

三元・多元機能性材料研究会

オプトエレクトロニクスと高効率太陽電池への応用

講演予稿集

期 日：1992年9月19・20日

会 場：岡山セラミックスセンター・セミナー室

備前市西片上1406-18

TEL (0869) 64-0505

●主 催●

三元・多元機能性材料研究会
岡 山 理 科 大 学
岡 山 県 新 技 術 振 興 財 団
岡山セラミックス技術振興財団

三元・多元機能性材料研究会
プログラム

< 9 月 1 9 日 >

(13:00-13:10) 開会挨拶 光 藤 裕 之 (岡理大・理/ OCRF研究所)

P. 1 (13:10-14:00) 「CuInSe₂ とその高効率太陽電池への応用」 1
○中田時夫 (青学大・理工)

P. 2 (14:00-14:50) 「Blue and Green Photoluminescence from Zn-doped CuAlS₂」 . 5
○Igor AKSENOV、Katsuaki SATO (東農工大・工)

————— 休 憩 (14:50-15:00) —————

P. 3 (15:00-15:40) 「AgGaS₂のCBE 成長法」 9
○山本雅裕、田中孝一、原 和彦、吉野淳二 (東工大・工)

P. 4 (15:40-16:30) ・特別講演 「建材用硝子人工石」 13
若杉勝廣 (品川白煉瓦技術研究所主任研究員)

P. 5 (16:30-18:00) ・ポスターとショートオーラル発表
1 「2T-HB 法によるCuInSe₂ 単結晶成長」 15
○鈴木達彦、松下裕亮、遠藤三郎、入江泰三 (東理大・工)

2 「セレン過剰組成からのCuInSe₂ の融液成長」 17
○勝井明憲 (東海大・開発工)

3 「電着法によるCuIn_x Ga_{1-x} Se₂ 薄膜の作成」 19
○松岡俊彦、遠藤三郎、入江泰三 (東理大・工)

4 「スパッタ法によるCuInSe₂ 薄膜太陽電池の作成・評価」 21
○松田政則、遠藤三郎、入江泰三 (東理大・工)

5 「CuAlSe₂ の減圧MOCVD 成長と評価」 23
○秩父重英、松本 智 (慶応大・理工)
白方 祥、磯村滋宏 (愛媛大・工)

6 「CuGaS₂の減圧クライドエピタキシャル成長」 25
○宮地義祐、加藤孝正、松本 俊 (山梨大・工)

7 「フォトリフレクタンズ法によるMOCVD 成長CuAlSe₂ の評価」 27
 ○白方 祥、磯村滋宏 (愛媛大・工)
 秩父重英、松本 智 (慶応大・理)

8 「有機金属気相成長法による銅カルコパイライト化合物のヘテロ積層構造」 . 29
 ○本田 徹、秋田 宏、鬼頭伸一郎、原 和彦、吉野淳二
 柊元 宏 (東工大・工)

9 「CdInGaS₄の熱処理効果[II]」 31
 ○西田 謙、安藤静敏、遠藤三郎、中西久幸、入江泰三
 (東理大・工・理)

10 「AgGaS₂および AgGaSe₂ 単結晶フィルターを用いた簡易ラマン分光器の試作」 33
 ○山本信行、黄 文征、堀中博道 (大府大・工)

< 9 月 2 0 日 >

A. 1 (9:00- 9:50) 「EXAFS 法によるカルコパイライトの研究」 35
 ○山口博隆、大柳宏之 (電総研) 桑原裕司、青野正和 (理研)
 白方 祥、磯村滋宏 (愛媛大・工)

A. 2 (9:50-10:20) 「CuInSe₂ のラマン 散乱」 39
 ○谷野浩史 (電総研)

A. 3 (10:20-10:50) 「CuGaS₂の共鳴ラマン 散乱」 43
 ○坪井 望、金等 仁、打木久雄、飯田誠之 (長岡技科大)

A. 4 (10:50-11:20) 「CdInGaS₄とZnIn₂S₄ の光吸収に対する圧力効果」 44
 ○豊田太郎、空澤光将 (電通大・電子物性)
 中西久幸 (東理大・理工) 遠藤三郎、入江泰三 (東理大・工)

A. 5 (11:20-11:50) 「ZnS-CuGaS₂ヘテロ 接合ダイオードの直流緑色エレクトロルミネッセンス」 48
 ○小林敏志、初山陽一、佐川 徹、金子双男 (新潟大・工)

A. 6 (11:50-12:40) ・特別講演 「備前焼の魅力」 52
 吉村隆夫 (備前焼陶友会 専務理事)

1992年 9 月19日(土)

13:00~18:00

CuInSe₂とその高効率太陽電池への応用

中田 時夫（青学大学理工）

1. はじめに（なぜ今CuInSe₂が注目されるのか？）

最近、地球温暖化や酸性雨などのグローバルな環境問題で太陽光発電のクリーン性が再びクローズアップされ、その実用化に向けた研究開発が活発化してきた。太陽光発電に用いる太陽電池には当面は実績のあるバルク結晶系Siが普及すると思われるが、薄膜系にも大きな期待が寄せられている。それは薄膜系では大幅なコストダウンが期待できるからである。現在、薄膜太陽電池には民生用として普及しているアモルファスSi、および化合物薄膜系のCdTeとCuInSe₂（以下CISと略す）が主な研究開発の対象となっている。これらの中でも、とりわけCISが本命視されている。それはa-Siで問題となっている光劣化がないことや、現状の変換効率や理論効率もa-Siより遙かに高いこと、またCdTeは小面積セルではCISと同程度の変換効率を実現しているものの、大面積モジュールではCISに劣ることや、主成分であるCdが将来、有害物として問題となる可能性を否定できないことなどが主な理由である。

ここでは最初にCIS太陽電池の特長を明らかにし、太陽電池性能の現状と開発動向について述べる。次に太陽電池作製の要素技術の中で最も重要なCIS薄膜形成技術について紹介する。最後に高効率化の課題について触れる予定である。

2. CIS太陽電池の特長

CISはI-III-VI₂多元化合物半導体（カルコパイライト半導体）に属し、既知の太陽電池材料の中では最も光吸収係数が大きく、薄膜化に適した材料である。また、禁制帯幅はSiとほぼ同じ1.0 eVであるため、高い変換効率が期待できる。また、この材料はpn制御がCu/In比によって容易にできることも大きな特徴である。さらに実際の太陽電池ではこれ以外にもいくつかの特長が明かにされてきた。これらをまとめると以下ようになる。

- ①高い変換効率：理論効率は単結晶で23.5%、多結晶で18%程度、これに対し現状効率は小面積で14.8%、数年後の予測効率は16%であり、a-Si系より高効率である。
- ②大面積化：現状モジュール効率10.4%（0.4 m²）、数年後の予測効率13.3%。
- ③禁制帯幅の制御による高効率化の可能性：Ga、Sなどの添加によるワイドギャップ混晶の形成により変換効率20%の薄膜セルが期待できる。
- ④光劣化なし：3年間の屋外暴露試験で変換効率の低下がなく信頼性が高い。
- ⑤低コスト：Inが比較的高価であるものの、CISの光吸収係数が大きいいため、結晶Siの約1/100の厚さで十分である。1\$/W（10 MW）との試算結果もある。
- ⑥耐放射線特性が良好：宇宙用、⑦フレキシブル基板上に形成可能、⑧スペクトル感度が広い。

3. CIS太陽電池の変換効率の現状と開発動向

CIS太陽電池は1974年、Bell研のWagnerらがCIS単結晶の上にCdSを蒸着してヘテロ接合を形成したのが最初である。その後、Boeing社、ARCO Solar社（現SSI：Siemens Solar Industries）、SERI（現NREL：National Renewable Energy Laboratory）、Delaware大など米国を中心に基礎研究が行われ、多結晶薄膜で10%を越す変換効率を得られるようになった。Boeing社はいわゆるBilayer構造のCdS/CIS太陽電池を初めて開発し、その後、窓材のCdSをより禁制帯幅の広いCdZnS/ZnOに置き換えることによって、変換効率12.9%を得ている。一方、SSI社は窓材にZnOを用いるとともに、ごく薄いCdS層を挿入し、さらにGaをCISに添加することによって、短絡電流を減少することなしに開放電圧の向上に成功し、変換効率14.1%を得た（図1）。CIS開発はこれまで米国の研究機関によって推進されてきたが、最近ではEC諸国でも優れた成果が報告されるようになった。特にStuttgart大

の活躍はめざましく、今年に入ってC I S 薄膜をBilayer化し、SSIと同様なセル構造とすることでこれまでの最高の変換効率14.8%を得た。図2にC I S系薄膜太陽電池の変換効率の年次推移を示す。また、表1、2にセル特性の現状を示す。

表1 C I S系太陽電池の性能(1992年8月現在)

セル構造	成膜法	受光面積 (cm ²)	変換効率 (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	研究機関	備考
ZnO/CdS/CIS	3源蒸着	0.3	14.8	40.0	0.513	0.720	Stuttgart	*
ZnO/CdS/CIGS	セレン化(H ₂ Se)	3.5	14.1	41.0	0.506	0.677	SSI	Ga/In<0.1
ZnO/BF/CIGS	セレン化(H ₂ Se)	3.5	13.3	39.5	0.477	0.704	SSI	no CdS
ZnO/CdZnS/CIGS	3源蒸着	0.96	12.9	35.3	0.555	0.657	Boeing	Ga/In=0.27
ZnO/CdS/CIS	セレン化(H ₂ Se)	1	12.4	35.6	0.483	0.667	ISET	no Ga
CdZnS/CIGS	3源蒸着	0.38	12.4	35.6	0.483	0.667	Stuttgart	Ga/In=0.37
ZnO/CdS/CIS	セレン化(Se)	0.255	11.5	39.7	0.452	0.64	Stuttgart	no H ₂ Se
ZnO/CdS/CISS	3源蒸着	0.2	11.5	30.7	0.568	0.66	Stuttgart	S/In=0.4
CdS/CIS	3源蒸着	0.93	11.3	38.9	0.446	0.653	NREL	no ZnO
ITO/CdZnS/CIS	3源蒸着	0.08	10.5	36.6	0.418	0.689	Delaware	no Ga
CdZnS/CIS	3源蒸着	0.08	10.5	37.8	0.419	0.664	Fuji	no Ga
ZnO/CdS/CIS	セレン化/蒸着	0.4	10.3	41.6	0.421	0.59	Stuttgart	no H ₂ Se
CdZnS/CIGS	3源蒸着	0.08	10.0	32.4	0.503	0.614	Fuji	Ga/In=0.37

*Private communication, BF: Buffer layer

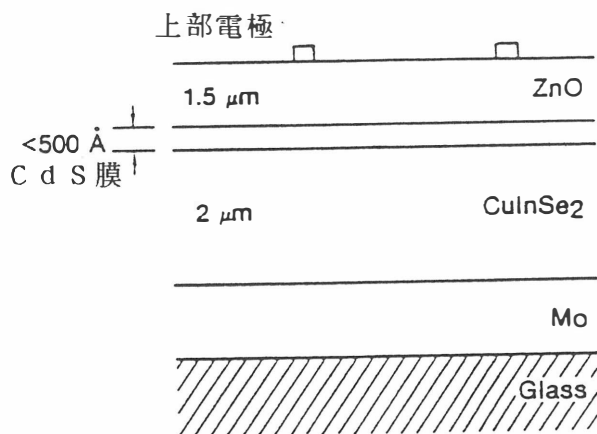


図1 Siemens Solar 社が開発した ZnO/CdS/CIS 薄膜太陽電池

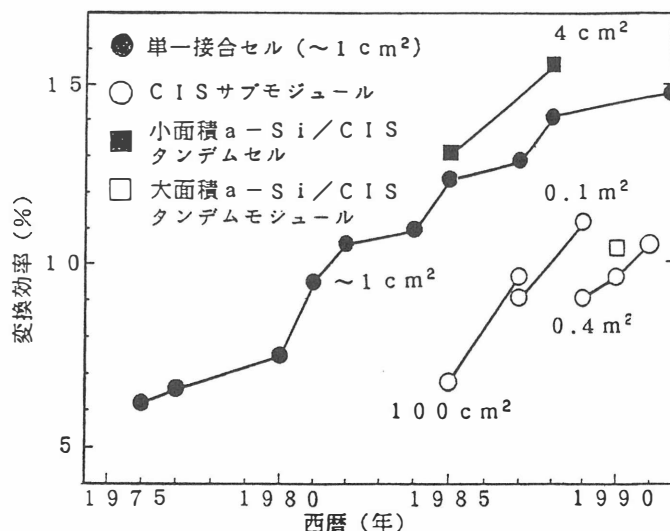


図2 C I S系太陽電池の変換効率の年次推移

4. 成膜技術とセル特性

C I Sの成膜技術は低コスト高効率太陽電池を実現する上で重要な要素技術の1つである。これまでに多くの手法が報告されたが、10%を越える変換効率を得られたのは、今の所、3源蒸着法とセレン化法のみである。真空蒸着法では3源蒸着法が最も組成の制御性が良く、C I S開発当初からBoeing社などによって行われてきた方法である。最近発表されたStuttgart大の14.8%のセルもこの方法による。3源蒸着法は比較的高効率が得られやすく研究室向きであるが、本質的に大面積で組成を均一にするのに不向きとみられる。セレン化法は蒸着法やスパッタ法等で作製したCu/In積層膜をH₂SeやSe蒸気中で熱処理をしてC I S薄膜を得る手法である。

膜組成は積層膜の厚さではほぼ決まるため組成の制御性に優れている。結晶性が良好で、大面積化も容易であり、量産性にも優れている。S S IおよびI S E Tはこの手法で変換効率14.1%および12.4%のC I S太陽電池を得ている。また、実用レベルの大面積セルも実現している。ただし、危険なH₂S eの使用は量産上問題との認識から、両社ともH₂S eガスを用いない代替法を開発のターゲットにしており、最近の流れはS e蒸気を用いた手法の開発に向かっている。スパッタ法は量産性、大面積化に優れた方法であるため、これまでに2源、3源、RF、DCマグネトロンなど多くの方法が試みられてきた。しかしながらセル特性は3源スパッタで6.3%、S e蒸気とのハイブリッドスパッタで8.4%に留まっている。セルの高効率化にはスパッタ固有の現象を考慮した基礎的研究が必要と思われる。

5. セレン化法、蒸着法、スパッタ法によるC I S薄膜の作製と太陽電池の試作

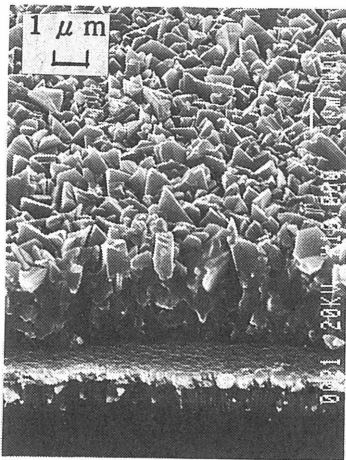
セレン化法には、S eの供給源により、固相セレン化法と気相セレン化法に大別できる。最近、我々はC u/I n積層膜を真空蒸着し、これを真空中でS e蒸気を照射し、セレン化する手法（減圧気相セレン化法と呼ぶことにする）でC I S薄膜を作製、評価した。また、3源同時蒸着法および3源同時スパッタ法によりC I S膜を作製し、これら3者の膜質の比較を行っている。

セレン化は最初にM oコートガラスまたはS i O₂ディップガラス基板上にC u/I n積層膜を真空蒸着し、250℃と450℃で30分ずつS e蒸気中で熱処理した。また、3源スパッタ膜は直径4インチで6ナインのC u, I n, S eターゲットを用い、S eのみ高周波電源で他は直流で同時にスパッタを行なった。これによりI n過剰な膜からC u過剰な膜まで連続的に組成制御が可能であった。図3に3者の方法で得られた化学量論組成のC I S膜のSEM写真を示す。また図4はこれらのX線回折像である。この図から明かなように、セレン化法ではC u/I n比の広い範囲でカルコパイライト構造となるのに対し、蒸着膜ではやや狭く、さらにスパッタではC u/I n < 1でカルコパイライト構造が得られなかった。この原因として高エネルギー粒子の射突による結晶性の低下が考えられる。また、これがスパッタ膜で高効率を得られない原因の1つである可能性がある。セレン化膜と蒸着膜の相違点はフォトルミネッセンススペクトルにも顕著に現れた。蒸着膜では10%以上の高い効率を得られるとの報告のある0.85 eV付近にピークを持つものもあったが、これに対し、今回のセレン化膜では全て0.9 eV以上の高エネルギー側にピークが存在した。

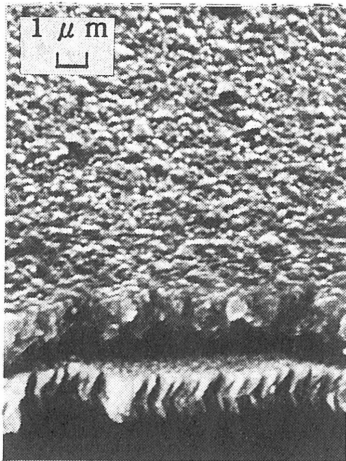
Z n O : A l / C d S / C I S構造の太陽電池を試作した。C I S膜（膜厚2 μm）は減圧セレン化法で作製し、その上にC d S（膜厚0.5 μm）を真空蒸着し、さらにその上にDCマグネトロンスパッタ法で低抵抗Z n O : A l（2 wt%）薄膜を付けた。これを大気中200℃、10時間程度のアニール後、AM1.5下で初期データながら、V_{oc} = 0.377 V, J_{sc} = 30.1 mA/cm², FF = 0.53、変換効率6.02%を得た。現段階では各層の最適化は行っておらず、とくにC I S層とC d S層の膜厚変化や、溶液成長C d Sや低抵抗テクスチャ化Z n O : Bおよび反射防止膜などの採用によって、今後さらに変換効率の向上が見込まれる。

6. 高効率化のための技術的課題

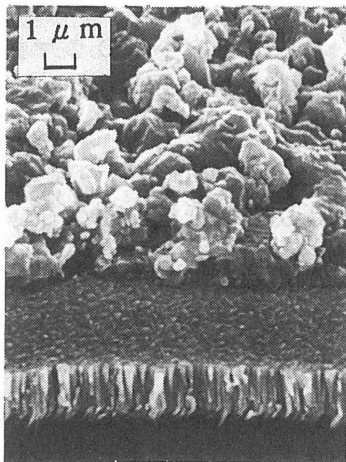
C I S薄膜太陽電池の理論効率は単一接合セルで18%程度とされているが、現状レベルは小面積セルで15%弱である。さらに効率改善のためには、C I S膜質の向上、C d S / C I S界面制御による開放電圧の改善、窓材の高品質化、低抵抗で安定なオーミックコンタクト材料の探索など多くの課題を克服する必要がある。また、G a, S等との混晶化によりC I Sより広い禁制帯幅の高品質膜が形成できれば変換効率20%も期待できる。他方、電力用太陽電池実現のためには組成均一性、再現性、局在欠陥の抑制、C I S / M o基板との付着力などに優れた大面積成膜技術の開発が必要とされている。セレン化法はC I S成膜技術の主流と目されるが、まだ確立された方法ではなく、将来的にはH₂S eを用いないプロセスに向かうと思われる。また、C dを使用しない接合構造の開発やC I Sの毒性や環境に関する研究も今後の課題である。



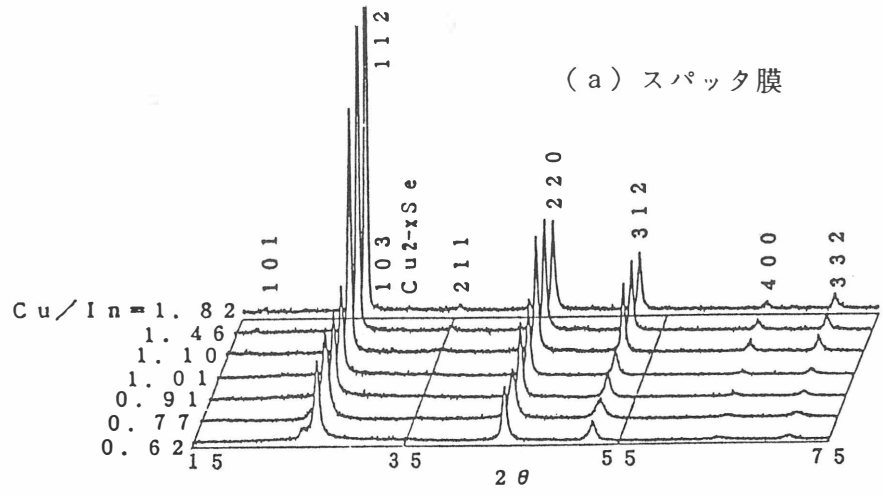
(a) スパッタ膜



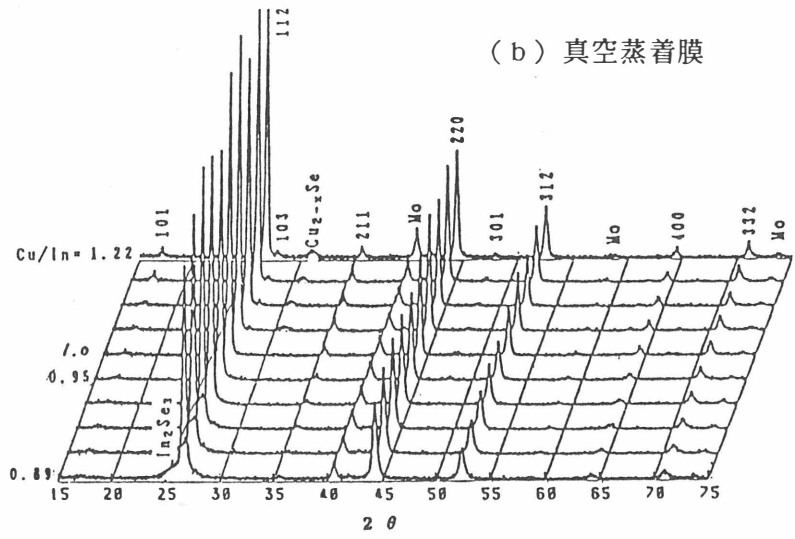
(b) 真空蒸着膜



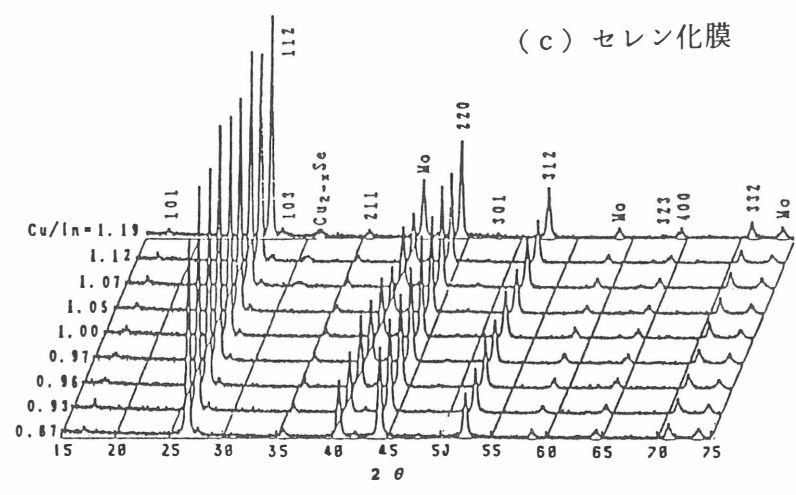
(c) セレン化膜



(a) スパッタ膜



(b) 真空蒸着膜



(c) セレン化膜

図3 化学量論組成のCIS薄膜のSEM写真
(a) スパッタ膜、(b) 真空蒸着膜、
(c) セレン化膜

図4 CIS薄膜のX線回折図形、(a) 3源スパッタ法、
(b) 3源蒸着法、(c) 減圧気相セレン化法：カルコ
パイライト特有の101、103、211などの回折線
の有無から、セレン化膜がCu/In比の広い領域でカ
ルコパイライト構造となる様子がわかる。

Blue and Green Photoluminescence from Zn-doped CuAlS_2

Igor AKSENOV, Katsuaki SATO

Faculty of Technology, Tokyo University of Agric. & Technology, Koganei, Tokyo 184

CuAlS_2 compound is the widest band gap member of the $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}_2^6$ -type ternaries which is expected to be a possible candidate for the blue LED application since it has wide enough direct band gap of 3.5 eV^1 , comparatively low melting temperature of 1245°C ,²⁾ and can be obtained of both p- and n-type conductivity.³⁾

Moreover, we have recently reported the observation for the first time of an extremely efficient **blue** and **green** photoluminescence (PL) from the low-resistivity CuAlS_2 , grown by the CVT technique and subsequently doped with Zn,⁴⁾ Zn-doping having been carried out by the annealing of the as-grown crystals in the presence of Zn in evacuated and sealed quartz ampoules.

