

AgGaSe₂バルク結晶のフォトルミネッセンス特性

木下 綾¹⁾・白幡 泰浩²⁾・吉野 賢二³⁾・碓 哲雄⁴⁾

Photoluminescence properties of AgGaSe₂ bulk crystals

Aya Kinoshita, Yasuhiro Shirahata, Kenji Yoshino, Tetsuo Ikari

Abstract

AgGaSe₂ crystals with changing Ag/Ga ratio were grown by a Hot-Press method at 700 °C under 25 MPa for 1 hour. In all photoluminescence (PL) spectra, 2 kinds of exciton peaks were observed at 1.805 and 1.813 eV. Ag-rich sample indicated 2 dominant emissions, one was a free to acceptor emission and the other was donor-acceptor pair emission. On the other hand, a free to acceptor emission was only observed in the Ga-rich sample. These indicated that Se-vacancy (19 meV) and Ga-vacancy (61 meV) defects were existed in the Ag-rich sample and Ag-vacancy (77 meV) defects were existed in Ga-rich sample.

Key Words:

AgGaSe₂, Photoluminescence (PL), Hot-Press, Chalcopyrite

1. はじめに

I-III-VI₂ 族化合物は直接遷移型のバンド構造を持ち、禁制帯幅付近で大きな吸収係数を示す。禁制帯幅はCuAlS₂の3.5 eVからCuInTe₂の0.8 eVと広い波長域をカバーしている¹⁻³⁾。また、光学特性に優れており、光学素子としても期待されている^{4,5)}。中でも、Cu(InGa)Se₂多結晶薄膜をベースとした太陽電池では、19.5%の変換効率が得られている⁶⁾。

I-III-VI₂ 族カルコパイライト型半導体の中でもAgGaSe₂は禁制帯幅1.8 eVを持ち、タンデム構造の短波長側の吸収セルとして利用することにより、変換効率の向上が期待できる。また、高抵抗であり、赤外域で高い透過率を持ち、吸収効率は禁制帯幅付近におい

て10⁵ cm⁻¹ほどと大きい⁷⁾。

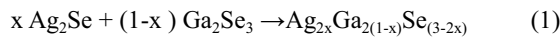
AgGaSe₂については、知られていない物性値が多く、AgとGaの組成比を変化させて評価を行った論文はほとんどない。また、バルク結晶の成長法としては、融液からの固化による方法（自然冷却法、ブリッジマン法、チョコラルスキー法）、溶液から析出させる方法（溶液成長法、ヒーター移動法）、気相による方法（ヨウ素による化学輸送法）、エピタキシャル法などがある⁸⁻¹²⁾。一般に大型で良質な単結晶を得ることは二元系化合物の場合と比較して困難である。これらの成長法は結晶成長に時間がかかる、良質な大面積のバルクを成長させることが難しい、コスト面などの問題がある。

本研究では、ホットプレス (HP) 法を用いてAgGaSe₂結晶成長を行い、Ag/Ga比率の異なるサンプルを作成した。ホットプレス法は低温、短時間で成長ができ、真空を必要としないなどの利点がある。これまでに、CuInS₂、AgInS₂をHP法で作成し、良質なバルク結晶が得られている^{13,14)}。

- 1) 電気電子工学専攻大学院生
- 2) 電気電子工学科学部生
- 3) 電気電子工学科准教授
- 4) 電気電子工学科教授

2. 実験方法

本研究では、 AgGaSe_2 バルク結晶の結晶成長法としてホットプレス (HP) 法を選択した。粉末二元系材料の Ag_2Se (99.9 %up, 高純度化学株式会社), Ga_2Se_3 (99.9 %up, 高純度化学株式会社) を用い, Ag と Ga の比率が $\text{Ag}/\text{Ga} = 0.66 \sim 1.5$ になるように混合した。



作成したサンプルは光学的特性の評価としてフォトルミネッセンス (PL) 測定を行った。また, 結晶の評価として, 構造特性と格子定数, 粒界サイズを X 線回折 (XRD) 法, 組成比を電子プローブマイクロ分析法 (EPMA), 伝導型をサーモプローブ法によって測定した。

