

三元・多元機能性材料研究会

平成 11 年度成果報告集

平成 12 年 2 月

於 新潟大学（平成 11 年 11 月 26 日－27 日）

三元・多元機能性材料研究会

平成 11 年度成果報告集

平成 12 年 2 月

於 新潟大学（平成 11 年 11 月 26 日－27 日）

三元多元機能性材料研究会

平成 11 年度研究会プログラム

日時：平成 11 年 11 月 26 日（金），27 日（土）

場所：新潟大学自然科学研究科

第 1 日：11 月 26 日（金）

13:30-13:35 開会の挨拶

特別講演 [3 件] 13:35-15:20

13:35-14:10 [S-1]「硫化物系カルコパイライト薄膜太陽電池」

信州大学・工学部

伊東謙太郎，橋本佳男

14:10-14:45 [S-2]「超音波による強相関電子系の軌道状態の研究」

新潟大学大学院・自然科学研究科

後藤輝孝

14:45-15:20 [S-3]「3 元タリウム化合物の構造と物性」

新潟大学・理学部・自然環境科学科

樫田昭次

15:20-15:40 コヒーブレイク

ポスター講演 [25 件] 15:40-17:10

[P-1]「CIS 系薄膜太陽電池における各機能層界面状態の検討」

筑波大学・物理工学系，*東京理科大学・理工学研究科・電気工学専攻
吉田丈洋，中西久幸*，秩父重英

[P-2]「CuGaS₂ バルク単結晶における金属接触特性」

筑波大学・物理工学系，*東京理科大学・理工学研究科・電気工学専攻
仲井陸郎，荒井進也*，中田佑希*，杉山睦，中西久幸*，秩父重英

[P-3]「Cu₂Se・In₂Se₃ ターゲットを用いたレーザーアブレーション法による
CuInSe₂ 薄膜の作成及び評価」

東京理科大学・理学部

久保田充，貞光俊郎，安藤静敏，塚本恒世

[P-4]「多元蒸着法による Cu-In-S 系薄膜の作製と構造評価」

新潟大院・自然科学，*長岡高専，**新潟大・工

瀬賀寿幸，大石耕一郎*，坪井望**，小林敏志**，金子双男**

[P-5]「固相成長法による CuGd_xIn_{1-x}VI₂ (VI=S, Se) バルク結晶の作製」

大阪府立大学・工学部・機能物質科学科

熊谷倫一，芦田淳，藤村紀文，伊藤太一郎

[P-6]「Cu(Ga,In)S 結晶における固相組成と液相組成」

山梨大学・工学部・電気電子システム工学科

林茂樹，鍋谷暢一，松本俊，加藤孝正

- [P-7] 「Cu₂-II-IV-S₄ および Cu-III-IV-S₄ 系多元化合物の結晶合成」
東海大・開発工（素材工学科）
松下裕亮, 市川友彦, 前田高志, 勝井明憲
- [P-8] 「CuGaSe₂ 単結晶中の不純物・欠陥の光学的評価」
東京農工大学・工学部・物理システム工学科
西敬生, 高木裕朗, 佐藤勝昭
- [P-9] 「CuInS₂ の励起子の時間分解発光」
大阪府立大学・工学部・電子物理工学科
西一仁, 太田好彦, 清水賢一, 脇田和樹, 山本信行
- [P-10] 「カルコパイライト化合物の共鳴ラマン散乱（まとめ）」
大阪府立大学, *大阪府立高専
山本信行, 須崎昌己*, 脇田和樹
- [P-11] 「逆分光器を用いたカルコパイライト化合物の偏光ラマン測定」
大阪府立大学・工学部・電子物理工学科
沈 用球, 木村浩晶, 伊藤剛幸, 山本信行
- [P-12] 「CVT 法による CuAlSe₂ の結晶成長と不純物の取り込み」
石巻専修大学・理工
望月勝美, 黒石直孝
- [P-13] 「スラブ光導波路構造を目的とした CaF₂ 基板上での AgGaS₂ 薄膜の作製」
新潟大院・自然科学, *新潟大・工, **長岡高専
堀江しのぶ, 松田茂, 坪井望*, 大石耕一郎**, 小林敏志*, 金子双男*
- [P-14] 「CdGa₂S₄-CdIn₂S₄ 系状態図の研究」
日本大学・文理学部, *東海大学・開発工学科
浅香王隆, 小松千晴, 滝沢武男, 松下裕亮*
- [P-15] 「CdIn₂S₄xSe₄(1-x)系の熱分析と X 線解析」
日本大学・文理学部, *東海大学・開発工学科
磯本徳之, 小松千晴, 滝沢武男, 松下裕亮*
- [P-16] 「(Ca,Sr)S-Ga₂S₃ 系擬二元状態図と(Ca,Sr)Ga₂S₄ 単結晶作製」
日本大学・文理学部
日高（小松）千晴, 滝沢武男
- [P-17] 「P L D法による CaGa₂S₄ 薄膜の作製」
長岡技術科学大学
長田英俊, 小島圭介, 打木久雄
- [P-18] 「Optical properties of CaGa₂S₄:Ce thin films obtained by flash evaporation」
長岡技術科学大学・電気系
A. Bayramov, K. Fujiki, K. Iwai, A. Kato, K. Nadjafov and S. Iida
- [P-19] 「層状化合物 TlGaS₂ および TlGaS₂:Fe の光学スペクトル」
長岡技術科学大学・電気系, *大阪府立大学・工・電子物理工学科
A. Kato, M. Nishigaki, A. Naito, N. Mamedov* and S. Iida

- [P-20] 「レーザーアブレーション法による強誘電体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜の MgO 単結晶基板上への作製」
東京理科大学・理学部
浜村宏, 高安雅美, 林尚善, 安藤静敏, 塚本桓世
- [P-21] 「MOCVD 法による Bi 層状構造強誘電体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜の作製及び評価」
東京理科大学・理学部
深津慎, 伊藤潤, 安藤静敏, 塚本桓世
- [P-22] 「誘電的性質とイオン伝導の相関」
岡山理科大学・理学部
若村国夫
- [P-23] 「HWP 法スパッタにより作製した ZnO:Al 薄膜の電気・光学特性」
筑波大学・物理工学系, *東京理科大学・理工学研究科・電気工学専攻
早川明憲, 中西久幸, 秩父重英
- [P-24] 「GaAs(100)基板上への $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) 混晶および ZnTe/MnTe 超格子の MBE 成長と評価」
山梨大学工学部・電気電子システム工学科
鈴木孝幸, 児玉知則, 松下健一郎, 鍋谷暢一, 加藤孝正, 松本俊
- [P-25] 「MBE 法による GaAs/Mn/GaAs の作製と評価」
東京農工大学・工学部
三澤隆二, 佐藤勝昭, 森下義隆

第 2 日 : 11 月 27 日 (土)

オーラル講演 [5 件] 9:15-10:30

- 9:15- 9:30 [A-1] 「六方晶及び正方晶 CuIn_5Se_8 薄膜の作製」
龍谷大学・理工学部, *松下電器・先端研
和田隆博, 小原直樹*, 西脇志朗*, 根上卓之*
- 9:30-9:45 [A-2] 「 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系薄膜太陽電池の開発」
長岡工業高等専門学校・電気工学科
片桐裕則
- 9:45-10:00 [A-3] 「ペロブスカイト型イオン導電体の格子力学とイオン間力
Lattice dynamical calculation and inter ionic force in perovskite-type ionic compound」
岡山理大・理
M. M. Sinha and K. Wakamura
- 10:00-10:15 [A-4] 「強誘電半導体 TlInS_2 の光誘起メモリー」
長岡技術科学大学, *大阪府立大学・工学部
築瀬 毅, 金澤大介, N. Mamedov*, 打木久雄, 飯田誠之,
山本信行*

10:15-10:30 [A-5] 「GaAs(100)基板上へのZnX/MnX(X=Se, Te)短周期超格子のMBE成長」

山梨大学・工学部・電気電子システム工学科

石部功, 児玉知則, 鈴木孝幸, 鍋谷暢一, 加藤孝正, 松本俊

10:30-10:45 コヒーブレイク

特別講演 [2 件] 10:45-11:55

10:45-11:20 [S-4] 「III-V 族希薄磁性半導体 ―その物性と展望―」

東京工業大学大学院・理工学研究科・物性物理学専攻

吉野淳二

11:20-11:55 [S-5] 「三元多元化合物研究の現状と課題」

長岡技術科学大学

飯田誠之

11:55-12:00 閉会の挨拶

Annual Meeting of the Group of Ternary and Multinary Compounds ('99)
Niigata University, November 26-27, 1999

Program

Friday, November 26, 1999

13:30-13:35 Opening Address

Plenary Session (13:35-15:20)

13:35-14:10 [S-1] Thin Film Solar Cells Composed of Sulfur Chalcopyrite

K. Ito and Y. Hashimoto

Faculty of Engineering, Shinshu University

14:10-14:45 [S-2] Ultrasonic Investigation on Orbital State of Strongly Correlated Electron Systems

T. Goto, Y. Nemoto, H. Hazama, O. Suzuki^A, S. Nakamura^B, S. Kunii^C,
T. Komatsubara^C, Y. Tomioka^D, A. Asamitsu^E, Y. Tokura^{D,F}

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, ^ANational
Research Institute for Metals, ^BCenter for Low Temperature Science,
Tohoku University, ^CDepartment of Physics, Tohoku University, ^DJoint
Research Center for Atom Technology, ^ECryogenic Center, University of
Tokyo, ^FDepartment of Applied Physics, University of Tokyo

14:45-15:20 [S-3] The Structure and Properties of the Ternary Thallium Compounds

S. Kashida

Department of Environmental Science, Niigata University

15:20-15:40 Coffee Break

Poster Session (15:40-17:10)

[P-1] Study for CIS Based Solar Cell Interfaces [ZnO/CIS, Mo/Ti/glass]

T. Yoshida, *H. Nakanishi, and S. Chichibu

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, *Faculty of Science and
Technology, Science University of Tokyo

[P-2] Electrical Properties of Metal/Semiconductor Contact of CuGaS₂ Single Crystal

R. Nakai, *S. Arai, *Y. Nakada, M. Sugiyama, H. Nakanishi, S. Chichibu

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, *Faculty of Science and
Technology, Science University of Tokyo

[P-3] Preparation of CuInSe₂ Thin Films by Pulse Laser Ablation Using Cu₂Se and
In₂Se₃ Targets

M. Kubota, T. Sadamitsu, A. Ando, T. Tsukamoto

Science University of Tokyo

[P-4] Preparation and Structure Evaluation of Cu-In-S System Thin Film by a
Multisource Evaporation Method

T. Segal, K. *Oishi, **N. Tsuboi, **S. Kobayashi and **F. Kaneko

Graduate School of Science and Technology, Niigata University, *Nagaoka
National College of Technology, **Faculty of Engineering, Niigata University

- [P-5] Preparation of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{VI}_2$ (VI=S, Se) Crystals by Solid State Growth Method
T. Kumagai, A. Ashida, N. Fujimura and T. Ito
College of Engineering, Osaka Prefecture University
- [P-6] Solid Compositions and Liquid Concentrations in $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}$ Crystals
S. Hayashi, Y. Nabetani, T. Matsumoto and T. Kato
Faculty of Engineering, Yamanashi University
- [P-7] Crystal Synthesis of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ and Cu-III-IV-S_4 Multinary Compounds
H. Matsushita, T. Ichikawa, T. Maeda and A. Kastui
School of High-Technol. for Human Welfare, Tokai University
- [P-8] Characterization of the Impurities and Defects in CuGaSe_2 Single Crystals
T. Nishi, H. Takkagi and K. Sato
Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology
- [P-9] Time-resolved Photoluminescence of Excitons in CuInS_2
K. Nishi, Y. Ohta, K. Shimizu, K. Wakita and N. Yamamoto
College of Engineering, Osaka Prefecture University
- [P-10] Resonant Raman Scattering in Chalcopyrite Crystals (Review)
N. Yamamoto, *M. Susaki and K. Wakita
College of Engineering, Osaka Prefecture University, *Department of Electronics and Information, Osaka Prefecture College of Technology
- [P-11] Polarized Light Raman Spectroscopy of Chalcopyrite Compounds Performed by Use of Inverse Monochromator
Y. Shim, H. Kimura, T. Ito and N. Yamamoto
College of Engineering, Osaka Prefecture University
- [P-12] Growth of CuAlSe_2 Crystals by CVT Method and Incorporation of Impurities
N. Kuroishi and *K. Mochizuki
NISSUB Co. LTD., *Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University
- [P-13] Growth of AgGaS_2 Layers on CaF_2 (100) Substrates with the Aim of Preparing the Optical Slab-waveguide
S. Horie, S. Matsuda, *N. Tsuboi, **K. Oishi, *S. Kobayashi and *F. Kaneko
Graduate School of Science and Technology, Niigata University, *Faculty of Engineering, Niigata University, **Nagaoka National College of Technology
- [P-14] The Phase Diagram of $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ System and Crystal Growth
K. Asaka, C. Hidaka, T. Takizawa and *H. Matsushita
Nihon University, *Tokai University
- [P-15] Thermal Analysis of Chemical Reaction Processes and X-ray Investigations of the $\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ System
T. Isomoto, C. Hidaka (Komatsu), T. Takizawa and *H. Matsushita
College of Humanities and Sciences, Nihon University, *College of Engineering, Tokai University
- [P-16] Pseudo-binary Phase Diagram of the $(\text{Ca},\text{Sr})\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ System and Single Crystal Growth
C. Hidaka (Komatsu), T. Takizawa
College of Humanities and Sciences, Nihon University
- [P-17] Preparation of CaGa_2S_4 Films by Pulsed Laser Deposition
H. Nagata, K. Kojima and H. Uchiki
Nagaoka University of Technology

- [P-18] Optical Properties of $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ Thin Films Obtained by Flash Evaporation
A. Bayramov, K. Fujiki, K. Iwai, A. Kato, K. Nadjafov and S. Iida
Nagaoka University of Technology
- [P-19] Emission and Absorption Spectra of TlGaS_2 and $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ Layered Compounds
A. Kato, M. Nishigaki, A. Naito, *N. Mamedov and S. Iida
Nagaoka University of Technology, *Osaka Prefecture University
- [P-20] Preparation of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Thin Film on Single Crystal MgO Substrate by Pulse Laser Ablation
H. Hamamura, M. Takayasu, N. Hayashi, S. Ando and T. Tsukamoto
Science University of Tokyo
- [P-21] Preparation and Characterization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films by MOCVD
M. Fukatsu, J. Ito, S. Ando and T. Tsukamoto
Science University of Tokyo
- [P-22] Contribution of Dielectric Properties on Ionic Conduction in Superionic Conductors
K. Wakamura
High Tech. Research Center, Graduate School of Material Science, Okayama Univ. Science
- [P-23] Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films Using Helicon Wave Excited Plasma
A. Hayakawa, *H. Nakanishi and S. Chichibu
Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, *Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
- [P-24] MBE Growth and Characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) and ZnTe/MnTe Superlattices on $\text{GaAs}(100)$
T. Suzuki, T. Kodama, K. Matsushita, Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto
Faculty of Engineering, Yamanashi University
- [P-25] Epitaxial Growth and Property of GaAs/Mn/GaAs Grown by MBE
R. Misawa, Y. Morishita and K. Sato
Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

Saturday, November 27, 1999

Oral Session (9:15-10:30)

- 9:15- 9:30 [A-1] Physical Vapor Deposition of Hexagonal and Tetragonal CuIn_5Se_8 Thin Films
T. Wada, *N. Obara, *S. Nishiwaki and *T. Negami
Ryukoku University, *Matsushita Electric Ind. Co. Ltd.
- 9:30-9:45 [A-2] Development of Thin Film Solar Cell Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films
H. Katagiri
Department of Electrical Engineering, Nagaoka National College of Technology

9:45-10:00 [A-3] Lattice Dynamics and Interionic Forces in Perovskite-type Ionic Conductors

M. M. Sinha and K. Wakamura

High Tech. Research Center, Graduate School of Material Science,
Okayama Univ. Science

10:00-10:15 [A-4] Light Induced Memory in TiInS_2 Semiconductor Ferroelectric

T. Yanase, D. Kanazawa, *N. Mamedov, H. Uchiki, S. Iida and
*N. Yamamoto

Nagaoka University of Technology, *Osaka Prefecture University

10:15-10:30 [A-5] Growth and Estimation of ZnX/MnX ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) Short Period
Superlattices on $\text{GaAs}(100)$ Substrate

I. Ishibe, T. Kodama, T. Suzuki and Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto
Department of Electrical Engineering, Yamanashi University

10:30-10:45 Coffee Break

Plenary Session (10:45-11:55)

10:45-11:20 [S-4] III-V Diluted Magnetic Semiconductors —Properties and Future
Prospects—

J. Yoshino

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

11:20-11:55 [S-5] Research Activity on Ternary and Mutinary Compounds —Past,
Present and Future—

S. Iida

Nagaoka University of Technology

11:55-12:00 Closing Address

目次

硫化物系カルコパイライト薄膜太陽電池	1
信州大学・工学部 伊東謙太郎, 橋本佳男	
超音波による強相関電子系の軌道状態の研究	5
新潟大学大学院・自然科学研究科 後藤輝孝	
3元タリウム化合物の構造と物性	9
新潟大学・理学部・自然環境科学科 檜田昭次	
CIS系薄膜太陽電池における各機能層界面状態の検討	13
筑波大学物理工学系,*東京理科大学理工・電気 吉田丈洋, 中西久幸*, 秩父重英	
CuGaS ₂ バルク単結晶における金属接触特性	17
筑波大学・物理工学系,*東京理科大学・理工学研究科・電気工学科 仲井陸郎, 荒井進也*, 中田佑希*, 杉山睦, 中西久幸*, 秩父重英	
Cu ₂ Se・In ₂ Se ₃ ターゲットを用いたレーザーアブレーション法によるCuInSe ₂ 薄膜 の作成及び評価	21
東京理科大学・理学部 久保田充, 貞光俊郎, 安藤静敏, 塚本恒世	
多元蒸着法によるCu-In-S系薄膜の作製と構造評価	25
新潟大院・自然科学,*長岡高専,**新潟大・工 瀬賀寿幸, 大石耕一郎*, 坪井望**, 小林敏志**, 金子双男**	
固相成長法によるCuGd _x In _{1-x} VI ₂ (VI=S,Se)バルク結晶の作製	29
大阪府立大学・工学部・機能物質科学科 熊谷倫一, 芦田淳, 藤村紀文, 伊藤太一郎	
Cu(Ga,In)S結晶における固相組成と液相組成	33
山梨大学・工学部・電気電子システム工学科林茂樹, 鍋谷暢一, 松本俊, 加藤孝正	
Cu ₂ -II-IV-S ₄ およびCu-III-IV-S ₄ 系多元化合物の結晶合成	37
東海大・開発工 松下裕亮, 市川友彦, 前田高志, 勝井明憲	
CuGaSe ₂ 単結晶中の不純物・欠陥の光学的評価	41
東京農工大学・工学部・物理システム工学科 西敬生, 高木裕朗, 佐藤勝昭	
CuInS ₂ の励起子の時間分解発光	45
大阪府立大学・工学部・電子物理工学科 西一仁, 太田好彦, 清水賢一, 脇田和樹, 山本信行	
カルコパイライト化合物の共鳴ラマン散乱(まとめ)	49
大阪府立大学・工学部,*大阪府立高専・電子情報工学科 山本信行, 須崎昌己*, 脇田和樹	
逆分光器を用いたカルコパイライト化合物の偏光ラマン測定	53
大阪府立大学・工学部・電子物理工学科 沈用球, 木村浩晶, 伊藤剛幸, 山本信行	
CVT法によるCuAlSe ₂ の結晶成長と不純物の取り込み	57
(株)ニッサブ,*石巻専修大学・理工黒石直孝,望月勝美*	

スラブ光導波路構造を目的とした CaF_2 基板上での AgGaS_2 薄膜の作製	61
新潟大院・自然科学, *新潟大・工, **長岡高専 堀江しのぶ, 松田茂, 坪井望*, 大石耕一郎**, 小林敏志*, 金子双男*	
CdGa_2S_4 - CdIn_2S_4 系状態図の研究	65
日本大学・文理学部, *東海大学・開発工学部 浅香王隆, 小松千晴, 滝沢武男, 松下裕亮*	
$\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ 系の熱分析と X 線解析	69
日本大学・文理学部, *東海大学・開発工学部 磯本徳之, 小松千晴, 滝沢武男, 松下裕亮*	
$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 系擬二元状態図と $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$ 単結晶作製	73
日本大学・文理学部 日高(小松)千晴, 滝沢武男	
PLD 法による CaGa_2S_4 薄膜の作製	77
長岡技術科学大学 長田英俊, 小島圭介, 打木久雄	
Optical properties of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ thin films obtained by flash evaporation	81
長岡技術科学大学・電気系 A.Bayramov, K.Fujiki, K.Iwai, A.Kato, K.Nadjafov and S.Iida	
層状化合物 TlGaS_2 および $\text{TlGaS}_2:\text{Fe}$ の光学スペクトル	85
長岡技術科学大学, *大阪府立大学 A.Kato, M.Nishigaki, A.Naito, N.Mamedov* and S.Iida	
レーザーアブレーション法による強誘電体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜の MgO 単結晶基板 上への作製	89
東京理科大学・理学部 浜村宏, 高安雅美, 林尚善, 安藤静敏, 塚本恒世	
MOCVD 法による Bi 層状構造強誘電体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜の作製及び評価	93
東京理科大学・理学部 深津慎, 伊藤潤, 安藤静敏, 塚本恒世	
誘電的性質とイオン伝導の相関	97
岡山理科大学・ハイテクリサーチセンター 若村国夫	
HWP 法スパッタにより作製した $\text{ZnO}:\text{Al}$ 薄膜の電気・光学特性	99
筑波大学・物理工学系, *東京理科大学・理工学研究科・電気工学専攻 早川明憲, 中西久幸, 秩父重英	
$\text{GaAs}(100)$ 基板上への $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}(0 \leq x \leq 1)$ 混晶および ZnTe/MnTe 超格子の MBE 成長と評価	103
山梨大学工学部・電気電子システム工学科 鈴木孝幸, 児玉知則, 松下健一郎, 鍋谷暢一, 加藤孝正, 松本俊	
MBE 法による $\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ の作製と評価	107
東京農工大学・工学部 三澤隆二, 森下義隆, 佐藤勝昭	
六方晶及び正方晶 CuIn_5Se_8 薄膜の作製	111
龍谷大学・理工学部, *松下電器・先端研 和田隆博, 小原直樹*, 西脇志朗*, 根上卓之*	
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系薄膜太陽電池の開発	115
長岡工業高等専門学校・電気工学科 片桐裕則	
ペロブスカイト型イオン導電体の格子力学とイオン間力—Lattice dynamics and interionic forces in perovskite-type ionic conductors—	119
岡山理大・大学院 M. M. Sinha, 若村国夫	

強誘電半導体 TlInS_2 の光誘起メモリー.....	121
長岡技術科学大学,*大阪府立大学・工学部 築瀬毅、金津大介	
<i>N.Mamedov*</i> , 打木久雄, 飯田誠, 山本信行*	
GaAs(100)基板上へのZnX/MnX(X=Se,Te)短周期超格子のMBE成長と評価...	125
山梨大学・工学部・電気電子システム工学科 石部功, 児玉知則, 鈴木孝幸, 鍋谷暢一, 加藤孝正, 松本俊	
III-V 族希薄磁性半導体 ―その物性と展望―	129
東京工業大学大学院物性物理学専攻 吉野淳二	
三元多元化合物研究の現状と課題.....	133
長岡技術科学大学 飯田誠之	

CONTENTS

Thin Film Solar Cells Composed of Sulfur Chalcopyrite.....	1
K. Ito and Y. Hashimoto	
Ultrasonic Investigation on Orbital State of Strongly Correlated Electron Systems.....	5
T. Goto, Y. Nemoto, H. Hazama, O. Suzuki, S. Nakamura, S. Kunii, T. Komatsubara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura	
The Structure and Properties of the Ternary Thallium Compounds.....	9
S. Kashida	
Study for CIS Based Solar Cell Interfaces [ZnO/CIS, Mo/Ti/glass]	13
T. Yoshida, H. Nakanishi, and S. Chichibu	
Electrical Properties of Metal/Semiconductor Contact of CuGaS ₂ Single Crystal.....	17
R. Nakai, S. Arai, Y. Nakada, M. Sugiyama, H. Nakanishi, S. Chichibu	
Preparation of CuInSe ₂ Thin Films by Pulse Laser Ablation Using Cu ₂ Se and In ₂ Se ₃ Targets.....	21
M. Kubota, T. Sadamitsu, A. Ando, T. Tsukamoto	
Preparation and Structure Evaluation of Cu-In-S System Thin Film by a Multisource Evaporation Method.....	25
T. Sega, K. Oishi, N. Tsuboi, S. Kobayashi and F. Kaneko	
Preparation of CuGd _x In _{1-x} VI ₂ (VI=S, Se) Crystals by Solid State Growth Method.....	29
T. Kumagai, A. Ashida, N. Fujimura and T. Ito	
Solid Compositions and Liquid Concentrations in Cu(Ga,In)S Crystals.....	33
S. Hayashi, Y. Nabetani, T. Matsumoto and T. Kato	
Crystal Synthesis of Cu ₂ -II-IV-S ₄ and Cu-III-IV-S ₄ Multinary Compounds.....	37
H. Matsushita, T. Ichikawa, T. Maeda and A. Kastui	
Characterization of the Impurities and Defects in CuGaSe ₂ Single Crystals.....	41
T. Nishi, H. Takkagi and K. Sato	
Time-resolved Photoluminescence of Excitons in CuInS ₂	45
K. Nishi, Y. Ohta, K. Shimizu, K. Wakita and N. Yamamoto	
Resonant Raman Scattering in Chalcopyrite Crystals (Review)	49
N. Yamamoto, M. Susaki and K. Wakita	
Polarized Light Raman Spectroscopy of Chalcopyrite Compounds Performed by Use of Inverse Monochromator.....	53
Y. Shim, H. Kimura, T. Ito and N. Yamamoto	
Growth of CuAlSe ₂ Crystals by CVT Method and Incorporation of Impurities.....	57
N. Kuroishi and K. Mochizuki	
Growth of AgGaS ₂ Layers on CaF ₂ (100) Substrates with the Aim of Preparing the Optical Slab-waveguide.....	61
S. Horie, S. Matsuda, N. Tsuboi, K. Oishi, S. Kobayashi and F. Kaneko	
The Phase Diagram of CdGa ₂ S ₄ -CdIn ₂ S ₄ System and Crystal Growth.....	65
K. Asaka, C. Hidaka, T. Takizawa and H. Matsushita	
Thermal Analysis of Chemical Reaction Processes and X-ray Investigations of the CdIn ₂ S _{4x} Se _{4(1-x)} System.....	69
T. Isomoto, C. Hidaka (Komatsu), T. Takizawa and H. Matsushita	

Pseudo-binary Phase Diagram of the (Ca,Sr)S-Ga ₂ S ₃ System and Single Crystal Growth	73
C. Hidaka (Komatsu), T. Takizawa	
Preparation of CaGa ₂ S ₄ Films by Pulsed Laser Deposition	77
H. Nagata, K. Kojima and H. Uchiki	
Optical Properties of CaGa ₂ S ₄ :Ce Thin Films Obtained by Flash Evaporation	81
A. Bayramov, K. Fujiki, K. Iwai, A. Kato, K. Nadjafov and S. Iida	
Emission and Absorption Spectra of TlGaS ₂ and TlGaS ₂ :Fe Layered Compounds	85
A. Kato, M. Nishigaki, A. Naito, N. Mamedov and S. Iida	
Preparation of Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ Thin Film on Single Crystal MgO Substrate by Pulse Laser Ablation	89
H. Hamamura, M. Takayasu, N. Hayashi, S. Ando and T. Tsukamoto	
Preparation and Characterization of SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ Thin Films by MOCVD	93
M. Fukatsu, J. Ito, S. Ando and T. Tsukamoto	
Contribution of Dielectric Properties on Ionic Conduction in Superionic Conductors	97
K. Wakamura	
Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films Using Helicon Wave Excited Plasma	99
Hayakawa, H. Nakanishi and S. Chichibu	
MBE Growth and Characterization of Zn _{1-x} Mn _x Te (0 ≤ x ≤ 1) and ZnTe/MnTe Superlattices on GaAs(100)	103
T. Suzuki, T. Kodama, K. Matsushita, Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto	
Epitaxial Growth and Property of GaAs/Mn/GaAs Grown by MBE	107
R. Misawa, Y. Morishita and K. Sato	
Physical Vapor Deposition of Hexagonal and Tetragonal CuIn ₅ Se ₈ Thin Films	111
T. Wada, N. Obara, S. Nishiwaki and T. Negami	
Development of Thin Film Solar Cell Based on Cu ₂ ZnSnS ₄ Thin Films	115
H. Katagiri	
Lattice Dynamics and Interionic Forces in Perovskite-type Ionic Conductors	119
M. M. Sinha and K. Wakamura	
Light Induced Memory in TlInS ₂ Semiconductor Ferroelectric	121
T. Yanase, D. Kanazawa, N. Mamedov, H. Uchiki, S. Iida and N. Yamamoto	
Growth and Estimation of ZnX/MnX (X=Se,Te) Short Period Superlattices on GaAs(100) Substrate	125
I. Ishibe, T. Kodama, T. Suzuki and Y. Nabetani, T. Kato and T. Matsumoto	
III-V Diluted Magnetic Semiconductors — Properties and Future Prospects —	129
J. Yoshino	
Research Activity on Ternary and Mutinary Compounds	
—Past, Present and Future—	133
S. Iida	

硫化物系カルコパイライト薄膜太陽電池

Thin Film Solar Cells Composed of Sulfur Chalcopyrite

信州大学 工学部 電気電子工学科
伊東 謙太郎, 橋本 佳男

Faculty of Engineering, Shinshu University
Kentaro Ito and Yoshio Hashimoto

Abstract Thin film solar cells composed of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ were studied. An optical absorber layer was obtained by sulfurizing a precursor layer in an atmosphere containing hydrogen disulfide. When the precursor including a very thin Ga or GaS_x layer was used, the sulfide layer exhibited both considerable adherence and good crystallinity, resulting in a high efficiency solar cell.

1. はじめに

太陽電池を低コスト化するため、光吸収体を薄膜状にして安価なガラス基板上に堆積する技術が注目されている¹⁾。そこで使用される有望な材料の候補として吸収係数の高いカルコパイライト多結晶薄膜がある。禁止帯幅が 1.0 eV の CuInSe_2 と比較したとき²⁾, CuInS_2 は太陽電池用半導体としてほぼ最適な禁制帯幅 1.5 eV をもつ、有害元素を含まないという特徴がある。さらに後者の硫化物系薄膜太陽電池はより高い開放電圧を示すので³⁾, その太陽電池モジュールにおけるオーム損失の低減が容易である。表 1 に現在までに得られた 3 元および 4 元の薄膜太陽電池特性のいくつかを示す。 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池では 18% 台の高い変換効率が報告されているが⁴⁻⁶⁾, 開放電圧は硫化物系に比べてかなり低い。

我々は CuInS_2 薄膜を硫化法 (2 段階プロセス) により製作し、それを光吸収体とする薄膜太陽電池を製作してきた⁷⁾。ここでは、その特性がどこまで改善されたか、またどのような光吸収体膜の製作プロセスが有効であるかについて述べる。

2. 金属積層膜の硫化

多結晶薄膜は Cu/In 前駆体膜を H_2S が 5% 含まれる Ar 気流中で 550°C に加熱することによって製作された。高品質の膜は常に Cu 過剰な前駆体から得られ

た。それは Cu/In 比が 1 に等しいかまたはより小さい場合、 InS_x に関連した髭状結晶が成長するためである。

図 1 は硫化膜を KCN 水溶液中で処理する前における Cu/In 比と処理した後のそれとの関係を示す。処理後の比は処理前のそれとは無関係で、1 よりやや小さい。このことは KCN 処理前の Cu/In 比が 1 より大きい場合、膜内のほとんどすべての不純物相（硫化銅）が KCN 処理で取り除かれることを示している。

3. Ga ドーピングおよび RTP

Mo 膜で被覆したガラス基板上に光吸収体膜を製作するとき、Ga または GaS_x 薄膜を Cu/In の金属積層膜の下に挿入することは、膜の密着性ばかりでなく結晶性の向上に有効であることが分かった。 GaS_x は金属 Ga より融点が高いため、前駆体蒸着膜は加熱中においても常に固相で維持され、取り扱いが容易である。

赤外線加熱炉を用いる RTP (Rapid Thermal Process) は、図 2 に示すように 300°C から 550°C までの加熱が 5 分以内で可能となる。この方法によって In 過剰相の形成が抑制されると考えられ、良好なセルが得られた（図 4 参照）。

4. 太陽電池特性

KCN 処理を施した膜に溶液成長 CdS 薄膜をバッファ層として堆積し、さらにその上に透明導電膜 In_2O_3 膜をスパッタ法で堆積して薄膜太陽電池を製作した。

図 3 は前駆体における Ga 薄膜の厚さを 0 および 27 nm としたとき、太陽電池のスペクトル応答を示す。波長 700-800 nm の領域において応答が Ga のドーピングにより増加している。これは硫化物結晶の粒径の増大に対応するものと考えられる。なお、Ga は Mo 膜近傍に高濃度で分布し、接合界面付近におけるこの混晶半導体の禁制帯幅は CuInS_2 のそれ (1.47 eV) にほぼ等しい。しかし、Ga の膜厚がさらに大きくなると短波長領域の応答は減少する。

図 4 は、 GaS_x と金属積層膜からなる前駆体を RTP により硫化して得られた太陽電池の AM1.5 疑似太陽光照射下における電流密度-電圧 (J - V) 曲線である。その変換効率は 12.3% であることが分かる。この値は他の硫化法によって作成された薄膜太陽電池^{10, 11)} に匹敵する。

5. おわりに

結晶性および密着性に優れた Cu(In,Ga)S_2 薄膜を 2 段階プロセスで製作した。これを光吸収体として高効率ヘテロ接合薄膜太陽電池が得られた。太陽電池特性の中で開放電圧および曲線因子を今後さらに改善する余地が残されていると考えられる。

参考文献

- 1) 伊東, 橋本 : 固体物理, **34** (1999) 285.
- 2) J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegård, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh and H.W. Schock: Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1993, p.364.
- 3) I. Hengel, A. Neisser, R. Klenk and M.Ch. Lux-Steiner: European Material Research Conf., Strasbourg, 1999, to be published in Thin Solid Films.
- 4) M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J.U. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi: Prog. in Photovoltaics, **7** (1999) 311.
- 5) Y. Hagiwara, T. Nakada and A. Kunioka: 11th International Photovoltaic Science and Engineerig Conf., Sapporo, 1999.
- 6) T. Negami, Y. Hashimoto and S. Nishiwaki: *ibid.*
- 7) T. Nakabayashi, T. Miyazawa, Y. Hashimoto and K. Ito: Sol. Cell Mater. Sol. Cells, **50** (1997) 37.
- 8) T. Ohashi, A. Jäger-Waldau, T. Miyazawa, Y. Hashimoto and K. Ito: Crystal Research and Technology, Berlin, **31** (1996) 435.
- 9) T. Ohashi, K. Inakoshi, Y. Hashimoto and K. Ito: Sol. Cell Mater. Sol. Cells, **49** (1997) 375.
- 10) K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Bräunig: 11th Intern. Photovoltaic Science and Engineering Conf., Sapporo, Sept. 1999.
- 11) A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th.W. Matthes, J. Álvarez-García, A. Perez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez and M.Ch. Lux-Steiner: *ibid.*

Table 1 Typical thin film solar cells with optical absorber layers composed of ternary or quaternary calcopyrites. The heterostructure of the cell, the preparation process for the absorber layer, its bandgap E_g , the open circuit voltage V_{oc} and the short circuit current density J_{sc} of the cell are shown in the table.

Heterojunction structure	Process	E_g (eV)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Organization
ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂	three stage process	1.12	678	35.22	NREL ⁴⁾
ZnO/CdS/CuInSe ₂	coevaporation	1.04	519	41.2	EC group ²⁾
ZnO/CdS/Cu(In,Ga)S ₂	sulfurization	1.57	811	20.1	HMI ³⁾
In ₂ O ₃ /CdS/CuIn(S,Se) ₂	sulfo-selenization	~1.2	560	30.0	Shinshu Univ. ⁹⁾
In ₂ O ₃ /CdS/CuIn(S,Se) ₂	sulfurization	~1.3	595	25.7	Shinshu Univ. ⁸⁾

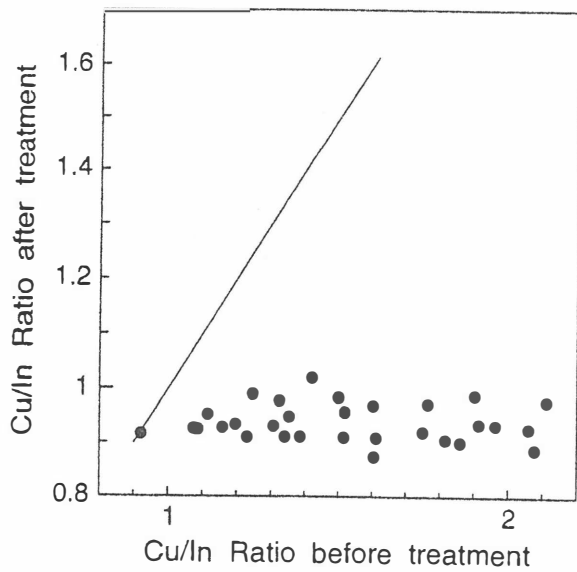


Fig. 1 Relation between the Cu/In ratios before and after KCN treatment. The solid line indicates the relationship between the two quantities that would have been valid if they were not influenced by the treatment.

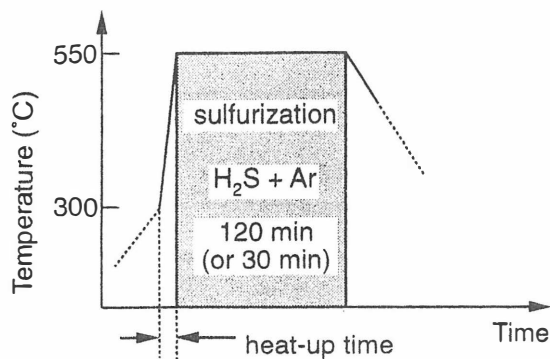


Fig. 2 Temperature program of rapid thermal process.

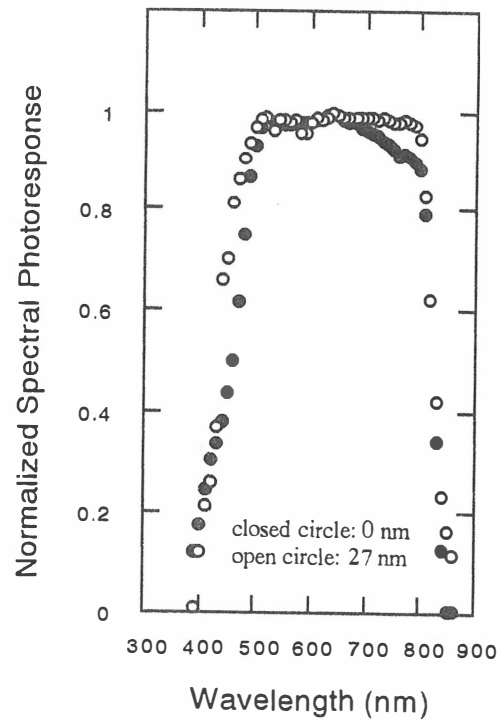


Fig. 3 Spectral photoresponse of thin film solar cells.

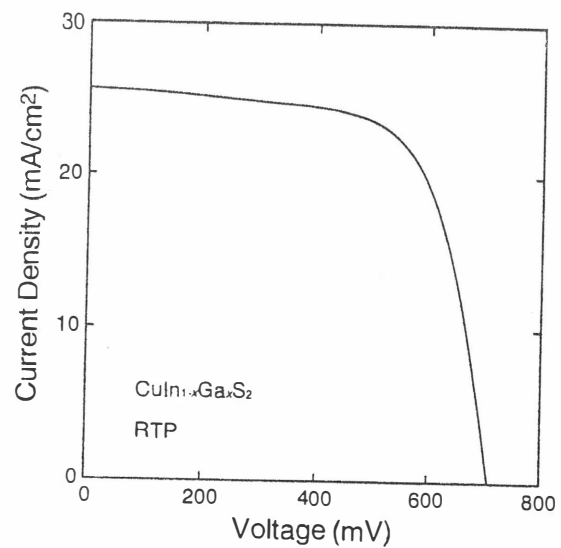


Fig. 4 J - V curve of thin film solar cell. The optical absorber layer was obtained from a $\text{GaS}_x/\text{Cu/In}$ precursor using RTP process.

超音波による強相関電子系の軌道状態の研究

Ultrasonic Investigation on Orbital State of
Strongly Correlated Electron Systems

新潟大自然、金材技研^A、東北大低温セ^B、東北大院理^C、
JRCAT^D、東大低温セ^E、東大工^F
後藤輝孝、根本祐一、間広文、鈴木修^A、中村慎太郎^B、国井暁^C、
小松原武美^C、富岡泰秀^D、朝光敦^E、十倉好紀^{D,F}

Graduate School of Science and Technology, Niigata University

^ANational Research Institute for Metals

^BCenter for Low Temperature Science, Tohoku University

^CDepartment of Physics, Tohoku University

^DJoint Research Center for Atom Technology

^ECryogenic Center, University of Tokyo

^FDepartment of Applied Physics, University of Tokyo

T. Goto, Y. Nemoto, H. Hazama, O. Suzuki^A, S. Nakamura^B, S. Kunii^C,
T. Komatsubara^C, Y. Tomioka^D, A. Asamitsu^E, Y. Tokura^{D,F}

Abstract We have performed the ultrasonic measurement on the strongly correlated electron systems with orbital degrees of freedom to observe the quadrupolar-susceptibility. The elastic softening of the transverse ultrasonic mode of the Kondo compound $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ and $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ with the quartet ground state Γ_8 are presented in connection with the quadrupolar ordering. The elastic softening of $(C_{11}-C_{12})/2$ mode in the Perovskite manganese oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ is attributed to the orbital ordering of the doublet state Γ_3 .

1. はじめに

希土類化合物の4f電子や遷移金属化合物の3d電子はスピン自由度に由来する多彩な磁性を示し、物性物理の重要な研究分野である。さらに、4f電子および3d電子系の大きな特徴はスピン自由度のみならず軌道自由度や価数の揺らぎによる電荷自由度も存在することにある。これらの複数の量子自由度は相互に複雑に絡み合い、これまでに見られない豊富な物性が出現し興味をもたれている。4f電子や3d電子のスピンと軌道状態による磁気双極子は磁気秩序をもたらし、その応答は磁化、帯磁率、中性子散乱によって研究できる。他方、4f電子や3d電子などの軌道自由度を持つ系では電気四重極子が存在し、四重極子秩序相が現われ、特に注目を集めている。四重極子には5個の独立な型があり、立方晶系では $\Gamma_3\{O_2^0, O_2^2\}$ と $\Gamma_5\{O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}\}$ である。4f電子や3d電子の四重極子は同じ対称性をもつ格子歪みと双一次形式で結合し、四重極子-歪み相互作用と呼ば

れている。このため、4f電子や3d電子系などの軌道自由度をもつ電子系の弾性定数には四重極子感受率として理解できる異常が現われる。弾性定数 $C=\rho v^2$ は四重極子感受率の実部であり、超音波吸収係数は虚部に対応している。ここに、 ρ は密度、 v は音速である。軌道自由度を持つ電子系はフォノン物性の重要な研究課題であることを強調したい。¹⁾

2. 実験方法

パルス超音波による音速測定を行っている。物質中の音速は通常は数km/秒であるので、長さが5 mm程度の単結晶中を往復する超音波パルスの伝搬時間は数マイクロ秒である。このような超音波パルスの時間遅延を位相比較器で測定する。零検出法を採用することによって1千万分の1程度の音速の微小変化の検出も可能となっている。新潟大の後藤研究室では、希釈冷凍機を用いた極低温(10mK)と超伝導磁石による強磁場(18テスラ)での超音波測定も進められ、軌道自由度系の四重極子効果のみならず、重い電子系の音響ドハース効果や超伝導の研究も行っている。

3. 結果および考察

4f電子や3d電子系の基底状態は結晶場やスピン-軌道相互作用によって決まる。基底状態が縮退し四重極子に対角成分を持つ電子系では、低温での横波超音波の弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ や C_{44} に温度の逆数 $1/T$ に比例したソフト化があらわれる。低温で四重極子が同一の空間配列をする強四重極子転移を示す系では、自発的な歪みの発生による結晶構造の変化を伴い、協力型ヤーン・テラー相転移と呼ばれる。セリウム化合物では Γ_8 基底状態をもつ $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ や $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ が特に興味深く、我々は超音波を用いた低温実験を行っている。図1には $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の弾性定数の温度変化を示す。弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} に $1/T$ に比例したソフト化が見られ、 Ce^{3+} の基底状態が Γ_8 であることを示している。特に、 $(C_{11}-C_{12})/2$ は50%のソフト化を示しており、 $T_Q=1.3\text{K}$ 以下の低温相では O_2^0 もしくは O_2^2 の強四重極子秩序が予想され、低温構造解析が望まれる。

希土類六ホウ化物の PrB_6 、 NdB_6 、 DyB_6 、 HoB_6 の横波 C_{44} モードには $1/T$ に比例したソフト化が見られる。これは、協力型ヤーン・テラー効果であり、低温で Γ_5 型の強四重極子秩序と反強磁気秩序とが

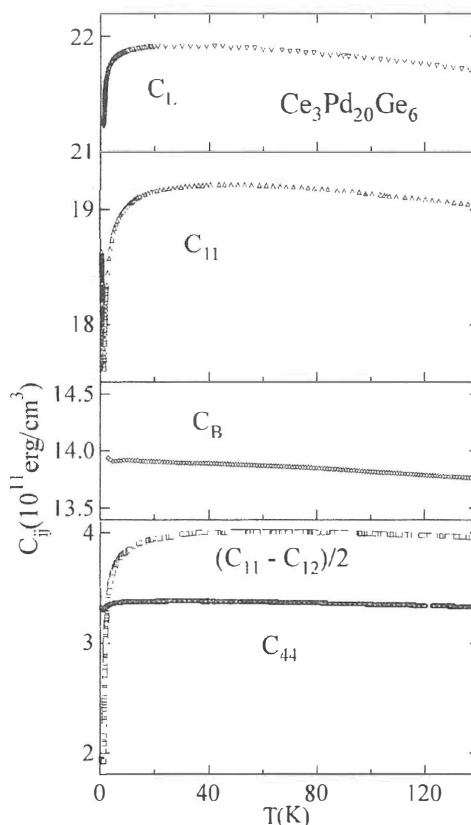


Fig.1 Temperature dependence of the elastic constant in $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$.

共存していると考えられる。他方、 CeB_6 は Γ_8 基底状態であるにも関わらず、 C_{44} に見られる $1/T$ に比例したソフト化は1.5%とかなり小さい。これは Γ_5 型の四重極子 $\{O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}\}$ には反強的な四重極子相互作用、 $g_{\Gamma_5} = -2\text{K}$ の為に C_{44} のソフト化が抑制されていると考えられる。酒井、椎名、斯波は CeB_6 の四重極子相IIの秩序が波数 $\mathbf{k}=[1/2, 1/2, 1/2]$ を持つ Γ_5 型の四重極子 $\{O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}\}$ の反強秩序であること示し、長年に亘るII相の謎に解決の道が開かれた

もう一つの重要な問題は CeB_6 における近藤効果である。これも、最近の希釈系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の系統的な研究により新しい進展が開かれた。サイト間の磁氣的相互作用と四重極子相互作用はCe濃度が $x=1$ から減少すると急速に弱まるが、一つのサイトの結合エネルギーである近藤温度は $T_K \sim 1.0\text{K}$ とCe濃度によらず一定である。したがって、この系では長距離秩序をもたらすサイト間相互作用と非磁性基底状態をもたらす近藤効果との競合が起きると期待できる。図2に示したように、鈴木らは超音波によって $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$ の磁気相図を徹底的に研究し、新しい秩序相IVを発見した。²⁾ IV相では C_{44} の巨大なソフト化が見られ、中性子散乱実験では通常の反強磁性の証拠は無く、Bragg散乱強度が異常に増大するなど、格子歪みと結合した Γ_5 型の四重極子の揺らぎが本質的役割を果たしていると推定されている。いずれにしろ、希釈系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ における奇妙な状態の背後には近藤効果があると考えられ、極めて興味深い。

巨大磁気抵抗を示すペロブスカイト酸化物 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ の3d電子系でも軌道自由度が大きな役割を果たすと考えられている。反強磁性体 LaMnO_3 に2価のSrをドーピングすると強磁性になるのは、従来から2重交換相互作用として理解されてきたが、大きな磁気抵抗は説明できず、金属-絶縁体転移、電子-格子相互作用、軌道揺らぎなど多彩な議論を呼んでいる。

最近、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系の軌道自由度を応答を観測するために、超音波測定を行った。図3には $x=0.12$ の弾性定数の温度変化を示す。このようなドーピング濃度が小さい試料では、 Mn^{3+} の Γ_3 軌道の四重極子と横波 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードとの結合を示唆するソフト化が観測される。他方、横波 C_{44} モードにはソフト化が見

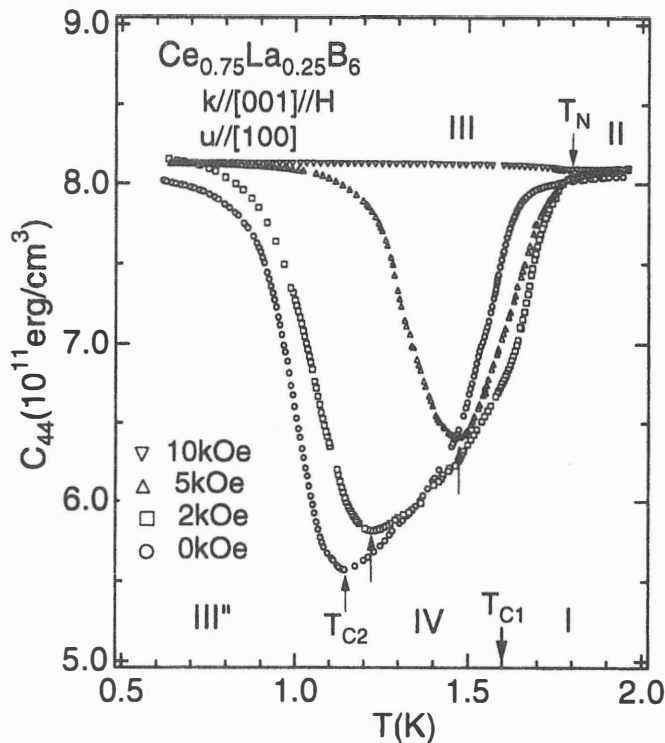


Fig.2 Temperature dependence of the elastic constant C_{44} in $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$.

られない。巨大磁気抵抗を示す $x=0.165$ においても $(C_{11}-C_{12})/2$ モードにソフト化が見られる。軌道自由度をもつ3d電子系でも超音波によって四重極子感受率を研究できることを強調したい。ドーピングによって生ずる Mn^{4+} は Mn^{3+} の中を熱ホッピングで動き回るが、低温で電荷秩序を示す。電荷秩序に伴う超音波異常も見い出されている。これは、 Yb_4As_3 の電荷秩序の C_{44} のソフト化と類似していると考えられ今後の研究の発展が期待される。³⁾

4. 結論

超音波によって物質中を伝搬する歪み波の伝搬速度を測定し、物質の固さにあたる弾性定数を決定できる。軌道自由度をもつ電子系では、軌道が周囲に作り出す電気四重極子（クーロン場）は格子歪みと結合し、弾性定数に異常な温度依存性が見られる。通常の結晶は低温になると固さを増す。希土類化合物や遷移金属化合物では低温になると柔らかくなる場合があり、ソフト化と呼ばれる。このような系では、超音波の音速は軌道自由度系の四重極子感受率の実数部であり、吸収係数は虚数部になっている。磁気双極子の感受率である帯磁率、電気双極子の感受率である誘電率と同じく、四重極子の感受率である弾性定数は重要な基礎物性となっている。超音波は金属中でも自由に侵入できる著しい特徴があり、極低温、強磁場などの極限環境での研究の発展が望まれる。

参考文献

- 1) 後藤輝孝：超音波便覧、超音波便覧編集委員会編、丸善 (1999) pp.281-290.
- 2) O.Suzuki et al : J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 4243.
- 3) T.Goto et al : Phys. Rev. **B 59** (1999) 269.

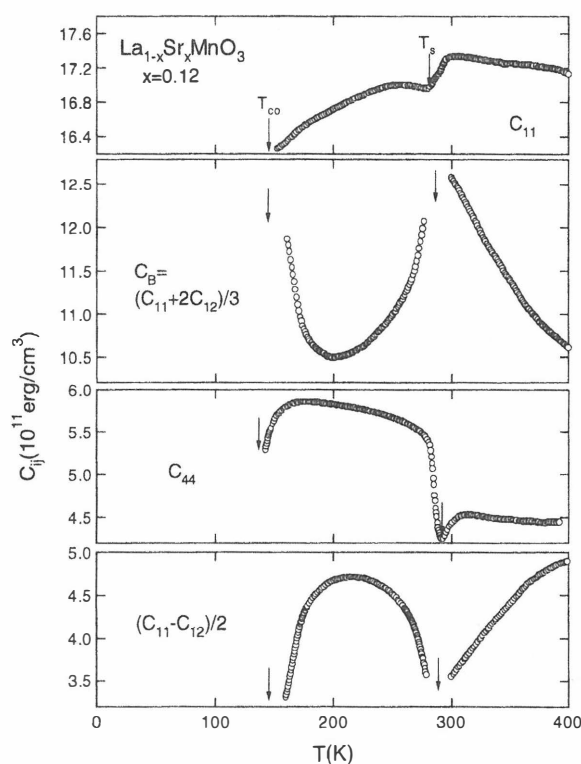


Fig.3 Temperature dependence of the elastic constant of $La_xSr_{1-x}MnO_3$ ($x=0.12$).

3 元タリウム化合物の構造と物性

The Structure and Properties of the Ternary Thallium Compounds

新潟大学理学部自然環境科学科

檜田昭次

Department of Environmental Science, Niigata University, Shoji Kashida

Abstract The structure in ternary Tl compounds is examined by X-ray diffraction. Their band structure is also studied by ultraviolet photo electron spectroscopy.

