

真空蒸着法による AgGaSe₂ 薄膜作成と評価松尾 整¹⁾・掛野 崇¹⁾・吉野 賢二²⁾・碓 哲雄³⁾Preparation and investigation of AgGaSe₂ thin films
by evaporation method

Hitoshi MATUO, Takashi KAKENO, Kenji YOSHINO and Tetuo IKARI

Abstract

We prepared AgGaSe₂ thin films by vacuum evaporation using binary materials of Ag₂Se and Ga₂Se₃. After the evaporation, these samples were annealed from 100 °C to 600 °C for 10 minute in Nitrogen atmosphere. These samples were evaluated by X-ray diffraction, surface morphology, optical properties and electrical properties. The sample annealed at 600 °C showed a single phase AgGaSe₂. This grain size was larger than any other samples. Thermoprobe analyze showed n-type conduction. It was assumed that as-deposition sample and the samples annealed at low temperature had many donor defects of Se vacancy. Furthermore carrier concentration decreases with increasing annealing temperature, because a number of acceptor defect Ag vacancy increases with annealing temperature, as a result these showed high resistivity.

Key Words :

Chalcopyrite, AgGaSe₂, thin film, evaporation,

1. はじめに

カルコパイライト型半導体は比較的低コストで作成でき、直接遷移半導体であるため光吸収特性に優れており、光劣化が起りにくく、耐放射性が高いことから、特に宇宙用太陽電池として期待されている。またカルコパイライト半導体の禁制帯幅は CuAlS₂ の 3.5 eV から、CuInSe₂ の 1.5 eV と幅広い波長をカバーしており赤外域から紫外域までの発光、受光素子作成が可能である¹⁻²⁾。実際に、多結晶 CuInGaSe₂ 太陽電池において変換効率が 19.2 % という報告もある³⁾。AgGaSe₂ はバンドギャップ

1.8 eV をもち、赤外出力の有効な周波数通倍素子として証明されている。しかしながら非線形光学素子としての研究は盛んに行われているが、薄膜太陽電池等のデバイスへの応用や物性解明はほとんど報告がない。また多結晶 CuInGaSe₂ 太陽電池は禁制帯幅約 1.5 eV と短波長側の吸収ができないという問題がある。そこで禁制帯幅 1.8 eV 付近をもつ材料とタンデム構造をとることによって短波長側の吸収セルとし、変換効率の向上が期待できる。禁制帯幅 1.8 eV 付近を持つ材料としては AgInS₂、AgGaSe₂、AgAlTe₂ がある。この中で AgGaSe₂ はバルク成長としてはブリッジマン法⁴⁾ による報告がされており、薄膜成長に関しては MBE 法やフラッシュ蒸着法⁵⁻⁶⁾ による報告がされている。

本研究として AgGaSe₂ 薄膜を多結晶 CuInGaSe₂ 太陽電池とタンデム構造をとることを将来の視野に入れ、作成

1) 電気電子専攻大学院生

2) 電気電子工学科助教授

3) 電気電子工学科教授

方法としてもっとも簡単な室温での真空蒸着法で作成し、熱処理を行い作成する。この方法には低コストで簡単に作成できるというメリットがある。また、作成した試料を XRD 測定法によって物質同定、格子定数、粒径サイズを算出し、段差計により表面の荒さ、粒径を見積もり透過率抵抗率測定によって吸収係数と禁制帯幅を算出し、四探針法により抵抗率を測定し評価した。

2. 実験方法

本研究では、粉末二元系材料 Ag_2Se (99.99%、フルウチ化学株式会社) Ga_2Se_3 (99.999%、フルウチ化学株式会社) を用いて(1)となるように化学量論的組成比で混合し、真空蒸着法で AgGaSe_2 薄膜を作成した。



この作成したサンプルを窒素ガス雰囲気にて 100°C から 600°C まで十分間、熱処理を行った。熱処理後、X 線回折法(XRD)によりディフラクトメーター (Rigaku RINT 2200) を用いて、測定を行った。

