

製鉄廃熱の有効利用に向けた熱輻射電池の開発

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 准教授 野瀬 嘉太郎
共同研究者 立命館大学理工学部 教授 峯元 高志
共同研究者 宮崎大学工学部環境・エネルギー工学研究センター 助教 永岡 章
共同研究者 京都大学大学院工学研究科 博士研究員 勝部 涼司

1. 緒言

連続鋳造や熱間圧延などの製鉄工程では、膨大な量の熱が発生する。これらは工業的に得やすい「熱エネルギー」ではあるが、近年このエネルギーを有効に利用することが求められている。従来は、蒸気タービンや熱電発電を用いて熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが実施されている。しかし、タービンによる発電においては、熱→化学エネルギー（蒸気）→運動エネルギー（タービン）→電気エネルギーといくつかの変換過程があり、その分エネルギーをロスすることになる。一方、熱電発電の場合、変換過程は少ないものの、フォノンによる熱輸送をいかに低減するかが問題となっており、現状 300°C程度の熱を利用するに留まっている。そこで本研究では、熱輻射をそのまま電気エネルギーに変換する光電変換、「熱光起電力発電」によるエネルギー利用を検討する。高温の物体は輻射光(電磁波)として熱エネルギーを放出するが、この発電ではこれを直接電気エネルギーに変換する。つまり、太陽光ではなく、輻射光を吸収して発電する光電変換システムである。

熱光起電力発電は、スラブ等から出る輻射光を電気エネルギーに直接変換するため、発電効果が高いことが期待できる。現在提案されている熱光起電力発電は、エミッター、フィルター、電池などから構成される。この場合、電池材料として GaSb, InGaAsSb などの半導体材料が用いられているが、これらの材料のバンドギャップは 0.4~0.9 eV であるため、この電池のスペクトル感度に合うよう、エミッター等を用いてスペクトル変換を行っている。

一方で、製鉄におけるスラブの温度は 1000°C 以上である。図 1 に、地上における太陽光スペクトルと 1000°C の黒体放射スペクトル、および、それらを基にした理論光電変換効率 (Shockley-Queisser Limit) を示す。通常の太陽電池では、太陽光スペクトルに対してバンドギャップが 1.2-1.4 eV 程度で理論変換効率が最大となるが、1000°C の黒体放射では太陽光とスペクトル形状が異なるため、バンドギャップ 0.08-0.2 eV 程度で変換効率 30% を超える。熱電変換の場合、性能指数 ZT が 1 の熱電素子を用いた場合でも、理論変換効率が 10% 以下であることを考えると、この数字は魅力的である。

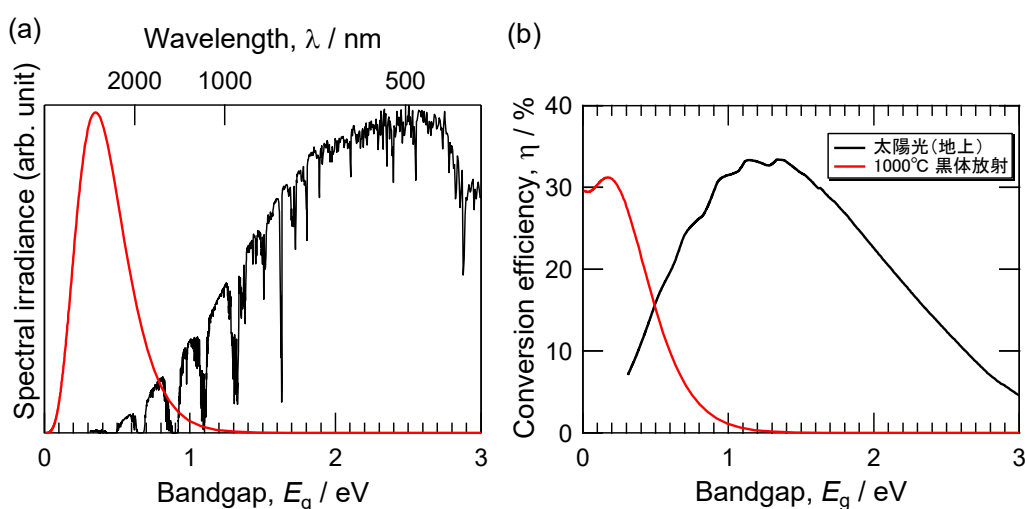


図1 (a) 太陽光および黒体放射スペクトル, (b) 理論変換効率

そこで本研究では、12族、14族、15族元素からなるII-IV-V₂型三元系化合物を対象とし、狭バンドギャップを有する化合物の創成を試みる。表1に、この化合物群とバンドギャップ値を示す。¹⁾ これらの中で、ZnSnSb₂やCdSnAs₂といった化合物は0.2~0.3 eVのバンドギャップをもち、目的に合致する材料である。本研究では、まずはCdSnAs₂を対象とし、その作製方法の確立および物性評価を行った。