As it has been reported, the PL spectra of the Zn-doped crystals exhibit six intense PL bands in the blue-green spectral region (which were not observed in the as-grown crystals), the intensities of these bands being dependent on Zn-doping conditions.⁵⁾ Some of the spectra obtained are shown in Fig.1.

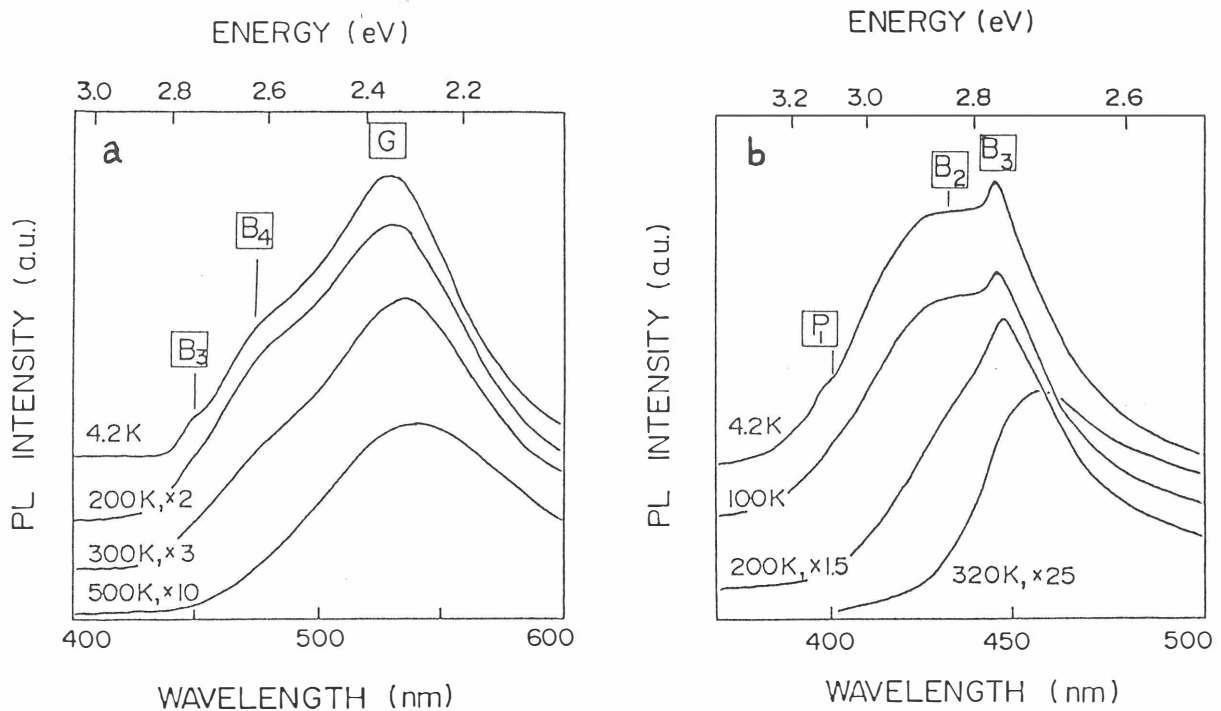


Fig. 1. The typical PL spectra of the CuAlS_2 crystals, annealed in the presence of Zn (amount of Zn: $\frac{1}{2}\text{Zn}_1$) for 50 h at the temperature of 750°C (a) and 900°C (b).

The spectrum of the crystals, annealed at 700-750°C, is dominated by a very strong green G-emission peaked at 520 nm (Fig.1.a). The temperature dependence of the G-emission exhibits two remarkable features, i.e. 1) the increase of the emission intensity in the temperature region 280-340 K, which is believed to be caused by the thermal depopulation between two defect energy levels, and 2) the very rapid thermal quenching at higher temperatures with the activation energy of 700 meV. The G-emission is extremely strong up to the temperatures as high as 150°C and can be clearly observed up to 280°C.

Rising of the annealing temperature up to 850-900°C causes drastic changes in the PL spectra, the emission in this case being dominated by a strong B₃-band (Fig.1.b). The B₃-emission dominates the spectrum in the whole temperature range of measurements (4.2-400K), the T-dependence of this emission being also exhibiting an increase in intensity in the temperature range from 150 to 200 K, and the thermal quenching with the activation energy of 350 meV. The blue emission is also quite strong even at RT and is visually observable up to 120°C.

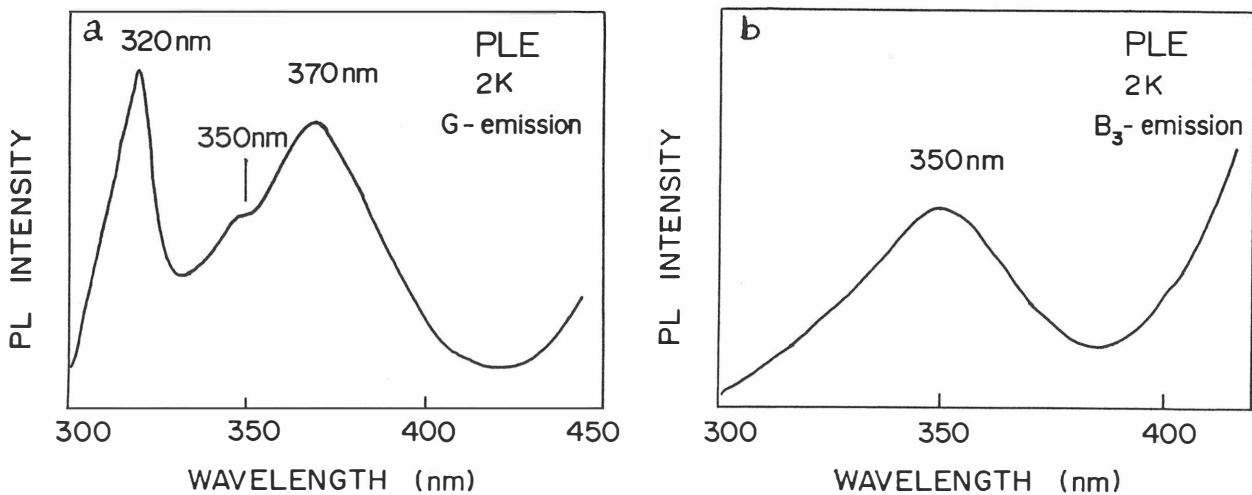


Fig. 2. The excitation spectra for the G-emission (a) and the B₃-emission (b). Courtesy of Dr. T.Yasuda, RIKEN.

The PL excitation spectra (PLE) of the strongest emissions observed (G- and B₃-emissions) are presented in Fig.2. It can be seen that the B₃-emission is excited directly through the band gap since the peak of the PLE for this emission agrees well with the spectral position of the free exciton emission (349.3 nm at 10K).⁶⁾ On the other hand, the PLE spectrum for the G-emission is quite complicated and exhibit two peaks at 320nm and 370nm, as well as a shoulder at 350nm (Fig.2.a). The shoulder at 350nm corresponds to the band-to-band excitation, the 320nm peak may be caused by the electron transitions from the lower valence subband of Γ_6 -symmetry to the conduction band, and the 370nm peak has been tentatively attributed to the transitions between the acceptor level with the activation energy of 0.23 eV³⁾ and the conduction band.

All of the samples, annealed in the presence of Zn at the temperatures lower than 800°C, exhibit p-type of conductivity. At the same time the samples, annealed at 850-900°C, has been found to be of both p- and n-type. This strange property causes us to investigate the crystallography and morphology of the obtained Zn-doped samples.

It has been found out by the X-ray powder analysis that the Zn-doping in high concentrations leads to the drastic decrease of intensity of the chalcopyrite lattice reflections, and gives rise to the new sharp reflections, supposedly corresponding to the Cu_xZn_y phases, the intensities of these reflections being increasing with the rising of the annealing temperature. Therefore, we believe that during the annealing in the presence of a large amount of Zn the Cu_xZn_y phase is formed on the surface of the crystals, this phase being growing into the bulk while the concentration of S-vacancies in the original crystal lattice increases.

The formation of the two-phase system under the heavy Zn-doping has been confirmed by the microscopic observation of the surface and the bulk of the resulting Zn-doped samples (Fig.3.a). It should also be noted that the emission occurs from the "dark" phase of the samples, not from the "white" one (Fig.3.b).

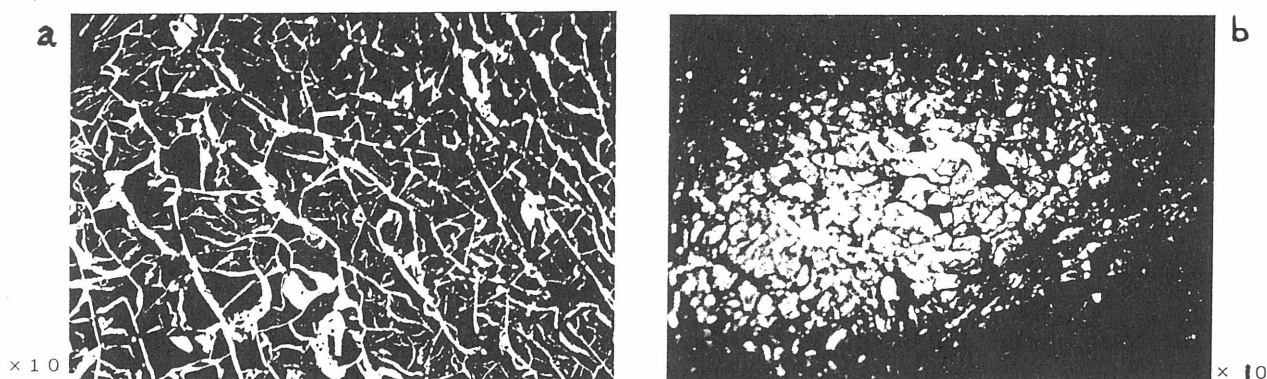


Fig. 3. Morphology of the polished surface (a) and the PL intensity distribution (b) of the blue B_3 -emission for the heavily-doped $CuAlS_2$.

Taking into account these results we have attempted to dope the $CuAlS_2$ crystals with Zn in lower concentrations by annealing of the as-grown samples in the presence of Zn in the amount, 10 times smaller than it was before, as well as by introducing of the Zn-dopant (0.1 mol%) directly into the mixture of the constituent elements, used to obtain the $CuAlS_2$ compound by the direct melting technique (the resulting compound was then used as a source material for the CVT-growth of the crystals).

In both of these cases the bulk of the Zn-doped samples is single-crystalline (no structure shown in Fig.3. is observed), and the PL spectra taken at 70K from the bulk (polished surface) are dominated by the violet V-emission peaked at 380-390nm (Fig.4). The V-emission is very strong at low temperature, but it is quenched rapidly with the activation energy varying from sample to sample in the range 140-180 meV. The previously observed B_3 - and G-emissions

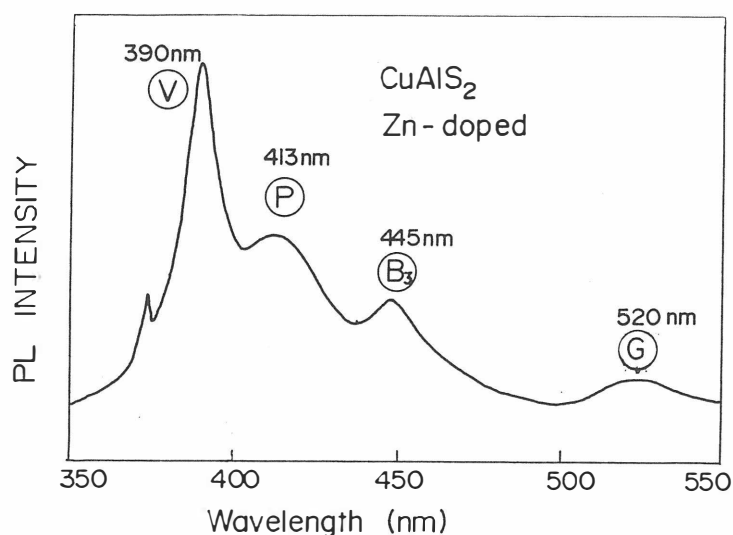


Fig. 4. The PL spectrum of the $CuAlS_2$, annealed in Zn (Zn amount: $Zn_2=0.1Zn_1$) at $700^\circ C$ for 60 h.

are also present, although their intensities are lower as compared with the violet emission.

The unpolished as well as slightly polished (to the depth of 10-30 μ m) surface of the Zn-doped samples exhibit the same two-phase structure as was observed for the heavily-doped samples, and emits the same bright green G-emission. It has been found by the progressive step-by-step polishing and measuring of the PL spectra that the intensity of the G-emission decreases, whereas that of the V-emission increases from the original surface to the bulk of the crystal, the G-emission being the feature of the two-phase structure, while the V-emission being representing the single-crystalline CuAlS:Zn. The depth of the formation of the two-phase structure depends on the temperature and duration of the Zn-annealing.

Attempts are continuing to dope the CuAlS₂ compound with Zn in the concentration, high enough to cause the efficient blue and green PL, but, at the same time, low enough to prevent the formation of the two-phase structure, which can not be used as a material for the blue-green injection-type LED fabrication.

References

1. J.L. Shay and J.H. Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon, Oxford 1975) p.118.
2. I. Aksenov, L. Makovetskaya, G. Popelnyuk and I. Shilovich: *Phys. Stat. Solidi A105* (1988) K97.
3. I. Aksenov, I. Gulakov, V. Lipnitskii and A. Lukomskii: *Phys. Stat. Sol. A115* (1989) K113.
4. I. Aksenov and K. Sato: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 31 August issue.
5. I. Aksenov and K. Sato: *Rec. of the 11th Symp. on Alloy Semic. Phys. & Electronics, Kyoto*, July 1992, p. 67.
6. S. Shirakata, I. Aksenov, K. Sato and S. Isomura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L 1071.

AgGaS₂のCBE成長法

東京工業大学 工学部

山本 雅裕、田中 孝一、原 和彦、吉野 淳二

はじめに

AgGaS₂は、広いバンドギャップ(2.7eV)をもっており、また複屈折を示すことより、非線形光学材料や発光材料として興味深い。しかし、現在のところ、バルク結晶に関する報告があるだけであり、薄膜のエピタキシャル成長はほとんど報告がない⁽¹⁾。ところでCu系のカルコパイライトの膜についてはすでにMOCVD法により、またCuAlSe₂がMBE法により成長が報告されている⁽²⁾⁽³⁾。前者は、Cu原料に有機金属原料をGa、S原料には従来のⅢ-VおよびⅡ-VI族化合物半導体に使われていたTEGa、H₂Sなどを使用しており、後者は、単体を原料として結晶成長に成功している。われわれは、AgGaS₂を成長するにあたり、Ag原料には適当な有機化合物原料がないこと、そして蒸気圧の高いSを構成元素に含んでいることより、CBE法が適切な成長方法であると考えた。今回、CBE法を用いてAgGaS₂を成長したのでここに報告する。

CBE法によるAgGaS₂薄膜の成長

成長装置の概略をFig.1に示す。成長装置は、準備室と成長室から構成されており、各セルはAg用には固体セル、H₂Sにはクラッキングが可能な高温用の気体用セル、TEGaには低温用のセルが取り付けられている。また、成長中その場観察が可能なように、RHEDが取り付けられている。TEGaは水素で輸送されており輸送ラインは40Torrに保たれ、原料の凝固を防ぐためヒーターで加熱されている。TEGaはバブラーの温度(34℃)で使用し流量をマスフローコントローラによって制御した。H₂Sは100%のものを使用し、マスフローコントローラにより流量を制御した。Agは蒸気圧および事前の堆積実験の結果を参考にセル温度により制御した。

基板は、GaAs(100)基板を使用した。成長前の処理として、有機洗浄のあとH₂SO₄:H₂O:H₂O₂=4:1:1溶液により3minエッチングを行い、準備室に導入後成長室に搬送した。その後600℃に加熱RHEEDによりストリークを確認後そのまま600℃に保持、TEGa及びH₂Sを成長室に導入し成長を開始した。

成長条件の最適化を行うために、まず最初にAg、H₂Sを一定にしTEGaの流量を変化させTEGaの流量依存性を調べたのち、Ag、TEGaを一定にしH₂Sの流量を変化させた。

成長条件を表1に示す。

表1 成長条件

基板温度	600℃	
	セル温度(℃)	流量(μmol/min)
Ag	870~895	/
TEGa	150	22~220
H ₂ S	1000	880~1650

Fig2. (a)に、成長開始3min後の、RHEED像を示す。電子線の入射方向は、 $[01\bar{1}]$ 、 $[010]$ 、 $[011]$ であり、 $[010]$ 入射のパターンにカルコパイライト特有のスポットが観測される。これは同一面上にAgとGaが存在するために現れてくるものである。

Fig2. (b)には成長終了後のRHEED像を示す。成長前に観察されたスポットと比較すると $[01\bar{1}]$ は4倍の周期構造が、 $[010]$ 方向と $[011]$ 方向は3倍の周期構造が確認できる。

Fig. 3(a)に、TEGaの流量を変化させたときの成長速度の変化を示した。H₂Sの流量は一定である。TEGaの流量が100 μ mol/min以下では、TEGaの増加にともない成長速度も増加するが、流量が100 μ mol/min以上では、成長速度が飽和する。過剰のGaは再蒸発し、表面には残らないことがわかる。

Fig. 3(b)に、TEGaの流量を変化させたときの、X線の半値幅の変化を示す。このグラフより、TEGaの流量が110 μ mol/minの時、結晶性が最も良いことがわかる。また、TEGaの流量が過剰の領域では半値幅は前者にくらべて広い。過剰のTEGaが結晶性に関して影響を及ぼしていることがわかる。

X線回折パターンのTEGaの流量依存性をFig4.に示す。Fig. 3において結晶性が最もよい領域であるTEGaの流量が110 μ mol/minとして作製した試料では、 2θ が35°と74°付近のAgGaS₂の(004)、(008)に相当するピークのみが現れており、Fig 3.の結果と一致している。TEGaの過剰領域、したがってFig. 3において成長速度が飽和している領域にあたるTEGaの流量が220と330 μ mol/minとして作製した試料では、 2θ が35°と74°付近のAgGaS₂に相当するピーク以外に38°、44°付近にAgのピークが確認できる。この原因については、まだよくわかっていない。

Fig. 5に、フォトルミネッセンスのTEGaの流量依存性を示す。この結果からも結晶性が最も良い、TEGaの流量が110 μ mol/minの結果では、バンド端の発光が支配的であり、流量が増加すると、バンド端以外に、低エネルギー側に、深い準位の発光が観測され、これは、結晶性の低下によるものと、考えることができる。

Fig. 6(a)に、H₂Sの流量を変化させたときの成長速度の変化を示した。H₂S=100 μ mol/min付近よりH₂Sの流量が増加すると成長速度が減少することがわかる。

Fig. 6(b)に、H₂Sの流量を変化させたときのX線回折の半値幅の結果を示す。これより、H₂Sの流量が1100 μ mol/min以上であれば結晶性がよいことがわかる。

Fig. 7にX線回折のH₂Sの流量依存性を示す。この結果より、Agのピーク(38°、44°)が、H₂Sの増加とともに小さくなることがわかる。このH₂Sの流量依存性について原因ははまだよくわかっていない。

結論

Ag、TEGa、H₂Sを原料とするCBE法により、バンド端発光をもつAgGaS₂の良質な薄膜の結晶成長に成功した。

参考文献

- (1)S. R. Sashital et al. : J. Cryst. Growth 69(1984)379.
- (2)K. Hara et al. : J. Cryst. Growth 93(1988)771.
- (3)Y. Morita et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1238

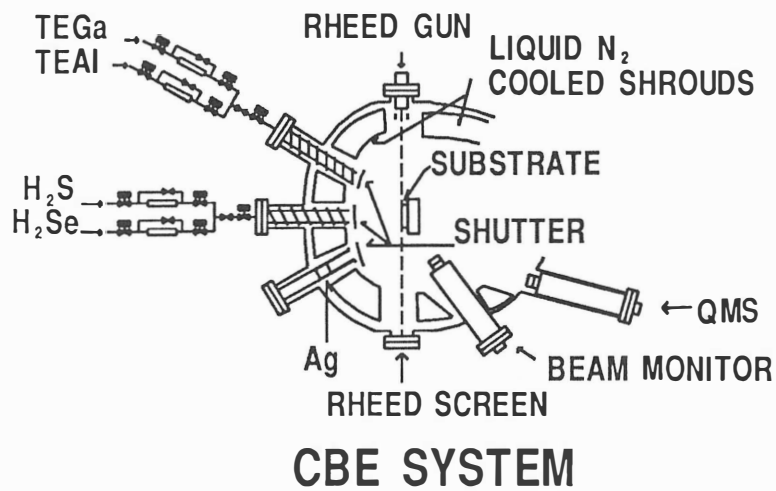


Fig.1 本研究で用いた
CBE装置の概略図

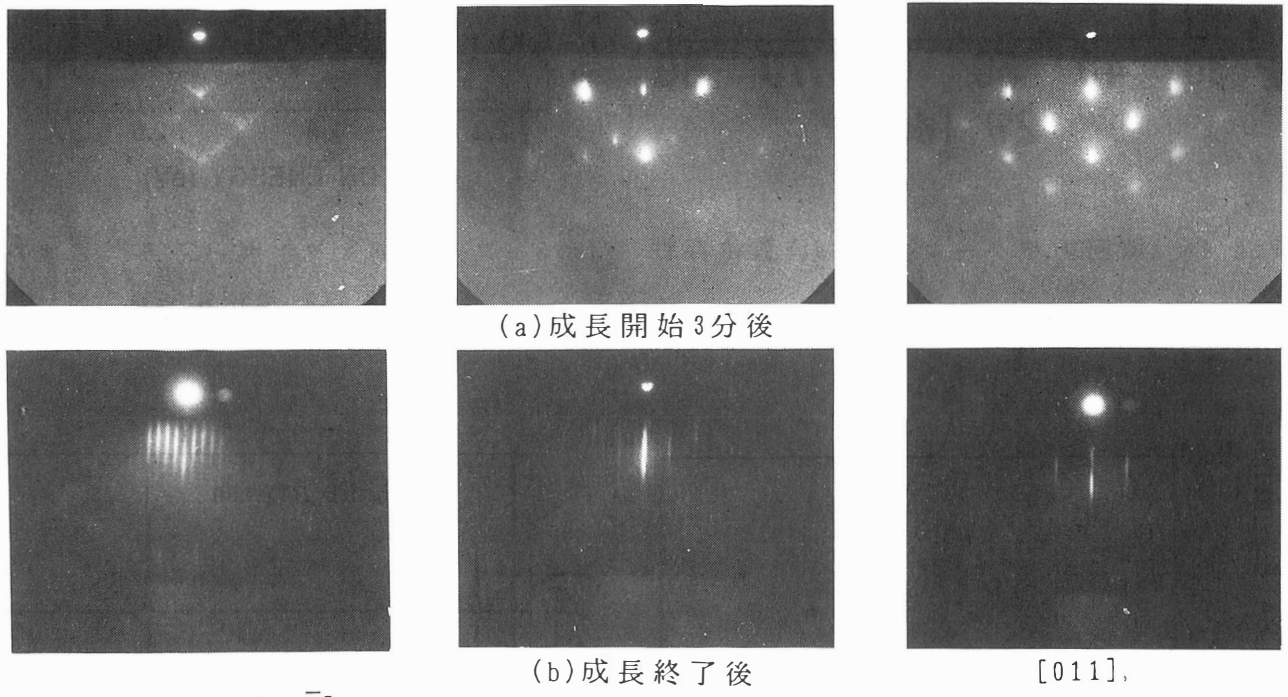


Fig.2 AgGaS₂のRHEED像

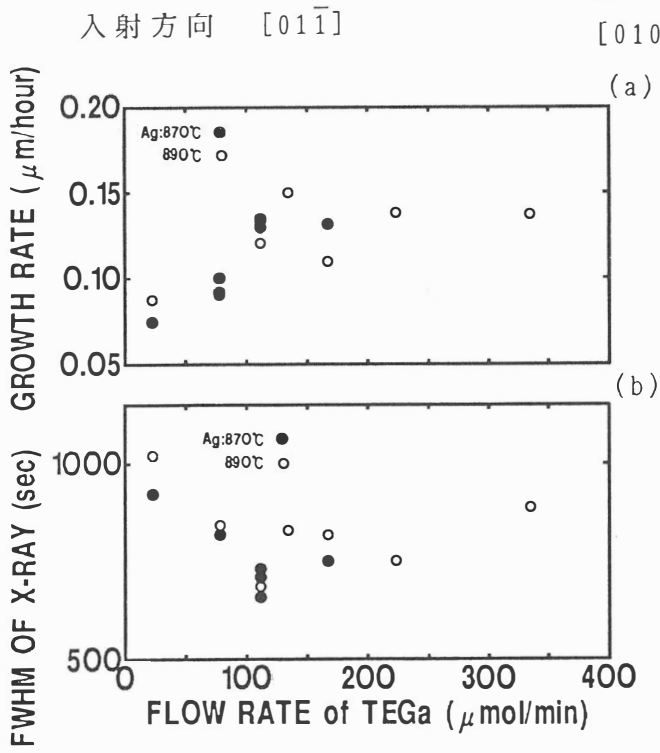


Fig. 3
(a) 成長速度のTEGa流量依存性 (上段)
(b) X線回折の半値幅のTEGa流量依存性 (下段)

