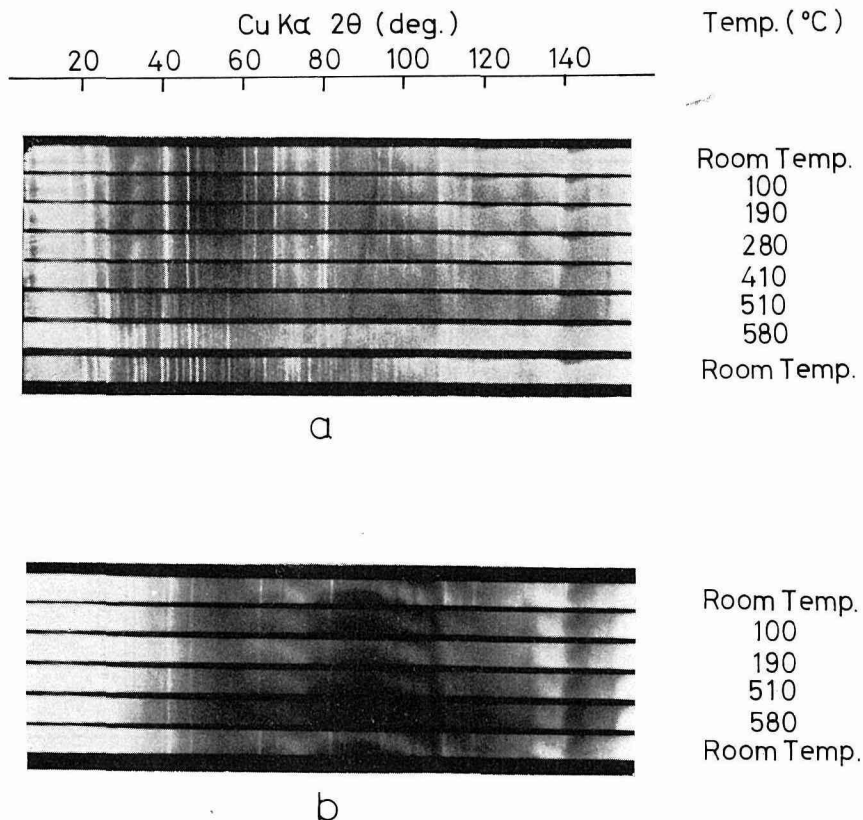


図 4 X 線 Debye-Scherrer パターン。a はロータリポンプで引きながら温度変化をさせた。b は試料キャピラリー内に真空封止されている。

の温度はそれぞれ、 $156 \pm 2^\circ$ 、 $554 \pm 3^\circ$ 、 $614 \pm 3^\circ$ 及び $636 \pm 3^\circ\text{C}$ であった。これらのピークの鋭さは相転移を表わしていると考えられる。又、ピークの大きさから見て、InSe の融点は $614 \pm 3^\circ\text{C}$ であり、他の報告¹⁰⁾ より低い値をとっている。我々は、室温から融点までの間に、3つの相領域を見出した。なお、室温から窒素温度までの低温側には、何らピークを見出さなかった。

2.3 X線解析⁹⁾

前節で得た相転移が、どのような構造変化であるかを見るために、X線連続高温カメラによる Debye-Scherrer 回折パターンを測定した。

試料は 2.1 で述べた完全反応後のアンプルを水中に急冷して作った InSe 多結晶をワイヤーカッターで $0.4 \times 0.4 \times 7 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出して用いられた。X線には $\text{CuK}\alpha$ を使い、試料を高温にした時、カメラ内を真空ロータリーポンプで引きっぱなしにして露光した。結果は図 4 a に示されている。

室温で計算された格子定数は 2H 型として $a = 4.001 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 、 $c = 16.639 \pm 0.005 \text{ \AA}$ となった。前節で注目した 156° と 554°C において、熱膨脹以外の大きな変化は認められない。しかし、 350°C 付近において急激な変化が起きており、この構造変化は不可逆で、試料を室温まで徐冷しても 350°C 付近では変化しない。