今回の測定では加速電圧 40 kV 、電流を 80 mA と設定し、陰極からターゲットである Cu に電子を衝突させられる K_α 線 ($\lambda = 1.54050\text{ \AA}$) を用いた。強度の強い $\text{K}_{\alpha 1}$ 線を光源として、 $\text{K}_{\alpha 2}$ 線は後に解析処理の段階で除去した。

今回測定したカルコパイライト半導体 AgGaSe_2 の結晶は正方晶であるので面間隔 d と面指数(hkl)、格子定数は以下のようなになる。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

また結晶の粒の大きさを示す結晶粒径サイズ t は、測定によって求めた半値幅 $B(\text{rad})$ 、入射波の波長 λ (ここでは $\lambda = 1.54050\text{ \AA}$)、反射角 $\theta(\text{rad})$ との関係から以下のような式で表される。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

(3)式はシェラー (Scherrer) の式と呼ばれる⁷⁾。

近接する二つの物質間には互いに力が作用しあうので、観察試料に対して段差計の制限は存在せず、電気導電性に乏しい試料に対しても観察可能であるという特徴を持つ。また試料雰囲気についても制限が少なく液体中や真空中のいずれでも動作可能である。このため、単に表面物理・化学の分野だけでなく、半導体、有機材料、

生体関連試料、磁性体などさまざまな材料の微視的観察・評価に用いられている。本研究では段差計 (Nanopics 1000) を用いて表面状態の観察を行った⁸⁾。

光が物質中を通過する割合は、反射と物質内での吸収に依存する。ある波長に対して、吸収率 A 、反射率 R 、透過率 T とすると

$$A + R + T = 1 \quad (4)$$

という関係が成り立つ。吸収率は試料厚さを x 、吸収係数を α とすると、吸収係数 α は、以下のように表される。

$$\alpha = -\ln(1 - T - R) / x \quad (5)$$

さらに、禁制帯幅 E_g は光速 c 、プランク定数 h ($h = 6.62607 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s}$) として以下のように表される。

$$C(h\nu - E_g) = (\alpha h\nu)^2 = \left(\frac{\ln(A) \cdot h\nu}{x} \right)^2 \quad (6)$$

以上のように透過率と反射率を求めることによって禁制帯幅と吸収係数を算出する。

電気的性質を知るために抵抗率測定とサーモプローブ測定を行う。サーモプローブ分析は伝導型を熱起電力の向きにより判定する。半導体表面の一点に熱い電極を当て、その他の一点に低温または室温の電極を当て、その間に発生する熱起電力とその符号を測定する。n 型の場合、キャリアは電子であることから熱い電極から低いほうへ電子の拡散現象のため熱い電極は正の符号となる。また逆に p 型なら、正孔がキャリアのため負となる⁹⁾。

3. 実験結果

3.1 真空蒸着

二元系材料 (Ag_2Se 、 Ga_2Se_3) を用いて真空蒸着法により薄膜を作成した。その後試料を 100°C から 600°C まで 10 分間、窒素ガス雰囲気中で熱処理を行った。熱処理する前の試料については透過率測定ならびに抵抗測定により、ほぼ同じ値が得られており真空蒸着での場所依存はないものと考えられる。また、熱処理なしの表面状態は光沢のある銀色をしている。100、200 $^\circ\text{C}$ では、ほぼ変化は見られない。300 $^\circ\text{C}$ から 400 $^\circ\text{C}$ の試料は光沢の落ちた銀色をしており、500、600 $^\circ\text{C}$ では光沢のある青色をしている。しかしながら温度上昇とともに若干膜が粒状にはがれている。

