黄鉄鉱単結晶成長と電気的特性について

黄鉄鉱単結晶成長と電気的特性について

山田　進・南條　淳二・野村　滋・原　進一

Crystal Growth and Electrical Properties of FeS_2 Pyrite

Susumu Yamada, Junji Nanjo, Shigeru Nomura
and Shin-ichi Hara

Abstract

Single crystals of FeS_2, large enough to measure the electrical properties and with fewer crystal defects, have been grown by chemical vapor transport with chlorine. As a starting material the synthesized high purity FeS_2 pyrite powder which was prepared by reaction of stoichiometric quantities of high pure Fe and S_2 was used. Well-formed crystals, as large as 3-4mm on edge, were obtained with a 40-60℃ thermal gradient during 10 days. Most of crystals were surrounded with mainly (100), (111) and (110) faces and occasionally had striated faces though much less than the natural crystals had. Grown crystals were all n-type, and the resistivity at room temperature was 0.06-0.07 ohm-cm. Energy gap of the forbidden band was estimated to be about 1.27 eV from the measurement of resistivities as a function of temperature.

I. 諸　　言

黄鉄鉱（FeS_2. Pyrite）単結晶を，塩素ガスを輸送媒体として用いる封管中の化学輸送法（Chemical transport）によって得る方法，および得られた結晶における結晶欠陥の検討については以前の報告[1)]で述べた。しかし，そこにおいて用いられた単結晶成長のための原料は天然黄鉄鉱粉末であり，純度は低く，また得られた結晶も天然結晶と比べて良質のものであったが，半導体としては満足できるものではなかった。たとえば，表面エッチングによる観察では，不純物および転位の局在が確認され，bunchingによる階段状のステップも著しく表われていた。その後高純度の鉄と硫黄から人工的に合成した黄鉄鉱粉末を原料とすることなどの方法によって，結晶欠陥のより少ない，また比較的大きな３～４ mm角の単結晶を得ることができた。得られた結晶はすべてｎ型の導電型をもっており，また抵抗率の温度依存性の測定より，エネルギーギャップの値は1.27 eVと求められ，これまでに発表された値に比べてかなり高い値が得られた。

本論文では，黄鉄鉱単結晶成長に関するその後の改良点と，得られた結晶における基礎的な電気的特性について述べる。

II.　結晶成長について

黄鉄鉱単結晶成長方法として用いた化学輸送法は，原料となる黄鉄鉱粉末を石英ガラス反応管の一端につめ，キャリアガスとして塩素ガスを満たして封じ切った後，これを，2ゾーンの電気炉中に入れて，原料部分で気体状にした原料を温度勾配によって，低温側の結晶成長部へ輸送し，再結晶させるものである。原理，装置等の詳細は以前の論文に記したので，ここでは省略する。

その後の結晶成長実験では，電気的測定を行うために，結晶欠陥の少ない，また純度が高く大きな結晶を得ることに力点がおかれた。そのため，原料としては人工的に合成した高純度の黄鉄鉱粉末を用い，また石英ガラス反応管は洗浄後，高温，高真空中で十分排ガスしたうえで用いた。原料とした黄鉄鉱粉末は，純度99.9%の電解鉄と，99.9999%の硫黄の反応によって得られたものである。予備的な実験によって，大きな結晶成長速度を得るためには，化学量論的に完全な組成を持つ黄鉄鉱粉末を原料としなければならないことがわかっていた。この要求を満足する原料黄鉄鉱粉末は以下に述べるような合成によって得られた。まず鉄と硫黄を化学量論的に混合（ただし，反応管内で気体状となってしまう硫黄の量を見込んで余分に入れる。この場合は硫黄を重量で5～10%余分に加えた）し，これを石英ガラスの反応管中に入れ，10^{-5}Torr以上の真空で60分以上排気したのち，真空封じする。これを電気炉中に入れ，600℃で30時間反応させる。この後，反応生成物をとりだして，めのうばちでよくすりつぶしたのち，過剰の硫黄を加え，さらに600℃で30時間，同じように反応させる。この反応温度は硫黄蒸気圧によって制限されており，反応管が内部圧力に耐えられるならば，700℃程度にしても良いが，その結果に差異は見られない。このことは，ある程度の温度以上では，黄鉄鉱の合成と同時に分解も平衡して起こり，高温での反応が，必らずしも良い結果を与えないことを示している。以上のような2回の反応によって黄鉄鉱粉末が得られるが，X－線回折の結果，結晶格子内の原子配列の乱れによると思われる各回折線のピーク相対強度のずれが確認された。このような黄鉄鉱粉末を原料としても，結晶成長速度は，天然黄鉄鉱粉末を原料としたものに比べて半分以下である。次にこの粉末を0.2気圧の塩素ガスとともに，石英ガラス反応管中に封じ込み，700℃で300時間反応させ，分解，再結晶させて，化学量論的組成の黄鉄鉱粉末を得た。X－線回折によって，この原料黄鉄鉱粉末の格子定数は，5.417 ± 0.001 Åと求められ，ASTMカードに一致した。また（311）回折線を基準とした各回折線のピーク相対強度は，（200）回折線が約5%大きい以外は明らかな強度のずれは見られなかった。このようにして得られた黄鉄鉱粉末は最終的に800メッシュ程度の粉末にして単結晶成長のための原料とした。