2. CdSnP₂の作製

2.1 作製方法

目的の化合物であるCdSnAs₂を作製する前に、カドミウムを含むCdSnP₂の作製を試み、カドミウムの取り扱いの注意点などを確認した。我々のグループではこれまでにZnSnP₂のバルク結晶作製に取り組んできており、同様の方法を応用できると考えた。図2にSn-CdP₂擬二元系状態図²⁾を示す。570°C以下では、CdSnP₂とSn液相との二相領域が存在し、Snを溶媒としたCdSnP₂の析出成長が可能であることがわかる。本研究では、図3に示すような3つのヒーターを備えた結晶育成炉を用い、バルク結晶作製を試みた。具体的な方法を以下に述べる。まず、内径10.5mmの石英サンプル内に原料試薬であるカドミウム、すず、赤リンを

表1 II-IV-V₂型化合物

| compound | Bandgap (eV) |
|---------------------|--------------|
| CdSnAs ₂ | 0.26 |
| ZnSnSb ₂ | 0.3 |
| CdGeAs ₂ | 0.57 |
| ZnSnAs ₂ | 0.73 |
| ZnGeAs ₂ | 1.15 |
| CdSnP ₂ | 1.17 |
| CdSiAs ₂ | 1.55 |
| ZnSnP ₂ | 1.66 |
| CdGeP ₂ | 1.72 |
| ZnSiAs ₂ | 1.74 |
| ZnGeP ₂ | 1.99 |
| ZnSiP ₂ | 2.1 |
| CdSiP ₂ | 2.2 |

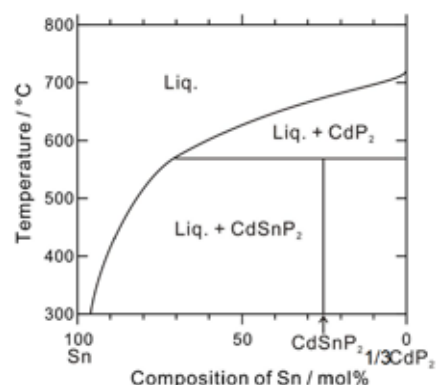


図2 Sn-CdP₂系状態図

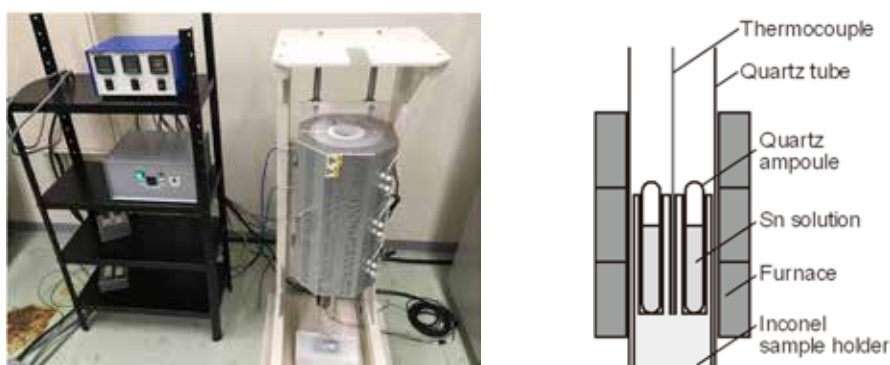


図3 結晶成長炉の写真と炉内模式図

充填し、真空封入した。このとき、図2の状態図において組成 80 mol%Sn となるように原料試薬を秤量した。すずに関しては、表面の酸化物を除くために、秤量前、塩酸でエッチングを施した。続いて、この石英アンプルを結晶育成炉に設置した。この結晶育成炉は3つのヒーターを備えており、温度分布を細かく制御することが可能である。また、アンプルホルダーには4つのアンプルを設置することが可能であり、中央にある熱電対によりアンプル先端の温度変化を測定することができる。アンプル設置後、約 550°Cまで昇温して原料を融解させたのち、ヒーターを上昇させて、試料を下方から一方向凝固させた。ヒーターの移動速度は 0.2 mm/h とした。この場合、熱電対の温度変化から算出した冷却速度は約 0.5°C/h であった。