3.2 X線回折

Fig. 1 に X 線回折実験結果を示す。参考として AgGaSe₂ と Ag の JCPDS ピークもあわせて示す。図からもわかるように熱処理なしの状態から 300 °C までは、アモルファス状の物質と銀のピークが検出されている。また 400 °C 以上では AgGaSe₂ のピークが出始め、600 °C では単層となった。300 °C まででは成長した試料は、アモルファス状のものが積層し、その表面にある銀がピークとして検出されたと考えられる。このアモルファス状の層が熱エネルギーを受けて、化学変化を起こし AgGaSe₂ 結晶へと成長したと考えられる。低温域でのこのアモルファス状態については、他のカルコパイライト材料の真空蒸着でも同様の結果が得られており¹⁰⁾、各原子の融点の違いと蒸気圧の差によって起こるものと考えられる。また、600 °C 以上の熱処理についてはガラス基板の融点の問題により、Si 基板で行ったが、Ga と Ga₂Se₃ の成長が起こり AgGaSe₂ 単層の成長は確認できなかった。これは Ag₂Se の融点が 720°C であり気化したためと考えられる。熱処理の時間依存については長時間の熱処理では基板と膜とがはがれやすくなり、Se 原子が飛んでしまうことが組成分析より得られている。よって、時間依存もないと考え、温度依存のみが考えられる。

次に Fig. 2 に (2) 式より求めた X 線回折のピーク位置から格子定数を求めた結果を示す。400 °C では AgGaSe₂ 層のピークが 2 つのみであり、600 °C では 7 本のピークのそれぞれから格子定数を求め平均をとっ

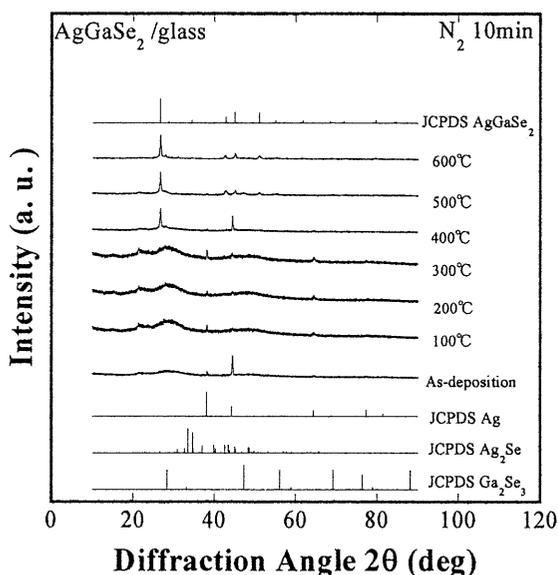


Fig.1 X-ray diffraction patterns of AgGaSe₂ thin films grown by evaporation method.

ている。参考として JCPDS の格子定数のデータ ($a=5.9932 \text{ \AA}$, $c=10.8840 \text{ \AA}$) を実線にて示す。これによると熱処理温度を大きくすると、格子定数は JCPDS 値に近づき、600 °C ではほぼ同じ値となっている。このことから熱処理温度 600 °C の条件下での AgGaSe₂ 層の成長を確認することができる。

3.3 表面モロロジー

Fig. 3 に段差計によって観察した試料の表面モロロジーを示す。この図から、試料表面の荒さは熱処理温度の上昇とともに小さくなっている。また粒径は 300 °C までは減少傾向に見られるが、400 °C 以降大きくなってきている。また試料から見て膜厚方向の 400 °C まではあまり差は見られないが、500 °C 以降約 40 nm と大きな粒が観察できた。次に Fig. 1 の X 線回折パターン面の (1 1 2) から (3) 式のシェラーの式を用いて粒界を求め段差計の粒径と比較を行った (Fig. 4)。この結果から熱処理温度が上昇すると粒径は大きくなる傾向にあることがわかる。これらの結果から真空蒸着によって飛ばされた原子が積層し、これが熱処理のエネルギーを受けて、一部融解し平坦な中に 400 °C 以上の条件で AgGaSe₂ 層の結晶成長が起こり、これによって 400 °C 以上では表面の粒が大きくなっていったのではないかと考えられる。