1. はじめに

TlGaSe₂に代表される3元タリウム化合物は、これまで旧ソ連のアゼルバイジャンで研究が行われてきた[1]。この化合物群は半導体であり光変換素子として興味を持たれている。構造的には2つのタイプ、鎖型(チェーンタイプ)と層型(レイヤータイプ)を持ち、いずれもGaSe₄の4面体を構造単位としている。正方晶の鎖型構造(図1a)ではGaSe₄・4面体が上下のエッジを共有してZ方向に繋がり、Tlはチェーン間にありZ軸方向に並ぶ。Tl-Tl間は3.4Åで金属Tlの3.3Åとほぼ同じで1次元的な性質を持つ。一方、層型結晶(図1b)では、GaSe₄がコーナーを共有して4個繋がりGa₄Se₁₀を作る[2]。このGa₄Se₁₀の上のエッジが1方向に並び、下のエッジはそれと直角方向に並ぶ。1価のTl(図1bの中央)は、層間のすきまにあり、X方向とY方向に直線的に並んでいる。この構造も異方的であり層内の電気伝導度は層間のものより約2桁大きい。

3元Tl化合物群はZnSやCuGaS₂などII-VI族やI-III-VI₂族と似た構造と光物性を示す。図2はこれらの化合物のエネルギーギャップを平均原子番号に対してプロットしたものである[1]。いずれも原子番号が増すと、格子間隔が増しエネルギーギャップが狭くなる。Tl化合物は平均原子番号の小さいものは層型で透明ワイドギャップ、原子番号が増すと鎖型で不透明ナローギャップとなる傾向がある。2元の硫化タリウムTlSが境界でこれは両方の型を取るが、密度は鎖型のものが1割程度層型のものよりも大きい。

層型の結晶には更に2種類のタイプ、単斜晶と正方晶がありその違いは層の積み重なりによる(図3)。図3右AのようにGaSe₄の3角の溝に上の層の3角が入るが、図3右Bの直角方向から見ると3角形の1/4だけ溝に平行にずれが生じる。このずれのため上の層は約7度ずれる。この構造は底辺は正方形であるがz軸がx,y両軸方向に傾いているため3斜晶となるが、通常底辺の対角線をa軸とb軸にとりC底心単斜晶としている。正方晶(図3左)では積み重なり2単位格子(4層)ごとに、3角形1つ分の逆ずりが生じて、垂直に積み重なる構造となる。この2つのポリタイプは積み重なりわずかな違いによるもので、層型の結晶では積み重なりフォールトとしてこの2つのタイプが混在し。構造データの混乱の原因となってきた。

2. レイヤータイプ(層型)の構造相転移

単斜晶のTlGaSe₂やTlInS₂は逐次強誘電相転移を示す(図4)、温度低下に伴い誘電率が上昇してある温度でピークとなり下がるが、少し下で上昇して再度ピークを作る[3-5]。これは相転移が2段階で起こり、高温相と低温相の間に中間相があることを示している。X線回折では逆格子のc軸の1/4の所に衛星反射が現れ、c軸方向に4倍の周期をもつ長周期構造が発生することを示している。反射強度の温度変化を詳しく調べると中間相で強度が直線的に上昇するのに対して低温相では急上昇してその後飽和する。

通常、X線の回折は逆格子の点列に沿って直線上に現るが、中間相の衛星反射は主反射系列から傾いて現れ(図5上の左側の反射の傾きに注意)不整合構造を示唆する[6]。

この衛星反射の特徴は、1):反射の方向、つまり変調波の進む方向、がC軸方向であること、2):b軸方向に投影すると反射が現るが、a軸に投影すると現れないこと、3): 強い(406) 反射の周りには衛星反射が現ず、本来消滅している (405) 反射の周りに現ること等である。2)は中間相での原子の変位がa軸方向を向いていることを示唆している。なお低温相では衛星反射は逆格子線上に移動して整合構造に変わる(図5下)。 変位としてX線の消滅則から予想されるモードを図6に示す。変位波はC軸方向に4 倍周期で、変位方向はa軸方向、ユニットセル内の2 層の原子が反対方向に動く光学モードである。特徴は中間相では波の進行方向がc軸方向で、低温相でc*軸方向つまりab面に垂直になることである。

(不整合相転移の現象論)

原型相から連続的に秩序相に移行する2次相転移は、対称性を使ったランダウの現象論で説明される[7,8]。いま単斜晶C2/cでは、恒等操作E、2 回ラセンC2、反転I、映進σの4 対称操作がある。相転移が起るモード、逆格子点1/4c*での表現は、1/4c*が対称操作によりそのスター:-1/4c*にも移るため、2 行2 列の行列、D1とD2となる

$$\begin{aligned} & \{E|0\}, \{C2|\tau\}, \{I|0\}, \{\sigma|\tau\}, \tau=c/2 \quad \{E|0\}, \{C2|\tau\}, \{I|0\}, \{\sigma|\tau\} \quad \varepsilon=e^{-ikx}=e^{-i\pi/4} \\ D1 \quad & \begin{pmatrix} 1 & 0 & \varepsilon & 0 & 0 & 1 & 0 & \varepsilon \\ 0 & 1 & 0 & \varepsilon^* & 1 & 0 & \varepsilon^* & 0 \end{pmatrix} \quad D2 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\varepsilon & 0 & 0 & 1 & 0 & -\varepsilon \\ 0 & 1 & 0 & -\varepsilon & 1 & 0 & -\varepsilon & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ランダウの現象論では、高温相から秩序相に連続的につながる表示を使う。秩序パラメータとしてこの表現の基底QとQ*をとり、対称操作で不変なベキ項でエネルギーを展開すると

$$F=(\alpha/2)QQ^*+(\beta/4)(QQ^*)^2+i(\delta/2)Q(dQ^*/dx)-Q^*(dQ/dx)+(\gamma/2)(Q^8+Q^{*8})+i\xi(Q^4\cdot Q^{*4})P+i(\eta/2)(QQ^*)P^2+(\kappa/2)(dQ/dx)(dQ^*/dx)+(1/2\chi_0)P^2-PE、が得られる(P:電気分極、E:電場)$$

第3項はリフシット項と呼ばれる。対称性からこの項があると (例えば、C2ではQがQ*に移るので、QQ*はQ*Qとなり、QQ*-Q*Qは符合が反転するが、xが-xに変わるので、この項は不変量となる)、秩序の空間微分がある不整合相が生じることになる。また電気分極PをB軸方向にとるとQの4乗とPの結合した第5項が存在する、(例えばQ⁴・Q⁴は、Qの4乗がC2操作でQ*に移るがεの4乗で-1がかかり、Q⁴・Q⁴にもどってPも不変である、また鏡映ではPは-Pに移り、QやQ*はεの4乗で-Qと-Q*となるため不変量となる)この結合項は誘電率の温度変化をもたらす。

極座標Q=pe^{+iφ},Q*=pe^{-iφ}と変換するとエネルギーは次のように書ける。

$$F=(\alpha/2)\rho^2+(\beta/4)\rho^4+d\rho^2(d\phi/dx)+(\kappa/2)\rho^2(d\phi/dx)^2+\gamma\rho^8\cos 8\phi-\gamma\xi^2\chi\rho^8+2\chi\xi\rho^4E\sin 4\phi-(\chi/2)E^2$$

ここでρの2次の係数が、α=A(T-T₀)、と温度に直線的に変化すると仮定すると、温度T₀以下では、ρ≠0の方がエネルギーが下がり、秩序構造が実現する。これが通常の2次相転移である。第3項のリフシット項が存在すると第1項,A(T-T₀)/2が負になる前の温度でも δρ(δφ/dx)を負にしてρ≠0になる、つまり、オーダーパラメーターの空間微分δφ/dxが存在する、不均一な秩序構造(不整合構造)が実現することになる。

温度が低下してρが大きくなり、ρの高次の項のsin φやcos φの項が効くようになるとφが一定値の方が安定になり、空間的に変化しない相つまり整合相に移行する。

この現象論は中間相をもつ、T1化合物群での相転移を統一的に理解でき、衛星反射強度や誘電率(エネルギーの電場について2回微分)の温度変化が説明できる(図4の実線と点線)。しかし、何故4 倍周期が実現し、中間相で波数ベクトルがC軸を向くのか、等の問に答えるには、原子間の相互作用などミクロな解析が必要となる。

2 元の硫化タリウム

Tlは結合相手によって1価と3価の原子価をとることが知られている。TlとSの1:1の化合物TlSの結晶では、硫黄が2価のため、Tlイオンは1価と3価の混合原子価をとる。

第7図にTISの鎖型と層型の直流伝導度の対数を温度の逆数でプロットしたものを示す

鎖型の方が2桁半ほど伝導度が大きい、高温側での傾きから出したエネルギーギャップは鎖型1.0 eV と層型0.94 eVと同じ程度である。また鎖型の低温側の傾きから求めたドナーレベルの活性化エネルギーは約0.3eVである。

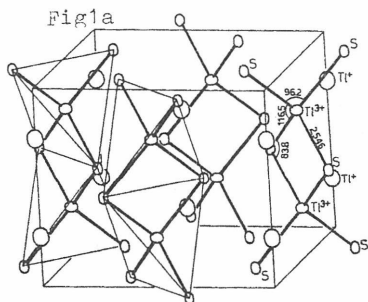
TISの価電子帯の構造を調べるため、物性研のシンクロトロン放射光を使って光電子分光の実験を行った[9]。第11図に入射光のエネルギーを変えた価電子帯スペクトルを示す。15eV 附近のピークがスピン軌道相互作用によって分裂したTiの5d:3/2,5/2でそれより上のバンドがS:3pと Ti:5s 5pによる価電子帯であり、dバンドに比べるとこの価電子帯の強度が弱いので4倍に拡大してある。2つの多型のスペクトルは良く似ているが、5dバンドの低エネルギー側のすそは鎖型の方が大きくなる。これは光励起電子がフェルミ面近傍の電子と相互作用することによって生じるもので、すその違いはフェルミ面近傍の状態密度の差によると考えられる。

これまで3元Ti化合物のバンドとして、擬ポテンシャル方による計算等が報告されている[10,11]。光電子データの解析のため、最も簡単な方法である強結合近似を使ってTISの鎖型と層型のバンドを計算した。鎖型の原子配置(図1a)では、3価のTiの周りは2.5Åの距離でSが4個配位し、1価のTiの周りは8個のSが3.3Åの距離にいて、1価と3価のTiは異なった環境にある。また層型の構造(図1b)では3価のTiの周りにSが4個いるのは同様だが、1価のTiの周りは3.3-3.5Åで6個のSがある点が違っている。計算では最近接原子間のハミルトン行列要素は、ハリソンのユニバーサルスケーリングの値 ($V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{h^2}{md^2}$, ここで $\eta_{ll'm}$ は定数, l, l' は s-s, s-p, p-p 等の軌道, d は原子間距離, m は電子の質量, h はプランク定数)を使い、第2近接原子間の相互作用についてはこの値に1以下の適当な係数を掛けて使った。基底関数としてTi-1原子当り5d(5),6s(1),6p(3)の9個の軌道、S-1原子当り3s(1),3p(3)の4軌道を取り、鎖型構造では52x52行列 層型では208x208行列を使用した。また自己エネルギーは原子値を参考にし、スピン軌道相互作用は省略した。

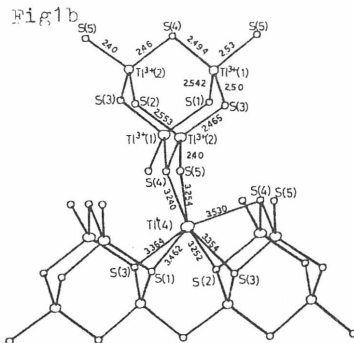
各構造のブリルアン・ゾーンを図9に計算されたバンド構造と状態密度を図10abに示す。これらの図は鎖型のバンドギャップがT(1,0,0)に、層型は $\Gamma(0,0,0)$ にあること、両構造ともギャップ附近の状態としてTi(1+)の6sがギャップの下で、6pがギャップの上であることを示している。またTi(3+)の6s,6p軌道は価電子帯の下部と伝導帯の上部を構成し、Sの3p軌道と強く混成している。この計算結果は、Ti(3+)がSの4面体配置のもとで sp^3 型混成軌道を作り、Ti(1+)の6sローンペアー電子はSの3pローンペアー電子と混成軌道を作ること示している。

参考文献

- 1) G.D. Guseinov, G.B. Abdullayev, S.M., Birzinova, F.M. Seidov, M.Z. Izmailov and A.M. Pashayev, Phys. Lett. **33A** (1970) 421
- 2) D. Muller and H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **438** (1978) 258
- 3) K. Allakhverdiev, R. Sardarly, F. Wondre and J. F. Ryan, Phys. Stat. Sol. **88** (1978) K5
- 4) A.A. Volkov, Yu.A. Goncharov, G.V. Kozlov, K.R. Allakhverdiev and R.M. Sardarly, Sov. Phys. Solid State **25** (1983) 2061
- 5) H.G. v Schnering, J. Ihringer and W. Appel, Z. Phys. B; **73** (1988) 257
- 6) S. Kashida, and Y. Kobayashi J Phys.; Condens. Matter. **11** (1999) 1025
- 7) F.M. Gashimzade, B.R. Gadziev, K.R. Allakhverdiev, R.M. Sardarly, V. Ya. Shteinshtreiber, Sov. Phys. Solid State **27** (1985) 2286
- 8) S. Kashida, K. Nakamura and S. Katayama, J Phys.; Condens. Matter. **5** (1993) 4243
- 9) S. Kashida, T. Saito, M. Mori, Y. Tezuka and S. Shin, J Phys.; Condens. Matter. **9** (1997) 10271
- 10) S.G. Abdullaeva, N.T. Mamedov and G.S. Orudozhev, Phys. Stat. Sol. b **119** (1983) 41
- 11) S.G. Abdullaeva and N.T. Mamedov, Phys. Stat. Sol. b **133** (1986) 171



Structure of Chain Type



Structure of Layer Type

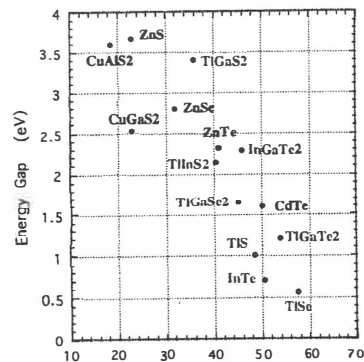
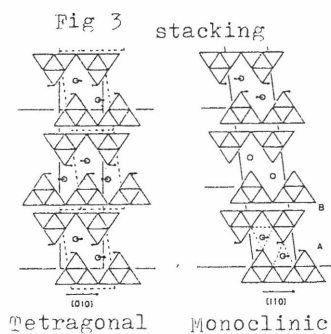


Fig 2 Z (average atomic number)



Tetragonal Monoclinic

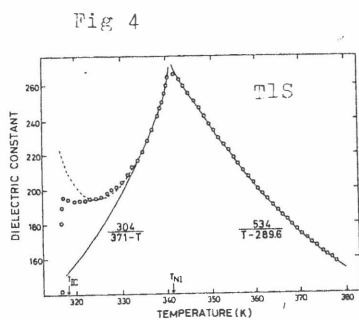


Fig 4

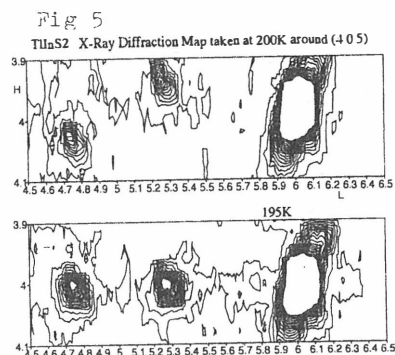


Fig 5

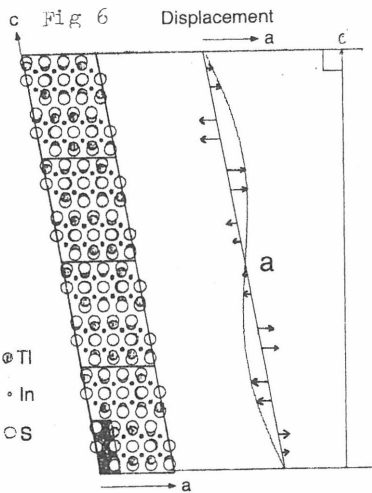


Fig 6

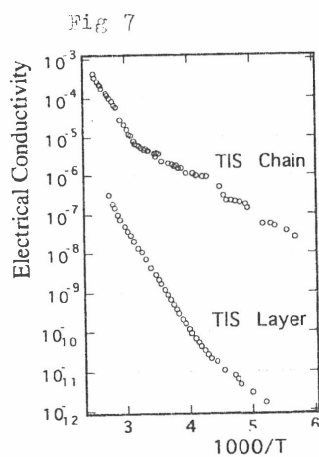


Fig 7

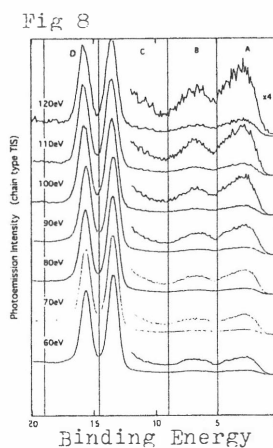


Fig 8

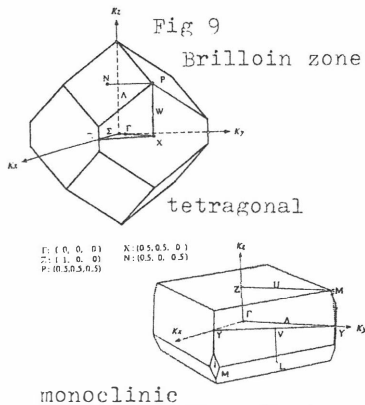


Fig 9 Brillouin zone

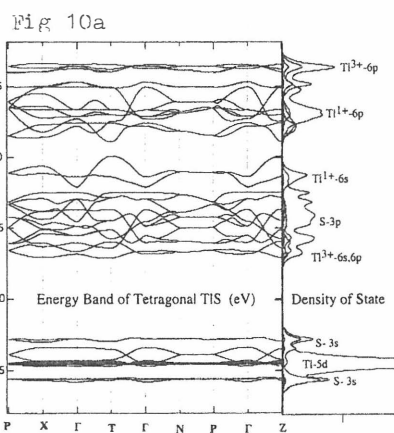


Fig 10a

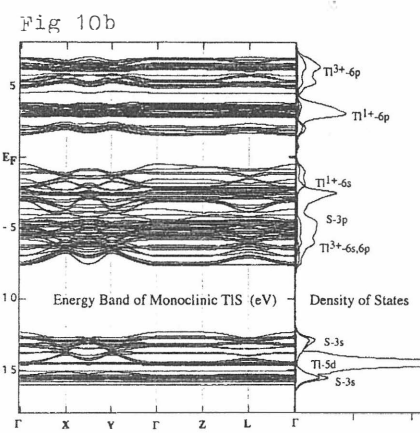


Fig 10b

『CIS 系薄膜太陽電池における各機能層界面状態の検討』

Study for CIS Based Solar Cell Interfaces [ZnO/CIS, Mo/Ti/glass]

筑波大学物理工学系 *東京理科大学理工・電気
吉田丈洋 中西久幸* 秩父重英

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
Takehiro Yoshida, *Hisayuki Nakanishi, and Shigefusa Chichibu

Abstract

The aim of this study is to improve the interface properties of CuInSe₂ (CIS) based solar cell. In this work, ZnO/CIS and Mo/Ti/glass were prepared by Helicon-wave excited plasma (HWP) sputtering method. Compared to Mo/glass, Mo/Ti/glass showed better results in following measurements. From the tape test, the adherence between the film and the substrate has improved. Mo XRD peak on Ti showed smaller FWHM than that of without Ti. Lower resistivity was obtained for Mo on Ti. In addition, ZnO/CIS was investigated by means of PL measurement. Since exciton related emission was clearly observed from the CIS film after the depositing ZnO, HWP sputtering method is considered to have an ability to suppress the sputtering damage.

1. はじめに

CuInSe₂ (CIS)系薄膜太陽電池のさらなる高効率化のためには窓層/バッファ層/CIS/Mo/glass それぞれの界面における相互作用を把握し、制御することが必要不可欠である。以前、本研究室では特に窓層の高品質化に着目し、DCM スパッタなどに比べ、下地及び製膜中の膜へ与えるダメージを抑えられるヘリコン波励起プラズマ(HWP)スパッタ装置を立ち上げ、高品質 ZnO:Al 薄膜の作製に成功した¹。HWP がリモートプラズマであることなどの理由から、基板、堆積中の膜ともに与えられる損傷が低く、ソフトな製膜が可能な手法と言え、太陽電池機能層の作製に適していると考えている。そこで、本研究では HWP スパッタ法を用いたセルの一貫作製を視野に入れ、その第一歩として薄膜太陽電池に最も適した裏面電極の作製および ZnO 層堆積による CIS 層への影響を調査することを目的とした。

2. 実験方法

CuInSe₂層は多元真空蒸着装置²にて交互供給法により基板温度 580℃で作製した。また Mo、Ti、ZnO 薄膜はヘリコン波励起プラズマ(HWP)スパッタ法により非加熱で作製した。評価には θ -2 θ X線回折測定、4端子法による抵抗率測定(電極In、室温)、PL 測定(Ar⁺レーザー 100mW, 1.4K)を用いた。

3. 結果及び考察

(1) Mo/Ti/glass および Mo/Mo/glass 薄膜

スパッタ法で作製した金属薄膜の特性は、成長時のガス圧に大きく依存する³。特に薄膜に残留する二軸性応力により、作製した膜の基板への付着性が大きく影

響を受ける。Scofield らは付着性に優れた低抵抗な Mo 薄膜を得るために Ar ガス圧を成長中に変化させる bilayer-Mo 薄膜を作製している⁴。本研究ではガラスへ堆積させた場合 Mo よりも Ti の面内応力が低く付着性に優れていることに着目し³、Mo/Ti/glass 構造を HWP スパッタ法により作製した。また、比較のために Mo/Mo bilayer も作製した。テープテストの結果、ガラスとの付着性は Mo/Ti、Mo/Mo bilayer とともに良好であった。Fig.1 に作製した Mo/Ti(a)および Mo/Mo 薄膜(b)の XRD パターンを示す。Fig.1(a)では Mo(110)面回折ピークの半値幅が 0.38° であったのに対し(b)では 0.50° であった。また、(a)と比べ(b)ではピークの高角度側がブロードであることから、Mo 層が深さ方向に受ける圧縮応力を Ti 層が緩和していると考えられる。以上から Mo/glass に Ti 層を挿入することにより結晶性の向上がなされたと考えられる。これらの膜に CIS 層を堆積後、Mo/Mo bilayer では Fig.1(b)に示すように Mo(110)回折ピークの半値幅が $0.50^\circ \rightarrow 0.60^\circ$ と広がったのに対し(a)では $0.38^\circ \rightarrow 0.34^\circ$ と向上しているのが分かる。このことから、Mo/Ti/glass 構造の熱的安定性が示された。一方で、Mo/Mo bilayer には Ar ガス圧に依存した面内二軸性応力が残留していると考えられる。また、Mo/Mo、Mo/Ti 及び Ti 薄膜の堆積条件と電気的特性及び付着性について表 1 にまとめる。同ガス圧(1mTorr)で堆積し、同膜厚($0.3 \mu\text{m}$)であったもので比較すると Mo/Mo bilayer よりも Ti/Mo bilayer の方が低抵抗率な膜が得られた。また、Mo/Mo bilayer では 1 層目の膜厚をある程度厚く堆積させな

いとガラスとの良い付着性が得られないこともわかった。さらに、2 層目を 0.5mTorr と

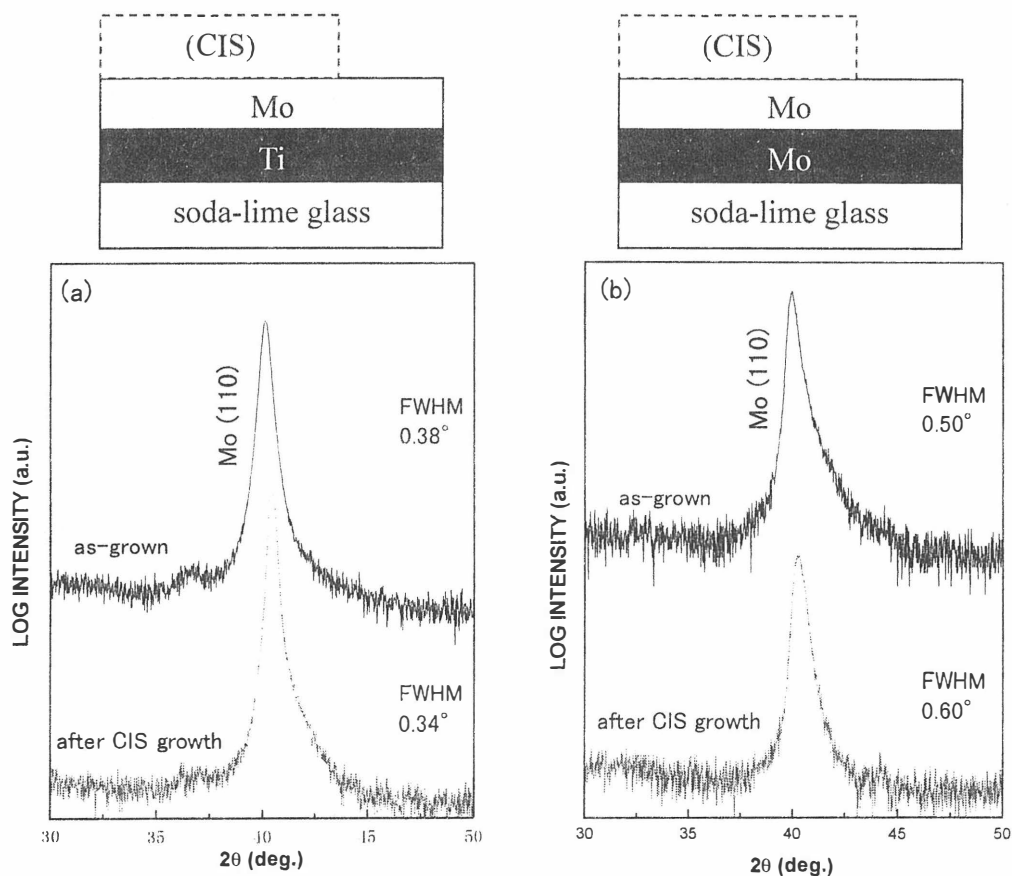


Fig.1 θ - 2θ XRD pattern of (a)Mo/Ti (b)Mo/Mo thin films prepared by HWP sputtering method.

さらに低ガス圧で堆積させることにより NREL の報告する値⁴(Table1 中に※印で表示)と同程度低抵抗な薄膜が得られた。

Table1. Resistivity and deposition condition of Mo/Mo, Mo/Ti and Ti thin films.

deposition condition		thickness	resistivity	sheet resistance	adhesion.
gas pressure(mTorr)	DC bias(V)	(μm)	(Ωcm)	($\Omega/\square$)	
Mo/Mo [20(10min.)+0.5(120min.)]	-400	0.26	3.2×10^{-5}	1.2	×
Mo/Mo [20(15min.)+0.5(240min.)]	-400	0.7	1.4×10^{-5}	0.2	○
Mo/Mo [20(20min.)+1.0(120min.)]	-300	0.3	7.8×10^{-5}	2.6	○
※Mo/Mo [10(3min.)+1.0(17min.)]		1	$1.2 \sim 1.4 \times 10^{-5}$	0.12~0.14	○
Mo/Ti [1.0(180min.)]	-300	0.3	3.6×10^{-5}	1.2	○
Ti [1.0(60min.)]	-300	0.1	2.4×10^{-4}	2.4	○
※Ti [1.0(30min.)]	-300	0.05	9.0×10^{-5}	1.8	○

(2) ZnO/CIS

n 型層堆積時のスパッタダメージの有無を調査するため、本研究では HWP 法により CIS 上に直接 ZnO 薄膜を形成し、ZnO 堆積前後の CIS 層の特性変化について PL 測定により調査した(Fig.2)。励起子の関与したバンド端付近の発光が ZnO 薄膜堆積後においても観測されたことから、CIS 層へのダメージはほとんどなかったものと考えている。これは、HWP 法により ZnO 膜を堆積したためにスパッタ粒子が CIS 層へ与える損傷を抑えることができたためと考えている。また、as-grown CIS では 0.98eV 付近に e-A 発光と思われるピークが観測されたが⁵、ZnO 薄膜堆積後ブロードになり、DA 発光と思われるピーク⁵が支配的となった。このことから ZnO 薄膜堆積により、ドナーが生成されたと考えられる。ZnO 層は非加熱で堆積していることから CIS 層からの Se の脱離はほとんど無いと考えられるため今後深さ方向での構成元素の相互拡散などの影響について調査するなどさらなる検討が必要であると考えている。

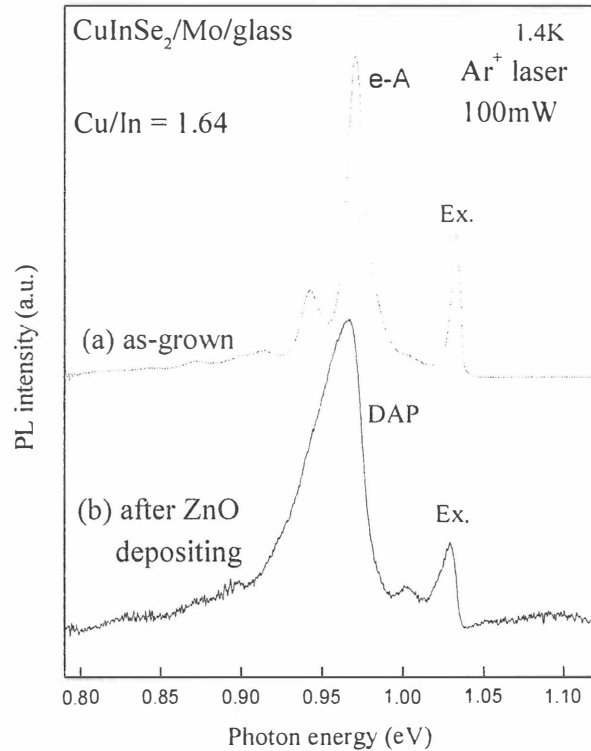


Fig.2 PL spectra of (a) as-grown CIS
(b) after ZnO depositing on CIS.

4. 結論

新しい成長技術である HWP スパッタ法を用い、CIS ベース薄膜太陽電池の各種機能層[ZnO/CIS, Mo/Ti/glass]を作製し評価を行った。Mo/glass 間に Ti 層を挿入することにより付着性、結晶性、抵抗率に優れ、CIS 堆積後においても品質の劣化しない back contact 層を得ることができた。また、ZnO/CIS/Mo/glass 構造を作製し PL 法により評価した。ZnO 堆積後にも変わらず励起子の関与した発光ピークが明瞭に観察されたことから、CIS 層へのスパッタダメージが抑えられたと考えている。今後は HWP スパッタ法による CIS 層の作製を行い、HWP 法によるセルの一貫作製を目指す。

参考文献

1. K.Yamaya, Y.Yamaki, H.Nakanishi, and S.Chichibu : Appl. Phys. Lett. **72**(1998)235.
2. S.Chichibu, T.Shioda, T.Irie, and H.Nakanishi : J. Appl. Phys. **84**(1998)522.
3. J.A.Thornton and D.W.Holman : J. Vac. Sci. Technol. **14**(1977)164.
4. J.H.Scofield, A.Duda, D.Albin, B.L.Ballard, P.K.Predecki : Thin Solid Films **260**(1995)26.
5. S.Niki, P.J.Fons, A.Yamada, T. kurafuji, S.Chichibu, and H.Nakanishi, W.G.Bi and C.W.Tu, Appl. Phys. Lett, **69**(1996)647.

CuGaS₂バルク単結晶における金属接触特性

Electrical properties of Metal/Semiconductor contact of CuGaS₂ single crystal

筑波大学・物 理工学系,*東京理科大学 理工学部・電気工学科
仲井陸郎, 荒井進也*, 中田佑樹*, 杉山睦, 中西久幸*, 秩父重英

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo

**On Leave From SUT

**Rikuro Nakai, *Shinya Arai, *Yuki Nakada, Mutumi Sugiyama,
Hisayuki Nakanishi, Shigefusa Chichibu

Abstract Metal-Semiconductor contact of CuGaS₂ was studied. Current-Voltage (I-V) measurement was carried out to Metal/CuGaS₂ bulk single crystal to investigate its electrical properties. Ohmic contact was successfully obtained by Au electrode. The sample was etched in HF solution before depositing Au. For the purpose of obtaining Schottky contact, several metals such as In, Al, Ti and Cu were used. Most of their I-V measurements showed Schottky like curve but indicated leaky I-V characterization.

1. はじめに

カルコパイライト型半導体である CuGaS₂ は過去において短波長緑色発光素子として注目されてきた。しかしながら現在、短波長発光素子はⅢ族窒化物半導体において実現され、市販化されるに至っている。現状を考えるなら CuGaS₂ を発光素子として研究する意義は薄れたが、GaAs 等と格子定数が近くエピタキシャル成長が可能であることから、光コンピューティングなどの分野で期待されるモノリシック OEIC へと応用が可能である。しかし、この材料においてデバイス化する際に重要である表面処理、電極材料やその接触特性についての報告¹⁾は非常に少ない。そこで本研究では CuGaS₂ バルク単結晶における金属接触特性を電流-電圧測定にて調査した。

2. 実験方法

CuGaS₂ 単結晶はヨウ素輸送法にて作製した。先ず Cu,Ga,S 単体を封入し、1100℃でノーマルフリーングを行ない多結晶を作製した後、粉碎しヨウ素と共に再度封入し、ヨウ素輸送法により成長をおこなった。このようにして得られた単結晶は黄緑色のおよそ 2mm 角の大きさであり、得られた結晶を XRD 回折測定したところ異相は確認されず、CuGaS₂ 単結晶であることが確認された。作製された単結晶は hot probe 法にて p 型と判定された。電極金属は、Au,In,Cu,Al は真空蒸着、Ti は HWP²⁾にて堆積した。

3. 結果及び考察

まずオーミック性接触を得る為、CuGaS₂ 単結晶が p 型を示すことを考慮して、電極金属には仕事関数が高い Au(5.1eV³⁾)を用いた。

Au を電極として蒸着したところ、正・逆バイアス方向ともに線形性をもつ良好なオーミック性接触が得られた。しかしアンブル開封後十分大気に曝されたサンプルにおいては、0[V]付近にて電流が流れない特性となってしまった。そこでフッ酸エッチング溶液にて表面処理を施した後、電極を蒸着したところ電流が流れない領域はなくなり良好な特性が得られた。また、アンブル開封直後のサンプルにおいても良好なオーミック性接触[Fig.1]を得る事ができた。

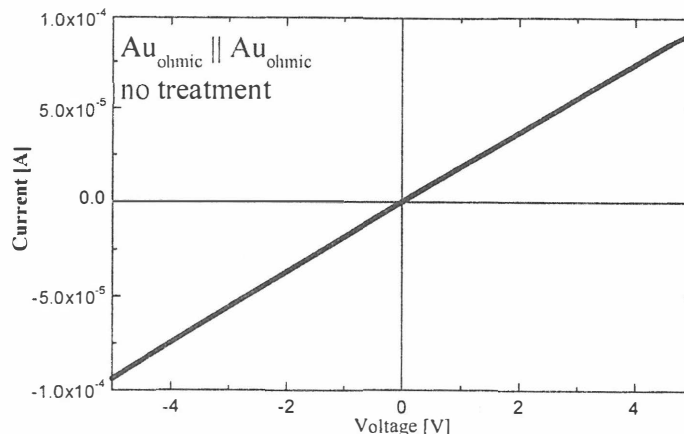


Fig1:[ohmic of Au/CuGaS₂ contact]

表面処理を施したことにより特性が改善したということは、アンブル開封後より単結晶表面に酸化膜等のような絶縁膜が形成され、この絶縁膜により微小電流が流れるのが妨げられていたのではないかとと思われる。

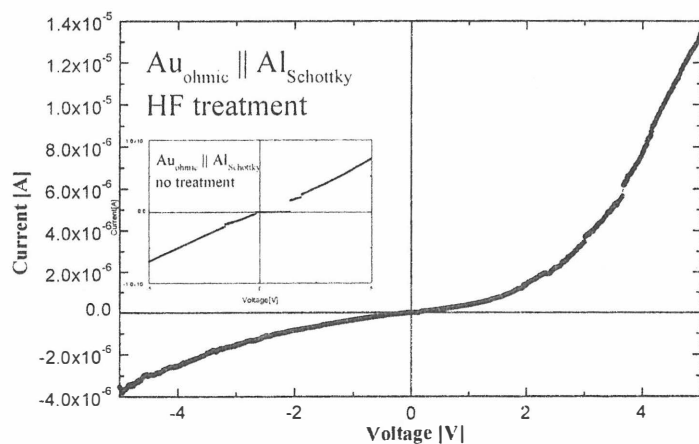


Fig2:[Schottky Al/CuGaS₂ contact]

次に、ショットキー性接触を得るために仕事関数の小さい In(4.12eV³⁾)、Al(4.28eV³⁾)、Ti(4.33eV³⁾)、Cu(4.65eV³⁾) を電極金属に用いてショットキー性接触を試みた。

Al: 表面処理を施していない単結晶にショットキー電極として Al を蒸着したところ、オーミック性接触に近い特性になってしまった。また、前述のオーミック性接触の時と

同様、電流が流れない電圧領域ができてしまった。しかし、フッ酸溶液で表面処理を施したところ、不連続領域が解消され、また電流-電圧特性もショットキー性接触に近いものが得られた。[Fig.2]。しかしながら逆バイアス時の漏れ電流が顕著であり、また順方向における電流-電圧特性から理想係数 n 値をもとめたところ、9.4 と整流特性にはほど遠いものとなった。また、C-V 測定を行ったが電荷が溜まらず測定することはできなかった。

Ti: Ti はヘリコン波励起プラズマスパッタ法²⁾にて蒸着した。この方法では、プラズマ生成部が製膜室と分離されたりモートプラズマの一種なので、Ti 堆積時にプラズマ粒子が単結晶表面に当たり表面準位を形成することは無いと考えるが、しかし、逆バイアス時の漏れ電流が顕著なショットキー性接触[Fig.3]となってしまう。Al の場合と同様、表面処理を行ったが電流-電圧特性が改善されることはなかった。

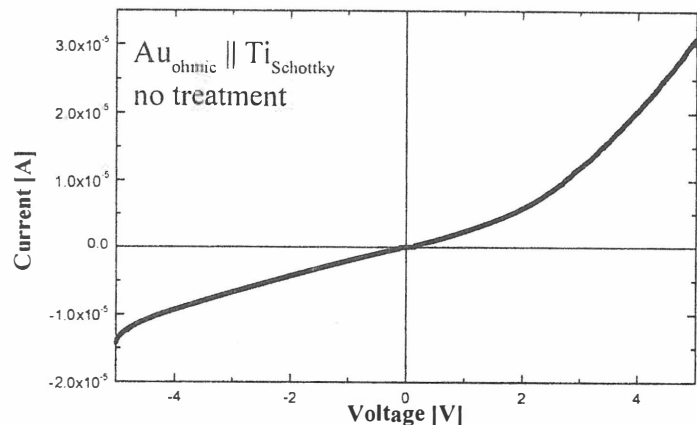


Fig.3:[Schottky of Ti/CuGaS₂ contact]

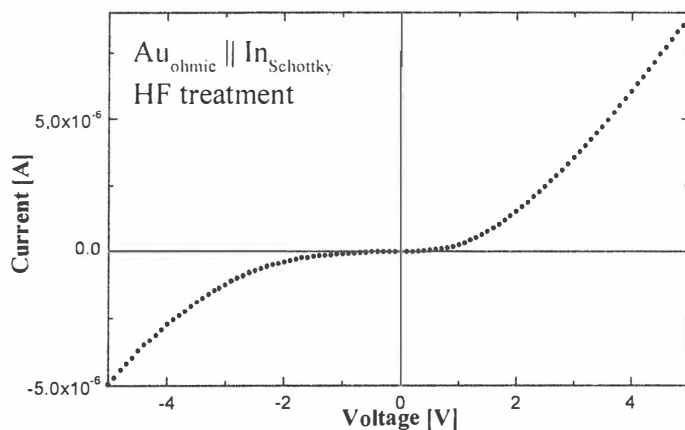


Fig.4:[Schottky of In/CuGaS₂ contact]

と硝酸を混合したエッチング溶液にて表面処理を行ったが、これによる特性改善は見られなかった。

Cu: 前述の金属等と比較すると再現性良く、比較的整流性に近い特性が得られた。また、フッ酸溶液からフッ硝酸に代えて表面処理を行ったものは、ほぼ整流性に近いもの[Fig.5]が得られた。順方向バイアス時の電流-電圧特性から n 値を求めたところ 7.42 という結果になり理想的な整流特性からはほど遠いものとなった。

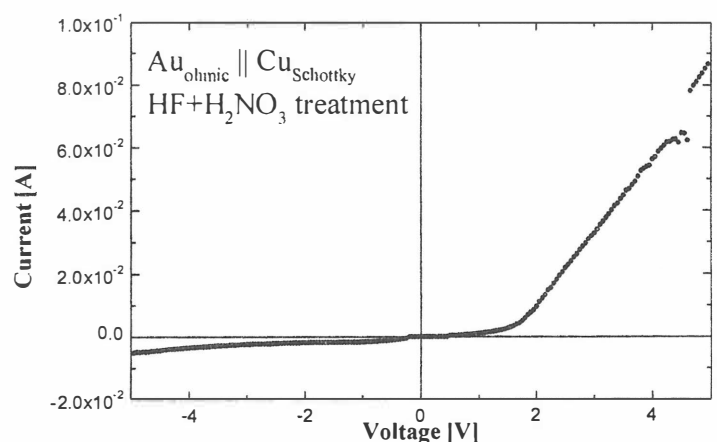


Fig5.[Schottky Cu/CuGaS₂ contact]

まとめ

ヨウ素輸送法で作製した CuGaS_2 バルク単結晶に、オーミック電極として Au、ショットキー電極として Al, Ti, In, Cu を真空蒸着し、種々の金属との接触を電流-電圧測定にて調査した。

まず、オーミック電極として Au を用いた。アンプルを開封してから十分大気に曝されているサンプルに Au を蒸着したところ、0[V]付近で電流が流れない電流-電圧特性になってしまった。そこでフッ酸溶液で表面処理を行ったものに関しては良好なオーミック性接触が得られた。また、表面処理を行わなくても、アンプル開封直後の単結晶に金属を蒸着すると先の結果と同様に良好なオーミック性接触が得られた。以上の結果から十分大気に曝されたサンプルに関しては表面に酸化膜などが形成され、この膜が金属と半導体間の良好なオーミック性接触が形成されるのを妨げていたのではないかと考えられる。

[table.1]

compound	ϵ ⁴⁾	S
CuInSe2	10.9	0.09
CuInS2	8.5	0.15
CuInTe2	15.3	0.05
CuGaSe2	9.6	0.12
CuGaS2	7.7	0.18
CuGaTe2	12.7	0.07
CuAlSe2	8.5	0.15
CuAlS2	7	0.22
CuAlTe2	10.9	0.09
AgInSe2	12.7	0.07
AgInS2	9.6	0.12
AgInTe2	19.1	0.03
AgGaSe2	10.9	0.09
AgGaS2	8.5	0.15
AgGaTe2	15.3	0.05
AgAlTe2	12.7	0.07
ZnSe	5.75	0.31
GaN	5.45	0.34
Si	11.4	0.08
GaAs	10.9	0.09

つぎに、ショットキー電極として Al、In、Ti、Cu の仕事関数の異なる金属を蒸着したが、仕事関数の差によって大きな特性の変化が見られなかった。これはエッチングや蒸着等の条件が最適化されていない為かもしくは CuGaS_2 固有の現象なのかは現段階では判断できない。通常、金属/半導体界面におけるショットキー障壁高さが金属の仕事関数にどれほど依存するかという指標に界面係数 S を用いる。この界面係数が $S=1$ の時、障壁高さは金属の仕事関数に依存し、 $S=0$ の時は依存しない。カルコバイライト型半導体はどれも S 値が低く [table.1]、 CuGaS_2 は S 値が 0.18 と GaAs や Si 程ではないが、フェルミ準位のピンニングの影響を受けている可能性を示唆している。ゆえにその障壁高さは金属の仕事関数にあまり依存しないこともかんがえられる。

4. 結論

今後の課題としては表面処理を更に最適化し、電流-電圧特性の温度特性・C-V 測定をおこない、さらに詳しい金属/ CuGaS_2 接触特性について調査を進めることである。

参考文献

- ¹⁾ 例えば、N.Ishibashi, T.Nishi, N.Hayashi, C.Furuhashi, K.Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38(1999)626
- ²⁾ K.Yamaya et.al.: *Appl. Phys. Lett* 72(1998)235
- ³⁾ H.B. Michaelson : *J. Appl. Phys.* 48(1977)4729
- ⁴⁾ R.Marquez & C.Rincon *Phys. stat. sol.* 191(1995)115

Cu₂Se·In₂Se₃ ターゲットを用いたレーザーアブレーション法による CuInSe₂ 薄膜の作製及び評価

Preparation of CuInSe₂ thin films by pulse laser ablation
using Cu₂Se and In₂Se₃ targets

東京理科大学・理学部

久保田 充、貞光 俊郎、安藤 静敏、塚本 恒世

Science University of Tokyo

M.Kubota, T.Sadamitsu, S.Ando, T.Tsukamoto

Abstract We prepared CuInSe₂ thin films by pulse laser ablation using Cu₂Se and In₂Se₃ targets. Cu₂Se and In₂Se₃ layers were deposited on the quartz substrate at room temperature and were annealed at 500°C in vacuumed chamber (~10⁻⁸torr). Deposition rate of Cu₂Se and In₂Se₃ was changed by varying deposition time of Cu₂Se from 15 to 75min (deposition time of In₂Se₃ was 80min constant). Prepared CuInSe₂ films were analyzed by SEM, EDX and X-ray diffractometer.

1. はじめに

我々はこれまで、CuInSe₂ (CIS) バルク結晶をターゲットとしたレーザーアブレーション法による CuInSe₂ 薄膜作製を行ってきた。レーザーアブレーション法は原料系であるターゲットから薄膜への物質移動過程が最も簡素であり、新材料の早期の薄膜化に適しているため、CIS 系材料の薄膜化においても様々な研究機関で研究が行われてきた。しかし、三元多元化合物は多くの化合物が存在するためレーザーアブレーション法による薄膜化には、その都度ターゲットに用いる良質な結晶を作製する技術が必要となる。

本研究では、我々は複数のターゲットを用いたレーザーアブレーション法による薄膜作製技術の確立を目指し、ターゲットとして Se 系化合物 Cu₂Se 及び In₂Se₃ を用いた CuInSe₂ 薄膜作製を行った。更に、Cu₂Se 及び In₂Se₃ 積層による CuInSe₂ 薄膜の作製を、1) 室温成膜後のアニール処理 2) 加熱基板上への成膜の2通りの方法にて行い、今回は 1) の室温成膜後のアニール処理によって作製した CuInSe₂ 薄膜について報告する。

2. 実験方法

Cu₂Se 及び In₂Se₃ 供給量依存性を調べるため、In₂Se₃ 層の成膜条件を膜厚が 0.5 μm 程度得られる条件に固定し、~10⁻⁸torr まで排気したチャンバー内で非加熱の石英基板上に堆積させた後、Cu₂Se 層の成膜時間を 15min~75min まで変化させ、In₂Se₃ 層上にそれぞれ堆積させた。なお、Cu₂Se および In₂Se₃ 各ターゲットの成膜条件は予めレーザーパワー依存性及び堆積速度の評価しておき各層とも化学量論組成が得られる条件に設定した。成膜終了後、赤外線ランプ加熱により基

板フォルダー上にてアニール処理を行い、この時のアニール温度は基板表面をパイロメーターにて測定した値とした。

Cu₂Se 及び In₂Se₃ 積層時の成膜条件及びアニール条件を Table 1 に示す。

Table 1 Deposition and annealing conditions

Deposition condition	Cu ₂ Se		In ₂ Se ₃	
Deposition time	15~75	[min]	80	[min]
Laser energy power	300	[mJ/shot]	150	[mJ/shot]
Repetition frequency	7	[Hz]	3	[Hz]
Laser	KrF	excimer	Laser	(λ = 248 nm)
Pressure	~10 ⁻⁸ [Torr]			
Substrate	SiO ₂			
Substrate – Target distance	45 [mm]			
Target	Cu ₂ Se : 4N powder			
	In ₂ Se ₃ : Synthesized by reacting high-purity (6N) elements in an evacuated quartz ample.			
Annealing condition				
Annealing Temperature	500 [°C]			
Annealing time	60 [min]			
Pressure	~10 ⁻⁸ [Torr]			

3. 実験結果

3.1 Cu₂Se 及び In₂Se₃ 単層の評価結果

まず Cu₂Se 及び In₂Se₃ ターゲットにおける膜組成に対するレーザーパワー依存性を Fig.1 及び Fig.2 に示す。

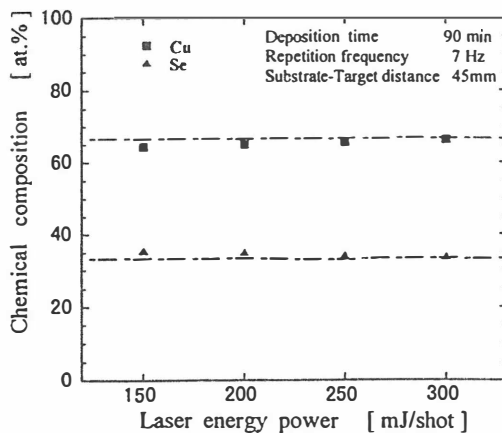


Fig.1 Chemical composition of Cu₂Se films as a function of laser energy power

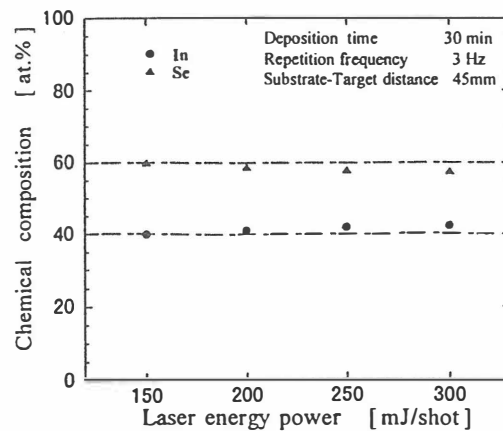


Fig.2 Chemical composition of In₂Se₃ films as a function of laser energy power

Cu_2Se においては、低レーザーパワーほど Cu-poor になる傾向にあり、 In_2Se_3 においては高エネルギーほど In-rich になる傾向にあった。堆積速度について In_2Se_3 では成膜条件に設定した 3Hz, 80min で $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚が得られており、 Cu_2Se では Fig.3 の通りである。 Cu_2Se に比べ In_2Se_3 は堆積速度が非常に速いが、これは蒸気圧の差に関係しているものと思われる。

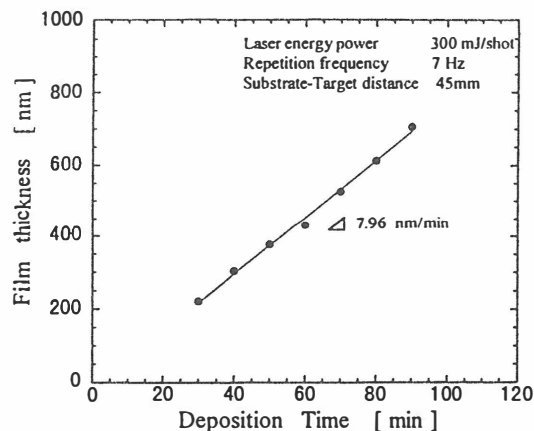


Fig.3 Film thickness as a function of deposition time

3.2 Cu_2Se 及び In_2Se_3 積層による CuInSe_2 薄膜の作製

以下に In_2Se_3 (80min, 3Hz, 150mJ), Cu_2Se (15~75min, 7Hz, 300mJ) の順で石英基板上に堆積した後、60min, 500°C にてアニール処理を施して作製した CuInSe_2 薄膜の XRD パターンを Fig.4(a),(b)に、組成比を Fig.5 示す。

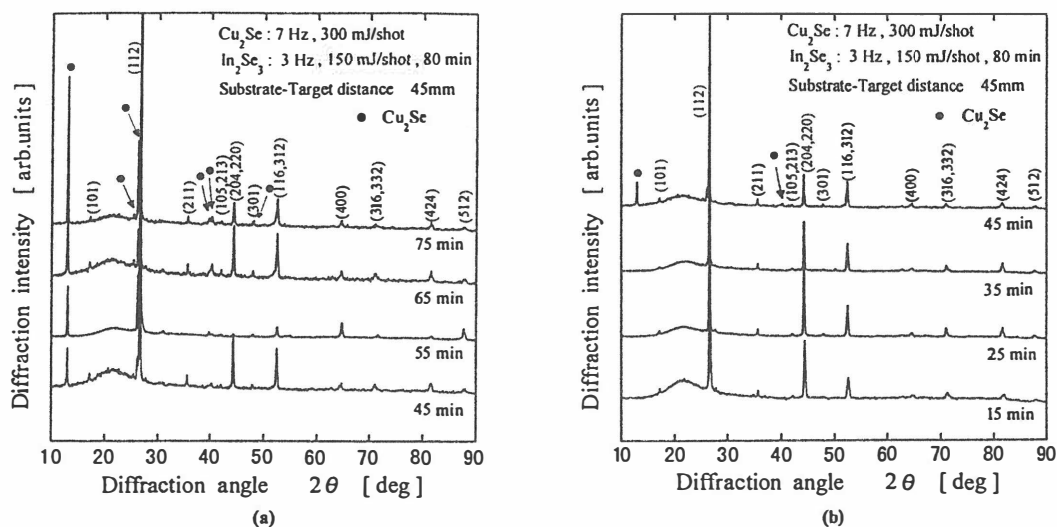


Fig.4 X-ray diffraction patterns of CuInSe_2 thin films as a function of deposition time of Cu_2Se
(a) 45 min ~ 75 min, (b) 15min ~ 45min

全体として膜の組成比は In_2Se_3 供給過剰にもかかわらず Cu-rich の傾向を示し、そのため XRD パターンにおいても Cu-Se 系の異相が数多く見られたが、これはアニール処理中に In-Se 系化合物が再蒸発したためと思われる。 Cu_2Se 層成膜時間 25min の時に最もストイキオメトリな薄膜が得られ、XRD パターンにおいても CuInSe_2 以外の相は見られなかった。

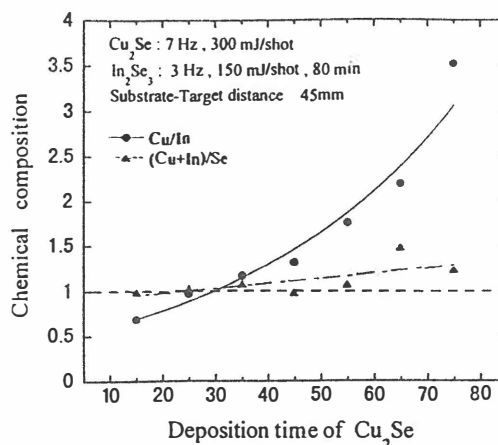


Fig.5 Chemical composition of CuInSe_2 thin films as a function of deposition time of Cu_2Se

Fig.6 に SEM による表面モフォロジーの結果を示す。球状の粒子はレーザーアブレーション法特有のドロップレットと呼ばれるもので、ターゲットをアブレートした際の高熱により液状化したクラスターが薄膜上でそのまま凝固したものであり、表面上での光の乱反射による吸収係数の低下を招くため今後改善しなければならない問題である。

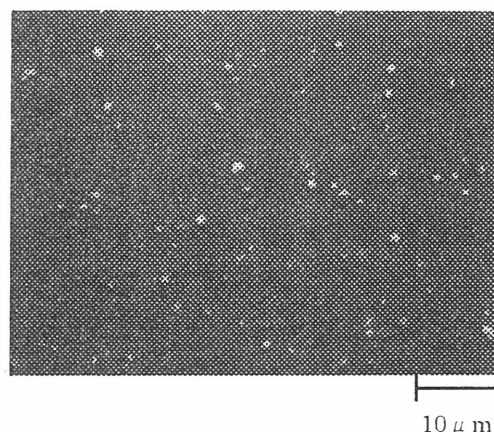


Fig.6 Surface morphology of CuInSe₂ thin film

4. まとめ

Cu₂Se , In₂Se₃ 各ターゲットのパラメータ依存性評価より、レーザーパワーによる組成比の制御が可能であることがわかり、ほぼストイキオメトリーな薄膜が得られた。

CuInSe₂ 薄膜作製の結果 In₂Se₃ 供給量を多めに設定したにもかかわらず、全体的に Cu-rich の傾向を示し、XRD 回折より多数の Cu₂Se ピークが確認された。

成膜条件が In₂Se₃ (80min,3Hz,150mJ), Cu₂Se (25min,7Hz,300mJ) の時、ストイキオメトリーで異相ない薄膜が得られた。

多元蒸着法による Cu-In-S 系薄膜の作製と構造評価

Preparation and Structure Evaluation of Cu-In-S System Thin Film by a Multisource Evaporation Method

瀬賀寿幸¹⁾, 大石耕一郎²⁾, 坪井望³⁾, 小林敏志³⁾, 金子双男³⁾

¹⁾新潟大学大学院自然科学研究科, ²⁾長岡工業高等専門学校,

³⁾新潟大学工学部

Toshiyuki SEGA¹⁾, Koichiro OISHI²⁾, Nozomu TSUBOI³⁾,

Satoshi KOBAYASHI³⁾ and Futao KANEKO³⁾

¹⁾ Graduate School of Science and Technology, Niigata University

²⁾ Nagaoka National College of Technology

³⁾ Faculty of Engineering, Niigata University

Abstract

Thin film growth of CuInS_2 and CuIn_5S_8 , which belong to the promising Cu-In-S compound semiconductor as a solar battery material, has been performed by a multisource evaporation method on the Si (100) substrate. It is found that the grown films are mixtures of CuInS_2 and CuIn_5S_8 and the ratio of $\text{CuIn}_5\text{S}_8 / (\text{CuInS}_2 + \text{CuIn}_5\text{S}_8)$ is continuously changed from 0 to 1 with increasing In cell temperature when the Cu and S cell temperatures are kept constant. It is clear that an epitaxially grown film of CuInS_2 has the sphalerite type structure and a crystalline film of CuIn_5S_8 has the spinel type structure from the analysis of RHEED patterns.