XRD 測定では, 加速電圧 40 kV, 管電流 40 mA で, Cu ターゲットに衝突させて得られる $\text{K}\alpha$ 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, $\text{K}\alpha_2$ 線は後に解析処理にて除去を行った。カルコパイライト半導体 AgGaSe_2 は正方晶系であるので, 面間隔 d , 面指数 (hkl), 格子定数 a , c は式 (2) を満たす。

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

粉末回折線の解析から粉末資料を構成する結晶のサイズを測定することができる。結晶が理想的な格子を形成していると仮定して, 粒界の大きさ t を X 線回折測定から以下の Sherrer の実験式を用いて求めた。

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

ここで, B はピークの半値幅 (rad), λ は入射 X 線の波長 (\AA), θ_B は回折角 (deg.) である。

EPMA 分析により, 作成した結晶の組成比を求めた。サンプルを $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上の高真空な試料室にセットし, 電子銃から 20 kV で加速された電子ビームを電子レンズで絞ってサンプルに照射し, サンプルから X 線, 反射電子, 透過電子, 2 次電子を発生させる。発生する 2 次電子は, サンプルの凹凸に依存し, この 2 次電子により像を形成する走査型電子顕微鏡により 35 倍に拡大した約 1 mm^2 部分に焦点を合わせ, その部分に加速電子を当て, そのサンプルの部分から発生する

X 線を, Ag は L 殻, Ga と Se は K 殻で測定し, 装置内部の標準試料で補正した。これより Ag , Ga , Se の組成比を得た。

伝導型を知るために, サーマプローブ分析を行った。作成したサンプルにテストを押し当て, そのテストの片方の電極を温め, そのときの電圧を測定する。測定した 2 つの電圧が反転していることを確認する。

作成したサンプルにどのような欠陥が含まれているのかを評価するために PL 測定を行った。今回は作成した 5 種類のサンプルを化学量論組成, Ga-rich , Ag-rich の 3 種類に分類し, 代表してそれぞれ 1 つずつのサンプルについて測定を行った。試料は 3 mm 角程度にカットした後, 試料台にシールテープで接着した。励起光源として Ar レーザー (488nm) を用いた。光源と試料の間には励起光以外の光をカットする光学フィルターを入れ, 励起光強度を変化させるために減光フィルターを用いてレーザー光強度を調節した。フィルターを通った励起光は, ミラーによって集束されて試料に照射される。試料台は冷凍機に入れられ測定は 11 K の低温で行われた。試料から出たルミネッセンスは集光レンズによりシングルモノクロメーター ($f = 50 \text{ cm}$, 日本分光 SS50) の入射スリットに結像され, 光電子増倍管 (Hamamatsu R928) によって検出し, 検出した光はデジタルマルチメーターによって変換され出力した¹⁵⁾。

3. 実験結果

3.1 結晶成長

今回の研究では $\text{Ag}/\text{Ga} = 0.66, 0.8, 1.0, 1.22, 1.5$ の組成の異なる 5 種類のサンプルを, これまでの研究で AgGaSe_2 の単相が得られた圧力 25 MPa, 成長温度 700 °C の作成条件下で作成した。今回 HP 法を用いて Ag/Ga 比率を変化させて作成した AgGaSe_2 バルク結晶のサンプル写真を Fig. 1 に示す。作成したサンプルは直径 20 mm, 厚さ約 2 mm の形状で, 色は黒色である。組成を変えてもサンプルの色に変化はなかった。また, Ag-rich サンプルは Ga-rich サンプルと比べて表面が滑らかで光沢が強かった。原料である Ag_2Se と Ga_2Se_3 の HP 法によるサンプルを作成したところ, Ag_2Se は金属