作製後の試料に対しては、XRD による相同定、SEM-EDS による組成分析、反射率測定によるバンドギャップの推定、およびホール効果測定によるキャリア濃度・移動度の評価を行った。

2. 2 実験結果

図4に真空封入後、結晶成長後のアンプルの実体写真、および試料の実体写真を示す。成長後、アンプルの下方にサンプルが確認された。また、アンプル上方にカドミウムの付着物はなく、石英アンプルを破砕して安全に試料を取り出すことができた。これは、Snを溶媒として用いることで、低融点のSnを反応場とすることができ、低温かつCd, Pの活量を下げた状態で合成を行うことができたためであると考えられる。また、図4(b)の実体写真から、試料の下方にCdSnP₂、その上方にSnが確認される。先端部分の一部を粉末化し、XRD測定を行った結果を図5に示す。CdSnP₂にはカルコパイライト型と閃亜鉛鉱型が存在する。観察される全ての回折線はCdSnP₂に帰属したものの、カルコパイライト型構造の規則格子反射である101回折線は観察されなかった。これは、101回折線の強度が112回折線の強度に対して理論上0.2%と小さいためであると考えられる。しかし、200, 004回折線に着目すると、いずれの回折線も確認される。理想的なカルコパイライト型の結晶格子では、軸比c/aが2であり両回折線は同じ角度2θに観察されるため区別できな

いが、カルコパイライト型の CdSnP_2 は軸比 $c/a = 1.95$ であるために、両方の回折線が確認されたと考えられる。以上から、本研究で得られた CdSnP_2 は閃亜鉛鉱型構造ではなく、カルコパイライト型構造であると結論付けた。また、分光光度計によって測定した反射率から推定したバンドギャップは約 1.12 eV であり、表 1 の文献値と同程度であった。ホール効果測定の結果、伝導型は n 型、キャリア濃度は $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $\sim 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの物性値に関しても、これまでの報告値の範囲内である。

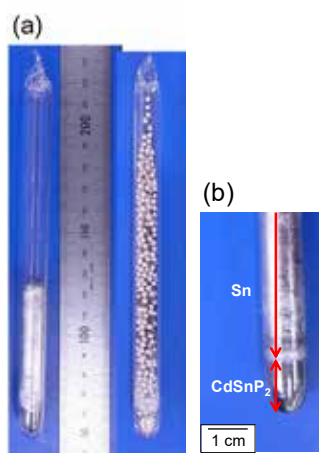


図 4 (a) 右:真空封入後, 左:結晶成長後のアンプルの写真 (b) 取り出し後の試料写真

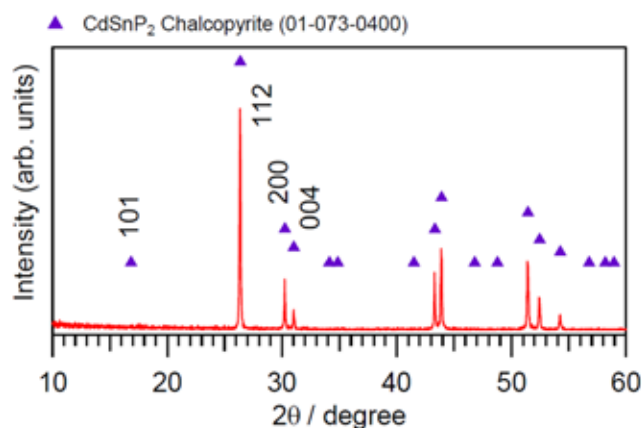


図 5 XRD 測定結果(CdSnP_2)

3. Cd-Sn-As 系状態図の検討

3. 1 実験方法

Cd-Sn-P 系に関しては図 2 のように状態図を報告されており、これを基に Sn をフラックスとした結晶作製条件を検討することができた。しかし、 Cd-Sn-As 系に関しては報告がないため、まずは平衡実験により相平衡関係の調査を行った。