1. 緒言

商用電源との競合を目指す薄膜太陽電池の開発は、 CuInSe_2 薄膜を中心に展開されてきた。しかし、 CuInSe_2 の禁制帯幅は太陽電池の理想的な禁制帯幅約 1.5 eV より低いため、 CuInSe_2 系薄膜太陽電池では、 CuInSe_2 と CuGaSe_2 との混晶化により禁制帯幅を広げ、高効率化が図られている。

ところで、 CuInSe_2 と同じカルコパイライト型構造をとる CuInS_2 は、1.53 eV の禁制帯幅を有する。また、Cu-In-S 系化合物半導体の一つである CuIn_5S_8 はスピネル型構造をとり、1.51 eV の禁制帯幅を有する。¹⁾ CuInS_2 と CuIn_5S_8 の両者は、共に太陽電池材料として理想的な 1.5 eV に非常に近い禁制帯幅を有するため、高効率薄膜太陽電池材料として期待できる材料である。しかしながら、これらの材料を用いる太陽電池において報告されている変換効率は Cu-In-Se 系薄膜太陽電池より劣っており、高品質薄膜での基礎物性解明が必要であると考えられる。

CuInS_2 の Si(100) 上へのエピタキシャル成長は Hann らによって報告されている

が、²⁾成長膜の結晶構造ははっきりしない。一方、 CuIn_5S_8 については薄膜結晶の報告例が殆ど無い。また、 Cu-In-Se 系で報告されている CuIn_3Se_5 等 OVC^{3),4)}の Cu-In-S 系における存在は明らかではない。

これらのことを考慮し、我々は $\text{Si}(100)$ 上に CuInS_2 、 CuIn_5S_8 及びその混晶のエピタキシャル成長を試み、各種構造評価を行った。

2.実験方法

Cu-In-S 系薄膜の作成は、構成元素単体(純度 5N~6N)を原料とした多元同時真空蒸着法により行った。基板には市販の $\text{Si}(100)$ ウェハーを用いた。基板温度を 400°C 、 Cu 及び S の各原料セル温度をそれぞれ、 970°C 及び 150°C に固定し、 In セル温度のみを $600\sim 750^\circ\text{C}$ の間で変化させた。排気には油拡散ポンプ及び液体窒素トラップを用いており、成長開始時の圧力は $6.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下で、成長時間は2~4時間とした。

3.実験結果及び考察

3.1 EPMA

Table1 に作製した薄膜の試料名、膜厚及び組成をまとめて示す。 In セル温度は試料 A が最も低く、以下 A,B,⋯H の順に高くなっている。

Fig.1 の左上に小さな三角形で Cu-In-S 系の状態図(全体図)を示す。ここで、 Cu_2S となる組成の点 P と In_2S_3 となる組成の点 Q を結んだ直線 PQ 上に、本研究で対象としている CuInS_2 と CuIn_5S_8 がある。また、もし CuIn_3S_5 等の OVC があるとすれば、これらもこの直線上にある。

Fig.1 の下側の図は、状態図(全体図)の台形部分を拡大したものである。ここに、Table1 に示す試料 A~H を書きこんだ。薄膜の組成は In セル温度の増加と共に、 CuInS_2 のストイキオメトリな組成(A)から、 CuIn_5S_8 のストイキオメトリな組成(H)まで、前述の直線 PQ にほぼ沿って連続的に変化していく傾向が確認された。なお、試料 E と F の組成は $\text{Cu:In:S} = 1:3:5$ に近いものである。

Table1 定量分析結果

Sample	Thickness [μm]	Molar ratio		
		Cu	In	S
A	1.05	1	1	2
B	0.20	1	1.3	2.6
C	1.98	1	2	3
D	0.25	1	1.4	2.8
E	0.40	1	2.7	4.5
F	0.55	1	2.8	4.5
G	0.65	1	4	6
H	0.24	1	5	8

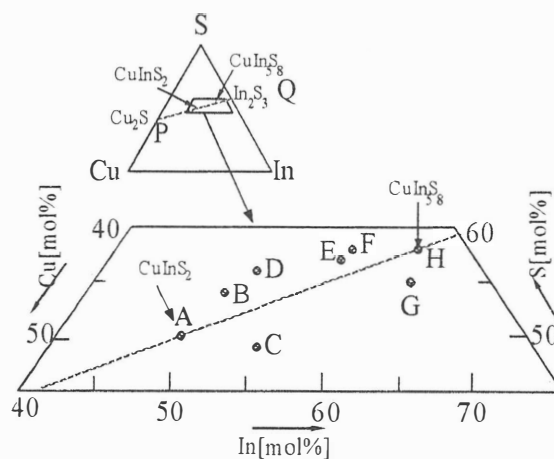


Fig.1 Cu-In-S 系における状態図

3.2 XRD

Fig.1 に示した試料 A~H の中から選んだ4つの試料 A,C,F,H,の XRD パターンを Fig.2 に示す。すべての薄膜の回折パターンは、図中に X、Y と記した2つの回折ピークまたはそのいずれかからなっている。Cu:In:S=1:1:2 の組成を持つ試料 A では回折線 X のみが観察されたが、In セル温度を上げた試料 C では、回折ピーク X と Y が混在しているのが観察された。さらに In セル温度を上げた Cu:In:S=1:3:5 の組成を持つ試料 F では、回折ピーク Y が回折ピーク X に対して支配的であり、X、Y 以外のピークは Si 基板からのものの他に観察されなかった。Cu:In:S=1:5:8 の組成を持つ試料 H では、回折ピーク Y のみが観察された。以上より、回折ピーク X と Y は、それぞれ CuInS_2 と CuIn_5S_8 に基づくものと考えられる。

しかし、Fig.2 では、これらの回折ピークの位置が、試料によって微妙に異なっているように見える。そこで、これらの回折ピークが CuInS_2 や CuIn_5S_8 のものであることを検証するために、それぞれの回折角度から求められた格子パラメータの膜厚依存性を Fig.3 と Fig.4 に示す。回折ピーク X については、格子パラメータは膜厚によらずほぼ一定でカルコパイライト型構造を仮定した CuInS_2 (バルク)の格子定数 a に近い値を有していることが分った。もし格子歪みの緩和が起きているとすれば、回折ピーク X は CuInS_2 によるものと考えて良いだろう。

次に、回折ピーク Y では、膜厚の増加に伴い、格子パラメータが増加することが分った。これは膜厚増加に伴い、格

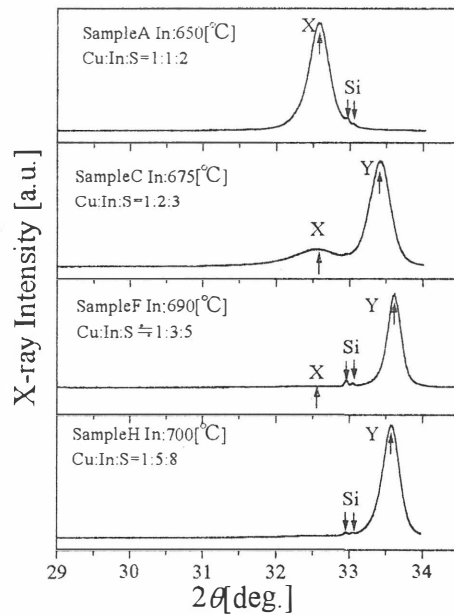


Fig.2 XRD パターン

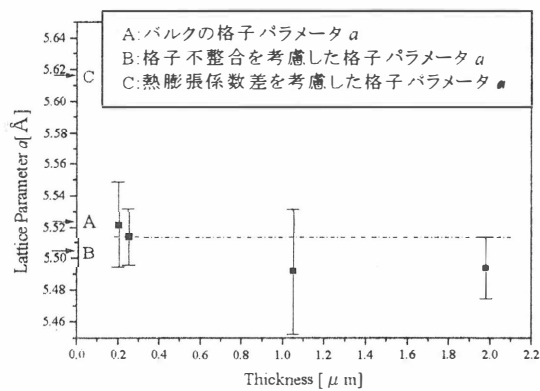


Fig.3 回折ピーク X より求めた格子パラメータの膜厚依存性 (図中の記号 A,B,C はカルコパイライト型 CuInS_2 を仮定して求めたものである。)

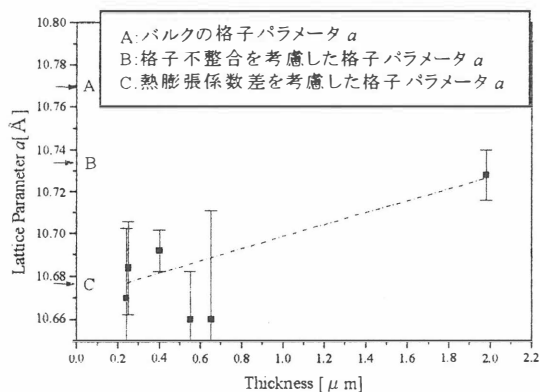


Fig.4 回折ピーク Y より求めた格子パラメータの膜厚依存性 (図中の記号 A,B,C スピネル型 CuIn_5S_8 を仮定して求めたものである。)

子不整合による歪みから、熱膨張係数差による格子歪みのほうが支配的になっていくものとするれば、この回折線がスピネル型構造を仮定した CuIn_5S_8 (400)面によるものであると考えておかしくない。

なお、2つの回折角の膜厚依存性が異なるのは、 CuIn_5S_8 の方が CuInS_2 より、 $\text{Si}(100)$ との格子不整合率が小さいことに関係があると考えられる。

回折ピークXとYが、それぞれ CuInS_2 と CuIn_5S_8 によるものと考えれば、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} \approx 1:3:5$ の組成を持つ試料Fにおいても、X,Y以外の回折ピークが表れなかったことから、Cu-In-Se系のOVCに対応する CuIn_3S_5 等の存在は確認できない。

3.3 RHEED

試料AのRHEEDパターンをFig.5に示す。 $\langle 001 \rangle_{\text{Sub}}$ 入射した時、カルコパイライト型構造特有の回折スポットが観察されなかったため、実際は、カルコパイライト型ではなく、立方晶のスファレライト型構造を有するエピタキシャル膜が得られたものと考えられる。そうすれば、Fig.2に示した回折ピークXは、(200)面によるものとなり、格子定数は、カルコパイライト型構造の $a(\approx c/2)$ にほぼ等しいことになる。

Fig.6は、試料HのRHEEDパターンである。 $\langle 011 \rangle_{\text{Sub}}$ 入射した時、スピネル型構造特有の回折スポットが観察されたため、試料Hはスピネル型に結晶化している CuIn_5S_8 であると考えられる。しかしながら、リングパターンが重なっているため、多結晶が混在しているものと考えられる。

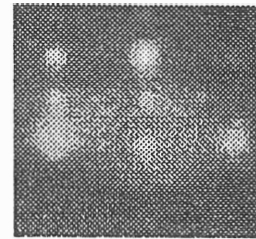


Fig.5 試料A($\langle 001 \rangle_{\text{Sub}}$ 入射)のRHEEDパターン($\text{Cu}:\text{In}:\text{S}=1:1:2$)

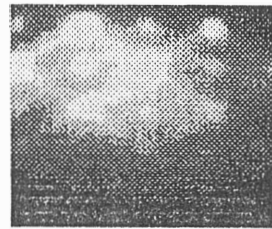


Fig.6 試料H($\langle 011 \rangle_{\text{Sub}}$ 入射)のRHEEDパターン($\text{Cu}:\text{In}:\text{S}=1:5:8$)

4.結論

EPMAによる組成評価の結果、Inセル温度の制御により、Cu-In-S系化合物の組成制御が可能であり、その組成はCu-In-S系状態図において Cu_2S と In_2S_3 を結ぶ直線上にあり、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$ は1:1:2~1:5:8まで連続的に変化することがわかった。

XRDパターン解析とRHEEDによる構造解析の結果、Inセル温度の制御によりスファレライト型 CuInS_2 薄膜とスピネル型 CuIn_5S_8 の薄膜が得られることがわかった。更に、 CuInS_2 と CuIn_5S_8 が混在する薄膜を得ることができたが、OVCになるとと思われる CuIn_3S_5 等の存在は確認されなかった。

5.参考文献

- 1) N.S.Orlova, I.V.Bodner and E.A.Kudritskaya: *Crist. Res. Technol.* 33 (1998) 39
- 2) Th.Hann, H.Metzner, B.Piikat and M.Seibt: *Appl.Phys.Lett.* 72 (1998) 175
- 3) S.B.Zhang, Su-Huai Wei and Alex Zunger: *Phys. Rev.* Vol.57 No.16 (1998)
- 4) D.Schmid, M.Ruckh, F.Grunwald and H.W.Schock: *J.Appl.Phys.* 73 (6) (1993)

固相反応成長法による

$\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{VI}_2$ (VI=S,Se) バルク結晶の作製

Preparation of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{VI}_2$ (VI=S,Se) Crystals

by Solid State Growth Method

大阪府立大学 工学部 機能物質科学科

熊谷倫一, 芦田淳, 藤村紀文, 伊藤太一郎

College of Engineering, Osaka Prefecture University

Tomokazu Kumagai, Atushi Ashida, Norifumi Fujimura and Taichiro Ito

Abstract

Bulk samples of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{VI}_2$ (VI=S,Se) crystals with various composition x by Solid State Growth Method were prepared. In this paper, Solubility of Gd into CuInVI_2 is discussed. The Gd content, x , below 0.01, it is confirmed that any Gd compounds was not existed by x-ray diffraction.

1.はじめに

現在、Ⅲ-V族、Ⅳ族、Ⅱ-VI族の化合物半導体において、希土類元素、遷移元素をドーピングした希薄磁性半導体の研究が多くなされている。例えば、Ⅲ-V族化合物半導体に Mn をドーピングした希薄磁性半導体(In,Mn)As および (Ga,Mn)As は、正孔を媒介として Mn-Mn スピン間に働く交換作用により、強磁性を示すことが明らかになっている。^{1,2)} また、Si:Ce では強磁性相転移やスピングラス等が見出されてきている。³⁾ ZnO:Gd では常磁性の理論磁化曲線に比べて反強磁性的であり、⁴⁾ I-Ⅲ-VI₂ 族化合物半導体である CuInSe₂ に Mn をドーピングしたものにおいては、反強磁性的な磁気相互作用が確認されている。⁵⁾

これらの化合物半導体を強磁性に相転移させるためには、より多量のドーピングが必要とされる。Ⅱ-VI族化合物半導体では二価のⅡ族イオンを二価の磁性イオン (Mn^{2+}) によって高濃度 (数十%) に置換することができる。また、Ⅲ-V族化合物半導体では三価のⅢ族イオンを二価あるいは三価の磁性イオンで置き換え、ドーピングすることができる。

I-Ⅲ-VI₂ 族化合物半導体においては、I/Ⅲの金属比によりキャリア濃度、 p 、 n の伝導型を制御できることが知られている。また、希土類元素の多くは価数が三価であるため、I-Ⅲ-VI₂ 族化合物半導体にドーピングすると、Ⅲ族サイトと置換を起こすことが期待される。希土類元素がⅢ族サイト置換を起こせば、キ

キャリア濃度を変化させずに希土類元素をドーピングすることができる。つまり、母材のもつキャリアと希土類元素の持つ電子のスピンの量を別々に独立させて制御することが本研究の基本思想である。

本論文では、I-III-VI₂ 族化合物半導体において、磁気輸送現象などの磁気特性について検討することを目的とし、バルク結晶の作製を試みた。特に希土類元素のドーピング、あるいはVI族サイトのサイズの違いによるサンプルの構造や格子定数の変化について考察した。

2. 実験方法

バルク結晶は固相反応成長法⁶⁾により作製した。CuGd_xIn_{1-x}Se₂の場合は、原料に二元化合物であるCu₂Se、In₂Se₃とGd₂O₃を用いた。Gd₂O₃を用いたのは、Gdのセレン化合物の入手が困難であり、VI族サイトがSeよりも原子サイズの小さいOで置換できれば、Gdの固溶量が拡大するのではないかと考えたためである。

比較として、母材にCuInS₂を用いた系でのサンプルの作製も行った。CuGd_xIn_{1-x}S₂においては、原料に二元化合物であるCu₂S、In₂S₃とGd₂S₃を用いた。それぞれ微小粉末に粉碎したものを混合して2.5ton/cm²でプレスし、ペレットにした。このペレットをカーボンクルーシブルに入れ、真空度5×10⁻⁵torr以下で石英アンブルに封入した。焼結は、温度プログラム(Fig.1)によりマッフル炉内で行った。CuGd_xIn_{1-x}Se₂の焼結の最高温度は900℃、保持時間は60時間とした。また、CuGd_xIn_{1-x}S₂の焼結の最高温度は1000℃、保持時間は、同じく60時間とした。

今回作製したペレットは母材にCuInSe₂とCuInS₂を用いた。CuInSe₂においてドーピング量はX=0、0.01、0.03、0.05とし、CuInS₂においてドーピング量はX=0、0.05とした。作製したペレットの結晶構造、及び格子定数の変化をX線回折により評価した。

3. 結果と考察

作製したペレットのX線回折図形をFig.2,4に示す。図中の△印で示した回折線は角度標準として用いたSi粉末からのものである。まず、CuGd_xIn_{1-x}Se₂では、X=0.01のサンプルにおいて異相が認められなかった。X=0.03以上のサンプルに

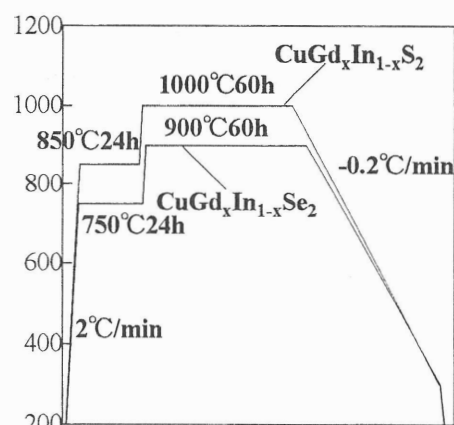


Fig.1 Temperature programs for sintering process

においては明らかに固溶していない Gd_2O_3 からの回折線が確認された。格子定数の変化(Fig.3)をみると、 $X=0.01$ のサンプルでは non dope のサンプルよりも a 軸、 c 軸ともに伸びていることがわかった。これは、三価である In のサイトに In よりも原子サイズの大きい Gd が置換を起こしたためであると考えられる。異相が確認された $X=0.03$ のサンプルでは、 a 、 c 軸の伸びがともにベガード則に従っておらず、今回作製した方法では Gd の固溶限は 0.01 から 0.03 の間にあるものと思われる。

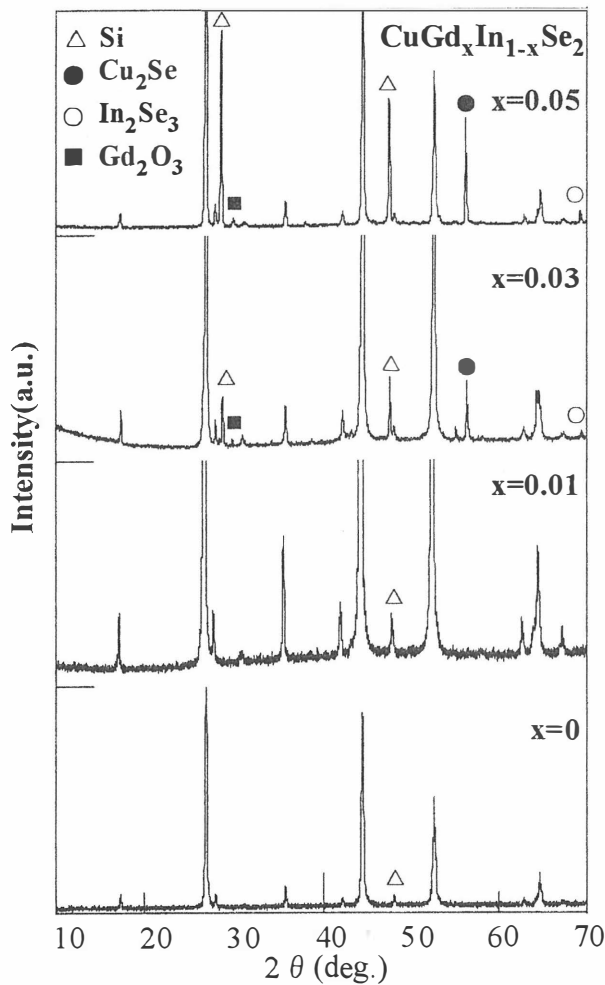


Fig.2 XRD patterns of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

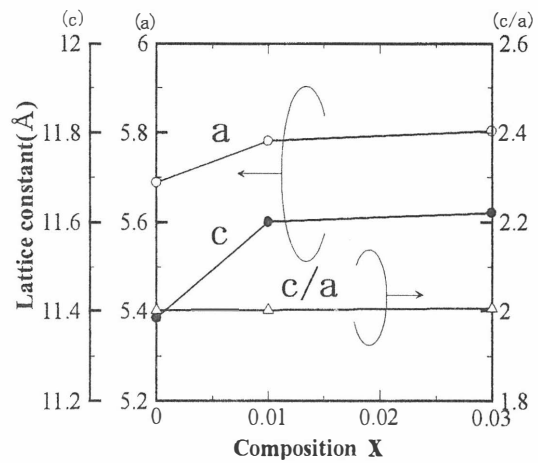


Fig.3 Lattice constants of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

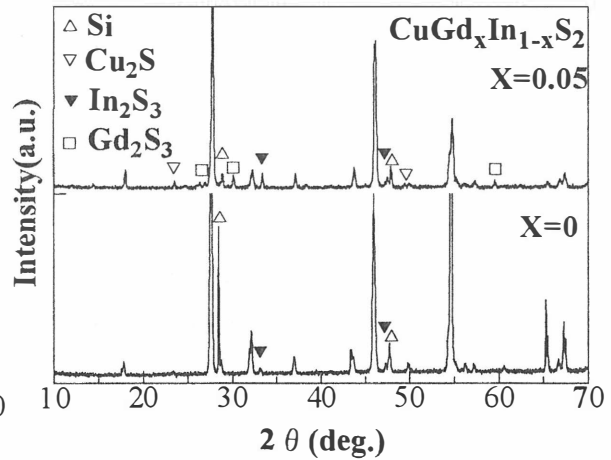


Fig.4 XRD patterns of $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$

比較のために作製している $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ では、今回作製したのは $X=0$ と $X=0.05$ のサンプルである。 $X=0.05$ のサンプルではドーピング原料である Gd_2S_3 の他に母材の原料である二硫化物の Cu_2S と In_2S_3 からの回折線が確認された。これは、 $X=0$ のサンプルにも見られた。 $\text{CuGd}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ においても Gd の固溶限は 0 から 0.05

の間にあるものと思われるが、詳細についてはまだ検討を行っていない。

4. 結論

固相反応成長法により I-III-VI₂ 族化合物半導体である CuInVI₂(VI=S,Se)に希土類元素である Gd をドーピングしたバルク結晶の作製を行った。X 線回折の結果、CuGd_xIn_{1-x}Se₂ の組成において、X=0.01 のサンプルでは non dope のサンプルとほぼ同様の回折パターンが得られた。X=0.03 以上のサンプルでは明らかに固溶していない Gd₂O₃ が存在していた。また、原料である二元化合物 Cu₂Se、In₂Se₃ からの回折パターンが得られた。CuGd_xIn_{1-x}S₂ の組成においては、X=0 のサンプルでは原料である二元化合物 Cu₂S、In₂S₃ からの回折ピークが得られた。このことに関しては焼結温度に問題があると思われる。X=0.05 のサンプルにおいては、二元化合物である Cu₂S、In₂S₃ の他に、Gd₂S₃ からの回折ピークが得られた。さらに Gd を固溶させることを考えると、焼結の温度プログラムの最適化を行う必要がある。

参考文献

- 1) H. Munekata, H. Ohno, S. von Moinar, A. Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki: Phys. Rev. Lett. **63**,1849(1989)
- 2) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye: Appl. Phys. Lett. **69**,363(1996)
- 3) 藤村紀文、横田壮司、森永泰規、芦田淳、伊藤太一郎：文部省科学研究費補助金特定領域研究 スピン制御による半導体超構造の新展開 平成 11 年度研究会予稿集 p13。
- 4) Norifumi Fujimura, Tamaki Shimura, Toshifumi Wakano, Atsushi Ashida and Taichiro Ito: Mat. Res. Soc. Symp. Vol. **574**,317(1999)
- 5) 糟谷泰正、Guido Eilers、土井正晶、松井正顕：日本物理学会講演概要集 **52**, p511, 31p-L-4(1997)
- 6) Nobuyuki Yamamoto, Kazumi Yokota and Hiromichi Horinaka: Journal of Crystal Growth **99**,747-751 (1990)

Cu(Ga,In)S 結晶における固相組成と液相組成 Solid compositions and Liquid concentrations in Cu(Ga,In)S crystals

山梨大学 工学部 電気電子システム工学科
*林 茂樹 鍋谷 暢一 松本 俊 加藤 孝正

Department of Electrical and Electronic System Engineering,
Faculty of Engineering, Yamanashi University.

*S. Hayashi, Y. Nabetani, T. Matsumoto and T. Kato

abstract We investigated the relation between solid compositions and liquid concentrations in $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ system at 1040°C . The $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ crystal was grown by the temperature difference method under controlled S vapor pressure.

1.はじめに

三元組成図上の Cu_2S と $(\text{Ga,In})_2\text{S}_3$ を結ぶ直線上に CuGaS_2 から $\text{Cu}(\text{Ga,In})_5\text{S}_8$ の範囲の固相組成をもつ $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ が存在することが明らかになっている^{1,2)}。その固相組成は溶液に印加する S 蒸気圧で制御できる。このときの溶液組成については今まで不明であった。そこで、本研究では成長結晶 $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ の固相組成と液相組成の関係を調べたので報告する。

2.実験方法

結晶成長は縦型二帯域電気炉を用いて、S 蒸気圧を制御した温度差法によって行なった。成長に先立ち、原料結晶 CuGaS_2 の成長を行った。内径 10mm の石英アンプルの上部に Cu と Ga を入れた内径 7mm のカーボンコーティングされた石英るつぼを、底部に S を投入する。石英アンプルは $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以上の真空度で封じ切った。アンプル内の S 蒸気圧を 760Torr とし、るつぼ下部の温度を 1140°C に保ち、144h の成長によって原料結晶を得た。次に、この原料結晶 CuGaS_2 を溶媒としての In とともに、原料結晶の成長に用いたときと同様に石英アンプル内の石英るつぼ内に入れる。石英アンプルの底部には S を投入し、真空封じする。成長温度 1040°C 、硫黄蒸気圧 20~2000Torr、成長時間 24~72h で $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ の結晶成長を行った。成長終了後、石英アンプルを電気炉から取り出して急冷を行う。以上のようにして成長させた成長結晶を含む溶液インゴットを成長方向に対して

平行に切り出して、研磨した後、成長方向に対する組成を X 線マイクロアナライザーにより測定し、評価した。

3. 結果・考察

(1) 成長方向に対する組成変化

図 1 に石英るつぼ内のインゴット結晶の成長方向に対する各構成元素の組成変化の例を示す。成長結晶の先端から 7mm 付近を境界線として各元素の組成が変化していることが分かる。この境界線の左側が固相領域、右側が液相領域と考えられる。すべての試料について、このような組成変化が見られた。固相組成が $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{S}_2$ から $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})_3\text{S}_8$ の範囲の結晶では、固相領域から液相領域に入ると Cu と Ga の組成が減少し、反対に In と S が増加していた。Ga 組成の減少率よりも In 組成の増加率が大きいので、III 族組成の合計としては増加している。結晶内で各構成元素の割合の大小関係にかかわらず、液相中では常に Cu の濃度が最も少なく、Ga, In, S の順番に濃度は増加している。

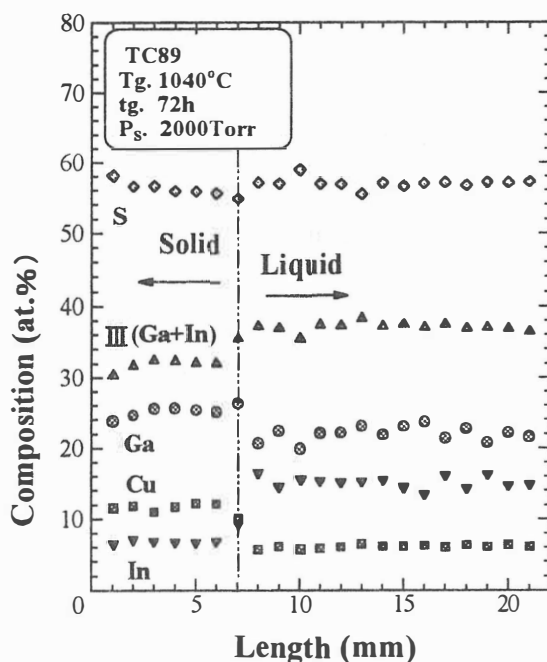


Fig.1. Change of Solid compositions and Liquid concentrations toward growth distance.

(2) 固相・液相中の各元素組成との関係

図 2 に固相中の Cu 組成と液相中の Cu 濃度の関係を示す。液相中の Cu 濃度が、 $\text{In}-\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{S}_2$ 擬二元状態図³⁾から得られる値(×印)の約 15at.% から 6at.% に減少するにつれて、固相中の Cu 組成は 25at.% から減少していき 7at.% になる。Ga 組成については、 CuGaS_2 の固相組成である 25at.% から約 15at.% に減少しても、液相中の Ga 濃度は 14at.% から 17at.% 程度までしか増加しなかった。 $\text{In}-\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{S}_2$ 擬二元状態図からは、液相中の In 濃度が 40at.% のとき、2~3at.% の In を含む $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{S}_2$ が成長する。本実験では、液相中の In 濃度が 22at.% から 19at.% に減少したとき、固相中の In 組成は 5at.% から 20at.% に急激に増加しており、25~40at.% の In 濃度をもつ溶液は得られていない。液相中の Ga および In 濃度のわずかな減少で、固相中の Ga および In 組成が急激に増加しているため、III 族組成で見ても、

液相中のⅢ族濃度のわずかな減少 (37at.%から 34at%) に対して、固相組成は 25at.%から 36at.%へと急激に増加していた。このような液相組成のわずかな変化で固相組成が変化することは、S 組成でも見られた。状態図からは 30at.%の S 濃度から、固相組成が 50at.%となるが、30at.%から 50at.%の S 濃度をもつ溶液は確認できず、54at.%から 57at.%に S 濃度がわずかに増加すると固相中の S 組成は 51at.%から 57at.%に急激に増加していた。

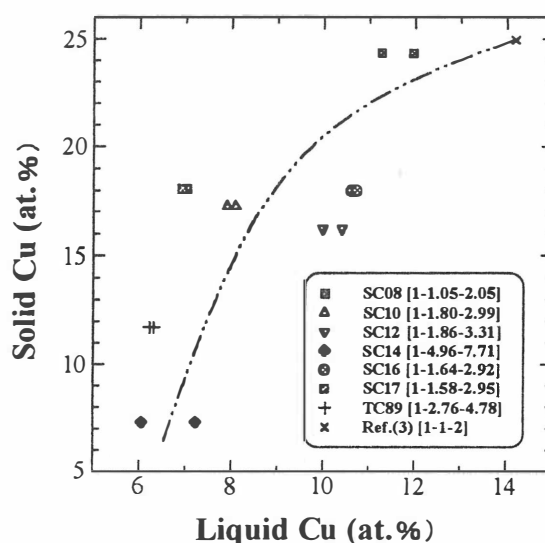


Fig.2. Cu composition in solid compositions and liquid concentrations.

(3) 偏析係数と結晶組成比の関係

図 3 と図 4 に Cu と S の偏析係数と固相中のⅢ族組成 ($\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$ の y 値) の関係を示す。Ⅲ族組成が $y \sim 1$ から増加すると、Cu の偏析係数がおよそ $k_{\text{Cu}}=2.5$ 付近から減少して、 $y=5$ では $k_{\text{Cu}}=1$ に近づくことがわかる。状態図から求められる値は $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}_2$ に対して $k_{\text{Cu}}=1.67$ であり、これに近い組成を有する結晶に対して本実験から得られた値はこれより大きい。Ga の偏析係数は、Ⅲ族組成が $y \sim 1$ から増加すると $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}_2$ に対する文献値 $k_{\text{Ga}}=1.67$ から減少して、 $y=5$ では $k_{\text{Ga}}=1$ に近づいた。一方、Ga の場合とは逆に、In の偏析係数はⅢ族組成が $y \sim 1$ から増加すると文献値 $k_{\text{In}}=0.45$ から増加して $y=5$ では $k_{\text{In}}=1$ に近づいた。Ga と In の和として考えた場合、Ⅲ族の偏析係数は、固相中のⅢ族組成が増加すると $k_{\text{III}}=0.75$ ($y \sim 1$) から増加して $k_{\text{III}}=1$ ($y \sim 1$) に近づく。また、S の偏析係数は固相中のⅢ族組成が増加しても $k_{\text{S}}=1$ 付近ではほぼ一定であり、 y とともにわずかに増加しているように見える。状態図からは $y \sim 1$ での k_{S} は約 1.67 であり、実験結果とは異なっている。実験結果と状態図からの値

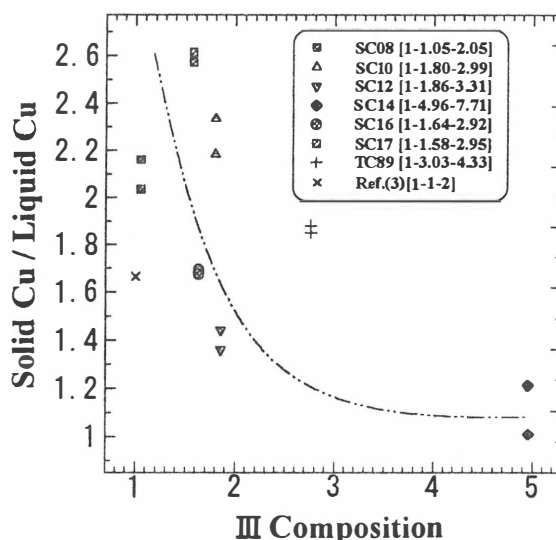


Fig.3. Relation between Cu segregation coefficient and y in $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$.

が一致していない理由として考えられることは、本実験では S 蒸気圧が印加されており、溶液組成が状態図の報告の場合とは異なること、溶液中の Cu, Ga, In が S との化合物となって気体の形でつば外に逃げ出したこと、あるいは石英アンプルを急冷するとき、(In,Ga)S などの形で溶液中に析出したため、本来の液相組成が測定できなかったなどが考えられる。これについては今後検討を要する。固相組成が $\text{Cu}(\text{Ga,In})_3\text{S}_8$ 付近である結晶で固相組成と液相組成がほぼ等しい。このことは、この組成での溶液は融液に近い状態になっていることを示唆している。

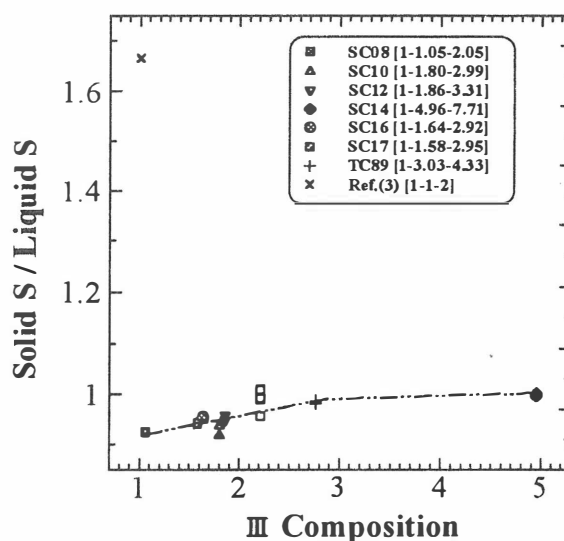


Fig.4. Relation between S segregation coefficient and y in $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)_y\text{S}_z$.

4. まとめ

つば内のインゴット結晶の成長方向に対する組成分析の結果から、固相および液相組成の関係を調べた。各相に含まれている各構成元素の関係から、Cu 組成は擬二元状態図から得られる値から固相・液相組成とも減少するが、Ga 組成は固相組成の増加に対して液相組成はほとんど増加しない。In 組成は液相組成の減少に対して固相組成が急激に増加する。III 族組成と S 組成は液相組成のわずかな変化で固相組成が急激に増加する。各構成元素の偏析係数からは、III 族組成が $y \sim 1$ から $y=5$ に増加すると Cu と Ga の偏析係数は減少して $k_{\text{Cu,Ga}}=1$ に近づくが、In の偏析係数はこの逆の変化をとり、文献値から増加して $k_{\text{In}}=1$ に近づいた。しかし、S の偏析係数は $k_s=1$ でほぼ一定であった。 $\text{Cu}(\text{Ga,In})\text{S}_2$ の実験結果と状態図からの値の不一致については、明確になっていないため今後検討を要する。

文献

- 1) T. Kato, T. Kiuchi, T. Matsumoto and Y. Nabetani : Inst. Phys. Conf. Ser. **152** (1998) 15.
- 2) A. Anedda, A. Serpi, N. A. Moldovyan, I. M. Tiginyanu, and V. V. Ursaki : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-3** (1993) 466.
- 3) H. Miyake, T. Hayashi and K. Sugiyama : J. Cryst. Growth **134** (1993) 174.

Cu₂-II-IV-S₄およびCu-III-IV-S₄系多元化合物の結晶合成

Crystal Synthesis of Cu₂-II-IV-S₄ and Cu-III-IV-S₄ Multinary Compounds

東海大・開発工 松下裕亮, 市川友彦, 前田高志, 勝井明憲

School of High-Technol. for Human Welfare, Tokai Univ.,

H. Matsushita, T. Ichikawa, T. Maeda and A. Katsui

Abstract We have investigated formation processes and melting points of Cu₂-II-IV-S₄ and Cu-III-IV-S₄ (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn), using the differential thermal analysis and X-ray diffraction. Among these materials, primitive optical and electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂CdSnS₄ bulk crystals prepared by the horizontal gradient freezing method have been characterized.

1. Introduction

現在、CuInSe₂系などを中心に太陽電池への応用研究が盛んに行われている。しかし、その他の三元・多元化合物の中にも、さらに光電機能の優れた物質が存在する可能性がある。そこで、Cu系多元化合物半導体は様々な組み合わせが考えられるが、¹⁾ これまで我々は、Cu₂-II-IV-Se₄, Cu-III-IV-Se₄などのセレン化合物について結晶を作製し、その物性評価を行ってきた。²⁻⁴⁾

本研究では、Cu₂-II-IV-VI₄, Cu-III-IV-VI₄におけるVI族を硫黄とし、その中で太陽電池材料として研究されているCu₂ZnSnS₄⁵⁻⁷⁾を始めとするこれらの系の8つの化合物を取り上げた。ここでは、これらの結晶合成のために、熱分析により合成過程や融点を調べる。さらに、横型gradient freezing法によりバルク結晶を作製し、電気的・光学的特性を測定する。

2. Experimental procedure

まず、示差熱分析 (DTA) により Cu₂-II-IV-S₄, Cu-III-IV-S₄ (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn) の合成過程を観測しつつ融点を決定した。このためには、0.1~1g程度で測定できるDTA装置を用いた。測定系は温度コントローラによって、2°C/min. で昇温、降温し、試料と参照物質との温度差は熱電対 (CA) により直接測定できる。なお、この系の温度は、融点が知られている金属 (Sn, Zn, Al, Ag, Cu) により校正してある。DTA後に生成された試料については、粉末X線回折 (Cu-Kα線使用) により相を同定し、結晶系の決定、面指数付け、格子定数の算出を行った。

以上の結果を基にして、横型gradient freezing法によるCu₂-II-IV-S₄のバルク結晶成長を行った。なお、出発原料としてCuS, ZnS, CdS, GeS, SnSなどの二元化合

物を用いた。成長結晶は、EPMAによる組成分析で結晶内の組成の均一性や仕込み組成からのずれを調べた。また、Van der Pauw法により電気抵抗率を、光吸収測定により光学ギャップを決定した。

3. Results and discussion

$\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$, Cu-III-IV-S_4 におけるDTA曲線をFig.1に示す。なお、融解、相転移などの温度は、その外挿した曲線のオンセット点で決定した。それらの融点については、Table 1に示す。また、DTA後、単相が得られた化合物のX線回折パターン(Fig.2)から決定した結晶学的特性もTable 1に示す。

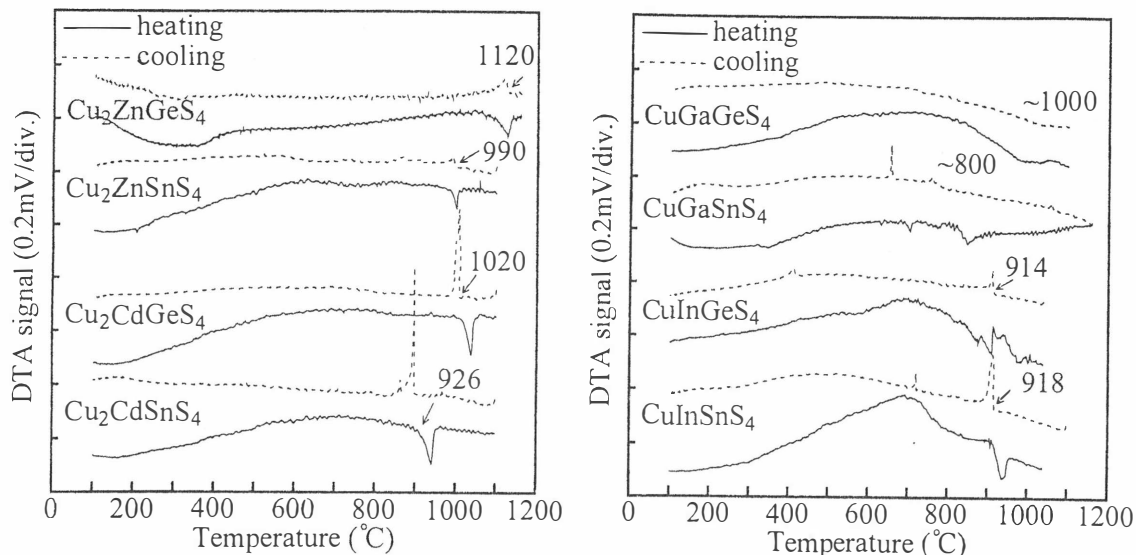


Fig.1. DTA curves of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ and Cu-III-IV-S_4 compounds.

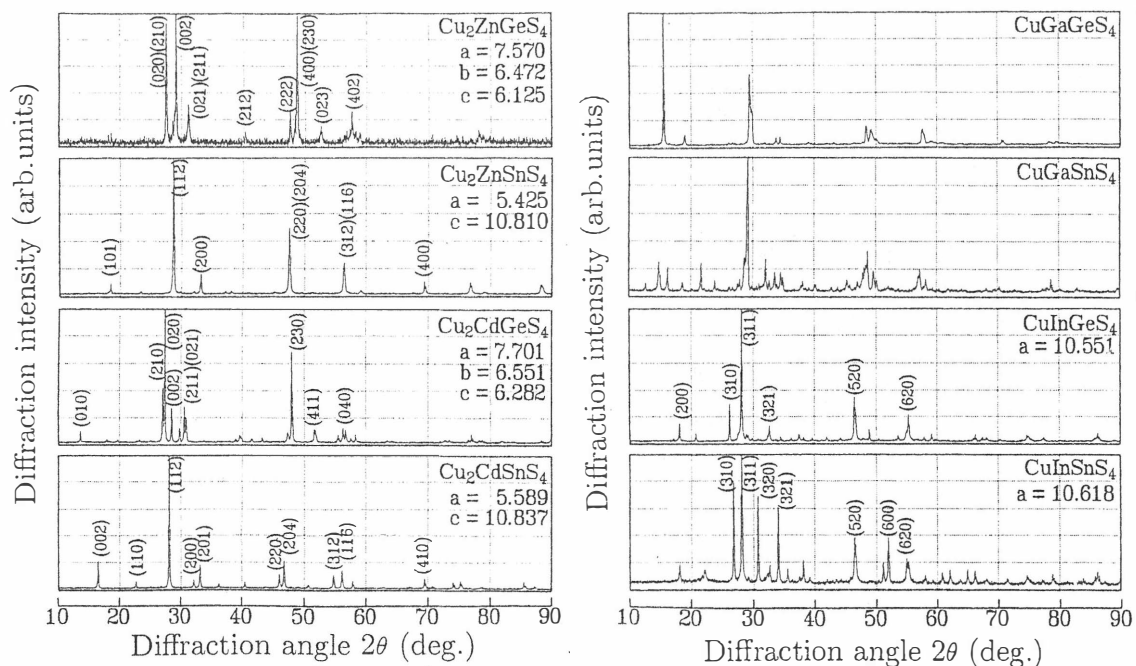


Fig.2. Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ and Cu-III-IV-S_4 compounds.

Table 1. Some physical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ and Cu-III-IV-S_4 compounds.

Compounds	Melting point (°C)	Crystal system	Lattice constants (Å)			Cond. Type	Electrical resistivity (Ωcm)	Band gap (eV)
			a	b	c			
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	1120	ortho.	7.57	6.47	6.13			
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	990	tetra.	5.43	—	10.81	p	6×10^2	1.39
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	1020	ortho.	7.70	6.55	6.28			
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	926	tetra.	5.59	—	10.84	p	5×10^{-1}	1.37
CuGaGeS_4	~1000	?						
CuGaSnS_4	~800	?						
CuInGeS_4	914	cubic	10.55	—	—			
CuInSnS_4	916	cubic	10.62	—	—			

Table 1に示した格子定数の中で、 $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ 系の4つの化合物については、Nitscheらによりヨウ素輸送法で成長された結晶で得られた値⁸⁾とほぼ一致した。

横型 gradient freezing 法で作製した $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ 結晶は、5mm 角程度以上の物性評価が十分に可能な大きさの単結晶領域が得られた。この単結晶部分での組成の仕込み値からのずれは、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ では観測されなかったが、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ においては Zn が少なく、Cu が多くなっていた。

室温での電気抵抗率は、Table 1に示してあるように、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ で $6 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ で $5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ となり、また、ホットプローブ法からいずれも p 形伝導を示すことがわかった。

光吸収測定から直接遷移型として Fig.3 のように光学ギャップを算出すると、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ と $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ のバンドギャップ値は、それぞれ 1.39 eV と 1.37 eV であった。

stoichiometric の $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の電気抵抗率およびバンドギャップ値はそれぞれ $10^1 \Omega\text{cm}$ 、1.45 eV 程度であることが報告されている。⁵⁻⁷⁾ これらと比較すると我々の測定値は、電気抵抗率は高く、バンドギャップは低くなっているが、これは結晶内での Zn の組成が少ないためと考えられる。

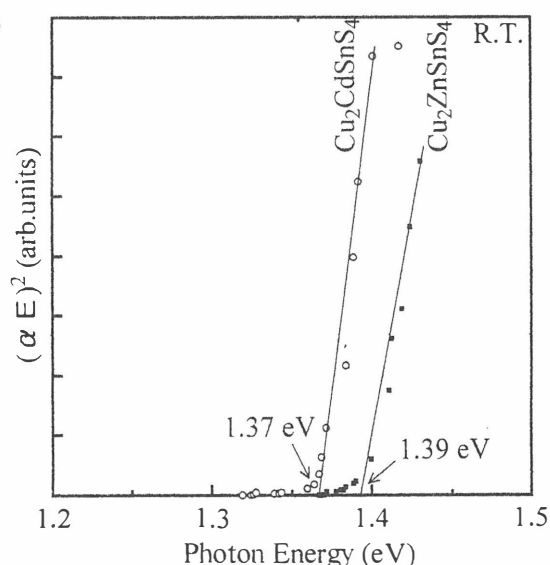


Fig.3. Absorption coefficients $(\alpha E)^2$ as a function of photon energy of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$.

4. Summary

- (1) $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ および Cu-III-IV-S_4 (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn) について結晶合成を試み、それらの単相が合成できた物質について結晶構造、格子定数を決定した。
- (2) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ について横型gradient freezing 法により物性評価が可能なバルク結晶を成長することができた。
- (3) 光吸収測定から $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ バルク結晶は、それぞれ1.39 eV と1.37 eV のバンドギャップを持つことがわかった。

References

- 1) R. Pamplin: J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 675.
- 2) H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa: J. Cryst. Growth (1999) in press.
- 3) T. Maeda, K. Shimizu, S. Ai, H. Matsushita and A. Katsui: J. Adv. Science, 10 (1998) 194.
- 4) H. Yasuda, E. Sekiya, T. Maeda, H. Matsushita and A. Katsui: J. Adv. Science, 11 (1999) 42.
- 5) K. Ito and N. Nakazawa: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) 2094.
- 6) N. Nakayama and K. Ito: Appl. Surf. Science, 92 (1996) 171.
- 7) H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi and T. Yokota: Solar Energy Materials and Solar Cells, 49 (1997) 407.
- 8) R. Nitsche, D. F. Sargent and P. Wild: J. Cryst. Growth, 1 (1967) 52.

CuGaSe₂ 単結晶の不純物・欠陥に関する評価

Characterisation of the impurities and defects in CuGaSe₂ single crystals

東京農工大学 工学部 物理システム工学科

西 敬生, 高木裕朗, 佐藤勝昭

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

Takao Nishi, Hiroaki Takagi, Katsuaki Sato

Abstract The defects and impurities in CuGaSe₂ single crystals made by chemical vapor transport using iodine as transport agent were characterised by EPR and FT-IR. In the EPR measurements the Fe²⁺ and Fe³⁺ signals were observed in the single crystals at 4.2 K. The electronic transitions between 3d shell of Fe²⁺ were detected in the FTIR spectrum at RT as the absorption peaked at 3500 cm⁻¹. These Fe related signals changed drastically by vacuum (Fe³⁺→Fe²⁺) or Se (Fe²⁺→Fe³⁺) annealing induced Fermi level motion.

1. はじめに

カルコパイライト型半導体 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ は太陽電池材料として高変換効率化、実用化に向けて盛んな研究が行われている。これらは CuInSe₂ を中心に行われてきたが、混晶相手である CuGaSe₂ についての基礎物性研究はまだ発展途上である。半導体光デバイスの特性向上に向けて結晶中の欠陥、不純物のふるまいを明らかにすることは重要であるが、数ある評価法の中で電子常磁性共鳴法(EPR)やフーリエ変換式赤外分光法(FTIR)は不純物、欠陥の電子状態を明らかにするのに強力なツールであり、多くの半導体でその実力を遺憾なく発揮してきた。CuGaSe₂ において EPR による測定は、多結晶粉末[1]や CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ 混晶[2]、我々による THM(Traveling Heated Method)単結晶[3]がある。多結晶粉末での測定[1]によって Ni⁺, Fe²⁺による信号が確認され、また試料を大気に暴露した時に結晶表面に形成した銅酸化物による Cu²⁺の信号も観察された。THM 単結晶を測定した我々の報告において g=2.006 に観測された信号が Se 空孔によることが明らかにされた。今回は主にヨウ素輸送法で作製された単結晶についての EPR 及び FTIR 測定を行い、THM 試料での結果との比較を行うことで CuGaSe₂ の欠陥、不純物について評価した。

2. 実験方法

CuGaSe₂ 単結晶は三重大工学部三宅研究室において Ga 溶媒の THM により作製され(100)面および(001)面を表出したもの、及び当研究室においてヨウ素を輸

送媒体とした気相化学輸送(CVT)法により作製されたものをサンプルとした。EPR 測定は JEOL 製 JES-RE2X X-バンド分光器を用い、結晶を液体ヘリウムによって 4.2 K に冷却し測定した。真空、Se 雰囲気でのアニールは 300°C で 2 時間行った。

3. 結果及び考察

3.1 EPR 測定結果

Fig. 1 に CVT 法により作製された単結晶(試料 1)の EPR スペクトルを示す。矢印で示した 150~1000 mT の広範囲に分布する信号群 B が検出された。(112)面と磁場との角度を 0~180° まで試料を回転させたとき信号 B は最大 5 本に分裂する。このような信号は CuInSe_2 においても確認されており[4]、 Fe^{3+} による信号であると同定されている。5 本の信号線は Fe^{3+} の $3d^5$ 電子配置による微細構造と考えられる。

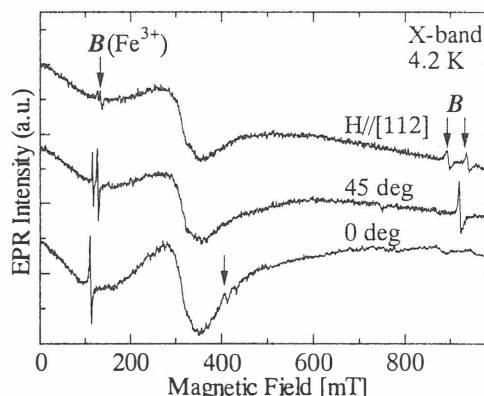


Fig. 1 EPR spectra of CuGaSe_2 by CVT

Fig. 2 に CVT 法により同じサンプルで作製した他の単結晶(試料 2)の測定結果を示す。この試料からは、100~250 mT の範囲で大きな角度変化を示す異方的な信号 C と、325 mT 付近の等方的な信号 I が観測された。信号 C は Fig. 3 のような角度依存性を示す。図中の曲線は $1/\cos\theta$ の関数であり、見事にフィットしていることが判る。このような異方的な信号は CuAlS_2 [5] 及び CuInS_2 [6] においても検出されており、 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ による信号と同定されている。今回の信号 C も Fe^{2+} による信号と考えている。また、等方的な信号 I は THM 試料における評価によって同定された Se 空孔による信号[3]であり、 $g=2.006$ で線幅 $\Delta H_p = 0.9$ mT であった。試料 1 において観測されなかった信号 I が試料 2 において観測されたことは、試料 2 がより多くの Se 空孔ドナーを有し、そのフェルミ準位は試料 1 より価電子帯から離れて

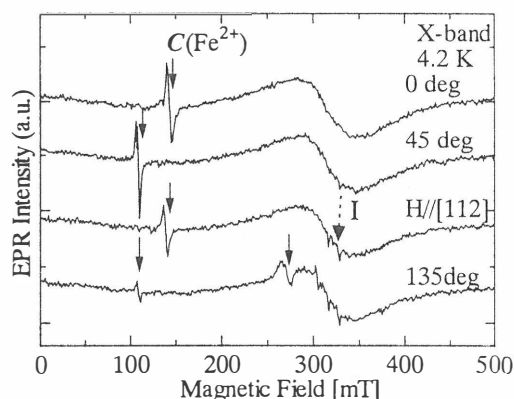


Fig. 2 EPR spectra of CuGaSe_2 by CVT

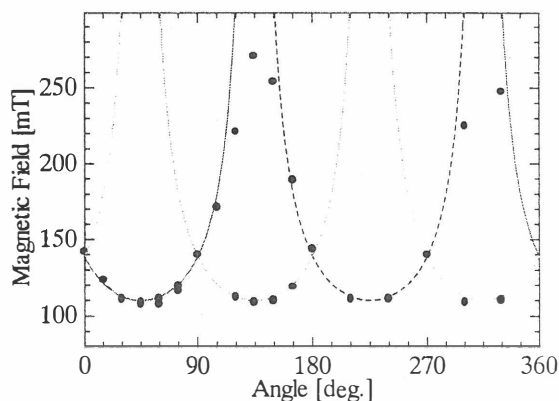


Fig. 3 Angular dependence of C-signal

位置していることが予想される。

Fe などの遷移金属イオンは半導体中では、禁制帯中のフェルミ準位の位置がその価数を決める 1 つの要因になることが分かっている。Fe イオンを例に取れば、強い n 型の半導体であれば Fe^{2+} に、強い p 型であれば Fe^{3+} にというようにフェルミ準位の位置によってイオン価が変わる。これらは CuInSe_2 [7] においてもみられ、フェルミ準位移動効果として説明されている。

今回測定した 2 つの試料のフェルミ準位は、 CuGaSe_2 の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 価数分岐線 (E_d) の付近にあり、試料 1 に対してはフェルミ準位は E_d より下にあり Fe^{3+} が観測され、試料 2 では E_d より上にあるため Fe^{2+} が観測されたと思われる。また、試料 2 では Se 空孔の信号も確認されたため、試料 1 よりも n 型に近かったため、 Fe^{2+} が観測されたと予想される。

この予想を証明するため、試料のフェルミ準位の 1 つの指標となっている Se 空孔を熱処理によって増減させ、Fe イオンの信号の変化を観察することにした。アニールの効果は Se 空孔の信号によって判断した。この時、真空アニールでは Se 空孔が増加、Se 雰囲気アニールでは Se 空孔の減少が期待される。

Fig. 4 に試料 1 を真空アニールしたサンプルと試料 2 を Se アニールしたサンプルの EPR 測定結果を示す。真空アニールした試料 1 は $g=2.006$ の Se 空孔による信号が観測されると共に、 Fe^{2+} の信号がみられ、 Fe^{3+} の信号は消滅した。逆に Se アニールした試料 2 からは Fe^{3+} の信号が検出され、 Fe^{2+} の信号は見えなくなった。この結果から CuGaSe_2 におけるフェルミ準位移動効果と、Fe の EPR 信号同定の確かさが確認された。真空アニールしたときに 300 mT 付近に観られる 2 本の信号線はその起源がはっきりしておらず現在のところ解析中である。

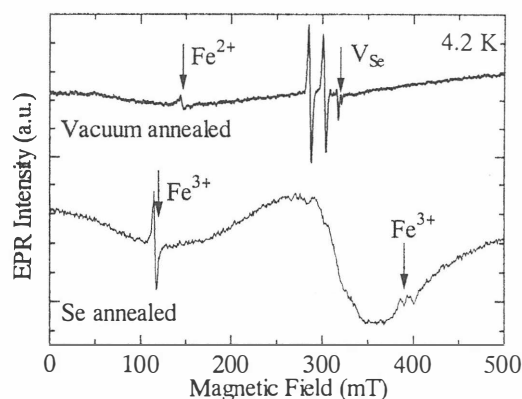


Fig. 4 EPR spectra of vacuum annealed CuGaSe_2 .

3.2 FTIR 測定結果

これらに対するより強い確証を得るために FTIR による測定を行った。Fig. 4 に点線及び実線でそれぞれ試料 1 と試料 2 の FTIR スペクトルを示す。2000 cm^{-1} 以下の急激な吸収量の増加は自由キャリア吸収によることが CuInSe_2 で確認されている[7]。Fig. 5 において試料 1 の方がより大きな自

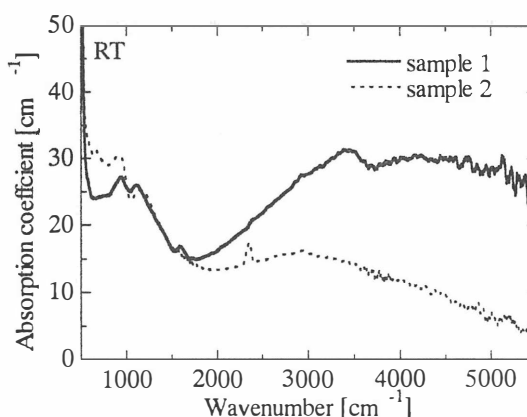


Fig. 5 FT-IR spectra of CuGaSe_2 single crystals.

由キャリア吸収を示すが、熱プローブ法による伝導性の確認においても、試料 1の方がより強い p 型を示しており、スペクトルと矛盾しない。また、 3500 cm^{-1} 付近をピークとするブロードな吸収帯は CuInS_2 [6]及び CuInSe_2 [7]において Fe^{2+} イオンの 3d 内殻間遷移、すなわち $3d^6$ 多重項の ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$ 遷移による吸収帯と同定されている。このピーク値から結晶場パラメータ Dq はおよそ 350 cm^{-1} 程度になることが分かる。この Fe^{2+} の吸収帯は真空アニールによって吸収量が増加することが Fig. 5 からわかる。この結果は EPR 測定で検出した信号 C が Fe^{2+} によるという同定を裏付けるものである。

4. まとめ

ヨウ素輸送法で作製された CuGaSe_2 単結晶を EPR 及び FTIR によって評価し、Fe に関連した信号を検出することができた。 Fe^{3+} の EPR 信号は真空アニールによって消滅し、代わりに Fe^{2+} の信号と Se 空孔による信号が観測された。逆に、 Fe^{2+} が検出された試料に Se アニールを行うと Fe^{3+} 信号が検出され、この効果が可逆過程であり、しかも半導体の伝導型や抵抗率に強く関連していることなどから、 CuInSe_2 においても観測されたフェルミ移動効果であるとして説明された。

参考文献

- [1] M. Birkholz, P. Kanschä, T. Weiss, M. Czerwensky, K. Lips: Phys. Rev. **59** (1999) 12268.
- [2] R. Rai, S. K. Gupta, D. K. Suri, S. Z. Ali: Phys. stat. sol.(b) **124** (1984) K167.
- [3] T. Nishi, Y. Katsumata, K. Sato, H. Miyake: Proc. 11th PVSEC, Sapporo 1999, Sol. Energy Materials and Solar Cells, submitted.
- [4] H. Bardeleben, R. Tomlinson: J. Phys. C: Solid St. Phys., **13** (1980) L1097.
- [5] U.Kaufmann: Solid State Commun., **19** (1976) 213.
- [6] N. Nishikawa, I. Aksenov, T. Shinzato, T. Sakamoto, K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **34**(1995) L975.
- [7] K. Sato, N. Nishikawa, I. Aksenov, T. Shinzato, H. Nakanishi: Jpn. J. Appl. Phys, **35**(1996) 2061.

CuInS₂ の励起子の時間分解発光

Time-resolved Photoluminescence of Excitons in CuInS₂

大阪府立大学 工学部 電子物理工学科

西 一仁、太田 好彦、清水 賢一、脇田 和樹、山本 信行

College of Engineering, Osaka Prefecture University

Kazuhito Nishi, Yoshihiko Ohta, Ken-ichi Shimizu,

Kazuki Wakita and Nobuyuki Yamamoto

Abstract

Time-resolved photoluminescence of excitons has been examined on CuInS₂ single crystals grown by the traveling heater method. Emissions of free exciton (E_A : 1.535eV) and bound excitons (E_{x1} : 1.530eV, E_{x2} : 1.525eV and E_{x3} : 1.520eV) are observed as the same manner as steady-state emission. For E_A , E_{x1} , E_{x2} and E_{x3} excitons, the values of lifetime are estimated to be 67ps, 159ps, 1.95ns and 3.25ns, respectively, under low excitation condition (2.4kW/cm^2) at 9K. The temperature dependence of lifetime is also discussed.