成長条件 sub. temp. : 600°C
Agセル温度 : 870、890°C
H₂S流量 : 1100 μmol/min

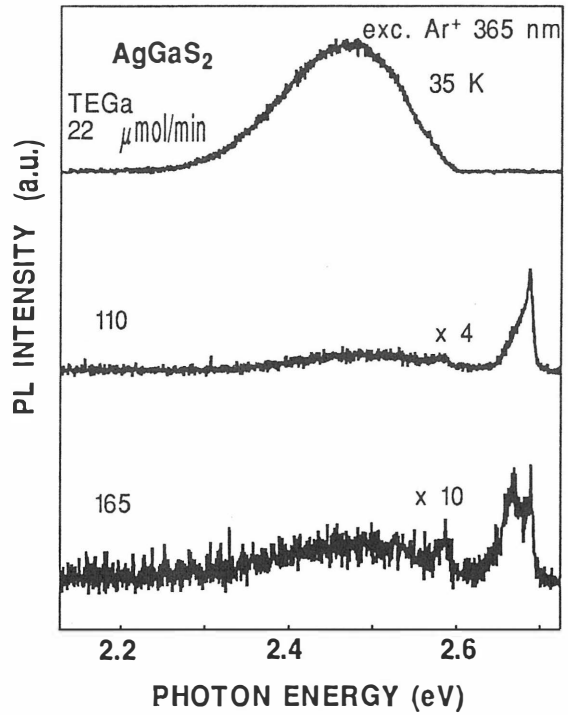
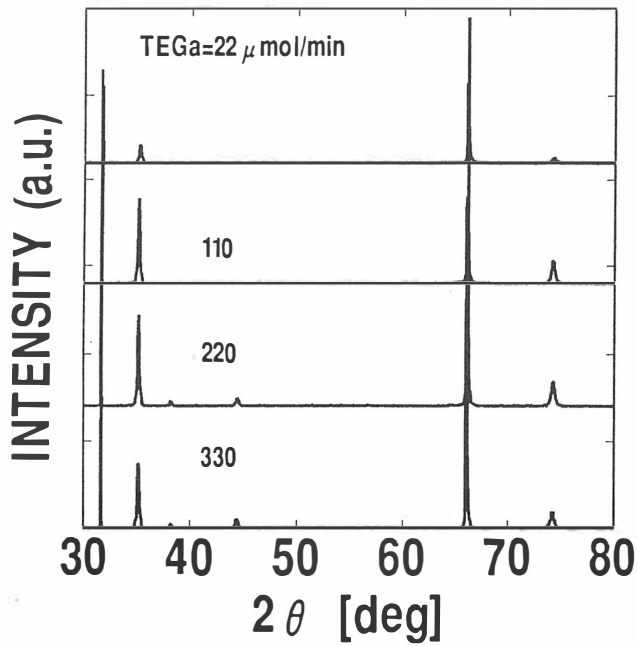


Fig. 4 X線回折パターンのTEGa流量依存性 Fig. 5 フォトルミネッセンススペクトルのTEGa流量依存性

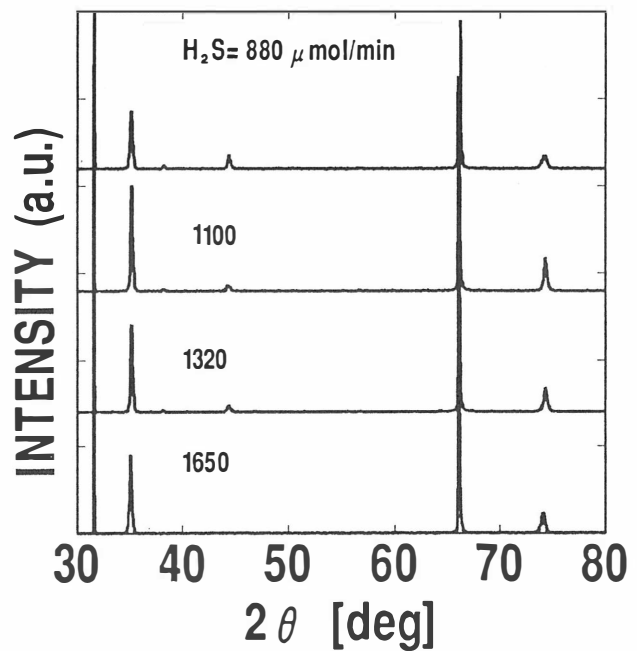
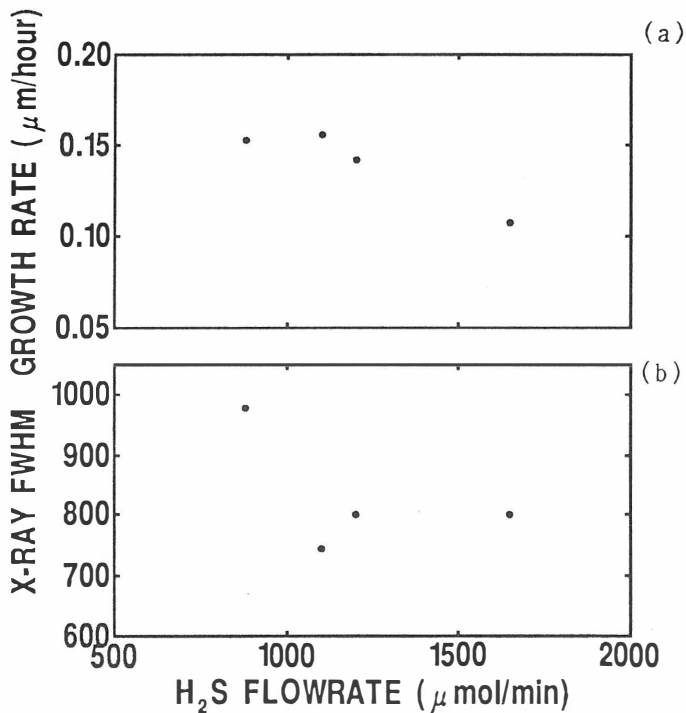


Fig. 6 (a)成長速度のH₂S流量依存性 (上段)
 (b)X線回折の半値幅のH₂S流量依存性(下段)
 成長条件 sub.temp.: 600°C
 Agセル温度: 895°C
 TEGa流量: 110 μmol/min

Fig. 7 X線回折パターンのH₂S流量依存性

ポスターとショートオーラル発表

2T-HB法によるCuInSe₂単結晶成長

東理大・工 鈴木達彦 松下裕亮 遠藤三郎 入江泰三

1. はじめに

I-III-VI₂族カルコパイライト形半導体であるCuInSe₂(CIS)は、約1 eVの直接遷移形基礎吸収端を持ち、可視光での光吸収係数が大きいことから、太陽電池材料として注目されている。このバルク結晶は、ノーマルフリージング法や縦型ブリッジマン法などで作製されているが、構成元素の飽和蒸気圧が大きく異なるために、良質な単結晶を作製するのが困難である。そこで、本研究では最も蒸気圧が高いSeの蒸気圧を制御するために、2温度水平ブリッジマン法(2T-HB法)を用いて、組成制御させた、欠陥の少ない結晶の作製を目指してきた。これまで、我々は熔融部に化学量論的組成でノーマルフリージング法により作製したCISを用いていたが、今回はCuIn合金を用いた。これによって、作製をより簡素にさせ、熔融部のCu/Inを制御するのを目的とした。

2. 結晶成長および測定

図1に2T-HB法の電気炉の構成図を示す。今回は熔融部にCuIn合金(Cu:In=1:1)を入れ、Seは結晶用(2の割合)と蒸気圧制御用(約1.5g)を合わせて図の位置に入れ、石英管を真空封入する。電気炉はCISを熔融する高温部で1050℃、Se蒸気圧を制御する低温部では制御する蒸気圧に対応する温度に上昇させ、その状態を12時間保持する。その後、石英管を矢印の方向へ1時間に5mmの割合で移動させ、結晶作製を行った。

今回はSeの蒸気圧を25、50、100 torrとして作製した。

それぞれ作製された結晶は、先端部(Top Area)、中央部(Middle Area)、末端部(End Area)の各部分に分け各測定を行っている。各試料の組成はEPMA、結晶性および格子定数は粉末X線回折パターン、キャリア濃度、移動度はホール効果測定、光学ギャップは光吸収測定よりそれぞれ決定した。

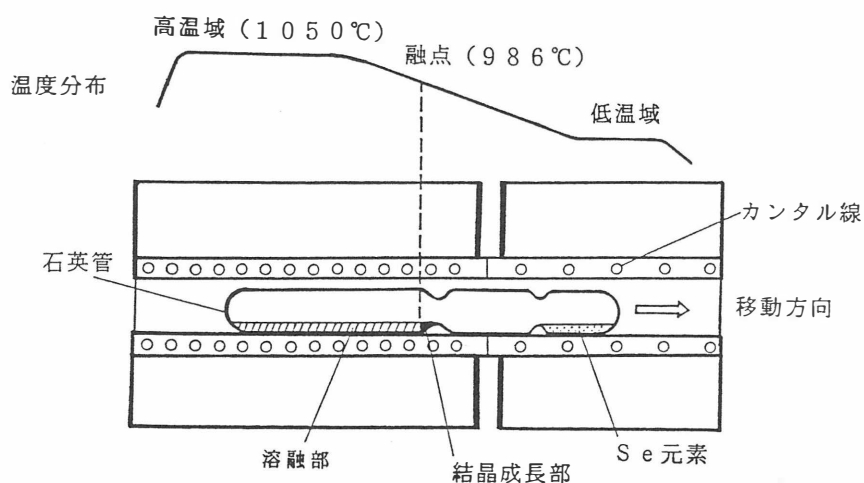


図1. 2T-HB法の電気炉構成図

3. 実験結果

作製した結晶は $Cu_{2-x}Se$ 系によるものか、末端部が緑色がかっていた。

各試料の組成は、位置的に見ると全体的に末端部に近づくにしたがって、 Cu/In は増加、 $Se/Metal$ は減少している。また、末端部は組成制御が良く行われなかった。なお、どの条件の結晶もヒートプローブ法で p 形伝導であることが確認されている。

Se 蒸気圧と組成の関係を図 2 に示す。 Se 蒸気圧が大きくなるほど Se の量は増加しており、蒸気圧による組成の制御は可能であると考えられる。

輸送現象では、電気抵抗率は $1 \sim 20 \Omega \cdot cm$ の範囲にあり、 Se 蒸気圧に対する依存性は見られなかった。組成制御の良く行われなかったと考えられる末端部を除いた、 Se 蒸気圧とキャリア濃度、移動度の関係を図 3 に示す。キャリア濃度は Se の蒸気圧が低いほど小さく、移動度は大きくなる傾向が見られた。

粉末 X 線回折パターンから、先端部、中央部はカルコパイライト構造であり、異相は見られなかったが、末端部には $Cu_{1.5}Se$ の異相が含まれていることが確認された。格子定数については Se の蒸気圧に対する大きな依存性は見られなかった。

光学ギャップは、すべて約 $1 eV$ であり、直接遷移形の基礎吸収端を持つことが確認された。

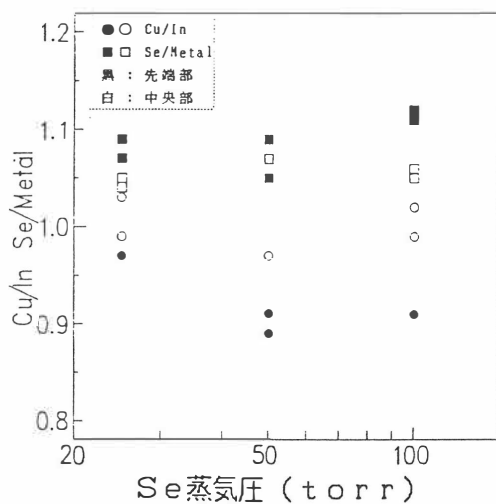


図 2. Se 蒸気圧と組成の関係

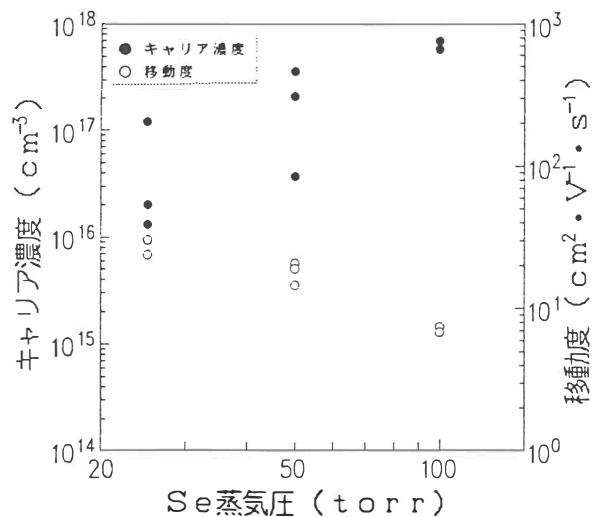


図 3. Se 蒸気圧とキャリア濃度・移動度の関係

4. まとめ

2 T-HB 法で、 $CuIn$ 合金を溶融部に用いたものからも CIS が成長することが確認された。これまでの結晶と比較してもほぼ同質のものができていることがわかった。これからは、さらに Se の蒸気圧や溶融部の Cu/In を変えて作製し、欠陥準位を調べるため、PL 測定やキャリア濃度の温度依存性を測定する予定である。

セレン過剰組成からのCuInSe₂の融液成長

東海大学 開発工学部 勝井明憲

1. はじめに

組成や欠陥の制御された単結晶（しかも、物性測定に適した大きさ、形状の）を得ることは、それらの評価法の確立と共に、三元化合物を正しく理解する上で重要である。MBE法などの非平衡な結晶成長法はそれらの制御に関し有効ではあるが、その研究はまだ初期の段階にある。その研究においては、まずLM²ヘテロエピタキシーによる格子不整の問題を解決する必要がある。本研究では、融液法をとりあげ、上記課題をより深く考察しうる基礎データを収集せんとするものである。

ここでは、CuInSe₂について、配合組成比と成長結晶の結晶品質、光学的・電気的特性との関連について報告する。

2. CuInSe₂の結晶品質

結晶は横型温度勾配凝固（HGF）法で育成した。Cu, In, Seを1:1:2の化学量論組成比に配合し、さらにそのセレン量の5、10、20および30重量%分を過剰に加え、石英管中に真空封入する。この石英封管を4~6°C/cmのほぼ一定の温度勾配を持つ電気炉内に置き、まず最高温度1090°Cに保持したのち、1.5 °C/hrの速度で冷却した。

化学量論組成から育成した場合には、結晶中に数多くのポイドやクラックを含んでいた。5%添加では、セレンを過剰に加えた効果が顕著となりそれらの数は極端に減少する。さらに、10%及び20%添加では、ポイドやクラックを含まない、1x1 cm²程度の大きさの単結晶が得られた。一方、30%加えると、セレン浴中からの溶液成長に近づき、針状や板状の結晶が成長していた。

V. G. Lambrechtは、CuInSe₂とZnSeの擬二元系について研究し、ZnSeを25%以上固溶させることにより、ポイドの発生を防ぐことができると報告している。¹⁾ 本実験の結果も、これと同様の理由に因るものと考えられる。

3. CuInSe₂の光学的特性

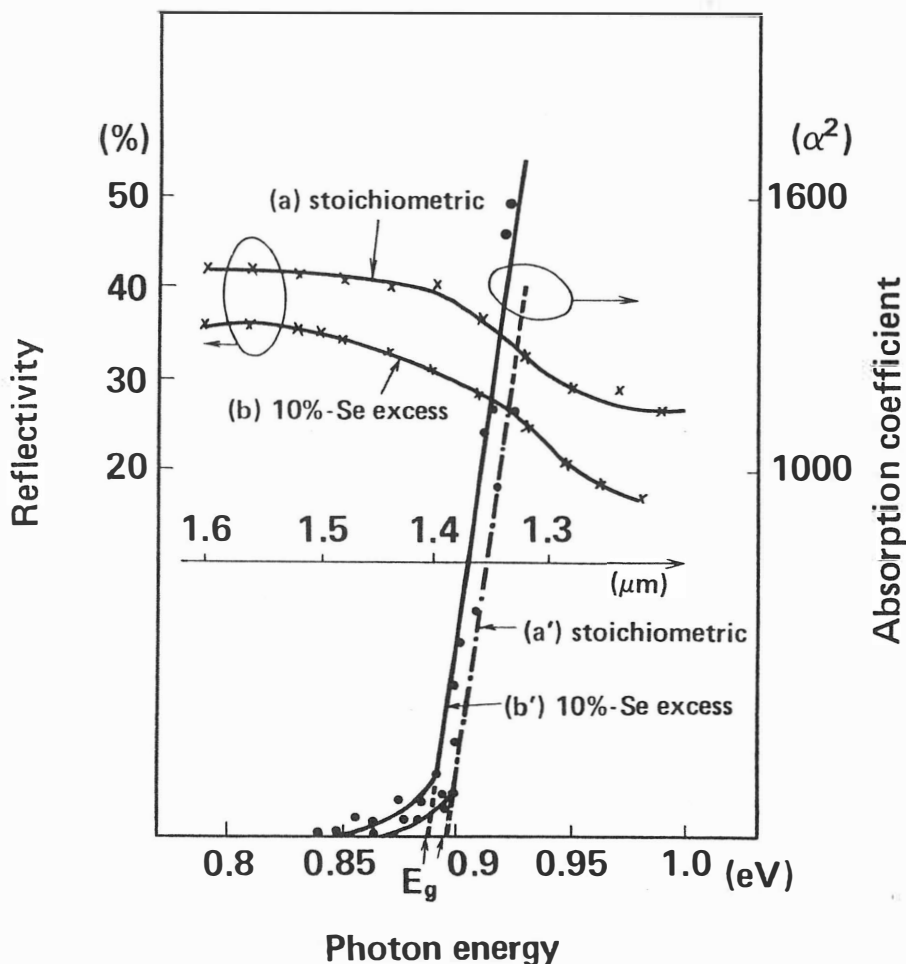
CuInSe₂単結晶の室温での反射率と吸収係数を測定した結果を第1図に示す。化学量論組成から育成したp型のCuInSe₂単結晶（比抵抗 $\rho=15 \Omega\text{cm}$, キャリア密度 $=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）の反射率を同図(a)に示すが、 $\sim 1.4 \mu\text{m}$ 以上の長波長側で約42%である。一方、10%過剰から育成した結晶の反射率(b)は(a)に比べて $1.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の領域でおおよそ5%小さくなる。

基礎吸収端近傍の吸収係数 α の波長依存性を同図(a')および(b')で示した。入射光エネルギーが0.9eV付近で α^2 は光子エネルギーに対して線型に変化しており、いずれも直接遷移型の基礎吸収端を持つことが分かる。吸収係数の線型領域を外挿することによりバンドギャップエネルギー E_g を求めると、化学量論組成(a')の場合、 $E_g \sim 0.95\text{eV}$ 、10%過剰(b')の場合、 $E_g \sim 0.87\text{eV}$ となった。このバンドギャップのシフトは、これらの結晶をp型基板とするフォトダイオードの光応答が、セレン過剰組成から育成した結晶を使用した場合、より長波長側まで感度を有することでも確認された。

4. まとめ

CuInSe₂結晶は、セレンを過剰に加えた融液組成から育成することにより、①ポイドやクラックが激減し、また②そのバンドギャップは、化学量論組成から育成した場合に比べ、長波長側に移動する。

参考文献:1)V. G. Lambrecht, Jr. :Mat. Res. Bull. 8, 1383(1973).



第1図. p-CuInSe₂の反射率および吸収係数

電着法による $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 薄膜の作成

東京理科大学, 工, 松岡俊彦 遠藤三郎 入江泰三

1 はじめに.

我々の研究室では、 CuInSe_2 薄膜を電着により作成し、太陽電池を製作している。 CuInSe_2 は、光吸収係数が大きく、 CdS との格子整合がよい。しかし禁制帯幅が 1eV 程度である。太陽電池の光吸収材の禁制帯幅としては、地球上の光のスペクトルより 1.5eV 前後が最適とされている。そこで CuInSe_2 のなかに Ga を混ぜて $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ の混晶系として、禁制帯幅を広げることにした。

$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ は、 x の値を変化させることによって禁制帯幅を 1.0eV ($x=1$)から 1.7eV ($x=0$)まで変化させることができる。最終的には、 1.5eV ($x=0.2$)として、太陽電池に応用する。

我々の研究グループには、 CuInSe_2 についての電着についての実績があるので、まず CuGaSe_2 の電着を試み、それから CuInSe_2 との混晶にしやすい電着条件を見つけることを目的とする。

2 実験の概要.

実験① CuInSe_2 と同じ条件で CuGaSe_2 の電着を試みた。

その結果、この条件では Ga がうまく付着しなかった。

実験② Ga の pH 電位図¹⁾をもとに Ga のみの電着を行った。この電位図は、 Ga のみで書いてあるが、実際に Ga^{3+} イオンのみを電解液中に入れることは不可能なので、 Ga^{3+} 、 Cl^- イオンを用いて行った。

実験③ 実験②で Ga が電着できることが確認できたので、 CuGaSe_2 の電着条件を探る。

3 実験結果.