比熱測定では、InSe 結晶は石英管中に真空封止されていたので、条件を同じにするために線用試料も石英キャピラリー中に $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で真空封止して再度 Debye-Scherrer 回折パターンを測定した。この結果は図 4 に示されている。図から明らかなように、真空封止された試料は、熱膨脹以外の変化を示さない事がわかった。従って、比熱測定で見出された転移は、Debye-Scherrer 回折線の消滅、生成のいずれも起さない変化であり、転移が図 1 の 3つのタイプの間で起るとすれば当然の結果である。

又、InSe の膨脹率を、2H 型として (0, 0, 16) 面からの反射線により、デフラクトメーターで測定した。温度範囲は室温から約 270°C までとし、約 20°C おきに測定した。測定点では約 10分ずつ温度を一定に保ち、温度の上昇速度は約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。用いたカメラはデフラクト

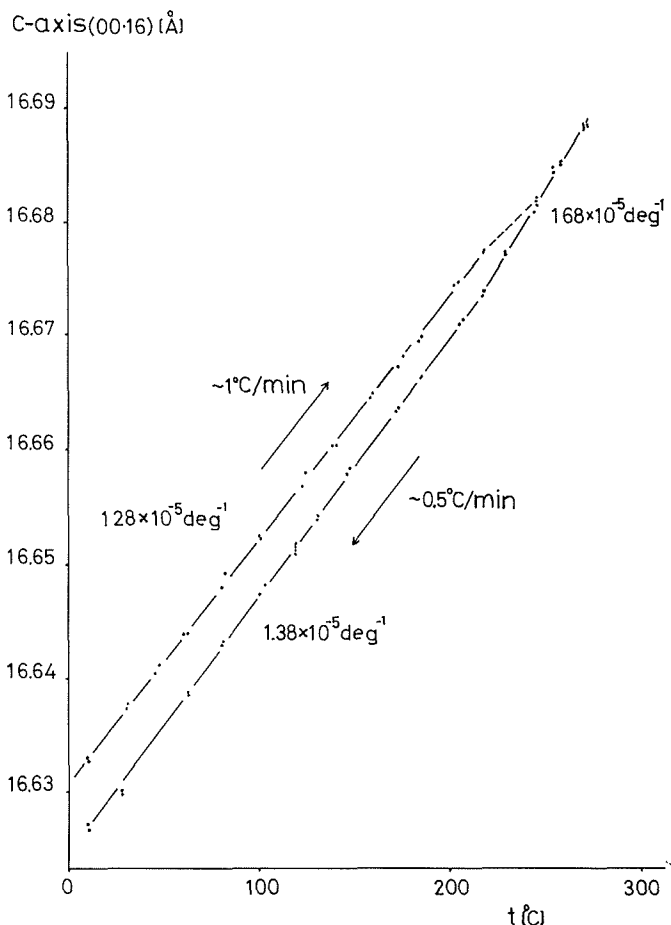


図 5 (0, 0, 16) による膨脹率測定

メータ用高温カメラで、試料はロータリポンプで引きながら約 10^{-3} Torr の真空下におかれた。この回折線は $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ による二本が完全に分離しており、それによって相対的变化に対する角度の読取りは $1/160^\circ$ の精度で行なえる。結果は図5に与えてある。室温から 220°C 付近まで c 軸方向の熱膨脹係数は $1.28 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ である。 230°C 付近でこれが不連続となり、 270°C までは $1.68 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ となる。温度を下げるとこの不連続点が約 20°C さがり、 210°C までこの熱膨脹率が保たれ、それ以下の温度になると $1.38 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ となる。膨脹率の不連続点が移動したために室温で as grown 結晶より c 軸が 0.006 \AA 小さくなった。

2.4 電気伝導度⁸⁾

X 線の消滅則からは認められない InSe の転移が、電気伝導に及ぼす効果を見るために、dark 状態での電気伝導度の温度依存性を測定した。

Hall 効果及び空間電荷制限電流 (SCLC) の測定によると、InSe は n 型で、キャリア濃度は $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 c は面内で $2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 c 軸方向で $3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である事がわかった。