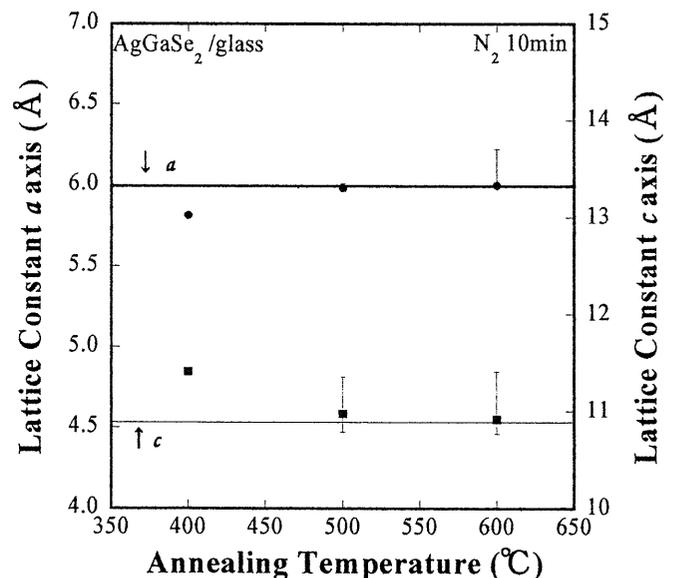


Fig. 2 Relationship between annealing temperature and lattice constants.

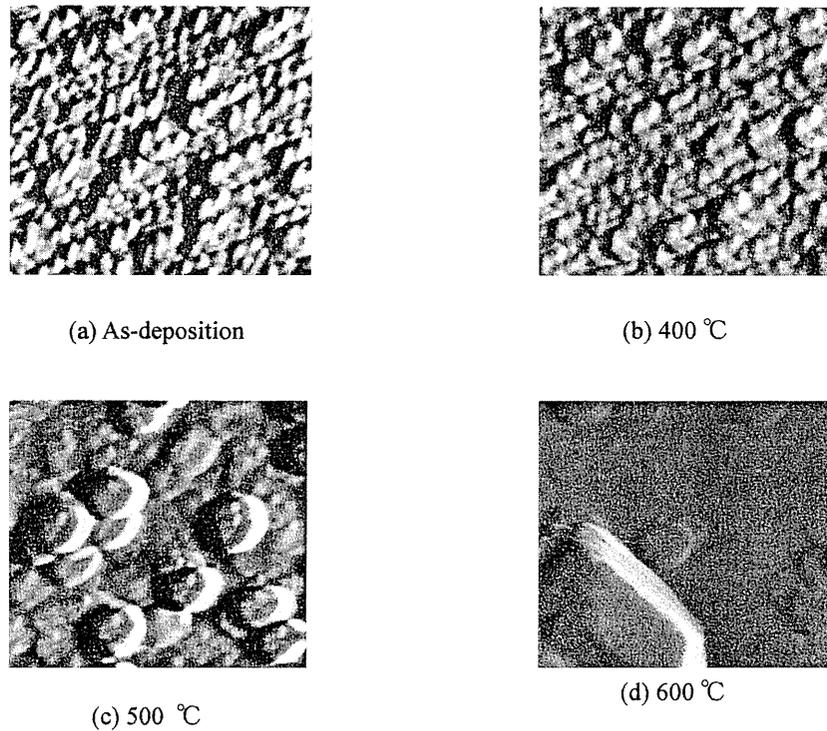


Fig. 3 Surface morphology of AgGaSe₂ thin films in various annealing temperatures.