内径 7 mm の石英アンプル内に原料試薬であるカドミウム、すず、砒素を充填し、真空封入した。封入前、すずについては塩酸で、砒素については硝酸で表面の酸化被膜を除去した。砒素は塩酸で処理をすると有毒なアルシン (AsH_3) が発生するが、硝酸で処理した場合は問題がなかった。原料試薬の溶解や反応を確認しながら、アンプルを電気炉内で 600°C まで昇温し、数時間保持したのちに水中に急冷した。その後、所定の温度で $24\text{-}62 \text{ h}$ の熱処理を行った。温度は、 $350, 500, 550^\circ\text{C}$ とした。熱処理後はアンプルを水中に急冷した。 600°C までの熱処理において内圧上昇による石英管の破裂などの問題は確認されなかった。熱処理後は、試料を切断、研磨し、SEM-EDS を用いて組織観察、組成分析を行った。

3. 2 組織観察結果

図 6(a),(b)に、例として 500°C で熱処理した試料 (CTA07, CTA09) の SEM 像を示す。いずれの試料においても、3 つのコントラストの異なる領域が確認された。表 2 にそれぞれの領域における EDS 組成分析結果、および組成から判断される相を示す。Cd 過剰な組成である CTA07 では、 CdSnAs_2 , Sn(液相)に加えて、 Cd_3As_2 が確認された。一方、Cd の少ない組成である CTA09 では、 CdSnAs_2 , Sn(液相)に加えて、 Sn_4As_3 が確認された。以上のことから、 CdSnAs_2 と液相との二相平衡領域が存在することが示唆され、 CdSnP_2 と同様な方法で結晶を育成できると期待される。

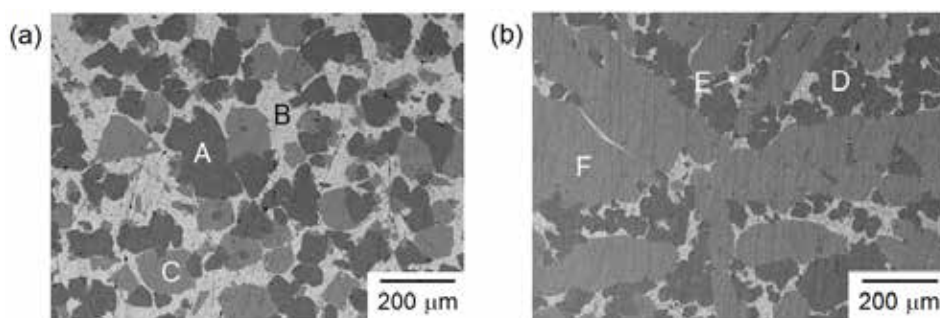


図 6 (a) CTA07, (b)CTA09 の SEM 像

表 2 CTA07, CTA09 の組成分析結果

| 試料 | 領域 | 組成 / at. % | | | 相 |
|-------|----|-------------|-------------|------------|--------------------------|
| | | Cd | Sn | As | |
| CTA07 | A | 24.8 ± 0.3 | 24.2 ± 0.4 | 51.0 ± 0.7 | CdSnAs_2 |
| | B | 16.0 ± 14.7 | 79.6 ± 16.5 | 4.4 ± 6.5 | Sn (Liq.) |
| | C | 56.7 ± 9.3 | 3.2 ± 16.0 | 40.2 ± 6.9 | Cd_3As_2 |
| CTA09 | D | 24.4 ± 1.0 | 25.2 ± 1.1 | 50.4 ± 1.5 | CdSnAs_2 |
| | E | 4.5 ± 2.5 | 89.3 ± 17.5 | 6.2 ± 16.2 | Sn (Liq.) |
| | F | 6.0 ± 1.1 | 51.9 ± 1.7 | 42.1 ± 1.8 | Sn_4As_3 |

3. 3 Cd-Sn-As 系等温断面図

他の温度についても同様に実験を行った結果、いずれも 500°C と同様の相、および相平衡が確認された。それぞれの温度において得られた相平衡関係を図 7 に示す。赤色で示した液相領域は、二元系の溶解度と平衡実験で得られた液相組成を直線で結んで描いている。いずれの温度でも CdSnAs_2 と液相との二相領域が確認できる。一方で、500°C と 350°C との溶解度差は 2 at.% 程度しかない。加えて、550°C では二相領域がかなり狭く、単相の CdSnAs_2 結晶を得るためには、かなり精密に組成を制御する必要があることがわかった。