1. はじめに

CuInS₂ 単結晶の PL 励起スペクトル¹⁾および共鳴ラマン散乱²⁾の測定を行い、励起電子の緩和過程について考察してきた。しかし、これまで CuInS₂ 結晶のピコ秒時間分解発光に関する研究³⁾はほとんど報告されていない。

本研究では励起電子の緩和過程について考察するために、励起子発光の時間分解測定を行い、今回初めてパルス励起で定常励起と同様に自由励起子発光と3つの束縛励起子発光を分離して観測した。測定した各発光の時間減衰曲線から発光寿命を求め、その励起強度依存性および温度依存性について解析を行った。

2. 実験

測定試料として THM 法により作製した CuInS₂ 単結晶を使用した。試料は 9K まで冷却可能な He 循環型クライオスタットに装着し、Ti:サファイアレーザー(パルス幅 2ps、繰り返しパルス間隔 12.2ns、波長 735~840nm)と、ストリーク

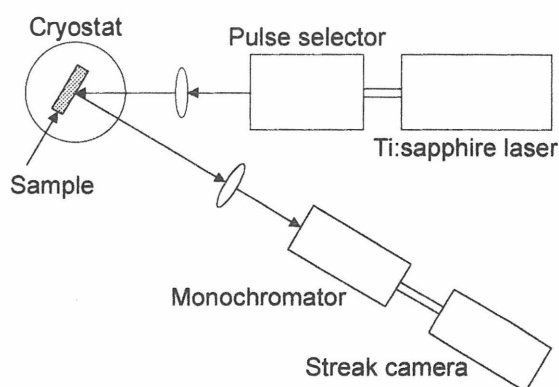


Fig. 1. Schematic diagram of time-resolved photoluminescence measurement system.

カメラ(時間分解能 15ps)を用いて励起子発光の時間分解測定を行った。本実験ではレーザー光の励起波長を 766nm とした。また、レーザー光の平均パワーを 2mW から 40mW とし、スポットサイズを 1mm×1mm とすることで 1 パルス当たりの励起強度を約 1.2kW/cm² から 24kW/cm² とした。Fig. 1 に本実験に用いた測定系の概略図を示す。

3. 結果と検討

Fig. 2 は、励起波長 766nm、温度 9K におけるパルス励起の PL スペクトルおよび励起波長 488nm、温度 9K における定常励起による PL スペクトルである。パルス励起の PL スペクトルは、発光ピーク位置の時間的変化がなく、発光が十分に減衰する励起後 12ns 間を時間積分した。本実験では、パルス励起でも定常励起と同様のスペクトルが得られ、4つの発光ピークを観測した。これらの発光ピークは Binsma 等の報告⁴⁾をもとにそれぞれ自由励起子(E_A :1.535eV)および束縛励起子(E_{x1} :1.530eV, E_{x2} :1.525eV, および E_{x3} :1.520eV)と同定した。PL ピークの同定表を Table 1 に示す。

Fig. 3 は、1 パルス励起強度 2.4kW/cm²、温度 9K のもと、4つの励起子 E_A 、 E_{x1} 、 E_{x2} および E_{x3} について測定した時間減衰曲線である。

E_A 、 E_{x1} 、 E_{x2} および E_{x3} における発光寿命はそれぞれ 67ps、159ps、1.95ns および 3.25ns となった。自由励起子 E_A および束縛励起子 E_{x1} は、報告されている CuGaS₂ の自由励起子および束縛励起子発光寿命⁵⁾とそれぞれ同オーダーである。

Fig. 4 では、温度 9K のもと、1 パルス励起強度を 1.2kW/cm² から 24kW/cm² と変化させた時の各励起子発光寿命をプロットした。測定したすべての励起子発光について、発光寿命は励起強度の増加に伴って速くなり、2.4kW/cm² 以下ではほぼ一定となる傾向が見られた。従って、2.4kW/cm² 以下では弱励起状態であることがわかる。そこで Fig. 5 では、1 パルス励起強度を弱励起状態である 2.4kW/cm²

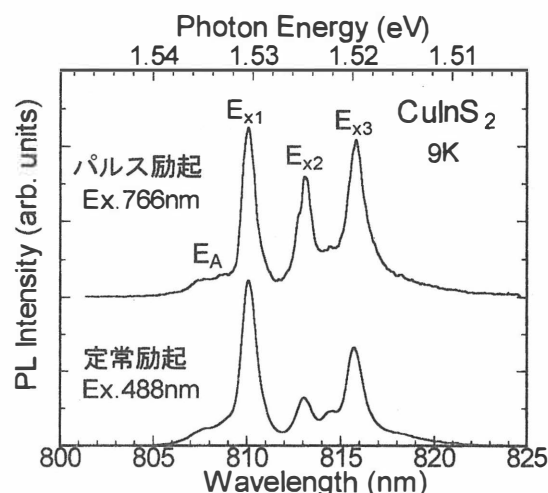


Fig. 2. Time-integrated and steady-state PL spectra at 9K

Table 1. Assignment of PL peaks.

Emission Line	Photon Energy (eV)	Assignment
E_A	1.535	A free exciton
E_{x1}	1.530	bound exciton
E_{x2}	1.525	bound exciton
E_{x3}	1.520	bound exciton

のもと、温度を 9K から 80K と変化させた時の各励起子発光寿命をプロットした。 E_A は 50K まで約 65ps とほとんど変化しないが、60K 以上で減少し、80K では約 30ps と半減する。 E_{x1} は温度上昇に伴って速くなり、30K で約 80ps と半減するが、40K 以上では発光強度の減少により、相対的に E_A の影響を受けたため、正確な発光寿命が得られなかった。 E_{x2} および E_{x3} は共に 30K までに急激に速くなり、40K および 50K では約 0.1ns であった。

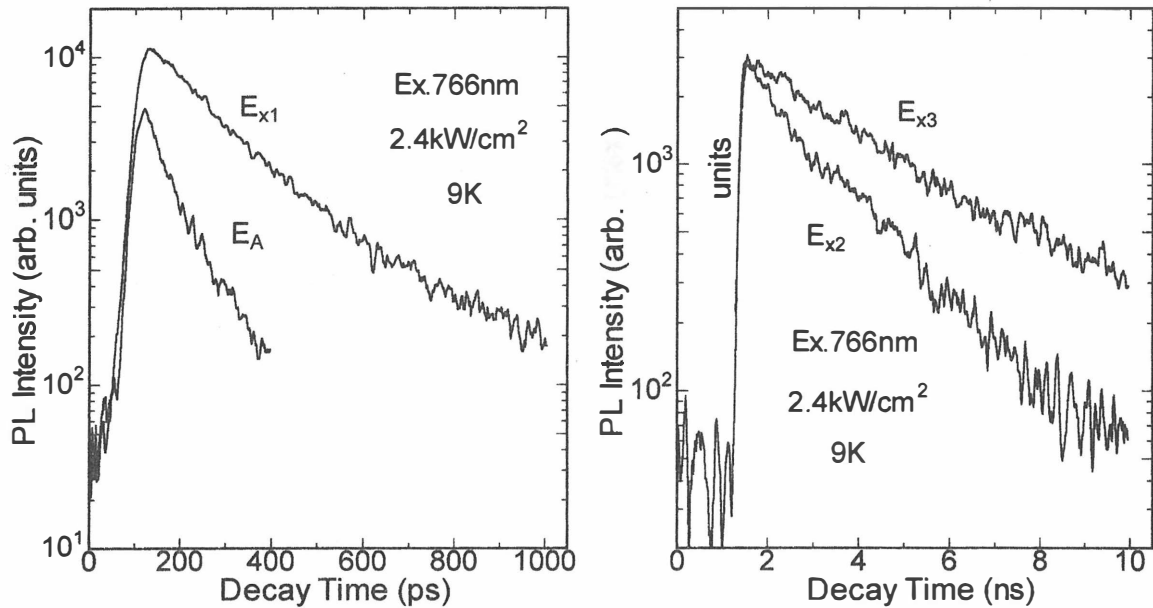


Fig. 3. Luminescence decay curves at 2.4kW/cm^2 and 9K for E_A , E_{x1} , E_{x2} and E_{x3} peaks.

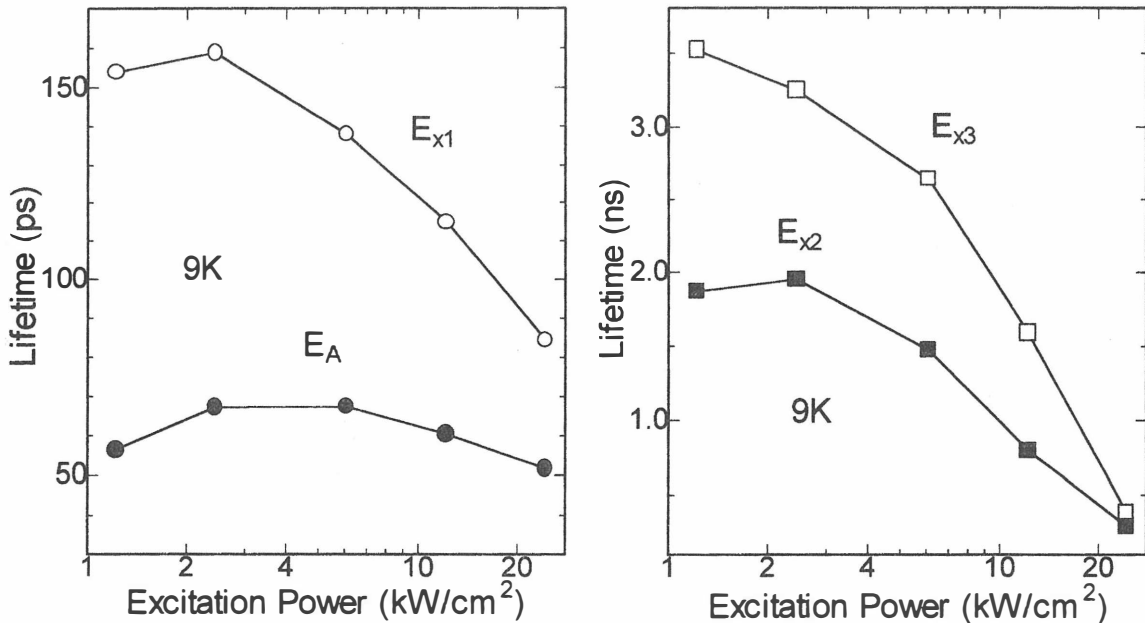


Fig. 4. Excitation intensity dependence of lifetime for E_A , E_{x1} , E_{x2} and E_{x3} peaks at 9K.

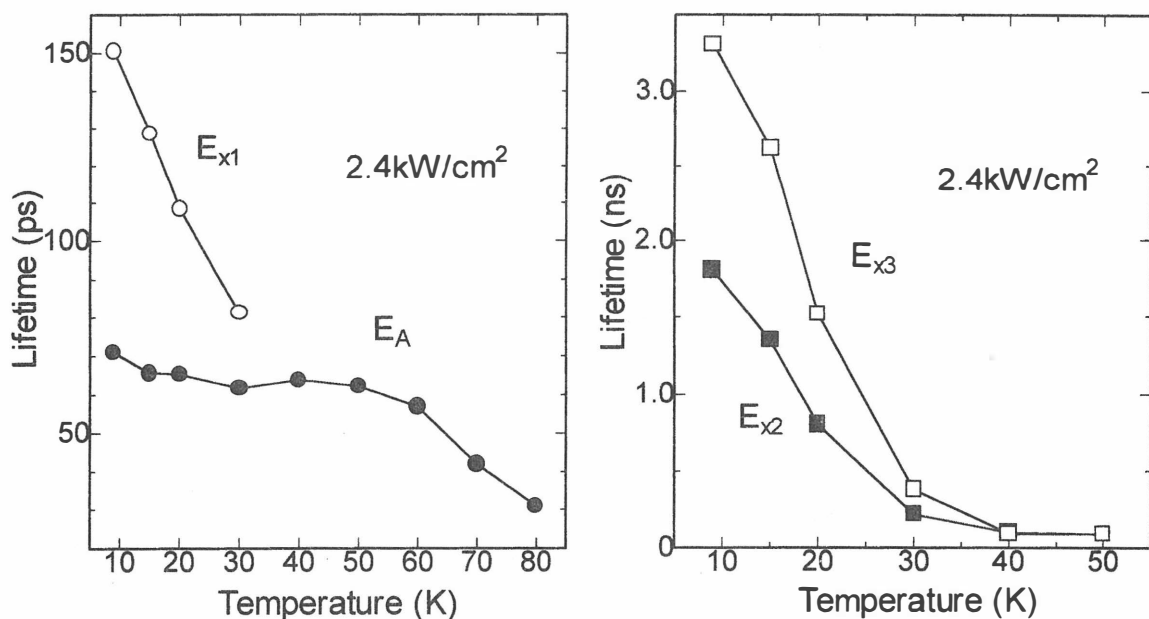


Fig. 5. Temperature dependence of lifetime for E_A , E_{x1} , E_{x2} and E_{x3} peaks at 2.4 kW/cm^2 .

4. まとめ

THM-CuInS₂ 単結晶において、初めてパルス励起での自由励起子 E_A と束縛励起子 E_{x1} , E_{x2} および E_{x3} を測定し、発光寿命を求めた。励起子発光寿命の励起強度依存性の測定では、 2.4 kW/cm^2 以下で弱励起状態であることを確認した。また、弱励起状態である 2.4 kW/cm^2 での励起子発光寿命の温度依存性を測定した。

参考文献

- 1) 脇田和樹、藤田太、山本信行、三元・多元機能性材料研究会、平成9年度成果報告集、P33-36
- 2) K. Wakita, H. Hirooka, S. Yasuda, F. Fujita and N. Yamamoto, J. Appl. Phys. **83** (1998) 443-447.
- 3) 西一仁、太田好彦、脇田和樹、山本信行、三元・多元機能性材料研究会、平成10年度成果報告集、P23-24
- 4) J. J. M. Binsma et al., J. Lumin, **27** (1982) 55-72.
- 5) K. Tanaka, H. Uchiki and S. Iida, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1329-1333.
- 6) T. Terasako, H. Umiji, K. Tanaka, S. Shirakata, H. Uchiki and S. Isomura, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L805-L807.

カルコパイライト化合物の共鳴ラマン散乱 (まとめ)

Resonant Raman Scattering in Chalcopyrite Crystals (Review)

大阪府立大学 工学部、大阪府立高専 電子情報工学科*
山本信行、須崎昌巳*、脇田和樹

College of Engineering, Osaka Prefecture University,
Department of Electronics and Information,
Osaka Prefecture College of Technology*
Nobuyuki Yamamoto, Masami Susaki* and Kazuki Wakita

Abstract Resonant enhancement of Raman scattering as a function of the excitation wavelength was investigated in a number of chalcopyrite compounds. Polarization-dependent measurements on the oriented surfaces of the crystals under consideration were carried out in back scattering configuration at various temperatures between 9K and 300K. Commonly, at low temperature, under condition of resonance between the exciting photon and free or bound exciton energies, only A_1 and longitudinal E modes exhibit strong enhancement with incoming or outgoing resonance behaviour. Scattered light intensity is governed in an exclusive way by the selection rules of dipole band-to-band optical transitions at the zone center. Combinations of E- and A_1 - phonons, multi-phonon modes are also enhanced and exhibit outgoing resonance behaviour in the vicinity of exciton, free to bound, or donor-acceptor pair emission.

1. はじめに

共鳴ラマン散乱における励起子状態の役割は立方晶結晶では良く研究されてきた¹⁾。その典型的な様式は縦型光学モード(LO-フォノン)の著しい共鳴増強効果であり、長距離型の Fröhlich 相互作用によるものと説明されている。これによって、励起光の光子エネルギーと自由励起子または束縛励起子のエネルギーとの間の共鳴状態による入射光共鳴と出射光共鳴の両方の現象があらわれる。

しかし、立方晶ではない、非等方性の物質、特に正方晶構造をもつカルコパイライト化合物についての共鳴ラマン散乱の研究はこれまでほとんどなされていない²⁾。著者らは、過去4年間にわたって、 CuGaS_2 ³⁻⁵⁾、 AgGaS_2 ⁶⁻⁸⁾、 CuGaSe_2 ⁹⁻¹⁰⁾、 CuInS_2 ¹¹⁾、 AgGaSe_2 ¹²⁾の5種類のカルコパイライト化合物についての共鳴ラマン散乱の研究を集中的に行ってきた。本報告はそれらの最も特徴的な結果を総括する。

2. 測定試料の準備と実験方法および対称性の考察

偏光をもちいたラマン散乱測定を行うための単結晶作製はそれぞれ

れに異なった成長法によった。 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 CuInS_2 については、ヒーター移動法 (THM) で作製した結晶の (100) 面を、 CuGaS_2 、 AgGaS_2 、 CuInS_2 については、ヨー素輸送法 (IT) で作製した結晶の (112) 面を、 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 についてはブリッジマン法で作製した結晶の (100) および (110) 面をそれぞれ用いた。測定配位は $x(z,z)\bar{x}$ 、 $x(z,y)\bar{x}$ 、 $x(y,z)\bar{x}$ 、 $x(y,y)\bar{x}$ 散乱配位であり、 z 軸方向は、(100)、(110) 面に対しては $[001]$ 方向、(112) 面に対しては $[111]$ 方向とした。これらの配位により、ラマンテンソルによる選択則と双極子遷移による光学遷移の選択則を比較検討することが可能となるようにした。9K から 300K まで試料温度を変化させるために、密閉型のヘリウム冷凍器を用いた。また、共鳴条件を満たす励起を行うために、He-Cd レーザー (441.6nm)、Ar イオンレーザー (457.9nm、465.6nm、472.7nm、476.5nm、488.0nm、501.7nm、514.5nm)、DCM 色素レーザー (650nm-720nm) および Ti: サファイヤレーザー (720nm-840nm) を適当に使い分けた。

カルコパイライト正方晶におけるラマン活性振動モードの表現は、 $A_1 + 3B_1 + 3B_2(\text{TO} + \text{LO}) + 6E(\text{TO} + \text{LO})$ であるから、上記の背面散乱配位では、それぞれ A_1 が $x(z,z)\bar{x}$ 配位で、 $E(\text{LO})$ が $x(z,y)\bar{x}$ および $x(y,z)\bar{x}$ 配位で、 A_1 および B_1 が $x(y,y)\bar{x}$ 配位で許容される振動モードとなる。

3. 実験結果と考察

CuGaS_2 における温度 9K、 $x(z,z)\bar{x}$ 配位での典型的な共鳴ラマンスペクトルを図 1(a) に示す³⁾。観測されるフォノン線は 27 本を数え、 A_1 (番号 5) および 5 個の $E(\text{LO})$ モード (番号 1, 2, 4, 6, 7) による黒く塗りつぶした 6 本のシングル・フォノン線と残る 21 本のマルチ・フォノン線として同定できる。図 1(b) にしめすように⁵⁾、これらのシングル・フォノン線は A-価電子帯に付随する自由励起子を中間準位として出射光共鳴をおこしていることがわかる。自由励起子による入射光共鳴はまた、 AgGaS_2 においても観測されたが^{6,7)}、 $B_2(\text{LO})$ フォノン線が同じ自由励起子によって出射光共鳴しているという、Deb と Roy の報告もある¹³⁾。同様に、われわれもまた、 CuInS_2 および AgGaSe_2 において自由励起子を中間準位とする出射光共鳴を観測している。このように、自由励起子はカルコパイライト結晶のすべてに共通して、共鳴ラマン散乱の中間状態としての役割をはたしてい

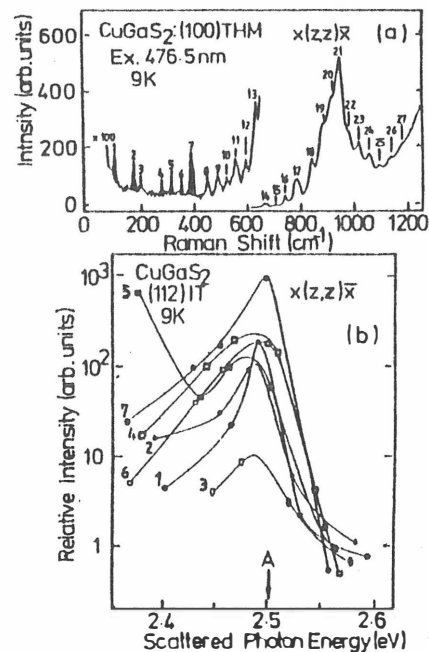


Fig.1. Typical resonant Raman scattering spectra of CuGaS_2 at 9K (a) and outgoing resonance behaviour of one A_1 mode (No.5) and five $E(\text{LO})$ modes (Nos.2,3,4,6 and 7) (b) in $x(z,z)\bar{x}$ configuration.

ることがわかり、励起電子と LO-フォノンとの間の強い Fröhlich 相互作用の効果が確認された。

さらに、 CuGaS_2 ⁴⁾と CuInS_2 ¹¹⁾においては束縛励起子が、 CuGaSe_2 ^{9,10)}においては幅の広い発光遷移を引き起こす欠陥準位が、それぞれ、シングル・フォノン共鳴の中間準位としてふるまうことも観測されている。そして、これらの場合、入射光共鳴および出射光共鳴がともに起こりうることも確認している。

これらの共鳴増強の温度特性は、それが入射共鳴か出射共鳴にかかわらず、第 1 近似では自由励起子のエネルギーの温度変化と緩和係数の温度変化を考慮した共鳴分母の大きさが散乱強度を決めているように思われる。 CuGaS_2 ⁵⁾および AgGaS_2 ⁷⁾について行った数値的なフィッティングはかなりこの考え方が妥当であることを示唆している。さらに、精緻なフィッティングは、 AgGaS_2 ⁸⁾において自由励起子がかかわる発光遷移と非発光遷移の割合を示すパラメーターを含む係数項を考慮して行えることも分かっている。また、他の場合として、たとえば、 CuGaSe_2 ¹⁰⁾では、シングル・フォノン線の共鳴増強の強度はドナー・アクセプター対発光遷移の強度の温度変化に追従することも観測されている。

図 2 は CuGaS_2 におけるシングル・フォノンおよびマルチ・フォノン線の出射光共鳴のふるまいを示すものであり、 I_b, I_c, I_d で示す束縛励起子発光の存在する狭いエネルギー範囲での共鳴増強が生じている。このようなマルチ・フォノン線の出射光共鳴は、 CuGaS_2 のみならず、 CuGaSe_2 ⁹⁾の 2-フォノン線の共鳴、 AgGaSe_2 ¹²⁾の 3-および 4-

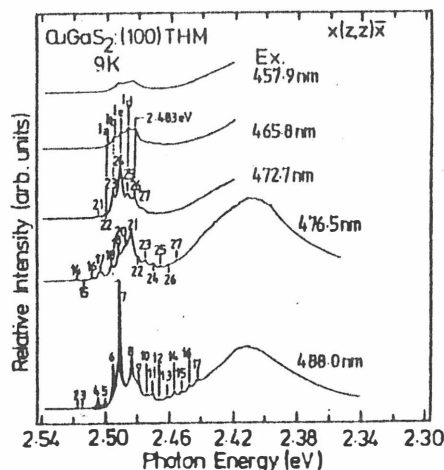


Fig.2. Outgoing resonance behaviour of multi-phonon combination modes of A_1 and $E(\text{LO})$ modes mediated by bound exciton states, I_b, I_c and I_d in CuGaS_2 at 9K.

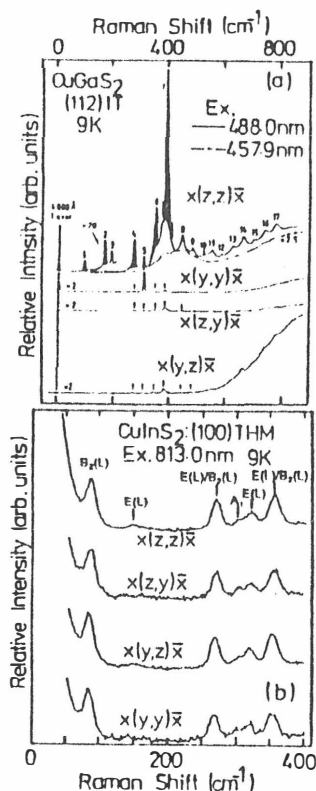


Fig.3. Polarization-dependence measurements of resonant Raman scattering for four different back scattering configurations in CuGaS_2 (a) and CuInS_2 (b). In both cases, the non-resonance Raman tensor selection rule is completely broken down and the dipole allowed transitions to the exciton states govern the scattered light intensity.

フォノン線の共鳴にもみられ、どのカルコパイライト化合物にも共通に起きるように思われる。また、自由励起子、束縛励起子が、 CuGaSe_2 ⁹⁾ におけるバンド端発光や、 AgGaSe_2 ¹²⁾ のドナー・アクセプター対発光と関係し、主に共鳴の中間準位として振舞うことも観測している。図 3 に比較しているように、共鳴状態での選択則は、非共鳴状態で期待されるラマン・テンソルの選択則がほとんど完全に崩壊し、最上端にある A-価電子帯と伝導帯との間の双極子遷移の光学選択則によって、その散乱強度が決定されていることが明らかになった。LO-シングル・フォノン線について、図 3(a),(b) に示したものは、 CuGaS_2 ⁵⁾ と CuInS_2 ¹¹⁾ における、 $x(z,z)\bar{x}$ 配位と $x(z,y)\bar{x}$ 配位との間の散乱強度の比較の例である。 CuGaS_2 においてはその偏光による強度比は 100 を超えていて、 CuInS_2 における強度比、1 との好対象を見せている。 CuGaS_2 における大きな比はこの化合物の価電子帯の大きな結晶場分裂とほとんどないに等しいスピン軌道相互作用による分裂を反映している。また、 CuInS_2 における 1 に等しい比の値はこの化合物の非常に小さい結晶場分裂と小さいけれども有限の大きさを持つスピン軌道相互作用による分裂を反映している。結果として、この両配位での散乱強度比は、それぞれの化合物の価電子帯の結晶場分裂とスピン軌道相互作用による分裂の大きさに応じて、 $1(\text{CuInS}_2)$ - $3(\text{CuGaSe}_2)$ - $10(\text{AgGaSe}_2)$ - $30(\text{AgGaS}_2)$ - $100(\text{CuGaS}_2)$ の順に大きくなっている。

参考文献

- 1) M. Cardona (Ed.), *Light Scattering in Solid I*, Springer, Berlin, 1983.
- 2) S. Sugai, *J. Phys. Soc. Japan* **43** (1977) 592.
- 3) N. Yamamoto, M. Kitakuni and M. Susaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1955) 3019.
- 4) N. Yamamoto, M. Susaki, W.-Z. Huang and K. Wakita, *Crystal Res. Technol.* **31** (1996) S-369.
- 5) M. Susaki, N. Yamamoto, B. Prevot and C. Schwab, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 1652.
- 6) K. Wakita, Y. Sakai, N. Yamamoto and M. Susaki, *Crystal Res. Technol.* **31** (1996) S-385.
- 7) M. Susaki, K. Wakita, N. Yamamoto, E. Niwa and K. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 847.
- 8) K. Wakita, Y. Sakai, F. Fujita, N. Yamamoto and M. Susaki, *Proceeding of the 12th International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, Taiwan, 1999, in press.
- 9) K. Wakita, T. Miyazaki, S. Takata and N. Yamamoto, *Inst. Phys. Conf. Ser. No.152* (1998) 495.
- 10) K. Wakita, T. Miyazaki, Y. Kikuno, S. Takata and N. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 664.
- 11) K. Wakita, H. Hirooka, S. Yasuda, F. Fujita and N. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 443.
- 12) N. Yamamoto, W.-Z. Huang and K. Wakita, *Proceedings of the 12th International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, Taiwan, 1999, in press.
- 13) S. K. Deb and A. P. Roy, *Solid State Commun.* **90** (1994) 7.
- 14) I.-H. Choi and P. Y. Yu, *Phys. Rev.* **B49** (1994) 16407.
- 15) S. Sirakata, K. Sakai and S. Isomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1990) 291.

逆分光器を用いたカルコパイライト化合物の偏光ラマン測定

Polarized Light Raman Spectroscopy of Chalcopyrite Compounds Performed by Use of Inverse Monochromator

大阪府立大学 工学部 電子物理工学科
沈 用球, 木村浩晶, 伊藤剛幸, 山本信行

College of Engineering, Osaka Prefecture University
Yonggu Shim, Hiroaki Kimura, Takayuki Ito and Nobuyuki Yamamoto

Abstract We tried to measure non-resonance polarized Raman spectra of chalcopyrite compounds using Inverse monochromator as a wavelength variable notch filter. High resolution Raman spectra were obtained through the measurement system equipped with 50cm single monochromator pre-installed with Inverse monochromator. Unexpected features of Raman active modes of chalcopyrite crystals were revealed.

1. はじめに

我々は、これまでラマン散乱測定用の波長可変ノッチフィルターとして逆分光器を提案した¹⁻³⁾。しかし、前回の報告では逆分光器の性能評価のみにとどまっており、実際にラマンモードの同定が可能なほどの分解能を持つ主分光器を使用しなかった¹⁾。そこで、今回は後段の主分光器に 50cm シングル分光器を用いることで、約 1.1cm^{-1} の分解能で測定が可能な測定系を構築し、実際に逆分光器を用いてカルコパイライト結晶の偏光ラマン散乱測定を試みた。

2. 実験

逆分光器の構成を Fig.1 に示す。逆分光器は二つの分光器（分光計器 M10 型、 1200l/mm 、 750nm ブレーズ、逆分散 6nm/mm ）を差分散型に配置したものである。この逆分光器の入射スリットに白色光を入射すると光は第 1 の分光器で分散され、中央開口部に分散スペクトルを形成するが、中間の遮蔽バーによって所望の波長光のみがとり除かれる (Fig.2 下)。その他の波長光は第 2 の分光器によって再び白色化され、出口スリットから取り出される。この逆分光器による除去比は 22000 であり、

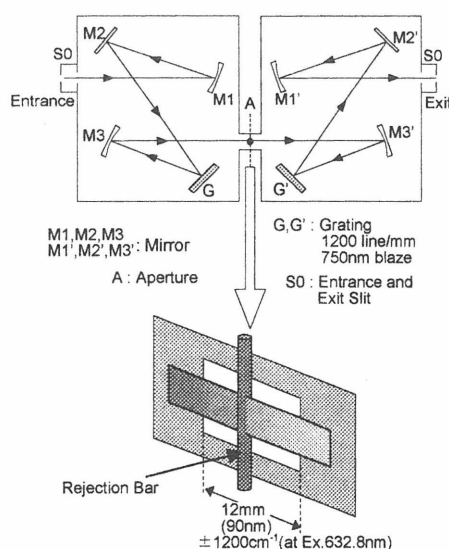


Fig.1. Construction of Inverse monochromator.

透過率は 14% である³⁾。Fig.2 に逆分光器を用いた偏光ラマン測定の実験系を示す。逆分光器の後段にシングル分光器（日本分光 CT-50 型、12001/mm、750nm ブレーズ、逆分散 1.46nm/mm）を設置して測定を行う。この測定系全体の迷光レベルは逆分光器の除去比と後段分光器の迷光除去能から約 10^{-10} (632.5nm

± 5 nm において) と見積もることができる。また分解能は後段分光器のスリット幅により決まり、今回はスリット幅を分解能が 5.4cm^{-1} (CuAlSe_2 のみ 7.3cm^{-1}) となるようにして測定を行った。偏光子には Glan-Tompson プリズムを用いて、信号の検出にはフォトンカウンター (SCIEN-TEX、PHC-2001) を用いた。また、今回の測定は非共鳴状態のラマンスペクトルを得るために、光源として結晶の透過領域の He-Ne レーザー (632.8nm、試料表面で 13mW) を用い、測定温度は室温で行った。

今回のラマン散乱測定用試料として AgGaS_2 (Bridgman)、 CuGaS_2 (THM)、 CuAlS_2 (THM)、 CuAlSe_2 (THM) の 4 種類のカルコパイライト単結晶を用いて行った。また、すべてのラマン活性モード (A_1 、 B_1 、 B_2 、 E) が得られるように、結晶面は各結晶の (100) 面を用い、後方散乱配置と 90° 散乱配置で行った (CuAlSe_2 のみ (001) 面も用いた)。それぞれの測定配置と偏光方向に対するラマン選択側を Fig.3 に示す。

3. 結果

Fig.4、5 に各結晶の偏光ラマンスペクトルとモードの同定表を示す。図中に各ラマンスペクトルの光学配置とその配置における許容モードを示してある。また、図中の実線矢印はその配置における許容モードのピークのみを示している。まず、今回の測定では 50cm の分光器を用いることによって約 5.4cm^{-1} の分解能を持つ偏光ラマンスペクトルが得られた。また、測定されたスペクトル中で、レーザー波長の信号強度が、 A_1 モードの 6 倍以内の強度に押さえられており、逆分光器に

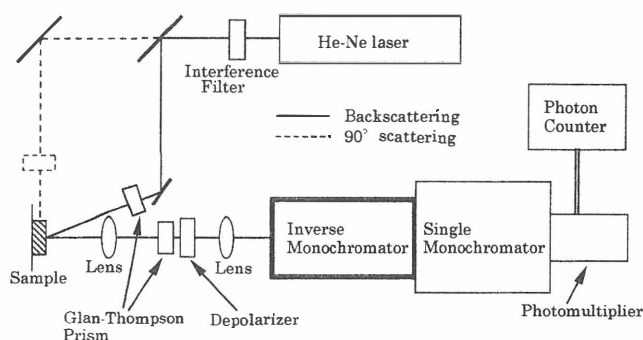


Fig.2. Experimental set-up of Raman spectroscopy system equipped with Inverse monochromator.

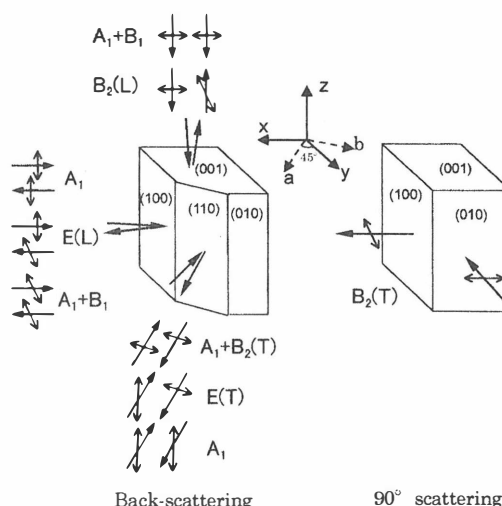
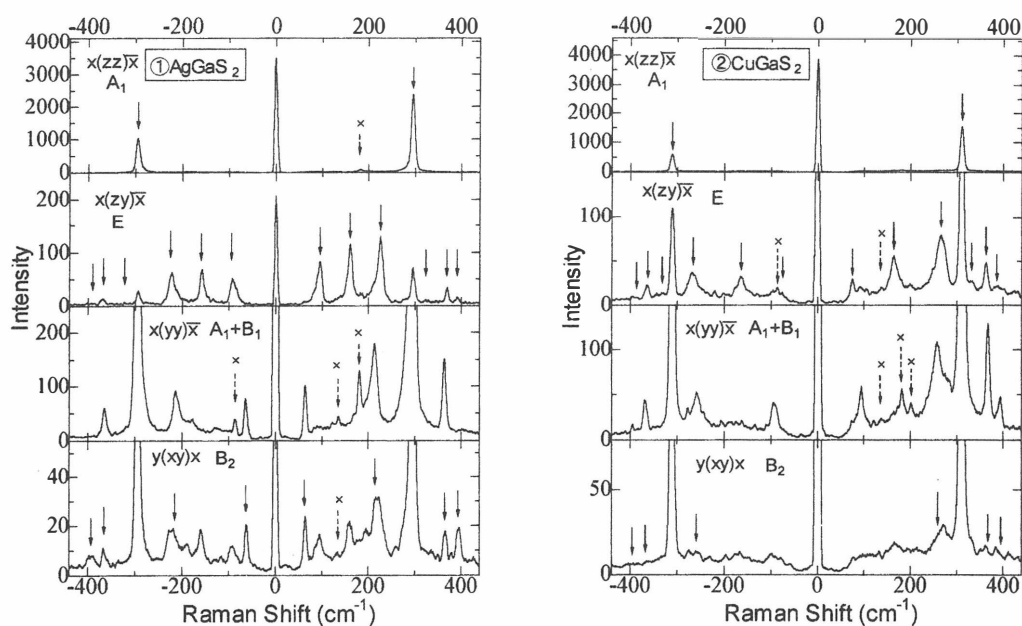


Fig.3. Illustration of Raman selection rule in chalcopyrite crystal.



Phonon mode	Ref.* Raman shift (cm ⁻¹)	This work Raman shift (cm ⁻¹)
E (T/L)	34/34	
B ₁	54	
B ₂ (T/L)	65/65	64
E (T/L)	95/95	95
E (T/L)	157/160	160
B ₁	190	
B ₂ (T/L)	212/238	214
E (T/L)	226/232	225
A ₁	295	295
E (T/L)	325/349	323
B ₁	334	
E (T/L)	368/396	391/368
B ₂ (T/L)	367/399	394/365

* W. H. Koschel and M. Bettini: Phys. Stat. Sol. b 72 (1975) 729

Phonon mode	Ref.* Raman shift (cm ⁻¹)	This work Raman shift (cm ⁻¹)
E (T/L)	74/74	75
B ₂ (T/L)	95/95	95
B ₁	97	
E (T/L)	156/160	164
B ₁	203	
E (T/L)	262/276	266
B ₂ (T/L)	262/281	259
A ₁	312	312
E (T/L)	332/352	332
B ₁	358	
E (T/L)	363/384	363/387
B ₂ (T/L)	368/401	368/396

* W. H. Koschel and M. Bettini: Phys. Stat. Sol. b 72 (1975) 729

Fig.4. Raman spectra and mode assignment of AgGaS₂ and CuGaS₂.

よるレイリー光の遮蔽効果が顕著に現れていた。この遮蔽効果によって、アンチストークス光とストークス光を一回のスキャンで測定することができた。さらに、レイリー光による迷光の影響も押さえられており、約 50cm⁻¹ 以上のラマン信号を検出することができた。

カルコパイライト結晶の偏光ラマン測定においては、まず $x(zz)\bar{x}$ 配置では許容モードである A₁ モードが選択則通りに非常に強く現れていた。また、 $x(zy)\bar{x}$ 配置では許容である E モードに加え、禁止である A₁ モードも観測された。 $x(yy)\bar{x}$ 配置では A₁ と B₁ モードが許容であるが A₁ モードは強く現れているのに比べ、B₁ モードは弱くて観測が困難であったが、禁止モードである B₂ モードが強く現れていた。 $y(xy)x$ (CuAlSe₂ は $z(xy)\bar{z}$) 配置においては許容である B₂ モードに加え A₁、E モードも観測された。このように、一部の光学配置でラマン選択則に従わなかったが、この原因のひとつに結晶の旋光性による影響が考えられ、カルコパイライト結晶のように旋光性を持つ結晶の偏光ラマン測定時にはこの影響を考慮しなければならない。

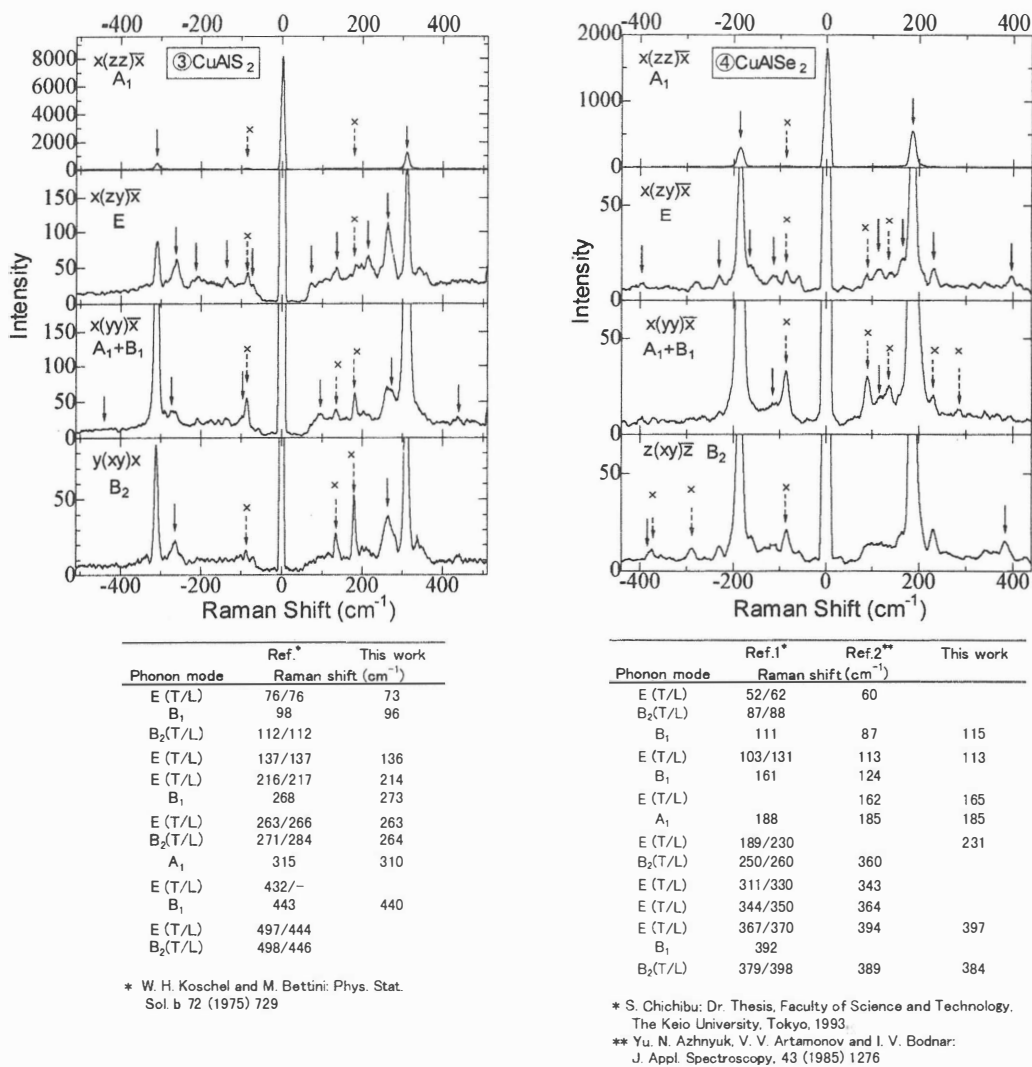


Fig.5. Raman spectra and mode assignment of CuAlS₂ and CuAlSe₂.

4. まとめ

逆分光器を用いた偏光ラマン測定を試みた。今回の測定では、後段分光器に高分解能な 50cm シングルモノクロを用いることで、5.4cm⁻¹ の分解能を持つラマンスペクトルが得られ、実際にカルコパイライト結晶について偏光ラマンスペクトルからモード同定を行った。この逆分光器は汎用性も高く、既存のシングル分光器の前段に設置して使用することができるので、何枚ものフィルターやトリプルモノクロメーターなどの高価な機器を導入することなく、比較的安価で簡単に低迷光のラマンスペクトルを測定することができる。さらに、マルチチャンネル検出器を用いた測定系への応用も可能である。

参考文献

- 1) 沈 用球、木村浩晶、山本信行: Optics Japan'98 講演予稿集 (1998) p.111.
- 2) 沈 用球、木村浩晶、山本信行: 三元・多元機能性材料研究会 平成 10 年度 成果報告集(1999) P.11.
- 3) Y. Shim, H. Kimura and N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 4942.

CVT法によるCuAlSe₂の結晶成長と不純物の取り込み

Growth of CuAlSe₂ crystals by CVT method and incorporation of impurities

(株) ニッサブ 黒石直孝

*石巻専修大学・理工 望月勝美

NISSUB Co.LTD.

Naotaka Kuroishi

*Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University

Katsumi Mochizuki

Abstract CuAlSe₂ crystals were grown by chemical vapor transport (CVT) method and growth parameters such as iodine density and supersaturation (ΔT) were changed. From XPS and radioactivation analysis of grown crystals, it was known that the crystals grown under large ΔT have high quality.

1. はじめに

CVT(Chemical Vapor Transport)法はI-III-VI₂族化合物の結晶成長において重要な位置を占めている。それはI族及びIII族原子が不揮発性成分を含むことによる。本研究ではヨウ素を輸送剤として用い、成長においてヨウ素や不純物カーボンがどの程度取り込まれるか検討した。また、表面の酸化状態を調べ、成長条件パラメータと成長結晶の質について検討した。

2. 実験方法

CVT成長において、次のように成長パラメータを変化させた。(1) 成長温度(997-1323K) (2) ヨウ素濃度(0.5-15mg/cm³) (3) 過飽和度(ΔT , 25-150K) 約6日間成長後、成長結晶中に取り込まれたヨウ素、酸素及びカーボンを表面から内部に向けてはXPS法によって、また、全体の定量的な評価としては放射化分析を用いた。

3. 実験結果及び考察

Fig.1は成長温度1223K、 $\Delta T=50\text{K}$ のもとでCVT成長した CuAlSe_2 単結晶に含まれるヨウ素濃度 (ppm) と成長管に封入したヨウ素濃度 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$) との関係を示す。図から明らかなように結晶中に取り込まれるヨウ素は封入ヨウ素濃度の増加と共に増大しているが飽和する傾向にあり、その濃度は数百ppmに達することが知られた。 CuAlSe_2 は 1cm^3 あたり約 4.7×10^{22} 個の原子を含むので、結晶中のヨウ素の原子濃度は、約 $2.4 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ と極めて大きいことがわかる。ヨウ素はCVT成長したZnS中において、Zn空孔との間でSA中心と呼ばれる複合欠陥を作り、単純なドナーにならないことが報告されている。 CuAlSe_2 においても、結晶中のヨウ素が同様の振る舞いをするものとすれば、ヨウ素がCu空孔と複合欠陥を作ることによって電氣的補償効果が働き、結晶が高抵抗になることが予想され、実際に本研究で作製した結晶は高抵抗になっており、上述の仮定が裏付けられている。

Fig.2に輸送源室温度を1223K、ヨウ素濃度を $2.0\text{mg}/\text{cm}^3$ と一定にしたときの輸送速度と輸送源室及び結晶化室との温度差 ΔT の関係を示す。 $\Delta T=100\text{K}$ までは、 ΔT の増加とともに輸送速度も増加するが、100K以上ではほぼ飽和する傾向を示す。この条件の下では、凝縮過程が律速となることが知られており、この輸送速度の傾向は過飽和度(ΔT)と分子の凝縮に相関関係のあることを示唆している。Fig.3、4及び5は成長結晶中に含まれる不純物として酸素、カーボン及びヨウ素をXPS法を用いて表面から評価したものである。横軸はスパッタリングをしながら測定した分析面の表面からの順番を示す。成長条件として、成長温度を1223K、封入ヨウ素量を $2\text{mg}/\text{cm}^3$ と一定にして、過飽和度 ΔT を変化させてその影響をみた。カーボン及び酸素に関しては図から明らかなように $\Delta T=150\text{K}$ の場合において結晶中への取り込みが少ないことがわかった。また、図からは明瞭ではないが、ヨウ素に関しても同じ傾向のあることがわかった。これは、カーボン及びヨウ素においては、 $\Delta T=150\text{K}$ のときがほかの $\Delta T=20$ 、 50K に比べ非平衡の度合いが高く、気相から固相(結晶表面)への不純物原子の取りこみが抑えられたと考えれば説明できる。酸素においては、成長後の取りこみを見ていることになるが、 $\Delta T=150\text{K}$ のときが他の二つの条件のときよりも結晶性が良いので酸化し難いと考えられる。

4. 結論

ヨウ素を輸送剤とするCVT成長を行ったとき、不純物の取り込みの程度は過飽和度によって影響をうけることが明らかとなった。また、過飽和度が大きいと不純物の取りこみが少なく、結晶性も良いことが明らかとなった。

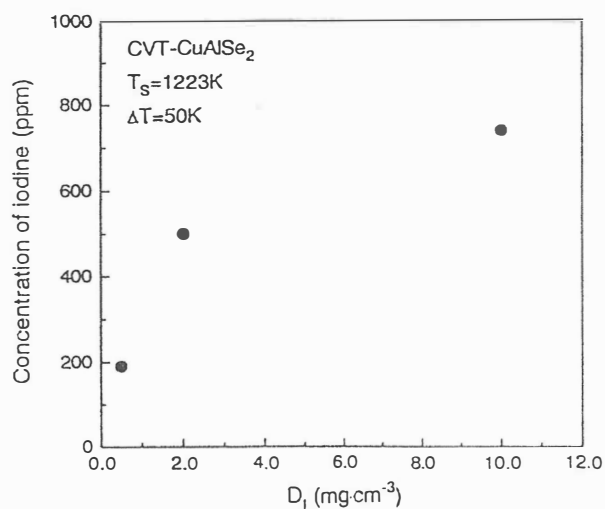


Fig.1 Iodine concentration included in the grown crystal as a function of charged iodine density, D_I

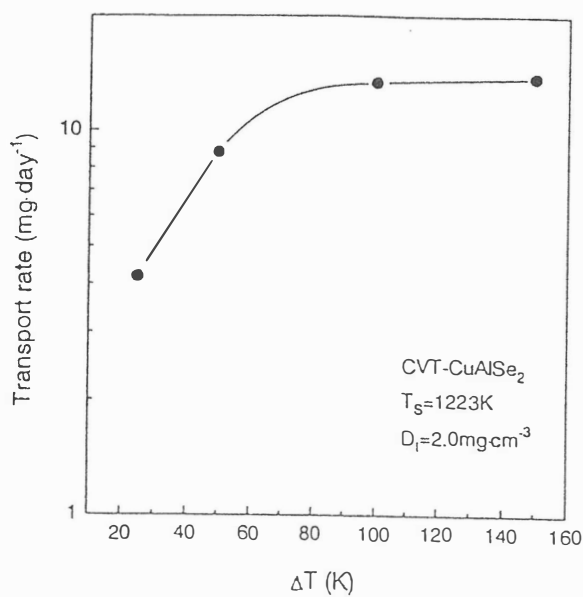


Fig.2 Transport rate of CuAlSe₂ as a function of the temperature difference between the source and the growth chambers (ΔT)

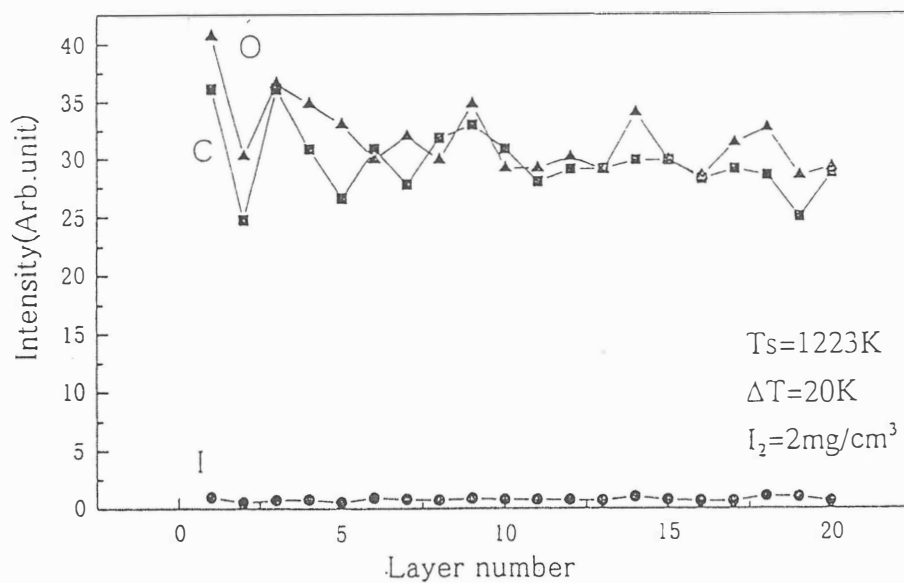


Fig.3 XPS intensity of impurities, O, I and C included in the grown crystal.

This is the case of $\Delta T=20K$

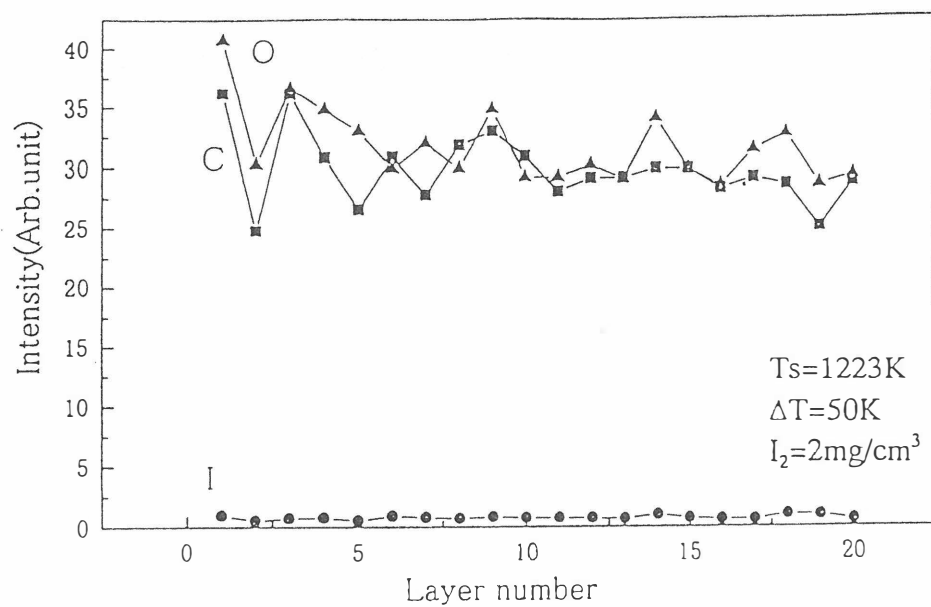


Fig.4 XPS intensity of impurities, O,I and C included in the grown crystal.

This is the case of $\Delta T = 50\text{K}$

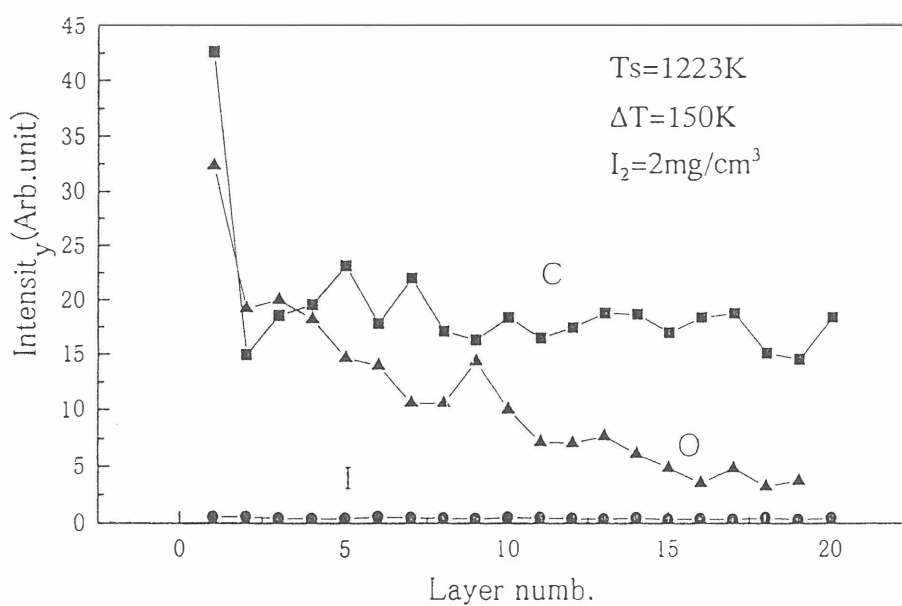


Fig.5 XPS intensity of impurities, O,I and C included in the grown crystal.

This is the case of $\Delta T = 150\text{K}$

スラブ光導波路構造を目的とした CaF_2 基板上での AgGaS_2 薄膜の作製

Growth of AgGaS_2 layers on CaF_2 (100) substrates
with the aim of preparing the optical slab-waveguide

新潟大学 大学院 自然科学研究科, 新潟大学工学部¹⁾, 長岡高等専門学校²⁾
堀江しのぶ, 松田茂, ¹⁾坪井望, ²⁾大石耕一郎, ¹⁾小林敏志, ¹⁾金子双男

Graduate School of Science and Technology, Niigata University,
Faculty of Engineering, Niigata University¹⁾
Nagaoka National College Of Technology²⁾

Shinobu Horie, Shigeru Matsuda, ¹⁾Nozomu Tsuboi, ¹⁾Kouichirou Oishi,
¹⁾Satoshi Kobayashi and ¹⁾Futao Kaneko

Abstract Growth of AgGaS_2 layers on CaF_2 (100) substrates was successfully demonstrated through multisource evaporation. The layers are mainly oriented toward the *c*-axis parallel to the substrates. Reflectance anomaly spectra due to the free exciton were observed in the layers. PL emissions in the band-edge and deep regions were related to intrinsic defects. A broad emission in the exciton region was considered to be due to the decay of bound excitons.