しかしながら、粒径について X 線回折の粒界と段差計での粒径とは大きな差がある。これは X 線回折が試料の X 線の当たるところで試料の深いところまで測りその平均としているのに対し、段差計は試料のごく表面しか測定できないことから出た誤差なのではないかと考えられる。この表面と内部とでの粒界の差については試料が比較的厚いことから、熱が内部にまで一様に伝わらず、粒界の差が生じてしまったと考えられる。

3.3 透過率反射率測定

Fig.5 に室温での透過率測定の測定結果を示す。温度上昇とともに透過率の増加が観察される。また、600 nm 付近から長波長側に透過率の増加が見られる。これは AgGaSe₂ の特徴の一つである赤外域での高い透過率を示すことと一致している。

また反射率測定では 500 °C、600 °C 以外はほとんど反射が得られていない。通常透過率と反射率が 0 に近ければ、すべて吸収したとなるが、本研究で測定した反射率測定装置は散乱による反射まで測定はできない。段差計の表面観察から全体は 400 °C 以前の低温熱処理では、表面状態が荒いことがわかっている。このため

表面散乱がおり反射を測定できなかったと考えられる。

以上の測定から吸収係数を求めた。膜厚は走査型電子顕微鏡より観測した値 1 μm として計算している。吸収係数は 1.79 eV から 1.83 eV までで 10⁴ から 10⁵ cm⁻¹ 程度まで変化している。これは多結晶 CuInS₂ や GaAs などの一般的なバンドギャップ付近での吸収係数と同傾

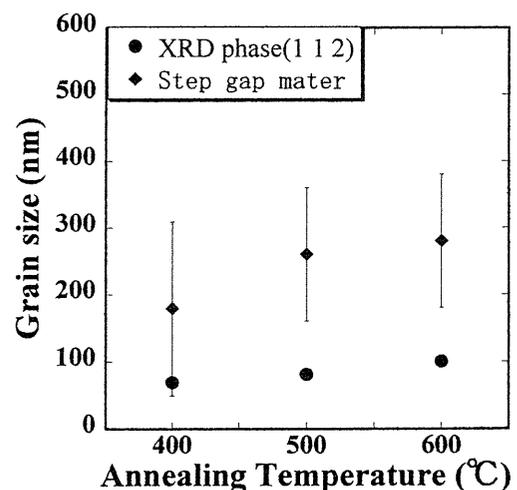


Fig. 4 Dependence of annealing temperature of grain size on AgGaSe₂ thin films.

向にあり、カルコパイライトの特徴として知られる吸収係数が 10^5 cm^{-1} 以上と高い値であることがいえる¹⁰⁾。これは太陽電池の吸収層として期待できる結果が得られたと考えられる。また禁制帯幅付近では $3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ という値が得られた。

Fig. 6 に(6)式より横軸エネルギー、縦軸 $\alpha h\nu$ として禁制帯幅を算出するグラフを示す。この結果から禁制帯幅は 1.787 eV を得た。文献と比較して、バルクの文献では $E_g=1.787 \text{ eV}$ ¹¹⁾、薄膜の文献では 1.6 eV から 1.75 eV⁶⁾ と報告されている。バルクの文献値とは非常に近い値を示したが、薄膜の文献値とは少し異なる値を示した。これは、フォノンの散乱や影響が考えられる。

3.4 四端針法

Fig. 7 四探針法の測定結果を示す。400 °C までは抵抗率の減少が観察されたが、500 °C 以上は高抵抗となり測定はできなかった。本測定機器の高抵抗とは $10^6 \Omega/\square$ 以上である。400 °C までは抵抗率の減少が観察された事については、X 線回折の結果より熱処理なしではアモルファス状態であり、熱処理すると結晶化成長していくことを考察した。この結晶化成長により抵抗率が減少したと思われる。

またサーモプローブ測定より、試料はすべて n 型を示した。この結果に関してはドナー性欠陥 Se 空孔 (V_{Se}) の影響と考えられる。これは AgGaSe₂ の格子欠陥を考えると、空孔がもっともおこりやすく、Ag 空孔 (V_{Ag})、Ga 空孔 (V_{Ga})、Se 空孔 (V_{Se}) がある。Ag 空孔 (V_{Ag})、