(1) 実験①について、 CuInSe_2 と同じ条件では、 Ga がうまく電着されず、組成は、図1のようになった。これは電解液温度が 40 度のときのもので、電解液温度が室温のときは Ga は全く検出されなかった。

(2) 実験②について、電解液中に Ga 、 Cl イオンのみを入れて電着を行った。

その結果から得られる pH 電位図を図2に示す。

(3) 実験②より Ga が電着できるとわかった。実験③では、 Ga イオンを他に比べて多く入れて電着を行った。 $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se}=1:4:2$ とした。

(CdS では $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se}=1:1:2$) 電解液温度は 40 度である。

また、電解液の pH 値は 2.18 とした。これは、白色沈澱(Ga_2Se_3)のできない限界値である。図3はこのときの分極曲線である。分極曲線上の点I~Vにおける組成比を図4に示す。これによると点IIIとIVの付近つまりカソード電位

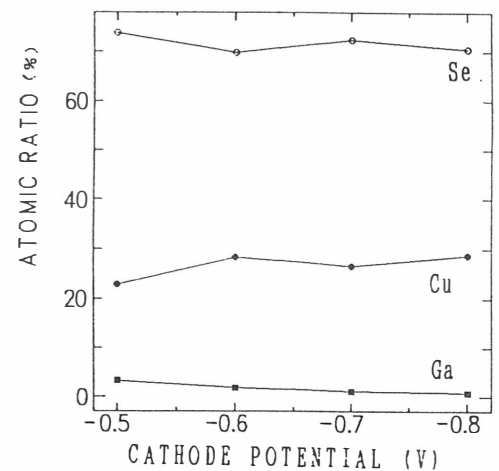


図1 CuInSe_2 と同条件での組成比

-0.7 V ~ -1.0 V (vs. SCE)の辺りで化学量論比に近いものが得られている。しかし、この辺りでカソード電位を細かくとって電着してみると太陽電池にとって最適な組成比のものが出来るカソード電位の範囲は非常に狭いことが解った。

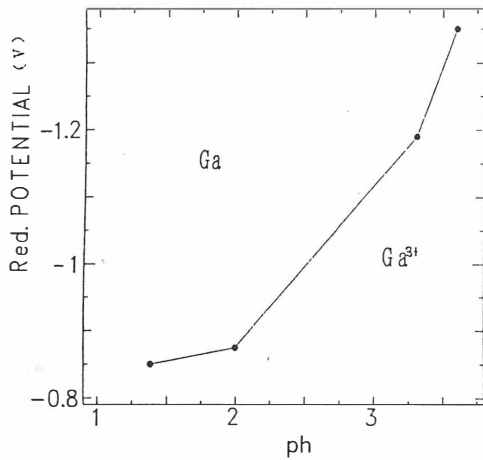


図2 GaCl₃のpH電位図

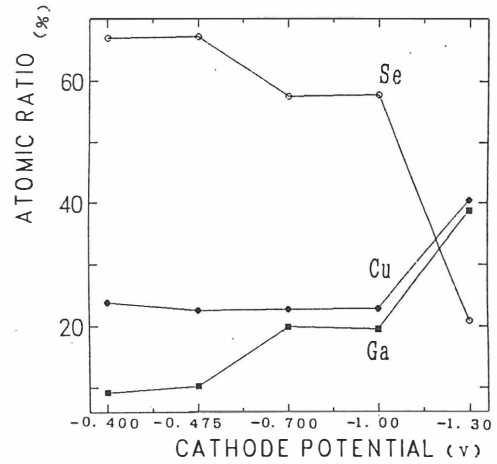


図4 点I~Vでの組成比

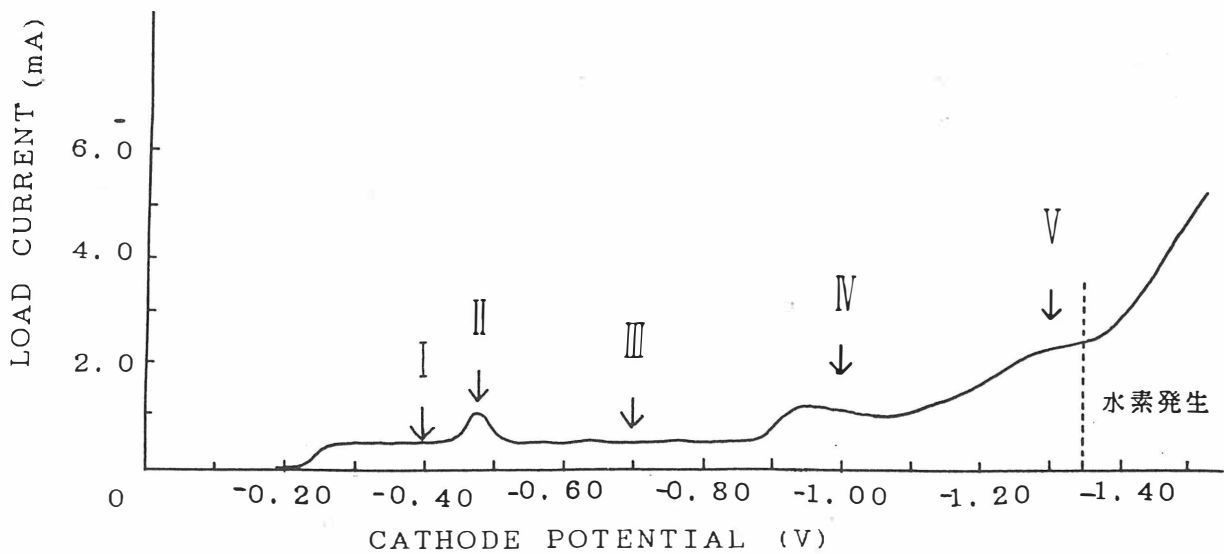


図3 CuGaSe₂の分極曲線

4 まとめ及び今後の方針.

- ・ 組成制御について、実験③の電解液ではカソード電位による制御は限界にきている。そこで電解液の構成を変える。

- ・ 膜質について、現段階では、表面の状態が悪い。これは電流が流れすぎるため、電流をおさえることによって改善される。それには、電解液中のイオン濃度を低くしたり、pH値を大きくしたりということが考えられる。イオン濃度を低くすると、電着中の電流は小さくなったが、むらが出たので、攪はんを行う。

- ・ CuGaSe₂は、CISに比べ、電着するときのカソード電位が高いので、電解液に含まれるイオンを変えて、レドックス平衡をずらして電着を行う。

5 参考文献.

- 1) POURBAIX. Atlas of electro chemical equilibria in aqueous solutions

スパッタ法によるCuInSe₂薄膜太陽電池の作製・評価

東理大・工 松田政則 遠藤三郎 入江泰三

1. はじめに

CuInSe₂ (CIS) は、I-III-VI₂ 族系化合物半導体でカルコパイライト形の結晶構造を持ち、禁制帯幅 (E_g) が約 1 eV の直接遷移形半導体で光吸収係数が大きく、比較的長波長まで感度の高い太陽電池を作ることができ、薄膜太陽電池材料として注目されている。

今回我々は、成膜の組成が原料の組成に近いと一般に言われ、大面積成膜に拡張する際に再現性を含めた組成制御が比較的容易なことが知られているスパッタ法を用いて CIS 薄膜の作製を行った。

2. 実験方法

Cu, In, Se をそれぞれ 1 : 1 : 2 の組成比で化学量論的に秤量し、ノーマルフリージング法を用いて CIS の結晶を作製、この CIS バルク結晶を粉碎してプレスしたものをターゲットとして用いた。そして、高周波スパッタ法を用いて CIS 薄膜の作製を行った。作製条件としては、スパッタ時間、基板温度、高周波出力をそれぞれ変化させた。なお、すべて 4.0×10^{-1} (Pa) の Ar 雰囲気中でスパッタを行った。

3. 実験結果及び考察

図 1 に、高周波電源出力に対する膜厚の変化を示す。試料のスパッタ時間は 30 min である。図より、高周波電源出力と膜厚との関係は、比例関係にあるといえる。また、光吸収材料として働くために必要な膜厚 (1 μm ~) を得るためには、高周波電源出力 100 W で、30 min 程度のスパッタ時間が必要であることがわかった。

図 2 に、基板温度 T_s = 300 °C、スパッタ時間 30 min で作製したスパッタ膜の組成分析 (EPMA) の結果を示す。高周波電源出力が 75 W までの範囲では Cu / In 比の変化はほとんど見られないが、高周波電源出力 100 W においては Cu / In 比が減少している。これは、ターゲットから In が多量に飛び出したか、もしくは、膜表面から Cu と Se の化合物として抜けたかしたためではないかと思われる。また、基板温度を上げないで作製したスパッタ膜に比べ T_s = 300 °C で作製したスパッタ膜では Se の値が減少しており、基板温度を上昇させることによって膜表面から Se が抜けていることが分かった。Se が膜表面から抜けることによって、Se / (Cu + In) 比が 1 に近づいた。

図 3 に、基板温度 T_s = 300 °C、スパッタ時間 30 min で作製したスパッタ膜の X 線回折パターンを示す。図より高周波電源出力が低い場合に、44° 付近にピークが現れていることがわかる。これは、Cu₂Se によるものではないか

と思われる。また、 26.6° 付近のピークが低出力のところでは小さく、結晶性があまり良くないようである。このことに関しては、膜厚が薄かったということがその原因の1つであると思われる。

4. まとめ

高周波電源出力と膜厚とが比例関係にあり、高周波電源出力100Wで30min程度のスパッタ時間が必要であることが分かった。また、基板温度を上昇させて作製したスパッタ膜では膜表面からSeが抜け、 $Se / (Cu + In)$ 比が1に近づいた。今回は、基板温度を300°Cで作製したが、さらに基板温度を上げて作製を試みたいとも考えている。

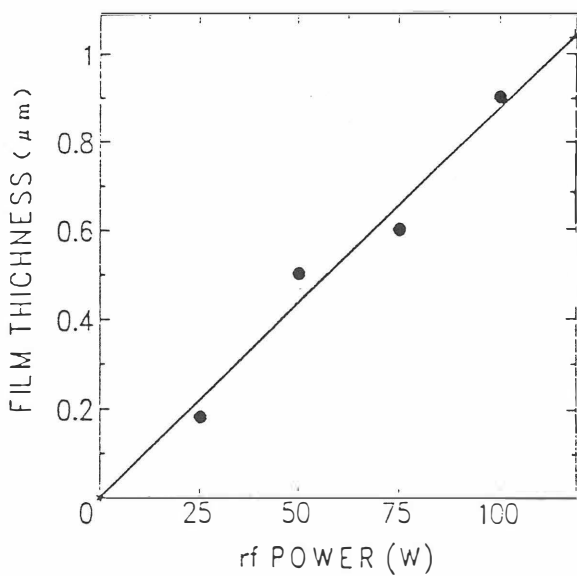


図1. 高周波電源出力に対する膜厚の関係

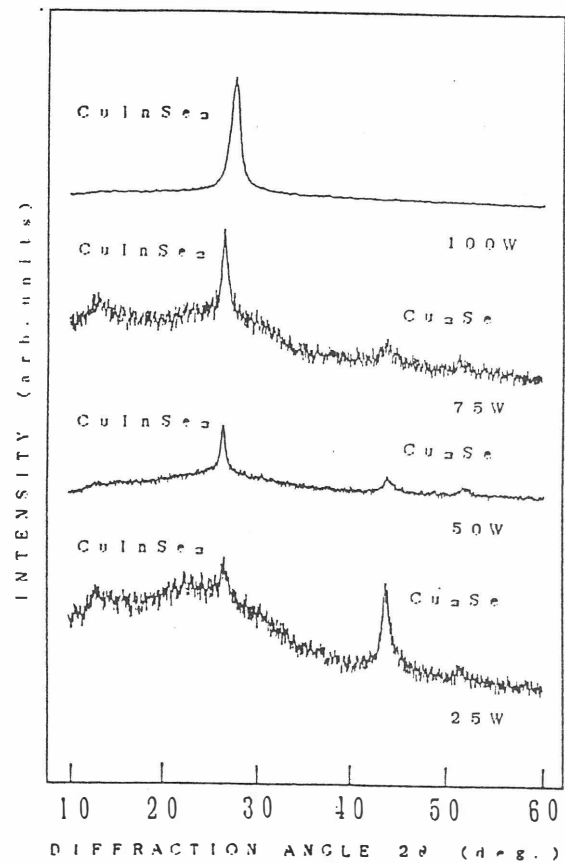


図3. CISのX線回折パターン ($T_s = 300^\circ\text{C}$)

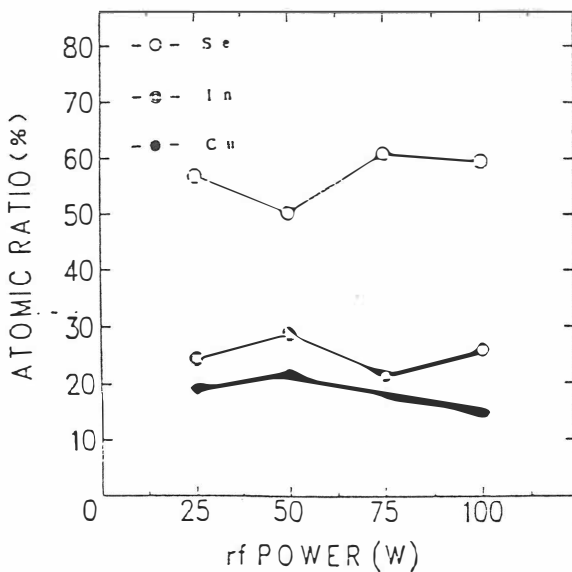


図2. 高周波電源出力に対する組成比の関係 ($T_s = 300^\circ\text{C}$)

CuAlSe₂の減圧MOCVD成長と評価

秩父重英、松本 智 慶應義塾大学理工学部
白方 祥、磯村滋宏 愛媛大学工学部

序)

カルコパイライト半導体CuAlSe₂は室温における禁制帯幅が約2.7eVであり青色発光素子材料として期待できる。しかしながらバルク単結晶、MBE成長エピタキシャル薄膜単結晶ともにPLでは橙から赤色(約2.0eV)のブロードな発光しか得られていない。これらは結晶の品質を反映していると思われる。本研究では、ヘテロ接合の連続成長に適している、III-V族化合物半導体成長で成功をおさめたMOCVD法でCuAlSe₂薄膜単結晶を成長し、その特性について評価した。

MOCVD成長と評価)

CuAlSe₂成長には、温水循環式縦型石英反応管を持つ減圧MOCVD装置(ベンテックSCV-2000QR)を用いた。各原料にはシロペンタメチル銅トリエチルオスフィン(CpCuTEP)、エチルメチルアミン(EDMAA1)、ジメチルセレン(DMSe)を用いた。また、VI族原料に比較のためジメチルセレン(DESe)を用いた。成長条件は、成長圧力300Torr、成長温度550~640°C、VI/III比200~500(DMSe)、30~100(DESe)である。基板にはLEC半絶縁性GaAs(100), (110), (111)A, (111)BおよびストープGaP(100)を用いた。

成長薄膜の組成は、EPMAとEDXにて評価した。また、断面TEM試料を用いてスポットEDXも行った。透過電子線像はGaAs基板のへき開面に相当する方向から、垂直に入射して<110>撮影した。成長方向は主にx線回折で調べ、GaAsを第1結晶に用いて2結晶測定も行った。

ホール測定はvan der Pauw法を用いた。また、PLおよびPR測定は愛媛大学にて白方らによって測定された。PL測定はHe-Cdレーザ325nm励起(10mW)で8Kから室温の間で行った。PR測定は、He-Cdレーザをポンプ光に使い、プローブ光としてヨウ素ランプの白色光を試料表面に照射し、反射光を分光した。PR信号($\Delta R/R$)はロックイン出力(ΔR に比例)をフォトマルの直流出力(R に比例)で割算して得た。測定は77Kである。

結果と考察)

図1に、DMSeを用いてGaAs(001)基板上に成長したCuAlSe₂の断面TEM格子像とTEDパターンを示した。格子像は一部スポットEDX測定した際に劣化した部分を除き明瞭に観察されている。また、TEDパターンでは禁則位置にスポットが現れた形跡はなく、Cu:Al:Se=1:1:2の組成になっている試料では双晶パターンも観察されなかった。2結晶x線の半値幅は300秒程度であった。白方らの報告(本研究会)にあるように、GaAs(001)基板上にはc軸のみに配向して成長しており、GaP(001)基板上にはc軸がGaP(001)面に平行になるように、GaPの<100>および<010>双方向にc軸が向いて成長していた。

PR測定の結果、GaAs(001)上に成長したCuAlSe₂のA, B, C価電子帯に相当する遷移が各々2.715, 2.844, 2.993 eVに現れた。これらの値はヨウ素輸送結晶の測定結果である2.735, 2.847, 3.035 eVに近い値となっている。また、Cu原料に対するAl流量の比を大きくし、結晶をAl-richにすると、低エネルギー側に遷移が現れたり、結晶の品質を表すブロードニングパラメータΓが大きくなった。一方、成長温度を600°Cに固定した場合のストイックなCuAlSe₂の最適成長VI/III比はDMSeとDESeで一致せず、それぞれの最適条件で成長

した結晶の Γ はA, B, C各々DMS₂で33.7, 34.8, 45.7meV、DESeで17.9, 22.6, 27.9meVであり、DESeを用いて成長した結晶の方が高品質であると考えられる。

図2には、DESeを用いて成長した結晶の8K、77KにおけるPLスペクトルを示した。微弱なブロード発光帯の他に、ピーク2.3eV、半値幅0.28eVの発光が現れた。目視では緑の強い黄緑色であった。2.3eVの発光は励起光強度を下げると低エネルギー側にシフトしており、やや深めのD-A発光であると思われる。PL強度は温度上昇とともに減少し、強度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、低温側から10meV、20meV、50meV、液体窒素温度以上では約250meV程度であった。このPL発光はスピン材料トリックなCuAlSe₂では、最も短波長の発光である。また、結晶がAl-richになるとこの発光は消失した。

まとめ)

CuAlSe₂薄膜をMOCVD法で成長し、PR測定によってA, B, C遷移エネルギーを求めた。また、成長条件を変化させる事により、緑色に発光する結晶を成長することができた。

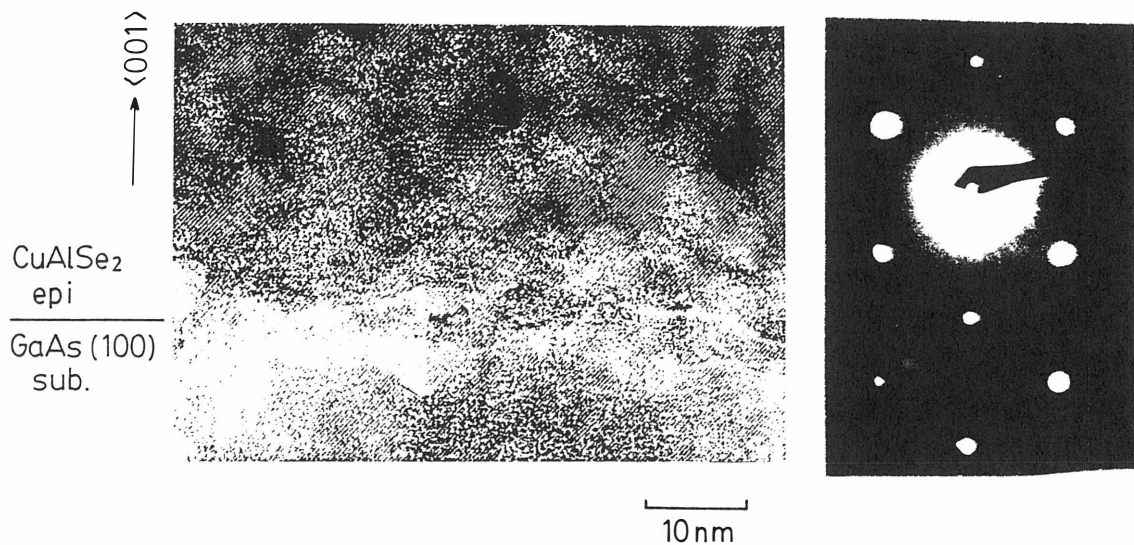


図1 CuAlSe₂/GaAs (001) 構造の断面TEM格子像とTEDパターン

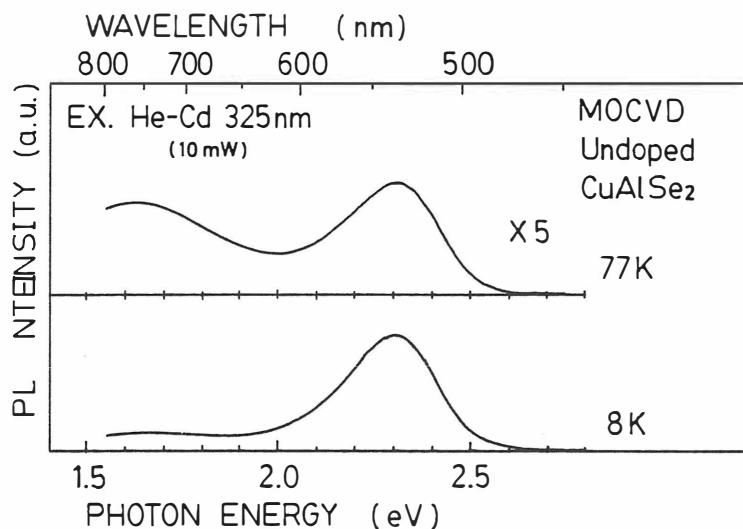


図2 MOCVD成長CuAlSe₂/GaAs (001) のPLスペクトル

CuGaS₂の減圧クロライドエピタキシャル成長

山梨大学 工学部 宮地義祐、加藤孝正、松本俊

はじめに

GaAs(100)基板上にCuGaS₂のエピタキシャル成長を実現するためには、c軸成長が必要である。しばしば見られるa軸成長混在の原因として、成長直前の基板表面の荒れ、汚染が考えられる。クロライド法における基板表面の荒れは、塩化物原料から発生するHCl、Cl₂などによるエッチングが原因である。^{1,2)}これを抑制するためには、原料供給を制御して、不用の塩化物に基板を触れさせないことが重要である。本稿では、超減圧(10⁻⁴Torr)の成長雰囲気を利用した高品質CuGaS₂エピタキシャル膜について述べる。

実験

10⁻⁴Torrの高純度水素ガス雰囲気中に塩化銅(CuCl)、金属ガリウム(Ga)、硫黄(S)をクヌーセンセル型つぼから蒸発させ、GaAs(100)基板上にCuGaS₂を成長させた。GaAs基板は5H₂SO₄+H₂O₂+H₂Oで化学エッチングし、成長時と同じ水素圧力中で650℃、5分間加熱する。この間に各原料セルを所定の温度に昇温し、シャッターを開いて成長を開始する。原料セル温度は、CuClセル温度205、215、225、235℃、Gaセル温度847、900℃と変化させ、CuとGaの供給比の影響を調べた。硫黄原料温度は比較的制御が困難で、本実験ではS過剰供給条件と思われる。基板温度は650℃に固定し、成長時間は4時間である。前回^{3,4)}は、基板ホルダー、ラジオシールド等ステンレス板を用いたが、クロライド原料による腐食を抑えるため、今回はモリブデン板を用いた。この改良はa軸成長の排除に有効であった。成長層の評価は、X線回折、ホリネンス(11K、Hgランプ励起)、SEM観察で行った。

結果

T_{Ga}を847℃一定にしてT_{CuCl}を変化させると、表1に示すようにT_{CuCl}=225℃のときX線回折(004)ピークの強度が最大、半値幅は最小になり、最も良質の結晶が得られ、その後で結晶性が悪化した。しかし、いずれの試料にもCuGaS₂(200)回折ピークは認められず、a軸成長の混在はない。

表1. 原料温度と成長膜の特性

No.	T _{Ga} (°C)	T _{CuCl} (°C)	膜厚 (nm)	(004) X線回折 半値全幅Δ(2θ)*	X線強度比 (004)/GaAs(200)	励起子発光	表面	格子定数c (Å)
130	847	205	220	0.15°	0.7%	認められる	鏡面	10.430
129	847	215		0.15°	0.9%	認められない	鏡面	10.463
131	847	225	370	0.11°	4.7%	認められる	鏡面	10.427
134	847	235		0.33°	0.2%	認められない	非鏡面	10.443
135	900	235		0.09°	10.2%	認められる	非鏡面	10.432

* GaAs(200)ピークの半値全幅は0.03°

$T_{CuCl} = 225^\circ C$ の試料のPLスペクトルを図1に示す。深い準位の関与した赤色、黄色発光が支配的であるが、2.40eV付近にD-A^{*}7発光が観測され、2.50eV付近には励起子によると思われる発光が弱いながらも認められた。 $T_{CuCl} = 225^\circ C$ 以下の試料の成長表面は鏡面状で、ほぼ均一な干渉色が見られた。SEM観察では<110>方向に走る構造が認められた。 T_{CuCl} を235 $^\circ C$ にすると、上述のX線特性の低下とともに、成長表面も非鏡面になった。同時にPL特性も悪化し、深い準位の発光のみになった。これは、Cu過剰供給による特性劣化と思われる。

次に、Ga不足を補償するために $T_{CuCl} = 235^\circ C$ で T_{Ga} を900 $^\circ C$ に上げて成長した。試料のX線回折スペクトルを図2に示す。(004)ピークの半値全幅は0.09 $^\circ$ とNo.131の試料より狭くなり、ピーク強度も増大した。2.50eV付近の励起子発光も、より明確に観測され、深い準位の発光は相対的に低下した。ただし、この試料は非鏡面を呈するが、これは原料供給量が多すぎたためと思われる。