1. はじめに

AgGaS_2 は、大きな非線形光学係数と広い透過域(0.47~13 μm)を有することから可視-赤外波長変換材料として利用されているが、大きな高品質単結晶の作製は容易でない。広い基板上にエピタキシャル成長させた AgGaS_2 層を用いて光導波路を作製することは、長い相互作用長と光パワー密度の増加を容易に実現できることに加えて、モード分散による位相整合条件の拡大も期待される。我々は既に三元蒸着により GaAs 基板上での AgGaS_2 エピタキシャル成長に成功しているが、 GaAs は AgGaS_2 に比べて高屈折率なため $\text{AgGaS}_2/\text{GaAs}$ 積層構造は光導波路構造には適さない。本研究では、スラブ光導波路構造の作製を目的として、低屈折率(1.44)を有する CaF_2 (100)基板を用いて AgGaS_2 のエピタキシャル成長を初めて試みた。得られた成長層において、X 線回折 (XRD) により結晶構造・配向性評価を、反射及びフォトルミネッセンス (PL) スペクトルの測定により光学的評価を行なった。

2. 実験方法

我々が以前報告した Ag , Ga , S の単体を原料とした三元蒸着法による GaAs 基板上での AgGaS_2 エピタキシャル成長条件¹⁻³⁾を基礎として、基板温度 640°C,

原料セル温度 Ag : 840°C, Ga : 850°C, S : 90°Cで成長を行なった。成長時間 2 時間で、層厚は 0.2 μ m 程度であった。EPMA 分析では化学量論組成を有していた。XRD 測定は Cu の K_{α} 線を用いて行なった。反射スペクトル測定は、約 60° の入射角の p -偏光光を用いて 77K で行った。PL スペクトル測定は、励起光 (He-Cd レーザ 325nm 線) を成長層表面に垂直に照射し、90° 散乱配置(試料表面と分光器のスリット面が垂直)において 77K で測定した。

3. 結果および考察

3.1 X 線回折

Fig.1(a)に成長層の低回折角度領域での XRD パターンを示す。参考のために Fig.1(b)に示した GaAs(100)基板上的 AgGaS₂エピタキシャル層のデータと比較すると、 c 軸方向の成長に対応する AgGaS₂ の(004)の XRD 線に加えて、 a 軸方向及び<112>方向の成長にそれぞれ対応する(200)及び(112)の XRD 線が現れている。また(004)の XRD 線の幅は GaAs の場合に比べ大きく、回折角度もわずかに異なっている。CaF₂ 基板上的成長層において $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ で観測された回折線は、すべて上述の成長方向の AgGaS₂ に対応していた。

Fig.1(a)の XRD ピーク強度比を粉末結晶データと比較検討したところ、 c 軸方向の成長が支配的(約 70%)であると考えられた。格子不整合(5.4%)が GaAs の場合(1.8%)に比べて大きいことと、CaF₂ の蛍石型構造と AgGaS₂ のカルコパイライト型構造との類似性が GaAs の閃亜鉛鉱構造の場合よりも小さいことは、CaF₂ 基板での成長方向の乱れと XRD 線幅の増大の結果に矛盾しない。CaF₂ と GaAs 上の層での(004)の回折角度の違いは、格子歪み量が異なっていることを示している。これは、コヒーレント成長の臨界膜厚(約 10^2 Å 以下)より成長層厚が十分厚いことを踏まえると、成長層と基板との熱膨張係数の差が異なることと、格子欠陥による格子歪みの緩和の程度が異なることに関連していると思われる。

3.2 反射スペクトル

77K における励起子領域での反射スペク

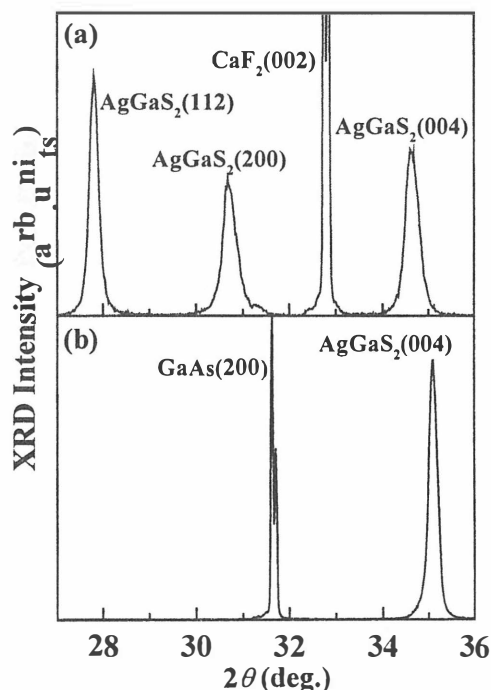


Fig.1 X-Ray Diffraction patterns of (a) AgGaS₂/CaF₂ and (b) AgGaS₂/GaAs.

トルを Fig.2(a)に示す。参考のため GaAs 基板の場合を Fig.2(b)に示す。一般に 1 軸光学異方性結晶薄膜の p 偏光に対する反射率は、常光線及び異常光線屈折率(n_o, n_e)を用いたフレネル係数により理論計算することができる。³⁾ ここで、 n_e には単一ローレンツ振動子($4\pi\beta = 0.015^4$, $\epsilon_0 = 8.5^4$)による誘電率分散を仮定した。振動子エネルギー E_0 と減衰定数 Γ を変数として理論計算フィッティングを行った結果を Fig.2 に破線で示す。なお n_o は 2.9^4 , CaF_2 の屈折率は 1.44 とした。 E_0 については、基板の違いによらずにバルクでの励起子エネルギーの報告値⁵⁾に一致していた。この事実は、XRD 結果より CaF_2 基板上で AgGaS_2 層が成長していると考えたことを支持している。 Γ については、GaAs では 77K での熱エネルギー kT ($\sim 7\text{meV}$) にほぼ等しかったが、 $\text{AgGaS}_2/\text{CaF}_2$ では 11meV と大きくなった。このことは、前述した配向性の乱れ・XRD 線幅の増大と関連している可能性がある。

3.3 PL スペクトル

Fig.3(a)に 77K での PL スペクトルを示す。GaAs 基板の場合(Fig.3(b))でも観測された励起子領域の 2.70eV 付近の発光と 2.43eV 付近のブロードな深い準位の関与した発光に加えて、バンド端領域近傍の 2.66eV 付近の発光が観測された。 2.66eV 付近の発光での Ga 空孔または S 格子間原子の関与⁶⁾, 2.43eV 付近の発光での Ga 空孔の関与⁷⁾が、バルク結晶において報告されている。 CaF_2 及び GaAs 基板の場合における励起子領域の PL の詳細

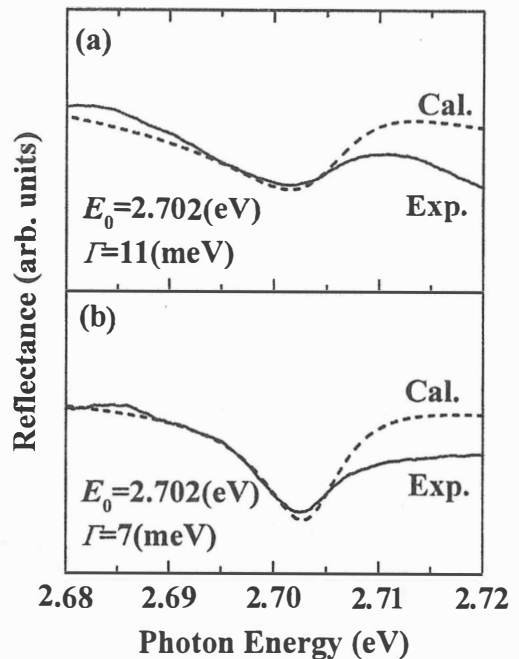


Fig. 2 Reflectance anomaly spectra at 77 K in the exciton region of (a) $\text{AgGaS}_2/\text{CaF}_2$ and (b) $\text{AgGaS}_2/\text{GaAs}$. Solid and broken lines indicate the experimental and calculated spectra, respectively.

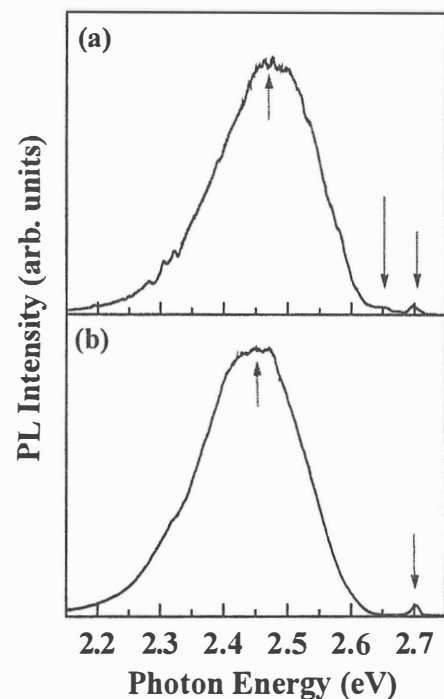


Fig. 3 PL spectra of (a) $\text{AgGaS}_2/\text{CaF}_2$ and (b) $\text{AgGaS}_2/\text{GaAs}$ excited by a 325nm line of a He-Cd laser at 77 K.

な測定結果を、それぞれ Fig.4(a)及び(b)に示す。支配的な発光のピークエネルギー及び半値幅を反射での理論計算フィッティングより求めた E_0 及び Γ とそれぞれ比較すると、GaAs 基板の場合ではいずれも一致するにもかかわらず、CaF₂ 基板の場合では発光ピークエネルギーは小さくて、発光の幅は大きい。このことから、GaAs 基板では自由励起子発光が支配的であるが、CaF₂ 基板上ではブロードな束縛励起子発光が支配的であると考えられる。これは、反射スペクトルでの Γ の増大と同様に結晶性の低下（配向性の乱れおよび XDR 線幅の増大）に関連している可能性が考えられる。

4. 結論

三元蒸着法による GaAs 基板上での AgGaS₂ エピタキシャル成長条件を基礎として、AgGaS₂ 層の作製を初めて CaF₂(100)基板上で試みた。XRD 及び励起子領域での反射率異常スペクトルの測定・解析結果は、*c* 軸方向の成長が支配的な AgGaS₂ 層が成長できたことを示していた。反射率異常スペクトル構造がブロードであったことは、*c* 軸方向以外の成長の混在や大きな XRD 線幅が観測されたことに関連している可能性がある。バンド端近傍及び深い領域の PL においては、バルク結晶で真性欠陥の関与が報告されている発光が観測された。励起子領域ではブロードな束縛励起子発光が支配的であった。

参考文献

- 1) M. Kurasawa et al.: J. Cryst. Growth **167** (1996) 151.
- 2) N. Tsuboi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 4527.
- 3) M. Kurasawa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1898.
- 4) B. Tell et al.: Phys. Rev. **B6** (1972) 3008.
- 5) S. Kobayashi et al.: Jpn. J. Appl. Phys **28** (1989) 189.
- 6) K. Mochizuki et al.: J. Luminescence **51** (1992) 231.
- 7) K. Mochizuki et al.: J. Cryst. Growth **131** (1993) 41.

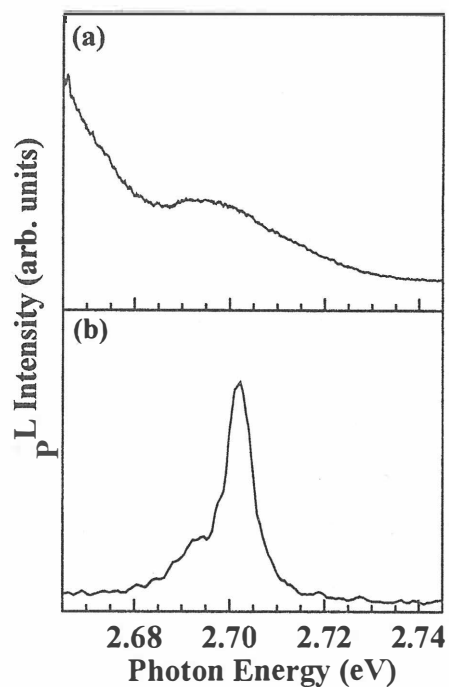


Fig. 4 PL spectra in the exciton region of (a) AgGaS₂/CaF₂ and (b) AgGaS₂/GaAs excited by a 325nm line of a He-Cd laser at 77 K.

CdGa₂S₄-CdIn₂S₄ 系状態図と結晶作成

The phase diagram of CdGa₂S₄-CdIn₂S₄ system and crystal growth

日大 文理：浅香王隆、日高（小松）千晴、滝沢武男

東海大開発工：松下裕亮

Nihon University, Tokai University*

K. Asaka, C. Hidaka, T. Takizawa and H. Matsushita*

Abstract We have constructed the phase diagram of the CdGa₂S₄-CdIn₂S₄ pseudo binary system. From the phase diagram, the layer single phase is found in between $x=0.58$ and 0.68 , which is confirmed by the rietveld analysis.

1. はじめに

II-III₂-VI₄ 系の欠陥型化合物は、元素の組み合わせ (II ; Cd, Zn III ; In, Ga VI ; S, Se) により種々の結晶構造をとることができる。特に、II-III₂-S₄ 系の結晶構造には、Defect chalcopyrite、Layer、Spinel の3つの型が存在し、Cd(In_xGa_{1-x})₂S₄ 系 ($x=0\sim 1$) の場合、 x の増加と共に Defect chalcopyrite→Layer→Spinel と変化する^{1)~3)}。すなわち、CdGa₂S₄ では Cd、Ga 原子が共に 4 配位の位置を占める欠陥カルコパイライト構造 (Fig. 1 (a))、CdInGaS₄ では、Cd、Ga が 4 配位、In が 6 配位の位置を占める Layer 型構造 (Fig. 1 (b))、さらに CdIn₂S₄ では、Cd が 4 配位、In が 6 配位の位置を占めるスピネル型構造 (Fig. 1 (c)) となる。本研究の目的は、Cd(In_xGa_{1-x})₂S₄ 系 ($x=0\sim 1$) の結晶構造の研究により、多元化合物の結晶格子の形成機構を解明することであるが、ここでは、その前段階として、この系の状態図と結晶成長について報告する。

2. 実験方法

まず、組成による結晶格子の変化を調べるために、DTA (Differential Thermal Analysis)⁴⁾ と粉末 X 線回折とを用いて Fig. 2 に示す CdGa₂S₄-CdIn₂S₄ 系状態図を作成した。DTA のための試料には、Cd、In、Ga、S の 4 元素 (総量 0.2g 程度) を石英管 (7 mm ϕ $\times$ 40mm) に真空封入したものを用いた。硫黄の急激な発熱反応や高い蒸気圧によって石英管の破裂が、しばしば起こったので、状態図作成のため試料のほとんどは、約 1000℃ まで上げて前反応させた。ただし、反応過程を調べるための試料は前反応なしで DTA を行った (後述の Fig. 4 参照)。DTA は、2℃/min. の温度変化で、昇温過程と降温過程について行った。そして、DTA で用いた試料の粉末 X 線回折の結果から、リートベルト解析により、相の同定と構造の解析を行った。

次に、Layer 相の結晶成長を試みた。出発原料として、上で述べた理由で石英管が破裂するのを防ぐために CdS、Ga₂S₃、In₂S₃ の化合物を用いた。

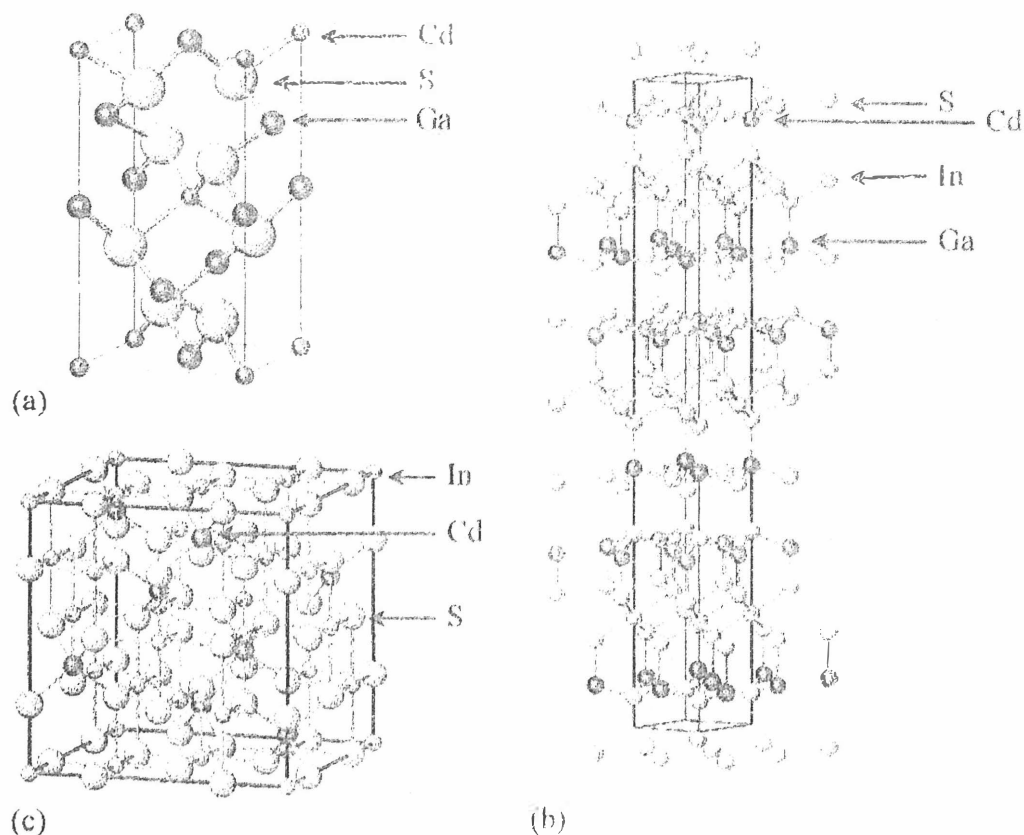


Fig. 1 Structures in the $\text{Cd}(\text{In}, \text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ compounds: (a) CdGa_2S_4 (tetragonal; $a=5.54, c=10.16 \text{ \AA}$) (b) CdInGaS_4 (hexagonal; $a=3.88, c=37.12 \text{ \AA}$) (c) CdIn_2S_4 (cubic; $a=10.84 \text{ \AA}$).

3. 結果と議論

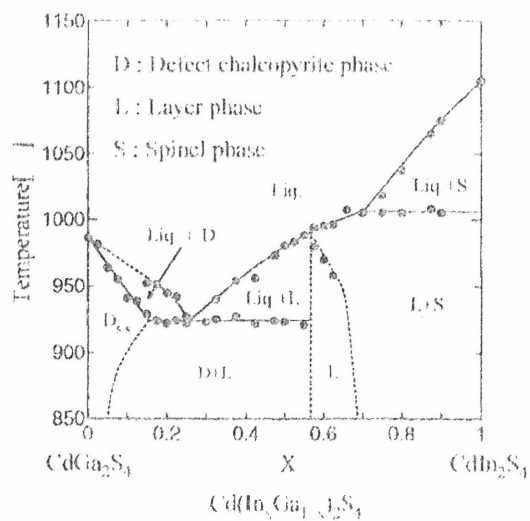


Fig. 2 The phase diagram of the CdGa_2S_4 - CdIn_2S_4 system.

Fig. 2 に作成した $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ 系状態図を示す。この状態図から、3つの相の存在領域が明らかになった。Layer 相は、状態図の両端である $x=0, 1$ の組成を除いたすべての試料で見られた。また、Defect chalcopyrite 相が $x=0\sim0.56$ 、Spinel 相が $x=0.7\sim1$ で見られた。そして、Layer 相の単相領域は $x=0.58\sim0.68$ であることが判明した。これまで、Layer 相の単結晶^{1,2,6)}は、 $x=0.5$ の組成で得られているが、この結果は、それと異なるものである。Fig. 3 に、 $x=0.5$ の組成と単相になった $x=0.6$ の組成のものについてのリートベルト解析の結果を示す。いずれも実験値と計算値の良い一致を示していて、 $x=0.5$ では、単相にならないことが明らかである。

Fig. 4 に、格子定数の変化を示す。これより、Defect chalcopyrite 相の $x=0\sim0.2$ 、Layer 相の $x=0.3\sim0.7$ で格子定数の変化が見られた。特に、Layer 相は、 $x=0.3\sim0.7$ の間で、 x との増加と共に c 軸方向へ $0.4\text{ \AA}$ 増加した。このことから、Defect chalcopyrite 相、Layer 相の両方において、それぞれ $x=0\sim0.2$ 、 $x=0.3\sim0.7$ の領域で、 x の増加と共に、4 配位の Ga の位置に In が置換していくと考えることができる。さらに、Layer 相が $x=0, 1$ 以外のすべての領域で見られたことを考えると、In は、Ga と置換すると共に 6 配位の位置も占めていくことがわかる。よって、In の配位の変化が、この系の構造変化に深くかかわっていることがわかる。

次に、以上の結果を、実際の結晶成長の結果から確かめる必要があるが、ここでは、結晶成長を行う際の問題点について述べる。Fig. 4 に示すように、 $\text{Cd}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{S}_4$ 系 ($x=0\sim1$) の化合物は、4 元素から合成すると、化学反応の際に鋭い発熱ピークがみられる。それに加えて、S、Cd の蒸気圧が高いために、石英管が破裂することが問題となる。次に問題になるのは、出発原料によって結晶性が左右されることである。例えば、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 を用いると、

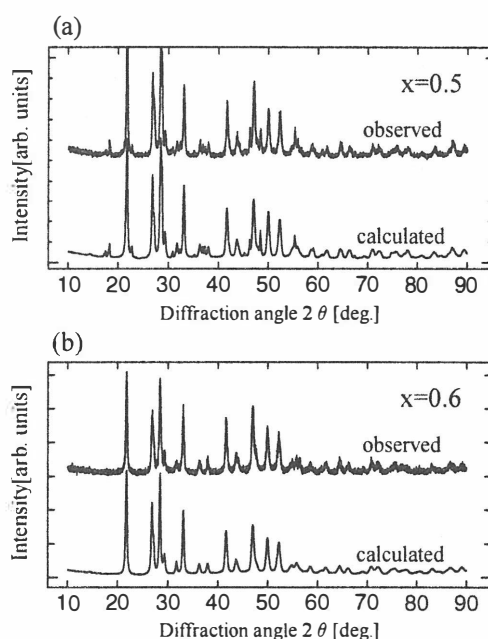


Fig. 3 Fitting of the observed datum to a calculated one in terms of the Rietveld analysis. The results of calculation carried out (a) by mixing the layer and the defect chalcopyrite structures (b) by taking only the layer structure into account.

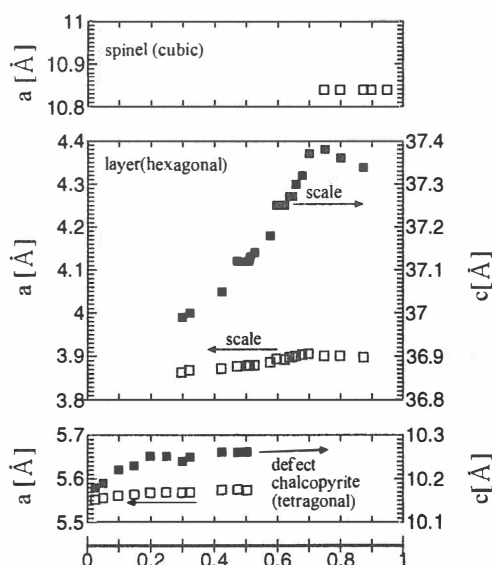
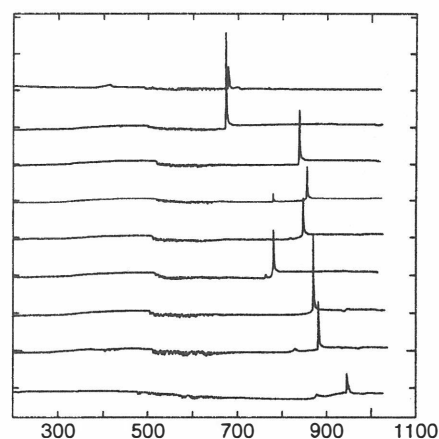


Fig. 4 Lattice parameters of the $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ system.

反応生成物が石英管に融着しやすく組成が化学量論比からずれることが避けられないことがわかった。我々は、以上の問題点を解決するために、状態図の両端の CdGa_2S_4 、 CdIn_2S_4 の化合物を出発原料に用いることを考えた。そこで、この2結晶を用いて、Fig. 5 と同様な組成で DTA を行った。その結果、反応過程において鋭い発熱ピークはみられなかった。また、融点や粉末 X 線回折パターンは、4 元素から合成したときと変わらなかった。しかし、 $x=0.5$ 付近の組成の試料の DTA 後の色は、4 元素からものは黒く、化合物からのものはオレンジ色であった。このことから、 CdGa_2S_4 、 CdIn_2S_4 を出発原料に用いることが、Layer 構造の単結晶を得るために有効であると思われる。



4. 結論

CdGa_2S_4 - CdIn_2S_4 系状態図を作成することにより、Layer 相が $x=0.58\sim0.68$ の間で単相になることがわかった。また、 $x=0\sim0.7$ 間で、Defect chalcopyrite 相、Layer 相の Ga が In と置換していることがわかった。次に、layer 相の単結晶を得るための出発原料について検討したところ、 CdGa_2S_4 、 CdIn_2S_4 を出発原料に用いることが、単結晶を得るために有効であることがわかった。

参考文献)

- 1) C.Razzetti, P.P.Lottici, L.Tarricone and L.Zanotti; Prog. Cryst. Growth and Charact.
- 2) A.N.Anagnostopoulos, C.Manolikas and D.Papadopoulos; phys. Stat. Sol. (a) **77** 595 (1983)
- 3) H.Haeuseler; J. Solid State Chem. **29**, 121 (1979)
- 4) H.Matsushita and T.Takizawa; Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4699 (1995)
- 5) R.S.Feigelson and R.K.Route; Prog. Cryst. Growth and Charact. **10** 189 (1985)
- 6) C. Manolikas and A.N.Anagnostopoulos; phys. stat. sol. (a) **80**, 503 (1983)
10 353 (1984)
- 7) F.Lappe, A.Niggli, R.Nitsche and J.G.White; Zeitschrift fur Kristallographie, Bd. **117** 146 (1962)

$\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ 系の熱分析とX線解析

Thermal analysis of chemical reaction processes and X - ray Investigations
of the $\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ system

日本大学 文理学部 応用物理学科
磯本徳之、日高(小松)千晴、滝沢武男
*東海大学 開発工学部 素材工学科
松下裕亮

Department of Physics, College of Humanities and Sciences, Nihon University
Tokuyuki Isomoto, Chiharu Hidaka (Komatsu) and Takeo Takizawa
*College of Engineering, Tokai University
Hiroaki Matsushita

abstract The phase diagram of the $\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ system ($X=0\sim 1$) has been studied by means of DTA and power X-ray diffraction. The change in lattice constants along with the structure transformation is also studied as a function of x . The pure tetragonal phase is found between $x=0$ and $x=0.25$, the pure layer phase between $x=0.175$ and $x=0.775$ and the pure cubic phase between $x=0.575$ and $x=1$.

1. はじめに

II—III₂—VI₄系化合物の結晶構造には、構成元素の組み合わせにより chalcopyrite、layer、spinel の三つの型が存在することが知られている。これはII、VI族元素が四配位を好むのに対しIII族のある元素が四配位あるいは六配位の両方をとることによるものである。例えば、 $\text{CdIn}_{2x}\text{Ga}_{2(1-x)}\text{S}_4$ 系($X=0\sim 1$)はカチオンのGaをInに置き換えていくことにより defect chalcopyrite から layer を経て spinel と変化する。この系ではGaが四配位、Inが四および六配位をとる。 $\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ 系($X=0\sim 1$)ではアニオンのSeをSに置き換えていくことにより同様の変化をする^[1, 2]。カチオン置換の研究は他に譲り、ここではアニオン置換に的を絞り $\text{CdIn}_2\text{S}_{4x}\text{Se}_{4(1-x)}$ 系($X=0\sim 1$)の構造変化を研究した。以下では、示差熱分析(DTA)および粉末X線回折測定により得られたデータをもとに作成した CdIn_2Se_4 — CdIn_2S_4 擬二元状態図及び格子定数の変化について報告する。

2. 実験

DTAの試料は、あるXの値に対してCd、In、S、Seの四元素の総量が0.2~0.3 gとなるように秤量し、これらを石英管に真空封入したものを用いた。石英アンブルは内径7 mm、長さ40 mmである。DTA測定は2℃/minの一定の時間変化(以下変温

速度と称す)で測定をした。first run の heating 過程で各元素を融解させ化学反応を測定すると同時に試料を合成した。その後の second run における heating、cooling 過程で融点や転移点等の決定をした。再現性を確かめるために third run までおこなった。ただし、second run の結果より heating、cooling 過程でのシグナルがブロードになってしまい融点、転移点などが決定できなかった組成のものは、heating、cooling 過程での融点付近における変温速度を通常の $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ へと遅くして測定した。この温度勾配で測定したのは $X=0\sim 0.25$ の組成である。また試料の総量も 0.5g と増やし、DTA のシグナルが大きくなるようにした。最後に、DTA 測定の third run で得られた生成物の粉末 X 線回折測定を行い相の同定を行った。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に DTA の first run における heating 過程の結果を示す。ここで見られる peak は発熱反応、dip は吸熱反応を表している。発熱反応が高温で起こるときは爆発をしやすい。 $X \leq 0.125$ の領域では大きな発熱反応が低温側で発生している為、その可能性が比較的低いと考えられる。すなわち CdIn_2S_4 より CdIn_2Se_4 の作成のほうが容易であることが Fig. 1 からわかる。Fig. 2、3 に third run における heating 過程と cooling 過程の結果を示す。

これらから融点や転移点等の決定を行った。

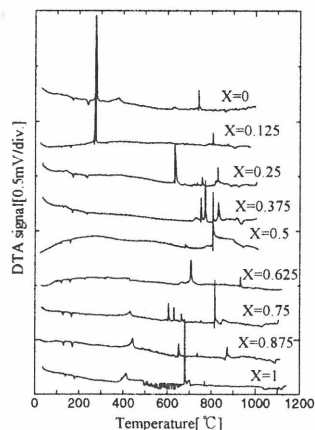


Fig. 1 DTA signals heating process of the chemical reaction for various x

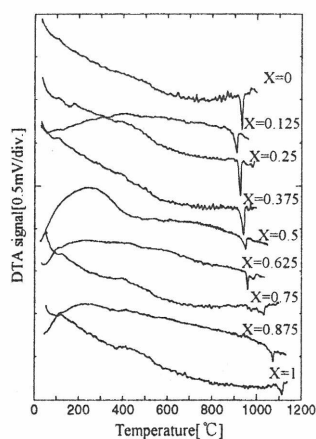


Fig. 2 DTA signals heating process at third run

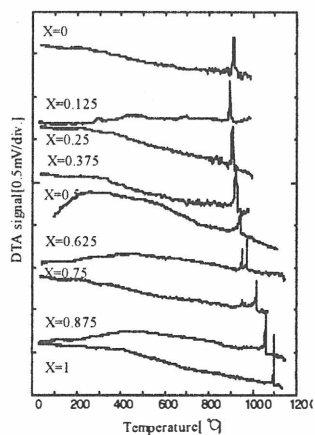


Fig. 3 DTA signals cooling process at third run

Fig. 4 に粉末X線回折パターンの変化を示す。X=0~0.2 で tetragonal 相、X=0.2~0.7 で layer 相、X=0.6~1 で spinel 相であることが分かった。Fig. 2、3 の DTA 測定データおよび Fig. 4 示したX線回折パターンのデータより Fig. 5 に示す状態図を作成した。この図で横軸に組成比を、縦軸に温度をとった。layer 相と spinel 相の混在は X=0.575~0.75 であった。この領域では DTA 測定においてシグナルが二本はっきりと観測された。このことからこれら二相の混在も確認できる。他方で tetragonal 相と layer 相が混在する範囲は X=0.18~0.22 で前者に比べると狭く、DTA 測定におけるシグナルも重なってしまい二相の混在範囲の確実な決定はまだできていない。

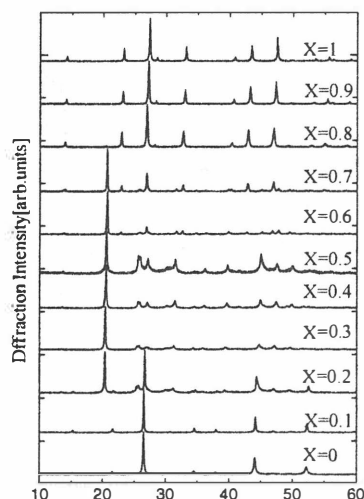


Fig.4 XRD patterns for various x

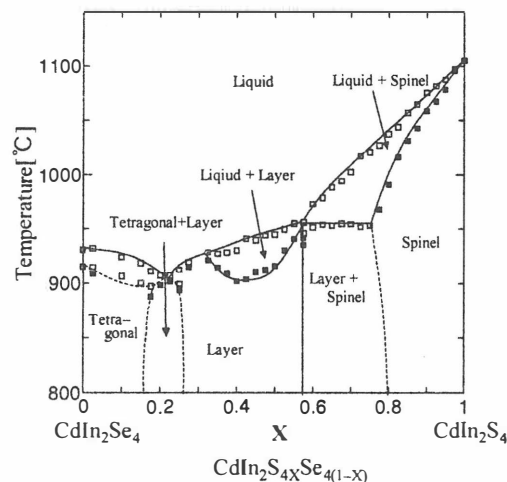


Fig. 5 phase diagram of the $\text{CdIn}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_{4(1-x)}$ system

次に、 $X \leq 0.15$ の領域における新しい発見について述べる。Fig. 6 は組成比 X=0 の試料 CdIn_2Se_4 の X 線回折パターンである。# 1 は融点まで昇温した後に水に落とした試料で、# 2 通常の変温速度より遅い変温速度で DTA 測定を行った後の試料ではある。矢印で示してある箇所に明らかに異なる回折パターンがあることがわかる。これより CdIn_2Se_4 には高温相と低温相が存在していることが判明した。今まで報告されていた CdIn_2Se_4 の晶形は defect chalcopyrite であったが、これは低温相のものであると考えられる。高温相は理論的に計算されたものと照らし合わせてみることにより orthorhombic であると考えられる。この結果より Fig.2、3 で示した X=0~0.25 における DTA シグナルの重なりは高温相と低温相が分離したものであり、その温度が接近しているため生じたもので

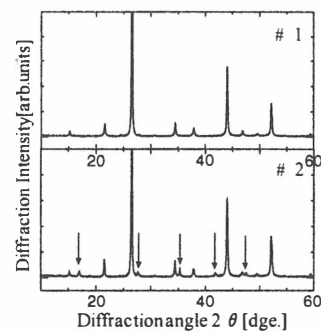


Fig. 6 XRD pattern of CdIn_2Se_4 #1 shows the case of quenching and #2 shows the case of slowcooling

あると考えられる。格子定数を x の関数として Fig7 に示す。tetragonal 相と spinel 相においては a 軸、 c 軸ともに連続的に減少している。対して layer 相では c 軸の変化は a 軸の変化に比べて大きい。これは layer 相において S と Se 原子間の固溶が存在しているためと考えられる。状態図にも固溶体を形成していることを表す境界線が同じ領域で現れている。

4. まとめ

DTA 測定、X 線回折測定から得られたデータをもとに状態図を作成した。その結果、今までの報告と同様に chalcopyrite、layer、spinel の三つの晶系が存在することが確認された。その一方で Fig5 に示したように CdIn_2Se_4 には高温相と低温相が存在することが判明した。今後の課題としてはこの高温相と低温相の違いを研究し、状態図の不明確な領域を明らかにすることと結晶構造の詳細な解析があげられる。

参考文献

- [1]H.Haeuseler;J.Solid State Chem.Vol.29,121(1979)
- [2]C.Razzetti,P.P.Lottici,Tarricone and L.Zanotti;Prog.Cryst.Growth and Charact. Vol.10 353(1984)

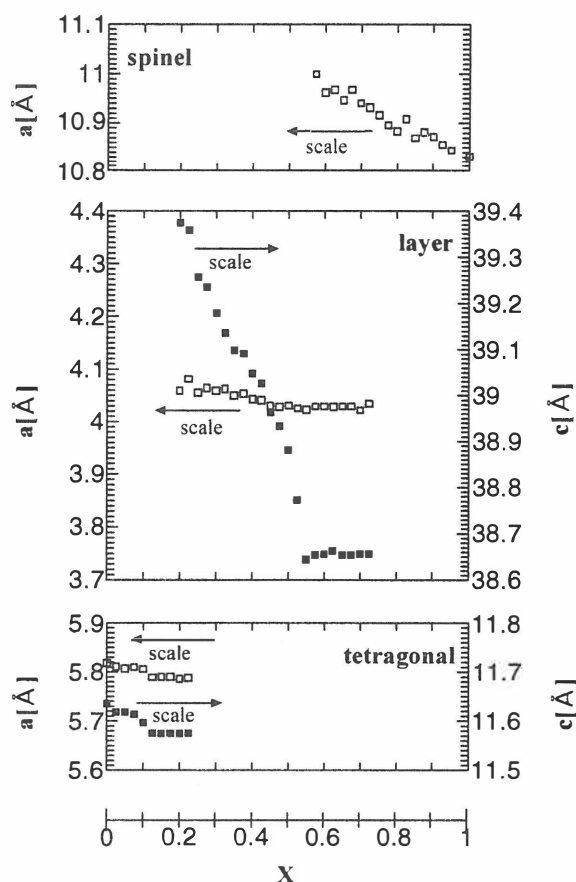


Fig. 7 lattice constants as function of x

(Ca,Sr)S-Ga₂S₃ 系擬二元状態図と (Ca,Sr)Ga₂S₄ 単結晶作製

Pseudo-binary phase diagram of the (Ca,Sr)S-Ga₂S₃ system and single crystal growth of (Ca,Sr)Ga₂S₄.

日本 大学文理学部

日高 (小松) 千晴、滝沢武男

College of Humanities and Sciences, Nihon University

Chiharu Hidaka(Komatsu), Takeo Takizawa

Abstract We have constructed the pseudo-binary phase diagram of the (Ca,Sr)S-Ga₂S₃ system in order to prepare the single crystals of (Ca,Sr)Ga₂S₄. Based on this diagram, we have first succeeded in the single crystal growth of (Ca,Sr)Ga₂S₄. The Ce³⁺ doped crystals are also grown and their PL spectra are measured under excitation of 325 nm light from a He-Cd laser.

1 序

Ce³⁺ をドーピングしたアルカリ土類チオガレートは青色発光するため EL 蛍光体の母体化合物として注目されている。1993 年に Barrow らは、CaGa₂S₄:Ce³⁺ は発光効率が良く、また、SrGa₂S₄:Ce³⁺ は色純度が良いことを示し、はじめてカラーディスプレイ用の EL 蛍光体の試作を行なった。[1] また、Eu²⁺ をドーピングした CaGa₂S₄ の単結晶では、laser 発振の報告もあり [2]、固体 laser への応用も期待される。

これらの化合物は 1150 度以上の高融点をもつことが報告されており、[3] 低温で作製可能な sputtering,[4] や MBE[5, 6, 7] で主に多結晶の薄膜作製が行なわれている。このため、従来は、主に薄膜での発光特性等の評価がなされてきた。また、単結晶による物性評価はあまり報告されていない。これは、状態図等が明らかにされていないため、単結晶の作製法が確立されていないためである。そこで、我々は、発光効率と色純度が良いとされる CaGa₂S₄ と SrGa₂S₄ に着目し、これまで、SrS-Ga₂S₃ 系擬二元状態図を DTA 測定により作成してきた。[8] この状態図からフラックスを用いて SrGa₂S₄ 母体単結晶を水平ブリッジマン法によって作製した。これに続いて、CaS-Ga₂S₃ 系の擬二元状態図についても研究した。この状態図をもとに CaGa₂S₄ 単結晶作製に成功した。また、これらの化合物に Ce³⁺ をドーピングした結晶を作製し、発光特性を調べたので報告する。

2 (Ca,Sr)S-Ga₂S₃ 系擬二元状態図

DTA 測定用の試料は Ca あるいは Sr、S、Ga₂S₃ の原料を用い、Ar ガスで満たされたグローブボックス中で全質量 0.5 g 程度に秤量した。これらを内径 7 mmφ × 40 cm の石英管に真空封入した。また、測定の昇温、降温速度は 2 °C/min とした。DTA 測定は昇温、降温を 2 度行ない、2 度目のシグナルから相の変化を読み取った。また、DTA 測定後の粉末 X 線回折線から相を決定した。

Fig.1、Fig.2にそれぞれ DTA 測定から得られた $\text{CaS-Ga}_2\text{S}_3$ 系と $\text{SrS-Ga}_2\text{S}_3$ 系の擬二元状態図をそれぞれ示す。これらの状態図で、50 mol% Ga_2S_3 濃度での化合物が $(\text{Ca,Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$ である。融点は CaGa_2S_4 は 1132°C 、 SrGa_2S_4 で 1230°C となりどちらも調和融解する。Fig.1,2から明らかなように共晶反応が現れる。

これらの相図から判断すると Ga_2S_3 をフラックスとして $(\text{Ca,Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$ の融点以下で結晶を析出させることが可能である。 SrGa_2S_4 は高融点を有するので、石英アンプルを用いた作製は難しく、このため、このようなフラックス法によって結晶成長させることが有効な方法の一つである。

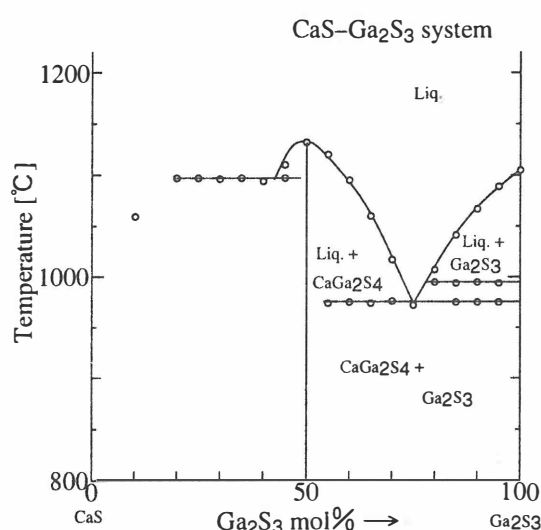


Fig. 1. The pseudo-binary phase diagram of the $\text{CaS-Ga}_2\text{S}_3$ system.

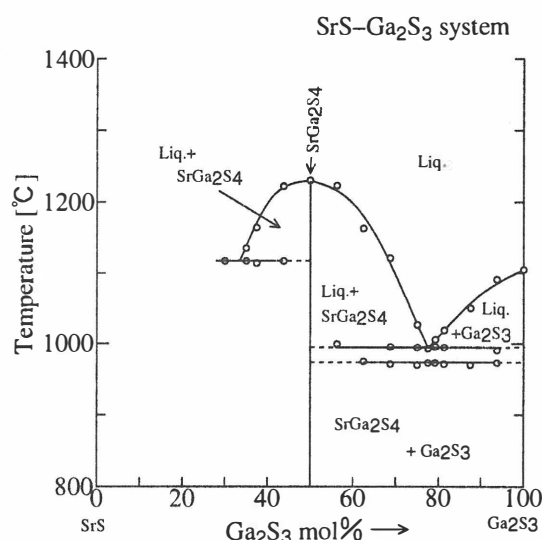


Fig. 2. The pseudo-binary phase diagram of the $\text{SrS-Ga}_2\text{S}_3$ system.

3 $(\text{Ca,Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$ 単結晶作製

我々は、 $(\text{Ca,Sr})\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 系擬二元状態図をもとに結晶作製を試みた。 CaGa_2S_4 は石英アンプルを用い、除冷することによる結晶作製も可能である。したがって、 CaGa_2S_4 の単結晶作製は、まず、融液成長法によって行なった。 SrGa_2S_4 の単結晶を得る場合は、 Ga_2S_3 をフラックスとした結晶成長を採用した。

初期原料は Ca あるいは Sr 、 S 、 Ga_2S_3 を用い、 Ar 雰囲気中で全質量 7g 程度秤量し、 $13\text{ mm}\phi \times 300\text{ mm}$ の石英管に真空封入した。 SrGa_2S_4 については、65mol% Ga_2S_3 の組成で原料を作製する。アンプル内にはアルカリ土類金属と Ga_2S_3 を入れた石英ボートを入れ、硫黄をもう一方の側に置き双方を分離して置いた。硫黄側の温度を 300°C に保持し、蒸気圧を制御して $(\text{Ca,Sr})\text{-S}$ を 450°C で反応をさせ、その後、 Ga_2S_3 の融点以上である 1120°C まであげて $(\text{Ca,Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4$ の原料をつくるための前処理を行なう。希土類をドーピングする場合はこの処理後、粉碎した原料に所望の量を入れた。今回は、 Ce^{3+} を 0.1wt% のなるよう Ce_2S_3 の化合物を注入した。原料は石英ボート上に置き、アンプルに真空封入するが、この時、 CaGa_2S_4 と石英アン

プルとの融着を回避するために石英ボートの内側をカーボンでコーティングした。SrGa₂S₄ の結晶作製においては、石英ボートはカーボンコーティングせず、原料をそのままボート上に置いた。

どちらの結晶も水平ブリッジマン炉で結晶成長させた。成長速度は融液成長させた CaGa₂S₄ の場合では、3°C/h、フラックス法で行なった SrGa₂S₄ では、2°C/h とした。作製された CaGa₂S₄ は成長開始点ではピンク色で、次第に白色へと変わり成長終端では黄色い結晶が得られた。Ce³⁺ をドープした CaGa₂S₄ は全体に黄色い結晶が得られた。SrGa₂S₄ は Ce³⁺ をドープしても無色透明であった。これらの結晶は成長方向に垂直な面で劈開する。

4 (Ca,Sr)Ga₂S₄:Ce³⁺ の PL 特性

作製した結晶について PL 測定を行なった。これは、325nm の He-Cd を laser を用いて励起し、10% の ND フィルタで減光し、室温で測定を行なった。得られた結晶の PL スペクトルを Fig. 3 に示す。実線は CaGa₂S₄:Ce³⁺、破線は SrGa₂S₄:Ce³⁺ から得られる発光特性である。これらのスペクトルは最大強度波長で規格化した。CaGa₂S₄ から得られる発光は、465 nm に最大強度を持ち、510nm に肩を持つ特性を示す。SrGa₂S₄ の発光は、最大強度が 455nm で 490 nm に肩を持つスペクトルが得られた。どちらも報告されている特性と類似している。

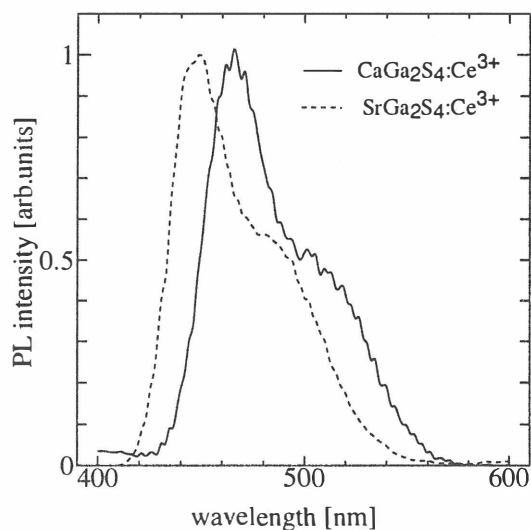


Fig. 3. PL spectra of (Ca,Sr)Ga₂S₄:Ce³⁺ under excitation by a He-Cd laser of 325nm at room temperature.

5 結論

我々は、(Ca,Sr)S-Ga₂S₃ 系擬二元状態図を DTA 測定により作成した。この状態図によると、Ga₂S₃ が過剰な濃度領域で (Ca,Sr)Ga₂S₄ と Ga₂S₃ との共晶反応を示す。融点の値から、CaGa₂S₄ は融液から成長を行なった。SrGa₂S₄ は状態図をもとに 65mol%Ga₂S₃ の組成からフラックス成長させた。この方法により SrGa₂S₄ の融点より 70°C 低い温度から結晶成長させることが出来た。CaGa₂S₄ 単結晶領域は最大で 2 × 3 × 0.5 mm³ 程度の大きさであった。フラックス成長させている SrGa₂S₄ は結晶をフラックスから分離すると 2-3mm 角程度の大きさとなる。

Ce³⁺ を 0.1wt% ドープした結晶を作製し、室温での発光特性を調べた。これらの最大強度の値は報告されているものにほぼ一致している。

参考文献

- [1] W. A. Barrow, R. C. Coover, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wetross and J. Kane: 1993 SID Int.Symp.Dig. (1993) p.761
- [2] S. Iida, T. Matsumoto, N.T. Mamedov, Y. Maruyama, A.I. Bairamov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev and R.B. Dzhabbarov: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) Lett.857.
- [3] P.C.Donohue and J.E.Hanlon: J.Electrochem. Soc. **121** no.1 (1974) 137
- [4] S.S.Sun, R. T. Tuenge, J. Kane and M. Ling : J.Electrochem. Soc. **141** (1994) 2877
- [5] K. Tanaka, Y. Inoue, S. Okamoto, K. Kobayashi: J. Cryst. Growth **150** (1995) 1211.
- [6] T. Yang, K. Wagner, M. Chaichimansour, W. Park, Z. L. Wang, C. J. Summers: J. Vac. Sci. Technol B **14** (1996) 2263.
- [7] K. Tanaka, Y. Inoue, S. Okamoto, K. Kobayashi and K. Takizawa : Jpn.J.Appl.Phys. **36** (1997) 3517
- [8] C. Komatsu and T.Takizawa : to be published in J. Cryst. Growth.

PLD 法による CaGa_2S_4 薄膜の作製

Preparation of CaGa_2S_4 films by pulsed laser deposition

長岡技術科学大学

長田英俊、小島圭介、打木久雄

Nagaoka University of technology

Hidetoshi Nagata, Keisuke Kojima and Hisao Uchiki

Abstract CaGa_2S_4 films were grown by solid state reaction of $\text{CaS}/\text{Ga}_2\text{S}_3$ films deposited on quartz substrates by pulse laser deposition. X-ray diffraction and transmission spectra were measured. As a result CaGa_2S_4 peaks were observed for the CaGa_2S_4 films grown in S atmosphere and good transmittance was obtained from the film deposited at 700°C and grown by solid state reaction at 750°C .

1. はじめに

希土類元素は固有の強い発光を示すが、その発光効率には母体結晶に大きく依存する。母体結晶の代表例を右の表に示す。これらは青色発光材料として EL 素子などに応用されており、最近ではチオガレート化合物である SrGa_2S_4 や CaGa_2S_4 についての研究が行われている。本研究室では CaGa_2S_4 に注目し、固相成長法により Ce 添加 CaGa_2S_4 多結晶ペレットを作製した。しかしペレットでは、粒が密に存在するために透明化できない。 Ga_2S_3 , CaS を積層することで粒生成が抑制され则认为、ターゲットと膜の組成のずれが少なく初期実験に適している PLD 法により CaGa_2S_4 薄膜の作製を試みたので報告する。

青色材料	融点 $[\text{C}]$	$E_g[\text{eV}]$
$\text{SrS}:\text{Ce}$	2000 以上	4.3(288nm)
$\text{CaS}:\text{Ce}$	2450	4.4(281nm)
$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$	1200	4.4(281nm)
$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$	1150	4.2(295nm)

2. 実験方法

PLD 法には KrF エキシマレーザを使用し、基板には石英基板を用いた。基板温度は室温及び 700°C でレーザーのショット数 2000 発、繰り返し周波数 5Hz である。 $\text{CaS}(4\text{N})$, $\text{Ga}_2\text{S}_3(4\text{N})$ パウダーをそれぞれ直径 10mm, 厚さ 0.8mm のペレット状に真空プレスした各ターゲットを用い、まず Ga_2S_3 をつぎに CaS を堆積した。このときのチャンバー内の真空度は 10^{-5}Torr で、基板とターゲット間の距離は 3.0cm である。その後、堆積膜を石英アンブル内に真空封入し（この際に S を同時に封入する）、 850 , 750 及び 650°C で 1 日固相成長を行った。

3. 実験結果

(1) 750℃で固相成長を行った膜の X 線回折

Fig.1 に室温、Fig.2 に 700℃で堆積した膜の X 線回折を示す。(ここで試料ナンバーの後ろについている-1 は真空封入の際に S 封入無し、-2 は S 封入ありという意味である)。まず室温で堆積した膜は、堆積直後ではどのピークも観測されなかった (Fig.1(No.3)) が、S を同時に封入し固相成長することにより CaGa_2S_4 に相当するピークを観測した (Fig.1(No.3-2))。次に 700℃で堆積した膜は、堆積直後では Ga_2S_3 , GaS , CaS に相当するピークが観測された (Fig.2(No.4))。この膜を S 封入下で固相成長行くと CaGa_2S_4 及び CaS に相当するピーク (Fig.2(No.4-2)) が、S 封入無しで固相成長すると CaS に相当するピーク (Fig.2(No.4-2)) が観測された。

固相成長温度 750℃の透過率の結果が最も良かったのでそのときのグラフを表示したが、850℃及び 650℃で成長した膜の結果も同じような傾向を示している。

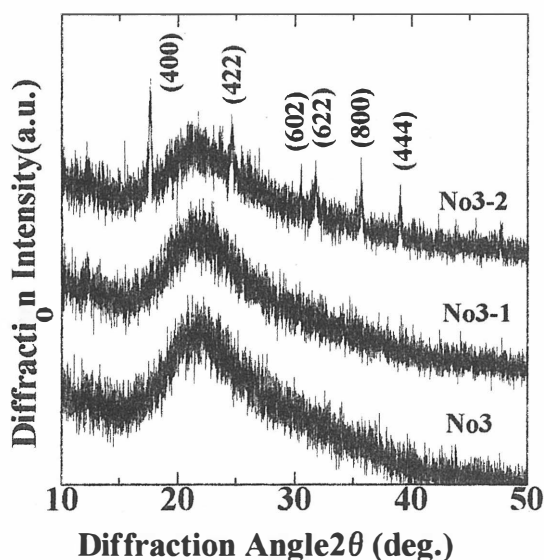


Fig.1: XRD curves of $\text{CaS}/\text{Ga}_2\text{S}_3$ film deposited at room temperature and solid state grown at 750℃

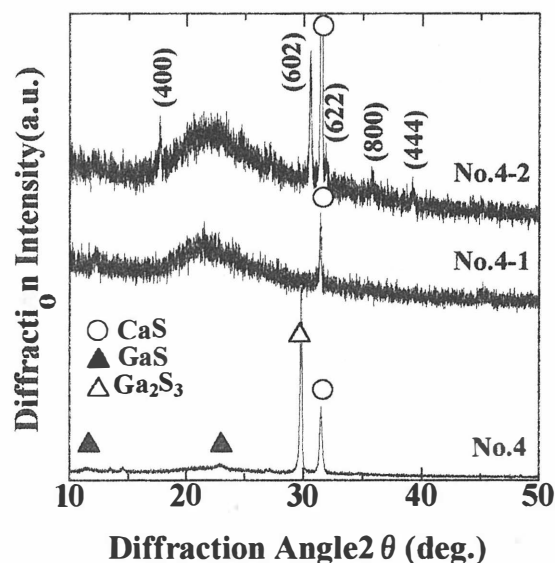


Fig.2: XRD curves of $\text{CaS}/\text{Ga}_2\text{S}_3$ film deposited at 700℃ and solid state grown at 750℃

(2) 750℃固相成長した膜の SEM 及び透過スペクトル

室温及び 700℃で堆積した SEM 写真を Fig.3 に、透過スペクトルを Fig.4 に示す。真空封入する際に S を同時封入したもののみ CaGa_2S_4 のピークが観測されたのでそれらの結果のみを示す。Fig.3 より 700℃で堆積した膜の表面の方が室温で堆積した膜の表面より粒の状態が密になっている。また Fig.4 に示される透過率も 700℃で堆積した方が高い。X 線回折同様に、SEM と透過の結果も 850℃及

び 650℃で同様な傾向を示している。

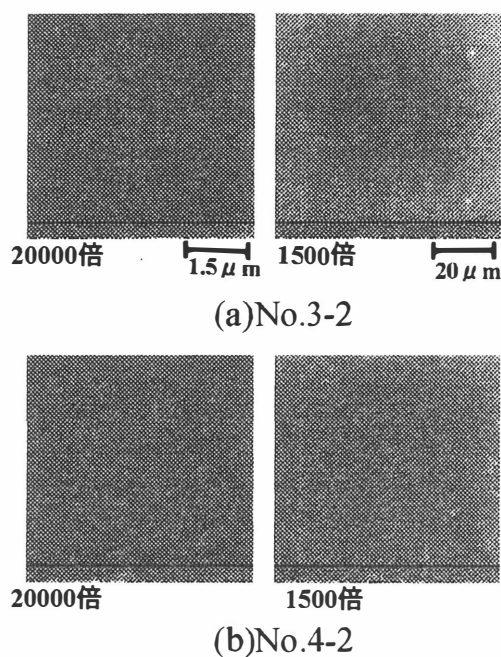


Fig.3: SEM micrographs of CaS/Ga₂S₃ film deposited (a) at room temperature and (b) 700℃, and solid state grown at 750℃

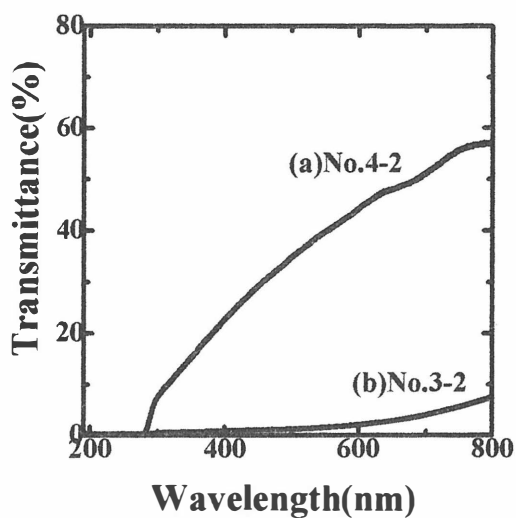


Fig.4: Transmission spectra of CaS/Ga₂S₃ film deposited (a) at room temperature and (b) at 700℃, and solid state grown at 750℃

4. まとめと今後の課題

CaS, Ga₂S₃ 粉末をプレスしたペレットでは 850℃の固相成長温度が最適であったが、今回の積層膜においては 750℃(S 封入)の成長温度が最もよく、一番良い透過率を示した。

今後は、Ce を添加し発光特性を調べる。

5. 参考文献

小島圭介：長岡技術科学大学修士論文(1999)

Optical properties of $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ thin films obtained by flash evaporation

Nagaoka University of Technology

Ayaz Bayramov, Koji Fujiki, Kasutoshi Iwai, Ariyuki Kato,

Khikmet Nadjafov and Seishi Iida

Abstract For undoped and Ce-doped (3 at.%) CaGa_2S_4 thin films obtained by the flash evaporation method, photoluminescence and transmission spectra and X-ray diffraction curves are investigated. X-ray diffraction and transmission spectra of the undoped films show characteristic polycrystalline behavior, whereas the Ce-doped films exhibit amorphous one which is connected with an appearance of high concentration of S interstitials because of charge compensation. The typical double-band emission in Ce-doped CaGa_2S_4 films can be attributed to short-range order in amorphous state.

Rare-earth doped alkaline earth thiogallates (such as MGa_2S_4 , where $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) have been intensively investigated in recent years, mainly due to the possibility of fabrication of thin film electroluminescent devices (TFEL) on their basis [1,2]. Therefore the elaboration of new technologies of preparation of high quality thin films and study of their properties attract at present much scientific and practical interests. In this work the preliminary results on optical and luminescent studies of undoped and Ce-doped CaGa_2S_4 thin films obtained by the flash evaporation method are given.