温度依存性測定用の試料は、ワイヤカッターにより c 面内で $3 \times 7 \text{ mm}^2$ に切り出され、それ

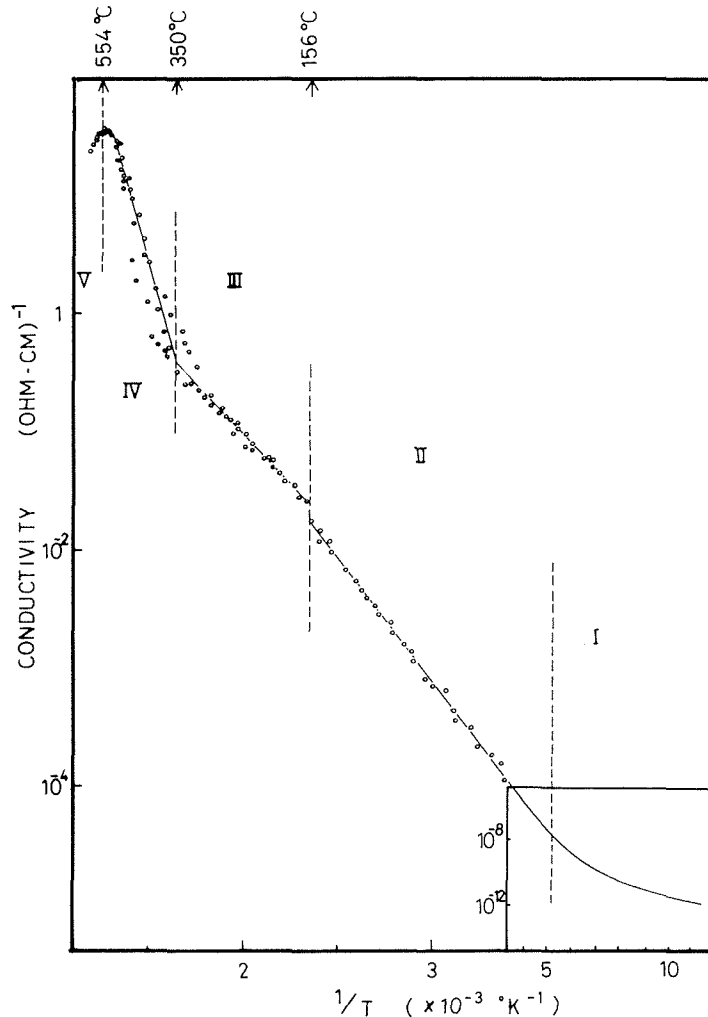


図6 電気伝導度の温度依存性。低温領域ではスケールが違う点に注意。

を注意深く 0.5 mm の厚さまでへき開された。温度依存性は、室温から窒素温までの低温側は真空クライオスタット内で、室温以上は真空電気炉内で、真空ロータリーポンプで引きながら測定された。電極は、低温側では Te-Au コンタクト、高温側では Cu 加圧コンタクトが用いられた。Te-Au コンタクトは InSe に対して、 -80°C までは非常によいオーミック性を示すが、それ以下では多少ずれてくる。しかしそのずれは -196°C (窒素温度) までで 15% 以下であり無視し得る。高温側での Cu 加圧コンタクトは 580°C まで充分よいオーミック性を示す。

電気伝導度は InSe のへき開面に沿って、即ち、c 軸に垂直方向に測られた。室温でのダーク伝導度は $2.2 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ であり、この値は試料間で 10% 内におさまるよい一致を示す。 -190°C ~ 580°C までの温度依存性を図 6 に示す。この結果は定性的に Damon らの報告¹⁾ と一致する。

図 6 からわかるように、温度依存性は 5 つの特徴的な温度領域に分ける事が出来る。即ち、I) -80°C 以下、II) -80°C ~ 156°C 、III) 156°C ~ 約 350°C 、IV) 350°C ~ 554°C 、及び V) 554°C 以上の 5 つの領域である。領域 I) では、電気伝導は結晶の純度で制限されていると思われる。II), III), と IV) の約 480°C までの領域には $\log \sigma - 1/T$ の直線関係が見い出され、これらの領域における活性化エネルギーは、II) 0.42, III) 0.34, IV) 1.05 eV とそれぞれ計算される。V) では、金属的な電気伝導を示す。