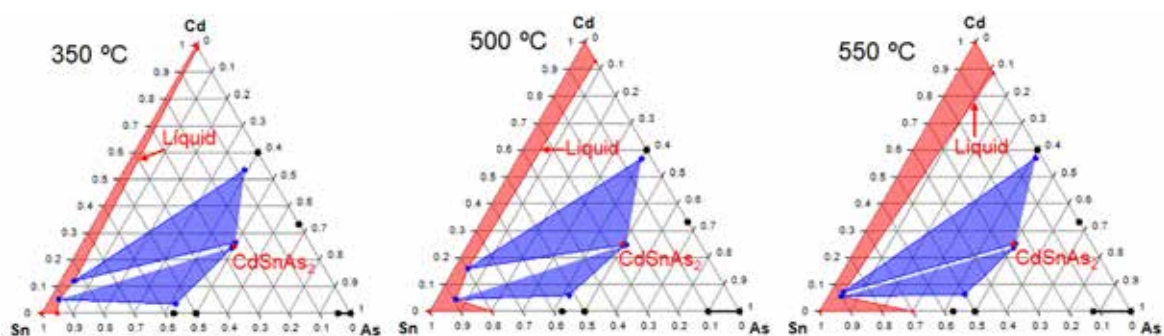


図7 350°C, 500°C, 550°Cにおける相平衡関係

4. Pb をフラックスとした CdSnAs₂ 結晶の作製

4. 1 フラックスの検討

上で述べたように、Sn をフラックスとして CdSnAs₂ 結晶を得るためには、かなり精密な組成・温度制御が必要である。二元系の液相領域を考えると、図7に示したように Cd-Sn 系は全率で液相であるのに対し、Sn-As 系では、Sn₄As₃ などの化合物が存在し、液相領域が狭いことがわかる。そこで、Sn をフラックスとして用いるのではなく、別の金属を用いることを着想した。融点が高い、Cd, Sn, As の溶解度が高い、Cd, Sn, As と化合物を作らない、の3つをフラックス金属の条件として探索したところ、Bi と Pb が候補にあがった。さらに、As との相互作用を考えるため、As-Sn, As-Bi, As-Pb 二元系状態図から見積もった液相への As の溶解度を表3に示す。これより、Pb が As の溶解度が最も高く、温度による溶解度差も大きいため有望なフラックスとして期待できる。

表3 液相への As の溶解度

| 元素 | Asの溶解度 / at. % | |
|----|----------------|--------|
| | 350 °C | 550 °C |
| Sn | 4 | 29 |
| Bi | 3.5 | 32 |
| Pb | 14 | 56 |

4. 2 Cd-Sn-As-Pb 系相平衡の調査

4. 2. 1 実験方法

まずは、結晶成長に必要な相平衡関係を調べた。本研究では3種類の組成について検討した。CTAL01は、CdSnAs₂ と Cd-Sn-Pb 系において、それぞれが等組成の点を結んだ線上の組成である。CTAL02は、CdSnAs₂ と Pb を結んだ線上の組成である。CTAL03は、CdSnAs₂ と Pb_{0.9}-As_{0.1} の組成を結んだ線上の組成である。三元系と同様に、原料試薬を所定の組成となるよう内径7 mm の石英アンプルに真空封入し、熱処理を行った。封入前、鉛は塩酸で表面の酸化被膜を除去した。熱処理は三元系と同様、試薬の溶解、反応を確認しながら600°Cまで昇温し、2h保持したのち水中に急冷した。その後、500°Cで24h熱処理を行ったのち、水中に急冷した。熱処理後はSEM-EDSにより組織観察および組成分析を行った。