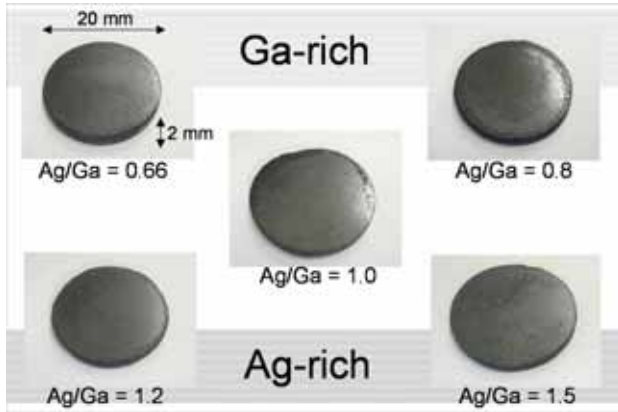


Fig. 1 Samples grown by Hot-Press method

光沢、Ga₂Se₃は粉末を押し固めただけのようなもろい固体が出来たことから、Ag₂Seの含有量が多いために光沢が増したと思われる。また、Ga-richサンプルには表面に気泡のような小さな穴が全体に見られることより、気孔が完全に消滅せず結晶内に残留していることも考えられる。化学量論組成、Ag-richサンプルではこのような穴はほとんど見られないため、Ga-richサンプルより気孔が減少し結晶の緻密化が進んでいると考えられる。作成したサンプルの伝導型をサーモプローブ法によって測定したところ、全てのサンプルにおいてnが多を示した。

3.2 X線回折

作成した結晶の結晶構造を調べるためにX線回折測定を行った。Fig. 2に組成を変化させて作成したサンプルのX線回折スペクトルを示す。Ag/Ga = 0.66~1.5の5つのサンプルのスペクトルと参考としてAgGaSe₂¹⁶⁾と原料であるGa₂Se₃¹⁷⁾、Ag₂Se¹⁸⁾のJCPDSデータも示している。

作成したサンプルのX線回折スペクトルからは、異相は観察されなかった。組成が変化してもスペクトルに大きな違いをもたらすことはなく、全ての組成においてAgGaSe₂の単相を示している。スペクトルをそれぞれよく見ると、化学量論組成と比べてAg-richのサンプル2つでは(204)、(312)、(220)面の相が(112)面の相に比べて弱いことが分かる。Ga-richのサンプル2つでは(204)、(312)、(220)面の相はAg-richサンプルと比べて強く観察されているが、化学量論組成と比べると組成

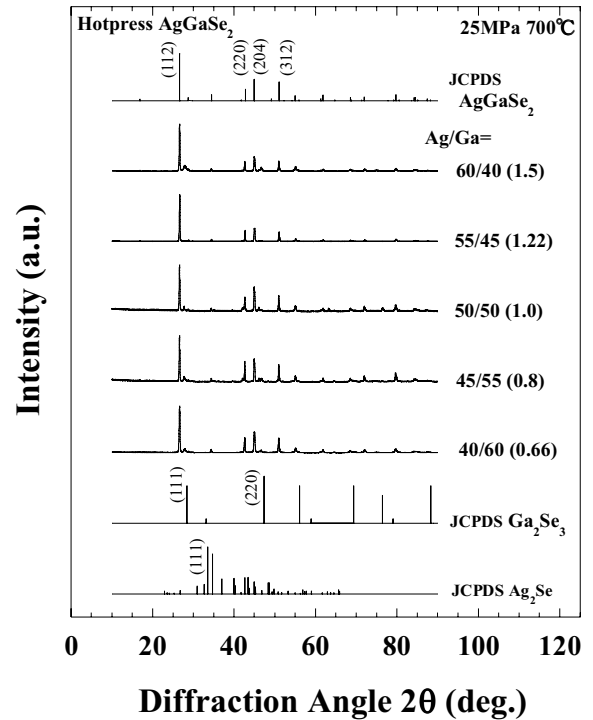


Fig. 2 X-ray diffraction patterns

のGaの比率が大きくなるにしたがってわずかにこれらの相の(112)面に対する相対強度が弱くなっている。AgGaSe₂薄膜における組成依存にでもAg/Ga比0.7以上の組成ではAgGaSe₂の単相構造を持つことが知られている¹⁹⁾。AgGaSe₂は組成が変化しても結晶構造は変わらずカルコパイライト構造を維持している。