各領域の境界温のうち、 156°C と 554°C は比熱測定で得られたピークに対応し、 350°C は X 線で急激な変化が見られた温度に対応する。

2.5 誘電率

InSe の誘電率の温度依存性及び c 軸方向と c 面内に電界をかけた時の差異を見るために、マイクロ波反射ブリッジ法による誘電率の測定を行なった。

試料は、Bridgman 法で得られたインゴットから、34 GHz 用導波管にピッタリはめ込めるように $7.1 \times 3.55 \times 2.7 \text{ mm}^3$ に整形された。試料は 2 種類用意し、ひとつはマイクロ波電界 E が c 軸に垂直にかかるように $7.1 \times 3.55 \text{ mm}^2$ の面をへき開面とし、もう一種類は E が c に平行になるように $7.1 \times 7.7 \text{ mm}^2$ の面をへき開面とした。

測定には、マイクロ波回路の部品数が少なく、又測定側導波管が終端を持ち、この部分の細工により試料を種々の条件下におけるマイクロ波反射ブリッジ回路を使用した。使用したマイクロ波は、34.65 GHz、出力 80 mW の TE_{01} モードであり、その変動は周波数が $\pm 86 \text{ kHz/min}$ 、出力 $\pm 1.5\%$ / 10 min であった。導波管管内には

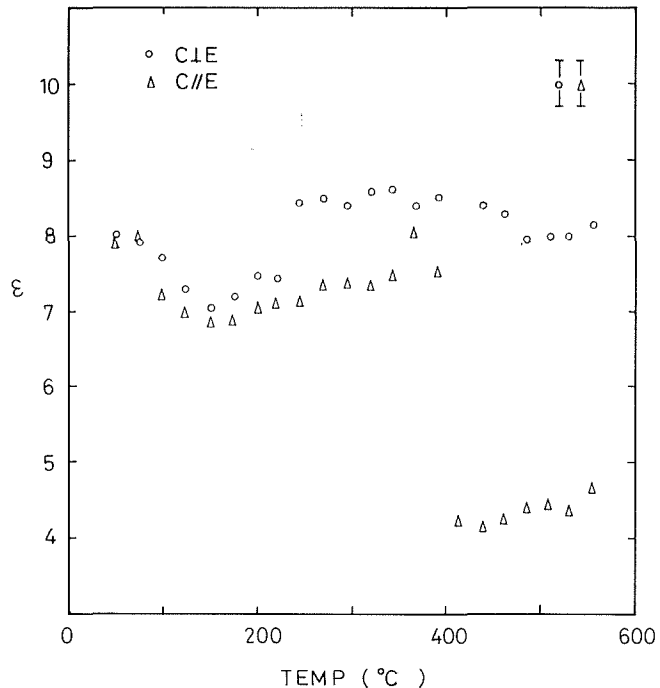


図 7 比誘電率 ϵ の温度依存性

めこまれた試料は、そのまま真空電気炉内に入れられ、この時、導波管の内部も外部もロータリーポンプで引きっぱなしにする事により 10^{-3} Torr 程度の真空に保たれた。回路の更正は、物理定数がよく知られている Ge によって行なった。

図7は、マイクロ波によって得られた InSe の比誘電率の温度依存性を示す。室温での比誘電率は、 $c//E$ で 7.9 ± 0.6 , $c \perp E$ で 8.2 ± 0.6 と誤差内で一致する。 $c//E$ の場合、室温から 160°C あたりまで減少し、その後約 350°C までほぼ一定で、 360°C から急に減少する。 $c \perp E$ では、室温から 150°C まで $c//E$ と同様の傾向を示すが、約 230°C で明らかなたびを見せる。 350°C 付近では変化しない。

$c//E$ と $c \perp E$ の両方で見られる特徴的な温度 160°C は比熱と電気伝導測定で見られた 156°C に対応している。 $c//E$ の場合の 360°C における急激な変化は、X線と電気伝導測定で見られた 350°C の変化に対応している。又 $c \perp E$ の 230°C におけるとびは熱膨脹率の異常に対応している。