以上の原料を用いた結晶成長実験では，約10日間の運転で3～4 mm角の単結晶が毎回数個得られている。輸送速度（transport rate）は約3 mg/h（原料部温度705℃。成長部温度655

℃・反応管の内径10mm，全長150mm）で，天然黄鉄鉱粉末を原料とした場合とほぼ同じであったが，結晶中の転位，粒界等の結晶欠陥が少なく，不純物の局在は全く見られなかった。転位密度に関しては良質の天然結晶が$10^6/cm^2$程度の値を持つのに対して，ここで得た結晶は，ほとんど測定不可能なほど少なかった（(100) 面のエッチング観察による）。しかしbunchingによる低い波状のステップ構造が部分的に観察され，不純物の影響を受けていることを示した。また黄鉄鉱特有の (100) 方向に走る細いすじもエッチング後に観察された。結晶の格子定数は5.419±0.001 Å と測定された。なお純度に関して定量的な分析は行なっていない。以上のことにより，今回得られた結晶は，以前報告した，天然黄鉄鉱粉末を原料としたものに比べて，結晶性，純度ともに改善されていることが確認された。

また現在までに得られた結晶面において，らせん転位などの成長促進中心と確認できるような構造は見られなかったが，ごくまれに結晶の (111) 面に正三角形状の成長丘が観察される。結晶性を良好な状態に保ったままで，結晶成長速度を現在より向上させることは困難であるが，原料の純度が高いほど，得られる結晶の数は制限される傾向があり，これは大きな結晶を得るという目的には良い結果を与える。

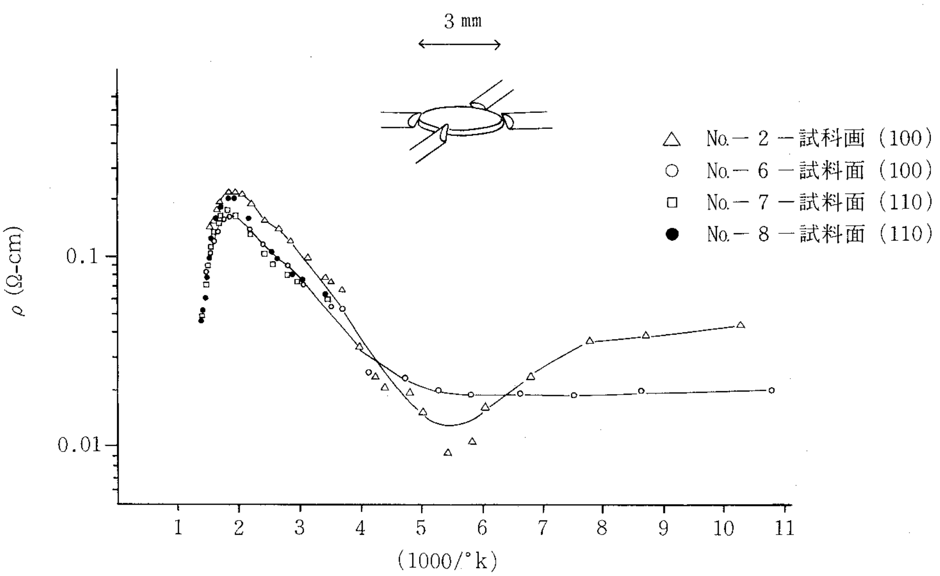
III.　電気的測定および結果

熱探針によって，得られた結晶の導電型の判定を (100) 面および (110) 面について行なった結果，得られた結晶はすべてn型であった。黄鉄鉱も他の化合物半導体と同様に，鉄と硫黄の化学量論比からのずれによってp型とn型になるとされている。[2] ここで得たn型結晶が，化学量論比からのいずれによるものか，あるいは他の不純物，格子欠陥等によるものかは確認していないが，Bouchard[3] も我々と同じn型結晶を得ていることと比較すると化学量論比のずれによるものと考えられる。なお天然にはp型結晶もn型結晶も存在している。