X線回折により得られたスペクトルより作成したサンプルの結晶粒サイズを求めた。Ag/Ga=0.66のGa-richサンプルのみ他のサンプルと比べて粒径が73 nmと小さく、Ag/Ga=0.82~1.5のサンプルは90~100 nmの粒径となっている。Ag/Ga=1.22のサンプルが最大で102 nmであった。Ag/Ga比率が増加するにしたがって、粒径は増加傾向にあるように思われる。この傾向は真空蒸着法で作成したAgGaSe₂薄膜でも見られている¹⁹⁾。しかし、真空蒸着法で作成した薄膜の粒径は300~400 nmであり、今回作成したバルク結晶の3~4倍である。HP法による高圧力のために結晶は短時間で緻密化されるが、結晶粒の成長が進んでいない。同じI-III-VI₂族カルコパイライト型半導体のCuInSe₂薄膜においても、I族のCu比率の増加に伴って粒径が増大するという報告がある²⁰⁾。

3.3 フォトルミネッセンス測定

作成した結晶にどのような欠陥が含まれているのかを検討するために PL 測定を行った。今回は作成したサンプルを化学量論組成, Ga-rich, Ag-rich の3種類に分けて代表して3つのサンプルについて測定を行った。

Fig. 3 に化学量論組成, Ga-rich, Ag-rich サンプルの PL スペクトルを示す。測定は測定温度 11 K, 励起光強度を 100~0.5 %まで変化させて行った。得られたそれぞれのスペクトルについてはガウス関数を用いてフィッティングし解析を行った。

3種類全てのサンプルにおいてバンドギャップ付近に励起子に起因する発光が2つ観測された。1つの発光は 1.813 eV で、これは Roy²¹⁾らの報告と一致し自由励起子発光であり、もう1つのピークは 1.803 eV で、ドナーに関する束縛励起子であると考えられる。これは、Se が結晶生成中に抜けやすいことより Se 空孔が結晶中に多く存在していることが考えられるため、Se 空孔が関係する束縛励起子による発光であると思われる。自由励起子が観察されたことより作成したサンプルのバンドギャップを見積もった。AgGaSe₂ の励起子の結合エネルギー²⁵⁾を用いてこれらのサンプルのバンドギャップを 1.833 eV と見積もった。また、3種類全てのサンプルにおいて 1.803 eV に自由励起子に起因する発光が観察されたことより、組成が変化することによるバンドギャップへの影響がないことが分かる。これは、X 線回折スペクトルの解析より、組成を変化させて作成したサンプルの結晶構造に変化が見られないことから、組成が変化した分の差は結晶中に点欠陥として存在していることが考えられる。

化学量論組成, Ga-rich, Ag-rich サンプル, それぞれのスペクトルを比べてみると、化学量論組成と Ag-rich のサンプルはスペクトルの強度は異なるが、形状が類似している。これは、前述したが化学量論組成のサンプルがわずかに Ag-rich の組成となっているために、結晶中に存在する欠陥に共通点があるものと思われる。