2.6 光学吸収

前節までの実験で見てきたように、InSe は室温から 580°C までで明らかに3つの相はとる。後に述べるように、InSe は結晶成長の際、室温まで充分時間をかけて降下させれば、単一相の結晶が得られる。結晶作製の降下速度を 1.5 mm/hr とし、約200時間かけて室温までおろした

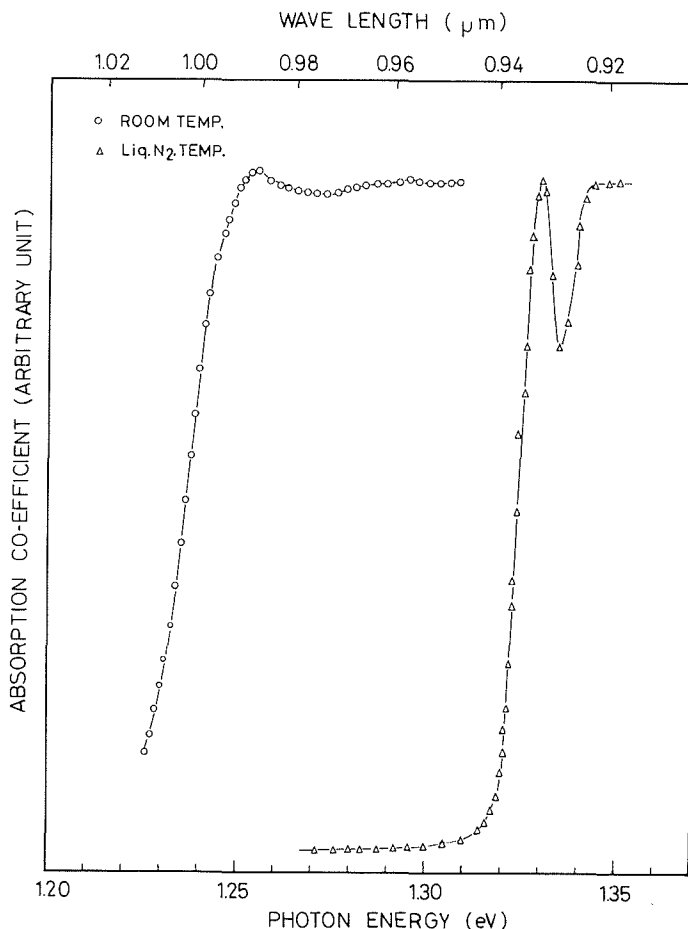


図8 単一相結晶による光吸収

InSe は図 2 b に示すように、きれいな三回対称をなしている。この試料の光吸収を測定した。

試料は 50~100 μm にへき開したものをを用い、透過法により吸収係数 α を求めた。光源は 1 kW のタングステン電球を用い、Perkin-Elmer E 1 Monochromator で分光後試料にあて、透過する光量を測定した。光の検出には PbS ホトセルが用いられた。測定は室温と、試料を光学用クライオスタット内にセットして窒素温度の両方が行なわれた。結果は図 8 に示す。

二次元電子構造を持つ結晶の場合、光のエネルギー $h\nu$ と α の間には $\alpha \sim (h\nu - E_g^{(d)})$ の関係がある。ここで $E_g^{(d)}$ はダイレクトエネルギーギャップを表わす。この解析によれば、InSe は室温で図より 1.227 ± 0.003 eV と計算される。窒素温度において、1.33 eV 付近にピークが見られる。これはエキシトンの吸収によるピークではないかと思われるが、現在より詳細な測定を続行中である。