Prior to thin film preparation, polycrystalline powders of CaGa_2S_4 and $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ were prepared by a solid-state reaction of the mixture of high purity CaS , Ga_2S_3 and Ce_2S_3 (3.0 at.%) powders at 900°C for 24 hrs. under H_2S -Ar stream. Then the obtained powders were ground and discretely evaporated onto quartz substrates from a tantalum boat by means of a special feeding appliance. The temperature of the boat was kept approximately 1500°C . The substrates were heated by radiation from the boat, their temperature depended on the distance from the boat and could be changed in the range of $200\text{--}600^\circ\text{C}$. The thickness of the obtained films depended on the number of discrete evaporation and varied within $100\text{--}2000$ nm.

X-ray diffraction curves of the thin films were measured by means of a RAD-2R diffractometer. Photoluminescence and transmission spectra measurements were performed at room temperature. For PL measurements, a 441.6 nm He-Cd laser (Omnichrome, 4056-M-A10) and for transmission measurements a Xe arc lamp were

used as light sources. The light from the sample passed through a grating monochromator (Nalumi, RM23) and was detected by a photomultiplier (Hamamatsu, R943-02) with a photoncounter (Hamamatsu, C767). Quantum efficiency measurements were performed at room temperature using an integration semi-sphere. The light source was the same laser used for PL measurements.

Figure 1(a) shows the X-ray diffraction curve of an undoped CaGa_2S_4 thin film obtained at the substrate temperature $T_s=490^\circ\text{C}$. As it is seen from the figure, CaGa_2S_4 film obtained under above mentioned conditions shows the characteristic reflection lines of CaGa_2S_4 powder with some mixture of GaS phase. The X-ray analysis of Ce-doped CaGa_2S_4 thin films shows that these films exhibit amorphous behavior in the whole studied substrate temperature range. The X-ray diffraction curve of a film obtained at $T_s=490^\circ\text{C}$ is shown in the figure 1(b).

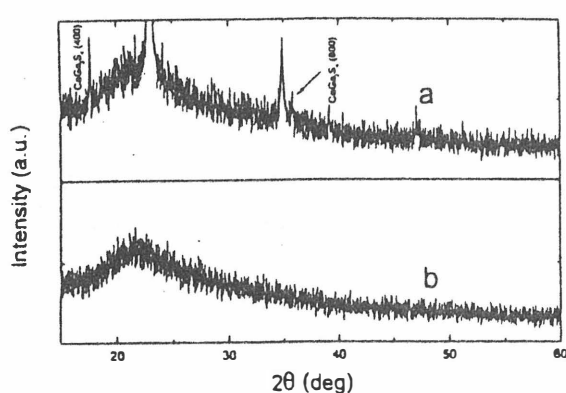


Fig. 1. XRD curves of undoped (a) and 3 at.% Ce-doped (b) CaGa_2S_4 film deposited at $T_s=490^\circ\text{C}$.

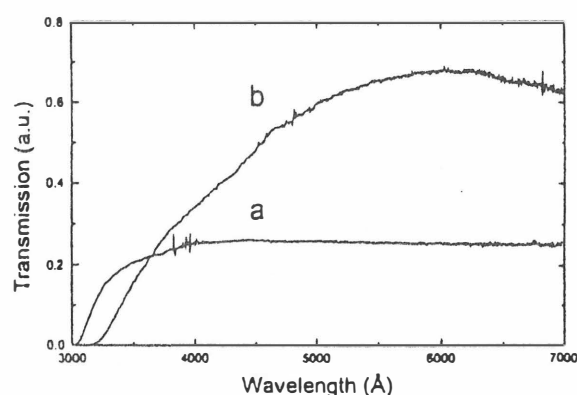


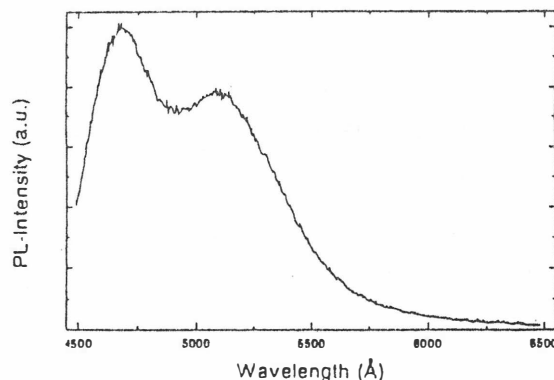
Fig. 2. Transmission spectra of undoped (a) and 3 at.% Ce-doped (b) CaGa_2S_4 film deposited at $T_s=490^\circ\text{C}$ ($T=300\text{K}$).

Figure 2 presents transmission spectra of undoped (a) and Ce-doped (b) CaGa_2S_4 films deposited at 490°C . As it is seen, the undoped CaGa_2S_4 film shows the transmission edge around $\lambda=3000\text{ Å}$, which probably corresponds to the CaGa_2S_4 band gap, whereas the transmission edge of Ce-doped CaGa_2S_4 film is at $\lambda=3250\text{ Å}$, which may be connected with the presence of amorphous phase in this film [3].

Figure 3 shows the typical photoluminescence spectrum of one of CaGa_2S_4 films, doped with 3 at.% Ce. As it is seen, the $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ films exhibit the double-band emission with two well-resolved peaks at 4700 Å and 5100 Å , which is characteristic for polycrystalline $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$ powder and is attributed to the transitions from the 5D^2 state to the $4\text{f}(^2\text{F}_{5/2})$ and $4\text{f}(^2\text{F}_{7/2})$ ground states of Ce ions, respectively [4].

The PL quantum efficiencies of Ce-doped CaGa_2S_4 films, measured immediately

Fig. 3. Photoluminescence spectrum of 3 at.%
Ce-doped CaGa_2S_4 film deposited
at $T_s=490^\circ\text{C}$ ($T=300\text{K}$).



after deposition, were comparable with the quantum efficiency of original powder (40-45 %), but decreased down to 4% for a few days.

The results obtained in the work show that introduction of Ce impurities into CaGa_2S_4 does not stimulate the formation of polycrystalline films under deposition by the flash evaporation method at least at such a high doping level.

Recently it has been conclusively shown [5] that in Ce-doped SrGa_2S_4 thiogallate structure, unlike Sr^{2+} ions which are believed to be eightfold coordinated, the Ce^{3+} ions are surrounded by nine sulphur atoms. The ninth sulphur atom is interstitial one, which is energetically favourable because of charge compensation. The same conclusion has been done in the reference [6] where charge compensation of Ce^{3+} substituted for Ca^{2+} ions in CaF_2 was connected with an appearance of F interstitials located near the Ce impurities.

We suggest that introduction of Ce impurities into CaGa_2S_4 thiogallate as well as in SrGa_2S_4 leads to (in addition to lattice distortion) an occurrence of high concentration of sulphur interstitials which prevent the formation and growth of grains on the substrate during the thin film deposition by the flash evaporation. As regards to the characteristic double-band emission in amorphous films, it can be attributed to the short range interaction of Ce^{3+} ions with the nearest-neighbouring sulphur atoms.

The cause of the degradation of quantum efficiency of the Ce-doped films with time is not quite clear at present.

Thus the obtained results show that the charge compensation of Ce^{3+} ions in CaGa_2S_4 films prepared by the flash evaporation method seems necessary at least at high Ce concentration level (for example by means of codoping with Na^{1+} ions) and the further investigations in this respect are needed.

References

- 1) S.S.Sun, R.T.Tuenge, J.Kane, and M.Ling, J.Electrochem.Soc., **41** (1994) 2877.
- 2) Y.Inoue, K.Tanaka, S.Okamoto, K.Kobayashi, and I.Fujimoto, Jpn. J.Appl.Physics, **34** (1995) L180.
- 3) N.Mamedov, H.Toyota, Tamao Matsumoto, A.Kato, N.Yamamoto, T.Shishido, and S.Iida, Extended Abstracts (The 46th Spring Meeting,1999); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, No.3, 31a-ZA-2, 1428.
- 4) T.E.Peters and J.A.Baglio, J.Electrochem. Soc., **119** (1972) 230.
- 5) W.L.Warren, K.Vanheusden, M.A.Rodrigues, C.H.Seager, D.R.Tallant, P.D.Rack, P.H.Holloway, B.K.Wagner, C.J.Summers, and P.N.Yokom, Appl.Phys.Letters, **70** (1997) 478.
- 6) J.M.Baker, E.R.Davies, and J.P.Hurrell, Proc. R. Soc. London, Ser. A, **308** (1968) 403.

層状化合物 TlGaS_2 および $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ の光学スペクトル

Emission and absorption spectra of TlGaS_2 and $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ layered compounds

長岡技術科学大学 大阪府立大学*

加藤 有行, 西垣 亨彦, 内藤 厚典, Nazim Mamedov*, 飯田 誠之

Nagaoka University of Technology, Osaka Prefecture University*

Ariyuki Kato, Michihiko Nishigaki, Atsunori Naito, Nazim Mamedov*, Seishi Iida

Abstract The temperature coefficients of exciton absorption shifts of TlGaS_2 and $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ 0.1 % were found to show anomalies near 190 and 250 K. These anomalies are considered to be related with phase transitions of TlGaS_2 . The undoped TlGaS_2 sample was found to exhibit an emission accompanying a light-induced memory effect for the first time. The temperature dependence of the emission suggested that the memory effect is related with the incommensurate-semiconductor phase transition of the material.

1. はじめに

TlGaS_2 は $\text{Tl}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ ($\text{B}=\text{In}, \text{Ga}, \text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 三元層状化合物の一つで、B を中心として4つのXからなる四面体 BX_4 層の間に、Tl原子が鎖状に連なる層状構造を持つ。¹⁾ これらの化合物は温度を下げるにつれ半導体相から非整合相を経て強誘電相へ構造相転移することが知られている。また、 TlGaS_2 の室温でのバンドギャップエネルギーは約2.7 eVであり、励起子が2.61 eVに存在する。以前、マメドフらは TlInS_2 と TlGaS_2 について、励起子吸収の温度依存性の測定を行っている。²⁾ この測定で、 TlInS_2 は温度の上昇に対し吸収ピークエネルギーの低エネルギー側へのシフトを、 TlGaS_2 は高エネルギー側へのシフトを観測している。また、 TlInS_2 に関しては200 Kと220 K付近で温度変化に対するピークシフト量の変化を観測しており、彼らはこれらの温度での変化が相転移点ではないかと考えている。 TlGaS_2 に関しては20 Kから200 Kの測定範囲で TlInS_2 に対応する変化は観測されておらず、光学的な観点からは相転移の情報は分かっていない。そこで今回は TlGaS_2 にFe等の磁性イオンを添加する事で、磁性イオンと励起子の間の相互作用をプローブとして、相転移の様子を探れないかと考え、 TlGaS_2 (以下, undope) および $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ 0.1 % (以下, Fe dope) の励起子吸収および吸収端から長波長側に現れるホトルミネセンスについて温度依存性の観測を行った。undope については励起強度の違いによりメモリー効果のある光誘起発光 (以下, 光メモリー効果) が現れることを今回初めて観測した。これらの結果から、 TlGaS_2 の相転移について検討する。

2. 実験方法

undope および Fe dope 試料は、アゼルバイジャン共和国バクー物理学研究所で、ブリッジマン法で作製されたものである。試料は層平面に平行に厚さ約20 μm に劈開したものを使用した。そして、試料を直径1 mmの穴を開けたサンプルホルダーで挟み、冷凍機付きクライオスタットに取り付け、温度10~290 Kの範囲で測定を行った。励起子吸収、発

光スペクトルの測定は分光器 (Nalumi RM-23), 光電子増倍管とフォトンカウンターを用い行った. なお, 励起子吸収の測定には光源に W-lamp(50 W) を用い, 発光の測定には励起光に He-Cd レーザ 441.6 nm を ND フィルタで 0.80 mW/cm^2 , 270 mW/cm^2 の励起密度にして行った.

3. 結果および考察

3.1 励起子吸収スペクトル

図 1 に undope と Fe dope 試料の励起子吸収スペクトルを示す. スペクトル形状はどちらの試料も大きな違いは見られなかった. 20 K で両者ともに 2.61 eV 付近に励起子による吸収が観測された. 吸収ピークは温度の上昇に対し高エネルギー側にシフトし, ピーク強度は弱くなった.

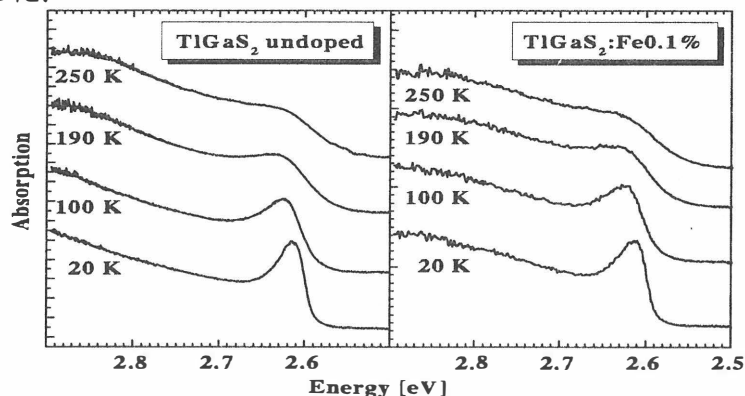


Fig. 1 Exciton absorption spectra of TlGaS_2 (left) and $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ (right) at various temperatures.

図 2 に undope と Fe dope 試料の励起子吸収ピークエネルギーの温度依存性を示す. 20 K での Fe dope の吸収ピークは undope に比べ約 5 meV 低エネルギー側に見られるが, 温度の上昇と共にその差は小さくなり, 120 K 以上の温度領域では Fe dope の吸収ピークの方が高エネルギー側に見られる. また, undope は 190 K, 250 K 付近で, Fe dope は 190 K 付近で吸収ピークの高エネルギー側へのシフト量に変化が生じている. この様な二つの温度でのシフト量の変化は TlInS_2 でも報告されている.²⁾ この報告と対応して考えると, TlGaS_2 に関して 190 K 付近で強誘電相から非整合相へ, 250 K 付近で非整合相から半導体相へ相転移すると考えられる. undope と Fe dope 試料の励起子吸収のピークエネルギーは異なるが, シフトに変化のある温度はほぼ同じである. 今後更に, 磁場印加の下での励起子吸収スペクトルの温度依存性を観測し, TlGaS_2 のそれと比較することで, 励起子が相転移に影響について検討する必要があると思われる.

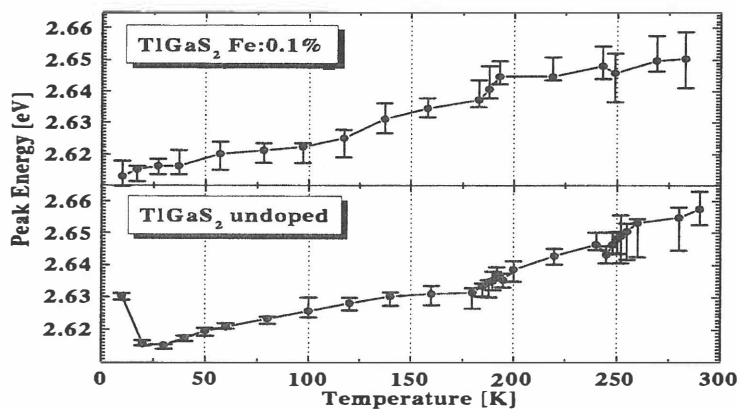


Fig. 2 Temperature dependences of absorption peaks of TlGaS_2 (lower) and $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ (upper).

3.2 発光スペクトル

図3に二つの励起密度 (0.80 mW/cm^2 , 270 mW/cm^2) で観測した undope 試料の発光スペクトルの温度変化を示す。 0.80 mW/cm^2 , 10 K のスペクトルには A-band (609 nm) と B-band (721 nm) の2つの発光バンドが観測されている。このスペクトルは、温度の上昇と共に A-band は弱くなり、 50 K 付近ではほぼ発光はなくなるが、 B-band の強度は 77 K 付近まで徐々に強くなっていく。それ以上の温度では B-band の強度は減少する。一方 270 mW/cm^2 , 10 K では 577 nm と 727 nm にピークのある2つのバンドが観測されるが、これらのバンドは励起密度が高くなったことにより短波長側にシフトした A-band と B-band と考えている。この場合、 10 K でも B-band の強度が A-band に比べ相対的に大きい。温度上昇による強度変化は、 0.80 mW/cm^2 の時と同じ傾向であった。二つのバンドは Gassanly らによって観測された A-, B-band に対応していると思われる。³⁾ 彼らはこれらのバンドを格子欠陥により形成されたドナーとアクセプタによる D-A pair 型再結合によるものと考えている。

図4は二つの励起密度 (0.80 mW/cm^2 , 270 mW/cm^2) で観測した Fe dope 試料の発光スペクトルの温度変化の様子である。 0.80 mW/cm^2 , 25 K で 671 nm に中心を持つ1つの発光バンドが観測されている。このバンドは B-band のピーク位置より約 50 nm 短波長側にあり、バンド幅は広く目下 B-band の発光ではないと考えている。温度の上昇に従い、強度は 77 K 付近で最大となり、その後は急激に弱くなった。励起密度が高いと発光ピークは約 10 nm 短波長側にシフトしている。二つの励起密度で温度変化の様子に違いはない。

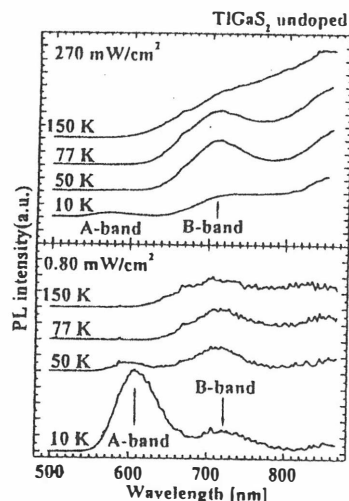


Fig. 3 Emission spectra of an undoped TlGaS_2 sample at various temperatures under two excitation power densities of 0.80 mW/cm^2 (lower figure) and 270 mW/cm^2 (upper figure).

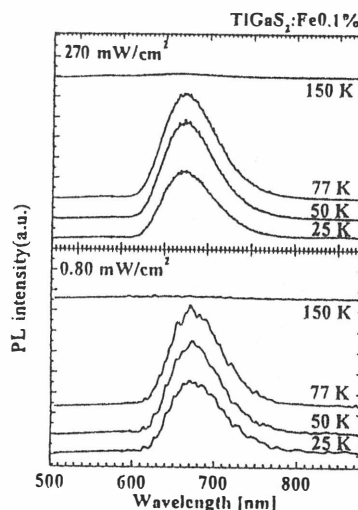


Fig. 4 Emission spectra of a $\text{TlGaS}_2\text{:Fe}$ 0.1 % sample at various temperatures under two excitation power densities of 0.80 mW/cm^2 (lower figure) and 270 mW/cm^2 (upper figure).

図5は undope 試料の 25 K の発光スペクトルに対する励起密度と温度サイクルの効果を示したものである。最初、 0.80 mW/cm^2 で B-band に対し A-band は相対的に大きな強度を持つが (スペクトル (a)), 270 mW/cm^2 で照射中は B-band が A-band の強度を上回る (スペクトル (b)). しかし再び 0.80 mW/cm^2 で観測すると、 A-band の強度は最初の約 $1/20$ のになった (スペクトル (c)). この効果は試料温度を一旦 200 K まで上げ、再び 25 K に下げても発光スペクトルは元に戻らなかったが (スペクトル (d)), 半導体相に相転移

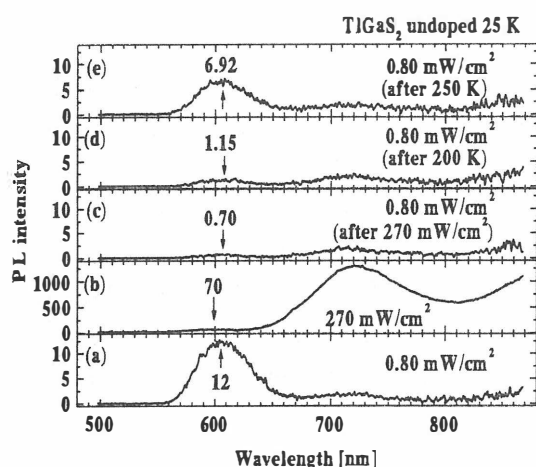


Fig. 5 Emission spectra of the undoped TlGaS₂ sample at 25 K exhibiting memory effect.

- (a) Excitation power: 0.80 mW/cm² (initial state).
- (b) Excitation power: 270 mW/cm².
- (c) Excitation power: 0.80 mW/cm² after measuring spectrum (b).
- (d) Excitation power: 0.80 mW/cm² with a temperature cycle upto 200 K after measuring spectrum (c).
- (e) Excitation power: 0.80 mW/cm² with a temperature cycle upto 250 K after measuring spectrum (c).

すると考えられる温度である 250 K まで一旦温度を上昇させ、再び 25 K に下げると発光スペクトルはほぼ元のスペクトルとなった (スペクトル (e)). これは一種のメモリー効果で、今回我々が初めて見出したものだが、TlInS₂については励起密度を上げると新しい発光が生じ、温度サイクルによって消失する光メモリー効果が既に報告されている.⁴⁾ どちらの物質でも励起子吸収の温度依存性は非整合相から半導体相への相転移が起こっていると考えられる温度と、光メモリー効果が消失する温度がほぼ対応していることを示している。従って光メモリー効果の発生と消失と相転移との間には何らかの関係があると考えられる。

4. 結論

TlGaS₂および TlGaS₂:Fe 0.1 % の励起子吸収および発光スペクトルの温度依存性を観測した。励起子吸収の温度依存性から 190 K と 250 K 付近でシフト量に変化が観測され、これらの温度はそれぞれ強誘電相－非整合相転移および非整合相－半導体相転移温度に対応すると考えられる。TlGaS₂の発光では励起密度に対するメモリー効果のある光誘起効果を見出した。この効果は TlInS₂で最近報告された光メモリー効果と同様、一旦半導体相まで温度を上昇させないと消失しないという類似性があることが分かった。メモリー効果の消失とこの相転移温度とは何らかの関係があると考えられる。TlGaS₂:Fe の発光スペクトルは undoped の TlGaS₂のそれと異なり、また、光メモリー効果も認められなかった。

参考文献

- 1) D. Müller and H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. **438**(1978), 258.
- 2) N. Mamedov, S. Iida, T. Matsumoto, H. Uchiki and Y. Tanaka, Ternary and Multinary Compounds, **152**(1997), 899.
- 3) N. Gassanly, A. Aydinli, A. Bek and I. Yilmaz, Solid State Commun. **105**(1997), 21.
- 4) H. Uchiki, N. Mamedov, S. Iida, Proceedings of 1999 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL '99), in press.

レーザーアブレーション法による強誘電体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 薄膜 の MgO 単結晶基板上への作製

Preparation of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ thin film on single crystal MgO substrate
by pulse laser ablation

東京理科大学 理学部

浜村 宏、高安 雅美、林 尚良、安藤 静敏、塚本 恒世

Science University of Tokyo

H.Hamamura, M.Takayasu, N.Hayashi, S.Ando, T.Tsukamoto

Abstract $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) thin films have been prepared on single crystal MgO substrates by pulsed laser deposition method using BNN ceramic targets. BNN thin films were obtained high oriented c-axis and small surface roughness by the x-ray diffraction(XRD) and the atomic force microscope(AFM), respectively. The chemical composition of films was analyzed by electron probe micro analyzer(EPMA).

1. はじめに

タングステンブロンズ構造を有する強誘電体 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) は、代表的な光学材料である LiNbO_3 に比べ強いレーザー光に対する耐光損傷性が優れ、第2高調波発生(SHG)に関する非線形光学定数も大きいことが知られている。¹⁻³⁾ そのため半導体レーザーと融合させた光電子集積回路に用いられる光学素子(光導波路、光波長変換素子など)への応用が期待できる。ニオブ酸塩タングステンブロンズ構造強誘電体については、チョクラルスキー法による単結晶育成あるいは固相反応法による焼結体の合成が主に研究されてきた。しかし、冷却過程での相転移温度域でクラックを生じやすいなど非常に育成が困難であるため、ペロブスカイト型強誘電体と比べると研究例が限られている。

以前、我々はレーザーアブレーション法及びゾル・ゲル法にて Pt 基板上に BNN 薄膜を作製し、優れた強誘電性を確認している。^{4,5)} しかし光学的に不透明な基板上に BNN 薄膜を作製したため、光学特性を測定するには至らなかった。光学素子への応用を考えた際には、BNN 薄膜の光学的物性を理解する必要がある。そこで、本研究は物理的成膜法の一つであるレーザーアブレーション法により、光学的に透明である MgO 単結晶基板上に BNN 薄膜の作製を試みた。

2. 実験

レーザーアブレーション法により MgO (100) 単結晶基板上に BNN 薄膜を作製した。BNN 薄膜の作製条件を Table I に示す。薄膜の最適化はターゲットー基板間距離を 35mm、レーザー繰り返し周波数を 7 Hz、成膜時間を 100min に固定し、レーザーエネルギー密度、成膜チャンバー内の酸素ガス圧、基板温度を変化させた。ターゲットは Fig.1 に示す手順によって作製した化学量論組成の BNN セラミックスを用いた。

Table I The growth conditions of BNN thin films

Laser	KrF excimer laser (248 nm)
Target	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ ceramic disk
Substrate	MgO (100) single crystal (10×10×0.5 ^t mm)
Target-substrate distance	35 mm
Laser energy density	1.67 ~ 5.00 J/cm ²
Repetition frequency	7 Hz
Substrate temperature	400 ~ 600 °C
O ₂ gas pressure	100 ~ 300 mTorr
Deposition time	100 min

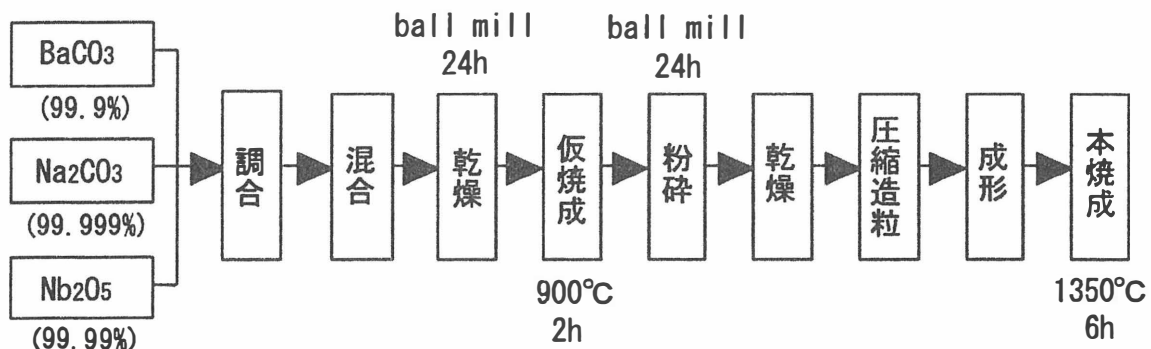


Fig.1 The process of BNN target preparation

3. 実験結果

作製した BNN 薄膜のレーザーエネルギー密度依存性による XRD パターンを Fig.2 に示す。基板温度と酸素ガス圧はそれぞれ 600°C、100mTorr とした。レーザーエネルギー密度を上げると、BNN 薄膜は *c* 軸に高配向することがわかった。一方、組成比はレーザーエネルギー密度が低くなるほど化学量論組成からずれた。レーザーエネルギー密度が低い場合に薄膜の組成が化学量論組成からずれるのは、BNN ターゲット中の各元素の蒸気圧や剥離率が異なることが原因だと考えられる。したがって、レーザーエネルギー密度は 5.0 J/cm² が最適と考えられる。

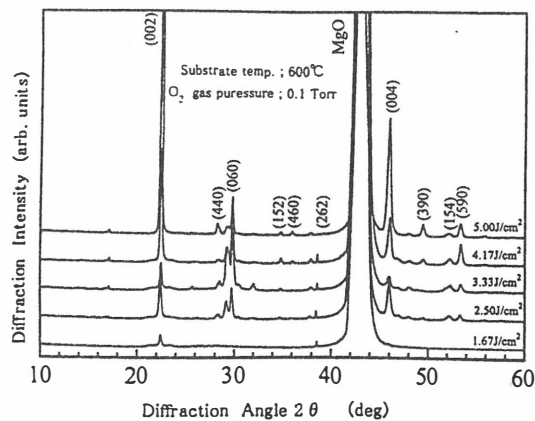


Fig.2 XRD patterns of BNN thin films deposited on MgO(100) at various laser energy densities.

次に、基板温度を変化させた時の BNN 薄膜の XRD パターンを Fig.3 に示す。レーザーエネルギー密度と酸素ガス圧は 5.0 J/cm^2 、 100 mTorr とした。400°C で作製した薄膜は結晶化していないことがわかる。また、500°C から 600°C と基板温度をあげることにより、BNN の c 軸配向度が強くなる。これは MgO (100) 面と BNN c 面の格子整合性がよいからだと思われる。また、各基板温度で作製した薄膜において組成比の変化はみられなかった。この結果から、この基板温度範囲では特定元素が基板から再蒸発することによる薄膜の組成ずれはなく、BNN 薄膜の結晶化としては 600°C の基板温度が必要となる。

多くの酸化物強誘電体薄膜の場合、膜中の酸素欠損が薄膜の結晶性や様々な物性(例えば、強誘電特性など)に大きな影響を与える。そこで、成膜チャンバー内の酸素ガス圧を変化させ、BNN 薄膜の酸素ガス圧依存性を調べた。Fig.4 に様々な酸素ガス圧で作製した BNN 薄膜の XRD パターンを示す。その結果、いずれの酸素ガス圧で作製した BNN 薄膜からの XRD パターンの形状には大きな変化は見られないが、(002)および(004)などの c 面からの回折強度が著しく強くなっていることがわかる。この原因としては、 100 mTorr の場合、作製した BNN 薄膜中の酸素含有量が不足気味でそれに伴い、カチオン元素の組成ずれが起こり、結晶性がやや劣ってしまう。一方、酸素ガスの増加に伴い、薄膜中の酸素欠損が補われカチオン元素も化学量論組成に近づき、その結果薄膜の結晶性が向上し c 軸方向の配向性が顕著に見られたと考えられる。

Fig.5 に BNN 薄膜の化学組成の酸素

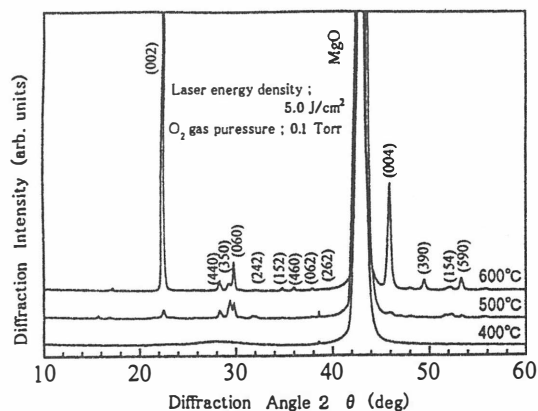


Fig.3 XRD patterns of BNN thin films deposited on MgO(100) at various substrate temperatures.

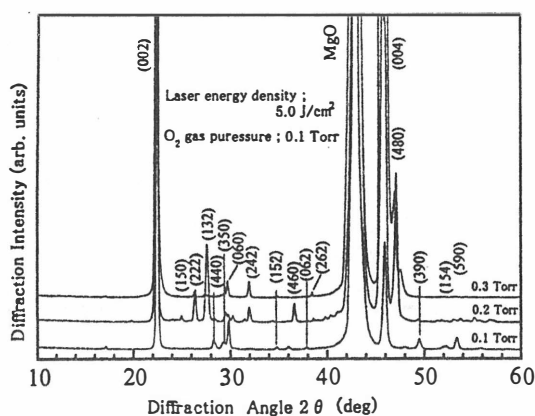


Fig.4 XRD patterns of BNN thin films deposited on MgO(100) at various O_2 gas pressures.

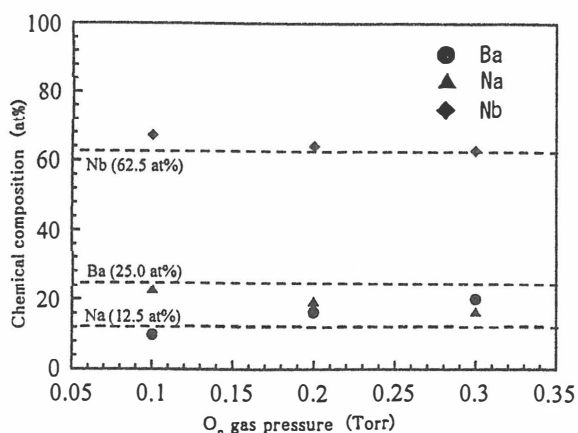


Fig.5 The chemical composition of BNN thin films deposited on MgO(100) as a function of O_2 gas pressure in the chamber.

ガス圧依存特性を示す。図中の点線は酸素を除くそれぞれの化学量論組成を示す。この結果、100mTorr で作製した BNN 薄膜は化学量論組成からはずれ、特に Ba と Na は大きくずれている。しかしながら、酸素ガス圧が増加するに伴い、薄膜組成は化学量論組成に近づくことがわかる。また、この結果は Fig.4 の XRD パターンとの対応も良く、酸素ガス圧力の増加に伴い薄膜中の酸素欠損が補われ、BNN 薄膜の化学組成および結晶性が向上することがわかった。

Fig.6 に酸素ガス圧力 (a) 100mTorr および (b) 300mTorr で作製した BNN 薄膜表面の AFM 像を示す。この結果、300mTorr での BNN 薄膜は 100mTorr の薄膜に比べ、表面の roughness が改善されている。

以上のことから、酸素ガス圧が薄膜の結晶性、化学組成および表面構造（形状）に大きく影響を与えることがわかった。

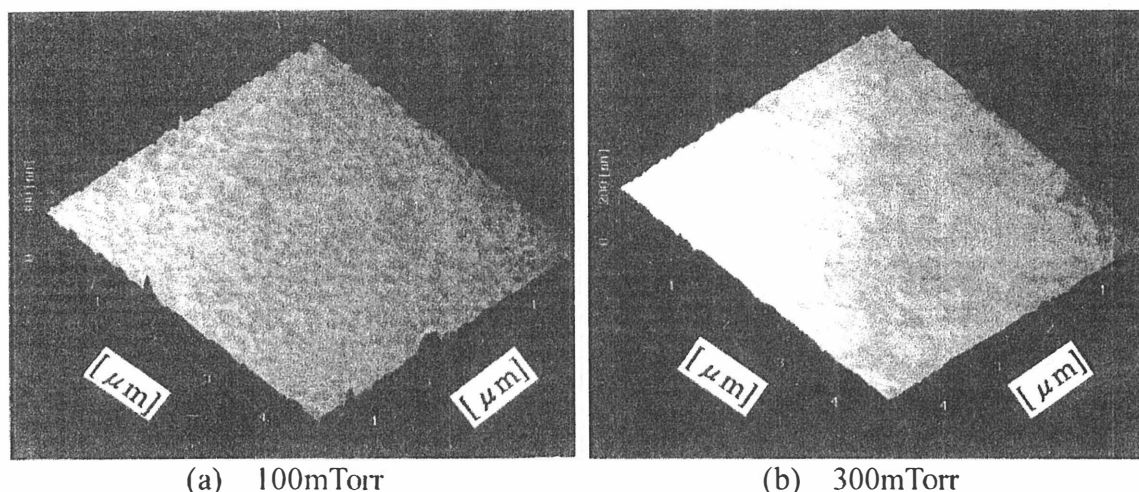


Fig.6 The AFM images of surface of BNN thin films prepared at (a) 100mTorr and (b) 300mTorr

4. まとめ

レーザーアブレーション法により MgO (100) 単結晶基板の上に BNN 薄膜を作製した。MgO (100) 上に *c* 軸高配向の BNN 薄膜を得た。薄膜組成及び薄膜表面形状は成膜時の酸素ガス圧に大きく依存していることがわかった。また今回の結果は、成膜条件を最適化することによって BNN が MgO (100) 上にエピタキシャル成長する可能性があることを示唆している。

- 1) J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. Rubin, S. Singh and L. G. Van Unitert : Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 269.
- 2) L. G. Van Unitert, J. J. Rubin and W.A. Bonner : IEEE J. Quantum Electron. 4 (1968) 622.
- 3) S. Singh, D. A. Draeger and J. E. Geusic : Phys. Rev. B 2 (1970) 2709.
- 4) G. Fugihashi, A. Kakimi, S. Ando, S. Okamura, T. Tsuchiya and T. Tsukamoto : J. Ceram. Soc. Jpn. 105 (1997) 499.
- 5) S. Ando, K. Konakahara, S. Okamura and T. Tsukamoto : Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5925.

MOCVD法によるBi層状構造強誘電体 SrBi₂Ta₂O₉薄膜の作製及び評価 Preparation and Characterization of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films by MOCVD

東京理科大学・理 学部

深津 慎, 伊藤 潤, 安藤 静敏, 塚本 恒世

Science University of Tokyo

Makoto FUKATSU Jun ITO, Shizutoshi ANDO and

Takeyo TSUKAMOTO

Abstract SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin films were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by the Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) method. Crystal structures of the thin films were measured by X-ray diffraction and surface morphology of the thin films was observed by scanning electron microscope. The chemical composition was analyzed by electron probe microanalysis.

1.はじめに

Bi層状構造強誘電体の1つであるタンタル酸ビスマストロンチウム (SrBi₂Ta₂O₉ : 以下SBT)は、分極疲労に伴う膜疲労が少なく、次世代強誘電体不揮発性メモリ材料の1つとして有望視されており、現在各研究機関で盛んに研究が行われている。最近では、Bi層状構造SBTを成膜する際に、それをランダムに配向させるためにfluorite構造SBTから熱処理によりBi層状構造SBT薄膜の作製を行う手法が注目されている。¹⁾

研究目的は、次世代型強誘電体不揮発性メモリを作製する際に大面積化する手段として最も期待されている有機金属化学気相成長法 (MOCVD法) による成膜プロセスの確立である。この成膜法は、段差被覆性が良く、膜表面へのダメージが少ないなどの利点を兼ね備えている。

本研究では、MOCVD法でBi初期核層を用いた2段階の成膜プロセスを用いることで、比較的良好なSBT薄膜を作製することに成功したので、その詳細を述べる。

2.実験方法

本実験で用いたMOCVD装置の概略図をFig.1に示す。有機金属原料にはSr(DPM)₂tetraen₂、Bi(o-tol)₃、Ta(o-Et)₅をそれぞれ用い、キャリアーガスとしてArを使用し、酸化ガスとしてO₂を使用した。基板にはPt(111)/Ti/SiO₂/Si基板

を使用した。成膜手順として、まずBi初期核層を基板上に成膜し、その上にSBT薄膜を成膜する2段階の成膜プロセスを用いた。

Bi初期核層を用いることで、均一に膜が形成されることが期待できる。また、本装置で成膜した薄膜をO₂雰囲気中でannealすることにより、Bi層状構造SBT薄膜を作製した。成膜条件をTable.Iに示す。薄膜の組成はEPMAで分析し、結晶構造をXRDで解析し、また、膜表面のモフォロジーをSEMにより観察した。

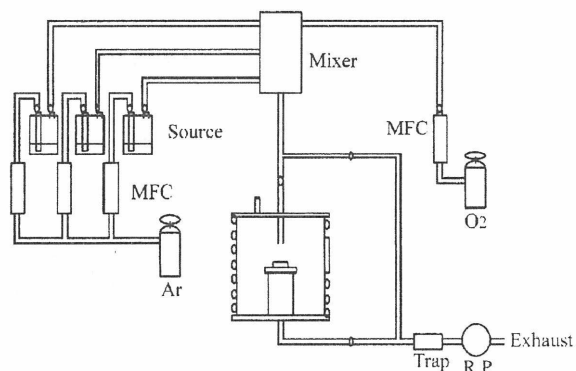


Fig.1 Schematic diagram of the MOCVD system.

Table I. Optimum conditions of MOCVD.

Temperature		Carrier gas flow rate (Sr/Bi/Ta/O ₂)	
Substrate	450°C	1st step	0/100/0/100 [sccm]
導入管	170°C	2nd step	75/0/30/200 [sccm]
Sr	125°C	Deposition time	
Bi	150°C		
Ta	40°C		
O ₂	170°C		
Pressure	10 Torr	1st step	30 sec. (Bi 1st layer 35 nm)
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si	2nd step	20 min.
		Anneal	800°C 1hour in O ₂

3.実験結果

Bi初期核層を用いた2段階の成膜プロセスにより作製したSBT薄膜のXRD回折パターンをFig.2に示す。XRDによる結晶構造解析により、as-depo.の状態ではfluolite-SBTのPeakの他にBiO_xのピークが観測できる。その試料に熱処理を施したところ、BiO_xのピークは完全に消滅し、全体としてBi-richなfluorite-SBTが熱処理によってほぼ単相のBi層状構造SBTに変化していることが確認された。

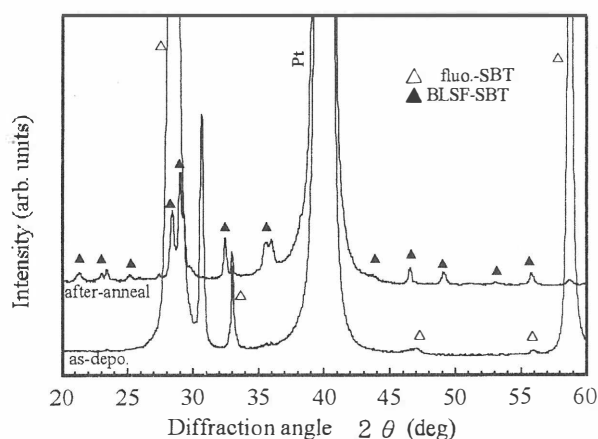


Fig.2 The X-ray diffraction patterns of SBT thin films

次に、SEMによる成膜した膜の表面モフォロジーをFig.3に示す。膜表面を観察することで、約600～800nmの粒径のgrainが膜内にほぼ均一に成長していることを確認した。成膜時のBi初期核層の膜厚は約35nmで、SBT薄膜の全体の膜厚はおよそ260nmであった。

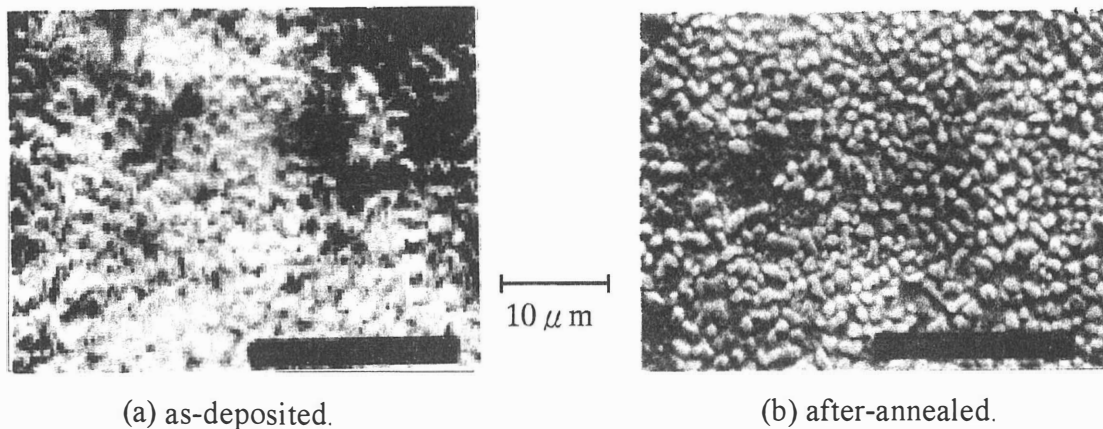


Fig.3 Surface morphologies of SBT films.

4.まとめ

MOCVD法により、Bi初期核層を用いた2段階成膜プロセスを用いることで、膜厚約260nmのほぼ単相のSBT薄膜を作製することに成功した。

本研究により、MOCVD法によるBi初期核層を用いた2段階の成膜プロセスがSBT薄膜を作製する際に有効な手段の1つであることを確認した。

参考文献

- 1) T.Osaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 597

誘電的性質とイオン伝導の相関

(岡山理大・ハイテクリサーチセンター) 若村国夫

Contribution of Dielectric Properties on Ionic Conduction in Superionic Conductors

K. Wakamura

High Tech. Research Centre, Graduate School of Material Science,
Okayama Univ. Science, Okayama 700-0005

The electronic and lattice properties of superionic conductors can be related to such specific behaviors as the monotonic decrease of optical dielectric constant ϵ_{∞} and band gap energy E_g with increasing temperature, rapid decrease of those at the transition temperature, small electronic conductivity of E_g value, etc. Based on Penn model, we understand these by considering the d-electron near the band gap, the tailing of electronic band edge, and an enlarged average gap. Dominant contribution of ionic character of frame ions on ϵ_{∞} and of disordered arrangement of mobile ions on E_g value are suggested. For low activation energy, we point out a dominant contribution of large polarization relating low E_g value and low frequency of optical phonon.

1. 緒言

超イオン導電体では電子状態に関係する幾つかの特徴的振る舞いが観測されている。例えば小さいバンドギャップエネルギー E_g と小さな電子伝導、温度と共に減少する光学誘電率 ϵ_{∞} 、転移温度 T_c 付近での温度と共に増加する有効電荷 z などである(1-3)。電子状態に関しては誘電的パラメータ間の相関からd-電子による特徴的電子状態と高いイオン伝導の相関や(4-6)、バンド計算もなされつつあるが(7, 8)、電子状態と格子の特徴がイオン伝導とどの様に関係しているのかは明らかになっていない。本発表では、バンドギャップと屈折率(誘電率)の相関を通常の化合物を含めて調べた。その結果、超イオン伝導状態の出現は分極の大きいイオンの存在と枠イオンのイオンの性質の増加、可動イオンの結合の減少等がその条件である事を指摘する(1)。

2. バンドギャップと誘電率の相関

Fig. 1に E_g と屈折率 n の相関を示す。観測値は経験的に次の式で示される曲線上に乗る。

$$E_{g\text{exp}}(n) = y$$

通常の化合物では $Y=35-40$ の曲線に乗るが、超イオン導電体は $Y=25$ のカーブに乗り、小さな E_g と n を持つ事が示される。さらに、 T_c 以上の超イオン導電相では $Y=17$ となり、この傾向がより一層強くなる。

これらの値 n の理解は ϵ_{∞} と $n^2 = \epsilon_{\infty}$

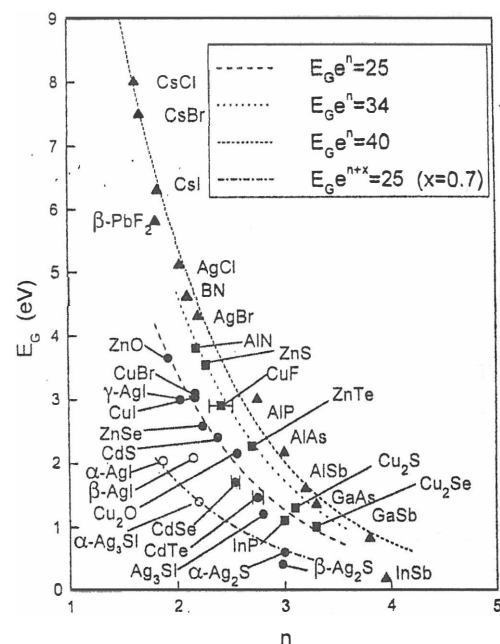


Fig. 1 n and E_g values

の関係にあり, 平均ギャップ E_{AV} は ϵ_{∞} と $\epsilon_{\infty}=1+A/E_{AV}^2$ の関係に, E_{AV} は $E_{AV}=E_g+B$ の関係にある事から,Bの増加と E_g の減少が指摘され、バンドギャップ付近の電子構造が重要である事を示している。これらの事から, 可動イオンは大きな分極により動くとき枠イオン間をすり抜け易くなると予想される。

2. ϵ_{∞} , E_g の温度変化

幾つかの化合物の ϵ_{∞} の値を温度の関数としてFig. 2に示す。 ϵ_{∞} は通常の半導体では温度と共に増加しているが, イオン結晶では減少している。前者は温度と共に減少するバンドギャップにより, 後者は増加する E_g に依存している。超イオン導電体は温度と共に増加する ϵ_{∞} を示しているが, E_g は減少するので, この振る舞いは通常の半導体の観点からは理解できない。特に T_c 温度での変化は急激である。我々は ϵ_{∞} の変化を体積膨張で, E_g の減少をバンドtailingで理解する。Band tailingは表1に示す, 超イオン導電体の小さな E_g と小さな電子伝導度 σ_e からも指示される。

3. 超イオン導電体の小さな E_g と電子伝導度

表1に示す様にAg-, Cu-ハライド超イオン導電体では小さなバンドギャップと小さな電子伝導度が見られる。両者の値は上に示すPenn モデルによる半導体的見方では理解出来ない。一方, 転移温度近くでは温度上昇と共に有効電荷の増加が見られ、通常の半導体, イオン結晶と異なる振る舞いが生じている(2, 3)。我々はこれらを理解するのにイオン間力の温度変化に注目する。枠イオンの結合に預かる長距離力が超イオン伝導相では増加する。今 Z^* と ϵ_{∞} が整合的に温度変化する事から、 ϵ_{∞} には枠イオンが強く作用し, E_g には可動イオンが強く作用すると考えると上記の現象を整合的に理解出来る。枠イオンと可動イオンの寄与の割合が異なる事は格子がひずむ事を予想させ, 他の報告とも一致する。また, Schommers(9)の提案した分子動力学でのポテンシャルの形を指示する。

Table I Band gap and electronic conductivity

compound	E_g (eV)	σ_e (1/ Ω cm)
CuI	3.1(a)	10^{-6} (RT)
Cu ₂ S	1.3	4-30
Cu ₂ Se	1.0	1×10^3
β -AgI	3.0	10^{-7}
α -AgI	2.5	
β -Ag ₂ S	1.1(RT), 0.75(475K)	10^2 - 10^3
Ag ₂ Se	0.15	
β -Ag ₃ SI	1.4(b)	10^{-4}
γ -Ag ₃ SI	1.8(c)	
RbAg ₄ I ₅	3.3(RT)	10^{-7}
PbF ₂	5.8	10^{-5} (765K)
ZnS		2-4
CdS	2.5	
CdSe	1.7	12-20(RT)

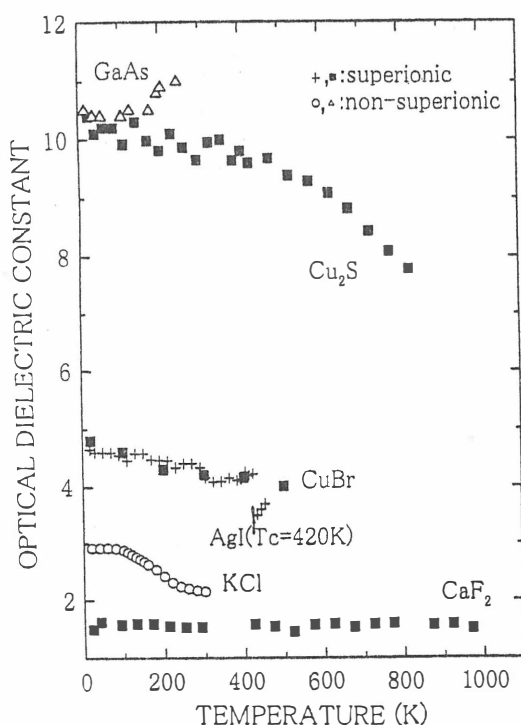


Fig.2 ϵ_{∞} values as function of T

references : 1)K.Wakamura,unpublished, 2)M.Aniya&K.Wakamura,Solid State Ion.86-88('96)183,3)M.Aniya& K.Wakamura,Physica B219/220('96)463,4)K.Wakamura,Solid State Commun. 82('92)705, 5) K.Wakamura, Solid State Commun, 86('93)503, 6) K. Wakamura,J.Phys.Chem.Solids59('98)591,5)P.V.Smith,J.Phys.Chem.Solids37('76)589, 8)A.Hasegawa,Solid State Ion.15('85)81,9)W.Schommers,Phys.Rev.Lett.38('77)1536.

HWP 法スパッタにより作製した ZnO:Al 薄膜の電気・光学特性

Electrical and optical properties of ZnO:Al thin films
using Helicon wave excited plasma

筑波大学・理工工学系 *東京理科大学・理工学研究科・電気工学専攻

早川明憲 *中西久幸 秩父重英

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

*Faculty of science and Technology, Science University of Tokyo

Akinori Hayakawa, *Hisayuki Nakanishi, Shigefusa Chichibu

Abstract

Helicon wave excited plasma (HWP) sputtering can operate under low gas pressure and has high plasma density compared with other general sputtering method such as DC or RF magnetron sputtering. And that, this sputtering method can lessen the sputtering damage bring out from exposing plasma, because growth chamber separates from plasma generation unit. In this study, ZnO:Al thin films were prepared by HWP sputtering method. To investigate the influence of target DC bias and sputter gas pressure, electrical and optical properties were studied.