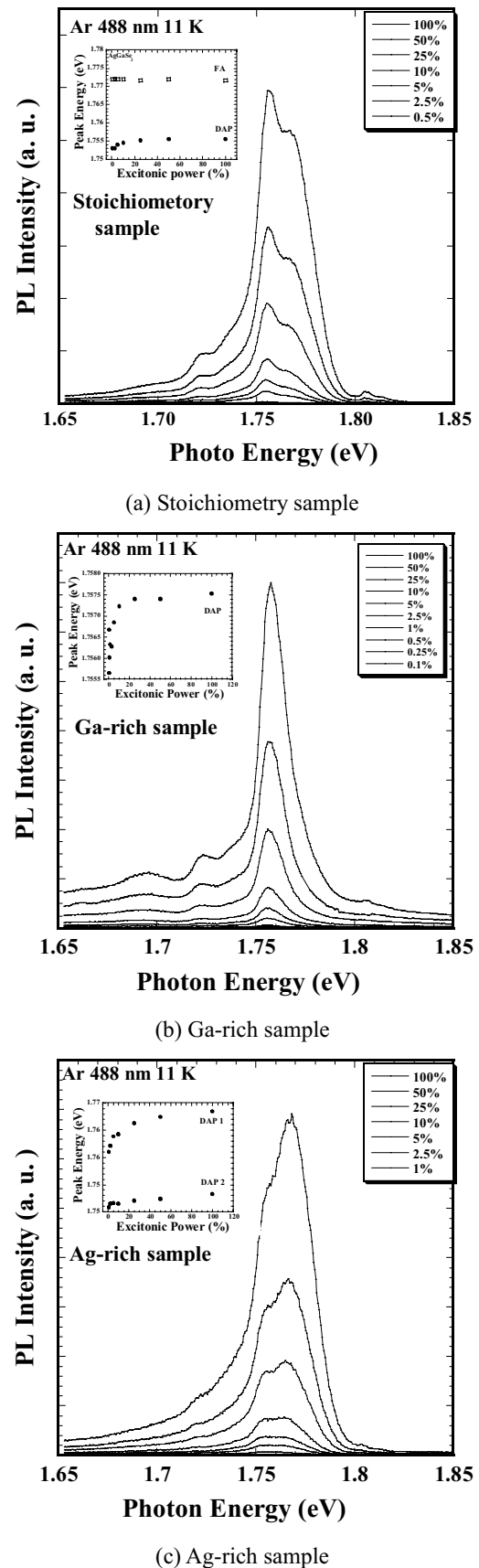


Fig. 3 Dependence of excitation intensity of PL spectra ((a)stoichiometry, (b)Ga-rich, (c)Ag-rich)

3.3.1 化学量論組成サンプル

Fig. 3 (a) に示す化学量論組成サンプルの PL スペクトルのピークエネルギーの変化を調べた。エネルギーの変化を Fig. 3 (a) の挿入図に示す。1.759 eV 付近のピークは励起光強度の減少とともに低エネルギー側にシフトしている。これは、ドナー・アクセプターペア (DAP) の遷移確率

$$W_{DA}(r) = W(0)e^{-2r/a_B} \quad (4)$$

より、励起光強度を変化させても遷移頻度が変化せず発光強度に変化のないドナー・アクセプター間距離 r の大きなペアに対して、励起光強度の減少によって、 r が小さく遷移頻度の大きな DA ペアの電子・正孔濃度が減少し高エネルギー側の発光強度が減少したために、スペクトル全体の発光が低エネルギー側へシフトしたことが原因である。このことより、この発光は DA ペアに起因する発光であるとした。組成分析の結果が Se-poor・Ga-poor・Ag-rich となっていることから、存在することが考えられる欠陥としては、ドナーとして Ga 空孔 (V_{Ga}) と Se 空孔 (V_{Se}) に起因する発光であることが考えられる。同時に、高エネルギー側 1.722 eV のピークエネルギーには変化が見られなかった。よって、EDX による組成分析の結果 (Ag-rich・Ga-poor) より、 V_{Ga} に起因するバンド・アクセプター間の発光であると考えられる。これらは Nigge らの報告⁹⁾でも同じような結果が得られており、非常に近い値を示している。

自由励起子発光よりバンドギャップを 1.833 eV と見積もったことより、バンド・アクセプター間の発光 (1.772 eV) よりアクセプターの活性化エネルギー 61 meV が得られ、これは Negge⁹⁾らの報告より、 V_{Ga} に起因する発光であると考えられる。そしてドナーの活性化エネルギーは

$$E_g = E_{DAP} + (E_D + E_A) \quad (5)$$

より DAP 発光の励起光強度の変化によるピークのシフトが収束したエネルギー (1.759 eV) を用いて 19 meV となる。報告されている活性化エネルギーと比べると小さい値となっているが、理論計算より 23 meV と近い値が Marquez, Ricon²³⁾によって報告されている。

3.3.2 Ga-rich サンプル

Fig. 3(b)に Ga-rich サンプルの励起光強度変化の PL スペクトルと発光再結合過程を示す。ピーク分析を行ったところ、1.757 eV 付近のピークは励起光強度の減少に伴って低エネルギー側へシフトしていることより、このピークは DAP に起因する発光であると考えられる。結晶作成段階で V_{Se} が生成されることが予想されるため、ドナーとして V_{Se} が多く存在していることが考えられる。

