

異原子価金属リン化物間の固溶体 $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の 固溶限, 結晶構造, および発光



Solubility, crystal structure, and luminescence of $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$:
solid solutions between heterovalent phosphides

京大院工¹, 立命館大² ^{○(DC)}勝部 涼司¹, 鹿住健司¹, 峯元高志², 野瀬 嘉太郎¹
Kyoto Univ.¹, Ritsumeikan Univ.², ^{○(DC)}Ryoji Katsube¹, Kenji Kazumi¹, Takashi Minemoto²,
Yoshitaro Nose¹

E-mail: katsube.ryouji.72r@kyoto-u.jp

はじめに

$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 等の固溶体 (混晶) は, 組成制御によって格子定数や光学的・電気的特性を変化させられるため, 光・電子デバイス材料として重要である. その中でも, 異なる原子価を有する原子が同一サイトを占有したヘテロバレント固溶体は, 電荷中性を保つために導入された内因性点欠陥に由来するユニークな物性を示す [1]. 例えば, Fig. 1(a) に示す ZrO_2 に Y_2O_3 を固溶させた Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) 中には多量の酸化物イオン空孔が存在し, YSZ は酸化物イオン伝導体として有用である. このような材料はこれまで, イオン性の強いカルコゲナイドやハライド系で多く報告されている.

一方, ニクタイト半導体の一つである Zn_3P_2 は, ドナー元素である In を 10^{20} cm^{-3} 程度ドーピングしても, 内因性アクセプタ生成による自己補償効果のため, キャリア濃度 10^{12} cm^{-3} 程度の高抵抗な n 型結晶となる [2, 3]. この結果と In 等の III 族元素 M は P と化合物 MP を形成することを考えると, Fig 1(b) のような Zn_3P_2 と MP との間のヘテロバレント固溶体 $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ の形成が示唆される. 本研究では, M - P - Zn 三元系の平衡実験によって $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ の存在を見出し, その固溶限, 結晶構造, および発光について評価した.

実験方法

原料試薬には各元素の単体を用い, 様々な $M:P:\text{Zn}$ 比となるよう秤量した試薬を石英管中に真空封入した. これを 900°C まで昇温後 1-5 日等温保持した後に急冷することで, 900°C における平衡相を凍結した試料を作製した. 試料の SEM-EDX 組成分析により相平衡関係と $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ 相の組成を決定し, XRD 測定および TEM を用いた HAADF-STEM 観察と SAED 測定結果から $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ 相の結晶構造を評価した. さらに, 発光特性評価として, 室温における PL 測定を行った.

実験結果および考察

平衡実験の結果を踏まえて作図した M - P - Zn 三元系状態図の 900°C 等温断面を Fig. 2 に示す. すべての系で, 有意量の MP が Zn_3P_2 に固溶した $\text{Zn}_{3(1-x)}\text{M}_{2x}\text{P}_2$ 相の存在が確認された. 固溶限は In , Al , Ga の順に大きいことが分かり, それぞれ $M = \text{In}$ の時 $x = 0.37$, $M = \text{Al}$ の時 $x = 0.16$, $M = \text{Ga}$ の時 $x = 0.08$ であった. 結晶構造解析や発光特性評価の結果は当日報告する.

[1] P. P. Fedorov, Russ. J. Inorg. Chem. (2000). [2] 勝部ら, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D7-1. [3] R. Katsube et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2016).

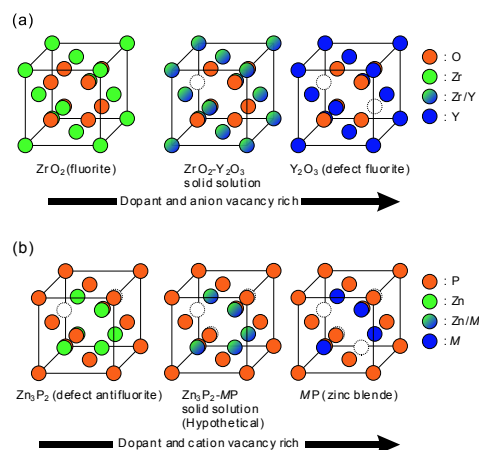


Figure 1. Crystal Structures of heterovalent solid solutions in (a) the ZrO_2 - Y_2O_3 system and (b) the Zn_3P_2 - MP ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) system (predicted).

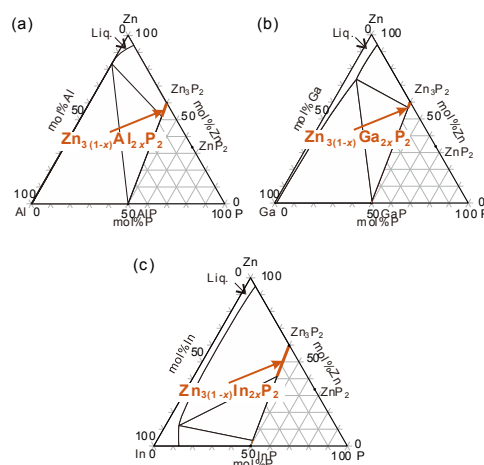


Figure 2. Isothermal sections at 900°C of the M - P - Zn phase diagrams: (a) $M = \text{Al}$, (b) $M = \text{Ga}$, and (c) $M = \text{In}$.