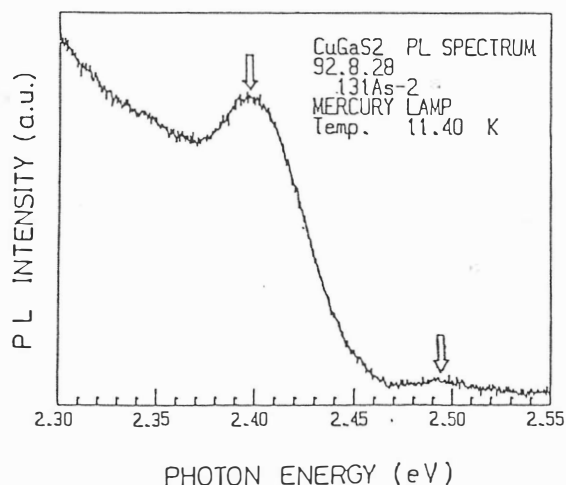


図1. PLスペクトル

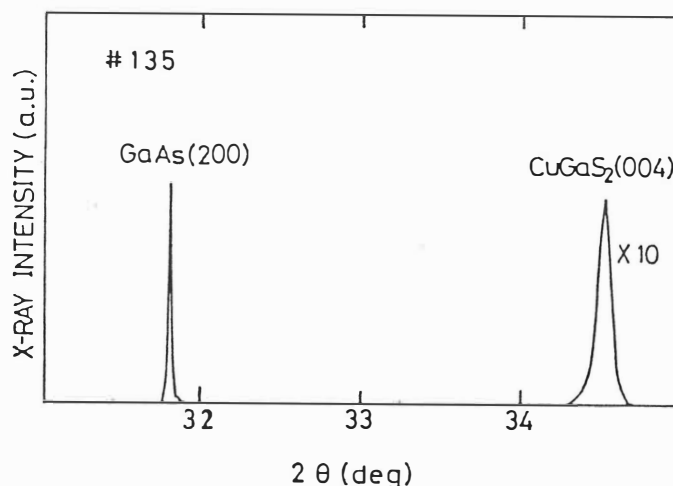


図2. X線回折スペクトル

まとめ

GaAs(100)基板の上に、CuGaS₂(001)面がエピタキシャル成長した。Cu/Ga供給比を最適化して成長した成長速度92.5nm/hの膜厚370nmの鏡面状試料で、2.50eVの励起子発光が認められた。

文献

- 1) A.Yanauchi, H.Saito, H.Kinto and S.Iida : J.Cryst.Growth 99 (1990) 752.
- 2) Y.S.Pu, T.Kato, T.Matsumoto : Jpn.J.Appl.Phys. 印刷中
- 3) 松本 俊, 浦 永慎, 秋山 典洋, 宮地 義祐, 加藤 孝正 : 第39回応物予稿集 No.0 P1272 (1992)
- 4) 秋山 典洋, 宮地 義祐, 加藤 孝正, 松本 俊 : 第39回応物予稿集 No.3 P1200 (1992)

フォトリフレクタンス法によるMOCVD成長CuAlSe₂の評価

白方 祥、磯村滋宏
秩父重英、松本 智

愛媛大学工学部
慶応義塾大学理工学部

はじめに

CuAlSe₂はバンドギャップ2.7eVの直接遷移型半導体であり、青色発光素子材料として期待されている。近年この化合物のエピタキシャル成長が、MBE法やMOCVD法により試みられている。ワイドギャップI-III-VI₂化合物エピ層の評価は一般にフォトルミネッセンス(PL)により行われているが、CuAlSe₂はバルク単結晶においてもバンド端に発光を示さないため、CuAlSe₂エピ層の新しい評価法が必要とされている。

ところで、非接触非破壊の変調分光法の一つであるフォトリフレクタンス(PR)法はエレクトロリフレクタンス(ER)法と同様に誘電関数の3次微分に等価なシャープなスペクトルを示すことから、半導体超格子等の電子状態の評価に用いられている。これまでに我々は、CuGaS₂単結晶の評価にPR法を応用し、エキシトンやバンドに基づいた結晶評価について報告してきた。

本研究では、MOCVD法によりGaAsおよびGaP基板上に成長したCuAlSe₂エピタキシャル層をPR法により評価した結果を述べる。

実験方法

測定に用いたCuAlSe₂エピタキシャル層は減圧MOCVD法により慶応義塾大学において秩父らにより成長されたものを用いた。基板としてGaAs(001)、およびGaP(001)を用いた。原料ガスはCpCuTEP, EDMAAlおよびDMSeであり、成長温度は600°C、成長圧力は300Torrである。膜厚は約500nmである

PR測定にはポンプ光としてHe-Cdレーザの325nm線(約10mW)を520Hzでチョップして用いた。プローブ光としてヨウ素ランプの白色光を試料表面に照射し、反射光を分光し、光電子増倍管で検出した。PR信号($\Delta R/R$)はロックインアンプの出力(ΔR に比例)を光電子増倍管の直流出力(R に比例)で割り算して得た。測定は全て77Kで行った。

実験結果および考察

図1にGaAs(001)およびGaP(001)基板上に成長したCuAlSe₂のPRスペクトルを示す。CuAlSe₂/GaAs(001)ではBおよびC遷移が強く、A遷移は弱く観測される。このことは、PRスペクトルがE \perp cの偏光選択則を反映していることを示しており、CuAlSe₂の結晶c軸がGaAs(001)面に垂直に配向しているというX線回折結果と矛盾しない。また、CuAlSe₂/GaP(001)のPRスペクトルではA遷移が最も強力であるが、BおよびC遷移も十分な強度で観測される。X線回折測定結果は、CuAlSe₂/GaP(001)においてCuAlSe₂のc軸がGaP(001)面に平行に存在することを示しているが、図1のPRは無偏光測定の為、E \parallel cおよびE \perp cの両成分が同等の割合でPRスペクトルに寄与しているものと思われる。CuAlSe₂のc軸がGaP(001)面に平行に成長した場合、CuAlSe₂のc軸はGaPの $\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 010 \rangle$ の何れかの方向に向く場合、および $\langle 100 \rangle$ を向いたドメインと $\langle 010 \rangle$ を向いたドメインが混在する場合が考えられる。前者の場合は偏光PR測定を行えば偏光に依存してE \parallel c(A遷移)とE \perp c(BおよびC遷移)のそれぞれに対応したPRスペクトルが現れるはずである。図2にCuAlSe₂/GaP(001)の偏光PRスペクトルを示すが、PRスペクトルに偏光依

存性は観られない。このことは、c軸がGaPの<100>を向いたドメインと<010>を向いたドメインが同等の割合でCuAlSe₂層内に混在していることを示している。

PRにより求めたA, BおよびC遷移のエネルギーより、 Δ_{CF} を求めバルク単結晶の値と比較した。CuAlSe₂/GaAs(001)の $-\Delta_{CF}$ は0.16eVであり、バルクの値0.14eVよりも大きい。これは、エピ層の正方晶歪(2-c/a)がバルクのものよりも大きいことを示しており、CuAlSe₂とGaAsの格子不整合によるCuAlSe₂層の格子歪(c軸方向の圧縮歪)が生じていることを示唆している。CuAlSe₂/GaP(001)においては $-\Delta_{CF}$ は0.13eVとバルクの値より小さくCuAlSe₂層にc軸方向の引っ張り歪が存在していると考えられる。

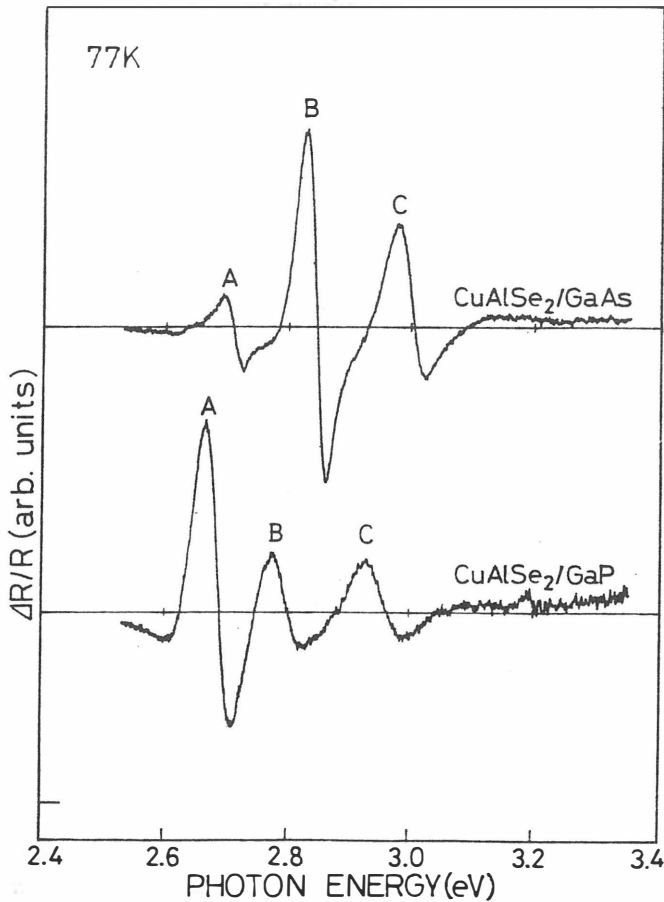


図1 CuAlSe₂/GaAs(001)およびCuAlSe₂/GaP(001)のPRスペクトル

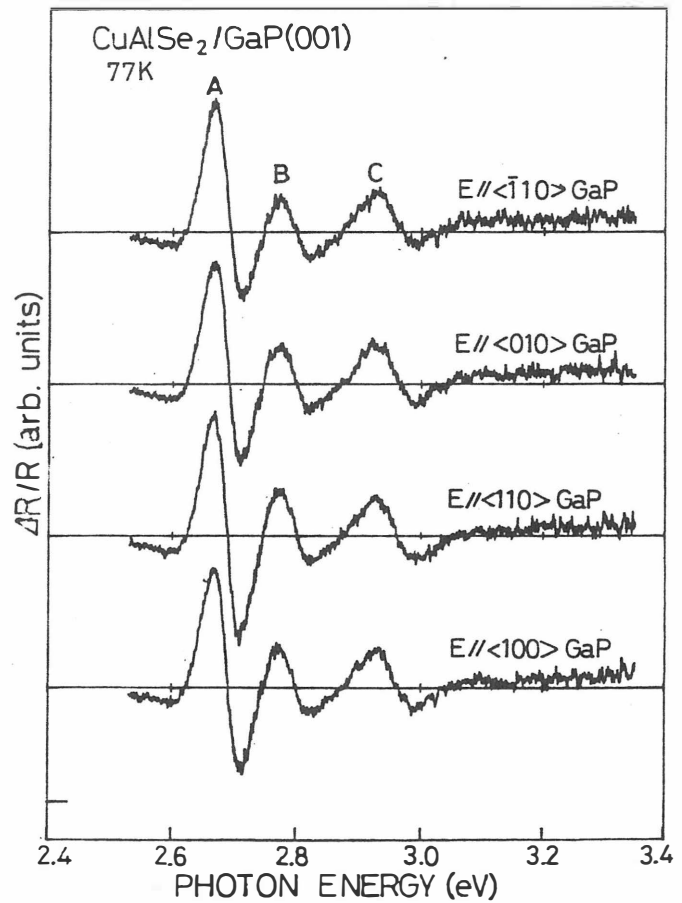


図2 CuAlSe₂/GaP(001)のPRスペクトルの偏光依存性

まとめ

CuAlSe₂エピタキシャル層のPR測定を行い、PR測定は偏光選択則を利用した成長層の配向性の評価や、格子不整合により生じる格子歪の評価に有効に利用できることを示した。また、ここでは述べなかったが、PLには大きな変化が無いことにもかわらず、PRスペクトルにおける遷移エネルギーや線幅はMOCVD成長条件に依存して大きく変化し、成長条件の最適化にPR法が有用であることがわかった。

有機金属気相成長法による銅カルコパイライト化合物のヘテロ積層構造

東京工業大学 工学部 像情報工学研究施設

本田 徹、秋田 宏、鬼頭伸一郎、原 和彦、吉野 淳二、柊元 宏

1. はじめに

CuGaSe_2 、 CuGaS_2 、 CuAlS_2 及びこれらの混晶系は、直接遷移型であり、短波長発光デバイスへの応用が期待できる。また、GaP基板上に格子整合を取ることが可能であり、格子整合を基板と取りつつ禁制帯幅を1 eV程度変化させられる。よって、これらの化合物のレーザーダイオードへの応用を目的として5元カルコパイライト混晶、 $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ を用いたカルコパイライトのヘテロ積層構造を作製した。薄膜の成長方法は、有機金属気相成長法(MOVPE)を採用した。原料にはシクロペンタジエニルトリエチルホスフィン銅($\text{CpCu}\cdot\text{TEP}$)、トリエチルアルミニウム(TEAl)、トリエチルガリウム(TEGa)、ジターシャリーブチル硫黄(DtBS)、ジエチルセレン(DESe)を銅、アルミニウム、ガリウム、硫黄、セレンの原料として用いた。成長条件をTable1に示す。成長圧力は常圧、成長温度は600°Cで行った。

2. 実験結果

$\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{GaP}(100)$ のSEM断面写真をFig.1に示す。この結果、界面状態は平坦であり、写真上では組成が遷移している領域はみられない。また、VI族の組成については、 $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{GaP}(100)$ 単膜のX線回折測定より求めた結果、ほぼ格子整合した $y=0.72$ であった。また、 $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ のAlの組成は $x=0.15$ 程度であった。

Fig.2に $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{GaP}(100)$ および $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2/\text{GaP}(100)$ のフォトルミネッセンスを示す。試料の膜厚は $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 層が $0.65\mu\text{m}$ 、 $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 層が $0.60\mu\text{m}$ である。測定は35Kで行った。励起光源には、 Ar^+488nm を用いた。積層構造にすることにより、単膜の場合と比較して深い準位からの発光が抑えられている。また、積層構造における $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 層の膜厚は単膜のものと同程度だが、積層構造の方が3~4倍強い発光を示した。これらの試料は、活性層が $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 、障壁層がGaPまたは $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ のシングルヘテロ構造に対応する。組成より換算した禁制帯幅は $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ が低温で約2.25eV、 $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ が約2.4eV、GaPが2.32eV(77K)である。また、屈折率もバンドギャップに対応することから $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ を障壁層に用いたときの方が光の閉じこめ効率が高く発光強度が高いと思われる。

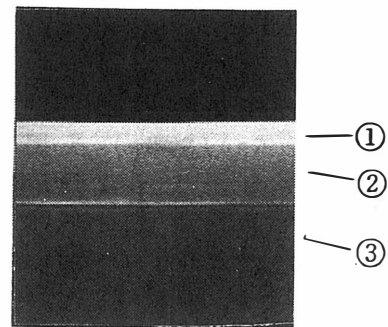
さらに $\text{CuGa}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 層の膜厚を薄くし、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $\text{Cu}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ 層の膜厚を $0.5\mu\text{m}$ にした試料のPLスペクトルの励起強度依存性をFig.3に示す。主な発光ピークは2.15eV付近のDA対発光と思われる発光と2.24eV付近にみられるバンド端付近の発光である。励起強度増大に従い、2.15eVの発光は高エネルギー側にシフトしてゆき、発光強度は比例して増大する。また、バンド端付近の発光はいくつかのピークがみられるが、高エネルギー側のピークが徐々に強くなってゆく傾向がみられた。

3. まとめ

GaP基板に格子整合した $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ を有機金属気相成長法により作製した。また、これを用いて $\text{CuGa}(\text{S}, \text{Se})_2/\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2/\text{GaP}(100)$ カルコパイライトヘテロ積層構造を作製した。この結果、界面状態が平坦である積層構造が作製できた。また、フォトルミネッセンス測定の結果、積層構造は単膜に比べ、発光強度が強く、またバンド端付近の発光がみられた。

Table 1 Growth conditions

Cu source	: CpCu · TEP (sub.temp. 65°C)
	H ₂ flow rate 1000cc/min.
Al source	: TEAl
	0.10-0.15 μmol/min.
Ga source	: TEGa
	1.0-1.4 μmol/min.
S source	: DtBS
	63-70 μmil/min.
Se source	: DESe
	27-30 μmol/min.
Growth temperature	600°C
Growth pressure	760Torr
ToTal H ₂ flow rate	3000cc/min.



- ①: $\text{CuGa}(\text{S}, \text{Se})_2$
- ②: $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$
- ③: GaP(100)

Fig.1 SEM photograph of a single heterostructure

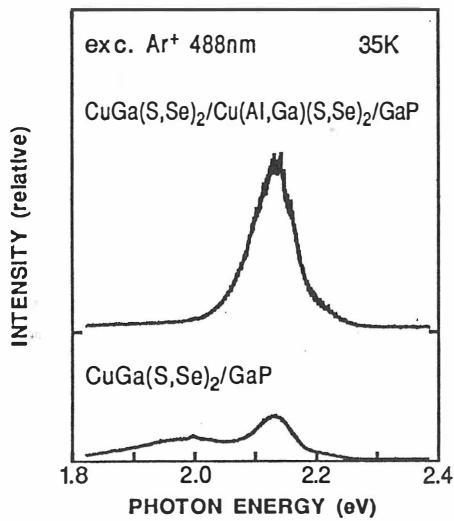


Fig.2 Photoluminescence spectra

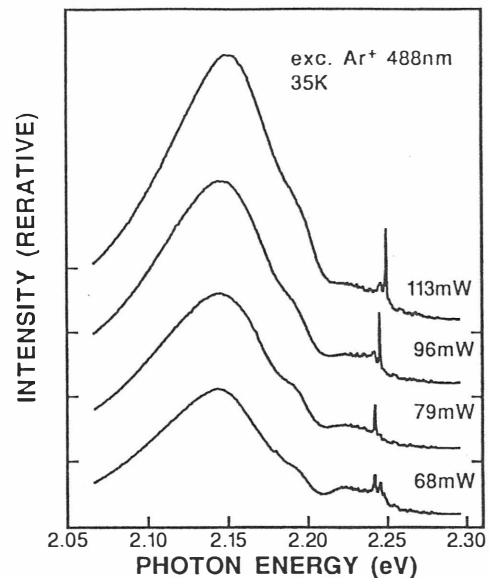


Fig.3 Dependence of photoluminescence spectra on excitation intensity

CdInGaS₄の熱処理効果 [Ⅱ]

東京理科大 工学部 理工学部*

西田謙 安藤静敏 遠藤三郎 中西久幸 入江泰三

1. はじめに

四元層状化合物半導体CdInGaS₄は、n型半導体であり室温で極めて強い赤色のPhotoluminescence (P.L.)を示すことから発光材料として注目されている。この物質は、他の半導体に比べエネルギーギャップに対する温度係数や圧力係数が大きいことから各種センサーとしての応用にも期待されている¹⁾²⁾。しかしながら、この物質は、約 $\sim 10^9$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]と非常に高抵抗であり、またCdInGaS₄結晶の発光が何に基づくのか、など基本的な事項でさえ不明な点が多い。そこで我々は、真空中、N₂中、S雰囲気中、Cd、In、Gaの各溶液中で熱処理を行ない、電気的および光学的性質に対する熱処理効果について研究を行なったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

CdInGaS₄単結晶は純度6NのCd、In、Ga、Sの各元素を化学量論的に秤量し、真空封入し、最高温度1100℃でノーマルフリージング法により作製した。この結晶を厚さ150 μm 程度にへき開し用いた。熱処理は、真空中、N₂中、雰囲気中、およびCd、In、Gaの各溶液中で450℃、10時間行なった。また真空中、S雰囲気中での熱処理では、処理時間20、40時間の場合も行なった。熱処理前後における評価は、組成分析、P.L.測定、抵抗率の測定を行なった。組成分析は、エネルギー分散型X線分光法を用いた。P.L.測定は、光源としてAr⁺Laserの488nmを用いた。試料からのluminescenceは、日本分光CT-100で分光し、R636光電子増倍管(浜松フォトニクス)で検出した。

3. 結果および検討

図1は、真空中で様々な時間で熱処理を行った試料のP.L.スペクトルである。熱処理の時間とともにP.L.発光強度が増加している。組成分析の結果より熱処理の時間とともに結晶中からSが抜けていることがわかった。つまりP.L.発光強度の増加の原因は、Sの空孔がドナーとして働くことためであると考えられる。また、抵抗率も熱処理の時間の増加とともに減少す

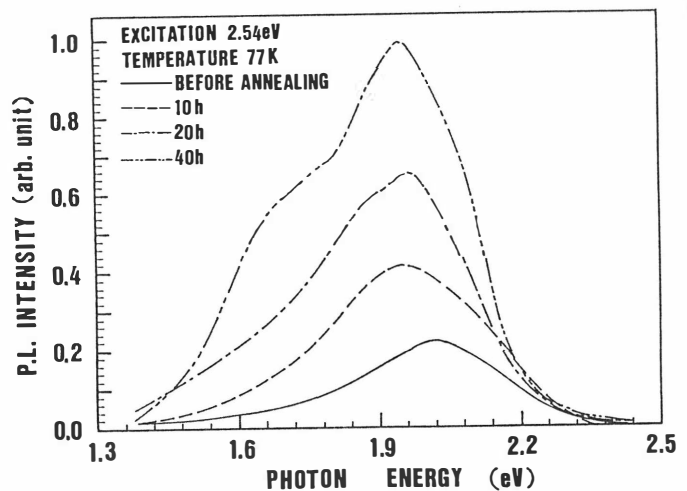


図1 真空中における種々の熱処理時間のP.L.スペクトル

る傾向があった。40時間熱処理後のP.L.スペクトルは、約1.75eV付近での発光強度の増加が認められる。また、P.L.スペクトルのピークも熱処理前の2.0eVに比べると、低エネルギー側にシフトしているようにみえる。

図2に真空中、40時間熱処理をしたP.L.スペクトルのバンド分解した図を示す。一般にCdInGaS₄の赤色発光は3つのバンドに分解できることが知られている³⁾。ここで3つの発光バンドを低エネルギー側からr₁、r₂、r₃とする。

(r₁=1.76eV、r₂=1.96eV、r₃=2.08eV) 真空中で熱処理を行なうことによりr₁、r₂—特にr₁バンドの発光が大きくなっている。Sの空孔がr₁、r₂のバンドに深い関係があると考えられる。

図3にS雰囲気中で熱処理をした場合のP.L.スペクトルを示す。熱処理時間の増加とともにP.L.発光強度が弱まっている。熱処理時間の増加とともに結晶中のSが増加していることが組成分析の結果よりわかっている。発光強度減少の原因は、CdInGaS₄結晶中に存在していたSの空孔が埋められ、ドナーが減少したためであると考えられる。

次に、抵抗率は、熱処理の時間の増加とともに、増加する傾向がある。また、Cd、In、Gaの各溶液中で熱処理を行なうと、特に抵抗率が5桁近く減少し、 $\sim 10^3$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]になった。さらに詳しい結果は、当日報告する。

4. まとめ

- 1) Sの空孔はドナーとして働く。
- 2) Sの空孔はCdInGaS₄の赤色発光において1.76eV、1.96eVの準位の発光に強く関与している。
- 3) Cd、In、Ga溶液中で熱処理を行なうことにより抵抗率は、約5桁低下した。

5. 参考文献

- 1) T. Toyoda et. al.,: Physics Letters A 107 (6) (1985) 283.
- 2) T. Irie et. al.,: J. Physics D; Appl. Phys. 18 (1985) 747.
- 3) 入江泰三: 「四元層状化合物半導体Cd_xInGaS_{3+x}(x=1, 2, …)の物性と応用に関する研究」; 昭和60年度科学研究費補助金(一般研究B)研究成果報告書