1. はじめに

CuInSe₂ (CIS) 系太陽電池は次世代太陽電池材料として注目されており、その高効率化を目指し、物性、デバイス化技術等の研究が進められている。

多層構造を有する CIS 系太陽電池の変換効率の向上には、吸収層をはじめとする各機能層の高品質化が必要不可欠である。そこで、本研究では、窓層材料となる Al-doped ZnO (ZnO:Al) に注目し、その低抵抗率化、高透過率化から CIS 系太陽電池の高効率化を目指した。

太陽電池の窓層である doped-ZnO の堆積は、プロセスの簡便性、大面積化に有利といった理由等からスパッタによる堆積がよく用いられている。現在主流のスパッタ法は RF、DC マグネトロンスパッタ法などであるが、これらのスパッタ法はプラズマによる基板、膜へのダメージ、プラズマ密度の不均一性、動作圧力が高い等の問題がある。そこで我々はリモートプラズマであり、他のプラズマに比べ高密度、低圧力であるヘリコン波励起プラズマ (HWP: Helicon Wave excited Plasma) をスパッタに適用し、1997 年から、ZnO:Al 薄膜の作成を行ってきたⁱ⁾。今回の実験では ZnO:Al 薄膜の更なる低抵抗率化、高透過率化を目指し、その最適な成長条件を調査した。

2. 実験方法

本実験で使用した HWP スパッタ装置は Fig.1 に示す通り、リモートプラズマであるため、プラズマ生成エネルギーと独立して、ターゲットに印可する DC バイアスを制御することが可能である。このため、プラズマ密度を変化させることなく、スパッタ粒子のエネルギーを制御することが可能である。また、DC マグネトロンの RF マグネトロン等の一般的なスパッタ法に比べ、高密度で低圧なプラズマであるため^{ii), iii)}、Ar 粒子によるスパッタ粒子の散乱を低減するこ

とが可能であると考えている。そこで本研究では、HWP スパッタにより ZnO:Al 薄膜を作製し、その電気的特性、光学的特性のターゲットバイアス、ガス圧依存性、及び成長条件の最適化を調査した。

本実験ではターゲットに Al_2O_3 を 2wt% ドープした ZnO (4N) 焼結体ターゲットを、基板に soda-lime glass、スパッタガスには Ar(5N)を使用した。成長は非加熱で 2 時間行った。

成長膜への DC バイアスとガス圧の影響を調査するため、DC バイアスを -100~-150(V)、ガス圧を 1~10mTorr の範囲で変化させ成長を行った。

成長した ZnO:Al 薄膜に対して van der Pauw 法によるホール効果測定、XRD、光透過測定、SEM 観察を行い、評価を行った。

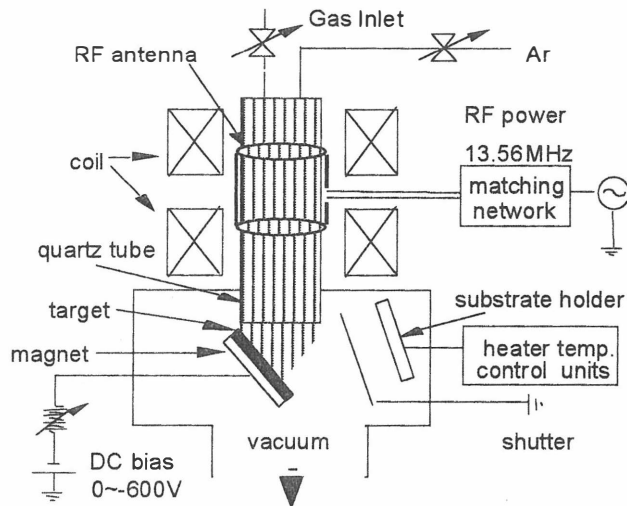


Fig.1 HWP スパッタ装置概略図

3. 結果及び考察

Fig.2 にターゲットバイアスを -100~-150(V) まで変化させて成長した ZnO:Al 薄膜のホール移動度、キャリア密度を示す。この結果から、高バイアスで成長した ZnO:Al 薄膜に比べ、低バイアスで成長した ZnO:Al 薄膜の方が高いホール移動度、キャリア密度が得られることがわかる。一般にターゲットに印可される負のバイアスが大きくなるほ

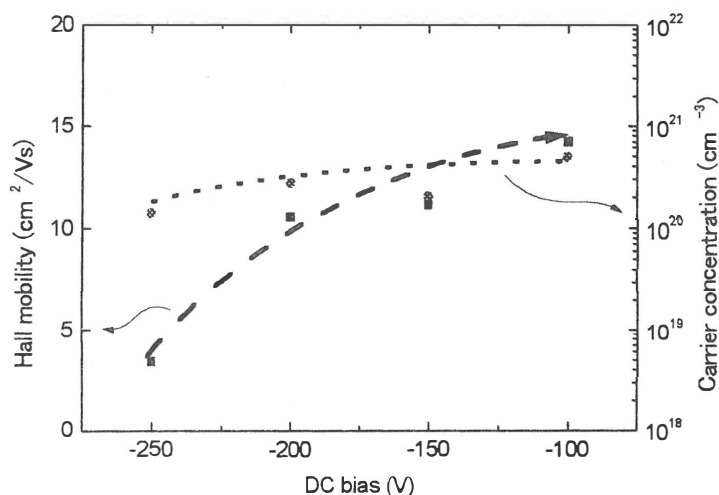


Fig.2 Electrical properties vs target DC bias

ど、 Ar^+ イオンのエネルギーが相対的に大きくなる。このため、高バイアスにおいてはターゲットを衝撃するエネルギーが上昇し、結果としてスパッタ粒子のエネルギーが上昇する。このため、スパッタ粒子が基板、膜にダメージを与えたものと推測される。また、一部のスパッタ粒子はイオン化されていると考えられ、DC バイアスにより発生するターゲット-基板間の電界が、イオン化したスパッタ粒子を加速し、膜にダメージを与えた可能性も考えられる。低バイアスで成長した ZnO:Al 薄膜の電気特性が良好だったのは、これらの要因によると思われ、DC バイアスを制御することによって、イオンエネルギーを適切

にコントロールし、ソフトで緻密な成膜が行えたものと考えている。このことから DC バイアス制御の有効性があると言える。

また、Fig.3 に示した XRD 測定から、DCM スパッタで堆積された ZnO:Al 薄膜に見られる(1010)、(1011)面等の回折ピークが、HWP スパッタによって堆積した ZnO:Al 薄膜では観測されず、(0002)、(0004)面での回折ピークのみ見られる。このことから HWP スパッタによって堆積した ZnO:Al 薄膜は、DCM スパッタで成長した ZnO:Al 薄膜に比べ c 軸への配向性が強いと言える。

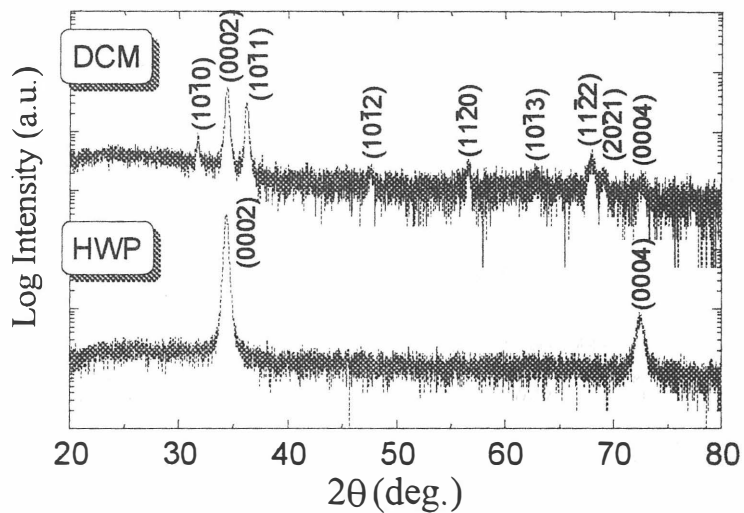


Fig.3 XRD patterns of ZnO:Al thin films

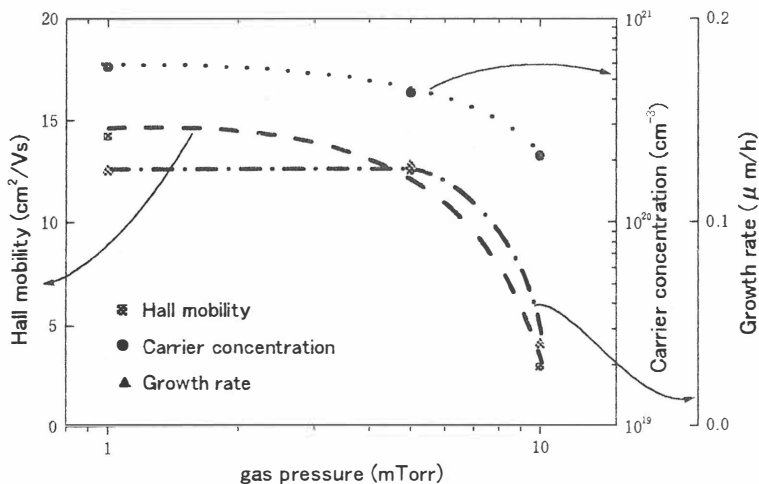


Fig.4 Electrical properties vs sputter gas pressure

ためであると思われる。このため、堆積される薄膜は微小柱状構造で密度の低い膜となり、粒界でキャリアの散乱が起き、移動度の減少を引き起こしたものと考えている。成長速度の著しい低下も、スパッタ粒子が Ar⁺粒子と衝突、散乱を起こし、基板まで到達する確率が低下したためと予想される。

これらの結果を考慮すると、他のスパッタ法に比べ低ガス圧下で成長可能な HWP スパッタが薄膜作製プロセスとして有利であると言える。

Fig.4 にスパッタガス圧 1~10(mTorr)で成長を行った ZnO:Al 薄膜のホール移動度、キャリア密度、及び成長速度を示す。

ガス圧を 10(mTorr)で堆積した ZnO:Al 薄膜は、低ガス圧で堆積したものに比べ、ホール移動度、成長速度ともに低い値が得られた。これは、ターゲットから打ち出されたスパッタ粒子が基板までの行程でガス粒子と衝突、散乱するために、スパッタ粒子が基板に斜めに入射し、射影効果が現れた

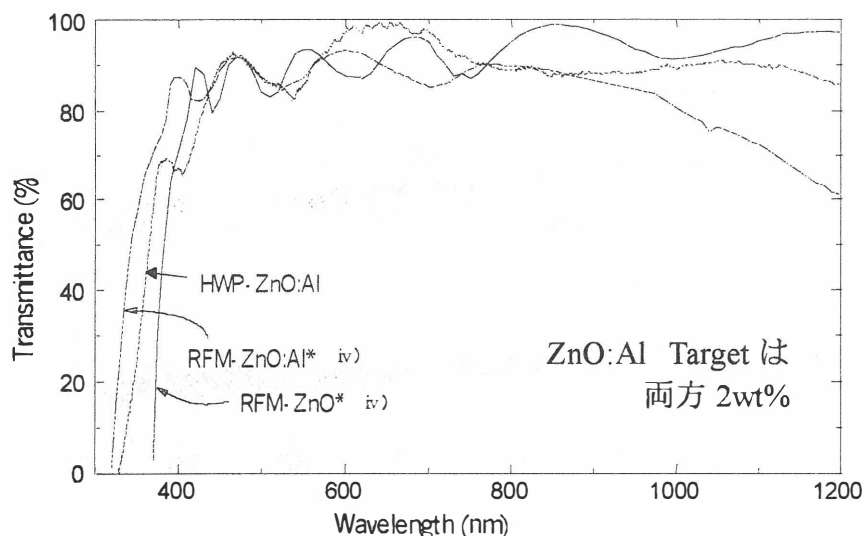


Fig.5 Transmission Spectra of ZnO:Al thin films

Fig.5 の光透過測定の結果から、本研究で得られた ZnO:Al 薄膜は可視光領域において高い透過率を持っていることがわかり、太陽電池の窓層として十分有用であると言える。しかし、南 Minami ら^{iv)} の RFM-sputtering 作製した ZnO:Al 薄膜と比較すると、Burstein-Moss 効果と長波長領域での光吸収から、キャ

リア濃度において及んでいないことが分かる。しかし、800nm 付近から見られる自由電子による吸収は、太陽電池にとって有効な波長領域での吸収であるため、ZnO:Al 薄膜を太陽電池窓層とする場合には不利な点でもある。このため、高い透過率を保ったまま低抵抗化を図るには、キャリア濃度の向上より、ホール移動度の向上を目指した方が有利である。

4.まとめ

HWP スパッタを用い、非加熱で低抵抗 ($7.8 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$)、高透過率な ZnO:Al の作製に成功した。ターゲットに印可する DC バイアスを通じて、スパッタ粒子のエネルギーの制御を効果的に行い、低バイアスにおいて良好な電気特性が得られた。また、低ガス圧下においても良好な電気特性が得られたことから、低ガス圧下での成長が可能な HWP スパッタの有用性が証明された。今後はこれ以上の自由電子による光吸収を抑えつつ、ホール移動度の向上から更なる低抵抗化を目指すことが有効であると思われる。

参考文献

- ⁱ⁾ K. Yamaya, et al. Appl.Phys.Letters vol.72, No.2, p235 (1998)
- ⁱⁱ⁾ H.Sugai, et al. Oyo Buturi, vol.63, p559 (1994)
- ⁱⁱⁱ⁾ Seon-Hyo Kim, et al. J.Vac.Sci.Tech. A, vol.15, No.2, p307 (1997)
- ^{iv)} T.Minami, et al. Jpn.J.Appl.Phys. vol.24, p605 (1985)

GaAs(100)基板上への $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) 混晶および ZnTe/MnTe 超格子の MBE 成長と評価

MBE growth and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$)
and ZnTe/MnTe superlattices on GaAs(100)

山梨大学 工学部 電気電子システム工学科
鈴木孝幸、児玉知則、松下健一郎、鍋谷暢一、加藤孝正、松本 俊
Department of Electric and Electronic System Engineering,
Faculty of Engineering, Yamanashi University
Takayuki Suzuki, Tomohiro Kodama, Ken-ichiro Matsushita,
Yoichi Nabetani, Takamasa Kato and Takashi Matsumoto

Abstract II-VI compounds with Mn ions introduce magnetic character into traditional semiconductors. We grow $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys and ZnTe/MnTe superlattices on GaAs(100) substrates by MBE, and characterize them using RHEED, XRD, PL and PLE techniques. We also observe PLE peaks due to d-d transitions in Mn^{2+} ions and quantum level transitions in the superlattices.

1. はじめに

ワイドバンドギャップかつ高濃度 p 型ドーピングが可能な ZnTe に Mn を導入した $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 希薄磁性半導体は、既存の半導体デバイスに磁性という新しい要素を導入するために、新しい光エレクトロニクス材料として注目を集めている。バルク $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ は $x < 0.86$ で閃亜鉛鉱 (ZB) 構造をとることが知られているが、非平衡薄膜合成法である MBE 法と ZB 構造の下地を用いることにより全組成領域で ZB 構造が可能である。本研究では、GaAs(100)基板上への閃亜鉛鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) 混晶および ZnTe/MnTe 超格子の MBE 成長と評価を行った。

2. 実験方法

GaAs(100)基板上に基板温度 $280 \sim 340^\circ\text{C}$ で閃亜鉛鉱構造 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) 混晶および ZnTe/MnTe 超格子を作製し、RHEED 観察、XRD、PL、PL 励起 (PLE) および反射スペクトルを測定し、評価した。基板は硫酸系エッチャントでエッチングした後、硫化アンモニウム溶液で処理して成長装置にセットし、成長温度まで昇温した。成長時のビームフラックス (BF) は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ については Zn と Te の BF を $\text{Te/Zn BF 比} = 2$ ($\text{BF}_{\text{Te}} = 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) に固定し、 $\text{BF}_{\text{Mn}} = (0.1 \sim 9) \times 10^{-8} \text{ Torr}$ と変化させた。MnTe および超格子では、 $\text{BF}_{\text{Zn}} = (1 \sim 2.6) \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 、 $\text{BF}_{\text{Mn}} = (3 \sim 6) \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 、 $\text{BF}_{\text{Te}} = (4 \sim 10) \times 10^{-7} \text{ Torr}$ である。

3. 結果および考察

3-1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, MnTe

図1に $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の XRD スペクトルを示す。高 Mn 相と低 Mn 相の回折ピークが見られるが、低 Mn 相の強度が高 Mn 相よりも2桁以上大きい。光学的測定スペクトルには低 Mn 相に対応する信号のみが見られた。以下の解析では低 Mn 相の回折ピークから求めた格子定数とベガード則($a_{\text{ZnTe}}=6.1024 \text{ \AA}$, $a_{\text{MnTe}}=6.34 \text{ \AA}^{11}$)を用いて求めた組成を試料の Mn 組成とした。図2に $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の $0 \leq x \leq 0.175$ における PL, PLE および光反射スペクトル (REF) から求めた軽い正孔帯および重い正孔帯と伝導帯の間の遷移エネルギーの Mn 組成依存性を示す。これらの $\text{GaAs}(100)$ 基板上的エピタキシャル試料では、2次元引っ張り応力を受けて伝導帯-軽い正孔帯の遷移が低エネルギーに観測される。それぞれの遷移エネルギーは組成 x の関数として次のように表される。

$$E_{\text{hh}} = 2.380 + 0.756x$$

$$E_{\text{lh}} = 2.375 + 0.634x$$

$\text{GaAs}(100)$ 基板上的 MnTe が ZB 構造をとることを RHEED パターンから確認した。RHEED による横方向格子定数の実時間観測では、約 $20 \text{ \AA}$ で緩和し始め、成長終了時では格子不整合の 3.6% に対応しただけ大きくなり、完全緩和しているのがわかった。図3に XRD より求めた縦方向格子定数の膜厚依存性を示す。XRD より求めた縦方向格子定数は膜厚 $0.4 \sim 1.1 \mu\text{m}$ では $6.350 \text{ \AA}$ であった。この値はバルク $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ の格子定数の $x=1$ の外挿値にほぼ一致する。

図4に MnTe の PLE スペクトルを示す。

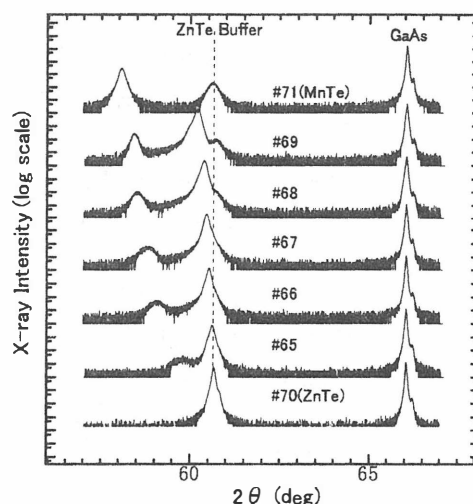


Fig1. ZnMnTe XRD spectrum

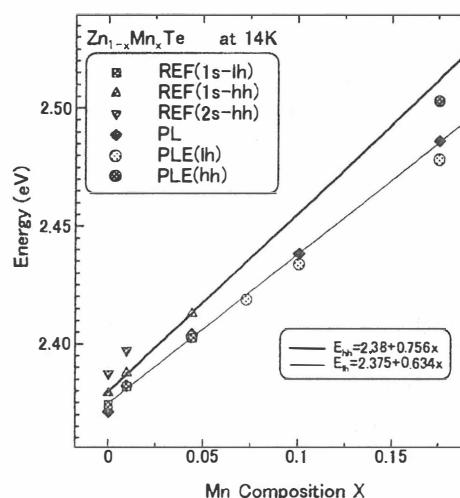


Fig2. Mn composition dependence of transition energies in ZnMnTe

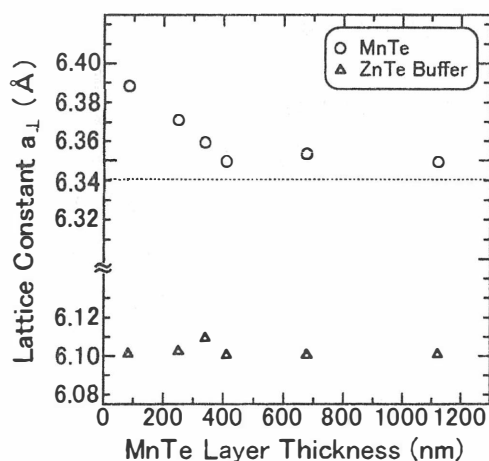


Fig3. layer thickness dependence of lattice constant $a_{\perp}$

モニタ PL は Mn^{2+} イオンの d-d 遷移による 2.1eV にピークを持つ発光帯である。2.36eV, 2.64eV, 2.79eV, 3.08eV にピークが観測され、四面体結晶場(T_d 対称)で分裂した Mn^{2+} イオンの基底状態 6A_1 から、それぞれ 4T_2 , 4A_1 (4E), 4T_2 , 2T_2 への遷移による信号と考えられる。ZB 構造 MnTe のバンドギャップとして 3.18eV²⁾、3.4eV¹⁾ の報告がある。図 4 で 3.08eV ピークの高エネルギー側に MnTe のバンドギャップに起因すると思われる構造が見られるようでもあるが、明確に分離されてはいない。

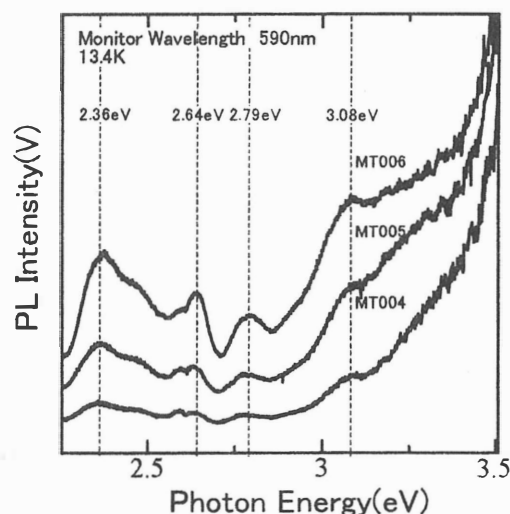


Fig4. MnTe PLE spectrum

3-2. ZnTe/MnTe 超格子

図 5 に MnTe の層厚を一定にして ZnTe の層厚を変化させた超格子の XRD スペクトルを示す。1 次, 2 次のサテライトピークが明確に観測される。これらの試料の Mn^{2+} イオンの 2.0eV 発光の PLE スペクトルを図 6 に示す。ZnTe 井戸層幅が減少するにつれて励起帯が高エネルギー側にシフトし、量子準位間遷移による共鳴励起が観測されていることがわかる。図 7 に Kronig-Penney Model を用いて計算した量子準位間遷移エネルギーと PLE ピークエネルギーの測定値を示す。計算で、ZnTe のバンドギャップを 2.388eV、MnTe のそれは 3.18eV あるいは 3.4eV を、価電子帯のバンドオフセットは 0.53eV³⁾ を用いた。また、ZnTe 井戸層と MnTe 障壁層の厚みは①コヒーレント成長を仮定した XRD スペクトルの解析 (○印)、②1 周期の厚みと成長時間の関係 (□印) から求めたものを用いた。計算では励起子の結合エネルギー (バルク ZnTe では $hh-E_x=10\text{meV}$) は考慮していないが、○印の

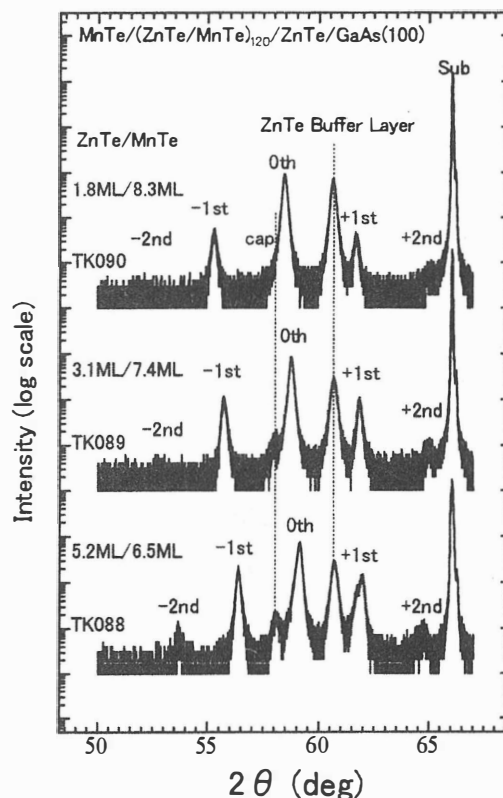


Fig5. ZnTe/MnTe superlattices
XRD spectrum

方では MnTe のバンドギャップが 3.18eV の場合の計算値と実験値がよく一致する。MnTe と ZnTe の格子不整合は 3.9 パーセントでコヒーレント成長の臨界膜厚は 20Å(6.3ML)程度である。今回使用した超格子試料は格子緩和しており、そのため励起スペクトルのピークがブロードになっている。格子緩和のない試料の XRD と PLE の測定が必要ある。しかし、ZnTe 井戸層が厚くなるにつれて量子準位が低エネルギー側にシフトしていく傾向は計算と同じである。

4. まとめ

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ では相分離現象を起こしたが、低 Mn 相のほうが高 Mn 相に比べ 2 桁大きいために光学的測定では低 Mn 相による信号のみが観測された。また、PL, PLE および反射スペクトルの結果が一致した。MnTe では Mn^{2+} イオンの d-d 遷移による ${}^6\text{A}_1$ 基底準位からの遷移エネルギーに相当するエネルギーでの励起が確認された。超格子では、XRD より超格子構造が、PLE から量子準位が確認され、良好な超格子が作製されていることがわかった。

Reference

- 1) J.K.Furdyna: SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS VOL.25
- 2) Y.Lee and A.K.Ramdas: Phys.Rev.B38,10600(1988)
- 3) S.-H. Wai and A. Zunger : Phys.Rev.B56,16(1996)

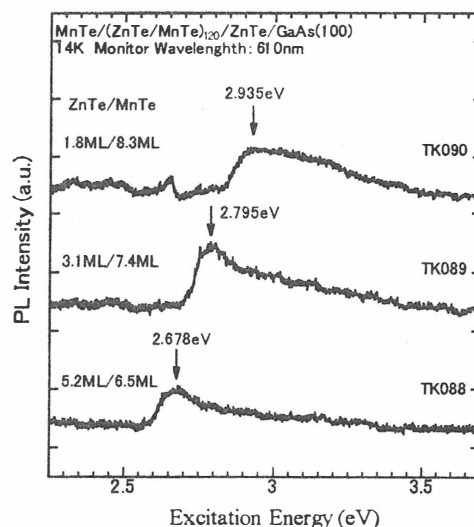


Fig6. PLE spectrum of ZnTe/MnTe superlattices

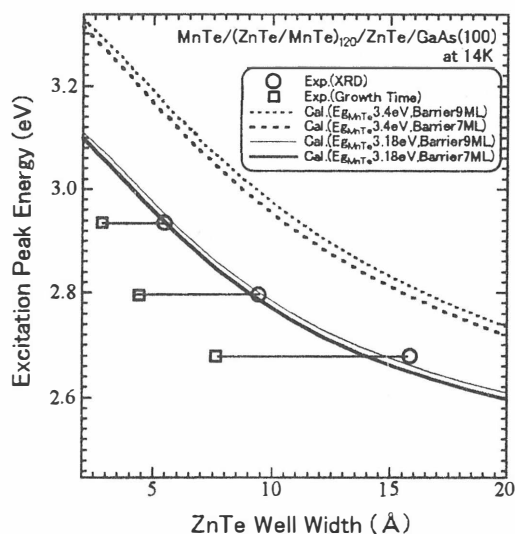


Fig7. Well width dependence of PLE peak energy

MBE 法による GaAs/Mn/GaAs の作製と評価

Epitaxial growth and property of GaAs/Mn/GaAs grown by MBE

東京農工大学 工学研究科

三澤隆二 森下義隆 佐藤勝昭

Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology

Ryuji Misawa, Yoshitaka Morishita, Katsuaki Sato

Abstract In this work, we report on epitaxial growth of $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}/\text{GaAs}$, $\text{GaAs}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures, and $\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ multi-layer grown by low temperature MBE. The novel $\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ structure resulted in a higher Mn concentration than $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ prepared under the same growth condition.

1.はじめに

我々の研究の最終目的は、電子の電荷とスピンの相互作用によって生ずる新しい物性を用いたこれまでにないデバイス材料を生み出すことである。大野らは、現在光・電子デバイス材料として実用されている GaAs に、磁性原子 Mn を非平衡結晶条件を用いた低温分子線エピタキシー法(LT-MBE)により固溶度をを超えて混入させることに成功し、GaAs 基板上に均一な $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ が成長可能であるばかりでなく、成長した $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ が強磁性的性質を示すことを見いだした^[1]。しかし、その強磁性転移温度は 100K 程度でありデバイスに結びつけるためにはさらに引き上げる必要がある。Mn 濃度が高い程強磁性転移温度が上昇する傾向があるが、 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ の Mn 固溶度は 7%程度である。

我々はこれまで Ga よりも Al の方が他の原子との結合力が強いことに注目し、 $(\text{Al,Ga,Mn})\text{As}$ を LT-MBE 法を用いて成長させて $\text{GaAs}/(\text{Al,Ga,Mn})\text{As}/\text{GaAs}$ 三層を作製し Mn 固溶度を向上させることを試み^{[2],[3]}、その結果最大で 10%程度 Mn を混入させることに成功した。だが結晶中の Mn 取り込み効率があまり良くないという問題点が浮き彫りとなり、そこで今回 Mn 数原子層の上に GaAs をエピタキシャル成長させた $\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ 多層構造を作製し、これと成長条件を同じにして作製した $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ との構造の違いによる Mn 取り込み量の変化を調べた。これまでの研究結果を以下に述べる。

2.実験方法

基板には GaAs(001)を用いた。W フィラメントセルにより生成した原子状水素($\text{H}\cdot$)照射下で 10 分間クリーニング($T_{\text{sub}}=450^\circ\text{C}$)した後、 $\text{H}\cdot$ を照射した状態で $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$ で GaAs バッファ層を約 1000 Å 成長させた。その後、基板温度を $T_{\text{sub}}=250^\circ\text{C}$ まで下げてから $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}$ 、 $\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ 多層構造をそれぞれ膜厚 1500 Å、9000 Å 成長させた。

$(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn})\text{As}$ 層は、 $\text{Mn}/(\text{Al}+\text{Ga})=0.05, 0.10, 0.15$ 、 $x=0\sim 1.0$ とフラックスと Al 組成を変化させた。最後に GaAs キャップ層を約 200 Å 成長させ $\text{GaAs}/(\text{AlGaMn})\text{As}/\text{GaAs}$ 三層を作製した。作製した試料は、反射高速電子線回折(RHEED)、オージェ電子分光(AES)、X 線回折(XRD)、走査形電子顕微鏡(SEM)により評価した。

$\text{GaAs}/\text{Mn}/\text{GaAs}$ 多層膜(Fig.1(a))は Ga,As,Mn の各シャッタを Fig.1(b)のように開閉して作製し、成長条件を同じにして成長させた $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ との構造の違いによる Mn の取り込み量の変化を EDX によって評価した。

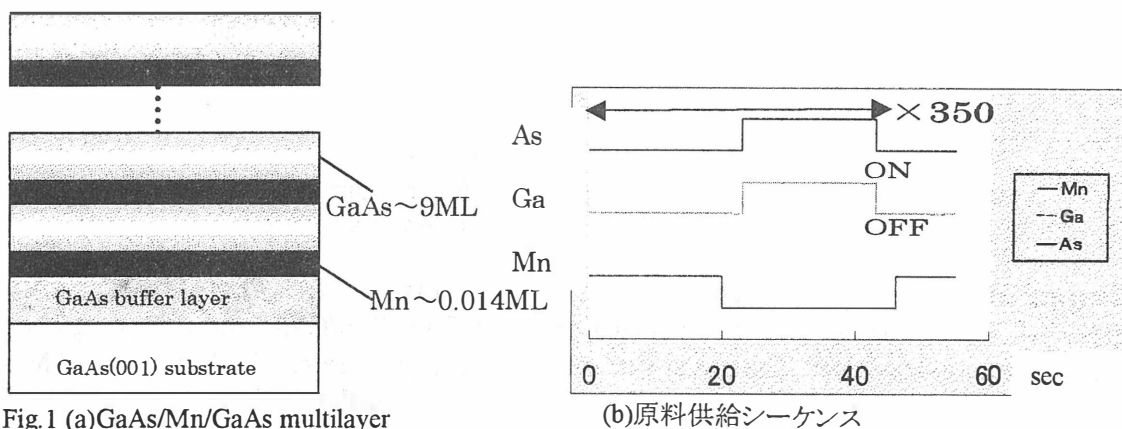


Fig.1 (a)GaAs/Mn/GaAs multilayer

(b)原料供給シーケンス

3. 結果および考察

3.1 (Al_xGa_{1-x}Mn)As, GaAs/(AlGaMn)As 層

RHEED 観察結果から、フラックス強度比 Mn/(Al+Ga)=0.05,0.10,0.15としたとき、それぞれ Al 組成 $x \leq 0.7, 0.6, 0.6$ でストリークな(1×2)のパターンが観測され、エピタキシャル成長することがわかった。この(1×2)のストリークは、Mn 濃度が増加するほど強く現れることがわかった。

AES 測定の結果、Al 組成 $x \leq 0.5$ の時 x の増加に伴って Mn 濃度も増加する傾向があることが分かり、このことから Mn は Ga サイトよりも Al サイトと多く置換されるものと考えられる。Fig.2 に

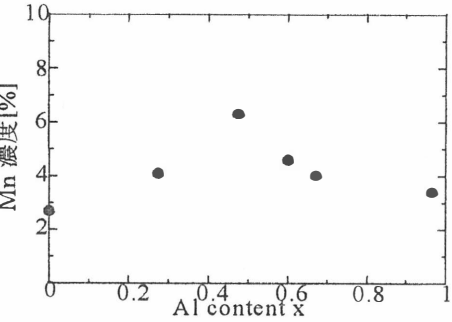


Fig.2 (Al_xGa_{1-x}Mn)As における Mn 濃度の

Al 組成依存性

Mn/(Al+Ga)=0.1 における Mn 濃度の Al 組成依存性を示す。

XRD 測定結果から、均一な (Al_xGa_{1-x}Mn)As が成長していることが確認され(Fig.3)、測定から得られた(Al_xGa_{1-x}Mn)As の格子定数と Vegard の法則に従って計算した (Al_xGa_{1-x})As の格子定数との差から Mn の取り込み量を調べた結果、最大で 10%程度取り込むことができることが分かった(Table.1)。

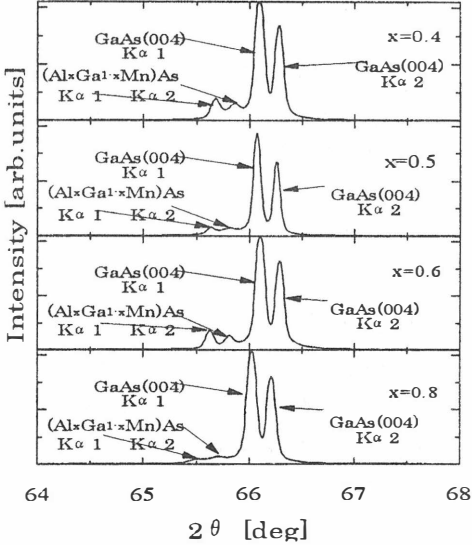


Fig.3 XRD spectra of GaAs/(Al,Ga,Mn)As with Mn/(Ga+Al)=0.15

Table.1 Al 組成に対する Mn 濃度依存性

Al content x	a [Å]	a ₀ [Å]	Δa = a - a ₀	Δa/a ₀ [%]	Mn concentration [%]
0.2	5.6765	5.6549	0.0819	0.387	7
0.4	5.6824	5.6564	0.026	0.46	8.5
0.5	5.6856	5.6572	0.0284	0.502	9.25
0.6	5.6864	5.65798	0.02842	0.502	9.25

($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}$)As がエピタキシャル成長していれば、その上に GaAs をエピタキシャル成長することができ、RHEED パターンは Mn 濃度が低いとき (1×1) となり、Mn 濃度が高いとき (1×2) となった。また最上層 GaAs の表面 SEM 像を観察した結果、均一な GaAs/(AlGaMn)As/GaAs 三層が作製できた試料では、良好な界面がみられた (Fig.4(a))。しかし、格子不整合による歪みが所々見られた。一方エピタキシャル成長されていない ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}$)As 上に GaAs を積んだ試料の表面は、MnAs の三元成長島が形成されることがわかった (Fig.4(b))。

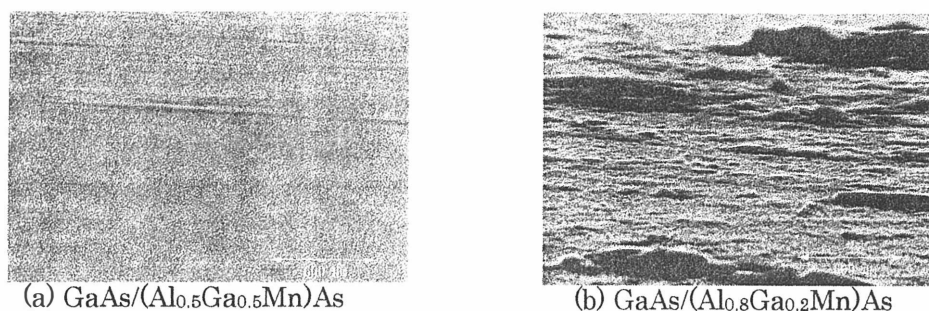


Fig.4 GaAs/(AlGaMn)As の表面 SEM 像

3.2 GaAs/Mn/GaAs 多層膜

[GaAs/Mn/GaAs]_{×350} 成長の間、RHEED によってその場観察を行った。5 周期、120 周期、350 周期の GaAs 層は、それぞれ (1×1)、(1×2)、(1×2) のストリークパターンが観測され、エピタキシャル成長を確認した。Fig.5 に最上層 GaAs(350 周期)の RHEED パターンを示す。

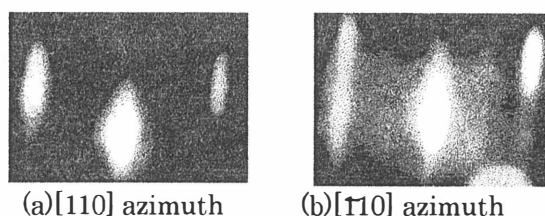


Fig.5 RHEED patterns of GaAs/Mn

また EDX による定量分析から結晶中の Ga 原子 100 に対する Mn 原子数を調べた結果、成長条件を同じとしたにもかかわらず、GaAs/Mn/GaAs と (Ga,Mn)As では前者のほうが Mn を多く取り込んでいることがわかった (Table.2)。ただし、これはあくまでも構造の違いによる Mn の取り込み量を比較した結果であって、真の Mn 濃度の値とは考えていない。

Table.2. EDX による定量分析結果

元素	重量濃度[%]	2σ [%]	原子数
Mn	0.02	0.12	0.05
Ga	48.31	0.70	100
As	51.67	0.70	99.53

(a) GaAs/Mn/GaAs

元素	重量濃度[%]	2σ [%]	原子数
Mn	0.00	0.00	0.00
Ga	44.32	0.63	100
As	45.68	0.63	95.92

(b) (Ga_{0.9843}Mn_{0.0157})As

4. 結論

これまでの研究から AlGaAs に Mn を混入させることによって、Mn 固溶度を 10% 程度まで引き上げることに成功し、また成長条件の同じ GaAs/Mn/GaAs 多層と GaMnAs を作製して、定量分析によって両者の構造の違いによる Mn 取り込み量を比較した結果、前者の方が取り込み量が多いことがわかった。

参考文献

- [1] H.Ohno, A.Shen, F.Matsukura et al, Appl.Phys.Lett.,66,363(1996)
- [2] Molecular-beam Epitaxy Growth of (Al,Ga,Mn)As Diluted Magnetic Semiconductor, A.Tsuboi, K.Sakai, H.Suzuki, Y.Morishita and K.Sato
The 3_{rd} Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors,B7(Sendai,Nov.1997)
- [3] 「希薄磁性半導体(Al,Ga,Mn)As の MBE 成長」;坪井 厚、森下 義隆 他
第 45 回応用物理学関連連合講演会(Mar.1998)

六方および正方晶系 CuIn_5Se_8 薄膜の作製

Physical Vapor Deposition of Hexagonal and Tetragonal CuIn_5Se_8 Thin Films

龍谷大学 理工学部 松下電器 先端研究所*

和田隆博, 小原直樹*, 西脇志朗*, 根上卓之*

Abstract Hexagonal and tetragonal CuIn_5Se_8 thin films have been successfully prepared by physical vapor deposition. A hexagonal CuIn_5Se_8 thin film was obtained via the reaction of (Cu+Se) and (In+Se) layers. This hexagonal film had a layered structure with a fivefold stacking periodicity of Se. For an alternative deposition process using (CuInSe_2) and (In_2Se_3) layers, a tetragonal CuIn_5Se_8 thin film with a ccp of Se was obtained. From examination of the Cu_2Se - In_2Se_3 pseudo-binary system phase diagram that hexagonal CuIn_5Se_8 is a stable phase and tetragonal one is metastable. The growth mechanism of the hexagonal and tetragonal phase CuIn_5Se_8 thin films is discussed from a crystallographic point of view.

1. はじめに

3段階蒸着法で作製した $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) 薄膜が高効率太陽電池に用いられている。3段階蒸着法では、第1段階として $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ 膜を形成する。第2段階ではその上に Cu-Se 膜を堆積して膜全体の組成を Cu 過剰の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ にする。第3段階目にはその上に再び (In,Ga) -Se 膜を堆積して最終組成を若干 (In,Ga) 過剰組成の $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ にする。最近我々は、この第2段階において膜の相が $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ [欠陥ウルツ鉱型] $\rightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$ [層状型] $\rightarrow \text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ [スタナイト型] $\rightarrow \text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [カルコパイライト型] $\rightarrow \text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2 + \text{Cu}_2\text{Se}$ のように変化し、同時に結晶粒も大きくなることを見いだした [1]。

これらの相のうち $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ や $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$ 薄膜[3, 4]についてはすでに我々は詳細な報告を行っている。しかしながら CuIn_5Se_8 薄膜については報告が無く、結晶構造についても不明なことが多い。

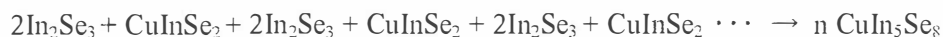
本研究では CuIn_5Se_8 薄膜の作製方法について検討し、六方および正方晶系の CuIn_5Se_8 薄膜の作製に成功した。本報告ではそれらの薄膜の作製方法と結晶構造の関係について報告し、それらの薄膜の成長メカニズムについて議論する。

2. 実験方法

CuIn_5Se_8 薄膜はMoをコートしたソーダライムガラス上に基板温度550°Cで2種類の蒸着法により作製した。最初の方法は“sequential process”である。これは3段階法による CuInSe_2 薄膜の形成プロセスを基本にして、第1段階での In_2Se_3 膜を標準条件より厚く形成して、最終的な膜組成を CuIn_5Se_8 になるようにする方法である。この“sequential process”で作製した CuIn_5Se_8 薄膜を sample a とする。このプロセスの想定される化学式は次のようになる。



もう一つの方法は“shutter control method”である。この方法は Cu, In, Se のビームフラックスを CuInSe_2 膜が得られるように設定して、Cu のビームを一定時間間隔で塞ぐ事で CuIn_5Se_8 組成なるようにする方法である。この“shutter control method”で作製した CuIn_5Se_8 薄膜を sample *b* とする。想定される化学式は次のようになる。



3. 実験結果

Table 1 に EPMA で測定した sample *a* と sample *b* の化学組成を示した。sample *a* には若干の $(\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})=0.04)$ Ga が含まれているが、この程度の量では膜の相や結晶構造に影響しない。このように sample *a* も sample *b* も CuIn_5Se_8 の組成を持つことがわかる。

Table 1 Chemical compositions of CuIn_5Se_8 films

Sample	Chemical Composition (at.%)			In/Cu	In(Ga) ₂ Se ₃ (mol %)
	Cu	In(Ga)	Se		
<i>a</i>	0.82	5.0	8.1	6.10	85.9
<i>b</i>	0.98	5.0	7.5	5.10	83.6

Fig. 1 に sample *a* と sample *b* の X 線回折 (XRD) 図形を示した。Fig.1(a) には周期的な回折ピークが観察され、これらの XRD ピークは六方晶系の CuIn_5Se_8 ($c=32 \text{ \AA}$) の $00l$ 回折ピークとして指数付けすることが出来る。また、Fig.1(b) に示した XRD ピークは正方晶系の単位格子 ($a=5.73 \text{ \AA}$, $c=11.44 \text{ \AA}$) に基づいて指数付けする事が出来る。

Fig.2 にこれらの試料の電子線回折 (TED) 図形を示した。左に示した sample *a* の TED パターンは六方晶系の CuIn_5Se_8 の単位格子 ($a=7.2 \text{ \AA}$, $c=34 \text{ \AA}$) に基づいて指数付けした。また、右に示した sample *b* の TED パターンは XRD パターンと同様に正方晶系の CuIn_5Se_8 の単位格子 ($a=5.73 \text{ \AA}$, $c=11.44 \text{ \AA}$) に基づいて指数付けする事が出来た。

Fig. 3 に sample *a* と sample *b* の格子像を示した。この格子像で観察されているのは Se の原子配列であると考えられる。Fig. 3 から sample *a* では $16 \text{ \AA}$ 周期を持つ 5 層構造が観察され、sample *b* では典型的な立方細密充填 (ccp) 構造が観察される。これらのことから sample *a* は六方晶系の単位格子を持ち、{ABCAB} を繰り返す 5 層周期構造を基本とし、sample *b* は正方晶系の単位格子を持ち、{ABC} の立方細密充填構造を基本構造としていることがわかった。

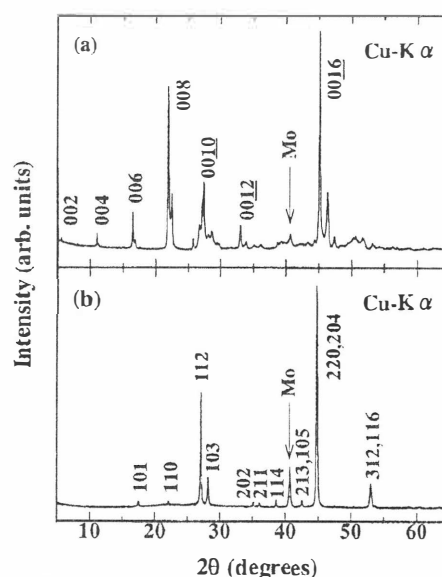
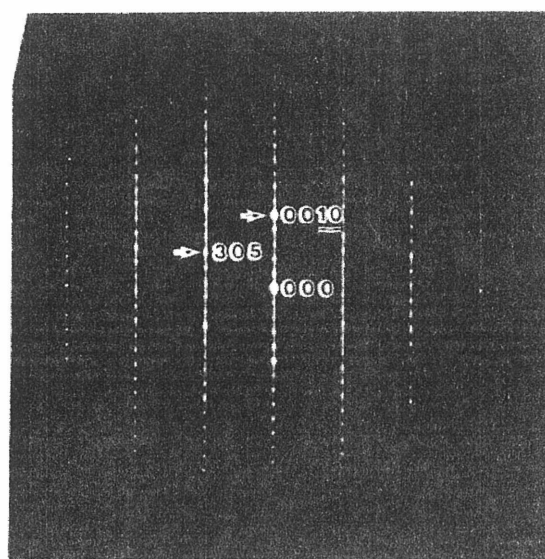
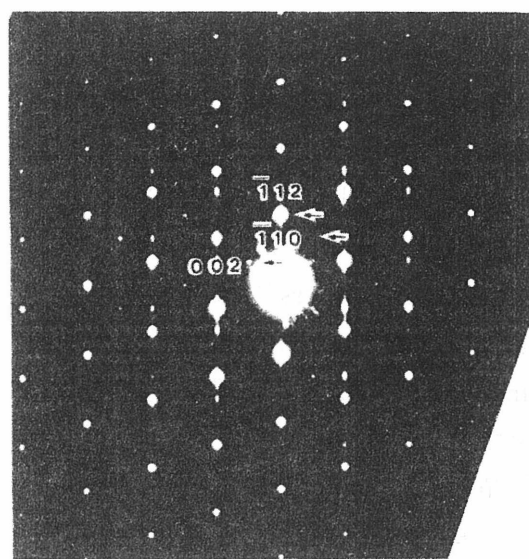


Fig. 1 XRD patterns of sample *a* (a) and sample *b* (b).



Zone Axis $[0\bar{1}0]$



Zone Axis $[1\bar{1}0]$

Fig. 2 TED patterns of sample *a* (left) and sample *b* (right).

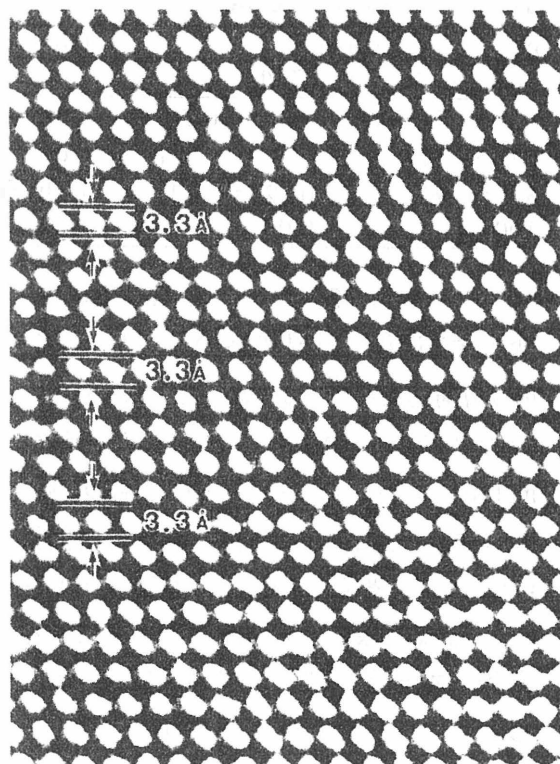
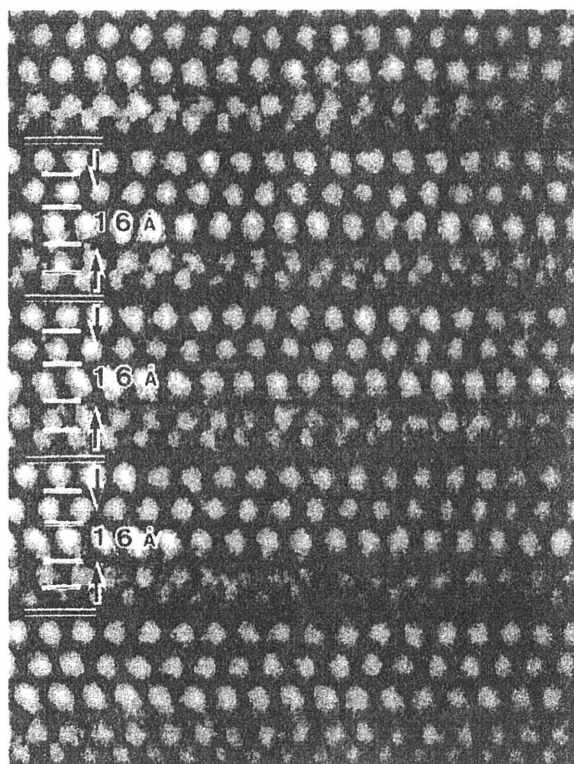


Fig. 3 High Resolution TEM micrograph of sample *a* (left) and sample *b* (right).

4. 考察

Fig. 4 に $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 系状態図を示した。これを見ると CuIn_5Se_8 の安定相は六方晶系の層状構造を持つことがわかる。このこと sample *a* が安定相であり、正方晶系の sample *b* は準安定相であることがわかる。それではなぜ、“sequential process”で安定相が得られ、“shutter control method”では準安定相の CuIn_5Se_8 が得られたのであろうか。そのことを議論するために Fig. 4 に現れる主な化合物の結晶構造を Table 2 に整理して示した。ここで、“sequential process”では In_2Se_3 濃度の非常に高い状態での Cu_2Se と In_2Se_3 の反応合成プロセスであり、“shutter control method”ではカルコパイライト構造を持つ CuInSe_2 と In_2Se_3 の反応により CuIn_5Se_8 を合成するプロセスである。

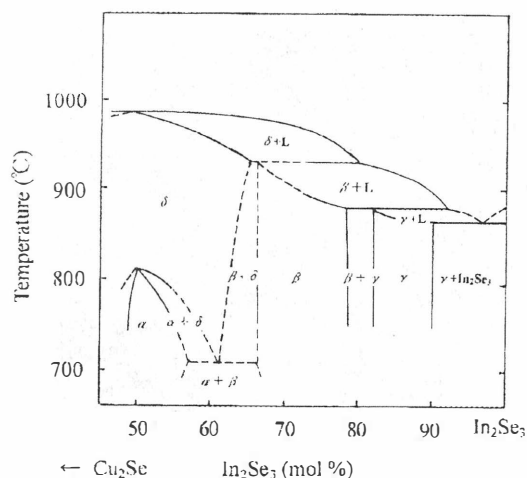


Fig. 4 Phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ pseudo-binary system α : CuInSe_2 (chalcopyrite), β : CuIn_3Se_5 (stanite), γ : CuIn_5Se_8 (layered structure), δ : CuInSe_2 (sphalerite).

Table 1 Crystal structure of stable phases in the $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ pseudo-binary system.

composition region		stable phases	Packing of Se atoms
In_2Se_3 (mol %)	Cu/In		
50 ~ 57	1.0 ~ 0.76	CuInSe_2 (chalcopyrite structure)	ccp {ABC}
67 ~ 78	0.58 ~ 0.28	CuIn_3Se_5 (stanite structure)	ccp {ABC}
82 ~ 90	0.22 ~ 0.11	CuIn_5Se_8 (layered structure)	5 layers {ABCAB}
100	0.00	In_2Se_3 (defect wuzite structure)	hcp {AB}

Table 2 を見ると $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 \rightarrow \text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5 \rightarrow \text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ と相が変化する過程は結晶構造の観点から見ると Se の配列が In_2Se_3 の hcp から CuIn_5Se_8 の {ABCAB} の 5 層構造を経て CuIn_3Se_5 と CuInSe_2 の ccp に変化する過程である。“sequential process”はこの流れに沿ったもので、安定相が得られたものと考えられる。それに対して“shutter control method”はこの流れを逆に遡ったものと見なすことが出来る。Se の ccp 構造を持つ CuInSe_2 と In_2Se_3 の反応では Se の基本構造を変化させずにスタナイト構造を持つ正方晶系の CuIn_5Se_8 が得られたものと考えられる。このように $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 系の化合物の結晶構造は Se の配列が基本になり、合成の際にはその制御が重要である。

謝辞 本研究一部は工業技術院ニューサンシャイン計画の一環として NEDO から委託されて実施したもので関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] S. Nishiwaki et al., J. Mater. Res. 14, No.12 (1999) in press.
- [2] T. Negami et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 133 (1994) 1251.
- [3] T. Negami et al., Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 825.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 系薄膜太陽電池の開発

Development of Thin Film Solar Cell Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films

長岡工業高等専門学校 電気工学科

片桐 裕則

Department of Electrical Engineering, Nagaoka National College of Technology
Hironori Katagiri

Abstract $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were successfully formed by vapor phase sulfurization of precursors on a soda lime glass (SLG) substrate and a Mo-coated one. From the optical properties, we estimate the band-gap energy of this thin film as 1.45 - 1.6 eV which is quite close to the optimum value for a solar cell. By using this thin film as an absorber layer, we could fabricate a new type of thin film solar cell, which was composed of Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG. The best conversion efficiency achieved in our study was 2.62 % and the highest open-circuit voltage was 735 mV. These device results are the best reported so far for CZTS.

1. はじめに

CZTSは、 CuInSe_2 (CIS)における稀少元素InをZn,Snで、有毒性元素SeをSで置換したケステライト構造を持つ化合物半導体である。本材料の E_g は1.4-1.6 eVと推定され、太陽電池光吸収層の最適値に極めて近い値である。さらに、光吸収係数は 10^4cm^{-1} 台で、CISに匹敵するほどの大きな値を示す¹⁻⁵⁾。これらの光学的特性は、本材料が薄膜太陽電池光吸収層として有望であることを示している。信州大学・伊藤教授らは、原子ビームスパッタ法によるCZTS薄膜の作製に成功し、CTO導電膜とのヘテロ接合による光起電力効果を、世界で初めて報告している¹⁾。また、Stuttgart大学Friedlmeierらは同時蒸着法による作製に成功し、ZnO/CdS窓層との積層構造で2.3%の変換効率を報告している²⁾。本研究室では、E-B蒸着・気相硫化法によるCZTS薄膜の作製を提案している。これまでに、530℃・7時間の硫化条件で作製したCZTS薄膜を用い、開放電圧372mV,変換効率1.08%を報告している⁵⁾。しかし、高温におけるこのような長時間の硫化条件は、低コスト太陽電池作製過程として不適当である。そこで本研究では、550℃・1時間の硫化条件でCZTS薄膜を作製し、各種評価を行った。さらに、本硫化条件によるCZTS薄膜を用いたAl/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG構造の太陽電池で、変換効率1.46%,開放電圧415mVを確認した。また、本研究で得られた最高開放電圧は735mVであった。さらに、高基板温度E-B蒸着・気相硫化法により作製した太陽電池では、本材料系でのトップデータとなる変換効率2.62%が得られている。本研究は、稀少元素・有毒性元素を含まない、省資源・無毒性太陽電池の開発を目指したものである。

2. CZTS薄膜の作製

E-B蒸着・気相硫化法により、SLGとMo-SLG上にCZTS薄膜を作製した。150℃に加熱した基板上にZnS,SnおよびCuを蒸着し、積層プレカーサとした。膜厚の比率はそれぞれ、 $\text{ZnS}:\text{Sn}:\text{Cu}=1.00:0.636:0.409$ である。Type1,2および3の3通りのサンプルを作製し、それぞれの合計膜厚を3000Å,4500Å,6000Åとした。これらのプレカーサを、 $\text{N}_2+\text{H}_2\text{S}(5\%)$ の雰囲気中で、550℃・1時間保持の条件で硫化する事によりCZTS薄膜を作製した。得られたCZTS薄膜の膜厚は、Type1,2および3に対し0.95μm,1.34μm,1.63μmであった。

3. CZTS薄膜の評価

結晶性

Fig.1に作製薄膜の膜厚別XRDパターンを示す。すべての薄膜でCZTSの(112),(200),(220),(312)面に対応するピークが観察でき、ケステライト構造であることが確認された⁶⁾。しかし、Type2および3においてCu-Sn-S系と推定されるピークも観察されている。これは、試料厚みの増加に対し、硫化時間が不足した事が原因であると考えられる。

SEM観察の結果より、Mo-SLG基板と薄膜の間にボイドは認められず、加えて、粒径の大きさが膜厚と同等以上と非常に大きいことが確認されている。

光学特性

作製薄膜の光吸収係数と E_g を算出するため、SLG上のCZTS薄膜の透過および反射スペクトルを測定した。Fig.2に、 $\alpha^2\cdot h\nu$ 特性を示す。全ての薄膜において、基礎吸収端付近で 10^4cm^{-1} を超える光吸収係数を示している。また、これらの直線部分の外挿と横軸との交点から、 E_g が1.45-1.6 eV であると推定できる。これらの光学的特性は、CZTS薄膜が薄膜太陽電池光吸収層として極めて有望であることを示している。

電気的特性

CZTS薄膜の抵抗率を四探針測定により、また組成比をEPMAにより測定した。Fig.3・Table I にこれらの結果を示す。膜厚増加に伴う $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の上昇、抵抗率の減少が確認できる。積層プレカーサの膜厚比は一定であることから、膜厚が厚いType2,3では硫化時間不足のために、厚み方向でCu含有率の異なる薄膜が形成されたと考えられる。すなわち、表面近くのCu-rich層の影響で、 $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ 比の上昇・抵抗率の減少が生じたものと考えている。

4. 太陽電池特性

Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG構造の薄膜太陽電池を構成した。Mo・ZnO:Alはスパッタ法で、CdSはCBD法で、Alは蒸着法により作製した。AM-1.5,電力密度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ のソーラーシミュレータを用い、電流-電圧(I-V)測定を行った。CZTS薄膜の条件Type1,2,3それぞれのI-V特性の結果をFig.4に示す。Table IIはFig.4から確認されたデータを示している。これらの太陽電池の電流密度とF.F.

が、吸収層が薄くなるにしたがって劇的に改善されている。しかし、開放電圧は膜厚に対して反対の傾向を示している。光吸収層が厚いType2,3を用いた太陽電池では、ダイオード特性が得られていない。これは、前述のようにCZTS吸収層が厚み方向にCu-rich層/Cu-poor層と2層化し、下部電極付近の高抵抗Cu-poor層の影響で、太陽電池の直列抵抗が非常に高くなったためと考えられる。

また、本研究での最高開放電圧は735mVであった。この結果は、CZTSの E_g が太陽電池の最適値に非常に近い値であることを示している。

さらに作製薄膜の膜質向上を図るため、高基板温度E-B蒸着・気相硫化法によるCZTS薄膜の作製を行った。プレカーサ蒸着原料のSnを SnS_2 に変更し、蒸着時基板温度を、従来の150℃から400℃まで上昇させた。これは、プレカーサ作製段階でのS含有率の向上・積層プレカーサの内部相互拡散の促進を目的とした手法である。Fig.5に、本作製法によるCZTS薄膜を用いた太陽電池の出力特性を示す。開放電圧522.4mV、短絡電流密度14.11mA/cm²、変換効率2.62%が得られている。この変換効率は、本材料系における現在のトップデータである。しかし、F.F.が35.54%と低い値にとどまっていることから、太陽電池全体での低抵抗率化が強く望まれる。CZTS薄膜のさらなる膜質向上のため、現在、急速昇温処理(RTP)法による気相硫化を開始している。

5. 結論

E-B蒸着・気相硫化法によりCZTS薄膜を作製し、新型薄膜太陽電池を構成した。その結果、最高開放電圧735mV・最高変換効率2.62%が得られ、CZTS薄膜の光吸収層としてのポテンシャルの高さを実証することができた。さらなる高効率化のために、各積層薄膜の電気的特性を最適化しなければならない。本研究により、稀少元素・有毒性元素を含まない新型薄膜太陽電池実現の可能性が示された。

謝辞

本研究は、平成11年度長岡市産学共同研究事業として実施されました。長岡市・(株)成田屋電設・(株)長岡熱錬・トッキ(株)の関係者各位に感謝いたします。組成分析にご協力いただいた(財)信濃川テクノポリス開発機構に感謝いたします。本研究の一部は、(財)中部電力基礎技術研究所・(財)スズキ財団の援助を受けています。関係者各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Ito, T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) 2094.
- [2] Th. M. Friedlmeier et.al., 14th European PVSEC and Exhibition (1997) P4B.10.
- [3] H. Katagiri et.al., Solar Energy Materials and Solar Cells, **49** (3) (1997) 407.
- [4] H. Katagiri et.al., Proc. Power Conversion Conf., Nagaoka (1997) 1003.
- [5] H. Katagiri et.al., Proc. WCPEC-2 (1998) 640
- [6] JCPDS card 26-575 and 34-1246.