次に抵抗率の温度依存性の測定を行なった。この測定によって，半導体としての大まかな特性，及び真性領域の部分からエネルギーギャップを求めることができる。この場合，ここで得られた結晶の大きさが，3～4 mm角であり，抵抗率を4探針法で測ることは，試料が小さいため，困難である。このため，van der Pauw の方法[4)5)]による測定を行なった。この方法は任意の形をした薄い試料の端部に4つの測定電極をとりつけ，抵抗率の測定を行うものであるが，ホール係数も同時に測定できるという利点も有する。測定試料は得られた結晶から厚さ0.2～0.3mm程度の円板状に切り出したものを用いた。測定端子はモリブデン線を用い，この測定端子及び試料はともに1500メッシュのカーボランダムでラッピングし，接触させることによって，比較的良好なオーミック接触を得ることができた。試料ホルダーは絶縁，および温度による影響を考慮して，石英ガラス製のものを用い，測定には直流電位差計を使用した。またこの測定では，試料保護のための雰囲気は用いず，1気圧の大気中で測定を行なったが，この状態

で黄鉄鉱は約 450℃ で分解し始め，抵抗率は急激に上昇する。このため，高温側の抵抗率測定は 450℃ 以下で行い，また低温側は液体窒素を用いて約 80°K までの測定を行った。

図―Ｉに抵抗率と温度の逆数で表わした測定結果を示す。



図－1．抵抗率の温度依存性

Fig. 1　Resistivity vs. reciprocal temperature for N-type crystals.

図には比較的良好なオーミック接触が得られた試料についての結果を示してある。高温側で各試料は真性領域に入っていることがわかるが，この真性領域のグラフの傾きから，$\rho \propto \exp(-Eg/2KT)$ の関係式を用いて，エネルギーギャップは 1.27 eV と求められた。この値は過去に発表された Marinace[6]の 1.2 eV と比較的近い値となっているが，Horita[7]の 0.73 eV 及び Bither[3]らの 0.92 eV などとはかなり異なった値である。同じ van der Pauw の方法によって，得られた黄鉄鉱のホール効果の測定を行なった。温度依存性は求めることができず，室温における測定だけ行なったが，それによると，ホール係数の値は－14cm^3/coul, ホール移動度は175 cm^2/v·coulであった。このホール移動度は，天然ｎ型結晶の値に比べて約２倍である。

Ⅳ．　考察および今後の課題

今回得た結晶は，表面状態，Ｘ－線回折等から判断した結果，明らかに天然黄鉄鉱結晶より理想的なものであったにもかかわらず，その室温における抵抗率は 0.06～0.08 Ω－cm であり，良質の天然ｎ型結晶とほぼ同じ値を示した。このことに加え，天然黄鉄鉱のｐ型結晶がｎ型結晶よりはるかに高い抵抗率をもち，それがキャリア数のちがいより，移動度のちがいに起

困していることなどを考慮すると，黄鉄鉱の抵抗率の値を左右するのは，不純物，格子欠陥等の影響より，むしろ，キャリアの種類，つまり，鉄と硫黄の化学量論比によるところが大きいと考えられる。抵抗率の温度依存性の測定について，一般に半導体では，低温になるとキャリアが不純物につかまるため，抵抗率は増大していく傾向があるが，ここで行なった測定において，この抵抗率の増大はあまり顕著ではない。このことは天然黄鉄鉱のn型結晶についても共通しており，活性化エネルギーは非常に小さい値であることが予想される。

半導体の電気的測定を行う場合，測定端子と試料とのオーミック接触を得ることが必要であるが，黄鉄鉱は整流性の比較的出やすい半導体であり，この試料に電極をオーミック接触させることは困難である。この実験では試料と測定端子とをカーボランダムでラッピングして，表面再結合を大きくした状態で，一応のオーミック接触を得たわけであるが，この方法で低温における整流性を確実に除去することはできず，今後は，試料および測定端子に金蒸着をほどこす等の方法を検討している。

（昭和50年5月20日受理）

文　　献

1）山田進，松野能成，南條淳二，野村滋，原進一，室工大研報 8，No. 2　235（1974）
2）V, G. Bhide, J. Phys. Chem. Solis vol. 14 p. 150 1960
3）T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloved, P. C. Donohue and W. J. Siemens : Inorg. Chem. 7 2208 (1968)
4）L. J. van der Pouw : Philips Res. Repts. 13 1-9 (1958)
5）Philips Technical Review vol. 20 1958/59 No. 8
6）J. C. Marinace : Phys. Rev. 96 (1954) 593
7）Hiromitsu Horita : Japan. J. appl. Phys. vol. 12 (1973) No. 7