Ga 空孔 (V_{Ga}) は、p 型の要因となるアクセプター性欠陥であり、Se 空孔 (V_{Se}) のみがドナー性欠陥であるため、n 型伝導の起源は Se 空孔 (V_{Se}) と推測される。

抵抗率が 500 °C 以上で増加することについては熱処理により格子欠陥を生成したと考えられる。この場合の考えられる欠陥としては格子間原子、原子空孔、置換型原子の 3 つが考えられる。しかしながら CuInSe₂ では格子間原子と置換型原子は、原子空孔よりも深い準位であると報告されている¹²⁾。よって AgGaSe₂ においても同様の傾向であると思われ、原子空孔によるものと考えられる。特にドナー性欠陥の銀空孔 (V_{Ag}) が、ドナー性欠陥の Se 空孔 (V_{Se}) と補償しあうことによりキャリア濃度の減少を招き、結果として抵抗率の増加を引き起こしたと考えられる。また抵抗率に関しては文献値としては明記されておらず高抵抗とする報告が多い¹³⁻¹⁴⁾。AgGaSe₂ 自体も高抵抗であると考えられる。

3. 結論

Ag₂Se と Ga₂Se₃ の二元系材料を用いて室温にてガラス基板上に真空蒸着を行い、窒素ガス雰囲気中にて熱処理を行った。熱処理条件としては同時に蒸着した試料を 100 °C から 600 °C まで 10 分間行った。熱処理した表面は 400 °C までは銀色で 500 °C、特に 600 °C では青色であった。

X 線回折では熱処理温度上昇とともにアモルファス状態からの結晶化が観察された。また 600 °C では

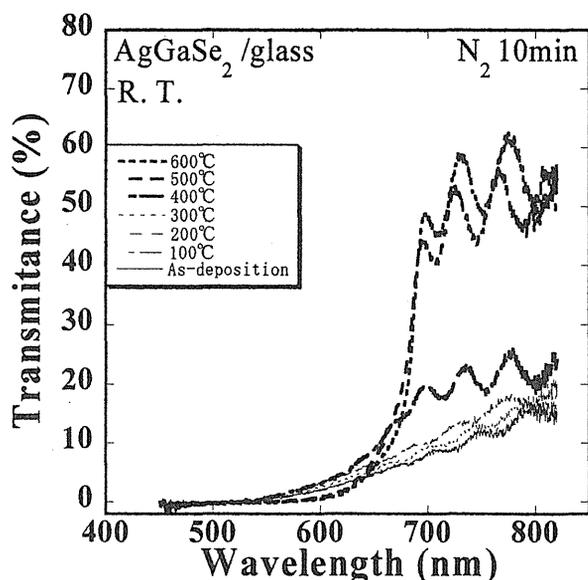


Fig. 5 Transmittance spectra at R. T. of AgGaSe₂ thin films in various annealing temperatures.

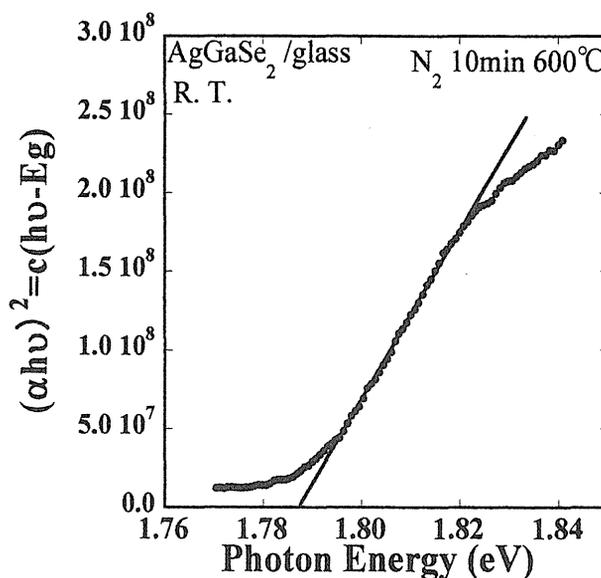


Fig. 6 Relationship between photon energy ($h\nu$) and $(\alpha h\nu)^2$.