3. 考 察

前章での種々の実験事実から、InSe は室温から 580°C までの間で少なくとも 3 つの相をとる事がわかった。試料を真空中に封止切った状態で測定された実験は、比熱測定と X 線 Debye-Scherrer 回折である。比熱測定では 156° と 554°C にピークが見られたが、X 線回折パターンには変化がなかった。比熱のピークが図 1 の B, C, D の 3 つのタイプ間のどれかの転移に対応しているとすれば、この 3 つのタイプはそれぞれ $\beta = D_{1/2}^4$, $\varepsilon = D_{1/2}^3$, $\gamma = C_{1/2}^5$ の空間群に対応し、これらの X 線の消滅則は同じであるので、回折線の有無の測定だけからは識別できない。試料をロータリーポンプで引きっぱなしにした条件下で行なわれた実験は、X 線回折、電気伝導及び誘電率の測定である。Damon¹⁾ らは電気伝導度の実験で我々と同様の結果を得ており、350°C 以上が InSe の真性領域であるとして、活性化エネルギーを計算しているが、X 線解析の結果、この領域はいわゆる層状 InSe である図 1 のいずれのタイプでもない事がわかった。誘電率の測定では C ⊥ E に対して 360°C 付近における急激な変化がこの構造変化に対応している。以上の結果は表 1 にまとめてある。又 InSe は非常に圧力に敏感である事がわかった。事実、InSe を 300°C で熱処理した時でも、Se 分圧が約 10^{-3} Torr 以上になると 350°C で見られたと同じ構造変化を示し、試料温度が 450°C の時は、Se 分圧が約 1 Torr 以上で同じ変化を示すが、室温と同じパターンは約 10^{-6} InSe 以下の時であり、その間少なくとも四種類の異なったパターンを呈する。このように InSe の圧力依存性は複雑であり、未だよくわかっていない。

以上の実験事実及び図 2 b から、結晶作製の際毎時 1.5 mm の速度で降下させた InSe は単一相の結晶になる。この結晶を用いて測定した光吸収の実験結果は、他の相の混在による影響を心配する必要がなく、実験結果にも異なる相の混入に依存する効果が見い出されない。

表 1 各実験において異常の表われる温度に○印をつけた

Temp. (°C)	SHM	X-ray	X-ray	σ	ε
	真空封止切り		ポンピング		
156	○	—	—	○	○
230	—	—	○	—	○
350	—	—	○	○	○
554	○	—	—	○	—

4. おわりに

我々は、種々の実験事実を通して、InSeにおける相転移の存在を明らかにしてきた。これは物性研究の最も基礎の問題を含み、一方、多相が混在する試料の物理量の測定は非常に注意深い実験の積み重ねによって、個々の効果を分離しなければ、誤った結論をみちびく事になる。我々は、単一相の層状半導体 InSe を得る方法を確立し、その基礎物理パラメータのいくつかを明らかにする事が出来たので、現在、光物性の立場からこれをもとにその電子状態を明らかにしようとする実験を進めている。

最後に、比熱測定装置を使わせて下さった、本学理学部金子教授、引地助教授、並びに、連続高温カメラをお貸し下さった工学部渡辺教授、福地助手に感謝いたします。

尚、本研究の一部は、武田科学財団より援助を受けた。

参 考 文 献

- 1) Damon, R. W. and Redington, R. W.: Phys. Rev. **96** (1954) 1498.
- 2) Akhundov, G. A., Ermolovich, I. B., Kaziev, F. N. and Sheinkman, M. K.: phys. stat. sol., **35** (1969) 2065.
- 3) Sakhunovskii, M. Yu., Timofeev, V. B. and Yakimova, A. S.: Soviet Phys. -Semicond., **2** (1968) 168, phys. stat. sol., **28** (1968) 277.
- 4) Sobolev, V. V. and Donetskich, V. I.: phys. stat. sol., (b) **45** (1971) K 15.
- 5) Kurbatov, L. N., Dirochka, A. I., Bakumenko, V. L. and Kovalyuk, Z. D.: Sovie Phys. -Solid State, **12** (1971) 2956.
- 6) Mushinskii, V. P. and Kobolev, V. I.: Soviet Phys. Solid state, **14** (1972) 1098.
- 7) Phillips, J. C.: Phys. Rev., **188** (1969) 1225.
- 8) Imai, K., Sato, M. and Abe, Y.: J. Electrochemi. Soci., **121** (1974) 1674.
- 9) Imai, K. and Abe, Y.: J. Electrochemi. Soc., **123** (1976) 576.
- 10) Shunk, F. A.: "Constitution of Binary Alloy" Second supplement p. 450, McGraw-Hill, New Yorks (1969).