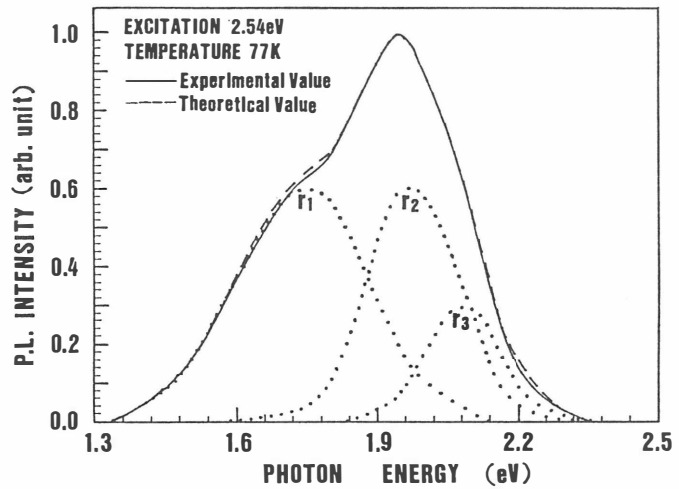


図2 真空中、40h熱処理後のP.L.スペクトルのバンド分解

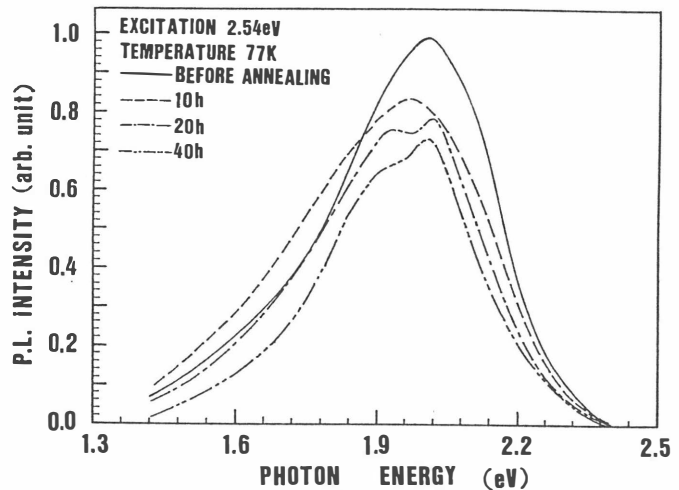


図3 S雰囲気中における種々の熱処理時間のP.L.スペクトル

AgGaS₂およびAgGaSe₂単結晶フィルタを用いた簡易ラマン分光器の試作

大阪府立大学工学部

山本信行

黄 文征

堀中博道

はじめに われわれはこれまでにAgGaS₂およびAgGaSe₂単結晶の旋光性を利用した狭帯域光学フィルタを提案し¹⁾、これらをラマン散乱を測定する際のレイ光除去の一方法として活用した簡易ラマン分光器を構成して²⁻⁴⁾、その有用性を示してきた。ここでは日本分光（株）の協力を得て試作した簡易ラマン分光器の構成とその各部の特長を紹介する。

分光器の構成

A. 分光器部

(1) **単結晶フィルタ**として米Cleveland Crystal社製の口径6×6mm²のAgGaS₂およびAgGaSe₂単結晶を(100)面で研磨したものをを用いた。この結晶方位で90°の旋光角をもたせるには、AgGaS₂で0.17mm, AgGaSe₂で0.76mmの厚さを必要とする。一对のグラントムソフプリズム（消光比：10⁻⁵以下）とAgGaS₂およびAgGaSe₂単結晶を組み合わせて構成されるこのような狭帯域除去フィルタは、室温でそれぞれ497nmおよび811nmに中心波長を持ち2×10⁻⁴以下の除去能力を示す。帯域の半値幅は5nm以下であるので497nm領域で±100cm⁻¹, 811nm領域で±40cm⁻¹以上のラマンシフトを持つスペクトルはこのフィルタによって影響を受けない。中心波長はAgGaSe₂の場合に例をとると1℃あたり0.086nm程度で変化するので励起光源の発振波長に正確に同調させるために単結晶の温度制御を電子冷却方式によって行っている。このようにして構成されるレイ光除去フィルタは、その幾何学的な制約により、集光系により試料からの散乱光を平行光束にした直後に配置されグアブリノメタにの前段に置かれる。

(2) **小型グアブリノメタ**としては日本分光製のCT-25CD(F=4.3, 迷光1×10⁻⁹以下)を採用した。上述のフィルタと組み合わせると10⁻¹³程度の迷光除去が可能となる。また、中間スリットを解放してシングルモノメタとして使用するとマルチ検出器の使用が可能である。最小分解能は0.03nm(スリット:0.01mm)であり、811nm付近では0.25cm⁻¹程度となり通常のラマン分光には十分な値である。

B. 励起光源部

(1) **小型空冷アルゴンレーザー**は現在手持ちのものがないので取付けていないが、例えば、米Ion Laser Technology社製のILT-5490A(総合出力100mW)の場合には、10mW程度の496.5nmシングルラインを波長選択できるので、AgGaS₂フィルタと組み合わせることができる。この場合、正確な同調をとるためにはAgGaSe₂単結晶を-10℃程度にまで冷却する必要がある。

(2) **AlGaAsダイオードレーザー**には、YAGレーザー励起の目的で開発された810nm帯のシングルモードダイオードレーザーが市販されている。ここでは、シャープ社製のLT017MD(出力50mW)を採用した。この種のダイオードレーザーは注入電流および温度を制御することにより、容易に半値幅1Å以下のシングルモードで発振させることが可能であり、また、発振波長を3Å程度の間隔で変化させることができるため、AgGaSe₂フィルタと

組み合わせるのに最適な励起光源となる。ただ一つの難点は、強度比にして0.1%程度のサイドバンドが残ることであり、これを有効に除去するためにはレイ光除去のAgGaSe₂フィルターの他にもう一組の透過型のAgGaSe₂フィルターを用いる必要があるかもしれない。

注入電流および温度を制御するダイオードレーザー・ドライバとしては、キルスケレ社製の06-DLD-003型ドライバと06-DTC-003型の温度コントローラを採用した。これにより、100mAまでの注入電流と0-60°Cまでの温度の制御が可能である。

C. 検出器部

(1) 光電子増倍管としては、ダイオードレーザー励起の場合には長波長感度のすぐれたInGaAs光電面をもつ浜松フォトニクス社製R2658型または、S-1感度特性をもつR406型を用いているが、アルゴンレーザー励起の場合には通常のマルチアルカリ光電面のもので十分である。いずれの場合も熱雑音電流を最小にするために電子冷却方式により冷却を行っている。

(2) ロック・イン・アンプとしては通常のアナログ型が便利であるが、最近開発された米Standard Research System社製SR850型デジタル・ロック・イン・アンプを採用した。モニタスクリーン上のディスプレイによって通常の記録計なしにスペクトルを表示できる他、測定結果をデジタルに内臓の7ビット・ディスクに落として種々の演算が可能であるので測定の能率を格段に向上させることができる。

D. 試料マウントおよび集光系

二種の励起光源からの光束を選択して試料に集光するレンズ・ミラー系により励起光を下方から入射させ、固体試料に重点をおいたゴニオメータをとりつけた試料台を設置した。集光された散乱光は平行光束としたのち、A(1)のレイ光除去フィルターを通してダブルゴニオメータに導かれる。この部分の設計試作は日本分光(株)の協力によった。

まとめ ここに試作した簡易ラマン分光器は、完成したばかりであり、種々の条件により液体試料、固体試料、単結晶試料による偏光測定などを行ってその性能を確かめる予定である。特に、ラマン・ストークス散乱とストークス散乱を連続して測定できる特長を活かした測定を行いたい。

参考文献 (1) H. Horinaka and N. Yamamoto: *Proc. 15th Congress Int. Commission for Optics (ICO-15), 1990*, p.592.

(2) N. Yamamoto, H. Horinaka and H. Mineguchi: *Proc. 8th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds, (Kishinev, 1990), Vol.1*, p.261.

(3) N. Yamamoto, H. Horinaka, Y. Cho and H. Hamaguchi: *Anal. Sci.*, **7, Suppl.**, 1991, p.581.

(4) H. Horinaka, N. Yamamoto and H. Hamaguchi: *Appl. Spectrosc.*, **46** (1992) 379.

1992年 9 月20日(日)

9:00~12:40

EXAFS法によるカルコパイライトの研究

桑原裕司、大柳宏之*、山口博隆*、白方祥**、磯村滋宏**、青野正和
理化学研究所、*電子技術総合研究所、**愛媛大工学部

3元同時蒸着法により作製された、 CuInSe_2 薄膜について、蛍光検出法による表面敏感EXAFS測定を行い、Cu K及びSe K吸収端において、 CuInSe_2 薄膜の局所構造を解析した。 CuInSe_2 薄膜の局所構造は、単結晶 CuInSe_2 に近く CuInSe_2 特有の強いIn-Se結合が生じており、In/Cu組成の変化は、Cu-Se結合には大きな影響を与えるが、In-Se結合には殆ど影響しないことを見いだした。

1. 序論

太陽電池材料として広く知られているCu系III-VI半導体では、Cu-3dとVI族のp的な状態の混成により敏感に価電子構造が変化するため、CuとVI族原子との結合長変化が光学ギャップに大きな影響を与えることが期待されている¹⁾。本研究では、ガラス基板上に成長させたカルコパイライト CuInSe_2 (CIS)薄膜について、局所構造と電気的光学的性質の関係を明らかにする目的で、広域X線吸収端微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)を測定して、Cu及びSe原子を中心とした動径分布を解析し、秩序配列に関する知見を得た。

ヘテロエピタキシー薄膜成長の初期段階の性質を理解するためには、原子分子レベルでの構造を決定することが本質的である。EXAFSは、多成分からなる単結晶あるいは多結晶に対して、注目する原子を中心とした動径分布が得られるので、最近接原子間距離すなわち結合距離を決定する目的には、非常に優れた方法であり²⁾、標準試料との比較により精度のよい解析が可能である。この手法は、物質の局所構造の情報を直接的に得ることができ、X線回折などから得られる情報と相補的である。

CuInSe_2 薄膜へのEXAFS法の適用に際し、今回の実験では測定感度を上げるために、シンクロトロン放射光を利用した蛍光検出法³⁾を斜入射の条件で用いた(表面敏感EXAFS)⁴⁾。蛍光法を使用することにより、厚い基板状に成長した数千Åから数100Åにわたる広い範囲の膜厚の試料のEXAFSを測定できるが、表面敏感な測定法により、さらに1原子層までの測定が可能である。

最終的な目的としては、局所構造と物性の関係を調べて、微視的立場から評価することにあるが、今回の試料は、ガラス基板上に成長させた CuInSe_2 薄膜を用い、Cu-Se、In-Se結合長及び温度因子を、表面敏感EXAFS法により解析し、単結晶の結果との比較を試みた。また、EXAFS実験の新しい手法についても言及する。

2. 実験

今回用いたCIS薄膜試料は、3元同時蒸着法により、石英基板上に成長させた厚さ約2 μm の薄膜である。組成の制御は、Cu/In蒸着モル比を変える(0.59-0.97)ことにより行なった。6種類の試料作製条件を表1に示す。

EXAFS実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL4Cで行なった。この実験で使用したSi(111)2結晶分光器のエネルギー分解能は、Cu K吸収端付近で約2 eVであった。X線吸収スペクトル及びX線蛍光収量スペクトルの一般的な実験法については他の文献に譲る⁵⁾。

2.1 蛍光法による極微量粉末試料の測定

従来、EXAFS測定においては、透過法による測定が一般的とされてきたが、最近我々は、自己吸収の補正が無視できる粒径の粉末試料では、直接蛍光収量を測定することにより、透過法と等価なEXAFSスペクトルが得られることを見いだした。今回は、 CuGaS_2 単結晶について、極微量の粉末試料を用いて、蛍光

法により、Ga K吸収端(11.865keV)において、EXAFSを測定した。図1に、それぞれ (a) Ga K吸収端におけるX線蛍光収量スペクトル、(b) EXAFS振動スペクトル $\chi(k)$ 、(c) $k\chi(k)$ のフーリエ変換を示す。(c)において、1.9Åのピークは第一近接のS原子によるものであり、4Å付近のブロードなピークは第二近接のCu原子及びGa原子によるものである。ピークは位相シフトの補正をしていないために、実際よりも小さな値として観測される。このように粒径を臨界値以下にした場合(自己吸収が無視できる程度)には、非常に質のよいスペクトルが得られることがわかった。このことは、逆に、極微量(透過法で測定するに量が少なすぎる場合)では、そのまま蛍光法によるEXAFS測定が可能であることを意味している。現在、透過法、蛍光法の定量的な比較を行っている。

2.2 CIS薄膜の蛍光法による測定

今回注目する試料CIS薄膜については、大気中、シンチレーション多素子検出器⁴⁾により、Cu K(8.987keV)及びSe K吸収端(12.658keV)において、蛍光X線収量スペクトル測定を行った。位相シフト決定の参照試料としてCu₂Se及びIn₂Se₃を選び、透過法により測定した。

3 結果と考察

図2にCIS薄膜のCu K及びSe K吸収端におけるX線蛍光収量スペクトルを示す。

図3には光電子の波数を関数としたCu K、Se K吸収端における規格化されたEXAFS振動スペクトル $\chi(k)$ を示す。それぞれの吸収端において、CIS薄膜(実線)、CIS単結晶(点線)のデータを比較した。両スペクトルとも単結晶と薄膜ではプロファイルの形は極めてよく似ているので、CIS薄膜

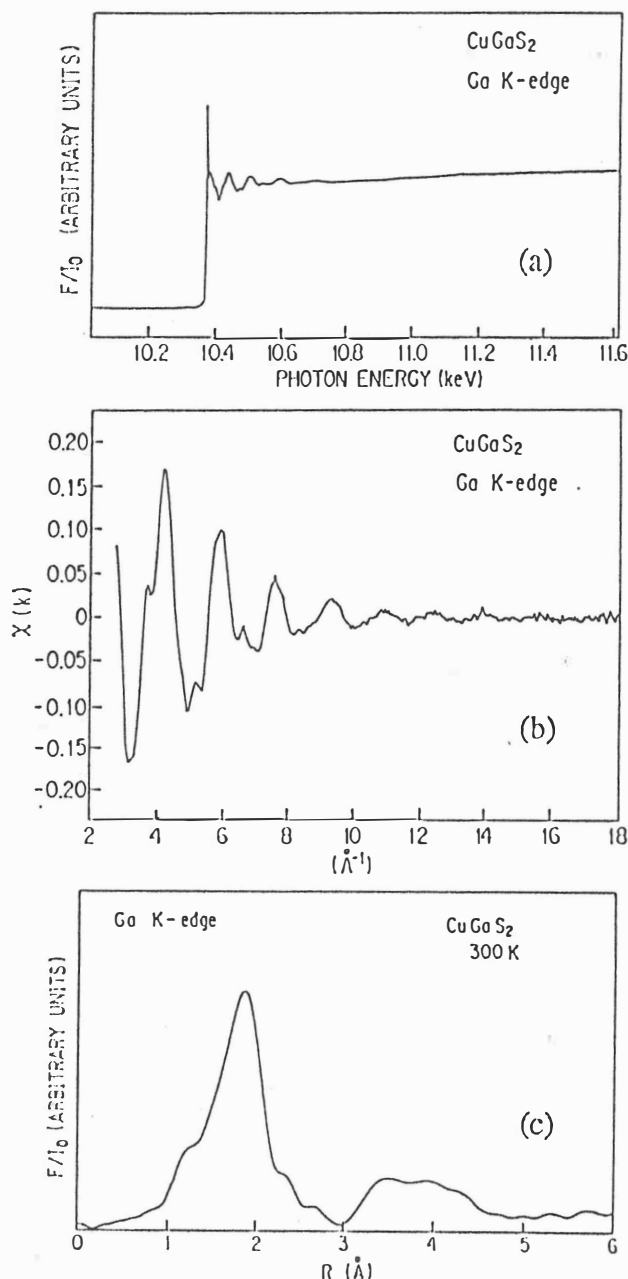


図1 CuGaS₂のGa K吸収端における (a) X線蛍光収量スペクトル、(b) EXAFS振動スペクトル $\chi(k)$ 、(c) EXAFS振動の $k\chi(k)$ のフーリエ変換。

Cu:In:Se (mol比)	Cu蒸着速度 (Å/s)	In蒸着速度 (Å/s)	In源温度 (℃)	Se蒸着速度 (Å/s)	Se源温度 (℃)	基板温度 (℃)	蒸着時間 (分)	伝導型
1:0.54:5.35	2	2.4	1035	26.4	277	420	15	p
1:0.70:5.35	2	3.1	1048	26.4	277	420	15	p
1:0.73:5.35	2	3.2	1055	26.4	277	420	15	p
1:0.80:5.35	2	3.6	1061	26.4	277	420	15	p
1:0.83:5.35	2	3.7	1067	26.4	277	420	15	n
1:0.59:5.35	2	2.6	1032	26.4	277	420	15	p
1:0.97:5.35	2	4.3	1377	26.4	277	420	15	n

表1 CuInSe₂薄膜試料作製条件

中においても原子の置換や秩序構造の乱れは生じていないことがわかる。X線回折の結果も含めて、CIS薄膜は、カルコパイライト構造を保持しており、二元化合物 (Cu_2Se 、 In_2Se_3) の混合物でないと考えられる。

図4に、Cu K吸収端 (a) とSe K吸収端 (b) における $k\chi(k)$ のフーリエ変換を示す。実線及び波線は、それぞれ、CIS薄膜、CIS単結晶からの結果である。(a)において、2Å付近のピークはCu原子から見て第一近接のSe原子によるもの、また(b)において、2.3Å付近のピークはSe原子から見て第一近接のCu及びSe原子によるものである。

正確な原子間結合距離は、二元化合物 Cu_2Se 、 In_2Se_3 から実験的に求めたCu-Se (Se-Cu)と Se-Inの位相シフトと、TeoとLeeによる理論的な後方散乱強度関数⁶⁾の値を使って、 $\chi(k)$ 曲線をフィッティングすることにより求めることができる。Cuについては、最近接原子がSeのみ、Se原子については最近接原子がCuとInであるため、結合距離を求める最小二乗フィッティングについては、それぞれ、1殻フィッティング、2殻フィッティングを行った。この解析により、Cu K吸収端からはCu-Se結合長とDebye-Waller (DW) 因子が、またSe K吸収端からはCu-Se、In-Se間の結合長およびDW因子が独立に得られる。CIS薄膜、単結晶とも、Cu-Se間よりIn-Se間のDW因子は50%以上小さいことからIn-Se結合はCu-Se結合に比べて"硬い"ことを示唆している。図5ではCIS薄膜におけるEXAFSスペクトルの最小二乗によるフィッティングの結果を、Cu/Se蒸着モル比に対してプロットした。図中縦線は、伝導型 (p型、n型) の境界を示す。Cu-Se結合距離はCu K吸収端からまたIn-Se結合距離はSe K吸収端より求めた値を示した。■、□ は、単結晶 CuInSe_2 より求めた結合長を示す。

Cu/In比を変化させていくと、Cu-Se結合長において、薄膜では、単結晶に比べて、結合長が最大0.02Å程度伸びており、またintrinsicな試料で、結合長が最小をとることがわかる。一方In-Se結合においては、誤差範囲内で有意な結合長変化は観測されなかった。このことは、組成変化、あるいは薄膜成長時における界面歪みの影響がおもに、結合の"柔らかい"

(Debye-Waller因子から見て) Cu-Se結合に強く現われていると考えられる。組成依存については現在検討中であるが、組成比がずれても単一層となることや、局所構造はカチオンサイトの秩序によらないことを考慮すると、組成依存よりもCu-SeとIn-Se間の結合の強

図3 CuInSe_2 のCu K吸収端 (上図) Se K吸収端 (下図) におけるEXAFS振動スペクトル。実線及び波線は、それぞれCIS薄膜、CIS単結晶によるもの。 →

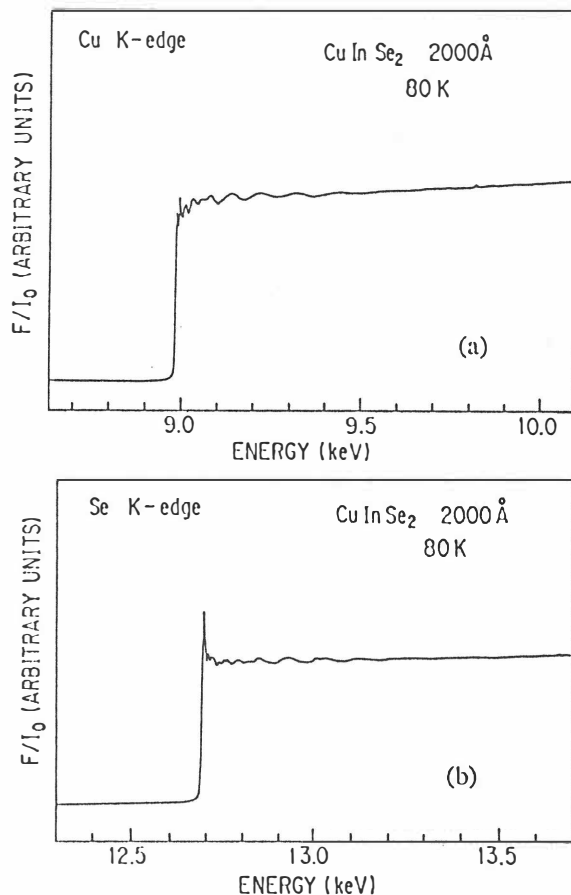
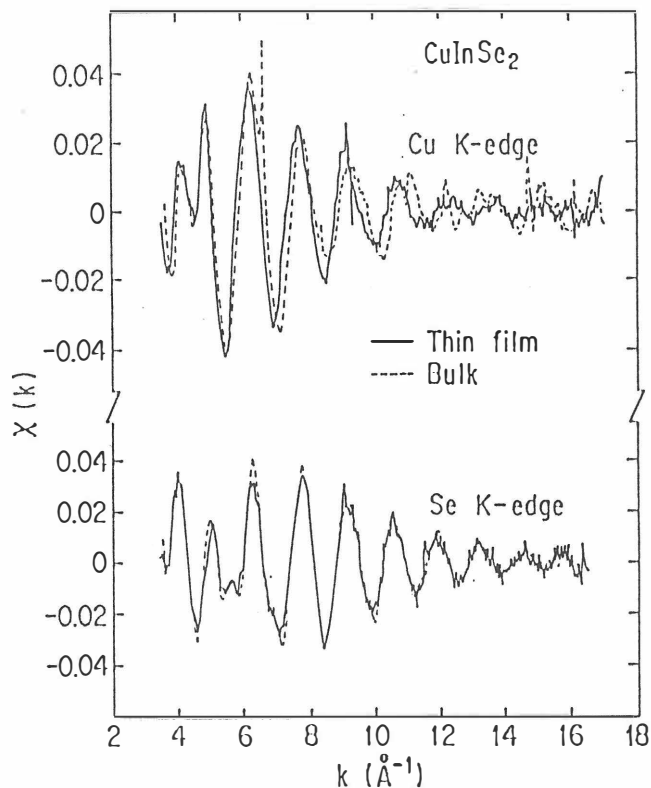


図2 CuInSe_2 薄膜の (a) Cu K- 及び (b) Se K- 吸収端におけるX線蛍光収量スペクトル。



さの差が薄膜での局所構造に反映されたものと考えられ、カルコパイライトでは組成の変化による結合長の歪みが一様ではなく、片寄りがあることを示唆している。また今回の構造解析結果と光学ギャップ変化の対応については、現在検討中である。

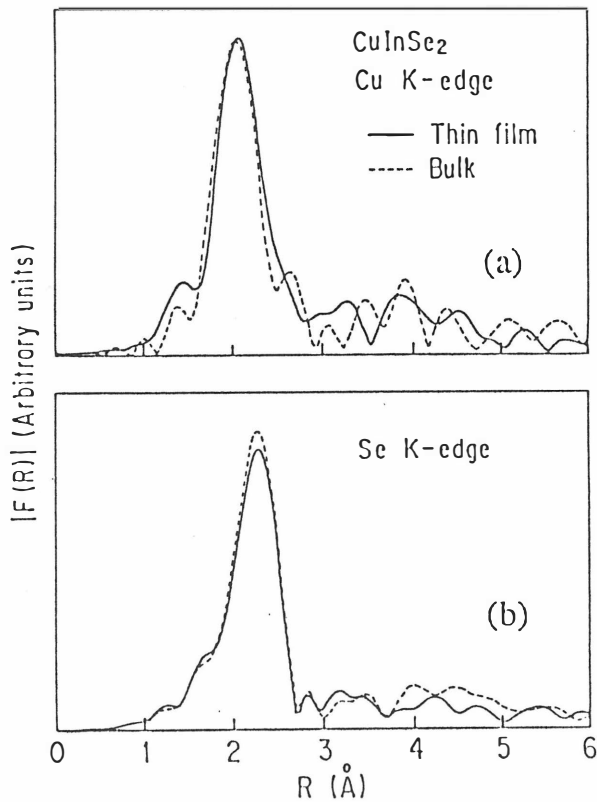


図4 Cu K吸収端 (a) とSe K吸収端 (b) における $k\chi(k)$ のフーリエ変換。実線及び波線は、それぞれ、CIS薄膜、CIS単結晶によるもの。

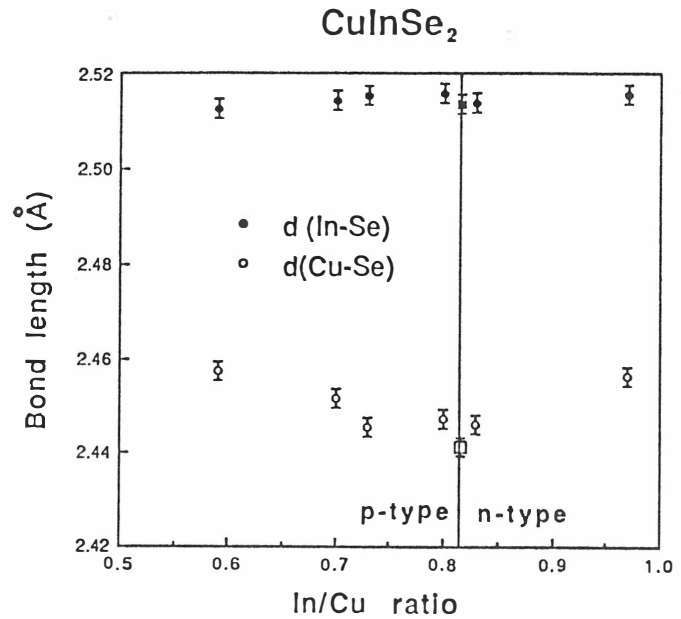


図5 Cu/Se蒸着モル比に対する、CuInSe₂薄膜中のCu-Se及びIn-Se結合長。縦線は、伝導型(p型、n型)の境界を示す。Cu-Se結合距離はCu K吸収端からまたIn-Se結合距離はSe K吸収端より求めた。■、□は、単結晶CuInSe₂より求めた結合長を示す。

[参考文献]

- 1) 例えば T. M. Hsu, J. Appl. Phys. 69(6) (1991) 3772. ; K. Yoodee, J. C. Woolley and V. Sa-yakanit, Phys. Rev, B30 (1984) 5904.
- 2) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1204.
- 3) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robinson, G. S. Brown and P. Eisenberger, Solid State Commun. 23(1977) 679.
- 4) H. Oyanagi, T. Sakamoto, K. Sakomoto, T. Matsushita, T. Yao and T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2086.
- 5) H. Oyanagi, T. Matsushita, H. Tanoue, T. Ishiguro and K. Kohra, Jpn. J. Apple. Phys. 24 (1985) 610.
- 6) B. K Teo and P. A. Lee, J. Am Chem. Soc. 101(1979) 2815.