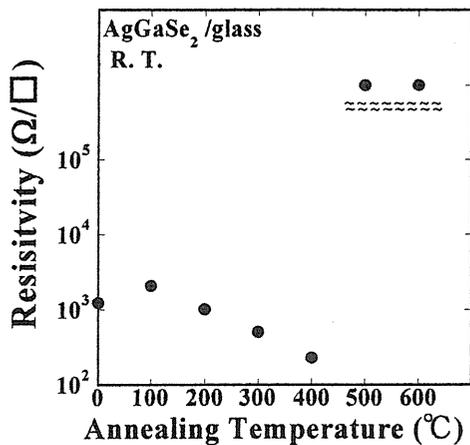


Fig. 7 Dependence of annealing temperature of electrical resistivity on AgGaSe₂ thin films.

AgGaSe₂ 単層のピークが得られた。ピーク位置から算出した格子定数も熱処理温度の上昇とともにJCPDS値に近づき、600 °Cではほぼ一致した。

段差計の観察により、熱処理の温度を大きくすると表面が平坦となり、粒界も大きく成長する。しかしながら膜内での均一な成長はしていないことが、X線回折から求めた粒界サイズ算出より考えられる。

透過率測定では AgGaSe₂ の特徴の一つである赤外域での高い透過性が熱処理 600 °Cにて得られ、反射率測定と透過率測定より吸収係数と禁制帯幅を求めた。禁制帯幅は 1.787 eV であり、また吸収係数も多結晶 CuInS₂ と同傾向の結果が得られた。

抵抗率に関しては 500 °C以上で 10⁶ Ω/□以上の高抵抗となった。また、伝導型はすべて n 型であった。これは V_{Se} 格子欠陥のためと考えられる。抵抗率の増加はキャリア濃度が下がったためと考えられ、原子空孔のアクセプターとドナーが補償しあって抵抗率の増加につながったと考えられる。

参考文献

- 1) 三宅 秀人, 杉山 耕一 : 応用物理 **65**, 173 (1996).
- 2) B. M. Basol, A. Halani, C. Leidholm, G. Norsworthy, V. K. Kapur, A. Swartzlander and R. Matson : Prog. Photov. Res. Appl. **8**, 227 (2000).
- 3) K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. A. Falash, S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward and A. Duda : Prog. Photovoltaics Res. Appl. **11**, 225 (2003).
- 4) R. S. Feigelson and R. K. Route : J. Crystal Growth **104**, 789 (1990).
- 5) V. S. Murthy, B. S. Naidu and P. J. Reddy : Vacuum **41**, 4 (1990).
- 6) S. M. Patel and V. G. Kapale : Mater. Lett. **4**, 3 (1986).
- 7) カリテイ, 松村 源太郎訳 : 新版 X線回折要論 (アグネ, 1980)
- 8) 権田 俊一 : 薄膜作成応用ブック (エヌ・ティー・エス, 1995).
- 9) K. Seeger : セミコンダクターの物理学(上) (吉岡書店, 1991).
- 10) Y. Ema and N. Harakawa : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3260 (1995).
- 11) S. Hahn and W. Kim : Phys. Rev. **27**, 8 (1983).
- 12) A. Zunger, S. B. Zhang and S-H Wei : Proc. 26th IEEE Photov. Specialists Conf. 313 (1997)
- 13) K. Yamada, N. Hoshino and T. Nakada: Ex. Abstract, PVSEC-14 118 (2004)
- 14) Tell and H. M. kasper : Phys. Rev. B **4**, 4455 (1971)