

# 層状半導体 $\text{In}_2\text{Se}_3$ の超音波による弾性的性質の研究

北海道大学工学部原子工学科

今井 和明, 阿部 寛

## §1. はじめに

$\text{In}_2\text{Se}_3$ は、同族の $\text{Ga}_2\text{S}_3$ や $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ と異なり、 $\gamma$ -タイプと呼ばれる斜方面体の結晶構造を持つ。以後、この構造を六方晶系の座標で表わす。≡つの基本層でひとつの単位格子を作り、基本層内も $\text{Se}/\text{In}/\text{In}/\text{Se}$ の四枚のシートから成っている。各基本層のC軸に関して、隣接する上下の基本層の状況が異なるため、基本層内においてC軸に垂直な鏡面对称性が、厳密には乱れている。基本層間の結合は弱い van der Waals 型のカであるとは云え、層間の相互作用は無視できない。

$\text{In}_2\text{Se}_3$ は機械的には容易にへき開し、強い二次元的異方性を示す。この異方性を表わす物性量として、弾性定数の異方性がある。弾性定数は超音波で測定するのが簡便であり、相対測定精度(例えば音速の温度依存性など)を4~5桁得るのは容易である。しかし、この方法は、試料の形状に条件があり、層状物質に関する報告は少ない。

本報告は、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ の室温における弾性定数を、超音波の音速測定によって決定した結果である。機械的異方性について、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ との比較を行なう。

## §2. 実験

$\text{In}_2\text{Se}_3$ 単結晶は、非化学量論的組成( $\text{In}_{1.04}\text{Se}_{0.96}$ )を出発液相とする Bridgman 法によって育成した。試料はインゴットからダイヤモンドカッターで適当な大きさに切り出し、Z(c)面はへき開によって、X(210)面は研磨して平行度を出した。音波の伝播する方向の試料の長さは6~8mmである。X面は、真ちゅう円筒の中央に試料が入る穴をあけ、試料をダイヤモンドカッター用の硬いワックスでその穴に封じ止め、これ全体を機械研磨した。研磨剤はアルミナ1500番までとし、それ以上に仕上げようとしても効果はなかった。

音速の測定は、通常の超音波パルスエコー法を用いて行ない、音波の周波数は、10~15 MHz とした。トランスデューサーには $\text{LiNbO}_3$ を用い、シリコングリースによって試料に接着し、そのまま液体窒素中につけた。

## §3. 結果と考察

$\text{In}_2\text{Se}_3$ の対称性は $C_{3v}$ に属し、その弾性テンソルは(1)式で与えられる。音波伝播の純モード軸は、縦波に対してはZとX軸、横波はX軸に、Z軸とθ傾いた変位を持つ波と、それに直交する変位を持つ波の二つのモードがあり、全部で四つのモードが存在する。θは(2)式で与えられる。従って、四つのモードの音速とθの測定値から六コの独立した $C_{ij}$ のうち $C_{13}$ を除く五コの弾性定数が決定できる。

Z軸とX軸に伝播する縦波の音速は各々  $2.6$  及び  $4.6 \times 10^3$  m/s であった。X軸に伝播する横波のうち、早い横波の音速は  $2.9 \times 10^3$  m/s であり、その変位方向はZ軸に対し約  $70^\circ$  傾いている。遅い横波はそれと直交し、音速は  $1.8 \times 10^3$  m/s であった。これらの横波は減衰

$$(1) C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{bmatrix}$$

ただし  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$

$$(2) \theta = \tan^{-1} \frac{C_{66} - C_{44} \pm \sqrt{(C_{66} - C_{44})^2 + 4C_{14}^2}}{2C_{14}}$$

が非常に大きい。そこで、パルス反射法と透過法を併用して音速を決定した。又、変位方向はトランスデューサをX軸の周りに回転させて、パルス高が最大になる点を探した。この時、X面が荒れるため、測定毎に研磨し直す必要があった。θの誤差は±5°程度ある。

InSeの比重を  $5.6 \times 10^3$  kg/cm<sup>3</sup> として計算した  $C_{ij}$  の値を、GaS, GaSeの値と共に下の表に示す。  $C_{44}$  は  $C_{66}$  に比して小さいが、  $C_{14}$  を無視できない。従って  $D_{6h}$ ,  $D_{3v}$  の対称性を持つ GaS, GaSe のように  $C_{66}/C_{44}$  を異方性パラメータとして比較する等ができない。  $C_{14}$  がゼロのとき、層に沿って伝播する横波のうち、  $C_{44}$  は変位が積層方向にある音速に関連し、  $C_{66}$  は層内の変位を持つ音速に関連している。 InSeは、  $C_{14}$  の存在のため、X軸伝播の横波は、変位方向が主軸系にないからである。

しかし、層内に変位を持つ縦波に関連した  $C_{11}$  と、積層方向に変位する縦波に関連する  $C_{33}$  との比をひとつの異方性パラメータと考えると、GaS, GaSeとの比較が可能である。この結果もあわせて表に示してある。

表から、InSeはGaS程異方性は大きくなり、GaSeと同程度である等を示している。これは5でふれたように、基本層間の結合がけっこう強い等からも予想される。

Table 1. Elastic constants of several III-VI layered semiconductors ( $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>)

	InSe			GaSe			GaS		
	This work	Ultra-sonic <sup>1)</sup>	Raman scat. <sup>2)</sup>	Brillo. in scattering 3)	4)	5)	Neutron scat. <sup>6)</sup>	Brillouin scat. 7)	5)
$C_{11}$	12	12.5	11.8	10.5	10.5	10.50	15.5	15.7	12.16
$C_{12}$	3.4	4.8	4.6	2.75	3.25	2.97		3.32	3.52
$C_{13}$		3.68	1.6	1.22	1.26	1.22		1.50	1.14
$C_{14}$	0.94								
$C_{33}$	3.8	4.52	3.8	3.57	3.51	3.51	3.64	3.58	3.79
$C_{44}$	2.2	1.49	1.1	1.05	1.04	1.00	1.33	0.81	0.95
$C_{66}$	4.3	3.85	3.6	3.88	3.63	3.77		6.19	4.32
$C_{11}/C_{33}$	3.2	2.77	3.1	2.94	2.99	2.99	4.26	4.39	3.21
$C_{66}/C_{44}$		2.58	3.3	3.70	3.49	3.77		7.64	4.55

1) Z.A. Iskender-Zade et al., Sov. Phys. S.S. 19 (1977) 492. 2) V. Ya. Altshul et al., pss (b) 98 (1980) K5. 3) M. Yamada et al., JPSJ 40 (1976) 1778. 4) T.C. Chiang et al., SSC 28 (1978) 173. 5) Y. Honma et al., JPSJ 52 (1983) 2777. 6) B.M. Powell et al., J. Phys. C10 (1977) 3039. 7) C. Hamaguchi et al., 3rd Int. Conf. Phonon Scat. Condensed Matter, 1979 (Plenum Press 1980) p. 441.