CuInSe₂のラマン散乱

電子技術総合研究所 谷野浩史

本研究は、東京理科大学工学部の前田賢彦、藤掛秀樹、中西久幸、東京理科大学工学部の遠藤三郎、入江泰三（敬称略）の各氏との共同研究である。またラマン分光装置作製に多大な助力をいただいた大串秀世氏に感謝したい。

近年CuInSe₂の高効率太陽電池材料としての応用可能性が注目されるようになった。CuInSe₂の評価においてしばしばラマン散乱法が用いられている。しかしながらこれまでに報告された唯一のバルク単結晶に関する結果 [N. Gan他, Phys. Rev. B13, 3610(1976)] は、赤外反射スペクトルの結果と比較することにより、誤りではないかとの指摘がなされている。 [V. Riede他, Solid State Commun. 28, 449 (1978); H. Neumann他, Phys. Status Solidi B118, K51 (1983); H. Neumann, Solar Cells 16, 399 (1986); H. Sotoba他, Phys. Status Solidi B103, K125 (1982)] そこで我々は、室温及び低温でのCuInSe₂単結晶の偏光ラマンスペクトルの測定を行った。この結果、Ganらの結果は全く誤りであり、また得られた結果は赤外スペクトルの結果と良い一致を見た。

単純な立場からは、CuInSe₂の構造は仮想的な立方晶の閃亜鉛(ZB)構造を持つ三元化合物Zn_{0.5}Cd_{0.5}Seの類似構造であるカルコパイライト構造を持つ。2つのカチオンを導入することにより、結晶の空間群は閃亜鉛構造のF43mから正方晶のI42dに代わる。

ここでパラメータとして $\eta = c/2a$ を導入すると、 CuInSe_2 の場合には $\eta = 1.004$ と全てのカルコパイライト化合物の中で最も 1 に近い。またもう一つの変形パラメータとして正方歪みを表す u を導入すると、 CuInSe_2 では、 $u = 0.224$ と歪みのない状態の $u = 0.25$ にかなり近い。

無緩和状態 ($\eta = 1, u = 0.25$) のカルコパイライトを考えると ZB 構造と比べて、4 倍の大きさのユニットセルを有する。このため、ZB 構造のブリラン・ゾーンのうち、 $X((0, 0, 2\pi/a))$ 、 $W((2\pi/a, 0, \pi/a))$ 、 $W((0, 2\pi/a, \pi/a))$ の 3 点が Γ 点に折り返されることになる。理解し易いように、通常は両者に共通する Γ 点と区別するために、 $\Gamma(\Gamma)$ 、 $\Gamma(X)$ 、 $\Gamma(W)$ の様な表記法を取る。表 1 に 21 種の光学フォノンを示す。また ZB のブリラン・ゾーンとの関係を図 1 に示した。

これらの内で、 Γ_2 はサイレント・モードである。 Γ_4 と Γ_5 とは LO と TO の分裂を示す。我々は、後方散乱配置で (100) 面、(001) 面、(110) 面に対して偏光ラマン・スペクトルを測定することによって、ラマン活性な全てのモードを同定することに成功した。図 2 にその結果を示す。(a) は Gan らの誤ったデータ、(b)(c)(d) は Neumann らの赤外スペクトルによる結果、(e) が我々の結果である。なお参考までに (f) に AgGaSe_2 の報告値を合わせて示した。

LO と TO の分裂幅は巨視的な有効電荷に依って決められている。

[J.F.Scott, Phys. Rev. B4, 1360 (1971)]

このことから、各元素の有効電荷を求めることができる。

結果は $e^*_{\text{Cu}}=1.10$ 、 $e^*_{\text{In}}=2.90$ と、ボンド当たり 0.05

の電荷移動に過ぎない。これは AgGaSe_2 の電荷移動量 0.3 に比べてずっと小さい。これは CuInSe_2 の η が 1 に非常に近いことと関連しているのかも知れない。

表 1 Symmetry coordinates of the 21 optical zone-center phonon modes in CuInSe_2 . Atomic positions are given by $A^I(1)(0,0,0)$, $A^I(2)(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $B^{III}(1)(0,0, -\frac{1}{2})$, $B^{III}(2)(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{4})$, $C^{VI}(1)(-\frac{1}{4}, x, -\frac{1}{8})$, $C^{VI}(2)(\frac{1}{4}, -x, -\frac{1}{8})$, $C^{VI}(3)(-x, -\frac{1}{4}, \frac{1}{8})$, and $C^{VI}(4)(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$.

	A^I (Cu)	B^{III} (In)	C^{VI} (Se)
$\Gamma_1^{(1)}[W_1]$	0	0	$+y_1 - y_2 - x_3 + x_4$
$\Gamma_2^{(2)}[W_1]$	0	0	$+x_1 - x_2 + y_3 - y_4$
$\Gamma_2^{(3)}[X_1]$	0	0	$+z_1 + z_2 - z_3 - z_4$
$\Gamma_3^{(4)}[X_3]$	$+z_1 - z_2$	$+z_1 - z_2$	0
$\Gamma_3^{(5)}[W_{2l}]$	$+z_1 - z_2$	$-z_1 + z_2$	$-y_1 + y_2 - x_3 + x_4$
$\Gamma_3^{(6)}[W_{2u}]$	$+z_1 - z_2$	$-z_1 + z_2$	$+y_1 - y_2 + x_3 - x_4$
$\Gamma_4^{(7)}[\Gamma_{15}]$	$+z_1 + z_2$	$+z_1 + z_2$	$-z_1 - z_2 - z_3 - z_4$
$\Gamma_4^{(8)}[W_{2l}]$	$+z_1 + z_2$	$-z_1 - z_2$	$+x_1 - x_2 - y_3 + y_4$
$\Gamma_4^{(9)}[W_{2u}]$	$+z_1 + z_2$	$-z_1 - z_2$	$-x_1 + x_2 + y_3 - y_4$
$\Gamma_5^{(10)}[\Gamma_{15}]$	$+x_1 + x_2$	$+x_1 + x_2$	$-x_1 - x_2 - x_3 - x_4$
$\Gamma_5^{(11)}[X_{5l}]$	$+y_1 - y_2$	$+y_1 - y_2$	$-x_1 - x_2 + x_3 + x_4$
$\Gamma_5^{(12)}[X_{5u}]$	$+y_1 - y_2$	$+y_1 - y_2$	$+x_1 + x_2 - x_3 - x_4$
$\Gamma_5^{(13)}[W_3]$	$+x_1 + y_1 + x_2 - y_2$	$-x_1 - y_1 - x_2 + y_2$	0
$\Gamma_5^{(14)}[W_{4l}]$	$+x_1 - y_1 + x_2 + y_2$	$-x_1 + y_1 - x_2 - y_2$	$+z_1 - z_2$
$\Gamma_5^{(15)}[W_{4u}]$	$+x_1 - y_1 + x_2 + y_2$	$-x_1 + y_1 - x_2 - y_2$	$-z_1 + z_2$
$\Gamma_5^{(16)}[\Gamma_{15}]$	$+y_1 + y_2$	$+y_1 + y_2$	$-y_1 - y_2 - y_3 - y_4$
$\Gamma_5^{(17)}[X_{5l}]$	$-x_1 + x_2$	$-x_1 + x_2$	$+y_1 + y_2 - y_3 - y_4$
$\Gamma_5^{(18)}[X_{5u}]$	$-x_1 + x_2$	$-x_1 + x_2$	$-y_1 - y_2 + y_3 + y_4$
$\Gamma_5^{(19)}[W_3]$	$-x_1 + y_1 + x_2 + y_2$	$+x_1 - y_1 - x_2 - y_2$	0
$\Gamma_5^{(20)}[W_{4l}]$	$+x_1 + y_1 - x_2 + y_2$	$-x_1 - y_1 + x_2 - y_2$	$-z_3 + z_4$
$\Gamma_5^{(21)}[W_{4u}]$	$+x_1 + y_1 - x_2 + y_2$	$-x_1 - y_1 + x_2 - y_2$	$+z_3 - z_4$

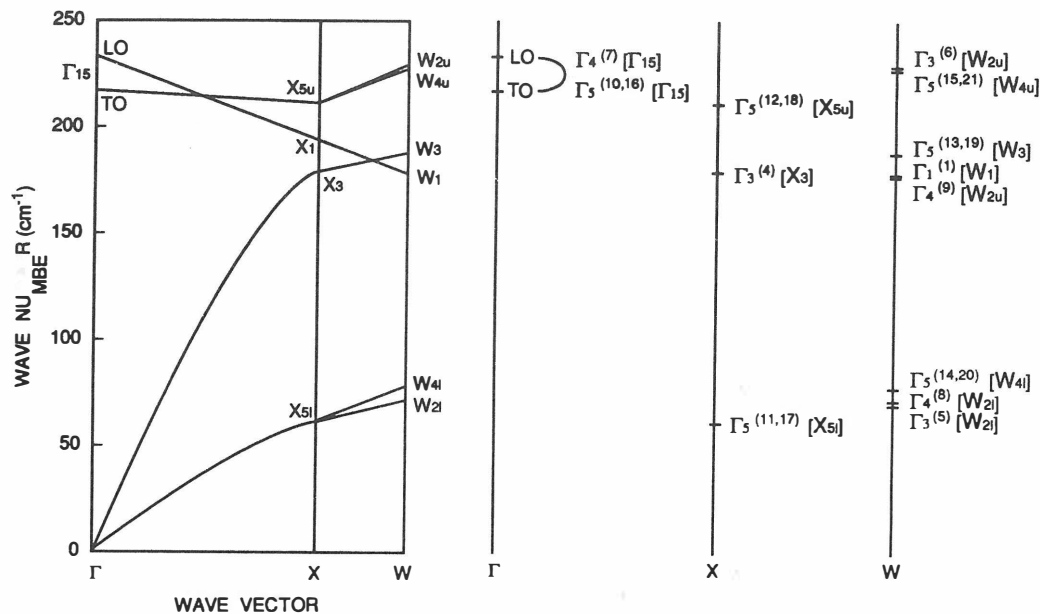


Figure 1 Schematic drawing to show the relationship between the dispersion curve of the phonon branches in the related zinc-blende-structure (ZB) materials and the chalcopyrite zone-center phonon modes. The energy ordering of the phonon modes is given by our present experimental results.

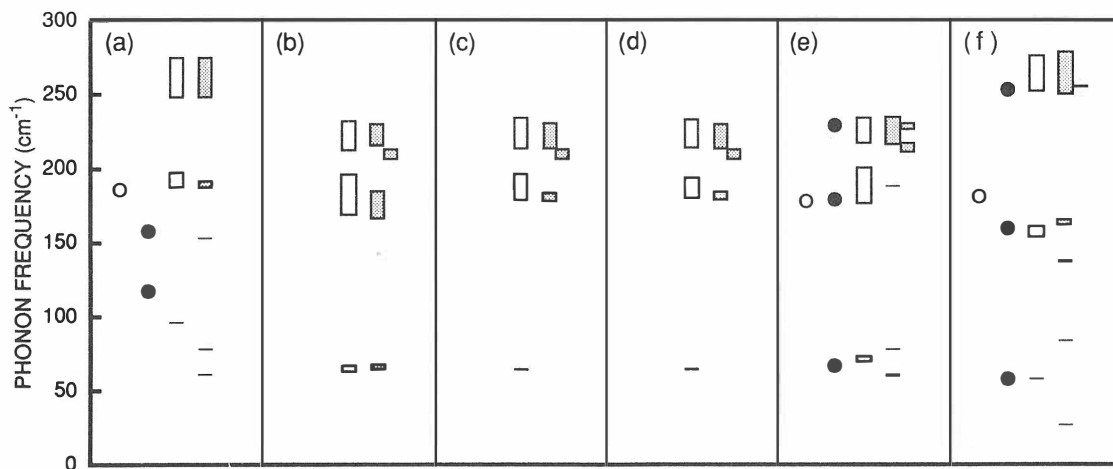


Figure 2 Summary of the observed phonon frequencies. Open circles, closed circles, open squares, and hatched squares show the Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 , and Γ_5 modes, respectively. The upper and lower sides of the squares represent the frequencies of the LO and TO modes, respectively. (a) Raman data by Gan *et al.* (Ref. 1), (b) infrared data by Riede *et al.* (Ref. 2), (c) infrared data by Neumann *et al.* (Ref. 3), (d) infrared data by Neumann (Ref. 4), (e) our Raman data, and (f) infrared and Raman data of AgGaSe_2 by Camassel, Artus, and Pascual (Ref. 14). Only our data are taken at 100 K, and all the others are at room temperature.

豊田太郎、空津光将（電通大電子物性）、中西久幸（東理大理工）、
遠藤三郎、入江泰三（東理大工）

1. はじめに

カルコパイライト構造を持つ三元化合物半導体は応用への可能性（例、CuInSe₂ 太陽電池）を秘めているため、近年それらの研究は活発になってきている。しかし、四元あるいはそれ以上の多元化合物についての研究はあまり多くない。その中で、四元化合物CdInGaS₄は、比較的多くの研究が行われている物質である。CdInGaS₄は、(1)室温で強いホトルミネセンスを示す、(2)光導電性が強い、(3)層状構造を持ちマイカ状にへき開する、等の特色がある。また最近はその関連物質であるCd₃InGaS₆が、液体窒素温度で強い緑色発光を示すことが見いだされている。¹⁾ さらにCdInGaS₄は、高温で安定で等方的熱膨張をしめすため²⁾、光ファイバーセンサー材料としても注目されている。一方、三元化合物のZnIn₂S₄はCdInGaS₄と類似の結晶構造を示し、その電気的・光学的性質は良く似ている。^{3,4)} 図1にその結晶構造(CdInGaS₄)を示す。結晶構造は菱面体晶系で、空間群C_{3v}⁵⁾(R3m)に属するが、六方晶単位胞で考えるとCdInGaS₄では a = 0.3858 nm, c = 3.70 nm、ZnIn₂S₄では a = 0.385 nm, c = 3.706 nm と両者はほぼ一致し、c軸方向に極めて細長い単位胞となっている。これらの多元化合物の電気的、光学的性質はかなり調べられているが、物理的性質の圧力依存性については従来ほとんど調べられてはいなかった。今回我々は、類似の結晶構造を持つCdInGaS₄とZnIn₂S₄について光吸収の静水圧依存性を測定し、それらのエネルギー・ギャップについて検討を行ったので、測定結果について報告する。

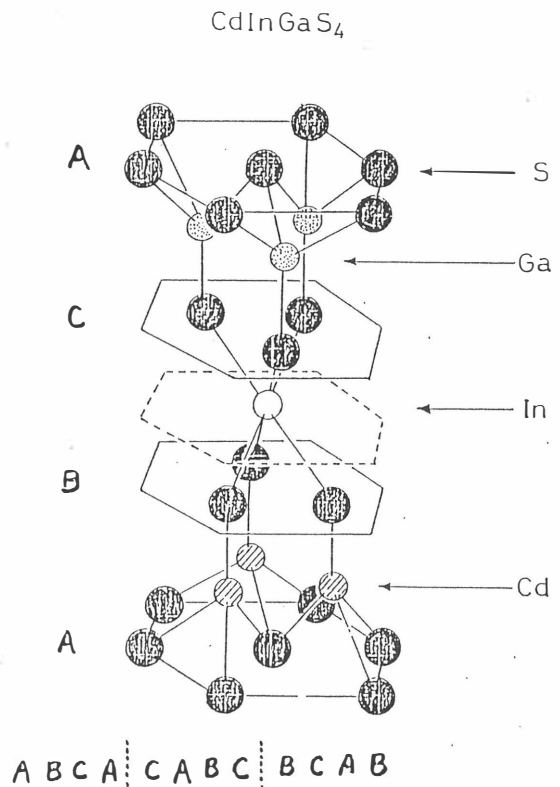


図1. CdInGaS₄の結晶構造

2. 実験法

CdInGaS₄とZnIn₂S₄の単結晶は、ヨ一素輸送法により作製を行った。試料厚さは近赤外領域における透過光強度の干渉パターンから求め、CdInGaS₄では8.7 μm、ZnIn₂S₄では1.3 μmと求められた。

図2に光吸収測定装置および高圧発生のためのダイヤモンドアンビル・セルの断面を示す。図に示すように、直径0.3 mm程度の穴のあいた金属板をダイヤモンドアンビルの間にはさみ、穴の中に試料、圧力測定用ルビー、圧力媒体（4：1エチル・メチルアルコール）を入れ上下から圧縮することで、純粋な静水圧を試料に加えることが出来る。また外部よりレーザービームをルビーに照射し蛍光を励起させ、その波長が圧力で変化（圧力増加とともに長波長側にシフト）することを利用して、圧力を計測することが出来る。⁵⁾ 本測定では35 kbarまで圧力を変化さ

TRANSMISSION

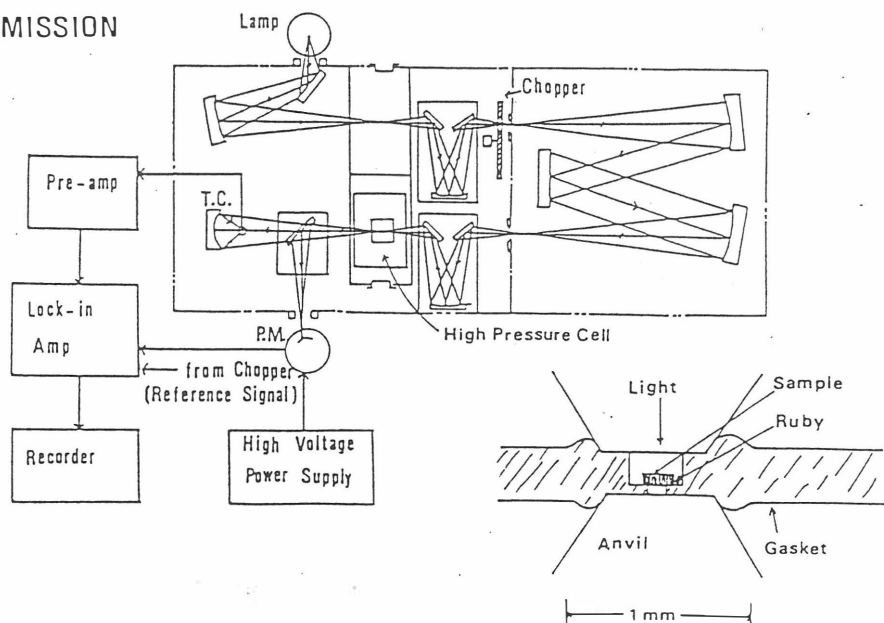


図2. 光吸収測定装置と、ダイヤモンドアンビル・セルの断面図

せ、光子エネルギー範囲1.6 - 3.5 eV で光吸収変化の測定を行った。光吸収係数の算出は、次の式(1)から求めた(透過法)。

$$I_t = [I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d)] / [1-R^2 \exp(-2\alpha d)] \quad (1)$$

ここで、 I_0 、 R 、 d は、それぞれ入射光強度、反射率、試料厚さを示す。反射率 R は大気圧の場合の値を使用した。光吸収測定は、圧力の増加方向と減少方向の両方向について行い、可逆的であることを確認した。

3. 結果および考察

図3と4に、 CdInGaS_4 と ZnIn_2S_4 の、光吸収係数の圧力をパラメーターとした光子エネルギー依存性を示す。いずれも圧力の増加と共に高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これらのことは、 CdInGaS_4 および ZnIn_2S_4 では圧力の増加と共にエネルギーギャップが増大していることを示している。また、 ZnIn_2S_4 は CdInGaS_4 より試料厚さが小さいため、より高い光吸収係数が得られている。

一般的に光吸収係数 α と光子エネルギー $h\nu$ との間には、次に示す関係がある。

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

ここで A は定数、 n は遷移過程を表す数であり、 $n=2$ は直接許容遷移、 $n=2/3$ は直接禁止遷移、 $n=1/2$ は間接許容遷移、 $n=1/3$ は間接禁止遷移と呼ばれている。 CdInGaS_4 と ZnIn_2S_4 の遷移過程については現在まで十分には調べられてはいないが、過去の実験結果から、前者は間接許容遷移型、後者は直接許容遷移型と仮定して、データの解析を行った。^{3,6)} 図5は CdInGaS_4 の $(\alpha h\nu)^{1/2}$ を光子エネルギー $h\nu$ に対してプロットしたものである。図6には、 ZnIn_2S_4 の