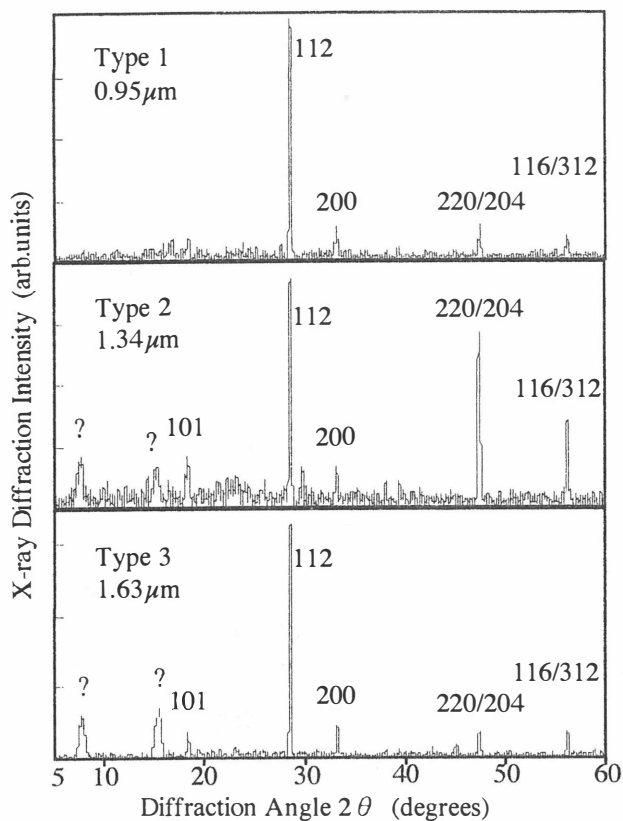


Fig. 1: XRD patterns of CZTS films with various thickness.

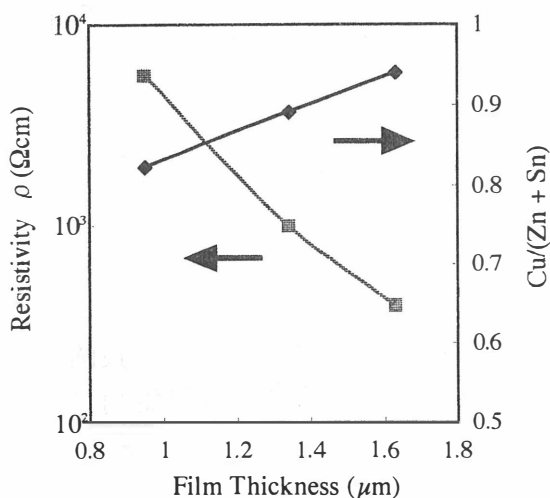


Fig. 3: Dependence of the resistivity and the chemical composition on the film thickness.

Table I : Chemical composition of CZTS thin films

	Cu(at%)	Zn(at%)	Sn(at%)	S(at%)	Cu/(Zn+Sn)
Type 1	22.3	14.3	12.8	50.5	0.823
Type 2	23.2	13.3	12.7	50.8	0.892
Type 3	24.1	13.1	12.5	50.3	0.941

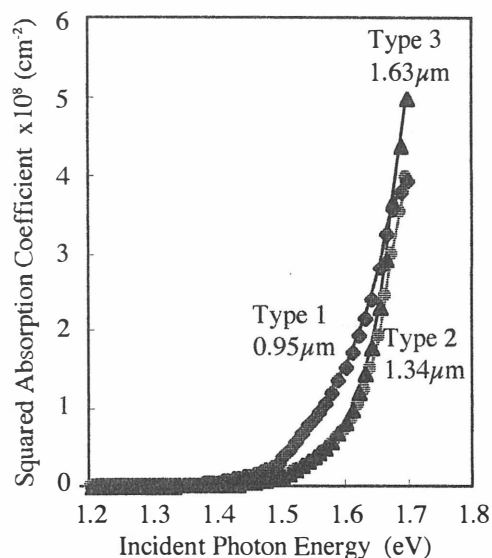


Fig. 2: The squared absorption coefficient versus the incident photon energy of the CZTS film.

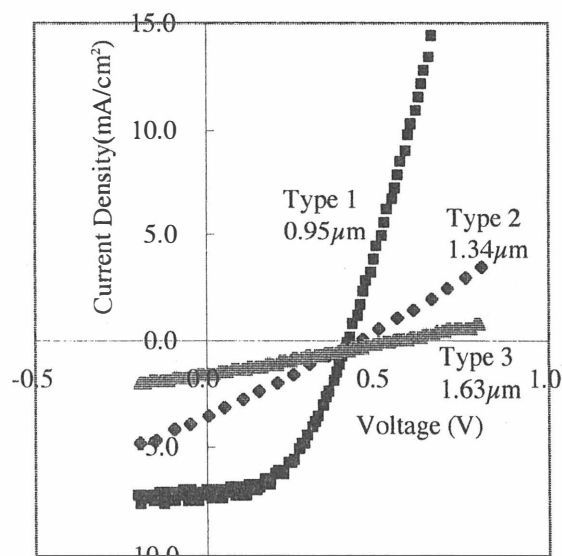


Fig. 4: Illuminated I-V characteristics of CZTS-based thin film solar cells with various absorber thickness.

Table II : Photovoltaic properties in the I-V characteristics

	Voc(mV)	Isc(mA/cm²)	FF(%)	Eff(%)
Type 1	415	7.01	50.3	1.46
Type 2	425	3.41	26.5	0.384
Type 3	525	1.53	26.6	0.214

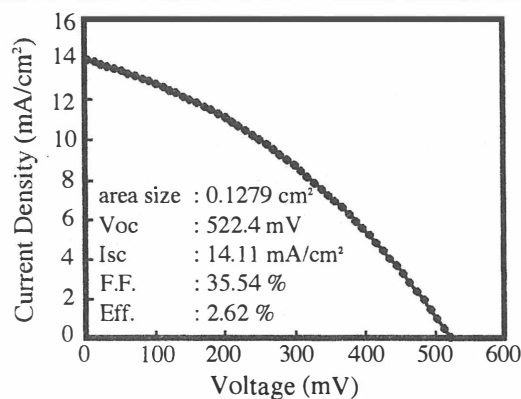


Fig. 5: Best I-V curve for device based on CZTS absorber layer.

ペロブスカイト型イオン導電体の格子力学とイオン間力

(岡山理大・大学院) M. M. Sinha, 若村国夫

Lattice dynamics and interionic forces in perovskite-type ionic conductors

M.M.Sinha * and K. Wakamura

High Tech. Research Centre, Graduate School of Material Science,
Okayama Univ. Science, Okayama 700-0005

We calculate phonon dispersion relation of perovskite(P)-type superionic conductors by de' Launary angular force model under the assumption of ideal P-type structure and employing of mobile ion interaction. The results interpret the difference of phonon energy depending on compounds and also normal modes dominated by the vibration of frame ions and mobile ions. Based on this, we obtain informations about interionic forces that exhibit a consistent behavior with the relationships between the short range force and transition temperature and also between the frequency of longitudinal mode and melting temperature.

(*On leave from Sant Longowal Institute of Engineering and Technology, Longowal, India)

1. 緒言

超イオン導電体での高いイオン伝導はイオン間力にその原因があると予想され、分子動力学(MD)では幾つかのタイプのポテンシャルが仮定されてきた(1-3)。しかし、この力の温度変化についてはほとんど調べられていない。今回、ペロブスカイト(P)型超イオン導電体に対して可動イオンの大きなイオン半径に注目し可動イオン間相互作用を取り込んで格子力学の計算を実行した。例としてCsPbCl₃を扱う。フォノンの分散関係と規準座標を得た(4)。観測値との良い一致がAg₃SX (X=Br, I)とCsPbCl₃で得られた。特にブリルアンゾーン端付近での音響フォノンの分散の曲がりも再現できた。得られた結果は”基準モード座標は関与するイオンの種類が近似的に特定化されている”事を示している。従って、関与するイオンの性質をモードの振る舞いから予想できる。

同定された振動モードに対し縦、横モードの振動数からイオン間力を求めた所、枠イオン間、可動イオン間の短距離力 f_s と長距離力 f_l に極めて特徴的な温度変化が認められた。この結果は既に報告した f_s と超イオン伝導相への転移温度との相関および f_l と融点との相関(5)とに極めて整合的であり、AgCrSe₂で見られた傾向(6)が超イオン導電体の一般的現象として強く指示される。

2. 計算と結果

取り扱われるP-型超イオン導電体に対しては第一近似として理想的P-型構造を仮定する。CsPbCl₃では力定数にはCl-Cl, Pb-Cs, Pb-Cl, Cs-Cl間の短距離力を取り込んだ。ダイナミカルマトリックスを対角化し測定値へのFittingにより得られた基準モード座標をFig. 1に、分散関係をFig. 2に示す。

Tab. I force constants employed

Table I: Values of force constants (10 ³ dyne/cm ³)		
Force constants	with Cl-Cl	without Cl-Cl
	interaction	interaction
$\alpha_1(\text{Pb-Cl})$	7.00	7.00
$\alpha_1'(\text{Pb-Cl})$	4.50	4.50
$\alpha_2(\text{Cs-Cl})$	1.59	1.59
$\alpha_2'(\text{Cs-Cl})$	-0.33	-0.33
$\alpha_3(\text{Cs-Pb})$	10.00	10.00
$\alpha_3'(\text{Cs-Pb})$	2.50	2.50
$\alpha_4(\text{Cl-Cl})$	2.68	
$\alpha_4'(\text{Cl-Cl})$	-1.43	

により得られた基準モード座標をFig. 1に、分散関係をFig. 2に示す。

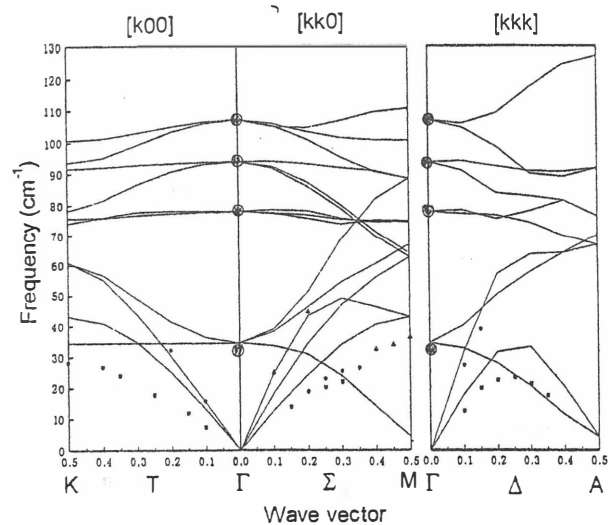
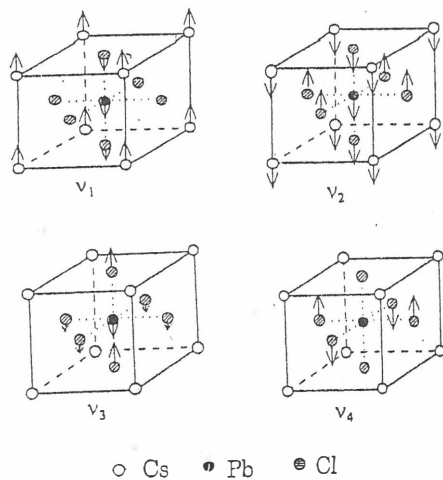


Fig.1 Normal coordinates of CsPbCl.

Fig.2 Phonon dispersion of CsPbCl.

Fig. 1よりa-modeでは枠イオンの振動が、b-modeでは可動イオンの振動がそれぞれ優勢である事がわかる。各モードに対し赤外スペクトルから得られた縦、横振動数から次式を用いてイオン間力を計算する。

$$f_s = \mu \omega^2 + 2\pi (Z^*e)^2 / 3V$$

$$f_L = \mu \omega^2 - 4\pi (Z^*e)^2 / 3V$$

Ag₃SBrの温度変化をFig. 3に示す。Ag₃SIも含めaバンドに対してはT_c以上でイオン間力が増加し、bバンドでは減少している。この事は枠イオン間の力は超イオン伝導相で強くなっており、可動イオン間の力は弱くなっている事を示している。この様子を通常の半導体、イオン結晶と比較する為、GaAs, KClで同様のイオン間力を観測値から求めた。その結果いずれの力も温度と共に減少かほぼ一定値を示し、イオン間力が温度と共に弱くなっている事がわかる。従って上記のf_sとf_Lの振る舞いは超イオン導電体に特徴的であり(7)、以前に報告した相関関係とも全く整合的である。f_sは超イオン伝導相へのT_c温度を支配し、f_Lは融点を支配する。さらに、2元化合物で観測された小さな有効電荷のT_c付近での増加(8)は枠イオンのイオン性の増加が可動イオンのイオン性の減少で打ち消されたと解釈出来る。

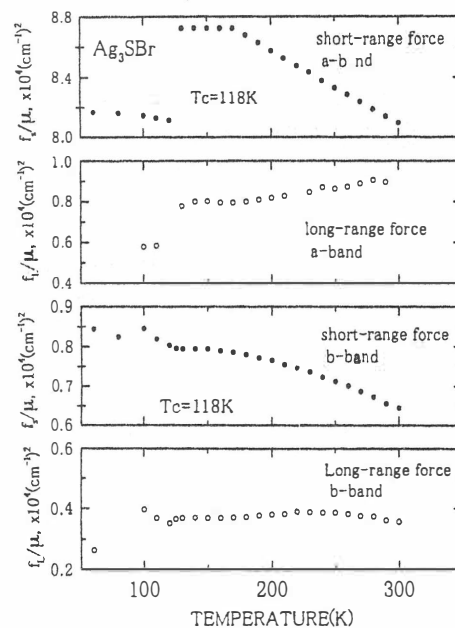


Fig.3 f_s and f_L values versus T for Ag₃SBr

references : 1.W.Schommers,Phys.Rev.Lett.38('77)1536. 2.P.Vashishta & H.Rahman, Phys. Rev.Lett.15('78)1337. 3. A.Fukumoto et.al.J.Phys.Soc.Jpn.51('89)3996, 4.M.M.Sinha & K. Wakamura, 12th Int.Conf. on Solid State Ionics(Greece,'99). 5.K.Wakamura,Solid State Commun.82('92)705, 6.K.Wakamura,et.al.J.Phys.Chem.Solids57('96)75, 7.K.Wakamura and Y.Noda,submitted, 8.M.Aniya & K.Wakamura,Solid State Ion.86-88('96)183.

強誘電半導体 TlInS_2 の光誘起メモリー

Light induced memory in TlInS_2 semiconductor ferroelectric

長岡技術科学大学 大阪府立大学・工学部*

築瀬毅、金津大介、N.Mamedov*, 打木久雄, 飯田誠, 山本信行*

Nagaoka University of Technology, Osaka Prefecture University*

T.Yanase, D.Kanazawa, N.Mamedov*, H.Uchiki, S.Iida, N.Yamamoto

Abstract A new photoluminescence band at around 495 nm was observed at low temperature ($\sim 15\text{K}$) after an above bandgap light irradiation of TlInS_2 . The light induced PL has a memory effect for thermocycling process of $T_1(\sim 15\text{K})$ - $T_2(\sim 40\text{K})$ - $T_1(\sim 15\text{K})$. It was found that the memory effect survives in the thermocycling of $T_2 \leq 210\text{K}$ and vanishes for $T_2 \geq 218\text{K}$. This suggests that the memory effect is relevant with a structural (normal to incommensurate) phase transition of TlInS_2 at $\sim 215\text{K}$.

1. はじめに

TlInS_2 は層状構造を持つ半導体であり、温度を低下させることで常誘電相から非整合相($\sim 230\text{K}$)、強誘電相($\sim 195\text{K}$)へ構造相転移する事が知られている。その結晶構造は、常誘電相では C_{2h}^6 、強誘電相では C_2^3 である。また、広い禁制帯幅 (室温で 2.393eV) を持つ半導体でもあり様々な応用が期待される材料である。その光学特性は自由-束縛励起子発光については低温で 2.57eV 、ドナー-アクセプター対発光については低温で 2.37eV である。

TlInS_2 は相転移に伴う誘電的・光学的特性に興味を持たれて研究されてきた。我々は、 TlInS_2 のバンドギャップよりも短波長の光の照射後、低温での PL 測定の際に、 2.504eV

の新しい発光バンドを発見した。その発光中心は光照射により作られている可能性がある。そこで本研究では、この光照射により生成される新しい発光に着目して実験を行った。

2. 実験方法

今回測定に用いた試料は、アゼルバイジャンのバクー物理学研究所でブリッジマン法によって作製された結晶から、層平面と平行方向に劈開したものをを用いた。その大きさは $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ である。

試料は、 11K から室温まで調節可能なクライオスタットに取り付け、PL スペクトルは、He-Cd レーザー光 (441.6nm , 3mW) を励起源とし、ダブルモノクロメーターを用い単一

光子計数法により測定した。光照射にも同様な He-Cd レーザー (441.6nm, 30mW) を用いた。

3. 結果

3.1 PL スペクトル

Fig.1 に光照射前(a)と光照射後(b)の 16K での PL スペクトルを示す。光照射は He-Cd レーザー光を 16K で 2 時間当てることにより行った。Fig.1(a)で、A はドナー-アクセプター対発光^{1), 2)}、C は励起子発光^{1), 2)}である。光照射前である(a)では A 発光と C 発光が観測されている。しかし、光照射後である(b)では、4960 Å 付近に光照射による新しい発光 B が観測された。

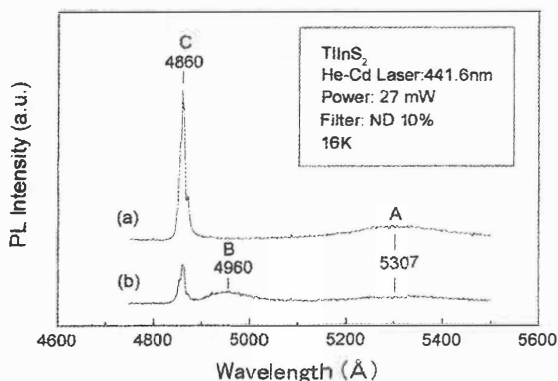


Fig. 1. Photoluminescence spectra of TlInS₂ at 16 K (a) before and (b) after He-Cd laser light irradiation at 16 K.

3.2 温度依存性

Fig.2 に PL スペクトルで観測された A, B, C それぞれの発光強度の温度依存性を示す。結果から、A 発光や C 発光に比べて、B 発光は温度変化に敏感であることが分かる。

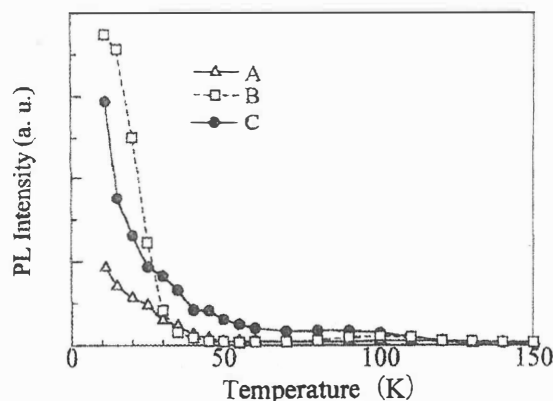


Fig. 2. Temperature dependence of exciton (●) (C), donor-acceptor pair (△) (A), and light-induced (□) (B) photoluminescence intensities in TlInS₂.

3.3 温度サイクリングによる PL スペクトルの変化

低温(16K)で光照射を行い、B 発光を生成した状態にある試料温度を 16K(T₁)から強誘電相の温度である 80K(T₂)に一旦上昇させ、再び 16K(T₁)へ下げて、その温度で PL スペクトルを測定したものが Fig.3(a)である。これによると、A, C 発光とともに、4960 Å 付近の B 発光も残っている。一方、Fig.3(b)は試料温度を 16K(T₁)から常誘電相の温度である 220K(T₂)へ上昇後、再び 16K(T₁)に下げ、その温度で PL スペクトルを観測したものである。Fig.3(a)とは異なり、4960 Å 付近の B 発光は消失した。このような T₁-T₂-T₁ 温度サイクリングにおいて、T₂ が 210K (非整合相)以下の温度であれば B 発光は確認できたが、220K (常誘電相)以上になると B 発光は観測されなくなった。

このことから、光照射効果は TlInS₂ 結晶の相転移と何らかの関係があるのかもしれない。

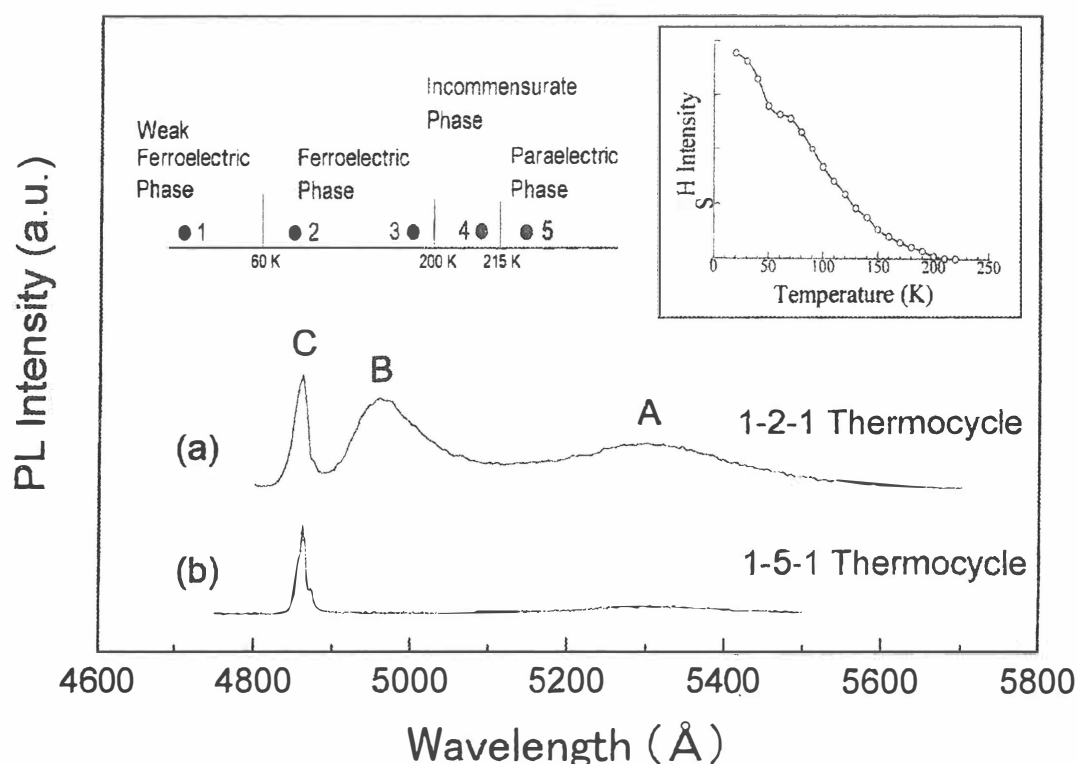


Fig. 3. Schematical picture of phase transitions together with SHG data for our samples, and photoluminescence spectra after different thermocycling runs. T_1 (16 K)- T_2 - T_1 (16 K). The phases included in thermocycle runs are numbered as 1(WF), 2(F), 3(F), 4(I) and 5(P). The temperature T_2 in our experiments was set at 80K, 180K, 210K and 218K. The SHG data in the inset show the phase transition at ~ 210 K between the centrosymmetric, SHG forbidden P state and the SHG allowed I state.

4. まとめ

本研究で観測された光照射により生成された発光は寿命が 120ps と短いため、D-A 対発光タイプではなく、光照射により誘起された欠陥に束縛された励起子からの発光であると考えられる。

しかし、この光誘起欠陥の生じる機構や欠陥の構造は、今のところ分かってはいないので、B 発光の偏光特性や照射前と照射後の反射第二高調波温度依存性の測定により、構造の変化との対応を検討することで、明らかにできればと考えている。

5. 参考文献

- 1) T. Arai, J. Aoyagi, Y. Maruyama, S. Onari, K.R. Allakhverdiev, E. Bairamova, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **32-3** (1993) 754.
- 2) N. Mamedov, S. Iida, Tamao Matsumoto, H. Uchiki and Yo. Tanaka: Proc. ICTMC-11 (Salford), Ins. Conf. Ser. No **152** (1998) 899

GaAs(100)基板上への ZnX/MnX(X=Se,Te) 短周期超格子の MBE 成長と評価

Growth and estimation of ZnX/MnX(X=Se,Te)
short period superlattices on GaAs(100) substrates

山梨大学工学部電気電子システム工学科

石部 功、児玉知則、鈴木孝幸、鍋谷暢一、加藤孝正、松本 俊

Department of Electrical Engineering, Yamanashi University

Isao Ishibe, Tomonori Kodama, Takayuki Suzuki,

Youichi Nabetani, Takamasa Kato, Takashi Matsumoto

Abstract ZnX/MnX(X=Se,Te) short period superlattices are grown on GaAs(100) substrates by molecular beam epitaxy (MBE) and are characterized by *in-situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and photorefectance (PR). MnX(X=Se,Te) in the superlattice structure is confirmed to have zincblende (ZB) structure by RHEED analysis. The energy gap of the ZB MnSe is estimated to be 3.4eV at 13.5K.

1.はじめに

磁性半導体は、磁性イオンに局在する磁気モーメントと母体半導体結晶のバンドキャリアのスピン-スピン交換相互作用を利用した新しい光磁気電子デバイス用材料として注目されている。近年、MBE 法により ZnMnSe/ZnSe などの磁性半導体/非磁性半導体の良質な積層構造が作成されるようになった。本研究では広い禁制体幅を持つ II-VI 族半導体 ZnSe と MnSe、および ZnTe と MnTe の超格子の MBE 成長について述べる。MnSe と MnTe のバルク結晶ではそれぞれ NaCl 構造と NiAs 構造が安定な結晶構造であるが、閃亜鉛鉱 (ZB) 構造の下地上に MBE 法で成長させた薄膜結晶では ZB 構造を安定にとり得ることを高エネルギー反射電子線回折 (RHEED) のその場観察で確認し、超格子の特性をホトルミネセンス (PL)、ホトリフレクタンス (PR)、光反射、PL 励起 (PLE) スペクトルの光学測定で評価した。

2.実験

各薄膜結晶は Zn、Mn、Se、Te を原料にする MBE 法で作成した。基板は GaAs(100)で、硫酸系エッチャントによる化学エッチングと硫化アンモニウム溶液処理を施した。60 周期の[(MnSe)_x/(ZnSe)_y]と 120 周期の[(MnTe)_x/(ZnTe)_y]をそ

れぞれ ZnSe、ZnTe のバッファ層上に約 300°C で成長させた。RHEED 実時間観測用の電子ビームの加速電圧は 19kV、光学測定は 14K で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 a に $[(\text{MnSe})_{3.8\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{13.9\text{\AA}}]_{60}$ の構造 (sample #33) における 1、30 および 60 周期目の MnSe 成長中の電子線[011]入射の RHEED パターンを示す。超格子の MnSe 層の成長期間中には ZB 構造の 2 倍の超構造パターンが見られた。この (2×1) の表面再構成は MnSe の成長表面のみに見られ、ZnSe 成長表面では見られなかった。この MnSe の成長表面のみに観測される 2 倍の超構造は、Se のビームフラックス過剰 ($\text{VI}/\text{II} = 5$) のため、Se ダイマー列が形成されたことによると考えられる。ZnSe 成長中の VI/II 比は 1 なので、Se ダイマーによる再構成は観察されなかった。Fig. 1b および Fig. 1c は、それぞれ $[(\text{MnSe})_{13.8\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{10.1\text{\AA}}]_{60}$ (sample #35) および $[(\text{MnSe})_{15.4\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{12.5\text{\AA}}]_{60}$ (sample #34) で観察された RHEED パターンである。これらの試料の MnSe 層はすべて ZB 構造の RHEED パターンを示している。しかしながら、これらの試料では周期数が増すとストリークだったパターンは次第にスポッティーになっていることがわかる。また、Fig. 1c に見られるように、最も MnSe 層厚が厚い試料では 45 周期目以降に、本来の ZB 構造の回折スポット以外のスポットが観察された。後述するが、成長面内の格子定数が ZnSe バッファに対して約 1% よりも大きくなると、ストリークパターンがスポッティーパターンになる。

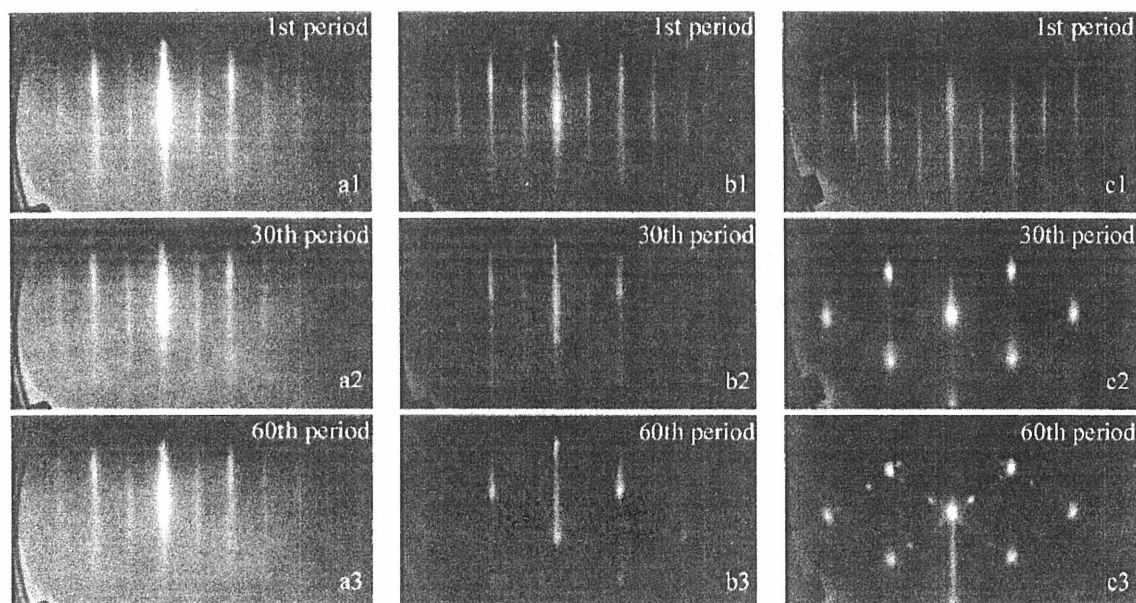


Fig.1 RHEED pattern (a) $[(\text{MnSe})_{3.8\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{13.9\text{\AA}}]_{60}$ (sample #33)、
(b) $[(\text{MnSe})_{13.8\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{10.1\text{\AA}}]_{60}$ (sample #35)、(c) $[(\text{MnSe})_{15.4\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{12.5\text{\AA}}]_{60}$ (sample #34)

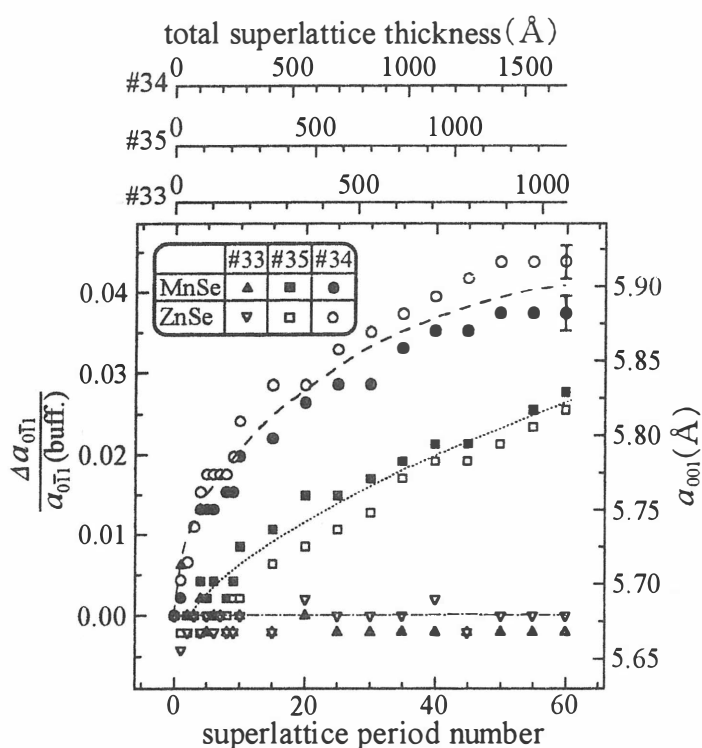


Fig.2 Lateral lattice spacing a_{011} during growth

超格子の MnSe 層は ZB 構造であると結論できる。

MnSe/ZnSe 超格子成長中の MnSe および ZnSe の成長面内の $[011]$ 方向の格子間隔 a_{011} を逆格子ロッドの間隔から解析した。Fig.2 は MnSe/ZnSe 超格子の MnSe および ZnSe 層の a_{011} を ZnSe バッファ層の a_{011} に対する相対的な変化として、超格子の周期の関数で示したものである。同図の右軸は各層の成長面内方向の格子定数 a_{001} を成長面内の格子間隔の相対的な変化から計算して求めた値である。sample #33 の a_{001} は変化が無く、超格子を成長している間、MnSe 層および ZnSe 層のどちらも ZnSe バッファ層と同じ成長面内格子定数で成長していることが分かる。これは超格子がバッファ層にコヒーレントに成長していることを意味している。RHEED パターンについても、Fig.1a に示したようにコヒーレントに成長している超格子はストリークな RHEED パターンを成長の間維持している。しかし、MnSe 層厚が厚い $[(\text{MnSe})_{13.8\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{10.1\text{\AA}}]_{60}$ (sample #35) および $[(\text{MnSe})_{15.4\text{\AA}}/(\text{ZnSe})_{12.5\text{\AA}}]_{60}$ (sample #34) の超格子では、Fig.2 に示すように成長面内の格子間隔 a_{011} は超格子の成長の過程で大きくなっている。ZB 構造 MnSe の格子定数は $5.93 \text{ \AA}^1$ (室温) でバルク ZnSe の格子定数に対して 4.6% 大きくなる。したがって MnSe の格子は超格子の成長の初めの段階では面内圧縮歪を受けて成長方向に伸びた状態であるが、周期数が増えると次第に緩和してくることが分かる。成長面内格子間隔が大きくなる方向に格子緩和する傾向は、ZnSe よりも大きな格子定数をもつ ZB 構造の MnSe が成長しているという RHEED の解析結果と一致する。超格子の成長面内の格子間隔は周期数が増えるとともに増加するが、隣

次に MnSe/ZnSe 超格子の MnSe の結晶構造について、RHEED パターンの強度の面から解析を行った。MnSe の成長中のスポットパターンからその回折強度比、400/311 および 400/511 を求めてみると、それぞれ 1.0 ± 0.2 および 5.5 ± 0.6 となった。これに対して計算値は、ZB 構造の場合 1.0 および 4.9 となるが、NaCl 構造の場合の計算値の強度比は 28.1 および 13.2 となる。また、運動学的回折理論で計算した MnSe 薄膜の RHEED シミュレーションパターンを実験のパターンと比較した。その結果 MnSe/ZnSe

り合う MnSe 層および ZnSe 層は周期数に無関係にお互いほぼ同じ格子間隔で成長している。これは sample #35 および #34 は超格子の表面に近い部分ではフリースタンディング状態で成長していることを意味している。また Fig.1 の RHEED パターンを考慮すると、成長面内の格子間隔が ZnSe バッファよりも 1~1.5% 以上大きくなると RHEED パターンはスポットティーになる。この RHEED のパターンの変化は成長表面の平坦性および超格子の MnSe および ZnSe の界面の悪化を示している。

sample #33 の 13.5K における PR および PL スペクトルを Fig.3 に示す。2.801eV には ZnSe キャップ層による PR 信号が観測される。2.916eV には MnSe/ZnSe タイプ I 超格子の励起子遷移による PR 信号が見られる。Fig.3 の矢印で示す遷移エネルギーは三点法²⁾によって求めた。PL 発光による励起子遷移のエネルギーは 2.914eV である。したがって、ストークスシフトはわずかに 2meV であり、これは超格子の MnSe および ZnSe の界面の荒れがかなり小さいことを示している。この遷移エネルギーより 13.5K のもとで Kronig-Penny モデルを使って MnSe のバンドギャップを計算してみると、3.4eV となった。ここで ZnSe のバンドギャップは 2.824eV、励起子の結合エネルギーは 24meV、また、MnSe/ZnSe の価電子帯のオフセットは 0.22eV³⁾を用いた。3.4eV の値は、ZnMnSe の研究の報告¹⁾で予想されている MnSe のバンドギャップの値に一致する。MnTe/ZnTe 超格子についても同様の実験を行い、ZB 構造と横方向格子定数の変化を確認し、バンドギャップを推定した。

4.まとめ

GaAs(100)基板上に成長した ZnX/MnX(X=Se,Te)超格子の格子緩和実時間測定と成長試料の光学特性を合わせて考察し、高品質超格子の成長条件を明らかにした。

参考文献

- 1) L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, R. Venkatasubramanian, T. C. Bonsett, R. Frohne and S. Datta, J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 583.
- 2) D. E. Aspnes and J. E. Rowe : Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 188.
- 3) S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 53 (1996) R10457.

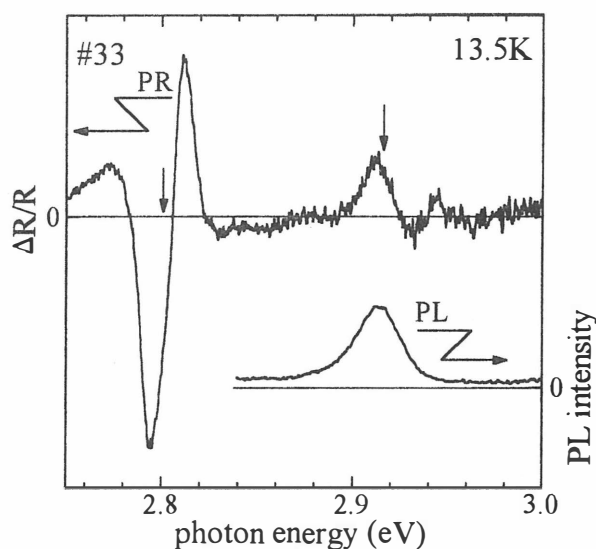


Fig.3 PR and PL spectra of
[(MnSe)_{3.8A}/(ZnSe)_{13.9A}]₆₀(sample #33)

III-V 族希薄磁性半導体 – その物性と展望 –

III-V diluted magnetic semiconductors - properties and future prospects -

東京工業大学大学院物性物理学専攻

吉野 淳二

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

Junji Yoshino

Abstract Properties and future prospects of III-V diluted magnetic semiconductors are presented in terms of "spintronics". Origin of ferromagnetism achieved in GaMnAs has been discussed based on its carrier concentration dependence of magnetic properties. Preliminary results of iron-group-ion-doping into GaAs have been presented.

1. はじめに

今日の情報・通信において半導体デバイスと磁気デバイスは、必要不可欠なものとなっているが、それらは主として「電荷」と「スピン」というそれぞれ電子が有する異なる側面を利用している。ところが、近年、磁気分野では、磁性/非磁性超格子における巨大磁気抵抗効果の発見¹⁾さらにはそれらを利用した磁気 RAM²⁾などが提案され、一方、半導体分野においても強磁性の III-V 族半導体の発見³⁻⁴⁾やスピン状態を利用した全光学スイッチング動作の確認⁵⁾などがなされ、両方の分野において電子の電荷とスピンの両者の性質を同時に利用する、さらに両者が相互に関連することによってはじめて実現する物性やそのデバイス応用の研究に注目が集まりつつある。これらの分野を総称した「スピン工学」あるいは、「スピントロニクス」という新しい研究分野が、認知されつつある。

ところで、III-V 族半導体に Mn を添加した希薄磁性半導体では、キャリア誘起によると考えられるスピンの規則配列、強磁性状態が実現されることが見いだされ、従来の III-V 半導体デバイスとの整合性が良いこともあって、スピントロニクス応用の観点から注目されている。しかし、デバイス応用に向けて、100K 程度の強磁性転移温度をさらに引き上げる必要があり、強磁性の発現機構などを含めて検討すべき点も多い。本稿では、GaMnAs および関連物質の物性とその応用の可能性について述べる。

2. GaMnAs の MBE 成長とキャリア濃度制御

低温MBE成長によりMnを1%程度以上添加したGaAsでは、Mnがアクセプタとして働くため高濃度のp型伝導を示し、同時にM-H特性には、図1に示すようなヒステリシスが現れ、Mnスピンの規則配列が実現されていることが分かる。図2は、GaMnAs (Mn濃度、約1%)の残留磁化の温度依存性を示しているが、Mn濃度が、約1%と低いにも関わらず40K近傍の高い転移温度が得られている。残留磁化の温度依存性には、30K近傍に顕著な折れ曲がりが見られ、単純な平均場近似から予想される形状と異なることから、複数の相互作用が関与していることが示唆される。

我々は、キャリア濃度と磁性の関係を系統的に調べるためGaMnAsのキャリア濃度を制御を試みた。GaMnAsのキャリア濃度を変化させるためには、Mn自身が、アクセプタとして作用するため 10^{20}cm^{-3} のオーダーの不純物添加を実現しなければならない。

われわれは、まずSnドナーの添加による電荷補償によるキャリア濃度の制御を試みた。その結果、X線回折の半値幅が大幅に広がることなく、Snを約4%程度まで添加できることが明らかとなった。GaMnAsの格子定数は、Sn添加量と共に線型に増大し、同時に、図3に示すようにホール濃度が減少して、最終的に、バルクで得られている最大の電子濃度に匹敵する $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ のn型を得た。一方、アクセプタの添加によるホール濃度の増大は、まだ実現できていない。

次にSnの電荷補償によりMnアクセプタを完全に補償し、低温で絶縁体となる試料は、図4に示すような常磁性的なM-H特性を示す。その挿入図に示す $T-1/\chi$ 特性からMn間には、II-VI族希薄磁性半導体と同様に反強磁性的な相互作用が働いていることがわかる。すなわち、これらの結果は、キャリアが存在しない状態では、Mnスピン間にはII-VI族希薄磁性半導体と同様に反強磁性的相互作用が働いているが、キャリアを導入することにより生じる強磁性的相互作用が、それに打ち勝って強磁性状態を実現していることを明確に示している。

図5は、Mn濃度1.3%のGaMnAs:Snにおける強磁性転移温度のキャリア濃度依存性を示す。図中に示した実線および破線は、金属中に存在する局在スピン間に働く、伝導電子を介した間接相互作用、即ちRKKY相互作用を仮定して、平均場近似により求めたWeiss温度のキャリア濃度依存性を示す。p型領域の実験値は、p-d交換相互作用の大きさ、 $|J_{pd}|$ を1.25~1.5とすることでよく説明できると思われる。一方、Akaiは、CPA近似を適用したInMnAsのバンド計算により、フェルミレベル近傍の電子状態は、sp軌道ではなく、Mnのd状態が強く混成して出来ているため、強磁性を実現しているのは、二重交換相互作用によると考えるべきであるとの報告⁶⁾をしており、両者の関連についてはさらなる検討が必要である。

3. GaAs への鉄族遷移金属添加

p-d 交換相互作用、 $|J_{pd}|$ は、直接交換項とp-d 混成の二次摂動から生じる交換項から構成されると考えられるが、後者は、フェルミ準位とd 準位のエネルギー差に依存するため、 $|J_{pd}|$ の大きさは、添加する遷移金属原子に依存すると考えられる。従って、その化学種依存性を調べることは、強磁性の起源を明らかにするという点と強磁性転移温度の高い材料の探索という二つの面から興味深い。

我々は、電子ビーム加熱を用いてCr, Fe, Co のGaAs への添加を試み、RHEED には、第2相の兆候が現れることなく、それぞれの元素を2~3%程度含んだ成長層を成長することに成功した。これらの成長層は、いずれも室温では、電気伝導性を示すが、低温では絶縁体となる。FeとCoを添加したGaAsのM-H特性は、図6に示すように常磁性的であるのに対して、Crを添加した試料のM-H特性は、大きなスピン J を仮定しなければ説明できず、いわゆる超常磁性的な振る舞いを示す。これは、局所的なスピンの規則配列の成立を示唆するものと考えられるが、さらなる検討が必要である。

4. 展望

GaMnAsの強磁性転移温度は、Mnが添加できる最大の濃度が、6%程度と低いこともあって、110K程度が最高値となっている。RKKY相互作用によるモデルでは、強磁性転移温度は、ほぼMn濃度に比例するため、約3倍の濃度が実現できれば、室温

強磁性が実現できることになる。しかし、Mn 濃度が、7%程度を越えると再び半絶縁性となり、さらに高濃度になると第2相が出現してしまうため、Mn の高濃度ドーブを実現するためには、何らかの工夫が必要となる。適当なドナー種の同時ドーブもその可能性の一つと考えられる。一方、強磁性状態が実現した GaMnAs 中でのバンドの自発スピン分極を利用した偏極スピン電子の注入が、可能なことが実験的に示され、スピン注入への応用の可能性が開かれつつある。トランジスタが得意とする電子濃度制御による磁性の制御は、 10^{20}cm^{-3} のキャリア電界で制御しなければならず、これまで成功していない。また、アイソレーター等の光学的な応用に関しても、高濃度のキャリアに起因した光の吸収のため、それらの応用に関しては、障害がある。しかし、それらの困難を克服する努力がなされており、近い将来、応用の道が拓かれることが、期待される。

参考文献

- 1) M.N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 2472.
- 2) A.V. Pohm, et al, IEEE Trans. Magn. **28** (1992) 2356.
- 3) H. Munekata et al., Phys. Rev. Lett., **63** (1989) 1849.
- 4) H. Ohno et al., Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 363.
- 5) Y. Nishikawa et al., Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 839.
- 6) H. Akai, Phys. Rev. Lett., **81** (1998) 3002.

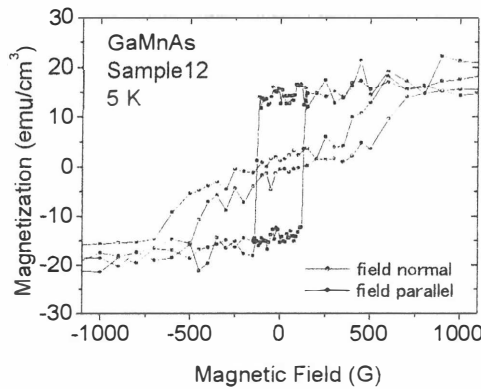


Fig. 1 M-H characteristic of GaMnAs.

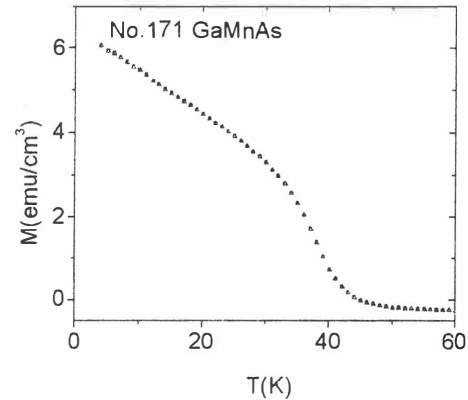


Fig. 2 Temperature dependence of remanent in GaMnAs.

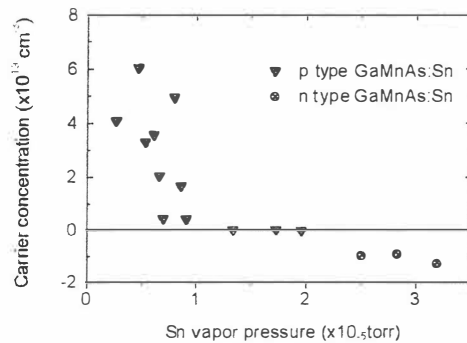


Fig. 3 Carrier concentration of Sn-doped GaMnAs as a function of Sn vapor pressure calculated from Sn effusion cell temperature.

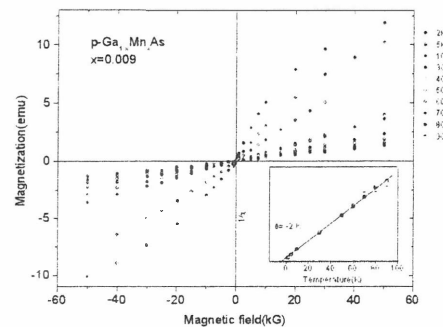


Fig. 4 M-H characteristic of semi-insulating GaMnAs:Sn. Inset shows $1/\chi - T$ characteristic.

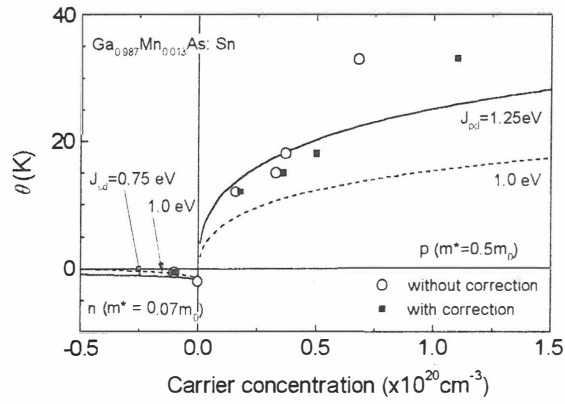


Fig. 5 Curie-Weiss temperature, θ , as function of carrier concentration in GaMnAs:Sn. Solid and dashed line indicate the results of calculation based on RKKY interaction and mean field theory.

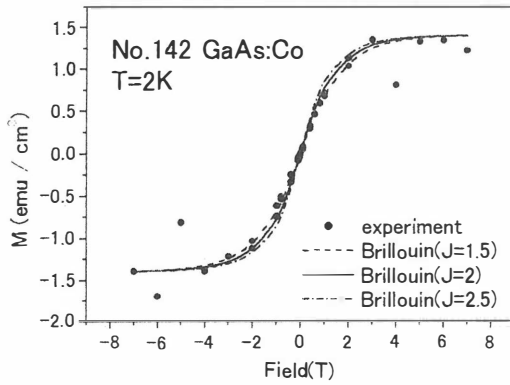
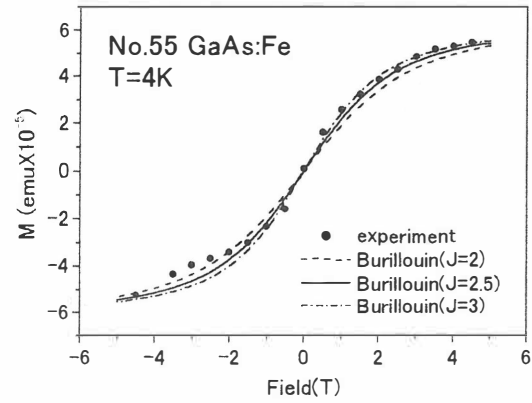
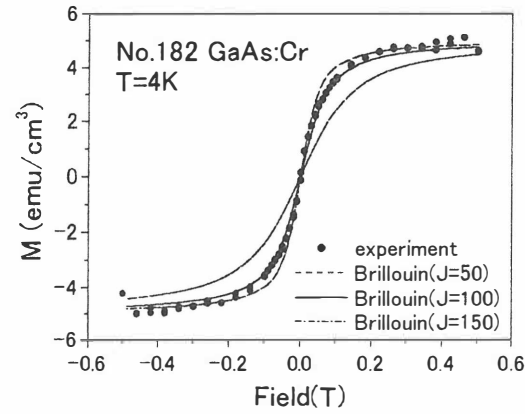


Fig. 6 M-H characteristic of Cr, Fe, and Co-doped GaMnAs.

三元多元化合物研究の現状と課題

Research Activities on Ternary and Multinary Compounds

–Past, Present and Future–

長岡技術科学大学 飯田 誠之

Nagaoka University of Technology Seishi Iida

Abstract: This report reviews last decade or slightly longer period activities of ternary and multinary compounds here in Japan, which were mainly presented at annual and autumn meetings of Japan Society of Applied Physics. Current trends of the activities are checked from annual activity reports of our group for recent years and from the advanced program of ICTMC-12. Problems to be studied in near future are described by comparing these past and present activities.

1. はじめに

以下のレビューは我々の研究会(三元多元機能性材料研究会)の歴史的な面をも振り返りながら、与えられたタイトルで記した拙い私見である。

2. 研究会の歴史と歩み

我々のこの研究会は、1986年に米国コロラド州 Snowmass で行われた第7回三元・多元化合物に関する国際会議の際、私と農工大の佐藤先生が日本での関連研究者の組織化が出来ないだろうかと話したことがきっかけとなって、翌年'87年の春の応物学会直後に関係者の会合が行われたことをもって誕生したと言えると考えている。この時に東京理科大の入江先生を研究会の代表として応用物理学会に支援をお願いすることを決めたと記憶している。三元・多元系化合物に関する応用物理学会でのシンポジウム一覧を次ページ下段に示したが、最初のシンポジウム講演の組織化は研究会の誕生よりも早く'86春が最初と思われる。研究会としての初めての組織的活動は'87年6月の東大物性研での研究会「三元多元化合物の基礎物性」であったと思う。次ページ上段に当時の雑誌フィジクス¹⁾の目次を示したが、これはこの研究会での話を中心にまとめたものであり、いわば我々の研究会の”出生証明書”として位置づけられるのではないかと思っている。

SYMPOSIUM

三元・多元化合物

1. 入江泰三	□総論	438
2. 遠藤三郎	□三元・多元化合物の結晶化学と成長	441
3. 大塚明広 飯田誠之	□三元・多元化合物の欠陥と光物性	448
4. 山本信行 堀中博道 宮内武	□I-III-VI ₂ 化合物半導体の吸収端の光物性	454
5. 財部健一	□CuInX ₂ (X=S, Se, Te)の極端紫外スペクトルと電子構造	459
6. 神原武志	□三元化合物半導体のバンド構造	466
7. 佐藤勝明 寺西暎夫	□I-III-VI ₂ 族化合物中の遷移元素の光スペクトル	472
8. 若村国夫 新木守弘 井敏弘	□スピネル型化合物の光物性	480
9. 滝沢武男	□CdInS ₄ の熱刺激電流	487
10. 勝井明憲	□三元化合物半導体の光デバイスへの応用	492

筆者: 1. 理科大 2. 理科大 3. 長岡技術大/長岡技術大 4. 阪府大/阪府大/阪府大 5. 岡山理大
6. 電通大 7. 農工大/豊徳工大 8. 岡山理大/東海大/筑波大 9. 日大 10. NTT

その後の歩みは以下に記した応物関連三元・多元化合物関連シンポジウムの記録²⁾を見るのが手っ取り早いであろう。

・86春(日大)	三元および多元化合物の結晶成長と光学的評価
・87春(早稲田大)	三元および多元化合物の電氣的・光学的性質
・88春(法政大)	I-III-VI ₂ 族オプトエレクトロニクス材料
・89春(千葉大)	太陽電池用CuInSe ₂ の作製技術
・90春(東洋大)	非線形光学材料としての三元化合物半導体
・91春(東海大)	CuInSe ₂ 薄膜の物性と太陽電池への応用
・92春(日大)	三元・多元化合物のエピタキシーと光物性
・93春(青山学院大)	多元化合物のキャラクタリゼーション技術
・94春(明治大)	三元・多元化合物の結晶成長の進歩とルミネッセンス
・95秋(金沢工大)	新しい多元系材料の作製と機能性
・96秋(九州産業大)	多元化合物半導体薄膜の界面・構造制御と物性
・97秋(秋田大)	三元多元化合物の物性設計と物性制御技術
・98秋(広島大)	三元多元化合物の表面・界面の評価と制御技術
・99春(東京理科大)	三元多元化合物半導体の結晶成長 一組成制御と欠陥制御へのアプローチ

前ページの一覧から分かるようにシンポジウムは'94年頃までは太陽電池材料 CuInSe_2 以外は材料の特性とキャラクター化手法に関するものが中心だったが、'95年以降は物性、欠陥、界面や構造の制御に関連したものとなっているようである。太陽電池材料 CuInSe_2 は早くに乳離れをしたこの研究会の子供とみてよいのか、異母兄弟のようなものと見るべきかは意見が別れるところかもしれない。

3. 研究の現状

応物のシンポジウム一覧は上に記したが、最近の研究会の成果報告集³⁾から、太陽電池（含OVC関連やワイドギャップ化合物と結晶成長関係が多く取り上げられていることが分かる。その他、対象として取り上げられているのは、スピネル、四元系、超イオン導電体、熱電特性、磁性体、強誘電体、遷移金属添加発光材料（ワイドギャップカルコパイライト、チオガレート系等）、層状化合物、構造安定性・相転移などである。

近く台湾で開催予定のICTMC-12のAdvanced Program⁴⁾から、セッション構成は、Crystal Growth and Characterization, Thin Films, X-ray Analysis, Interface and Surface Analysis, Defect Structure and Analysis, Advanced Characterization Techniques, Phase Relations, Electronic Structure, Electrical and Optical Properties, Chalcopyrite Solar Cells, Superconducting Materials, DVD Materials, Magnetic and Dielectric Materials, Light Emitting Materials, Diluted Magnetic Semiconductors, Novel Materials となっている。これから、多元系材料の特性制御関連では、Doping & Defect Control, Material Design, Photonic Crystal, p,n Control, Phase Relation & Phase Transition, Heterostructure Formation など、機能性に関連しては Superconductor (High T_c), Ferroelectric Materials, Magnetic Materials, Dielectric Materials (Microwave), Magnetic Semiconductors, Nonlinear Optical Effect, Solar Cells, Photo-detectors (Polarization Sensitive), Light Emitting (New) Materials, Optical Recording & Optical Switching, Optical IC, Ionic Conduction, Thermoelectric Materials, Negative Thermal Expansion Materials などが対象となっている。

4. 課題

これについては**歴史と歩み**に記した“**出生証明書**”と上記**現状**との比較から気づいたこと以下にあげる。依然として 1)正確な総合的データと物性の対応に関する研究が必要で、特に欠陥・不純物中心の同定にはまず従来のESRや

Magneto-opticalな手法などを用いて調べる必要があろう。さらに、2)ドーピングとp、n制御(Site-selective Dopingなど)、3) OVC(Ordered Vacancy Compounds)と長距離秩序の問題、4)低次元化と異方性の制御および関連した新機能性の追求、5)ハイブリッド機能性の活用などがあげられそうである。2)-5)の課題の解決には結晶成長に多元系ではCuInSe₂ 以外あまり試みられていないMBE手法等の導入も必要であろう。

参考文献

- 1) 月刊 フィジクス 10-1987(通巻75号): Symposium 三元・多元化合物.
- 2) 応物関係三元・多元化合物関連シンポジウム: '86春(日大), '87(法政大), '88(早稲田大), '89春(千葉大), '90春(東洋大), '91春(東海大), '92春(日大), '93春(青山学院大), '94春(明治大), '95秋(金沢工大), '96秋(九州産業大), '97秋(秋田大), '98秋(広島大), '99春(東京理科大).
- 3) 三元・多元機能性材料研究会平成8年度成果報告集、同平成9年度成果報告集、同平成10年度成果報告集.
- 4) ICTMC-12 Advanced Program.