バンドギャップは 1.833 eV、発光エネルギーが 1.757 eV より化学量論組成サンプルの PL より得られた V_{Se} の活性化エネルギー 19 meV を用いて、発光の起因となっているアクセプターの活性化エネルギーを 57 meV と見積もった。EDX の組成分析によって Ga-rich・Ag-poor であったので、Ag 空孔 (V_{Ag}) が関係している発光であることが考えられる。Nigge⁹⁾らの報告より、活性化エネルギーが 53 meV のアクセプターが観察されており、非常に近い値を示した。

また、Zhang ら²⁴⁾によって CuInSe₂における欠陥形成エネルギーが第一理論計算によって算出されており、Cu-rich・In-rich, Cu-poor・In-rich, Cu-rich・In-poor の広い組成範囲にわたって Cu の原子空孔 (V_{Cu}) が出現することが報告されている。特に、Cu-poor・In-rich の組成では V_{Cu} の形成エネルギーは負の値となっている。このことより、今回作成した Ga-rich の AgGaSe₂ サンプルについても、Ag-poor・Ga-rich の組成において V_{Ag} が形成されていることが考えられる。

3.3.3 Ag-rich サンプル

Fig. 3 (c) に Ag-rich サンプルの励起光強度の PL スペクトルを示す。ピーク分析を行い、それぞれ 1.759 eV, 1.752 eV のピークがともに励起光強度が減少するのに伴ってわずかに低エネルギー側にシフトしていた。このサンプルは EDX による組成分析の結果、化学量論組成のサンプルと組成が似ている (Ag-rich・Ga-poor) ため化学量論組成サンプルと同じく V_{Ga} が存在していることが考えられるため、アクセプターは V_{Ga} であるとして活性化エネルギーは化学量論組成サンプルと共通で 61 meV が得られ²⁵⁾、ドナーの活性化エネルギーは、

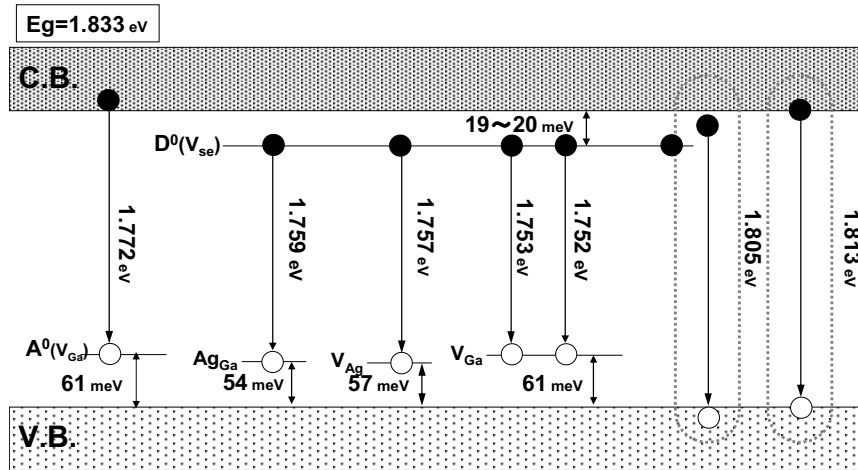


Fig. 4 Radiative recombination processes

20 meV と見積もった。この値は化学量論組成サンプルの Se 空孔の値 19 meV とほぼ一致し、科学量論組成サンプルと同じく V_{Se} が多く存在していると予想される。

高エネルギー側 1.759 eV の DAP 発光のピークもドナーは Se 空孔と考えられ 20 meV とすると、アクセプターの活性化エネルギーは 54 meV となる。Zhang ら²⁴⁾ による第一理論計算を用いた $CuInSe_2$ における欠陥形成エネルギーの報告より、Cu-rich・In-poor 組成において In サイトの Cu (Cu_{In}) の欠陥形成エネルギーが負の値となっていることより、アクセプターとしては組成分析 (Ag-rich・Ga-poor) より Ga サイトの Ag (Ag_{Ga}) の存在が考えられる。