4. 2. 2 熱処理後の Cd-Sn-As-Pb 系材料の組織と相平衡

図 8 に 500°C 熱処理後の CTAL01-03 の SEM 像を示す。CTAL01 では、薄い灰色部分

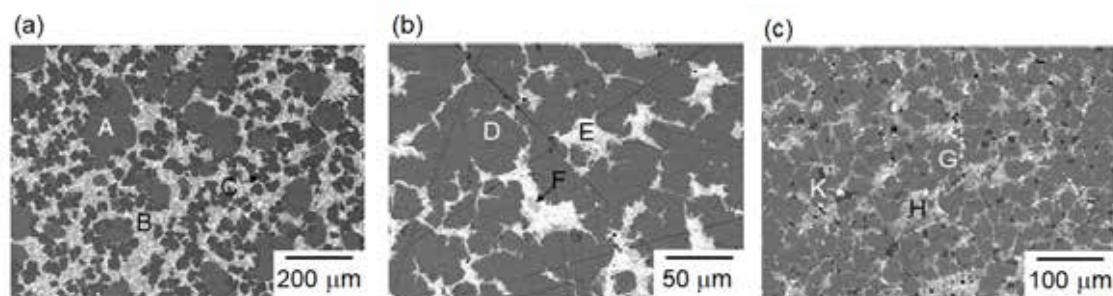


図 8 500 °C 熱処理後の SEM 像 (a) CTAL01, (b) CTAL02, (c) CTAL03

(領域 B) に 2 つのコントラストが確認できるが、これは 500°C では液相で、冷却時に相分離したものと考えられる。よって、組成分析の際は一つの相と見なして分析を行った。CTAL03 についても同様である (領域 H)。一方、CTAL02 においては、一見コントラストの異なる領域が 2 つに見えるが、白い領域 (領域 E) の中に薄い灰色の領域 (領域 F) が確認できる。のちに述べるように領域 E は液相であると考えられるので、領域 F も冷却時に析出した可能性があるが、CTAL01 や CTAL03 に比べて組織が大きいいため、別々の相として分析を行った。以上のように考えれば、いずれの試料も 3 つの相で構成されている。表 4 にそれぞれの領域の EDS 組成分析結果を示す。いずれの試料においても、 CdSnAs_2 および液相が確認できる。また、 CdSnAs_2 への Pb の固溶はほとんどなく、Pb がフラックスとして適していることが示唆される。以下、各試料における組織について見ていく。

表 4 CTAL01-03 の組成分析結果

| 試料 | 領域 | 組成 / at. % | | | | 相 |
|------------|----|------------|------------|-------------|-------------|--------------------------|
| | | Cd | Sn | As | Pb | |
| CTAL 01 | A | 24.8 ± 0.6 | 24.6 ± 0.3 | 50.4 ± 0.8 | 0.2 ± 0.1 | CdSnAs_2 |
| | B | 5.6 ± 0.6 | 69.9 ± 3.6 | 2.7 ± 0.5 | 21.8 ± 3.3 | Liq. |
| | C | 57.0 ± 1.2 | 0.1 ± 0.1 | 42.7 ± 1.1 | 0.2 ± 0.1 | Cd_3As_2 |
| CTAL 02 | D | 24.5 ± 0.3 | 24.1 ± 0.4 | 51.1 ± 0.6 | 0.3 ± 0.2 | CdSnAs_2 |
| | E | 4.0 ± 2.7 | 7.5 ± 15.1 | 13.7 ± 15.0 | 74.8 ± 29.4 | Liq. |
| | F | 2.3 ± 2.5 | 37.2 ± 2.7 | 42.8 ± 2.4 | 17.7 ± 3.8 | SnAs? |
| CTAL 03 | G | 24.4 ± 0.6 | 23.9 ± 0.7 | 50.9 ± 1.1 | 0.8 ± 1.5 | CdSnAs_2 |
| | H | 4.2 ± 3.6 | 5.4 ± 3.9 | 27.5 ± 12.6 | 62.9 ± 15.4 | Liq. |
| | K | 0.2 ± 0.2 | 4.8 ± 0.9 | 92.4 ± 1.4 | 2.6 ± 1.0 | As |

CTAL01 については、第二相として Cd_3As_2 が確認された。組織も数十 mm オーダーであり、 500°C で平衡相として存在している可能性が高いと考えられる。次に、CTAL02 については Sn-As-Pb 系の相が確認された。この三元系の化合物は報告されておらず、上で述べたように、冷却時、相分離によって析出した可能性がある。一方で、組成分析の結果から考えると、領域 F は SnAs に近い組成を有している。二元系状態図から SnAs の融点は 500°C 以上であるので、領域 F が平衡相として存在している可能性がある。最後に、CTAL03 では図 8(c) の SEM 像で黒く見えている領域は、組成分析の結果から As であることがわかった。As の融点は 817°C であり、この試料では As が平衡相として存在していると考えられる。以上、Pb をフラックスとして加えることで、 CdSnAs_2 の析出が可能であることがわかった。さらに、析出した CdSnAs_2 にはほとんど Pb を含まないことからフラックスの初期組成を適切に設定することにより、単相の CdSnAs_2 バルク結晶の育成が期待できる。