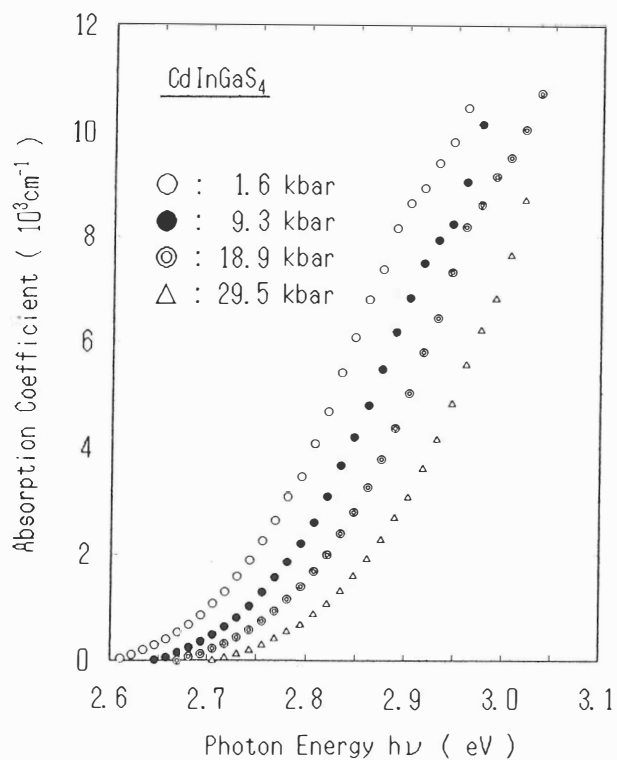


図3. CdInGaS₄の光吸収係数の、圧力をパラメータとした光子エネルギー依存性

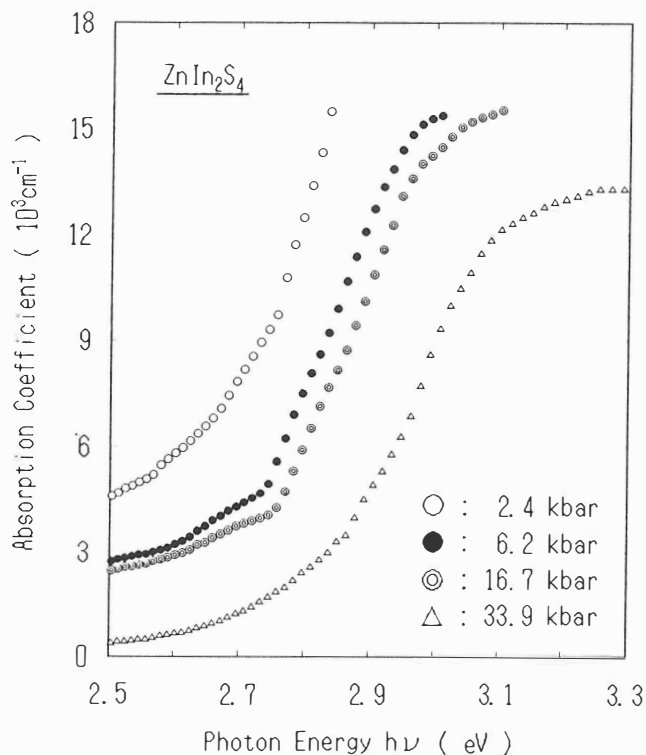


図4. ZnIn₂S₄の光吸収係数の、圧力をパラメータとした光子エネルギー依存性

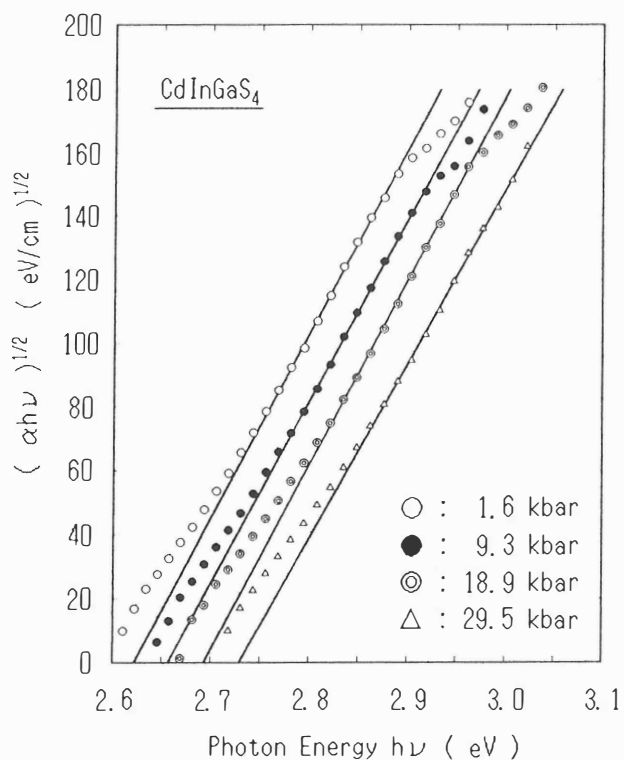


図5. CdInGaS₄の $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の、圧力をパラメータとした光子エネルギー依存性

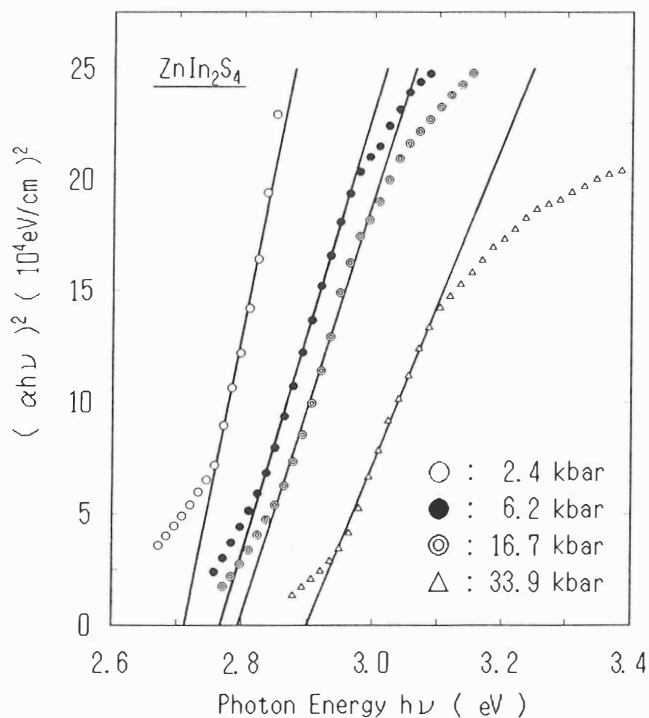


図6. ZnIn₂S₄の $(\alpha h\nu)^2$ の、圧力をパラメータとした光子エネルギー依存性

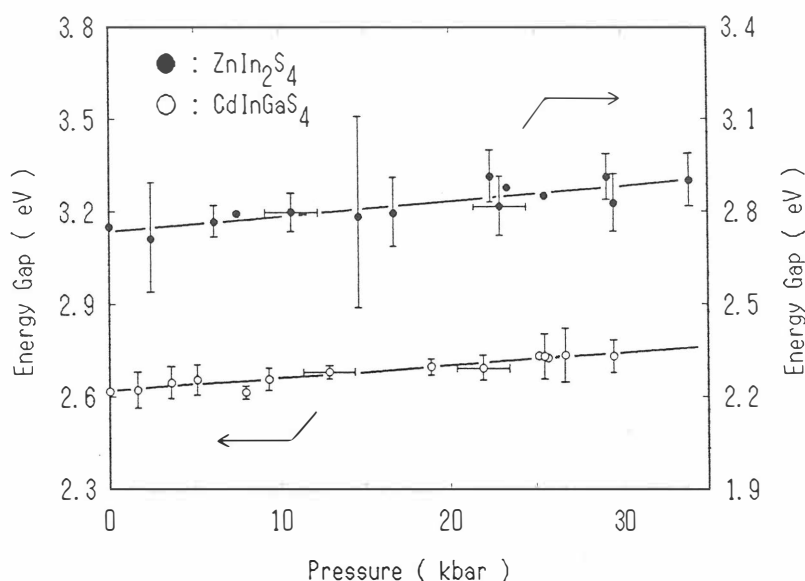


図7. CdInGaS₄とZnIn₂S₄のエネルギーギャップ圧力依存性

($\alpha h\nu$)²を光子エネルギー $h\nu$ に対してプロットしたものである。それぞれ、($\alpha h\nu$)^{1/2} = 0、($\alpha h\nu$)² = 0の光子エネルギーの値から、CdInGaS₄の間接許容ギャップとZnIn₂S₄の直接許容ギャップを求めることが出来る。図7に、CdInGaS₄の間接許容ギャップ(○)とZnIn₂S₄の直接許容ギャップ(●)の圧力依存性を示す。大気圧のそれぞれの値は、文献値と一致する。エネルギーギャップの圧力係数、dEg/dPはCdInGaS₄では(+4.1 ± 0.3) × 10⁻⁶ eV/bar、ZnIn₂S₄では(+4.9 ± 0.6) × 10⁻⁶ eV/barと求まり、実験誤差の範囲内で両者は一致する。これらの値は、II-VI属化合物半導体CdSの場合の値に近い(+4.55 × 10⁻⁶ eV/bar)。7) CdInGaS₄とZnIn₂S₄は構成元素が異なるが、結晶構造が類似のためそれらのエネルギーギャップの圧力係数は一致すると考えられる。しかし一方、CdSは上記の多元化合物とは結晶構造が異なるにもかかわらず圧力係数は一致しており、これらの多元化合物半導体の電子状態の考察が必要である。今後は、より高い圧力領域での光吸収測定、ホトルミネセンスの圧力依存性測定、高圧下でのX線構造解析等が、これらの多元化合物半導体の振舞いを理解する上不可欠となる。

謝辞：実験に協力していただいた電通大電子物性、加藤恭一氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) T.Irie et al., Jpn.J.Appl.Phys. 25, 922 (1986).
- 2) T.Toyoda et al., J.Appl.Phys. 62, 732 (1987).
- 3) S.Shionoya and E.Ebina, J.Phys.Soc.Japan 19, 1150 (1964).
- 4) A.Anedda et al., Solid State Commun. 29, 829 (1979).
- 5) H.K.Mao and P.M.Bell, Science 200, 1145 (1978).
- 6) T.Toyoda et al., J.Phys.D:Appl.Phys. 18, 747 (1985).
- 7) B.Batlogg et al., Phys.Rev.B 27, 3920 (1983).

ZnS-CuGaS₂ ヘテロ接合ダイオードの直流緑色エレクトロルミネッセンス

A. 5

新潟大学工学部 小林敏志、靱山陽一、佐川徹、金子双男

1. はじめに

青色発光ダイオードは広禁制帯幅の半導体を必要とするが、これを I-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体で実現しようとするとき、Cu化合物では、Fig.1 の破線で結んだ化合物か、その固溶体が候補材料になりうる。

この中で、CuAlSe₂ は青色領域に対応する禁制帯幅を有し（今話題のZnSeとほぼ同じ）、有力な候補材料であるが、まだ吸収端近くでの青色フォトルミネッセンス（PL）が確認されていない。

一方、かなり前より、CuGaS₂ と CuAlS₂ の固溶体CuAl_xGa_{1-x}S₂ が青色発光材料の候補になりうることが提案され、実際に低温で青色のPLが観察されている¹⁾。室温における陰極線ルミネッセンス（CL）では、長波長領域に余分な発光はあるものの、 $x \leq 0.5$ で吸収端付近に青色発光帯が観察された²⁾。そのフォトンエネルギーは励起子エネルギーよりやや低いが、2.43 eV ($x=0$) から2.88 eV ($x=0.5$) の範囲で変化する。

このことから、適当な x を選べば、

CuAl_xGa_{1-x}S₂ による青色発光ダイオードの実現が期待される。筆者らは、これを念頭におき、まずその実現の第一歩として、 $x=0$ （すなわちCuGaS₂）の場合について、緑色発光ダイオードを作製しその諸特性を検討することにした。

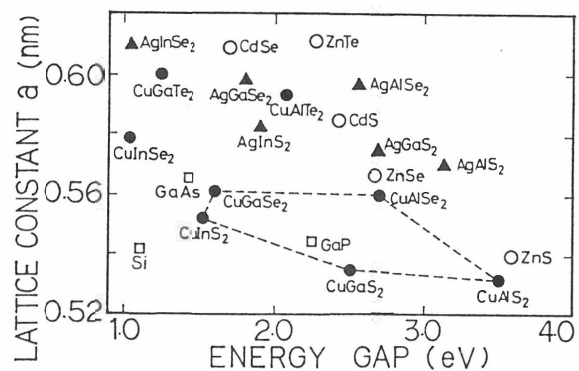


Fig.1

2. 試料の作製

CuGaS₂ は通常 p 形が得られるが、n 形は得られないので、n 形が得られやすく結晶構造が類似の II-VI 族半導体とのヘテロ構造を採用した。n 形半導体としては、格子定数が比較的よく合い、禁制帯幅が広い ZnS を選んだ。ここで、CuGaS₂ 結晶はヨウ素輸送法で育成したもので、抵抗率を下げるために、硫黄雰囲気中 700 °C で熱処理後、急冷したものである。その鏡面（{112}面）に ZnS を 0.2 ~ 0.3 μm 程度の厚さになるように真空蒸着した。蒸着時には基板（結晶）は加熱しなかった。ZnS 側の電極には直径 1 mm の円形に Al を、CuGaS₂ 側の電極には金を、真空蒸着した。

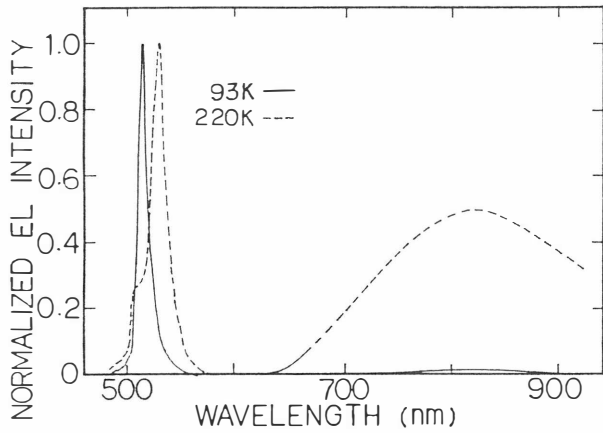


Fig.2, ZnS-CuGaS₂ のELスペクトル

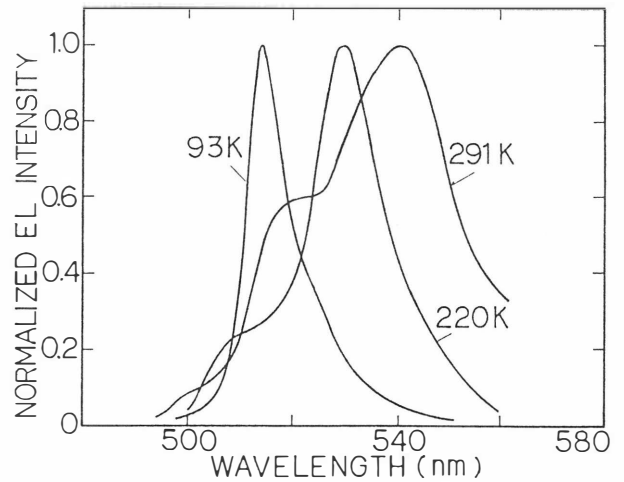


Fig.3, ZnS-CuGaS₂ の緑色ELスペクトル

3. 実験結果

Figure 2 は順方向（便宜上、Al電極側を負にバイアスしたときを順方向とする）にバイアスした時の直流エレクトロルミネッセンス (EL) スペクトルである。低温では514 nm付近を中心とする緑色発光帯と、800 nm付近を中心とする極めて弱い、ブロードな近赤外発光帯から成るが、温度が上昇すると220 Kの例で示すように、近赤外の発光帯の割合が大きくなる。

緑色発光帯を詳しく調べるために、その直流ELスペクトルを 93 Kから291 Kの温度範囲で測定した。その結果の一例（試料Z-1）をFig.3 に示す。93 Kでは発光帯のピーク波長は約 514 nm付近にあるが（M帯）、温度上昇と共に長波長にシフトする。また温度が上昇するとM帯より短波長側に小さな発光帯が出現するのが分かる（H₁ 帯）。この短波長側の発光帯の出現の仕方は試料によって様子が異なり、全く表れないもの（試料Z-2）もあるし、比較的低い温度から表れ、H₁ 帯より更に短波長側に表れる（H₂ 帯）もの（試料Z-3）もある。これらの帯のピーク位置の温度依存性はFig.4 に示すように、A励起子のそれよりも大きいことが分かる。

M帯が試料に依らず出現するのに対して、H帯は試料によって異なる。したがって、この報告では、H帯にはこれ以上は触れないで、M帯を詳しく調べることにする。

まず、M帯は CuGaS₂ 結晶からの発光であるか、ZnS 薄膜からの発光であるかが問題になる。筆者

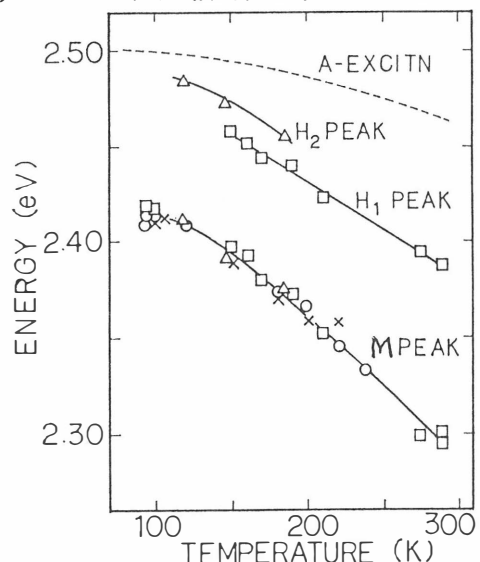


Fig.4, M帯、H₁ と H₂ 帯のピークエネルギー □; Z-1, ○; Z-2, △; Z-3, ×; Al-CuGaS₂

らの 93 K における EL スペクトルはそのピークが約 514 nm にあり、Wagner らと Wagner^{3, 4)} のそれ (約 518 nm) よりやや短波長側に位置している。しかし彼らが同じ論文に掲載している PL スペクトルと形状と位置がよく一致している。この位置に PL ピークがあることは他にも報告があるが^{5, 6)}、これは S アニール結晶でよく知られ D- A 対発光と考えられている 517~ 518 nm (2.39 ~ 2.40 eV) の発光^{7, 8)} よりやや短波長である。

そこで、S アニール結晶で温度を変えて、この波長領域の PL スペクトル (He-Cd レーザ励起) を詳細に測定したところ、Fig.5 に示すように低温では 517 nm 付近の発光が優勢であるが、温度が上昇し、100 K 付近になると、それよりやや短波長である 513~ 514 nm 領域の発光が優先するようになることが分かった。そして、EL スペクトルは同図中に示すように、この発光と形状と位置がよく一致する。517 nm の発光は、励起強度依存性より D- A 対発光と考えられるが、513~ 514 nm 領域の発光の起源は今のところ不明である。しかし、この結果より、低温における EL は CuGaS₂ 結晶で生じていると結論できるであろう。

291 K における EL のピーク位置 (約 540 nm) は、Wagner らと Wagner^{3, 4)} がパルス動作させて測定した CdS-CuGaS₂ ダイオードの EL ピーク位置とよく一致する。半値幅は筆者の方が若干狭いが、彼らと筆者らの観測したピークは同じものである可能性が高い (但し低温では一致しない)。

高温では PL の強度が著しく減少するのでまだそのスペクトルを測定していない。しかし、室温における CL スペクトルは、約 510 nm の強い発光帯に 550 nm 付近に肩をもつようなブロードな発光帯が重なっている⁹⁾。この 550 nm (2.25 eV) の発光は EL ピーク (540 nm) と同一視しにくい。従って、まだ、EL が生じている場所を特定することができない。

しかし、筆者らは、発光帯の半値幅に関する考察から、EL は CuGaS₂ 側で生じ、ZnS からでは

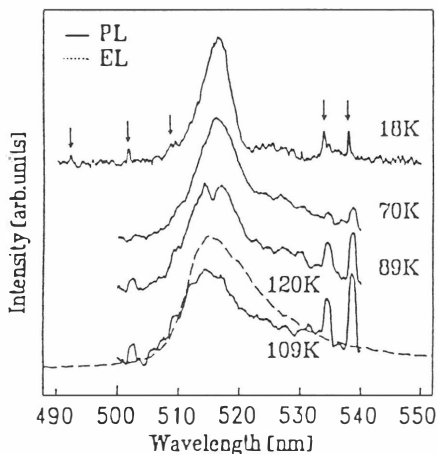


Fig.5, S アニール結晶の PL と EL スペクトル

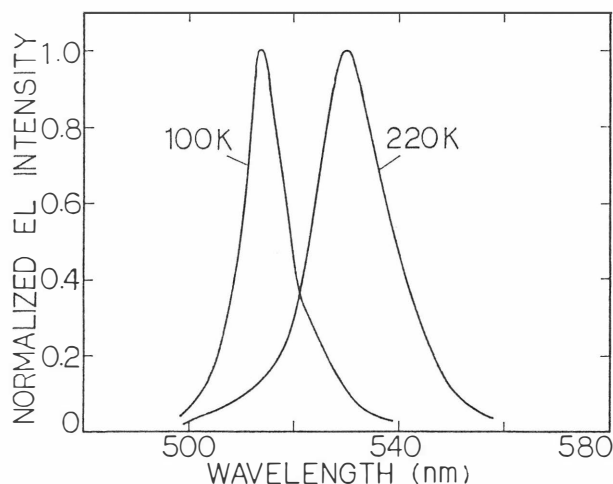


Fig.6, Al-CuGaS₂ の緑色 EL スペクトル

ないと推測した¹⁰⁾。これを確認するために、ZnS膜を省略した、Al-CuGaS₂ 構造の素子を作製し、そのELスペクトルを測定した。100 ~ 220 Kの温度範囲で、Al電極側を負にバイアスすると、安定した緑色ELが観察された。室温でも、肉眼で緑色発光は観察できるが、不安定でスペクトルの測定には至っていない。100 Kと220 KにおけるスペクトルをFig.6 に示す。これをFig.3 の ZnS-CuGaS₂ のM帯と比較してみると、両者のスペクトル形状と位置はよく一致していることが分かる。また、Al-CuGaS₂ 構造で得られる発光ピーク位置をFig.4 に重ねてプロットすると、きれいに ZnS-CuGaS₂ 構造のM帯と一致する。このことから、少なくとも220 K以下の温度では、M帯は CuGaS₂ 結晶で生じていると結論できる。

Figure 4より、ZnS-CuGaS₂ 構造の室温におけるM発光帯のピーク位置はAl-CuGaS₂ 構造のELピーク位置の延長線上にあることが分かる。これは、室温におけるEL発光には ZnSが関与していない、すなわち CuGaS₂ 結晶で生じていることを推測させるものである。

4. まとめ

ZnS-CuGaS₂ ヘテロ接合ダイオードを作製し、93K~291 Kの温度範囲で直流緑色エレクトロルミネッセンス (EL) を観察した。ELスペクトルとフォトルミネッセンス (PL) スペクトルとの対応を詳しく調べ、低温ではELに対応する CuGaS₂ のPL発光帯が存在すること、従ってELはZnS膜ではなく、CuGaS₂ 結晶で生じていることが分かった。室温では、観察されたELに対応するPLや陰極線ルミネッセンス (CL) が観察されていないが、ZnSを用いないAl-CuGaS₂ ダイオードのELから推測すると、室温でも緑色ELは CuGaS₂ 結晶で生じている可能性が高い。

- 1) N.Yamamoto: *Proc.4th Int.Conf.Ternary and Multinary Compounds,Tokyo,1980*,
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) Suppl., p.95.
- 2) N.Tsuboi,S.Kobayashi,K.Kimura and F.Kaneko: *Oyo Buturi* 56 (1987) 1209 [in Japanese]
- 3) S.Wagner, J.L.Shay, B.Tell and H.M.Kasper: *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 351.
- 4) S.Wagner: *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 246.
- 5) J. L.Shay, P.M.Bridenbaugh, B.Tell and H.M.Kasper: *J. Luminescence* 6 (1973) 140.
- 6) A.Ooe and S.Iida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 1484.
- 7) G.Massé: *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 930.
- 8) T.Miyazaki, S.Shirakata and S.Isomura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1850.
- 9) S.Kobayashi, M.Koike, S.Funane, N.Tsuboi, F.Kaneko and N.Saito: *Oyo Buturi* 55
(1986) 507 [in Japanese].
- 10) S.Kobayashi, Y.Momiyama and F.Kaneko: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L1747.