化学量論的組成、Ga-rich, Ag-rich サンプルの PL スペクトルより考察した発光再結合過程をまとめたバンド図を Fig. 4 に示す。

4. 結論

ホットプレス法を用いて Ag/Ga の比率を変化させた 5 種類 (Ag/Ga = 0.66, 0.8, 1.0, 1.22, 1.5) の $AgGaSe_2$ バルク結晶を作成し構造、光学的に評価を行った。X 線回折による測定結果より、Ag/Ga の比率を変化させても結晶構造の変化は見られず、カルコパイライト構造を保っていた。また、X 線回折の結果より結晶粒の大きさを計算より求めたところ、Ag の比率が増加するにしたがって大きくなる傾向にあった。サーモプローブ法より、作成した全てのサンプルは n 型の伝導型を

示した。

フォトルミネッセンス測定より、化学量論組成、Ga-rich, Ag-rich それぞれのサンプルにおいて自由励起子に起因する発光が 1.813 eV に観察された。これより $AgGaSe_2$ の励起子の活性化エネルギー 20 meV を用いて、今回作成したサンプルのバンドギャップを 1.833 eV と見積もった。Ag と Ga の組成比を変化させてもバンドギャップは変化しなかった。しかし、それぞれの組成のサンプルの PL スペクトルは異なるエネルギーに発光が観察されており、結晶内部に存在する欠陥が異なっていることが考えられる。これらの発光より、 V_{Se} : 19~20 meV, V_{Ga} : 61 meV, V_{Ag} : 57 meV, Ag_{Ga} : 54 meV を見積もった。全てのサンプルは n 型の伝導型を示していることから、 V_{Se} が支配的であると思われる。このことは、Se の蒸気圧が高いために結晶成長中に格子から Se が抜けてしまうことが関係していると考えられる。

参考文献

- 1) N. Kuroishi, K. Mochizuki and K. Kimoto, IPAP Books 1 (2001) 51.
- 2) S. Shirakawa, IPAP Books 1 (2001) 204.
- 3) S. F. Chichibu, S. Shirakawa and H. Nakanishi, IPAP Books 1 (2001) 85.
- 4) R. S. Feigelson, R. K. Route, Opti. Eng. 26 (1987) 113.

- 5) H. Matsusima, O. Shino, S. Endo and T. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 5556.
- 6) M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abushama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13** (2005) 209.
- 7) Y. S. Murthy, B. S. Naidu and P. J. Reddy, *Vacuum* **41** (1990) 1448.
- 8) R. S. Feigelson and R. K. Route, *J. Crystal Growth* **104** (1990) 789.
- 9) K. M. Nigge, F. P. Baumgartner and E. Bucher, *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **43** (1996) 335.
- 10) S. R. Sashital, *J. Crystal Growth*, **74** (1986) 203.
- 11) P. Krorczak and B. Staff, *J. Crystal Growth*, **24-25** (1974) 386.
- 12) E. Post and V. Kramer, *J. Crystal Growth*, **129** (1993) 485.
- 13) H. Komaki, K. Yoshino, S. Seto, M. Yoneta, Y. Akaki and T. Ikari, *J. Crystal Growth* **236** (2002) 253.
- 14) K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki and T. Ikari, *J. Phys. and Chem. Sol.* **64** (2003) 1839.
- 15) 河東田隆、半導体評価技術 (産業図書、1989)
- 16) JCPDS No. 311240 (AgGaSe₂)
- 17) JCPDS No. 50724 (Ga₂Se₃)
- 18) JCPDS No. 241041 (Ag₂Se)
- 19) H. Matsuo, K. Yoshino and T. Ikari, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (2006) 2639.
- 20) Alla. Aki, H. Afify, *Mater. Res. Bull* (2008) 印刷中
- 21) U. N. Roy, *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 93523.
- 22) Luis Artus, Yves Bertrand and C Ance, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** (1986) 5937.
- 23) R. Marquez, C. Ricon, *Mater. Lett.* **40** (1999) 66.
- 24) S. B. Zhang, Su-Huai Wei, Alex Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 9642.
- 25) B. Tell, *Phys. Rev. B*, **4** (1971) 4455.