4. 3 CdSnAs_2 結晶の作製

4. 3. 1 実験方法

CTAL02 の結果は、領域 F が冷却過程で析出したとすれば、 CdSnAs_2 と液相との二相平衡である。そこで、本研究では CTAL02 の液相組成を出発組成として結晶成長を試みた。この組成は、 500°C より高い温度では液相であり、 500°C より低い温度で CdSnAs_2 と液相との二相平衡となると考えられる。つまり、この温度の間における CdSnAs_2 の析出を利用して結晶を成長できる。具体的な方法を以下に述べる。まず、内径 10.5mm の石英アンブル内に原料試薬であるカドミウム、すず、砒素、鉛を充填し、真空封入した。エッチング等は 4.2 と同様に行った。石英アンブルは内壁をカーボンコートしたものをを用いた。このアンブルを CdSnP_2 の結晶成長の場合と同様に、図 3 の結晶成長炉を用いて一方向凝固を行い、バルク結晶作製を試みた。ヒーターの移動速度は $0.35\text{-}0.2\text{ mm/h}$ とした。この場合、アンブル底部に設置した熱電対の温度変化から算出した冷却速度は約 0.5°C/h であった。作製後の試料に対しては、XRD による相同定、SEM-EDS による組成分析、反射率測定によるバンドギャップの推定、およびホール効果測定によるキャリア濃度・移動度の評価を行った。

4. 3. 2 作製した結晶の評価

成長後の試料の先端部分には劈開が見られ、フラックスとは異なる結晶の生成が示唆された。先端の一部を粉末化し、XRD 測定した結果を図 9 に示す。確認されたほとんどの回折線は CdSnAs_2 に帰属し、得られた試料はカルコパイライト型構造の CdSnAs_2 であることがわかった。しかし、先端から 5mm 程度の部分の断面にはフラックスである Pb の混入が確認された。これは、結晶成長時のヒーターの移動速度を遅くしても改善は見られな

かった。原因として、Pbの比重が重い
ためであると考えている。Pbの混入を防ぐ
ためには、チョクラスキー法(トップシ
ード法)など上方からの育成方法や横型
の一方凝固などを検討する必要がある。
また、単体のAsは1週間大気中に放置
した場合に表面の酸化が確認されたが、
化合物であるCdSnAs₂に関しては目
に見えて酸化することはなく、Asの活量
が下がることにより、その反応性が低下
したと考えられる。

次に、先端から2mm程度の部分をデ
ィスク状に切断した試料に対して表面の
研磨を行い、組織観察および組成分析を行
った。ホール効果測定の結果、伝導型はn
型、キャリア濃度は $\sim 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、
キャリア移動度は $\sim 1.3 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
であり、良好な半導体特性を有するこ
とがわかった。特に、キャリア移動度は
GaAs並みに大きく、デバイスには有利
であることがわかった。一方で、バンド
ギャップに関しては、現在、粉末試料
を用いてのバンドギャップおよび吸収特
性の評価を試みているが、ノイズが大き
く評価はできていない。今後は、サン
プル準備を工夫して赤外分光を行うと
ともに、粗大な結晶を作製し、低温で
のキャリア濃度評価など別の評価も検
討する予定である。

5. ZnSnAs₂バルク結晶作製

5.1 実験方法

CdSnAs₂と同じ材料群であるZnSnAs₂はp型伝導を示すことが知られている。そこで、ZnSnAs₂/CdSnAs₂のヘテロ接合を用いれば、同じ結晶構造をもつ材料同士で、デバイスに必要なpn接合を形成することができる。そこでここでは、ZnSnAs₂の作製と評価について述べる。

ZnSnAs₂バルク結晶の作製に関しては、CdSnP₂と同様の方法で行った。図10にSn-ZnAs₂擬二元系状態図³⁾を示す。図2と同様に、ZnSnAs₂とSn液相の二相領域が確認される。そこで、Snを溶媒とするフラックス法によりZnSnAs₂バルク結晶の作製を試みた。組成は85mol%Snとし、原料試

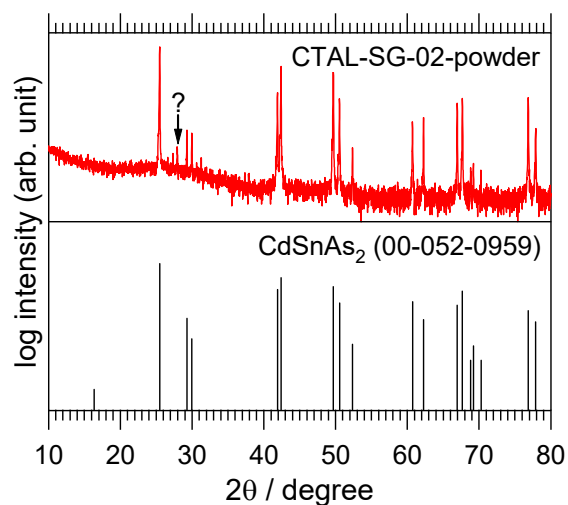


図9 粉末試料のXRDプロファイル

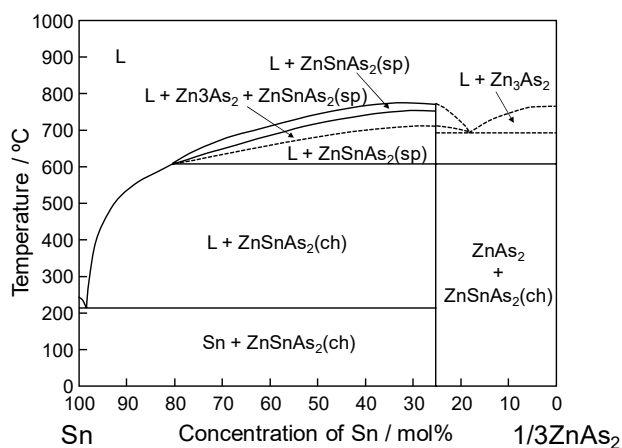


図10 Sn-ZnAs₂系状態図

薬の封入された石英アンプルを準備した。これらを結晶成長炉に設置し、580°Cまで昇温したのち、ヒーターを上昇させて結晶成長を行った。ヒーターの移動速度は0.5 mm/hとし、10日間行った後に10時間かけて室温まで冷却した。結晶成長中の冷却速度は約0.75°C/hであった。作製後の試料に対しては、XRDによる相同定、SEM-EDSによる組成分析、ホール効果測定によるキャリア濃度・移動度の評価を行った。

5. 2 作製した結晶の評価

図11に、結晶成長後の試料の実体写真を示す。先端部分を一部切断した後の写真である。先端部分にはSnとは異なる色を呈しており、化合物の合成が確認できた。先端の一部を粉末化し、XRD測定した結果を図12に示す。確認された全ての回折線はZnSnAs₂に帰属し、規則格子反射も確認できることから、得られた試料はカルコパイライト型構造のZnSnAs₂単相であることがわかった。ディスク状に切断した試料に対して表面裏面の研磨を行い、目視でSnの混入がないことを確認した。このディスク状試料に対して組成分析を行ったところ、ZnSnAs₂の化学量論組成であった。さらにこの試料に対して電気的特性を評価した。その結果、伝導型は*p*型、キャリア濃度は $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は $119 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、*pn*接合形成に十分な特性を有していることがわかった。



図11 結晶成長後のZnSnAs₂

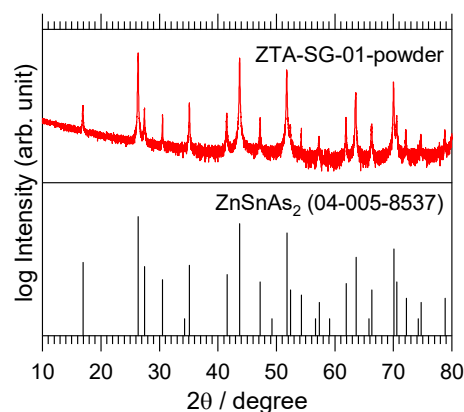


図12 結晶成長後の粉末XRD

6. 結言

本研究では、熱光起電力発電材料の候補としてCdSnAs₂を提案し、材料の作製方法の確立と電気的特性を明らかにした。Pbをフラックスとして用いることにより、数mmの大きさの結晶を得ることができ、 $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の高い移動度を有することを明らかにしたものの、バンドギャップや光吸収特性など光学的な評価は行えていない。今後は横型の一方向凝固など結晶育成方法を検討し、さらに粗大な結晶を得るための条件を確立する。これにより、バンドギャップや光吸収特性の評価が可能となると考えている。また本研究では、デバイスを作製するための*p*型伝導を示す材料の検討も行い、十分なキャリア濃度を有するZnSnAs₂の作製に成功した。CdSnAs₂とZnSnAs₂はいずれもカルコパイライト型構造を有する半導体であり、両者の接合は整合性がよいことが期待される。今後は、これらを用いてデバイスの作製に取り組みたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成をもとに行われた。また、鉛インゴットは三井金属鉱業株式会社にご提供いただいた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) J. L. Shay and J. H. Wernick, “Ternary chalcopyrite semiconductors”, Pergamon Press, (1975).
- 2) E. Buehler and J. H. Wernick, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 303.
- 3) H. Borchers and R. G. Maier, *Metallurg*, **8** (1963), 775, **10** (1963), 1006.